

UNIVERSIDAD DE MÁLAGA

FACULTAD DE CIENCIAS

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA FÍSICA



UNIVERSIDAD
DE MÁLAGA

Tesis Doctoral

**Semiconductores Orgánicos basados en
Oligotiofenos Tetracianosustituidos: Estudio
Espectroscópico, Electroquímico y Teórico**

Rocío Ponce Ortiz

A mi familia

A Domi

AGRADECIMIENTOS

No puedo comenzar a exponer el trabajo de investigación que constituye mi Tesis Doctoral sin antes mencionar a todas las personas y organismos que, de una forma u otra, me han ayudado durante todo este período predoctoral.

En primer lugar, agradecer la financiación recibida a través de una beca de colaboración asociada al Grupo de Investigación FQM0159 de la Universidad de Málaga y de una beca de Formación de Personal Docente e Investigador (FPDeI) de la Junta de Andalucía. A ambos organismos les expreso mi reconocimiento.

A continuación, quiero expresar mi más sincero agradecimiento a mis directores de Tesis, Teo, Víctor y Juan. Gracias a ellos he aprendido a valorar y apreciar la investigación. En especial, a Teo, como Jefe del Grupo de Investigación, debo expresarle mi gratitud tanto por la oportunidad que me brindó al permitirme unirme a su grupo como por la confianza que desde un principio depositó en mí. A Víctor, por su gran apoyo, sabios consejos e ideas y por su disponibilidad cada vez que he necesitado su ayuda. Por último, he de agradecerle a Juan cada una de las discusiones científicas que hemos tenido, a partir de las cuales he aprendido tanto. Gracias a los tres por hacer que, con vuestro alto nivel científico, presente este trabajo del cual me siento totalmente orgullosa.

A mis compañeras de grupo. En primer lugar, a Mari Carmen, mi “hermana mayor” a nivel científico. Gracias a ella me he sentido apoyada desde el primer día que empecé a formar parte del grupo de investigación. No sólo he aprendido de ella si no que he encontrado una amiga que me ha mostrado una sonrisa tanto en los buenos momentos como en los no tan buenos. A Reyes y a María agradecerles su disponibilidad y buenas ganas cada vez que he necesitado algo de ellas, tanto a nivel científico como personal. Sandra ha sido muy importante estos últimos meses de la Tesis. En

ella he encontrado un gran apoyo siempre que he tenido cualquier tipo de problema o preocupación. Agradecer también a Cristina el estar siempre disponible durante la trayectoria final de mi Tesis. Con todas ellas he compartido también muchos buenos momentos de sobremesa que nunca olvidaré.

A todos los miembros del Departamento de Química Física de la Universidad de Málaga, en particular, a Javier Ramírez Aguilar por su inestimable ayuda y a Silvia Centeno y Rosa López, por el registro de espectros Raman Resonantes.

Asimismo debo agradecer al Departamento de Orgánica por poner a nuestra disposición sus facilidades cuando las hemos necesitado. En especial, a Ezequiel Pérez-Inestrosa y a José María Montenegro por solucionarme todas las dudas que me han ido surgiendo.

A Enrique Ortí y Pedro M. Viruela de la Universitat de València por su contribución a la parte teórica de esta Tesis.

A la Universidad de Málaga, por las facilidades prestadas para la utilización de los servicios informáticos y de espectroscopía vibracional de los Servicios Centrales de Apoyo a la Investigación (SCAI).

Ha sido también imprescindible la ayuda de todos los investigadores que nos proporcionaron los compuestos objeto de estudio en esta Tesis. En particular, debo agradecer a los Profesores K. Takimiya y T. Otsubo de la Universidad de Hiroshima, al Profesor H. Higuchi de la Universidad de Toyama, al Profesor S. Hotta del Instituto de Investigación Matsushita de Tokio, a los Profesores T. M. Pappenfus, K. R. Mann y P. C. Ewbank de la Universidad de Minnesota, a la Doctora A. Berlin del Instituto CNR de Ciencia y Tecnología de Milán y al Profesor M. Kozaki de la Universidad de Osaka.

Durante este período predoctoral he tenido además la oportunidad de aprender de otros grupos de investigación al realizar tres estancias. Estas experiencias me han hecho crecer tanto científica como personalmente.

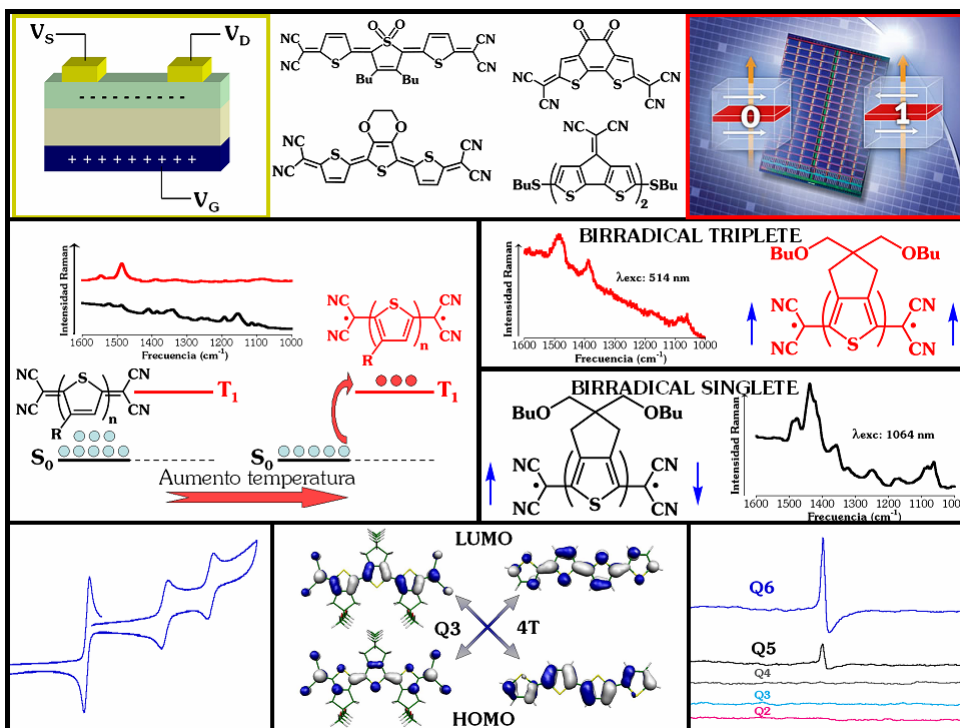
Mi primera estancia fue en el grupo del Dr. Gianni Zotti en Padova (Italia) donde aprendí fundamentalmente técnicas electroquímicas y EPR. A Gianni he de agradecerle de corazón su gran dedicación y paciencia al enseñarme todo lo que aprendí allí. Muy importante fue también el apoyo de Barbara Vercelli, quien hizo de mi estancia una experiencia muy agradable. Al Dr. Zecchin le estoy muy agradecida por el tiempo dedicado en las medidas de EPR. No debo olvidarme tampoco de todos los investigadores/trabajadores del CNR, quienes me acogieron con mucho cariño. En especial, he de mencionar al grupo de “los jóvenes” (Simona, Enrico, Stefano, Elena, Marino, etc...) con los que compartí muy buenos almuerzos y momentos de sobremesa. Esta estancia fue muy fructífera para mí y los resultados derivados de ella han constituido una parte muy importante de mi Tesis.

Mi segundo destino fue la Northwestern University en Chicago. Allí me uní al grupo del Prof. Tobin J. Marks, al que debo agradecerle el permitirme profundizar en el estudio de la fabricación y caracterización de transistores de efecto campo. Dentro de su grupo, he de mencionar a Antonio Facchetti, quien procuró que mi estancia fuera lo más agradable y fructífera posible. Mil gracias también a Joe Letizia por todo el tiempo y paciencia dedicada. Un capítulo muy importante de mi Tesis se lo debo a ellos.

Para mi última estancia di la vuelta al mundo, uniéndome a la Universidad de Otago en Dunedin (Nueva Zelanda). Sin embargo, nunca fui consciente de la distancia que me separaba de mi tierra gracias a la gran acogida que me dedicó tanto el Prof. Keith C. Gordon como su grupo. Durante esos meses profundicé en el estudio de la técnica espectroscópica Raman Resonante. Dentro del grupo de Keith Gordon debo agradecer a Penny, Cushla, John, Deirdre, Garth, Tim y Campbell. En particular, fue para

mí muy importante Penny Walsh, quien siempre buscó un rato libre para dedicarme aún cuando se encontraba en las fases finales de su Tesis.

Fuera del ámbito científico, hay muchas personas a las que realmente debo agradecerles la buena consecución de este trabajo. Gracias a toda mi familia por el gran apoyo demostrado durante todo este tiempo. A mis padres les debo todo ya que, con su cariño y dedicación, son los que han hecho que yo sea hoy quien soy. No menos importante en mi vida ha sido mi abuela Paca, quien desde mi infancia me ha mostrado que con esfuerzo se puede conseguir todo. A mis hermanas, María y Alicia, les agradezco todo su cariño y apoyo. En estos últimos años, ha sido también imprescindible la ayuda recibida de Domingo y Antonia. Mil gracias por hacer todo lo posible para facilitar mi vida en estas últimas y duras etapas de mi Tesis. A Domi, le estoy profundamente agradecida por todo el apoyo, paciencia y cariño demostrado durante todos estos años, sin los cuales el período de escritura de mi Tesis hubiera sido mucho más difícil. Gracias a todos ellos por ser los que siempre han confiado más en mí.



“The science of today is the technology of tomorrow”

Edward Teller

ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN.....	1
1.1. SEMICONDUCTORES EN ELECTRÓNICA.....	1
1.1.1. Semiconductores inorgánicos.....	1
1.1.2. Semiconductores poliméricos.....	7
1.1.3. Semiconductores moleculares.....	10
1.1.3.1. Sistemas oligotiofénicos.....	13
1.2. OFETs: TRANSISTORES DE EFECTO CAMPO DE BASE ORGÁNICA.....	18
1.2.1. Funcionamiento de un OFET.....	22
1.2.2. Requerimientos de los materiales semiconductores.....	27
1.2.3. Mecanismos de conducción en semiconductores orgánicos.....	30
1.3. EVOLUCIÓN DEL USO DE SEMICONDUCTORES ORGÁNICOS EN ELECTRÓNICA.....	31
1.3.1. Semiconductores tipo p.....	31
1.3.2. Semiconductores tipo n y ambipolares.....	40
1.4. MATERIALES A ESTUDIO.....	49
1.5. BIBLIOGRAFÍA.....	54

2. METODOLOGÍA.....	69
2.1. TÉCNICAS ESPECTROSCÓPICAS.....	69
2.1.1. Introducción.....	69
2.1.2. Espectroscopía electrónica.....	72
2.1.3. Espectroscopía vibracional.....	77
2.1.3.1. Espectroscopía IR.....	80
2.1.3.2. Espectroscopía Raman.....	81
2.1.3.3. Espectroscopía vibracional de materiales conjugados.....	87
2.1.4. Resonancia paramagnética electrónica.....	96
2.1.4.1. Problemática de los tripletes.....	99
2.1.5. Obtención de espectros.....	104
2.2. ELECTROQUÍMICA.....	110
2.2.1. Introducción.....	110
2.2.2. Fundamentos de electroquímica.....	111
2.2.3. Técnicas espectroelectroquímicas.....	113
2.2.4. Instrumentación empleada.....	113
2.3. CÁLCULOS QUÍMICO-CUÁNTICOS.....	115
2.3.1. Introducción.....	115

2.3.2. Métodos <i>ab initio</i>	118
2.3.3. Métodos semiempíricos.....	120
2.3.4. Métodos DFT.....	120
2.3.4.1. Fundamentos de la Teoría DFT.....	121
2.3.4.2. Cálculo de espectros electrónicos.....	124
2.3.4.3. Cálculo de frecuencias.....	125
2.3.4.4. Conjunto de funciones de base.....	126
2.3.5. Obtención y tratamiento de los cálculos teóricos.....	126
2.4. FABRICACIÓN DE OFETs.....	128
2.5. BIBLIOGRAFÍA.....	131
3. OLIGOTIOFENOS QUINOIDES α-TETRACIANO SUSTITUIDOS: BASES MOLECULARES Y MODIFICACIONES ESTRUCTURALES.....	141
3.1. DEPENDENCIA DE LAS PROPIEDADES ELECTRÓNICAS Y MOLECULARES CON LA DIMENSIÓN MOLECULAR.....	142
3.1.1. Introducción.....	142
3.1.2. Estructura electrónica.....	143
3.1.2.1. Espectros UV-Vis-NIR y cálculos TD-DFT.....	143
3.1.2.2. Diagrama de energía.....	148

3.1.2.3. Electroquímica.....	150
3.1.2.4. Espectros EPR: Detección de birradicales tripletes.....	153
3.1.3. Estructura molecular.....	155
3.1.3.1. Características de los espectros Raman.....	155
3.1.3.2. Visión unificada de espectros electrónicos y vibracionales: Resonancia Raman.....	170
3.1.3.3. Dependencia del espectro Raman con la temperatura.....	175
3.2. ANÁLISIS DE PROPIEDADES MAGNÉTICAS: TETRATIOFENO QUINOIDE.....	178
3.2.1. Introducción.....	178
3.2.2. Estructura electrónica.....	180
3.2.2.1. Espectros UV-Vis-NIR y cálculos TD-DFT.....	180
3.2.2.2. Diagrama de energía.....	184
3.2.2.3. Electroquímica.....	186
3.2.2.4. Análisis de las propiedades conductoras.....	188
3.2.2.5. Espectros EPR: Detección de birradicales tripletes.....	189
3.2.2.5.1. Dependencia del EPR con la temperatura.....	193
3.2.2.5.2. EPR de especies redox.....	194
3.2.3. Estructura molecular.....	195
3.2.3.1. Características de los espectros Raman.....	195

3.2.3.2.	Dependencia del espectro Raman con la temperatura.....	201
3.2.3.3.	H4T4CN4 frente a Q4: Efecto de la sustitución periférica..	204
3.3.	BIBLIOGRAFÍA.....	207
4.	OLIGOTIOFENOS QUINOIDES α-TETRACIANO SUSTITUIDOS: MODIFICACIONES LATERALES DE LA SECUENCIA CONJUGADA.....	213
4.1.	OXIDACIÓN DEL AZUFRE.....	213
4.1.1.	Introducción.....	213
4.1.2.	Estructura electrónica.....	214
4.1.2.1.	Espectros UV-Vis-NIR y cálculos TD-DFT.....	214
4.1.2.2.	Diagrama de energía.....	216
4.1.2.3.	Espectros de fluorescencia.....	218
4.1.2.4.	Electroquímica.....	221
4.1.3.	Estructura molecular.....	223
4.1.3.1.	Características de los espectros Raman: Influencia de la sulfonación.....	223
4.2.	SUSTITUCIÓN LATERAL CON GRUPOS DADORES Y ACEPTORES DE ELECTRONES A LA CADENA CONJUGADA DE OLIGOTIOFENOS QUINOIDES.....	226
4.2.1.	Introducción.....	226

4.2.2. Estructura electrónica.....	227
4.2.2.1. Espectros UV-Vis-NIR y cálculos TD-DFT.....	227
4.2.2.2. Diagrama de energía.....	230
4.2.2.3. Electroquímica.....	232
4.2.3. Estructura molecular.....	236
4.2.3.1. Características de los espectros Raman.....	236
4.2.3.1.1. Influencia del grupo EDO.....	236
4.2.3.1.2. Influencia del puente dicarbonil.....	240
4.3. BIBLIOGRAFÍA.....	243
5. OLIGOTIOFENO β-CIANOSUSTITUIDO CON CONJUGACIÓN CRUZADA.....	249
5.1. ANÁLISIS DE LAS PROPIEDADES MOLECULARES Y SEMICONDUCTORAS.....	249
5.1.1. Introducción.....	249
5.1.2. Estructura electrónica.....	252
5.1.2.1. Espectro UV-Vis-NIR y cálculos TD-DFT.....	252
5.1.2.2. Diagrama de energía.....	259
5.1.2.3. Espectros de fluorescencia.....	260
5.1.2.4. Electroquímica.....	262

5.1.3. Estructura molecular.....	265
5.1.3.1. Características de los espectros Raman.....	265
5.1.3.2. Cálculo de energías de reorganización intramoleculares...	268
5.1.4. Fabricación de OFETs.....	271
5.1.4.1. Caracterización de la lámina semiconductora.....	272
5.1.4.2. Caracterización del dispositivo OFET.....	274
5.2. BIBLIOGRAFÍA.....	281
6. CONCLUSIONES.....	287
7. SUMMARY AND CONCLUSIONS.....	295
7.1. Aim of the research.....	295
7.2. Starting Hypothesis.....	297
7.3. Methodology.....	299
7.3.1. Experimental details.....	300
7.4. Experimental and Theoretical Findings.....	302
7.4.1. Quinoidal oligothiophenes.....	302
7.4.1.1. Modification of the chain length.....	302
7.4.1.2. Analysis of the magnetic response of H4T4CN4.....	305
7.4.1.3. Sulfonation: Towards OLETs.....	307

7.4.1.4. Incorporation of electroactive groups in the conjugation skeleton.....	308
7.4.2. Cross-conjugated oligothiophene.....	310
7.5. Conclusions.....	312
7.6. Graphical overview and summary.....	313
7.7. References.....	315
8. APÉNDICES.....	319
APÉNDICE A: ÍNDICE DE SIGLAS.....	319
APÉNDICE B: LISTA DE ARTÍCULOS.....	323

1. INTRODUCCIÓN

1.1. SEMICONDUCTORES EN ELECTRÓNICA

1.1.1. Semiconductores inorgánicos

Desde el punto de vista eléctrico, los materiales se dividen en tres categorías atendiendo a su conductividad: conductores, semiconductores y aislantes. Podemos definir la conductividad eléctrica como la capacidad de un medio o espacio físico de permitir el paso de la corriente eléctrica (flujo de carga eléctrica) a su través. La conductividad es una de las magnitudes físicas que presentan mayor espectro de variación; encontramos cambios de hasta más de 25 órdenes de magnitud al pasar de materiales aislantes como el vidrio o los plásticos convencionales a los materiales conductores, como el cobre o la plata (Figura 1.1). Esto da lugar a la aparición de fenómenos eléctricos muy diversos, que van desde fenómenos de polarización en aislantes (deformación de dipolos eléctricos) a fenómenos de transporte de carga (movimiento de electrones libres o huecos) en materiales conductores.¹

Los semiconductores forman un grupo intermedio entre los conductores y los aislantes, presentando valores de conductividad relativamente pequeños a temperaturas bajas pero que aumentan con la temperatura. Presentan a su vez la posibilidad de aumentar su conductividad a una temperatura dada mediante la adición de impurezas de determinados elementos químicos (semiconductores extrínsecos), propiedad que han hecho de estos materiales piezas básicas en toda la tecnología electrónica.

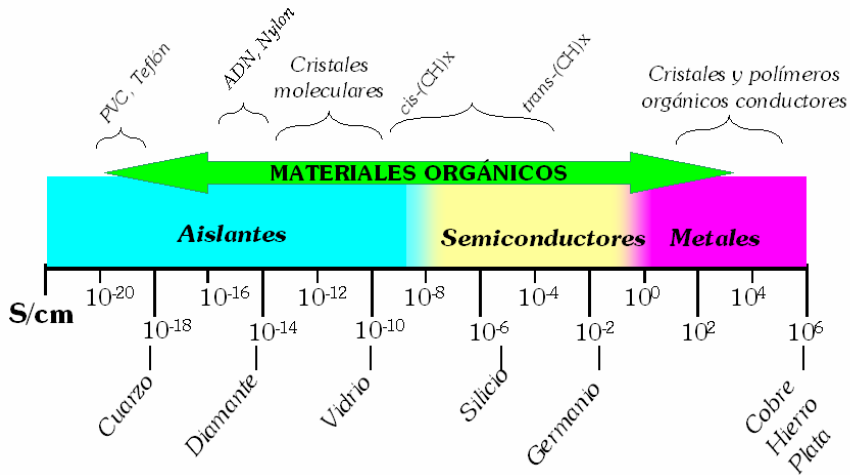


Figura 1.1- Representación de los valores de la conductividad en algunos materiales típicos.

Para distinguir entre materiales conductores, semiconductores y aislantes nos basaremos en su estructura de bandas de energía tal y como se representa en la Figura 1.2.

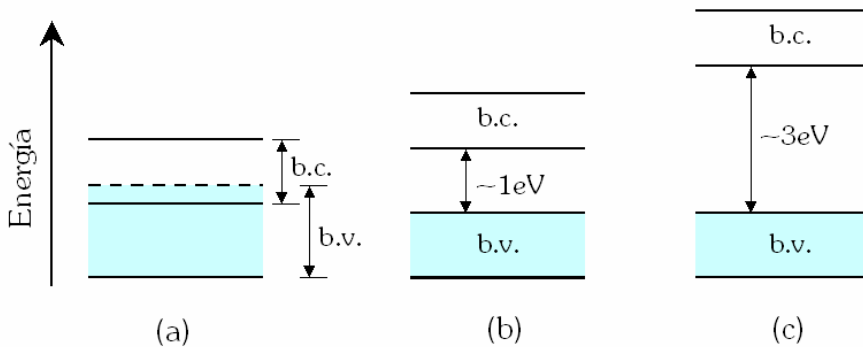


Figura 1.2- Estructura de bandas de un material: (a) conductor, (b) semiconductor y (c) aislante. Banda de valencia: b.v. y banda de conducción: b.c.

Las dos bandas que aparecen en el esquema son las últimas que pueden estar ocupadas por los electrones de enlace del material y reciben el nombre de banda de valencia (de menor energía) y banda de conducción (de

mayor energía). Estas bandas están separadas por una zona inaccesible o banda prohibida en la que no existen estados energéticos posibles para los electrones de enlace.

“Para que los electrones de una banda (valencia o conducción) participen en los procesos de conducción al aplicar un campo eléctrico deben existir niveles o estados vacantes en dicha banda a los cuales el electrón se pueda trasladar”.¹

Este principio nos ayudará a hacer una distinción entre los distintos tipos de materiales:

- Los metales (Figura 1.2a) presentan una situación peculiar en la que la banda de conducción está en contacto con la banda de valencia, en la cual existen numerosos niveles vacantes, permitiendo así la participación de estos enlaces en la conducción.
- En los semiconductores (Figura 1.2b) la banda de valencia se encuentra completamente llena y la de conducción vacía, separadas mediante una energía de banda prohibida pequeña ($\sim 1\text{eV}$). La conductividad aumenta con la temperatura.
- Por el contrario, los materiales aislantes (Figura 1.2c) tienen la banda de conducción separada en varios eV de la banda de valencia, de forma que se requiere una elevada energía para romper el enlace y promover los electrones hacia la banda de conducción. Por ello, la conductividad que presentan a temperatura ambiente es extremadamente baja.

El dispositivo por excelencia donde se utilizan los semiconductores es el transistor (del inglés **transfer resistor**), el cual fue descubierto en 1947 por los científicos de la compañía Bell Telephone de EE.UU., Shockley, Bardeen y

Brattain, recibiendo por ello el Premio Nobel de Física en 1956² (ver Figura 1.3). El bajo coste, eficiencia y fiabilidad de los transistores ha hecho de ellos el componente activo en prácticamente toda la electrónica moderna, sustituyendo a los antiguos elementos de vacío.

(a)



(b)



Figura 1.3.- (a) Fotografía del primer transistor (germanio) inventado en los laboratorios Bell. (b) Transistor de germanio fabricado por la compañía Bell Telephone en 1950.

Un transistor es un dispositivo semiconductor que puede usarse como amplificador, interruptor, estabilizador de voltaje, modulador de la señal y muchas otras más funciones. Actúa como una válvula variable que, basada en el voltaje de entrada, controla la corriente inducida por un generador de voltaje. Aunque se usan todavía transistores individuales, la gran mayoría se fabrican en circuitos integrados (conocidos comúnmente como microchips o chips) junto con diodos, resistencias, condensadores y otros componentes.

El primer transistor que se implementó (Figura 1.3) se llamó transistor de contacto puntual,^{2b} donde la amplificación ocurría cuando dos contactos metálicos puntiagudos eran presionados sobre la superficie del material

semiconductor. Los contactos, electrodos de oro, estaban soportados sobre un material aislante. El semiconductor era germanio y estaba soportado sobre una base metálica.

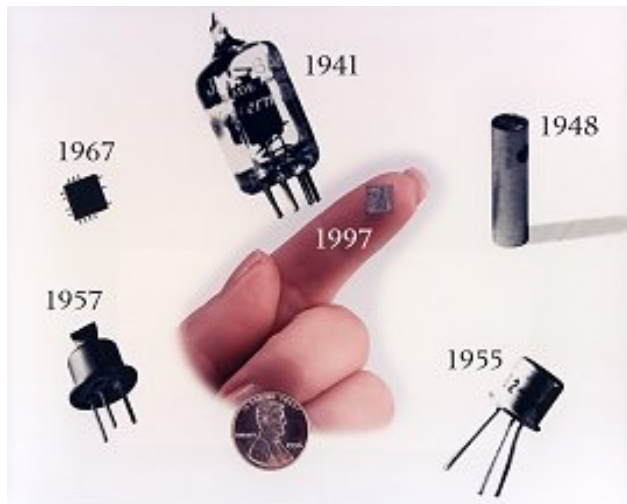


Figura 1.4.- Evolución histórica de la forma y tamaño de los transistores.

Desde la fabricación de este primer transistor que reemplazó a los tubos de vacío, ha habido un cambio espectacular en la forma y tamaño de los mismos.^{2b} En la Figura 1.4 podemos observar dicha evolución. En la dirección de las agujas del reloj diferenciamos los siguientes dispositivos:

- 1941: Tubo de vacío usado para comunicaciones telefónicas.
- 1948: Transistor de contacto puntual tal y como apareció en Junio de 1948, seis meses después de su invención.
- 1955: Transistor que reemplazó a los tubos de vacío en equipos de comunicación de redes.
- 1957: Amplificador de banda ancha de alta frecuencia.

- 1967: Microchip con sólo dos transistores.
- 1997: Microchip (Lucent Technologies), puede contener hasta 5 millones de transistores.

Hoy día el silicio es el semiconductor inorgánico (intrínseco) por excelencia en la fabricación de la mayor parte de los dispositivos electrónicos de estado sólido (ver Figura 1.5).

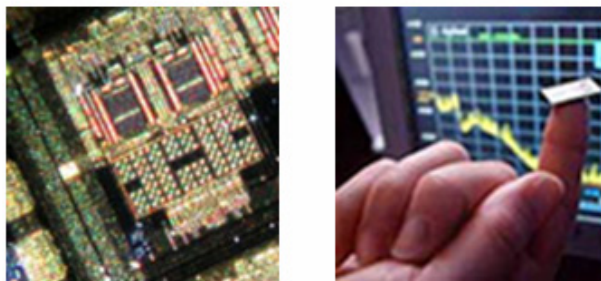


Figura 1.5.- Fotografías de microchips basados en silicio.

En estado cristalino, los átomos de este material ocupan posiciones tetraédricas en una red similar a la del diamante, compartiendo cuatro electrones con sus átomos vecinos en un enlace de tipo covalente. A temperaturas bajas, próximas al cero absoluto, todos sus enlaces se encuentran saturados con los electrones correspondientes, por lo que la banda de valencia se encuentra totalmente ocupada. Sin embargo, el enlace puede romperse mediante excitación térmica (1.1 eV), permitiendo así el paso de electrones desde la banda de valencia a la de conducción. Por ello, la concentración de portadores intrínsecos (electrones o huecos) está determinada por la temperatura del semiconductor. Esto puede constituir un serio inconveniente para la utilización de los semiconductores en estado puro en la fabricación de dispositivos electrónicos, estables con la temperatura. Este problema se subsana con la adición de impurezas, de distinta valencia a la del silicio, de

forma que la conductividad pasa a estar dominada por la concentración y la naturaleza de los átomos añadidos (semiconductores extrínsecos). Por supuesto, la pureza del semiconductor de partida debe estar controlada en proporción de unas partes por billón. Estos requerimientos de pureza, así como de la cristalinidad del material, son factores críticos que encarecen definitivamente el proceso de fabricación de dispositivos electrónicos.

1.1.2. Semiconductores poliméricos

Un polímero está formado por la repetición de unidades básicas o monómeros. Los principales componentes son átomos de carbono e hidrógeno, además de otros elementos como el nitrógeno, el azufre y el oxígeno, ninguno de los cuales destaca como buen conductor de la electricidad. De hecho, los polímeros ordinarios o plásticos se comportan como aislantes, ya que tienen una banda de valencia llena y una de conducción vacía separadas por una diferencia energética importante.

Nos podemos preguntar entonces cómo surgen los polímeros conductores.³ Es interesante conocer que la aparición de estos nuevos materiales fue fruto de una afortunada equivocación.⁴ Fue en la década de los años 70, cuando un estudiante de Hideki Shirakawa (en aquel entonces en el Instituto Tecnológico de Tokio) se encontraba realizando la síntesis del polímero conocido como poliacetileno a partir del gas de acetileno. De la síntesis, en lugar de obtener un polvo oscuro y opaco, como era previsible, el estudiante se encontró con una película con brillo, con apariencia metálica y al mismo tiempo flexible como plástico, la cual presentaba una conductividad sorprendentemente elevada. Investigando el origen de estos cambios se llegó a la conclusión de que el estudiante había agregado mil veces más catalizador (I_2) que el requerido, provocando así importantes cambios en la estructura del polímero. A partir de este afortunado hallazgo, Shirakawa junto con Heeger y MacDiarmid realizaron importantes avances en el desarrollo de estos

novedosos materiales, denominados desde entonces polímeros conductores o conjugados, consiguiendo por ello el Premio Nobel de Química en 2000.⁵

Los tres científicos, Shirakawa, Heeger y MacDiarmid demostraron que, tal y como ocurre con los materiales semiconductores, los polímeros pueden ser dopados mediante la adición de pequeñas cantidades de ciertos átomos que modifican sus propiedades físicas y químicas. En particular, lograron aumentar la conductividad del poliacetileno hasta siete órdenes de magnitud con respecto al material sin dopar oxidando las láminas de poliacetileno con vapores de I_2 , Br_2 o Cl_2 .⁶

Recordamos del apartado anterior que el flujo eléctrico proviene del movimiento de electrones en un conductor, los cuales pueden moverse dentro y a través de estados discretos de energía o bandas. De forma que, para que un polímero convencional conjugado se transforme en conductor, debemos añadir, al igual que en los semiconductores inorgánicos, agentes dopantes que modifiquen la cantidad de electrones en las distintas bandas. Los dopantes conocidos como tipo p dejan la molécula cargada positivamente ya que extraen electrones de la banda de valencia. Por el contrario, los dopantes tipo n añaden electrones a la banda de conducción y por ello la molécula queda cargada negativamente.

El proceso físico que explica este comportamiento es el siguiente: al dopar el polímero, la carga introducida modifica la estructura electrónica del esqueleto dando lugar a la aparición de “islas” de carga alrededor de la sustancia dopante.⁷ Desde un punto de vista energético, lo que ocurre es que aparecen niveles accesibles (niveles polarónicos enlazantes y antienlazantes) entre la banda de valencia y la de conducción. Por ello, la energía requerida para transferir ahora los electrones desde la banda de valencia a las bandas polarónicas vacías disminuye con respecto a la cadena neutra.

En la Figura 1.6, de modo muy esquemático, los enlaces dobles bien definidos o “localizados” de la molécula sin dopar la hacen mal conductora, mientras que los enlaces difusos representan a las bandas semillenas de la molécula conductora.

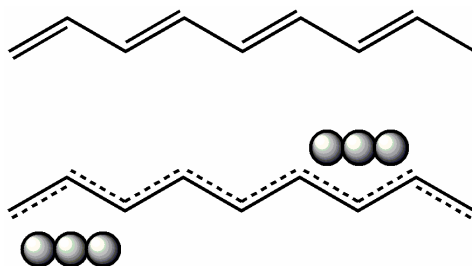


Figura 1.6.- Representación de poliacetileno: sin dopar (arriba) y dopado (abajo).

Hay varios factores que afectan a la conductividad en polímeros, como son pureza, estructura de las cadenas poliméricas, tipo y concentración de dopante, etc. Variando estos parámetros podemos conseguir modular la conductividad. Así, en ciertas circunstancias, los polímeros conductores presentan propiedades semiconductoras, pudiendo usarse en electrónica.

Hoy día, los polímeros π -conjugados se presentan como alternativa al silicio en electrónica debido a su bajo coste de fabricación, consecuencia de la posibilidad de usar procedimientos de deposición y fabricación de dispositivos desde disolución, como son el spin coating o métodos de impresión. Por otra parte, se abre la posibilidad de usar sustratos o soportes plásticos flexibles y de menor densidad (Figura 1.7), ya que los semiconductores pueden depositarse a temperatura ordinaria. Sin embargo, la falta de homogeneidad estructural, una composición química variable, la baja cristalinidad y los defectos estructurales que presentan son los problemas inherentes a su uso en dispositivos optoelectrónicos.

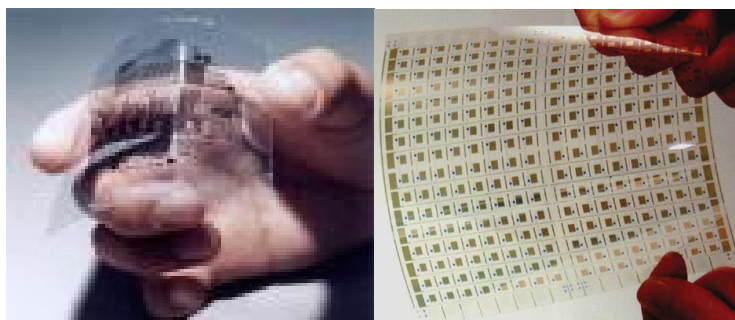


Figura 1.7.- Fotografías de transistores flexibles.

1.1.3. Semiconductores moleculares

El desarrollo de los polímeros conjugados ha originado lo que conocemos hoy día como electrónica molecular,⁸ que consiste en emplear moléculas orgánicas como componentes electrónicos activos.

El avance hacia el uso de oligómeros (moléculas discretas), frente a los polímeros (materiales mayoritariamente amorfos), para aplicaciones en electrónica se debe al alto grado de cristalinidad que estos presentan y consecuentemente a las elevadas movilidades de transportadores de carga.⁹ Estos requisitos son indispensables para la fabricación de transistores, en concreto del transistor denominado de efecto campo de base orgánica (OFET, “Organic Field Effect Transistor”).

Es conveniente definir en este momento el concepto de *Aproximación Oligomérica*^(10,11) según el cual se estudian las propiedades físicas de los oligómeros en función de la longitud creciente de la cadena ($n=1, 2, 3\dots$) con el objeto de extrapolar dichas propiedades al polímero ($n\rightarrow\infty$). El objetivo fundamental es establecer relaciones estructura-propiedad precisas en el polímero. Como consecuencia de la *Aproximación Oligomérica* se sintetizaron oligómeros que eventualmente se aplicaron para el desarrollo de transistores. Es aquí donde inicia realmente el interés por estos sistemas.

Para estudiar las propiedades semiconductoras de sustratos moleculares tenemos que recurrir, como se ha hecho en los apartados anteriores, al estudio de su estructura electrónica para indagar en su estructura de bandas. Si bien, cabe destacar, que en el caso de moléculas discretas el estudio es algo distinto.¹

En el caso particular del poliacetileno, con N átomos de carbono, cada átomo contribuye a la estructura π -conjugada del polímero con un electrón p_z , generándose $N/2$ estados de valencia de alta energía, dado su carácter deslocalizado o π . Para $N \rightarrow \infty$, este conjunto $N/2$ implica un continuo de estados o banda ocupada de alta energía (Ver Figura 1.8).

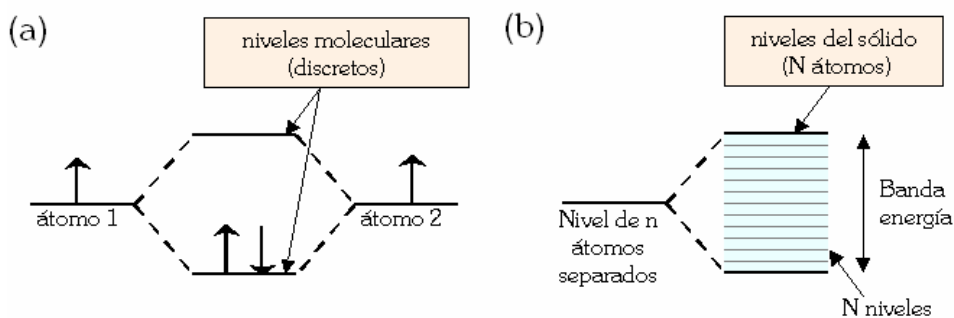


Figura 1.8.- Estructura de los niveles energéticos de los electrones: (a) en una molécula formada por dos átomos y (b) para un conjunto de N átomos.

La descripción física del enlace en moléculas conjugadas es similar al que acabamos de hacer en poliacetileno, con la diferencia de que existe un número discreto de átomos y por tanto, de estados de valencia. Esto contrasta con el continuo de estados en el poliacetileno. Llamamos HOMO (“Highest Occupied Molecular Orbital”) al orbital ocupado más alto en energía y LUMO (“Lowest Unoccupied Molecular Orbital”) al orbital desocupado más bajo en energía. La diferencia entre estos dos orbitales se denomina gap o separación HOMO-LUMO y puede asemejarse con la diferencia energética entre la banda de valencia y la de conducción en polímeros conductores. Así, el concepto de

energía del gap puede ser utilizado para seleccionar materiales moleculares que puedan ser usados en electrónica. Semiconductores moleculares con energías HOMO-LUMO de ~ 1 eV son en potencia utilizables en electrónica molecular. No obstante, el mecanismo de conducción o transferencia de carga depende también de otros factores como son la energía de reorganización, solapamiento entre moléculas, estructura de cristal, etc.

En términos generales, se puede hablar de dos formas distintas de utilización de materiales moleculares en la fabricación de dispositivos,¹² que se distinguen por el objetivo buscado:

- Dispositivos en láminas delgadas a escala nanométrica (TFT, “Thin Film Devices”).
- Dispositivos a escala unimolecular (single molecule devices).¹³

Los primeros se refieren a la forma mayoritaria de aplicación de la tecnología de materiales y se basan en las propiedades de estado sólido (bulk). Sin embargo, en los dispositivos a escala molecular, de desarrollo más reciente, una molécula lleva a cabo la función deseada, alcanzándose límites de miniaturización mucho mayores que los actuales (Figura 1.9).

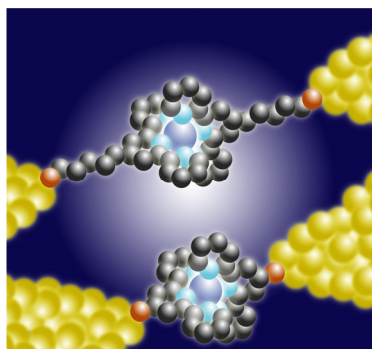


Figura 1.9.- Transistor a escala molecular.^{13a}

1.1.3.1. Sistemas oligotiofénicos

El oligómero conjugado más simple es una cadena oligoénica con una secuencia alternante de simples y dobles enlaces donde la interacción π - π o deslocalización π -electrónica se extiende sobre toda la molécula (Figura 1.10). Sin embargo, la poca estabilidad química y fotoquímica que presentan estos sistemas limita su aplicación en dispositivos reales.

Este problema se solventa con la utilización de oligómeros conjugados derivados del benceno. En este caso, la aromatización aumenta la estabilidad a expensas de disminuir la deslocalización electrónica a lo largo de la cadena.

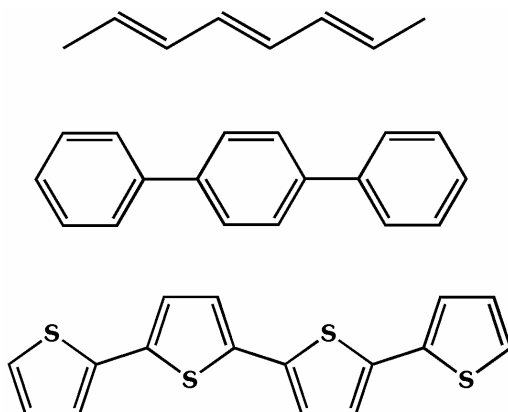


Figura 1.10.- Ejemplos de oligómeros conjugados.

Así, en los últimos años, los oligómeros derivados de tiofeno, oligotiofenos, han alcanzado una gran importancia e interés por su mayor estabilidad química respecto a los oligoenos y mayor π -conjugación que en el caso de los derivados del benceno (el anillo de benceno es más aromático que el de tiofeno). Entre los oligómeros heteroaromáticos de cinco unidades, son preferibles los oligotiofenos dado el papel electrodonador del azufre.

Pese a las excelentes prestaciones de los oligómeros, los primeros dispositivos, basados en derivados de tiofeno, fueron de politiofeno

(1986).^(14,15) Tres años después, el primer dispositivo basado en sextiofeno¹⁶ (seis unidades de tiofeno) resultó mejorar las propiedades semiconductoras del polímero.^(16,17)

Entre los semiconductores orgánicos, los oligotiofenos tienen particular interés, ya que además de la posibilidad de sintetizarlos por medio de secuencias de reacción relativamente simples,¹⁸ sus propiedades electrónicas pueden combinarse eficazmente con las de otros grupos funcionales electroactivos. Los oligotiofenos además presentan gran tendencia a la formación de estructuras cristalinas, por lo que permiten establecer relaciones estructura-propiedad no sólo desde el punto de vista electrónico.¹⁹

Tabla 1.1.- Variación del gap electrónico al pasar de un material aislante (a) a un material semiconductor (b).

MATERIAL	gap electrónico (eV)
Diamante (a)	5.47
GaN	3.36
Polímeros conjugados	2.50
Oligotiofenos	2.00-4.00
GaAs	1.42
Si	1.12
Ge (b)	0.66

Como ya se ha comentado, un criterio para la búsqueda de buenos materiales semiconductores es el análisis del gap o separación HOMO-LUMO. En la Tabla 1.1 se muestran los valores del gap electrónico para varios de los materiales hasta ahora citados.

Los oligotiofenos presentan un comportamiento intermedio entre semiconductores inorgánicos y aislantes, presentando valores de gap

electrónico que oscilan entre 2.00-4.00 eV. A modo de ejemplo, el valor del gap para el α -tertiofeno está en torno a los 3.70 eV y en torno a 2.90 eV para el α -sexitofeno. Estos valores están aún lejanos del 1.1 eV que presenta el silicio semiconductor.

En sistemas π -conjugados lineales el valor del gap depende de factores estructurales tales como la longitud de cadena, planaridad, presencia de grupos electroaceptores o electrodadores y aromaticidad del anillo. Debido a esta versatilidad, la ingeniería molecular dirigida al control de la energía de los niveles de las bandas es una interesante herramienta en la investigación de materiales semiconductores.

Existen otras estrategias sintéticas muy útiles para modular el gap electrónico en oligotiofenos. Destacan la introducción de grupos dadores y aceptores de electrones en el esqueleto conjugado^(20,21) y la incorporación de grupos proquinoides²² y/o grupos proaromáticos o con estado fundamental quinoide.²³ En esta última estrategia es en la que se centra esta Tesis. A modo de ejemplo, la Figura 1.11 muestra un sistemas proquinoide dador-aceptor que resulta en un gap electrónico de 1.50-2.00 eV.

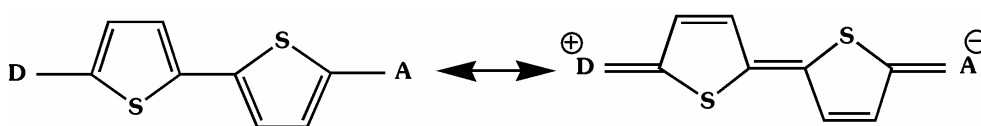


Figura 1.11.- Formas resonantes límites (neutra y con separación de cargas) para los sistemas oligotiofénicos conjugados proquinoides.

En la forma neutra, no existe transferencia de carga intramolecular (TCI) entre el grupo dador y el aceptor, y por ello el espaciador central presenta una estructura aromática. La formación de la estructura quinoide favorece la TCI, que también depende fuertemente de la fuerza del dador y el

aceptor, así como del número de anillos de tiofeno. En todos los casos, cuanto más quinoides es la estructura más pequeño es el gap HOMO-LUMO.

La idea de la quinoidización total de la estructura se ha conseguido en diversos oligotiofenos basándose en la incorporación de grupos fuertemente aceptores.²⁴ En la Figura 1.12 se muestran las estructuras químicas de sistemas quinoides, alguno de ellos usados en OFETs y la Tabla 1.2 muestra sus correspondientes gaps electrónicos.²⁴

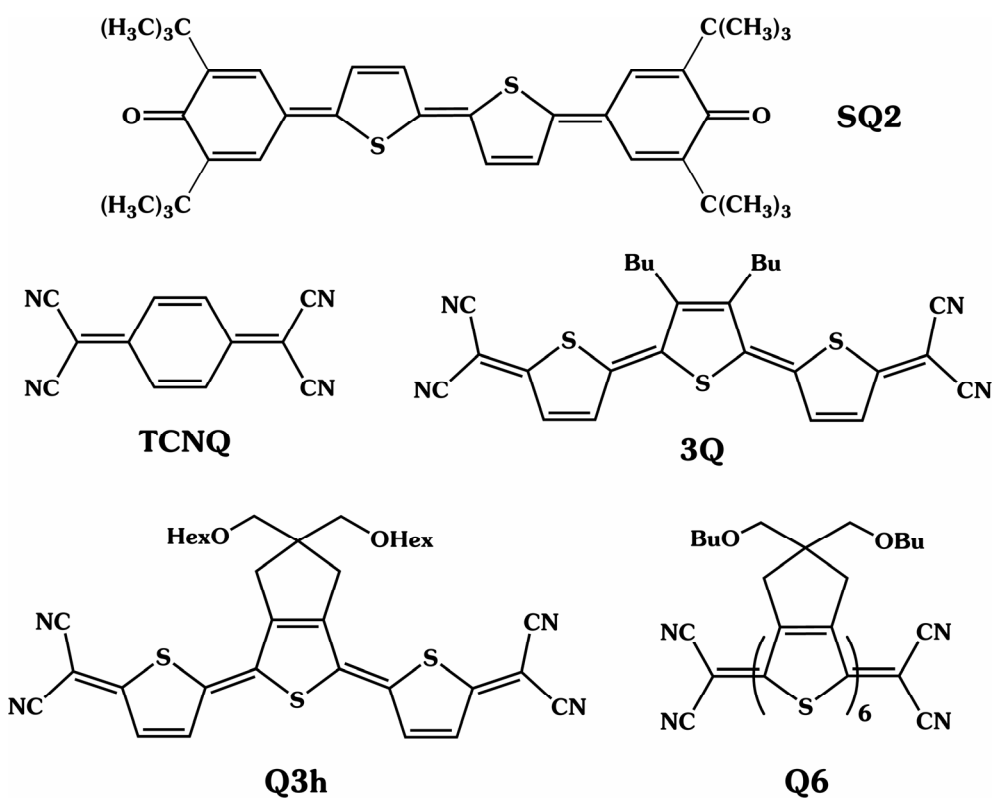


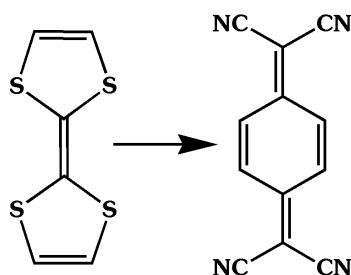
Figura 1.12.- Estructuras químicas de algunos sistemas quinoides.

En algunas ocasiones, la reducción del gap HOMO-LUMO (óptico) en sistemas quinoides va acompañada de una reducción del gap electroquímico, lo que en caso favorable implica la capacidad simultánea de generar carga de ambos signos de modo estable.

Tabla 1.2.- Valores del gap electrónico registrados para algunos sistemas quinoides.

MATERIAL	gap electrónico (eV)
SQ2	1.82
TCNQ	2.50
3Q	1.89
Q3h	1.90
Q6	1.22

Para cerrar esta sección podemos mencionar uno de los ejemplos más históricos del uso de sistemas quinoides: los complejos de transferencia de carga (CTC). En estos complejos una molécula es fácilmente oxidada por un oxidante fuerte, generándose una sal con un gap electrónico realmente bajo. El primer CTC se descubrió en 1973. Esta sal estaba formada por el aceptor de electrones TCNQ²⁵ y el dador electrónico tetratiafulvaleno (TTF).²⁶ El complejo TTF-TCNQ (Figura 1.13) presentaba una conductividad de tipo metálico con un máximo de 10^4 S/cm a 59 K.²⁷

**Figura 1.13.-** Complejo de transferencia de carga TTF-TCNQ.

Finalmente, los oligotiofenos quinoides se han estudiado como modelos del politiofeno dopado, ya que sus estructuras en estado neutro se asemejan a la de este último. Hay que mencionar que las primeras síntesis de oligotiofenos quinoides se realizaron para el estudio de *La Aproximación Oligomérica* del polímero en estado conductor.²⁸

1.2. OFETs: TRANSISTORES DE EFECTO CAMPO DE BASE ORGÁNICA

Un transistor de efecto campo es un tipo de transistor donde existe un campo eléctrico que induce una carga neta espacial en el semiconductor. Esta carga es la que se polariza aplicando una diferencia de potencial desde la fuente al sumidero. Para el caso de los transistores de efecto campo de base orgánica (OFETs) el material semiconductor es un material orgánico.

La importancia del desarrollo de los OFETs reside en las propias ventajas que presentan los materiales semiconductores orgánicos frente a los inorgánicos. Además de su menor coste y fácil procesabilidad,²⁹ es importante destacar la posibilidad de depositarlos en sustratos a baja temperatura, siendo así compatibles con sustratos plásticos flexibles.^(30,31)

La aparición de diodos electroluminiscentes orgánicos,^(32,33) de OFETs⁽³⁴⁻³⁶⁾ basados en moléculas^(32,35) o polímeros conjugados,^(33,34,36) y los impresionantes avances logrados en la última década^(37,38) en el funcionamiento y eficiencia de estos dispositivos ha atraído el interés de la industria, desarrollándose en gran manera las aplicaciones prácticas de los semiconductores orgánicos.

Un OFET está formado por tres componentes fundamentales:³⁹

- Contactos: fuente, sumidero y puerta.
- Lámina de semiconductor orgánico.
- Capas de dieléctrico.

Como puede observarse en la Figura 1.14, una lámina de semiconductor orgánico es depositada sobre el sustrato aislante y el electrodo puerta y conecta los electrodos metálicos fuente y sumidero. Normalmente la unión aislante/puerta consiste en un metal o un electrodo semiconductor

dopado con un óxido aislante (típicamente 200-400 nm de espesor). Se usan también aislantes poliméricos, los cuales son preferibles para electrónica orgánica.

Hay dos tipos de disposiciones: contacto superior y contacto inferior dependiendo de si los electrodos se colocan en la parte superior o inferior del semiconductor.

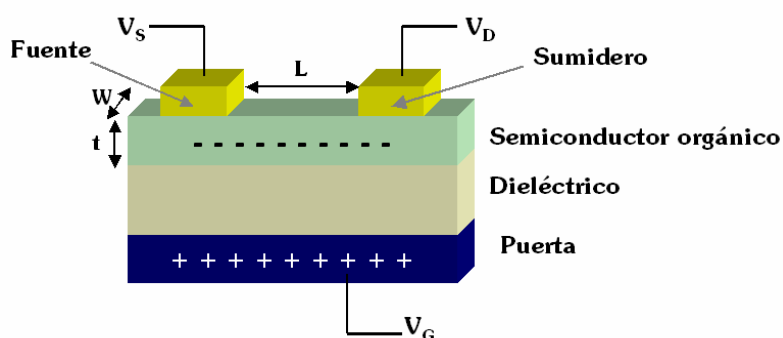


Figura 1.14.- Esquema de un dispositivo transistor efecto de campo de contacto superior, donde L es la longitud del canal, W la anchura del canal y t el espesor de la lamina semiconductor.

La capa orgánica semiconductor (~ 30 - 50 nm de espesor) puede depositarse bien desde vapor o desde disolución (principalmente spin coating). Si se desea, puede modificarse la superficie aislante antes de depositar la lámina de semiconductor. De hecho, estos tratamientos a la superficie, pueden producir grandes efectos en la estructura del film y en su capacidad eléctrica.^(40,41)

La deposición en fase vapor a ultra-alto vacío es una técnica cara y lenta, pero limpia.⁴² Puede utilizarse para la mayoría de oligotiofenos y para politiofenos con un grado de polimerización medio-bajo. Controlando la temperatura del sustrato y la velocidad de deposición se obtienen láminas delgadas altamente ordenadas y de diferente espesor. Los OFETs obtenidos

mediante esta técnica presentan movilidades de uno o dos órdenes de magnitud mayores a los obtenidos mediante otros métodos.

Para llevar a cabo la deposición, las moléculas se calientan hasta su temperatura de sublimación en una cámara a ultra alto vacío. Este procedimiento produce una purificación extra de la lámina semiconductora, la cual es crítica en la eficiencia del dispositivo. Además, para materiales de tipo oligotiofénicos, las condiciones de sublimación se mantienen constantes y con un alto grado de reproducibilidad. Sin embargo, como ya se ha comentado, la técnica es costosa y difícilmente dimensionable a escala industrial.

La otra alternativa para la deposición de semiconductores orgánicos son los procesos desde disolución.⁴² Entre ellos destacan la sedimentación, el spin coating, la deposición electroquímica, el autoensamblaje (self assembly) y la técnica de Langmuir-Blodgett.⁴²

La forma más fácil, pero menos reproducible, es la disolución del oligómero en un disolvente orgánico y posterior evaporación del mismo. Con esta técnica, las películas delgadas no suelen ser uniformes en espesor y son a menudo mecánicamente inestables. Cambiando el disolvente podemos controlar la velocidad de deposición, de forma que en ciertos sustratos las moléculas se adsorben casi espontáneamente, lográndose mayor reproducibilidad.

Por otra parte, el spin coating es una buena alternativa para producir láminas delgadas uniformes.⁴³ Este método se basa en la deposición de la disolución del compuesto en el sustrato y posterior rotación del mismo para extender el fluido mediante fuerza centrífuga. La rotación se continúa hasta que se ha obtenido el espesor deseado de la lámina. Los disolventes usados son generalmente volátiles, de forma que evaporan simultáneamente a la rotación. Los inconvenientes que presenta esta técnica son principalmente dos: requieren compuestos orgánicos con alta solubilidad y el espesor de las

láminas delgadas sólo puede controlarse mediante la concentración de la disolución y la velocidad de rotación. Sin embargo, la utilización de esta técnica reduce en gran medida el coste de fabricación de los OFETs.

La deposición electroquímica de láminas delgadas de politiofeno a partir de disoluciones de tiofeno y bitiofeno es uno de los métodos más comunes. Los depósitos se forman *in situ* durante el proceso de polimerización, aunque conlleva el inconveniente de la oxidación parcial del polímero.

El autoensamblaje de moléculas está basado en las propiedades de autoorganización (carácter hidrófobo e hidrófilo) de los oligómeros.⁴³ En particular, los oligotiofenos con cadenas alquílicas largas son capaces de organizarse sobre un sustrato. Por ello, mediante esta técnica, se obtienen monocapas altamente ordenadas.

Un caso particular de autoensamblaje es la técnica Langmuir-Blodgett,⁴³ la cual consiste en la formación de una monocapa depositada sobre un sólido desde la superficie de un líquido mediante inmersión del sólido en el líquido. En cada inmersión se deposita una monocapa, por lo que se puede controlar el número de capas y el espesor (ver Figura 1.15). Sin embargo, esta técnica está en principio restringida a moléculas con grupos hidrofóbicos afines al sustrato.

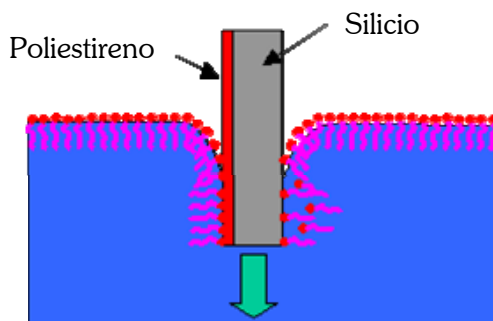


Figura 1.15.- Diagrama esquemático de la técnica Langmuir-Blodgett.

Todas estas técnicas tienen en común un menor coste respecto a la deposición a vapor y por ello son recomendables para la producción de dispositivos a gran escala.

El desarrollo de los OFETs está íntimamente ligado al progreso de técnicas de microfabricación^(44,45) como fotolitografía, impresión, etc., las cuales se utilizan también para la obtención de monocapas, siendo actualmente muy atractivas para la industria electrónica.

Una vez obtenida la lámina semiconductor, el siguiente paso es la deposición de los electrodos metálicos, fuente y sumidero. Se lleva a cabo normalmente por sublimación, usando para ello una máscara. La longitud de los canales fuente/sumidero, L , varían normalmente entre 10 y 100 μm , y la anchura de los canales, W , entre 100 μm y 1 mm. En la mayoría de OFETs de semiconductores oligotiofénicos se usan electrodos de oro, aunque se han usado con éxito otros metales como el aluminio y el platino.

Los materiales orgánicos pueden funcionar como semiconductores tipo p o n, dependiendo de si transportan huecos o electrones. En la actualidad se conocen una gran cantidad de materiales que se comportan como conductores tipo p (con movilidades que podrían competir con los materiales inorgánicos), sin embargo no ocurre lo mismo con los semiconductores tipo n. Existe, por ello, la necesidad de desarrollar semiconductores orgánicos estables tipo n que presenten una eficiencia similar a los materiales tipo p, para así poder desarrollar circuitos electrónicos complementarios.

1.2.1. Funcionamiento de un OFET

Para explicar el funcionamiento de un OFET³⁹ recurriremos al esquema presentado en la Figura 1.14. En ella, apreciamos que el voltaje aplicado entre la fuente y el sumidero se denomina V_D . Para un determinado valor de este potencial la cantidad de corriente que pasa a través del

semiconductor tiene una fuerte dependencia con el voltaje aplicado al electrodo puerta, V_G . De hecho, idealmente, cuando no se le aplica un potencial a este electrodo, la conducción en la lámina semiconductor es extremadamente baja, debido a que no hay cargas móviles (estado “off” o apagado). Por el contrario, cuando se le aplica un voltaje V_G se inducen cargas móviles, activándose así el dispositivo (estado “on” o encendido).

Para comprender el efecto de campo recurrimos a los diagramas de niveles de energía mostrados en la Figura 1.16. En ellos se observan las posiciones de los orbitales moleculares ocupados más altos (HOMOs) y de los orbitales moleculares vacíos más bajos (LUMOs) del semiconductor orgánico relativos a los respectivos niveles de Fermi de los contactos fuente y sumidero. Por ejemplo, en el caso de la Figura 1.16a, V_G es cero. En tal caso, si se le aplica un V_D pequeño, no se detecta conducción porque la densidad de carga inducida es pequeña. La aplicación de un $V_G > 0$ (Figura 1.16b) daría lugar a la aparición de un campo eléctrico grande en la interfase orgánico/aislante, el cual provoca que los niveles HOMO y LUMO del semiconductor se desplacen hacia valores más bajos en energía respecto a los niveles de Fermi de ambos electrodos, que permanecen fijos ya que están controlados externamente. Si el campo es suficientemente alto, el LUMO llegará a ser resonante con los niveles de Fermi de los electrodos. En tal caso, los electrones pueden inyectarse desde los electrodos al LUMO. La aplicación de un potencial $V_D > 0$ (Figura 1.16d) da lugar al establecimiento de una corriente eléctrica entre fuente y sumidero. Este sería el caso de un semiconductor tipo n. Siguiendo este mismo razonamiento puede analizarse el efecto de campo para un semiconductor tipo p ($V_D < 0$) (Figuras 1.16c y 1.16e).

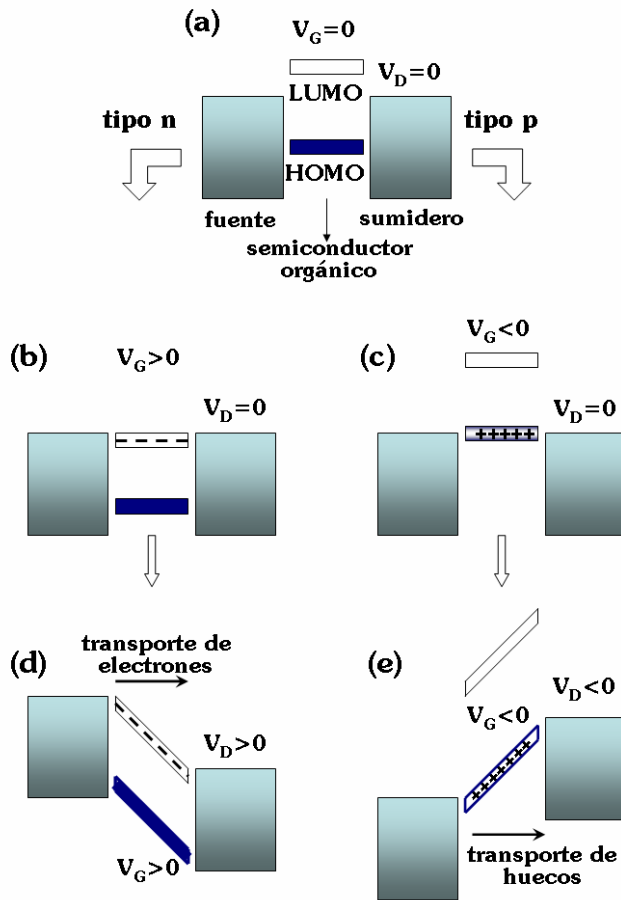


Figura 1.16.- (a) Diagrama idealizado de niveles de energía de un OFET para $V_G=0$ y $V_D=0$; (b-d) Principios del funcionamiento de un OFET para el caso de acumulación y transporte de electrones (b), (d), y acumulación y transporte de huecos (c), (e).

La movilidad en OFETs puede caracterizarse de dos formas distintas:

- Manteniendo constante V_G y haciendo un barrido creciente de V_D ; a estas curvas se les llaman curvas I_D-V_D o bien curvas de salida (output) (ver Figura 1.17a).

- Manteniendo V_D constante y variando V_G se obtienen las curvas conocidas como I_D - V_G o curvas de transferencia (transfer) (ver Figura 1.17b)

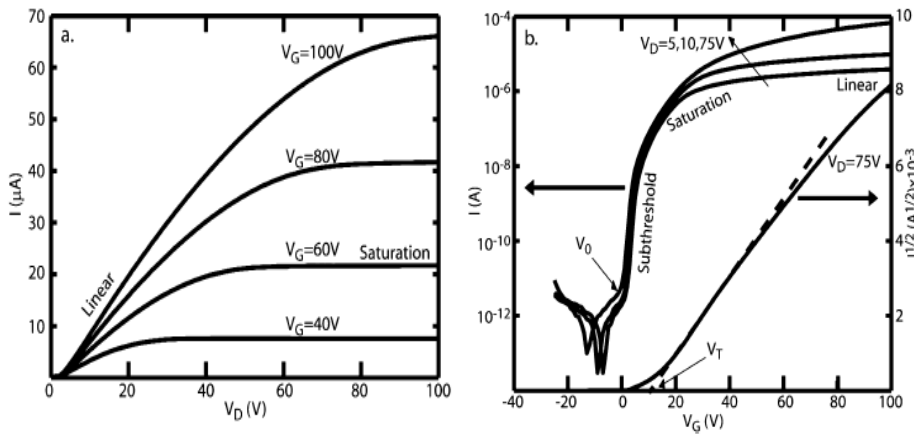


Figura 1.17.- Representaciones de las curvas: (a) I_D - V_D para varios valores de V_G y (b) I_D - V_G en ejes semilogarítmicos para $V_D=75$ V. La curva $I^{1/2}$ frente a V_G está representada en el eje derecho.

Si nos centramos en el caso de conducción tipo n y $V_D=0$ (Figura 1.16b), y asumiendo contactos óhmicos con resistencia, la aplicación de un potencial $V_G>0$ induce cargas positivas en la superficie puerta/aislante y por consiguiente, un número igual de cargas negativas en la interfase semiconductor/aislante (suministradas por la fuente y el sumidero). Si no hay un voltaje aplicado entre fuente y sumidero (V_D) la densidad de carga será uniforme por el canal (Figura 1.18a).

Para un potencial V_D positivo (Figura 1.16d) la densidad de carga inducida en una posición dada x del canal es proporcional a la diferencia de voltaje $V_G - V(x)$ y viene dada por la siguiente expresión:

$$q_{ind}(x) = n(x)et = C_{ox}(V_G - V(x))$$

donde C_{ox} : capacidad del dieléctrico por unidad de área, $n(x)$: densidad de cargas en el canal, e : unidad fundamental de carga y t : espesor de la lámina cargada en el canal.

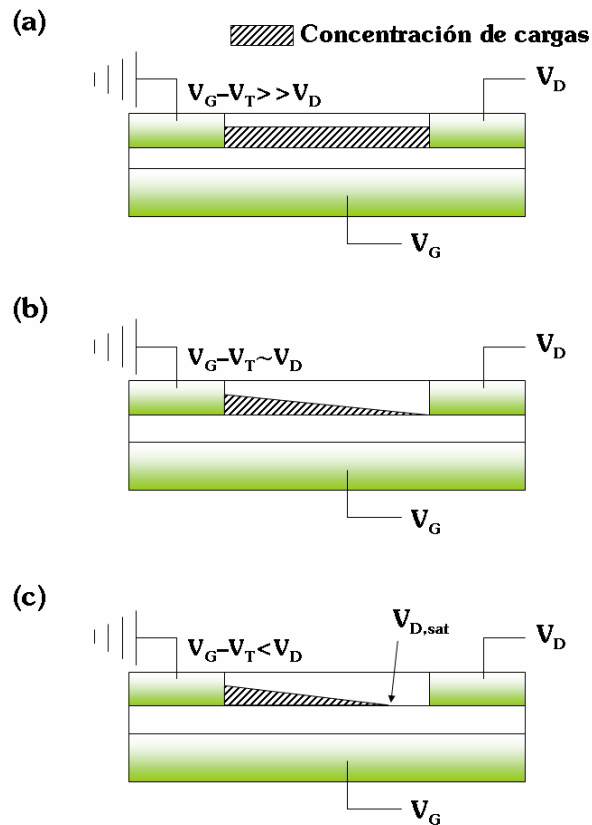


Figura 1.18.- Perfil de densidad espacial de carga de un FET: (a) en régimen lineal. (b) cuando $V_D \approx V_G - V_T$. (c) en régimen de saturación ($V_D > V_G - V_T$).

Sin embargo, hay que considerar que a menudo el punto en que las cargas móviles se introducen en el semiconductor no se corresponde con $V_G = 0$ debido a presencia de impurezas o a desajustes entre el nivel de Fermi del metal y el LUMO. Por ello, se define un voltaje umbral, V_T , que es el

necesario para inducir cargas móviles. Incluyendo el voltaje umbral en la ecuación queda de la siguiente forma:

$$q_{ind}(x) = n(x)et = C_{ox}(V_G - V_T - V(x))$$

Según esta ecuación, el perfil de densidad espacial de carga difiere dependiendo de los potenciales aplicados a los electrodos, como puede observarse en la Figura 1.18.

Para condiciones de saturación (Figura 1.18c), podemos obtener una relación sencilla entre la intensidad y el voltaje, haciendo para ello uso de la Ley de Ohm y de razonamientos matemáticos. Esta ecuación, mostrada a continuación, describe el comportamiento de un transistor de efecto campo en saturación:

$$I_D = \frac{W}{2L} C_{ox} \mu (V_G - V_T)^2$$

Siguiendo esta expresión pueden calcularse fácilmente los parámetros característicos de un OFET: la movilidad μ y el voltaje umbral V_T . La movilidad μ se calcula a partir de la pendiente del tramo lineal de la curva $I_D^{1/2}$ frente a V_G (ver Figura 1.17b), mientras que V_T se obtiene de la intersección de dicha interpolación lineal con el eje de abscisas.

1.2.2. Requerimientos de los materiales semiconductores

En este apartado se presentan las características principales que deben cumplir los semiconductores orgánicos para ser implementados en OFETs. Estas características se dividen en dos grupos, propiedades necesarias y propiedades deseables.

Dentro de las propiedades necesarias podemos destacar:

1. Moléculas π -conjugadas con bajo potencial de oxidación para el caso de semiconductores tipo p o con alta afinidad electrónica para semiconductores tipo n. Los sistemas π -conjugados proporcionan orbitales HOMO y LUMO energéticamente accesibles para el transporte eléctrico. Además permiten una deslocalización intramolecular eficiente de la carga y facilitan la cesión o transporte entre moléculas al maximizar el solapamiento espacial de la carga deslocalizada con los estados electrónicos de una molécula adyacente. En los materiales tipo p es necesario además un potencial de ionización bajo, en torno a 5 eV, para facilitar la inyección de carga positiva (huecos) desde los electrodos metálicos al HOMO. Por el contrario, en materiales semiconductores tipo n, es la afinidad electrónica la que debe ser suficientemente alta, de forma que permita la inyección eficiente de electrones en el LUMO. Esta afinidad electrónica tiene un límite superior de 3-4 eV por problemas de estabilidad ambiental.
2. Buen solapamiento electrónico intermolecular de los orbitales HOMO o LUMO de moléculas adyacentes. Esto depende del tipo de interacción entre las moléculas del semiconductor, del tamaño de las mismas, de la simetría molecular y de la estructura del cristal.
3. Buena formación de películas delgadas. Para conseguir un transporte de carga eficaz se requiere una lámina semiconductor continua, ordenada y compacta. Se obtienen buenas movilidades en láminas policristalinas altamente orientadas, en las que las direcciones de transporte en los granos son paralelas a la superficie del dieléctrico.
4. La pureza química del semiconductor es un factor clave. Las impurezas son sitios de atrapamiento y eliminación de carga móvil en

las láminas de semiconductor. Por otra parte, las impurezas pueden actuar también como dopantes, aumentando en este caso la conductividad de semiconductor en el estado apagado off, lo que deriva en bajos ratios I_{ON}/I_{OFF} . Esto supone un gran reto para la electrónica orgánica debido a la complejidad de los procesos sintéticos y de purificación.

5. Estabilidad. Se refiere al empobrecimiento con el tiempo de los parámetros de los OFETs (V_T , μ , I_{ON}/I_{OFF}). Cabe resaltar la estabilidad en aire, ya que muchos OFETs tipo n presentan una degradación significativa cuando operan en presencia de O_2/H_2O . Este problema puede minimizarse con la encapsulación de la lámina semiconductor.

Dentro de las propiedades deseables cabe destacar las siguientes:

1. Buena solubilidad. Existen modificaciones a la cadena conjugada que pueden mejorar la solubilidad.^(46,47) Sin embargo, es necesario analizar *a priori* si esas modificaciones no provocan cambios perjudiciales en el empaquetamiento del cristal y como consecuencia, en las propiedades de la lámina semiconductor.
2. Baja densidad de vacantes,^(48,49) lo que se consigue mediante la optimización de la cristalinidad de la película delgada. Por ello, es muy importante controlar la calidad morfológica de la película en los primeros 5 nm desde la superficie del dieléctrico, ya que ahí es donde reside la mayor carga en un OFET.
3. Contactos óhmicos o fenómenos de resistencia a la inyección de carga,⁽⁵⁰⁻⁵²⁾ asociados a la diferencia de energía entre el LUMO del semiconductor y el nivel de Fermi del metal para materiales tipo n y entre el HOMO del semiconductor y el nivel de Fermi del metal para materiales tipo p.

1.2.3. Mecanismos de conducción en semiconductores orgánicos²⁹

Las fuerzas intermoleculares de carácter débil que existen en los semiconductores orgánicos, normalmente interacciones de Van der Waals, limitan los valores de movilidad, entre 1 y $10 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$. En contraste, en semiconductores inorgánicos como el Si, Ge y GaAs, los átomos se encuentran unidos mediante enlaces covalentes muy fuertes y las cargas se mueven mediante transporte en estructura de banda, con movilidades muy altas a temperatura ambiente ($\mu \sim 10^3 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$).

A bajas temperaturas, el transporte de carga en estructuras cristalinas orgánicas y películas delgadas organizadas puede estar descrito en un régimen de banda similar al de los semiconductores inorgánicos. Sin embargo, este tipo de transporte no es aplicable para semiconductores orgánicos desordenados, en los que el transporte de carga tiene lugar mediante un mecanismo de saltos (hopping). A nivel microscópico, este mecanismo puede ser descrito a través de la transferencia electrónica desde un oligómero cargado a su adyacente neutro. Al estar el salto asistido térmicamente, la movilidad aumenta con la temperatura, aunque sin alcanzar en ningún momento valores muy altos ($\mu \ll 1 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$).

La frontera entre transporte en régimen de banda y transporte mediante saltos está definida por los materiales que presentan movilidades del orden de $1 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ a temperatura ambiente.^(53,54) Láminas de semiconductores altamente ordenados, como pentaceno o rubreno, presentan movilidades de hasta $5\text{-}15 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$.⁽⁵⁴⁻⁵⁵⁾

1.3. EVOLUCIÓN DEL USO DE SEMICONDUCTORES ORGÁNICOS EN ELECTRÓNICA

Ordenamos cronológicamente la evolución de la aplicación de moléculas orgánicas en OFETs desde su primer ejemplo hasta la actualidad (\approx 2006).

1.3.1. Semiconductores tipo p

La primera aparición de efecto de campo en moléculas orgánicas se data en 1964, tras el análisis de láminas de ftalocianina de cobre (Figura 1.19).⁵⁶ Éstas presentaban valores de conductancia de $1.96 \times 10^{-6} \text{ m}\Omega$ y comportamiento semiconductor de tipo p.

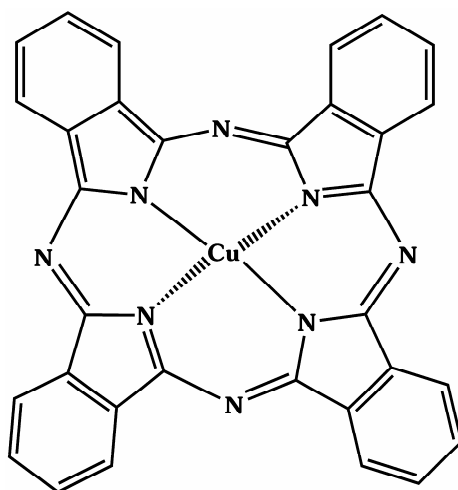


Figura 1.19.- Estructura química de una ftalocianina de cobre.

Más tarde, el descubrimiento de los polímeros conductores, atrajo interés en el posible uso de estos materiales, y en particular del poliacetileno, en dispositivos OFETs, debido a sus extraordinarias propiedades eléctricas y ópticas.⁵⁷ Fue en 1983 cuando se observó el primer efecto de campo en polímeros, en particular, en una interfase de poliacetileno/polisiloxano.⁵⁸

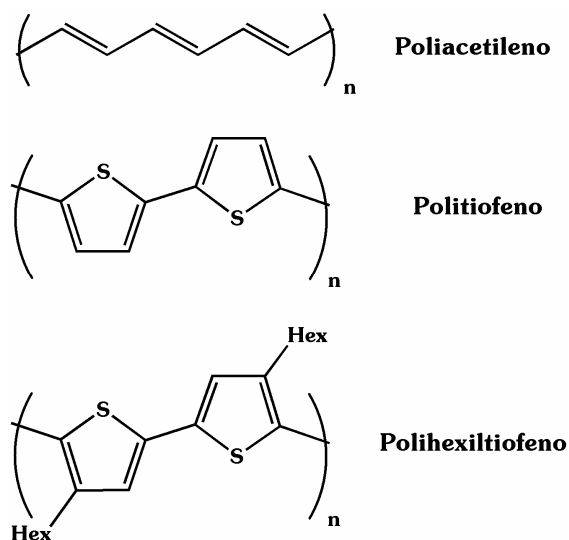


Figura 1.20.- Estructuras químicas de polímeros usados en OFETs.

Pero no fue hasta 1986 cuando se fabricó el primer transistor de efecto campo de estado sólido, el cual utilizaba una lámina semiconductor basada en tiofeno, el politiofeno.¹⁴ Hasta entonces se habían intentado fabricar transistores de efecto campo con colorantes orgánicos⁵⁹ o con poliacetileno,⁵⁸ pero en estos casos sólo se había conseguido una ínfima modulación de la corriente con el potencial aplicado a la puerta. Sin embargo, los dispositivos con lámina de politiofeno permitían una modulación de la corriente de $\sim 10^2$ - 10^3 y presentaban valores de movilidad a temperatura ambiente del orden de $10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$.¹⁴ A partir de entonces, se fueron haciendo modificaciones de este polímero con el fin de mejorar sus propiedades electrónicas y mecánicas. En particular, la sustitución de una posición β del anillo tiofénico con grupos alquílicos permitió un aumento de la movilidad de hasta dos órdenes de magnitud^(60,61) y una mejora en la procesabilidad debido al aumento de su solubilidad (Figura 1.20). La Tabla 1.3 muestra la evolución del uso de materiales poliméricos como semiconductores en electrónica.

Tabla 1.3.- Movilidades de efecto campo relevantes registradas para polímeros conductores.

Año	μ_H ($\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$)	Material	$I_{\text{ON}}/I_{\text{OFF}}$	Referencia
1983	---	Poliacetileno (s)	---	58
1986	10^{-5}	Politiofeno (s)	10^3	14
1988	10^{-4}	Poliacetileno (s)	---	62
1988	10^{-4}	Poli(3-hexiltiofeno) (s)	---	60
1989	10^{-3}	Poli(3-alquiltiofeno) (s)	---	61
1996	0.045	Poli(3-hexiltiofeno) (s)	340	63
1998	0.1	Poli(3-hexiltiofeno) (s)	$>10^6$	64
2005	0.01	Poli(p-fenileno vinileno) (s)	---	65

Método de deposición: (s) Desde disolución.

A finales de la década de los 80 e inicio de los 90 se observó que los oligómeros π -conjugados presentaban mejoras en su uso como materiales semiconductores en OFETs frente a sus correspondientes polímeros.^(16,66) Por ello, se empezaron a estudiar familias de oligotiofenos con distinta longitud de cadena, observándose un aumento de movilidad electrónica a medida que se aumentaba la cadena hasta llegar al sextiofeno ($0.027 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$). Sorprendentemente, al pasar del hexámero al octámero se registraba una disminución de la movilidad, la cual se atribuyó al aumento de los defectos conjugacionales.⁽⁶⁶⁻⁶⁷⁾

Para optimizar el comportamiento semiconductor, el sextiofeno 6T fue sustituido con grupos hexilos, tanto en las posiciones terminales α (α,ω -DH6T) como en las posiciones β (β,β' -DH6T) (Figura 1.21). La movilidad de carga, determinada en transistores de efecto campo, aumentó en α,ω -DH6T, alcanzando valores de $5 \times 10^{-2} \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$. Por el contrario, β,β' -DH6T, presentaba valores de movilidad muy bajos.⁶⁸ Estos resultados se atribuyeron

a la aparición de fuertes interacciones π - π en estado sólido para el α,ω -DH6T, las cuales permitían un mayor empaquetamiento π - π de los oligómeros. Por el contrario, la sustitución β,β' provocaba el espaciamiento de los núcleos conjugados.

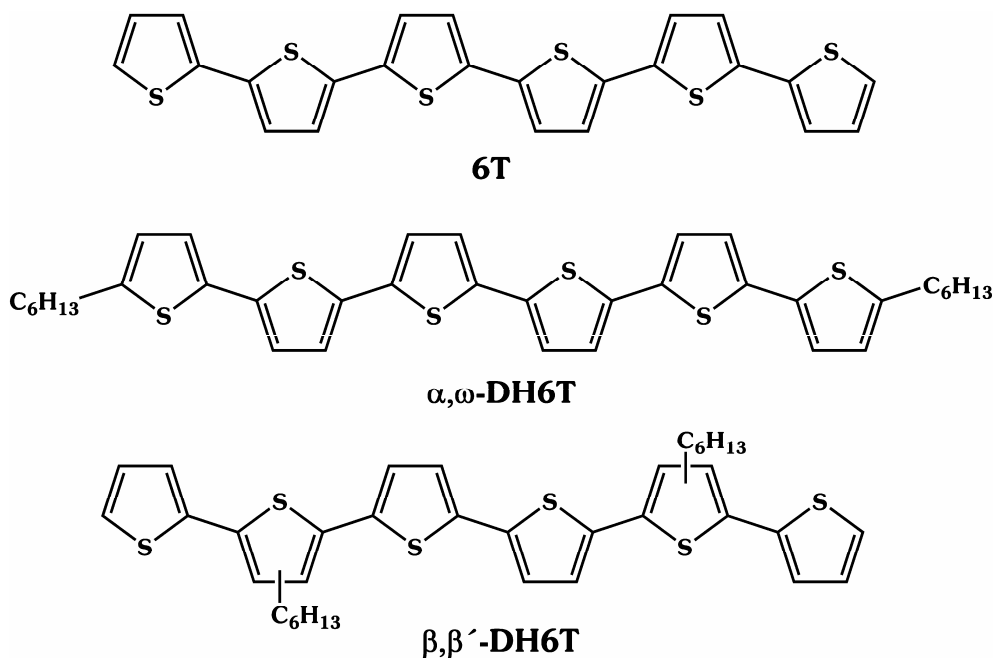


Figura 1.21.- Estructuras químicas de 6T, α,ω -DH6T y β,β' -DH6T.

El comportamiento de estos oligotiofenos como semiconductores en electrónica ha ido mejorando mediante la optimización de los diferentes pasos de fabricación del dispositivo, como son la temperatura de deposición, el espesor de la lámina semiconductora, la elección del dieléctrico, etc. En la Tabla 1.4 se muestra la relación de movilidades de efecto campo y relaciones I_{ON}/I_{OFF} más destacadas para oligómeros desde 1989 hasta la actualidad.

Tabla 1.4.- Movilidades de efecto campo relevantes registradas para oligómeros conjugados (Figuras 1.21 y 1.22).

Año	μ_H ($\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$)	Material	$I_{\text{ON}}/I_{\text{OFF}}$	Referencia
1989	10^{-3}	α -sexitiofeno (v)	---	16
1992	0.027	α -sexitiofeno (v)	---	66
1993	0.05	α, ω -dihexil sexitiofeno (v)	---	68
1993	10^{-2}	α, ω -dimetil sexitiofeno (v)	---	69a
1994	0.06	α, ω -dihexil sexitiofeno (v)	---	69b
1995	0.03	α -sexitiofeno (v)	$> 10^6$	70
1997	0.13	α, ω -dihexil sexitiofeno (v)	$> 10^4$	71
1997	0.05	Bis(ditienotiofeno) (v)	10^8	72
1998	0.23	α, ω -dihexil tetratiofeno (v)	---	73
1998	0.1	α, ω -dihexil pentatiofeno (s)	---	74
2003	0.054	1,4-bis[5-(4-n-hexilfenil)- 2tienil]benceno	4×10^4	75
2003	0.09	5,5'-bis(4-n-hexilfenil)- 2,2'bitiofeno	4×10^4	75
2003	1.1	α, ω -dietil sexitiofeno (v)	10^4	76
2004	0.12	1,4-bis[4-(4-octilfenil)estiril]- benceno	$> 10^6$	77
2004	0.011	α, ω -dibenzotiofeno bitiofeno	$> 10^2$	78
2004	0.02	5,5'-bis(5'-n-hexil-2,2'- bitiofen-5-il)-ditienotiofeno	$> 10^6$	79
2005	0.012	α, ω -difluorenil-oligotiofenos	10^4	80a
2006	0.16	α, ω -difluorenil-oligotiofenos	10^6	80b

Método de deposición: (v) Deposición a vapor, (s) Desde disolución.

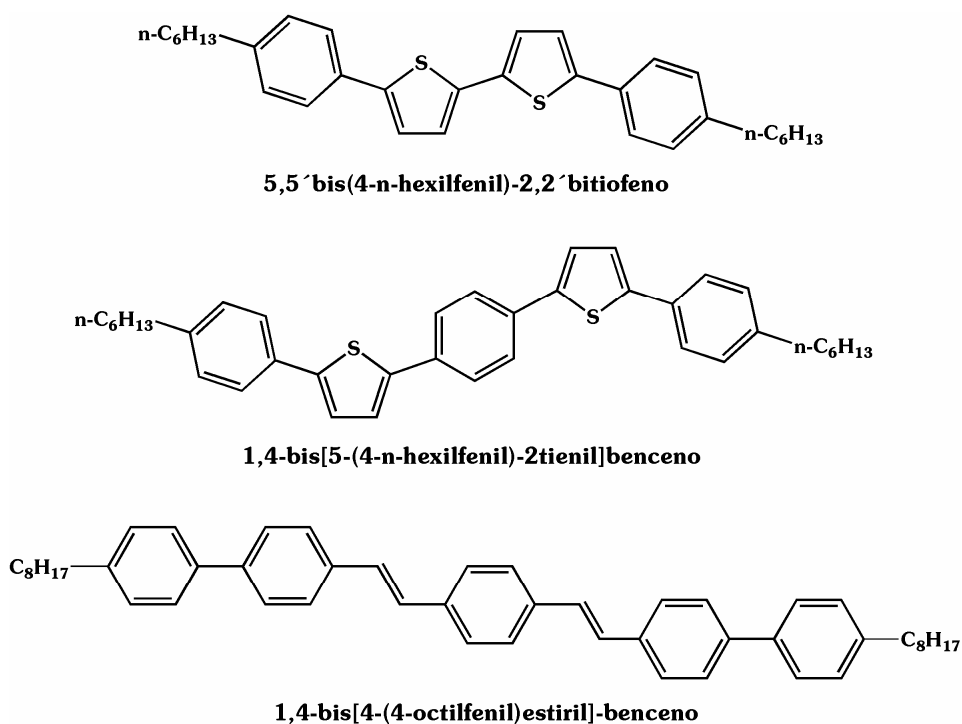


Figura 1.22.- Estructuras químicas de oligómeros de interés usados en OFETs.

No basados en oligotiofenos, los primeros estudios sobre el pentaceno, mejor semiconductor orgánico tipo p conocido hasta ahora, se publicaron en 1992.⁶⁶ En este trabajo se analizaron distintos poliacenos, tetraceno y pentaceno (Figura 1.23), registrándose valores de movilidad de huecos del orden de $2 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ para el pentaceno. Por el contrario, su correspondiente homólogo con 4 unidades bencénicas fusionadas no presentó movilidad de efecto de campo.

Entre estos dos oligoacenos, la diferente estructura microcristalina explica el origen de tan diferente comportamiento. De hecho, las láminas de pentaceno depositadas a alta temperatura y con velocidades de deposición moderadas presentaban un alto ordenamiento molecular, lográndose en el año 2002 valores de movilidad de hasta $3.0 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$.⁸¹ La Tabla 1.5 nos

muestra la evolución en el estudio de pentaceno como ejemplo de material semiconductor tipo p no tiofénico.

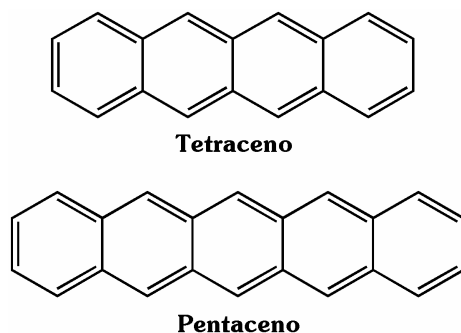


Figura 1.23.- Estructuras químicas de tetraceno y pentaceno.

Tabla 1.5.- Movilidades de efecto campo relevantes registradas para pentaceno.

Año	μ_H ($\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$)	Material	$I_{\text{ON}}/I_{\text{OFF}}$	Referencia
1992	2.0×10^{-3}	Pentaceno (v)	---	66
1995	0.038	Pentaceno (v)	140	82
1996	0.620	Pentaceno (v)	10^8	83
1997	1.5	Pentaceno (v)	10^8	84
2000	2.4	Pentaceno (v)	10^8	81a
2002	3.0	Pentaceno (v)	10^5	81b

Método de deposición: (v) Deposición a vapor.

En acenos condensados lineales como el pentaceno, el nivel de energía del HOMO aumenta de manera significativa al aumentar el número de unidades fusionadas, lo que facilita la formación de cationes radicales (huecos) en la interfase dieléctrico-semiconductor. A su vez, la mayor deslocalización π -electrónica en sistemas más largos favorece el solapamiento de los orbitales π en el estado sólido, y como consecuencia, la obtención de valores altos de movilidad.⁸⁵ Sin embargo, el pentaceno sufre las desventajas de inestabilidad

oxidativa e insolubilidad. La combinación de las propiedades de oligotiofenos y oligoacenos se encuentra en el desarrollo de tienoacenos fusionados. En particular, la síntesis del pentatienoaceno⁸⁶ surgió como una opción interesante porque combina la forma molecular del pentaceno junto con las propiedades electrónicas y químicas de los tiofenos (Figura 1.24). Así, en 2005, se obtuvo un valor de movilidad para el pentatienoaceno de $0.045 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

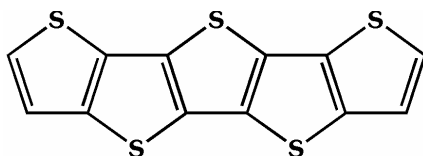


Figura 1.24.- Estructura química de pentatienoaceno.

Dentro de esta misma estrategia se han sintetizado otros derivados como son el BTBTBTB,⁸⁷ BXBXB,⁸⁸ BBSeseBB⁸⁹ y el NTNTN⁹⁰ (ver Figura 1.25), que presentaban buenas movilidades ($\sim 0.1\text{-}0.2 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ S}^{-1}$) pero no tan altas como el pentaceno.

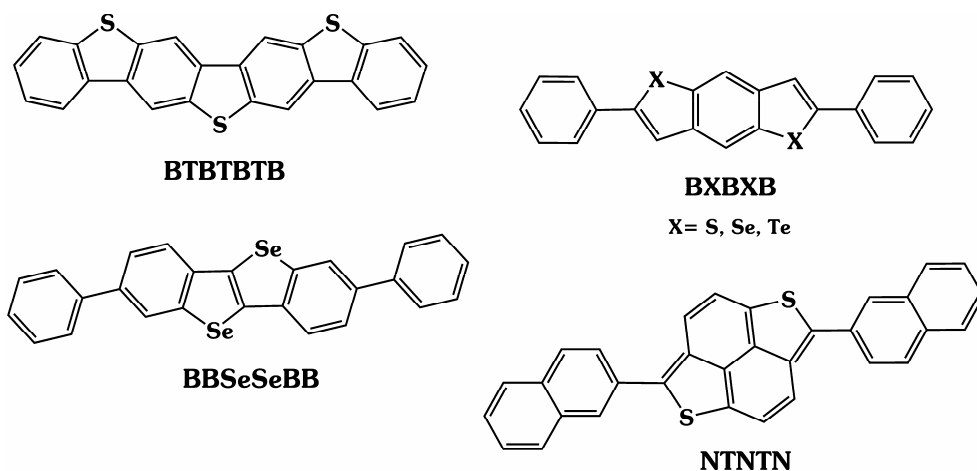


Figura 1.25- Estructura química de algunos semiconductores fusionados tipo p.

Sin embargo, las movilidades más altas se han registrado para monocristales (“single crystals”) debido al mayor ordenamiento molecular que presentan, lo que permite un solapamiento óptimo entre orbitales π - π . Muchos grupos de investigación se han centrado en los últimos años en la búsqueda de moléculas que sean a la vez buenos semiconductores y puedan formar monocristales de forma fácil (ver Figura 1.26). En la Tabla 1.6 se resumen algunos de los avances obtenidos en este campo de investigación.

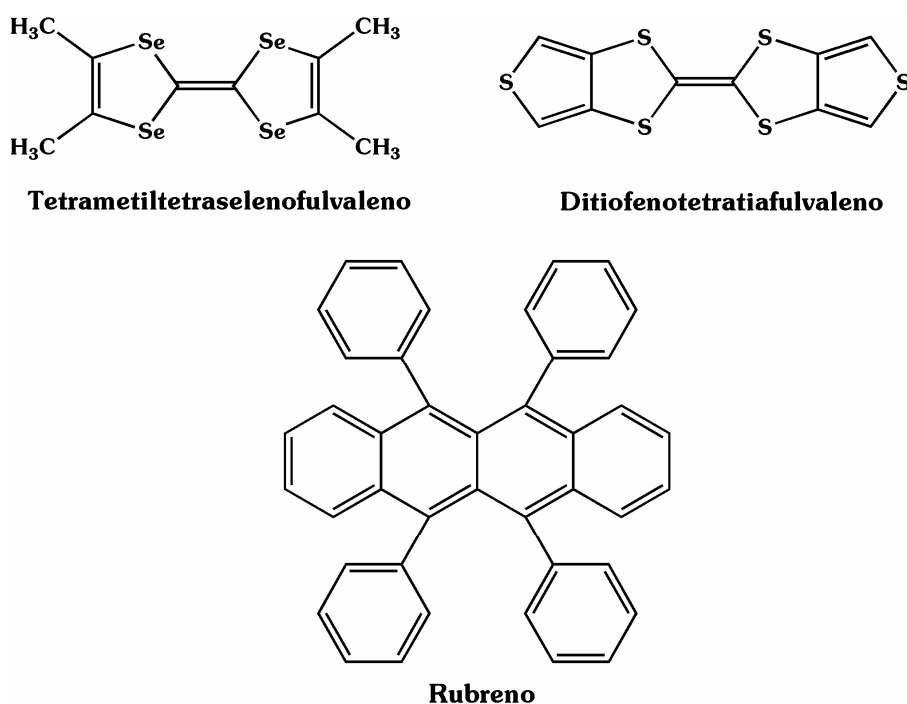


Figura 1.26.- Estructuras químicas de monocristales usados en OFETs.

Los monocristales de derivados del tetratíafulvaleno presentan un buen comportamiento en OFETs debido a la rigidez y facilidad de creación de huecos. El caso del ditiofenotetratíafulvaleno es singular ya que se han obtenido OFETs con movilidades altas depositados desde disolución.⁹³

Tabla 1.6.- Movilidades de efecto campo relevantes registradas para monocristales.

Año	μ_H ($\text{cm}^2 \text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$)	Material	$I_{\text{ON}}/I_{\text{OFF}}$	Referencia
2003	0.3	Pentaceno (v)	5×10^6	91
2003	0.2	Tetrametiltetraselenofulvaleno	---	92
2004	1.4	Ditiofenotetrafulvaleno (s)	---	93
2004	15	Rubreno	---	94
2005	0.1-1	Dibenzotetrafulvaleno (s)	---	95

Método de deposición: (v) Deposición a vapor, (s) Desde disolución.

1.3.2. Semiconductores tipo n y ambipolares

Como ha podido observarse en el apartado anterior, existe una gran cantidad de materiales orgánicos que presentan un comportamiento semiconductor tipo p. Sin embargo, son escasos los ejemplos de semiconductores orgánicos tipo n.

La existencia de materiales orgánicos con comportamiento semiconductor tipo n es necesaria para la fabricación de uniones p-n, diodos emisores de luz p-n y transistores bipolares. Para que un material transporte electrones, es necesario que presente un LUMO accesible para la inyección del electrón y un solapamiento π efectivo para que alcance movilidades de carga aceptables. Estos dos factores son los que se analizarán principalmente a la hora de elegir un material que pueda usarse en transistores ambipolares.

La primera aparición de comportamiento semiconductor tipo n en OFETs se dio en 1990, cuando se estudiaban transistores de efecto campo usando ftalocianinas de tierras raras (Pc_2Lu y Pc_2Tm) como lámina semiconductor (Figura 1.27). Estos materiales presentaban movilidades tipo p o n dependiendo de las condiciones de medida, alcanzando movilidades tipo n del orden de $10^{-3} \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$.⁹⁶

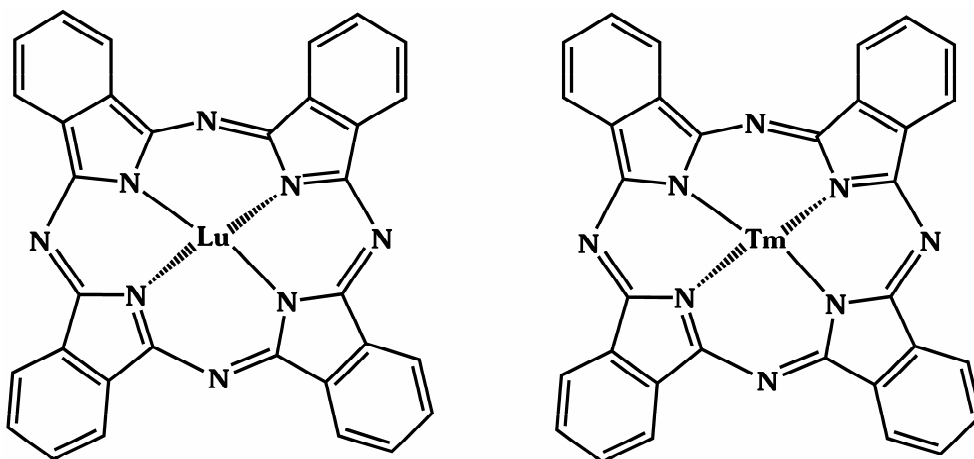


Figura 1.27.- Estructuras químicas de algunas ftalocianinas de tierras raras.

En 1993, se registraron de nuevo movilidades tipo n en transistores que utilizaban como láminas semiconductoras mezclas de fullerenos, C_{60} y C_{70} , alcanzando valores de movilidad de $\sim 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$.⁹⁷ A su vez, láminas de estos materiales generados a ultra alto vacío presentaban movilidades de $0.08 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$,⁹⁸ pero con baja estabilidad ambiental. Por ello, empiezan a buscarse sistemas que combinen un buen comportamiento semiconductor y estabilidad mejorada.

Por aquellos entonces, la molécula tetracianoquinodimetano (TCNQ) se había estudiado extensamente como aceptor en sistemas de transferencia de carga⁹⁹ (ver Figura 1.13), particularmente interesantes dado su comportamiento metálico a temperatura baja.²⁷ En 1994, se publica el uso de TCNQ dopado con TTF como material semiconductor activo en transistores, presentando la movilidad electrónica máxima de $3 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ y siendo relativamente estable a condiciones atmosféricas.¹⁰⁰ Posteriormente un OFET de un TCNQ extendido, TCNNQ (ver Figura 1.28), mostró movilidades electrónicas altas ($\sim 0.003 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$).¹⁰¹

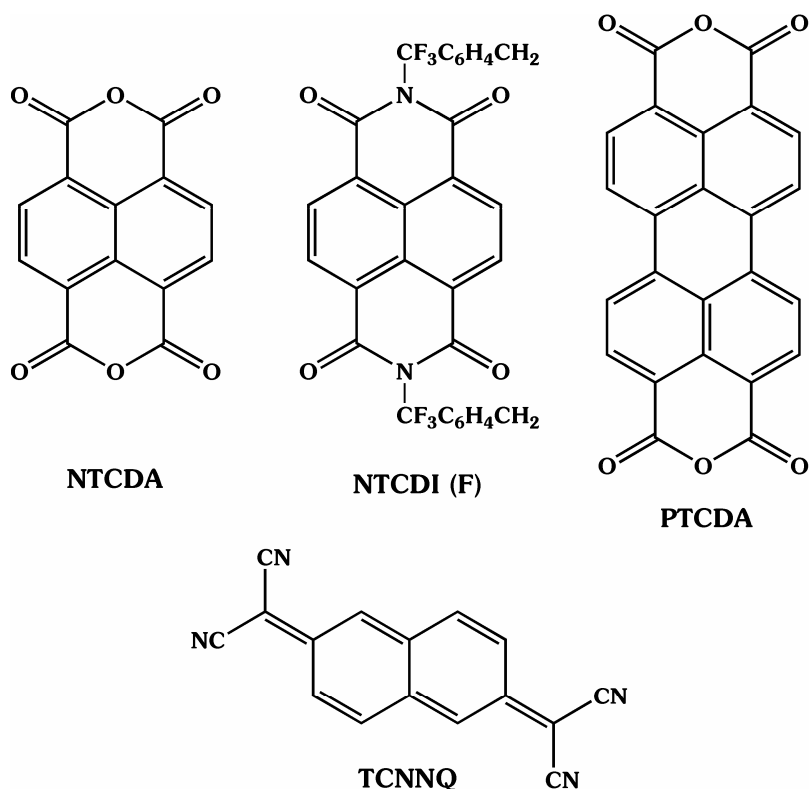


Figura 1.28.- Estructuras químicas de algunos semiconductores tipo n.

En 1996, se registraron movilidades tipo n en materiales basados en naftaleno. En particular, se estudió el NTCDA (ver Figura 1.28), que presenta una energía del LUMO comparable a las de los electrodos comunes. Estos sistemas presentaron movilidades electrónicas de hasta $3 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ en condiciones de alto vacío, disminuyendo estos valores en 1 o 2 ordenes de magnitud tras exposición a la atmósfera.¹⁰¹

El interés por este tipo de sistemas fusionados continuó, apareciendo publicaciones sobre sistemas tales como el PTCDA (ver Figura 1.28), con movilidades electrónicas del orden de 10^{-5} - $10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Este sistema presentaba anisotropía en la conductividad, es decir, se comportaba como conductor de electrones en las direcciones paralelas a los planos moleculares y como conductor de huecos en la dirección perpendicular.¹⁰²

En 1998, se sintetizaron metalofalocianinas sustituidas con grupos fuertemente aceptores de electrones (F, Cl, CN), con el fin de mejorar sus propiedades semiconductoras tipo n. Esta estrategia sintética fue exitosa, registrándose movilidades tipo n de las más altas hasta ese momento ($\sim 0.03 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$).¹⁰³

En 2000 aparece la introducción de sustituyentes parcialmente fluorinados en compuestos derivados del naftaleno, NTCDI (ver Figura 1.28), lográndose valores de movilidad de 0.06 y $0.1 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$, con relaciones $I_{\text{ON}}/I_{\text{OFF}}$ de $\sim 10^5$.¹⁰⁴

Otra estrategia para aumentar la movilidad electrónica fue el uso de un material semiconductor derivado de perileno, PTCDI-C8H,¹⁰⁵ alcanzándose valores de $0.6 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

A su vez, el uso del polímero poli(benzobismidazobenzofenantrolina), BBL (ver Figura 1.29), permitió la obtención de movilidades del orden de $0.1 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$.¹⁰⁶

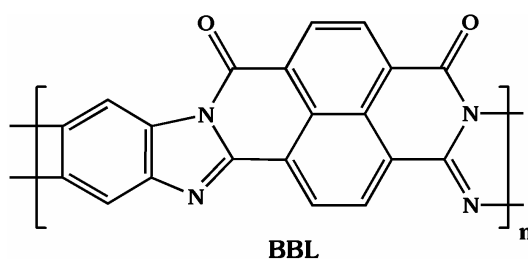


Figura 1.29.- Estructura química del polímero BBL.

La búsqueda de materiales que pudieran formar uniones p-n con pentaceno (mejor semiconductor tipo p) llevó a la síntesis del pentaceno perfluorinado, el cual presentaba una movilidad electrónica máxima de $0.11 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Usando pentaceno y perfluoropentaceno se fabricaron OFETs bipolares, con movilidades tipo p y n de 0.52 y $0.022 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$, respectivamente.¹⁰⁷ Ambas moléculas presentan formas y tamaños casi

idénticos, lo que permite un crecimiento continuo del cristal en la interfase similar al obtenido con una sólo molécula (ver Figura 1.30).

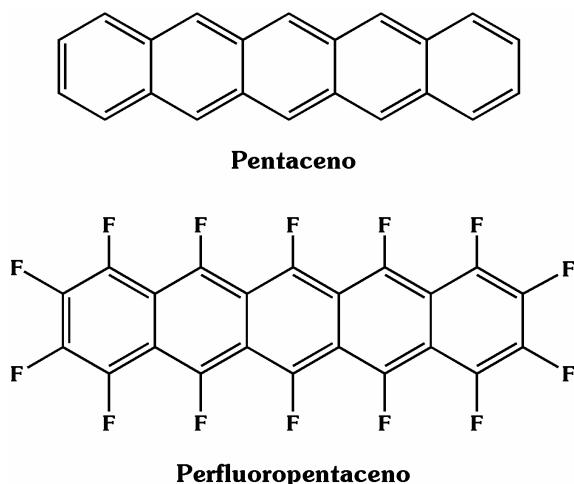


Figura 1.30.- Estructuras químicas de pentaceno y perfluoropentaceno.

A su vez, otros transistores ambipolares se han conseguido mediante el uso conjunto de láminas delgadas de pentaceno y derivados del perileno,¹⁰⁸ obteniéndose valores de μ_H de 9.2×10^{-3} y de μ_e de $4 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

Sin embargo, no sólo hay que jugar con la síntesis de nuevos sistemas, si no que también debemos analizar los métodos de fabricación de los dispositivos, ya que mediante un adecuado control de las técnicas o una acertada elección del material dieléctrico o de los electrodos podemos optimizar las condiciones de trabajo de un determinado semiconductor orgánico. Un ejemplo de ello lo presenta el pentaceno depositado sobre polivinilalcohol PVA¹⁰⁹. En este dispositivo, el PVA afecta al crecimiento del semiconductor favoreciendo cristales más pequeños, los cuales presentan un comportamiento ambipolar. Los valores de movilidad registrados para este sistema son $\mu_H=0.4 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ y $\mu_e=0.05 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Este estudio presentó un ejemplo claro de que la morfología de la interfase semiconductor/dieléctrico es un parámetro clave a controlar para obtener transporte ambipolar.

El primer semiconductor tipo n derivado de tiofeno se sintetizó, por el grupo de Tobin J. Marks, en el año 2000. Se trataba de un sextiofeno sustituido en las posiciones α -terminales con grupos perfluorohexilos.¹¹⁰ La movilidad electrónica que presentaba esta molécula era $0.02 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$, con relación $I_{\text{ON}}/I_{\text{OFF}}$ de 10^5 . Con el fin de analizar estos sistemas, se realizaron posteriores estudios que analizaban el comportamiento de una familia de oligotiofenos con longitud de cadena que variaba de 2 a 6 unidades tiofénicas y sustituidos con perfluorohexilos en α ¹¹¹ o en β .^{111b}

Tabla 1.7.- Movilidades electrónicas relevantes registradas para oligotiofenos aromáticos (ver estructuras químicas en Figura 1.31).

Año	$\mu_e(\text{cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1})$	Material	$I_{\text{ON}}/I_{\text{OFF}}$	Referencia
2000	0.020	DFH-6T (v)	10^5	110, 111
2003	0.026	DFH-5T (v)	6×10^4	111
2003	0.080	DFP-4T (v)	10^5	112
2004	0.24	DFH-4T (v)	10^8	111
2004	0.074	DFO-PTTP (v)	6×10^6	115
2005	0.450	DFPCO-4T (v)	10^8	113a
2005	0.600	DFHCO-4T (v)	$>10^7$	113b
2006	0.020	TCV-3T-TCV (v)	10^6	114

Método de deposición: (v) Deposición a vapor.

Dado su éxito, durante los últimos años se han presentado distintas modificaciones sobre oligotiofenos aromáticos. Entre las modificaciones realizadas cabe destacar la inserción de grupos fluorobencenos¹¹², carbonilos¹¹³ o de grupos fuertemente aceptores como el tricivanileno¹¹⁴. La Tabla 1.7 nos muestra la evolución de oligotiofenos aromáticos como semiconductores tipo n.

En el caso particular de la sustitución con tricivanilenos, el aumento de la longitud de la cadena oligotiofénica, permitió la obtención de un sistema

ambipolar, TCV-6T-TCV (ver Figura 1.31), pero con movilidades bajas, $\mu_H = 7,9 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ y $\mu_e = 2.1 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

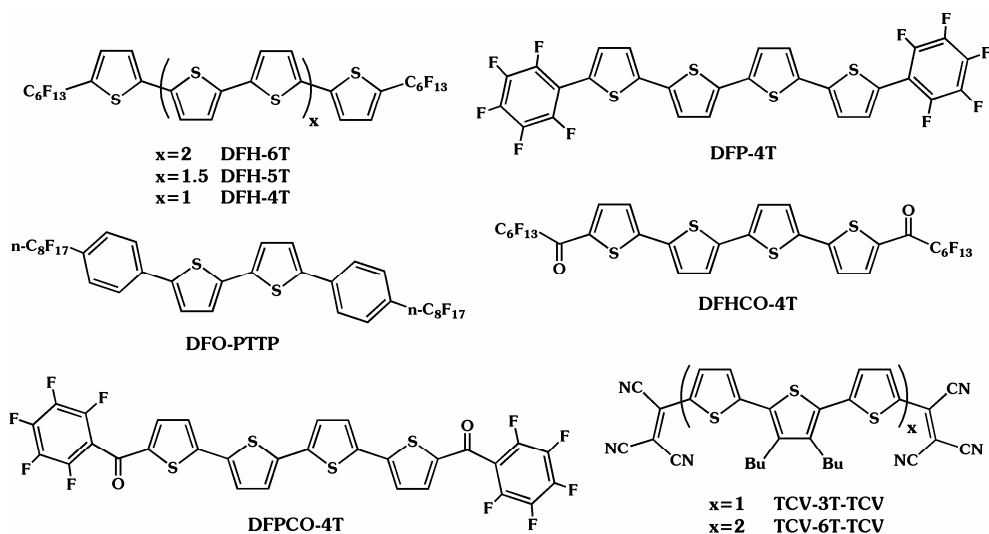


Figura 1.31.- Estructuras químicas de los principales oligotiofenos aromáticos usados como semiconductores tipo n.

La otra gran estrategia para la obtención de semiconductores tipo n basados en oligotiofenos se basa en la quinoidización de su estructura. La primera aparición de oligotiofenos quinoides en OFETs se dio en el año 2002 en el grupo de L. L. Miller, con la síntesis de un tertiofeno quinoides análogo al TCNQ, 3Q (ver Figura 1.32). La máxima movilidad tipo n registrada fue de $0.2 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Sorprendentemente se encontró que en determinadas condiciones, la lámina semiconductora presentaba de forma simultánea tanto movilidad electrónica como de huecos, pero con valores inferiores a $10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ para ambos casos.^(49,116) Este fue el primer ejemplo de comportamiento ambipolar de carga, lo que disparó el interés de la estrategia quinoides en oligotiofenos. Hay que resaltar que estas estructuras permiten el comportamiento p-n en una única molécula, lo cual es tremendamente relevante desde el punto de vista aplicativo.

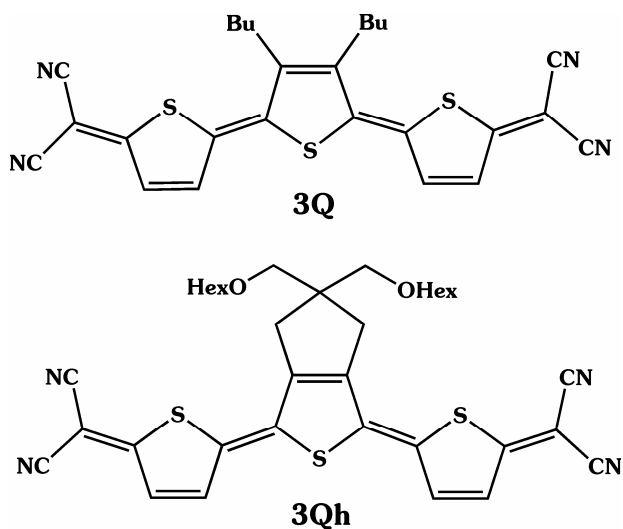


Figura 1.32.- Estructuras químicas de oligotiofenos quinoides usados en OFETs.

Otra ventaja adicional que presentan estos semiconductores de base quinoide es la posibilidad de utilizar técnicas de deposición baratas (a partir de disolución), ya que debido a sus estructuras rígidas, podemos incrementar su procesabilidad mediante funcionalizaciones en β sin alterar de forma drástica el empaquetamiento cristalino. De esta forma, se han sintetizado nuevos sistemas quinoides,^(24e,117) mostrando alguno de ellos, 3Qh (Figura 1.32), buenas movilidades electrónicas ($0.16 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$) incluso depositados desde disolución.^{24d}

En la Figura 1.33 se muestran los oligotiofenos quinooides más relevantes sintetizados en los últimos veinte años. Como hemos mencionado en las secciones anteriores, los primeros fueron sintetizados como análogos del TCNQ, mientras que los últimos fueron dirigidos a su utilización en OFETs. Entre ellos, una gran variedad de estructuras han sido diseñadas con diferentes finalidades.

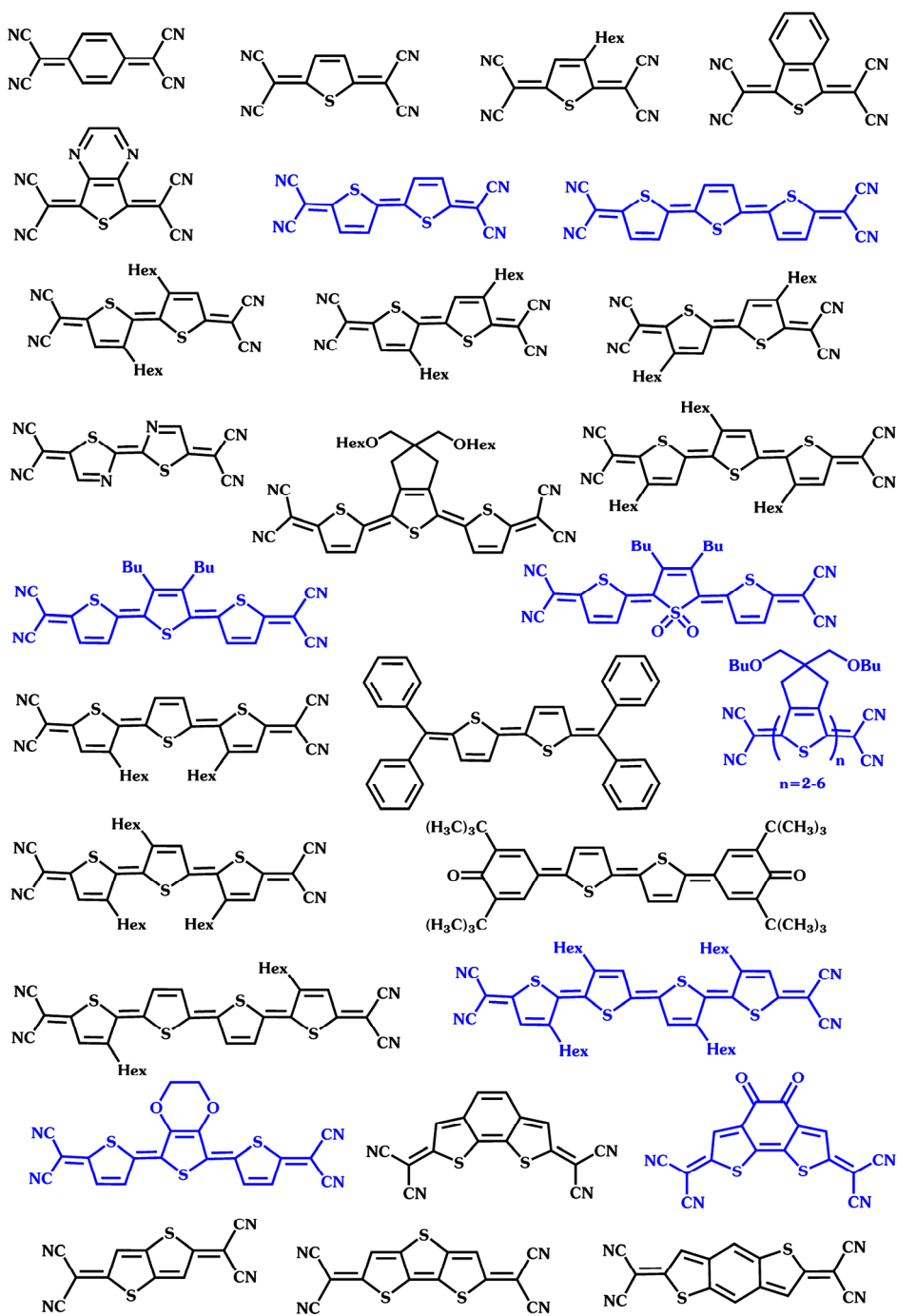


Figura 1.33.- Estructuras químicas de sistemas quinoides.^(23a,23b ,24, 25,118) En azul se muestran las moléculas estudiadas en esta Tesis.

1.4. MATERIALES A ESTUDIO

Los oligotiofenos quinoides pueden combinar las características más importantes para la implementación como un único sustrato en dispositivos OFETs de base oligotiofénica. Dado su reciente desarrollo, no existe un estudio sistemático de sus propiedades electrónicas y estructurales. Por ejemplo, es en el año 2005 cuando se descubren y justifican la presencia de especies magnéticas en estado neutro para dichas moléculas.^{24e}

Los oligotiofenos quinoides estudiados en esta Tesis se dividen en cuatro familias, tal y como se muestra en la Figura 1.34. De entre todos los sistemas mostrados anteriormente, los compuestos a estudio suponen aproximadamente el 50% de los encontrados en la literatura.

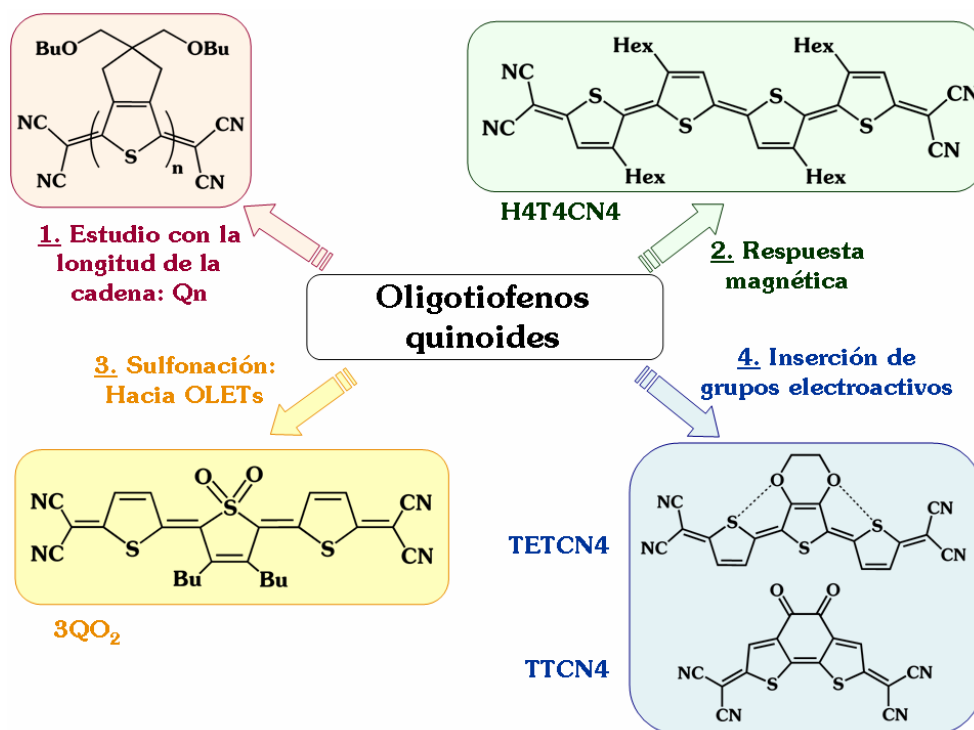


Figura 1.34.- Esquema de las moléculas quinoides estudiadas en esta Tesis.

1. En primer lugar, se estudia una serie de cinco oligotiofenos quinoides donde se conserva tanto la tetracianosustitución terminal como la sustitución en β y se varía la longitud de cadena desde dos a seis unidades de tiofeno.^{24e} Estos compuestos nos han sido proporcionados por el Prof. Kazuo Takimiya y el Prof. Tetsuo Otsubo de la Universidad de Hiroshima en Japón. Sus estructuras químicas se muestran en la Figura 1.35.

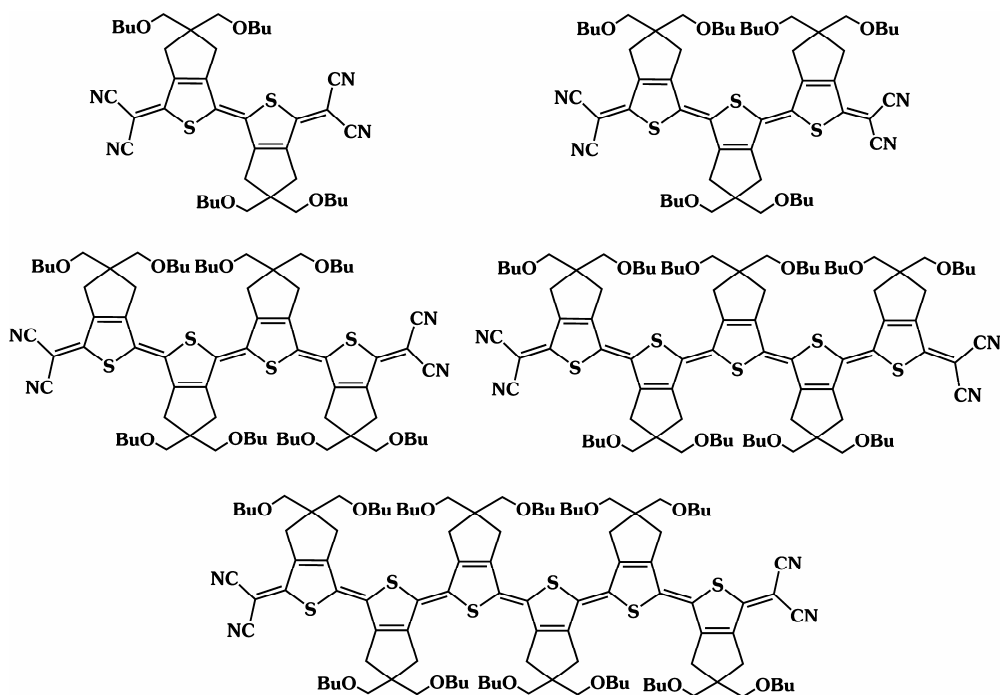


Figura 1.35.- Estructuras químicas de la familia de oligotiofenos Q_n (n=2-6).

2. Se analiza de forma detallada el tetratiofeno quinoides, H4T4CN4, con señal magnética y se compara con sus homólogos T2CN4 y T3CN4 (Figura 1.36). Estos compuestos fueron sintetizados por el Prof. Hiroyuki Higuchi de la Universidad de Toyama (H4T4CN4) y

por el Prof. Shu Hotta del Instituto de Investigación Matsushita de Tokio (T2CN4 y T3CN4).

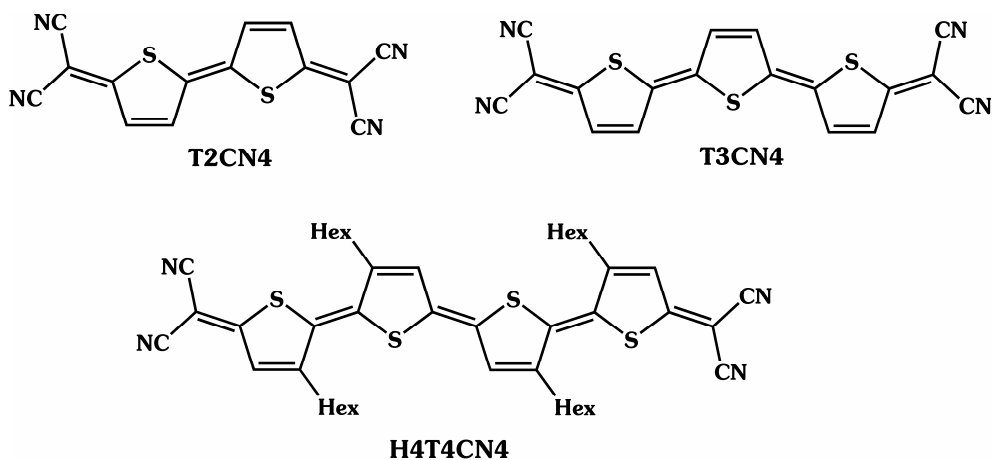


Figura 1.36.- Estructuras químicas y nomenclatura de la serie TnCN4.

3. Se modifica lateralmente un tertiofeno quinoide, 3Q,^(116,118i) mediante la oxidación del azufre central a sulfona, 3QO2 (Figura 1.37). Se hace una comparación de ambos sistemas profundizando en su comportamiento electroluminiscente.

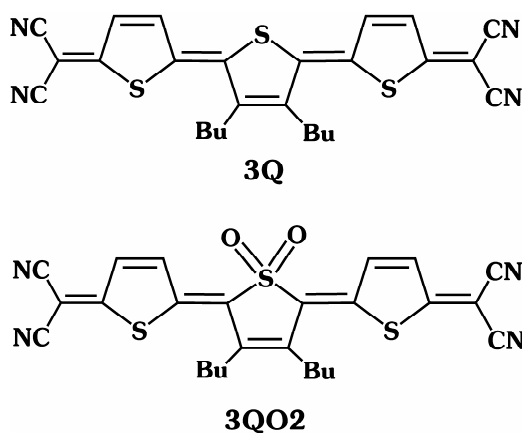


Figura 1.37.- Estructura química del compuesto quinoide sulfonado, 3QO2 y de su homólogo sin sulfonar, 3Q.

Estos oligómeros nos los proporcionaron los Profesores Ted M. Pappenfus, Kent R. Mann y Paul C. Ewbank de la Universidad de Minnesota.

4. Se analiza la sustitución lateral con grupos electroactivos (dadadores y aceptores de electrones) y se comparan con sus homólogos sin sustituir. Las estructuras químicas de los compuestos estudiados en este apartado se muestran en la Figura 1.38. El oligómero TETCN4 nos fue suministrado por la Dra. Anna Berlin del Instituto CNR de Ciencia y Tecnología de Milán. TCTCN4 fue sintetizado por Profesor Masatoshi Kozaki de la Universidad de Osaka.

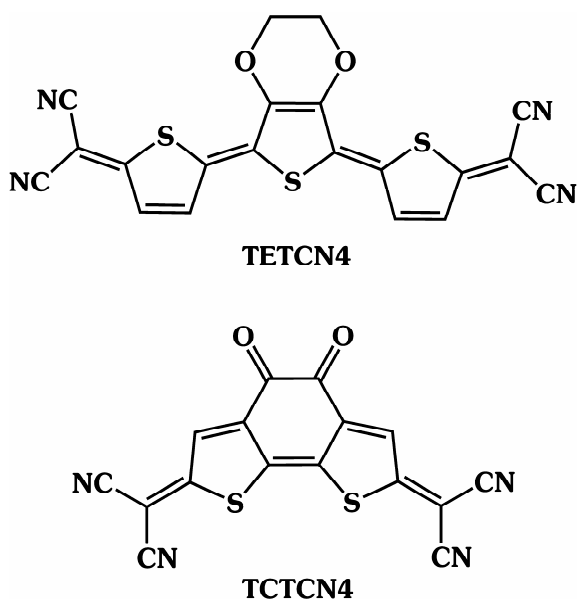


Figura 1.38.- Estructura química y nomenclatura de los oligotiofenos quinoides modificados lateralmente con grupos electroactivos.

El interés por la búsqueda de sistemas con propiedades electroluminiscentes mejoradas (familia 3) y mayor estabilidad ambiental nos llevó al estudio de un oligómero con mayor gap HOMO-LUMO. Con el fin de

mantener el mismo perfil de sustitución nos planteamos combinar grupos dicianovinilenos pero manteniendo la aromaticidad del sistema mediante la sustitución de estos grupos en las posiciones β de los anillos tiofénicos (Figura 1.39). Este oligómero con conjugación cruzada, 4K,¹¹⁹ nos ha sido proporcionado por el Dr. Masatoshi Kozaki de la Universidad de Osaka, Japón.

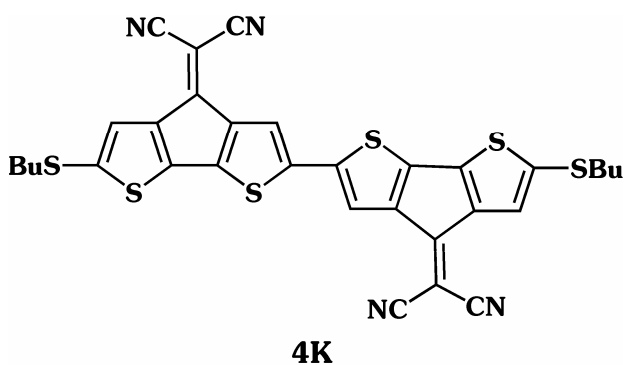


Figura 1.39.- Estructura química del oligotiofeno con conjugación cruzada 4K.

En este último apartado, además de la caracterización electrónica y molecular, se analizará el comportamiento de los dispositivos OFETs mediante la obtención de los valores de movilidad, μ , voltaje umbral, V_T y relación I_{ON}/I_{OFF} .

1.5. BIBLIOGRAFÍA

1. J. M. Albella, J. M. Martínez-Duart, F. Agulló-Rueda, Fundamentos de microelectrónica, nanoelectrónica y fotónica, Ed. Pearson (2005).
2. (a) www.nobel.se/physics/laureates/1956/index.html
(b) www.bellsystemmemorial.com/belllabs_transistor.html
3. M. D. Carbajal Tinoco, *Avance y Perspectiva* **20** enero-febrero (2001) 43.
4. H. Shirakawa, S. Ikeda, *Synth. Met.* **1** (1980) 175.
5. (a) Para más información puede visitarse la página web de la Academia Sueca:

www.nobelprize.org/chemistry/laureates/2000/index.html

(b) H. Shirakawa, *Synth. Met.* **125** (2002) 3; (c) A. G. MacDiarmid, *Synth. Met.* **125** (2002) 11; (d) A. J. Heeger, *Synth. Met.* **125** (2002) 23.
6. (a) H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, C. K. Chiang, A. J. Heeger, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 578 (1977); (b) R. B. Kaner, A. G. MacDiarmid, *Sci. American* **106** (1988) 60.
7. M. D. Carbajal Tinoco, *Avance y Perspectiva* **20** (2001) 43.
8. (a) M. A. Reed, J. M. Tour, *Scientific American*, June (2000) 86; (b) R. L. Carrol, C. B. Gorman, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **41** (2002) 4378.
9. F. Garnier, G. Horowitz, D. Fichou, A. Yassar, *Synth. Met.* **81** (1996) 163.
10. S. Baumgrten, K. Müllen, *Top. Curr. Chem.*, **169** (1994) 1.

-
11. (a) J. L. Brédas, R. Silvey, D. S. Boudrax, R. R. Chance, *J. Am. Chem. Soc.* (1983) 6555; (b) D. Jones, M. Guerra, L. Favaretto, A. Modelli, M. Fabricio, G. J. Diestefano, *J. Phys. Chem.* **94** (1990) 5761.
12. T. P. Radhakrishnan, *Resonance* (1998) 16.
13. (a) J. Park, A. N. Pasupathy, J. I. Goldsmith, C. Chang, Y. Yaish, J. R. Petta, M. Rinkoski, J. P. Sethna, H. D. Abruña, P. L. McEuen, D. C. Ralph, *Nature* **417** (2002) 722; (b) W. Liang, M. P. Shores, M. Bockrath, J. R. Long, H. Park, *Nature* **417** (2002) 725; (c) S. Kubatkin, A. Danilov, M. Hjort, J. Cornil, J-L. Brédas, N. Stuhr-Hansen, P. Hedegard, T. Bjornholm, *Nature* **425** (2003) 698.
14. A. Tsumura, H. Koezuka, T. Ando, *Appl. Phys. Lett.* **49** (1986) 1210.
15. (a) A. Assadi, C. Svensson, M. Willander, O. Inganäs, *Appl. Phys. Lett.* **53** (1988) 195; (b) J. Paloheimo, P. Kuivalainen, H. Stubb, E. Vuorimaa, P. Yli-Lahti, *Appl. Phys. Lett.* **56** (1990) 1157.
16. G. Horowitz, D. Fichou, X. Peng, Z. Xu, F. Garnier, *Solid State Commun.* **72** (1989) 381.
17. (a) F. Garnier, G. Horowitz, X. Z. Peng, D. Fichou, *Adv. Mater.* **2** (1990) 592; (b) G. Horowitz, X. Z. Peng, D. Fichou, F. Garnier, *J. Appl. Phys.* **67** (1990) 528.
18. (a) P. Bäuerle, *Adv. Mater.* **4** (1992) 102; (b) P. Bäuerle, *Adv. Mater.* **5** (1993) 879.
19. D. Fichou, *J. Mater. Chem.* **10** (2000) 571.
20. M. C. Ruiz Delgado, V. Hernández, J. Casado, J. T. López Navarrete, J. M. Raimundo, P. Blanchard, J. Roncali, *J. Mol. Struct. Theochem.* **709** (2004) 187.

21. (a) M. C. Ruiz Delgado, V. Hernández, J. Casado, J. T. López Navarrete, J. M. Raimundo, P. Blanchard, J. Roncali, *Chem. Eur. J.* **9** (2003) 3670; (b) M. C. Ruiz Delgado, V. Hernández, J. Casado, J. T. López Navarrete, J. M. Raimundo, P. Blanchard, *J. Mol. Struct.* **651** (2003) 151; (c) J. Casado, V. Hernández, O. K. Kim, J. M. Lehn, J. T. López Navarrete, S. Delgado Ledesma, R. Ponce Ortiz, M. C. Ruiz Delgado, Y. Vida, E. Pérez-Inestrosa, *Chem. Eur. J.* **10** (2004) 3805; (d) R. Ponce Ortiz, M. C. Ruiz Delgado, J. Casado, V. Hernández, O. K. Kim, H. Y. Woo, J. T. López Navarrete, *J. Am. Chem. Soc.* **126** (2004) 13363.
22. (a) J. Kürti, P. R. Surján, M. Kertesz, *J. Am. Chem. Soc.* **113** (1991) 9865; (b) C. Kitamura, S. Tanaka, Y. Yamashita, *Chem. Mater.* **8** (1996) 570; (c) M. Karikomi, C. Kitamura, S. Tanaka, Y. Yamashita, *J. Am. Chem. Soc.* **117** (1995) 6791; (d) M. C. Ruiz Delgado, V. Hernández, J. T. López Navarrete, S. Tanaka, Y. Yamashita, *J. Phys. Chem. B* **108** (2004) 2516; (e) J. Casado, R. Ponce Ortiz, M. C. Ruiz Delgado, V. Hernández, J. T. López Navarrete, J. M. Raimundo, P. Blanchard, M. Allain, J. Roncali, *J. Phys. Chem. B* **109** (2005) 16616.
23. (a) H. Higuchi, T. Nakayama, H. Koyama, J. Ojima, T. Wada, H. Sasabe, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **68** (1995) 2363; (b) H. Higuchi, S. Yoshida, Y. Uraki, J. Ojima, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **71** (1998) 2229; (c) J. Casado, L. L. Miller, K. R. Mann, T. M. Pappenfus, H. Higuchi, E. Ortí, B. Milián, R. Pou-Amérigo, V. Hernández, J. T. López Navarrete, *J. Am. Chem. Soc.* **124** (2002) 12380; (d) J. Casado, T. M. Pappenfus, K. R. Mann, E. Ortí, P. M. Viruela, B. Milián, V. Hernández, J. T. López Navarrete, *ChemPhysChem* **5** (2004) 529.
24. (a) M. Lanata, C. Bertarelli, M. C. Gallazi, A. Bianco, M. Del Zoppo, G. Zerbi, *Synth. Met.* **138** (2003) 357; (b) F. D'Amore, M. Lanata, M. C. Gallazi, G. Zerbi, *Chem. Phys. Lett.* **377** (2003) 243; (c) B. Milián Medina, Tesis Doctoral, Universitat de València, Valencia, España, (2004); (d) S.

- Handa, E. Miyazaki, K. Takimiya, Y. Kunugi, *J. Am. Chem. Soc.* **129** (2007) 11684; (e) T. Takahashi, K. Matsuoka, K. Takimiya, T. Otsubo, Y. Aso, *J. Am. Chem. Soc.* **127** (2005) 8928.
25. D. S. Acker, R. J. Harder, W. R. Hertler, W. Mahler, L. R. Melby, R. E. Benson, W. E. Mochel, *J. Am. Chem. Soc.* **82** (1960) 6408.
26. F. G. Wuld, G. M. Smith, E. J. Hufnagel, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1970) 1453.
27. J. Ferraris, D. O. Cowan, V. V. Walatka, J. H. Perlstein, *J. Am. Chem. Soc.* **95** (1973) 948.
28. (a) V. Hernández, S. Hotta, J. T. López Navarrete, *J. Chem. Phys.* **109** (1998) 2543; (b) V. Hernández, J. Casado, S. Hotta, J. T. López Navarrete, *Synth. Met.* **101** (1999) 549; (c) V. Hernández, S. Calvo Losada, J. Casado, H. Higuchi, J. T. López Navarrete, *J. Phys. Chem. A* **104** (2000) 661.
29. C. D. Dimitrakopoulos, P. R. L. Malenfant, *Adv. Mater.* **14** (2002) 99.
30. Z. Bao, J. A. Rogers, H.E. Katz, *J. Mater. Chem.* **9** (1999) 1895.
31. J. A. Rogers, Z. Bao, H.E. Katz, A. Dodabalapur, *Thin-Film Transistors* (2003) 377.
32. C. W. Tang, S. A. Van Slyke, *Appl. Phys. Lett.* **51** (1987) 913.
33. J. H. Burroughes, D. D. Bradley, A. R. Brown, R. N. Marks, K. Mackay, R. H. Friend, P. L. Burn, A. B. Holmes, *Nature* **347** (1990) 539.
34. F. Ebisawa, T. Kurokawa, S. Nara, *J. Appl. Phys.* **54** (1983) 3255.
35. K. Kudo, M. Yamashina, T. Moriizumi, *Jpn. J. Appl. Phys.* **23** (1984) 130.

36. A. Tsumura, H. Koezuka, T. Ando, *Appl. Phys. Lett.* **49** (1986) 1210.
37. (a) C. D. Dimitrakopoulos, B. K. Furman, T. Graham, S. Hedge, S. Purushorthaman, *Synth. Met.* **92** (1998) 47; (b) A. Hellemans, *Science* **283** (1999) 771.
38. R. H. Friend, J. Burroughes, T. Shimoda, *Phys. World* **12** (1999) 35.
39. C. R. Newman, C. Daniel Frisbie, D. A. da Silva Filho, J.-L. Brédas, P. C. Ewbank, K. R. Mann, *Chem. Mater.* **16** (2004) 4436.
40. D. J. Gundlach, J. A. Nichols, L. Zhou, T. N. Jackson, *Appl. Phys. Lett.* **80** (2002) 2925.
41. I. Kymissis, C. D. Dimitrakopoulos, S. Purushothaman, *IEEE Trans. Electron Devices* **48** (2001) 1060.
42. Denis Fichou (Ed.) Handbook of Oligo- and Polythiophenes, Ed. Wiley-VCH (1995).
43. A. Ulman, An Introduction to Ultrathin Organic Films from Langmuir-Blodgett to Self-Assembly, Academic Press, Inc.; San Diego (1991).
44. (a) A. Kumar, G. M. Whitesides, *Appl. Phys. Lett.* **63** (1993) 2002; (b) Y. Xia, E. Kim, X. M. Zhao, J. A. Rogers, M. Prentiss, G. M. Whitesides, *Science* **273** (1996) 347; (c) X. M. Zhao, Y. Xia, G. M. Whitesides, *Adv. Mater.* **8** (1996) 837; (d) E. Kim, Y. Xia, G. M. Whitesides, *Nature* **376** (1995) 581; (e) E. Kim, Y. Xia, X. M. Zhao, G. M. Whitesides, *Adv. Mater.* **9** (1997) 651.
45. H. Sirringhaus, T. Kawase, R. H. Friend, T. Shimoda, M. Inbasekaran, W. Wu, E. P. Woo, *Science* **290** (2000) 2123.

46. A. Azfali, C. D. Dimitrakopoulos, T. L. Breen, *J. Am. Chem. Soc.* **124** (2002) 8812.
47. A. R. Brown, C. P. Jarrett, D. M. De Leeuw, M. Matters, *Synth. Met.* **88** (1997) 37.
48. R. J. Chesterfield, J. McKeen, C. R. Newman, C. D. Frisbie, *J. Appl. Phys.* **95** (2004) 6396.
49. R. J. Chesterfield, C. R. Newman, T. M. Pappenfus, P. C. Ewbank, M. H. Haukaas, K. R. Mann, L. L. Miller, C. D. Frisbie, *Adv. Mater.* **15** (2003) 1278.
50. H. Klauk, G. Schmid, W. Radlik, W. Weber, L. Zhou, C. D. Sheraw, J. A. Nichols, T. N. Jackson, *Solid-State Electron.* **47** (2002) 297.
51. L. Burgi, T. J. Richards, R. H. Friend, H. Sirringhaus, *J. Appl. Phys.* **94** (2003) 6129.
52. R. A. Street, A. Salleo, *Appl. Phys. Lett.* **81** (2002) 2887.
53. G. Horowitz, *Adv. Mater.* **10** (1998) 3.
54. S. F. Nelson, Y.-Y. Lin, D. J. Gundlach, T. N. Jackson, *Appl. Phys. Lett.* **72** (1998) 1854.
55. C. Dimitrakopoulos, S. Purushothaman, J. Kymissis, A. Callegari, J. M. Shaw, *Science* **283** (1999) 822.
56. G. H. Heilmeyer, L. A. Zanoni, *J. Phys. Chem. Solids* **25** (1964) 603.
57. C. K. Chiang, C. R. Fincher, Y. W. Park, A. J. Heeger, H. Shirakawa, E. J. Louis, S. C. Gau, A. G. MacDiarmid, *Phys. Rev. Lett.* **39** (1977) 1098.
58. F. Ebisawa, T. Kurokawa, S. Nara, *J. Appl. Phys.* **54** (1983) 3255.

59. K. Kudo, M. Yamashina, T. Moriizumi, *Jpn. J. Appl. Phys.* **23** (1984) 130.
60. A. Assadi, C. Svensson, M. Willander, O. Inganäs, *Appl. Phys. Lett.* **53** (1988) 195.
61. J. Paloheimo, E. Punkka, H. Stubb, P. Kuivalainen, Lower Dimensional Systems and Molecular Devices, Proceedings of NATO ASI, Spetses, Greece (Ed: R. M. Mertzger), Plenum, New York (1989).
62. J. H. Burroughes, C. A. Jones, R. H. Friend, *Nature* **335** (1988) 137.
63. Z. Bao, A. Dodabalapur, A. J. Lovinger, *Appl. Phys. Lett.* **69** (1996) 4108.
64. H. Sirringhaus, N. Tessler, R. H. Friend, *Science* **280** (1998) 1741.
65. A. J. J. M. Van Breemen, P. T. Herwig, C. H. T. Chlon, J. Sweelssen, H. F. M. Schoo, E. Mena Benito, D. M. De Leeuw, C. Tanase, J. Wildeman, P. W. M. Blom, *Adv. Funct. Mater.* **15** (2005) 872.
66. G. Horowitz, X.-Z. Peng, D. Fichou, F. Garnier, *Synth. Met.* **51** (1992) 419.
67. F. Garnier, G. Horowitz, X. Peng, D. Fichou, *Adv. Mater.* **2** (1990) 592.
68. F. Garnier, A. Yassar, R. Hajlaoui, G. Horowitz, F. Deloffre, B. Servet, S. Ries, P. Alnot, *J. Am. Chem. Soc.* **115** (1993) 8716.
69. (a) K. Waragai, H. Akimichi, S. Hotta, H. Kano, H. Sakaki, *Synth. Met.* **57** (1993) 4053; (b) F. Garnier, R. Hajlaoui, A. Yassar, P. Scrivastava, *Science* **265** (1994) 1684.
70. A. Dodabalapur, L. Torsi, H. E. Katz, *Science* **268** (1995) 270.
71. C. D. Dimitrakopoulos, B. K. Furman, T. Graham, S. Hedge, S. Purushothaman, *Synth. Met.* **92** (1998) 47.

72. H. Sirringhaus, R. H. Friend, X. C. Li, S. C. Moratti, A. B. Holmes, N. Feeder, *Appl. Phys. Lett.* **71** (1997) 3871.
73. H. E. Katz, A. J. Lovinger, J. G. Laquindanum, *Chem. Mater.* **10** (1998) 457.
74. H. E. Katz, J. G. Laquindanum, A. J. Lovinger, *Chem. Mater.* **10** (1998) 633.
75. M. Mushrush, A. Facchetti, M. Lefenfeld, H. E. Katz, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **125** (2003) 9414.
76. M. Halik, H. Klauk, U. Zschieschang, G. Schmid, S. Ponomarenko, S. Kirchmeyer, W. Weber, *Adv. Mater.* **15** (2003) 917.
77. T. C. Gorjanc, I. Lévesque, M. D'lorio, *Appl. Phys. Lett.* **84** (2004) 930.
78. A. L. Deman, J. Tardy, Y. Nicolas, P. Blanchard, J. Roncali, *Synth. Met.* **146** (2004) 365.
79. M. D. Iosip, S. Destri, M. Pasini, W. Porzio, K. P. Pernstich, B. Batlogg, *Synth. Met.* **146** (2004) 251.
80. (a) T. Yasuda, K. Fujita, T. Tsutsui, Y. Geng, S. W. Culligan, S. H. Chen, *Chem. Mater.* **17** (2005) 264; (b) M. L. Tang, M. E. Roberts, J. J. Locklin, M. M. Ling, H. Meng, Z. Bao, *Chem. Mater.* **18** (2006) 6250.
81. (a) J. H. Schön, C. Kloc, B. Batlogg, *Org. Electron.* **1** (2000) 57; (b) H. Klauk, M. Halik, U. Zschieschang, G. Schmid, W. Radlik, *J. Appl. Phys.* **92** (2002) 5259.
82. C. D. Dimitrakopoulos, A. R. Brown, A. Pomp, *J. Appl. Phys.* **80** (1996) 2501.

83. Y.-Y. Lin, D. J. Gundlach, T. N. Jackson, *54th Annual Device Research Conference Digest* (1996) 80.
84. Y.-Y. Lin, D. J. Gundlach, T. N. Jackson, *IEEE Electron Device Lett.* **18** (1997) 606.
85. K. Ito, T. Suzuki, Y. Sakamoto, D. Kubota, Y. Inoue, F. Sato, S. Tokito, *Angew. Chem. Int. Ed.* **42** (2003) 1159.
86. K. Xiao, Y. Liu, T. Qi, W. Zhang, F. Wang, J. Gao, W. Qiu, Y. Ma, G. Cui, S. Chen, X. Zhan, G. Yu, J. Qin, W. Hu, D. Zhu, *J. Am. Chem. Soc.* **127** (2005) 13281.
87. H. Sirringhaus, R. H. Friend, C. Wang, J. Leuninger, K. Müllen, *J. Mater. Chem.* **9** (1999) 2095.
88. (a) K. Takimiya, Y. Kunugi, Y. Konda, N. Niihara, T. Otsubo, *J. Am. Chem. Soc.* **126** (2004) 5084; (b) R. Zeis, C. Kloc, K. Takimiya, Y. Kunugi, Y. Konda, N. Niihara, T. Otsubo, *Jpn. J. Appl. Phys. Part I* **44** (2005) 3712.
89. K. Takimiya, Y. Kunugi, Y. Konda, H. Ebata, Y. Toyoshima, T. Otsubo, *J. Am. Chem. Soc.* **128** (2006) 3044.
90. K. Takimiya, Y. Kunugi, Y. Toyoshima, T. Otsubo, *J. Am. Chem. Soc.* **127** (2005) 3605.
91. V. Y. Butko, X. Chi, D. V. Lang, A. P. Ramirez, *Appl. Phys. Lett.* **83** (2003) 4773.
92. M. -S. Nam, A. Ardavan, R. J. Cava, P. M. Chaikin, *Appl. Phys. Lett.* **83** (2003) 4782.

93. (a) M. Mas-Torrent, M. Durkut, P. Hadley, X. Ribas, C. Rovira, *J. Am. Chem. Soc.* **126** (2004) 984; (b) M. Mas-Torrent, P. Hadley, X. Ribas, C. Rovira, *Synth. Met.* **146** (2004) 265.
94. V. C. Sundar, J. Zaumseil, V. Podzorov, E. Menard, R. L. Willett, T. Someya, M. E. Gershenson, J. A. Rogers, *Science* **303** (2004) 1644.
95. M. Mas-Torrent, P. Hadley, S. T. Bromley, N. Crivillers, J. Veciana, C. Rovira, *Appl. Phys. Lett.* **86** (2005) 012110.
96. G. Guillaud, M. Al Sadoun, M. Maitrot, J. Simon, M. Bouvet, *Chem. Phys. Lett.* **167** (1990) 503.
97. J. Kastner, J. Paloheimo, H. Kuzmany, Solid State Sciences (Eds: H. Kuzmany, M. Mehring, J. Fink), Springer, New York (1993), 521-515.
98. R. C. Haddon, A. S. Perel, R. C. Morris, T. T. M. Palstra, A. F. Hebard, R. M. Fleming, *Appl. Phys. Lett.* **67** (1995) 121.
99. J. Simon, J.-J. André, Molecular Semiconductor, Springer, Berlin (1985).
100. A. R. Brown, D. M. de Leeuw, E. J. Lous, E. E. Havinga, *Synth. Met.* **66** (1994) 257.
101. J. G. Laquindanum, H. E. Katz, A. Dodabalapur, A. J. Lovinger, *J. Am. Chem. Soc.* **118** (1996) 11331.
102. J. R. Ostrick, A. Dodabalapur, L. Torsi, A. J. Lovinger, E. W. Kwock, T. M. Miller, M. Galvin, M. Berggren, H. E. Katz, *J. Appl. Phys. Lett.* **81** (1997) 6804.
103. Z. Bao, A. J. Lovinger, J. Brown, *J. Am. Chem. Soc.* **120** (1998) 207.
104. H. E. Katz, J. Johnson, A. J. Lovinger, W. Li, *J. Am. Chem. Soc.* **122** (2000) 7787.

105. P. R. L. Malefant, C. D. Dimitrakopoulos, J. D. Gelorme, L. L. Kosbar, T. O. Graham, *Appl. Phys. Lett.* **80** (2002) 2517.
106. (a) A. Babel, S. A. Jenekhe, *Adv. Mater.* **14** (2002) 371; (b) A. Babel, S. A. Jenekhe, *J. Am. Chem. Soc.* **125** (2003) 13656.
107. Y. Sakamoto, T. Suzuki, M. Kobayashi, Y. Gao, Y. Fukai, Y. Inoue, F. Sato, S. Tokito, *J. Am. Chem. Soc.* **126** (2004) 8138.
108. T. Jung, B. Yoo, L. Wang, A. Dodabalapur, B. A. Jones, A. Facchetti, M. R. Wasielewski, T. J. Marks, *Appl. Phys. Lett.* **88** (2006) 183102.
109. T. B. Singh, F. Meghdadi, S. Günes, N. Marjanovic, G. Horowitz, P. Lang, S. Bauer, N. S. Sariciftci, *Adv. Mater.* **17** (2005) 2315.
110. A. Facchetti, Y. Deng, A. Wang, Y. Koide, H. Sirringhaus, T. J. Marks, R. H. Friend, *Angew. Chem. Int. Ed.* **39** (2000) 4547.
111. (a) A. Facchetti, M. Mushrush, H. E. Katz, T. J. Marks, *Adv. Mater.* **15** (2003) 33; (b) A. Facchetti, M.-H. Yoon, C. L. Stern, G. R. Hutchison, M. A. Ratner, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **126** (2004) 13480; (c) A. Facchetti, M. Mushrush, M.-H. Yoon, G. R. Hutchison, M. A. Ratner, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **126** (2004) 13859.
112. A. Facchetti, M.-H. Yoon, C. L. Stern, H. E. Katz, T. J. Marks, *Angew. Chem. Int. Ed.* **42** (2003) 3900.
113. (a) J. A. Letizia, A. Facchetti, C. L. Stern, M. A. Ratner, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **127** (2005) 13476; (b) M.-H. Yoon, S. A. DiBenedetto, A. Facchetti, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **127** (2005) 1348.
114. X. Cai, M. W. Burand, C. R. Newman, D. A. da Silva Filho, T. M. Pappenfus, M. M. Bader, J.-L. Brédas, K. R. Mann, C. D. Frisbie, *J. Phys. Chem. B* **110** (2006) 14590.

115. A. Facchetti, J. Letizia, M.-H. Yoon, M. Mushrush, H. E. Katz, T. J. Marks, *Chem. Mater.* **16** (2004) 4715.
116. T. M. Pappenfus, R. J. Chesterfield, C. D. Frisbie, K. R. Mann, J. Casado, J. D. Raff, L. L. Miller, *J. Am. Chem. Soc.* **124** (2002) 4184.
117. D. E. Janzen, M. W. Burand, P. C. Ewbank, T. M. Pappenfus, H. Higuchi, D. A. da Silva Filho, V. G. Young, J.-L. Brédas, K. R. Mann, *J. Am. Chem. Soc.* **126** (2004) 15295.
118. (a) S. Gronowitz, B. Uppström, *Acta Chem. Scand. B* **28** (1974) 981; (b) D. Lorcy, K. D. Robinson, Y. Okuda, J. L. Atwood, M. P. Cava, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1993) 345; (c) K. Suzuki, M. Tomura, Y. Yamashita, *J. Mater. Chem.* **8** (1998) 1117; (d) K. Yui, Y. Aso, T. Otsubo, F. Ogura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2** (1989) 1539; (e) K. Yui, H. Ishida, Y. Aso, T. Otsubo, F. Ogura, *Chem. Lett.* (1987) 2339; (f) K. Yui, H. Ishida, Y. Aso, T. Otsubo, F. Ogura, A. Kawamoto, J. Tanaka, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **62** (1989) 1547; (g) M. Fujii, Y. Aso, T. Otsubo, F. Ogura, *Synth. Met.* **56** (1993) 1910; (h) S. Yoshida, M. Fujii, Y. Aso, T. Otsubo, F. Ogura, *J. Org. Chem.* **59** (1994) 3077; (i) T. M. Pappenfus, J. D. Raff, E. J. Hukkanen, J. R. Burney, J. Casado, S. M. Drew, L. L. Miller, *J. Org. Chem.* **67** (2002) 6015; (j) T. Kawase, N. Ueno, M. Oda, *Tetrah. Lett.* **33** (1992) 5405.
119. M. Kozaki, Y. Yonezawa, K. Okada, *Org. Lett.* **4** (2002) 4535.

2. METODOLOGÍA

2.1. TÉCNICAS ESPECTROSCÓPICAS

2.1.1. Introducción

La espectroscopía es la rama de la Ciencia que estudia la interacción de la radiación electromagnética con la materia y por tanto, permite analizar propiedades estructurales a través del resultado de dicha interacción. Para ello, se analiza la distribución de intensidad de la radiación electromagnética, emitida o absorbida por la muestra, en función de la longitud de onda o frecuencia de dicha radiación o espectro.¹

Se distinguen dos tipos fundamentales de espectroscopías: atómicas y moleculares. Dentro de las espectroscopías moleculares, las espectroscopías electrónica y vibracional (IR “Infrarrojo” y Raman) y la espectroscopía de resonancia paramagnética electrónica (EPR, “Electron Paramagnetic Resonance”), son las que usaremos en esta Tesis.

Desde la antigüedad, científicos y filósofos han especulado sobre la naturaleza de la luz. Nuestra comprensión moderna de la misma comenzó con el experimento que llevó a cabo Isaac Newton en 1665 sobre la dispersión de la luz blanca con un prisma triangular. Con este experimento se comprobó que cualquier haz incidente de luz blanca se descompone en el espectro del arcoiris (del rojo al violeta). Posteriormente, se comprobó que cada color correspondía a un único intervalo de frecuencias o longitudes de onda.

Hacia 1815, Fraunhofer descubrió que el espectro de la luz solar estaba dividido por una serie de líneas oscuras, las cuales según Kirchoff, eran el resultado de la absorción de ciertas frecuencias características por los elementos químicos presentes en las capas más externas del Sol. Se llegó entonces a la conclusión de que cada elemento emite y absorbe luz a ciertas frecuencias fijas y características del mismo, resultando los espectros de

absorción y emisión atómicas como su “huella dactilar”. A partir de este hallazgo, apareció la espectroscopía como ciencia práctica.

El desarrollo de la mecánica cuántica y la propuesta de la cuantización de la energía permitieron explicar los fenómenos de absorción y emisión de luz por parte de átomos y moléculas. Asumiendo la cuantización de la energía, la absorción de radiación electromagnética a una determinada frecuencia se relaciona con los niveles de energía implicados en la transición cuántica.

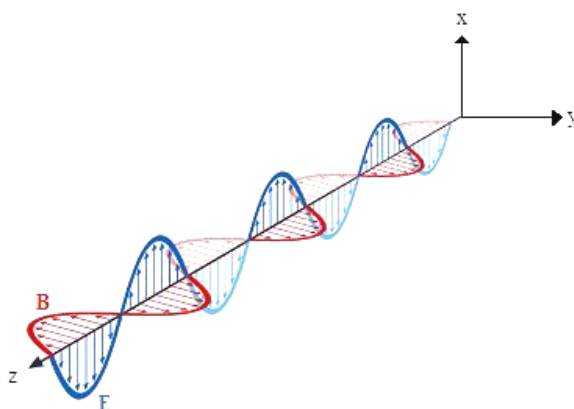


Figura 2.1.- Oscilación de los campos eléctrico y magnético en una onda plana.

Para comprender mejor el fenómeno de interacción *radiación-materia*, es conveniente destacar la naturaleza dual (ondulatoria y corpuscular) de la radiación electromagnética. En una onda electromagnética, los vectores campo eléctrico, \vec{E} , y campo magnético, \vec{H} , oscilan perpendicularmente entre ellos y respecto a la dirección de propagación, tal como se muestra en la Figura 2.1. Estos campos ondulatorios son los que interactúan con la materia y permiten la obtención de los espectros.

Dos son los parámetros fundamentales que describen a una onda electromagnética, tanto en tiempo como en espacio. La frecuencia, ν , o número de oscilaciones por segundo, caracteriza temporalmente a la onda, mientras que la longitud de onda, λ , es la distancia mínima entre dos puntos

de la onda que están en la misma fase (ver Figura 2.2). Ambos parámetros se relacionan a través de la velocidad de propagación de la luz en el vacío o c .

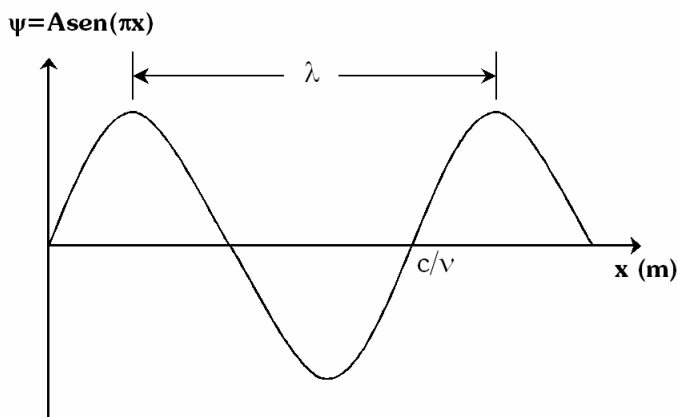


Figura 2.2.- Representación de una onda electromagnética de longitud de onda λ .

Por otra parte, la luz puede interpretarse como un conjunto de corpúsculos o fotones, cuya energía está directamente relacionada con ν a través de la constante de Planck, h .

Si consideramos dos estados cuánticos con energías E_1 y E_2 , podemos inducir transferencia máxima de energía entre ellos cuando la energía del haz incidente coincide con $\Delta E = E_2 - E_1$. Planck sugirió que la energía absorbida o emitida podía tomar la forma de una radiación electromagnética de frecuencia $\nu = \Delta E / h$.

Se consiguió así relacionar la frecuencia de la radiación experimental con la variación de energía entre los niveles, ΔE , a través de la fórmula:

$$(E_{\text{fotón}} = h\nu)_{\text{experimental}} = (\Delta E = E_2 - E_1)_{\text{teórica}}$$

ΔE depende de la estructura molecular, y por ello, la espectroscopía se considera hoy en día una herramienta imprescindible para estudiar propiedades moleculares (geometría y conformación de la molécula,

constantes de fuerza y energías de enlace, etc.). Además, con sólo variar la frecuencia de la radiación incidente podemos analizar distintos procesos o tránsitos entre estados de distinta naturaleza (rotaciones, vibraciones, transiciones electrónicas, nucleares, etc.). Cada uno de estos procesos está asociado a una región determinada de la radiación electromagnética (ver Figura 2.3).

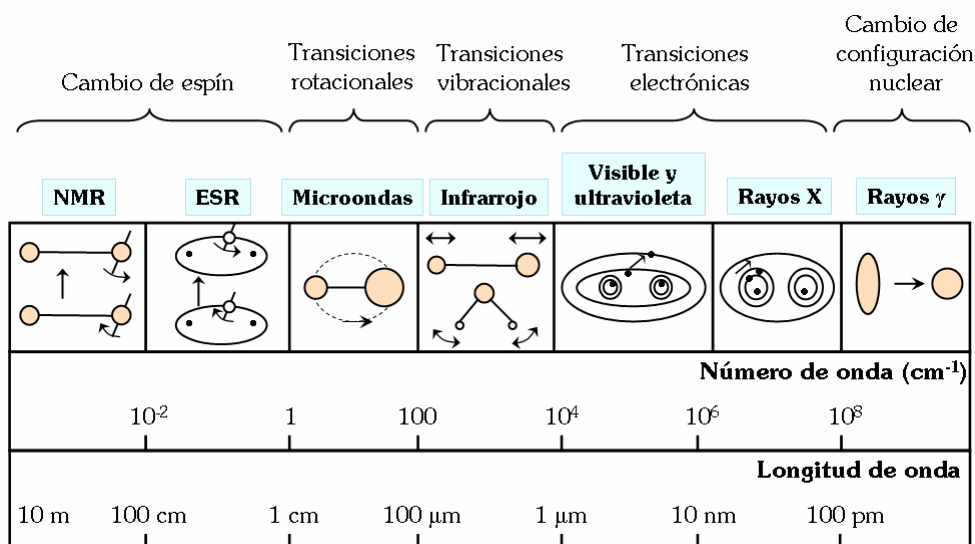


Figura 2.3.-Efectos moleculares de la radiación en las distintas regiones del espectro electromagnético.

Para abordar el estudio de los materiales que forman la presente Tesis se han utilizado como técnicas espectroscópicas la espectroscopía electrónica en el rango del ultravioleta, el visible y el NIR (infrarrojo cercano o zona del mismo próxima al visible), espectroscopías vibracionales infrarrojo y Raman y espectroscopía paramagnética electrónica EPR.

2.1.2. Espectroscopía electrónica

La espectroscopía electrónica analiza tránsitos entre distintos estados electrónicos, implicando diferencias energéticas del orden de los electrón-voltios. Su ventaja principal es que permite el análisis de todo tipo de

sistemas, ya que se estudian los cambios en la distribución de los electrones de las moléculas.

Podemos representar cada estado electrónico por una superficie de energía potencial molecular que puede asociarse a configuraciones electrónicas formadas por combinaciones de orbitales moleculares. A su vez, cada uno de estos estados electrónicos contiene distintos estados vibracionales y rotacionales, como se muestra en la Figura 2.4 para los dos primeros.

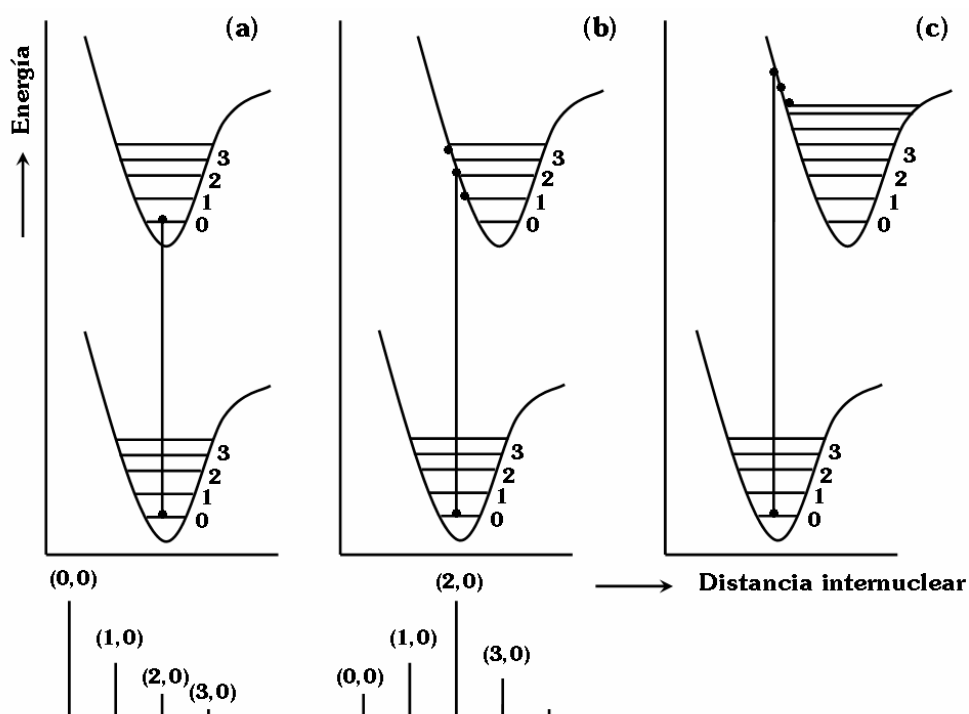


Figura 2.4.- Representación simplificada del principio de Franck-Condon para distintos sistemas moleculares, donde el desplazamiento relativo de los mínimos de las curvas de energía potencial es: (a) nulo, (b) apreciable, (c) grande.

Al producirse una transición electrónica no se pueden evitar tránsitos entre estados vibracionales y rotacionales, dando lugar a bandas de absorción anchas. El número e intensidad de las líneas que componen un mismo

tránsito electrónico constituye la estructura vibrónica de la banda y puede explicarse mediante el *Principio de Franck-Condon*. Éste establece que una transición electrónica tiene lugar tan rápidamente que la geometría molecular no cambia apreciablemente durante la transición. Los tránsitos electrónicos serán, por tanto, de naturaleza vertical y el desplazamiento relativo de los mínimos de las curvas de energía potencial de los estados electrónicos implicados en la transición será el responsable de la forma de la estructura vibrónica. Para comprender mejor este efecto nos fijamos en la Figura 2.4. Consideraremos, para simplificar el estudio, que partimos desde el estado vibracional más bajo del estado electrónico fundamental.

En la Figura 2.4a los dos estados electrónicos involucrados en la transición tienen la misma geometría de equilibrio. El principio de Franck-Condon sugiere una transición vertical, de forma que la transición más probable es la (0,0) tal como se indica en el diagrama. Sin embargo otras transiciones como (1,0), (2,0) pueden también darse aunque con menor probabilidad, como puede observarse en la zona inferior de la Figura 2.4. Una distribución de probabilidad distinta se observa para el caso donde existe un desplazamiento de los mínimos de las curvas de energía potencial (Figura 2.4b). Observamos un caso extremo en la Figura 2.4c, donde la geometría de equilibrio de los estados electrónicos involucrados en la transición son muy distintas. En este caso, la transición vertical lleva a un estado en el que la molécula tiene una energía superior a su energía de disociación y se disociará.

La intensidad de la banda de absorción electrónica está dada por la siguiente expresión, o Ley de Lambert-Beer.

$$\log \frac{I_0}{I} = \epsilon cl$$

donde c es la concentración molar de la muestra, l el paso de luz de la cubeta usada (cm) y ϵ , el coeficiente de extinción molar ($M^{-1} \text{ cm}^{-1}$). I_0 es la intensidad de luz de longitud de onda $\lambda_{\text{máx}}$ e I es la intensidad transmitida por la muestra.

Para analizar un determinado sistema mediante espectroscopía electrónica nos fijaremos en la posición y en la intensidad de la banda de absorción, ya que estos parámetros son característicos de los grupos involucrados en la transición.

En una molécula pueden existir distintos tipos de electrones: electrones de enlace (σ y π) y electrones no enlazantes o n . Los tránsitos que involucran electrones σ son de mayor energía (ultravioleta), mientras que las transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$ y $n \rightarrow \pi^*$ aparecen en el límite entre el ultravioleta y la región visible.

Sin embargo, en moléculas conjugadas, las transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$ aumentan considerablemente tanto en intensidad como en longitud de onda. En estas moléculas, estas transiciones aparecen ya en la región del visible. Por esta razón, la espectroscopía electrónica está particularmente bien adaptada para estudiar sistemas conjugados como los que se analizan en esta Tesis.

Los sistemas π -conjugados presentan absorciones ópticas particulares. Podemos dividir los transitos electrónicos en dos tipos fundamentales: (i) las transiciones de transferencia de carga (TC), y (ii) los tránsitos $\pi \rightarrow \pi^*$. Los tránsitos de TC presentan bandas de absorción intensas y anchas, normalmente sin estructura vibrónica, y en ellos el electrón se excita desde una parte de la molécula hacia otra situada a cierta distancia. Un ejemplo característico se encuentra en sistemas donde se enlazan grupos dadores y aceptores de electrones a través de una cadena conjugada (D- π -A).² Por otro lado, en los tránsitos $\pi \rightarrow \pi^*$ un electrón se promociona desde un orbital π al orbital antienlazante π^* correspondiente, observándose normalmente un aumento de la longitud de onda máxima de la banda de absorción al aumentar la longitud de conjugación. Este es el caso de los oligotiofenos al aumentar el número de anillos de la cadena.³

Hasta ahora, nos hemos centrado en los procesos de absorción de luz que conllevan la formación de estados excitados con exceso de energía. La relajación al estado fundamental implica la pérdida de esta energía, dando

lugar, entre otros, a procesos de emisión de luz. El estudio de estos procesos fotofísicos ocupa también una parte de este trabajo.

En la Figura 2.5. se muestran esquemáticamente las distintas formas por las que la molécula puede perder el exceso energético.

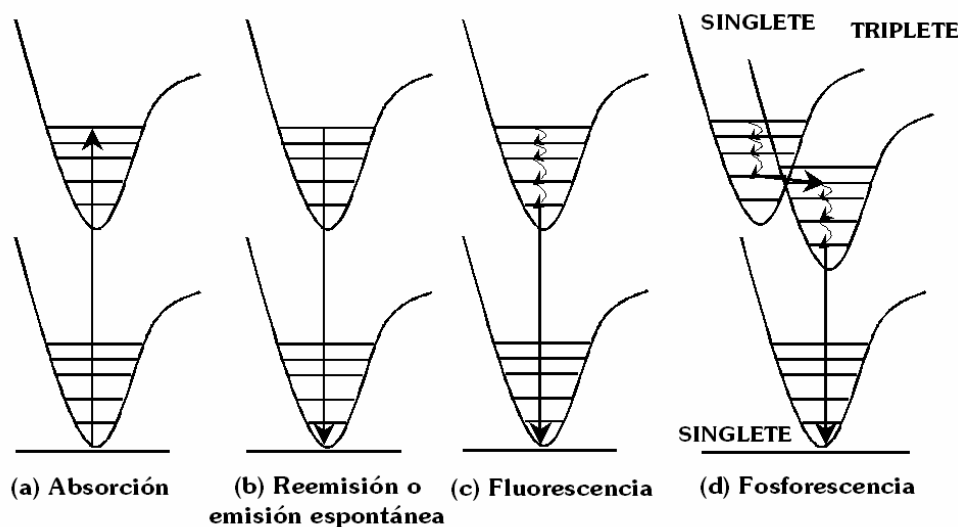


Figura 2.5.- Formas por las que una molécula electrónicamente excitada puede perder energía.

Si consideramos que el proceso de absorción electrónica tiene lugar tal y como se muestra en la Figura 2.5a, el proceso de reemisión o emisión espontánea será justamente el contrario (Figura 2.5b). La radiación emitida tendrá, por tanto, la misma frecuencia que la absorbida.

La fluorescencia (Figura 2.5c) consiste en la emisión de luz entre estados singletes. En estos procesos el exceso de energía vibracional se pierde mediante colisiones intermoleculares, sin emisión de radiación. Una vez la molécula se encuentra en el estado vibracional de menor energía del estado excitado, ésta pasa al estado fundamental mediante emisión de luz. La radiación emitida da lugar al espectro de fluorescencia, el cual aparece a

menor energía respecto al de absorción. Los tiempos de vida media de estados excitados que desactivan mediante fluorescencia son del orden de 10^{-8} - 10^{-10} segundos. La eficacia del proceso de fluorescencia se mide a través del rendimiento cuántico ϕ .

Otro caso particular de emisión es la fosforescencia (Figura 2.5d), que consiste en la emisión de luz desde un estado triplete. Este proceso se da cuando existen dos estados excitados de espín diferente con energías comparables, lo que permite el fenómeno de cruce intersistémico o cambio de espín. Una vez la molécula se encuentra en el estado vibracional fundamental del estado excitado triplete ésta pasa al estado electrónico fundamental singlete mediante emisión de luz. Esta transición está prohibida espectroscópicamente y por ello se lleva a cabo de forma mucho más lenta que una transición permitida. Sus tiempos de vida medios van desde segundos a minutos.

2.1.3. Espectroscopía vibracional

Las dos espectroscopías usadas para analizar las vibraciones de moléculas son la espectroscopía IR y la Raman.⁴ Estas técnicas espectroscópicas son ampliamente utilizadas para obtener información estructural, para identificación y cuantificación, etc.

Una de las principales ventajas que presentan es la facilidad de manipulación de las muestras, ya que permiten el registro de muestras en un amplio rango de estados físicos (líquidos, sólidos o gases). Además, con el desarrollo de la microscopía IR y Raman se permite el registro de espectros de muestras microscópicas.

Antes de pasar a un análisis detallado de cada una de estas dos técnicas, IR y Raman, pasaremos a describir en primer lugar las características principales de la espectroscopía vibracional.

La posición de una partícula aislada en un espacio tridimensional se describe mediante tres coordenadas. La partícula, a su vez, presenta tres grados de libertad, cada uno de los cuales representa la traslación sobre cada uno de los ejes. En el caso de una molécula poliatómica, ésta debe definirse por la posición de cada uno de sus átomos constituyentes, o por $3N$ coordenadas en el espacio cartesiano. De estas $3N$ coordenadas, tres corresponden a las tres traslaciones (o desplazamientos del centro de masas) a lo largo de los ejes cartesianos y otras tres corresponden a rotaciones respecto a los ejes de inercia (en moléculas lineales sólo hay posibilidad de giro sobre dos ejes). El resto de coordenadas son debidas a desplazamientos relativos de los átomos que no conlleven desplazamiento del centro de masas o $3N-6$ vibraciones en moléculas no lineales y $3N-5$ en moléculas lineales.

Los espectros vibracionales muestran un mayor número de bandas que los espectros electrónicos, ofreciendo una información más completa del sistema a estudio. Se denomina modo normal de vibración a cada uno de los movimientos de vibración de una molécula, en los cuales todos los átomos se mueven con la misma frecuencia.

A partir de un espectro IR o Raman, pueden asignarse cada uno de los modos de vibración de la molécula en cuestión. Sin embargo, no siempre es necesaria una asignación tan exhaustiva, pudiéndose extraer información muy valiosa a partir de:

- Comparación de frecuencias con espectros de moléculas parecidas.
- Análisis de los desplazamientos de frecuencias que se producen cuando se realizan sustituciones en las moléculas.
- Efecto que producen en los espectros IR y/o Raman cambios en el medio tales como la polaridad del disolvente o la temperatura.

Este tipo de comparaciones nos será muy útil para analizar cada una de las cuestiones planteadas en el Capítulo 1. Para ello, haremos uso de estudios previos sobre oligotiofenos, que se mostrarán más adelante.

Respecto al sistema de detección, las técnicas espectroscópicas vibracionales pueden dividirse en dispersivas e interferométricas. En esta Tesis, se utilizarán básicamente métodos interferométricos y análisis por transformada de Fourier (FT). La espectroscopía por transformada de Fourier se basa en la obtención de un interferograma mediante el uso de un interferómetro, que suele ser de tipo Michelson (Figura 2.6). El funcionamiento es el siguiente: un haz de luz se dirige desde la fuente al interferómetro, el cual consiste en un divisor de haz o *beamsplitter* y dos espejos, uno fijo y uno móvil. Cuando el haz llega al *beamsplitter* se divide en dos frentes de onda idénticos que se propagan en direcciones perpendiculares, de manera que la mitad de la radiación se dirige al espejo fijo y la otra mitad al espejo móvil. Una vez reflejadas se recombinan, mostrando interferencias constructivas o destructivas. Este nuevo haz recombinado se dirige a la muestra antes de llegar al detector. Los datos registrados en el detector requieren un tratamiento matemático posterior, conocido como transformada de Fourier, que permite la obtención de un espectro convencional a partir del interferograma.

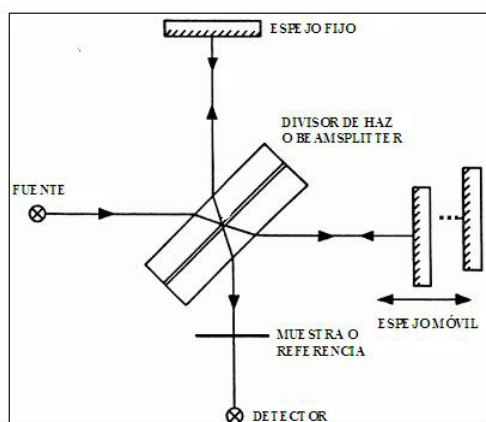


Figura 2.6.- Interferómetro de Michelson.

Las espectroscopías interferométricas con transformada de Fourier presentan como ventajas una reducción en el tiempo de registro de los espectros, una mejora de la relación señal/ruido, así como la posibilidad de manipular informáticamente el espectro.

2.1.3.1. Espectroscopía IR

Una determinada vibración es activa en IR cuando su modo normal asociado conlleva una variación del momento dipolar molecular o cuando se cumple la siguiente condición:

$$\frac{\partial \mu}{\partial Q_i} \neq 0$$

Por tanto, las vibraciones que no produzcan tal variación del momento dipolar se dicen inactivas en IR y no dan lugar a banda alguna.

A modo de ejemplo, se muestran en la Figura 2.7, los modos normales de vibración de una molécula triatómica no lineal. Esta molécula presenta $3 \cdot 3(N) - 6 = 3$ vibraciones (ν_1 , ν_2 , ν_3), todas activas en IR al conllevar variaciones del momento dipolar.

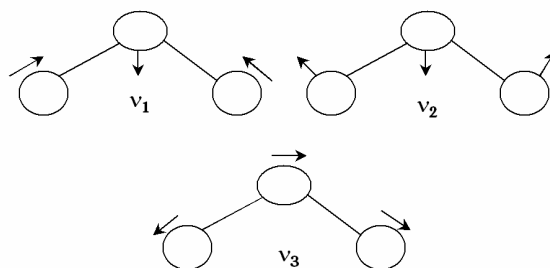


Figura 2.7.- Modos de vibración de una molécula no lineal triatómica.

La frecuencia asociada a una determinada vibración molecular depende de la masa de los núcleos que intervienen (masa reducida, m) y de la

fortaleza del enlace que los conecta (constante de fuerza, k). En el simulador del oscilador armónico simple, su frecuencia viene dada por:

$$\nu = \sqrt{\frac{k}{m}}$$

Como consecuencia, las frecuencias de vibración asociadas a enlaces más fuertes aparecerán a mayor energía (tensiones de enlace),⁵ tal y como se muestra en la Figura 2.8.

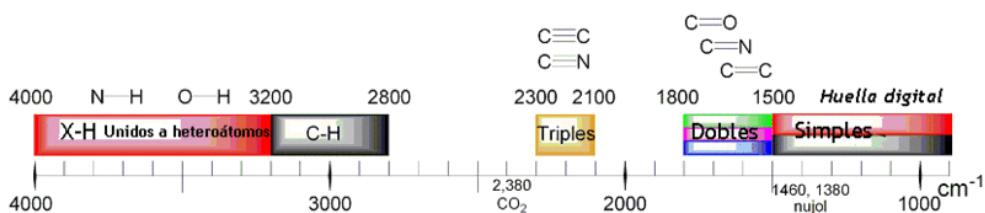


Figura 2.8.- Resumen de absorciones IR características en moléculas orgánicas.

Cada molécula presenta, por tanto, sus vibraciones moleculares a frecuencias características, pudiéndose utilizar los espectros IR como huellas dactilares de los compuestos.

2.1.3.2. Espectroscopía Raman

La espectroscopía Raman se basa en el estudio del espectro de la luz dispersada por la materia. Esta luz contiene principalmente radiación de la misma frecuencia que el haz incidente (dispersión Rayleigh), aunque una pequeña proporción presenta frecuencias que difieren de la radiación incidente o dispersión Raman. Este fenómeno le debe su nombre a Chandrasekhara Venkata Raman, que descubrió el efecto experimentalmente en 1928,⁶ descubrimiento por el cual obtuvo el Premio Nobel de Física en 1930.

Podemos explicar el efecto Raman en términos de la teoría cuántica de radiación, de modo que si se considera la radiación como un conjunto de fotones de energía $h\nu$, éstos pueden interactuar con las moléculas de forma elástica, sin cambio de frecuencia, dando lugar a la dispersión Rayleigh. Si durante la interacción se inducen movimientos nucleares, parte de la energía se cede desde el fotón a la molécula o viceversa. Este proceso, denominado efecto Raman, se dice inelástico y la energía del fotón dispersado difiere de la energía del fotón incidente en un cuanto vibracional (ver Figura 2.9). La probabilidad de que esta dispersión inelástica tenga lugar es muy baja ya que sólo uno de cada 10^6 - 10^8 fotones incidentes es dispersado inelásticamente.

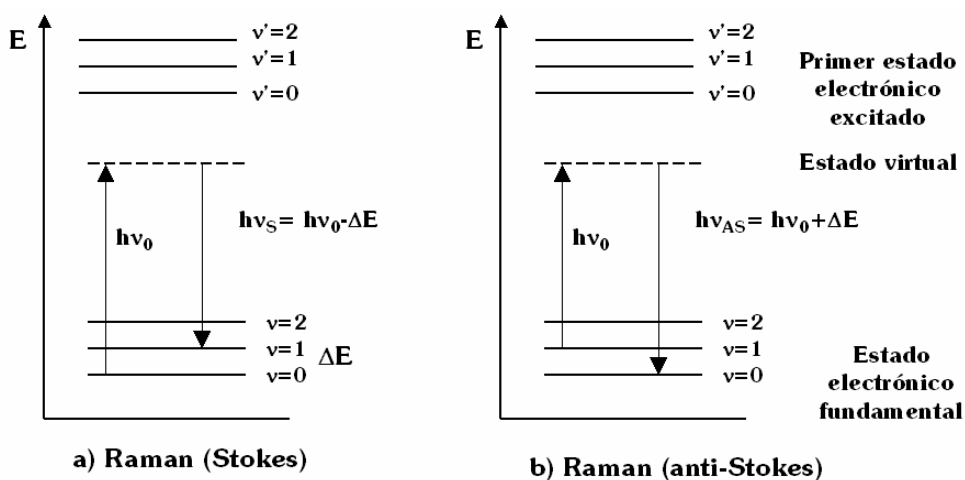


Figura 2.9.- Representación de la interacción de la radiación incidente de energía $h\nu_0$ con las moléculas para dar lugar a la dispersión Raman: (a) Stokes y (b) anti-Stokes.

Si durante la colisión la molécula gana energía vibracional, $\Delta E > 0$, entonces la frecuencia de la radiación dispersada es menor que la de la radiación incidente, denominada Raman Stokes. Sin embargo, puede ocurrir que existan estados vibracionales excitados poblados térmicamente. En este caso, existe la posibilidad de que la molécula transfiera energía al fotón dispersado, dando lugar a la dispersión Raman anti-Stokes. Debido a que, según la distribución de Boltzmann, los estados excitados se encuentran menos

poblados que los fundamentales, la radiación Raman Stokes será más intensa que la anti-Stokes en un factor relacionado directamente con la temperatura.⁴

Es importante 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 un tránsito entre estados estacionarios.

En términos clásicos, la actividad Raman de una molécula se relaciona directamente con su polarizabilidad molecular. Cuando una molécula se somete a un campo eléctrico su densidad electrónica se distorsiona o polariza. Esta separación de cargas provoca la aparición de un momento dipolar eléctrico inducido. El nuevo vector momento dipolar inducido $\vec{\mu}$ y el vector campo eléctrico \vec{E} están relacionados, en el caso más general, mediante el tensor de polarizabilidad $\overset{=}{\alpha}$, según la expresión:

$$\vec{\mu} = \overset{=}{\alpha} \cdot \vec{E}$$

Así, $\overset{=}{\alpha}$ indica la facilidad con la que se deforma la nube electrónica de la molécula en respuesta al campo eléctrico y se representa gráficamente a través del elipsoide de polarizabilidad.

Asumiendo un comportamiento oscilante del campo eléctrico sin desfase, entonces:

$$\mu = \alpha E = \alpha E_0 \text{sen}(2\pi\nu \cdot t)$$

La vibración de las moléculas, a su vez, puede provocar cambios en la polarizabilidad y por consiguiente en el momento dipolar inducido. Esto puede describirse de la siguiente forma:

$$\alpha = \alpha_0 + \beta \text{sen}(2\pi\nu_{\text{vib}} \cdot t)$$

$$\mu = \alpha E = (\alpha_0 + \beta \text{sen} 2\pi \nu_{\text{vib}} t) E_0 \text{sen} 2\pi \nu t$$

$$\mu = \alpha_0 E_0 \text{sen} 2\pi \nu t + \frac{1}{2} \beta E_0 \{ \cos 2\pi (\nu - \nu_{\text{vib}}) t - \cos 2\pi (\nu + \nu_{\text{vib}}) t \}$$

El momento dipolar inducido, por tanto, aporta componentes de frecuencia ν y $\nu \pm \nu_{\text{vib}}$, poniendo de manifiesto la dispersión de la frecuencia incidente en porciones vibracionales o dispersión Raman vibracional. Podemos decir entonces que la regla de selección para que una vibración sea activa en Raman es que debe cambiar el momento dipolar inducido de la molécula durante la vibración molecular, es decir, se debe acusar algún cambio en la magnitud o dirección del elipsoide de polarizabilidad.

Para medir la intensidad de dispersión Raman vibracional, suponemos una molécula en un estado vibracional m la cual interacciona con radiación de frecuencia ν_0 e intensidad I_0 . Esta interacción hace que la molécula sea excitada a un estado vibracional n a la vez que se dispersa radiación de frecuencia $\nu_0 + \nu_{mn}$. La intensidad de la luz total dispersada, promediando todas las orientaciones de la molécula, viene expresada de la siguiente forma:

$$I_{mn} = \frac{2^7 \pi^5}{3^2 c^4} I_0 (\nu_0 + \nu_{mn})^4 \sum_{\rho, \sigma} |(\alpha_{\rho\sigma})_{mn}|^2 \quad (1)$$

donde c es la velocidad de la luz, ρ y σ se refieren al sistema de coordenadas centrado en la molécula y $(\alpha_{\rho\sigma})_{mn}$ es la componente m, n del tensor de polarizabilidad para la transición $m \rightarrow n$. Dicha componente se define a través de la ecuación:

$$(\alpha_{\rho\sigma})_{mn} = \frac{1}{h} \sum_r \left(\frac{(M_\rho)_{rn} (M_\sigma)_{mr}}{\nu_{rm} - \nu_0} + \frac{(M_\rho)_{mr} (M_\sigma)_{rn}}{\nu_{rm} + \nu_0} \right) \quad (2)$$

donde h es la constante de Planck y el sumatorio se extiende a todos los estados vibrónicos de la molécula, r (estados accesibles donde $r \neq n$). Los

parámetros $(M_\rho)_{rn}$, $(M_\sigma)_{mr}$, etc. indican el momento de la transición correspondiente y están definidos por:

$$(M_\rho)_{mr} = \int \Psi_r^* m_\rho \Psi_m dr$$

En esta expresión, Ψ_r y Ψ_m son las funciones de onda vibrónicas y m_ρ es la ρ -ésima componente del operador momento eléctrico. De este modo, al menos cualitativamente, se relaciona la eficacia de la señal Raman con la estructura electrónica de la molécula.

Tras realizar varias aproximaciones (Born-Oppenheimer, desarrollo de la polarizabilidad del estado fundamental en una serie de Taylor, Herzberg-Teller, entre otras), podemos llegar a la expresión general de Albrecht:⁷

$$(\alpha_{\rho\sigma})_{mn} = \frac{1}{h} \sum_r \left(\frac{(M_\rho)_{rn} (M_\sigma)_{mr}}{\nu_{rm} - \nu_0 + \gamma'} \right) = A + B + C + \dots$$

donde γ' es una constante que se relaciona con el tiempo de vida del estado excitado (damping factor).

El término A de la ecuación de Albrecht contiene las contribuciones correspondientes a las excitaciones permitidas mediante el mecanismo de dipolo eléctrico, y por tanto, es predominante cuando la ν_0 acopla estados excitados electrónicamente activos. Los términos sucesivos (B, C, etc.) se relacionan con las transiciones prohibidas mediante dicho mecanismo. En estos términos, el momento de la transición es distinto de cero debido al solapamiento de las funciones vibrónicas y como consecuencia, de la relajación nuclear (ruptura de la aproximación de Bohr-Oppenheimer o aproximación Herzberg-Teller).

Un problema que surgió en el registro de espectros Raman era la debilidad de la señal, ya que como se ha indicado antes, sólo uno de cada 10^6 - 10^8 fotones dispersados presenta dispersión Raman. Según hemos visto

en la ecuación (1), la intensidad de la señal Raman es proporcional a la cuarta potencia de la frecuencia del haz incidente. Por ello, para obtener una señal intensa, es necesario incidir en la muestra con un haz altamente energético e intenso, lo que no fue posible hasta la fabricación del primer láser en 1960. Hoy en día, la utilización de láseres y de fotomultiplicadores para la detección de la señal ha hecho posible el inmenso desarrollo de la espectroscopía Raman y técnicas análogas.

Otro inconveniente que presenta esta espectroscopía es la fluorescencia, la cual es varios órdenes de magnitud más intensa que la señal Raman. Por este motivo, en los inicios de la espectroscopía Raman, los espectroscopistas solían evitar los compuestos coloreados, ya que al incidir con radiación visible, la luz era absorbida en muchos casos imposibilitando el registro de espectros por enmascaramiento por fluorescencia. Una de las formas de solucionar este problema es utilizar un láser de longitud de onda de excitación a menor energía de las regiones coloreadas o de la región del IR cercano (NIR). Por ejemplo, el uso del láser de Nd:YAG (Neodymium doped Yttrium Aluminium Garnet), 1064 nm, presenta una energía del fotón excitatriz que no es suficiente, en la gran mayoría de los casos, para causar transiciones electrónicas reales, evitando así la emisión fluorescente. Otra forma de evitar el enmascaramiento por fluorescencia es trabajar en condiciones de Resonancia Raman. La Resonancia Raman se da cuando la frecuencia de excitación del láser es muy cercana o coincidente a la frecuencia de una transición electrónica. En estas condiciones, la dispersión Raman se intensifica mucho, hasta en seis órdenes de magnitud (ver ecuación (2)).

Como ventajas de esta técnica, cabe destacar que la espectroscopía Raman es aplicable a cualquier estado de agregación y no requiere una preparación especial de la muestra, no es destructiva, etc. Además, y a diferencia del IR, permite el registro de muestras en disoluciones acuosas, ya que el agua produce señales Raman muy débiles con lo cual no interfiere en el espectro.⁸

Por último señalar que las espectroscopías Raman e IR proporcionan una información complementaria. Esto es muy evidente en moléculas con centro de inversión donde aplica el principio de exclusión mutua. Según este principio, si una molécula tiene centro de inversión, las vibraciones activas al Raman son inactivas al IR, y viceversa.

2.1.3.3. Espectroscopía vibracional de materiales conjugados

Los materiales conjugados se caracterizan por presentar una nube de electrones π altamente polarizable. La deslocalización π -electrónica que presentan estos sistemas puede evaluarse mediante la longitud de conjugación efectiva, la cual representa la distancia molecular a la que todavía son efectivas las interacciones entre los electrones π de las sucesivas unidades que forman la cadena oligomérica. A su vez, este parámetro puede evaluarse cualitativamente a partir del análisis del desplazamiento de las bandas Raman en una familia de oligómeros conjugados.

Para analizar los espectros vibracionales, y más concretamente el espectro Raman de sistemas conjugados hay que considerar que la estructura de su esqueleto (geometría nuclear de equilibrio y desplazamiento nuclear vibracional) está fuertemente acoplado con la deslocalización π -electrónica. Por este motivo, cualquier modificación de la nube π -electrónica del sistema conlleva una modificación casi instantánea de la geometría molecular y viceversa. En otras palabras, el análisis del espectro Raman de sistemas conjugados no sólo ofrece información sobre la geometría molecular, si no también sobre la estructura electrónica.

La Figura 2.10 muestra la evolución del espectro Raman para una familia de oligotiofenos aromáticos, DMT n ($n=2-6$), de longitud de cadena creciente y con las posiciones α -terminales sustituidas con grupos metilos.⁹

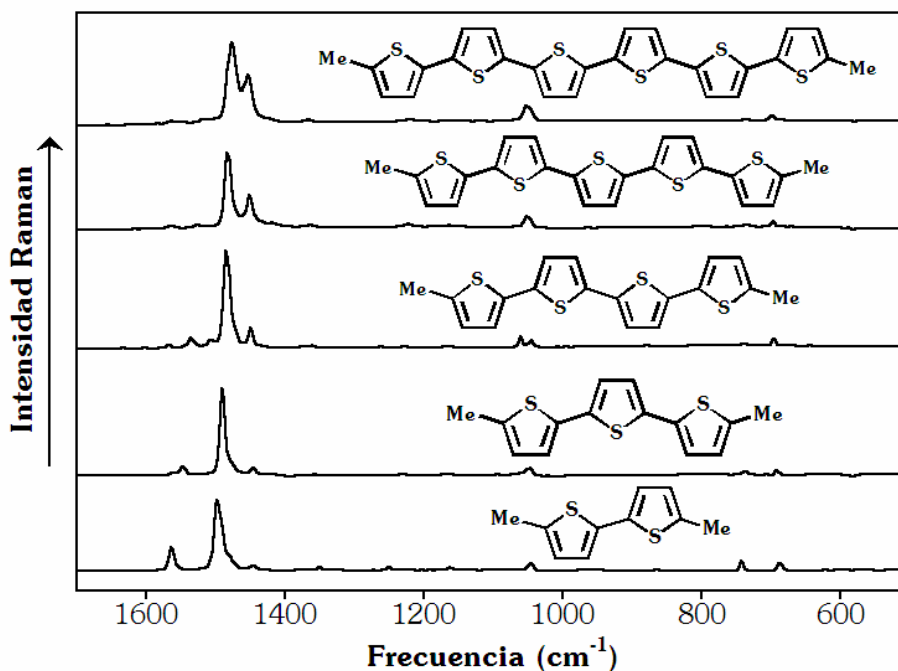


Figura 2.10.- Espectros FT-Raman experimentales para la familia DMTn.

Estos espectros presentan características que son generalizables a cualquier grupo de oligotiofenos. Podemos destacar los siguientes:

- Intensificación selectiva de unas pocas bandas del espectro (Figura 2.11). Esto contrasta con el elevado número de bandas previstas por la regla de selección.
- Las bandas más intensas se registran en la región de las vibraciones $\nu(\text{C}=\text{C}/\text{C}-\text{C})$.
- Intensificación relativa de las bandas predominantes del espectro al aumentar la longitud de cadena.
- Se observa, para las bandas principales de $\nu(\text{C}=\text{C}/\text{C}-\text{C})$, un desplazamiento a menor energía con la longitud de la cadena.^(10,11)

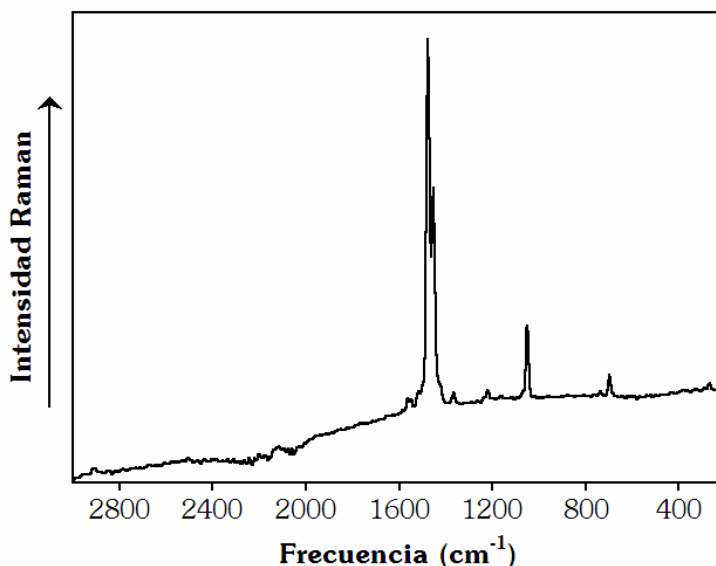


Figura 2.11.- Espectro FT-Raman de DMT6 (región 3000-200 cm^{-1}).

Para buscar una explicación a estas evidencias experimentales surgió el modelo de la *Coordenada de Conjugación Efectiva* (ECC, “Effective Conjugation Coordinate”),¹² propuesto por el grupo del Prof. G. Zerbi del Politécnico de Milán. En este modelo se define una nueva coordenada vibracional, \mathcal{R} , que describe la evolución de la estructura desde el estado fundamental al estado excitado. En otras palabras, \mathcal{R} es una vibración colectiva a lo largo de la cual se produce el acoplamiento electrón-fonón. El modo normal asociado a esta vibración, en sistemas oligotiofénicos quinoides como los que se presentan en esta Tesis, es una vibración que mimetiza la transición desde una estructura quinoide a una aromática (al contrario en el caso de oligotiofenos aromáticos). Las líneas Raman más intensas de los sistemas policonjugados se deben, por tanto, a los modos que reproduzcan los movimientos de dicha coordenada.

La teoría ECC, aplicada al estudio de la dinámica de sistemas conjugados, permite explicar la dispersión en frecuencia de las bandas Raman más intensas con la longitud de conjugación.¹³ En particular, la constante de fuerza asociada al modo \mathcal{R} o $F_{\mathcal{R}}$, cuantifica la fortaleza de la interacción entre

los enlaces CC a lo largo del esqueleto conjugado. Ésta se expresa de la siguiente forma:

$$F_{\mathfrak{A}} = K^0 - f^0 + \sum_s f^{0,s}$$

Donde $K^0 = (1/2)(K_R^0 + k_r^0)$ es la combinación de constantes de fuerza diagonales asociadas a las tensiones de los enlaces C=C (K_R^0) y C-C (k_r^0) de la unidad central (unidad 0) tomada como referencia, f^0 se refiere a las interacciones entre los enlaces CC de la unidad central y el sumatorio $\sum_s f^{0,s}$ es la suma de las constantes de fuerzas entre los enlaces CC de la unidad central y los enlaces CC de una unidad a distancia s .¹⁴ La distancia s define la longitud de conjugación, de forma que mientras mayor es s mayor es la extensión de deslocalización. Se ha demostrado¹⁵ que las constantes de fuerza de interacción entre enlaces CC conjugados sigue la siguiente regla: si f_1, f_2, \dots son las constantes de interacción de fuerzas entre el primero, segundo... enlace CC, entonces aquellos con índices impares (f_1, f_3, f_5, \dots) son negativos mientras que aquellos con índices pares (f_2, f_4, f_6, \dots) son positivos. Esta regla general implica que el sumatorio $\sum_s f^{0,s}$ es siempre negativo y por tanto, un aumento de la conjugación (aumento de s) disminuye el valor de $F_{\mathfrak{A}}$, lo que explica el desplazamiento a menores frecuencias del modo \mathfrak{A} con la longitud de la cadena.

En nomenclatura típica de espectros Raman de oligotiofenos, dichos espectros (Figura 2.10) se caracterizan por las siguientes líneas⁹ (ver autovectores en Figura 2.12):

i) Línea A: se corresponde con un modo $\nu_{\text{asim}}(\text{C}=\text{C})$ localizado en los anillos externos. Se trata de una vibración totalsimétrica, con carácter local antisimétrico respecto a cada tiofeno. Esta línea Raman pierde intensidad y se desplaza hacia menores frecuencias al aumentar la longitud de la cadena.

ii) Línea B: se corresponde con un modo $\nu_{\text{sim}}(\text{C}=\text{C})$ extendido sobre toda la cadena oligomérica o colectivo, en el que todos los anillos de tiofeno vibran

en fase. En esta vibración todos los enlaces C=C conjugados se alargan mientras que los enlaces C-C se acortan simultáneamente. Generalmente esta línea es la más intensa del espectro y su posición es altamente dependiente de la sustitución del oligómero. Normalmente también presenta un desplazamiento a menores frecuencias al aumentar la longitud de la cadena.

iii) Línea C: esta banda representa un modo $\nu_{\text{sim}}(\text{C}=\text{C})$ colectivo, localizado principalmente en las unidades internas de la cadena. Esta línea es muy cercana en frecuencia a la línea B y normalmente está acoplada mecánicamente a esta.

iv) Línea D: representa un modo colectivo de deformación en el plano $\delta_{\text{sim}}(\text{C}-\text{H})$, el cual está asociado a la oscilación en fase de los átomos de hidrógeno enlazados a las diferentes posiciones β de la cadena oligomérica. Al contrario que las otras bandas Raman, la línea D es bastante constante en las diferentes clases de oligotiofenos pues no involucra enlaces conjugados.

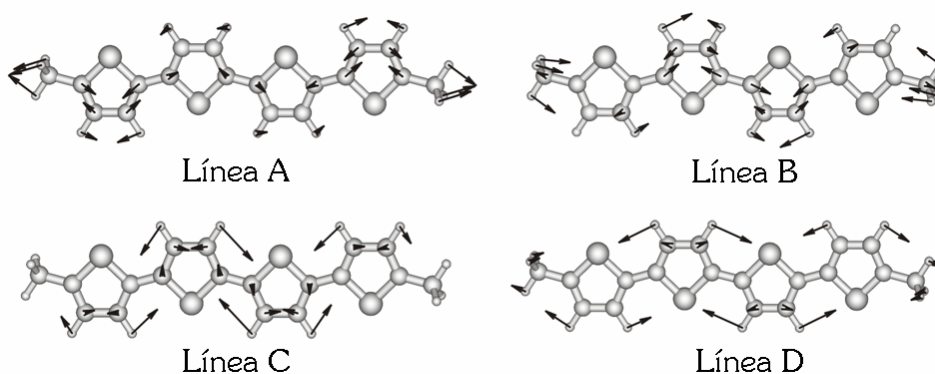


Figura 2.12.- Autovectores teóricos (DFT//B3LYP/6-31G**) correspondientes a las vibraciones características del espectro Raman del DMT4.

Los espectros Raman también son altamente dependientes del grado de oxidación del sistema a estudio.¹⁶ La corroboración experimental se muestra en la Figura 2.13, donde se representan los espectros FT-Raman para la especie neutra, catión radical y dicatión de DMT6.¹⁷

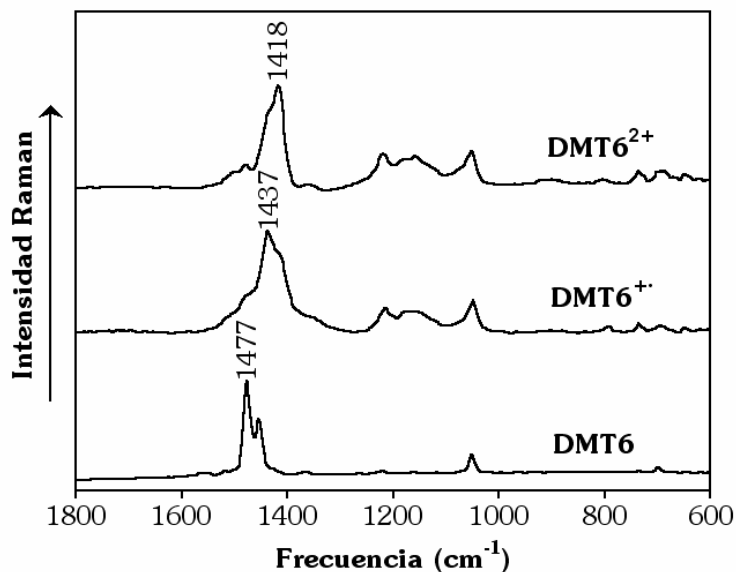


Figura 2.13.- Espectros FT-Raman para las especies neutra, catión radical y dicación de DMT6.

En oligotiofenos oxidados, respecto a los aromáticos o neutros, la línea B sufre un desplazamiento gradual hacia menores frecuencias con el grado de oxidación ($1477\text{ cm}^{-1} \rightarrow 1437\text{ cm}^{-1} \rightarrow 1418\text{ cm}^{-1}$).¹⁷

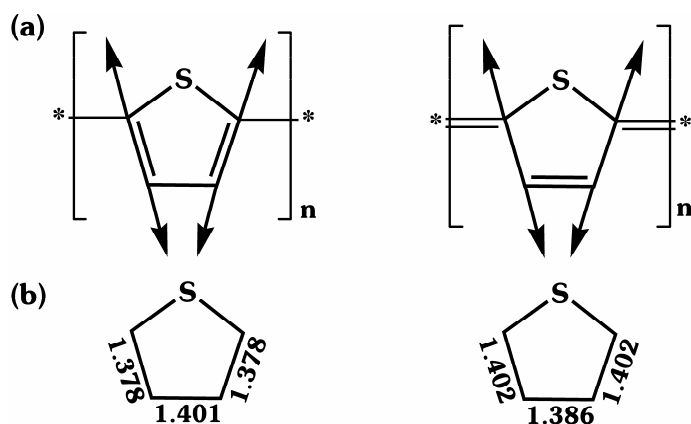


Figura 2.14.- (a) Representación del modo vibracional correspondiente a la línea B para un anillo aromático (izquierda) y un anillo quinoide (derecha). (b) Distancias de enlace C-C (DFT//B3LYP/6-31G**) para el anillo de tiofeno central de DMT6 neutro (izquierda) y catión radical (derecha).

Esto puede explicarse teniendo en cuenta la naturaleza de dicho modo vibracional, el cual depende de la fortaleza de los enlaces C=C/C-C de los anillos tiofénicos. Para el anillo de la especie oxidada el número de enlaces dobles disminuye (dos en aromático y uno en dopado), por lo que la vibración anular se facilita energéticamente (Figura 2.14).

Lo mismo ocurre en oligotiofenos quinoides.^(18,19) A modo de ejemplo, la Figura 2.15 muestra el espectro Raman de un oligotiofeno quinoide T3CN4 y los correspondientes a las especies catión radical y dicatión de DMT6.¹⁷ Esta comparación marca la evolución histórica del desarrollo de oligotiofenos quinoides neutros como modelos de los defectos polarónicos y bipolarónicos en el politiofeno dopado.

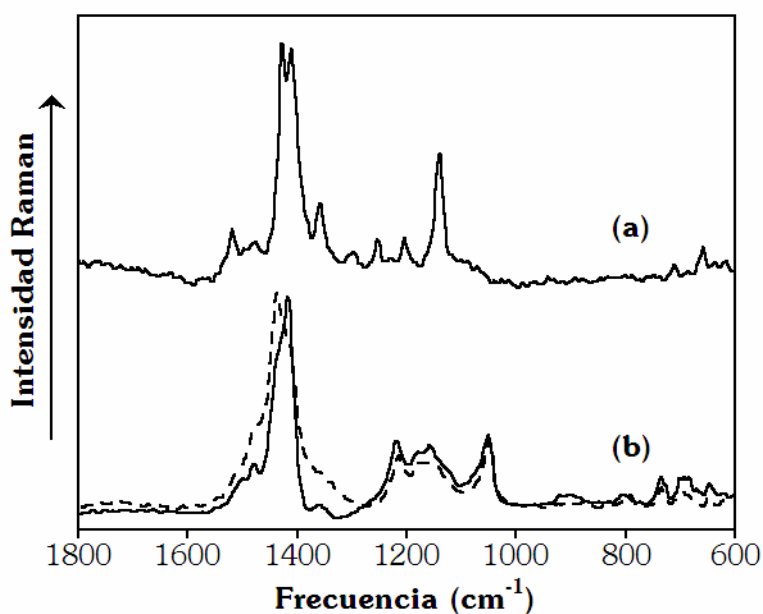


Figura 2.15.- Comparación entre el espectro Raman de: (a) T3CN4 y (b) los correspondientes a las especies catión radical (línea punteada) y dicatión (línea sólida) de DMT6.

Hasta la realización de la presente Tesis, existen sólo varios trabajos de investigación en los que se estudia la espectroscopía Raman de oligotiofenos quinoides (Figura 2.16):

- “Vibrational spectroscopic study of 5,5′′-bis(dicyanomethylene)-5,5′′-dihydroterthiophene bearing a heteroquinonoid structure as a model of doped polythiophene” *J. Chem. Phys.* **109** (1998) 2543: en este artículo se lleva a cabo, por primera vez, la asignación del espectro de un oligotiofeno quinoide, T3CN4, y se compara con el politiofeno dopado.
- “Combined Theoretical and Vibrational Study of Dihexylbithienoquinonoid Derivatives with Regioregular Head-to-Head, Head-to-Tail and Tail-to-Tail Orientations” *J. Phys. Chem. A* **104** (2000) 661: donde se hace un análisis de los espectros Raman de una serie de dímeros quinoides en función del perfil de sustitución (HH-T2CN4, HT-T2CN4 y TT-T2CN4).
- “Spectroscopic and Theoretical Study of the Molecular and Electronic Structures of a Terthiophene-Based Quinodimethane” *ChemPhysChem* **5** (2004) 529: donde se presenta tanto el análisis vibracional Raman como el electrónico para un tertiofeno quinoide, 3Q.
- “Molecules with quinoid ground state: a new class of large molecular optical nonlinearities?” *Synth. Met.* **138** (2003) 357: en este artículo se analiza la contribución vibracional de la respuesta óptica no lineal de una molécula quinoide, SQ2, a través del estudio de intensidades vibracionales absolutas (IR y Raman).

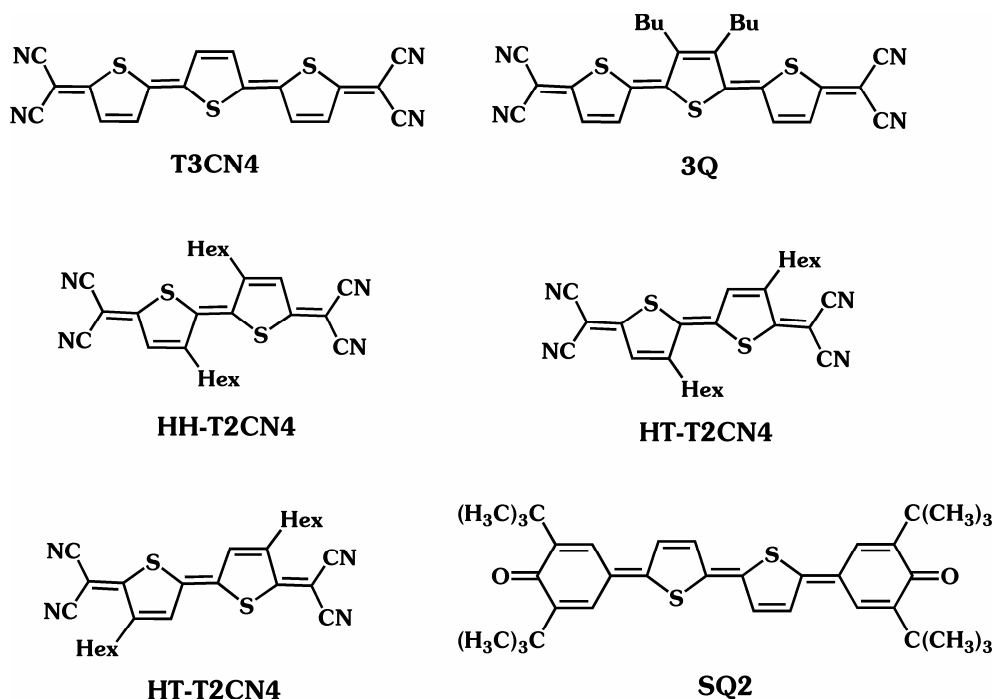


Figura 2.16.- Estructuras químicas de oligotiofenos quinoides analizados mediante espectroscopía Raman.

Referido al uso de la espectroscopía Raman para evaluar el carácter quinoide de sistemas policonjugados en estado neutro destacan las contribuciones del grupo del Prof. Zerbi (Politécnico de Milán) y del Prof. Kertesz (Universidad de Georgetown). Podemos citar en el primer caso la siguiente referencia:

- “On the Quinoid Structure of Poly(isothianaphthene): A Vibrational Spectroscopic Study” *Adv. Mater.* **7** (1995) 1027: donde se determina el estado fundamental quinoide del polímero de bajo gap poli-isotianafeno, usando para ello espectroscopía Raman.

Del Prof. Kertesz destacan estas dos referencias:

- “Interpretation of the Raman Spectra of Polyisothianaphthene: Is the Structure Aromatic or Quinonoid?” *Synth. Met.* **55** (1993) 564:

este artículo evalúa el estado fundamental quinoide del poliisotianafeno mediante comparación entre espectros Raman experimentales y teóricos del polímero en distintos estados de oxidación. Se concluye que el estado fundamental es quinoide y el oxidado aromático.

- “Raman Spectra of Poly(2,3-R,R-thieno[3,4-b]pyrazine). A New Low-Band-Gap Polymer” *Macromolecules* **28** (1995) 2922: donde se determina la naturaleza quinoide del estado fundamental del polímero de bajo gap politienopirazina y la naturaleza aromática del mismo en estado dopado, mediante espectroscopía Raman Resonante y cálculos teóricos.

2.1.4. Resonancia paramagnética electrónica

Las resonancias magnéticas son espectroscopías, en las que un campo magnético oscilante induce transiciones magnéticas entre niveles de energía de un sistema paramagnético (electrones desapareados), al desdoblarse éstos por la aplicación de un campo magnético estático.²⁰ En particular, la Resonancia Paramagnética Electrónica (EPR) estudia los dipolos magnéticos de origen electrónico [rango de las microondas (10^9 – 10^{11} Hz)], mientras que la Resonancia Magnética Nuclear (RMN) analiza los espines de origen nuclear [rango de las radiofrecuencias (10^6 – 10^9 Hz)].

En un espectro EPR una especie paramagnética se ilumina con radiación microondas, a una frecuencia constante ν , mientras se somete a un barrido de campo magnético \vec{H} . La absorción se produce cuando la diferencia de energía entre los estados asociados al espín desapareado es la misma que la energía de la radiación microondas.

El EPR se usa para estudiar radicales orgánicos libres (dobletes) formados durante reacciones químicas, electroquímicas o fotoquímicas. Un

conjunto de moléculas de gran interés en electrónica molecular y donde tiene gran importancia el EPR es el análisis de los complejos de transición. Otro tipo de especies con electrones desapareados, que se caracterizan por EPR, son los birradicales tripletes. Uno de los argumentos fundamentales de esta Tesis es el análisis de la estructura electrónica de birradicales tripletes mediante espectroscopía Raman y cálculos químico-cuánticos. Dejamos para la próxima sección la discusión más completa de su problemática.

Para explicar brevemente el funcionamiento del EPR consideraremos el caso más sencillo, un sistema con un solo electrón (monorradical). Este sistema posee un número cuántico de espín de $\frac{1}{2}$ que, en ausencia de un campo magnético, existe en dos estados degenerados correspondientes con los números cuánticos magnéticos de espín: $m_s = +1/2$ y $m_s = -1/2$. La aplicación de un campo magnético externo hará que estos dos estados dejen de estar degenerados, es decir, toman dos niveles energéticos distintos. De esta forma, es posible inducir transiciones entre ellos, si irradiamos con la energía adecuada.

Los niveles de energía de las dos orientaciones posibles están dados por la ecuación $E = g\mu_B m_s H$, de forma que la energía de un electrón con $m_s = +\frac{1}{2}$ (o α) aumenta y la de un electrón con $m_s = -\frac{1}{2}$ (o β) disminuye a medida que el campo magnético aplicado aumenta. La separación de niveles, por tanto, está dada por la siguiente expresión (ver Figura 2.17):

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

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

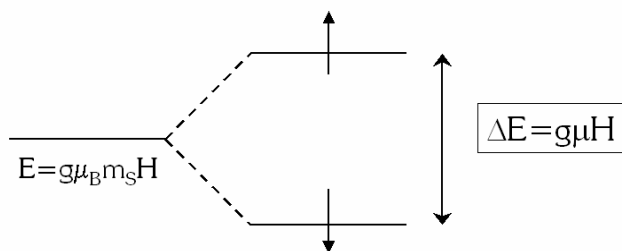


Figura 2.17.- Separación de los niveles electrónicos al aplicar un campo magnético.

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

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

Dado que la cantidad de energía absorbida en la transición entre estados de espín es muy baja, se amplifica mediante sistemas de detección sensibles a la fase y para ello, se representa la primera derivada de la absorbancia en un espectro EPR típico. Los detectores sensibles a la fase permiten extraer la señal del ruido basándose en el hecho de que mientras que el ruido tiene intensidades y fases al azar, la fase de la señal EPR es coherente con la modulación del campo magnético.

La señal de un electrón desapareado puede ser múltiple debido a la interacción del momento magnético de espín electrónico con el momento magnético nuclear (I) de átomos con I no nulos, como es el caso de los átomos de nitrógeno, donde $I=1$. Esta interacción entre espín electrónico y nuclear multiplica las líneas de resonancia debido al desdoblamiento de los niveles energéticos. A estas líneas de resonancia se les llaman acoplamientos hiperfinos (ver Figura 2.18).

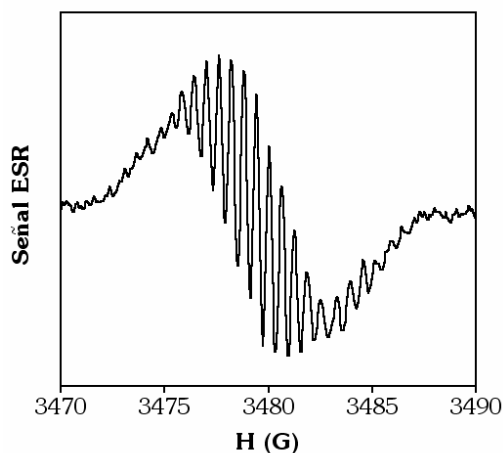


Figura 2.18.- Espectro EPR de un anión radical en donde pueden apreciarse acoplamientos hiperfinos.

La existencia de acoplamientos hiperfinos en los espectros EPR es muy útil en el estudio de especies químicas con electrones no acoplados, ya que dan información acerca de la distribución del electrón en la molécula dependiendo de las interacciones con los núcleos.

Un espectro EPR se va a caracterizar por la presencia de una serie de parámetros, los cuales nos facilitarán información sobre la muestra analizada. Estos parámetros son el factor de Landé de la muestra o g ,²¹ el campo magnético de resonancia, la amplitud h y la anchura de la señal ΔH_{pp} y la constante de acoplamiento a en el caso de existir acoplamientos hiperfinos.

2.1.4.1. Problemática de los tripletes

Volvemos sobre la problemática que presenta la identificación de birradicales tripletes mediante EPR. En el caso de las moléculas conjugadas, la presencia de tripletes implica una energía del gap HOMO-LUMO muy baja para que sea posible desaparecer los electrones sin mucho coste energético. Estos sistemas pueden presentar dos comportamientos distintos: (i) los dos electrones están tan alejados que no se sienten entre sí, comportándose en la

práctica como un monorrádical, (ii) que los dos electrones interaccionen entre sí, manifestando lo que se denominan desdoblamientos a campo cero, debido al campo magnético que genera cada electrón sobre el otro. Estudiaremos en este apartado el segundo caso que es el que presenta un especial interés.

En el caso de un sistema que posee dos electrones que interaccionan entre sí, aparecen dos estados de distinta energía: uno simétrico (estado triplete, $S=1$) y otro antisimétrico (estado singlete, $S=0$) con respecto al intercambio de electrones. Las energías de estos estados dependen de la integral de canje J .

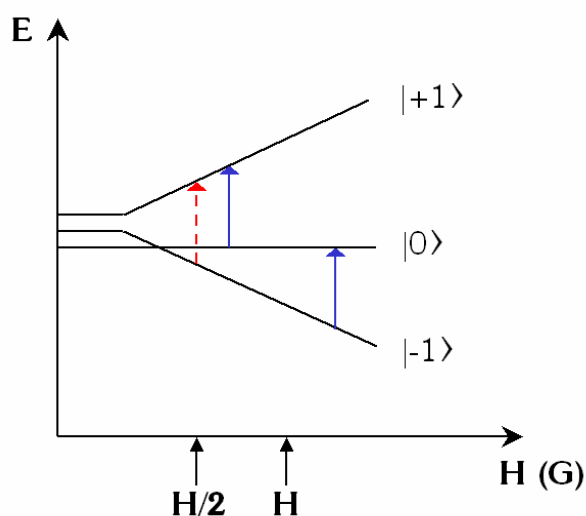


Figura 2.19.- Transiciones electrónicas permitidas (en azul) y no permitidas (en rojo) para un sistema con $S=1$.

Como se observa en la Figura 2.19, según la regla de selección $\Delta M_S=1$, dos son las transiciones permitidas (flechas azules) para un birradical triplete, las cuales aparecen a distintos valores de campo magnético.

En el espectro experimental normalmente veremos una zona ancha de absorción (envolvente de las dos señales) centrada en la región de $g=2$, lo que hace difícil discernir entre una señal de monorrádical y una de birradical. Un

indicativo inequívoco de la naturaleza birradicalaria triplete de la muestra es la aparición de una señal a campo mitad (flecha roja en Figura 2.19). Sin embargo, experimentalmente, esta señal es muy débil ya que es debida a una transición prohibida ($\Delta M_S=2$), y por ello no siempre aparece en el espectro. Esto dificulta enormemente la identificación de sistemas en estado triplete.

Más problemática es la identificación de birradicales orgánicos conjugados, donde la menor diferencia energética singlete-triplete provoca un anchamiento de la banda a campo mitad, dificultándose su detección. El caso más paradigmático es el conocido como paradoja de Chichibabin. En esta molécula (Figura 2.20), sintetizada por primera vez en 1907,^{22a} aún no está claramente establecida la naturaleza de su estado fundamental (singlete, triplete o mezcla de ambos). En principio, la espectroscopía EPR debería resolver esta cuestión (señal a campo mitad). Sin embargo, aún no ha sido posible registrar el espectro en disolución de la especie triplete, encontrándose tan sólo espectros típicos de especies dobletes.²²

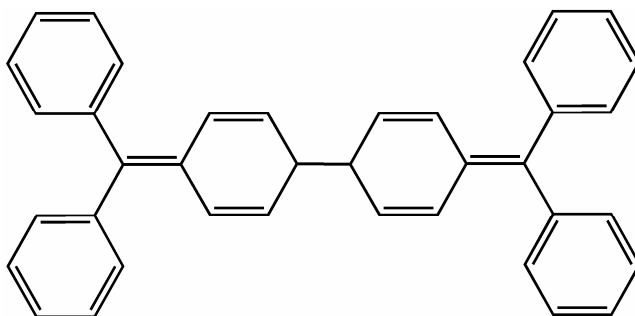


Figura 2.20.- Estructura química de la molécula de Chichibabin.

Hasta hoy día se conocen numerosos ejemplos donde se han sintetizado análogos de la molécula de Chichibabin (Figura 2.21), persiguiendo la clarificación de la estructura electrónica de este tipo de birradicales conjugados.²³

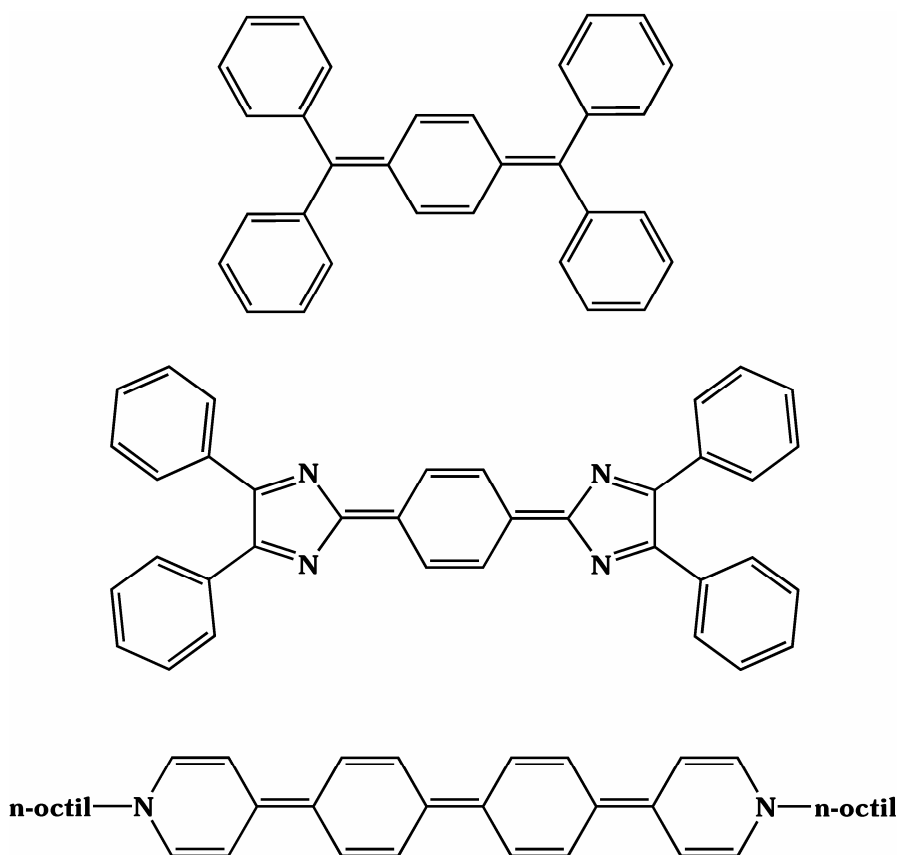


Figura 2.21.- Estructuras químicas de birradicales conjugados.

Los oligotiofenos quinoides estudiados en esta Tesis supone un ejemplo de tal problemática y su estudio desde el punto de vista de la presencia de tripletes será un argumento fundamental.

Existen varios datos en la bibliografía referentes a sistemas quinoides que, aunque no son el centro del análisis de la Tesis, deben explicarse recurriendo a la presencia de este tipo de birradicales.²⁴ Vamos a enumerar los más importantes:

- Alta reactividad e imposibilidad de síntesis de oligómeros largos sin sustituir.

- Isomerización cis-trans. En la Figura 2.22 hemos simulado el caso del dímero quinoide T2CN4.

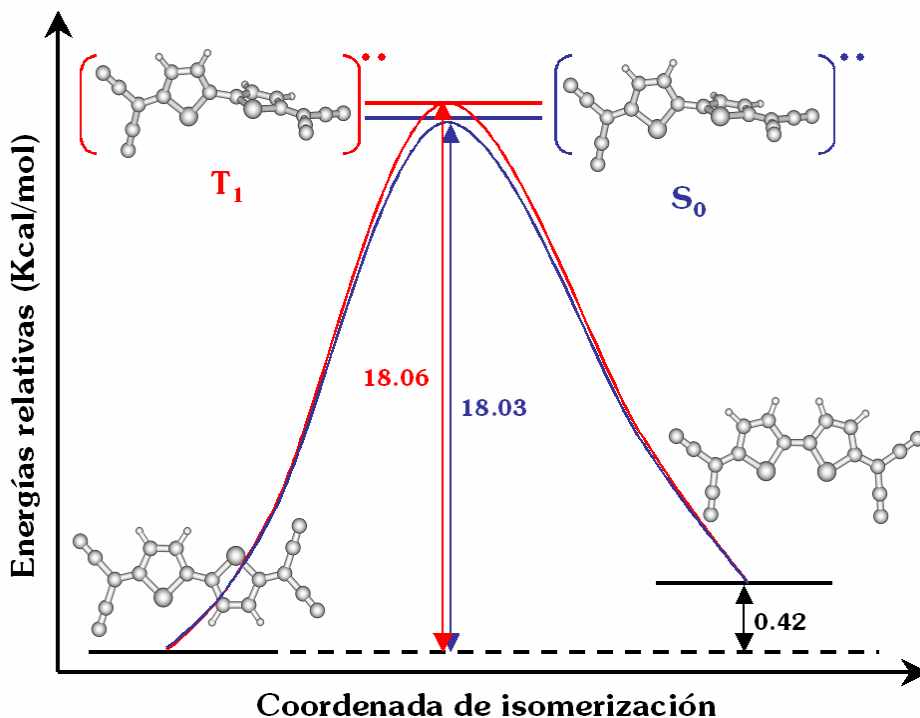


Figura 2.22.- Diagrama energético de la reacción de isomerización cis-trans de T2CN4.

La Figura 2.22 muestra que la reacción de isomerización de T2CN4 es posible mediante la estabilización de un especie birradicalaria energéticamente accesible (~18 Kcal/mol).

Como ya hemos mencionado, una de las hipótesis de esta Tesis es la identificación de birradicales tripletes mediante espectroscopía Raman para indagar en su estructura electrónica inaccesible, a veces, con la técnica fundamental del EPR.

2.1.5. Obtención de espectros

En este apartado se describen los equipos utilizados para el registro de los espectros electrónicos, vibracionales y de resonancia paramagnética electrónica. A su vez, se analiza la preparación de muestras y las condiciones de medida.

Los espectros de absorción electrónica se han registrado en dos instrumentos distintos dependiendo de las necesidades requeridas en cada experimento:

- ESPECTROFOTÓMETRO AGILENT 8453: es un espectrofotómetro multidiado que permite el registro de espectros en el rango UV-Vis desde 190 nm a 1100 nm (Figura 2.23). Consta de 910 diodos (uno por nanómetro), lo que permite el análisis de todo el rango espectral en tiempos muy cortos. Este equipo presenta una gran resolución espectral.



Figura 2.23.- Espectrofotómetro Agilent 8453.

- ESPECTROFOTÓMETRO PERKIN ELMER LAMBDA 19 UV-Vis-NIR: espectrofotómetro dispersivo de doble haz y doble monocromador. Consta de dos fuentes: una lámpara de deuterio para el rango UV y una lámpara de tungsteno para la región Vis y NIR, y de dos detectores: un fotomultiplicador que actúa en la región UV y Vis y un detector de PbS

para la zona NIR del espectro. Todos estos componentes permiten el registro de espectros desde 190 nm a 3200 nm. La resolución espectral del equipo varía de 0.05 a 5 nm.

Para el registro de espectros de emisión fluorescente se usó el siguiente instrumento:

- ESPECTROFLUORÍMETRO JASCO FP-750: abarca un rango espectral de 200 a 1100 nm con una resolución de 1.0 nm (Figura 2.24).

El cálculo de los rendimientos cuánticos de fluorescencia se determinaron usando sulfato de quinina como patrón de referencia.



Figura 2.24.- Espectrofluorímetro Jasco FP-750.

Para el registro de los espectros vibracionales IR se emplearon tres instrumentos distintos:

- ESPECTROFOTÓMETROS FTIR BRUKER EQUINOX 55 Y VERTEX 70: Ambos equipos permiten el registro de espectros de absorción infrarroja en el rango espectral desde 4000 a 400 cm^{-1} (ver Figura 2.25). Consta de un divisor de haz o *beamsplitter* de KBr y un detector DLAGTS (“Deuterated L-Alanine doped Triglycene Sulphate”) de alta

sensibilidad. Para el registro de espectros las muestras se dispersaron en pastillas de KBr, realizándose una media de 32 acumulaciones con una resolución espectral de 4 cm^{-1} . Con el fin de evitar la presencia de interferencias ambientales como CO_2 o H_2O , la muestra y el instrumento se purgaron antes y durante el registro con N_2 .

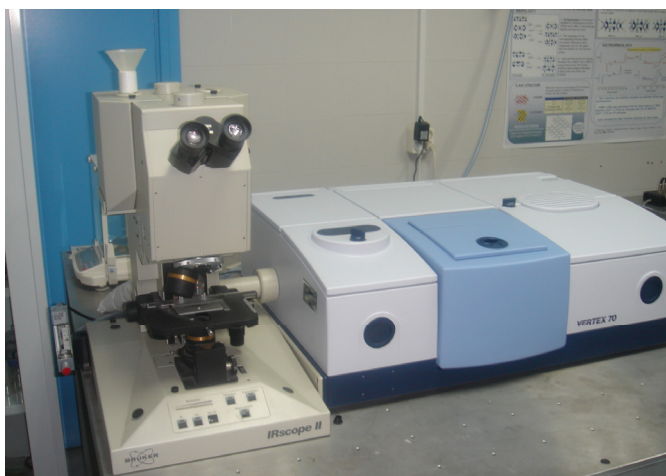


Figura 2.25.- Espectrofotómetro FTIR Vertex 70.

- GOLDEN GATE, DISPOSITIVO ATR DE REFLEXIÓN TOTAL ATENUADA: Permite el registro de espectros IR mediante la técnica de reflectancia total atenuada (ATR, “Attenuated Total Reflectance”). Una ventaja que presenta este equipo es que permite el análisis de muestras puras y opacas. Las medidas en ATR se realizan utilizando un elemento de reflectancia interna (IRE, “Internal Reflectance Element”) en contacto íntimo con la muestra, el cual se consigue aplicando una alta presión con punta de diamante. El IRE es transparente en el IR, con gran estabilidad tanto mecánica como química y está diseñado para permitir una reflexión interna total (Figura 2.26).



Figura 2.26.- Modulo ATR Golden Gate.

Para el registro de los espectros Raman se han empleado dos equipos distintos:

- FT-RAMAN BRUKER FRA 106/S: Utiliza como fuente excitatriz un láser de Nd:YAG con longitud de onda de 1064 nm. La detección de la señal se realiza en configuración de 180° respecto a la radiación incidente (backscattering) usando como detector un diodo de germanio que trabaja a temperatura de nitrógeno líquido. El interferómetro de Michelson es el mismo que el usado para registrar los espectros IR, con la diferencia de que la cámara de muestras y el divisor de haz (CaF_2) son los correspondientes para espectroscopía FT-Raman (ver Figura 2.27). Para el registro de espectros se fijó una resolución espectral de 4 cm^{-1} , mientras que la potencia del láser (10-100 mW) y el número de acumulaciones (500-3000 scans) se variaron dependiendo de las necesidades requeridas en cada experimento. Los espectros a temperatura ambiente se han llevado a cabo en distintos estados de agregación (sólidos puros en capilar de vidrio y disoluciones).

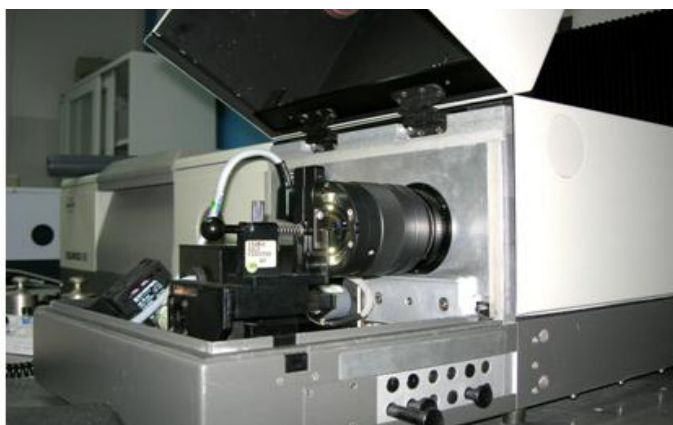


Figura 2.27.- Cámara de muestra del Bruker FRA 106/S.

- MICROSCOPIO INVIA REFLEX RAMAN RENISHAW: Microscopio confocal Leica que permite el registro de espectros sobre partículas micrométricas, usando una cámara CCD (“Charge Coupled Device”) como detector (Figura 2.28). Consta de tres líneas de excitación láser: 488 nm, 514 nm y 785 nm. La elección de una longitud de onda del láser u otra permitirá, por tanto, registrar espectros Raman Resonantes.



Figura 2.28.- Microscopio Invia Reflex Raman.

Para la obtención de espectros IR y Raman a temperatura variable se empleó un accesorio común para ambos espectrómetros, con las siguientes características:

- CÉLULA DE TEMPERATURA VARIABLE SPECAC P/N 2100: Este accesorio consiste en una cámara de vacío, con ventanas de cuarzo para el registro de espectros Raman (en el caso de registros IR se utilizan ventanas de NaCl), que contiene un dewar principal en cuyo extremo inferior se aloja el portamuestras (ver Figura 2.29). La adición de N_2 líquido al dewar junto con un sistema de calefacción eléctrica permiten alcanzar temperaturas entre -170 y 250 °C. El sistema está formado también por un controlador automático de temperatura Graseby Specac y una bomba de vacío.



Figura 2.29.- Célula de temperatura variable Specac P/N 2100.

Por último, para realizar los espectros EPR se utilizó el siguiente equipo:

- BRUKER ER 100D: Para el cálculo de densidades de espín absolutas se usaron cristales de $VOSO_4 \cdot 5H_2O$ o de radical difenilpicrilhidracilo (DPPH, “Diphenyl picrylhydrazyl radical”), mientras que para la determinación del factor g se usó, como referencia, una lámina delgada

de DPPH, la cual presenta un valor g de 2,0036. Para el estudio termoespectroscópico se utilizó el accesorio de temperatura variable Bruker ER 4111 VT, que permite la variación de la temperatura desde -170 °C a 77 °C.

2.2. ELECTROQUÍMICA

2.2.1. Introducción

Las primeras investigaciones electroquímicas en sistemas orgánicos π -conjugados se llevaron a cabo por Hoijtink²⁵ a mediados de los cincuenta. En estos primeros experimentos se demostró que la reducción catódica de sistemas olefínicos y aromáticos era más favorable energéticamente conforme aumentaba el número de anillos aromáticos o de dobles enlaces conjugados. Además se demostró que la mayoría de sistemas aromáticos y poliénicos podían ser reducidos a sus respectivos dianiones.

La evolución de la instrumentación electroquímica permitió posteriormente la generación y el estudio de especies polianiónicas y policatiónicas.²⁶ En particular, Hammerich y Parker²⁷ generaron iones estables de sistemas aromáticos usando para ello técnicas ciclovoltamperométricas.

Por otra parte, en 1979, el descubrimiento de las propiedades redox de los polímeros policonjugados impulsó de nuevo la electroquímica de sistemas orgánicos conjugados, apareciendo a partir de entonces extensos estudios sobre la naturaleza, estructura y estabilidad de los portadores de carga. Todos estos descubrimientos, junto con la primera síntesis del oligómero tipo fenilvinileno²⁸ y su caracterización electroquímica en 1987, permitieron la deducción de una serie de reglas empíricas que describían la dependencia de las propiedades redox de los sistemas conjugados con la longitud de la cadena.

En la actualidad, muchos son los estudios experimentales y teóricos que se han llevado a cabo sobre oligómeros conjugados,²⁹ obteniéndose a su vez resultados sobre la estructura electrónica de especies cargadas, las cuales son utilizadas como modelos moleculares para el análisis de portadores de cargas en polímeros.

Respecto a los sistemas quinoides tetracianosustituidos, todos los trabajos previos a esta Tesis incluyen su estudio electroquímico.^(16c,30) En todos los casos, se han observado reducciones de hasta dos electrones, análogas a las encontradas en el TCNQ. Además, en los oligómeros largos ($n > 2$) aparecen oxidaciones estables. Estos datos promovieron la aplicación de un compuesto quinoide, 3Q (Figura 2.16), en un OFET. En primer lugar, se persiguió su actuación como semiconductor tipo n, asociado a la facilidad de su proceso de reducción. Posteriormente, se encontró un comportamiento semiconductor ambipolar, lo que se atribuye a la presencia de procesos de oxidación estables.

2.2.2. Fundamentos de la voltamperometría cíclica

De entre todas las técnicas electroquímicas,³¹ el método elegido en esta Tesis para la caracterización de los procesos redox es la voltamperometría cíclica (CV), a partir de la cual obtenemos información acerca de las reacciones de transferencia electrónica y de los mecanismos redox multietapas. Así, para sistemas oligoméricos como los que estudiamos, la CV nos indica el número y potencial de los pares redox, estabilidad de las especies cargadas y nos estima el gap electroquímico relacionado con la diferencia energética HOMO-LUMO.

En una CV se registra la densidad de corriente en la interfase electrodo-disolución con la variación temporal del campo eléctrico. En este experimento, el potencial inicial y el final son coincidentes, lo que permite analizar la reversibilidad de las reacciones electroquímicas.

La forma típica de una CV para un proceso de oxidación monoeléctrico es la que se muestra en la Figura 2.30 (par Fc/Fc^+).

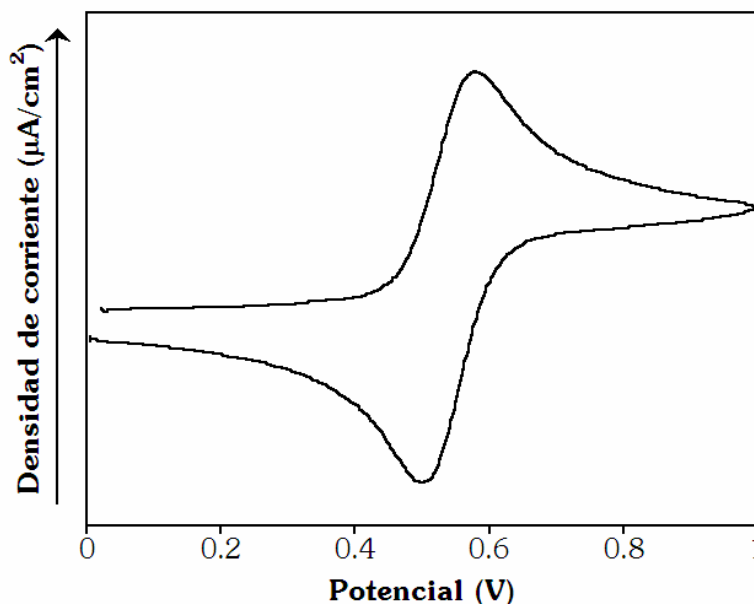


Figura 2.30.- CV del proceso de oxidación del par Fc/Fc^+ .

La variación cíclica del potencial permite que la especie oxidada (Fc^+) formada en el primer barrido vuelva a su estado inicial reducido (Fc) tras el barrido inverso de potenciales. La diferencia entre los valores de potencial del máximo de cada onda (anódica y catódica) depende de la velocidad de barrido e indica la reversibilidad del proceso analizado.

En esta Tesis, para analizar la respuesta electroquímica de las moléculas a estudio, haremos uso del Teorema de Koopman, que permite relacionar la energía de ionización de una molécula con la energía del orbital HOMO y la afinidad electrónica con la energía del orbital LUMO. Para ello, debemos además considerar que la energía del orbital HOMO del ferroceno se calcula a -4.80 eV.

2.2.3. Técnicas espectroelectroquímicas

El principal problema que presentan las técnicas electroquímicas es que por sí solas proporcionan poca información estructural de las especies redox generadas. Para suplir esta carencia, los métodos electroquímicos se han unido con métodos espectroscópicos, los cuales pueden proporcionarnos información detallada sobre los defectos creados por la aplicación del potencial eléctrico.

Dependiendo de las técnicas espectroscópicas usadas en los estudios espectroelectroquímicos necesitaremos distintos tipos de electrodos, de forma que, la utilización de electrodos opacos sólo es posible en el registro de espectros de absorción óptica mediante reflectancia especular.³² Por el contrario, para el uso de técnicas basadas en fenómenos de transmitancia o reflexión interna de la luz, se requiere el empleo de electrodos ópticamente transparentes.³³ El electrodo que actualmente ofrece el mejor compromiso entre conductividad eléctrica y transparencia en el visible, y por ello el más usado, es una lámina de vidrio recubierta por ITO (óxido de indio y estaño).

2.2.4. Instrumentación empleada

El registro de las CVs se ha llevado a cabo usando una celda electroquímica de tres compartimentos separados entre sí por tabiques porosos o "fritz". Este método, que usa tres electrodos, permite mantener constante el potencial del electrodo de referencia/pseudoreferencia durante el experimento. En el compartimento central de esta celda se introducen el electrodo de trabajo y el de pseudoreferencia, con el fin de minimizar la caída de potencial óhmico no compensada, mientras que el contraelectrodo lo situamos en uno de los compartimentos laterales (Figura 2.31a).

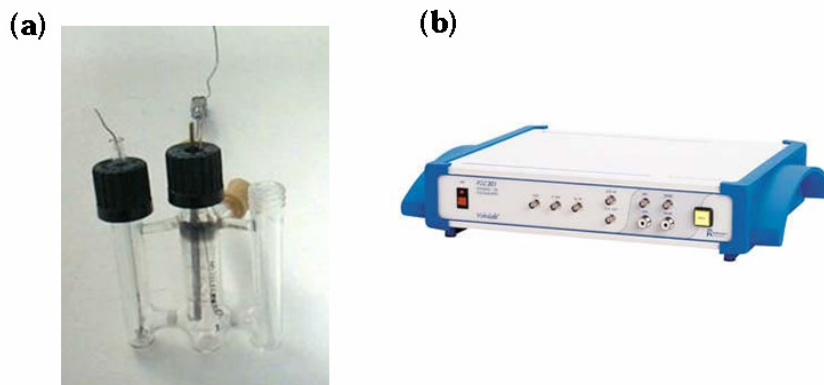


Figura 2.31.- (a) Fotografía de la celdilla y los electrodos empleados para las voltametrías cíclicas, (b) Potenciostato Voltalab 40 usado en los experimentos electroquímicos.

Los electrodos de trabajo utilizados han sido de carbón vítreo o de platino, dependiendo de las condiciones del experimento. Como electrodo de referencia se usó bien un electrodo $\text{Ag}/0.1 \text{ M AgClO}_4$ o un hilo de plata en forma de espiral (pseudoreferencia). Como contraelectrodo utilizamos una rejilla de platino.

El electrolito de fondo usado fue una disolución 0.1 M de hexafluorofosfato de tetrabutilamonio (TBAPF_6) o de perclorato de tetrabutilamonio (TBAClO_4) en CH_2Cl_2 o CH_3CN . Previamente al registro, la disolución se purga con nitrógeno para evitar las posibles interferencias con el oxígeno atmosférico. Para evitar el arrastre de disolventes volátiles, antes de purgar, el nitrógeno se deseca y se satura con el disolvente usado en la disolución. En los experimentos en los que se usó el electrodo de pseudoreferencia, se añadió al finalizar cada experimento una pequeña cantidad de ferroceno, y se registró la CV correspondiente para medir el potencial de descarga (E_{ap}) del par ferroceno/ferrocinio (Fc/Fc^+), que sirve como patrón interno. Todos los datos obtenidos de esta forma se representan tomando como cero del eje de potencial el valor E_{ap} de Fc/Fc^+ .

Para aplicar la diferencia de potencial entre los electrodos utilizamos un potenciostato Voltalab 40, de Radiometer Copenhagen, controlado por un ordenador portátil Compaq Armada (Figura 2.31b).



Figura 2.32.- Celda espectroelectroquímica empleada en los registros Vis-NIR y Raman.

Los experimentos espectroelectroquímicos se realizaron en una celda espectroelectroquímica de ALS para medidas *in situ* de absorción óptica en el UV-Vis-NIR o de dispersión Raman (ver Figura 2.32). Los electrodos usados fueron una rejilla de platino (trabajo), un hilo de platino (auxiliar) y un electrodo de Ag/AgClO₄ (electrodo de referencia). En estos experimentos se usó el mismo potenciostato.

2.3. CÁLCULOS QUÍMICO-CUÁNTICOS

2.3.1. Introducción

La química cuántica es la rama de la química teórica que aplica los conceptos de la mecánica cuántica, haciendo uso de métodos computacionales, para calcular la estructura y propiedades de moléculas. Haciendo uso de la química cuántica se pueden estudiar propiedades

moleculares como son la energía, interacción energética, cargas, dipolos, frecuencias vibracionales, reactividad y otras propiedades espectroscópicas. Esta disciplina, por tanto, 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. Entre las aplicaciones de la química computacional podemos destacar las siguientes:

- Facilita la interpretación de los resultados experimentales. Por ejemplo, se pueden asignar las bandas de los espectros IR y Raman mediante el cálculo de sus correspondientes espectros teóricos.³⁴ A su vez, las propiedades electroquímicas pueden racionalizarse mediante la determinación de las energías monoelectrónicas HOMO/LUMO.³⁵
- Posibilita el análisis de propiedades difíciles de obtener experimentalmente, como es el caso de la evolución de la estructura molecular con el estado de oxidación/reducción o la determinación electrónica de los estados excitados.^(34b, 36)
- Permite predecir las propiedades estructurales y electrónicas de sistemas sin sintetizar, por lo que podemos decidir *a priori* si interesa o no la síntesis de un determinado compuesto.³⁷

En definitiva, los cálculos químico-cuánticos nos permiten el establecimiento de relaciones entre la estructura química y las propiedades electrónicas de sistemas moleculares. Estas relaciones, como ya se puntualizó en el Capítulo 1, presentan un gran interés al guiar el diseño de nuevos materiales moleculares con propiedades electrónicas y procesabilidad mejoradas.

La solución de todo problema químico-cuántico comienza con la resolución de la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo, a partir de la cual se puede determinar la estructura electrónica de la molécula:

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

En esta ecuación E representa la energía total del sistema, \hat{H} es el operador hamiltoniano que contiene términos de movimiento y de repulsión/atracción entre los electrones y núcleos y Ψ representa la función de onda que describe el sistema en estado estacionario. La resolución de esta ecuación permite obtener, por tanto, todos los valores de energía cuantizados del sistema.

Sin embargo, la resolución exacta de esta ecuación sólo se ha logrado en sistemas hidrogenoides (H, He⁺, Li⁺⁺...), teniendo que recurrir a aproximaciones para sistemas con más de un electrón. Una de las aproximaciones fundamentales de la química cuántica es el desacoplamiento de los movimientos electrónico y nuclear, conocida como Aproximación de Born-Oppenheimer. Esta aproximación se basa en el hecho de que la masa del núcleo es mucho mayor que la de los electrones y, por consiguiente, su velocidad es mucho menor. De esta forma, el núcleo experimentará a los electrones como si éstos fueran una nube de carga mientras que los electrones sienten a los núcleos como si éstos fuesen estáticos.

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 la ecuación de Schrödinger electrónica y nuclear. Para el caso de una molécula de N electrones, el hamiltoniano se expresa como:

$$\hat{H} = -\sum_i^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_i^N \sum_a \frac{z_a}{|R_a - r_i|} + \sum_i^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{|r_i - r_j|} + \sum_{a,b} \frac{z_a z_b}{|R_a - R_b|}$$

En esta ecuación el primer término describe la energía cinética de los electrones, el segundo representa la atracción entre los electrones y los núcleos, el tercero indica la repulsión interelectrónica y el cuarto representa la repulsión internuclear, que es una constante. De todos estos términos, el más difícil de calcular es el de repulsión interelectrónica, y por ello, como se ha indicado anteriormente, la ecuación de Schrödinger electrónica es todavía irresoluble para sistemas de más de un electrón.

La química computacional se basa en una gran diversidad de métodos, los cuales difieren en las distintas aproximaciones matemáticas que utilizan para la resolución de la ecuación de Schrödinger en sistemas polielectrónicos. En este apartado haré una breve descripción de algunos de estos métodos pero me centraré principalmente en la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT, “Density Functional Theory”), ya que éste ha sido el método utilizado durante este trabajo.

2.3.2. Métodos *ab initio*

Las metodologías *ab initio* (“desde el inicio” en latín) se caracterizan por resolver de forma analítica las ecuaciones e integrales resultantes de las aproximaciones de la ecuación de Schrödinger. Al no utilizar aproximaciones basadas en parámetros moleculares, estos métodos requieren un coste computacional considerable y por ello, su auge comenzó con el desarrollo de los ordenadores en la década de los setenta.

Los cálculos *ab initio* actuales se basan en el método del campo autoconsistente (SCF, “Self Consistent Field”)³⁸ propuesto por Hartree y Fock en 1930. La aproximación de Hartree y Fock (HF)³⁹ supone cada movimiento electrónico de forma independiente, es decir, cada electrón se mueve en un potencial promedio generado por los restantes electrones. La función de onda polielectrónica viene representada por el conjunto de las funciones de onda monoeléctricas presentes en un determinante de Slater.

$$\Psi_0(x_1, x_2, \dots, x_N) = \begin{vmatrix} \chi_i(x_1) & \chi_i(x_1) & \dots & \chi_i(x_1) \\ \chi_i(x_2) & \chi_i(x_2) & \dots & \chi_i(x_2) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \chi_i(x_N) & \chi_i(x_N) & \dots & \chi_i(x_N) \end{vmatrix}$$

Utilizando el método SCF podremos resolver las ecuaciones HF. Este método propone sucesivas funciones de onda polielectrónica, a partir de las cuales, se calcula la energía del estado fundamental hasta que posteriores cambios en la función no provocan cambios perceptibles en la energía,⁴⁰ considerándose que el sistema es autoconsistente.

Otras aproximaciones, como la propuesta por C. C. J. Rotan y G. G. Hall⁴¹ en la cual se consideran los orbitales moleculares como una combinación lineal de un conjunto de funciones de base, tuvieron que realizarse con el fin de hacer operativo este método.

Sin embargo, la mayor simplificación que presenta esta metodología es que no considera la correlación electrónica al sustituir la repulsión instantánea de los electrones por una repulsión promedio. Se denomina energía de correlación a la diferencia entre la energía exacta no relativista y la energía del sistema calculado con la aproximación HF.⁴²

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

La correlación electrónica es un parámetro importante a la hora de obtener resultados cuantitativos precisos, como es el caso de las frecuencias vibracionales.⁴³ Por este motivo, se desarrollaron métodos post Hartree-Fock, los cuales incluyen la correlación electrónica.

2.3.3. Métodos semiempíricos

Los métodos semiempíricos se basan en el formalismo de Hartree-Fock, pero simplificando el cálculo mediante el uso de parámetros. Los parámetros involucrados en estas aproximaciones se estiman bien a partir de métodos *ab initio* o de datos experimentales.⁴² La gran ventaja que presenta esta metodología es su bajo coste computacional, por lo que pueden aplicarse a moléculas muy grandes. Sin embargo, los resultados obtenidos son menos precisos que los derivados de métodos HF, debido a la incorporación de parámetros que dependen de resultados experimentales. Por este motivo, estos cálculos suelen emplearse para análisis de tipo más cualitativo o como una primera aproximación antes de abordar un cálculo más preciso (*ab initio* o DFT).

2.3.4. Métodos DFT

Los métodos basados en la Teoría del Funcional de la Densidad DFT serán los que se usarán para la caracterización y descripción teórica de los sistemas estudiados en esta Tesis. Esta elección reside en la posibilidad que presentan estos métodos de realizar cálculos computacionalmente más asequibles y con precisiones comparables, e incluso a veces mayores, que los cálculos *ab initio* con correlaciones electrónicas.⁴⁴

En relación a los cálculos HF, los resultados obtenidos mediante DFT dan buenas geometrías, buenos momentos dipolares, excelentes frecuencias vibracionales y una buena estimación de las energías de activación.

Sin embargo, el método presenta ciertas debilidades, como por ejemplo en el caso de moléculas altamente conjugadas donde, en muchos casos, subestima el gap HOMO-LUMO.⁴⁵ Pero sin duda, el inconveniente más importante que presenta, es que DFT no dispone de un procedimiento para mejorar los cálculos de forma sistemática, a diferencia de los métodos *ab initio*

en los que el truncamiento a órdenes mayores ayuda a la obtención de resultados más precisos.

2.3.4.1. Fundamentos de la Teoría DFT

Mientras que los métodos HF se basan en complicadas funciones de ondas multielectrónicas, el objetivo principal la Teoría DFT es reemplazar estas funciones de ondas (dependientes de $3N$ variables) por la densidad electrónica, la cual es una función de sólo tres variables $\rho_0(x,y,z)$. De esta forma, la energía del estado electrónico fundamental E_0 vendrá descrita como un funcional de la densidad electrónica $E_0 = E_0[\rho_0]$.

Aunque las bases de esta metodología residen en el modelo de Thomas-Fermi (1927), la Teoría DFT no llegó a desarrollarse hasta el establecimiento, en 1964, de dos teoremas por Hohenberg y Kohn.⁴⁶ El primer teorema que propusieron es el siguiente:

“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”.

Este primer teorema sólo nos demuestra la existencia de una relación entre la densidad electrónica y las funciones de onda del estado fundamental pero no indica como calcular dicha densidad. Para solucionar este problema se propuso un segundo teorema donde se establece que la densidad electrónica obedece el principio variacional para la energía:

“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”.

Sin embargo, este teorema tampoco facilitaba una expresión para obtener E_0 a partir de ρ_0 . La implementación del método de Kohn y Shan⁴⁷ 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 $E_{xc}[\rho]$.

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

$$E[\rho] = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^n \varphi_i^*(r_1) \nabla_1^2 \varphi_i(r_1) dr_1 - \sum_{I=1}^N \int \frac{Z_I e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{I1}} \rho(r_1) dr_1 + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} dr_1 dr_2 + E_{xc}[\rho]$$

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

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

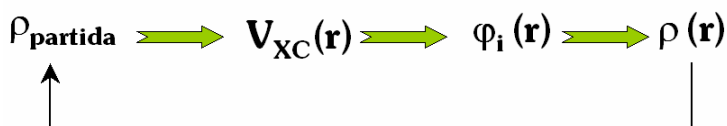
Las ecuaciones KS se obtienen aplicando el principio variacional a la energía electrónica $E[\rho]$. Estas ecuaciones, para el caso de orbitales monoeléctricos $\varphi_i(r_1)$, toman la siguiente forma:

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_1^2 - \sum_{I=1}^N \frac{Z_I e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{I1}} + \int \frac{\rho(r_2)e^2}{4\pi\epsilon_0 r_2} dr_2 + V_{xc}(r_1) \right\} \varphi_i(r_1) = \epsilon_i \varphi_i(r_1)$$

A partir de ellas podemos calcular los orbitales KS, necesarios para el cálculo de la densidad electrónica. El término V_{xc} hace referencia a la derivada del funcional de la energía de correlación-intercambio:

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

La resolución de las ecuaciones KS se basa en un método iterativo en el cual se considera un sistema ficticio de electrones no interaccionantes cuya densidad asociada ρ es la densidad de partida del sistema real. A partir de esta densidad se calcula V_{XC} , parámetro que permite resolver las ecuaciones de KS y por consiguiente, permite la obtención de un conjunto inicial de orbitales KS. Estos orbitales facilitan un valor de ρ mejorado con el que se repetirá el proceso hasta llegar a la convergencia.⁴⁸



El problema que presenta la resolución de estas ecuaciones es 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 E_{XC} como un funcional únicamente dependiente de la densidad en cada punto. Usando la aproximación LDA pueden obtenerse, a pesar de la simplicidad del método, buenas geometrías (con las distancias de enlace algo subestimadas), buenas frecuencias y densidades de carga. No obstante, los resultados no son tan satisfactorios en sistemas débilmente enlazados o en predicciones termoquímicas.

Para solucionar algunas de estas deficiencias, puede usarse la aproximación de gradiente generalizado (GGA, “General Gradient Approach”) en la que se consideran los gradientes de densidad en cada punto a la hora de calcular E_{XC} . Con estas correcciones se obtienen mejores valores de geometrías, frecuencias y densidades de carga.

Otra alternativa es el uso de métodos DFT híbridos, en los cuales se incluyen intercambios exactos calculados mediante HF combinados con términos de intercambio LDA y GGA. Usando esta aproximación se han obtenido resultados más que satisfactorios para las entalpías de atomización, geometrías y frecuencias vibracionales calculadas, siendo por ello en la actualidad un campo de investigación muy activo. Por este motivo, en la presente Tesis se ha utilizado el funcional híbrido B3LYP, el cual incluye el funcional de correlación Lee Yang Parr (LYP)⁴⁹ y el funcional de intercambio híbrido, combinación a su vez de funcionales de intercambio exacto Hartree-Fock y de tipo Becke.⁵⁰

2.3.4.2. Cálculo de espectros electrónicos

En principio la teoría DFT está limitada al estudio de propiedades de sistemas en estado fundamental y a la respuesta de éstos frente a perturbaciones estáticas externas. La necesidad del análisis de especies excitadas incitó la generalización de esta teoría por Runge y Gross⁵¹ en 1984, mediante la formulación de la Teoría del Funcional de la Densidad Dependiente del Tiempo (TD-DFT).^(48,52,53)

El análisis de especies excitadas es fundamental en el estudio de espectros electrónicos de sistemas moleculares, ya que para ello se necesita el conocimiento de los tránsitos energéticos (del estado fundamental al excitado) junto con las propiedades electrónicas y geométricas de los estados excitados. Durante esta Tesis los cálculos TD-DFT se han usado para llevar a cabo una correcta interpretación de todos estos parámetros. Hay que tener en cuenta que aunque estos cálculos no permiten una asignación exhaustiva del espectro electrónico de una molécula sí que nos facilita la asignación de las absorciones más intensas,⁵⁴ que son las que presentan un mayor interés.

En la Teoría TD-DFT se considera al sistema en estado fundamental interaccionando con la luz como si estuviera sometido a una perturbación

dependiente del tiempo que modifica su potencial externo. La respuesta del momento dipolar sometido a un campo eléctrico con frecuencia ω dependiente del tiempo estará dada mediante la polarizabilidad dinámica $\bar{\alpha}(\omega)$.^{48b}

$$\bar{\alpha}(\omega) = \sum_I \frac{f_I}{\omega_I^2 - \omega^2}$$

La polarizabilidad dinámica se calcula, por tanto, mediante un sumatorio extendido a todos los estados excitados I , donde ω_I representa la energía de excitación desde el estado fundamental al excitado y f_I representa las fuerzas del oscilador. De esta forma, mediante la polarizabilidad obtenida a partir de la densidad de carga calculada empleando TD-DFT, se puede obtener el espectro de excitación electrónica.

2.3.4.3. Cálculo de frecuencias

Para el análisis de espectros vibracionales durante este trabajo se han llevado a cabo los cálculos de frecuencias armónicas. El cálculo de las frecuencias vibracionales se realiza mediante la evaluación analítica de la segunda derivada de la energía total respecto a las coordenadas cartesianas.

El método DFT es actualmente el más apropiado para el cálculo de frecuencias de moléculas orgánicas, ya que los cálculos HF sobreestiman las frecuencias experimentales debido a la no inclusión de la correlación electrónica y los métodos post-HF, en muchos casos, no presentan las herramientas analíticas necesarias para la resolución de la derivada primera y segunda de la energía.

Por ello, los cálculos de frecuencias en esta Tesis se han realizado usando la teoría DFT y el funcional híbrido B3LYP. Para obtener un mejor ajuste de las frecuencias calculadas frente a las experimentales hemos empleado el factor de escala propuesto por Scott-Random,⁵⁵ el cual variará

dependiendo de la base utilizada en el cálculo. A su vez, debemos tener en cuenta que el cálculo de frecuencia debe realizarse siempre sobre geometrías de mínima energía y al mismo nivel de cálculo usado en la optimización molecular.

2.3.4.4. Conjunto de funciones de base

Para realizar un cálculo mecanocuántico válido a un coste computacional bajo, es muy importante una elección acertada tanto del tipo como del número de funciones de base.⁵⁶ Para este fin, el conjunto mínimo de bases que podemos emplear es el justo para acomodar todos los electrones del átomo. Esta elección, sin embargo, no es recomendada porque no suele proporcionar resultados precisos.

Concretamente, en esta Tesis, se utilizarán funciones de base de valencia desdoblada. Estos conjuntos de bases se caracterizan porque cada orbital interno viene descrito por una única función de base, mientras que cada orbital atómico de valencia está descrito por N funciones. La función de base elegida es la 6-31G** e indica que cada orbital interno viene descrito por una única función gaussiana contraída, la cual es combinación lineal de 6 gaussianas primitivas, y cada orbital externo se describe por dos gaussianas, una de ellas combinación lineal de 3 primitivas y la otra de 1 primitiva. Además se añaden funciones de polarización tipo d sobre los átomos pesados y tipo p sobre el hidrógeno.

2.3.5. Obtención y tratamiento de los cálculos teóricos

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

- **PICASSO**: es un ordenador SGI Origin-2000 que dispone de 16 procesadores MIPS R10000 a 196 MHz. La memoria principal compartida entre todos los procesadores es de 4096 MB. Utiliza la versión 6.5.3 del sistema operativo IRIX.
- **JEN50**: es un ordenador SGI Origin-3800 que dispone de 128 procesadores MIPS R14000 a 600 MHz. Dispone de 128 GB de memoria y emplea el sistema operativo IRIX.
- **ESTACIONES DE PC**: se han utilizado ordenadores personales que disponen de 1 procesador Pentium IV a 3.2 GHz. La memoria RAM es de 512 Mb, el disco duro es de 160 GB y el sistema operativo es Windows XP.

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

- **GAUSSIAN**:⁵⁷ paquete de programas conectados para llevar a cabo diferentes tipos de cálculos. Entre sus programas incluye todos los métodos ab initio comunes, muchos métodos semiempíricos y los métodos DFT usados en este trabajo.
- **MOLDEN**:⁵⁸ es un programa que permite la visualización de las densidades moleculares obteniendo la información necesaria a partir de los ficheros de salida (Gaussian) del cálculo. Este programa permite visualizar orbitales moleculares, densidad electrónica, vibraciones moleculares, etc.
- **GAUSSVIEW**:⁵⁹ es una interfaz gráfica avanzada diseñada para facilitar la preparación de los archivos de entrada para Gaussian 98 ó 03, permitiendo, a su vez, el análisis gráfico de los resultados del programa. Por ello, con Gaussview podemos analizar estructuras moleculares

optimizadas, orbitales moleculares y superficies de densidad. Incluye además un modelizador molecular en tres dimensiones.

- MOLEKEL:⁶⁰ es un programa gráfico que permite representar orbitales moleculares.
- CONVOL 1.4:⁶¹ es un programa gráfico que permite la representación de espectros a partir de los datos de posición e intensidad de las bandas obtenidas en el correspondiente cálculo teórico.

2.4. FABRICACIÓN DE OFETs

Durante la presente Tesis se han fabricado OFETs en configuración de contacto superior (ver Figura 1.14). Como sustratos para los dispositivos se han utilizado láminas de silicio (2.5 cm x 1 cm) cubiertas por una capa de SiO₂ de 300 nm de espesor. Algunos de esos sustratos han sido tratados con hexametildisilazano (HMDS) para ayudar en la deposición de las láminas delgadas de semiconductores orgánicos. En general, la funcionalización de SiO₂ con octadeciltriclorosilano (OTS) o con HMDS aumenta la movilidad y disminuye I_{OFF} en la mayoría de semiconductores orgánicos.⁶² En ambos sustratos la lámina de Si actuará como electrodo puerta en el dispositivo y la capa de SiO₂ tratada o sin tratar con HMDS actuará como material dieléctrico.

La lámina de semiconductor se depositó mediante evaporación a ultra alto vacío usando un evaporador Denton Vacuum (ver Figura 2.33). Este equipo consta de una bomba mecánica y otra de difusión, un controlador de temperatura y presión, y un sistema para controlar la velocidad de deposición mediante el cambio de la intensidad de corriente aplicada al crisol con el semiconductor.

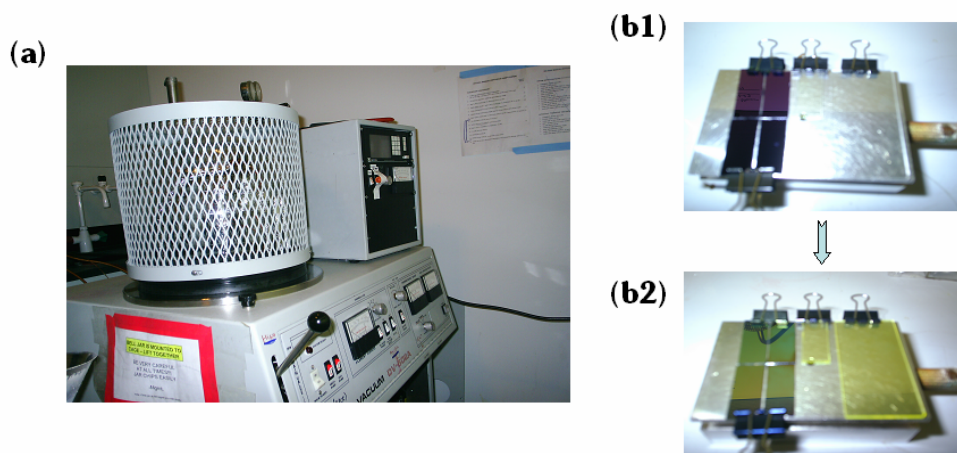


Figura 2.33.- (a) Evaporador usado para la deposición de la lámina semiconductor, (b1) Sustratos antes de la deposición, (b2) lámina semiconductor depositada sobre los distintos sustratos.

Se eligieron distintas temperaturas de trabajo que cubren el rango entre la temperatura ambiente y 110 °C. Se controló cuidadosamente la velocidad de deposición, no superándose en ningún momento 0.2 \AA/s (0.02 nm/s), con el fin de obtener láminas homogéneas. El espesor de la lámina depositada, medido mediante una microbalanza de cuarzo, se fijó en 50 nm para todos los dispositivos.

La deposición de los electrodos fuente y sumidero se llevó a cabo mediante evaporación de oro (50 nm de espesor) a ultra alto vacío usando el evaporador NRC Equipment Corp. Este equipo consta del accesorio NRC 3114 (bomba mecánica y bomba de difusión) para hacer vacío, el controlador de presión NRC 831 y el controlador de velocidad y espesor de la lámina semiconductor Sigma SQM-160. La velocidad se mantuvo en 0.05 \AA/s (0.005 nm/s) durante los primeros 10 nm debido a la necesidad de una interfase semiconductor-electrodo muy homogénea y sin defectos, pudiéndose alcanzar velocidades ligeramente mayores durante los 40 nm restantes.

Una vez depositados los electrodos, los OFETs se caracterizaron en condiciones atmosféricas, usando para ello la estación de prueba Signatone H100 Series Probe Station y los potenciostatos Keithley 6340 y 2400 (ver Figura 2.34). Las medidas de movilidad, μ , relaciones I_{ON}/I_{OFF} y voltaje umbral V_T presentadas en esta Tesis son la media de los resultados obtenidos para cinco dispositivos distintos de un mismo semiconductor.



Figura 2.34.- Equipo para caracterización de OFETs bajo condiciones atmosféricas.

Debido a la inestabilidad ambiental de muchos semiconductores orgánicos, la caracterización de los dispositivos también se llevó a cabo a vacío, usando para ello la estación de prueba Newport 460A Series (ver Figura 2.35).

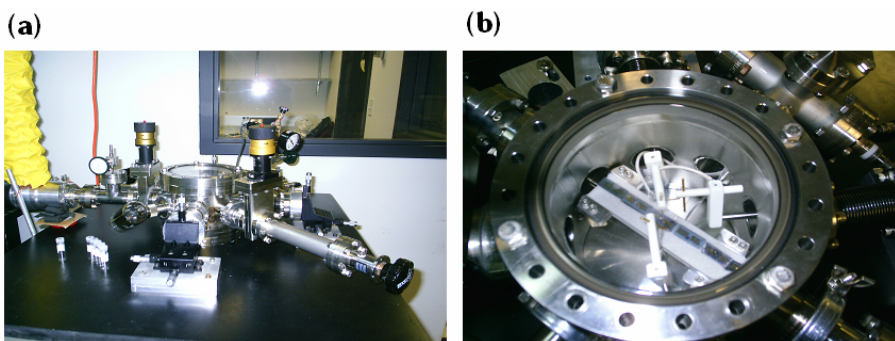


Figura 2.35.- (a) Equipo para la caracterización de OFETs a vacío, (b) Cámara de muestras.

2.5. BIBLIOGRAFÍA

1. (a) J. M. Hollas, *Modern Spectroscopy*, John Wiley & Sons (1992); (b) N. B. Colthup, L. H. Daly, *Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy*, Academia Press (1975); (c) C.N. Banwell, E. M. McCash, *Fundamentals of Molecular Spectroscopy*, McGraw-Hill (1994); (d) A. Requena, J. Zúñiga, *Espectroscopía*, Ed. Pearson (2004); (e) D. C. Harris, M. D. Bertolucci, *Symmetry and Spectroscopy. An Introduction to Vibrational and Electronic Spectroscopy*, Dover Publications (1989).
2. F. Steybe, F. Effenberger, S. Beckmann, P. Krämer, C. Glania, R. Wortmann, *Chem. Phys.* **219** (1997) 317.
3. D. Fichou (ed), *Handbook of Oligo-and Polythiophenes*, Wiley, Weinheim (1999).
4. (a) E. Smith, G. Dent, *Modern Raman Spectroscopy. A Practical Approach*, Wiley, England (2005); (b) I. R. Lewis, H. G. M. Edwards (ed), *Handbook of Raman Spectroscopy: From the Research Laboratory to the Process Line*, Marcel Dekker Inc., New York, Basel (2001).
5. H. Günzler, H.-U. Gremlich, *IR Spectroscopy, An Introduction*, Wiley-VCH (2002).
6. (a) C. V. Raman, K. S. Krishnan, *Nature* **121** (1928) 501; (b) C. V. Raman, *Indian J. Phys.* **2** (1928) 387; (c) C. V. Raman; K. S. Krishnan, *Indian J. Phys.* **2** (1928) 399.
7. (a) D. A. Long, *The Raman Effect: A Unified Treatment of the Theory of Raman Scattering by Molecules*, John Wiley & Sons Ltd, England (2002); (b) A. C. Albrecht, *J. Chem. Phys.* **34** (1961) 1476.
8. R. Petry, M. Schmitt, J. Popp, *ChemPhysChem* **4** (2003) 14.

9. (a) J. Casado, V. Hernández, F. J. Ramírez, J. T. López Navarrete, *Synth. Met.* **89** (1997) 159; (b) V. Hernández, J. Casado, L. Favaretto, G. Distefano, J. T. López Navarrete, *Synth. Met.* **101** (1999) 548; (c) V. Hernández, J. Casado, F. J. Ramírez, L. J. Alemany, S. Hotta, J. T. López Navarrete, *J. Phys. Chem.* **100** (1996) 289.
10. (a) I. Harada, Y. Furukawa, M. Tasumi, H. Shirakawa y S. Ikeda, *J. Chem. Phys.* **73** (1980) 4746; (b) Y. Furukawa, T. Arakawa, M. Takeuchi, I. Harada, *J. Chem. Phys.* **81** (1984) 2907.
11. (a) E. J. Mele, M.J. Rice, *Phys. Rev. Lett.* **45** (1980) 926; (b) P. Piaggio, G. Dellapiane, L. Piseri, R. Tubino, C. Taciani, *Solid State Commun.* **50** (1984) 947.
12. (a) G. Zerbi, C. Castiglioni, M. Del Zoppo, *Electronic Materials: The Oligomer Approach*, Wiley-VCH: Weinheim (1998); (b) C. Castiglioni, M. Gussoni, J. T. López Navarrete, G. Zerbi, *Solid State Commun.* **65** (1988) 625; (c) J. T. López Navarrete, G. Zerbi, *J. Chem. Phys.* **94** (1991) 957; (d) V. Hernández, C. Castiglioni, M. Del Zoppo, G. Zerbi, *Phys. Rev. B* **50** (1994) 9815; (e) E. Agosti, M. Rivola, V. Hernández, M. Del Zoppo, G. Zerbi, *Synth. Met.* **100** (1999) 101.
13. (a) A. Sakamoto, Y. Furukawa, M. Tasumi, *J. Phys. Chem.* **98** (1994) 4635; (b) N. Yokonuma, Y. Furukawa, M. Tasumi, M. Kuroda, J. Nakayama, *Chem. Phys. Lett.* **255** (1996) 431; (c) C. Moreno Castro, M. C. Ruiz Delgado, V. Hernández, Y. Shirota, J. Casado, J. T. López Navarrete, *J. Phys. Chem. B* **106** (2002) 7163; (d) J. Casado, R. G. Hicks, V. Hernández, D. J. T. Myles, M. C. Ruiz Delgado, J.T. López Navarrete, *J. Chem. Phys.* **118** (2003) 1912.
14. A. Milani, L. Brambilla, M. Del Zoppo, G. Zerbi, *J. Phys. Chem. B* **111** (2007) 1271.

15. (a) B. L. Crawford, S. Califano, *Spectrochim. Acta* **16** (1960) 889; (b) J. R. Scherer, J. Overend, *Spectrochim. Acta* **17** (1961) 719.
16. (a) J. Casado, L. L. Miller, K. R. Mann, T. M. Pappenfus, V. Hernández, J. T. López Navarrete, *J. Phys. Chem. B* **106** (2002) 3597; (b) J. Casado, M. C. Ruiz Delgado, Y. Shirota, V. Hernández, J. T. López Navarrete, *J. Phys. Chem. B*, **107** (2003) 2637; (c) J. Casado, L. L. Miller, K. R. Mann, T. M. Pappenfus, H. Higuchi, E. Ortí, B. Milián, R. Pou-Amérigo, V. Hernández, J. T. López Navarrete, *J. Am. Chem. Soc.* **124** (2002) 12380.
17. (a) J. Casado, V. Hernández, S. Hotta, J. T. López Navarrete, *J. Chem. Phys.* **109** (1998) 10419; (b) J. Casado, V. Hernández, S. Hotta, J. T. López Navarrete, *Adv. Mater.* **10** (1998) 1458; (c) J. Casado, H. E. Katz, V. Hernández, J. T. López Navarrete, *J. Phys. Chem. B* **106** (2002) 2488.
18. (a) V. Hernández, S. Hotta, J. T. López Navarrete, *J. Chem. Phys.* **109** (1998) 2543; (b) J. Casado, T. M. Pappenfus, K. R. Mann, E. Ortí, P. M. Viruela, B. Milián, V. Hernández, J. T. López Navarrete, *ChemPhysChem* **5** (2004) 529.
19. V. Hernández, S. Calvo Losada, J. Casado, H. Higuchi, J. T. López Navarrete, *J. Phys. Chem. A* **104** (2000) 661.
20. (b) J. E. Wertz, J. R. Bolton, *Electron Spin Resonance: Elementary and Practical Applications*, Mc. Graw-Hill Inc. (1972).
21. G. Zotti, S. Zecchin, B. Vercelli, M. Pasini, S. Destri, F. Bertini, A. Berlin, *Chem. Mater.* **18** (2006) 3151.
22. (a) A. E. Chichibabin, *Chem. Ber.* **40** (1907) 1810; (b) C. A. Hutchison, A. Kowalsky, R. C. Pastor, G. W. Wheland, *J. Chem. Phys.* **20** (1952) 1485; (c) H. M. McConnell, *J. Chem. Phys.* **33** (1960) 115; (d) D. C. Reitz, S. I. Weissman, *J. Chem. Phys.* **33** (1960) 700; (e) H. M. McConnell, *J. Chem.*

- Phys.* **33** (1960) 1868; (f) F. Popp, F. Bickelhaupt, C. Maclean, *Chem. Phys. Lett.* **55** (1978) 327.
23. (a) L. K. Montgomery, J. C. Huffman, E. A. Jurczak, M. P. Grendze, *J. Am. Chem. Soc.* **108** (1986) 6004; (b) A. Kikuchi, F. Iwahori, J. Abe, *J. Am. Chem. Soc.* **126** (2004) 6526; (c) W. W. Porter III, T. P. Vaid, A. L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.* **127** (2005) 16559.
24. (a) H. Higuchi, T. Nakayama, H. Koyama, J. Ojima, T. Wada, H. Sasabe, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **68** (1995) 2363; (b) H. Higuchi, S. Yoshida, Y. Uraki, J. Ojima, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **71** (1998) 2229.
25. G. J. Hoijtink, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **74** (1955) 1525.
26. (a) E. R. Brown, R. F. Large, *Physical Methods of Chemistry, Part II A, Techniques of Chemistry 1*, Wiley Interscience (1971); (b) R. N. Adams, M. Dekker, *Electrochemistry at Solid Electrodes* (1969).
27. (a) O. Hammerich, W. D. Parker, *J. Am. Chem. Soc.* **18** (1973) 537; (b) B. S. Jensen, V. D. Parker, *J. Am. Chem. Soc.* **97** (1975) 5211.
28. J. Heinze, J. Mortensen, J. Müllen, R. Schenk, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1987) 701.
29. (a) D. Delabouglise, M. Hmyene, G. Horowitz, A. Yassar, F. Garnier, *Adv. Mater.* **4** (1992) 107; (b) S. Hotta, K. Waragai, *Adv. Mater.* **5** (1993) 896.
30. (a) K. Yui, Y. Aso, T. Otsubo, F. Ogura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **62** (1989) 1539; (b) K. Yui, H. Ishida, Y. Aso, T. Otsubo, F. Ogura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **62** (1989) 1547; (c) M. Fujii, Y. Aso, T. Otsubo, F. Ogura, *Synth. Met.* **56** (1993) 1910.
31. (a) A. J. Bard, L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, 2nd Ed., John Wiley & Sons (2001); (b) R. Greef, *Instrumental Methods in Electrochemistry*, Wiley (1985).

32. T. Kuwana, R. K. Darlington, D. W. Leedy, *Anal. Chem.* **36** (1964) 2023.
33. K. Badeker, *Ann. Phys. (Leipzig)* **22** (1907) 749.
34. (a) P. Pulay, G. Fogarasi, G. Pongor, J. E. Boggs, A. Vargha, *J. Am. Chem. Soc.* **105** (1983) 7037; (b) J. Casado, L. L. Miller, K. R. Mann, T. M. Pappenfus, Y. Kanemitsu, E. Ortí, P. M. Viruela, R. Pou-Américo, V. Hernández, J. T. López Navarrete, *J. Phys. Chem. B* **106** (2002) 3872; (c) J. Casado, V. Hernández, M. C. Ruiz Delgado, R. Ponce Ortiz, J. T. López Navarrete, A. Facchetti, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **127** (2005) 13364.
35. (a) R. Ponce Ortiz, M. C. Ruiz Delgado, J. Casado, V. Hernández, O. K. Kim, H. Y. Woo, J. T. López Navarrete, *J. Am. Chem. Soc.* **126** (2004) 13363; (b) J. Casado, R. Ponce Ortiz, M. C. Ruiz Delgado, R. Azumi, R. T. Oakley, V. Hernández, J. T. López Navarrete, *J. Phys. Chem. B* **109** (2005) 10115; (c) J. Casado, R. Ponce Ortiz, M. C. Ruiz Delgado, V. Hernández, J. T. López Navarrete, J.-M. Raimundo, P. Blanchard, M. Allain, J. Roncali, *J. Phys. Chem. B* **109** (2005) 16616.
36. (a) J. L. Brédas, R. R. Chance, R. Silbey, *J. Phys. Chem.* **85** (1981) 756; (b) J. L. Brédas, R. Silbey, D. S. Boudreaux, R. R. Chance, *J. Am. Chem. Soc.* **105** (1983) 6555.
37. (a) S. S. Zade, M. Bendikov, *J. Org. Chem.* **71** (2006) 2972; (b) E. D. Glendening, R. Faust, A. Streitwieser, K. P. C. Vollhardt, F. Weinhold, *J. Am. Chem. Soc.* **115** (1993) 10952; (c) A. A. Fokin, H. Jiao, P. R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **120** (1998) 9364; (d) K. S. Kim, P. Tarakeshwar, J. Y. Lee, *Chem. Rev.* **100** (2000) 4145; (e) K. N. Houk, P. S. Lee, M. Nendel, *J. Org. Chem.* **66** (2001) 5517; (f) S. Shaik, A. Shurki, D. Danovich, P. C. Hiberty, *Chem. Rev.* **101** (2001) 1501.
38. J. Beltrán, J. Andrés (eds.), *Química Teórica y Computacional*, Universitat Jaume I (2000).

39. (a) D. R. Hartree, *Proc. Cambridge Philos. Soc.* **24** (1928) 328; (b) V. A. Fock, *Z. Phys.* **15** (1930) 126.
40. F. P. Cossío, A. Arrieta, B. Lecea, *Anales de la Real Sociedad Española de Química, segunda época, abril-junio*, (2003) 215.
41. (a) C. C. J. Roothaan, *Rev. Mod. Phys.* **23** (1951) 69; (b) G. G. Hall, *Proc. R. Soc (London)* **A205** (1951) 541.
42. C. J. Cramer, *Essentials of Computational Chemistry: Theories and Models*, John Wiley and Sons (2004).
43. D. C. Young, *Computational Chemistry: A Practical Guide for Applying Techniques to Real-World Problems*, Wiley: New York (2001).
44. (a) J. B. Foresman, A. Frisch, *Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods, Second Edition*, Gaussian, Inc.: Pittsburg (1995); (b) B. G. Johnson, P. M. W. Gill, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **98** (1993) 5612.
45. J. F. Reimers, Z. L. Cai, A. Bilić, N. S. Hush, *Ann. N. Y. Acad. Sci.* (2003) 235.
46. P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev. B* **136** (1964) 864.
47. W. Kohn, L. J. Sham, *Phys. Rev. A* **140** (1965) 1133.
48. (a) J. M. Seminario, P. Politzer (eds), *Modern Density Functional Theory: A Tool for Chemistry*, Elsevier (1995); (b) W. Koch, M. Holthausen, *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*, Wiley-VCH (2001).
49. C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **37** (1988) 785.
50. P. J. Stevens, J. F. Devlin, C. F. Chabalowski, M. J. Frisch, *J. Phys. Chem.* **98** (1994) 11623.
51. E. Runge, E. K. U. Gross, *Phys. Rev. Lett.* **52** (1984) 997.

52. A. Dreuw, M. Head-Gordon, *Chem. Rev.* **105** (2005) 4009.
53. R. Bauernschmitt, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **256** (1996) 454.
54. (a) R. Pou-Américo, E. Ortí, M. Merchán, M. Rubio, P. M. Viruela, *J. Phys. Chem. A* **106** (2002) 631; (b) R. Pou-Américo, P. M. Viruela, R. Viruela, M. Rubio, E. Ortí, *Chem. Phys. Lett.* **352** (2002) 491.
55. A. P. Scott, L. Radom, *J. Phys. Chem.* **100** (1996) 16502.
56. S. Fraga, *Química Teórica: Estructura, Interacciones y Reactividad*, Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Madrid (1987).
57. M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. González, J. A. Pople, *Gaussian 2003, Revision C.02*, GAUSSIAN INC., Wallingford CT (2004).
58. G. Schaftenaar, J. H. Noordik, *J. Comput.-Aided Mol. Design* **14** (2000) 123.

59. Gaussview es un programa comercial diseñado por Semichem para Gaussian.
60. S. Portmann, H. P. Lüthi, *Chimia* **54** (2000) 766.
61. Convol, version 1.4, J.M. Junquera-Hernández, Universitat de València, Valencia, 2003.
62. (a) I. Yagi, K. Tsukagoshi, W. Aoyagi, *Appl. Phys. Lett.* **86** (2005) 103502; (b) M.-H. Yoon, C. Kim, A. Facchetti, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **128** (2006) 12851; (c) H. Usta, G. Lu, A. Facchetti, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **128** (2006) 9034.

3. OLIGOTIOFENOS QUINOIDES α -TETRACIANO SUSTITUIDOS: BASES MOLECULARES Y MODIFICACIONES ESTRUCTURALES

En la actualidad, los oligotiofenos quinoides α -tetracianosustituidos presentan un gran interés como materiales avanzados para electrónica molecular debido a su excelente comportamiento como semiconductores ambipolares en transistores de efecto campo.¹

Una de las características principales de estos sistemas es que presentan un gap HOMO-LUMO menor que sus correspondientes homólogos aromáticos. Este hecho los hace idóneos para su utilización en transistores de efecto campo ambipolares, ya que necesitan potenciales bajos tanto para extraer electrones del HOMO como para inyectarlos en el LUMO. Por esta razón, uno de los principales objetivos de este capítulo es realizar un estudio exhaustivo de este tipo de sistemas, con el fin de establecer relaciones estructura-propiedad que permitan esclarecer los procesos que se llevan a cabo en los dispositivos, y como consecuencia, nos guíen en la síntesis de sistemas orgánicos con propiedades mejoradas.

Con este propósito, en este capítulo no sólo se han estudiado las características estructurales fundamentales de estos sistemas, si no que también se han analizado distintos perfiles de sustitución.

3.1. DEPENDENCIA DE LAS PROPIEDADES ELECTRÓNICAS Y MOLECULARES CON LA DIMENSIÓN MOLECULAR

3.1.1. Introducción

Como ya hemos comentado, la tetracianosustitución en las posiciones α -terminales de oligotiofenos quinoides constituye una estrategia muy eficiente para la obtención de semiconductores ambipolares. Sin embargo, el principal inconveniente que suelen presentar este tipo de sistemas es la procesabilidad, ya que su solubilidad en los disolventes comunes disminuye al aumentar la longitud de la cadena. Este problema de solubilidad dificulta, por tanto, la síntesis de sistemas quinoides largos.

Una de las estrategias para aumentar la solubilidad es la sustitución en las posiciones β de los anillos tiofénicos con un anillo fusionado bis(butoximetil)ciclopentano.^(2,3) De esta forma, se ha conseguido la síntesis de los sistemas presentados en la Figura 3.1.

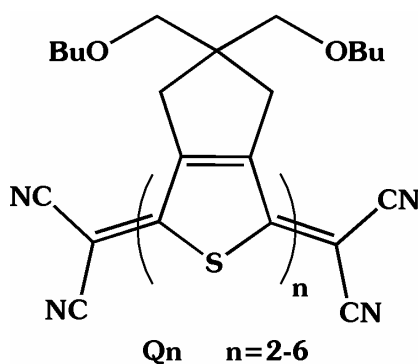


Figura 3.1.- Estructura química y nomenclatura de la familia de oligómeros quinoides con longitud de cadena variable.

3.1.2. Estructura electrónica

3.1.2.1. Espectros UV-Vis-NIR y cálculos TD-DFT

En la Figura 3.2 se muestran los espectros de absorción electrónica UV-Vis-NIR de la serie de compuestos Q2-Q6 en THF. El espectro de Q2 presenta una banda estructurada con picos de absorción a 519 y 548 nm, responsable del color púrpura de la disolución (Figura 3.3). Esta banda se desplaza apreciablemente hacia el rojo a medida que aumenta la longitud de la cadena, de forma que la disolución de Q3 presenta un color azulado (máximo de absorción: 657 nm con estructura vibrónica).

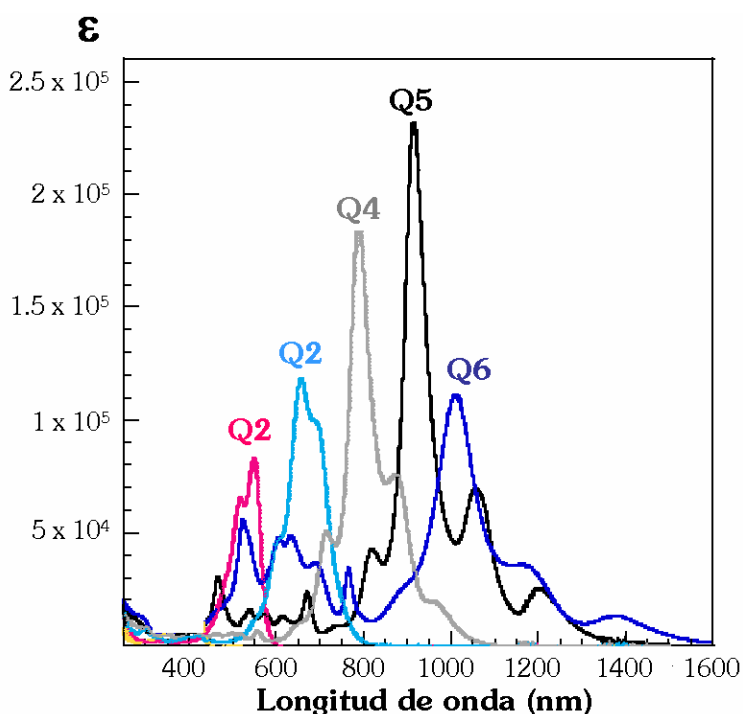


Figura 3.2.- Espectros UV-Vis-NIR en THF para la serie de compuestos Q2-Q6.

En los oligómeros más largos la banda más intensa aparece en la región del infrarrojo cercano, y por tanto, las disoluciones pasan a tener un color grisáceo para Q4, marrón para Q5 y violeta para Q6 (Figura 3.3).

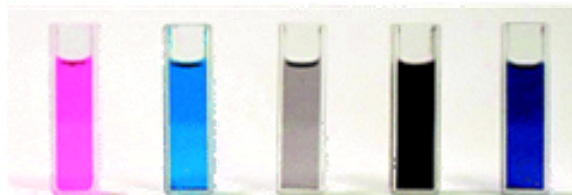


Figura 3.3.- Disoluciones en THF, de izquierda a derecha: Q2, Q3, Q4, Q5 y Q6.

Resulta interesante, en Q6, la aparición de bandas de absorción en la región de 400-800 nm del espectro (Figura 3.2). Estas bandas también pueden apreciarse pero con menor intensidad en el espectro de Q5. Otsubo y colaboradores³ asignan estas absorciones más energéticas a la presencia de una estructura birradicalaria triplete, previsiblemente con estructura aromática, en equilibrio con la estructura quinoide. Su propuesta corresponde a las estructuras CS y T de la Figura 3.4.

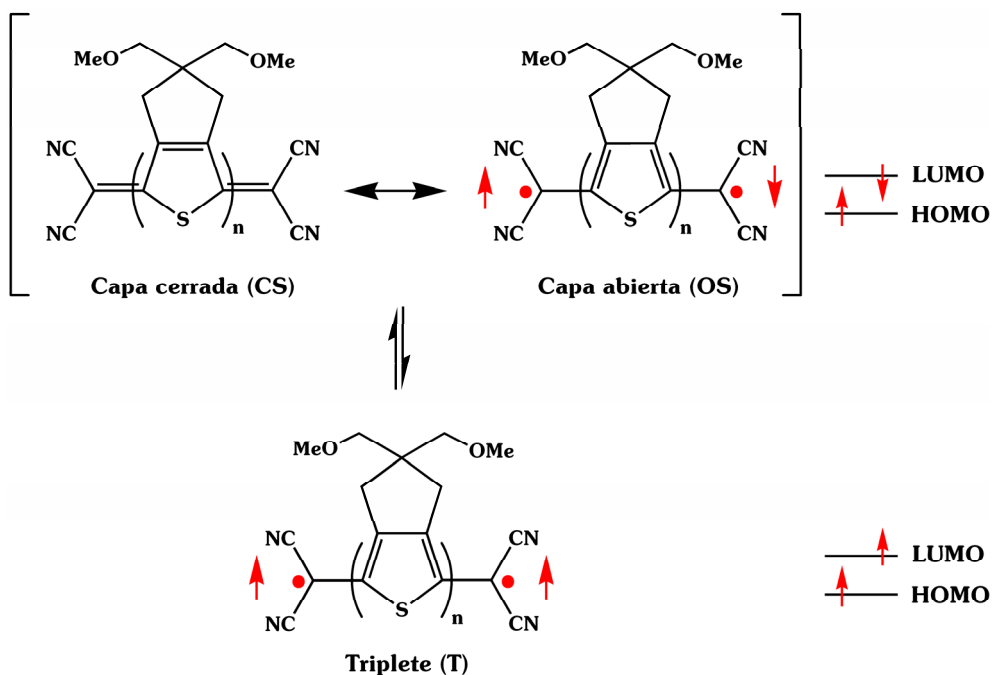


Figura 3.4.- Modelos teóricos (DFT//(U)B3LYP/6-31G**).

En nuestra hipótesis de partida consideramos que, dado el bajo gap de estos sistemas y la observación de la especie triplete, sería también posible la coexistencia de una especie birradicalaria singlete. Para analizar esta contribución, el estado fundamental se ha calculado como singlete capa cerrada (CS, “closed shell”) usando para ello el funcional restringido RB3LYP y como base de cálculo la 6-31G**, y como singlete capa abierta (OS, “open shell”), mediante el uso del funcional no restringido UB3LYP (BS, “broken symmetry”) y la misma base de cálculo, 6-31G**.

A su vez, se ha considerado la coexistencia de una especie triplete T en equilibrio con el estado fundamental. Para llevar a cabo los cálculos de esta especie se ha usado de nuevo el funcional no restringido UB3LYP al mismo nivel de base de cálculo. Hay que tener en cuenta que, para disminuir los costes computacionales, se ha simplificado el patrón de sustitución de los compuestos, reemplazando los grupos butoxi por grupos metoxi en todos los casos. La Figura 3.4 nos muestra esquemáticamente nuestra hipótesis de partida y los modelos usados en los cálculos químico-cuánticos. La Tabla 3.1 resume los resultados más relevantes obtenidos en los cálculos TD-DFT.

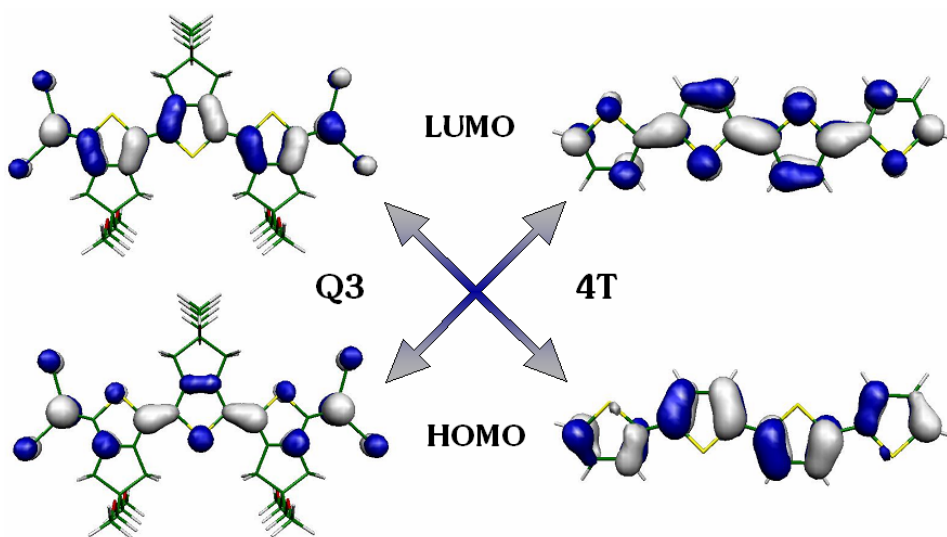


Figura 3.5.- Topología de los orbitales moleculares frontera (DFT//B3LYP/6-31G**) de Q3 y sus análogos en un tetratiofeno aromático (4T).

Si nos fijamos en los resultados de la solución CS, los cálculos predicen una única transición intensa que se describe como una excitación monoeléctronica desde el orbital HOMO al LUMO, los cuales presentan topologías contrarias a las encontradas en sistemas con estructura de tipo aromática (Figura 3.5). Estos cálculos teóricos predicen un desplazamiento hacia el rojo de esta transición a medida que aumenta la longitud de la cadena del oligómero, y a su vez, un aumento de la fuerza del oscilador (f).

Tabla 3.1.- Longitudes de onda λ (nm) y energías ΔE (eV) de las absorciones electrónicas más intensas registradas en THF, junto con los valores teóricos (TD-DFT//((U)B3LYP/6-31G**) calculados para las transiciones singlete-singlete (CS y OS) y triplete-triplete (T) (f =fuerza del oscilador).

Exp.	Singlete-Singlete (CS)			Triplete-Triplete (T)			Singlete-Singlete (OS)					
	λ	ΔE	f	λ	ΔE	f	λ	ΔE	f			
Q2	548	2.26		507	2.45	1.24						
Q3	657	1.89		621	2.00	1.79						
Q4	788	1.57		739	1.68	2.35	942	1.32	0.21	818	1.52	0.88
				326	3.80	0.14	605	2.05	1.68	745	1.66	0.79
										576	2.15	0.59
Q5	913	1.36		863	1.44	2.89	1025	1.21	0.29	942	1.32	1.46
				368	3.37	0.13	665	1.86	1.94	607	2.04	1.17
							471	2.63	0.27			
Q6	1012	1.22		1001	1.24	3.34	1095	1.13	0.39	1057	1.17	1.39
				503	2.47	0.18	720	1.72	2.03	641	1.93	1.56
				405	3.06	0.19	527	2.35	0.56	543	2.28	0.16

Los cálculos teóricos CS estiman, a través del incremento de la fuerza del oscilador (f), el progresivo aumento de intensidad de las bandas de absorción para los compuestos Q2-Q5 observado experimentalmente (ver

Figura 3.2). Sin embargo, en el espectro de Q6, la intensidad de la banda de absorción registrada a 1012 nm es menor a la correspondiente en su homólogo con 5 unidades tiofénicas, mientras que los cálculos CS predicen lo contrario ($f(Q5)=2.89$, $f(Q6)=3.34$). Este hecho, junto con la aparición de bandas imprevistas por estos cálculos en la región de 400-800 nm, ya comentada anteriormente, parece indicar la presencia de otras especies, muy probablemente las mostradas en la Figura 3.4. Por otro lado, los cálculos teóricos correspondientes al estado birradical singlete OS predicen la aparición de una transición a 1056 nm con una fuerza de oscilador $f=1.39$, inferior a la de Q5, en consonancia con lo observado en el espectro experimental. Todo esto parece indicar que el estado fundamental de Q6 podría contener una contribución de una especie birradicalaria singlete.

Para explicar el origen de las dos absorciones de Q6 a 528 y 766 nm es necesario considerar la presencia de estados tripletes. Por una parte, en el cálculo OS se predicen dos bandas a 641 nm ($f=1.56$) y 543 nm ($f=0.16$). Por otra parte, para la especie triplete T se obtienen dos transiciones teóricas $T_1 \rightarrow T_n$ a 720 nm ($f=2.03$) y 527 nm ($f=0.56$). De este modo, bastaría suponer un equilibrio entre especies singlete y triplete para describir completamente todas las absorciones del espectro experimental.

El espectro del compuesto Q5 también muestra, junto con la banda intensa a 913 nm, bandas de menor intensidad en la región 400-700 nm. De nuevo, es necesario considerar la contribución OS al estado fundamental, cuyo cálculo teórico predice dos transiciones a 942 nm ($f=1.46$) y 607 nm ($f=1.17$). El cálculo de la especie triplete, a su vez, predice la aparición de la banda a 467 nm, lo que sugiere la existencia de un equilibrio térmico $OS \leftrightarrow T$ también para Q5.

Los cálculos teóricos de energías⁴ también indican que la solución teórica de capa abierta UB3LYP(BS) resulta ser más estable que la correspondiente de capa cerrada RB3LYP en 0.41 Kcal/mol para Q4, 2.03

Kcal/mol para Q5 y 4.10 Kcal/mol en Q6. En base a estos resultados teóricos, consideraremos la forma resonante OS para el estado fundamental de los oligómeros más largos Q4-Q6.

En definitiva, los resultados expuestos en los párrafos precedentes sugieren la posibilidad de explicar el espectro electrónico de estos sistemas teniendo en cuenta las posibles contribuciones de las estructuras electrónicas representadas en la Figura 3.4, estructuras que deberemos igualmente considerar en el análisis de cualquier propiedad de esta familia de oligotiofenos quinoides.

3.1.2.2. Diagrama de energía

La Figura 3.6 muestra la distribución de energía calculada para los estados electrónicos singlete y triplete de los compuestos Q2-Q6.

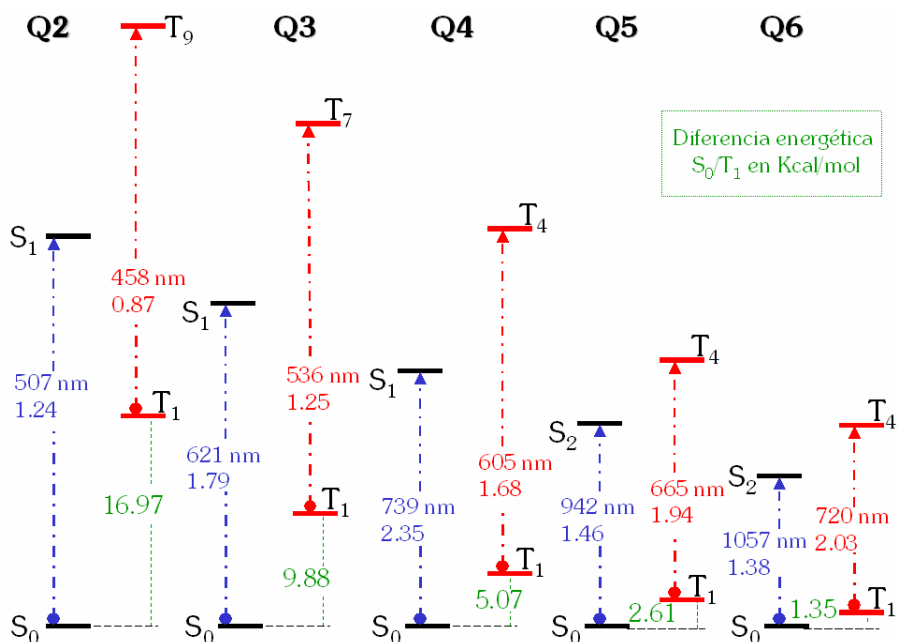


Figura 3.6.- Distribución energética teórica (DFT//(U)B3LYP/6-31G**) de los estados electrónicos para la familia Q2-Q6 (S: singlete, T: triplete).

A partir del diagrama se deduce que a medida que aumentamos la cadena oligotiofénica el primer estado triplete se hace más accesible, siendo la diferencia energética entre S_0-T_1 ($\Delta E(T_1-S_0)$) de 16.97 Kcal/mol para Q2, 9.88 Kcal/mol para Q3, 5.07 Kcal/mol para Q4, 2.61 Kcal/mol para Q5 y tan sólo 1.35 Kcal/mol para Q6. Estas $\Delta E(T_1-S_0)$ tan pequeñas, para el caso de los oligómeros más largos, hace posible la existencia de estados birradicalarios tripletes poblados a temperatura ambiente.

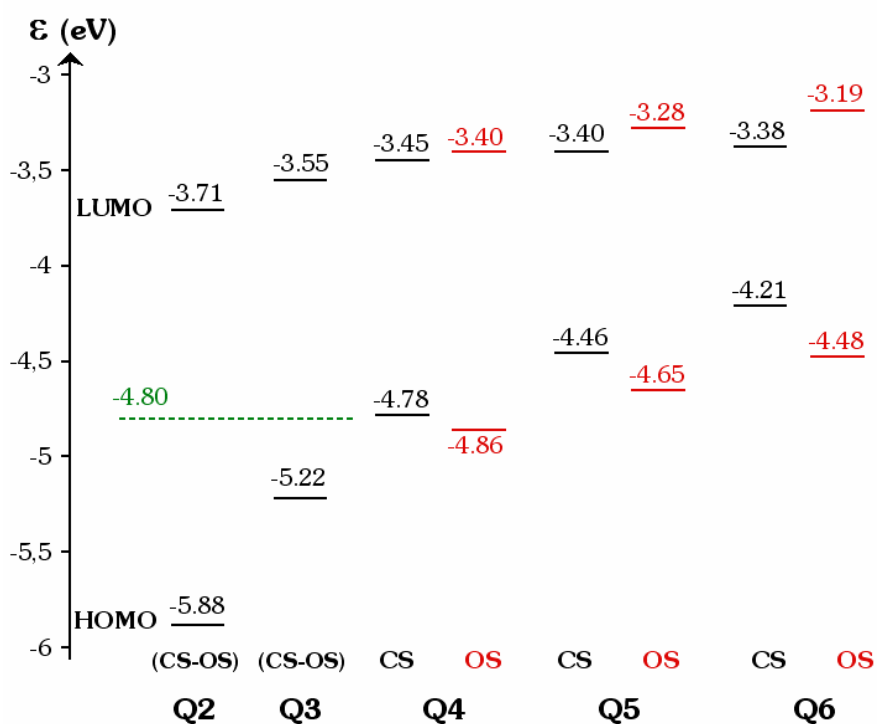


Figura 3.7.- Diagrama energético (DFT//((U)B3LYP/6-31G**) de orbitales moleculares frontera para Qn. En verde se muestra el nivel energético del HOMO del ferroceno (equivalente a la oxidación de Fc/Fc⁺) (en eV).

Esta descripción abre la posibilidad de detectar espectroscópicamente la presencia de estas especies mediante espectroscopía Raman Resonante. Así, si utilizamos un láser que esté cercano a la transición electrónica S_0-S_n de una determinada molécula podremos registrar el espectro Raman en

resonancia de la especie singlete. Por el contrario, una elección adecuada del láser (longitud de onda cercana a la transición T_1-T_n) puede permitir el registro del espectro Raman de la especie birradicalaria triplete. Por este motivo, a partir del diagrama energético se diseñarán experimentos de Resonancia Raman para detectar ambas especies.

La Figura 3.7 muestra el diagrama de energía de orbitales moleculares frontera para los sistemas a estudio, considerando tanto la contribución CS como la OS en el estado fundamental. Este diagrama será necesario en análisis posteriores.

3.1.2.3. Electroquímica

En la Figura 3.8 se muestran las respuestas electroquímicas (CVs) de los sistemas Q2-Q6.³ Los potenciales de oxidación y reducción registrados se resumen en la Tabla 3.2.

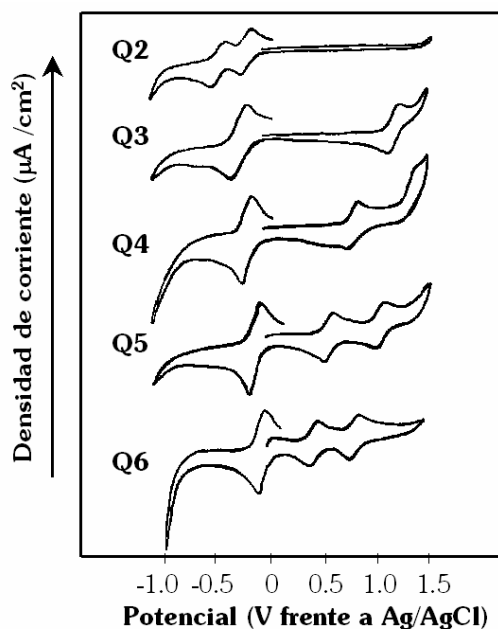


Figura 3.8.- Voltamperometrías cíclicas de los sistemas Qn registradas en benzonitrilo (electrolito de fondo: TBAPF₆) frente a Ag/AgCl.

Según el Teorema de Koopman es posible correlacionar, en primera aproximación, la energía del HOMO y el LUMO con los potenciales de la primera oxidación y reducción, respectivamente. Por tanto, para analizar la respuesta electroquímica, haremos uso del diagrama energético mostrado en la Figura 3.7.

Tabla 3.2.- Potenciales redox medidos para la serie Qn, gap electroquímico (V) y óptico (eV). Valores del gap HOMO-LUMO teórico (eV) para la solución CS (entre paréntesis se muestra la solución OS) (DFT//*(U)*B3LYP/6-31G**).

Compuesto	$E_{1/2}^{red}$ (V)	$E_{1/2}^{ox}$ (V)	$E_{g\ elect.}$ (V)	$E_{g\ ópt.}$ (eV)	$E_{g\ H-L}$ (eV)
Q2	-0.21, -0.46	---	---	2.26	2.17
Q3	-0.28 ^a	1.18	1.46	1.89	1.67
Q4	-0.21 ^a	0.80, 1.45 ^b	1.01	1.57	1.33 (1.46)
Q5	-0.16 ^a	0.55, 1.05	0.71	1.36	1.06 (1.37)
Q6	-0.12 ^a	0.38, 0.78	0.50	1.22	0.83 (1.29)

^a Bielectrónico. ^b Irreversible.

En el diagrama (Figura 3.7) se muestra que la tendencia observada al aumentar la longitud de la cadena prevalece igualmente para ambas soluciones, CS y OS, por lo que, en principio, el carácter birradicalario del estado fundamental no debería ser un factor crítico que determinase la respuesta electroquímica. Sin embargo, es importante destacar que las soluciones OS para los oligómeros largos (Q4-Q6) predicen un aumento del gap electrónico (ver Tabla 3.2). Bajo estos supuestos, pasaremos en primer lugar a analizar los procesos de oxidación.

La CV de Q2 no presenta ningún proceso oxidativo, lo que puede relacionarse con la mayor estabilización del orbital HOMO. Es necesario, por tanto, aumentar el carácter dador del sistema para estabilizar procesos anódicos. De hecho, el aumento de la longitud de la cadena en sólo una

unidad tiofénica más, al pasar de Q2 a Q3, conlleva la aparición de un primer proceso oxidativo a 1.18 V. Este efecto se acentúa a medida que seguimos aumentando el número de unidades tiofénicas, ya que empiezan a aparecer más procesos oxidativos (0.80 V y 1.45 V (irreversible) en Q4, 0.55 V y 1.05 V en Q5 y 0.38 V y 0.78 V en Q6). La tendencia encontrada está, por tanto, en concordancia con la progresiva desestabilización que sufre el HOMO al pasar de Q2→Q6.

Al contrario que el HOMO, el LUMO se desestabiliza en menor medida al aumentar la longitud de la cadena, llegando a mantenerse prácticamente constante para la solución CS de los sistemas largos, Q4-Q6. Esta similitud se traduce en potenciales de reducción parecidos para toda la familia oligotiofénica. Sin embargo, si analizamos los potenciales registrados, encontramos una tendencia contraria a la esperada según la Figura 3.7. Este comportamiento puede explicarse si consideramos que:

1. El Teorema de Koopman es una aproximación de un solo electrón, por lo que no considera la repulsión interelectrónica. Los procesos de reducción para Q3-Q6 son bielectrónicos.
2. La aromatización (proceso muy favorable energéticamente) de un mayor número de anillos tiofénicos en los oligómeros más largos facilita los procesos de reducción.

En particular, la voltamperometría cíclica de Q2, en su parte catódica, muestra dos procesos de reducción reversibles bien diferenciados a -0.21 V y -0.46 V. Estas dos reducciones convergen para Q3 en un solo proceso bielectrónico, a -0.28 V. Con la elongación sucesiva de la cadena oligotiofénica, el proceso de reducción bielectrónica sigue estabilizándose, apareciendo a -0.21 V en Q4, -0.16 V en Q5 y -0.12 V en Q6. Estos resultados pueden explicarse si consideramos la mayor estabilización del exceso de carga en un sistema policonjugado más largo.

La inesperada aparición de procesos reversibles, tanto oxidativos como reductivos, a potenciales asequibles en la serie Q3-Q6, indica la potencialidad de estos sistemas como semiconductores ambipolares en OFETs.

3.1.2.4. Espectros EPR: Detección de birradicales tripletes

La existencia de moléculas en estado triplete T puede analizarse mediante el registro de espectros EPR, ya que esta espectroscopía detecta especies que tengan electrones desapareados. En la Figura 3.9 se muestran los espectros EPR de los sistemas Q2-Q6 registrados en tolueno a temperatura ambiente.

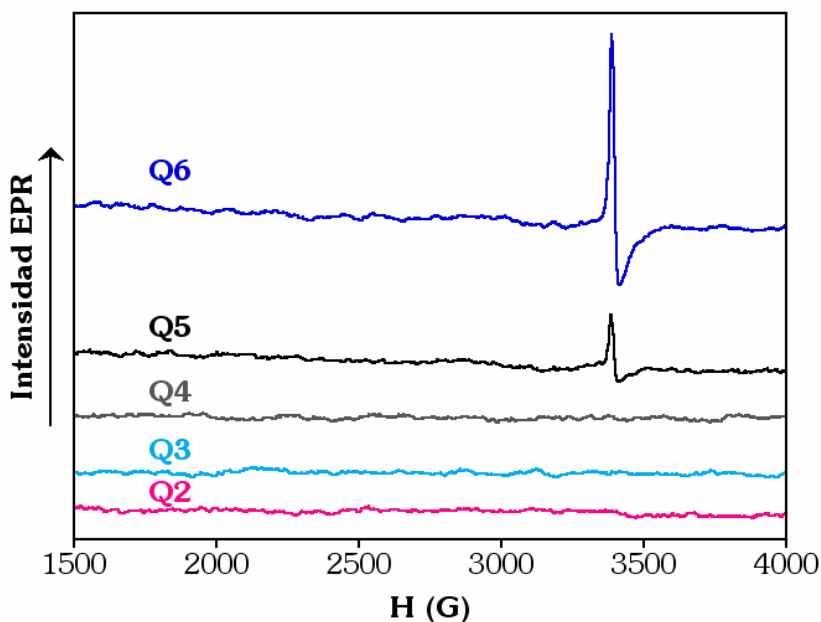


Figura 3.9.- Espectros EPR en tolueno para Q2-Q6.

Como puede apreciarse, sólo muestran señales EPR los espectros correspondientes a Q5 y Q6, hecho que ya anticipábamos en los apartados anteriores. La presencia de estas señales puede indicar la existencia de

estados tripletes birradicales térmicamente accesibles dependiendo de la longitud de la cadena oligomérica, tal como ya se indicó en la Figura 3.6. Sin embargo, al no existir señal a campo mitad, esta técnica por sí sola no puede garantizarnos que las señales magnéticas sean debidas a especies tripletes.

Asumiendo que la señal EPR es debida a tripletes, la población simultánea de moléculas en estado singlete y en estado triplete está regida por un equilibrio térmico, dictado por la Ley de Boltzmann:

$$\frac{N_S}{N_T} = \frac{P_S}{P_T} \exp \frac{\Delta E(T_1 - S_0)}{KT}$$

donde N_S y N_T representan las poblaciones del estado singlete y triplete, P_S y P_T representan la degeneración de cada estado, $\Delta E(T_1 - S_0)$ es la diferencia energética entre el estado fundamental singlete y el primer estado triplete (Kcal/mol), K es la constante de Boltzmann ($1.987 \cdot 10^{-3}$ Kcal mol⁻¹ K⁻¹) y T es la temperatura en grados Kelvin.

Partiendo de esta ecuación y considerando los porcentajes de especies birradicalarias medidos experimentalmente a partir de los datos EPR³ (2.8% para Q5 y 29% para Q6), se ha calculado la diferencia energética experimental entre el estado singlete y triplete, obteniéndose un valor de 2.75 Kcal/mol para Q5 y de 1.18 Kcal/mol para Q6. Estos valores están en muy buena concordancia con los calculados teóricamente a partir de las energías relativas de los estados en la Figura 3.6 (2.61 Kcal/mol y 1.35 Kcal/mol, respectivamente), lo que prueba la naturaleza triplete de la señal EPR.

3.1.3. Estructura molecular

3.1.3.1. Características de los espectros Raman

La Figura 3.10 muestra los espectros FT-Raman ($\lambda_{\text{exc}}=1064\text{nm}$) de la serie a estudio, Q2-Q6. Se muestran los espectros registrados a baja temperatura (-150°C) para evitar cualquier contribución de la especie birradical triplete.

El perfil espectral de Q2 es significativamente simple y se hace más complejo al aumentar el tamaño de la cadena. Este comportamiento es muy diferente al encontrado en sistemas con estructura aromática. A modo de ejemplo en la Figura 3.11 se muestran los espectros FT-Raman registrados para la familia de oligotiofenos aromáticos, DMTn, sustituidos con grupos metilos en las posiciones α -terminales.⁵

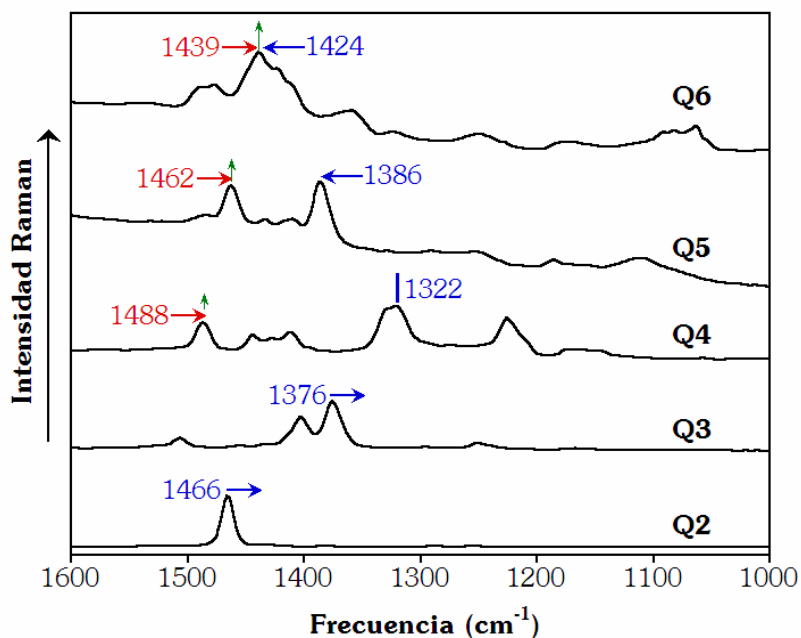


Figura 3.10.- Espectros FT-Raman registrados en estado sólido (a -150°C) para la serie Qn.

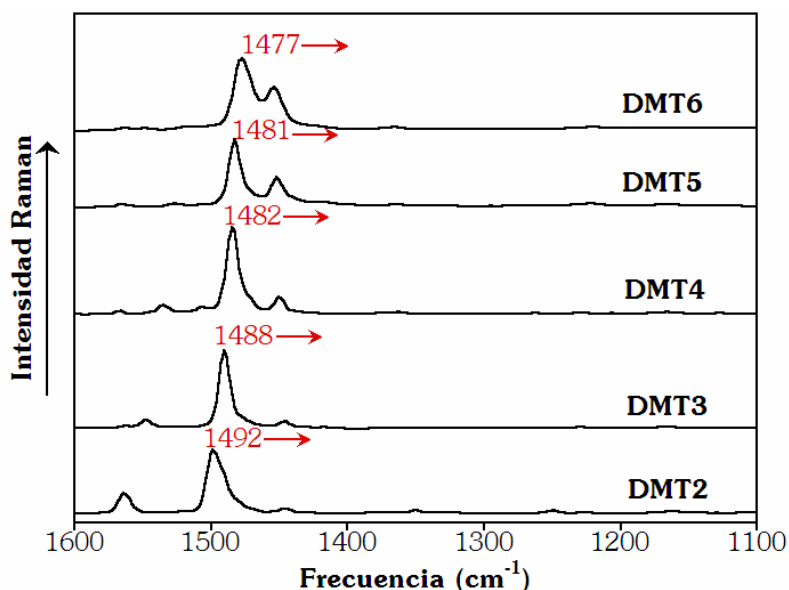


Figura 3.11.- Espectros FT-Raman registrados en estado sólido para la serie DMTn.

Los espectros de oligotiofenos aromáticos presentan un perfil muy simple que se conserva durante toda la serie, a pesar del elevado número de modos Raman-activos previstos por las reglas de selección. A su vez, la banda más intensa sufre una dispersión gradual hacia menores frecuencias a medida que aumenta la longitud de la cadena como consecuencia del progresivo aumento de la longitud de policonjugación.

Para el análisis de los espectros Raman de Qn y su comparación con los correspondientes a DMTn nos centraremos sólo en la banda más intensa, siguiendo el modelo de la Coordenada de Conjugación Efectiva ECC.⁶ Según este modelo, en los espectros Raman se intensifican de forma muy selectiva los modos de vibración totalsimétricos colectivos $\nu_s(\text{C}=\text{C}/\text{C}-\text{C})$, que son los que mejor favorecen o facilitan la deslocalización π -electrónica a lo largo de todo el sistema policonjugado. Estos modos normales muestran una dispersión a baja frecuencia con el aumento de la conjugación intramolecular.

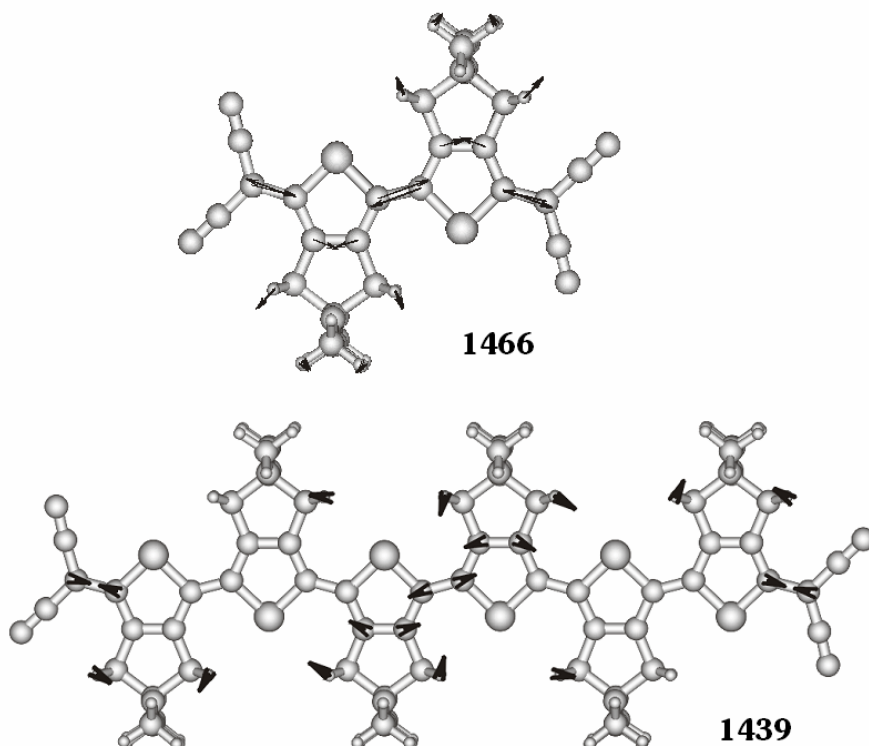


Figura 3.12.- Autovectores teóricos (DFT//B3LYP/6-31G**) correspondientes a las líneas Raman más intensas de Q2 y Q6. Las frecuencias experimentales están expresadas en cm^{-1} .

La Figura 3.12 muestra los autovectores teóricos asociados a estas vibraciones en Q2 y Q6. En Q2 la línea más intensa corresponde a una vibración de tensión $\nu_s(\text{C}=\text{C}/\text{C}-\text{C})$ que involucra fundamentalmente a los dobles enlaces $\text{C}=\text{C}$. En Q6 dicha banda corresponde a un modo de la misma naturaleza, pero la topología de la vibración cambia. De hecho, mientras que en Q2 la vibración se localiza en los $\text{C}_\beta-\text{C}_\beta$, en Q6 están involucrados también los enlaces $\text{C}_\alpha-\text{C}_\beta$. Este modo normal en Q6, por tanto, empieza a ser similar a los modos ECC de los sistemas aromáticos.

Por otra parte, la frecuencia de la banda más intensa, en oligotiofenos aromáticos, aparece habitualmente en la región de 1500-1450 cm^{-1} , tal como podemos observar en la Figura 3.11. En concreto se registran a 1492 cm^{-1} : DMT2, 1488 cm^{-1} : DMT3, 1482 cm^{-1} : DMT4, 1481 cm^{-1} : DMT5 y 1477 cm^{-1} : DMT6. Según esto, podemos pensar que las bandas que aparecen en la región “aromática” (1500-1450 cm^{-1}) en los espectros de nuestros sistemas quinoides sugieren la presencia de especies parcialmente aromatzadas. Más tarde se discutirá la naturaleza de estas bandas.

En los sistemas quinoides Q_n , la principal diferencia respecto a los aromáticos, es que se observa una notoria dispersión a baja frecuencia de la línea más intensa al pasar de Q_2 a Q_4 (1466 cm^{-1} : Q_2 , 1376 cm^{-1} : Q_3 , 1322 cm^{-1} : Q_4), pero a partir del tetrámero la tendencia se invierte, registrándose estas vibraciones a mayores frecuencias. Además es justo en Q_4 , donde aparecen las bandas “aromáticas” en los sistemas quinoides. Estas bandas, por el contrario, sí que presentan la misma tendencia que la encontrada en la serie DMT_n , al dispersarse a menores frecuencias y aumentar la intensidad con la progresiva elongación de la cadena (ver Figura 3.10).

Por tanto, podemos atribuir las grandes diferencias entre los espectros de la familia aromática y de la familia quinoide, a la aparición, en esta última, de estados electrónicos distintos al aumentar la longitud de la cadena, tal como ya se vislumbró mediante espectroscopía electrónica.

A continuación pasaremos a analizar las geometrías optimizadas de todos los sistemas que constituyen nuestras hipótesis inicial (Figura 3.4). Las geometrías optimizadas para el estado singlete, contribución CS (DFT//RB3LYP/6-31G**) y contribución OS (DFT//UB3LYP(BS)/6-31G**), y para el estado triplete T (DFT//UB3LYP/6-31G**) se muestran en las Figuras 3.13 y 3.14.

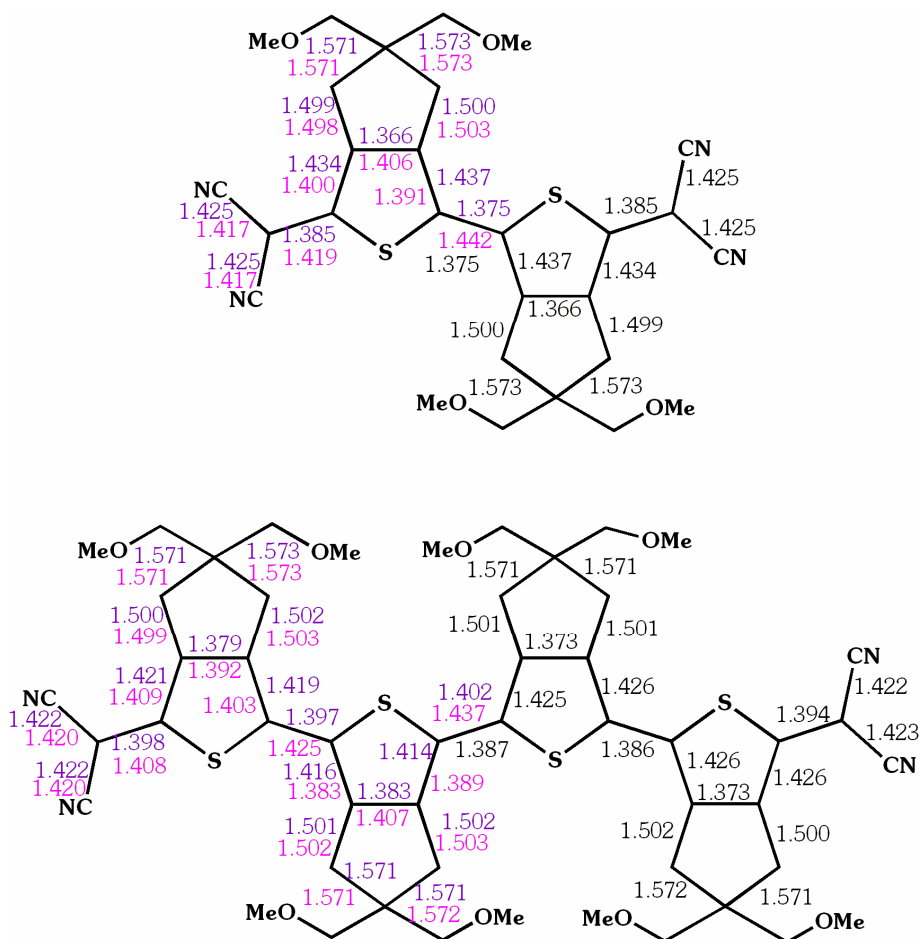


Figura 3.13.- Distancias de enlace (en Å) optimizadas (DFT//U)B3LYP/6-31G** para Q2 y Q4. Los valores de la parte derecha corresponden al estado quinoides CS, mientras que los valores de la parte izquierda corresponden, en rosa a T_1 y en morado a OS.

Para dar una visión unificada de la estructura global y con ello analizar el grado de conjugación entre anillos (aromatización frente a quinoidización) de todos los oligómeros a estudio, haremos uso del parámetro BLA (“Bond Length Alternation”) o grado de alternancia promedio de las distancias de enlaces C-C consecutivas (C-C/C=C).

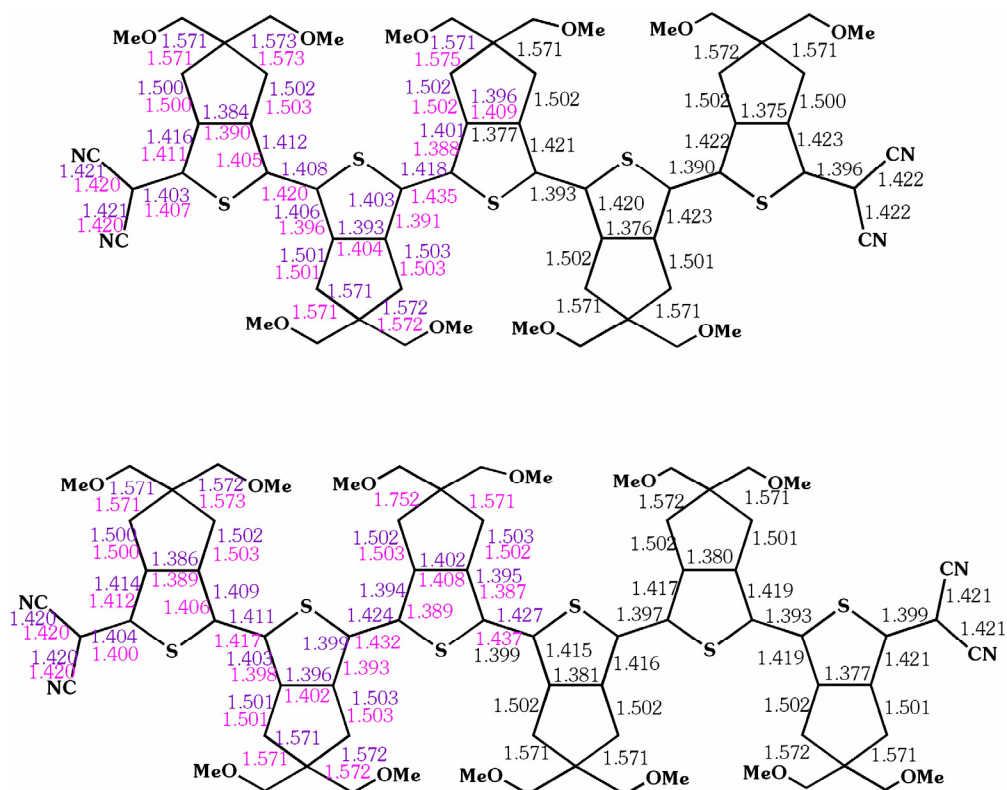


Figura 3.14.- Distancias de enlace (en Å) optimizadas (DFT//B3LYP/6-31G**) para Q5 y Q6. Los valores de la parte derecha corresponden al estado quinoides CS, mientras que los valores de la parte izquierda corresponden, en rosa a T_1 y en morado a OS.

La Tabla 3.3 presenta los valores de BLA promedio tanto de los sistemas quinoides Q_n como de los aromáticos DMT $_n$. En esta tabla, valores más negativos indican especies más quinoides y valores más positivos, especies más aromáticas. Se han tomado las geometrías correspondientes a la contribución OS para todos los oligómeros. Estas geometrías nos indican una estructura quinoides para Q2 y Q3 (OS=CS), parcialmente aromática para Q5 y Q6 y una estructura intermedia para Q4.

Tabla 3.3.- Parámetro BLA (Å) calculado para las geometrías de mínima energía del estado fundamental (DFT//UB3LYP/6-31G**) de Q_n y DMT_n.⁵ Se ha considerado la geometría OS para los oligómeros Q_n.

Q_n	BLA	DMT_n	BLA
Q2	-0.060	DMT2	0.086
Q3	-0.044	DMT3	0.075
Q4	-0.027	DMT4	0.068
Q5	-0.007	DMT5	0.064
Q6	0.004	DMT6	0.060

El valor del BLA puede correlacionarse con la frecuencia de vibración de la banda Raman más intensa, ya que ambos parámetros son indicativos de la conjugación π -electrónica. En los oligotiofenos aromáticos, los valores de BLA van disminuyendo poco a poco al aumentar la longitud de la cadena oligotiofénica, lo que se explica por el aumento de la conjugación. Esta tendencia se traduce en la dispersión de la línea Raman más intensa hacia menores frecuencias (Figura 3.11).

Por el contrario, en los oligotiofenos quinoides el cambio del BLA es mucho más acentuado, llegando incluso a aromatizarse la estructura en Q6 (BLA>0). La disminución del parámetro BLA al pasar de Q2 a Q4 puede explicarse por el aumento de conjugación en sistemas más largos. Sin embargo, el cambio tan acentuado al pasar de Q4 a Q6 (aromatización de la estructura) se debe a la naturaleza birradicalaria del estado fundamental en los oligómeros largos. Esta tendencia está en concordancia con los espectros Raman (Figura 3.10).

La dispersión hacia menores frecuencias de la banda Raman más intensa al pasar de Q2 a Q4 se explica, por tanto, por el aumento de la conjugación, mientras que el desplazamiento contrario encontrado en los

sistemas más largos, Q5 y Q6, surge de la aromatización del estado fundamental.

La Tabla 3.4 muestran los valores del parámetro BLA calculados para cada uno de los anillos tiofénicos de los estados singlete (CS y OS) y triplete T.

Tabla 3.4.- Parámetro BLA (Å) calculado para los anillos de tiofeno de Q2-Q6 a partir de las geometrías de mínima energía (DFT//((U)B3LYP/6-31G**) del estado singlete (en configuración CS y OS) y del estado triplete T.

Compuesto		CS	OS	T
Q2		-0.070	-0.070	+0.011
Q3	Anillo central	-0.062	-0.062	+0.020
	Anillo exterior	-0.060	-0.061	-0.001
Q4	Anillo interior	-0.053	-0.032	+0.021
	Anillo exterior	-0.053	-0.045	-0.014
Q5	Anillo central	-0.044	-0.005	+0.021
	2° anillo	-0.046	-0.012	-0.007
	Anillo exterior	-0.048	-0.030	-0.018
Q6	Anillo central	-0.035	+0.008	+0.020
	2° anillo	-0.038	-0.005	+0.006
	Anillo exterior	-0.043	-0.026	-0.020

En el caso de las moléculas más pequeñas, Q2 y Q3, los valores de BLA indican una estructura totalmente quinoide, sin ninguna contribución de especie birradicalaria (los BLA calculados son de -0.070 Å para Q2 y -0.062 para el anillo central y -0.060 para los anillos exteriores de Q3). De hecho, en ambos sistemas, la solución OS coincide con la CS. Según esto, cabe esperar que los espectros Raman de los oligómeros cortos presenten el perfil de una especie totalmente quinoide.

La Figura 3.15 muestra la comparación entre espectros experimentales y teóricos (CS) para Q2 y Q3. Se observa una muy buena correlación entre ambos espectros para Q2. En Q3, la comparación empieza a ser menos satisfactoria en cuanto a las intensidades relativas de las bandas más intensas, aunque sí respecto a su posición espectral. Esto nos indica la validez del nivel de cálculo usado para los oligómeros más cortos, donde no hay contribución birradicalaria.

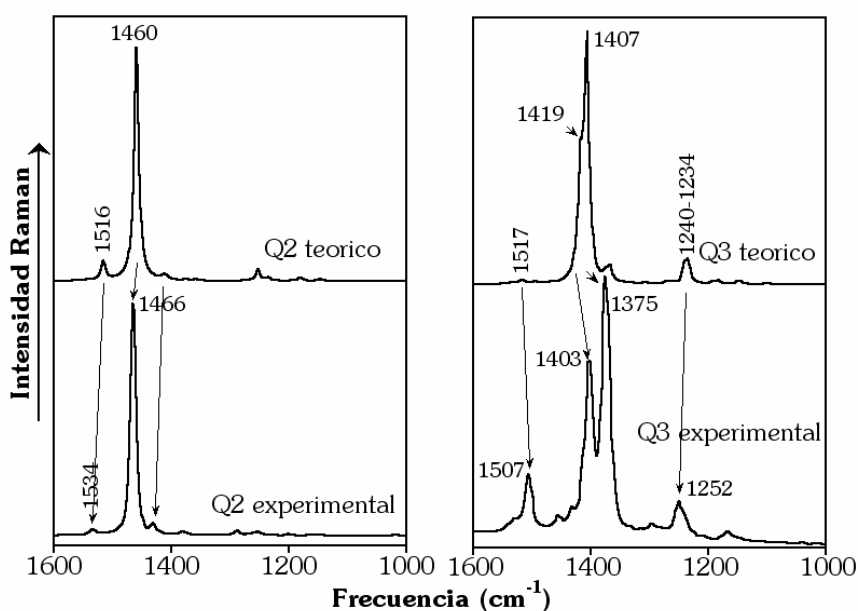


Figura 3.15.- Comparación entre espectros Raman experimentales y teóricos (DFT//B3LYP/6-31G**) para Q2 y Q3.

Para los oligómeros más largos, Q4-Q6, como ya se ha visto anteriormente la solución OS difiere de la CS, siendo más estable la forma resonante con estructura birradicalaria.

En particular, para Q4 los valores de BLA calculados son de -0.032 \AA para los dos anillos internos y -0.045 \AA para los dos más externos. Estos valores nos indican que Q4 presenta también una estructura

fundamentalmente quinoide. Es por ello, que el espectro Raman al pasar de Q2 a Q4 presenta la tendencia esperada para una familia de oligotiofenos con distinta longitud de cadena.

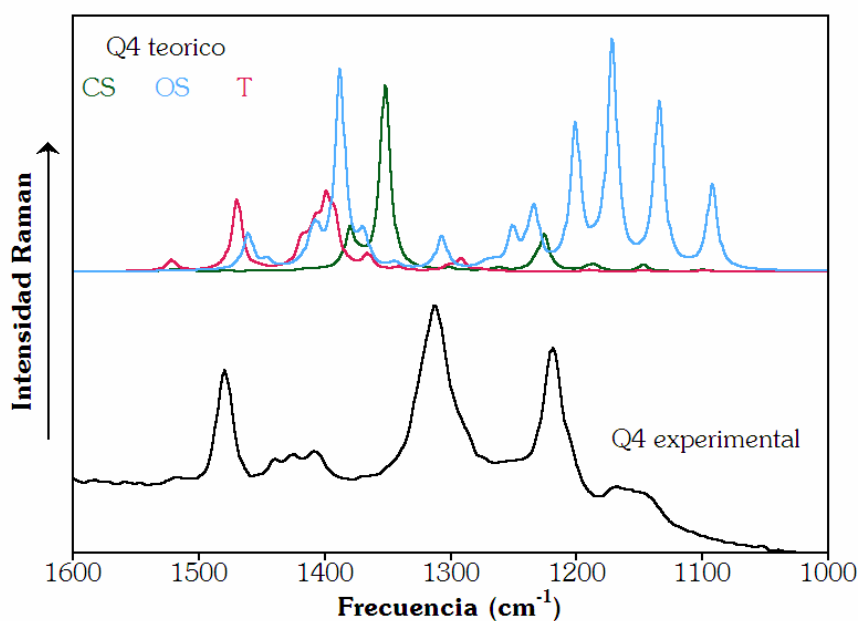


Figura 3.16.- Comparación entre espectros Raman experimental y teóricos (DFT// $(U)B3LYP/6-31G^{**}$) para Q4.

En cambio, en los sistemas más largos, Q5 y Q6, la solución birradicalaria presenta ya un cierto carácter aromático. En particular, para Q5 el parámetro BLA se calcula en -0.005 \AA para el anillo central, -0.012 \AA para los anillos intermedios y -0.030 \AA para los anillos externos, lo que indica un confinamiento de la aromaticidad en el centro del oligómero. Este efecto se ve acentuado en Q6 donde tanto los anillos centrales ($+0.008 \text{ \AA}$) como los contiguos (-0.005 \AA) sufren una aromatización aún mayor.

Por otra parte, deberíamos considerar la posibilidad de que el estado triplete se encontrase poblado a temperatura ambiente para Q5 y Q6. Los

cálculos teóricos predicen, para la solución triplete de Q5 y Q6, una estructura prácticamente aromática (valores BLA más positivos, ver Tabla 3.4).

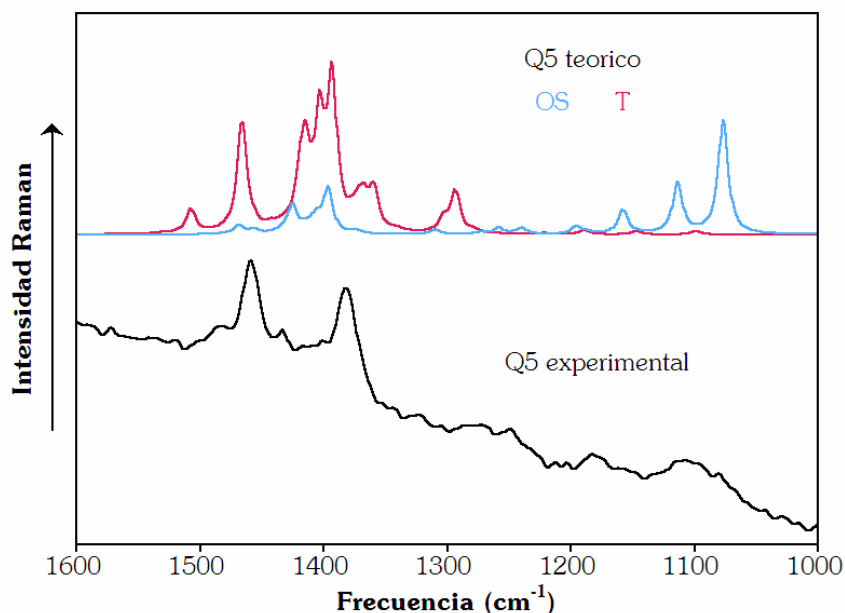


Figura 3.17.- Comparación entre espectros Raman experimental y teóricos (DFT// $(U)B3LYP/6-31G^{**}$) para Q5.

Las Figuras 3.16, 3.17 y 3.18 muestran la comparación entre espectros Raman experimentales y teóricos para los oligotiofenos quinoides largos, Q4, Q5 y Q6. Se ha considerado la posible contribución tanto de la especie singlete OS como de la especie triplete T.

La insatisfactoria concordancia entre ambos espectros, en todos los oligómeros largos, evidencia la limitación que presenta el nivel de cálculo elegido (DFT// $UB3LYP/6-31G^{**}$) al reproducir las intensidades Raman en sistemas con carácter birradicalario.

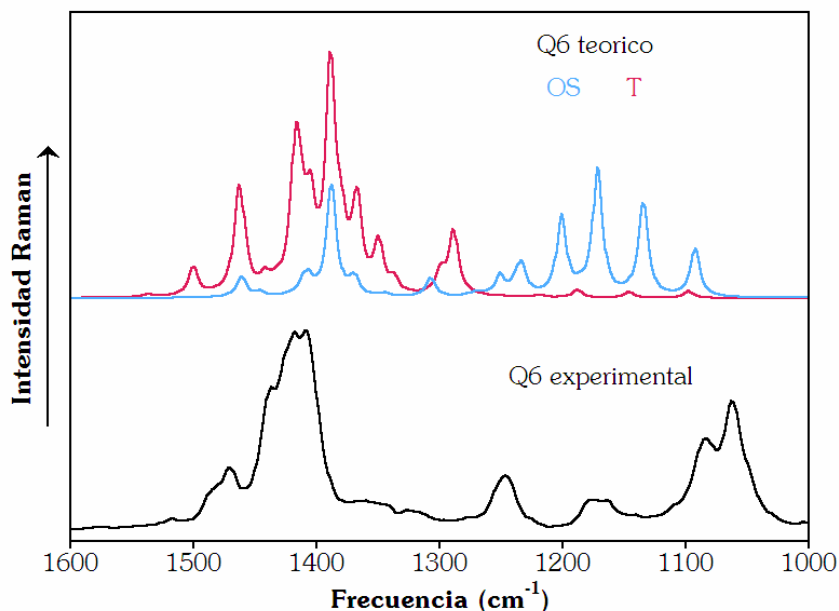


Figura 3.18.- Comparación entre espectros Raman experimental y teóricos (DFT//UB3LYP/6-31G**) para Q6.

Sin embargo, es importante puntualizar que la discrepancia entre datos experimentales y teóricos sólo afecta al cálculo de intensidades Raman en sistemas con estructura birradicalaria, manteniendo su validez en los demás casos. De hecho, el nivel de cálculo utilizado sí reproduce adecuadamente las intensidades IR. La Figura 3.19 muestra los espectros IR para la serie Q_n y la Figura 3.20 muestra sus correspondientes espectros teóricos. Como puede observarse, los cálculos a nivel (U)B3LYP/6-31G** reproducen los espectros IR tanto en intensidades como en frecuencias, evidenciando, a su vez, el carácter birradicalario de los sistemas más largos. Estos datos indican que el nivel de cálculo elegido puede ser de utilidad para predecir de forma aceptable tanto las propiedades electrónicas como estructurales de los compuestos a estudio. Sin embargo, sería necesario recurrir a cálculos más sofisticados (CASSCF, “Complete Active Space Self-Consistent Field”) para obtener datos más precisos.

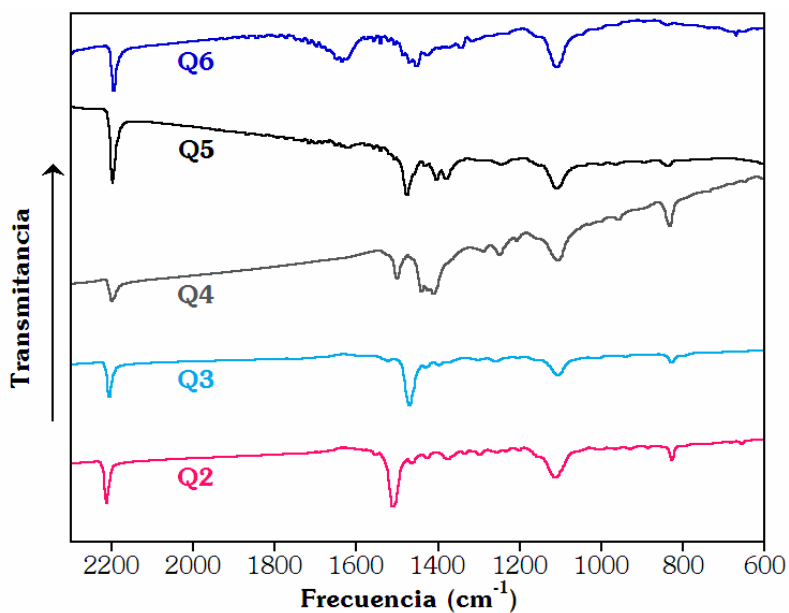


Figura 3.19.- Espectros FT-IR registrados para la serie Qn.

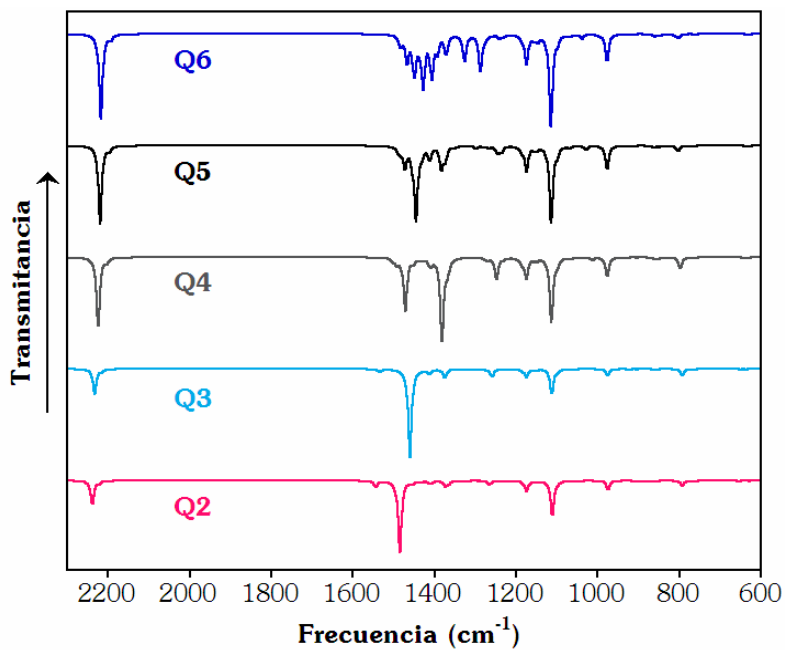


Figura 3.20.- Espectros IR teóricos (DFT// $(U)B3LYP/6-31G^{**}$) calculados para Q2 (CS), Q3 (CS), Q4 (OS), Q5 (OS) y Q6 (OS).

Para finalizar, es importante considerar que en sistemas cianosustituidos la posición de la frecuencia de vibración de tensión del triple enlace del grupo ciano, $\nu(\text{CN})$, permite la estimación del grado de transferencia de carga intramolecular,⁷ ya que este modo vibracional es altamente sensible a la densidad electrónica del enlace.^(8,9) La Figura 3.21 muestra los espectros Raman de la serie Q_n en la región de 2300-1200 cm^{-1} .

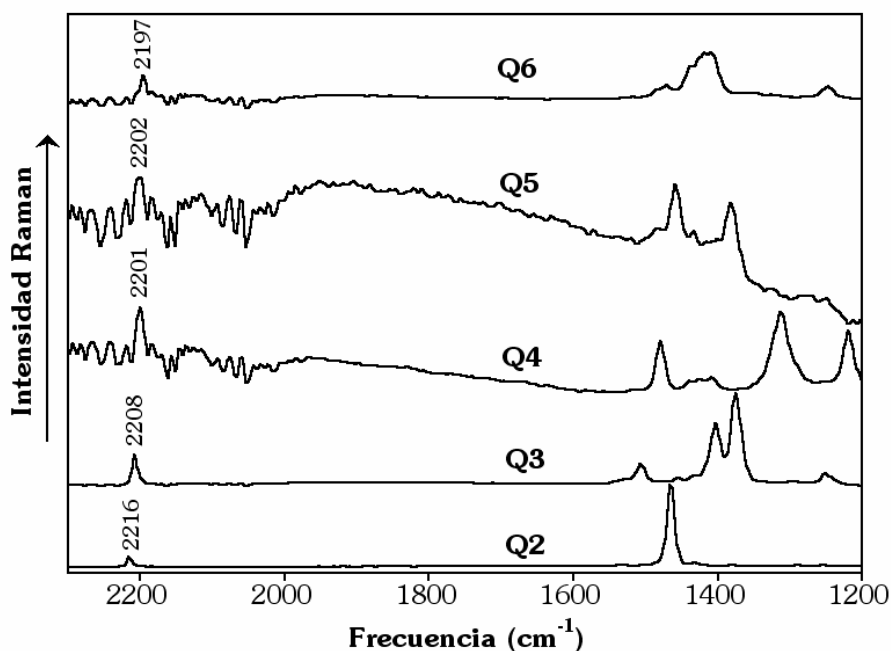


Figura 3.21.- Región 2300-1200 cm^{-1} del espectro Raman de los sistemas Q_n.

Se observa como $\nu(\text{CN})$ se desplaza a menores energías a medida que aumenta la longitud de la cadena (2216 cm^{-1} para Q2, 2208 cm^{-1} para Q3, 2201 cm^{-1} para Q4, 2202 cm^{-1} para Q5 y 2197 cm^{-1} para Q6), ya que el sistema se hace más rico en electrones π con el incremento del número de unidades oligotiofénicas, aumentando por tanto, la transferencia de carga.¹⁰ En la Tabla 3.5 se resumen dichas frecuencias, junto con valores teóricos de densidades de carga sobre los grupos $\text{C}(\text{CN})_2$ y distancias de enlace $\text{C}\equiv\text{N}$ teóricas para los sistemas a estudio.

Tabla 3.5.- Frecuencias de vibración $\nu(\text{CN})$ experimentales y teóricas (DFT// $(\text{U})\text{B3LYP}/6\text{-}31\text{G}^{**}$), densidad de carga calculada para los grupos $\text{C}(\text{CN})_2$ y distancias optimizadas del enlace $\text{C}\equiv\text{N}$.

Comp.	$\nu(\text{CN})_{\text{exp.}}$ (cm^{-1})		$\nu(\text{CN})_{\text{teór.}}$ (cm^{-1})	Carga $\text{C}(\text{CN})_2$ (<i>e</i>)	Distancia $\text{C}\equiv\text{N}$ (\AA)
Q2	2216	CS	2240	0.293	1.165
Q3	2208	CS	2234	0.339	1.166
Q4	2201	OS	2218	0.348	1.167
Q5	2202	OS	2220	0.348	1.167
Q6	2197	OS	2218	0.361	1.168

Los cálculos teóricos están en buena concordancia con el desplazamiento de la vibración $\nu(\text{CN})$, ya que a medida que los sistemas se hacen más largos la densidad de carga que soportan los grupos dicianometilenos aumenta, lo que evidencia la mayor transferencia de carga intramolecular. Más aún, también se observa un debilitamiento del triple enlace al pasar de Q2 a Q6, debilitamiento que está en consonancia con el desplazamiento de la vibración del grupo CN.

Es interesante puntualizar que las frecuencias de vibración $\nu(\text{CN})$ registradas para Q4, Q5 y Q6 son similares a la registrada para la especie anión radical de un bitiofeno quinoides rigidificado, 2201 cm^{-1} (ver Figura 3.22). Las especies aniónicas de sistemas quinoides presentan una cierta aromatización, y por tanto, la similitud entre las posiciones de las bandas $\nu(\text{CN})$ evidencia la existencia de un dominio aromático en los sistemas quinoides con mayor longitud de cadena.

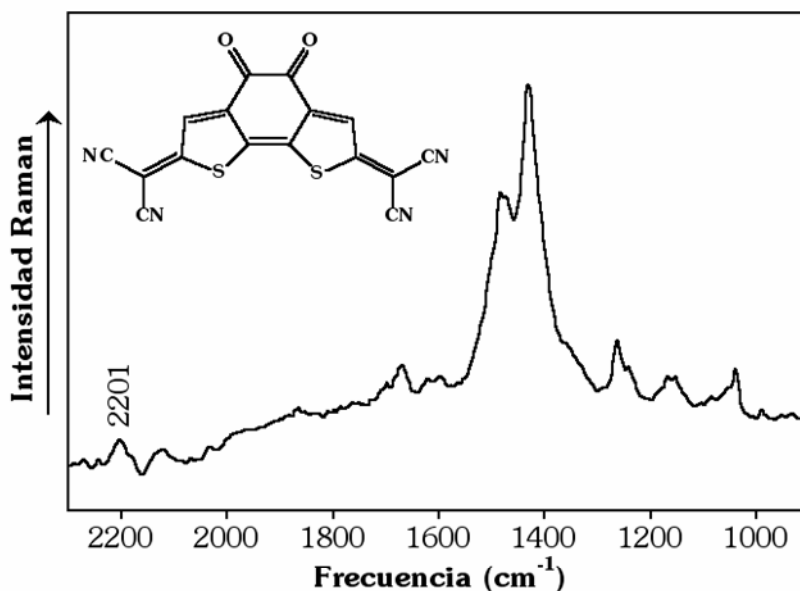


Figura 3.22.- Espectro Raman del anión radical de un bitiofeno quinoide.

3.1.3.2. Visión unificada de espectros electrónicos y vibracionales: Resonancia Raman

Como mencionamos en el capítulo 2, la espectroscopía Raman Resonante implica una intensificación de la señal cuando la longitud de onda de excitación del láser utilizado coincide con alguna absorción electrónica. Esto permite la detección de especies a nivel de trazas.

De esta forma, analizando el espectro experimental UV-Vis-NIR de Q6 y la asignación teórica mediante cálculos TD-DFT (Figura 3.23), podemos elegir la longitud de onda del láser de excitación que permita registrar selectivamente el espectro Raman en resonancia de una u otra especie.

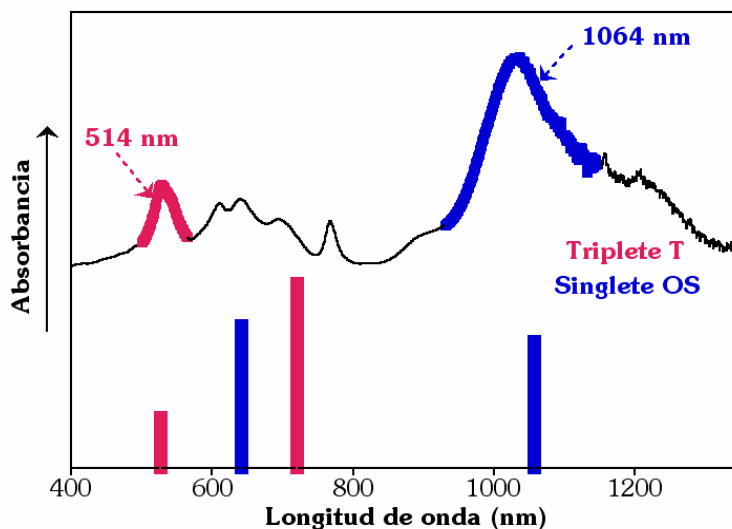


Figura 3.23.- Espectro UV-Vis-NIR de Q6 registrado en CH_2Cl_2 junto con las transiciones teóricas más intensas ($f > 0.4$) correspondientes a las especies OS y T.

Según estos datos y para Q6, utilizando un láser con longitud de onda de 1064 nm (FT-Raman) obtenemos el espectro en resonancia de la especie birradical singlete (ver Figura 3.24).

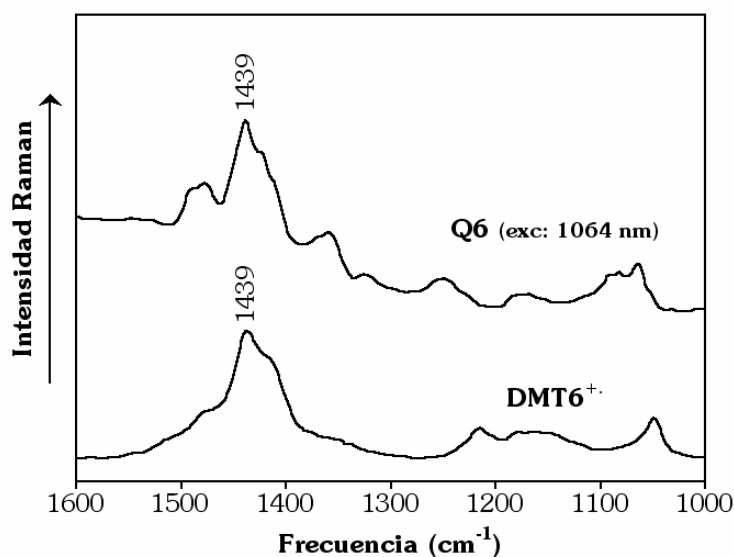


Figura 3.24.- Espectro FT-Raman de Q6 y de la especie catión radical de DMT6.

Para ello, hemos tenido en cuenta que la transición $S_0 \rightarrow S_1$ se observa a 1032 nm en disolución de diclorometano y se calcula a 1057 nm. Es interesante destacar la gran similitud del espectro FT-Raman de Q6 y el correspondiente al del catión radical del DMT6.¹¹ Esta última especie presenta una estructura parcialmente quinoidizada, por lo que el parecido entre ambos espectros es un indicativo de la naturaleza birradicalaria del estado singlete de Q6.

Si por el contrario, lo que queremos registrar es el espectro de la especie birradical triplete habrá que usar una línea láser con una longitud de onda más energética, similar a la transición $T_1 \rightarrow T_n$. Considerando que esta transición se calcula a 527 nm (ver Figura 3.23), hemos registrado el espectro Raman Resonante usando una línea láser de 514 nm, la más cercana disponible a la transición electrónica (ver Figura 3.25).

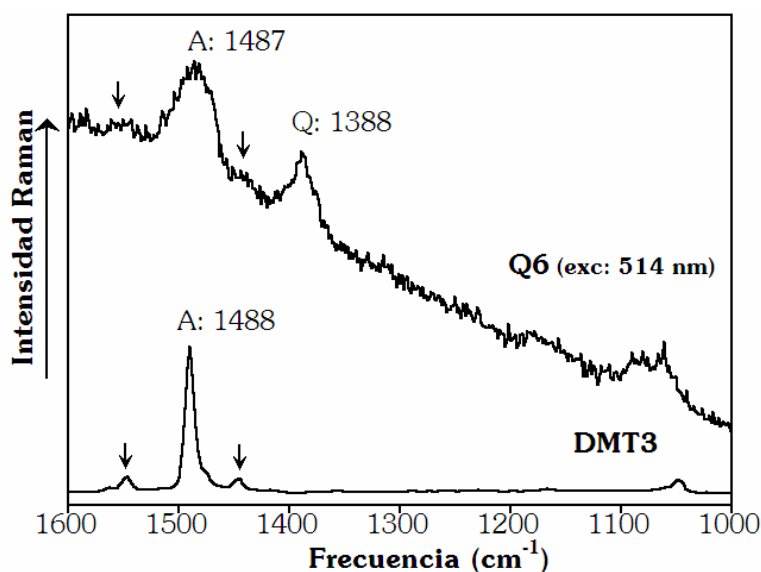


Figura 3.25.- (a) Espectro Raman ($\lambda=514$ nm) de la especie Q6 y FT-Raman de DMT3 en estado neutro. Q y A denotan bandas típicas quinoides y aromáticas, respectivamente.

Conviene resaltar el cambio tan acusado observado en los espectros Raman registrados con distintas líneas de excitación. En particular, para el espectro registrado con la línea de 514 nm, el perfil espectral cambia completamente respecto al registrado con 1064 nm, pareciéndose en este caso al espectro Raman del dimetiltertiofeno, DMT3, molécula con estructura completamente aromática.

Por otra parte, la similitud entre este espectro y el del DMT3 nos proporciona una estimación empírica de la extensión de la aromatización de la especie triplete, sugiriendo una extensión espacial equivalente a 3 unidades tiofénicas. Este valor está en buena concordancia con los datos de geometría optimizada (DFT//((U)B3LYP/6-31G**) (ver Figura 3.26), los cuales indican que los 3-4 anillos centrales presentan una estructura prácticamente aromática.

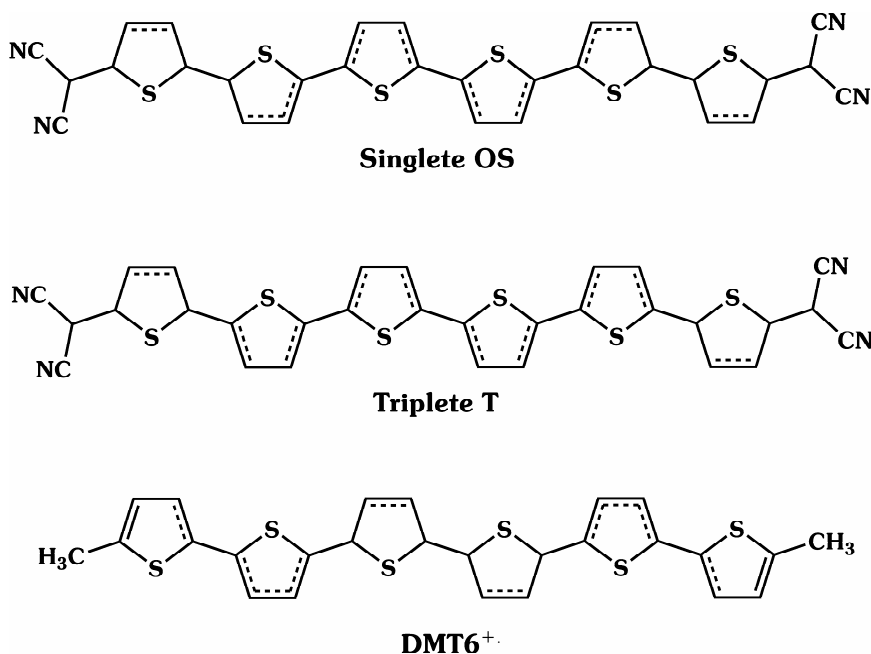


Figura 3.26.- Estructuras teóricas para las especies singlete OS y triplete T de Q6 (los grupos laterales se han omitido), y para el catión radical de DMT6. Distancias menores que 1.385 Å y mayores que 1.400 Å, se han considerado dobles y simples enlaces, respectivamente. Líneas discontinuas indican situaciones intermedias.

De la misma forma, podemos estimar el grado de aromatización debido a la contribución birradicalaria (OS) mediante el análisis del defecto estructural del catión radical de DMT6. Observamos que, según la Figura 3.26, los cálculos teóricos estiman para ambas estructuras (Q6 y DMT6⁺) la presencia de dos anillos con carácter prácticamente aromático, dos anillos con carácter fundamentalmente quinoide y dos anillos de carácter intermedio. Es interesante comentar que la posición de los anillos con estructura aromática/quinoide se invierte en ambas especies. De hecho, los anillos internos son aromáticos/quinoides y los externos son quinoides/aromáticos en la especie singlete OS/DM6T⁺.

Por el contrario, en los oligómeros más cortos, al no existir especies en equilibrio térmico, no esperamos cambios al registrar los correspondientes espectros con distintas líneas excitatrices. La Figura 3.27 muestra como el espectro Raman de Q3 es el típico de una especie quinoide (singlete CS) y se mantiene prácticamente inalterado con el cambio de las líneas de excitación láser.

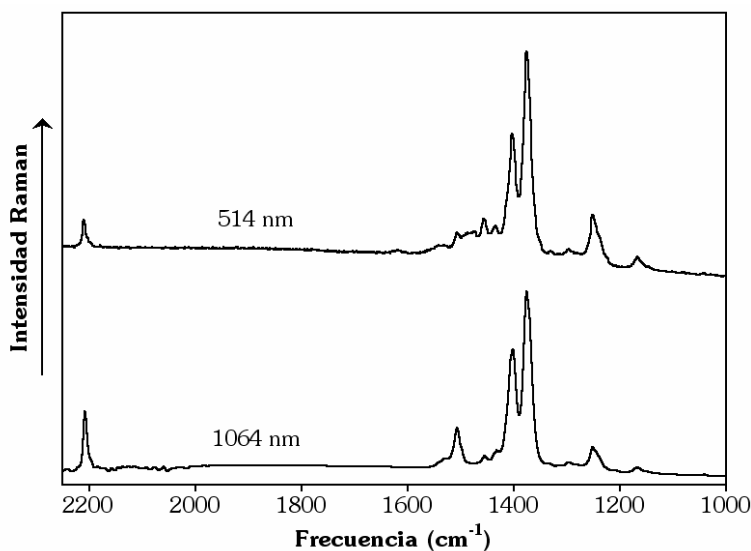


Figura 3.27.- Comparación de los espectros Raman de Q3 registrados con líneas de excitación de 514 y 1064 nm.

3.1.3.3. Dependencia del espectro Raman con la temperatura

Hasta ahora hemos llegado a la conclusión de la existencia de estados electrónicos excitados tripletes de baja energía para los oligómeros más largos. Esta hipótesis inicial ha sido avalada mediante espectroscopía electrónica, vibracional Raman y cálculos teóricos. Sin embargo, un experimento que puede demostrarnos el equilibrio térmico existente entre las especies singlete y triplete es la espectroscopía FT-Raman dependiente de la temperatura.

Si nos centramos en la descripción de los estados electrónicos mostrada en la Figura 3.6, observamos como para Q4 el estado triplete T_1 se encuentra a 5.07 Kcal/mol por encima de S_0 . En este caso, por tanto, es posible poblar térmicamente el estado triplete a partir del singlete. La Figura 3.28 muestra la dependencia del espectro FT-Raman de Q4 con la temperatura.

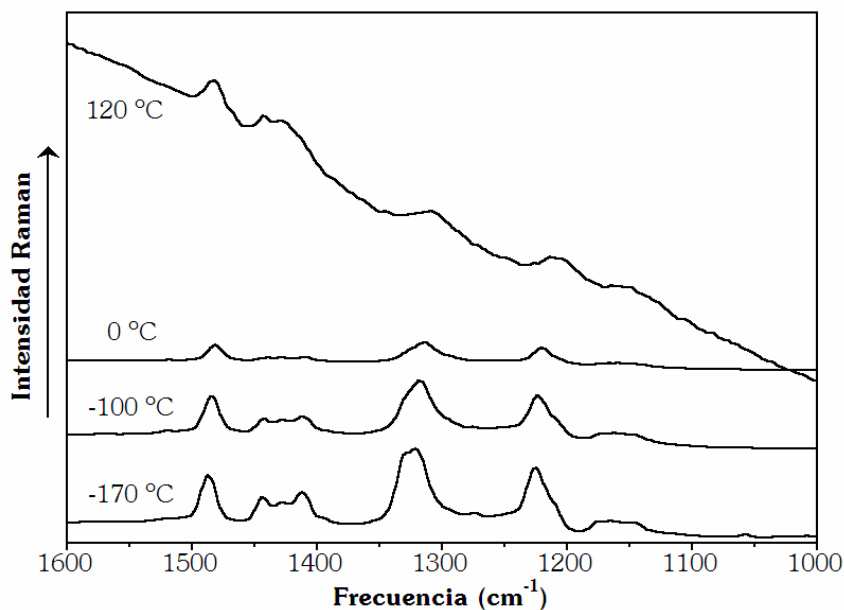


Figura 3.28.- Dependencia del espectro FT-Raman de Q4 con la temperatura.

Se observa cómo el perfil espectral a baja temperatura es de una especie fundamentalmente quinoide, al presentar las bandas más intensas por debajo de 1400 cm^{-1} . A su vez, la presencia de bandas en la zona de $1500\text{--}1450\text{ cm}^{-1}$ indica una cierta “aromatización”, cómo cabría esperar para la especie birradicalaria singlete. Al aumentar la temperatura, el perfil espectral adquiere el aspecto típico de una especie más aromatzada, registrándose ahora la banda más intensa en la región “aromática”, entre 1500 y 1450 cm^{-1} . Estos cambios espectrales, inducidos por la temperatura, indican la existencia en Q4 de un estado triplete accesible térmicamente.

Una situación distinta es la encontrada para Q6, donde el estado triplete es prácticamente isoenergético (1.35 Kcal/mol) con el estado singlete, y por ello, es de esperar que ya se encuentre poblado a temperatura ambiente. Por este motivo, no esperamos un cambio tan acusado del espectro FT-Raman con la temperatura.

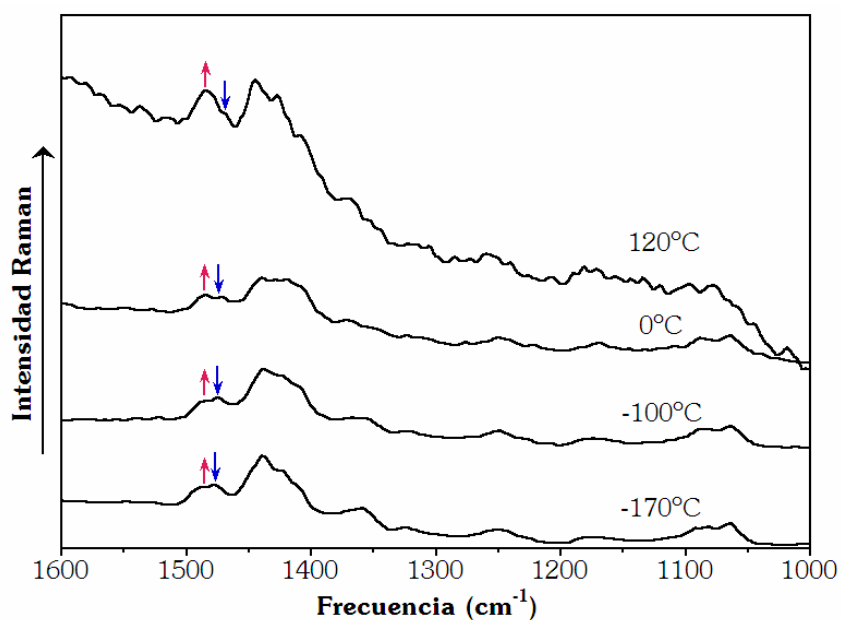


Figura 3.29.- Dependencia del espectro FT-Raman de Q6 con la temperatura.

De hecho, la Figura 3.29 muestra cómo el perfil espectral Raman se mantiene casi inalterado, siendo la banda a 1439 cm^{-1} la más intensa en todo el rango de temperaturas analizado.

Si nos fijamos en las bandas registradas en la zona “aromática” del espectro, $1450\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$, observamos una inversión de intensidades con la temperatura. En particular, la banda a mayor energía aumenta ligeramente su intensidad al calentar, indicando un aumento de la población del estado triplete mucho menos acentuada que en Q4, como cabía esperar a partir de los datos teóricos.

3.2. ANÁLISIS DE PROPIEDADES MAGNÉTICAS: TETRATIOFENO QUINOIDE

3.2.1. Introducción

El almacenamiento de información en electrónica se lleva a cabo fundamentalmente mediante el uso de memorias de semiconductor (circuitos integrados) y memorias magnéticas. Las memorias de semiconductor constituyen el almacenamiento primario. Existen dos tipos: RAM (“Random Access Memory”) y ROM (“Read Only Memory”). La memoria RAM se utiliza como memoria temporal para almacenar resultados intermedios y datos similares no permanentes, mientras que la ROM (memoria de sólo lectura) almacena la configuración del sistema o el programa de arranque del ordenador. Por el contrario, para el almacenamiento secundario o masivo de datos se utilizan las memorias magnéticas. Estas suelen constituir el disco duro del ordenador y se encargan de almacenar información de forma permanente.

En la electrónica actual, ambas memorias (de semiconductor y magnética) son independientes y se encuentran localizadas en distintas partes del ordenador, empleándose la mayor parte del tiempo del procesado de datos en combinar ambas memorias. La integración de ambas funciones en un único sustrato conllevaría la obtención de ordenadores cada vez más rápidos. Más aún, la posibilidad de que sea una única molécula (en lugar del sustrato) la que realice ambas funciones nos permitirá un grado de miniaturización muy elevado. En la actualidad, ya se han descubierto moléculas que funcionan como imanes nanoscópicos (imanes moleculares),¹² los cuales permiten un almacenamiento de información extremadamente denso al localizar cada bit de información en una molécula aislada.

Por esta razón, además del estudio de las propiedades semiconductoras de los oligotiofenos quinoides, resulta interesante el análisis de las propiedades magnéticas, ya que como hemos visto en el apartado 3.1,

estas moléculas pueden permitir la existencia de birradicales debido a su carácter proaromático.¹³ Hasta ahora, no existen estudios pormenorizados de las propiedades magnéticas de estos sistemas. Por ello, el análisis de la generación térmica de estados magnéticos en moléculas quinoides es muy interesante desde el punto de vista básico y aplicado.

En este apartado se analizará una familia de oligotiofenos quinoides, con longitud de cadena variable desde el dímero al tetrámero (ver Figura 3.30). La introducción de grupos hexilos en el tetrámero se debe a la imposibilidad de sintetizar su análogo sin sustituir, T4CN4.^(14,15) Para simplificar, nos referiremos al grupo de compuestos como TnCN4, aún cuando el H4T4CN4 tenga sustituyentes laterales.

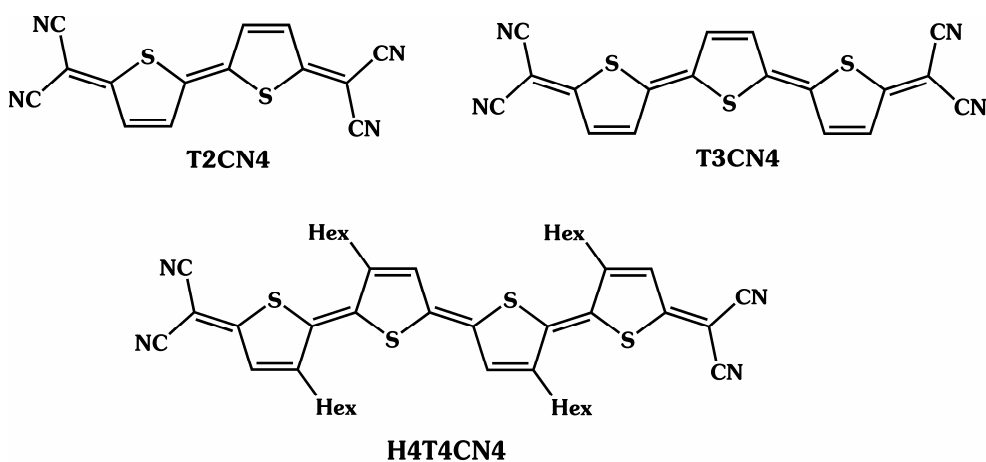


Figura 3.30.- Estructuras químicas y nomenclatura de los sistemas a estudio.

El interés en analizar de forma exhaustiva las propiedades magnéticas de estos sistemas frente a los presentados en el capítulo 3.1 radica en dos razones fundamentales:

1. La ausencia de grupos laterales o la sustitución con grupos menos voluminosos permite extraer información del esqueleto

conjugado minimizando los efectos de impedimento estérico en estado sólido.

2. La aparición de señal magnética en el tetrámero, H4T4CN4. Debemos considerar que en el capítulo 3.1 sólo se registró magnetismo en los oligómeros con más de cuatro unidades de tiofeno. La aparición de la misma propiedad en un sistema más corto es muy deseable debido a la dificultad que conlleva la síntesis de oligotiofenos quinoides de cadena larga.

3.2.2. Estructura electrónica

3.2.2.1. Espectros UV-Vis-NIR y cálculos TD-DFT

En la Figura 3.31 se muestran los espectros electrónicos UV-Vis-NIR de los sistemas a estudio. De nuevo, todos los compuestos presentan una banda intensa con estructura vibrónica a longitudes de onda mayores que las registradas en oligotiofenos aromáticos,^(16,17) en torno a 600-800 nm.

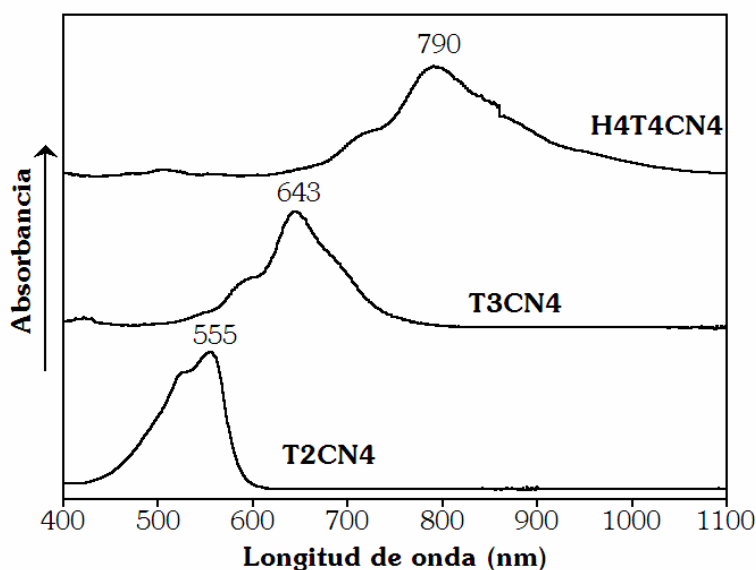


Figura 3.31.- Espectros UV-Vis-NIR de la familia TnCN4 en CH₂Cl₂.

Con el aumento de la longitud de la cadena se observa un desplazamiento de las absorciones hacia menores energías, el cual se predice teóricamente con la disminución del gap HOMO-LUMO teórico (DFT//B3LYP/6-31G**). La diferencia energética HOMO-LUMO se calcula a 2.12 eV (585 nm) para T2CN4, 1.68 eV (738 nm) para T3CN4 y 1.50 eV (827 nm) para H4T4CN4.

En primera aproximación, para analizar los espectros electrónicos se han llevado a cabo cálculos TD-DFT para las especies singlete de capa cerrada CS de los tres oligómeros a estudio (ver Tabla 3.6). Siguiendo los resultados obtenidos en el apartado 3.1, nos planteamos de nuevo la posibilidad de la existencia de un estado fundamental singlete de capa abierta OS, y a su vez, la posibilidad de un estado triplete cercano (Figura 3.32).

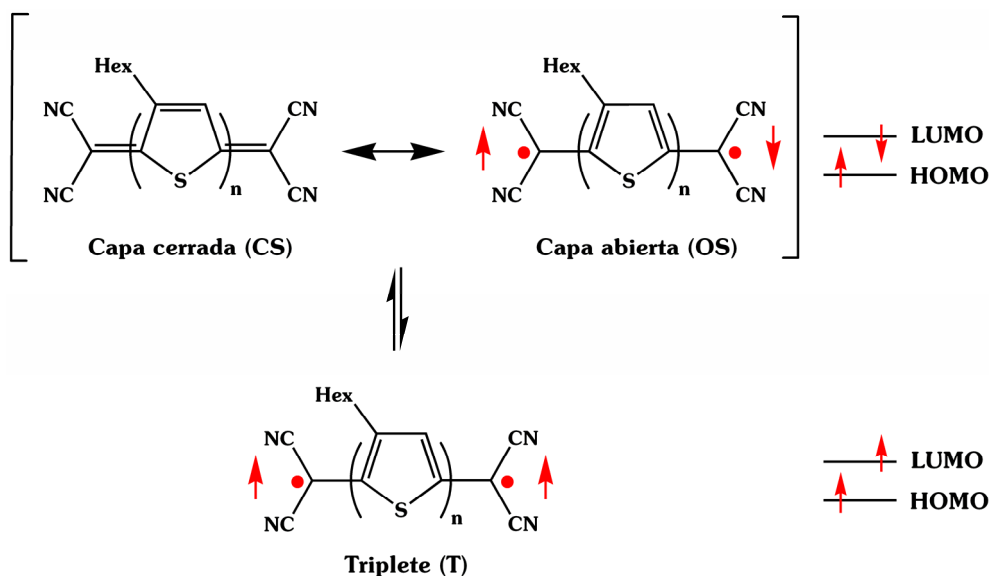


Figura 3.32.- Modelos teóricos usados para H4T4CN4.

Tabla 3.6.- Longitudes de onda λ (nm) y energías ΔE (eV) de las absorciones electrónicas registradas en CH_2Cl_2 , junto con los valores teóricos (TD-DFT// $(\text{U})\text{B3LYP}/6\text{-}31\text{G}^{**}$) calculados para las transiciones singlete-singlete (CS y OS) y triplete-triplete (T) (f =fuerza del oscilador).

Exp.	Singlete-Singlete (CS)			Triplete-Triplete (T)			Singlete-Singlete (OS)					
	λ	ΔE	f	λ	ΔE	f	λ	ΔE	f			
T2CN4	555	2.23		519.0	2.39	1.18	707.5	1.75	0.12	519.0	2.39	1.18
	525	2.36		355.7	3.49	0.21	449.1	1.76	0.94	355.7	3.49	0.21
T3CN4	643	1.92		630.1	1.97	1.75	821.3	1.51	0.13	635.4	1.95	1.47
	597	2.08		369.2	3.36	0.18	532.0	2.33	1.27	525.0	2.36	0.17
	422	2.94					470.1	2.64	0.11	369.2	3.36	0.14
H4T4CN4	790	1.57		728.5	1.70	2.30	920.7	1.35	0.18	807.3	1.54	0.89
	716	1.73		325.8	3.81	0.13	600.5	2.07	1.64	736.9	1.68	0.69
	506	2.45					464.7	2.67	0.05	570.7	2.17	0.63

Los cálculos de estados excitados TD-DFT (Tabla 3.6) nos indican que la estructura CS puede ser suficiente para explicar la naturaleza de la banda más intensa de los espectros experimentales, pero sin embargo no predice la existencia de los hombros situados a mayor y menor energía de la absorción máxima. La transición intensa se relaciona, en todos los sistemas, con la excitación monolectrónica desde el HOMO al LUMO (ver topologías en Figura 3.33).¹⁸

Para T2CN4, las formas resonantes CS y OS son isoenergéticas, lo que indica que el estado fundamental de dicho compuesto está bien descrito mediante la estructura quinoide. En T3CN4 y H4T4CN4 los cálculos predicen que la forma resonante OS de la especie singlete es más estable que la CS (en 0.0485 Kcal/mol y 0.4806 Kcal/mol respectivamente), por lo que debemos

considerar la geometría OS como el estado fundamental en ambos sistemas. De esta forma, se predicen todas las bandas del espectro electrónico del trímero y del tetrámero (ver Tabla 3.6).

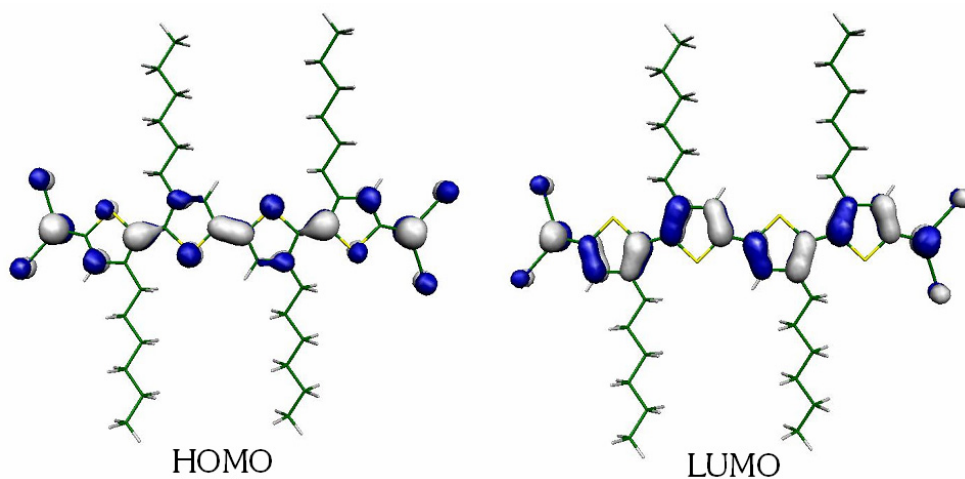


Figura 3.33.- Topología de los orbitales moleculares frontera calculados (DFT//B3LYP/6-31G**) para la especie H4T4CN4.

Si comparamos estos resultados con la familia de compuestos Q_n analizada en el capítulo 3.1, podemos concluir que la ausencia de grupos laterales favorece la aparición de estructura birradicalaria en el estado fundamental de oligómeros más cortos. El estado fundamental de T3CN4 está descrito por una estructura parcialmente arommatizada OS mientras que Q3 se mantiene con estructura quinoides. Por el contrario, los estados fundamentales de H4T4CN4 y Q4 están ambos descritos por la forma resonante OS.

3.2.2.2. Diagrama de energía

Proseguimos con el análisis del diagrama de energías de orbitales moleculares (Figura 3.34).

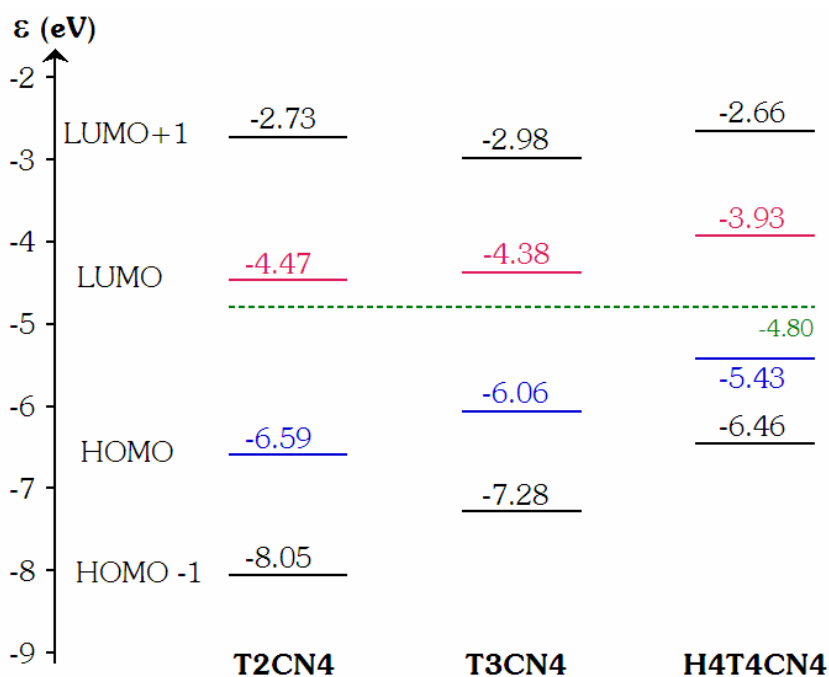


Figura 3.34.- Esquema de energías (DFT//((U)B3LYP/6-31G**) de orbitales moleculares frontera para los sistemas a estudio. En verde se muestra el nivel energético del HOMO del ferroceno (equivalente a la oxidación de Fc/Fc⁺) (en eV).

Se observa una desestabilización del orbital HOMO al aumentar la longitud de la cadena, lo que se atribuye a la inserción de anillos ricos en electrones. A su vez, el LUMO se desestabiliza.

La Figura 3.35 muestra la distribución de energía de los estados electrónicos singlete y triplete de los compuestos a estudio. En el caso del

singlete, se ha considerado la forma resonante CS para T2CN4 y la OS para T3CN4 y H4T4CN4.

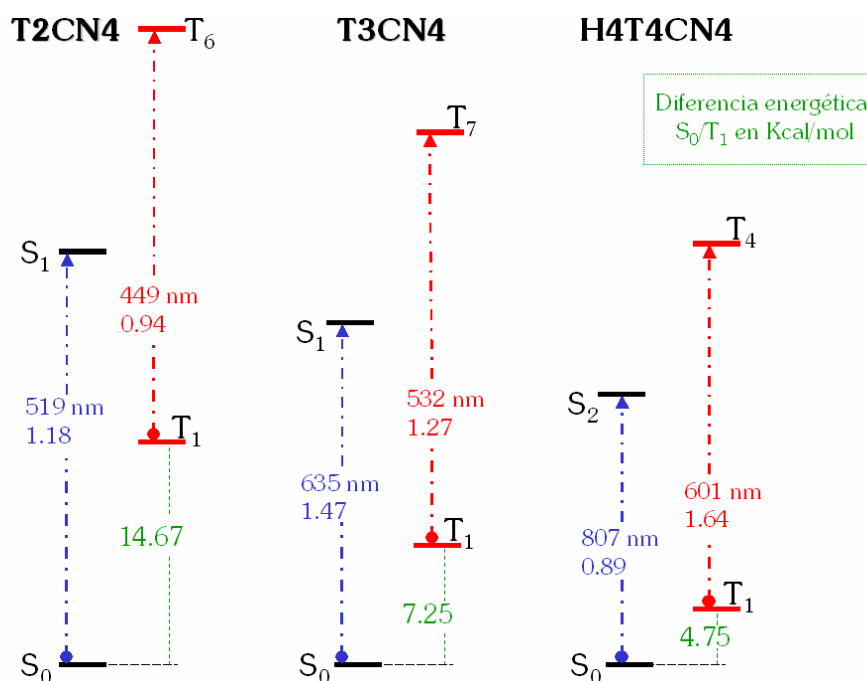


Figura 3.35.- Distribución energética teórica (DFT//((U)B3LYP/6-31G**) de los estados electrónicos para la familia TnCN4 (S:singlete, T:triplete).

El diagrama muestra que $\Delta E(T_1-S_0)$ disminuye a medida que aumenta la longitud de la cadena y varía el perfil de sustitución, lo que hace posible la existencia de estados birradicalarios tripletes muy cercanos en los oligómeros más largos.

Tras la comparación de estos datos con los obtenidos en el capítulo 3.1 para la serie Q_n, podemos deducir que la sustitución lateral de los anillos tiofénicos con grupos bis(butoximetil)ciclopentano desestabiliza la especie triplete, haciéndola menos accesible. En H4T4CN4, la introducción de grupos hexilos provoca también una desestabilización de dicho estado, pero menos acentuada.

3.2.2.3. Electroquímica

La Figura 3.36 muestra las CVs registradas en CH_2Cl_2 y la Tabla 3.7 resume los potenciales de oxidación y reducción para cada sistema.

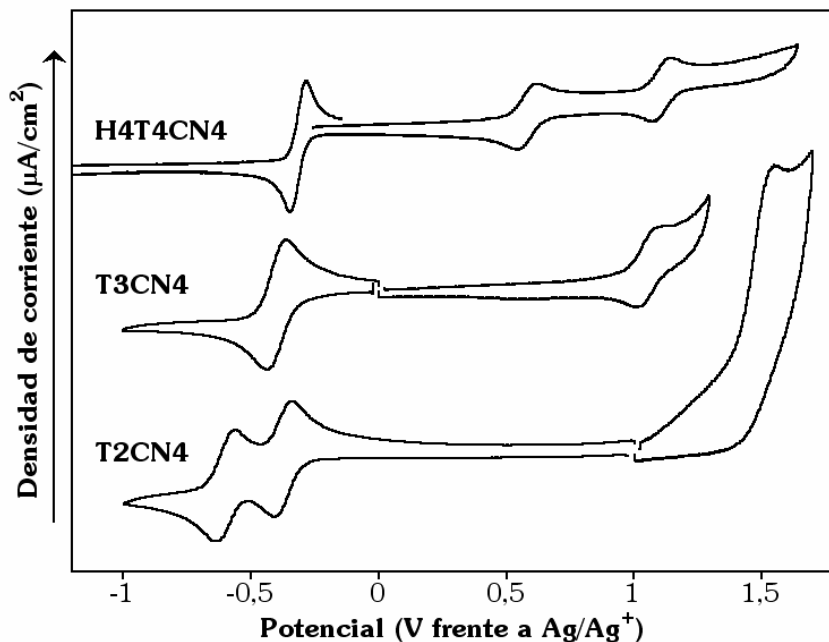


Figura 3.36.- Voltamperometrías cíclicas registradas en CH_2Cl_2 frente a Ag/Ag^+ (0.34 vs calomelanos) para H4T4CN4, T3CN4 y T2CN4. Electrodo de trabajo: Pt, contraelectrodo: rejilla de platino.

El T2CN4 presenta dos reducciones monoelectrónicas reversibles consecutivas, las cuales convergen en una sola onda bielectrónica reversible en los sistemas más largos (T3CN4 y H4T4CN4).⁹ Un análisis más preciso de los datos electroquímicos¹⁹ indica que, en las condiciones del experimento electroquímico, la especie anión radical es estable para el trímero pero no para el tetrámero, donde los dos procesos (formación anión y dianión) ocurren simultáneamente.

En la parte catódica, los potenciales de reducción se hacen menos energéticos al aumentar el número de unidades de tiofeno. Este comportamiento difiere del encontrado en la Figura 3.34, donde se observa una desestabilización del orbital LUMO al aumentar la dimensión del esqueleto oligotiofénico. De nuevo, como en el apartado 3.1, dos son las razones que pueden explicar estos resultados:

3. El Teorema de Koopman es una aproximación de un solo electrón, por lo que no considera la repulsión interelectrónica.
4. La aromatización de un mayor número de anillos tiofénicos en H4T4CN4 facilita la reducción.

Tabla 3.7.- Potenciales redox medidos en CH_2Cl_2 (V, frente a Ag/Ag^+) para la serie TnCN4. Valores del gap electroquímico (V), óptico (eV) y HOMO-LUMO teórico (eV) (DFT// $(\text{U})\text{B3LYP}/6\text{-}31\text{G}^{**}$).

Compuesto	$E_{1/2}^{\text{red}}$ (V)	$E_{1/2}^{\text{ox}}$ (V)	$E_{\text{g elect.}}$ (V)	$E_{\text{g ópt.}}$ (eV)	$E_{\text{g H-L}}$ (eV)
T2CN4	-0.37, -0.60	1.55 ^a	1.92	2.26	2.12
T3CN4	-0.40	1.05	1.42	1.92	1.68
H4T4CN4	-0.31	0.58, 1.12	0.89	1.57	1.50

^a Irreversible.

En la parte anódica, encontramos dos procesos reversibles (0.58 V y 1.12 V) para H4T4CN4, que corresponden a la formación de las especies catión radical y dicatión. Al disminuir el número de unidades tiofénicas los procesos oxidativos se hacen más energéticos y pierden reversibilidad (1.05 V en T3CN4 y 1.55 V en T2CN4), lo que está en consonancia con la estabilización del orbital HOMO (Figura 3.34). Estos resultados ahora sí que están de acuerdo con la aproximación de Koopman, fundamentalmente debido a que se trata de la transferencia de un solo electrón.

También de la Tabla 3.7 se deduce una disminución tanto del gap óptico como electroquímico al aumentar la longitud de cadena. Esta tendencia se predice teóricamente a partir de los valores de gap HOMO-LUMO (DFT// $(U)B3LYP/6-31G^{**}$). Comparando el gap electroquímico de H4T4CN4 con el correspondiente a Q4, observamos una disminución de 0.12 V en el sistema sustituido con grupos hexilos. La mayor dificultad al giro que presenta el dianión de Q4 (mayor impedimento estérico) es la responsable del gap más energético. Por el contrario, el gap óptico y el gap HOMO-LUMO presentan valores similares.

3.2.2.4. Análisis de las propiedades conductoras

En relación a las propiedades electroquímicas de H4T4CN4 y a su capacidad de oxidarse y reducirse reversiblemente, en este apartado se discutirán brevemente sus propiedades conductoras. Para ello, nos planteamos analizar tanto la conductividad tipo p como la tipo n.

Para medir la conductividad tipo p partimos de la especie oxidada (mediante aplicación de potencial anódico) y vamos disminuyendo el potencial hasta 0 V y registramos simultáneamente la conductividad de H4T4CN4 sólido en el electrodo.²⁰

Los resultados muestran que H4T4CN4 es poco conductor tanto en el estado neutro (0 V) como en el oxidado (0.85 V), pasando por un punto de conductividad máxima a 0.48 V (0.03 S cm^{-1}), correspondiente al potencial de transición entre ambas especies, lo que indica conducción de valencia mixta (ver Figura 3.37).²¹ El valor de conductividad a 0.48 V es 100 veces mayor que el registrado para un octatieno tetrahexil-sustituido,²² lo que indica que el menor gap electrónico que presentan los sistemas quinooides es un factor que favorece fuertemente la conductividad.

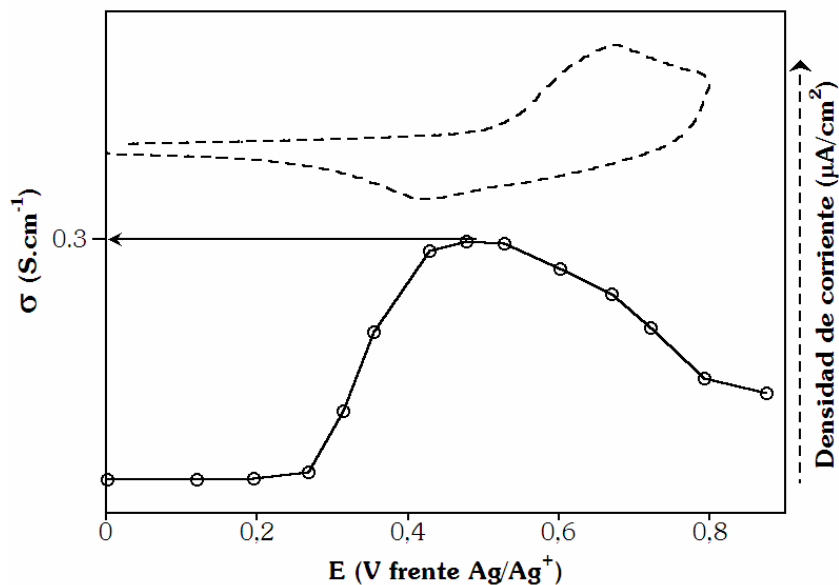


Figura 3.37.- Línea continua con círculos: Medidas de conductividad para H4T4CN4 frente al potencial aplicado. Línea punteada: CV de H4T4CN4.

Para la medida de la conductividad tipo n se siguió el mismo procedimiento pero invirtiendo el signo del potencial aplicado. Sin embargo, no fue posible el análisis de la conductividad al ser la especie anión radical soluble en el medio electrolítico.

3.2.2.5. Espectros EPR: Detección de birradicales tripletes

La Figura 3.38 muestra el espectro EPR de H4T4CN4 en estado sólido. Dado el interés de las propiedades magnéticas de este sistema, profundizaremos más en el análisis EPR. El espectro muestra una señal simétrica a temperatura ambiente, con un valor de g de 2.0029. Para cuantificar la concentración de espín S se ha utilizado la expresión:

$$S = \frac{\Delta H_{pp}^2 \cdot h}{M \cdot G}$$

donde:

ΔH_{pp} corresponde a la anchura de pico a pico, h es la altura de la señal EPR, M es la modulación y G es la ganancia. La concentración de espín se ha normalizado frente a VO_2^+ en $\text{VO}_2^+ \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

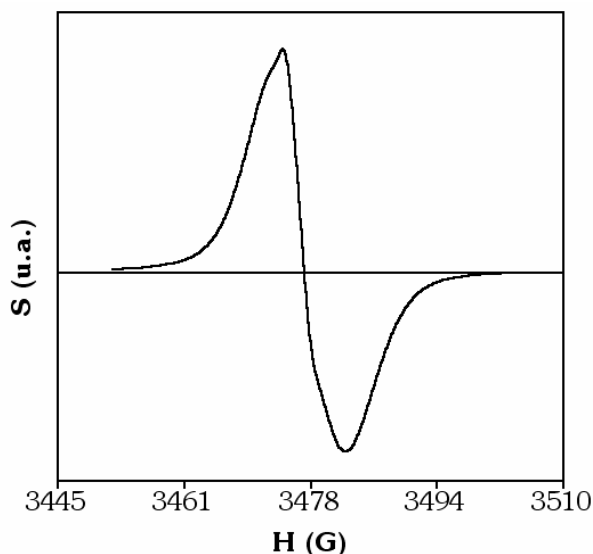


Figura 3.38.-Espectro EPR registrado para H4T4CN4 en estado sólido.

Siguiendo este razonamiento se ha calculado una concentración de especies con electrones desapareados de 3×10^{-3} espines/mol. Para descartar que esta señal magnética sea debida a impurezas, se han registrado los espectros EPR de una serie de oligotiofenos α,ω -dicianosustituidos (ver Figura 3.39), para los cuales la estabilización de una especie birradicalaria está muy desfavorecida. En estos sistemas, las concentraciones de espín son mucho menos elevadas (10^{-6} - 10^{-7} espines/mol), por lo que no podemos atribuir las nuestras a impurezas.

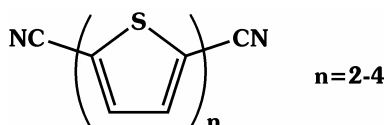


Figura 3.39.- Estructuras químicas de la serie de oligotiofenos α,ω -dicianosustituidos.

Por otra parte, también podemos descartar que la señal magnética obtenida sea consecuencia de una reacción de desproporción en la que dos moléculas neutras dan lugar a un equilibrio químico con las especies anión y catión radical. La constante de equilibrio de esta reacción de desproporción puede evaluarse a través del valor del gap electroquímico. Al ser este valor alto para H4T4CN4 (0.89 V), la constante de equilibrio será alta, y por tanto, el equilibrio se encontrará desplazado a la izquierda. Suponemos, por tanto, que la señal magnética es debida a la existencia de moléculas en estado triplete.

Teniendo en cuenta que el valor de la concentración relativa de espines calculada para H4T4CN4 en estado sólido es de un 0.3%, entonces aproximadamente un 0.15% del compuesto existe en estado birradicalario. Al igual que en el capítulo 3.1, la ecuación de Boltzmann puede darnos una estimación teórica del porcentaje de moléculas en estado triplete, teniendo en cuenta la diferencia energética calculada entre el estado singlete y triplete, $\Delta E(T_1-S_0)$, para un determinado sistema.

$$\frac{N_S}{N_T} = \frac{P_S}{P_T} \exp \frac{\Delta E(T_1 - S_0)}{KT}$$

Como esta diferencia energética es de 0.20 eV (4.75 Kcal/mol), se calcula un porcentaje de especies birradicalarias de 0.10%, valor cercano al porcentaje medido experimentalmente.

Para Q4, donde $\Delta E(T_1-S_0)$ es de 0.22 eV (5.07 Kcal/mol), el porcentaje de especies birradicalarias teórico disminuye a 0.06%. La diferencia de energías entre los estados singlete y triplete explica, por tanto, la ausencia de señal magnética en Q4.

En general el parámetro g , en radicales orgánicos, se relaciona con la participación del momento magnético orbital de los átomos de carbono, azufre, nitrógeno y oxígeno mediante la siguiente ecuación:

$$\Delta g = g - g_e \propto \lambda / E_g$$

donde:

g_e es el factor de Landé del electrón libre, λ es el parámetro de acoplamiento espín-órbita y E_g es la energía del gap electrónico.

En algunos radicales de oligómeros conjugados el valor de g es cercano al del electrón libre ($g=2.0023$) ya que la densidad electrónica se encuentra deslocalizada principalmente en la cadena conjugada. Sin embargo, este valor cambia sustancialmente con el estado de oxidación, debido a la diferente contribución de los heteroátomos a la densidad electrónica relevante.

Para medir experimentalmente g , debemos hacer uso de un patrón externo. En nuestro caso hemos usado una lámina delgada de DPPH, el cual presenta un valor de g de 2.0036.²³ Partiendo de este valor, y sabiendo que el producto $g \times H$ se mantiene constante, podemos calcular el parámetro g de nuestras muestras mediante la expresión:

$$g_{\text{muestra}} \cdot H_{\text{muestra}} = g_{\text{DPPH}} \cdot H_{\text{DPPH}}$$

En H4T4CN4, g toma un valor de 2.0029, cercano al correspondiente al electrón libre (2.0023). Esto indica que la densidad electrónica en este sistema se deslocaliza sobre prácticamente todo el esqueleto conjugado, con poca participación de los átomos de nitrógeno externos.

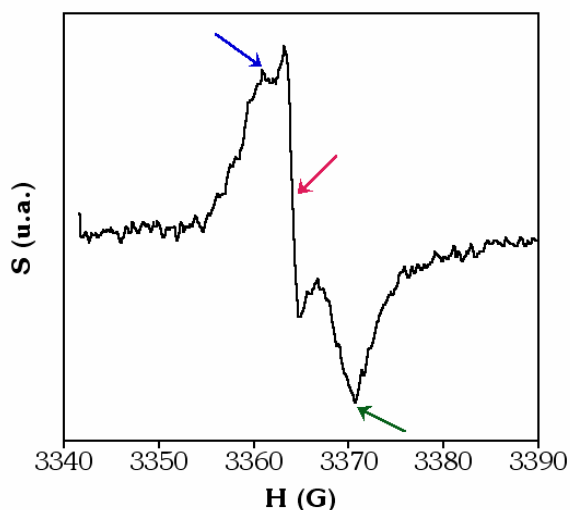


Figura 3.40.- Señal EPR de H4T4CN4 en disolución de CH₂Cl₂.

La Figura 3.40 muestra el espectro EPR de H4T4CN4 en CH₂Cl₂. Se registran tres señales distintas (ver flechas en Figura 3.40), las cuales pueden simularse asumiendo tres valores distintos de g (2.0005, 2.004 y 2.006). Esta anisotropía puede asociarse bien a la dificultad de rotación que presentan estas moléculas en disolución, debido a la rigidez molecular, o bien a la existencia de agregados moleculares.

3.2.2.5.1. Dependencia del EPR con la temperatura

Como ya se ha mencionado, la señal EPR registrada para H4T4CN4 en estado sólido se debe a la población del estado triplete, a temperatura ambiente. La distribución de moléculas en estado singlete y triplete se rige por la ecuación de Boltzmann. Por tanto, cabe esperar un incremento de la proporción de birradicales con el aumento de la temperatura.

La Figura 3.41 muestra la evolución del espectro EPR de H4T4CN4 en el rango de temperaturas desde 140 K a 340 K. Se observa cómo la concentración de espín S decrece inicialmente con la temperatura (Figura

3.41a) hasta llegar a un determinado punto donde empieza a aumentar significativamente.

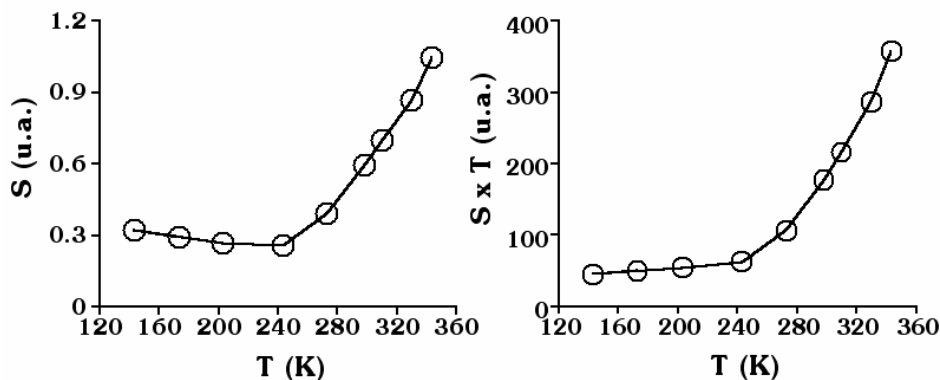


Figura 3.41.- (a) Intensidad EPR, S , medida para H4T4CN4 a diferentes temperaturas T (K), (b) Producto $S \times T$ frente a la temperatura.

Experimentalmente, la evolución de la señal EPR con la temperatura se puede expresar mediante el producto $S \times T$ frente a T (Figura 3.41b).²⁴ De esta forma se aprecia el paso desde un valor prácticamente constante de $S \times T$ a bajas temperaturas (indicativo de un comportamiento de tipo Curie²⁴) a un crecimiento exponencial tipo Boltzmann.

3.2.2.5.2. EPR de especies redox

Las CVs (Figura 3.36) muestran la presencia de reducciones reversibles para todos los oligómeros $T_n\text{CN}_4$ y oxidaciones también reversibles en H4T4CN4. Estos datos indican que es posible obtener aniones radicales en todos los compuestos y sólo una especie catiónica estable en el tetrámero. Ambas especies son dobletes, perfectamente analizables por EPR.

El espectro EPR del catión radical de H4T4CN4 en CH_2Cl_2 presenta un valor de g de 2.0036. Este valor está en concordancia con el encontrado en literatura para el catión radical de 3',4'-dibutil-T3CN4 ($g=2.0035$).²⁵

Por otra parte, la reducción monoelectrónica a anión radical para todos los oligómeros TnCN4 presentan los siguientes valores de g : 2.0026 para T2CN4 y T3CN4 y 2.0028 para H4T4CN4. Estos valores son similares al valor registrado para el anión radical de 3',4'-dibutil-T3CN4 ($g=2.0026$).²⁵

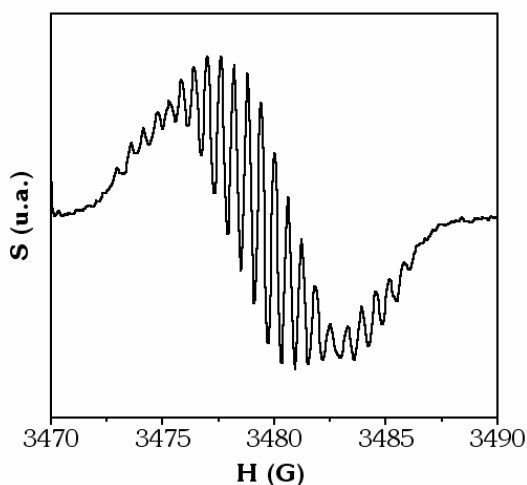


Figura 3.42.- Señal EPR registrada para el anión radical de T2CN4 en CH_2Cl_2 .

Todos los espectros EPR registrados para las especies redox de TnCN4 presentan estructura hiperfina²⁶ (ver Figura 3.42), a diferencia de los registrados para su homólogo con grupos butilos. La presencia de estas estructuras hiperfinas, ausentes en el espectro EPR de H4T4CN4 en estado neutro, confirma la naturaleza birradicalaria de la señal registrada en este último.

3.2.3. Estructura molecular

3.2.3.1. Características de los espectros Raman

La Figura 3.43 muestra los espectros FT-Raman ($\lambda_{\text{exc}}=1064\text{nm}$) registrados a baja temperatura (-170°C) para TnCN4. Los espectros de los oligómeros más pequeños, T2CN4 y T3CN4, se caracterizan por la presencia de unas pocas bandas intensas.

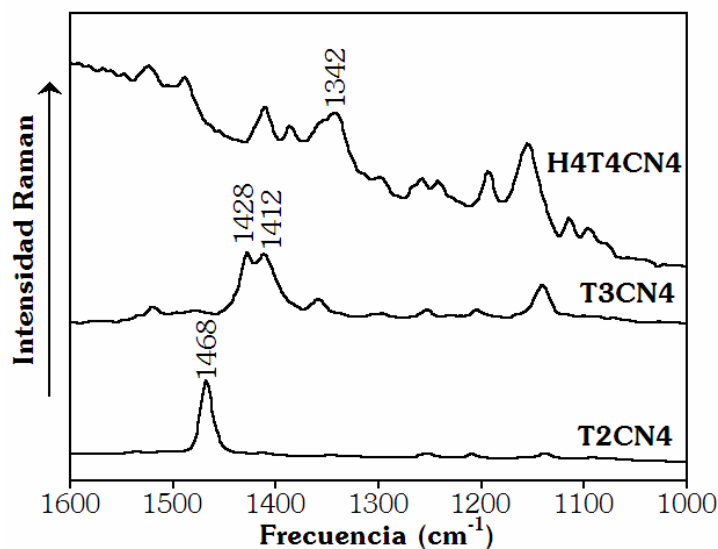


Figura 3.43.- Espectros FT-Raman registrados para TnCN4 en estado sólido a baja temperatura (-170°C).

En T2CN4, la banda más intensa se detecta a 1468 cm^{-1} y se asigna a la vibración $\nu_s(\text{C}=\text{C}/\text{C}-\text{C})$ colectiva en fase del esqueleto conjugado, conocida como “línea B” en terminología de oligotiofenos aromáticos⁶ (ver autovector en Figura 3.44). Esta vibración se desplaza hacia menores frecuencias (1428 cm^{-1}) en T3CN4, a la vez que presenta una estructura de doble pico.

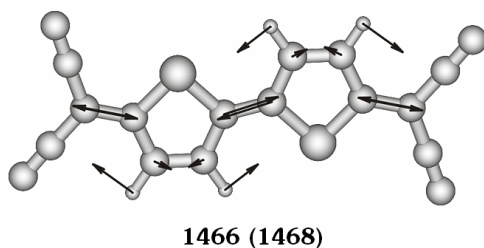


Figura 3.44.- Autovector correspondiente a la “línea B” para T2CN4. Los valores de las frecuencias teórica (DFT//B3LYP/6-31G**) y experimental (entre paréntesis) están expresados en cm^{-1} .

El espectro de H4T4CN4 presenta una mayor complejidad, con bandas en toda la región $1600-1000\text{ cm}^{-1}$ (Figura 3.43). En este oligómero, la banda que puede relacionarse con la “línea B” se registra a 1342 cm^{-1} . Sin embargo, la presencia de grupos hexilos dificulta el análisis de la evolución del espectro FT-Raman con la longitud de la cadena. La posición de la banda Raman más intensa depende fuertemente del tipo de sustitución del esqueleto conjugado.

El comportamiento de la banda intensa del espectro FT-Raman con el aumento del número de tiofenos quinoides se analizará con una familia de oligotiofenos con el mismo perfil de sustitución de H4T4CN4 o moléculas en la Figura 3.45, HnTnCN4.

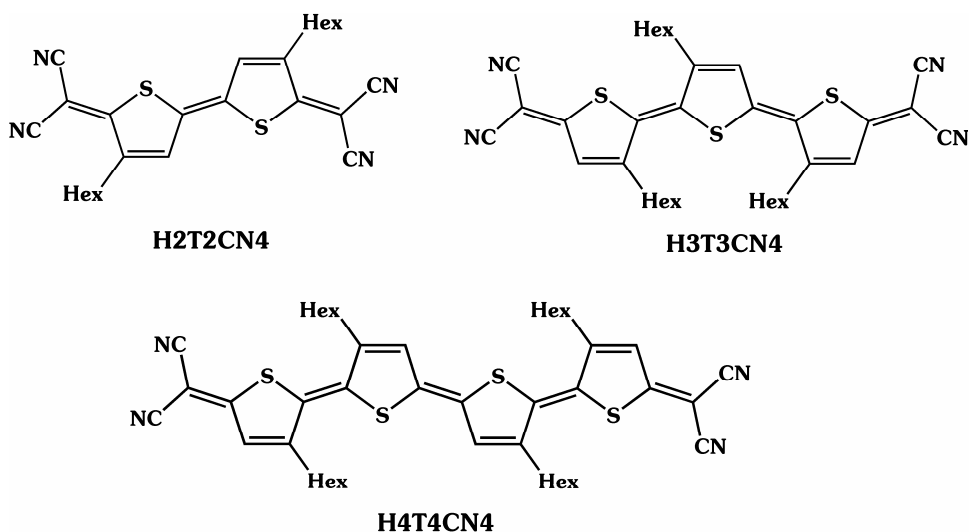


Figura 3.45.- Estructuras químicas de la familia de oligotiofenos HnTnCN4.

La Figura 3.46 muestra los espectros FT-Raman de HnTnCN4 (con $n=2, 3$ y 4). La tendencia encontrada es similar a la observada en el capítulo 3.1 para la serie Qn y se resume en el diagrama mostrado en la Figura 3.47.

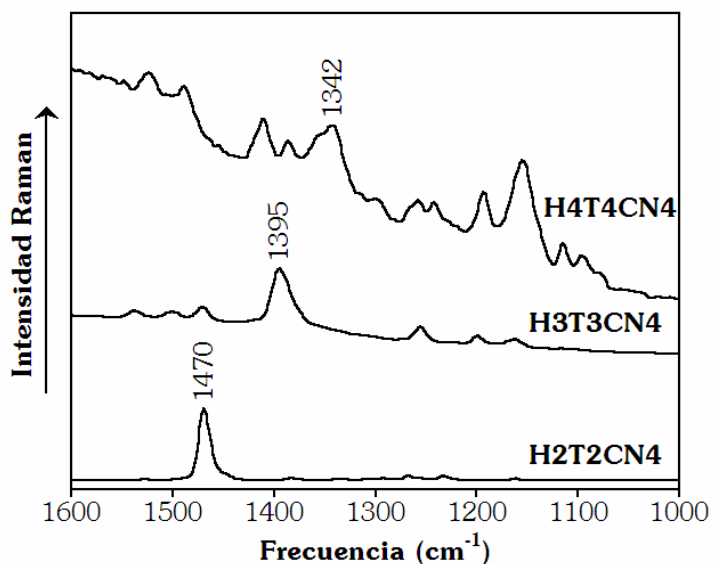


Figura 3.46.- Espectros FT-Raman registrados para HnTnCN4 en estado sólido.

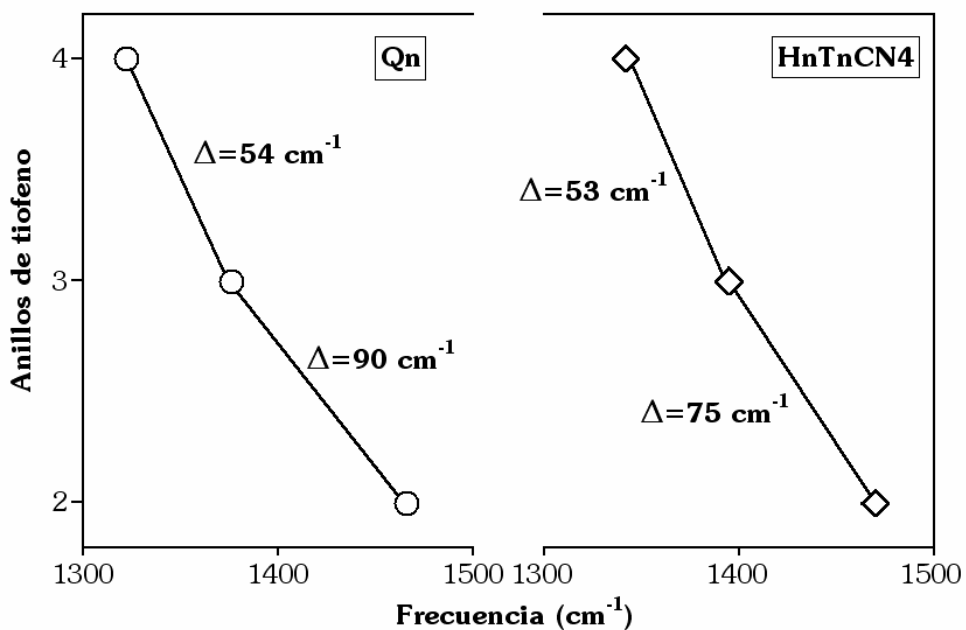


Figura 3.47.- Frecuencia de la banda más intensa del espectro FT-Raman frente al número de anillos de tiofeno de Qn y HnTnCN4.

El paso de dos a tres unidades tiofénicas, en Qn y HnTnCN4, implica un desplazamiento hacia menores frecuencias de la banda más intensa del espectro (de 75 cm^{-1} y 90 cm^{-1} , respectivamente), desplazamiento que se hace menor ($\sim 53\text{ cm}^{-1}$) al añadir otro tiofeno. Esto sugiere que en los espectros de los tetrámeros entran en juego dos factores: aumento de la longitud de la cadena y parcial aromatización de la estructura (ver sección 3.1.3.1).

Volvamos a los compuestos TnCN4 para discutir brevemente la relación entre estructuras moleculares y espectros FT-Raman. La Figura 3.48 muestra las geometrías de equilibrio (CS y OS) de T3CN4 y H4T4CN4.

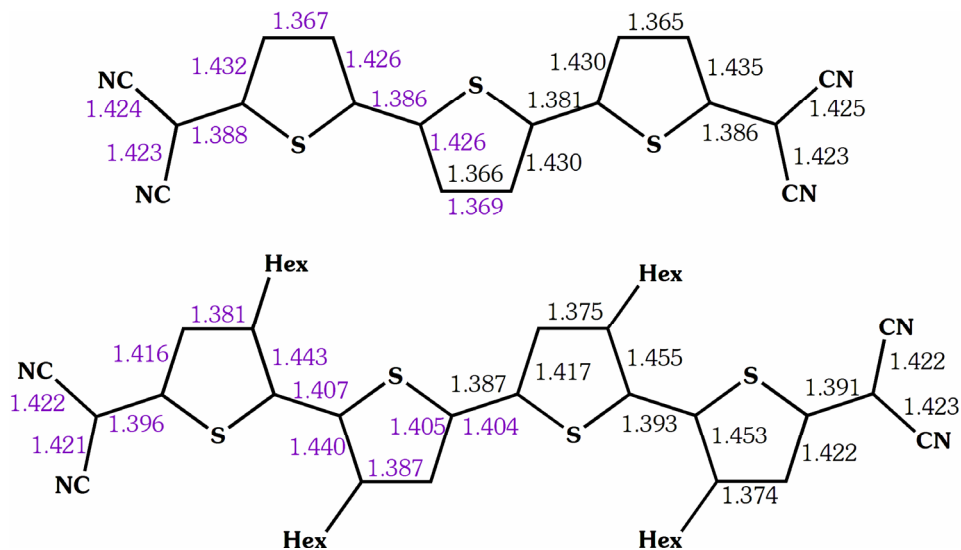


Figura 3.48.- Distancias de enlace optimizadas en Å (DFT//B3LYP/6-31G**) para T3CN4 y H4T4CN4. En negro se representa la solución CS y en morado la OS.

La Tabla 3.8 nos resume los valores de BLA calculados para la familia oligotiofénica a estudio considerando ambas estructuras resonantes, junto con las diferencias energéticas entre las dos soluciones posibles, CS y OS, del estado fundamental de cada oligómero $\Delta E(\text{CS-OS})$ y las diferencias energéticas entre el estado fundamental y el primer estado excitado, $\Delta E(\text{T}_1\text{-S}_0)$.

Tabla 3.8.- Parámetro BLA (Å) calculado para las geometrías de mínima energía (DFT//B3LYP/6-31G**) del estado singlete (en configuración CS y OS). Diferencias energéticas $\Delta E(\text{CS-OS})$ y $\Delta E(\text{T}_1\text{-S}_0)$ en Kcal/mol.

Compuesto		CS	OS	$\Delta E(\text{CS-OS})$	$\Delta E(\text{T}_1\text{-S}_0)$
T2CN4		-0.077	-0.077	0	14.67
T3CN4	Anillo central	-0.064	-0.057	0.05	7.25
	Anillo exterior	-0.068	-0.062		
H4T4CN4	Anillo central	-0.061	-0.036	0.48	4.75
	Anillo exterior	-0.064	-0.049		

La geometría optimizada de T2CN4 evidencia que su estado fundamental es de tipo quinoide, tal y como indica la frecuencia de la banda más intensa de su espectro FT-Raman. La Figura 3.49 muestra la buena correlación entre sus espectros Raman experimental y teórico (DFT//B3LYP/6-31G**).

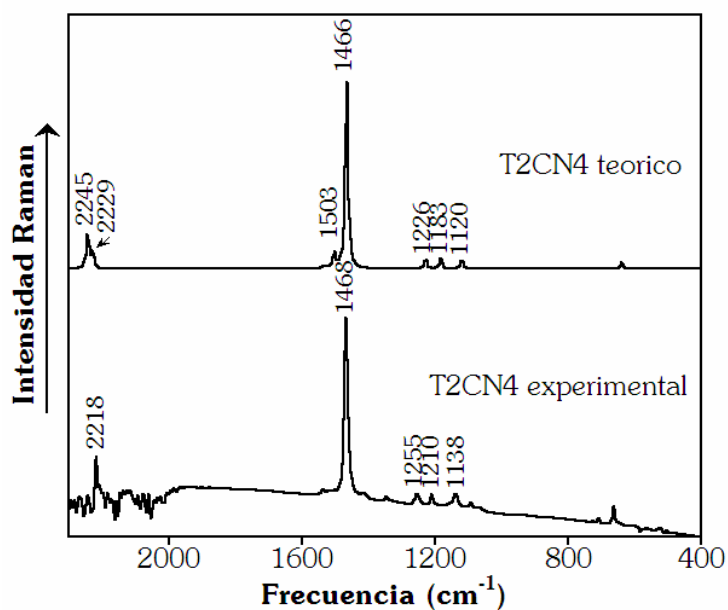


Figura 3.49.- Comparación entre el espectro experimental y el correspondiente teórico (DFT//B3LYP/6-31G**) de T2CN4.

La estructura molecular de T3CN4 es predominantemente quinoide con ausencia de contribución proaromática, tal y como indica su espectro FT-Raman.

En el caso del tetrámero, H4T4CN4, la forma resonante OS es la determinante del estado fundamental singlete de la molécula, ya que ésta se encuentra por debajo de la solución CS en 0.48 Kcal/mol. La parcial aromatización de este oligómero es la responsable del menor desplazamiento “batocrómico” de la banda más intensa del espectro FT-Raman.

3.2.3.2. Dependencia del espectro Raman con la temperatura

Dada la naturaleza birradicalaria del estado fundamental y la aparición de señal magnética en H4T4CN4, nos proponemos analizar la existencia de un estado triplete accesible térmicamente.

La Figura 3.50 muestra la evolución del espectro FT-Raman de H4T4CN4 en función de la temperatura. Como puede observarse, el perfil espectral cambia significativamente entre -170°C y 80°C . En particular, los espectros registrados por encima de temperatura ambiente presentan la banda intensa a 1488 cm^{-1} , cuya posición es similar a la registrada en el espectro Raman de DMT4 (1482 cm^{-1}).²⁷ Al enfriar desde 80°C observamos que esta banda disminuye su intensidad a la vez que surgen nuevas bandas a menor frecuencia. El espectro registrado a -170°C muestra las bandas más intensas en torno a 1340 cm^{-1} y 1155 cm^{-1} , mientras que la de 1488 cm^{-1} es débil.

Estos cambios sugieren que el esqueleto π -conjugado de H4T4CN4 sufre una evolución estructural desde un perfil espectral parcialmente quinoide, predominante a baja temperatura, a un perfil de tipo aromático tras el calentamiento. Esta modificación estructural puede explicarse si analizamos el diagrama mostrado en la Figura 3.51.

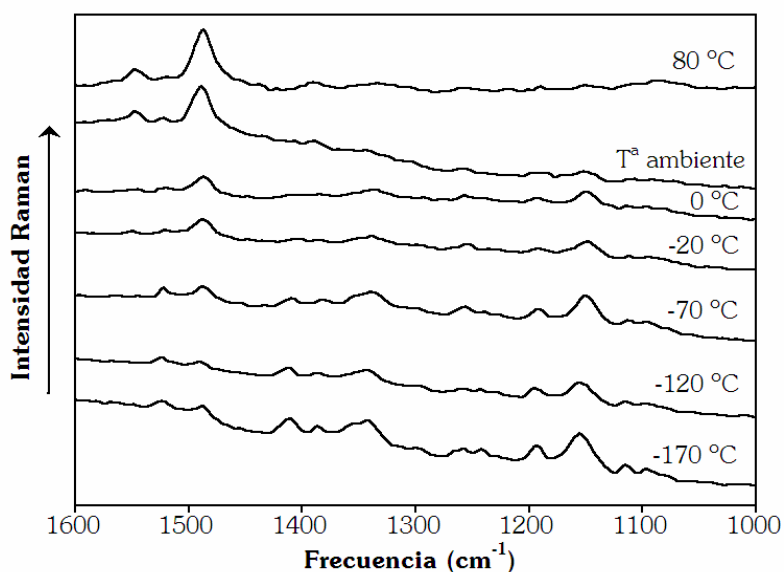


Figura 3.50.- Evolución del espectro FT-Raman de H4T4CN4 en estado sólido en función de la temperatura.

Si tenemos en cuenta la distribución de los estados singlete y triplete de baja energía (Figura 3.51) obtenido teóricamente (DFT//UB3LYP/6-31G**) se deduce una diferencia ΔE (T_1-S_0) relativamente cercana a KT : 0.70 Kcal/mol (80 °C).

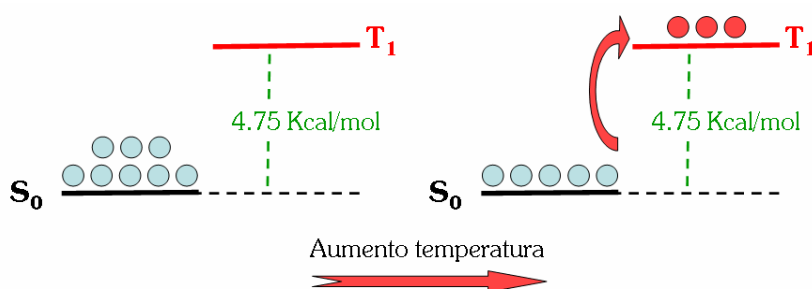


Figura 3.51.- Diagrama que indica la población del estado triplete con la temperatura a partir del estado singlete.

A baja temperatura el espectro FT-Raman es el correspondiente a la especie birradical singlete. Al calentar, el estado triplete empieza a poblarse

ya que se encuentra a tan sólo 4.75 Kcal/mol por encima del estado fundamental singlete (Figura 3.51). Esta población térmica explicaría el cambio del perfil espectral de H4T4CN4 con la temperatura, al presentar el triplete una estructura más aromatzada (BLA anillos exteriores: -0.022 \AA , BLA anillos centrales: $+0.014 \text{ \AA}$).

Como vimos en el apartado 3.2.2.5, la distribución de Boltzmann prevee una población del estado triplete del 0.10% a temperatura ambiente (0.34% a 80°C). Sin embargo, a altas temperaturas registramos el espectro exclusivo de una especie proaromática. La longitud de onda del láser utilizado (1064 nm) proporciona un espectro en resonancia del triplete (transición $T_1 \rightarrow T_2$ se calcula a 920 nm), resolviéndose su espectro aún cuando esta especie no es la mayoritaria.

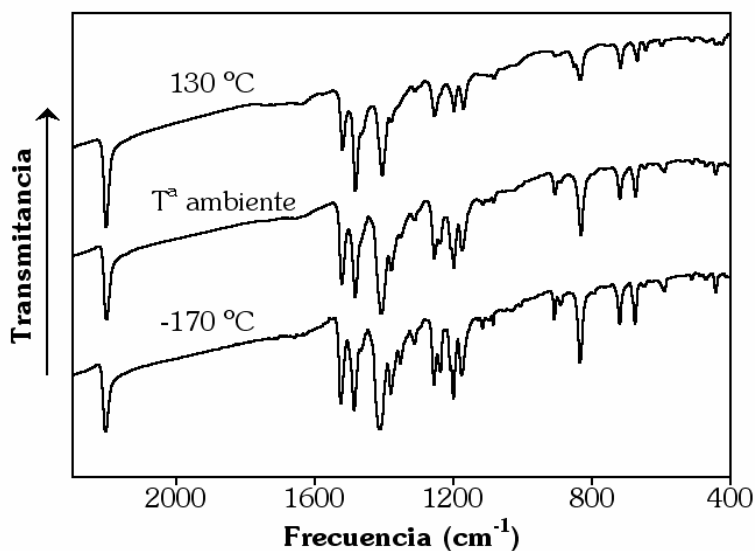


Figura 3.52.- Evolución del espectro FT-IR de H4T4CN4 en función de la temperatura.

El perfil del espectro IR de H4T4CN4, registrado desde -170°C a 130°C , no presenta cambios significativos (ver Figura 3.52), lo que demuestra la estabilidad del material en el rango de temperaturas analizado. También se

descarta la desproporción electroquímica tal y como describimos en el apartado 3.2.2.5. A su vez, es improbable que exista una ruta fotofísica que pueble el triplete dada la baja energía de la excitación (1064 nm), lejana de la absorción intensa a 790 nm. Podemos, por tanto, relacionar los cambios observados en los espectros Raman a la población del estado triplete con la temperatura y al hecho de registrar el espectro en condiciones de resonancia.

3.2.3.3. H4T4CN4 frente a Q4: Efecto de la sustitución periférica

En este apartado nos proponemos analizar el efecto de la sustitución en β de los anillos de tiofeno mediante la comparación de H4T4CN4 y Q4. Comenzamos con los espectros electrónicos en la Figura 3.53.

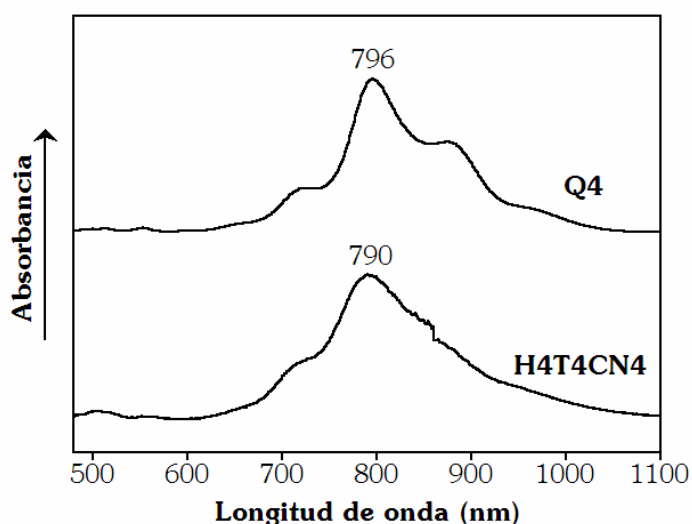


Figura 3.53.- Espectros UV-Vis-NIR de H4T4CN4 y Q4.

Ambos oligómeros presentan un espectro de absorción muy parecido. La sustitución con grupos voluminosos (bis(butoximetil)ciclopentano) en Q4, induce un desplazamiento batocrómico de 6 nm con respecto a H4T4CN4, donde los grupos periféricos son cadenas hexílicas lineales (n-hexilos). Este desplazamiento indica una mayor π -conjugación en Q4, que puede ser debida

a varias razones: (i) la mayor planaridad del sistema debido al aumento del impedimento estérico entre grupos voluminosos próximos entre sí, (ii) efecto inductivo de dos cadenas en β frente a una y (iii) hiperconjugación también doble en el caso de Q4.

La Figura 3.54 muestra la distribución de energía de los estados electrónicos singlete y triplete para ambos oligómeros. La diferencia $\Delta E(T_1-S_0)$ se hace mayor en Q4 (5.07 Kcal/mol frente a 4.75 Kcal/mol en H4T4CN4), de forma que aplicando la ecuación de Boltzmann nos da un porcentaje de 0.06% de especies tripletes. Este porcentaje bajo puede explicar la ausencia de señal magnética en este oligómero.

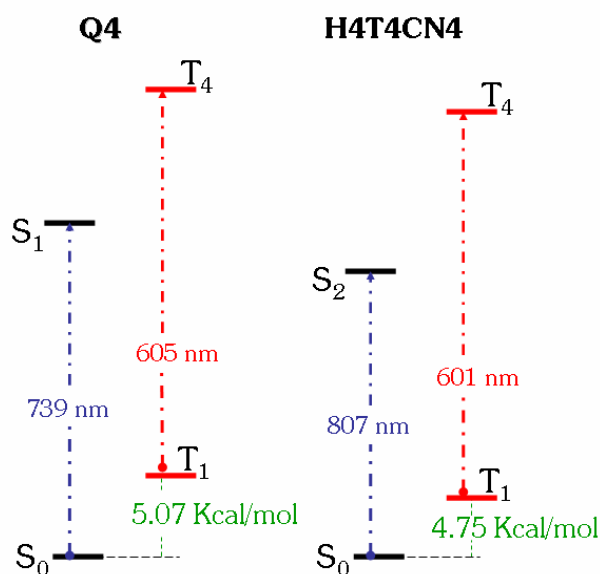


Figura 3.54.- Distribución energética teórica (DFT//UB3LYP/6-31G**) de los estados electrónicos de Q4 y H4T4CN4 (S: singlete, T: triplete).

Sin embargo, en ambas moléculas los estados tripletes son accesibles térmicamente en el rango de trabajo de nuestras células de temperatura variable. La similitud entre los espectros FT-Raman a baja y alta temperatura para ambos sistemas (Figura 3.55) confirman este hecho. Más aún, en el caso

de Q4 se requiere una mayor energía térmica ($\sim 120^\circ\text{C}$) para poblar mayoritariamente su estado triplete, en consonancia con su mayor $\Delta E(T_1-S_0)$.

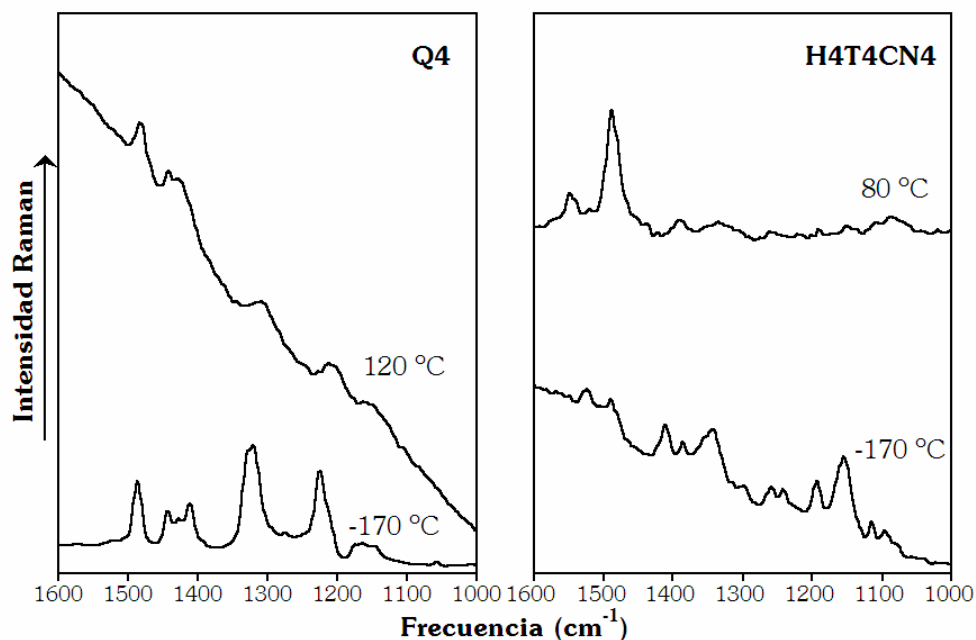


Figura 3.55.- Espectros FT-Raman registrados a alta y baja temperatura para Q4 y H4T4CN4.

En relación a la estructura molecular, las bandas FT-Raman más intensas de los espectros a baja temperatura se registran en la zona “quinoide” del espectro ($1350\text{-}1100\text{ cm}^{-1}$), lo que indica que el estado singlete es el único activo. Al ir calentando, las bandas más intensas se desplazan a la zona “aromática” del espectro.

Si comparamos los dos perfiles espectrales a -170°C , observamos que la banda más intensa se registra a 1342 cm^{-1} en H4T4CN4 y 1322 cm^{-1} en Q4. Esto nos indica que Q4 presenta una estructura más quinoide que H4T4CN4 y esto está en relación con $\Delta E(T_1-S_0)$. Esta diferencia energética, al ser menor en H4T4CN4, ayuda a la estabilización de la especie birradical singlete.

3.3. BIBLIOGRAFÍA

1. (a) T. M. Pappenfus, R. J. Chesterfield, C. D. Frisbie, K. R. Mann, J. Casado, J. D. Raff, L. L. Miller, *J. Am. Chem. Soc.* **124** (2002) 4184; (b) T. M. Pappenfus, J. D. Raff, E. J. Hukkanen, J. R. Burney, J. Casado, S. M. Drew, L. L. Miller, K. R. Mann, *J. Org. Chem.* **67** (2002) 6015; (c) R. J. Chesterfield, C. R. Newman, T. M. Pappenfus, P. C. Ewbank, M. H. Haukaas, K. R. Mann, L. L. Miller, C. D. Frisbie, *Adv. Mater.* **15** (2003) 1278.
2. T. Izumi, S. Kobashi, K. Takimiya, Y. Aso, T. Otsubo, *J. Am. Chem. Soc.* **125** (2003) 5286.
3. T. Takahashi, K.-I. Matsuoka, K. Takimiya, T. Otsubo, Y. Aso, *J. Am. Chem. Soc.* **127** (2005) 8928.
4. (a) H. M. Duong, K. Starkey, K. N. Houk, E. Carter, F. Wudl, *J. Am. Chem. Soc.* **126** (2004) 7416; (b) S. S. Zade, M. Bendikov, *J. Phys. Chem. B* **110** (2006) 15839.
5. (a) J. Casado, V. Hernández, F. J. Ramírez, J. T. López Navarrete, *Synth. Met.* **89** (1997) 159; (b) V. Hernández, J. Casado, L. Favaretto, G. Distefano, J. T. López Navarrete, *Synth. Met.* **101** (1999) 548; (c) V. Hernández, J. Casado, F. J. Ramírez, L. J. Alemany, S. Hotta, J. T. López Navarrete, *J. Phys. Chem.* **100** (1996) 289.
6. (a) G. Zerbi, C. Castiglioni, M. Del Zoppo, *Electronic Materials: The Oligomer Approach*, Wiley-VCH: Weinheim (1998); (b) C. Castiglioni, M. Gussoni, J. T. López Navarrete, G. Zerbi, *Solid State Commun.* **65** (1988) 625; (c) J. T. López Navarrete, G. Zerbi, *J. Chem. Phys.* **94** (1991) 957; (d) V. Hernández, C. Castiglioni, M. Del Zoppo, G. Zerbi, *Phys. Rev. B* **50** (1994) 9815; (e) E. Agosti, M. Rivola, V. Hernandez, M. Del Zoppo, G. Zerbi, *Synth. Met.* **100** (1999) 101.

7. (a) A. Girlando, C. Pecile, *Spectrochim. Acta A* **29** (1973) 1859; (b) M. S. Khatkale, J. P. Devlin, *J. Chem. Phys.* **70** (1979) 1851.
8. J. Casado, T. M. Pappenfus, K. R. Mann, E. Ortí, P. M. Viruela, B. Milián, V. Hernández, J. T. López Navarrete, *ChemPhysChem* **5** (2004) 529.
9. J. Casado, L. L. Miller, K. R. Mann, T. M. Pappenfus, H. Higuchi, E. Ortí, B. Milián, R. P.-Amérigo, V. Hernández, J. T. López Navarrete, *J. Am. Chem. Soc.* **124** (2004) 12380.
10. D. L. Jeanmaire, R. P. Van Duyne, *J. Am. Chem. Soc.* **98** (1976) 4034.
11. J. Casado, V. Hernández, S. Hotta, J. T. López Navarrete, *Adv. Mater.* **10** (1998) 1458.
12. (a) R. Sessoli, H.-L. Tsai, A. R. Schake, S. Wang, J. B. Vincent, K. Folting, D. Gatteschi, G. Christou, D. N. Hendrickson, *J. Am. Chem. Soc.* **115** (1993) 1804; (b) G. Christou, D. Gatteschi, D. N. Hendrickson, R. Sessoli, *MRS Bulletin* **25** (2000) 66; (c) R. Sessoli, D. Gatteschi, A. Caneschi, M. A. Novak, *Nature* **365** (1993) 141.
13. I. Hoogmartens, P. Adriaensens, D. Vanderzande, J. Gelan, R. Quatrocchi, R. Lazzaroni, J. L. Brédas, *Macromolecules* **25** (1992) 7347.
14. (a) K. Yui, Y. Aso, T. Otsubo, F. Ogura, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1987) 1816; (b) K. Yui, Y. Aso, T. Otsubo, F. Ogura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **62** (1989) 1539.
15. H. Higuchi, T. Nakayama, H. Koyama, J. Ojima, T. Wada, H. Sasabe, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **68** (1995) 2363.
16. J. Casado, R. Ponce Ortiz, M. C. Ruiz Delgado, R. Azumi, R. T. Oakley, V. Hernández, J. Teodomiro López Navarrete, *J. Phys. Chem. B* **109** (2005) 10115.

17. S. Hotta, K. Waragai, *J. Phys. Chem.* **97** (1993) 7427.
18. M. Lögdlund, P. Dannetun, C. Fredriksson, W. R. Salaneck, J.-L. Brédas, *Phys. Rev. B* **53** (1996) 16327.
19. R. L. Myers, I. Shain, *Anal. Chem.* **41** (1969) 980.
20. G. Zotti, G. Schiavon, *Synth. Met.* **32** (1989) 209.
21. C. D. Chidsey, R. W. Murray, *J. Phys. Chem.* **90** (1986) 1479.
22. G. Zotti, S. Zecchin, B. Vercelli, A. Berlin, S. Grimoldi, M. C. Pasini, M. M. Raposo, *Chem. Mater.* **17** (2005) 6492.
23. G. Inzet, R. W. Day, J. F. Kinstle, J. Q. Chambers, *J. Phys. Chem.* **87** (1983) 4592.
24. M. Kinoshita, Magnetism of Stable Organic Radical Crystals, Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers (Ed: H. S. Nalwa) Wiley: New York (1997) Vol. 1, Chapter 15.
25. T. M. Pappenfus, J. D. Raff, E. J. Hukkanen, J. R. Burney, J. Casado, S. M. Drew, L. L. Miller, K. R. Mann, *J. Org. Chem.* **67** (2002) 6015.
26. La Figura 3.41 muestra el espectro EPR registrado para la especie anión radical de T2CN4. Este espectro puede simularse teóricamente asumiendo acoplamiento con cuatro átomos de N equivalentes (0.6 G) y cuatro átomos de H equivalentes (0.3 G). Este acoplamiento con los 4 átomos de N y los 4 de H presentes en la molécula indica la gran deslocalización del defecto electrónico.
27. V. Hernández, J. Casado, F. J. Ramírez, G. Zotti, S. Hotta, J. T. López Navarrete, *J. Chem. Phys.* **104** (1996) 9271.

4. OLIGOTIOFENOS QUINOIDES α -TETRACIANO SUSTITUIDOS: MODIFICACIONES LATERALES DE LA SECUENCIA CONJUGADA

Abordaremos en este cuarto capítulo la influencia en la estructura molecular de modificaciones químicas consistentes en la introducción de grupos funcionales que interaccionen o conjuguen transversalmente con la secuencia alternante de enlaces C=C y C-C que conforman el esqueleto conjugado de los oligotiofenos quinoides.

En primer lugar, oxidamos el azufre tiofénico a su equivalente sulfona, para terminar el capítulo con la inclusión de grupos dadores (EDO, “etilendioxi”) y aceptores de electrones (puente dicarbonil) en las posiciones β de los tiofenos. En el caso de la inclusión del grupo EDO se consigue adicionalmente la rigidificación a través de interacciones no covalentes, mientras que la inserción de un puente dicarbonil en las posiciones β de los anillos tiofénicos rigidifica la estructura covalentemente.

4.1. OXIDACIÓN DEL AZUFRE

4.1.1. Introducción

Además del interés central de la Tesis que persigue el establecimiento de relaciones estructura-propiedad en oligotiofenos quinoides, la inclusión de grupos sulfonas¹ en oligotiofenos⁽²⁻⁵⁾ tiene un interés adicional desde el punto de vista de ciencia de materiales por dos razones fundamentales:

1. Inducen un incremento significativo de los rendimientos cuánticos de fluorescencia ϕ en estado sólido.¹
2. Aumenta el carácter aceptor de electrones en oligotiofenos aromáticos.

La combinación de ambas mejoras⁶ en oligotiofenos ha dado lugar a la aparición de nuevos dispositivos o transistores emisores de luz (OLETs, “Organic Light Emitting Transistors”).⁷ Brevemente, podríamos definir un OLET como un dispositivo fusión entre un diodo emisor de luz (OLED, “Organic Light Emitting Diode”) y un OFET.

Desde este punto de vista, los oligotiofenos quinoides sulfonados⁸ aparecen como posibles sistemas eficientes en transistores, incluso ambipolares, junto con la ventaja de presentar luminiscencia.

Con este propósito, planteamos el estudio de los tertiofenos quinoides 3Q y 3QO2, cuyas estructuras químicas se muestran en la Figura 4.1. A lo largo del capítulo se mostrarán también datos de sus homólogos aromáticos (sin sustituyentes butilos) con fines comparativos.

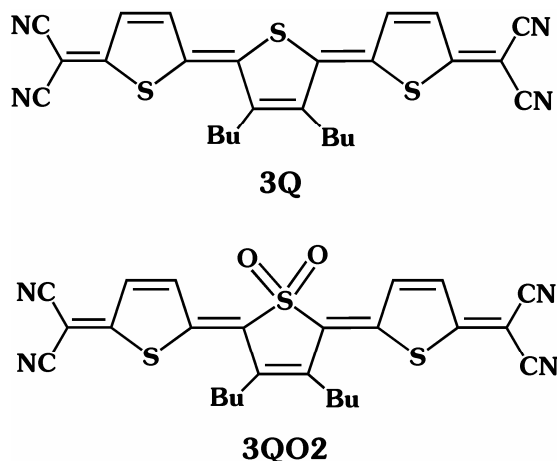


Figura 4.1.- Estructuras químicas correspondientes a 3Q y 3QO2.

4.1.2. Estructura electrónica

4.1.2.1. Espectros UV-Vis-NIR y cálculos TD-DFT

La Figura 4.2 muestra los espectros electrónicos registrados en CH_2Cl_2 para los dos oligómeros a estudio.

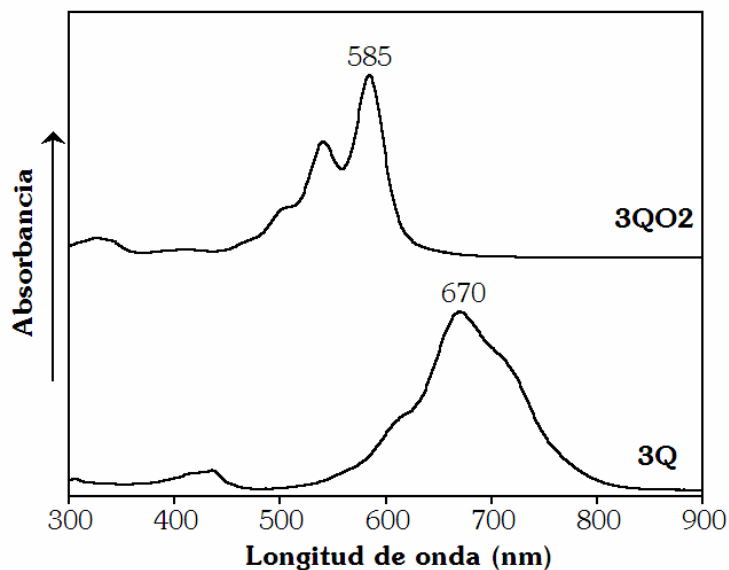


Figura 4.2.- Espectros UV-Vis-NIR de 3Q y 3QO2 registrados en CH_2Cl_2 .

Ambos sistemas presentan una banda intensa estructurada a mayores longitudes de onda que sus homólogos aromáticos (Tabla 4.1). Según cálculos teóricos de estados excitados TD-DFT (B3LYP/6-31G**) se asignan a la excitación monoeléctronica desde el HOMO al LUMO (ver Figura 4.3).

Tabla 4.1.- Longitudes de onda λ (nm) y energías ΔE (eV) de las absorciones electrónicas más intensas registradas en CH_2Cl_2 , junto con los valores teóricos (TD-DFT//B3LYP/6-31G**).

	Experimental		Teórico		
	λ	ΔE	λ	ΔE	f
3T	357	3.47	375	3.31	0.78
3TO2	428	2.90	450	2.76	0.60
3Q	670	1.85	641	1.93	1.64
3QO2	585	2.12	587	2.11	1.62

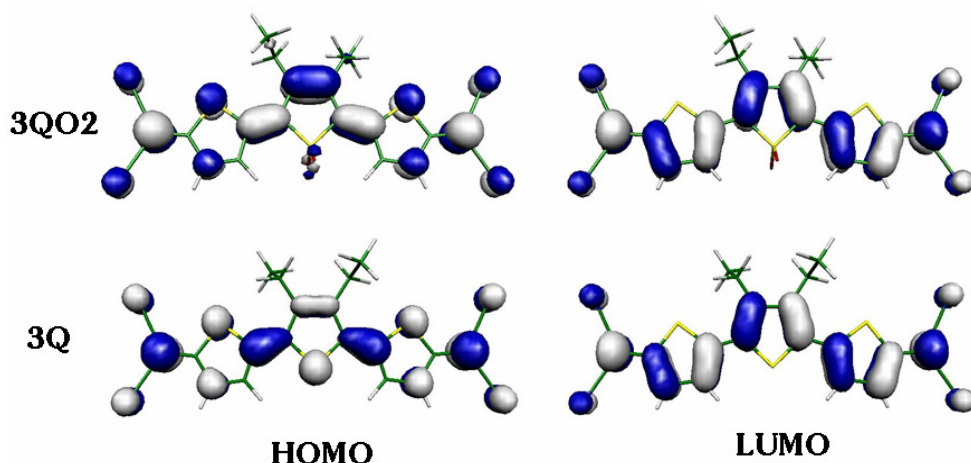


Figura 4.3.- Topologías de los orbitales moleculares (DFT//B3LYP/6-31G**) de 3Q y 3QO2. Para simplificar el coste computacional, los grupos butilos se han sustituido por etilos.

La sulfonación, 3QO2, provoca estructuración vibrónica en la banda de absorción más acentuada que la encontrada para 3Q. Por otro lado, el gap óptico aumenta en 85 nm desde 3Q a 3QO2. Esto se debe a que la oxidación del anillo tiofénico central disminuye la eficacia de la TCI desde el grupo central a los grupos dicianometilenos.

Dada la resolución de la estructura vibrónica es interesante destacar que el espaciado entre picos vibrónicos corresponde a una excitación electrónica acoplada a una vibración molecular de energía en torno a 1400 cm^{-1} , que como hemos visto, también corresponde a la línea intensa del espectro Raman que discutiremos más ampliamente en secciones próximas.⁹

4.1.2.2. Diagrama de energía

La Figura 4.4 muestra el esquema de energía de los orbitales moleculares frontera (DFT//B3LYP/6-31G**). Este diagrama nos ayudará a explicar los resultados anteriores.

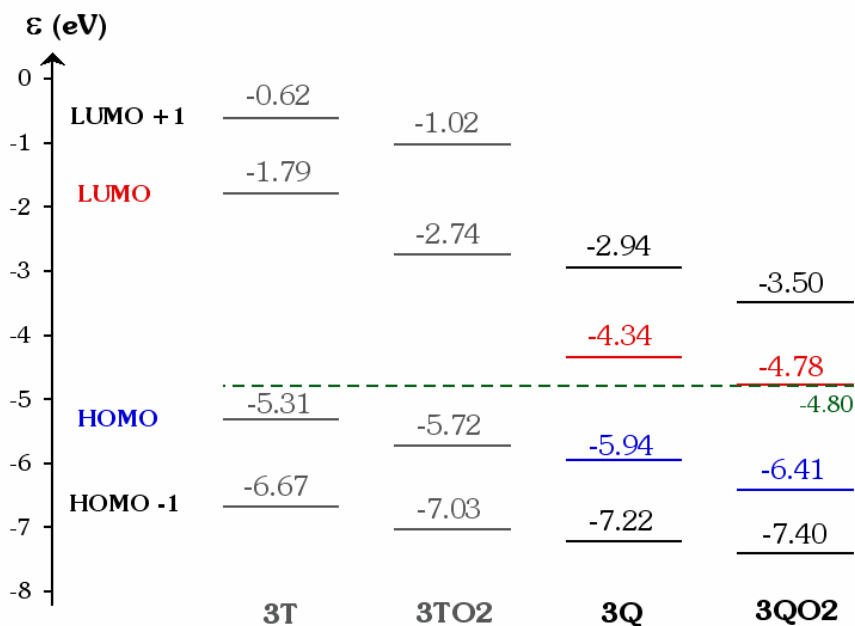


Figura 4.4.- Esquema de energías de orbitales moleculares frontera (DFT//B3LYP/6-31G**). En verde se muestra el nivel energético del HOMO del ferroceno (equivalente a la oxidación de Fc/Fc⁺) (en eV).

La oxidación del tiofeno central estabiliza de forma más acentuada el orbital HOMO que el LUMO (0.47 eV frente a 0.44 eV), provocando el observado aumento del gap óptico. La estabilización del orbital HOMO se atribuye al cambio en la interacción, desde π a σ , tras la sulfonación (ver Figura 4.5). El aumento de la conjugación en 3Q a través de la interacción π hace que el HOMO suba en energía.

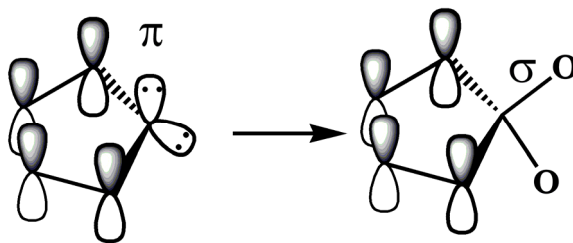


Figura 4.5.- Esquema que indica la distinta conjugación en 3Q y 3QO2.

La Figura 4.6 muestra la distribución energética de los estados excitados singlete y triplete para 3Q y 3QO2. Observamos que la sulfonación del sistema quinoide provoca una desestabilización del primer estado excitado triplete T_1 .

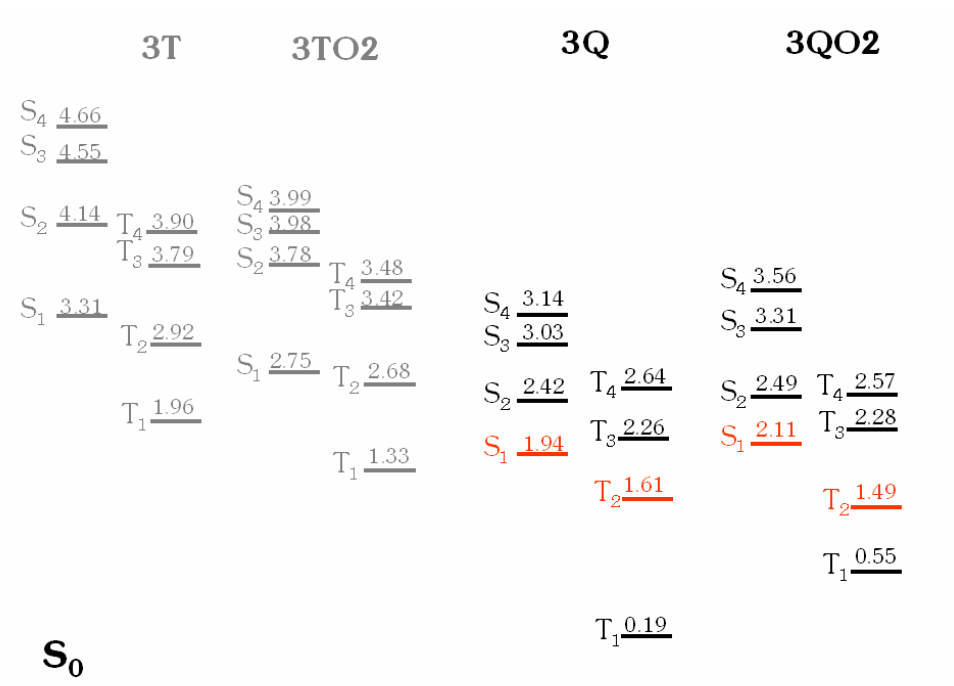


Figura 4.6.- Diagrama energético (DFT//B3LYP/6-31G**) que muestra las posiciones relativas de los estados singletes y tripletes (en eV). En rojo se muestran los estados involucrados en el cruce intersistémico.

4.1.2.3. Espectros de fluorescencia

Antes de describir detalladamente los espectros de emisión de nuestras moléculas quinoideas, presentaremos brevemente los mecanismos fotofísicos existentes en oligotiofenos.

Existen dos rutas principales de desactivación de fluorescencia en sistemas oligotiofénicos. La primera es la conversión interna (IC, “Internal Conversión”) $S_1 \rightarrow S_0$ (no radiativa), la cual es más eficaz en sistemas con $\Delta E(S_1-S_0)$ pequeñas.¹⁰ El segundo mecanismo de desactivación es el cruce intersistémico (ISC, “Intersystem Crossing”), dependiente de la posición relativa de los estados singlete y triplete interaccionantes (ver Figura 4.6). El ISC, depende a su vez de dos factores principales: (i) el gap energético singlete-triplete, favoreciendo el cruce valores pequeños de $\Delta E(T_2-S_1)$; y (ii) el acoplamiento espín-orbita (interacción entre el momento magnético de espín y el momento magnético orbital), que se ve favorecido por la presencia de átomos pesados.

La Tabla 4.2 muestra los valores de las diferencias energéticas $\Delta E(S_1-S_0)$ y $\Delta E(T_2-S_1)$ y los rendimientos cuánticos de fluorescencia ϕ de 3Q y 3QO2. En ambos sistemas se obtienen bajos ϕ en CH_2Cl_2 . Sin embargo, la sulfonación de 3Q induce un incremento de ϕ de un orden de magnitud, que se explica mediante dos factores: (i) el aumento de $\Delta E(S_1-S_0)$ tras la sulfonación (2.12 eV en 3QO2 frente a 1.94 eV en 3Q) disminuye la probabilidad de IC y (ii) a su vez, el aumento de $\Delta E(T_2-S_1)$ (0.33 eV en 3Q y 0.62 eV en 3QO2) desfavorece el ISC.

Tabla 4.2.- Diferencias energéticas (en eV) S_1-S_0 y S_1-T_2 responsables de la conversión interna (IC) y el cruce intersistémico (ISC), respectivamente. Rendimientos cuánticos de fluorescencia (ϕ) medidos en CH_2Cl_2 .

Compuesto	$\Delta E(S_1-S_0)$ (eV)	$\Delta E(T_2-S_1)$ (eV)	ϕ
3T	3.31	0.39	0.06500
3TO2	2.75	0.07	0.00035
3Q	1.94	0.33	3.699×10^{-6}
3QO2	2.11	0.62	1.260×10^{-5}

Comparando los valores de $\Delta E(T_2-S_1)$ entre sistemas aromáticos^(2a,11) y quinooides (Tabla 4.2), esperaríamos una menor probabilidad de ISC en los últimos. Sin embargo, en oligotiofenos quinooides hay que considerar también el efecto conformacional en el estado excitado. En base a la distribución de densidad electrónica del orbital LUMO (mayoritariamente involucrado en el S_1), podemos pensar que la conformación de este estado emisor puede presentar libertad de giro respecto a los enlaces C-C entre anillos. Esta libertad de giro favorece los acoplamientos espín-órbita, y por consiguiente, aumenta la probabilidad de ISC.^(12,13) A su vez, el grado de distorsión conformacional de S_1 puede verse favorecido por el impedimento estérico de los grupos butilos del anillo central de 3Q y 3QO2.

Llegados a este punto, si nuestra hipótesis es correcta, un disolvente más viscoso debe favorecer la emisión fluorescente al inhibir en cierta forma la rotación molecular. Los ϕ para 3Q y 3QO2 se han registrado en decalina, obteniéndose valores de 1.443×10^{-4} y 5.565×10^{-4} , respectivamente. Este aumento de la fluorescencia en el disolvente más viscoso, apoya por tanto, el discurso expuesto anteriormente.

Por último, tras la reducción de 3Q y 3QO2 con trietilamina ambas muestras fluorescen intensamente. Esto puede ser debido al aumento de rigidez del estado excitado S_1 , que presentará de nuevo una estructura tipo quinoide. A partir de estos resultados, la rigidificación del esqueleto conjugado surge como una hipótesis para mejorar la emisión de luz en sistemas quinooides, ya que en éstos la rotación del estado excitado estará impedida. Además, según los resultados obtenidos, la sulfonación de estos sistemas rigidificados debe mejorar la fluorescencia, mediante aumento de $\Delta E(S_1-S_0)$ y de $\Delta E(T_2-S_1)$, y por tanto, disminución de IC e ISC.

A efectos comparativos, a partir de los datos mostrados para los sistemas aromáticos (Figura 4.6), sería posible analizar los mecanismos de

desactivación de fluorescencia de forma análoga y complementaria a la mostrada para los oligotiofenos quinoides.

4.1.2.4. Electroquímica

La Figura 4.7 muestra las CVs registradas en CH_2Cl_2 para 3Q y 3QO2 y la Tabla 4.3 resume los potenciales redox.

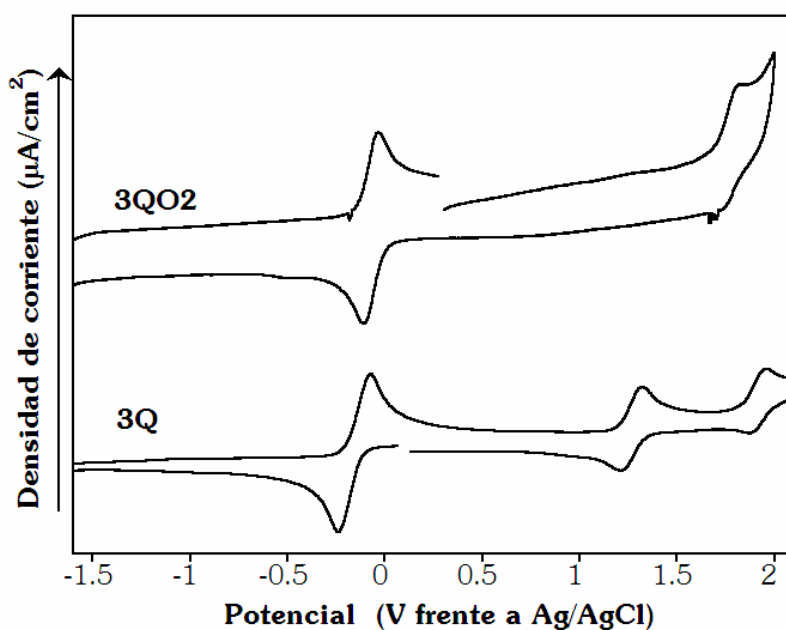


Figura 4.7.- Voltamperometrías cíclicas de 3Q y 3QO2 registradas en CH_2Cl_2 frente a Ag/AgCl.

La introducción de un grupo adicional aceptor de electrones a 3Q (grupo sulfona) produce un incremento de la afinidad electrónica, y por consiguiente, un desplazamiento del proceso de reducción de 3QO2 (en 0.08 V) a menores energías.¹ Respecto a la oxidación, el efecto de la sulfonación es más significativo, registrándose un aumento del potencial en 0.50 V para

3QO2. El Teorema de Koopman, de nuevo, permite relacionar la evolución de los potenciales redox con la energía de los orbitales moleculares presentada en la Figura 4.4.

Tabla 4.3.- Potenciales redox de los sistemas a estudio medidos en CH_2Cl_2 (V, frente a Ag/AgCl). Valores del gap electroquímico (V), óptico (eV) y HOMO-LUMO teórico (eV) (DFT//B3LYP/6-31G**).

Compuesto	$E_{1/2}^{\text{red}}$ (V)	$E_{1/2}^{\text{red}}$ (V)	$E_{\text{g elect.}}$ (V)	$E_{\text{g ópt.}}$ (eV)	$E_{\text{g H-L}}$ (eV)
3T ^a	--	1.05 ^d	---	3.47	3.52
3TO2 ^a	-1.65	1.25	2.90	2.90	2.98
3Q ^b	-0,15 ^c	1.27, 1.96	1.42	1.85	1.60
3QO2	-0.07 ^c	1.77	1.84	2.12	1.63

^a Valores tomados de ref. 14. ^b Valores tomados de ref. 15.

^c Proceso bielectrónico. ^d Oxidación irreversible.

La variación del potencial de los procesos redox, mucho más acentuada en la oxidación, demuestra que la sulfonación en sistemas quinoides tiene una mayor incidencia energética en el HOMO que en el LUMO, como se observa en la Figura 4.4. Ya encontrábamos este efecto durante el análisis de las propiedades ópticas, donde se atribuía el desplazamiento ipsocrómico de la banda de absorción de 3QO2 a la mayor estabilización del HOMO. De la Tabla 3.4 cabe destacar que el gap electroquímico, gap óptico y el gap HOMO-LUMO presentan una misma tendencia en 3Q y 3QO2.

Desde la perspectiva de ciencia de materiales, estos resultados indican que la sustitución con grupos electrodeficientes dicianometilenos y/o con grupos sulfonas genera la aparición de reducciones en un amplio rango de potenciales catódicos, lo que resulta interesante en su ingeniería molecular.

4.1.3. Estructura molecular

4.1.3.1. Características de los espectros Raman: Influencia de la sulfonación

Las Figuras 4.8 y 4.9 muestran los espectros FT-Raman en estado sólido de 3Q y 3QO2 y de sus homólogos aromáticos, 3T y 3TO2, respectivamente.

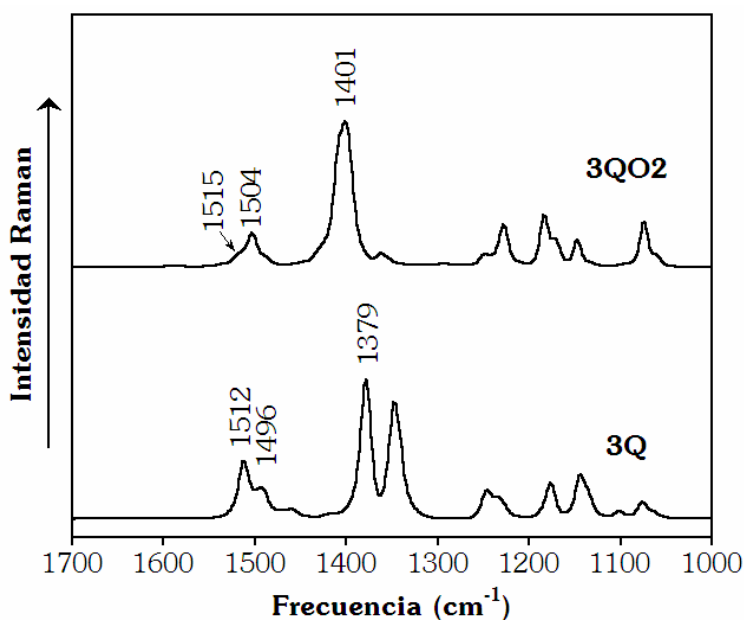


Figura 4.8.- Espectros FT-Raman de 3Q y 3QO2 registrados en estado sólido.

Brevemente, es muy ilustrativo mostrar de nuevo la variación significativa del espectro Raman al pasar de una molécula aromática a una quinoides. Esta gran variación le otorga a la espectroscopía Raman una gran aplicabilidad en el estudio de los polímeros conductores.¹⁶

La comparación entre el espectro de 3T y el de 3Q muestra un desplazamiento hacia menores frecuencias (81 cm^{-1}) de la banda más intensa tras la tetracianosustitución (1460 frente a 1379 cm^{-1}).

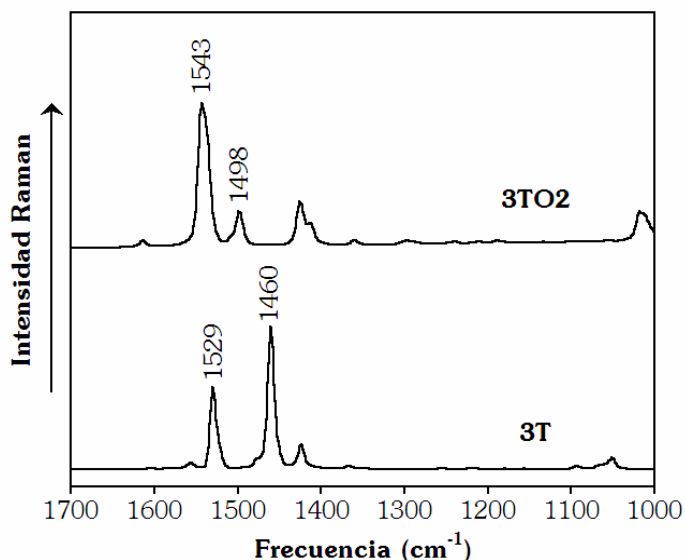


Figura 4.9.- Espectros FT-Raman de 3T y 3TO2 registrados en estado sólido.

La banda Raman más intensa en 3Q se registra a 1379 cm^{-1} (calculada a 1392 cm^{-1}) y proviene de la vibración totalsimétrica $\nu_s(\text{C}=\text{C}/\text{C}-\text{C})$ o línea B en terminología de oligotiofenos aromáticos. Esta vibración involucra a prácticamente la totalidad de la molécula. Por otra parte, la banda de intensidad media registrada a 1512 cm^{-1} (calculada a 1513 cm^{-1}) también proviene de una vibración $\nu_s(\text{C}=\text{C}/\text{C}-\text{C})$ pero principalmente localizada en los anillos terminales. Los autovectores correspondientes a estas dos vibraciones se muestran en la Figura 4.10.

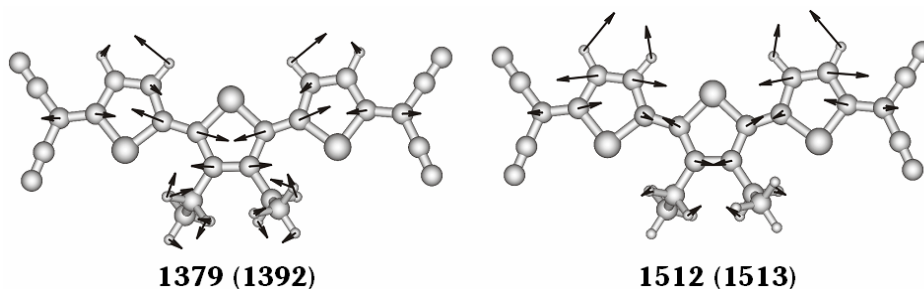


Figura 4.10.- Autovectores vibracionales teóricos (DFT//B3LYP/6-31G**) para las líneas Raman relevantes de 3Q. Entre paréntesis se muestran sus correspondientes frecuencias teóricas (en cm^{-1}).

En 3QO2, las bandas intensas del espectro Raman sufren un desplazamiento a mayores frecuencias respecto a 3Q. Este cambio es especialmente significativo en la banda más intensa, con un desplazamiento de 22 cm^{-1} , lo que concuerda con el mayor valor de BLA total (-0.063 \AA para 3QO2 frente a -0.055 \AA para 3Q) (Figura 4.11).

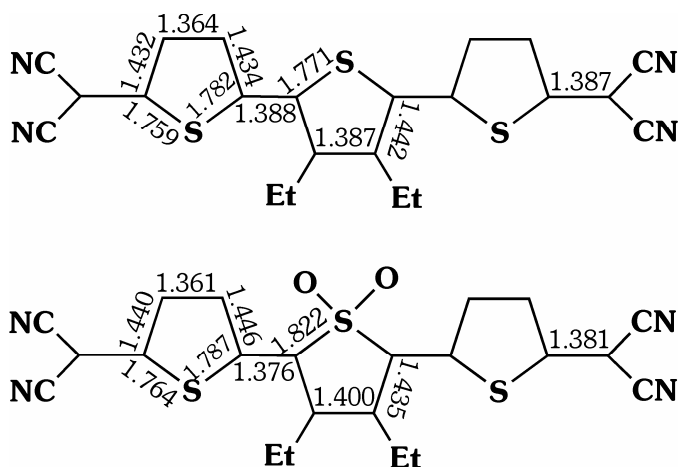


Figura 4.11.- Geometrías optimizadas (DFT//B3LYP/6-31G**) de 3Q y 3QO2.

Los cálculos teóricos de optimización de geometría muestran que los cambios en las longitudes de enlace tras la sulfonación son más significativos en el anillo central, lo que está en consonancia con el mayor desplazamiento observado en la banda Raman más importante. La menor alteración de los anillos externos también se refleja en el espectro Raman a través del desplazamiento menos acusado de las bandas registradas en torno a $1520\text{-}1490\text{ cm}^{-1}$.

Para finalizar es interesante comentar que la $\nu(\text{CN})$ en 3QO2 aparece a mayores frecuencias (2220 cm^{-1}) que en 3Q (2210 cm^{-1}), soportando de nuevo la disminución de la TCI en el tertiofeno sulfonado.¹⁷

4.2. SUSTITUCIÓN LATERAL CON GRUPOS DADORES Y ACEPTORES DE ELECTRONES A LA CADENA CONJUGADA DE OLIGOTIOFENOS QUINOIDES

4.2.1. Introducción

Hasta este momento no se ha analizado la sustitución en β de oligotiofenos quinoides con grupos electroactivos. En esta nueva sección se estudiará el efecto de incluir grupos dadores y aceptores de electrones a la cadena conjugada.

En primer lugar, se incorporará el grupo rico en electrones etilendioxi (EDO) en el anillo tiofénico central de un tertiofeno quinoide (Figura 4.12). Con esta modificación se mantiene la estructura rígida de los oligotiofenos quinoides a la vez que se busca el buen comportamiento encontrado en el PEDOT (poli-3,4-etilendioxitiofeno).¹⁸ Pensamos que, con esta sustitución, conseguiremos aumentar la energía de ionización de la molécula sin disminuir drásticamente la afinidad electrónica, pudiéndose mejorar así el carácter ambipolar del semiconductor en cuestión.

Para completar el estudio quedaría el análisis de la introducción en β de grupos aceptores. Hasta el momento, no tenemos constancia de la existencia en bibliografía de síntesis de sistemas quinoides (con disposición de los anillos tiofénicos en trans) en las que las posiciones β haya grupos electrodeficientes. Por tanto, para estudiar en primera aproximación el efecto de este tipo de grupos en posiciones β , haremos uso de la molécula que responde mejor a este requerimiento,¹⁹ la cual se presenta en la Figura 4.12.

Ambos sistemas presentan, a su vez, una rigidificación extra: rigidificación parcial mediante interacciones $S \cdots O$ en TETCN4 y rigidificación covalente en TCTCN4. Este hecho hará que los defectos de carga involucrados en el transporte electrónico o de huecos sigan manteniendo una

estructura plana, lo que puede inducir una mejora en el comportamiento semiconductor mediante la disminución de la energía de reorganización interna, λ_{reorg} .²⁰ Tal es el caso de un sistema totalmente rígido como el pentaceno,²¹ en el cual la disminución de λ_{reorg} es el parámetro responsable de las altas movilidades tipo p registradas.²²

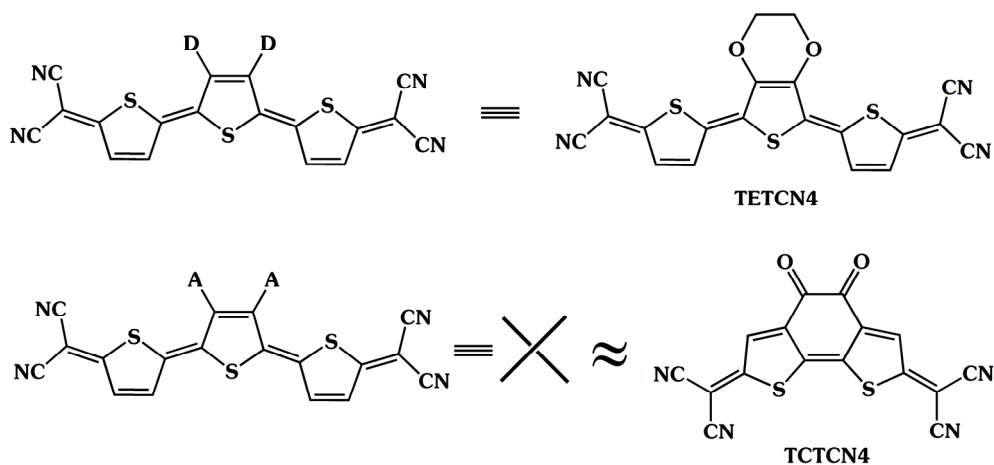


Figura 4.12.- Esquemas de sustitución y estructuras químicas de TETCN4 y TCTCN4.

4.2.2. Estructura electrónica

4.2.2.1. Espectros UV-Vis-NIR y cálculos TD-DFT

La Figura 4.13 muestra los espectros UV-Vis-NIR de TETCN4 y TCTCN4 en CH_2Cl_2 , junto con los correspondientes a los oligotiofenos quinoides con las posiciones β libres, T2CN4 y T3CN4. Los espectros de absorción presentan una banda muy intensa con estructura vibrónica (550 nm para TCTCN4, 555 nm para T2CN4, 643 nm para T3CN4 y 656 nm para TETCN4), resultado de la rigidez.

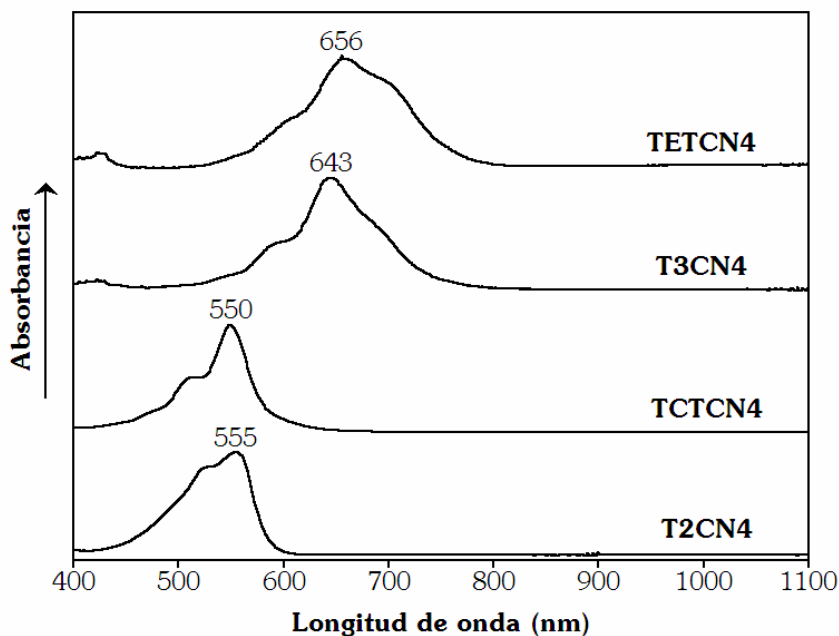


Figura 4.13.- Espectros UV-Vis-NIR de TETCN4, TCTCN4, T3CN4 y T2CN4 registrados en CH_2Cl_2 .

Para explicar la naturaleza de la banda intensa registrada para TETCN4 y TCTCN4 se han realizado cálculos de estados excitados TD-DFT partiendo de las geometrías optimizadas CS. En ambos sistemas la forma resonante OS de la especie singlete es más inestable que su correspondiente CS.

Tabla 4.4.- Longitud de onda λ (nm) y energía ΔE (eV) de la absorción electrónica más intensa registrada en CH_2Cl_2 para TETCN4 y TCTCN4, junto con los valores teóricos (TD-DFT//B3LYP/6-31G**).

	Experimental		Teórico		
	λ	ΔE	λ	ΔE	f
TETCN4	656	1.89	620	2.00	1.84
TCTCN4	550	2.25	538	2.30	1.06

Los cálculos teóricos están en buena concordancia con los datos experimentales (ver Tabla 4.4) y predicen la existencia de una única transición intensa por debajo de 3 eV para TETCN4 y TCTCN4. Dicha transición implica la promoción de un electrón desde el orbital HOMO al LUMO (ver sus topologías en Figura 4.14).

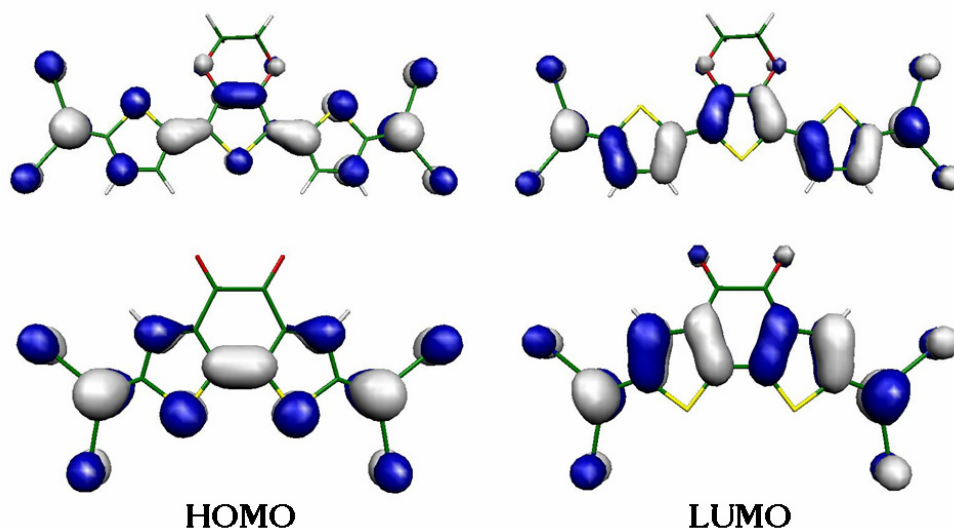


Figura 4.14.- Topología de los orbitales moleculares frontera (DFT//B3LYP/6-31G**) para TETCN4 (arriba) y TCTCN4 (abajo).

Como en los oligotiofenos quinoides ya analizados en capítulos anteriores, los orbitales moleculares frontera son de naturaleza π y se encuentran deslocalizados sobre todo el esqueleto conjugado extendiéndose a los grupos terminales dicianometilenos. También presentan topologías contrarias a las de los oligotiofenos aromáticos.

Así, del análisis de los espectros experimentales deducimos que la introducción del grupo EDO en el tiofeno central de T3CN4 provoca un desplazamiento batocrómico moderado (13 nm) de la absorción electrónica. Este desplazamiento indica un aumento de la conjugación π -electrónica tras la

inserción de un grupo rico en electrones con orbitales p_z disponibles para la interacción lateral o π con el orbital π tiofénico.

En TCTCN4 el máximo de absorción se desplaza en 5 nm a mayor energía respecto a T2CN4, lo que se atribuye a dos factores: (i) la inserción de un grupo electrodeficiente y (ii) la pérdida de la eficacia de la conjugación entre cianos por la introducción de un perfil de conjugación cruzada.

4.2.2.2. Diagrama de energía

La Figura 4.15 muestra la comparación entre las energías de los orbitales moleculares frontera de TETCN4, T3CN4, TCTCN4 y T2CN4.



Figura 4.15.- Diagrama de energía de orbitales moleculares frontera (DFT//B3LYP/6-31G**) para los sistemas a estudio. En verde se muestra el nivel energético del HOMO del ferroceno (equivalente a la oxidación de Fc/Fc⁺) (en eV).

La introducción del grupo EDO en β desestabiliza de forma similar el HOMO y el LUMO, resultando el gap HOMO-LUMO prácticamente inalterado: 1.63 eV para TETCN4 y 1.68 eV para T3CN4.

El efecto de incluir grupos aceptores en β a T2CN4 estabiliza tanto el HOMO como el LUMO, dejando de nuevo casi constante el gap HOMO-LUMO: 2.01 eV para TCTCN4 y 2.12 eV para T2CN4.

La Figura 4.16 muestra la distribución energética de los estados singlete y triplete de los sistemas de esta sección. La inclusión de grupos dadores y aceptores no provoca un cambio notable en las diferencias energéticas $\Delta E(T_1-S_0)$, que cambian en torno al 15% frente a cambios del 30-50% en el caso del incremento de la longitud de la cadena en una unidad de tiofeno (T2CN4 \rightarrow T3CN4 \rightarrow H4T4CN4). Este resultado es interesante al permitir un control preciso de las propiedades magnéticas y ópticas.

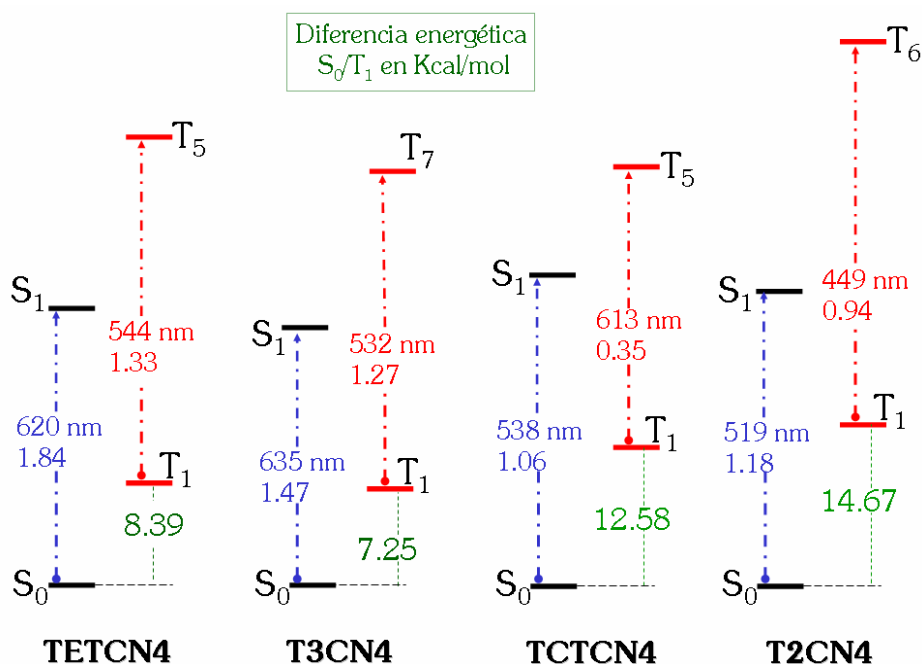


Figura 4.16.- Distribución energética teórica (DFT//B3LYP/6-31G**) de los estados electrónicos de las moléculas a estudio (S:singlete, T:triplete).

4.2.2.3 Electroquímica

La Figura 4.17 muestra las CVs de TETCN4 y T3CN4 y la Tabla 4.5 compara los potenciales redox incluyendo el caso de H3T3CN4,²³ mostrado en capítulo 3.2 (Figura 3.45).

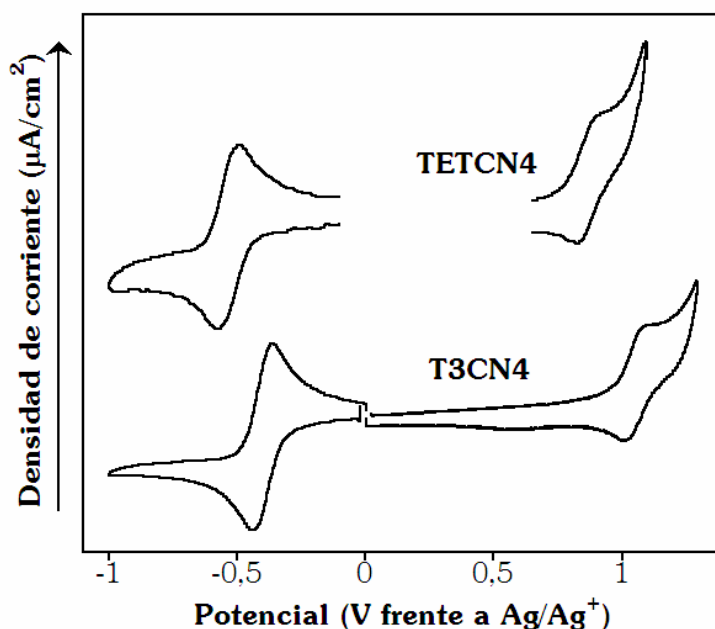


Figura 4.17.- Voltamperometrías cíclicas registradas en CH_2Cl_2 frente a Ag/Ag^+ para TETCN4 y T3CN4.

Ya hemos estudiado que los oligotiofenos quinoides presentan dos reducciones mono electrónicas reversibles y consecutivas en los sistemas cortos (bitiofenos) y convergen en una sólo onda bielectrónica para oligotiofenos mayores.²³ En este sentido, nuestros tres sistemas a estudio presentan un único proceso catódico bielectrónico registrado a -0.40 V para T3CN4 y H3T3CN4 y a -0.53 V para TETCN4 (Ver Figura 4.17 y Tabla 4.5). Estos resultados muestran que la inclusión del grupo EDO al tiofeno central tiene un efecto más acentuado sobre el potencial de reducción que la sustitución de

cada unidad tiofénica con grupos hexilos, debido al mayor carácter dador del EDO. A su vez, el desplazamiento del potencial de reducción al pasar de T3CN4 a TETCN4 puede relacionarse con la desestabilización del orbital LUMO tras la introducción del grupo EDO (ver Figura 4.15), lo que dificulta la inyección de electrones.

Tabla 4.5.- Potenciales redox medidos en CH_2Cl_2 (V, frente a Ag/Ag^+) para los sistemas T3CN4, TETCN4 y H3T3CN4. Valores del gap electroquímico (V), óptico (eV) y HOMO-LUMO teórico (eV) (DFT//B3LYP/6-31G**).

Compuesto	$E_{1/2}^{\text{red}}$ (V)	$E_{1/2}^{\text{ox}}$ (V)	$E_{\text{g elect.}}$ (V)	$E_{\text{g ópt.}}$ (eV)	$E_{\text{g H-L}}$ (eV)
T3CN4	-0.40	1.05 ^a	1.45	1.92	1.68
TETCN4	-0.53	0.85	1.38	1.89	1.63
H3T3CN4 ^b	-0.40	0.98	1.38	1.85	1.72

^a Casi irreversible. ^b Valores tomados de ref. 23.

Es de esperar que la inclusión de grupos dadores de electrones facilite la oxidación de TETCN4 frente a T3CN4. Tal es así, que la oxidación se estabiliza desde 1.05 V en T3CN4 a 0.85 V en TETCN4. Este resultado se encuentra en concordancia con la posición energética del orbital HOMO (Figura 4.15): -5.77 eV en TETCN4 y -6.06 eV en T3CN4. De hecho, ambas diferencias, entre energías del orbital HOMO y electroquímica, presentan valores muy parecidos, 0.29 eV y 0.20 V, respectivamente.

En H3T3CN4, el primer potencial de oxidación aparece a 0.98 V, valor intermedio entre T3CN4 y TETCN4, lo que indica el carácter inductivo y menor carácter dador de los tres grupos hexilos frente al único grupo EDO.

Pasamos a continuación a evaluar los potenciales redox en el caso de TCTCN4¹⁹ y T2CN4 (Figura 4.18 y Tabla 4.6).

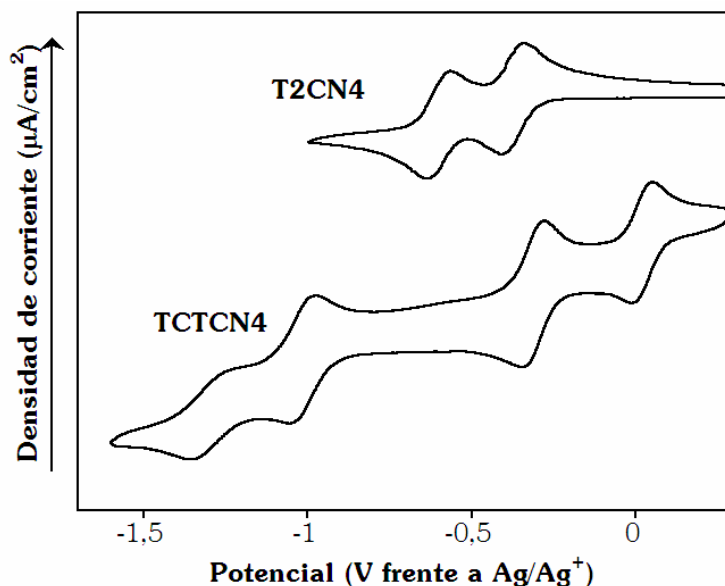


Figura 4.18.- Voltamperometrías cíclicas registradas en CH_2Cl_2 frente a Ag/Ag^+ para T2CN4 y TTCN4.

La CV de TTCN4 en su parte catódica muestra cuatro procesos de reducción monoelectrónicos y reversibles.

Tabla 4.6.- Potenciales redox medidos en CH_2Cl_2 (V, frente a Ag/Ag^+) para los sistemas T2CN4 y TTCN4. Valores del gap electroquímico (V), óptico (eV) y HOMO-LUMO teórico (eV) (DFT//B3LYP/6-31G**).

Compuesto	$E_{1/2}^{\text{red}}$ (V)	$E_{1/2}^{\text{ox}}$ (V)	$E_{g \text{ elect.}}$ (V)	$E_{g \text{ ópt.}}$ (eV)	$E_{g \text{ H-L}}$ (eV)
T2CN4	-0.37, -0.60	1.55 ^a	1.92	2.26	2.12
TTCN4	0.02, -0.32, -1.02, -1.30	---	---	2.25	2.01

^a Irreversible.

Los dos primeros procesos corresponden a la reducción secuencial de los grupos dicianometilenos y se encuentran desplazados a menor energía

(0.02 V y -0.32 V) con respecto a los dos equivalentes de T2CN4 (-0.37 V y -0.60 V), indicando la mayor afinidad electrónica tras la inclusión de los grupos aceptores dicarbonilos. Los dos procesos a -1.02 V y -1.30 V en T2TCN4 están asociados cada uno a la reducción de un grupo carbonilo, tal y como indica la topología del orbital molecular LUMO+1 (Figura 4.19).

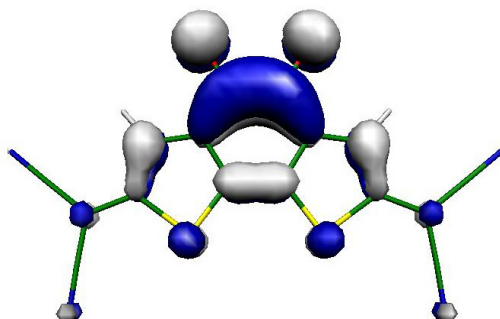


Figura 4.19.- Topología del orbital molecular LUMO+1 (DFT//B3LYP/6-31G**) de T2TCN4.

En términos de orbitales moleculares frontera y de la aproximación de Koopman, el desplazamiento de los procesos catódicos hacia menores potenciales al pasar de T2CN4 a T2TCN4 puede explicarse por la estabilización del LUMO observada en la Figura 4.15. Esta estabilización resulta en una energía absoluta de -4.93 eV, por debajo del nivel del HOMO de ferroceno (equivalente a la oxidación del par Fc/Fc⁺ y cero en nuestras CVs (4.80 eV)). Esto explica la aparición del primer proceso de reducción de T2TCN4 a un potencial positivo de 0.02 V.

4.2.3. Estructura molecular

4.2.3.1. Características de los espectros Raman

4.2.3.1.1. Influencia del grupo EDO

La Figura 4.20 muestra los espectros FT-Raman registrados en estado sólido para TETCN4 y T3CN4. Ambos sistemas presentan un perfil espectral muy similar.

Es interesante destacar la estructura de doble pico de la banda intensa del espectro, separados por $\sim 10-15 \text{ cm}^{-1}$, y cuyas intensidades relativas presentan una dependencia con la energía del láser utilizado y con la potencia del mismo, especialmente significativo esto último para el T3CN4. El origen de este fenómeno muy probablemente se debe a un fenómeno de estado sólido fotofísico.

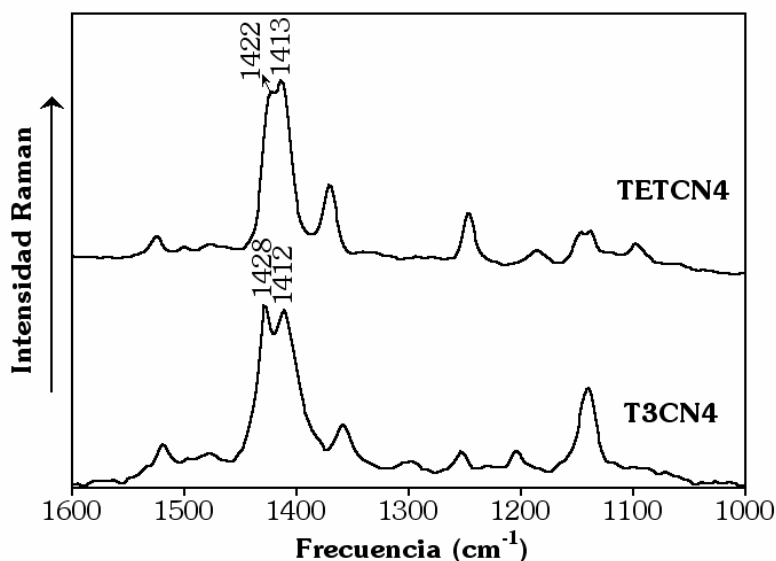


Figura 4.20.- Espectros FT-Raman de TETCN4 y T3CN4 en estado sólido.

Para indagar un poco más en esta estructura de doble pico, se han registrado los espectros Raman de TETCN4 en disolución diluida de CH_2Cl_2 y $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ (Figura 4.21).

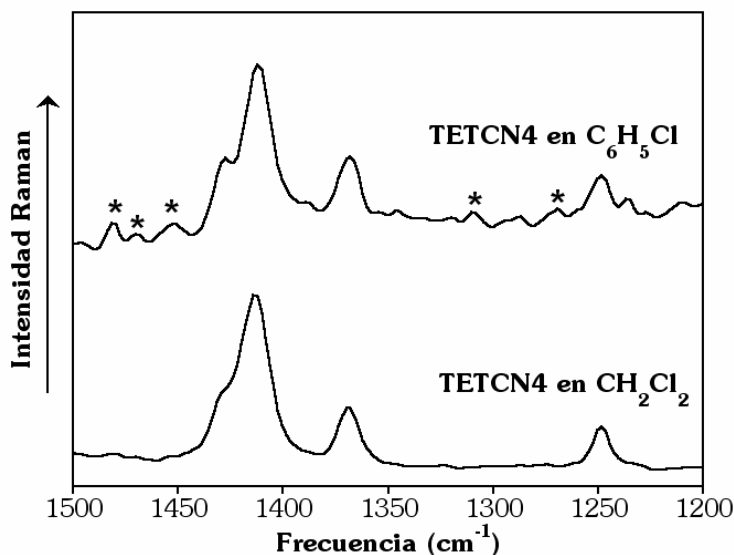


Figura 4.21.- Espectros FT-Raman de TETCN4 en disolución diluida de CH_2Cl_2 y $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$. Los asteriscos señalan bandas debidas al disolvente.

El perfil espectral de TETCN4 no presenta cambios drásticos al pasar de estado sólido a disolución, lo que indica que la molécula conserva su planaridad debido a la rigidez que confiere la estructura quinoides. Sin embargo, en el espectro en disolución el hombro que aparece a 1422 cm^{-1} pierde intensidad con respecto a la banda principal. Por ello, no podemos descartar que la aparición del doble pico sea un efecto fotofísico cristalino, donde las alteraciones de los estados excitados son consecuencia del empaquetamiento cristalino.

Volviendo a los espectros FT-Raman en estado sólido, observamos un desplazamiento de la banda más intensa hacia menores frecuencias con la inclusión del grupo EDO ($1428/1413\text{ cm}^{-1}$ para T3CN4/TETCN4), lo que

indica un aumento de la conjugación en TETCN4 debido al efecto inductivo resonante de dicho grupo. Este efecto ya lo hemos encontrado en el diagrama de energías de orbitales moleculares (Figura 4.15) y es el responsable de la desestabilización del orbital HOMO tras la unión del grupo EDO.

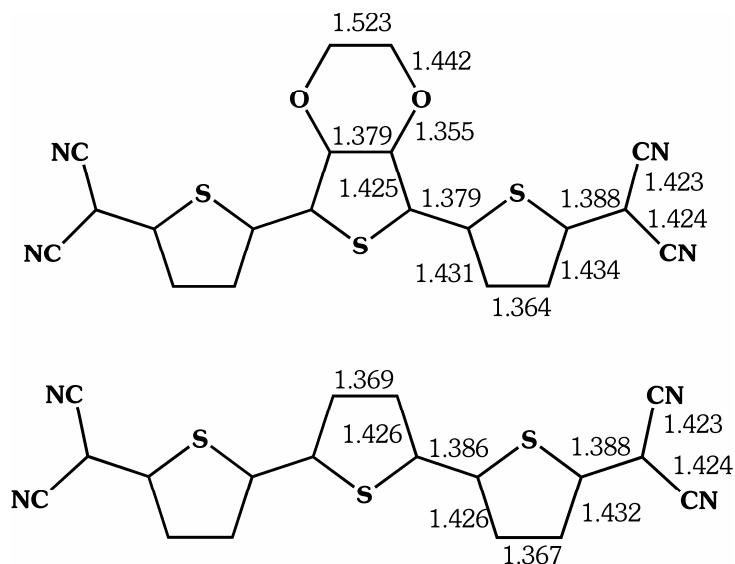


Figura 4.22.- Distancias de enlace optimizadas (DFT//B3LYP/6-31G**) (en Å) para T3CN4 y TETCN4.

Podemos correlacionar el desplazamiento a baja frecuencia de esta banda intensa con la relajación estructural observada en las geometrías optimizadas Raman. Esta relajación es debida al efecto dador de electrones del grupo EDO, el cual provoca una mayor similitud entre las distancias de los enlaces conjugados en el anillo tiofénico central (ver Figura 4.22). Este efecto está más claramente reflejado mediante el análisis del parámetro BLA, el cual se calcula en -0.046 para el anillo central de TETCN4 frente a -0.057 en T3CN4. Sin entrar en mucho detalle, la fiabilidad de los datos de geometrías optimizadas está basada en la buena concordancia teórico-experimental del espectro Raman de TETCN4 en la Figura 4.23.

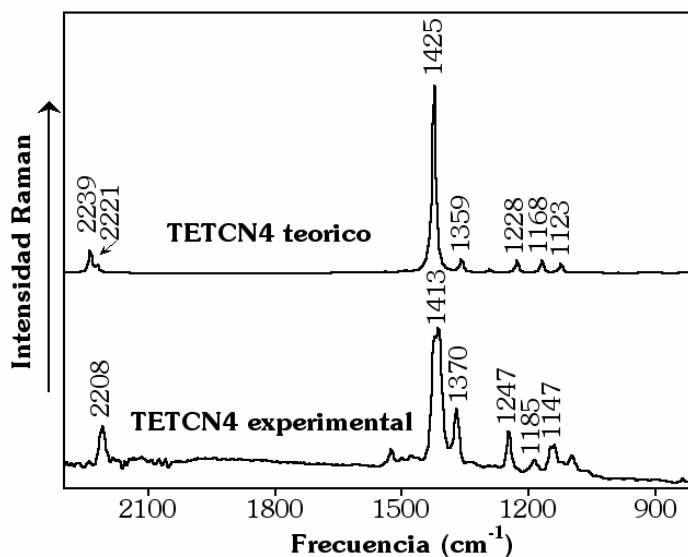


Figura 4.23.- Espectros Raman experimental y teórico (DFT//B3LYP/6-31G**) de TETCN4.

La Figura 4.24 muestra la frecuencia de vibración $\nu(\text{CN})$ para TETCN4 y T3CN4.

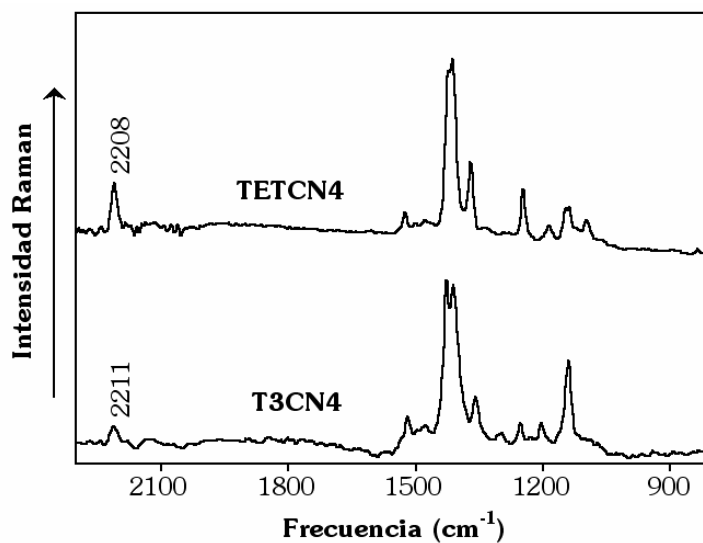


Figura 4.24.- Espectros FT-Raman de TETCN4 y T3CN4 en estado sólido (región 2300-1000 cm^{-1}).

De nuevo el efecto inductivo resonante del grupo EDO para el esqueleto conjugado genera una transferencia de carga o polarización mayor de la densidad electrónica desde el tertiofeno central hacia los grupos dicianometilenos externos que, como consecuencia, incrementan su densidad electrónica negativa y desplazan la vibración de tensión del grupo ciano 3 cm^{-1} a menores frecuencias.²⁴ Este desplazamiento está en buena concordancia con la densidad de carga calculada sobre los grupos $\text{C}(\text{CN})_2$ (Figura 4.25).

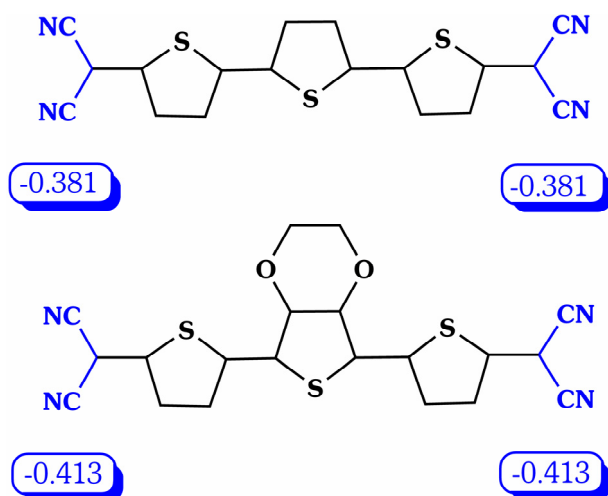


Figura 4.25.- Distribución de cargas atómicas (DFT//B3LYP/6-31G**) (en e^-) sobre los grupos dicianometilenos de T3CN4 y TETCN4.

4.2.3.1.2. Influencia del puente dicarbonil

La Figura 4.26 muestra los espectros FT-Raman registrados en estado sólido para T2CN4 y TCTCN4. De nuevo ambos compuestos presentan un perfil similar.

Comenzaremos, en este caso, por la discusión de la banda de tensión $\nu(\text{CN})$, ya que el carácter local de esta vibración la hace independiente de la estructura molecular del centro (conformación entre anillos). Esta banda se registra a 2220 cm^{-1} para TCTCN4 y 2218 cm^{-1} para T2CN4.

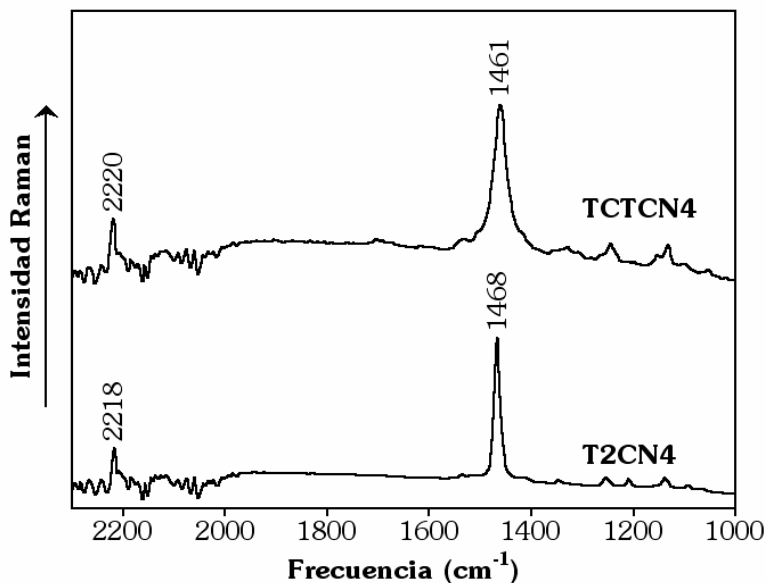


Figura 4.26.- Espectros FT-Raman registrados para T2CN4 y TTCN4 registrados en estado sólido.

El desplazamiento de esta vibración hacia mayores frecuencias (2 cm^{-1}) al pasar de T2CN4 a TTCN4 evidencia de nuevo el carácter aceptor de electrones del puente dicarbonil. Así, la densidad electrónica sobre los grupos dicianometilenos disminuye en TTCN4. La Figura 4.27 muestra la distribución de cargas atómicas teórica (DFT//B3LYP/6-31G**) sobre los distintos grupos electrodeficientes de ambas moléculas.

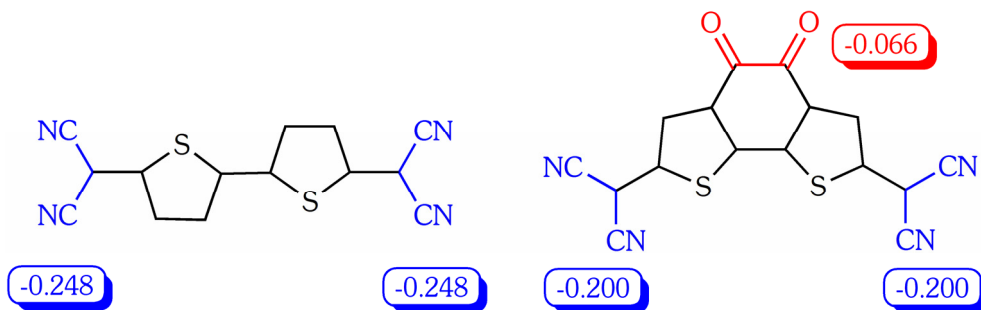


Figura 4.27.- Distribución de cargas atómicas (DFT//B3LYP/6-31G**) (en e^-) sobre distintos grupos de T2CN4 y TTCN4.

La banda intensa del espectro Raman de TTCN4 aparece a 1461 cm^{-1} , lo que supone un desplazamiento de 7 cm^{-1} a menor frecuencia respecto a T2CN4. Cabe destacar que esta banda es significativamente más ancha en TTCN4 que en T2CN4. Debido al carácter colectivo de esta vibración, no se pueden establecer comparaciones directas entre sus frecuencias dada la diferente estructura molecular de un compuesto y otro.²⁵ Por ejemplo, mientras que en TTCN4 los dos anillos tiofénicos presentan una conformación tipo cis, T2CN4 presenta una disposición trans entre anillos.

Por último, para analizar la sensibilidad de la vibración $\nu(\text{CN})$ con la densidad de carga, la Figura 4.28 muestra los espectros Raman de las especies neutra y anión radical de TTCN4.

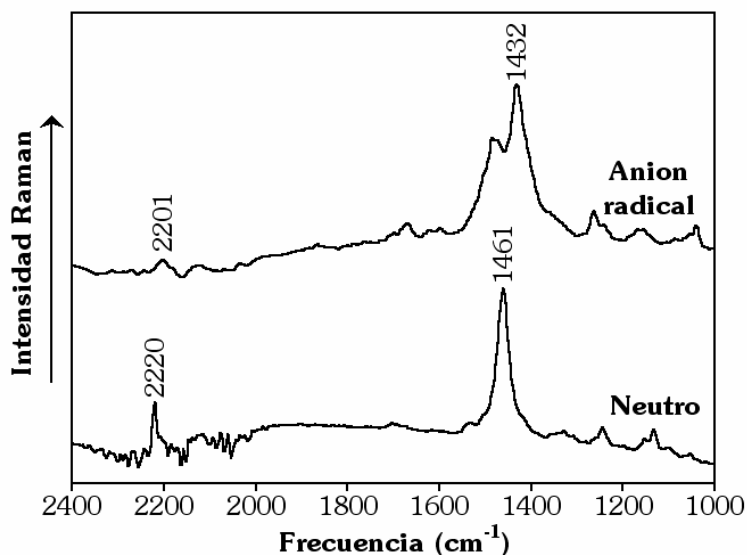


Figura 4.28.- Espectros FT-Raman de TTCN4 en estado neutro y como anión radical.

La incorporación de un electrón a TTCN4 supone un desplazamiento hacia menores frecuencias ($\sim 19\text{ cm}^{-1}$) de la tensión de vibración $\nu(\text{CN})$. A partir de este dato experimental, se calcula que cada grupo dicianometileno soporta una carga de aproximadamente $0.11e$ en TTCN4.

4.3. BIBLIOGRAFÍA

1. Ver por ejemplo: (a) G. Barbarella, L. Favaretto, M. Zambianchi, O. Pudova, C. Arbizanni, A. Bongini, M. Mastragostino, *Adv. Mater.* **10** (1998) 551; (b) N. Camaioni, G. Ridolfi, V. Fattori, L. Favaretto, G. Barbarella, *Appl. Phys. Lett.* **84** (2004) 1901; (c) M. Mazzeo, V. Vitale, F. Della Santa, M. Anni, G. Barbarella, L. Favaretto, G. Sotgiu, R. Cingolani, G. Gigli, *Adv. Mater.* **17** (2005) 34.
2. (a) R. S. Becker, J. Seixas de Melo, A. L. Macanita, F. Elisei, *Pure Appl. Chem.* **67** (1995) 9; (b) S. Hotta, K. Waragai, *J. Phys. Chem.* **97** (1993) 7427; (c) M. Rubio, M. Merchán, E. Ortí, *ChemPhysChem* **6** (2005) 1357; (d) F. Garnier, *Acc. Chem. Res.* **32** (1999) 209; (e) G. Horowitz, P. Delannoy, H. Bouchriha, F. Delofree, J. L. Fave, F. Garnier, R. Hajlaoui, M. Heyman, F. Kouki, P. Valet, V. Wintgens, A. Yassar, *Adv. Mater.* **6** (1994) 752; (f) D. Wasserberg, P. Marsat, S. C. J. Meskers, R. A. J. Janssen, D. Beljonne, *J. Phys. Chem. B* **109** (2005) 4410.
3. M. Ichikawa, R. Hibino, M. Inoue, T. Haritani, S. Hotta, K.-I. Araki, T. Koyama, Y. Taniguchi, *Adv. Mater.* **17** (2005) 2073.
4. (a) M. Ichikawa, R. Hibino, M. Inoue, T. Haritani, S. Hotta, T. Koyama, Y. Taniguchi, *Adv. Mater.* **15** (2003) 213; (b) M. Nagawa, R. Hibino, S. Hotta, H. Yanagi, M. Ichikawa, T. Koyama, Y. Taniguchi, *Appl. Phys. Lett.* **80** (2002) 544.
5. (a) H. Meng, J. Zheng, A. J. Lovinger, B.-C. Wang, G. P. Van Patten, Z. Bao, *Chem. Mater.* **15** (2003) 1778; (b) K.-T. Wong, C.-F. Wang, C. H. Chou, Y. O. Su, G.-H. Lee, S. M. Peng, *Org. Lett.* **4** (2002) 4429.
6. (a) A. Kraft, A. C. Grimsdale, A. B. Holmes, *Angew. Chem. Int. Ed.* **37** (1998) 42; (b) U. Mitschke, P. Bauerle, *J. Mater. Chem.* **10** (2000) 1471; (c) A. J. Heeger, *Solid State Commun.* **107** (1998) 673; (d) H. Yan, P.

- Lee, N. R. Armstrong, A. Graham, G. A. Evmenenko, P. Dutta, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **127** (2005) 3172; (e) I. F. Perepichka, H. Meng, F. Wudl, *Adv. Mater.* **17** (2005) 1.
7. (a) T. Oyamada, H. Uchiuzou, S. Akiyama, Y. Oku, N. Shimoji, K. Matsushige, H. Sasabe, C. Adachi, *J. Appl. Phys.* **98** (2005) 074506; (b) Z. Xu, S.-H. Li, L. Ma, G. Li, Y. Yang, *Appl. Phys. Lett.* **91** (2007) 092911; (c) J. Cornil, J.-L. Brédas, J. Zaumseil, H. Sirringhaus, *Adv. Mater.* **19** (2007) 1791.
8. K. Yui, H. Ishida, Y. Aso, T. Otsubo, F. Ogura, A. Kawamoto, J. Tanaka, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **62** (1989) 1547.
9. (a) M. Lanata, C. Bertarelli, M. C. Gallazzi, A. Bianco, M. Del Zoppo, G. Zerbi, *Synth. Met.* **138** (2003) 357; (b) F. D'Amore, M. Lanata, M. C. Gallazzi, G. Zerbi, *Chem. Phys. Lett.* **377** (2003) 243.
10. (a) M. Anni, F. Della Santa, M. F. Raganato, E. Fabiano, S. Lattante, R. Cingolani, G. Gigli, G. Barbarella, L. Favaretto, A. Görling, *J. Phys. Chem. B* **109** (2005) 6004; (b) M. F. Raganato, V. Vitale, F. Della Santa, M. Anni, R. Cingolani, G. Gigli, L. Favaretto, G. Barbarella, M. Weimer, A. Görling, *J. Chem. Phys.* **121** (2004) 3784; (c) F. Della Santa, G. Gigli, M. F. Raganato, M. Anni, D. Pisignano, R. Cingolani, L. Favaretto, G. Sotgiu, G. Barbarella, L. Antolini, *Org. Electron.* **5** (2004) 129.
11. D. Grebner, H. Helbig, S. Rentsch, *J. Phys. Chem.* **99** (1995) 16998.
12. D. Beljonne, Z. Shuai, G. Pourtois, J. L. Brédas, *J. Phys. Chem. A* **105** (2001) 3899.
13. (a) J. Cornil, D. A. dos Santos, D. Beljonne, J. L. Brédas, *J. Phys. Chem.* **99** (1995) 5604; (b) F. Demanze, J. Cornil, F. Garnier, G. Horowitz, P. Valat, A. Yassar, R. Lazzaroni, J. L. Brédas, *J. Phys. Chem. B* **101** (1997)

- 4553; (c) A. Kohler, D. Beljonne, *Adv. Funct. Mater.* **14** (2004) 11; (d) J. Cornil, D. A. dos Santos, X. Crispin, R. Silbey, J. L. Brédas, *J. Am. Chem. Soc.* **120** (1998) 1289.
14. A. Berlin, G. Zotti, S. Zecchin, G. Schiavon, M. Cocchi, D. Virgili, C. Sabatini, *J. Mater. Chem.* **13** (2003) 27.
15. (a) T. M. Pappenfus, R. J. Chesterfield, C. D. Frisbie, K. R. Mann, J. Casado, J. D. Raff, L. L. Miller, *J. Am. Chem. Soc.* **124** (2002) 4184; (b) R. J. Chesterfield, C. R. Newman, T. M. Pappenfus, P. C. Ewbank, M. H. Haukaas, K. R. Mann, L. L. Miller, C. D. Frisbie, *Adv. Mater.* **15** (2003) 1278.
16. (a) D. Fichou, G. Horowitz, B. Xu, F. Garnier, *Synth. Met.* **39** (1990) 243; (b) U. Segelbacher, N. S. Sariciftci, A. Grupp, P. Bäuerle, M. Mehring, *Synth. Met.* **57** (1993) 4728; (c) J. Casado, V. Hernández, S. Hotta, J. T. López Navarrete, *Adv. Mater.* **10** (1998) 1458.
17. T. Takenaka, *Spectrochim. Acta A* **27** (1971) 1735.
18. J. Roncali, *Chem. Rev.* **97** (1997) 173.
19. M. Kozaki, K. Sugimura, H. Ohnishi, K. Okada, *Org. Lett.* **8** (2006) 5235.
20. (a) R. A. Marcus, *Rev. Mod. Phys.* **65** (1993) 599; (b) M. Malagoli, J. L. Brédas, *Chem. Phys. Lett.* **327** (2000) 13; (c) K. Sakanoue, M. Motoda, M. Sugimoto, S. Sakaki, *J. Phys. Chem. A* **103** (1999) 5551.
21. J. H. Schön, C. Kloc, B. Batlogg, *Org. Electron.* **1** (2000) 57.
22. N. Gruhn, D. A. da Silva Filho, T. G. Bill, M. Malagoli, V. Coropceanu, A. Kahn, J. L. Brédas, *J. Am. Chem. Soc.* **124** (2002) 7918.

23. J. Casado, L. L. Miller, K. R. Mann, T. M. Pappenfus, H. Higuchi, E. Ortí, B. Milián, R. Pou-Amérigo, V. Hernández, J. T. López Navarrete, *J. Am. Chem. Soc.* **124** (2004) 12380.
24. J. S. Chapell, A. N. Bloch, W. A. Bryden, M. Maxfield, T. O. Poehler, D. O. Cowan, *J. Am. Chem. Soc.* **103** (1981) 2442.
25. R. Malavé Osuna, R. Ponce Ortiz, M. C. Ruiz Delgado, V. G. Nenajdenko, V. V. Summerin, E. S. Balenkova, V. Hernández, J. T. López Navarrete, *ChemPhysChem* **8** (2007) 745.

5. OLIGOTIOFENO β -CIANOSUSTITUIDO CON CONJUGACIÓN CRUZADA

A lo largo de los capítulos 3 y 4 se han analizado sistemas π -conjugados lineales. Este esquema de conjugación es interesante debido a las características que presentan: estructuras moleculares libres de defectos, facilidad de purificación, solubilidad y procesabilidad, entre otras. Sin embargo, existen formas alternativas de conjugación,¹ como son la conjugación tipo σ encontrada en polisilanos,² conjugación tipo σ - π ,³ homoconjugación⁴ (solapamiento orbital entre dos sistemas π -conjugados a través de un grupo no conjugado como el CH_2) y conjugación cruzada.

La conjugación cruzada es un tipo de conjugación en la cual dos fragmentos insaturados no se encuentran unidos directamente, si no a través de una tercera unidad insaturada.⁵ Un ejemplo típico, conocido desde hace tiempo, es la benzofenona. Mediante este esquema de conjugación no se consigue una mayor deslocalización π -electrónica, si no que las propiedades electrónicas del sistema están determinadas por el fragmento conjugado lineal más largo.^(6,7)

5.1. ANÁLISIS DE LAS PROPIEDADES MOLECULARES Y SEMICONDUCTORAS

5.1.1. Introducción

A pesar de que *a priori* los oligotiofenos quinoideos aparecen como buenos candidatos para materiales semiconductores ambipolares en OFETs, hasta hace poco sólo se había logrado implementar con éxito uno de ellos, 3Q (ver Figura 5.2), el cual, como ya se ha comentado, presentó carácter ambipolar.⁸ Recientemente, se ha sintetizado un semiconductor tipo n con estructura quinoide procesable desde disolución.⁹ Sin embargo, todavía son pocas las aplicaciones de este tipo de sistemas en electrónica molecular. Esta

limitación en su desarrollo en OFETs radica fundamentalmente en su baja estabilidad ambiental. Esta inestabilidad se debe, entre otras razones, al carácter birradicalario estudiado en los capítulos 3.1 y 3.2. Una alternativa puede consistir en analizar oligotiofenos tetracianosustituidos con mayor gap HOMO-LUMO (el carácter birradical es consecuencia de gaps HOMO-LUMO muy bajos). Con este fin, se sintetizó una familia de oligotiofenos aromáticos con sustitución terminal con grupos tricivanilenos.¹⁰ Pese al aumento del gap HOMO-LUMO, estos sistemas no mejoraron significativamente las propiedades del OFET.¹¹

Nuestra alternativa es el uso de un sistema tetracianosustituido con conjugación cruzada, obtenido mediante la inserción de grupos dicianovinilenos en las posiciones β de anillos de tiofeno (ver Figura 5.1).¹² Mediante esta estrategia aparecen varios perfiles de conjugación cruzados entre sí, lo que limita la deslocalización π -electrónica global con respecto a los sistemas lineales quinoides con un único perfil de conjugación. A su vez, con este tipo de conjugación, se espera obtener un aumento del gap HOMO-LUMO.

Nuestra hipótesis es que la conjugación cruzada debe mejorar la resistencia química y la estabilidad del dispositivo. Además si el aumento del gap electrónico es efectivo deben mejorarse simultáneamente las propiedades de emisión de luz. Como se ha comentado en el capítulo 4.1, la combinación de propiedades de transporte de carga (preferiblemente de ambos signos) y la emisión de luz son los requisitos básicos para el desarrollo de un OLET.

En este capítulo, por tanto, nos centramos en primer lugar en la caracterización molecular de un sistema con conjugación cruzada tetracianosustituido derivado de ciclopentaditiofeno, CPDT (Figura 5.1). Posteriormente, analizaremos su comportamiento supramolecular, consistente en la fabricación y caracterización del correspondiente dispositivo OFET.

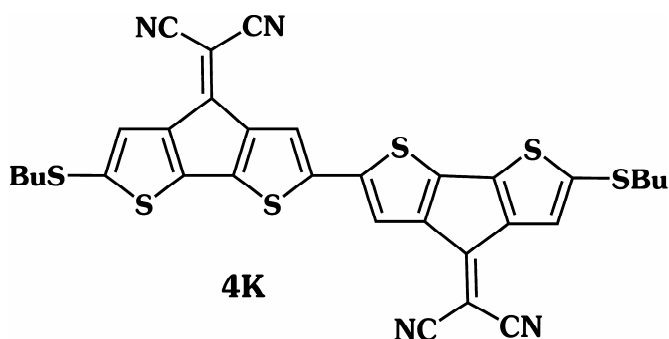


Figura 5.1.- Estructura química del sistema con conjugación cruzada 4K.

En este sistema, la presencia de grupos aceptores (grupos CN) y dadores de electrones (tiofenos) puede posibilitar la formación de defectos electrónicos estables tanto de tipo p como n (huecos y electrones). Por su parte, la rigidificación del esqueleto molecular debe mejorar la migración de cargas en estado sólido, y con ello las propiedades de transporte. Si por último, logramos incrementar el gap HOMO-LUMO, mejorará la fluorescencia.

Para este estudio proponemos una comparación de 4K con dos de los oligotiofenos quinoides ya presentados, 3Q y H4T4CN4 (ver estructuras químicas en Figura 5.2).

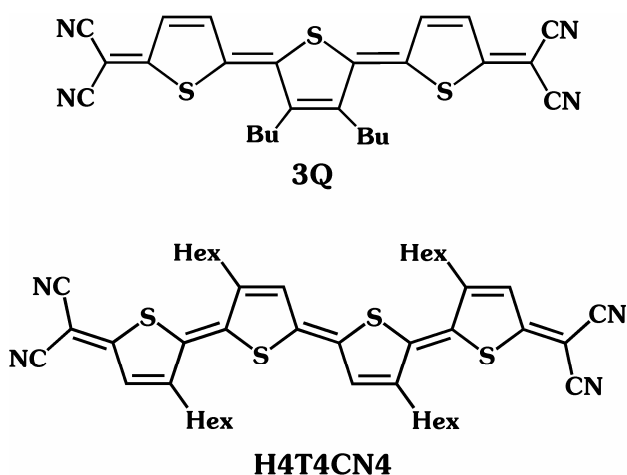


Figura 5.2.- Estructuras químicas de los compuestos quinoides 3Q y H4T4CN4.

Estos dos sistemas se han elegido por razones complementarias: (a) 3Q se comporta como semiconductor ambipolar en OFETs,⁸ y por tanto, puede ser tomado como referencia respecto al transporte de carga, (b) H4T4CN4 presenta básicamente los mismos grupos funcionales que 4K pero con un esquema de conjugación lineal.

5.1.2. Estructura electrónica

5.1.2.1. Espectro UV-Vis-NIR y cálculos TD-DFT

En la Figura 5.3 se muestra el espectro electrónico de 4K en CH_2Cl_2 junto a los correspondientes de 3Q y H4T4CN4.

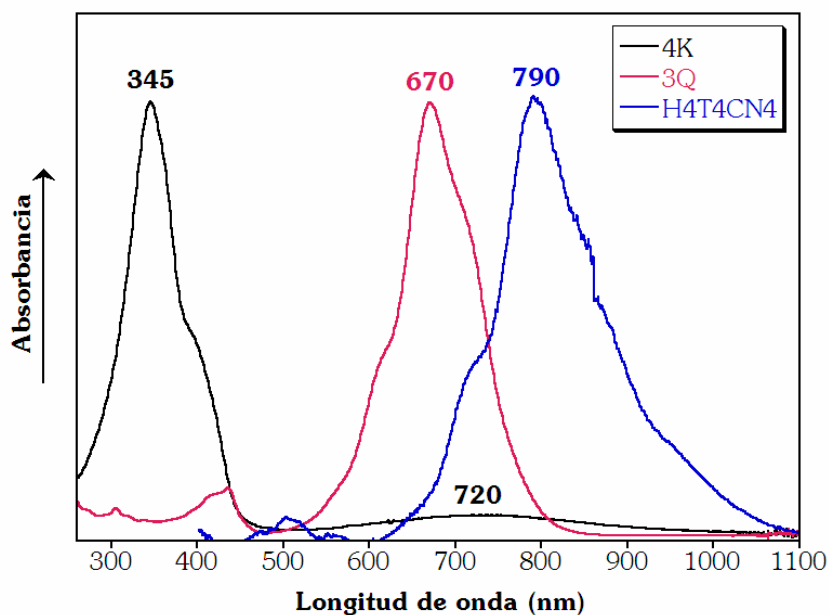


Figura 5.3.- Espectros UV-Vis-NIR de 4K, 3Q y H4T4CN4 registrados en CH_2Cl_2 .

Se observa que, en las moléculas quinoides, la absorción menos energética corresponde a una banda muy intensa con estructura vibrónica, a 670 nm y 790 nm en 3Q y H4T4CN4, respectivamente. Como ya se ha visto

en los capítulos anteriores, esta absorción intensa se relaciona con la excitación monoeléctronica desde el HOMO al LUMO e implica el paso desde una estructura tipo quinoide a una estructura tipo aromática (ver Figura 5.6).

Sin embargo, en 4K la transición HOMO-LUMO corresponde a una absorción débil y muy ancha centrada a 720 nm, intermedia entre las correspondientes a 3Q y H4T4CN4. En cambio, la banda más intensa aparece a 345 nm y se asocia a la excitación monoeléctronica desde el HOMO al LUMO+2 (ver Tabla 5.1). Cabe decir que la transición HOMO-LUMO presenta un desplazamiento hacia el rojo muy acentuado con respecto a las mismas transiciones electrónicas en las subunidades constituyentes o monómeros de CPDT.¹³

Tabla 5.1.- Longitudes de onda λ (nm) y energías ΔE (eV) de las absorciones electrónicas más intensas de 4K registradas en CH_2Cl_2 , junto con los valores teóricos (TD-DFT//B3LYP/6-31G**).

Experimental		Teórico			
λ	ΔE	λ	ΔE	f	Descripción
345	3.59	401	3.09	1.263	H \rightarrow L+2
720	1.72	901	1.38	0.135	H \rightarrow L

En la Figura 5.4 observamos como para 4K, los cálculos TD-DFT reproducen bien tanto el perfil espectral como el número de bandas e intensidad de las mismas. Sin embargo, ambas transiciones se predicen a menores energías, lo que se atribuye a la tendencia de los cálculos DFT a sobreestimar la conjugación π -electrónica.

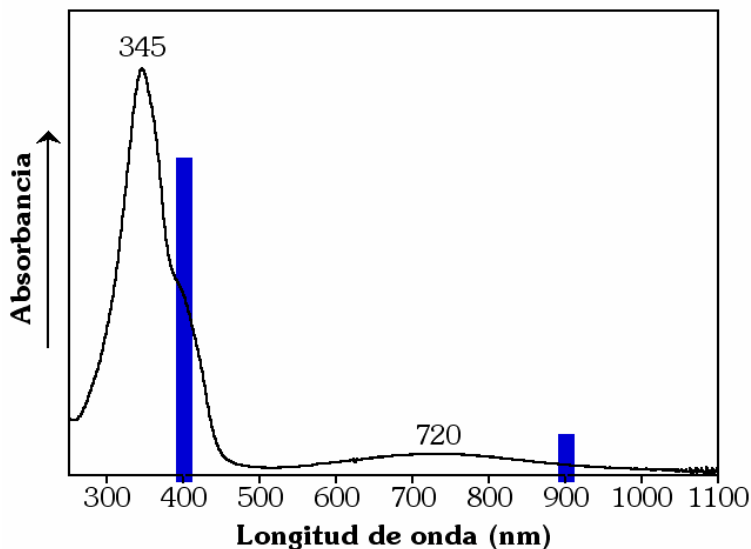


Figura 5.4.- Espectro UV-Vis-NIR de 4K registrado en CH_2Cl_2 junto con las transiciones teóricas más intensas (DFT//B3LYP/6-31G**).

Para analizar la naturaleza de la transición menos energética de forma más detallada, la Figura 5.5 muestra las topologías correspondientes a los dos orbitales involucrados en dicha transición. El orbital HOMO se encuentra deslocalizado sobre el dímero de CPDT, con una secuencia enlazante/antienlazante de tipo aromática. Por su parte, el orbital LUMO se encuentra localizado fundamentalmente en el anillo central ciclopentano de cada unidad de CPDT y en los grupos dicianovinilenos. Además, se predicen coeficientes atómicos sobre los átomos de azufre significativamente mayores que en el HOMO. Esta transición, por tanto, produce una reorganización de la densidad electrónica desde el esqueleto tiofénico hacia los grupos dicianovinilenos laterales. Es decir, puede entenderse como una transferencia de carga intramolecular desde la parte dadora a la parte aceptora de la molécula.

A su vez, las topologías de los orbitales moleculares frontera de 4K evidencian la existencia de distintos perfiles conjugacionales cruzados. Para

ello, en la Figura 5.5 se comparan los orbitales LUMO de 4K y del sistema más pequeño con conjugación cruzada, poniéndose de manifiesto una gran similitud entre ambos.

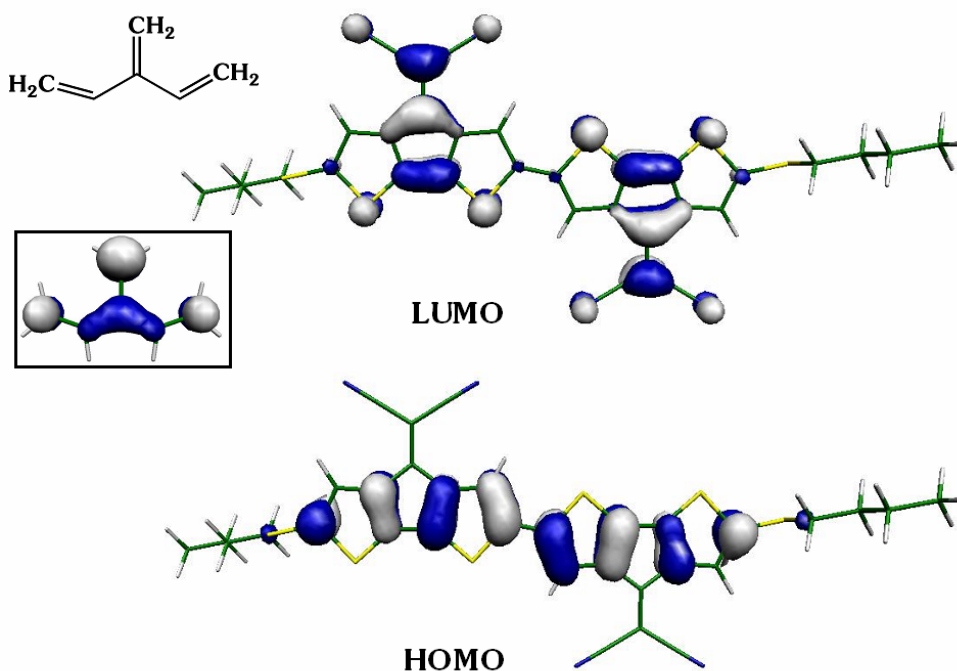


Figura 5.5.- Topología de los orbitales moleculares frontera (DFT//B3LYP/6-31G**) para la especie 4K y para el sistema más sencillo con conjugación cruzada.

Los orbitales moleculares frontera de 3Q y H4T4CN4 se muestran en la Figura 5.6. En ambos sistemas quinoides, el orbital HOMO involucra todos los electrones p_z de la molécula (34 electrones para H4T4CN4 y 28 electrones para 3Q). Podemos, por tanto, definir el estado fundamental de la molécula como un estado de polarización de la carga desde la parte dadora a la aceptora.

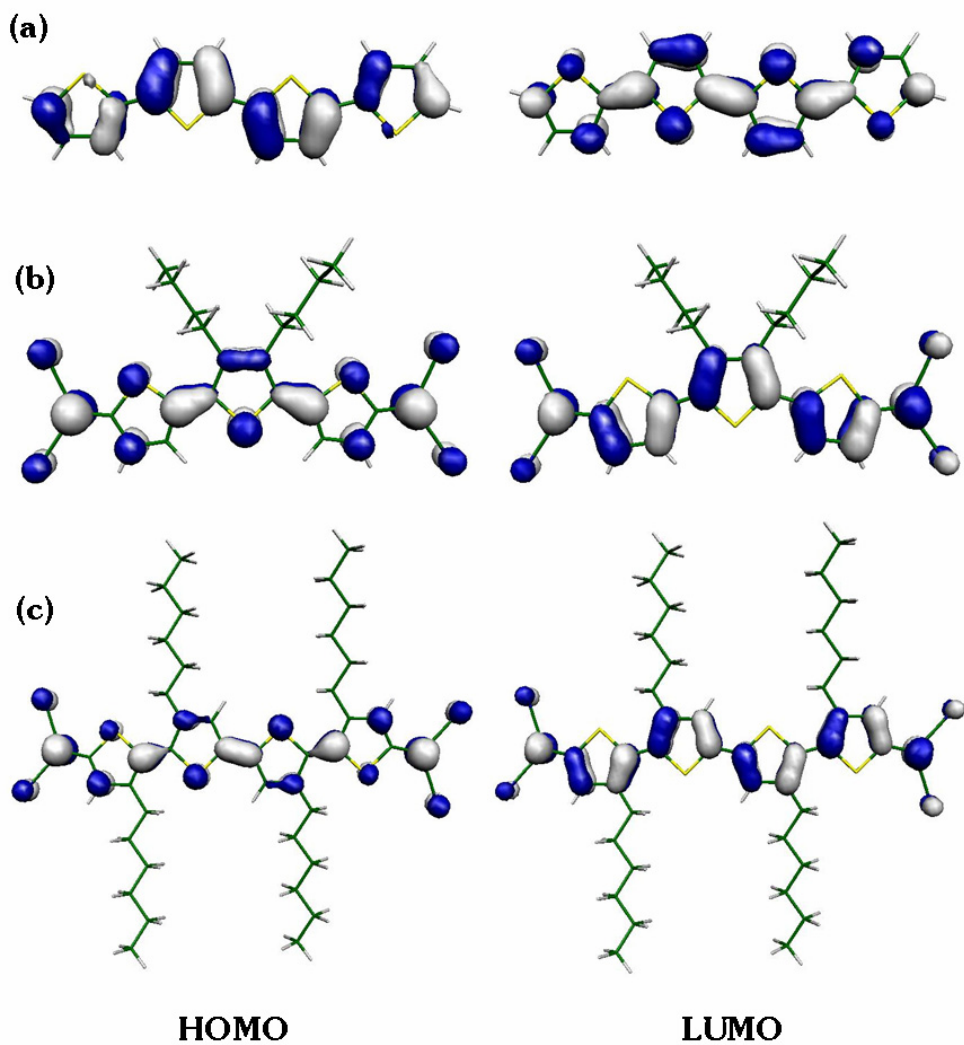


Figura 5.6.- Topología de los orbitales moleculares frontera (DFT//B3LYP/6-31G**) para 4T (a), 3Q (b) y H4T4CN4 (c).

Por el contrario, en 4K no existe tal efecto. El orbital HOMO está descrito únicamente por el esqueleto oligotiofénico, siendo muy similar al correspondiente del tetratiofeno aromático, 4T (ver Figura 5.6). Al no estar los grupos dicianovinilenos involucrados en este orbital, la molécula se mantiene

con estructura heteroaromática, al contrario que en el caso de 3Q y H4T4CN4.

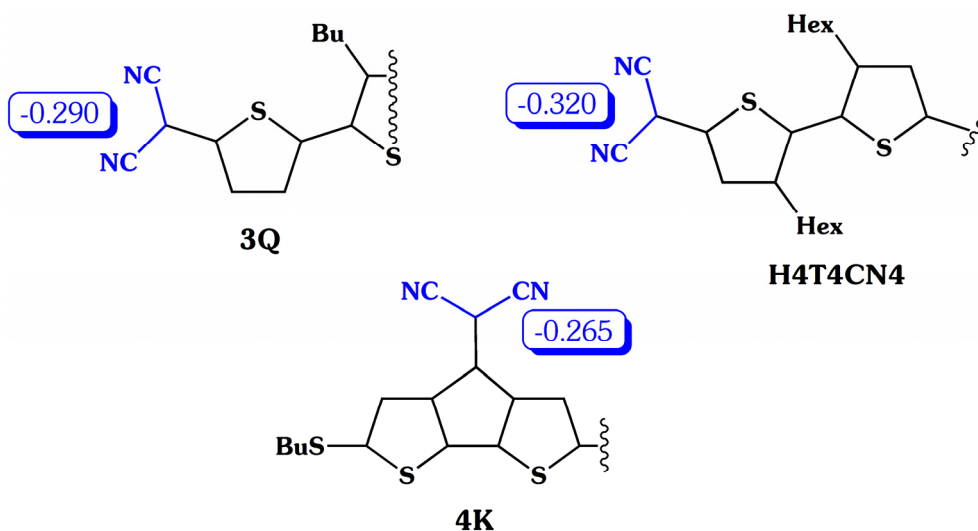


Figura 5.7.- Distribución de cargas atómicas (DFT//B3LYP/6-31G**) (en e^-) sobre los grupos dicianometilenos de 3Q, 4K y H4T4CN4.

Otra consecuencia de la topología del HOMO de 4K es que la carga que soportan los grupos dicianometilenos (Figura 5.7) es menor que en los sistemas quinoides (-0.265 en 4K frente a -0.290 en 3Q y -0.320 en H4T4CN4) debido a la menor participación de los mismos en este orbital, pese a tener más electrones p_z (36 electrones en 4K frente a 28 y 34 electrones en 3Q y H4T4CN4, respectivamente).

La Figura 5.8 esquematiza los coeficientes atómicos (DFT//B3LYP/6-31G**) correspondientes a los orbitales moleculares HOMO y LUMO de 4K. Si tenemos en cuenta el bajo gap HOMO-LUMO y consecuentemente el efecto de la correlación electrónica, el estado fundamental de la molécula es el resultado de muchas más contribuciones que la resultante del HOMO. Entre ellas, la estructura resonante que supondría un cierto nivel de ocupación del

LUMO. Con estas dos contribuciones es posible representar fácilmente el efecto de la conjugación cruzada en 4K. Los átomos comunes a ambos perfiles de conjugación, como se muestra con flechas en la Figura 5.8 se sitúan en grupo CPDT.

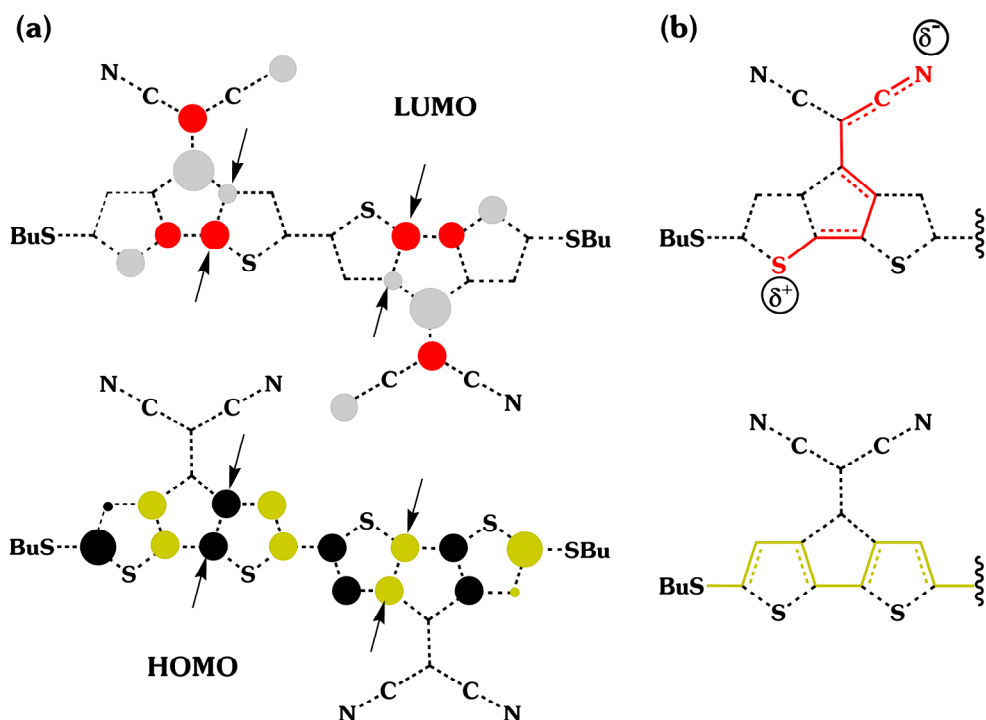


Figura 5.8.- Coeficientes atómicos teóricos (DFT//B3LYP/6-31G**) (a) que describen las secuencias conjugacionales cruzadas más importantes (b). Las flechas indican los átomos de intersección de los perfiles de conjugación.

Sin embargo no ocurre lo mismo en los sistemas quinoides, donde los coeficientes atómicos para el orbital HOMO y LUMO indican sólo una secuencia conjugacional predominante en la molécula. A modo de ejemplo, la Figura 5.9 muestra los coeficientes atómicos y el perfil conjugacional que describe a 3Q.

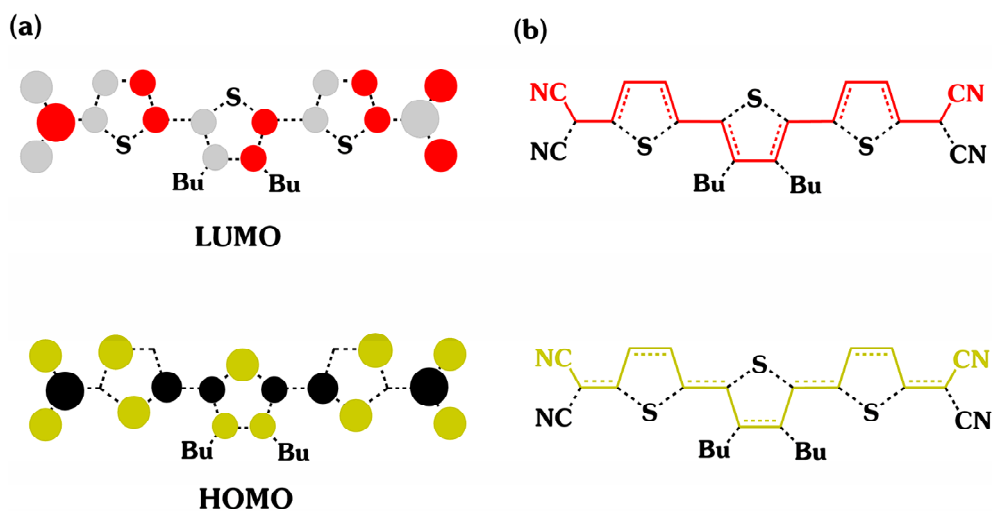


Figura 5.9.- Coeficientes atómicos teóricos (DFT//B3LYP/6-31G**) (a) y estructura química indicando la secuencia conjugacional predominante en 3Q (b).

5.1.2.2. Diagrama de energía

Proseguimos con la comparación de las moléculas 4K, 3Q y H4T4CN4 centrándonos en el diagrama energético de orbitales moleculares (Figura 5.10). Observamos un aumento del gap HOMO-LUMO en 4K (1.92 eV) frente a los sistemas quinoideos (1.60 eV en 3Q y 1.50 eV en H4T4CN4), tal como cabría esperar para un sistema con perfiles de conjugación transversales cruzados.

Si analizamos la posición del orbital HOMO, observamos cómo éste se desestabiliza al pasar de 4K a H4T4CN4, lo que se atribuye al cambio del perfil molecular desde aromático a quinoide. En 3Q, este efecto se compensa por el menor número de electrones p_z respecto a 4K, y por tanto, el orbital HOMO se estabiliza en el primer sistema.

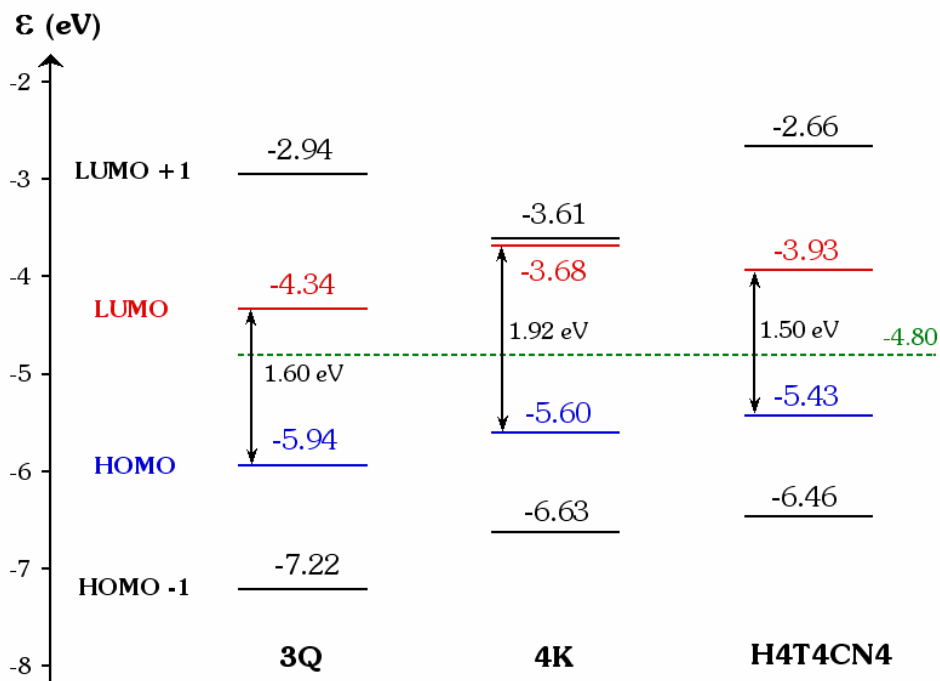


Figura 5.10.- Esquema de energías (DFT//((U)B3LYP/6-31G**) de orbitales moleculares frontera para los sistemas a estudio. En verde se muestra el nivel energético del HOMO del ferroceno (equivalente a la oxidación de Fc/Fc⁺) (en eV).

La desestabilización del orbital LUMO de 4K se debe al carácter localizado de este orbital frente al carácter deslocalizado en los sistemas quinoides. A su vez, la mayor estabilización de 3Q frente a H4T4CN4 puede explicarse tanto por el carácter deslocalizado del orbital como por la disminución del número de electrones p_z .

5.1.2.3. Espectros de fluorescencia

Como ya se ha comentado en capítulos anteriores, uno de los mecanismos de desactivación de fluorescencia es la conversión interna (IC) $S_1 \rightarrow S_0$. Este proceso depende de la energía del gap y por tanto, se ve favorecido para gaps HOMO-LUMO pequeños. La probabilidad de que se de

el otro mecanismo de desactivación, cruce intersistémico (ISC), puede considerarse similar en H4T4CN4 y 4K, al tener ambos sistemas un número de átomos de S comparable.

Como hemos visto en el apartado anterior, la conjugación cruzada induce un aumento del gap energético. Como consecuencia cabe esperar una mejora en las propiedades emisivas de 4K respecto a 3Q y H4T4CN4, al dificultar uno de los mecanismos de desactivación de fluorescencia: IC.

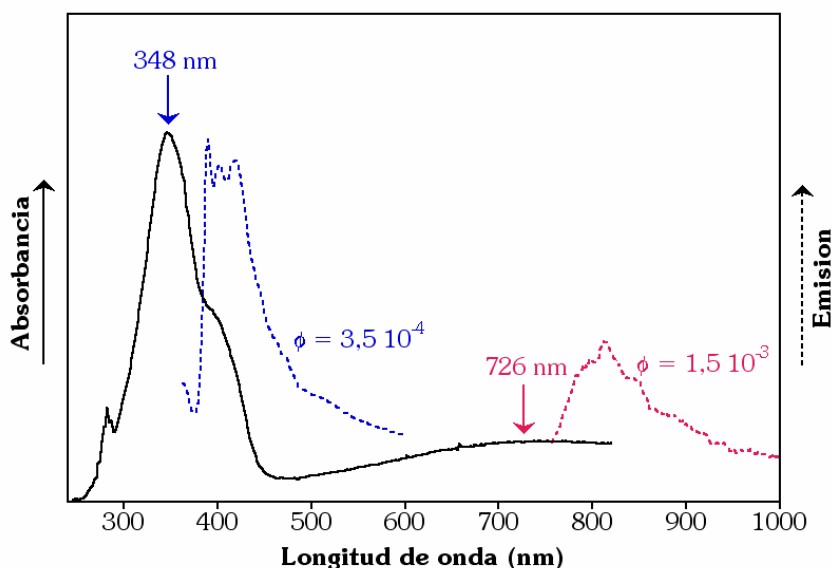


Figura 5.11.- Espectros de absorción y emisión (con distintas λ_{exc}) registrados para 4K en disolución de THF.

La Figura 5.11 muestra el espectro de absorción y emisión de 4K en THF. Para la obtención de los espectros de emisión se ha excitado la molécula con las longitudes de onda correspondientes a los dos máximos de absorción registrados en el correspondiente espectro electrónico (348 y 726 nm en THF). Puede observarse que excitando a ambas longitudes de onda el sistema fluoresce, encontrándose una mejora en el rendimiento cuántico de

fluorescencia ($\phi=1.5 \times 10^{-3}$ frente a $\phi=3.5 \times 10^{-4}$) cuando excitamos a la frecuencia de la transición HOMO \rightarrow LUMO.

Estos valores de rendimiento cuántico pueden compararse con los registrados para 3Q y 3QO2, los cuales se encontraban en el orden de 10^{-6} y 10^{-5} , respectivamente (ver apartado 4.1.2.3). La mejora en hasta dos órdenes de magnitud encontradas en 4K indica que la conjugación cruzada puede ser una buena alternativa (frente a los sistemas con estructura quinoide) para sintetizar compuestos con buenas propiedades de transporte y a su vez, propiedades emisivas mejoradas.

5.1.2.4. Electroquímica

La Figura 5.12 muestra la CV de 4K y la Tabla 5.2 resume los potenciales de oxidación y reducción.

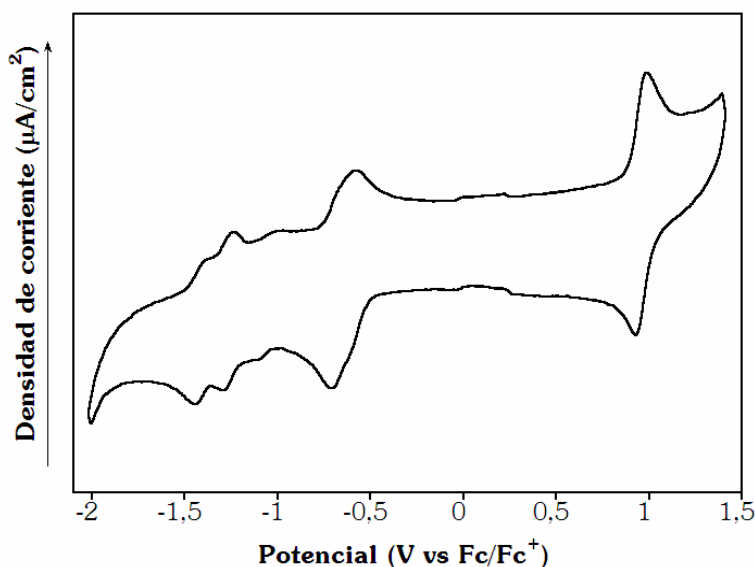


Figura 5.12.- Voltamperometría cíclica de 4K registrada en CH_2Cl_2 . Electrodo de trabajo: grafito, contraelectrodo: rejilla de platino, pseudorreferencia: hilo de plata.

El sistema 4K presenta procesos reversibles tanto de oxidación como de reducción. El proceso de oxidación, registrado a 0.95 V, es similar a la formación del catión radical de tetratiofeno, 4T (~1 V), lo que se relaciona con la similitud de la función de onda del HOMO para ambas moléculas. A su vez, la aparición de procesos de oxidación y reducción estables puede relacionarse con la existencia de dos perfiles de conjugación, uno el del HOMO relacionado con la oxidación y otro el correspondiente al LUMO, relacionado con la reducción.

Los potenciales de oxidación y reducción de 4K, se compararán con los ya presentados en capítulos anteriores para 3Q y H4T4CN4. Para ello, hay que considerar que se han utilizado, en cada caso, distintos electrodos de referencia y por tanto, debemos unificar los datos frente a Fc/Fc⁺, tal y como se presentan en la Tabla 5.2.

Tabla 5.2.- Potenciales redox medidos en CH₂Cl₂ (V, frente a Fc/Fc⁺, ~0.23 frente a Ag/AgCl) para 4K, 3Q y H4T4CN4. Valores del gap electroquímico (V), óptico (eV) y HOMO-LUMO teórico (eV) (DFT//B3LYP/6-31G**).

Compuesto	$E_{1/2}^{red}$ (V)	$E_{1/2}^{ox}$ (V)	$E_{g\ elect.}$ (V)	$E_{g\ \acute{o}pt.}$ (eV)	$E_{g\ H-L}$ (eV)
4K	-0.60, -0.69, -1.26, -1.42	0.95	1.55	1.72	1.92
3Q ^a	-0.38 ^b	1.04, 1.73	1.42	1.85	1.60
H4T4CN4	-0.31 ^b	0.58, 1.12	0.89	1.57	1.50

^aValores tomados de referencia 14. ^b Proceso bielectrónico.

Para analizar la respuesta electroquímica consideramos que, en la reducción, los electrones se incorporan al LUMO y en la oxidación los electrones se extraen del HOMO. Podemos, por tanto, utilizar el Teorema de Koopman para relacionar las energías absolutas de los orbitales moleculares frontera con los potenciales de reducción y oxidación obtenidos en el análisis

electroquímico. Para poder llevar a cabo la comparación teórica-experimental relacionamos la energía del HOMO de Fc (-4.80 eV) con el cero en nuestra CV. Con estos datos, el desplazamiento de los potenciales de reducción hacia mayores energías en 4K, frente a 3Q y H4T4CN4, puede explicarse por la desestabilización del orbital LUMO (Figura 5.10). Además observamos como esta desestabilización provoca que la primera reducción ya no sea un proceso bieletrónico, como ocurría en 3Q y H4T4CN4, si no que ambos procesos se distinguen en 4K.

En la Figura 5.10 se observa también una desestabilización gradual del HOMO al pasar de 3Q \rightarrow 4K \rightarrow H4T4CN4, tendencia que se ve perfectamente reproducida en los primeros potenciales de oxidación (1.04 V \rightarrow 0.95 V \rightarrow 0.58 V).

Cerramos esta sección comparando los valores del gap electrónico (electroquímico, óptico y HOMO-LUMO teórico) presentados en la Tabla 5.2. En primer lugar, si comparamos el gap electroquímico con el gap teórico HOMO-LUMO, podemos concluir que los cálculos predicen la tendencia encontrada experimentalmente, $E_g(\text{H4T4CN4}) < E_g(3\text{Q}) < E_g(4\text{K})$. Sin embargo, al analizar el gap óptico observamos un aumento de la energía al pasar de H4T4CN4 (1.57 eV) $<$ 4K (1.72 eV) $<$ 3Q (1.85 eV). Esta disminución en el máximo de absorción de la transición HOMO-LUMO de 4K puede explicarse por su carácter de transferencia de carga. Es bien conocido que cuanto mayor es el carácter de transferencia de carga de una banda de absorción, menor será la energía necesaria para la excitación correspondiente, y por tanto el máximo de absorción se desplaza hacia longitudes de onda mayores. De hecho, si medimos el gap óptico en el comienzo de la absorción (2.38 eV) encontramos la tendencia esperada mediante los datos electroquímicos.

5.1.3. Estructura molecular

5.1.3.1. Características de los espectros Raman

La Figura 5.13 compara los espectros FT-Raman en estado sólido de 4K, 3Q y 4T. A pesar de que H4T4CN4 posee el mismo número de unidades oligotiofénicas que 4K, hemos decidido no compararlo con este sistema debido al mayor carácter birradicalario que presenta este compuesto.

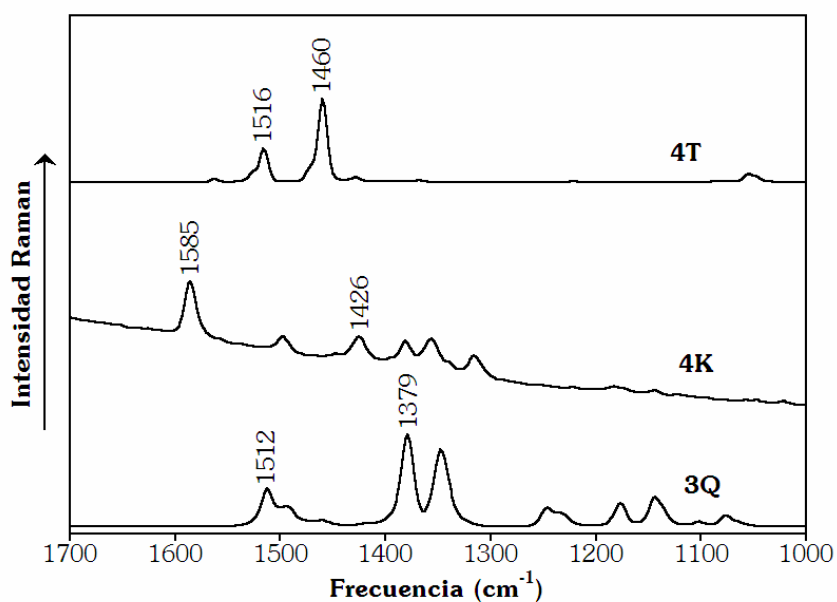


Figura 5.13.- Espectros FT-Raman registrados en estado sólido para 3Q, 4K y 4T.

El perfil espectral de 4T está formado por pocas bandas, las cuales provienen de vibraciones colectivas totalsimétricas del esqueleto conjugado. Un perfil similar se encuentra en 3Q, donde las vibraciones intensificadas por el efecto Raman son también vibraciones totalsimétricas pero de tipo quinoide (ver autovectores en Figura 5.14).

Por el contrario, el espectro de 4K es una superposición de vibraciones localizadas en los distintos perfiles de conjugación presentes en la molécula. Las bandas registradas en torno a $1500\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$ corresponden a vibraciones localizadas en el perfil conjugacional más largo de la molécula. Sin embargo, la banda más intensa, a 1585 cm^{-1} , se asigna a la vibración de tensión en fase de los dobles enlaces de los grupos laterales, los cuales están involucrados en los perfiles de conjugación más cortos (ver autovector en Figura 5.14).

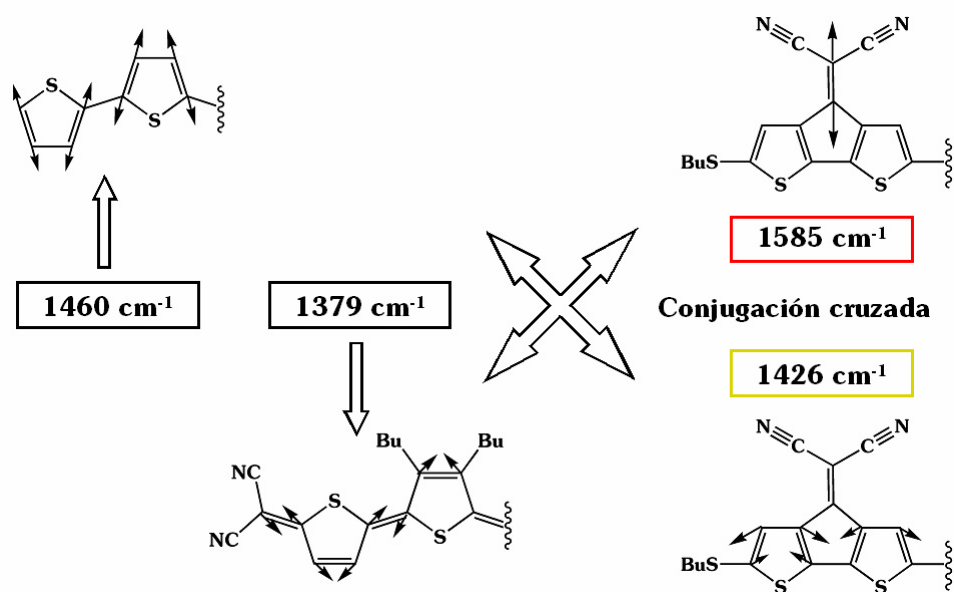


Figura 5.14.- Líneas Raman más intensas y autovectores teóricos correspondientes (DFT//B3LYP/6-31G**) para 4T, 3Q y 4K.

Si consideramos que la vibración de tensión de un doble enlace no conjugado se registra a una frecuencia de $1630\text{-}1650\text{ cm}^{-1}$, la frecuencia de vibración del doble enlace del grupo dicianovinileno (1585 cm^{-1}) indica la gran participación de estos grupos en la conjugación del sistema. Esto constituye una prueba más de la existencia de perfiles conjugacionales cruzados.

Para analizar el grado de transferencia de carga intramolecular o polarización del sistema haremos uso de la frecuencia de vibración del grupo ciano $\nu(\text{CN})$. La Figura 5.15 muestra el espectro IR de 4K en la región de $2300\text{-}2100\text{ cm}^{-1}$, registrado mediante la técnica de reflectancia total atenuada ATR.

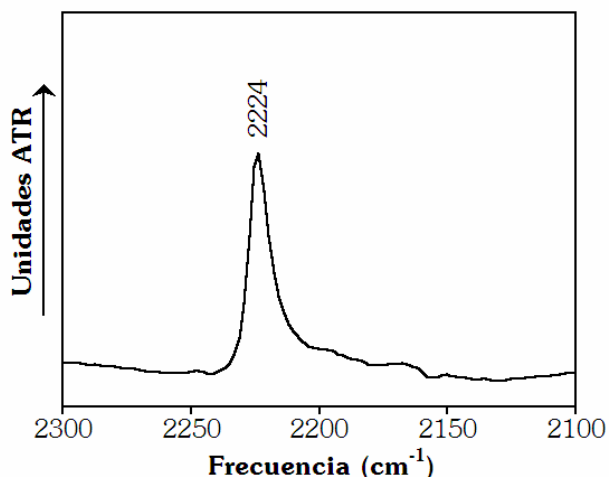


Figura 5.15.- Espectro ATR (región $2300\text{-}2100\text{ cm}^{-1}$) registrado en estado sólido para el sistema 4K.

La frecuencia de vibración del grupo ciano en 4K aparece a 2224 cm^{-1} , mientras que para 3Q esta vibración se registra a 2210 cm^{-1} .¹⁵ El desplazamiento de esta banda hacia mayores frecuencias en 4K puede relacionarse con la menor polarización que presenta este sistema (el grupo dicianometileno en 4K soporta una carga de -0.265 e mientras que en 3Q soporta -0.290 e). Por otra parte, debemos considerar que la $\nu(\text{CN})$ está localizada en el perfil conjugacional cruzado. Al tener este fragmento una secuencia conjugacional más corta que la que presenta 3Q, existen menos electrones p_z disponibles y por tanto, el grado de polarización es más bajo.

La Tabla 5.3 presenta los valores de BLA calculados para 4T, 4K y 3Q. Estos datos indican que, de nuevo, el 4K constituye una situación intermedia

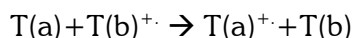
entre un sistema aromático y quinoide, como ya habían indicado los datos ópticos, electroquímicos y de estructura electrónica.

Tabla 5.3.- Valores de BLA calculados (DFT//B3LYP/6-31G**) para los anillos tiofénicos internos y externos de los compuestos 4T, 4K y 3Q.

Compuesto	Anillos internos	Anillos externos
4T	0.0345	0.0495
4K	0.0245	0.0305
3Q	-0.0550	-0.0690

5.1.3.2. Cálculo de energías de reorganización intramoleculares

El transporte de carga en un material orgánico puede entenderse dentro de la teoría de Marcus como una reacción de transferencia electrónica en la que un hueco o un electrón es intercambiado entre dos moléculas iguales y vecinas en el sólido.¹⁶ Si nos centramos en el transporte de huecos, éste consiste en el intercambio del estado de oxidación entre las moléculas iguales como se indica en el esquema:



La energía de reorganización total tiene dos contribuciones: (i) la contribución intramolecular, asociada a la relajación de la estructura molecular en el proceso de transferencia de carga, (ii) la contribución ambiental, asociada a la polarización del medio. Nosotros nos centraremos únicamente en la energía de reorganización intramolecular debido a que es fácilmente abordable desde el punto de vista computacional y a su vez, es el parámetro que podemos relacionar con la estructura electrónica y molecular que estamos analizando.

mediante cálculos de optimización de geometría seguidos de cálculos puntuales.

$$\lambda_{\text{reorg}} (\text{intramol}) = \lambda_1 + \lambda_2$$

Siguiendo este procedimiento, se han calculado las energías de reorganización intramoleculares para 4K, 3Q y H4T4CN4, tanto para el transporte de huecos (la especie cargada es un catión radical) como para el transporte de electrones (la especie cargada es un anión radical). Los datos se muestran en la Tabla 5.4.

Tabla 5.4.- Valores de energías de reorganización intramoleculares (en eV) (DFT//B3LYP/6-31G**) para las especies catión y anión radical de 4K, 3Q y H4T4CN4.

Compuesto	Especie radicalaria	λ_1 (eV)	λ_2 (eV)	λ_{reorg} (eV)
4K	Catión	0.370	0.481	0.851
	Anión	0.088	0.088	0.176
3Q	Catión	0.049	0.048	0.097
	Anión	0.152	0.160	0.312
H4T4CN4	Catión	0.039	0.043	0.082
	Anión	0.136	0.147	0.283

Los resultados muestran que la energía de reorganización de 4K es mucho menor en procesos de transferencia de electrones (0.176 eV) que en transferencia de huecos (0.851 eV), por lo que esperaríamos un mejor comportamiento de este sistema como semiconductor tipo n que como tipo p. Esta tendencia se invierte para los sistemas quinoides, 3Q y H4T4CN4, en los que el coste energético que conlleva transportar un electrón es mayor que para el caso de huecos. Según esto, 4K debe presentar una movilidad electrónica

mejor que la registrada para 3Q, $0.2 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$, y una movilidad de huecos por debajo de $10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$.¹⁴

Desde el punto de vista de la estructura electrónica de la molécula se observa la tendencia contraria. Los datos electroquímicos (Tabla 5.2) y el diagrama energético de los orbitales moleculares frontera (Figura 5.10) indican que el sistema 4K tiene una menor afinidad electrónica que 3Q y un menor potencial de ionización.

Los resultados de la caracterización de los OFETs nos indicarán qué parámetro, energía de reorganización intramolecular o estructura electrónica, determina las propiedades de transporte en 4K.

5.1.4. Fabricación de OFETs

En este último apartado, se analizarán las propiedades semiconductoras del oligómero 4K mediante la fabricación y caracterización de transistores de efecto campo OFETs. Para la fabricación de los dispositivos, se ha elegido una configuración de contacto superior (ver Figura 5.17).

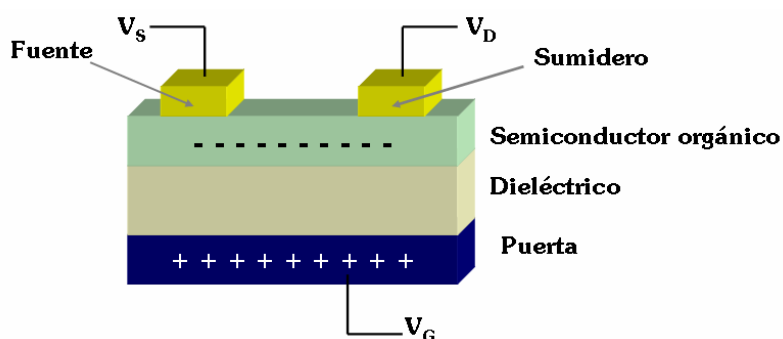


Figura 5.17.- Esquema de un dispositivo transistor efecto de campo de contacto superior.

Un transistor de efecto campo está constituido por tres electrodos: puerta, fuente y sumidero. En nuestra configuración de contacto superior, la puerta, que constituye a su vez el soporte del dispositivo, es una lámina de silicio dopada positivamente (Si-p^+). La lámina de dieléctrico la constituye una capa de SiO_2 de aproximadamente 300 nm de espesor. Esta superficie dieléctrica se ha usado tanto sin tratar como tratada con vapores de hexametildisilazano (HMDS). El tratamiento con HMDS aumenta el carácter hidrofóbico de la superficie, lo que suele facilitar la deposición y mejorar el comportamiento eléctrico de la lámina semiconductor. ¹⁹

5.1.4.1. Caracterización de la lámina semiconductor

La deposición de la lámina semiconductor se ha realizado sobre los sustratos de Si/SiO_2 tratados y sin tratar con HMDS. La temperatura de deposición T_D se ha seguido mediante el calentamiento controlado de los sustratos. Para ello se han elegido temperaturas de 25°C, 70°C, 90°C y 110°C, con el fin de obtener láminas delgadas de distinta morfología y por tanto, distinto comportamiento en los dispositivos. Todo el proceso se ha llevado a cabo a ultra alto vacío (10^{-6} torr).

Para llevar a cabo la sublimación de 4K, se procede al calentamiento del filamento que rodea el crisol con la muestra. La zona más crítica de la lámina delgada y, por tanto, la que necesita una mayor homogeneidad, es la correspondiente a las primeras monocapas, ya que es donde reside la mayor proporción de carga móvil en un OFET activo. Por ello, durante los primeros 10 nm de deposición, se aplica una intensidad de corriente pequeña, manteniéndose la velocidad de crecimiento por debajo de 0.1 Å/s. A partir de este espesor, se aumenta la corriente a aproximadamente 9.5 A. Este valor permite mantener la velocidad de crecimiento entre 0.2-0.3 Å/s, obteniéndose de este modo un depósito homogéneo y cristalino. El crecimiento termina cuando la lámina semiconductor alcanza un espesor de 50 nm (500 Å).

El análisis de la cristalinidad de la lámina semiconductora se ha llevado a cabo mediante experimentos de difracción de rayos X (WAXRD “Wide Angle X-Ray Diffraction”). La Figura 5.18 muestra los perfiles de difracción para todas las láminas delgadas de 4K.

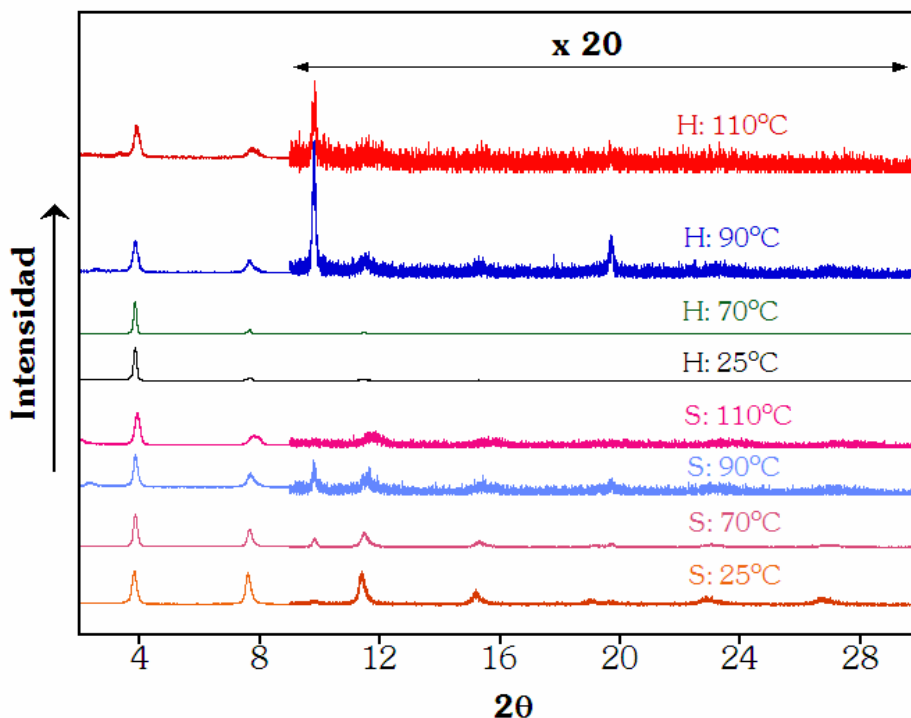


Figura 5.18.- Perfiles de difracción θ - 2θ normalizados de las láminas semiconductoras depositadas a distintas temperaturas y sobre distintos sustratos (S: SiO₂, H: HMDS).

Los espectros indican que, para ambos sustratos, las láminas semiconductoras depositadas a temperaturas de 25°C y 70°C son las más cristalinas, al presentar las bandas más intensas y estrechas. Al aumentar la temperatura de deposición (90°C y 110°C), la cristalinidad disminuye, lo que indica un cambio en la fase cristalina o la aparición de una nueva fase.

5.1.4.2. Caracterización del dispositivo OFET

Para finalizar la fabricación del dispositivo, los electrodos fuente y sumidero se han depositado mediante sublimación de oro. De esta forma, se obtuvieron transistores con longitudes y anchuras de canal de 100 μm y 5000 μm , respectivamente.

La respuesta eléctrica se ha analizado mediante dos tipos de representaciones:

- Curvas I_D - V_D , las cuales se obtienen manteniendo constante V_G y se hace un barrido de V_D .
- Curvas I_D - V_G , en las que se mantiene V_D constante y se varía V_G .

Tabla 5.5.- Valores de movilidad (μ), I_{ON}/I_{OFF} y voltaje umbral (V_T) medidos a vacío para los OFETs fabricados sobre Si/SiO₂ sin tratar. T_D : temperatura de deposición, μ_e : movilidad de electrones, μ_H : movilidad de huecos.

Sustrato: SiO₂ sin tratar						
T_D	μ_e ($\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$)	I_{ON}/I_{OFF}	V_T (V)	μ_H ($\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$)	I_{ON}/I_{OFF}	V_T (V)
25°C	3.4×10^{-1}	6×10^3	35	---	---	---
70°C	---	---	---	---	---	---
90°C	3.0×10^{-5}	1×10^3	86	4.3×10^{-5}	1×10^3	-71
110°C	2.5×10^{-1}	6×10^2	54	2.7×10^{-4}	2×10^2	-10

La Tabla 5.5 muestra los valores promedios de movilidad, voltaje umbral y relaciones I_{ON}/I_{OFF} (encendido/apagado) obtenidos para la serie de dispositivos fabricados usando 4K como material semiconductor y el sustrato sin tratamiento alguno. Estos datos se han extraído a partir de las curvas I_D - V_G .

La Figura 5.19 muestra de forma conjunta la curva I_D - V_G y la $I_D^{1/2}$ - V_G registrada para el OFET fabricado mediante deposición a temperatura ambiente. Mediante el análisis de la curva $I_D^{1/2}$ - V_G se obtienen los valores de movilidad μ , V_T e I_{ON}/I_{OFF} . La movilidad se calcula a partir de la pendiente del tramo lineal de esta curva, mientras que el voltaje umbral, como se muestra en la Figura 5.19, se deduce como el punto de corte de esta recta con el eje de abscisas.

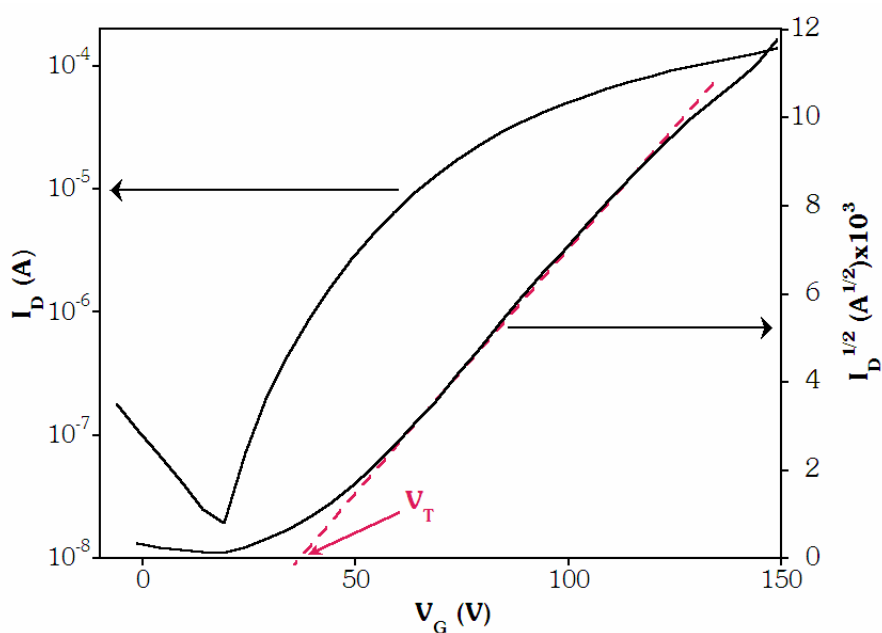


Figura 5.19.- Curva I_D - V_G registrada para un OFET en el que se ha usado como semiconductor una lámina de 50 nm de 4K depositada a $T_D=25^\circ\text{C}$ sobre sustrato sin tratar ($V_G=100$ V). La curva $I_D^{1/2}$ frente a V_G está representada en el eje derecho.

Analizando los datos de la Tabla 5.5, destacamos que los OFETs fabricados a vacío y sin tratamiento muestran buenos resultados, ya que se obtuvo a temperatura de deposición de 25°C , una movilidad de electrones de $0.34\text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$, de las más altas registradas para semiconductores tipo n. Esto está de acuerdo con los valores bajos de energía de reorganización

intramolecular calculados para el transporte de electrones. Sin embargo, la relación I_{ON}/I_{OFF} presenta un valor relativamente bajo (6×10^3) y un voltaje umbral alto (35 V). Estos valores de I_{ON}/I_{OFF} y de V_T pueden ser debidos a la existencia de impurezas, las cuales actúan como dopantes y por ello, aumentan la conductividad en el estado apagado (off), disminuyendo así la relación I_{ON}/I_{OFF} . A su vez, la presencia de impurezas o imperfecciones en la interfase dieléctrico-semiconductor, aumenta el voltaje que hay que aplicar para inducir cargas móviles, ya que éstas actúan como sitios de recombinación o neutralización de cargas.

Las curvas I_D - V_D (Figura 5.20) muestran de forma más visual la dependencia del efecto de campo con el cambio del potencial aplicado a la puerta V_G . De hecho, se observa nítidamente el aumento de la intensidad que circula entre la fuente y el sumidero (I_D) con el aumento de V_G , debido a la generación de una mayor densidad de cargas móviles a potenciales mayores.

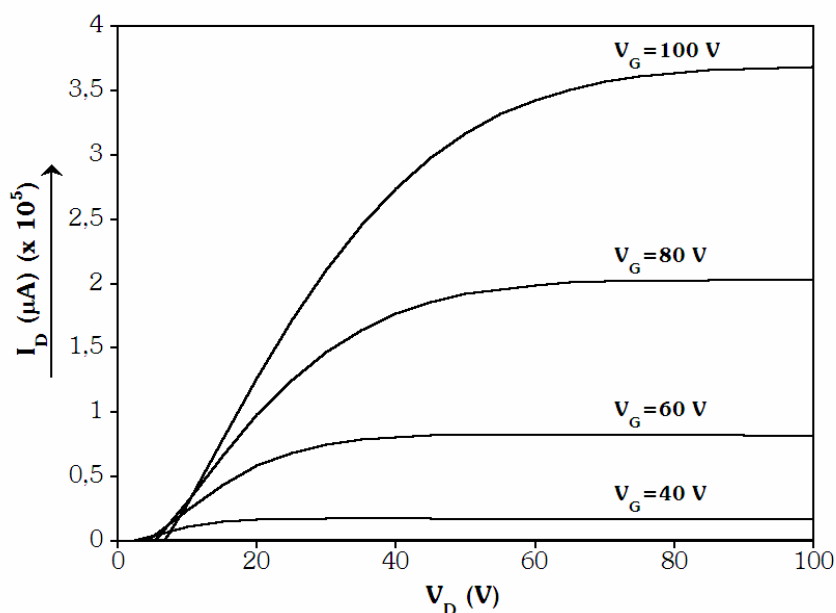


Figura 5.20.- Curvas I_D - V_D ($V_G > 0$) registradas para un OFET en el que se ha usado como semiconductor una lámina de 50 nm de 4K depositada a $T_D = 25^\circ\text{C}$ sobre sustrato sin tratar.

Es interesante destacar que, para temperaturas de deposición altas (90°C y 110°C), se consigue un cambio del régimen eléctrico del funcionamiento de los dispositivos (probablemente debido al cambio de fase observado en los espectros WAXRD), presentando éstos un comportamiento ambipolar. De hecho, a 110°C se registran movilidades electrónicas del orden de $10^{-1} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ y movilidades de huecos del orden de $10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$, aunque la relación $I_{\text{ON}}/I_{\text{OFF}}$ es pequeña. Estos bajos valores de $I_{\text{ON}}/I_{\text{OFF}}$ pueden probablemente mejorarse evitando la aparición de zonas de recombinación de carga en la interfase dieléctrico-semiconductor.

Como ya se comentó en capítulos anteriores, una estrategia para mejorar la homogeneidad de las láminas de semiconductor es aumentar el carácter hidrofóbico del sustrato. Así, nuestro siguiente paso se basa en la fabricación de OFETs en sustratos de Si/SiO₂ tratados con HMDS. Los resultados obtenidos en estos dispositivos se muestran en la Tabla 5.6.

Tabla 5.6.- Valores de movilidad (μ), $I_{\text{ON}}/I_{\text{OFF}}$ y voltaje umbral (V_T) medidos a vacío para los OFETs fabricados sobre Si/SiO₂ tratado con HMDS. T_D : temperatura de deposición, μ_e : movilidad de electrones, μ_h : movilidad de huecos.

Sustrato: SiO₂ tratado con HMDS						
T_D	$\mu_e (\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1})$	$I_{\text{ON}}/I_{\text{OFF}}$	$V_T (\text{V})$	$\mu_h (\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1})$	$I_{\text{ON}}/I_{\text{OFF}}$	$V_T (\text{V})$
25°C	1.2×10^{-3}	1×10^3	92	7.3×10^{-5}	9×10^3	-65
70°C	4.8×10^{-2}	2×10^4	101	1.7×10^{-4}	5×10^3	-44
90°C	---	---	---	1.6×10^{-4}	3×10^5	-58
110°C	4.9×10^{-2}	6×10^2	105	3.4×10^{-4}	5×10^2	-17

En este caso, para todas las temperaturas de deposición, excepto para $T_D=90^\circ\text{C}$, los dispositivos presentan un carácter ambipolar, con movilidades de electrones del orden de 10^{-2} - $10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ y de huecos de $\sim 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Además, en la mayoría de los casos, se ha logrado aumentar la relación $I_{\text{ON}}/I_{\text{OFF}}$

en un orden de magnitud. Aún así, los potencias umbrales V_T siguen siendo mejorables.

Las Figuras 5.21 y 5.22 muestran, a modo de ejemplo, las curvas I_D - V_D registradas para el dispositivo a $T_D=70^\circ\text{C}$. En este caso, se observa que para ambas polaridades de V_D (ver que la V_G en ambas figuras llevan signos contrarios), se obtiene un aceptable comportamiento semiconductor.

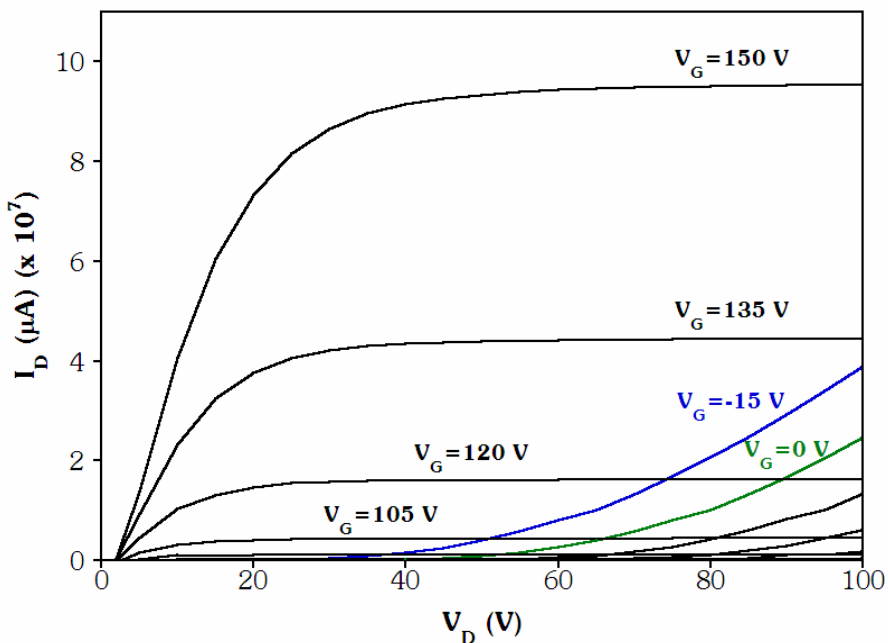


Figura 5.21.- Curvas I_D - V_D ($V_G > 0$) registradas para un OFET en el que se ha usado como semiconductor una lámina de 50 nm de 4K depositada a $T_D=70^\circ\text{C}$ sobre sustrato tratado con HMDS.

De hecho, ya en la Figura 5.21, aún analizando el carácter semiconductor tipo n, se detectan las curvas típicas del comportamiento ambipolar,⁸ donde a V_D bajos o negativos se observa un crecimiento de la intensidad sin llegar a saturación. De la misma forma, este comportamiento aparece de nuevo en las curvas I_D - V_D para $V_G < 0$ (Figura 5.22).

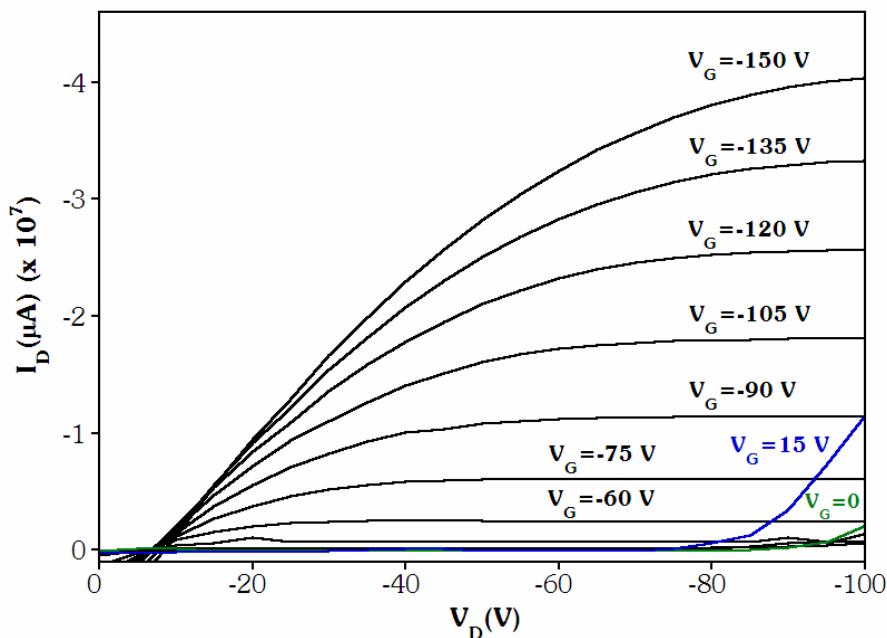


Figura 5.22.- Curvas I_D - V_D ($V_G < 0$) registradas para OFET en los que se ha usado como semiconductor una lámina de 50 nm de 4K depositada a $T_D = 70^\circ\text{C}$ sobre sustrato tratado con HMDS.

Por último, con el fin de analizar la estabilidad ambiental de los dispositivos, se ha analizado el comportamiento de los mismos bajo condiciones atmosféricas, obteniéndose los resultados que se resumen en la Tabla 5.7. Observamos que 4K no es estable atmosféricamente, ya que en esas condiciones sólo presenta movilidad de huecos y no de electrones. Esto es frecuente en dispositivos orgánicos debido probablemente a la oxidación ambiental. Respecto a los valores de movilidades de huecos, éstos no se alteran sustancialmente tras exposición a aire.

Estos datos indican que, a pesar de que con la conjugación cruzada hemos logrado aumentar el gap electrónico, no hemos conseguido un semiconductor tipo n o ambipolar estable al aire. Sin embargo, la aparición de

carácter ambipolar, aún sólo en condiciones de vacío, es muy relevante en el campo de la electrónica molecular.

Tabla 5.7.- Valores de movilidad (μ), I_{ON}/I_{OFF} y voltaje umbral (V_T) medidos en condiciones atmosféricas. T_D : temperatura de deposición, μ_H : movilidad de huecos, μ_e : movilidad de electrones.

	T_D (°C)	μ_H ($\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$)	I_{ON}/I_{OFF}	V_T (V)	μ_e ($\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$)
SiO₂	25	3.3×10^{-5}	5×10^3	-31	---
	70	4.5×10^{-6}	4×10^3	-36	---
	90	---	---	---	---
	110	3.7×10^{-4}	2×10^2	3	---
HMDS	25	7.8×10^{-5}	1×10^4	-38	---
	70	1.3×10^{-4}	4×10^3	-12	---
	90	6.9×10^{-5}	1×10^4	-24	---
	110	4.6×10^{-4}	2×10^3	-7	---

Los resultados mostrados en este apartado están en concordancia con los obtenidos a partir de los cálculos de energías de reorganización. Podemos decir, por tanto, que con la β -tetracianosustitución se ha mejorado la movilidad de electrones al disminuir la energía de reorganización necesaria para albergar un electrón. Así en 4K, al igual que en pentaceno, es la energía de reorganización intramolecular (no la estructura electrónica) el parámetro que determina el transporte de carga en el OFET.

5.2. BIBLIOGRAFÍA

1. M. J. S. Dewar, *Modern Models of Bonding and Delocalization*, Eds: J. F. Liebman, A. Greenberg, VCH: Weinheim, Alemania (1988).
2. R. D. Miller, J. Michl, *Chem. Rev.* **89** (1989) 1359.
3. (a) F. J. Hoogesterger, C. A. van Walree, L. W. Jenneskens, M. R. Roest, J. W. Verhoeven, W. Schuddeboom, J. J. Piet, J. M. Warman, *Chem. Eur. J.* **6** (2000) 2948; (b) E. P. A. M. Bakkers, A. W. Marsman, L. W. Jenneskens, D. Vanmaekelbergh, *Angew. Chem., Int. Ed.* **39** (2000) 2297; (c) M. C. Fang, A. Watanabe, M. Matsuda, *Macromolecules* **29** (1996) 6807; (d) G. Kwak, M. Matsuda, *Macromolecules* **35** (2002) 4138.
4. (a) C. A. van Walree, H. Kooijman, A. L. Spek, J. W. Zwikker, L. W. Jenneskens, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1995) 35; (b) C. A. van Walree, M. R. Roest, W. Schuddeboom, L. W. Jenneskens, J. W. Verhoeven, J. M. Warman, H. Kooijman, A. L. Spek, *J. Am. Chem. Soc.* **118** (1996) 8395; (c) A. García Martínez, J. Osio Barcina, A. de Fresno Cerezo, G. Rojo, F. Agulló-López, *J. Phys. Chem. B* **104** (2000) 43.
5. N. F. Phelan, M. Orchin, *J. Chem. Educ.* **45** (1968) 633.
6. (a) M. R. Bryce, M. A. Coffin, P. J. Skabara, A. J. Moore, A. S. Batsanov, J. A. K. Howard, *Chem. Eur. J.* **6** (2000) 1955.
7. A. M. Boldi, J. Anthony, V. Gramlich, C. B. Knobler, C. Boudon, J. P. Gisselbrecht, M. Gross, F. Diederich, *Helv. Chim. Acta* **78** (1995) 779.
8. R. J. Chesterfield, C. R. Newman, T. M. Pappenfus, P. C. Ewbank, M. H. Haukaas, K. R. Mann, L. L. Miller, C. D. Frisbie, *Adv. Mater.* **15** (2003) 1278.

9. S. Handa, E. Miyazaki, K. Takimiya, Y. Kunugi, *J. Am. Chem. Soc.* **129** (2007) 11684.
10. T. M. Pappenfus, M. W. Burand, D. E. Janzen, K. R. Mann, *Org. Lett.* **5** (2003) 1535.
11. X. Cai, M. W. Burand, C. R. Newman, D. A. da Silva Filho, T. M. Pappenfus, M. M. Bader, J.-L. Brédas, K. R. Mann, C. D. Frisbie, *J. Phys. Chem. B* **110** (2006) 14590.
12. M. Kozaki, Y. Yonezawa, K. Okada, *Org. Lett.* **4** (2002) 4535.
13. (a) T. L. Lambert, J. P. Ferraris, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1991) 752; (b) J. P. Ferraris, T. L. Lambert, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1991) 1268; (c) M. Kozaki, S. Tanaka, Y. Yamashita, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1992) 1137; (d) M. Kozaki, S. Tanaka, Y. Yamashita, *Chem. Lett.* (1993) 533; (e) M. Kozaki, S. Tanaka, Y. Yamashita, *J. Org. Chem.* **59** (1994) 442.
14. (a) T. M. Pappenfus, R. J. Chesterfield, C. D. Frisbie, K. R. Mann, J. Casado, J. D. Raff, L. L. Miller, *J. Am. Chem. Soc.* **124** (2002) 4184; (b) T. M. Pappenfus, J. D. Raff, E. J. Hukkanen, J. R. Burney, J. Casado, S. M. Drew, L. L. Miller, K. R. Mann, *J. Org. Chem.* **67** (2002) 6015.
15. J. Casado, T. M. Pappenfus, K. R. Mann, E. Ortí, P. M. Viruela, B. Milián, V. Hernández, J. T. López Navarrete, *ChemPhysChem* **5** (2004) 529.
16. (a) R. A. Marcus, *Rev. Mod. Phys.* **65** (1993) 599; (b) M. Malagoli, J. L. Brédas, *Chem. Phys. Lett.* **327** (2000) 13.
17. N. Gruhn, D. A. da Silva Filho, T. G. Bill, M. Malagoli, V. Coropceanu, A. Kahn, J. L. Brédas, *J. Am. Chem. Soc.* **124** (2002) 7918.

18. K. Sakanoue, M. Motoda, M. Sugimoto, S. Sakaki, *J. Phys. Chem. A* **103** (1999) 5551.
19. (a) I. Yagi, K. Tsukagoshi, W. Aoyagi, *Appl. Phys. Lett.* **86** (2005) 103502;
(b) M.-H. Yoon, C. Kim, A. Facchetti, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **128** (2006) 12851; (c) H. Usta, G. Lu, A. Facchetti, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **128** (2006) 9034.

6. CONCLUSIONES

Este estudio ha permitido ampliar y racionalizar las bases químico-físicas que gobiernan y determinan las estructuras molecular y electrónica de oligotiofenos tetracianosustituidos. Se analiza principalmente el efecto conjunto de la quinoidización de los oligotiofenos y la α -tetracianosustitución. Como consecuencia del estudio de las propiedades fotofísicas y de los estados excitados de las moléculas anteriores, se extiende y finaliza la Tesis abordando el efecto de la β -tetracianosustitución en cadenas oligotiofénicas aromáticas. Entre ambos capítulos se analiza el efecto de la sustitución lateral con grupos electroactivos y la oxidación del azufre central. La metodología empleada ha consistido en métodos espectroscópicos (UV-Vis-NIR, Raman, IR y EPR), técnicas electroquímicas y cálculos teóricos DFT. Eventualmente, hemos hecho uso de técnicas espectroelectroquímicas. Para el sistema β -tetracianosustituido se muestra la fabricación y caracterización del dispositivo OFET.

El análisis de la dependencia de las propiedades electrónicas y moleculares con la dimensión molecular se ha llevado a cabo mediante el estudio de la familia Q_n. Las conclusiones más relevantes son:

- El espectro UV-Vis-NIR muestra una banda de gran intensidad que se desplaza a menores energías respecto a sus homólogos aromáticos y con el aumento de la longitud de la cadena. La tetracianosustitución, por tanto, aparece como un método muy eficaz para inducir un desplazamiento de las absorciones intensas hacia la región NIR del espectro (gran interés en fotovoltaica). El espectro electrónico parece indicar la aparición simultánea, en los

sistemas largos, de especies birradicalarias dada la detección de bandas en la zona aromática del espectro.

- Estas moléculas muestran electroactividad destacada y poco frecuente en moléculas orgánicas conjugadas. Dicho rasgo es la existencia de oxidaciones y reducciones reversibles para Q3-Q6. Este resultado pone de manifiesto la potencialidad de estos oligómeros como semiconductores ambipolares en OFETs.
- La detección de señal magnética en Q5 y Q6 es el resultado de la población relativa del primer estado birradicalario triplete, lo que puede promover la aplicación de estas moléculas en espintrónica.
- La dependencia del espectro FT-Raman con la longitud de la cadena muestra un punto de inversión en Q4. La frecuencia e intensidad relativa de las bandas Raman evidencian la naturaleza birradicalaria del estado fundamental singlete para los oligómeros Q4-Q6, birradicales singletes o singletes de capa abierta.
- Los espectros en Resonancia Raman permiten la obtención de los espectros vibracionales de los estados birradicales tripletes, en especial para Q6. De modo más general, podemos concluir que la modulación de la longitud de onda del láser incidente permite registrar independientemente los espectros de las distintas especies presentes en la muestra.
- La dependencia del espectro FT-Raman con la temperatura indica que ambas especies birradicalarias (singlete y triplete) para Q4-Q6 están en equilibrio térmico mediante cruce intersistémico ultrarrápido.

- En todos los casos, el análisis espectroscópico (FT-Raman, Raman Resonante y termoespectroscópico) concuerda con la estimación teórica de $\Delta E(T_1-S_0)$.
- Uno de los resultados más importantes del presente trabajo es la presentación de la espectroscopía Raman como una técnica nueva en la caracterización de birradicales orgánicos, donde técnicas más convencionales como las basadas en propiedades magnéticas son inconcluyentes en algunos casos.

No obstante, se ha llevado a cabo un análisis exhaustivo de las propiedades magnéticas de un oligotiofeno α -tetracianosustituido, H4T4CN4:

- Al contrario que en Q4, la aparición de señal magnética en el espectro ESR se anticipa al tetrámero H4T4CN4. Esto es debido a la disminución, por efecto inductivo de las cadenas hexílicas en β , de la diferencia energética $\Delta E(T_1-S_0)$ en el último.
- La disminución de $\Delta E(T_1-S_0)$ se deduce del espectro Raman por la posición de la banda intensa. En H4T4CN4, esta banda aparece a mayor frecuencia que en Q4 debido a la mayor estabilización de la especie birradical singlete. Cuanto menor es $\Delta E(T_1-S_0)$ mayor es la contribución de la forma resonante birradicalaria al estado fundamental S_0 .

Se ha optado por los tertiofenos quinooides para analizar el efecto de la modificación lateral de este tipo de sistemas (familias 3 y 4 del apartado 1.4). Se han llevado a cabo dos modificaciones: (i) oxidación del azufre del tiofeno

central, (ii) sustitución de las posiciones β del anillo central con grupos electroactivos, tanto dadores como aceptores.

Lo más destacado del caso (i) es:

- El incremento del gap óptico, lo que mejora las propiedades fotofísicas de estas moléculas desde el punto de vista de la fluorescencia.
- Se propone una exploración inicial de la distribución de los estados excitados de dichos sistemas. Esto puede ser útil en el diseño de OLETs.

La inserción de grupos electroactivos a la cadena conjugada de sistemas oligotiofénicos quinoides [caso (ii)] permite:

- Modular su respuesta electroquímica. En particular, la inserción de un grupo rico en electrones conlleva la disminución del potencial de oxidación sin alterar significativamente la afinidad electrónica.
- Mediante la rigidificación de un oligotiofeno quinoide a través de un puente dicarbonil (grupo electrodeficiente) se consigue la modulación y mejora de los procesos de reducción. Esta estrategia resulta interesante para obtener semiconductores tipo n mejorados.

Persiguiendo una vía de mejora de la luminiscencia en este tipo de derivados, se finaliza con el análisis de la β -tetracianosustitución en 4K, compuesto que ofrece el interesante caso de la conjugación cruzada. Las conclusiones más relevantes son:

- El aumento del gap óptico y electroquímico permite el incremento del rendimiento cuántico de fluorescencia ϕ (disminución de la conversión interna) y una mayor resistencia ambiental u operacional.
- Hemos construido OFETs, basados en 4K, con comportamiento ambipolar. Se han interpretado sus propiedades basándonos en parámetros típicos de semiconductores orgánicos, como son la estimación de energías de reorganización combinadas con propiedades electroquímicas.

7. SUMMARY AND CONCLUSIONS

Assuming that every research project is built on the achievement of various steps, I have divided my Thesis in five stages: Aim of the research, Starting hypothesis, Methodology, Analysis of the experimental and theoretical data and Conclusions.

Under this basis, this Ph.D. dissertation will be briefly summarized by the exposition of the main ideas that support the interest of the project and the highlight of the most relevant results of each research stage.

7.1. Aim of the research

Research on the new electronics materials is directed to find air-stable organic semiconductors able to replace the current technology based on amorphous silicon-based field effect transistors (FETs). So far, the synthesis of organic p-type semiconductors with reliable performances in organic FETs (OFETs) has been achieved. The case of pentacene and related molecules (e.g. rubrene) is outstanding, with mobilities ranging from $1 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ to $15 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$.^(1,2) However, the achievement of n-type organic semiconductors able to compete with the inorganic devices still remains as a major challenge. Problems related with air-inestability and device fabrication limit this research to an extent.

At first approach, the main requirement for a molecule to become an ambipolar semiconductor is the existence of readily accessible HOMO and LUMO orbitals, and having energy gaps similar to those of inorganic semiconductors (1-1.5 eV). Among organic materials, aromatic oligothiophenes have energy gaps around 2-4 eV, still far from the inorganic ones. Interestingly, quinoidal oligothiophenes appear to be good candidates for ambipolar devices, as they usually show energy gaps below 2 eV.

The main aim of this Thesis will be the analysis of a series of quinoidal molecules with different chemical composition and patterns of substitution (Figure 7.1). Basic understanding of structure-property relationships of these molecules is mandatory to guide their potential use as ambipolar semiconductors in OFETs.

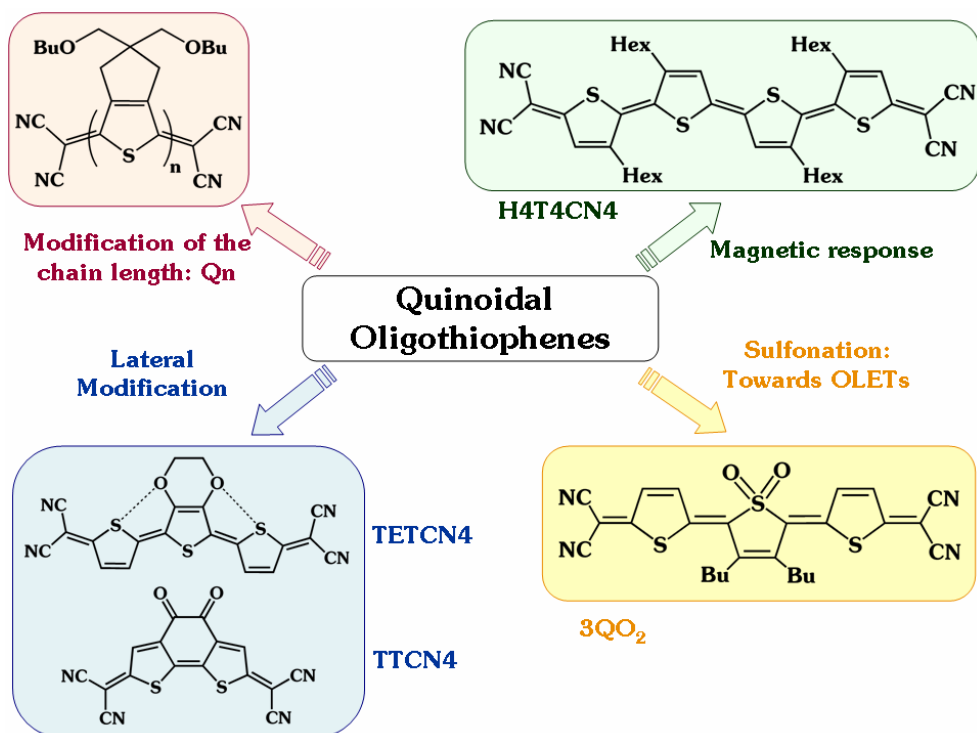


Figure 7.1.- Schematic diagram showing the quinoidal molecules studied throughout the Thesis.

One of the main problems inherent to long quinoidal oligothiophenes is their environmental instability. In fact, magnetic signals have been measured in systems with more than four thiophene units,³ due to the stabilization of biradical structures induced by small HOMO-LUMO gaps. These magnetic-active materials could be of great interest for spintronics although not for current electronics devices.

In order to obtain novel n-type semiconductors with improved stability we decided to use an alternative strategy of tetracyanosubstitution of oligothiophene backbones, inserting the dicyanomethylene groups in lateral positions regarding the C=C/C-C sequence. In this way, molecules with two different conjugated profiles crossing in between are generated (cross-conjugation).⁴ By cross-conjugation we expect an improved air-to-oxidation resistance (increase of the energy gap), and consequently, enhanced emission properties in luminiscence (for their use in OLETs). The chemical structure of the cross-conjugated system analyzed in this Thesis (4K) is shown in Figure 7.2.

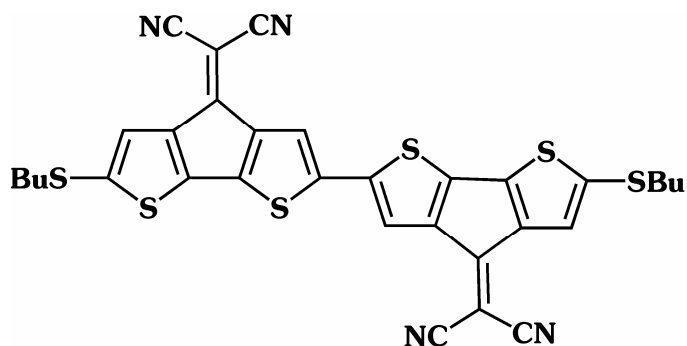


Figure 7.2.- Chemical structure of the cross-conjugated molecule 4K.

7.2. Starting Hypothesis

In general, the ground electronic state of compounds with large HOMO-LUMO gaps is described by a single, closed-shell electron configuration. In contrast, electrons in compounds with small HOMO-LUMO gaps are easily promoted from the HOMO to the LUMO and the ground state of the system may display an increasing biradical character as the energy gap decreases.⁵ The latter could be the case of long quinoidal oligothiophenes and thus, it should be assumed as the starting hypothesis (Figure 7.3).

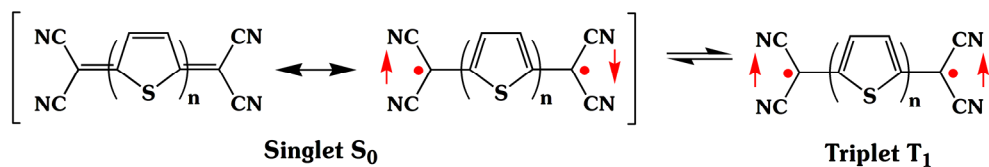


Figure 7.3.- Kekulé and biradical resonance structures proposed for the singlet ground state of long quinoidal oligothiophenes in equilibrium with the triplet species.

Under this hypothesis, the singlet ground state S_0 of the long quinoidal molecules is therefore proposed to be represented by the resonance of the closed-shell quinoid Kekulé structure and the biradical form sketched in Figure 3. The relative weights of these two forms would determine the biradical contribution to the ground electronic state. Furthermore, the S_0 state is proposed to be in thermal equilibrium with a low-lying T_1 state energetically populated at room temperature through rapid $S_0 \rightarrow T_1$ intersystem crossing.

At a first step, the evolution of the molecular properties with the chain length will be analyzed to obtain reliable structure-property relationships. The exchange energy or $\Delta E(T_1-S_0)$ will be calculated for each system (by using the proper and affordable quantum chemical methods) to account for the appearance of magnetic signals in the longest systems. Secondly, the magnetic response will be analyzed in detail for a quaterthiophene molecule H4T4CN4.

Once we understand the origin of the unusual properties of the quinoidal oligothiophenes, some modifications will be proposed in order to improve their behaviour as ambipolar semiconductors in OFETs. The first one is the incorporation of donor (TETCN4) or acceptor groups (TTCN4) to the π -conjugated skeleton through β -linkages.

A further modification is the oxidation of sulphur atoms of the thiophene rings in order to tune the use of these quinoidal oligothiophenes in

Organic Light Emitting Transistors (OLETs). In this regard, sulfones are well-known to behave as enhanced solid-state emitters.⁶

Finally, for the cross-conjugated semiconductor biradical contributions have not been considered since this type of conjugation enlarges the HOMO-LUMO gap. A comparison between quinoidal and cross-conjugated systems is proposed to establish the advantages/disadvantages of each type of π -conjugation scheme for semiconductor purposes.

7.3. Methodology

In chapters 3.1 and 3.2, with the scope of analyzing the biradical contribution of the singlet and triplet states of long quinoidal oligothiophenes, several techniques have been used.

In a first experiment, electronic UV-Vis-NIR spectra have been recorded (this analysis was aided by theoretical TD-DFT calculations). In this way, we are able to carefully analyze the electronic structure of the systems under study, providing evidence of their biradical character.

As further proofs we have used vibrational spectroscopies, IR and Raman. Both spectroscopies are found to be quite well suited to characterize the molecular structures of the different species in thermal-equilibrium.

The combination of both spectroscopic techniques, electronic and Raman, allows us to obtain Resonance Raman spectra. This tool appears as a really powerful method to register the independent spectrum of every species present in the sample, only by changing the wavelength of the laser used in each experiment.

To finally check our initial hypothesis by vibrational spectroscopies, temperature dependent FT-Raman spectra were recorded. By this experiment,

if the triplet states are thermally accessible, it should be possible to change the relative population of the singlet/triplet states. The change of the spectra profile upon increasing/decreasing temperature gives valuable information on the relative positions of the fundamental and excited states.

The experiment that undoubtedly demonstrates the existence of some population of the triplet states at room temperature in long quinoidal oligothiophene is the EPR. The appearance of signals in the EPR spectra indicates magnetic-active species. Molecules in the triplet state are the only magnetic ones, as the biradical singlet species are EPR-silent.

Furthermore, throughout all the experimental chapters, electronic and vibrational spectroscopies have been combined with electrochemical experiments, EPR and quantum-chemical calculations to analyze the electronic and molecular structures of the quinoidal and cross-conjugated molecules.

7.3.1. Experimental details

UV-Vis-NIR absorption spectra were recorded at room temperature by means of an Agilent 8453 instrument equipped with a diode array for fast recording of all electromagnetic absorptions in the 190-1100 nm spectral region. Fluorescence spectra were obtained with a Jasco FP-750 spectrofluorimeter.

EPR spectra were measured on a Bruker ER 100D. Absolute spin calibration was performed with $\text{VOSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ or DPPH crystals; g-value calibration was done with thin films of DPPH ($g=2.0036$). Temperatures in the range 100-350 K were obtained with a Bruker ER 4111 VT variable temperature unit.

Cyclic voltammetries (CVs) were performed in CH_2Cl_2 or CH_3CN depending on the conditions of the experiments. Tetrabutylammonium

hexafluorophosphate (TBAPF₆) or tetrabutylammonium perchlorate (TBAClO₄) were used as supporting electrolytes (0.1 M). Solutions were deaerated by nitrogen bubbling prior to each measurement, which also were run under a continuous nitrogen gas flow. The experiments were performed in a three-compartment cell equipped with a glassy carbon or a platinum working microelectrode and a platinum wire counter electrode. An Ag/0.1 AgClO₄ electrode or an Ag wire were used as reference/pseudoreference electrodes, which were checked against ferrocene/ferricinium couple (Fc/Fc⁺) after each experiment. The measurements were carried out with a Voltalab 40 potentiostat from Radiometer Copenhagen.

FT-Raman spectra were measured by use of the FT-Raman accessory kit (FRA 106-S) of a Bruker Equinox 55 FTIR interferometer. A continuous-wave Nd:YAG (YAG: yttrium aluminium garnet) laser working at 1064 nm was employed for Raman excitation. A variable-temperature cell (SPECAC P/N 21525) with interchangeable pairs of quartz windows was used to record the FT-Raman spectra at different temperatures. This is equipped with a thermocouple for temperature-monitoring purposes, and any temperature from -170 to 250°C can be achieved.

Resonance Raman spectra were registered on a Microscope Invia Reflex Raman Renishaw. This equipment is provided by three different laser wavelengths: 488 nm, 514 nm and 785 nm.

FT-IR spectra were recorded as KBr pellet on a Bruker Equinox 55 or on a Vertex 70. Interference from atmospheric water vapour was minimized by purging the instrument with nitrogen before starting the data collection. FT-IR spectra of solid samples were measured by means of a Golden Gate Single Reflection Diamond ATR System de Specac.

An ALS spectroelectrochemical cell was used to record *in situ* UV-Vis-NIR absorption and FT-Raman spectra. This cell is equipped with a platinum

mesh working microelectrode, a platinum wire counter microelectrode and an Ag/0.1 AgClO₄ electrode used as reference.

Density Functional Theory (DFT) calculations were performed using the B3LYP functional⁷ and the 6-31G** basis set⁸ (in almost all the cases) as implemented in GAUSSIAN 03⁹. Vertical excitation energies were calculated by using the time-dependent DFT (TDDFT) approach. B3LYP harmonic vibrational frequencies were scaled down by a factor of 0.96 as recommended by Scott and Radom.¹⁰

7.4. Experimental and Theoretical findings

7.4.1. Quinoidal oligothiophenes

7.4.1.1. Modification of the chain length

The chemical structure of the family of quinoidal oligothiophenes studied in this section is depicted in Figure 7.4.

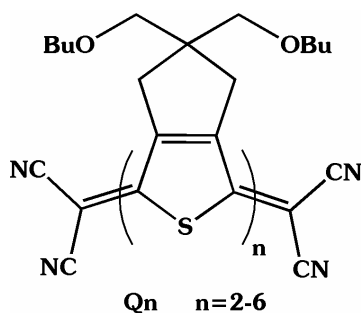


Figure 7.4.- Chemical structure and abbreviate notation to be used throughout the text.

The main experimental and theoretical results collected for the oligothiophenes Q_n by means of the techniques previously summarized are as follows:

1. The UV-Vis-NIR electronic spectra show for the two longest oligomers, Q5 and Q6, clear evidences of the existence of two different species. TD-DFT calculations predict these species to be the biradical singlet and the biradical triplet. On the contrary, the two smallest systems, Q2 and Q3, show the typical band found in quinoinal oligothiophenes with no contribution of open-shell structures. In Q4, the signals due to biradical species start to be detectable but with small intensity.
2. Theoretical calculations on the relative positions of the energy levels of the singlet/triplet manifold provide independent information about a thermal accessible triplet state for the longest oligothiophenes, Q4-Q6. In Q6, the energy difference between the ground and the first excited state is so small that a population of the triplet state at room temperature can be anticipated.
3. The electrochemical analysis of Q_n shows the appearance of both reversible oxidations and reductions for Q3-Q6 at low potential values, what suggests the potential use of these systems as ambipolar semiconductors in OFETs.
4. EPR spectra show magnetic signals for Q5 and Q6 due to the existence of a triplet state populated at room temperature.
5. The evolution of the Raman spectra with the chain length is quite different from what found for several families of aromatic oligothiophenes. The frequency position of the most intense band shifts downwards from Q2 to Q4, where we find an inversion point. In fact, for the two longest oligomers the band turns to upshift, indicating the appearance of an aromatization process as a consequence of the biradical singlets (Figure 7.5).

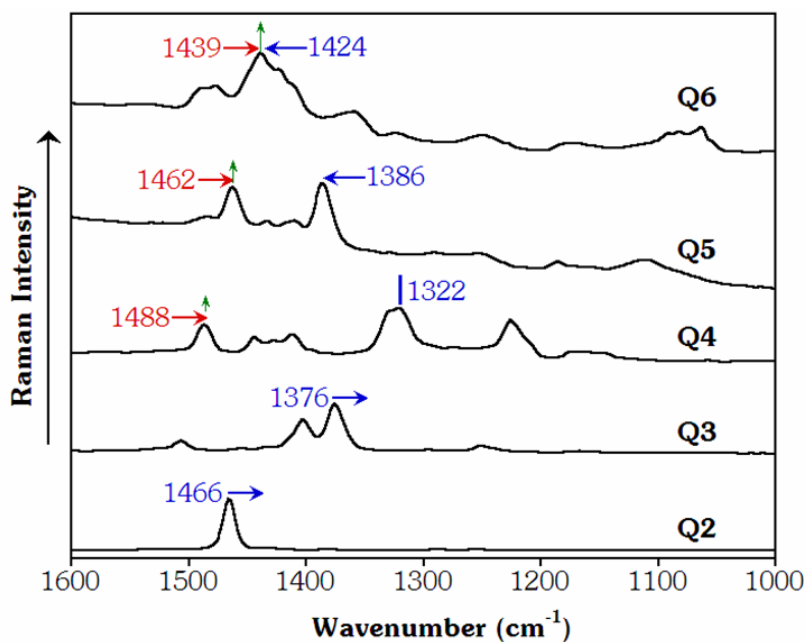


Figure 7.5.- Raman spectra of Q_n oligomers.

6. Resonance Raman spectroscopy has appeared as a very useful technique to support our initial hypothesis. In particular, by using a 1064 nm laser the spectrum of the singlet biradical was recorded, whereas a 514 nm laser line allowed the independent registration of the triplet one (Figure 7.6).
7. The uncommon dependence of the FT-Raman of Q₄ with temperature demonstrates that for this oligomer the triplet state is thermally accessible. In contrast, the dependence of the Q₆ spectrum is less remarkable, what indicates that at room temperature the excited state is already populated to some extent.

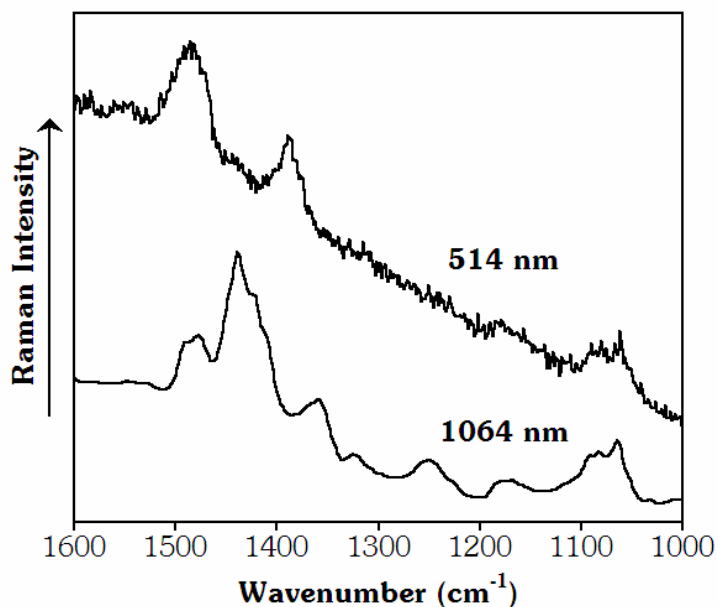


Figure 7.6.- Raman spectra of Q6 using different laser wavelengths.

7.4.1.2. Analysis of the magnetic response of H4T4CN4

The magnetic response of a quinoidal tetrathiophene, H4T4CN4, has been carefully analyzed in this section (see chemical structure in Figure 7.7).

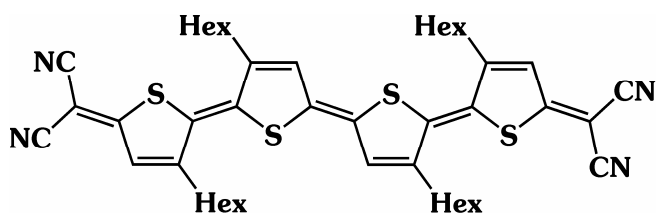


Figure 7.7.- Chemical structure of H4T4CN4.

The main results are the following:

1. The EPR spectrum recorded for powdered samples of H4T4CN4 at room temperature gives a symmetrical signal.

2. The analysis of the spectrum determines a value of concentration of 0.3% of radical species, that is, approximately 0.15% of the compound exists in a biradical state. This value is in good accordance with the predictions of Boltzmann's equation.
3. The EPR spectrum of CH_2Cl_2 solutions of H4T4CN4 comprises three signals. This anisotropy may be due to the slow tumbling rate associated with the size of the rigid-rod molecules or possibly to the existence of aggregated forms.
4. The evolution of the EPR signal S with temperature T is better analyzed by the plot of $S \times T$ versus T . In this way we see that an almost constancy of the $S \times T$ value at low temperature (suggesting Curie behaviour) precedes the steep exponential increase expected by the Boltzmann's equation.
5. The dependence of the FT-Raman of H4T4CN4 with temperature demonstrates that the triplet state is thermally accessible (Figure 7.8).

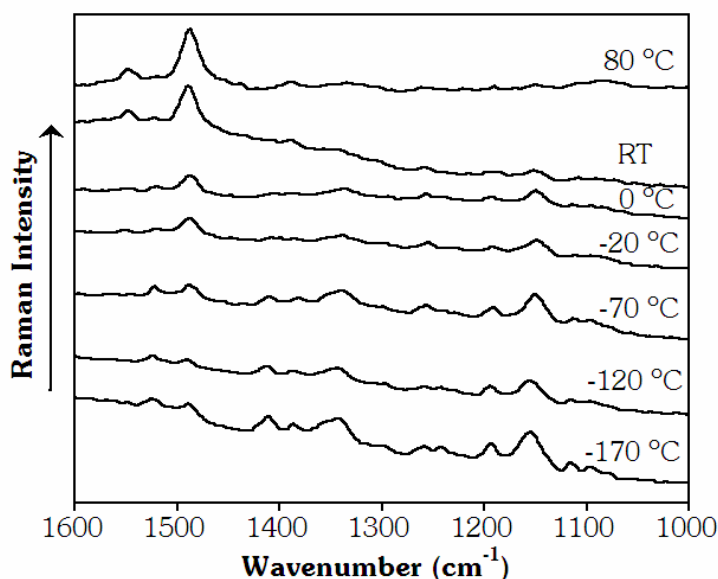


Figure 7.8.- Evolution of the Raman spectrum of H4T4CN4 with temperature.

7.4.1.3. Sulfonation: Towards OLETs

In this section, we will jointly analyze the effect of aromatization/quinoidization and the effect of sulfonation of the central ring in some terthiophenes. The chemical structures and abbreviate notation of the quinoidal oligothiophenes studied are shown in Figure 7.9.

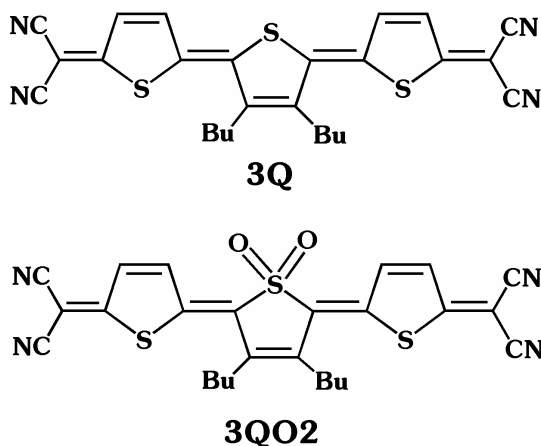


Figure 7.9.- Chemical structure and abbreviate notation of the studied compounds.

The main results are as follows:

1. Sulfonation of aromatic terthiophene narrows the band gap while an opposite behaviour is found for quinoid terthiophene (the band gap is enlarged upon oxidation of sulphur atoms).
2. The triplet state is stabilized in the aromatic system upon sulfonation while destabilized in the quinoid one. Nonetheless, the triplet states are inaccessible in both oligothiophenes.
3. Sulfonation induces a slight enhancement of the photophysical properties of quinoidal systems by the increase of the fluorescence quantum yield. Nonetheless, the values recorded in these quinoidal oligothiophenes are still poor.

4. The relative disposition of the S_1 - T_1 manifolds indicates that the intersystem crossing mechanism (ISC) is the responsible of the fluorescence quenching in these quinoidal systems (Figure 7.10).

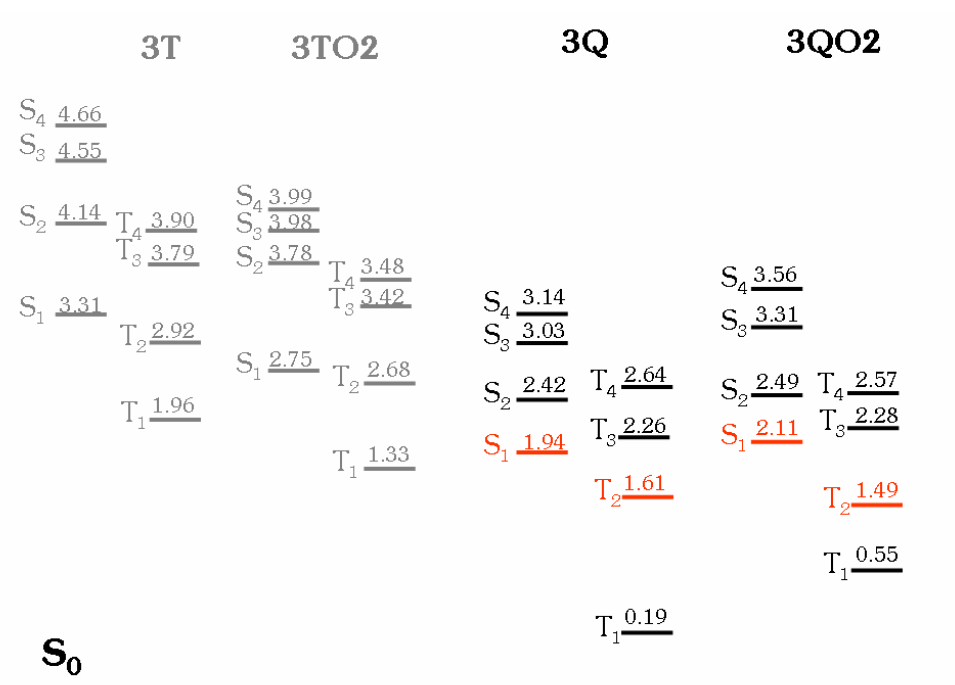


Figure 7.10.- Schematic diagram showing the relative positions of the singlet and triplet manifolds.

7.4.1.4. Incorporation of electroactive groups in the conjugated skeleton

In order to achieve improved ambipolar semiconductors, the effect of the attachment of electroactive groups will be analyzed in this section. The chemical structures of the studied oligothiophenes are depicted in Figure 7.11.

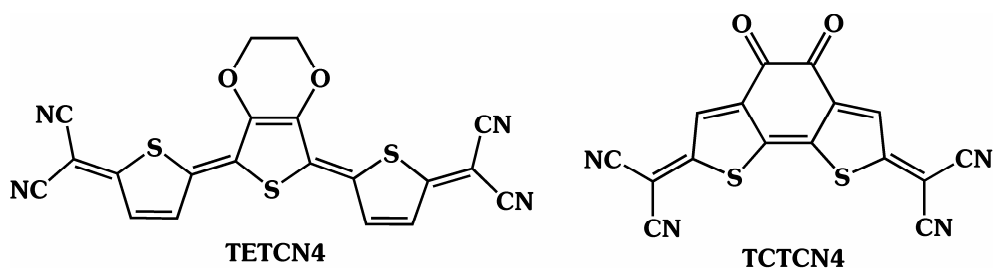


Figure 7.11.- Chemical structures and abbreviate notations of the studied oligothiophenes.

From the analysis of these compounds, we can highlight that:

1. The bridging of the innermost β positions by an ethylenedioxy chain enhances the electrochemical response of the quinoidal system by stabilizing the oxidation potential without significant alteration of the cathodic response (Figure 7.12).

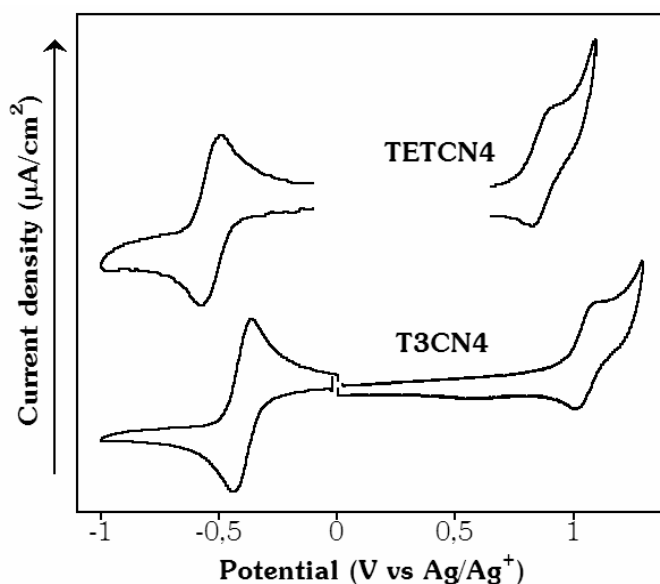


Figure 7.12.- CVs recorded for T3CN4 and TETCN4.

2. The substitution of the β positions of the thiophene rings with an electron-withdrawing group facilitates the reduction processes. In

particular, T2TCN4 shows four reversible reduction waves. Furthermore, the extra rigidity imposed to the oligothiophene backbone by the covalent bridging may favour the charge carrier transport by the reduction of the intramolecular energy term (Figure 7.13).

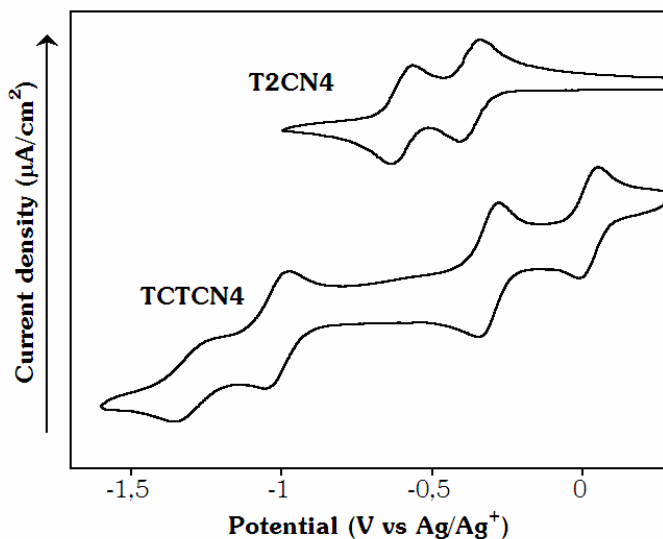


Figure 7.13.- CVs recorded for T2CN4 and T2TCN4.

7.4.2. Cross-conjugated oligothiophene

The chemical structure of the cross-conjugated semiconductor 4K is depicted in Figure 7.2. In this section, this system is compared with other homologous quinoidal oligothiophenes, 3Q y H4T4CN4. This comparison is two-fold. On one hand, their molecular and electronic structures are analyzed. On the other, the OFET fabrication and characterization is presented to study the transport properties. The main results are the following:

1. As expected, the cross-conjugation enlarges the HOMO-LUMO gap as the electronic absorption is energy upshifted with respect to the quinoidal systems.

2. The frequency of the most intense Raman band of 4K is midpoint between the aromatic and quinoidal bands, indicating that this oligothiophene could combine the desirable properties of the aromatic systems (e.g. air stability) with the ones of the quinoidal ones (n-type and ambipolar transport).
3. The calculated intramolecular reorganization energies for the relevant microscopic carriers involved in charge transport indicate that 4K should be better n-type than p-type semiconductor.
4. The vacuum characterization of 4K-based OFETs evidences an ambipolar behaviour with n-type mobilities higher than the obtained for 3Q,¹¹ as expected by the intramolecular reorganization energies (Figure 7.14). Nonetheless, cross-conjugation in this case does not improve the air-stability as the device does not present electron mobility under air.

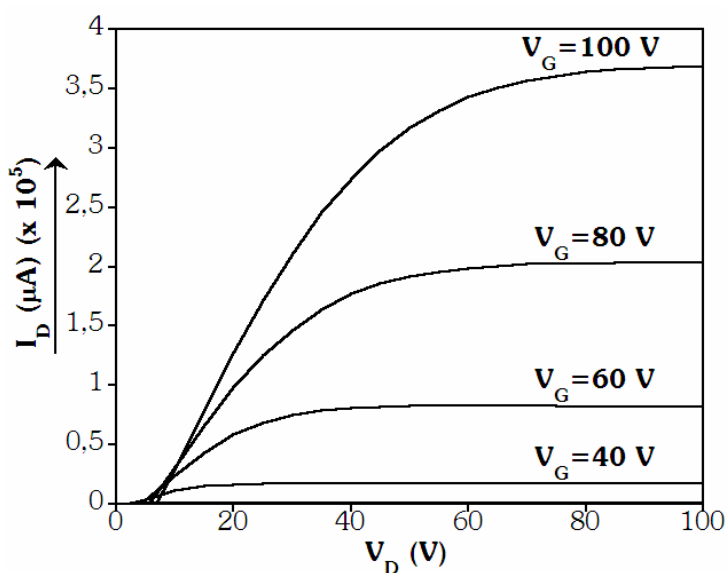


Figure 7.14.- Output curves recorded for a 4K-based OFET (deposited onto SiO₂ at room temperature).

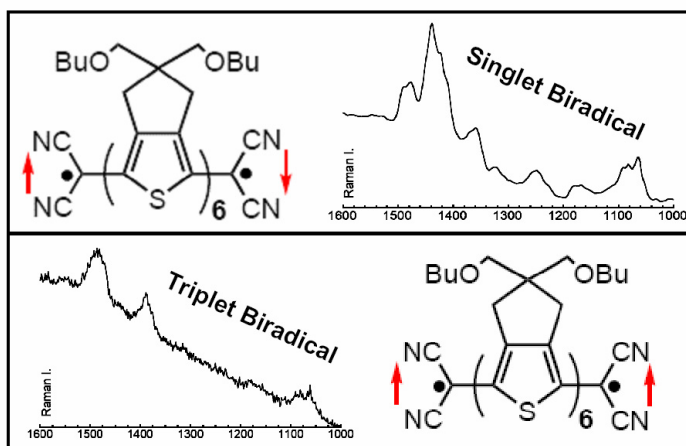
7.5. Conclusions

1. The ground electronic state of long quinoidal oligothiophenes is described by a biradical (open-shell) configuration. Furthermore, the singlet ground state S_0 is in thermal equilibrium with a close T_1 state.
2. Resonance Raman vibrational spectroscopy has appeared to be a very useful technique to analyze the biradical character of the singlet and triplet states of long quinoidal oligothiophenes.
3. The magnetic response of these quinoidal oligothiophenes can be anticipated by temperature dependent FT-Raman.
4. The fluorescence quantum yields of quinoidal oligothiophenes can be enhanced by the insertion of sulfones groups.
5. The introduction of donor and acceptor groups to the β positions of the central thiophene ring of quinoidal oligothiophenes is a convenient strategy to modulate the electrochemical response and hence, the semiconductor behaviour in OFETs.
6. An alternative strategy of tetracyanosubstitution of oligothiophenes backbones (cross-conjugation) has been analyzed. This cross-conjugated oligomer acts as an ambipolar semiconductor in OFETs.

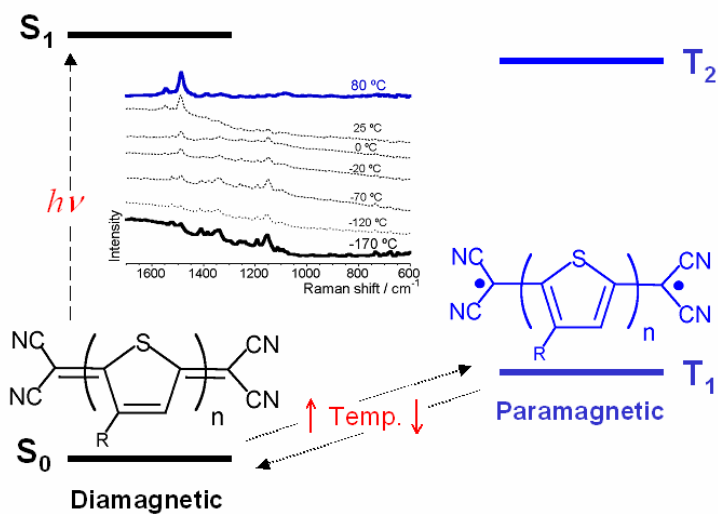
7.6. Graphical overview and summary

Now follows the TOCs required for publication of the most relevant papers of this PhD book:

- “On the Biradicaloid Nature of Long Quinoidal Oligothiophenes: Experimental Evidence Guided by Theoretical Studies”.
R. Ponce Ortiz, J. Casado, V. Hernández, J. T. López Navarrete, P. M. Viruela, E. Ortí, K. Takimiya and T. Otsubo.
Angew. Chem. Int. Ed. **46** (2007) 9057 .



- “Magnetic Properties of Quinoidal Oligothiophenes: More Than Good Candidates for Ambipolar Organic Semiconductors?”.
R. Ponce Ortiz, J. Casado, V. Hernández, J. T. López Navarrete, E. Ortí, P. M. Viruela, B. Milián, S. Hotta, G. Zotti, S. Zecchin and B. Vercelli.
Adv. Funct. Mater. **16** (2006) 531.

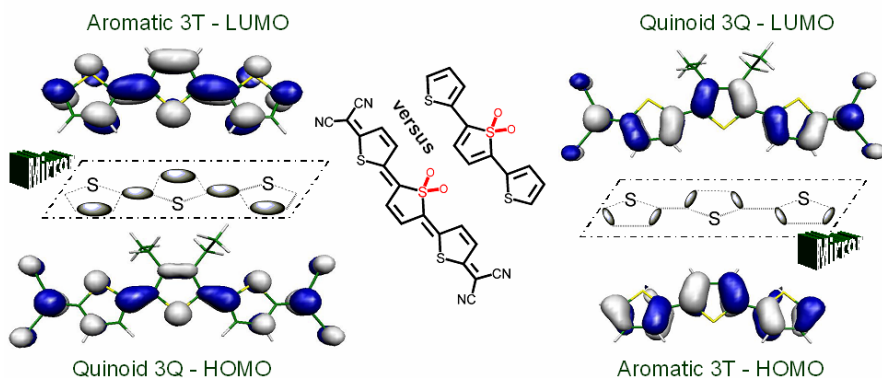


- “Exploration of Ground and Excited Electronic States of Aromatic and Quinoid S,S-Dioxide Terthiophenes. Complementary Systems for Enhanced Electronic Organic Materials”.

J. Casado, M. Z. Zgierski, P. C. Ewbank, M. W. Burand, D. E.

Janzen, K. R. Mann, T. M. Pappenfus, A. Berlin, E. Pérez-Inestrosa, R. Ponce Ortiz and J. T. López Navarrete.

J. Am. Chem. Soc. **128** (2006) 10134.



7.7. References

1. H. Klauk, M. Halik, U. Zschieschang, G. Schmid, W. Radlik, W. Weber, *J. Appl. Phys.* **92** (2002) 5259.
2. (a) V. C. Sundar, J. Zaumseil, V. Podzorov, E. Menard, R. L. Willet, T. Someya, M. E. Gershenson, J. A. Rogers, *Science* **303** (2004) 1644; (b) V. Podzorov, E. Menard, A. Borissov, V. Kiryukhin, J. A. Rogers, M. E. Gershenson, *Phys. Rev. Lett.* **93** (2004) 086602.
3. T. Takahashi, K.-I. Matsuoka, K. Takimiya, T. Otsubo, Y. Aso, *J. Am. Chem. Soc.* **127** (2005) 8928.
4. N. F. Phelan, M. Orchin, *J. Chem. Educ.* **45** (1968) 633.
5. (a) T. Kubo, A. Shimizu, M. Sakamoto, M. Uruichi, K. Yakushi, M. Nakano, D. Shiomi, K. Sato, T. Takui, Y. Morita, K. Nakasuji, *Angew. Chem. Int. Ed.* **44** (2005) 6564; (b) T. Kubo, M. Sakamoto, K. Nakasuji, *Polyhedron* **24** (2005) 2522; (c) T. Kubo, A. Shimizu, M. Uruichi, K. Yakushi, M. Nakano, D. Shiomi, K. Sato, T. Takui, Y. Morita, K. Nakasuji, *Org. Lett.* **9** (2007) 81.
6. (a) G. Barbarella, L. Favaretto, M. Zambianchi, O. Pudova, C. Arbizanni, A. Bongini, M. Mastragostino, *Adv. Mater.* **10** (1998) 551; (b) N. Camaioni, G. Ridolfi, V. Fattori, L. Favaretto, G. Barbarella, *Appl. Phys. Lett.* **84** (2004) 1901; (c) M. Mazzeo, V. Vitale, F. Della Santa, M. Anni, G. Barbarella, L. Favaretto, G. Sotgiu, R. Cingolani, G. Gigli, *Adv. Mater.* **17** (2005) 34.
7. A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **98** (1993) 1372.
8. M. M. Francl, W. J. Pietro, W. J. Hehre, J. S. Binkley, M. S. Gordon, D. J. Defrees, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **77** (1982) 3654.

9. M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. González, J. A. Pople, *Gaussian 2003, Revision C.02*, GAUSSIAN INC., Wallingford CT 2004.
10. A. P. Scott, L. Radom, *J. Phys. Chem.* **100** (1996) 16502.
11. R. J. Chesterfield, C. R. Newman, T. M. Pappenfus, P. C. Ewbank, M. H. Haukaas, K. R. Mann, L. L. Miller, C. D. Frisbie, *Adv. Mater.* **15** (2003) 1278.

APÉNDICE A: ÍNDICE DE SIGLAS MÁS FRECUENTES

λ_{reorg} : energía de reorganización

ATR: Attenuated Total Reflectance

BBL: poli(benzobismidazolbenzofenantrolina)

BLA: Bond Length Alternation

BS: Broken Symmetry

CASSCF: Complete Active Space Self Consistent Field

CCD: Charge Coupled Device

CPDT: ciclopentaditiofeno

CS: Closed Shell

CTC: Complejo de Transferencia de Carga

CV: Cyclic Voltammetry

DFT: Density Functional Theory

DLATGS: Deuterated L-Alanine doped Triglycene Sulphate

DMTn: dimethyl substituted oligothiophenes

DPPH: diphenyl picrylhydrazyl radical

DPV: Differential Pulse Voltammetry

ECC: Effective Conjugation Coordinate

EDO: 3,4-etilendioxi

EDOT: 3,4-etilendioxitiofeno

EPR: Electron Paramagnetic Resonance

Fc/Fc⁺: par ferroceno/ferrocinio

FT: Fourier Transform

GGA: General Gradient Approach

HF: Hartree-Fock

HMDS: hexametildisilazano

HOMO: Highest Occupied Molecular Orbital

IC: Internal Conversi3n

IR: Infrared

IRE: Internal Reflectance Element

ISC: Intersystem Crossing

ITO: Indium Tin Oxide

KS: Kohn-Sham

LDA: Local Density Approach

LSV: Linear Sweep Voltammetry

LUMO: Lowest Occupied Molecular Orbital

LYP: Lee Yang Parr

NIR: Near Infrared

NTCDA: 1,4,5,8-naftaleno tetracarboxílico dianhídrido

OFET: Organic Field Effect Transistor

OLED: Organic Light Emitting Diode

OLET: Organic Light Emitting Transistor

OS: Open Shell

OTS: octadeciltriclorosilano

PEDOT: poli-3,4-etilendioxitiofeno

PnT: phenyl substituted oligothiophenes

PTCDA: perilentetracarboxílico dianhídrido

PTCDI-C8H: N,N'-dioctil-3,4,9,10-perileno tetracarboxílico diimida

PVA: polivinilalcohol

RAM: Random Access Memory

ROM: Read Only Memory

SCE: Saturated Calomel Electrode

SCF: Self Consistent Field

T: Triplete

TBAP: perclorato de tetrabutilamonio

TBAPF₆: hexafluorofosfato de tetrabutilamonio

TC: Transferencia de Carga

TCI: Transferencia de Carga Intramolecular

TCNQ: tetracianoquinodimetano

TCV: tricivanileno

TD-DFT: Time Dependent Density Functional Theory

TFT: Thin Film Transistor

THF: tetrahidrofurano

TTF: tetratiafulvaleno

UV-Vis: Ultravioleta-Visible

WAXRD: Wide Angle X-Ray Diffraction

YAG: Yttrium Aluminium Garnet

APÉNDICE B: LISTA DE ARTÍCULOS

El trabajo de investigación desarrollado en la presente Tesis Doctoral ha dado lugar a un total de cinco publicaciones. En concreto, la información del capítulo 3 se encuentra recogida en los *Artículos I, II y III*, mientras que la correspondiente al capítulo 4 se muestra en los *Artículos IV y V*.

LISTA DE ARTÍCULOS

- I. “On the Biradicaloid Nature of Long Quinoidal Oligothiophenes: Experimental Evidence Guided by Theoretical Studies”.
R. Ponce Ortiz, J. Casado, V. Hernández, J. T. López Navarrete, P. M. Viruela, E. Ortí, K. Takimiya and T. Otsubo.
Angew. Chem. Int. Ed. **46** (2007) 9057.

- II. “Magnetic Properties of Quinoidal Oligothiophenes: More Than Good Candidates for Ambipolar Organic Semiconductors?”.
R. Ponce Ortiz, J. Casado, V. Hernández, J. T. López Navarrete, E. Ortí, P. M. Viruela, B. Milián, S. Hotta, G. Zotti, S. Zecchin and B. Vercelli.
Adv. Funct. Mater. **16** (2006) 531.

- III. “Magnetic and Conductive Properties of Quinoidal Oligothiophenes”.
G. Zotti, S. Zecchin, B. Vercelli, A. Berlin, J. Casado, V. Hernández, R. Ponce Ortiz, J. T. López Navarrete, E. Ortí, P. M. Viruela and B. Milián.
Chem. Mater. **18** (2006) 1539.

- IV. “Exploration of Ground and Excited Electronic States of Aromatic and Quinoid S,S-Dioxide Terthiophenes. Complementary Systems for Enhanced Electronic Organic Materials”.
- J. Casado, M. Z. Zgierski, P. C. Ewbank, M. W. Burand, D. E. Janzen, K. R. Mann, T. M. Pappenfus, A. Berlin, E. Pérez-Inestrosa, R. Ponce Ortiz and J. T. López Navarrete.
J. Am. Chem. Soc. **128** (2006) 10134.
- V. “Synthesis and Characterization of a Novel Terthiophene-Based Quinodimethane Bearing a 3,4-Ethylenedioxythiophene Central Unit”.
- A. Berlin, S. Grimoldi, G. Zotti, R. Malavé Osuna, M. C. Ruiz Delgado, R. Ponce Ortiz, J. Casado, V. Hernández and J. T. López Navarrete.
J. Phys. Chem. B **109** (2005) 22308.

ARTÍCULO I

“On the Biradicaloid Nature of Long Quinoidal Oligothiophenes: Experimental Evidence Guided by Theoretical Studies”

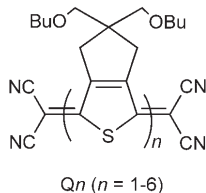
R. Ponce Ortiz, J. Casado, V. Hernández, J. T. López Navarrete,
P. M. Viruela, E. Ortí, K. Takimiya and T. Otsubo.

Angew. Chem. Int. Ed. **46** (2007) 9057.

On the Biradicaloid Nature of Long Quinoidal Oligothiophenes: Experimental Evidence Guided by Theoretical Studies**

Rocío Ponce Ortiz, Juan Casado, Víctor Hernández, Juan T. López Navarrete,*
 Pedro M. Viruela, Enrique Ortí,* Kazuo Takimiya, and Tetsuo Otsubo

Quinoidal oligothiophenes were recently found to be promising semiconductor components in organic field effect transistors (OFETs) for molecular electronics.^[1] Initially, they emerged as excellent n-channel actuators but soon surpassed the most optimistic predictions when ambipolar (n and p) behavior was achieved.^[2] Today, they might exemplify the concept of functional materials, owing to the new and challenging finding that they also display magnetic activity, a quite unusual property for pure, neutral organic compounds.^[3] A main drawback, however, is their complicated synthesis, which explains the fact that the first examples were not longer than tetramers (a 96-mer has been obtained for the aromatic analogues).^[4] Recently, a full series of quinoidal oligothiophenes Q_n ($n=1-6$, Scheme 1) end-capped with dicyanomethylene groups have been prepared and were reported to display tunable ESR activity as a function of the number of thienoquinoid units.^[5] While Q1–Q4 are ESR-silent, Q5 and Q6 present a broad ESR signal at $g=2.0033$ and are suggested to be in equilibrium with a biradical species in 2.8% and 29% proportions, respectively. The existence of a second species is supported by the evolution of the electronic spectra with temperature.^[5] This uncommon behav-



Scheme 1. Chemical structures of Q1–Q6.

ior is also found for their structural properties, since, as described below, their Fourier transform Raman spectra change with oligomer size, a behavior never observed for aromatic oligothiophenes. Moreover, the dependence of the Raman bands on temperature and the drastic change they exhibit when the wavelength of laser excitation is changed is also unusual. The objective of this work is twofold. First, we investigate a molecular mechanism able to account simultaneously for the magnetic and spectral findings. Second, we illustrate the versatility of Raman spectroscopy to extract fruitful information on enigmatic molecular properties related to the electronic structure of π -conjugated systems with extremely small band gaps.

The electronic structure of compounds Q1 to Q6 was first investigated at the restricted RB3LYP/6-31G** level of theory (computational details are given in the Supporting Information). The energy gaps between the highest occupied and lowest unoccupied molecular orbitals (HOMO and LUMO) that we find for the Q_n members are very small (Q1: 2.90 eV, Q2: 2.16 eV, Q3: 1.67 eV, Q4: 1.33 eV, Q5: 1.06 eV, Q6: 0.83 eV); indeed, they are much smaller than those computed for aromatic oligothiophenes (T_n ; e.g. 3.45 eV for T3 and 3.09 eV for T4, see Figure S1 in the Supporting Information). The HOMO–LUMO gaps predicted for Q_n agree with the small electrochemical gaps inferred from redox potentials (Q3: 1.46 eV, Q4: 1.01 eV, Q5: 0.71 eV, Q6: 0.50 eV) and the low-energy absorption maxima observed in the electronic spectra (Q3: 1.89 eV, Q4: 1.57 eV, Q5: 1.36 eV, Q6: 1.23 eV).^[5]

In general, the electronic ground state of compounds with large HOMO–LUMO gaps is well described by a single, closed-shell electron configuration $^1\Phi_0$. In contrast, electrons in compounds with small HOMO–LUMO gaps are easily promoted from the HOMO to the LUMO, and the ground state of the system may present increasing biradical character as the HOMO–LUMO gap decreases. Such biradical character has been recently demonstrated for phenalenyl-based polycyclic hydrocarbons containing a *p*-quinodimethane central unit.^[6] The singlet ground state S_0 of compounds Q1–Q6 is therefore proposed to be represented by the resonance of the closed-shell quinoid Kekulé structure and the biradical form given in Scheme 2. The relative weight of these two forms would determine the biradical contribution to the electronic ground state. However, this situation is magnetically silent, and the existence of a magnetically active triplet state (T_1) is mandatory to account for the experimental ESR activity. Hence, the S_0 state is proposed to be in thermal equilibrium with a T_1 state that is energetically populated at room temperature.

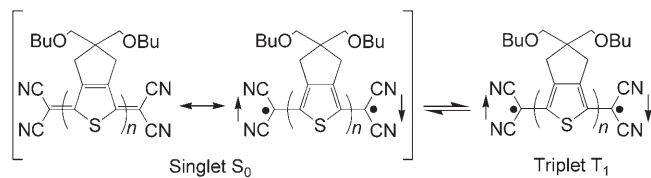
[*] R. Ponce Ortiz, Dr. J. Casado, Prof. V. Hernández, Prof. J. T. López Navarrete
 Department of Physical Chemistry
 University of Málaga
 Campus de Teatinos s/n, 29071-Málaga (Spain)
 Fax: (+34) 952132000
 E-mail: teodomiro@uma.es

Prof. P. M. Viruela, Prof. E. Ortí
 Instituto de Ciencia Molecular
 Universidad de Valencia
 P.P. Box 22085, 46071-Valencia (Spain)
 Fax: (+34) 963543274
 E-mail: enrique.orti@uv.es

Dr. K. Takimiya, Prof. T. Otsubo
 Department of Applied Chemistry
 Hiroshima University
 Higashi-Hiroshima 739-8527 (Japan).

[**] This work was supported by the Ministerio de Educación y Ciencia (MEC) of Spain and by FEDER funds (project CTQ2006-14987). J.C. is indebted to the MEC for an I3 position of Chemistry at the University of Málaga. R.P.O. thanks the Junta de Andalucía for a personal doctoral grant.

Supporting information for this article is available on the WWW under <http://www.angewandte.org> or from the author.



Scheme 2. Kekulé and biradical resonance structures proposed for the singlet ground state of compounds Q1–Q6 in equilibrium with the triplet species.

The biradical character of S_0 was investigated by reoptimizing the geometry of compounds Q1–Q6 using an unrestricted (U) broken-symmetry (BS) wave function (UB3LYP(BS)/6-31G**). For the shorter oligomers Q1–Q3, the UB3LYP(BS) solution converges to the RB3LYP geometry, and a closed-shell quinoidal Kekulé structure is predicted as the ground state (see Figure S2 in the Supporting Information). For the longer oligomers Q4–Q6, the restricted wave function shows a restricted→unrestricted instability, and the open-shell UB3LYP(BS) solution becomes lower in energy than the closed-shell RB3LYP one by 0.41 (Q4), 2.03 (Q5), and 4.10 kcal mol⁻¹ (Q6, Table 1). This result means that the biradical form contributes to the ground-state structure of Q4–Q6, and that the contribution increases with the number of thieryl units.^[7]

Table 1: Relative energies (in kcal mol⁻¹) for the S_0 and T_1 states for compounds Q1 to Q6. Spin contamination ($\langle S^2 \rangle$) is given for S_0 .^[a]

Compound	$\Delta E(\text{CS-OS})^{[b]}$	$\langle S^2 \rangle$	$\Delta E(T_1-S_0)^{[c]}$
Q1	0.00	0.00	27.24
Q2	0.00	0.00	16.97
Q3	0.00	0.00	9.88
Q4	0.41	0.51	5.07
Q5	2.03	0.86	2.60
Q6	4.10	1.00	1.35

[a] Calculated at the B3LYP/6-31G** level. [b] Closed-shell (CS) RB3LYP singlet energy minus open-shell (OS) UB3LYP(BS) singlet energy. [c] UB3LYP triplet energy minus singlet energy (OS singlet for Q4, Q5, and Q6).

The degree of singlet biradical character was estimated by performing CASSCF(2,2)/6-31G single-point calculations at the UB3LYP(BS)/6-31G** optimized geometries. CASSCF calculations provide an admixture of the doubly-excited configuration $^1\phi_{\text{H,H-L,L}}$ into the singlet ground state. This admixture amounts to 4% for Q4, 34% for Q5, and 45% for Q6, which correspond to LUMO occupation numbers of 0.08, 0.68, and 0.90 e, respectively. Thus, the singlet biradical character of S_0 is estimated to be 8% for Q4, 68% for Q5, and 90% for Q6.^[8]

Calculations therefore predict that the transition towards the open-shell singlet ground state starts at Q4, which shows a low degree of biradical character. The UB3LYP(BS) geometry of Q4 is indeed similar to that obtained at the RB3LYP level, and the structure remains highly quinoidal (see Figure S3 in the Supporting Information). The quinoidal character is reduced for Q5 and Q6, which present partially

aromatized geometries owing to the large contribution of the biradical form (see Figure S4 and Table S2 in the Supporting Information).

Investigation of the frontier molecular orbitals gives additional insight into the nature of the open-shell ground state. Figure 1 displays the two singly occupied molecular

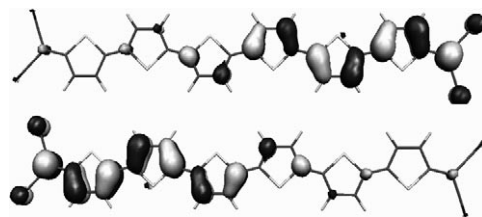


Figure 1. Electron-density contours (0.03 e bohr⁻³) calculated at the UB3LYP(BS)/6-31G** level for the singly occupied molecular orbitals of Q6. Bis(butoxymethyl)cyclopentane moieties are omitted, because they show no contribution.

orbitals (SOMOs) calculated for Q6 at the UB3LYP(BS)/6-31G** level. They are essentially confined on the two halves of the molecule with almost no overlap between them. The unpaired electrons therefore reside on different parts of the molecule, and Q6 can be classified as a singlet disjoint biradical.^[9]

The triplet T_1 state is always calculated to be higher in energy than the singlet S_0 state (see Table 1). The energy difference decreases rapidly with increasing oligomer length, and the T_1 state is only slightly higher in energy than the open-shell S_0 state for Q5 (2.60 kcal mol⁻¹) and Q6 (1.35 kcal mol⁻¹). These findings indicate that the ground state of quinoidal oligothiophenes Q_n is always a singlet, and that this singlet state is in thermal equilibrium with a low-energy triplet state for the longest oligomers at room temperature.^[10] The populations estimated for the T_1 state using a Boltzmann distribution and the calculated energy differences $\Delta E(T_1-S_0)$ are 3.6% for Q5 and 24% for Q6. These populations are in good agreement with the experimental values inferred from ESR intensities (2.8 and 29%, respectively) and explain the magnetic activity observed for Q5 and Q6.^[5] For Q4, the calculated $\Delta E(T_1-S_0) = 5.07$ kcal mol⁻¹ leads to a T_1 population of only 0.06%, and no ESR signal is detected. As shown in Figure S5 in the Supporting Information for Q6, the atomic spin densities calculated for the T_1 state increase in going from the center to the ends of the molecule, and the unpaired electrons are mainly concentrated on the outer thiophene rings (0.30 spins per ring) and on the terminal C(CN)₂ groups (0.49 spins per group). Thus, the triplet T_1 state is best described as the biradical sketched in Scheme 2.

The molecular structures of compounds Q_n become more aromatic in the T_1 state (see Figures S2–S4 in the Supporting Information). The degree of aromatization decreases in going from the inner to the outer thiophene rings. For Q6, the geometry of the T_1 state resembles the open-shell geometry of the S_0 state (maximum bond-length differences of 0.010 Å) owing to the high biradical character of the S_0 state. This geometric feature will indeed be the connection that allows us to understand the Raman spectra discussed below, which will

clarify the balanced quinoid and aromatic portions describing the S_0 geometry and the more aromatic character of T_1 .

The electronic absorption spectra of Q_n present an intense, structured band in the visible range that shifts to the near-infrared for the longest oligomers (Table 2).^[5] Time-

Table 2: Observed and calculated transition energies (λ in nm, ΔE in eV) and oscillator strengths (f) for the most intense electronic absorption bands.

Compound	Exptl ^[a]		RB3LYP/6-31G** ^[b]		
	λ_{\max}	ΔE	λ	ΔE	f
Q1	412	3.01	392	3.16	0.69
Q2	548	2.26	507	2.45	1.24
Q3	657	1.89	621	2.00	1.79
Q4	788	1.57	739	1.68	2.35
Q5	913	1.36	863	1.44 (1.32)	2.89 (1.46)
Q6	1012	1.22	1001	1.24 (1.17)	3.34 (1.39)

[a] Experimental data from reference [5] measured in THF. [b] Time-dependent RB3LYP/6-31G** calculations at the RB3LYP/6-31G** optimized energies. The data quoted are for the $S_0 \rightarrow S_1$ electronic transition ($S_0 \rightarrow S_3$ for Q1) that corresponds to the HOMO–LUMO excitation. Data from time-dependent UB3LYP(BS)/6-31G** calculations are given in parentheses for Q5 and Q6.

dependent RB3LYP calculations correctly predict the existence of this band, which is associated with the HOMO–LUMO excitation, and reproduce the transition energies quite well (Table 2). However, they do not account for the group of less intense bands that Q5 and Q6 present in the visible region (500–800 nm).^[5] The excited states of Q5 and Q6 were thus recalculated at the UB3LYP(BS)/6-31G** level that takes into account the biradical character of S_0 . Similarly to RB3LYP calculations, UB3LYP(BS) calculations predict an intense electronic transition in the near-infrared for Q5 (1.32 eV, 942 nm, $f=1.46$) and Q6 (1.17 eV, 1057 nm, $f=1.39$). In addition, they reveal new transitions in the visible region at 2.04 eV (607 nm) for Q5 and at 1.93 eV (641 nm) and 2.28 eV (543 nm) for Q6. These results agree with the experimental data and support the biradical character of S_0 predicted for Q5 and Q6 (see Figure S6 in the Supporting Information). For these oligomers, especially for Q6, the T_1 state is partially populated at room temperature and would also contribute to the electronic spectrum. Time-dependent UB3LYP/6-31G** calculations of the $T_1 \rightarrow T_n$ transitions for Q6 predict an intense $T_1 \rightarrow T_4$ transition at 1.72 eV (720 nm, $f=2.03$) and two less-intense transitions at 1.13 (1095 nm, $f=0.39$) and 2.35 eV (527 nm, $f=0.56$). These results suggest that the molecules populating the T_1 state contribute both to the bands in the visible and to those in the near-infrared region.

Because the partial population of T_1 is in equilibrium with S_0 , and because of the intense electronic transitions ($S_0 \rightarrow S_n$ and $T_1 \rightarrow T_n$) predicted and recorded for both species, it can be hypothesized that the Raman intensity will depend on the laser excitation wavelength. This intensity would vary depending on which species resonates for a given wavelength (i.e. resonant Raman conditions with the absorbing S_0 or T_1 states). If this effect really occurs, it should be most noticeable

for Q6, for which the populations of both states are similar ($\Delta E(T_1 - S_0) = 1.35 \text{ kcal mol}^{-1}$).

Figure 2 displays the Raman spectra for Q6 with laser energies chosen according to the T_1 or S_0 absorptions in the UV/Vis/NIR spectrum (see Figure S6 in the Supporting

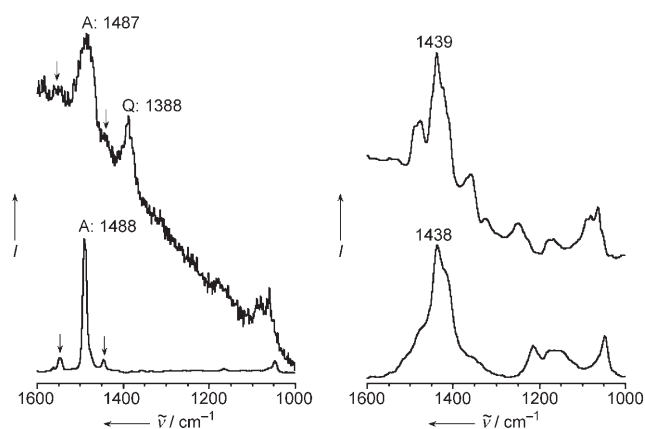


Figure 2. Raman spectra of Q6 with excitation at 514 nm (top left), DMT3 (exc 1064 nm, bottom left), Q6 with excitation at 1064 nm (top right), and radical cation of DMT6 (exc 1064 nm, bottom right). Q and A denote typical quinoidal and aromatic bands, respectively. The arrows highlight correlated weak bands.

Information). The spectrum recorded with an excitation wavelength $\lambda_{\text{exc}} = 514 \text{ nm}$ (corresponding to the absorption predicted at 527 nm for T_1) is similar to that of aromatic oligothiophenes (the spectrum of α, α' -dimethylterthiophene (DMT3) is shown for comparison),^[11] thus suggesting that the molecular structure of the T_1 state is of heteroaromatic nature, equivalent to that of an aromatic terthiophene. The spectrum recorded with $\lambda_{\text{exc}} = 1064 \text{ nm}$ (resonating with the $S_0 \rightarrow S_1$ absorption calculated at 1057 nm) is particularly similar to the spectrum of the radical cation of DMT6 (α, α' -dimethylhexathiophene), which displays quinoidal-type geometry in the central three or four rings and partially aromatic character for the outermost rings. This situation is equivalent to the picture provided theoretically for the S_0 species, whose geometry is not completely quinoidal but mixed with an aromatic portion owing the proaromatic open-shell singlet biradical. This analysis opens the question as to whether the “aromatic” bands at 1500–1450 cm^{-1} emerge from the aromatization process in the open-shell singlet biradical (S_0) or are due to the aromatic T_1 species (present in low proportion). This question is discussed below, but let us look first for spectroscopic verification of the coexistence of singlet and triplet species, which are proposed to be in thermal equilibrium.

Figure 3 shows the Raman spectra as a function of temperature for the two representative cases Q4 and Q6. According to calculations, the T_1 state of Q4 resides 5.07 kcal mol^{-1} above the S_0 state. Consequently, an increased population of T_1 at the expense of S_0 can be expected with increasing temperature. In the spectra, we should then observe a relative enhancement of “aromatic-triplet” bands at higher temperatures relative to the “quinoidal” bands,

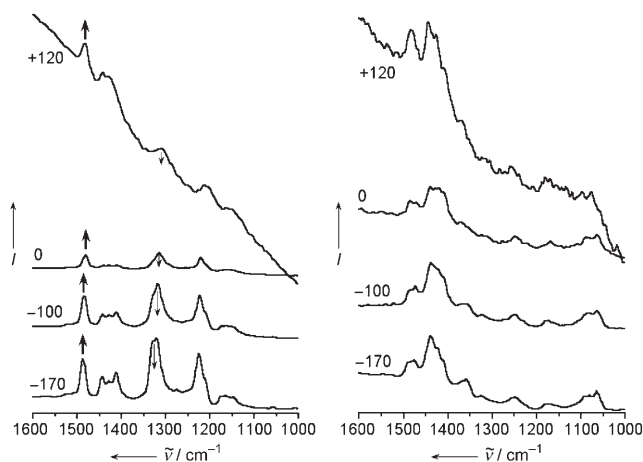


Figure 3. Raman spectra as a function of temperature (in °C) for Q4 (left) and Q6 (right). Arrows show band trends on heating.

which are predominant at lower temperatures. This behavior is reflected in Figure 3; the strongest quinoidal band around 1300 cm^{-1} (S_0 state) decreases in intensity relative to the aromatic feature at around 1490 cm^{-1} (which is mainly due to the T_1 species).

Since the T_1 state is much closer in energy to the singlet ground state in Q6 ($1.35\text{ kcal mol}^{-1}$) than in Q4, a rather different behavior would be anticipated for Q6 (no or minimal relative intensity dependence of the aromatic and quinoid bands on temperature). Indeed, the quinoid band at around 1400 cm^{-1} remains the strongest in the spectrum of Q6 for all temperatures.

It is challenging to find experimental Raman evidence supporting the contribution of the open-shell singlet biradical to the electronic structure of S_0 , which was suggested by theoretical calculations and is shown in Scheme 2. DFT geometries predict an increasing degree of aromatization of the molecular structure upon increased participation of the aromatic-like biradical resonant form. For pure aromatic oligothiophenes (Figure 4, left), the strongest Raman bands

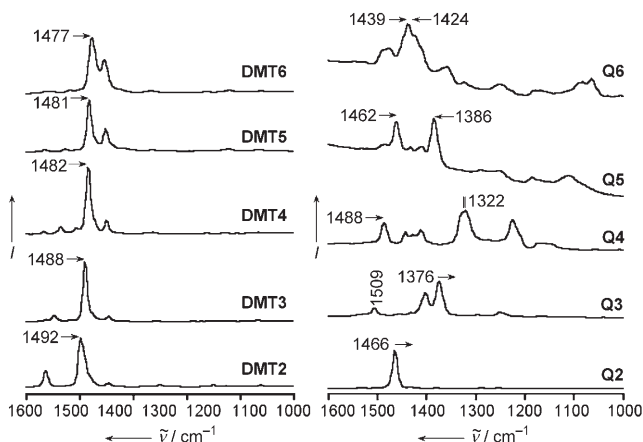


Figure 4. FT-Raman spectra with excitation at 1064 nm of aromatic dimethyl oligothiophenes (left, from a dimer to a hexamer) and of Q n (right, spectra recorded at -150 °C). Arrows indicate wavenumber trends on increasing chain length.

(ring $\tilde{\nu}_s(\text{C}=\text{C})$) are located in the interval $1500\text{--}1450\text{ cm}^{-1}$ and evolve to lower frequencies with increasing chain length. For Q3, DFT calculations exclude the participation of the aromatic biradical resonant structure, and its Raman spectrum (Figure 4, right) nominally corresponds to a fully quinoidal structure characterized by the most active Raman band under 1400 cm^{-1} (inter-ring $\tilde{\nu}_s(\text{C}=\text{C})$). As a consequence, it can be argued that the appearance of active Raman bands in the aromatic $\tilde{\nu}_s(\text{C}=\text{C})$ frequency region in the longest Q n members indicates the aromatization of the S_0 state, arising from the contribution of the singlet biradical form. Raman spectra with excitation at 1064 nm (recorded at -150 °C to minimize the influence of triplet species) are shown in Figure 4; prominent Raman bands at 1488 , 1462 , and $1440\text{--}1420\text{ cm}^{-1}$ are observed for Q4, Q5, and Q6. With the assumption that these spectra belong to the S_0 species, the detection of aromatic bands in the spectra suggests the contribution of an aromatic biradical resonant form. The continuous downshift of these aromatic bands on moving from Q4 to Q6 (and thus extending electron delocalization), accompanied by an intensity enhancement, is likely an indication of the increasing weight of the singlet biradical form in longer oligomers, which is in agreement with DFT predictions. The same effect (restricted quinoidization at the expense of increased aromatization) pushes the quinoidal band from 1313 cm^{-1} in Q4 to 1381 cm^{-1} in Q5 and 1424 cm^{-1} in Q6. This result seems to indicate that in Q6, the contributions of quinoidal and aromatic forms to S_0 are almost balanced; their associated signals nearly coalesce into one relevant Raman band halfway between the typical frequencies of pure aromatic and quinoidal bands.

In conclusion, we have presented a set of spectroscopic and theoretical evidence that supports the existence of very low energy, thermally accessible, excited triplet states, which are responsible for the magnetic activity in long quinoidal thienyl molecules. The results consistently describe the molecular and electronic structures of these compounds and the dramatic evolution they undergo with increasing oligomer length. Particularly interesting is the fact that the ground state has been shown to be always a singlet state, and that it presents biradicaloid character that increases with the chain length. The study shows that Raman spectroscopy is an extremely powerful and versatile tool to disentangle the electronic structure of biradicals, especially in the case of π -electron systems with very small band gaps.

Received: July 19, 2007

Published online: October 25, 2007

Keywords: biradicals · density functional calculations · oligothiophenes · Raman spectroscopy · triplet excited states

- [1] a) J. Casado, L. L. Miller, K. R. Mann, T. M. Pappenfus, H. Higuchi, E. Ortí, B. Millán, R. Pou-Américo, V. Hernández, J. T. López Navarrete, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 12380–12388; b) T. M. Pappenfus, R. J. Chesterfield, C. D. Frisbie, K. R. Mann, J. Casado, J. D. Raff, L. L. Miller, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 4184–4185; c) D. E. Jansen, M. W. Burand, P. C. Ewbank, T. M.

- Pappenfus, H. Higuchi, D. da Silva Filho, V. G. Young, J.-L. Brédas, K. R. Mann, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 15295–15308.
- [2] R. J. Chesterfield, C. R. Newman, T. M. Pappenfus, P. C. Ewbank, M. H. Haukaas, K. R. Mann, L. L. Miller, C. D. Frisbie, *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 1278–1282.
- [3] a) R. Ponce Ortiz, J. Casado, V. Hernández, J. T. López Navarrete, E. Ortí, P. M. Viruela, B. Milián, S. Hotta, G. Zotti, S. Zecchin, B. Vercelli, *Adv. Funct. Mater.* **2006**, *16*, 531–536; b) G. Zotti, S. Zecchin, B. Vercelli, A. Berlin, J. Casado, V. Hernández, R. P. Ortiz, J. T. López Navarrete, E. Ortí, P. M. Viruela, B. Milián, *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 1539–1545.
- [4] T. Izumi, S. Kobashi, K. Takimiya, Y. Aso, T. Otsubo, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 5286–5287.
- [5] T. Takahashi, K. Matsuoka, K. Takimiya, T. Otsubo, Y. Aso, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 8928–8929.
- [6] a) T. Kubo, A. Shimizu, M. Sakamoto, M. Uruichi, K. Yakushi, M. Nakano, D. Shiomi, K. Sato, T. Takui, Y. Morita, K. Nakasuji, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 6722–6726; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 6564–6568; b) T. Kubo, M. Sakamoto, K. Nakasuji, *Polyhedron* **2005**, *24*, 2522–2527; c) T. Kubo, A. Shimizu, M. Uruichi, K. Yakushi, M. Nakano, D. Shiomi, K. Sato, T. Takui, Y. Morita, K. Nakasuji, *Org. Lett.* **2007**, *9*, 81–84.
- [7] Restricted→unrestricted wave-function instability and singlet biradical character have been predicted within the B3LYP approach for other types of long conjugated systems, such as oligoacenes starting from hexacene and oligothiophene dications starting from sexithiophene; see: a) M. Bendikov, H. M. Duong, K. Starkey, K. N. Houk, E. Carter, F. Wudl, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 7416–7417; b) S. S. Zade, M. Bendikov, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 15839–15846.
- [8] The CASSCF(2,2) wave function for the singlet ground state of a molecule with an even number of electrons is of the form $\Psi = c_1 {}^1\Phi_0 + c_2 {}^1\Phi_{H,H-L,L} = c_1 |\phi_{\text{HOMO}}\bar{\phi}_{\text{HOMO}}| + c_2 |\phi_{\text{LUMO}}\bar{\phi}_{\text{LUMO}}|$ where the two active orbitals ϕ_{HOMO} and ϕ_{LUMO} are assumed to have different symmetries. A perfect singlet biradical state is represented by a wave function with equal weights ($c_1 = c_2 = 1/\sqrt{2}$ if Φ is normalized) for the two electronic configurations (50%:50% mixing). See: a) L. Salem, C. Rowland, *Angew. Chem.* **1972**, *84*, 86–106; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1972**, *11*, 92–111; b) J. A. E. H. van Haare, E. Havinga, J. L. van Dongen, R. A. J. Janssen, J. Cornil, J.-L. Brédas, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 1509–1522.
- [9] Ground-state singlet disjoint biradicals have been extensively discussed by Borden and others; a) W. T. Borden, E. R. Davidson, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 4587–4594; b) W. T. Borden, H. Iwamura, J. Berson, *Acc. Chem. Res.* **1994**, *27*, 109–116; c) M. Filatov, S. Shaik, *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*, 8885–8889.
- [10] The fact that the triplet state lies above the singlet state is a consequence of the disjoint nature of the biradical ground state. Biradicals with disjoint SOMOs have singlet and triplet states with similar energies, since the two unpaired electrons can be confined to different sets of atoms (with parallel or antiparallel configurations) to minimize the Coulombic energy coming from electrons of opposite spin (Pauli-allowed). Dynamic spin polarization, in this case, selectively stabilizes the singlet over the triplet state, violating Hund's rule and giving rise to singlet biradicals.^[9]
- [11] V. Hernández, J. Casado, F. J. Ramírez, G. Zotti, S. Hotta, J. T. López Navarrete, *J. Chem. Phys.* **1996**, *104*, 9271–9282.
- [12] J. Casado, V. Hernández, S. Hotta, J. T. López Navarrete, *Adv. Mater.* **1998**, *10*, 1458–1461.

ARTÍCULO II

“Magnetic Properties of Quinoidal Oligothiophenes: More Than Good Candidates for Ambipolar Organic Semiconductors?”

R. Ponce Ortiz, J. Casado, V. Hernández, J. T. López Navarrete,
E. Ortí, P. M. Viruela, B. Milián, S. Hotta, G. Zotti, S. Zecchin and
B. Vercelli.

Adv. Funct. Mater. **16** (2006) 531.

DOI: 10.1002/adfm.200500404

Magnetic Properties of Quinoidal Oligothiophenes: More Than Good Candidates for Ambipolar Organic Semiconductors?*

By Rocío Ponce Ortiz, Juan Casado, Víctor Hernández, Juan T. López Navarrete,* Enrique Ortí,* Pedro M. Viruela, Begoña Milián, Shu Hotta, Gianni Zotti,* Sandro Zecchin, and Barbara Vercelli

A series of quinoidal oligothiophenes have been investigated by means of solid-state Fourier-transform (FT)-Raman and electron spin resonance (ESR) spectroscopies complemented with density functional theory calculations. FT-Raman spectra recorded as a function of temperature show that, upon laser irradiation, the molecules undergo a reversible structural evolution from a quinoid-type pattern at low temperature to an aromatic-type pattern at high temperature. Moreover, ESR spectra show that a portion of these compounds exists in a biradical state at room temperature. These seemingly disconnected findings and others, such as conformational isomerism, are consistently explained by the consideration of biradical species associated with the presence of low-lying triplet electronic states. In addition to the well-established versatility of quinoidal oligothiophenes regarding ambipolar electrical actuation in field-effect transistors, the exhibition of dual electrical and magnetic behavior leads to the prospect of new materials that have tunable electrical, optical, and magnetic properties.

1. Introduction

The complete dependence of the microelectronics industry on conventional inorganic-based semiconductors (namely, silicon or germanium) is beginning to change with the realization of organic-based semiconductors that reach a performance comparable to those of their inorganic counterparts. The advantages of these new materials are multiple, although there still remain important engineering aspects that need improvement.^[1] In this new emerging field of interdisciplinary research, oligothiophene-based materials play a prominent role. Aromatic oligothiophenes have been demonstrated to be excellent

p-type or hole-transporting materials,^[2] while, when functionalized with suitable electron acceptors, they also behave as efficient n-type materials or electron conductors.^[3] The recent discovery of the performance of quinoidal oligothiophenes as ambipolar p- and n-channel materials in thin film transistors (TFTs) represents a great advance towards engineering complementary electronic circuits based exclusively on organic molecules.^[4]

Quinoidal oligothiophenes obtained through dicyanomethylene encapsulation of three and four α -linked thiophene units show an amphoteric redox behavior, which constitutes the molecular origin of their electrical ambipolar actuation.^[4b,5] The tetramer derivative (H4T4CN4 in Fig. 1) undergoes a reversible two-electron reduction at -0.086 V (versus Ag/AgCl), which leads to the formation of stable aromatic dianions.^[5a] Indeed, bis(dicyanomethylene)oligothiophenes were first synthesized as analogues of TCNQ (tetracyano-*p*-quinodimethane), the prototypical electron-acceptor system in the field of conducting charge-transfer complexes.^[6] Unexpectedly for a compound bearing electron-withdrawing dicyanomethylene groups, H4T4CN4 also becomes oxidized at a surprisingly very low potential of $+0.83$ V (versus Ag/AgCl). This voltage is even lower than that reported for aromatic quaterthiophene (T4; $+0.97$ V),^[7] a prototypical example of a good electron-donor system, and is due to the stabilization provided by the aromatization of the central part of the oligothiophene chain in the cation state.^[5a] Quinoidal oligothiophenes show planar molecular structures (because of the rigidity imposed by the double bonds linking the thiophene rings) and crystallize face-to-face, forming π -stacks that promote efficient π -orbital overlap between adjacent molecules, thus favoring hole and electron mobilities.^[4b,d] Furthermore, the reduction/oxidation processes are accompanied by tunable optical properties in the 400–1300 nm wavelength range, which represents an additional electrochromic

[*] Prof. J. T. López Navarrete, R. Ponce Ortiz, Dr. J. Casado, Prof. V. Hernández
Departamento de Química Física, Facultad de Ciencias
Universidad de Málaga, Málaga ES-29071 (Spain)
E-mail: teodomiro@uma.es

Prof. E. Ortí, Prof. P. M. Viruela, Dr. B. Milián
Institut de Ciència Molecular, Universitat de València
Doctor Moliner 50, Burjassot ES-46100 (Spain)
E-mail: enrique.orti@uv.es

Dr. G. Zotti, Dr. S. Zecchin, Dr. B. Vercelli
Istituto CNR per L' Energetica e le Interfasi
c.o Stati Uniti 4, Padova I-35127 (Italy)
E-mail: g.zotti@ieni.cur.it

Prof. S. Hotta
Department of Polymer Science and Engineering
Kyoto Institute of Technology, Faculty of Textile Science
Matsugasaki, Sakyo-ku, Kyoto 606-8585 (Japan)

[**] Research at the Universities of Málaga and Valencia was supported by the Ministerio de Educación y Ciencia (MEC) of Spain through the projects BQU2003-03194 and BQU2003-05111, and by the Junta de Andalucía (grant FQM-0159) and the Generalitat Valenciana (grant GRUPOS03/173). J. C. is grateful to the MEC of Spain for a Ramón y Cajal position of Chemistry at the University of Málaga. B. M. also acknowledges the MEC of Spain for a postdoctoral grant. R. P. O. thanks the Junta de Andalucía for a doctoral grant.

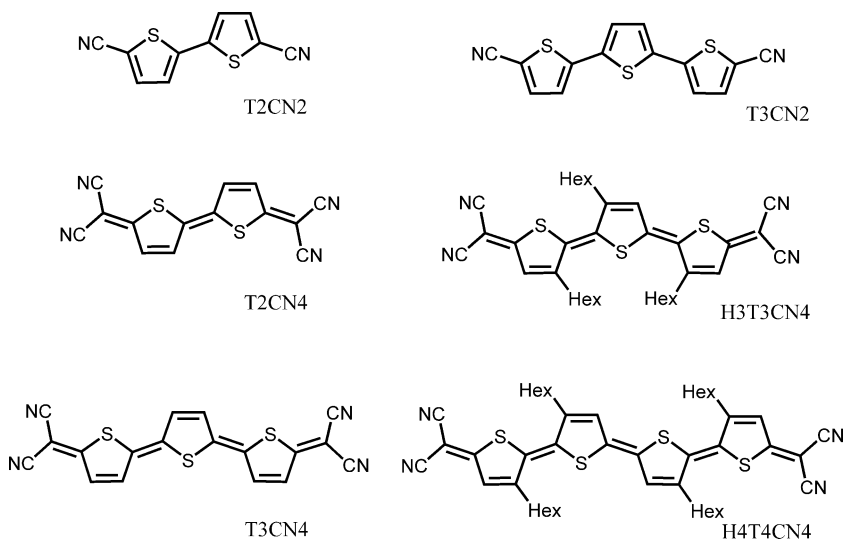


Figure 1. Chemical structures of quinoid and aromatic oligothiophenes.

mic ingredient enhancing the technical relevance of these new molecular systems.^[5]

In this paper, we present our latest results on the quinoidal C(CN)₂-encapsulated oligothiophenes depicted in Figure 1. In the following, we will highlight various experimental and theoretical findings that separately do not provide any new insight, but when considered as a whole, i.e., as originating from the same phenomenon, reveal an intriguing new behavior of these molecules.

2. Results and Discussion

2.1. Spectroscopic Properties: Solid-State Fourier-Transform-Raman Data

Figure 2 shows the evolution of the solid-state pre-resonance Fourier-transform (FT)-Raman spectra recorded for H4T4CN4 as a function of temperature. The thermal cooling/heating cycle

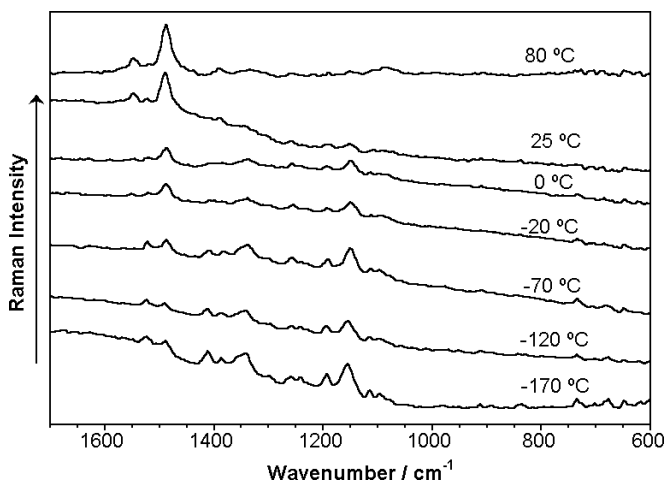


Figure 2. 1064 nm FT-Raman spectra of solid H4T4CN4 as a function of temperature.

is fully reversible. As observed, the spectral profile significantly changes with temperature. Above room temperature, the spectrum is dominated by a strong Raman scattering at 1488 cm⁻¹. This wavenumber is similar to that observed in the Raman spectrum of aromatic quaterthiophene end-capped with methyl groups (1482 cm⁻¹).^[8] As the temperature decreases, the intensity of this feature decreases and new bands appear and grow. At -170 °C, the strongest Raman scatterings are found around 1340 and 1155 cm⁻¹, and the band at 1488 cm⁻¹ is observed as a secondary peak. These changes suggest that, upon laser irradiation, the π -conjugated backbone of H4T4CN4 undergoes a reversible structural evolution from a quinoid-type pattern that predominates at low temperatures to an aromatic-type pattern that prevails at high temperatures. At this point, it is worth mention-

ing that the profile of the FT-IR spectrum recorded for solid-state H4T4CN4 reveals no substantial change from -170 to +80 °C, thus indicating that the material is very stable throughout the full temperature range examined, and that what is observed in the Raman spectrum must be related to the laser excitation at 1064 nm.

The solid-state FT-IR and FT-Raman spectra of the quinoid trimer, H3T3CN4, were also collected as a function of temperature, and the profiles of both spectra did not display noticeable temperature effects. The Raman spectrum is dominated by a very intense scattering at 1395 cm⁻¹ accompanied by medium-weak features at higher (1533, 1498, and 1471 cm⁻¹) and lower (1255, 1200, and 1161 cm⁻¹) wavenumbers. These scatterings remain almost unaltered, both in peak position and relative intensity, as the temperature is varied. Therefore, and in stark contrast to what was found for the tetramer, no structural evolution was observed when recording the solid-state Raman spectrum of H3T3CN4.

2.2. Magnetic Properties: Solid-State Electron Spin Resonance Data

The X-band electron spin resonance (ESR) spectrum recorded for powder samples of the compounds at room temperature gives symmetrical signals at the *g* values given in Table 1. Spin-quantification experiments show 0.3 % radical species exist for H4T4CN4, i.e., approximately 0.15 % of the compound exists in a biradical state, which could be, in principle, associated with the aromatic structure depicted in Figure 3. The percentage of radical species is higher but, in fact, comparable for T3CN4 (see Table 1). On the other hand, it decreases dramatically from T3CN4 to T2CN4, which may be attributed to the decreased number of aromatic rings. The lower value found for H4T4CN4 compared with T3CN4, in spite of the higher number of rings, may be accounted for by hyperconjugation with the alkyl substituents, which destabilizes the aromatic forms.

Table 1. Oligothiophene ESR g values and spin concentrations (S) in the solid state.

Oligothiophene	g	S [spin mol ⁻¹]
H4T4CN4	2.0029	3×10^{-3}
T3CN4	2.0040	10×10^{-3}
T2CN4	2.0037	0.2×10^{-3}
TCNQ	2.0028	2×10^{-5}
T4CN2	2.0038	3×10^{-7}
T3CN2	2.0037	2×10^{-6}

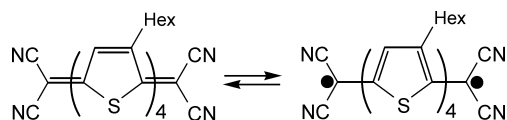


Figure 3. Closed-shell quinoid structure (left) and biradical aromatic structure (right) proposed for H4T4CN4.

In comparison, TCNQ displays a much lower spin concentration (100 times lower or less) and recrystallization does not change its ESR intensity. Crystalline samples of α,ω -dicyano-oligothiophenes, such as T3CN2 and T4CN2, for which a biradical formulation implies the achievement of a quinoid structure, show only very weak ESR signals under the conditions used (see Table 1). Thus, the signals of the TCN-based oligothiophenes investigated here are not attributable to impurities. Also, the possibility that the ESR responses are due to radical anion and cation couples produced by disproportionation is not acceptable. The electrochemical stability in solution (0.9 V or higher) indicates that the concentration of these radical species has an upper limit of 10^{-8} molar fraction, which is five orders of magnitude lower than the measured values.

The intensity of the ESR signal, S , was followed at different temperatures, T . It was found that the signal intensity of solid H4T4CN4 initially decreases with decreasing temperature, then starts increasing again at ca. 250 K (Fig. 4).

The evolution of S with T for the three TCN powders is best described by plots of the product $S \times T$ versus T (Fig. 4). From these plots, we see that, for H4T4CN4, the $S \times T$ value at low T is almost constant (suggesting Curie behavior)^[9] and goes through a steep exponential increase at higher T . The exponential behavior is a well-known feature of the dimer model for radicals.^[9] A closer inspection reveals that the plots for T3CN4 and T2CN4 are, in fact, each constituted of a sigmoid curve, so that the double-exponential formula in Equation 1 was used for successful fitting.

$$S \times T = P1 \exp(-P2/T) + P3 \exp(-P4/T) \quad (1)$$

The double exponential represents two different biradical species (A and B) with

different thermal-activation energies. The pre-exponential parameters, $P1$ and $P3$, which indicate the population of the two states, are such that the $P3/P1$ ratio is ca. 3000 so that, given that the absolute biradical concentration corresponding to $P1$ is between 10^{-2} and 10^{-3} , it is reasonable to argue that $P3$ corresponds to a population of 100%. The exponential factor $P2$ is very low (0.4–0.5 kJ mol⁻¹) and indicates a population of stable biradicals A. In contrast, $P4$ is high, since values of 28 and 17 kJ mol⁻¹ (0.29 and 0.18 eV) were measured for T3CN4 and H4T4CN4, respectively (T2CN4 does not allow the evaluation of this parameter at the allowed temperatures). The second population (B) is strongly activated with a singlet–triplet energy difference ΔE_{ST} that increases as the number of thiophene rings decreases. It is possible that the two biradical forms A and B are an interacting (e.g., dimeric) and an isolated species, respectively.

2.3. Computational Data: Unified View of the Experiments

The structural and electronic properties of H3T3CN4 and H4T4CN4 were theoretically investigated at the B3LYP/6-31G** level, assuming fully planar C_s and C_{2h} structures, respectively. Calculations show that the ground-state equilibrium geometries correspond to heteroquinoid structures with short $C_\beta-C_\beta$ (~ 1.37 Å) and $C_\alpha-C_{\alpha'}$ (~ 1.39 Å) bonds along the oligothiophene skeleton (see Fig. 5).

The Raman spectrum calculated for H3T3CN4 perfectly reproduces the profile of the experimental one. A very intense peak is computed at 1404 cm⁻¹ together with lower-intensity bands at 1530, 1490, 1466, 1254, 1198, and 1162 cm⁻¹. A one-to-one assignment can be therefore performed between theory and experiment. This is not the case, however, for H4T4CN4. The Raman spectrum calculated for H4T4CN4 (Fig. 6a) significantly differs from the experimental spectrum recorded at low

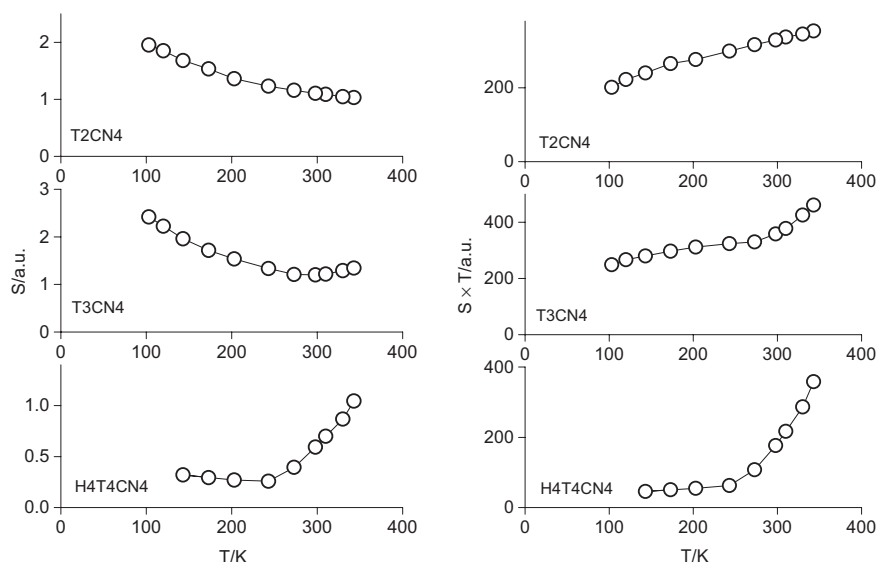


Figure 4. ESR intensity S and product $S \times T$ versus T of T2CN4, T3CN4, and H4T4CN4 powders.

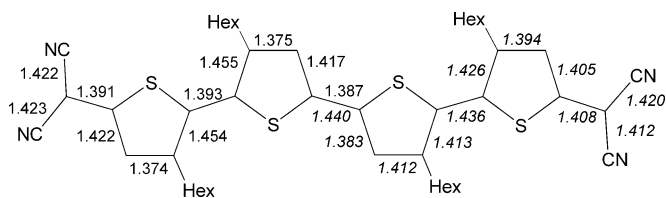


Figure 5. Selected B3LYP/6-31G**-optimized bond lengths (Å) for H4T4CN4 (C_{2h} symmetry) in the S_0 ground state (left half of the molecule) and in the T_1 state (right half, in italics).

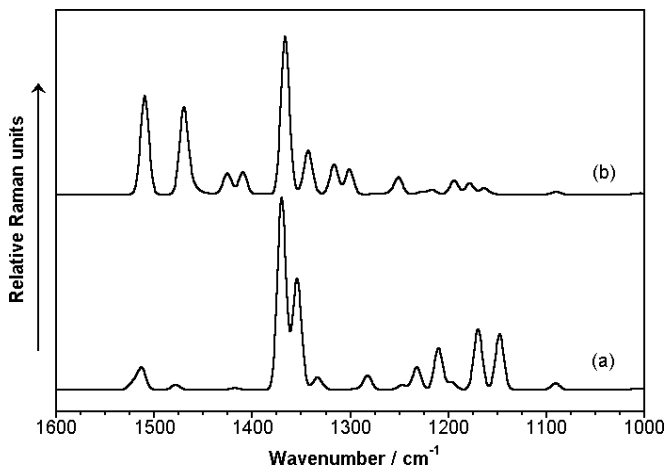


Figure 6. B3LYP/6-31G** Raman spectra calculated for H4T4CN4 in the S_0 ground state (a) and in the T_1 state (b).

temperatures (Fig. 2). Although the strong double peak calculated at 1370–1354 cm⁻¹ can be associated, in a first approach, with the broad scattering measured at 1343 cm⁻¹, no unambiguous one-to-one correlation can be established between theory and experiment. This disagreement suggests that the Raman spectrum measured at low temperatures for H4T4CN4 does not really correspond to the quinoid structure exhibited by the molecule in the ground state, and that other structures/processes come into play upon irradiation at 1064 nm. On the other hand, it should be stressed that the IR spectrum of H4T4CN4, where no laser irradiation was used, is perfectly reproduced by theoretical calculations. This confirms that the quinoid structure depicted in Figure 4 actually corresponds to the ground-state equilibrium geometry of the molecule.

Regarding the electronic structure, quinoid H3T3CN4 and H4T4CN4 were computed to have relatively low values of the HOMO–LUMO (HOMO: highest occupied molecular orbital; LUMO: lowest unoccupied molecular orbital) energy gap (1.72 and 1.35 eV, respectively), which are much smaller than those calculated for aromatic oligothiophenes (T3: 3.45 eV, T4: 3.09 eV). This narrowing of the HOMO–LUMO gap with increasing quinoid character of the backbone was predicted earlier by Brédas for conjugated polymers with a non-degenerate ground state, such as polypyrrole and polythiophene.^[10] The first consequence of the energy-gap narrowing is that H3T3CN4 and H4T4CN4 each have a very intense, low-energy electronic

transition ($S_0 \rightarrow S_1$) in the visible/near-IR region of their absorption spectra (at wavelengths $\lambda_{\text{max}} = 672$ and 790 nm, respectively).^[5a] The second consequence is that the first triplet state (T_1), resulting from the excitation of an electron from the HOMO to the LUMO, appears at very low energies. At the B3LYP/6-31G** level, the adiabatic energy difference between S_0 and T_1 is only 0.43 eV for H3T3CN4 and 0.19 eV for H4T4CN4. The $S_0 \rightarrow T_1$ energy gap was also calculated for the unsubstituted oligomers T2CN4 (0.64 eV), T3CN4 (0.31 eV), and T4CN4 (0.07 eV), for which the theoretical values found were even lower than those of the hexyl-substituted compounds.

Figure 5 compares the C–C (CC) bond lengths optimized for the T_1 state of H4T4CN4 with those calculated for the S_0 state. On going to the T_1 state, the structure of the quaterthiophene backbone becomes more aromatic with C_{α} – $C_{\alpha'}$ bond lengths of ~ 1.44 Å. The aromatization effect is clearly obtained for the central bithiophene unit, for which the single-CC–double-CC bond-alternation pattern is reversed with respect to S_0 , and corresponds to an aromatic oligomer. The effect is less pronounced for the outer thienyl rings, which partially preserve their quinoid character. The geometry predicted for the T_1 state then corresponds to a partially aromatized biradical species that resembles the aromatic structure proposed in Figure 3 for H4T4CN4. Indeed, the highest spin densities (0.38) calculated for the T_1 state are located on the methylene carbons of the C(CN)₂ groups, as sketched in Figure 3. The T_1 state is, therefore, proposed to be the biradical species responsible for the experimentally measured spin concentrations. As the oligomer lengthens, T_1 becomes closer to the ground state and the spin concentration increases. The idea that quinoidal oligothiophenes could switch back to an aromatic biradical structure was first discussed by Hoogmartens et al.^[11] These authors optimized the geometry of sp³-terminated oligomers using the semiempirical AM1 approach, and proposed that the biradical structure becomes more stable for the hexamer.

The small values computed for the $S_0 \rightarrow T_1$ gap suggest that the T_1 state can be slightly populated at room temperature, and that its population should increase as the size of the oligomer increases and as the temperature increases (thermal population at the expense of the S_0 state). Time-dependent density functional theory (TDDFT) calculations performed for H4T4CN4 at the equilibrium geometries of the S_0 and T_1 states reveal that the T_2 state lies below the S_1 state, and that the $S_0 \rightarrow S_1$ vertical transition (1.70 eV, 729 nm) is more energetic than the dipole-allowed $T_1 \rightarrow T_2$ transition (1.35 eV, 920 nm). This suggests that the excitation energy of the $T_1 \rightarrow T_2$ transition matches better with the 1064 nm exciting-laser wavelength used for the Raman experiment. In this scenario, it might be expected that the enhancement factor of the Raman signal by resonance conditions (ratio of up to 10⁶ between off-resonance and full-resonance conditions) for the $T_1 \rightarrow T_2$ excitation might be substantially larger than that associated with the $S_0 \rightarrow S_1$ excitation. This reasonably accounts for the recording of an aromatic-like Raman spectral fingerprint at high temperatures, since the Raman spectra of the thermally excited T_1 molecules, despite their low concentration, could emerge due to the enormous resonant enhancement.

The theoretical data allows us to complete a consistent explanation for additional experimental results reported in the literature that, in principle, seem to be disconnected. First, the occurrence of the T_1 state close in energy to the S_0 state explains the anti \rightarrow syn conformational isomerism detected in solution by UV-vis and NMR spectroscopies for T2CN4 β -substituted with hexyl groups.^[6a] This isomerization has been also observed for trimer derivatives and requires the existence of a transition state of biradical character with a small activation energy. Second, the almost negligible $S_0 \rightarrow T_1$ gap obtained for T4CN4 suggests that the triplet state would be more significantly populated, leading to a less stable system. This would explain why, in contrast to H4T4CN4, the synthesis of unsubstituted T4CN4 failed experimentally.^[6a]

The B3LYP/6-31G**-optimized structure of H4T4CN4 in the T_1 state was also used to recalculate the Raman spectrum. As displayed in Figure 6b, the theoretical spectrum presents two high intensity peaks at 1510 and 1470 cm^{-1} and a very intense peak at 1366 cm^{-1} . The first two peaks originate in the $C_\alpha-C_\beta$ stretchings of the aromatic-type bithiophene central unit, and can be correlated with the experimental peaks observed at 1543 and 1488 cm^{-1} in the Raman spectra recorded at high temperatures. The peak at 1366 cm^{-1} is similar in nature and position to the most intense peak of the S_0 state (Fig. 5a), and is not observed in the high-temperature Raman spectra. This seeming discrepancy could have originated from the absence of intensity modulation by resonance effects in the theoretical simulation of the Raman signal.

3. Conclusions

Quinoid oligothiophenes are not only excellent candidates for ambipolar conduction in electronic devices because of their versatile electrochemistry and solid-state properties, but they are also systems with notable photophysical features. In this regard, a number of interconnected findings are consistently explained by the consideration of biradical species associated with the presence of low-lying triplet electronic states. These properties open the way for considering the rational design of new advanced materials based on quinoid oligothiophenes that have tunable electrical, optical, and magnetic properties. By increasing the length of the oligomer, charge injection is favored, simultaneous p- and n-conductivity is made feasible, strong electronic absorptions are observed in the red and near-IR regions, and the concentration of free electrons in the material is enhanced. There is also the possibility of introducing new substituents on the oligothiophene chain to modulate the amphoteric redox properties and/or to influence the overlap of the molecules in the solid, thus changing the mobilities of the charge carriers in the material.

4. Experimental

Synthesis: Synthetic procedures have been followed according to strategies previously reported in the literature [12].

Spectroscopic Details: FT-Raman spectra were measured by use of the FT-Raman accessory kit (FRA/106-S) of a Bruker Equinox 55 FT-IR interferometer. A continuous-wave Nd:YAG (YAG: yttrium aluminum garnet) laser working at 1064 nm was employed for Raman excitation. 3000 scans were averaged in each spectrum obtained with laser power lower than 15 mW. A variable-temperature cell (Specac P/N 21525) with interchangeable pairs of quartz windows was used to record the FT-Raman spectra at different temperatures. This is equipped with a Cu-constantan thermocouple for temperature-monitoring purposes, and any temperature from -170 to $+150$ $^\circ\text{C}$ can be achieved. Spectra were recorded after waiting for thermal equilibrium at the sample, which required 20 min for every increment of 10 $^\circ\text{C}$.

Magnetic Measurements: ESR spectra were measured on a Bruker ER 100D. Absolute spin calibration was performed with $\text{VOSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ or DPPH crystals; g -value calibration was done with thin films of DPPH ($g = 2.0036$). Temperatures in the range 100–350 K were obtained with a Bruker ER 4111 VT variable temperature unit.

Theoretical Calculations: Density functional theory (DFT) calculations were performed using the B3LYP functional [13] and the 6-31G** basis set [14] as implemented in GAUSSIAN 03 [15]. The lowest-energy T_1 triplet states were computed by using spin-unrestricted UB3LYP spin functions. The maximum value obtained for S^2 was 2.05 before annihilation, very close to the value of 2 theoretically required for a triplet, showing that spin contamination is almost absent. Vertical excitation energies were calculated by using the time-dependent DFT (TDDFT) approach. B3LYP harmonic vibrational frequencies were scaled down by a factor of 0.96 as recommended by Scott and Radom [16]. Theoretical Raman spectra were generated by convoluting the scaled frequencies with Gaussian functions (10 cm^{-1} width at the half maximum). The heights of the Gaussians were taken from the computed Raman scattering activities.

Received: May 10, 2005

Final version: September 15, 2005

Published online: January 19, 2006

- [1] a) A. R. Brown, A. Pomp, C. M. Hart, D. M. de Leeuw, *Science* **1995**, 270, 972. b) Y.-Y. Lin, D. J. Gundlach, S. F. Nelson, T. N. Jackson, *IEEE Trans. Electron Devices* **1997**, 44, 1325. c) G. Horowitz, *Adv. Mater.* **1998**, 10, 365. d) H. Sirringhaus, R. J. Wilson, R. H. Friend, M. Inbasekaran, W. Wu, E. P. Woo, M. Grell, D. D. C. Bradley, *Appl. Phys. Lett.* **2000**, 77, 406. e) C. D. Dimitrakopoulos, P. R. L. Malefant, *Adv. Mater.* **2002**, 14, 99. f) Z.-T. Zhu, J. T. Mason, R. Dieckmann, G. G. Malliaras, *Appl. Phys. Lett.* **2002**, 81, 4643. g) Z. Bao, J. A. Rogers, H. E. Katz, A. Dodabalapur, in *Thin-Film Transistors* (Eds: C. R. Kagan, P. Andryl) Marcel Dekker, New York **2003**, p. 377. h) G. Horowitz, *J. Mater. Res.* **2004**, 19, 1946. i) Special issue on "Organic Electronics", *Chem. Mater.* **2004**, 16, 4381.
- [2] a) D. Fichou, G. Horowitz, Y. Nishikitani, F. Garnier, *Chemtronics* **1988**, 3, 176. b) D. Fichou, G. Horowitz, Y. Nishikitani, J. Roncali, F. Garnier, *Synth. Met.* **1989**, 28, C729. c) F. Garnier, F. Z. Peng, G. Horowitz, *Adv. Mater.* **1990**, 2, 259. d) H. Akimichi, K. Waragai, S. Hotta, H. Kano, H. Sakaki, *Appl. Phys. Lett.* **1991**, 58, 1500. e) F. Garnier, A. Yassar, R. Hajlaoui, G. Horowitz, D. Deloffre, B. Servet, S. Ries, P. Alnot, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 8716. f) F. Garnier, A. Yassar, R. Hajlaoui, P. Srivastava, *Science* **1994**, 265, 1684. g) H. E. Katz, A. Dodabalapur, L. Torsi, D. Elder, *Chem. Mater.* **1995**, 7, 2238. h) T. Noda, I. Imae, N. Noma, Y. Shirota, *Adv. Mater.* **1997**, 9, 239. i) T. Noda, H. Ogawa, N. Noma, Y. Shirota, *Appl. Phys. Lett.* **1997**, 70, 699. j) M. Granstrom, K. Petrisch, A. C. Arias, A. Lux, M. R. Andersson, R. H. Friend, *Nature* **1998**, 395, 257. k) C. Giebeler, H. Antoniadis, D. D. C. Bradley, Y. Shirota, *J. Appl. Phys.* **1999**, 85, 608. l) H. E. Katz, Z. Bao, S. L. Gilat, *Acc. Chem. Res.* **2001**, 34, 359. m) A. J. Makinen, I. G. Hill, T. Noda, Y. Shirota, Z. H. Kafafi, *Appl. Phys. Lett.* **2001**, 78, 670. n) M. Cocchi, D. Virgili, G. Giro, V. Fattori, P. Di Marco, J. Kalinowski, Y. Shirota, *Appl. Phys. Lett.* **2002**, 80, 2401.

- [3] a) A. Facchetti, Y. Deng, A. Wang, Y. Koide, H. Sirringhaus, T. J. Marks, R. H. Friend, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 4547. b) A. Facchetti, M. Muehlethaler, H. E. Katz, T. J. Marks, *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 33. c) A. Facchetti, M.-H. Yoon, C. L. Stern, H. E. Katz, T. J. Marks, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 3900. d) A. Facchetti, M.-H. Yoon, C. L. Stern, G. R. Hutchison, M. A. Ratner, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 13480. e) A. Facchetti, M. Muehlethaler, M.-H. Yoon, G. R. Hutchison, M. A. Ratner, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 13859. f) M.-H. Yoon, S. A. DiBenedetto, A. Facchetti, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 1348.
- [4] a) R. J. Chesterfield, C. R. Newman, T. M. Pappenfus, P. C. Ewbank, M. H. Haukaas, K. R. Mann, L. L. Miller, C. D. Frisbie, *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 1278. b) T. M. Pappenfus, R. J. Chesterfield, C. D. Frisbie, K. R. Mann, J. Casado, J. D. Raff, L. L. Miller, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 4184. c) C. R. Newman, C. D. Frisbie, D. A. da Silva, J.-L. Brédas, P. C. Ewbank, K. R. Mann, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 4436. d) D. E. Janzen, M. W. Burand, P. C. Ewbank, T. M. Pappenfus, H. Higuchi, D. A. da Silva, V. G. Young, J.-L. Brédas, K. R. Mann, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 15295. e) Y. Kunugi, K. Takimiya, Y. Toyoshima, K. Yamashita, Y. Aso, T. Otsubo, *J. Mater. Chem.* **2004**, *14*, 1367.
- [5] a) J. Casado, L. L. Miller, K. R. Mann, T. M. Pappenfus, H. Higuchi, E. Ortí, B. Milián, R. Pou-Amerigo, V. Hernández, J. T. López Navarrete, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 12380. b) T. M. Pappenfus, J. D. Raff, E. J. Hukkanen, J. R. Burney, J. Casado, S. M. Drew, L. L. Miller, K. R. Mann, *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 6015.
- [6] a) K. Yui, Y. Aso, T. Otsubo, F. Ogura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1989**, *62*, 1539. b) H. Higuchi, T. Nakayama, H. Koyama, J. Ojima, T. Wada, H. Sasabe, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1995**, *68*, 2363. c) H. Higuchi, S. Yoshida, Y. Uraki, J. Ojima, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1998**, *71*, 2229.
- [7] a) C. van Pham, A. Burkhardt, R. Shabana, D. D. Cunningham, H. B. Mark, Jr., H. Zimmer, *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.* **1989**, *46*, 153. b) J. Guay, P. Kasai, A. Díaz, R. Wu, J. M. Tour, L. H. Dao, *Chem. Mater.* **1992**, *4*, 1097. c) P. Bäuerle, U. Segelbacher, K.-U. Gaudl, D. Huttenlocher, M. Mehring, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 76.
- [8] V. Hernández, J. Casado, F. J. Ramírez, G. Zotti, S. Hotta, J. T. López Navarrete, *J. Chem. Phys.* **1996**, *104*, 9271.
- [9] M. Kinoshita, in *Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers*, Vol. 1 (Ed: H. S. Nalwa), Wiley, New York **1997**, Ch. 15.
- [10] J. L. Brédas, *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 3808.
- [11] I. Hoogmartens, P. Adriaensens, D. Vandezande, J. Gelan, C. Quattocchi, R. Lazzaroni, J.-L. Brédas, *Macromolecules* **1992**, *25*, 7347.
- [12] a) For T2CN2 and T3CN2: T. M. Barclay, A. W. Cordes, C. D. Mackinnon, R. T. Oakley, R. W. Reed, *Chem. Mater.* **1997**, *9*, 981. b) For T2CN4, see [6c]. c) For T3CN4, see [6a]. d) For H3T3CN4 and H4T4CN4, see [6b].
- [13] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 1372.
- [14] 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.
- [15] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. González, J. A. Pople, *Gaussian 2003, Revision C.02*, GAUSSIAN INC., Wallingford CT 2004.
- [16] A. P. Scott, L. Radom, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 16502.

ARTÍCULO III

“Magnetic and Conductive Properties of Quinoidal Oligothiophenes”

G. Zotti, S. Zecchin, B. Vercelli, A. Berlin, J. Casado, V. Hernández,
R. Ponce Ortiz, J. T. López Navarrete, E. Ortí, P. M. Viruela and
B. Milián.

Chem. Mater. **18** (2006) 1539.

Magnetic and Conductive Properties of Quinoidal Oligothiophenes

G. Zotti,* S. Zecchin, and B. Vercelli

Istituto CNR per l' Energetica e le Interfasi, c.o Stati Uniti 4, 35127 Padova, Italy

A. Berlin

Istituto CNR di Scienze e Tecnologie Molecolari, via C. Golgi 19, 20133 Milano, Italy

J. Casado, V. Hernández, R. P. Ortiz, and J. T. López Navarrete

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

E. Ortí, P. M. Viruela, and B. Milián

Institut de Ciència Molecular, Universitat de València, Doctor Moliner 50, Burjassot 46100, Spain

Received October 3, 2005. Revised Manuscript Received January 23, 2006

The magnetic and conductive properties of a series of quinoidal oligothiophenes, that is, bis-(dicyanomethylene)oligothiophenes (T_nCN_4 , $n = 2-4$), have been investigated in the solid state and (for magnetic analysis) in solution, and the results have been compared with those from density functional theory (DFT) calculations. Solution electron spin resonance (ESR) spectra of radical cations and anions are characterized by hyperfine structures due to coupling with nitrogen and thiophene hydrogen atoms. Neutral solutions are ESR active, indicating a significant presence of diradical species with no hyperfine structure. ESR spectra of powder samples at room temperature give a concentration of radical species up to 1 mol % (T_3CN_4), that is, 0.5% of the compound exists in a diradical state. The percentage decreases dramatically from T_3CN_4 to T_2CN_4 , as a result of the decreased number of aromatic rings. The diradical concentration increases with temperature according to activation energies which are higher for the shorter members and in very good agreement with DFT calculations. Tetrahexyl-substituted T_4CN_4 is redox conducting at the neutral-polaron mixed oxidation level with a maximum conductivity of 0.03 S cm^{-1} , about two orders of magnitude higher in comparison with an aromatic tetrahexyl-substituted octathiophene.

1. Introduction

Oligothiophenes have attracted considerable attention over the past few years for their use as the active component in many organic device technologies, particularly in organic field effect transistors (OFETs).¹ Quinoid oligothiophenes, such as bis(dicyanomethylene)oligothiophenes (T_nCN_4), display a smaller highest occupied molecular orbital (HOMO)–lowest unoccupied molecular orbital (LUMO) energy gap than usual for aromatic oligothiophenes, thus making ambipolar or dual (both p- and n-type) charge transport more likely because smaller gate voltages are required to populate the HOMO and LUMO levels (valence and conduction bands) with charge carriers.^{2–4}

A recent paper⁵ has summarized results on different ter- and tetrathiophenes of the T_nCN_4 type. Electronic properties,

such as the HOMO–LUMO optical band gap, are correlated with the crystal packing parameter. It was previously reported³ that vapor- and solution-deposited films function as n-channel semiconductors with improved n-channel mobilities or ambipolar (n-channel and p-channel depending on the sign of the gate bias) behavior. The unique electronic structure of the quinoid thiophene molecules allows them to function simultaneously as donors and acceptors.

Beside the conductive properties, this class of organic semiconductors may display novel magnetic properties. In fact their quinoid structure may allow the existence of diradicals by the stabilization of the relevant aromatic structure.⁶ However, no magnetic investigation was performed on such compounds. Only very recently⁷ the synthesis and characterization of a series of substituted T_nCN_4 ($n = 1-6$) soluble oligomers have been evidenced for $n = 5$ and 6 unpaired-electron species in solution, identified as diradi-

* To whom correspondence should be addressed: tel. (39)049-829-5868, fax (39)049-829-5853, e-mail g.zotti@ieni.cnr.it.

(1) *Handbook of Oligo- and Polythiophenes*; Fichou, D., Ed.; Wiley-VCH: Weinheim, Germany, 1999.

(2) (a) Yui, K.; Aso, Y.; Otsubo, T.; Ogura, F. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1987**, 1816. (b) Yui, K.; Aso, Y.; Otsubo, T.; Ogura, F. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1989**, *62*, 1539. (c) Yui, K.; Ishida, H.; Aso, Y.; Otsubo, T.; Ogura, F.; Kawamoto, A.; Tanaka, J. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1989**, *62*, 1547. (d) Ishida, H.; Yui, K.; Aso, Y.; Otsubo, T.; Ogura, F. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1990**, *63*, 2828. (e) Ogura, F.; Otsubo, T.; Aso, Y. *Sulfur Reports* **1992**, *11*, 439. (f) Yoshida, S.; Fujii, M.; Aso, Y.; Otsubo, T.; Ogura, F. *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 3077. (g) Higuchi, H.; Yoshida, S.; Uraki, Y.; Ojima, J.; *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1998**, *71*, 2229.

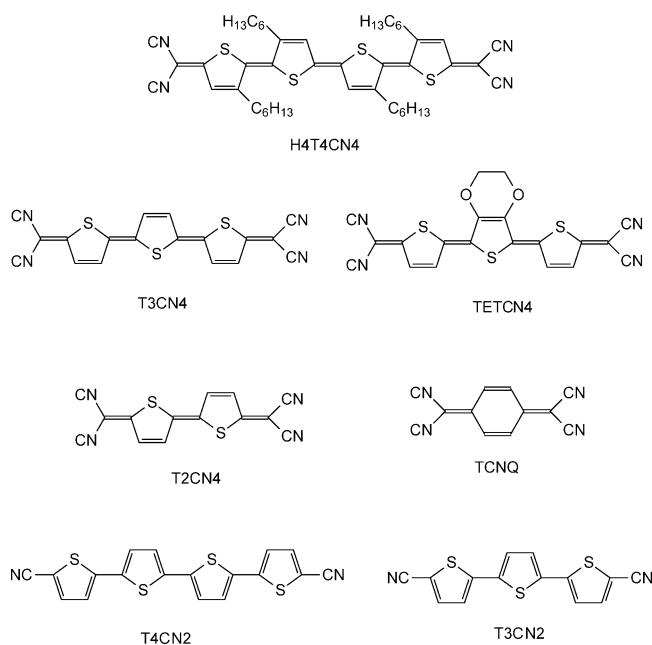
(3) Casado, J.; Miller, L. L.; Mann, K. R.; Pappenfus, T. M.; Higuchi, H.; Ortiz, E.; Milián, B.; Pou-Amerigo, R.; Hernandez, V.; Lopez Navarrete, J. T. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 12380.

(4) Higuchi, H.; Nakayama, T.; Koyama, H.; Ojima, J.; Wada, T.; Sasabe, H. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1995**, *68*, 2363.

(5) Janzen, D. E.; Burand, M. W.; Ewbank, P.C.; Pappenfus, T. M.; Higuchi, H.; da Silva Filho, D. A.; Young, V. G.; Bredas, J. L.; Mann, K. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 15295.

(6) Hoogmartens, I.; Adriaenssens, P.; Vanderzande, D.; Gelan, J.; Quattrocchi, R.; Lazzaroni, R.; Brédas, J. L. *Macromolecules* **1992**, *25*, 7347.

Chart 1



cal, but no evidence for such species was obtained for the lower members. The thermal generation of magnetic responses in such molecules may be useful for both fundamental knowledge and applications, for example, in organic magnetic devices.

Here we report on the magnetic and conductive properties of a $T_n\text{CN}_4$ series ($n = 2-4$, Chart 1). The investigated oligothiophenes comprise a novel terthiophene-based quinodimethane bearing an electron rich 3,4-ethylenedioxythiophene (EDOT) central unit (TETCN4). We have undertaken the study of the magnetic properties of neutral materials in the solid state, compared with those of neutral (undoped) and positively and negatively doped (cationic and anionic) materials in solution and the conductive properties of thin solid films. Density functional theory (DFT) calculations have also been performed to correlate energy gaps and thermally activated magnetic responses. This investigation parallels the electronic and vibrational spectroscopic investigation performed previously on hexyl-substituted bis(dicyanomethylene)terthiophene and -tetrathiophene.³

2. Experimental Section

2.1. Chemicals and Reagents. Acetonitrile was reagent grade (Uvasol, Merck) with a water content $<0.01\%$. TCNQ (98% from Fluka) was recrystallized from acetonitrile. The supporting electrolyte tetrabutylammonium perchlorate (Bu_4NClO_4) and all other chemicals were reagent grade and used as received.

5,5''-Bis(dicyanomethylene)-3,3',3'''-tetrahexyl-5,5''-dihydro-2,2':5',2'':5'''-quaterthiophene (H4T4CN4),⁴ 5,5''-bis(dicyanomethylene)-5,5''-dihydro-2,2':5',2''-terthiophene (T3CN4),⁸ 5,5''-bis(dicyanomethylene)-5,5''-dihydro-2,2'-bithiophene (T2CN4),⁸ 5,5''-bis(dicyanomethylene)-3',4'-ethylenedioxy-5,5''-dihydro-2,2':5',2''-terthiophene (TETCN4),⁹ 5,5''-dicyano-2,2':5',2'':5'''-quater-

thiophene (T4CN2),⁹ and 5,5''-dicyano-2,2':5',2''-terthiophene (T3CN2)¹⁰ were prepared as in the literature.

2.2. Apparatus and Procedure. Experiments were performed at room temperature under nitrogen in three electrode cells. The counter electrode was platinum; the reference electrode was a silver/0.1 M silver perchlorate in acetonitrile (0.34 V vs saturated calomel electrode). The voltammetric apparatus (AMEL, Italy) included a 551 potentiostat modulated by a 568 programmable function generator coupled to a 731 digital integrator.

The working electrode for cyclic voltammetry (CV) was a platinum minidisk electrode (0.003 cm^2). For electronic spectroscopy, a $0.8 \times 2.5 \text{ cm}$ indium tin oxide sheet (ca. $20 \Omega/\text{square}$ resistance, from Balzers, Liechtenstein) was used.

Electronic spectra were taken with a Perkin-Elmer Lambda 15 spectrometer.

Electron spin resonance (ESR) spectra were taken on a Bruker ER 100D following the procedure previously described.¹¹ Absolute spin calibration was performed with $\text{VOSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ or 2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl (DPPH) crystals, g -value calibration with thin films of DPPH ($g = 2.0036$).¹² Temperatures in the range 100–350 K were obtained with a Bruker ER 4111 VT variable temperature unit.

The apparatus and procedures used for the in situ conductivity experiments were previously described in detail.^{13,14} The electrode for conductivity measurements was a microband array platinum electrode ($5 \mu\text{m}$ bandwidth, 100 nm thick) with interband spacing of $5 \mu\text{m}$. The deposit was thick enough to ensure minimum resistance, under which condition the conductivity σ is given by $\sigma = k/(R - R_0)$, where R is the measured resistance, R_0 is the lead resistance, and k is the cell constant.

2.3. Theoretical Calculations. DFT calculations were performed using the B3LYP functional¹⁵ and the 6-31G** basis set¹⁶ as implemented in Gaussian 03.¹⁷ The equilibrium geometries of the neutral molecules were computed both for the ground state (closed-shell singlet) and for the lowest-energy triplet state (T_1). The geometries of the cation and anion species were also optimized for selected compounds. Spin-unrestricted UB3LYP spin functions were used to calculate the T_1 state and the charged species. T2CN4,

(7) Takahashi, T.; Matsuoka, K.; Takimiya, K.; Otsubo, T.; Aso, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 8928.

(8) Hernandez, V.; Hotta, S.; Lopez Navarrete, J. T. *J. Chem. Phys.* **1998**, *109*, 2543.

(9) Berlin, A.; Grimoldi, S.; Zotti, G.; Osuna, R. M.; Ruiz Delgado, M. C.; Ponce Ortiz, R.; Casado, J.; Hernández, V.; López Navarrete, J. T. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 22308.

(10) Barclay, T. M.; Cordes, A. W.; Mackinnon, R. T.; Oakley, R.; Reed, R. W. *Chem. Mater.* **1997**, *9*, 981.

(11) Zotti, G.; Schiavon, G. *Synth. Met.* **1989**, *31*, 347.

(12) Inzelt, G.; Day, R. W.; Kinstle, J. F.; Chambers, J. Q. *J. Phys. Chem.* **1983**, *87*, 4592.

(13) Schiavon, G.; Sitran, S.; Zotti, G. *Synth. Met.* **1989**, *32*, 209.

(14) Aubert, P. H.; Groenendaal, L.; Louwet, F.; Lutsen, L.; Vanderzande, D.; Zotti, G. *Synth. Met.* **2002**, *126*, 193.

(15) Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 1372.

(16) Francl, M. M.; Pietro, W. J.; Hehre, W. J.; Binkley, J. S.; Gordon, M. S.; Defrees, D. J.; Pople, J. A. *J. Chem. Phys.* **1982**, *77*, 3654.

(17) Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Montgomery, J. A., Jr.; Vreven, T.; Kudin, K. N.; Burant, J. C.; Millam, J. M.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Barone, V.; Mennucci, B.; Cossi, M.; Scalmani, G.; Rega, N.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Klene, M.; Li, X.; Knox, J. E.; Hratchian, H. P.; 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.; Ayala, P. Y.; Morokuma, K.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Zakrzewski, V. G.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cui, Q.; Baboul, A. G.; Clifford, S.; Cioslowski, J.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M. W.; Gonzalez, C.; Pople, J. A. *Gaussian 03*, revision C.02; Gaussian, Inc.: Wallingford, CT, 2004.

Table 1. $TnCN4$ Oxidation (E_{ox}^0) and Reduction (E_{red}^0) Potentials in CH_2Cl_2 versus Ag/Ag^+ , Energy Gap (Maximum Absorption) in CH_2Cl_2 ($E_g(\lambda)$), and Calculated Energy Gap ($E_g(\text{calcd})$)

compound	E_{ox}^0 , V	E_{red}^0 , V	$E_g(\lambda)$, eV (nm)	$E_g(\text{calcd})$, eV
H4T4CN4 ⁴	0.58, 1.12	-0.31	1.57 (790)	1.35
T4CN4				1.27
T3CN4 ⁸	1.05 ^a	-0.37, -0.43	1.92 (645)	1.62
T2CN4 ⁸	1.55 ^b	-0.37, -0.60	2.26 (550)	2.12
TETCN4 ⁹	0.85	-0.49, -0.57	1.88 (660)	1.63

^a Scarcely reversible. ^b Irreversible (peak potential, E_p).

T4CN4, and H4T4CN4 were calculated under C_{2h} symmetry constraints, while the C_{2v} and C_2 symmetries were imposed for T3CN4 and TETCN4, respectively.

3. Results and Discussion

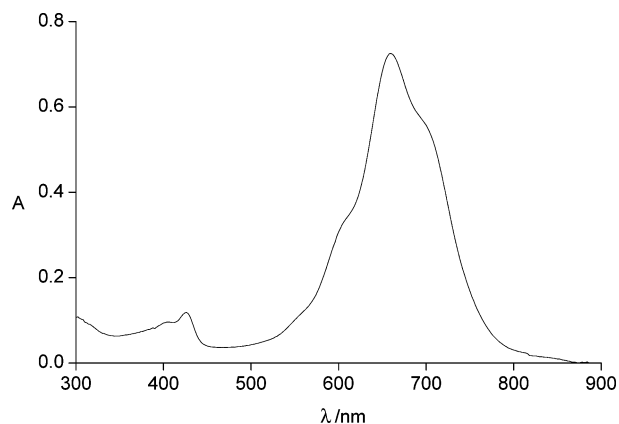
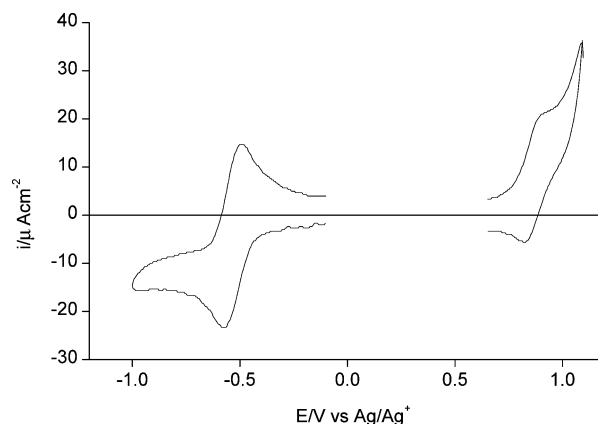
3.1. Optical and Electrochemical Properties. A thorough structural investigation on a series of alkyl-substituted T3CN4 and T4CN4 oligomers, which also includes optical and electrochemical results, has recently appeared in the literature.⁵ The optical and electrochemical parameters of the $TnCN4$ here investigated are summarized in Table 1.

The UV-vis spectrum of these compounds is dominated by a strong absorption, attributable to the HOMO-LUMO electronic transition. The electronic spectrum of TETCN4, the recently produced trimer,⁹ shows the usual vibronic structure with maximum absorption at 660 nm (Figure 1), slightly higher than that for T3CN4 (645 nm).

Considering the electrochemical properties (potentials are also given in Table 1), the compounds are reversibly reduced in two one-electron reduction processes which are separate for T2CN4 but merged into a single two-electron reduction process for the other $TnCN4$ members ($n > 2$), TETCN4 included (Figure 2). In the latter cases the potential separation between the one-electron processes is 60–80 mV, from which one obtains two subsequent one-electron reductions¹⁸ and predicts that the one-electron reduction product, namely, the radical anion, is appreciably stable.

Considering the oxidation, whereas H4T4CN4 gives a low-potential one-electron oxidation and a stable radical cation, T3CN4, TETCN4, and T2CN4 produce a radical cation species labile in the electrolysis time scale.

Compared with T3CN4, TETCN4 shows a negative shift of both the reduction and the oxidation potentials (particularly oxidation) due to the electron-donor properties of the EDOT unit.

**Figure 1.** UV-vis spectrum of TETCN4 in $CHCl_3$ solution.**Figure 2.** CV of 2×10^{-4} M TETCN4 in CH_2Cl_2 solution.

3.2. Theoretical Electronic Structure. The values calculated for the HOMO-LUMO energy gap in the $TnCN4$ series (see Table 1) are much smaller than those obtained for aromatic oligothiophenes Tn (e.g., 1.62 eV for T3CN4 vs 3.45 eV for T3) and are due to the quinoid structure of the molecule which reverses the topologies of the HOMO and the LUMO and narrows the gap.

The first consequence of the reduction of the energy gap is that these molecules present a very intense, low energy electronic transition in the visible region as observed in the absorption spectra. Table 1 shows that the theoretical trend calculated for the HOMO-LUMO gap follows the experimental results.

The second consequence is that the T_1 state, resulting from the excitation of an electron from the HOMO to the LUMO, appears at very low energies (see Table 3). At the B3LYP/6-31G** level, the adiabatic energy difference between S_0 and T_1 (ΔE_{ST}) is of only 0.64 eV for T2CN4, decreases to 0.31 eV for T3CN4, and is almost negligible for T4CN4 (0.07 eV).¹⁹ Moreover, calculations show that ΔE_{ST} increases from 0.07 to 0.19 eV when T4CN4 is substituted with hexyl groups. The small values calculated for ΔE_{ST} suggest that the T_1 state could be populated at room temperature and that the population should increase with temperature and as the size of the oligomer increases. Thus the spin concentration is expected to increase from the dimer to the tetramer, although the presence of alkyl groups could influence this trend. These predictions are evidenced by ESR investigations at different temperatures (see below).

Figure 3 displays the equilibrium bond lengths calculated for TETCN4 both in the ground state and in the lowest-energy triplet state T_1 . The S_0 state presents a quinoid

(18) Myers, R. L.; Shain, I. *Anal. Chem.* **1969**, *41*, 980.

(19) The diradical species was also computed as a singlet state within the spin-unrestricted approach using the mixed spin state option (GUESS = MIX) of Gaussian 03. This option builds, as the initial guess wave function, a 1:1 mixture of the singlet and triplet states with a spin-squared expectation value $\langle S^2 \rangle = 1$ and has been shown to provide reliable geometries and energies for singlet-state diradicals even though the spin density it provides is fully wrong (Davidson, E. R. *Int. J. Quantum Chem.* **1998**, *69*, 241. Lahti, P. M.; Ichimura, A. S.; Sanborn, J. A. *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 251). For T2CN4, T3CN4, and T4CN4, the UB3LYP/GUESS = MIX calculations did not provide a reliable description of the singlet-state diradical and mostly converged to the closed-shell 1A_g (dimer and tetramer) or 1A_1 (trimer) state. The expectation values obtained for S^2 are significantly lower than 1. For instance, the values calculated for $\langle S^2 \rangle$ in T3CN4 are 0.20 and 0.02 before and after annihilation of the first spin contaminant, respectively.

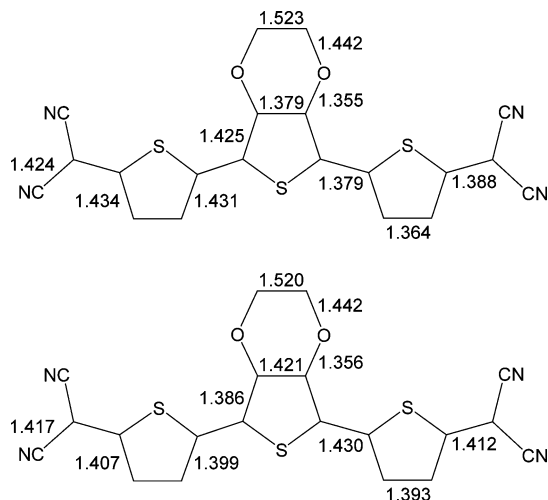


Figure 3. B3LYP/6-31G**-optimized bond lengths (Å) for TETCN4 (C_2 symmetry) in the S_0 ground state (top) and in the T_1 state (bottom).

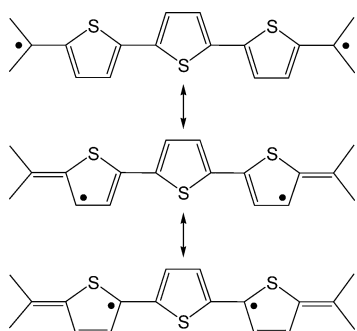


Figure 4. Resonant forms proposed to represent the T_1 state of TETCN4.

structure, in which the shortest carbon–carbon (CC) distances correspond to the C_β – C_β bonds of the thiophene rings (1.36–1.38 Å), to the inter-ring C_α – C_α bonds (1.38 Å), and to the bonds connecting the oligothiophene spacer to the $C(CN)_2$ groups (1.39 Å). On passing to T_1 , the central thiophene ring reverses the $C=C/C-C$ bond-length alternation pattern and the outer thiophene rings exhibit almost no alternation. The inter-ring C_α – C_α bonds lengthen from 1.38 Å in S_0 to 1.43 Å in T_1 . Thus, the molecular structure in T_1 is more aromatic than quinoid and, according to the values calculated for the atomic spin densities, it corresponds to a superposition of the resonant structures sketched in Figure 4.

The molecular structures of the cation and anion of the T3CN4 and TETCN4 trimers were also optimized at the B3LYP/6-31G** level. Both oxidation and reduction produce a partial aromatization of the terthiophene skeleton. Upon oxidation, electrons are mainly extracted from the terthiophene backbone which for TETCN4 supports charges of +0.40e on the central EDOT unit and of +0.37e on the outer thiophene rings. Upon reduction, electrons are mainly introduced on the $C(CN)_2$ groups which accumulate charges of –0.51e in TETCN4. Compared to T3CN4, the electron-releasing effect of the ethylenedioxy group in TETCN4 is evidenced by the adiabatic values calculated for the ionization energy (IE) and the electron affinity (EA). Both the IE (7.12 and 6.82 eV) and the EA (3.37 and 3.12 eV) decrease in passing from T3CN4 to TETCN4 in agreement with the stronger electron donor and the poorer electron acceptor abilities electrochemically observed for TETCN4.

Table 2. Oligothiophene ESR g Values and Spin Concentrations in the Solid State.

compound	g	S , spin mol^{-1}
H4T4CN4	2.0029	3×10^{-3}
T3CN4	2.0040	10×10^{-3}
T2CN4	2.0037	0.2×10^{-3}
TETCN4	2.0031	0.3×10^{-3}
TCNQ	2.0028	2×10^{-5}
T4CN2	2.0038	3×10^{-7}
T3CN2	2.0037	2×10^{-6}

3.3. Solid-State ESR. 3.3.1. Room-Temperature Analysis.

The X-band ESR spectrum recorded for powder samples of the compounds at room temperature give symmetrical signals at the g values given in Table 2. Spin-quantification experiments show high concentrations of unpaired-electron species (3×10^{-4} to 10^{-2} molar fraction of unpaired electrons, see Table 2). For comparison, crystalline TCNQ displays a much lower spin concentration (ca. 10^{-5} molar fraction). Crystalline samples of the α,ω -dicyano-oligothiophenes, for which a diradical formulation is much unfavored, show even weaker ESR signals (10^{-6} to 10^{-7} molar fraction, see Table 2). Thus, the signals of the T_n CN4 compounds here investigated are not attributable to impurities.

Also, the possibility that the ESR responses are due to radical anion and cation couples produced by disproportionation of two neutral molecules is not acceptable. The electrochemical stability in solution (0.9 V or higher, see Table 1) gives these radical species an upper limit of 10^{-8} molar fraction to their concentration, which is five orders of magnitude lower than the measured values. On this basis we attribute the measured magnetic responses to diradicals.

For H4T4CN4 the value of concentration is 0.3 mol % of radical species; that is, approximately 0.15% of the compound exists in a diradical state. The percentage is higher but in fact comparable for T3CN4 (see Table 2). Instead it decreases dramatically from T3CN4 to T2CN4, which may be attributed to the decreased number of aromatic rings. The lower value for H4T4CN4 compared with T3CN4, despite the higher number of rings, may be accounted for by hyperconjugation with the alkyl substituents, which destabilizes the aromatic forms. Spin-quantification experiments for TETCN4 show a molar fraction of radical species comparable with the value found for T2CN4 (see Table 2); that is, the presence of the electron rich substituent destabilizes the diradical form, probably via resonance of the alkoxy moiety.

3.3.2. g Values. In the unpaired-electron species of the unsubstituted compounds T2CN4 and T3CN4 (the synthesis of the T4CN4 tetramer was unsuccessful),^{2c} the g values fall in the range 2.0037–2.0040, that is, with a substantial increase from the free electron value (2.0023). It must be noticed that the same values are measured in powders of α,ω -dicyano-oligothiophenes.

The g values of organic radicals are related to the orbital participation of carbon, sulfur, nitrogen, and oxygen atoms according to the equation

$$\Delta g = g - g_e \propto \lambda/E_g \quad (1)$$

where g_e is the free-electron g value (2.0023), λ is the spin–

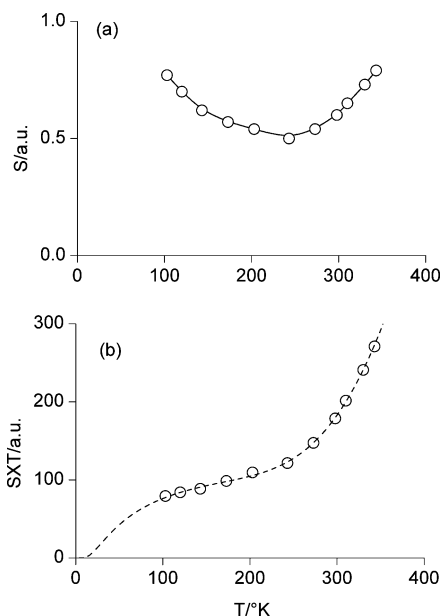


Figure 5. (a) ESR intensity S of TETCN4 powder at different temperatures T (K) and (b) product of ESR intensity S and temperature T vs T (connecting line: fit according to eq 2).

orbit coupling parameter (29 cm^{-1} for C_{2p} , 382 cm^{-1} for S_{3p} , 76 cm^{-1} for N_{2p} , and 151 cm^{-1} for O_{2p}), and E_g is the band gap.²⁰ As a consequence, the g values would be higher than the free-electron value. Thus, the results may be attributed to a strong participation of the CN nitrogen atoms to the unpaired electron. Exceptions are the tetralkyl-substituted H4T4CN4 and the ethylenedioxy-substituted TETCN4 with values (2.0029–2.0031) closer to those of simple oligothiophenes, due to hyperconjugation and conjugation of alkoxy substituents, respectively.

3.3.3. Variable Temperature Analysis. Our hypothesis about the presence of unpaired-electron species considers the thermal population of diradical excited states bearing an aromatic structure. Theory effectively accounts for the existence of these excited states very close in energy to the ground electronic state.

The intensity of the ESR signal S was, therefore, followed at different temperatures T . It was found that the intensity of the signal of solid $TnCN4$ decreases with increasing temperature and then starts increasing (Figure 5a).

The evolution of S with T for the $TnCN4$ powders is better described by the product $S \times T$ versus T^{21} (Figure 5b). In this way we see that an almost constancy of the $S \times T$ value at low T (suggesting Curie behavior)²¹ passes to a steep exponential increase. The exponential behavior is a well-known feature of the dimer model for radicals.²¹ A better inspection reveals that the plots are in fact constituted by a sigmoid curve so that a double exponential plot (eq 2) was applied with successful fitting.

$$S \times T = A \exp(-E_A/T) + B \exp(-E_B/T) \quad (2)$$

The double exponential indicates two different diradical

Table 3. Experimental and Calculated S_0-T_1 Activation Energies ΔE_{ST} for $TnCN4$ Oligomers

compound	$\Delta E_{ST}(\text{exptl})$, eV	$\Delta E_{ST}(\text{calcd})$, eV
H4T4CN4	0.18	0.19
T4CN4		0.07
T3CN4	0.29	0.31
T2CN4		0.64
TETCN4	0.18	0.36

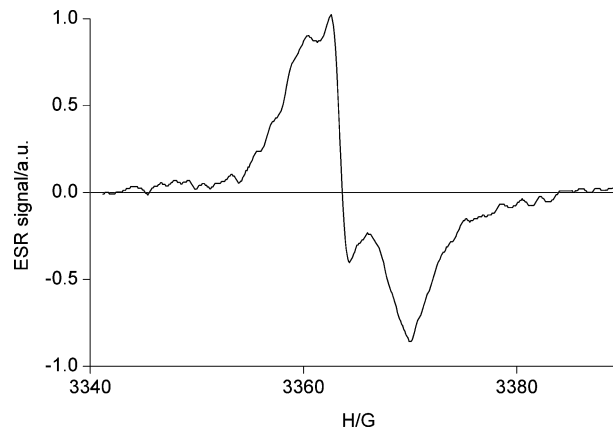


Figure 6. ESR signal of H4T4CN4 in CH_2Cl_2 solution at 298 K.

species (A and B) with different thermal activations. The pre-exponential parameters A and B , which indicate the population of the two states, are such that the B/A ratio is about 10^3 so that given that the absolute diradical concentration corresponding to A is between 10^{-2} and 10^{-3} , it is reasonable to argue that B corresponds to a population of 100%, that is, the absolute majority of the individual molecules. The exponential factor E_A is very low (0.4 – 0.5 kJ mol^{-1}) and indicates a population of stable diradicals A. In contrast E_B is high because 28 and 17 kJ mol^{-1} (0.29 and 0.18 eV) for T3CN4 and H4T4CN4, respectively, are measured (T2CN4 does not allow the evaluation of this parameter at the allowed temperatures). The second population (B) is, therefore, strongly activated, with an energy difference ΔE_{ST} that increases as the number of thiophene rings is decreased. In the case of TETCN4 the activation energy for B is high (16 kJ mol^{-1}), comparable with that measured for H4T4CN4. It is possible that the two diradical forms, A and B, are a self-interacting (e.g., dimeric) and an isolated species, respectively.

As observed above, theory is in accord with the spin concentrations found from ESR measurements. Moreover, the activation energies measured for H4T4CN4 and T3CN4 are in full agreement with those calculated (see Table 3). The reason no such accord is found for TETCN4 is not clear at the moment, though the experimentally lower activation energy may be possibly due to a specific stabilization through the 3,4-ethylenedioxy side chain.²²

3.4. Solution ESR of Neutral Quinoid Oligothiophenes. The ESR spectrum of CH_2Cl_2 solutions of H4T4CN4 (Figure 6) and T3CN4 at 298 K comprises three signals, which can be simulated assuming three g values (2.0005, 2.004, and 2.006 for H4T4CN4; 2.0005, 2.005, and 2.007 for T3CN4). The anisotropy may be due to the slow tumbling rate

(20) Tourillon, G.; Gourier, D.; Garnier, F.; Vivien, D. *J. Phys Chem.* **1984**, *88*, 1049.

(21) Kinoshita, M. Magnetism of Stable Organic Radical Crystals. In *Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers*; Nalwa, H. S., Ed.; Wiley: New York, 1997; Vol. 1, Chapter 15.

(22) Roncali, J.; Blanchard, P.; Frere, P. *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 1589.

associated with the size of the rigid-rod molecules or possibly to aggregated forms because solubility is low.

The ESR spectrum of a 10^{-2} M T3CN4 solution in CH_2Cl_2 at 298 K has an intensity corresponding to 10^{-6} M free spins (10^{-4} molar fraction). Acetonitrile gives the signal with the same intensity as CH_2Cl_2 . In contrast a 10^{-2} M T3CN4 solution in *N,N*-dimethylformamide (DMF) shows a relative concentration about 10 times higher (0.1% molar fraction).

The maximum signal, with a *g* value which is the same in the different media, is stable for at least several days. Moreover, because after the ESR analysis in DMF the compound, redissolved in CH_2Cl_2 , recovers the initial signal, the spin-generating reaction in DMF is reversible.

It appears that a higher stability of the diradical is the main reason for the higher ESR signal in DMF, namely, that DMF coordinates better the *Tn*CN4 molecule stabilizing the unpaired-electron form possibly via dipole–dipole interactions.

The ESR signal of T3CN4 increases reversibly (by ca. five times in DMF) from nitrogen-degassed to air-saturated solution. It appears that the increase of the ESR signal, which is not due to dissolved oxygen itself because it gives broad and almost undetectable signals,²³ is due to an O_2 adduct. This behavior is not specific of T3CN4 because H4T4CN4 and T2CN4 behave similarly. Oxygen increases significantly and reversibly the ESR signal for all compounds. The formation of oxygen adducts of aromatics is not unusual (see, for instance, the formation of adducts with polyconjugated radicals).²⁴ The nature of these adducts is actually under investigation.

3.5. Solution ESR of Electrolyzed Quinoid Oligothiophenes. The ESR spectrum of a solution of H4T4CN4 in CH_2Cl_2 after one-electron oxidation displays the signal of the stable radical cation ($g = 2.0036$). The one-electron reduction produces stable radical anions for all the oligothiophenes with $g = 2.0026$ (T2CN4, T3CN4, and TETCN4) and 2.0028 (H4T4CN4).

The literature reports the chemical oxidation and reduction of 3',4'-dibutyl-T3CN4 to species with featureless signals at $g = 2.0035$ and 2.0026, respectively.²⁵ The *g* values we obtained are in agreement with those in the literature. At difference, hyperfine splitting is shown in all cases and is particularly evident for the T2CN4 radical anion (Figure 7). The line width is about 0.3 G for all compounds whereas coupling constants are 0.6 G for T2CN4 and 0.5 G for T3CN4 and TETCN4 radical anions. In the case of H4T4CN4, the values are 0.6 G for the radical anion and 0.5 G for the radical cation.

Computer simulation for the T2CN4 radical anion, assuming coupling with four equivalent nitrogen atoms (0.6 G) and four equivalent hydrogen atoms (0.3 G), gives a substantial agreement with the experimental spectrum.

It must be recalled that the neutral species do not show such hyperfine structures in their ESR spectra, which rules

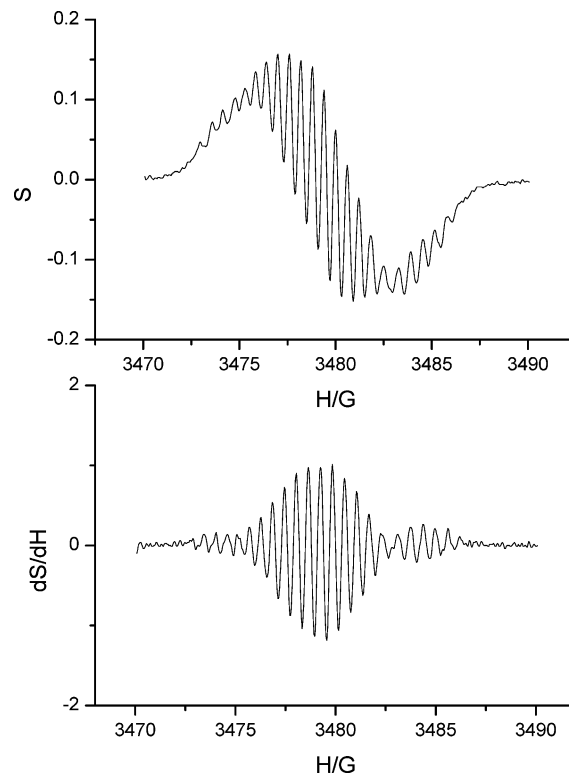


Figure 7. ESR signal of T2CN4 radical anion in CH_2Cl_2 solution at 298 K.

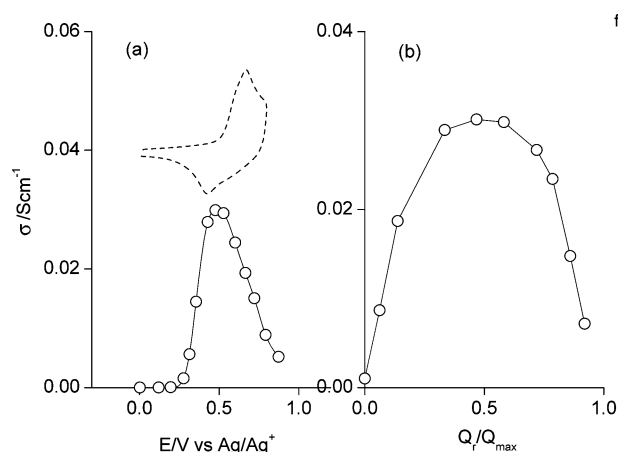


Figure 8. In-situ conductivity vs (a) potential and (b) redox charge of H4T4CN4 film in acetonitrile + 0.1 M Bu_4NClO_4 . Dashed line: CV for comparison.

out their anion or cation radical nature and is, therefore, a confirmation of the neutral (diradical) nature of the detected paramagnetic species.

3.6. In Situ Conductivity. H4T4CN4 is reversibly oxidized to the radical cation and reduced to the radical anion and dianion states.³ Thus, in principle we can measure both the p- and n-type conductivities of the materials. The short *Tn*CN4 oligomers, TETCN4 included, are not oxidized to a stable radical cation so that their p-conductivity is not achievable.

The in situ conductivity of the H4T4CN4 film cast from CHCl_3 has been measured in acetonitrile (where it is insoluble) as a function of the potential. For p-type conductivity, this has been done going from the oxidized to the neutral state of the materials (Figure 8a) because equilibrium conditions are in this way continuously maintained as

(23) Ayscough, P. B. *Electron Spin Resonance in Chemistry*; Methuen: London, 1967; p 413.

(24) El-Agamey, A.; McGarvey, D. J. *Org. Lett.* **2005**, *7*, 3957 and references therein.

(25) Pappenfus, T. M.; Raff, J. D.; Hukkanen, E. J.; Burney, J. R.; Casado, J.; Drew, S. M.; Miller, L. L.; Mann, K. R. *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 6015.

previously found for polythiophene.¹¹ In contrast no n-type conductivity could be measured because the produced radical anions dissolve into the medium.

H4T4CN4 is low-conducting in the neutral and in the one-electron oxidized state through a conducting state (Figure 8a) with a maximum conductivity of 0.03 S cm^{-1} . The maximum is displayed at the potential of the neutral/cation transition, indicating mixed-valence conduction.²⁶ The maximum conductivity occurs at 50% of the redox charge (Figure 8b) as expected for redox conduction.²⁶

A relatively high value of conductivity is expected for this class of compounds on the basis of their lower gap, given by the quinoid form, compared with that of aromatic analogues. If we in fact consider p-doping conduction as electron hopping from the neutral quinoid to the oxidized aromatic forms, the energy of the activated state for conduction, intermediate between the two forms, is expected to be lower than that for an aromatic oligomer. A homogeneous comparison with aromatic analogues is required, but unfortunately data in the literature are quite scarce. In fact, the measured conductivity is comparable with that of (aromatic) α,ω -dimethyltetrathiophene, for which the maximum conductivity of BF_4^- or PF_6^- chemically doped samples is $0.02\text{--}0.04 \text{ S cm}^{-1}$.²⁷ Havinga et al.²⁸ have doped with iodine several dodecyl-substituted oligothiophenes obtaining values in the range $0.01\text{--}20 \text{ S cm}^{-1}$ from T5 to T11. Yet all these values are not related to a specific redox state and are possibly those of the more oxidized (and more conducting) polaron–bipolaron redox couple.²⁹ Moreover the dimethyltetrathiophene has no substituent so that it is more closely packed than tetrahexyl-substituted H4T4CN4 quinoid tetrathiophene and is probably for this reason more conducting.

In any case we have recently investigated the in situ conductivity of a tetrahexyl-substituted α,ω -capped octathiophene,²⁹ that is, a longer aromatic oligothiophene with similarly bulky substituents and, therefore, more comparable steric hindrance and interchain spacing. The conductivity of the neutral/cation transition was found to be $3 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$, that is, 100 times lower than that of H4T4CN4, so that it appears that the lower gap is in fact a factor which favors conductivity strongly.

Conclusions

The investigation of the magnetic and conductive properties of a whole series of quinoidal oligothiophenes (namely, bis(dicyanomethylene)-end-capped-oligothiophenes; T_nCN_4 with $n = 2\text{--}4$), both as pure solids and upon solution, has evidenced for the first time that diradical species are present in a sizable amount in the pristine state of this class of heteroquinodimethanes. This is particularly true for the longer oligomers (i.e., T3CN4 and H4T4CN4), although the attachment of either 3,4-ethylenedioxy or alkyl side chains to the β -positions of the thienyl units partly destabilizes the diradical form as a result of the electron-releasing ability of the former substituent or hyperconjugation.

Two diradical forms seem to coexist; one is a minority species, thermally activated and with activation energies in good correspondence to calculated values about the adiabatic energy difference between the ground electronic state and the first excited triplet state and which has been attributed to the free diradical, whereas the second one, present in concentrations up to 1% in T3CN4 and 0.01% in T2CN4, is a nonactivated stabilized form which may exist also as an oxygen adduct.

The p-type conductivity, which could be measured only for the most stable oxidized form of tetrahexyl-substituted T4CN4, is relatively high and agrees with what could be anticipated from the significantly lower energy gap as compared with those of usual oligothiophenes. As a result, the mobility when acting as p-channels (and likely also as n-channels) in OFETs should be strongly favored.

Finally, the thermally promoted paramagnetic (diradical) responses, with progressively lower activation energies upon elongation of the oligothienoquinonoid core, could open the possibility for future applications of such molecular materials in organic magnetic devices.

Acknowledgment. The group at Padova would like to thank Mr. S. Sitran of CNR for his technical assistance. Research at CNR–Italy was supported by MIUR–FIRB (Manipolazione Molecolare per Macchine Nanometriche, Project No. RBNE019H9K). Research at the University of Valencia was supported by the Ministerio de Educación y Ciencia (MEC) of Spain through the Project No. BQU2003-05111 and by the Generalitat Valenciana (OCYT-GRUPOS03/173 and GV04B-228). Research at the University of Malaga was supported by the Ministerio de Educación y Ciencia (MEC) of Spain through the Project No. BQU2003-03194 and by the Junta de Andalucía (FQM-0159).

CM0521931

(26) Chidsey, C. D.; Murray, R. W. *J. Phys. Chem.* **1986**, *90*, 1479.

(27) Waragai, K.; Hotta, S. *Synth. Met.* **1991**, *41*, 519.

(28) ten Hoeve, W.; Wynberg, H.; Havinga, E. E.; Meijer, E. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 5887.

(29) Zotti, G.; Zecchin, S.; Vercelli, B.; Berlin, A.; Grimoldi, S.; Pasini, M.C.; Raposo, M. M. M. *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 6492.

ARTÍCULO IV

“Exploration of Ground and Excited Electronic States of Aromatic and Quinoid S,S-Dioxide Terthiophenes. Complementary Systems for Enhanced Electronic Organic Materials”

J. Casado, M. Z. Zgierski, P. C. Ewbank, M. W. Burand,
D. E. Janzen, K. R. Mann, T. M. Pappenfus, A. Berlin,
E. Pérez-Inestrosa, R. Ponce Ortiz and J. T. López Navarrete.

J. Am. Chem. Soc. **128** (2006) 10134.

Exploration of Ground and Excited Electronic States of Aromatic and Quinoid *S,S*-Dioxide Terthiophenes. Complementary Systems for Enhanced Electronic Organic Materials

Juan Casado,^{†,‡} Marek Z. Zgierski,[†] Paul C. Ewbank,[‡] Michael W. Burand,[‡] Daron E. Janzen,[‡] Kent R. Mann,[‡] Ted M. Pappenfus,[§] Anna Berlin,^{||} Ezequiel Pérez-Inestrosa,[⊥] Rocío Ponce Ortiz,[○] and Juan T. López Navarrete^{*,○}

Contribution from the Steacie Institute for Molecular Sciences, National Research Council of Canada, K1A 0R6, Ottawa, Canada, Department of Chemistry, University of Minnesota, Minneapolis, Minnesota 55455, Division of Science and Mathematics, University of Minnesota, Morris, Minnesota 56267, Istituto CNR di Scienze e Tecnologie Molecolari, via C. Golgi 19, 20133 Milano, Italy, Department of Organic Chemistry, University of Málaga, Campus de Teatinos s/n, Málaga 29071, Spain, and Department of Physical Chemistry, University of Málaga, Campus de Teatinos s/n, Málaga 29071, Spain

Received February 27, 2006; E-mail: teodomiro@uma.es

Abstract: We analyze the electronic and molecular structures for the ground and excited electronic states of aromatic terthiophene (**3T**), the quinodimethane 3',4'-dibutyl-5,5''-bis(dicyanomethylene)-5,5''-dihydro-2,2':5',2''-terthiophene (**3Q**), and isologues with the middle ring S-oxidized (**3TO2**, **3QO2**). These represent extremes of electron rich and deficient ground states, often exhibiting complementary properties. Oxidizing the central sulfur atom affects the molecular structure, electron affinity, and photophysical properties of both π systems. The consequences for **3T** include de-aromatization of the central thiophene, red-shifting of the electronic absorption spectrum, and lowering of the reduction potential. The electron deficient quinoid **3QO2** shows an enhancement of electron affinity from reducing the electron-donor ability of sulfur, and a blue-shifting of its electronic absorption spectrum was seen. Fluorescence emission is quenched in the sulfonated terthiophene, and the contrary effect again would be expected upon sulfonation of a quinoid emitter. Raman vibrational spectroscopy, electrochemistry, and UV-vis and fluorescence spectroscopies are analyzed in conjunction with theoretical calculations.

I. Introduction

The demand for new organic molecular materials with improved electrical and optical properties necessitates extensive experimental and theoretical investigations of underlying structure–property relationships. Electroluminescent devices, for instance, require materials (small molecules or polymers) that are not only fluorescent but also electroactive with high electron affinities.¹ Among organic conjugated materials, oligothiophenes

are advantageous due to their great chemical stability and their ease and variety of functionalization.² Conventional unsubstituted or alkyl substituted α,α' -connected thiophene oligomers, 2–7 rings long, display good photoluminescence efficiencies in solution but are quenched in the solid state.^{3–5} These photophysical features have been further improved by substitution with fluorescence enhancing groups such as phenyl,⁶ biphenyl,⁷ fluorene,⁸ bis(methylphenyl)aminophenyl,⁹ bis(9,9-dimethylfluorenyl)aminophenyl,¹⁰ etc. Bearing in mind the focus of electroluminescent properties, they are poor electron conductors lacking low energy electrochemical reductions.

A promising concept of inserting thienyl *S,S*-dioxides in oligothiophenes to afford solid state luminescence efficiency

[†] National Research Council of Canada.

[‡] University of Minnesota, Minneapolis.

[§] University of Minnesota, Morris.

^{||} Istituto CNR di Scienze e Tecnologie Molecolari.

[⊥] Department of Organic Chemistry, University of Málaga.

[○] Department of Physical Chemistry, University of Málaga.

* Permanent address: Department of Physical Chemistry, University of Málaga.

(1) For example, see: (a) Kraft, A.; Grimsdale, A. C.; Holmes, A. B. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1998**, *37*, 42. (b) Mitschke, U.; Bauerle, P. *J. Mater. Chem.* **2000**, *10*, 1471. (c) Heeger, A. J. *Solid State Commun.* **1998**, *107*, 673. (d) Kulkarni, A. P.; Tonzola, C. J.; Babel, A.; Jenekhe, S. A. *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 4556. (e) Richter, M. M. *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 3003. (f) Armstrong, N. R.; Wightman, R. M.; Gross, E. M. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2001**, *52*, 391. (g) Fungo, F.; Wong, K.-T.; Ku, S.-Y.; Hung, Y.-Y.; Bard, A. J. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 3984. (h) Yan, H.; Lee, P.; Armstrong, N. R.; Graham, A.; Evmenenko, G. A.; Dutta, P.; Marks, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 3172. (i) Perepichka, I. F.; Perepichka, D. F.; Meng, H.; Wudl, F. *Adv. Mater.* **2005**, *17*, 1.

(2) *Handbook of Oligo- and Polythiophenes*; Fichou, D., Ed.; Wiley-VCH: Weinheim, 1998. *Handbook of conductive polymers*; Skotheim, T. A.; Elsenbaumer, R. L.; Reynolds, J. R. Eds.; Marcel Dekker: New York, 1998. *Electronic Materials: The Oligomeric Approach*; Müllen, K.; Wegner, G., Eds.; Wiley-VCH: Weinheim, 1998. Barbarella, G.; Sotgiu, G. *Adv. Mater.* **2005**, *17*, 1581.

(3) (a) Becker, R. S.; Seixas de Melo, J.; Macanita, A. L.; Elisei, F. *Pure Appl. Chem.* **1995**, *67*, 9. (b) Grebner, D.; Helbig, H.; Rentsch, S. *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 16998. (c) Becker, R. S.; Seixas de Melo, J.; Macanita, A. L.; Elisei, F. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 18683. (d) Janssen, A. J.; Smilowitz, L.; Sariciftci, S. N.; Moses, D. J. *Chem. Phys.* **1994**, *101*, 1787. (e) Hotta, S.; Waragai, K. *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 7427. (f) Rubio, M.; Merchán, M.; Ortí, E. *ChemPhysChem* **2005**, *6*, 1357.

and increased electron affinity has been studied extensively by G. Barbarella et al.¹¹ This strategy has allowed the fabrication of highly efficient electroluminescent diodes based on poly-alkylated quinquethiophene *S,S*-dioxides.¹² Furthermore, the optimal balance in the optical and electrical properties by inclusion of *S,S*-dioxides in oligothiophenes is found for alternating oxidized/nonoxidized units in the chain, and this will be part of our approach in this work.¹¹

Recently, quinoidal oligothiophenes were reported with exceptionally high electron affinities (i.e., net two-electron reductions close-to-zero vs the Ag/AgCl reference electrode).¹³ This feature underlies their extremely efficient actuation as *n*-channel semiconductors in FET devices.¹⁴ Some examples

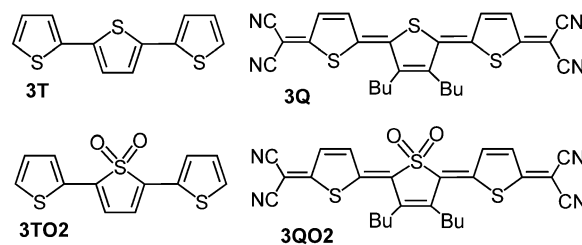


Figure 1. Chemical structures and nomenclature of the studied compounds.

were also ambipolar hole and electron transporters, operating at both a positive and negative bias.¹⁴ Dicyanomethylene end-capping of the oligothiophene core is an efficient way to stabilize electron deficient quinoidal forms by intramolecular charge transfer.¹⁵

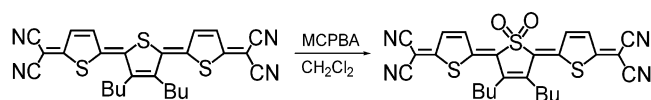
With respect to their photophysical properties, quinoidal oligothiophenes have been studied little so far. To the best of our knowledge only one sulfonated quinoid analogue, derived from dithieno[3,2-*b*:2',3'-*d*]thiophene, has been reported and electrochemically characterized.¹⁶ The present study offers thorough physical characterization and theoretical analysis of a family of oligothiophenes, allowing assessment of *S*-oxidation on both aromatic and quinoid forms. In the field of organic electroluminescent and lighting materials, a key objective is ambipolar electroluminescent compounds able to conduct electron and hole charge defects simultaneously. In this regard, quinoidal systems are bipolar materials themselves, and the achievement of even a low emission regime would be quite significant (i.e., actual amorphous oligothiophenes are poor bipolar conductors but efficient emitters). Assuming that *S,S*-dioxides may improve fluorescence emission, it is meritorious to shed light about the molecular foundation of the redox and luminescent properties in aromatic and quinoidal sulfonated oligothiophenes. This study constitutes a distinct perspective for the development of new organic electroluminescent materials and presents a guide for their engineering.

To this end, we will analyze four conjugated terthiophenes (Figure 1). The pair of terthiophene **3T** and its *S,S*-dioxide derivative **3TO2** will be used to address the effect on aromatic systems. The second pair, the quinoidal terthiophene **3Q** and its corresponding *S,S*-dioxide **3QO2**, examines the effect in quinoidal systems. The study is divided into two main parts. The first analyzes the electronic consequences of sulfur oxidation in both aromatic and quinoidal forms. The main tool for probing ground electronic state features will be Raman spectroscopy, while electrochemistry allows us to study the modulation of electron affinity. The second part of the paper studies excited states by UV-vis electron absorption and emission spec-

- (4) (a) Garnier, F. *Acc. Chem. Res.* **1999**, *32*, 209. (b) Horowitz, G.; Delannoy, P.; Bouchriha, H.; Deloffre, F.; Fave, J. L.; Garnier, F.; Hajlaoui, R.; Heyman, M.; Kouki, F.; Valet, P.; Wintgens, V.; Yassar, A. *Adv. Mater.* **1994**, *6*, 752. (c) Marks, R. N.; Muccini, M.; Lunedi, E.; Michel, R. H.; Murgia, M.; Zamboni, R.; Taliani, C.; Horowitz, G.; Garnier, F.; Hopmeier, M.; Oestreich, M.; Mahrt, R. F. *Chem. Phys.* **1998**, *227*, 49. (d) Dippel, O.; Brandtl, V.; Bassler, H.; Danieli, R.; Zamboni, R.; Taliani, C. *Chem. Phys. Lett.* **1993**, *216*, 418. (e) Bongiovanni, G.; Botta, C.; Brédas, J. L.; Cornil, J.; Ferro, D. R.; Mura, A.; Piaggi, A.; Tubito, R. *Chem. Phys. Lett.* **1997**, *278*, 146. (f) Beljonne, D.; Cornil, J.; Brédas, J. L.; Friend, R. H. *Synth. Met.* **1996**, *76*, 61. (g) Garnier, F.; Horowitz, G.; Valat, P.; Kouki, F.; Wintgens, V. *Appl. Phys. Lett.* **1998**, *72*, 2087. (h) Birbaum, D.; Fichou, D.; Kohler, B. *J. Chem. Phys.* **1992**, *96*, 165. (i) Hapiot, P.; Demanze, F.; Yassar, A.; Garnier, F. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 8397. (j) Garcia, P.; Pernaut, J. M.; Hapiot, P.; Wintgens, V.; Valat, P.; Garnier, F.; Delabouglise, D. *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 513. (k) Barbarella, G.; Zanelli, L.; Gigli, A.; Mazzeo, M.; Anni, M.; Bongini, A. *Adv. Funct. Mater.* **2005**, *15*, 664.
- (5) (a) Cornil, J.; dos Santos, D. A.; Beljonne, D.; Brédas, J. L. *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 5604. (b) Demanze, F.; Cornil, J.; Garnier, F.; Horowitz, G.; Valat, P.; Yassar, A.; Lazzaroni, R.; Brédas, J. L. *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 4553. (c) Kohler, A.; Beljonne, D. *Adv. Funct. Mater.* **2004**, *14*, 11. (d) Cornil, J.; dos Santos, D. A.; Crispin, X.; Silbey, R.; Brédas, J. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 1289. (e) Beljonne, D.; Shuai, Z.; Pourtois, G.; Brédas, J. L. *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 3899. (f) Wasserberg, D.; Marsat, P.; Meskers, S. C. J.; Janssen, R. A. J.; Beljonne, D. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 4410.
- (6) Ichikawa, M.; Hibino, R.; Inoue, M.; Haritani, T.; Hotta, S.; Araki, K.-I.; Koyama, T.; Taniguchi, Y. *Adv. Mater.* **2005**, *17*, 2073.
- (7) Ichikawa, M.; Hibino, R.; Inoue, M.; Haritani, T.; Hotta, S.; Koyama, T.; Taniguchi, Y. *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 213. Nagawa, M.; Hibino, R.; Hotta, S.; Yanagi, H.; Ichikawa, M.; Koyama, T.; Taniguchi, Y. *App. Phys. Lett.* **2002**, *80*, 544.
- (8) Meng, H.; Zheng, J.; Lovinger, A. J.; Wang, B.-C.; Van Patten, G. P.; Bao, Z. *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 1778. Wong, K.-T.; Wang, C.-F.; Chou, C. H.; Su, Y. O.; Lee, G.-H.; Peng, S. M. *Org. Lett.* **2002**, *4*, 4429.
- (9) Noda, T.; Imae, I.; Noma, N.; Shirota, Y. *Adv. Mater.* **1997**, *9*, 239. Noda, T.; Ogawa, H.; Noma, N.; Shirota, Y. *Adv. Mater.* **1997**, *9*, 720. Noda, T.; Ogawa, H.; Noma, N.; Shirota, Y. *Appl. Phys. Lett.* **1997**, *70*, 699. Noda, T.; Ogawa, H.; Noma, N.; Shirota, Y. *J. Mater. Chem.* **1999**, *9*, 2177.
- (10) Shirota, Y.; Kinoshita, M.; Noda, T.; Okumoto, K.; Takahiro, O. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 11021. Doi, H.; Kinoshita, M.; Kumoto, K.; Shirota, Y. *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 1080.
- (11) For example, see: (a) Barbarella, G.; Favaretto, L.; Zambianchi, M.; Pudova, O.; Arbizzani, C.; Bongini, A.; Mastragostino, M. *Adv. Mater.* **1998**, *10*, 551. Barbarella, G.; Favaretto, L.; Sotgiu, G.; Zambianchi, M.; Antolini, L.; Pudova, O.; Bongini, A. *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 5497. (b) Barbarella, G.; Zambianchi, M.; Antolini, L.; Ostojia, P.; Maccagnani, P.; Bongini, A.; Marsaglia, E. A.; Tedesco, E.; Gigli, G.; Cingolani, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 8920. (c) Barbarella, G.; Favaretto, L.; Sotgiu, G.; Zambianchi, M.; Fattori, V.; Cocchi, M.; Cacialli, F.; Gigli, G.; Cingolani, R. *Adv. Mater.* **1999**, *11*, 1375. (d) Antolini, L.; Tedesco, E.; Barbarella, G.; Favaretto, L.; Sotgiu, G.; Zambianchi, M.; Casarini, D.; Gigli, G.; Cingolani, R. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 9006. (e) Arbizzani, C.; Barbarella, G.; Bongini, A.; Favaretto, L.; Mastragostino, M.; Ostojia, P.; Pudova, O.; Zambianchi, M. *Opt. Mater.* **1998**, *9*, 43. (f) Barbarella, G.; Pudova, O.; Arbizzani, C.; Mastragostino, M.; Bongini, A. *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 1742. (g) Barbarella, G.; Favaretto, L.; Sotgiu, G.; Antolini, L.; Gigli, G.; Cingolani, R.; Bongini, A. *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 4112. (h) Tedesco, E.; Della Sala, F.; Favaretto, L.; Barbarella, G.; Albesa-Jové, D.; Pisignano, D.; Gigli, G.; Cingolani, R.; Harris, K. D. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 12277. (j) Camaioni, N.; Ridolfi, G.; Fattori, V.; Favaretto, L.; Barbarella, G. *Appl. Phys. Lett.* **2004**, *84*, 1901. (k) Mazzeo, M.; Vitale, V.; Della Santa, F.; Anni, M.; Barbarella, G.; Favaretto, L.; Sotgiu, G.; Cingolani, R.; Gigli, G. *Adv. Mater.* **2005**, *17*, 34.
- (12) For example, see: (a) Gigli, G.; Barbarella, G.; Favaretto, L.; Cacialli, F.; Cingolani, R. *Appl. Phys. Lett.* **1999**, *75*, 439. (b) Gigli, G.; Ingnas, O.; Anni, M.; De Vittorio, M.; Cingolani, R.; Barbarella, G.; Favaretto, L. *Appl. Phys. Lett.* **2001**, *78*, 1493. (c) Zavelanni-Rossi, M.; Lanzani, G.; De Silvestri, S.; Anni, M.; Gigli, G.; Cingolani, R.; Barbarella, G.; Favaretto, L. *Appl. Phys. Lett.* **2001**, *79*, 4082. (d) Pisignano, D.; Anni, M.; Gigli, G.; Cingolani, R.; Zavelanni-Rossi, M.; Lanzani, G.; Barbarella, G.; Favaretto, L. *Appl. Phys. Lett.* **2002**, *81*, 3534.

- (13) (a) Casado, J.; Miller, L. L.; Mann, K. R.; Pappenfus, T. M.; Higuchi, H.; Ortí, E.; Milián, B.; Pou-Américo, R.; Hernández, V.; López Navarrete, J. T. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 12380. (b) Pappenfus, T. M.; Raff, J. D.; Hukkanen, E. J.; Burney, J. R.; Casado, J.; Drew, S. M.; Miller, L. L. *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 6015. (c) Janzen, D. E.; Burand, M. W.; Ewbank, P. C.; Pappenfus, T. M.; Higuchi, H.; da Silva Filho D. A.; Young, V. G.; Brédas, J. L.; Mann, K. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 15295.
- (14) Pappenfus, T. M.; Chesterfield, R. J.; Frisbie, C. D.; Mann, K. R.; Casado, J.; Raff, J. D.; Miller, L. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 4184. Chesterfield, R. J.; Newman, C. R.; Pappenfus, T. M.; Ewbank, P. C.; Haukaas, M. H.; Mann, K. R.; Miller, L. L.; Frisbie, C. D. *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 1278.
- (15) Casado, J.; Pappenfus, T. M.; Mann, K. R.; Ortí, E.; Viruela, P. M.; Milián, B.; Hernández, V.; López Navarrete, J. T. *ChemPhysChem* **2004**, *5*, 529. Hernández, V.; Hotta, S.; López Navarrete, J. T. *J. Chem. Phys.* **1998**, *109*, 2543. Hernández, V.; Calvo Losada, S.; Higuchi, H.; López Navarrete, J. T. *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 661.
- (16) Yui, K.; Ishida, H.; Aso, Y.; Otsubo, T.; Ogura, F.; Kawamoto, A.; Tanaka, J. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1989**, *62*, 1547.

Scheme 1. Synthesis of 3QO2



troscopies. This delineates the photophysical properties, allowing predictions of molecules that efficiently combine electron affinity with fluorescence response. All the experimental data in this paper are supported by theoretical calculations in the framework of the Density Functional Theory for ground-state properties and Time-Dependent Density Functional Theory for excited states.

II. Experimental Section

A. General Synthetic Considerations. 3-Chloroperoxybenzoic acid (MCPBA) was purchased from Aldrich and used as received. ^1H NMR spectra were recorded on a Varian Unity (300 MHz) spectrometer and were referenced to the residual chloroform peak (7.27 ppm). Mass spectra were obtained on a Finnigan MAT95 spectrometer. The remaining oligomers were synthesized according to literature methods: 3T;¹⁷ 3TO2;¹⁷ 3Q.^{13b}

B. Synthesis of 2,2'-(3,4-Dibutyl-1,1-dioxo-2,5-thiophenediylidene)-bis-5,2-thiophenediylidene]bis-propanedinitrile (3QO2, Scheme 1). The synthesis is similar to one employed by Yui et al. in the oxidation of a quinoid dithienothiophene.¹⁶ Selectivity for the center ring is the reverse of that observed in aromatic systems.^{11f} In our experience, yields > 50% could be achieved in a few hours. In an open Erlenmeyer flask containing 3Q (137 mg, 0.28 mmol) in dichloromethane (30 mL) was added MCPBA (0.325 g, 77% max, 1.45 mmol). The resulting mixture was stirred for 4 days and then partitioned between CH_2Cl_2 and saturated aqueous sodium bicarbonate. The organic layer was separated, dried with MgSO_4 , filtered, and concentrated to afford a crude solid. This was purified by column chromatography (silica gel) using CH_2Cl_2 as the eluent. The product was recovered as a violet band to afford 121 mg (83%) of 3QO2 as a violet solid. ^1H NMR (CD_2Cl_2): δ 8.11 (d, 2H, $J = 6.0$ Hz), 7.48 (d, 2H, $J = 6.0$ Hz), 2.74 (t, 4H), 1.58 (m, 8H), 1.05 (t, 6H). HRCIMS $\text{C}_{26}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{O}_2\text{S}_3$ calcd, 518.0905; found, 518.0897.

C. Experimental Details. NMR data were collected on a Varian 300 MHz instrument. The chemical shifts are reported in ppm, and the coupling constants (J) are reported in Hz. CD_2Cl_2 is referenced to the residual proton peak (5.32 ppm). Cyclic voltammetry data were collected on a BAS 100B electrochemical analyzer. Potentials are reported vs aqueous Ag/AgCl and are not corrected for the junction potential. FT-Raman spectra were measured using 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 backscattering configuration with a standard spectral resolution of 4 cm^{-1} . To avoid possible damage to samples upon laser radiation, its power was kept at a level lower than 100 mW and 1000–3000 scans were averaged for each spectrum. Absorption and emission spectra were obtained in CH_2Cl_2 or THF. UV–vis–NIR absorption spectra were recorded on either a Lambda 19 Perkin-Elmer dispersive spectrophotometer or an Agilent 8453 instrument equipped with a diode array detection system. Emission spectra were measured using a JASCO FP-750 spectrofluorometer. No fluorescent contaminants were detected upon excitation in the wavelength region of experimental interest. Solutions were prepared with an absorbance between 0.1 and 0.2 at the wavelength region of experimental interest.

D. X-ray Structure Determination. Crystals of 3QO2/ CH_2Cl_2 solvate were obtained by slow evaporation of CH_2Cl_2 solution. Data

were collected at the X-ray Crystallographic Laboratory, Department of Chemistry, University of Minnesota. A crystal (approximate dimensions $0.5 \times 0.15 \times 0.05\text{ mm}^3$) was placed onto a glass fiber and mounted on a Siemens SMART Platform for data collection at 173(2) K using graphite monochromated Mo $\text{K}\alpha$ radiation ($\lambda = 0.71073\text{ \AA}$). A randomly oriented region of reciprocal space was surveyed to the extent of 1.5 hemispheres and to a resolution of 0.84 \AA . Three major sections of frames were collected with 0.30° steps in ω at 3 different ϕ settings. The intensity data were corrected for absorption and decay (SADABS).^{18a} Space groups were determined on the basis of systematic absences and intensity statistics. Direct-methods solutions provided the positions of most non-hydrogen atoms. Several full-matrix least-squares/difference Fourier cycles were performed to locate the remaining non-hydrogen atoms. All calculations were performed using SHELXTL.^{18b} The final full matrix least squares refinement converged to $R1 = 0.0375$ and $wR2 = 0.0800$ (F^2 , all data).

E. Theoretical Details. In recent years, density functional theory methods have become very popular. It is clear that DFT methods have many advantages; for example, they scale well with system size and implicitly include electron correlation effects, and the accuracy of DFT methods is comparable to that of correlated ab initio procedures, such as MP2, which do not scale as well.¹⁹ In general these methods are ideal low-cost computational procedures to analyze conjugated molecules in which the electron correlation effect becomes an important task. Regarding their ab initio counterparts, DFT methods are also advantageous and successful in describing vibrational properties in large molecules.²⁰ Hence, in this work the ground-state total energies, equilibrium geometries, eigenfrequencies, and normal coordinates were calculated within the framework of density functional theory by means of the Gaussian 03 package of programs.²¹ Calculations were performed using Becke's hybrid three-parameter exchange functional (B3) combined with the nonlocal correlation functional of Lee, Yang, and Parr (LYP).²² The Gaussian atomic basis sets cc-pVDZ (correlation-consistent polarized valence double- ζ) were used.²³ Molecular orbital contours were plotted using Molekel 4.3.²⁴ The following constraints were assumed for the model: (i) Optimal geometries were determined on isolated entities in a vacuum. (ii) To reduce the computational problem ethyl groups instead of butyl groups were considered, with the assumption that omitted distal atoms insignificantly influence the electron distribution in the π -system. (iii) No conformational restrictions were imposed, and inter-ring dihedral angles were freely rotatable. (iv) For the resulting ground-state optimized geometries, harmonic vibrational frequencies and Raman intensities were calculated numerically. (v) DFT calculations yield vibrational frequencies with an accuracy of about 10% compared to the respective experimental values. Calculated harmonic vibrational frequencies are uniformly scaled by a single scaling factor (0.96) to improve the numerical comparison.²⁵ All quoted theoretical vibrational frequencies reported are thus scaled values.

The time-dependent DFT (TD-DFT) approach is widely applied to describe electron excitations.²⁶ Though not as accurate for excitations

(18) (a) An empirical correction for absorption anisotropy: Blessing, R. *Acta Crystallogr.* **1995**, *A51*, 33. (b) SHELXL, V.6.1; Bruker AXS: Madison, WI, 2001.

(19) Stephens, P. J.; Devlin, F. J.; Chabalowski, F. C. F.; Frisch, M. J. *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 11623. Novoa, J. J.; Sosa, C. *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 15837. Casida, E.; Jamorski, C.; Casida, K. C.; Salahub, D. R. *J. Chem. Phys.* **1998**, *108*, 4439. Stratman, R. E.; Scuseria, G. E.; Frisch, M. J. *J. Chem. Phys.* **1998**, *109*, 8218.

(20) Bertsch, G. F.; Smith, A.; Yabana, K. *Phys. Rev. B* **1995**, *52*, 7876. Francl, M. M.; Pietro, W. J.; Hehre, W. J.; Binkley, J. S.; Gordon, M. S.; Defrees, D. J.; Pople, J. A. *J. Chem. Phys.* **1982**, *77*, 3654.

(21) Frisch, M. J. et al. *Gaussian 03*, revision B.05; Gaussian, Inc.: Pittsburgh, PA, 2003.

(22) Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 1372.

(23) Woon, D. E.; Dunning, T. H., Jr. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 1358. Kendall, R. A.; Dunning, T. H., Jr.; Harrison, R. J. *J. Chem. Phys.* **1992**, *96*, 6796.

(24) Portmann, S.; Lüthi, H. P. *Chimia* **2000**, *54*, 766.

(25) Scott, A. P.; Radom, L. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 16502.

(26) Runge, E.; Gross, E. K. U. *Phys. Rev. Lett.* **1984**, *52*, 997. Gross, E. K. U.; Kohn, W. *Adv. Quantum Chem.* **1990**, *21*, 255. Heinze, H.; Goerling, A.; Roesch, N. *J. Chem. Phys.* **2000**, *113*, 2088.

(17) Berlin, A.; Zotti, G.; Zecchin, S.; Schiavon, G.; Cocchi, M.; Virgili, D.; Sabatini, C. *J. Mater. Chem.* **2003**, *13*, 27.

as the ordinary DFT is for ground properties, the theory has considerable predictive power and is computationally quite tractable. This allows calculations for large molecules. Vertical electronic excitation energies and oscillator strengths were computed by using the TD-DFT approach. At least the 30 lowest-energy electronic excited states were computed for all the molecules. TD-DFT calculations were carried out using the same functional and basis set as those in the previously optimized molecular geometries.

III. X-ray Structure, Raman Spectra, and Ground-Electronic State Properties

A. Thiophene Aromaticity and π -Electron Conjugation.

It is instructive to clarify a principal concept used in succeeding sections regarding the structure of oligothiophene derivatives in their ground electronic states. Thiophene is a five-membered aromatic ring. Although *aromaticity* is not an observable property several criteria have been invoked to account numerically for it.²⁷ We are mainly concerned with the structural criterion reflecting the averaging of bond lengths, essentially the averaged difference between the successive long and short carbon-carbon bonds in a conjugated path (Bond Length Alternation; BLA) with benzene as the prototypical case where the BLA is zero. In thiophene, one of the two lone electron pairs of the sulfur atom participates in ring aromatization. With this assumption, any polarization of the electron density out of the five-member ring disrupts its aromaticity. This occurs to some extent when thiophenes are connected through the α , ω positions to yield linear oligothiophenes in which aromatic character competes with linear oligoene-like inter-ring C=C/C-C conjugation. Taking these arguments in mind, the ring BLA values in a given oligothiophene, evaluated with respect to that of isolated thiophene (i.e., 0.063 Å by DFT//B3LYP/cc-pVDZ calculations), contain information about the electronic structure of the thiophene ring, and thus the aromatic/quinoidal character and electronic substituents interactions may be evaluated. In this context, this work will deal with BLA data to evaluate the aromaticity/quinoidal distribution, while Raman spectroscopy will provide experimental proof of this electronic structure.

B. Solid-State Structure of 3QO2. The structure consists of a quinoidal dicyanomethylene-capped terthiophene with two oxygen atoms double-bonded to the middle thiophene sulfur atom and two *n*-butyl groups appended to the center thiophene ring (Figure 2 and Table 1). The structure also contains one molecule of methylene chloride as a solvate.

The π -system of **3QO2** is quite flat with a mean deviation from planarity of 0.180 Å, as calculated from a least-squares plane. Each molecule packs with one butyl group oriented above and one below the thiophene plane, stacked with parallel molecular orientation into monotonic, weakly associated (3.920 Å) slipped π -stacks. This contrasts with the structure of **3Q** where each molecule orients both butyl groups on the same face of the thiophene plane and forms strongly associated antiparallel dimers that further stack with slight alternation in distance between adjacent molecules (3.466 Å vs 3.559 Å).¹³ Notably, the steric shielding of the central ring of **3QO2** precludes overlap at this point, necessitating a slip of about one-half the length of the molecule within the stack. Layers in the structure exist with all butyl groups pointing at each other (lipophilic) or only SO₂

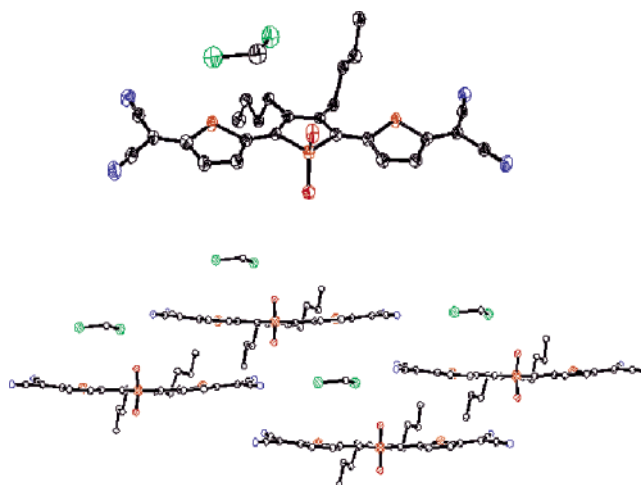


Figure 2. ORTEP and stacking diagram of the **3QO2** CH₂Cl₂ solvate. H atoms are omitted for clarity.

Table 1. X-ray Data Collection and Refinement

formula	C ₂₆ H ₂₂ N ₄ O ₂ S ₃ ·CH ₂ Cl ₂
habit	plate
color	purple
lattice type	triclinic
space group	<i>P</i> $\bar{1}$
<i>a</i> (Å)	9.8167(7)
<i>b</i> (Å)	10.4061(7)
<i>c</i> (Å)	14.8780(10)
α (deg)	104.9590(10)
β (deg)	91.7280(10)
γ (deg)	105.9620(10)
<i>V</i> (Å ³)	1403.33(17)
<i>Z</i>	2
fw (g/mol)	603.58
<i>D</i> _c (g/cm ³)	1.428
<i>T</i> (K)	173(2)
μ (mm ⁻¹)	0.488
<i>F</i> (000)	624
θ range (deg)	1.43–25.02
index ranges	–11 ≤ <i>h</i> ≤ 11, –12 ≤ <i>k</i> ≤ 12, –16 ≤ <i>l</i> ≤ 17
reflections collected	10 540
unique reflections	4933 [<i>R</i> (int) = 0.0257]
weighting factors ^a (<i>a</i> , <i>b</i>)	0.0311, 0.6545
transmission (max, min)	1.0000, 0.90689
data/restraints/parameters	4933/0/343
<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ (<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>))	0.0375, 0.0754
<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ (all data)	0.0525, 0.0800
GOF	1.038

$$^a w = [\sigma^2(F_o^2) + (aP)^2 + bP]^{-1}, \text{ where } P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3.$$

units pointing toward each other (polar). This structure lacks the extended interactions between the π -conjugated systems that facilitate electron/hole conduction.¹³ This could benefit light emission in the solid state as already shown for the class of *S,S*-dioxide oligothiophenes.¹¹

C. Calculated Molecular Geometries and Raman Line Wavenumbers. Figure 3 displays the DFT//B3LYP/cc-pVDZ theoretical Raman and the experimental FT-Raman spectra of all investigated oligomers.

The comparison of calculated and experimental quantities is quite satisfactory both in wavenumber and in intensity, confirming the optimized geometries (Figure 3) and the vibrational eigenvectors as reliable predictions of solid-state structures and of the molecular dynamic. We concentrate on the vibrational assignments of the main 1700–1300 cm⁻¹ Raman bands and

(27) For example, see: Kertesz, M.; Choi, C. H.; Yang, S. *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 3448. De Proft, F.; Geerlings, P. *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 1451.

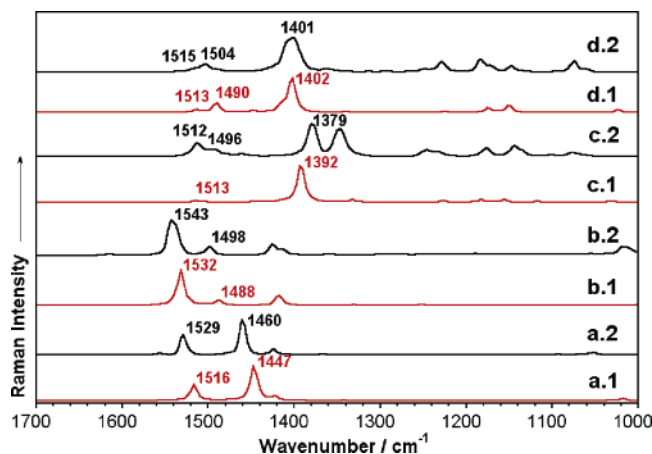


Figure 3. Theoretical (red, “.1”) and FT-Raman spectra (black, “.2”) of (a) **3T**, (b) **3TO2**, (c) **3Q**, and (d) **3QO2**. Ethyl groups instead of butyls are considered for the quinoid molecules.

how these change upon sulfonation based on theoretical geometries. The experimental Raman spectrum of **3T** is dominated by two lines at 1529 and 1460 cm^{-1} . The former band is due to an antisymmetric C=C ring stretching mode [$\nu_a(\text{C}=\text{C})$], predicted at 1516 cm^{-1}] where the greatest vibrational amplitudes correspond to the terminal rings, whereas the latter, and strongest Raman scattering, arises from a symmetric C=C ring stretching mode [$\nu_s(\text{C}=\text{C})$], predicted at 1447 cm^{-1}] of the central ring.²⁸ The $\nu_a(\text{C}=\text{C})$ line in **3TO2** at 1543 cm^{-1} (predicted at 1532 cm^{-1}) is upshifted by 14 cm^{-1} with respect to **3T** becoming the most intense band of the spectrum. Changes are more dramatic for $\nu_s(\text{C}=\text{C})$ which appears as a weak line at 1498 cm^{-1} in **3TO2** considerably upshifted by 38 cm^{-1} relative to **3T**. Therefore, selective oxidation of the central sulfur atom of **3T** gives rise to an inversion of the intensity pattern of the two most significant $\nu(\text{C}=\text{C})$ lines followed by a sizable upshifting of their wavenumbers. Sulfonation is expected to extensively affect the features of the oxidized thiophene, but this also induces changes of the electronic structure of the conjoined rings. This has qualitatively been observed as the preferential ability to oxidize inner thiophene rings in large oligothiophenes.¹¹

The spectroscopic data are clarified by examining the underlying structure. Experimental intramolecular bond lengths are not available for all four compounds, so a detailed comparison of their molecular structures is only possible accounting for theoretical optimized geometries. For **3TO2**, an averaged deviation of 0.007 Å (maximum of 0.016 and minimum of 0.002 Å) for the conjugated thienyl path is found between experimental and theoretical bond lengths, indicating good correlation between the gas-phase calculations and condensed phase structure.

Figure 4 displays the ground-state optimized B3LYP/cc-pVDZ bond distances and the BLA values for each ring of the four compounds under analysis. Based on these geometries, there exist two thiophene ring types in **3T** (i.e., a BLA of 0.048 Å

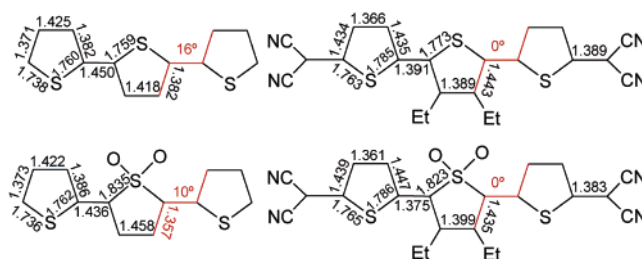


Figure 4. Ground electronic state B3LYP/cc-pVDZ optimized geometries. In red, dihedral angles.

for the two outermost rings and of 0.036 Å for the central one). Both are less aromatic than isolated thiophene (BLA = 0.063 Å), owing to the increase of inter-ring C=C/C—C conjugation which is most pronounced for the central ring (i.e., lowest BLA). Along with reduced aromaticity for the thienyl rings of **3T** there is elongation of the C—S bond distances. Once the ring character of the $\nu(\text{C}=\text{C})$ vibrations has been recognized, the difference in the BLA values of each ring might correlate with their wavenumber peak position, namely, 0.048 Å/1529 cm^{-1} and 0.036 Å/1460 cm^{-1} .

Oxidation of the central sulfur removes the lone electrons from participation in ring aromaticity, as indicated by the lengthening of the C—S bonds of the sulfonated moiety (1.835/1.759 Å in **3TO2/3T**) and by the shortening/lengthening of the C=C/C—C in **3TO2** vs **3T**. This indicates increasing di-ene character of this central moiety at the expense of the aromatic thienyl feature. The strengthening of the double bonds on the central ring from 1.382 Å to 1.357 Å (**3T** vs **3TO2**) might explain the large displacement at higher energies of its $\nu_s(\text{C}=\text{C})$ Raman band.

On the other hand, the slight BLA reduction from 0.048 Å to 0.042 Å for the terminal rings of **3TO2** vs **3T** anticipates a more moderate shifting of the $\nu_a(\text{C}=\text{C})$ Raman scattering observed as a +14 cm^{-1} . Upon sulfonation two more structural events occur: (i) the planarization of the molecule (i.e., inter-ring dihedrals decrease from 16° in **3T** to 10° in **3TO2**) and (ii) the strengthening of the C—C inter-ring bonds. S-Oxidized thiophene is clearly not a 6- π -electron system. Beyond disrupting aromaticity, accompanied by the upshift of the Raman bands, this central heterocycle becomes an electron deficient center, and some intramolecular charge transfer (ICT) from the outer electron rich thiophenes to the central electron withdrawing ring might be expected. Theoretical calculations actually predict a polarization of the atomic charge distribution from the outer thiophenes (+0.011 e in **3T** and +0.027 e in **3TO2**) to the central ring (+0.063 e in **3T** and +0.799 e in **3TO2**) upon sulfonation possibly due to the appearance of the ICT feature. If this ICT occurs, it requires a partial quinoidization of the structure that might necessitate planarization and strengthening of C—C inter-ring bonds. From the perspective of the molecular force field, it is known that planarization is able to promote increasing mixing of ring $\nu(\text{C}=\text{C})$ and inter-ring $\nu(\text{C}—\text{C})$ modes, these latter bonds being significantly strengthened upon sulfonation (1.450 vs 1.436 Å) as well as the C=C bonds according to calculations. Therefore, and as a result of the existence of ICT, the $\nu(\text{C}=\text{C})$ modes are increasingly contributed to by inter-ring $\nu(\text{C}—\text{C})$ modes which, due to their shortening, might push up by +14 cm^{-1} the wavenumber appearance of its associated Raman line.

(28) Hernández, V.; Casado, J.; Ramírez, F. J.; Zotti, G.; Hotta, S.; López Navarrete, J. T. *J. Chem. Phys.* **1996**, *104*, 9271. Moreno Castro, C.; Ruiz Delgado, M. C.; Hernández, V.; Hotta, S.; Casado, J.; López Navarrete, J. T. *J. Chem. Phys.* **2002**, *116*, 10419. Casado, J.; Katz, H. E.; Hernández, V.; López Navarrete, J. T. *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 2488. Casado, J.; Miller, L. L.; Mann, K. R.; Pappenfus, T. M.; Hernández, V.; López Navarrete, J. T. *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 3597.

The significant wavenumber downshift of the most intense line of the spectrum of **3Q** (1379 cm^{-1}) vs **3T** (1460 cm^{-1}) has been well explained in terms of quinoidization of aromatic oligothiophenes.¹⁶ The strongest band at 1379 cm^{-1} (predicted at 1392 cm^{-1}) arises from a totally symmetric $\nu_s(\text{C}=\text{C})$ vibration that spreads in the same way over the entire $\text{C}=\text{C}/\text{C}-\text{C}$ conjugated path. In contrast, the medium intensity experimental band at 1512 cm^{-1} (calculated at 1513 cm^{-1}), which also arises from a $\nu_s(\text{C}=\text{C})$ vibration, is mostly located at the terminal rings toward the CN groups.²⁹ Contrary to the case of **3T**, where the intense lines arise from ring stretching modes, in the quinoidal molecules the strongest Raman features emerge from oligoene-like $\text{C}=\text{C}$ modes outlining the structural aromatic to quinoid evolution of the electronic structure. Another structural proof is the great lengthening of the $\text{C}-\text{S}$ bond distances in **3T** vs **3Q**. Upon sulfonation of **3Q**, the Raman spectrum experiences a maximum upshift of 22 cm^{-1} in the case of the strongest line that is consistent with increased bond alternation (i.e., double bonds strengthen and single ones weaken). The thienyl BLA increases from -0.060 \AA in **3Q** to -0.068 \AA in **3QO2**, where the minus sign indicates the sequence of single and double bonds in the aromatic archetype is reversed in the quinoid. The changes on the DFT//B3LYP/cc-pVDZ bond lengths of **3QO2** are more moderate in the outer rings than in the center in accordance with the observation that the $1520\text{--}1490\text{ cm}^{-1}$ lines scarcely move at higher energies. Comparing both classes of compounds, changes upon sulfonation are larger in the aromatics where the S atom participates in the π -electron structure through ring aromatization. In the quinoids, however, S atoms play the role of electron donors toward the $\text{C}=\text{C}/\text{C}-\text{C}$ path, and the degree of involvement in the backbone π -conjugation is much smaller. In this sense, oxidation in **3QO2** diminishes the intramolecular charge transfer (vide infra) from the central electron-rich backbone to the outer dicyano electron-withdrawing groups since the removal of the electron-donor S atom (i.e., the $\nu(\text{C}=\text{N})$ lines, whose wavenumber lowers for increasing electron density on the cyano group, going from 2210 cm^{-1} in **3Q** to 2220 cm^{-1} in **3QO2**).³⁰

D. On the Raman Intensities upon Sulfonation. The very high oscillator strength of the $S_0 \rightarrow S_1$ excitation (HOMO \rightarrow LUMO one-electron promotion, vide infra) likely gives the largest contribution to the induced dipolar moment transition and of change of the molecular polarizability (at least for excitations in the preresonance region of our Raman experiment at $\lambda_{\text{exc}} = 1064\text{ nm}$) upon interaction with an electromagnetic field. Although this is a drastic simplification of the Raman phenomenon, it provides a qualitative picture to account for the Raman intensity changes between **3T** and **3TO2**.³¹ The orbital topologies of the HOMO orbitals (i.e., greatly involved in S_0 , Figure 7 vide infra) are quite similar, while the LUMOs in **3T** and **3TO2** (greatly involved in S_1) display significant differences for the central ring. Topologies for the external moieties in both compounds are quite similar. Hence, it can be argued that the **3T** \rightarrow **3TO2** inversion of the Raman profile regarding the

Table 2. Redox Potentials for the Trimers

	3T ^a	3TO2 ^a	3Q ^b	3QO2
E_{red}		-1.65	-0.15	-0.07
E_{ox1}	1.05^c	1.25	1.27	1.77
E_{ox2}			1.96	

^a From ref 17. ^b From ref 14. ^c Irreversible oxidations (E_{pa} values provided). Working electrode: glassy carbon. Reference electrode: Ag/AgCl. Counter electrode: Pt wire.

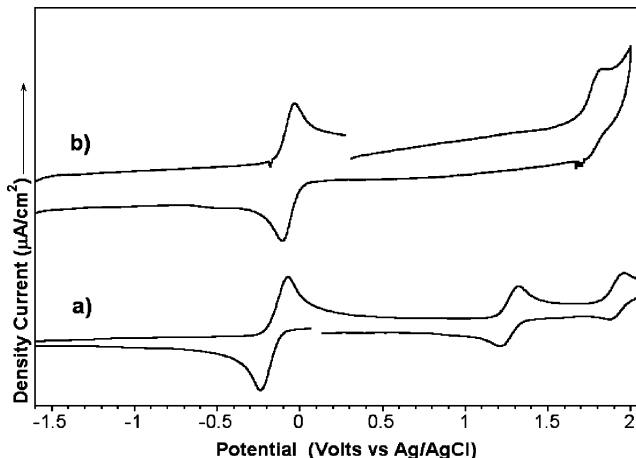


Figure 5. Cyclic voltammograms of (a) **3Q** and (b) **3QO2** in 0.1 M TBAPF₆ in CH₂Cl₂.

$\nu(\text{C}=\text{C})$ lines is consequent to perturbation of the LUMO orbital (i.e., $\pi(\text{aromatic}) \rightarrow \sigma(\text{S}-\text{O})$ role change of the lone electron pair of the central sulfur atom). Contrary to the aromatics, for the two quinoidals the $\nu(\text{C}=\text{C})$ intensity profile is preserved upon sulfonation in accordance with the slight alteration of the HOMO/LUMO wave functions.

IV. Electrochemical Properties and Occupied and Unoccupied Molecular Orbitals

Cyclic voltammograms (CVs) of the oligomers were measured in 0.1 M TBAPF₆/CH₂Cl₂ solution, unless otherwise specified. Table 2 compares the redox potentials for the four oligomers.

As previously reported, **3T** displays an irreversible oxidation process at 1.05 V due to the reactivity of its cation radical. Upon sulfonation, this oxidation process shifts to higher energies, a trend common to oligothiophene sulfones and consistent with their affinity increments in the *S,S*-dioxides.¹¹ Similar trends are also observed for the redox properties of the quinoid system upon sulfonation (Figure 5). For example, the oxidation potential for **3QO2** (1.77 V) is much higher than that for **3Q** (1.27 V). In addition, sulfonation shifts the reduction processes of **3QO2** to less negative values with respect to **3Q**. Noteworthy is the magnitude of these changes. The relatively small change in the potentials of the reduction processes (0.08 V) is in sharp contrast to the large difference in the potentials of the oxidation processes (0.50 V). This demonstrates sulfonation in quinoid systems has a larger influence on the HOMO rather than the LUMO which will be discussed further in light of MO calculations (vide infra).

DFT//B3LYP/cc-pVDZ theoretical energies of the frontier orbitals (Figure 6) are used within Koopmann's approach to rationalize the evolution of experimental oxidation and reduction values.³² Topologies for these orbitals are sketched in Figure 7. As for the aromatics, LUMO energies are much more stabilized

(29) It must be noted that the intense band at 1348 cm^{-1} likely emerges as the result of the lending of intensity by part of the 1392 cm^{-1} line through coupling with the CH_2/CH_3 deformation vibrations of the butyl groups. The butyl \rightarrow ethyl substitution in the model could explain the absence of this feature in the theoretical spectrum.

(30) (a) Takenaka, T. *Spectrochim. Acta, Part A* **1971**, *27*, 1735. (b) Girlando, A.; Pecile, C. *Spectrochim. Acta, Part A* **1973**, *29*, 1859.

(31) Long, D. A. *The Raman Effect. An unified treatment of the theory of Raman Scattering by molecules*; John Wiley & Sons: Chichester, 2002.

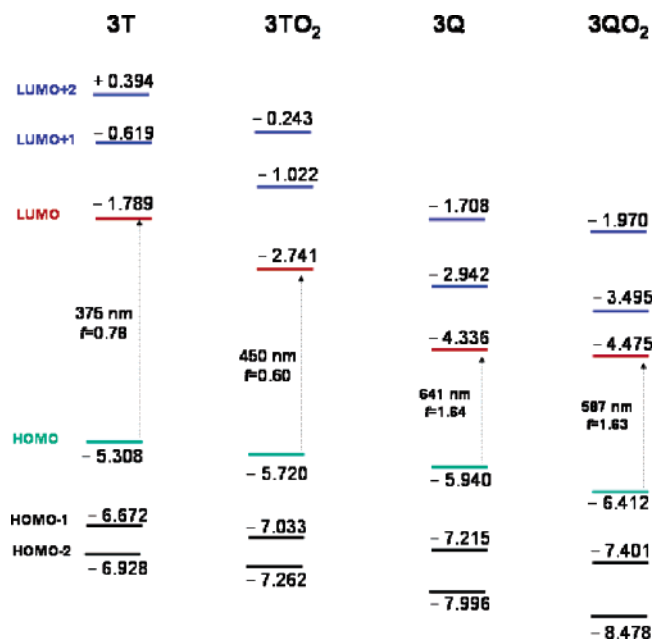


Figure 6. DFT//B3LYP/cc-pVDZ energy diagram for the orbitals around the gap. Energy transitions and oscillator strengths for the more important one-electron promotions are shown.

by sulfonation than are the HOMO energies, as observed in the cathodic processes. Reduction becomes possible in **3TO₂** and is theoretically accounted for by the ~ 1 eV stabilization of its LUMO energy relative to **3T**. Moreover, the LUMO topology of **3TO₂** reveals the important bonding interaction occurring in the central ring (i.e., absent in **3T**) likely responsible for its stabilization and cathodic activity.

At this point, it is possible to use electrochemical data and theory to support the spectroscopic finding in the Raman section for ICT in **3TO₂**. Cyclic voltammetry indicates that the color-determining absorption band in **3TO₂** at 2.89 eV (vide supra) can be identified as an intramolecular charge transfer transition because its transition energy is roughly equal (2.90 V) to the HOMO–LUMO gap (estimated from the difference between the first oxidation and first reduction waves). The bonding interaction predicted for the LUMO of **3TO₂** is analogous to that noticed in the LUMO+1 orbital of **3QO₂**.

Assuming that reduction consists of the incorporation of new electrons in the lowest unoccupied molecular orbital, then there is a much smaller influence in the reductions of **3QO₂** than in that of **3TO₂**. In this regard, a more moderate 0.1 V shift between **3Q** and **3QO₂** is observed (~ 0.1 eV LUMO stabilization predicted by theory). Nonetheless, it must be highlighted that substitution of the aromatic backbone with electron-deficient dicyanomethylene or sulfone groups readily promotes reductions in a great range of cathodic potentials and is relevant for the engineering of these electroactive molecular materials. The contrary situation, however, is noticed for the orbital topologies of the HOMOs. No contribution from the central sulfur atom is predicted to the HOMO in **3T**. In **3Q**, the central sulfur supposes an additional node of the HOMO wave function that is removed upon formation of S–O bonds in **3QO₂** resulting in its net stabilization and a concomitant increment of the electrochemical potential. This is a concise molecular interpretation of the tuning

of the electrochemical properties by sulfonation and/or quinoidization of oligothiophenes.

V. Optical Spectra and Excited-Electronic States

A. UV–vis Absorption Spectra. The UV–vis spectra of **3T** and **3TO₂** are characterized by an intense and featureless band centered at 357 and 428 nm, respectively (Figure 8). Table 3 summarizes the optical data discussed in the manuscript for the four studied molecules. Time-dependent DFT//B3LYP/cc-pVDZ calculations of the excited states have been obtained for the four compounds. Theory also predicts the appearance of an intense transition at 375 nm (oscillator strength, f , of 0.78) in **3T** and at 450 nm ($f = 0.60$) in **3TO₂** with each component corresponding almost exclusively to a one-electron HOMO \rightarrow LUMO excitation.

The significant red-shift of this band upon sulfonation of the aromatic backbone is mainly accounted for by stabilization of the LUMO orbital (i.e., bonding interaction within the central ring) such as the case described in the electrochemical section. Although the HOMO of **3TO₂** is stabilized upon sulfonation, the greater LUMO stabilization dominates the HOMO–LUMO gap change of **3T** to **3TO₂**. The π to σ conversion of electron density of the central sulfur atom might decrease the extent of the dipolar reorganization that occurs along with the HOMO \rightarrow LUMO ($\pi \rightarrow \pi^*$) excitation. This fact is probably responsible for diminishing oscillator strength from 0.78 to 0.60 between **3T** and **3TO₂**. On the other hand, the bonding interaction in the LUMO **3TO₂** might stabilize the charge density in the central ring upon $S_0 \rightarrow S_1$ photoexcitation, an effect that is apparently absent in **3T**, and that can be viewed as distinctive proof of the existence of an ICT in the sulfonated compounds as already outlined in previous sections.

A significant red-shift of about 300 nm is noticed upon dicyanomethylene capping and subsequent quinoidization of the aromatic terthiophene; furthermore molar absorptivity for the low lying energy band changes by 1 order of magnitude from **3T** (i.e., $1.6 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) to **3Q** (i.e., $1.3 \times 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$).¹⁴ This results from the increased acceptor character of **3Q** upon substitution with a strong acceptor group (i.e., LUMO energy stabilization) and the extension of π -conjugation to these external groups through their additional C=C–C \equiv N paths (i.e., HOMO energy destabilization). The overlapping of these two effects confers to this band a subtle character of intramolecular charge transfer (ICT) manifesting as a strong absorbance gain of this HOMO–LUMO band in the quinoidal systems compared to the aromatic homologues. In contrast to the comparison of **3T** to **3TO₂**, however, sulfonation enlarges the optical gap by 85 nm. These results can be interpreted by a careful analysis of the origin of the electronic transitions.

The UV–vis absorption spectra of **3Q** and **3QO₂** are characterized by one very intense and structured band at 670 nm ($\epsilon = 1.3 \times 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) and 585 nm ($\epsilon = 1.1 \times 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), respectively.¹⁴ Theoretical calculations for **3QO₂** predict the occurrence of the lowest lying energy band at 587 nm, by far the strongest band of the spectrum ($f = 1.62$) and corresponding to a one-electron HOMO \rightarrow LUMO excitation. TD-DFT//B3LYP/cc-pVDZ also predicts, with reasonable accuracy, the position and intensity of this excitation in **3Q**, namely, 641 nm and $f = 1.64$, while they share the same HOMO \rightarrow LUMO nature of their aromatic homologues. The depression of the

(32) Koopmans, T. *Physica* 1933, 1, 104.

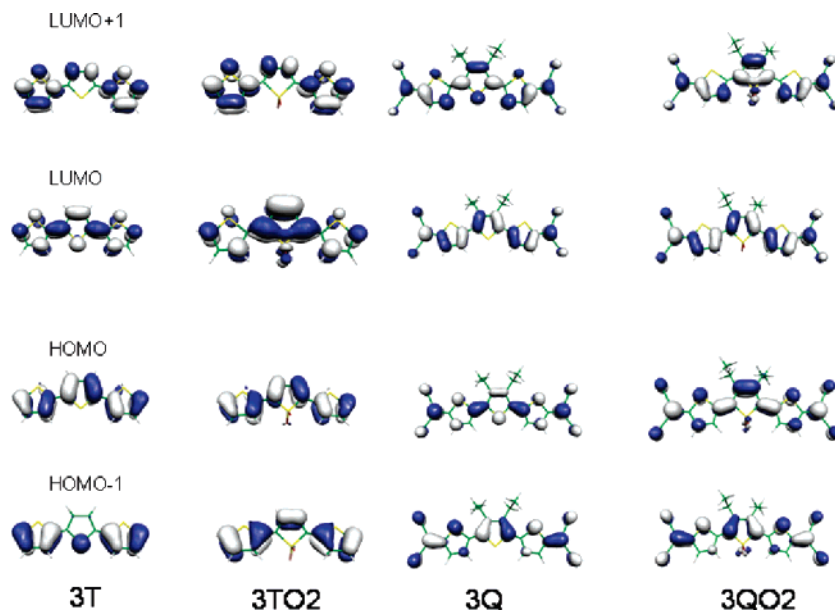


Figure 7. DFT/B3LYP/DZVP molecular orbital topologies for the most relevant terms of each compound.

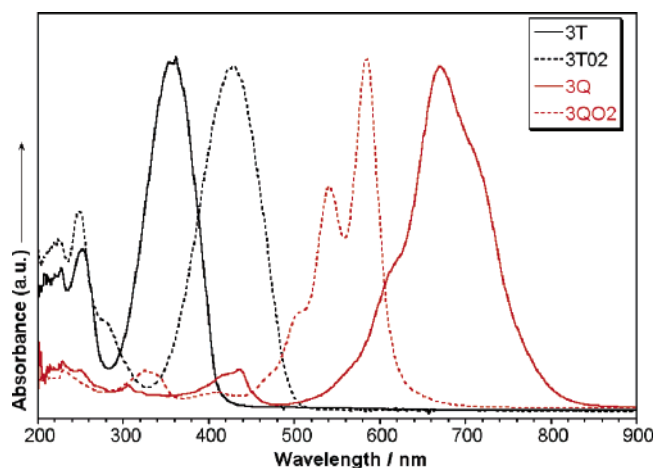


Figure 8. Normalized UV-vis electronic absorption spectra of **3T**, **3TO2**, **3Q**, and **3QO2** in CH_2Cl_2 .

Table 3. Optical Data for the Studied Compounds in Dichloromethane

	3T	3TO2	3Q	3QO2
absorbance	357	428	670	585
emission	401/430	496/532		
FQY ^a	0.065	0.00035		

^a FQY: Fluorescence quantum yield.

HOMO energy of **3QO2** (see Figure 6) is due to removing the lone electron pair of the central sulfur from the π system, enlarging the HOMO–LUMO gap. This fact, however, scarcely affects the oscillator strength in both quinoidal systems in line with the ICT character of this band that is governed by the CN acceptors.

The pronounced vibronic structure of the UV-vis absorption spectrum of the sulfonated quinoid is also observed in **3Q** but with much less resolution. Rigidification and planarization of the ground electronic state in both quinoidals likely cause these effects. Furthermore the vibronic activity in the UV-vis absorption spectra of **3Q** and **3QO2** correlate with the vibronic structure of the fluorescence spectra (vide infra, Figure 9) of

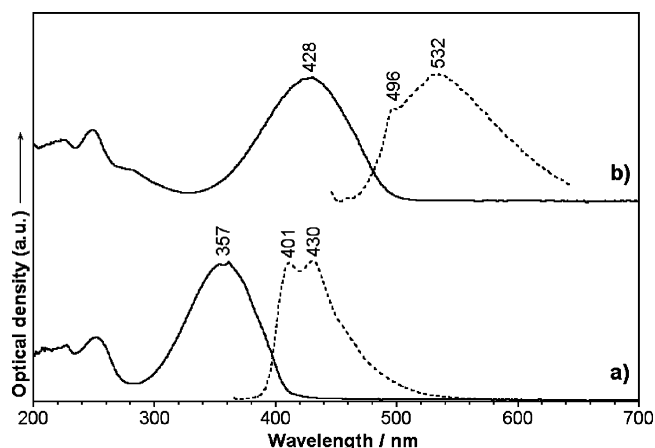


Figure 9. Absorption (solid line) and fluorescence spectra (dotted line) of (a) **3T** and (b) **3TO2** in CH_2Cl_2 .

the aromatic homologues where the emissive S_1 electronic state has a pronounced quinoidal character such as the case of the absorptive S_0 state in **3Q** and **3QO2**. The close connection between the electronic and vibrational properties, or vibronic features, is nicely exemplified by correlating the differences in energies of the consecutive vibronic peaks in the UV-vis to the wavenumbers of the Raman lines.³³ Thus, it is noted that the difference in energy between any two consecutive peaks in the absorption spectrum of **3QO2** is 1429 cm^{-1} which, within the experimental error, coincides with the strongest Raman line at 1402 cm^{-1} . This comparison is less successful in the case of **3Q** where the vibronic progression is clear for two shoulders of the central peak, spaced by 1386 cm^{-1} , that correlates with the strongest Raman line of **3Q** at 1392 cm^{-1} . This substantiates that the photophysical properties of these systems are dominated by the interplay between quinoid (S_0) and aromatic (S_1) electronic structures and are strongly mediated or coupled through $\text{C}=\text{C}/\text{C}-\text{C}$ stretching modes whose Raman activity is extraordinarily enhanced.

(33) Lanata, M.; Bertarelli, C.; Gallazzi, M. C.; Bianco, A.; Del Zoppo, M.; Zerbi, G. *Synth. Met.* **2003**, *138*, 357. D'Amore, F.; Lanata, M.; Gallazzi, M. C.; Zerbi, G. *Chem. Phys. Lett.* **2003**, *377*, 243.

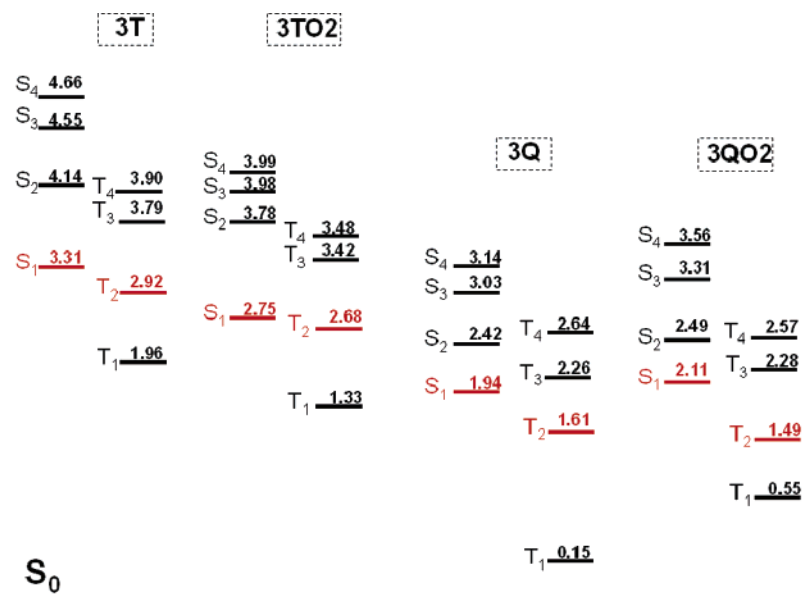


Figure 10. TD-DFT/B3LYP/cc-pVDZ energy diagram showing the relative dispositions of the singlet and triplet manifolds. In red, the relevant terms for intersystem crossing.

B. Emission Spectra. Figure 9 displays the absorption and fluorescence emission spectra of **3T** and **3TO2**. Three main features are noticed: (i) Both emission spectra are vibronically structured (two resolved peaks in each spectrum). (ii) Similar Stokes shifts are measured for **3T** (4755 cm^{-1}) and for **3TO2** (4567 cm^{-1}). Provided that emissions proceed through the S₁ states of each molecule (i.e., section V.A. about the S₀ → S₁ excitation or one-electron HOMO → LUMO promotion), this first singlet excited state is expected to adopt a quinoid planar rigid geometry in **3T** and in **3TO2** (i.e., the CC bonding features in the LUMO wave functions appear over the inter-ring bonds). The overall dominance of structural changes affecting the C=C/C-C path in both compounds is at the origin of their similar band features and Stokes shifts. (iii) Fluorescence quantum yields decrease upon sulfonation from $\Phi = 0.065$ in **3T** to $\Phi = 0.00035$ in **3TO2**.

Previous works have reported the increase of solid-state photoluminescence upon S,S-dioxide incorporation in the oligothiophene chain, a phenomenon not extensible to the solution phase.¹¹ It has been argued that the main route of fluorescence quenching in solution might be due to the nonradiative S₁ → S₀ internal conversion (IC) seemingly promoted by the decreasing S₁–S₀ energy gap upon sulfonation of the aromatic thienyl backbone.³⁴ This IC mechanism seems unaffected by environment polarity, and therefore coupling between the dipolar moment induced in the molecule by oxidation and the solvent is excluded to affect the radiative decay. In this regard, an examination of the singlet/triplet manifold for intersystem crossing should also be inspected in order to account for this fluorescence change after sulfonation. Additionally, new explanations should be considered since the quinoidal S₁–S₀ energy gap is enlarged upon sulfonation and the hypothesis of increasing S₁ → S₀ IC would be ruled out. Consequently, the

following discussion seeks a unified interpretation of the emission properties of these molecules and the possible significance in the design of new electroluminescent organic compounds.

At the structural level, the role of sulfonation is the quenching of fluorescence emission. Figure 10 compares the relative disposition of the singlet and triplet manifolds for **3T**, **3Q**, **3TO2**, and **3QO2** as deduced by TD-DFT/B3LYP/cc-pVDZ calculations. In this regard, S₁ → T_n intersystem crossing, detrimental to fluorescence, is ruled by two main factors: (i) the large S–T energy gaps (i.e., low E_g^{S–T} favors S → T crossing); and (ii) the spin–orbit coupling which depends mainly on the presence of heavy atoms.

Upon vis photoexcitation, S₁ → T₂ intersystem crossing can occur with the smallest activation energy E_g^{S₁–T₂} of 0.39 eV in **3T** and E_g^{S₁–T₂} of 0.07 eV in **3TO2** indicating that sulfonation effectively quenches fluorescence emission as observed in the experiments. This description is consistent with previous works: (i) Becker et al. have studied the photophysical properties of oligothiophenes and conclude that the singlet–triplet ISC is the main nonradiative process occurring in solution being especially important in the shortest chain members.^{3a,b} (ii) Beljonne et al. have considered explicitly the spin–orbit factor in the ISC rate and conclude that the dominant contributions to ISC result from the presence of triplet states located close in energy to the lowest singlet excited state (this is our main argument).^{5c} In this regard, (iii) the largest contribution to the ICS rate constant in oligothiophenes is controlled by the S–T energy gaps considering that the spin–orbit term would be large enough due to the heavy atom effect.

The two quinoidals show negligible emissive properties both in solution (i.e., $\Phi = 3.669 \times 10^{-6}$ for **3Q** to $\Phi = 1.260 \times 10^{-5}$ for **3QO2** both in dichloromethane) and in the solid state. In this regard, an additional argument to evaluate the emission properties of these compounds is that rotation of the rings along the conjugated segments in the excited states will considerably enhance the spin–orbit couplings and hence the probability for intersystem crossing.⁵ In the case of the aromatic molecules this contribution must be ruled out because of the rigid structure of

(34) Anni, M.; Della Santa, F.; Raganato, M. F.; Fabiano, E.; Lattante, S.; Cingolani, R.; Gigli, G.; Barbarella, G.; Favaretto, L.; Görling, A. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 6004. Raganato, M. F.; Vitale, V.; Della Santa, F.; Anni, M.; Cingolani, R.; Gigli, G.; Favaretto, L.; Barbarella, G.; Weimer, M.; Görling, A. *J. Chem. Phys.* **2004**, *121*, 3784. Della Santa, F.; Gigli, G.; Raganato, M. F.; Anni, M.; Pisignano, D.; Cingolani, R.; Favaretto, L.; Sotgiu, G.; Barbarella, G.; Antolini, L. *Org. Electron.* **2004**, *5*, 129.

the quinoidal S_1 excited state. In contrast, this is the key situation in the case of the quinoid molecules. The inversion of the wave function patterns of the HOMO/LUMO orbitals in going from the aromatic to the quinoidal molecules gives rise to a LUMO orbital in **3Q/3QO2** where the π -electron features are antibonding for the inter-ring C–C bonds, conferring a great degree of rotational freedom to the skeletal backbone in the first lying excited state. This degree of S_1 conformational distortion might be enhanced by the steric crowding of butyl groups in the central ring of **3Q** and **3QO2**.

Regarding the energetic term of the ISC rate, the singlet and triplet manifolds in the quinoid molecules (Figure 10) show that the energy difference between the S_1 and the closest lying T_2 state goes from $E_g^{S_1-T_2} = 0.33$ eV in **3Q** to $E_g^{S_1-T_2} = 0.62$ eV in **3QO2**. These data further indicate that, relative to the aromatic homologues, the overall fluorescence is seemingly favored for the quinoid systems (i.e., larger $E_g^{S_1-T_2}$ terms). If the $S_1 \rightarrow S_0$ IC term is invoked here, as by Barbarella et al.,³⁴ fluorescence would be expected to increase along with the S_1-S_0 gap. Consequently sulfonation could enhance emission more in **3Q** than in **3T**.

Taking into account the observation of fluorescence quenching in these quinoidals, it must be assumed that the overall ISC rate constant is dominated by the term of spin-orbit coupling over the $E_g^{S_1-T_2}$ term. Therefore, the distortion of the conjugated backbone in the S_1 state is the main explanation for the effective ISC rate followed by the disappearance of fluorescence. This conclusion is further supported by two more experimental findings: (i) A more viscous solvent would hinder annular rotation in the S_1 state, and fluorescence emission should be favored. This is actually measured for the two quinoidals in decaline where quantum yields are $\Phi = 1.433 \times 10^{-4}$ for **3Q** and $\Phi = 5.565 \times 10^{-4}$ for **3QO2**. (ii) The observation of fluorescence (i.e., $\Phi = 1.571 \times 10^{-4}$) in an analogue quinoid terthiophene, **3QH3** (i.e., 5,5''-bis(dicyanomethylene)-3,4',4''-trihexyl-5,5''-dihydro-2,2':5',2''-terthiophene). In this case steric hindrance in S_1 impedes rotation around the inter-ring bonds diminishing ISC crossing. (iii) Upon reduction of **3Q** and **3QO2** with triethylamine both samples intensively emit, in agreement with the discussion about the influence of the conformational effects in the overall fluorescence.

A starting hypothesis for improving light emission in efficient electron-accepting quinoidal systems would be rigidification of the thienyl backbone, for example, by adding saturated bridges between consecutive rings. In this S_1 planar compound sulfonation would further contribute to the overall fluorescence. Note that the capacity for ambipolar electron and hole conduction, critical to achieving charge compensation in electroluminescent materials, implies even weakly emissive molecules in order to attain very promising electroluminescent materials (i.e., this is the opposite concept to the attainment of great emitters which are poor charge transporters).

VI. Conclusions

We have examined the electronic and molecular structures of two pairs of aromatic and quinoid terthiophenes in both the ground and excited states. Vibrational Raman, UV-vis absorption, fluorescence, electrochemistry, and DFT/TD-DFT theoretical calculations characterized the π -system. Two main effects are addressed: (i) the consequence on the molecular and

electronic structures of the aromatic to quinoid tuning of the oligothiophene backbone and (ii) the effect of sulfonation of the central sulfur atom in both quinoid and aromatic systems. This last case is quite interesting since sulfonation of oligothiophenes has resulted in significant photoluminescence in the solid state. This is remarkable because this effect is only noticed for solids, while solutions exhibit emission quenching.

Quinoidization of aromatic terthiophene results in the appearance of amphoteric redox behavior and a considerable reduction of the optical gap. Very interestingly the aromatic to quinoid structural change involves the *inversion* of the wave function profiles of the HOMO and LUMO frontier orbitals. Thus aromatic and quinoid samples behave complementarily regarding their optical and electronic properties: (i) **3T** is a good electron donor, and **3Q** is better electron acceptor. (ii) **3Q** absorbs in the vis(red)-NIR region, while in **3T** the absorption is displaced to the other side of the vis region of the spectrum. (iii) Sulfonation of **3T** results in red-shifting of the optical gap, whereas in **3Q** causes blue-shifting. (iv) Aromatic oligothiophenes strongly fluoresce (i.e., mitigation of the ISC rate due to S_1 conformational rigidification), while emission in quinoidal molecules is quenched efficiently (i.e., exaltation of ISC rate by S_1 conformational flexibility). It must be stressed, however, that far from an antagonistic description of these features, due to the similar chemical natures of these two classes of oligothiophene molecules, their properties would be combined, for example, to cover a broad range of optical absorption and emission, or to tune their electrochemical potentials extending from the cathodic to the anodic branches.

Sulfonation of terthiophene de-aromatizes the central thiophene which becomes an electron acceptor center promoting an intramolecular charge transfer from the outermost electron rich rings. This ICT likely accounts for the significant red-shifting (~ 70 nm) of the lowest lying electronic absorption noticed for **3TO2** vs **3T**. In the case of the quinoid terthiophene, oxidation deactivates the electron donor ability of the central sulfur and gives competing ICTs (i.e., from the central **3Q** backbone toward the outermost dicyanomethylene groups and from the outer thiophene rings toward the central one in **3QO2**). Electron affinity, on the other hand, is improved in **3QO2** with respect to **3Q**.

Sulfonation of oligothiophenes has proven to be effective in promoting solid-state photoluminescence; therefore a careful understanding of the fluorescence properties of these compounds has been attempted. Two main factors control the emissive features: (i) the flexible/rigid properties of the ground/first-excited states of **3T** and **3Q**. In this regard, the more probable fluorescence deactivation channel in these systems has been proposed which is seemingly controlled by the energy gap between the S_1 and the T_2 . Steric crowding plays also a subtle role in the excited state of the quinoidal molecules. Surprisingly sulfonation of **3T** promotes emission quenching of S_1 in solution, whereby the observed photoluminescence increasing in solid states likely has an intermolecular origin. Predicted light emission gain upon sulfonation of **3Q** offers luminescence enhancement in extremely efficient electron/hole conductors. This is of great interest for new electroluminescent organic materials. The rigidity of the conjugated backbone through the β , β' positions of thiophene in quinoid molecules can facilitate this goal.

Acknowledgment. J.C. is grateful to the Ministerio de Educación y Ciencia (MEC) of Spain for a Ramón y Cajal research position of Chemistry at the University of Málaga and for funding the stage at NRC through the fellowship PR2006-0253 of the Programa Nacional de Ayudas a la Movilidad de Profesores e Investigadores en el Extranjero. The present work was supported in part by the Dirección General de Enseñanza Superior (DGES, MEC, Spain) through the research project

BQU2003-03194. We are also indebted to Junta de Andalucía (Spain) (FQM-0159) for funding our research group.

Supporting Information Available: Reference 21 and crystallographic and refinement data for **3QO2** are provided; crystallographic data in CIF format for **3QO2**. This material is available free of charge via the Internet at <http://pubs.acs.org>.

JA061372W

ARTÍCULO V

“Synthesis and Characterization of a Novel Terthiophene-Based Quinodimethane Bearing a 3,4-Ethylendioxythiophene Central Unit”

A. Berlin, S. Grimoldi, G. Zotti, R. Malavé Osuna,
M. C. Ruiz Delgado, R. Ponce Ortiz, J. Casado, V. Hernández and
J. T. López Navarrete.

J. Phys. Chem. B **109** (2005) 22308.

Synthesis and Characterization of a Novel Terthiophene-Based Quinodimethane Bearing a 3,4-Ethylenedioxythiophene Central Unit

Anna Berlin,^{†,‡} Sara Grimoldi,[†] Gianni Zotti,^{§,||} Reyes Malavé Osuna,[⊥] Mari Carmen Ruiz Delgado,[⊥] Rocío Ponce Ortiz,[⊥] Juan Casado,[⊥] Víctor Hernández,[⊥] and Juan T. López Navarrete^{*,⊥}

Istituto CNR di Scienze e Tecnologie Molecolari, via C. Golgi 19, 20133 Milano, Italy, Istituto CNR per L'Energetica e le Interfasi, C.o Stati Uniti 4, 35127 Padova, Italy, and Departamento de Química Física, Universidad de Málaga, Campus de Teatinos s/n, 29071 Málaga, Spain

Received: July 29, 2005

The synthesis and a combined spectroscopic and density functional theoretical characterization of a 3',4'-ethylenedioxy-5,5''-bis(dicyanomethylene)-5,5''-dihydro-2,2':5',2''-terthiophene analogue of 7,7,8,8-tetracyanoquinodimethane (TCNQ) are presented. Electrochemical data show that this novel trimer can be both reversibly reduced and oxidized at relatively low potentials. Quantum-chemical calculations show that the compound exhibits a quinoidal structure in its ground electronic state and that a certain degree of intramolecular charge transfer takes place from the central terthienyl moiety toward both =C(CN)₂ end-caps. Therefore, the amphoteric redox behavior of this novel material can be related to the coexistence of an electron-impooverished terthienyl core endowed by two electron-enriched =C(CN)₂ substituents. The UV–vis spectrum is dominated by the appearance of a strong absorption near 660 nm, attributable to the highest occupied molecular orbital (HOMO) → lowest unoccupied molecular orbital (LUMO) π – π^* electronic transition of the terthienyl spine on the basis of time-dependent density functional theory (DFT) computations. The DFT calculations performed on the minimum-energy molecular geometry about the equilibrium atomic charge distribution, topologies, and energies of the frontier orbitals around the gap and about the Raman-active vibrations associated with the strongest Raman features are also consistent with a rather effective π -electron conjugation and the partial degree of intramolecular charge transfer mentioned above. Our study reveals this novel heteroquinoid trimer could act as a promising candidate in organic field-effect transistor (OFET) applications.

I. Introduction

Oligothiophenes have attracted considerable attention over the past few years for their use as the active component in many organic device technologies⁴ including, but not limited to, organic field-effect transistors (OFETs) and complementary circuits.^{1–4} Most oligothiophenes developed so far typically behave as hole transporters (p-type). However, environmentally stable electron-transporting (n-type) materials which could approach or even surpass the carrier mobilities of the most efficient p-type oligomeric (semi)conductors already available³ are also required for the fabrication of p–n heterojunctions and complementary circuits. The operating characteristics of these organic-based electronic devices strongly depend on the charge-transport properties of the active component, which are indeed closely related to the energies of the highest occupied molecular orbital (HOMO) and lowest unoccupied molecular orbital (LUMO) frontier orbitals (governing the charge injection) and to the splitting of those levels in the solid state due to intermolecular interactions (determining the charge mobilities).⁵ Thus, the extent of electronic coupling between HOMO levels controls the hole transport, whereas that between LUMO levels modulates the electron transport. Therefore, the understanding

at the molecular scale of precise structure–property relationships plays a key role in the rational design of novel high-performance electron-transporting molecular materials.

Quinoidal oligothiophenes inherently display a smaller HOMO–LUMO energy gap than usual aromatic oligothiophenes, thus making ambipolar or dual (both p- and n-type) charge transport more likely because smaller gate voltages are required to populate the HOMO and LUMO levels (valence and conduction bands) with charge carriers.⁶ Recently, a group at the University of Minnesota successfully achieved ambipolar transport in OFETs based on a quinoidal 3',4'-dibutyl-5,5''-bis(dicyanomethylene)-5,5''-dihydro-2,2':5',2''-terthiophene taking advantage of a prior electrochemical analysis of this quinodimethane analogue which suggested its potential ability as n-channel semiconductor,⁷ which is unusual for common oligothiophenes. To our knowledge, similar ambipolar transporters are rather scarce and even far less developed than p-type semiconductors.⁸ In fact, the aforementioned **Bu₂T3CN4** heteroquinoid compound constitutes the first example of ambipolar transport in a thin-film transistor (TFT) based on a single semiconductor π -conjugated oligomer. The electron field-effect mobilities measured for the vapor- and solution-cast films of **Bu₂T3CN4** were 0.005 and 0.002 cm²/(V s), respectively.⁷ These initial values were further improved up to 0.2 cm²/(V s),⁷ close to the highest electron mobility of 0.6 cm²/(V s) reported so far for an organic TFT.^{1e} These relatively high carrier mobilities are accounted for by the effectiveness of the

* Corresponding author. E-mail: teodomiro@uma.es.

[†] Istituto CNR di Scienze e Tecnologie Molecolari.

[‡] E-mail: anna.berlin@istm.cnr.it.

[§] Istituto CNR per L'Energetica e le Interfasi.

^{||} E-mail: g.zotti@ieni.cnr.it.

[⊥] Universidad de Málaga.

intermolecular interactions, which determine the solid-state splitting of the HOMO and LUMO levels.⁹

Infrared and Raman spectroscopies provide useful information about molecular structures and intra- and/or intermolecular interactions. Vibrational analysis uses the normal modes of a molecule as microscopic probes of its structure. One could, therefore, assess valuable information on fundamental characteristics of this kind of amphoteric heteroquinoid systems from the analysis of their vibrational spectra as regarding, for example, the degree of electronic interaction between the different building blocks (i.e., dicyanomethylene end-caps, terthienyl core, and eventual side groups), the preferred molecular conformation, and the intermolecular interactions taking place in the solid state or solution. To evaluate all of this spectroscopic information, one first needs a theoretical model that allows a reliable relationship to be established between the vibrational spectra of the π -conjugated molecule and its electronic structure. We will make use throughout this manuscript of the nowadays widely accepted *effective conjugation coordinate* (ECC) theory proposed by G. Zerbi et al.¹⁰ Second, the availability of numerous experimental/theoretical data from the previous analysis of the vibrational spectra of related molecules is also highly desirable for comparison purposes. Fortunately, vibrational data are at present available for a large number of aromatic and quinoid oligothiophenes.^{11–13}

The outstanding charge-transport properties of **Bu₂T3CN4** demonstrate that quinoidal oligothiophenes constitute a new class of semiconductors with promising device applications.⁷ Here, we report on the synthesis and characterization of a novel heteroquinoid 7,7,8,8-tetracyanoquinodimethane (TCNQ) analogue, 3',4'-ethylenedioxy-5,5''-bis(dicyanomethylene)-5,5''-dihydro-2,2':5',2''-terthiophene (i.e., hereafter referred to as **TETCN4**) by means of spectroscopic techniques, electrochemistry, and density functional theory (DFT) quantum-chemical calculations. It is interesting to wonder in which aspects **TETCN4** differs from their unsubstituted and butyl substituted parents (**T3CN4** and **Bu₂T3CN4**, respectively) and to what extent the insertion of a ethylenedioxy group in the central ring could improve the conjugational properties assuming the benefits of electron release and rigidification through S...O interactions. This is the objective of the present paper, while the device performance of **TETCN4** is now under investigation.

II. Experimental and Computational Details

Chemicals and Reagents. All reactions of air- and water-sensitive materials were performed under nitrogen. The solvents used in the reactions (Fluka) were absolute and stored over molecular sieves. All other chemicals were reagent grade and used as received. 5,5''-Dibromo-3',4'-ethylenedioxy-2,2':5',2''-terthiophene was prepared as described in the literature.¹⁴

5,5''-Bis(dicyanomethylene)-3',4'-ethylenedioxy-5,5''-dihydro-2,2':5',2''-terthiophene (TETCN4). Malononitrile (85 mg, 1.29 mmol) was added to a suspension of sodium hydride (110 mg, 60% in oil, 2.75 mmol) in 1,2-dimethoxyethane (10 mL) at 0 °C. The reaction mixture was stirred for 30 min at room temperature, and then, 5,5''-dibromo-3',4'-ethylenedioxy-2,2':5',2''-terthiophene (250 mg, 0.54 mmol) and PdCl₂(PPh₃)₂ (37 mg, 0.05 mmol) were added. The resulting mixture was heated under reflux for 4 h, then it was cooled to 0 °C, and then a saturated Br₂/H₂O solution (10 mL) was added. Water was added (5 mL), and the solid precipitated was collected by filtration under vacuum, washed with water, and dried. The product was purified by flash chromatography by sequentially eluting the column with CH₂Cl₂, 98/2 CH₂Cl₂/ethyl acetate, and 90/10

CH₂Cl₂/ethyl acetate to give the title compound as a dark solid (131 mg, 56% yield); mp > 300 °C. HREIMS: calcd, 431.9809; found, 431.9813. Anal. Calcd for C₂₀H₈N₄O₂S₃: C, 55.51; H, 1.85; N, 7.40. Found: C, 55.37; H, 1.96; N, 7.29.

UV–vis–NIR absorption spectra were recorded at room temperature either on a Lambda 19 Perkin-Elmer dispersive spectrophotometer or on an Agilent 8453 instrument equipped with a diode array for the fast recording of all of the absorptions appearing in the 190–1100 nm spectral region. FT-IR spectra were recorded on a Bruker Equinox 55 spectrometer. The compound was ground to a powder and pressed in a KBr pellet. FT-IR spectra, with a spectral resolution of 2 cm⁻¹, were collected over an average of 50 scans. Interference from atmospheric water vapor was minimized by purging the instrument with dry argon before starting the data collection. FT-Raman scattering spectra were collected on a Bruker FRA 106/S apparatus with a Nd:YAG laser source ($\lambda_{\text{exc}} = 1064$ nm) in a backscattering configuration. The operating power for the exciting laser radiation was kept at 100 mW in all of the experiments. Samples were analyzed as pure solids in sealed capillaries and dilute CH₂Cl₂ solutions (supplied by Aldrich with analytical grade). Typically, 1000 scans with 2 cm⁻¹ spectral resolution were averaged to optimize the signal-to-noise ratio.

All electrochemical measurements were performed in dichloromethane of reagent grade (Uvasol, Merck) with a water content <0.01%. Tetrabutylammonium perchlorate of reagent grade was purchased from Fluka and used as the supporting electrolyte (0.1 M) as received. Cyclic voltammetry analysis was run in three electrode cells at 25 °C on solutions previously deaerated by N₂ bubbling and keeping a continuous nitrogen gas flow during the whole experiment. The counter electrode was platinum; the reference electrode was a silver/0.1 M silver perchlorate in acetonitrile (0.34 V vs SCE). The voltammetric apparatus (AMEL, Italy) included a 551 potentiostat modulated by a 568 programmable function generator and coupled to a 731 digital integrator. The working electrode for cyclic voltammetry was a platinum (0.003 cm²) minidisk electrode.

DFT calculations were carried out using revision A.1 of the Gaussian 03 program package¹⁵ running on an SGI Origin 2000 computer. Calculations of the optimized geometry, electronic excitation energies, and vibrational spectra were performed on a single molecule in a vacuum using Becke's three-parameter B3LYP exchange-correlation functional.¹⁶ The 6-31G** basis set¹⁷ was chosen as a compromise between accuracy and applicability to large molecules. Molecular orbital contours were plotted using Molekel 4.3.¹⁸ Vertical excitation energies were computed for the 15 lowest energy electronic excited states by using the time-dependent DFT (TDDFT) approach.^{19,20} This approach has been widely used to study the electronic spectra of large π -conjugated systems such as polyenes;²² polycyclic aromatic hydrocarbons;^{23,24} fullerenes;²⁵ oligomers of α -thiophenes, *p*-phenylenes, and *p*-phenylenevinyls;²⁶ and porphyrin-type macrocycles and oligomers.^{27,28} Standard hybrid functionals such as BLYP and B3LYP have been shown to provide excitation energies that are roughly within 0.3 eV of the experimental data. Despite these encouraging results, the TDDFT approach should be used with caution, since excitation energies can be affected by different errors. Overestimations/underestimations in the 0.4–0.7 eV range are not infrequent,^{22,23e,f} and they can lead to misassignments when trying to provide a full interpretation of the electronic spectrum.²⁹

The calculated harmonic vibrational frequencies were scaled down uniformly by a factor of 0.96, as recommended by Scott and Radom.³⁰ All of the theoretical vibrational data quoted in

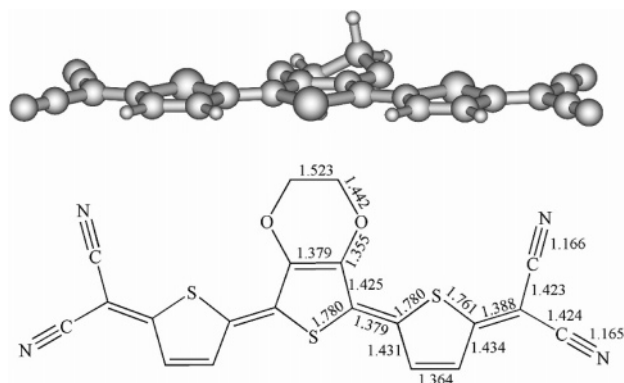


Figure 1. Lateral view of the optimized molecular structure of **TETCN4** and B3LYP/6-31G** values for selected skeletal bond lengths.

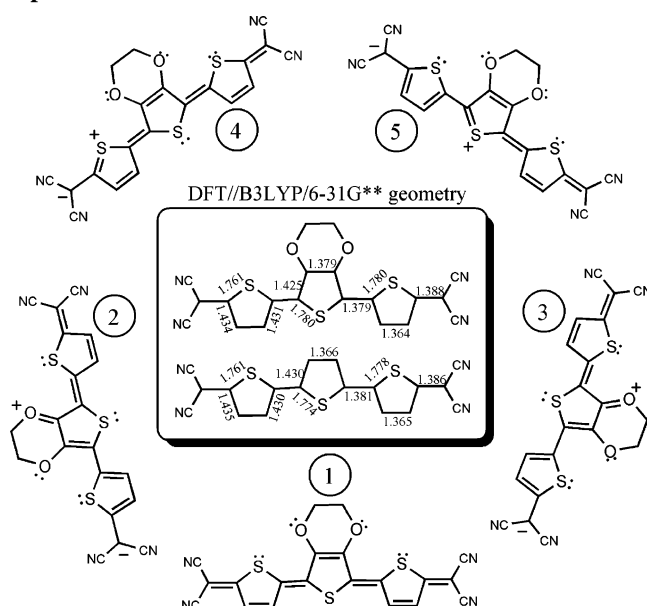
the text are thus scaled values. The theoretical infrared and Raman spectra were obtained by convoluting the scaled frequencies with Gaussian functions (10 cm^{-1} width at the half-height). The height of the Gaussians was determined from the IR intensities and Raman scattering activities calculated for the IR- and Raman-active normal modes, respectively. The IR intensities were calculated from the dipole moment derivatives with respect to normal coordinates, while polarizability derivatives for Raman activities were obtained using numerical differentiation of the analytical dipole moment derivatives with respect to the applied electric field.

III. Results and Discussion

Structure Calculations on the Neutral Compound. DFT//B3LYP/6-31G** model chemistry predicts a nearly planar structure for **TETCN4** with a transoid configuration of the sulfur atoms in adjacent rings and with the two methylene groups of the EDO chain pointing out at opposite sides of the π -conjugated backbone due to the sp^3 hybridization, thus leading to a C_2 -type minimum-energy molecular structure. Regarding the main bond lengths calculated at the B3LYP/6-31G** level, the terthienyl moiety bears a quinoid structure in which the shortest carbon-carbon (CC) distances correspond to the C_β - C_β bonds of the thiophene rings, to the inter-ring C_α - C_α' bonds, and to the bonds connecting the oligothiophene spine to the dicyanomethylene end-caps (see Figure 1). Thus, the π -conjugated backbone of **TETCN4** exhibits a reversal of the single-double bond alternation pattern with respect to that usually found in aromatic α,α' -oligothiophenes, for which the C_β - C_β bonds and the C_α - C_α' bonds are longer than the C_α - C_β bonds.³¹⁻³³ In fact, the quinoid structure of **TETCN4** shows a great resemblance to those theoretically predicted for the dicationic species of common aromatic oligothiophenes.³⁴

The mean single-double CC bond-length alternation pattern (BLA) parameters for the outer and inner thiophene rings amount to -0.069 and -0.046 Å, respectively, which is indicative of an increasing degree of quinoidization from the central ring toward both ends of the quinoidal trimer. Scheme 1 displays a set of simple resonant forms describing the mesomeric electron releasing effect of the EDO side group and the comparison with the role of the thienyl chain. It is deduced that the electronic coupling of the lone electron pairs of the oxygens through the thienyl chain might enhance the aromaticity of the central ring, with the total effect being a bond-length equalization (BLA closes to zero) of these three innermost CC bonds. This theoretical finding is in contrast with the more marked quinoid character of the outermost thienyl rings likely

SCHEME 1: Limit Resonant Forms Describing the Interactions of the EDO Group and the Thienyl Chain with the Dicyanomethylene Groups and B3LYP/6-31G** Optimized Geometries of **TETCN4** and **T3CN4**



due to the proximity of the very strong electron-withdrawing dicyanomethylene groups. In the case of the quinoidal 5,5''-bis(dicyanomethylene)-5,5''-dihydro-2,2':5',2''-terthiophene, however (i.e., the homogeneous terthienyl counterpart of **TETCN4**, which can be termed as **T3CN4**), the computed BLA values at the B3LYP/6-31G** level result in being almost identical for both the inner (-0.066 Å) and outer (-0.068 Å) rings, stressing the electronic and structural intervention of the EDO group as described above.¹¹ In **Bu₂T3CN4**, the BLAs for the inner and outer thiophene rings are respectively -0.054 and -0.069 Å, revealing an intermediate actuation of these butyl chains in the central ring regarding the effects of EDO substitution and unsubstitution.¹¹ These facts agree with a $C(sp^3) \rightarrow C(sp^2)$ σ -inductive electron release for **Bu₂T3CN4** in contrast with an $O(sp^2) \rightarrow C(sp^2)$ π -resonant interaction for **TETCN4**.

It is quite instructive to discuss some additional structural data related to the balancing role played by the EDO and the terthienyl chain regarding dicyano encapsulation, such as it is rigidly sketched by the resonant structures in Scheme 1. (i) The main B3LYP/6-31G** structural features for the thienyl chain are stated by its quinoidization through coupling the two $(CN)_2$ groups (resonant form 1). However, particular properties of this quinoid structure are dictated by the interaction of the EDO functionalization and, to a lesser extent, by the sulfurs. (ii) As shown above, the quinoidization imposed by the electron-withdrawing external groups is mitigated in the central ring bearing the electron releasing EDO group, a phenomenon outlined by resonant forms 2 and 3. (iii) The asymmetry of the C-S bonds in the external thienyl rings is accounted for by the role played by resonant form 4. (iv) Analogously, the intervention of the innermost sulfur atom (resonant form 5) in the description of the actual B3LYP/6-31G** geometry is rather negligible as accounted for by their large C-S bonds (1.780 Å) in comparison with those of the external rings (1.761 and 1.780 Å for the affected and unaffected bonds). Even more interesting, these B3LYP/6-31G** C-S bond distances in **T3CN4** are 1.774 Å, revealing the vanishing of the inner S

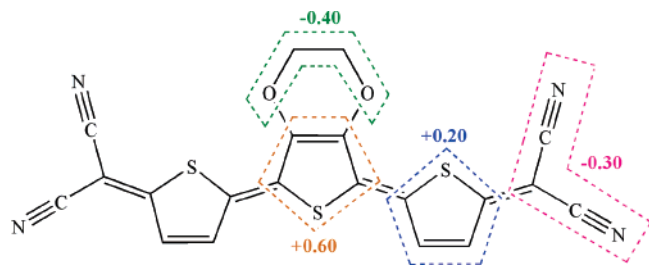


Figure 2. Atomic overall charges on various molecular domains of **TETCN4** as derived from the Mulliken population analysis at the DFT//B3LYP/6-31G** level of theory.

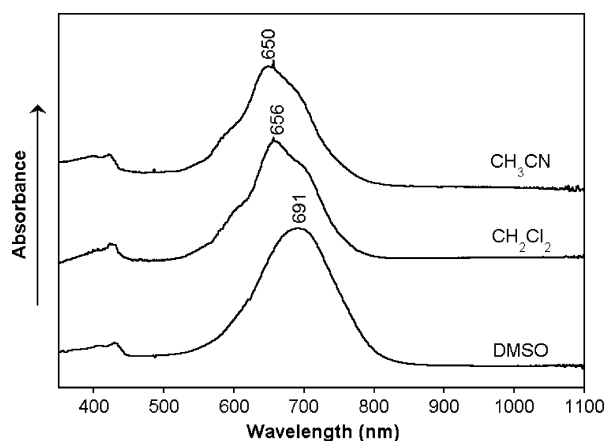


Figure 3. UV-vis-NIR absorption spectra of **TETCN4** in CH_2Cl_2 , CH_3CN , and DMSO solutions.

coupling with the external $(\text{CN})_2$ in **TETCN4** likely due to the cross-conjugated interference as stated by resonant forms 2, 3, and 5.

The B3LYP/6-31G** net atomic charges calculated using Mulliken population analysis indicate that each dicyanomethylene group supports a negative charge of $-0.30e$, which is balanced by the outer rings ($+0.20e$), the central ring ($+0.60e$), and the ethylenedioxy chain ($-0.40e$) (see Figure 2). This drift of the electron density from the central spine of the quinoidal trimer toward both electron-withdrawing $=\text{C}(\text{CN})_2$ groups can be outlined by the resonant forms as well. The distribution of the electron charge can be viewed as the EDO and the sulfur atoms acting like an electron donor toward the electron-deficient $\text{C}=\text{C}/\text{C}-\text{C}$ conjugated path which mediates the electron drift to the dicyanomethylene groups. The following two facts are significant in this analysis: (i) The amount of negative charge over the external $(\text{CN})_2$ is slightly higher in **TETCN4** ($-0.30e$) than in **Bu₂T3CN4** ($-0.29e$) or in **T3CN4** ($-0.28e$), accounting for the additional charge release of the EDO groups. (ii) The charge borne by the central ring increases as $+0.14e$ in **T3CN4**, $+0.20e$ in **Bu₂T3CN4**, and $+0.22e$ in **TETCN4**, while the opposite trend is predicted for the outermost rings upon going from **T3CN4** ($+0.21e$) to **TETCN4** ($+0.20e$). The inclusion of the EDO groups enhances the electron donation of the central moiety; however, its effect is not added directly to the overall charge transference but the release of electron density of the outer rings is mitigated. A possible explanation for this finding is the interference of all of the resonant forms in the $\text{C}=\text{C}/\text{C}-\text{C}$ path giving rise to a partial coalescence of the S donation by the $\text{EDO} \rightarrow \text{C}(\text{CN})_2$ coupling.

Electronic Absorption Spectra. Figure 3 shows the UV-vis-NIR spectra recorded for **TETCN4** in CH_2Cl_2 , CH_3CN , and DMSO solutions. The three spectra exhibit a strong, broad, and structured absorption extending from 550 to 800 nm with

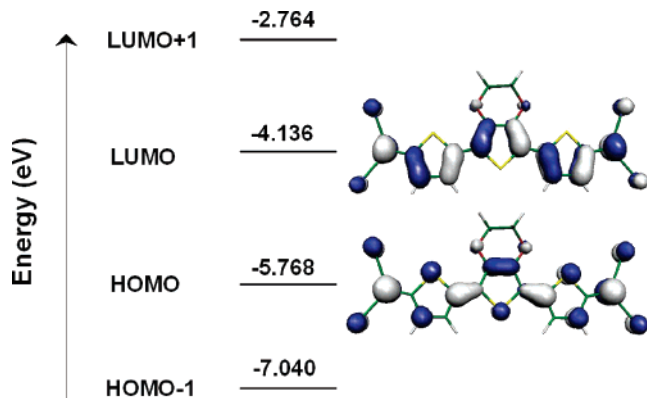


Figure 4. B3LYP/6-31G** electronic density contours ($0.03e/\text{bohr}^3$) for the frontier molecular orbitals of **TETCN4** and one-electron energies (ϵ_i) diagram around the band gap.

a maximum at ≈ 660 nm (1.88 eV). The wavelength of this absorption maximum is largely red-shifted with respect to the $\pi-\pi^*$ electronic transition aromatic oligothiophenes usually display in the visible region at $\approx 350-450$ nm. In this regard, the $\pi-\pi^*$ absorption of unsubstituted α -linked terthiophene is found to occur at 355 nm (3.49 eV), whereas it is measured at 432 nm (2.87 eV) for the sexithiophene.³⁵ The shift to significantly longer wavelengths (namely, by nearly 300 nm) of the $\pi-\pi^*$ absorption band of **TETCN4** must be thus ascribed not solely to the extension of the π -conjugated path upon the attachment of the $=\text{C}(\text{CN})_2$ end-caps but mainly to the evolution from an aromatic-like to a quinoid-like molecular structure.

To gain a deeper insight into the optical properties of **TETCN4**, we decided to perform calculations of vertical one-electron excitation energies (i.e., by considering at least the 15 lowest energy electronic excited states) by means of the time-dependent DFT formalism and starting from the previously optimized ground-state B3LYP/6-31G** molecular geometry. Theoretical calculations predict the appearance of only one strong transition below 3.0 eV, corresponding to the excitation to the first excited singlet electronic state (S_1) and arising from the promotion of one electron from the highest occupied molecular orbital (HOMO) to the lowest unoccupied molecular orbital (LUMO). The strong absorption at ≈ 660 nm is therefore to be assigned, on the basis of the TDDFT//B3LYP/6-31G** theoretical data, to the $S_0 \rightarrow S_1$ electronic transition.

Figure 4 shows the atomic orbital compositions of the HOMO and LUMO of **TETCN4**. As expected, these two orbitals are of π -nature and spread over the whole conjugated path with large contributions by part of the $=\text{C}(\text{CN})_2$ end-caps. The topologies of the HOMO and the LUMO are found to be clearly reversed with respect to those commonly computed for aromatic oligothiophenes³⁶ as a result of the quinoid structure of **TETCN4**. This topology-MO reversal determines that the HOMO-LUMO gaps of ≈ 1.63 eV (see Figure 4), computed at the B3LYP/6-31G** level both for **TETCN4** and for **T3CN4**, result in being much lower than that obtained for aromatic α -linked terthiophene (3.45 eV) at the same level of theory.³⁶ It is remarkable that both trimers present the same wavelength for their absorptions despite the fact that they intrinsically have different configurations. This effect probably has its origin in the participation, to a similar extent, of the oxygen atomic orbitals in the two HOMO and LUMO frontier orbitals, resulting in the energies of both terms actually being pushed up by $+0.259$ eV (HOMO) and $+0.267$ eV (LUMO) regarding **T3CN4** but the difference remains essentially unchanged. This prediction will also be confirmed with the modulation of the redox potentials upon EDO insertion in the following section.

The rather low energy of the π - π^* absorption in the visible region is therefore intrinsically related to the heteroquinoid structure of both trimers. In addition, the topologies of the HOMO and LUMO show that the band experimentally measured at 660 nm originates in the π - π^* transition of the central terthienyl spine and that no significant intramolecular charge transfer (ICT) toward the dicyanomethylene groups takes place, since both $=C(CN)_2$ end-caps equally participate in the two frontier molecular orbitals involved in such an electronic transition. The applicability of the TDDFT approach to donor-acceptor systems has been questioned in the literature, because it sometimes leads to large deviations for the excitation energies of charge transfer states.³⁷ However, this is not always the case,³⁸ and particularly, it does not affect the assignment of the π - π^* transition of **TETCN4**, since this one-electron excitation does not involve a significant degree of ICT.

It is rather usual that the computed TDDFT energy for a vertical one-electronic transition from a doubly occupied MO to a vacant MO is predicted to be smaller than their energy gap, which can be accounted for in terms of the reduced interelectronic interaction upon the single electron excitation (i.e., the interaction can be conceptually interpreted in a simple way as the balance between Coulomb and exchange terms, and expectedly, it should progressively decrease with increasing molecular size of the π -conjugated system). This is not however the case for the **TETCN4** quinoidal trimer, for which the B3LYP/6-31G** HOMO-LUMO energy gap of 1.63 eV is found to be lower by 0.36 eV than the B3LYP/6-31G** energy predicted by the TDDFT approach for the only strong UV-vis-NIR absorption which should occur below 3.0 eV (i.e., at 1.99 eV, and with an oscillator strength, f , of 1.84). One of the reasons for this apparent discrepancy is that various vertical one-electron excitations apart from the HOMO \rightarrow LUMO transition enter into play in the lowest-energy absorption band of the compound around 660 nm (i.e., the usually termed π - π^* absorption peak has for these heteroquinoid systems a multi-configurational character, although the largest contribution comes from the HOMO \rightarrow LUMO excitation).

This fact must be stressed. First, despite being very often considered as a direct measure of the extent of π -conjugation in a system, UV-vis-NIR spectroscopic absorption data are not unambiguous for this purpose. One must be cautious when analyzing a homologous set of linear π -conjugated oligomers. It is not infrequent that the optical properties reach saturation for already quite short chain lengths, whereas the theoretical MO energies still continue to vary for longer oligomers. For such linear systems, the Coulomb and exchange integrals should decrease with increasing number of repeating units in the chain (this trend of variation is in agreement with the expectation that as the oligomer grows longer the interelectronic repulsion for a given doubly occupied MO should progressively decrease, particularly if such a MO spreads over the entire π -conjugated backbone). Nonetheless, it is usually found that, for a homologous set of oligomers, the narrowing of the HOMO-LUMO gap with increasing number of units in the π -conjugated chain is more pronounced, so that the Coulomb and exchange terms play a secondary role in determining the energy of the singlet excited state associated with the HOMO \rightarrow LUMO transition (i.e., the situation could however be more complex and troublesome when studying, for example, the chain-length dependence of the optical properties of a bunch of mixed donor-acceptor alternating π -conjugated systems). As a result, it is desirable that the analysis of the experimental UV-vis-NIR data is not only based on the spectroscopic intuition but

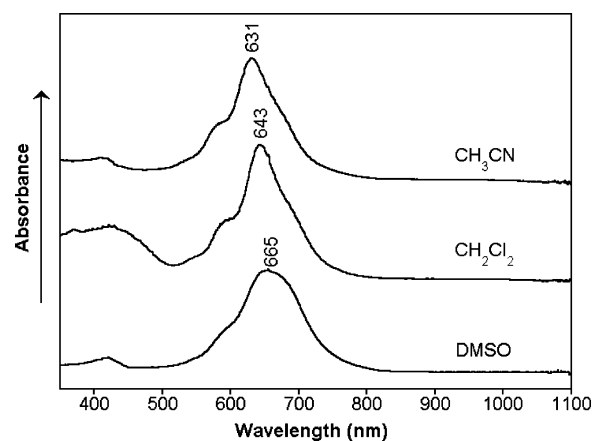


Figure 5. UV-vis-NIR absorption spectra of **T3CN4** in CH_2Cl_2 , CH_3CN , and DMSO solutions.

guided by some sort of quantum-chemical calculation about the topologies and energies of the MOs involved and of the multiconfigurational character of the different UV-vis-NIR absorptions.

Consideration of the details shows that the π - π^* electromagnetic absorption of **TETCN4** in CH_2Cl_2 shows its maximum at 656 nm (1.88 eV) in addition to two other shoulders at both the lower and higher energy sides. These shoulders must be ascribed to vibronic components given the rigid heteroquinoid structure of the chromophore and since no electronic transitions other than the HOMO \rightarrow LUMO are expected to occur below 3 eV on the basis of the TDDFT/B3LYP/6-31G** calculations. Vibronic structure has also been observed for the $S_0 \rightarrow S_1$ excitation of aromatic oligothiophenes.³⁹ The π - π^* absorption of **TETCN4** displays a similar structured pattern in CH_2Cl_2 and CH_3CN solutions, but the various components are slightly red-shifted in the former medium. In passing to a more polar solvent like DMSO, the maximum of the π - π^* absorption still experiences a further red shift by ≈ 30 nm, being now measured at 691 nm. Furthermore, as for the aforementioned **T3CN4** quinoidal trimer, the π - π^* absorption is found to display a great resemblance with respect to that of **TETCN4**, although the maxima are slightly blue-shifted in the case of the former chromophore for all of the solvents studied: 631 vs 650 nm in CH_3CN , 643 vs 656 nm in CH_2Cl_2 , and 665 vs 691 nm in DMSO (see Figure 5). It seems the EDO substitution of the central thiophene ring gives rise to a bathochromic shift of the π - π^* absorption in any solvent, which becomes more pronounced with increasing polarity. Such a red shift was not noticed however upon the attachment of alkyl side chains to the β -positions of **T3CN4** and a series of thiophene-based quinodimethane dimers, for which the β -hexyl substitution in different regioregular configurations (i.e., H-H, H-T and T-T) affects only the maximum π - π^* absorption wavelength by rather a few nanometers.⁴⁰ It is reasonably expected that **TETCN4** would display a favored disposition to charge separation (Scheme 1) due to the occurrence of specific interactions promoted by the EDO groups, and in this regard, more polar solvents would have a bigger impact on the stabilization of the ground/excited electronic states and therefore on the solvatochromic behavior.

Figure 6 shows the absorbance spectra of solvent-cast films of **TETCN4** and **T3CN4**. For both compounds, there is a shift of the highest and lowest energy edges of the π - π^* absorption from ≈ 550 and 800 nm in dilute solution to wavelengths shorter and longer than 460 and 1000 nm, respectively, in the solid state (i.e., a broadening of the visible absorption due to the

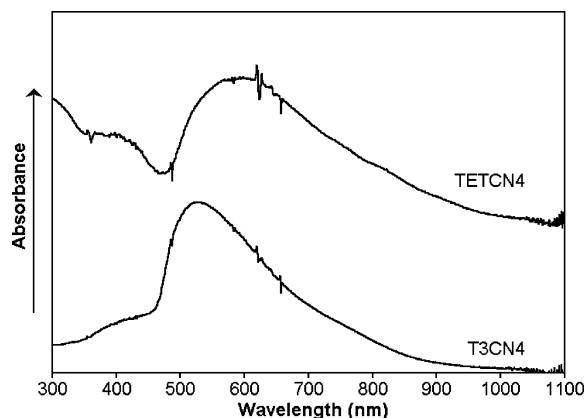


Figure 6. UV-vis-NIR spectra **TETCN4** and **T3CN4** as solvent-cast solid films.

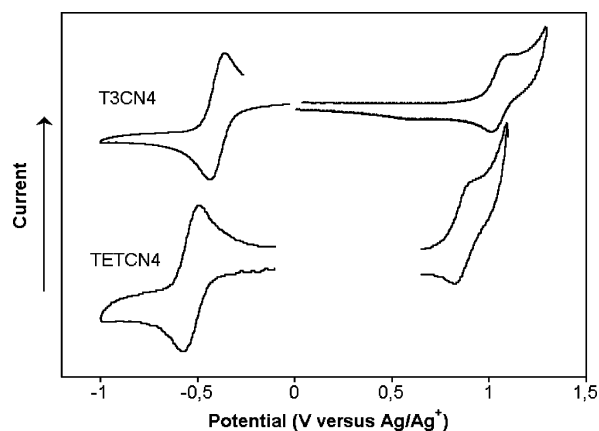


Figure 7. Cyclic voltammograms of **TETCN4** and **T3CN4** in 0.1 M $\text{Bu}_4\text{NClO}_4/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ solution. The scan rate was 100 mV s^{-1} , and the reference electrode was $\text{Ag}/0.1 \text{ M AgClO}_4$ in CH_3CN (0.34 V vs SCE).

HOMO \rightarrow LUMO transition). In addition, the fine structure evidenced for both chromophores in dilute solution is completely absent in the films, whereas the value of λ_{max} seemingly upshifts to $\approx 530 \text{ nm}$ in the solvent-cast film of **T3CN4** and to $\approx 590 \text{ nm}$ in the case of **TETCN4**. These experimental observations may indicate that unresolved transitions are present in the solid-state UV-vis-NIR absorption spectra.

TETCN4 and other oligothiophenoquinoids^{6g-i,7,11b,c} can be viewed as structural and electronic models of charge carriers in oxidized oligothiophenes. P-doping of aromatic oligothiophenes leads to the generation of various types of quinoid-like charged defects successively extending from the middle part of the oligomeric chain toward its ends (i.e., radical cations, dications, radical trications, and so on). In this regard, the heteroquinoid structure of the dications or positive bipolaron species has been spectroscopically demonstrated to extend over the whole π -conjugated path for relatively short oligomers such as end-capped α,α' -quaterthiophenes and sexithiophenes.¹³ The UV-vis-NIR spectral fingerprint of these dications is a strong absorption at lower energies than the π - π^* transition of the neutral oligomer (i.e., at ≈ 750 – 800 nm in quaterthiophenes and ≈ 950 – 1100 nm in sexithiophenes)^{13,39a,41} which can be qualitatively correlated with the strong π - π^* absorption of **TETCN4** at $\approx 660 \text{ nm}$.

Electrochemical Properties. Figure 7 displays the cyclic voltammograms recorded for **TETCN4** and **T3CN4** in CH_2Cl_2 solution. The **TETCN4** trimer exhibits a reversible two-electron reduction wave at $E_{\text{red}}^\circ = -0.53 \text{ V}$ (in fact two close one-electron processes at $E_{\text{red}}^\circ = -0.49$ and -0.57 V) and a reversible one-electron oxidation wave at $E_{\text{ox}}^\circ = 0.85 \text{ V}$. There

TABLE 1: Redox Potentials for Some Quinoidal Oligothiophenes

monomer	$E_{\text{ox}}^\circ/\text{V}$	$E_{\text{red}}^\circ/\text{V}$
TETCN4	0.85	-0.49; -0.57
T3CN4	1.05	-0.37; -0.43
H3T3CN4 ^a	0.98	-0.40
H4T4CN4 ^a	0.58; 1.12	-0.31
T2CN4	1.55	-0.37; -0.60

^a From ref 6i.

is a negative shift of both reduction and oxidation potentials as compared to **T3CN4** (particularly, for the oxidation). This effect is in agreement with that already announced in the previous section dealing with the affectation of the frontier molecular orbitals which, eventually, does not produce any change of the UV-vis-NIR absorption maxima of **TETCN4** and **T3CN4**. In a simple way, oxidations and reductions can be visualized as the extraction/incorporation of electrons of/in the HOMO/LUMO orbitals and, according to Koopman's theorem, a good approach between HOMO/LUMO energies and oxidation/reduction potential can be established. As discussed before, the EDO electron release destabilizes both HOMO/LUMO energies regarding those in **T3CN4** which justifies the cathodic shifts of both processes. The greater displacement of oxidation can be explained taking into account the larger stability of the generated cations, in contrast with the case of anions in reduction, due to the presence of electron-rich EDO groups. As will be outlined in the next paragraph, the greater electron releasing effect of EDO as compared with that of alkyl saturated chains will also impact the electrochemical properties.

The redox potentials of **TETCN4** and **T3CN4** can be compared with those previously measured by us for two other regioregular heteroquinoid TCNQ analogues having three and four α -linked thienyl units (i.e., each of them bearing β -hexyl chains), hereafter termed as **H3T3CN4** and **H4T4CN4** (see Table 1).⁶ⁱ Both oligomers exhibited a reversible two-electron reduction wave at $E_{\text{red}}^\circ = -0.40$ and -0.31 V , respectively. This wave corresponds to the reduction of both dicyanomethylene groups and leads to the generation of a dianion. The less negative E_{red}° value of the tetramer compared to that of the trimer is a consequence of the mitigation of the on-site Coulomb repulsions between the two injected charges as the oligomer grows longer. By comparing the electrochemical data of the three trimers, we see that the attachment of an EDO chain on the central thienyl unit has a larger effect on the redox potential values than the substitution of each thienyl unit by a hexyl group. Previous electrochemical studies for a set of **T2CN4**-type dimers indicated two sequential one-electron reductions, as also evidenced for TCNQ.^{6g,h} The difference of nearly 0.2 V between the two reduction potentials recorded for these bithienoquinoid derivatives was however significantly smaller than that measured for TCNQ (0.72 V), suggesting a decrease of the on-site Coulomb repulsion in the dianionic state of the former compounds. As expected, the Coulomb repulsion is even smaller for the longer oligomers (i.e., 0.08 V in the case of **TETCN4**), and the observation of a single two-electron reduction process indicates that the anion radical is less stable than the dianion or at least of comparable stability so that the two processes occur under the same reduction wave.

In view of their chemical structures, these heteroquinoid TCNQ analogues are expected to be electron deficient due to the electron-withdrawing dicyanomethylene groups, and oxidation potentials higher than those measured for the corresponding aromatic oligothiophenes might be anticipated. As aforementioned, **TETCN4** displays a reversible one-electron oxidation

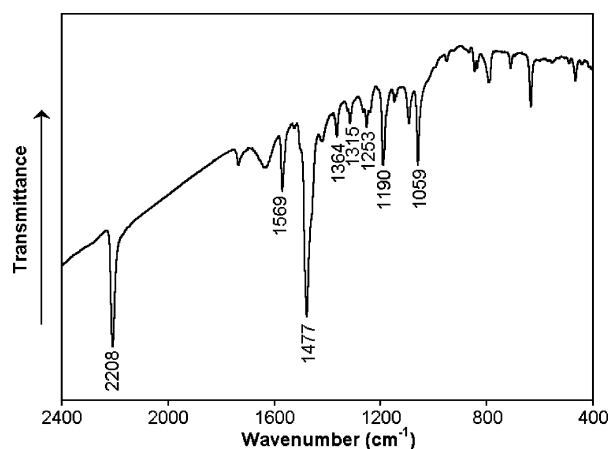


Figure 8. Fourier transform infrared spectrum of **TETCN4** in the form of a KBr pellet over probe energies of 2300–400 cm^{-1} .

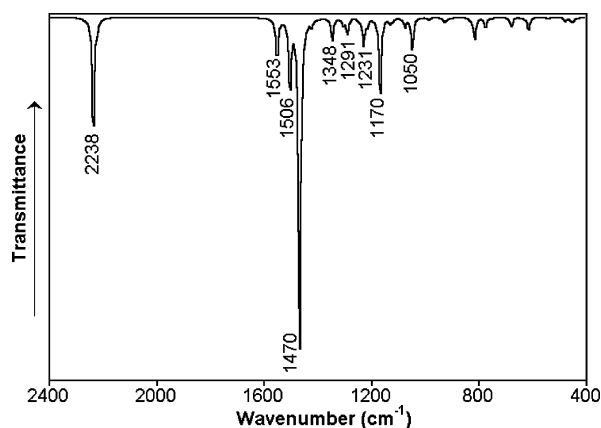


Figure 9. Theoretically calculated (B3LYP/6-31G**) IR spectrum of **TETCN4**.

process at $E^{\circ}_{\text{ox}} = 0.85$ V versus Ag/Ag^+ (1.2 V vs SCE); the generation of the radical cation thus takes place at a voltage intermediate between those of bithiophene and terthiophene.⁴² The occurrence of reversible oxidation and reduction processes on a given oligothiophenyl chain may have important implications in new technologies and reveals the ability of these molecular materials to act both as electron donors and as electron acceptors in a wide range of potential values.

Infrared and Raman Spectroscopic Results. The FT-IR spectrum of **TETCN4** in the solid state is shown in Figure 8, whereas Figure 9 depicts the computed one at the B3LYP/6-31G** level. The theoretical data nicely reproduce the shapes, relative intensities, and peak positions of the experimental features in the whole spectral range between 2300 and 400 cm^{-1} . A continuous rising of the background absorption is observed toward the higher frequency side of the experimental FT-IR spectrum. This is due to the scattering produced by the sample and the overlap of the vibrational spectrum over the tail of the solid-state π - π^* transition in the NIR region.

The $\text{C}\equiv\text{N}$ stretching vibration is measured as a sharp and strong absorption at 2208 cm^{-1} . The shift toward lower frequencies of this vibration upon complexation of TCNQ with electron donors has been related in the past to the degree of charge transfer in organic conducting salts, since its peak position is highly sensitive to the electron density borne by the electron-deficient CN bonds.⁴³ The $\nu(\text{CN})$ IR absorption also significantly red shifts upon reduction of these heteroquinoid compounds. For instance, the CN stretching is measured at 2225 cm^{-1} for neutral TCNQ, at 2197 cm^{-1} for TCNQ^- , and at 2164 cm^{-1} for TCNQ^{2-} .^{44,45} Using these data to correlate the $\nu(\text{C}\equiv$

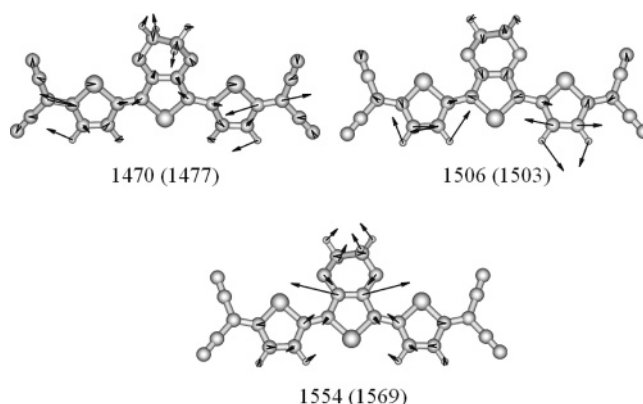


Figure 10. B3LYP/6-31G** eigenvectors for selected IR-active absorptions of **TETCN4**. Scaled and experimental (in parentheses) wavenumbers are given in inverted centimeters.

$\text{N})$ frequency and the net charge per $=\text{C}(\text{CN})_2$ group, the electron density transferred from the central TET spine to each dicyanomethylene end-cap is estimated to amount to $0.26e$, in good accordance with the theoretical B3LYP/6-31G** value $0.29e$. On the other hand, the slight downshift by 2 cm^{-1} of the $\nu(\text{CN})$ infrared band upon going from **TETCN4** to **T3CN4** and **Bu2T3CN4** (2210 cm^{-1}) corroborates experimentally the comparative analysis about the modulation of the electron density drift or polarization toward the electron-withdrawing groups from the central thienyl spine.

The infrared spectrum over the 1600–1000 cm^{-1} frequency range provides useful structural information about the π -conjugated backbone. The strongest IR absorption at 1477 cm^{-1} and the medium-weak bands at 1503 and 1569 cm^{-1} are assigned to the normal modes calculated at 1470, 1506, and 1554 cm^{-1} , respectively. As sketched in Figure 10, these three modes describe antisymmetric stretching vibrations of the $\text{C}=\text{C}$ bonds: (i) The mode at 1554 cm^{-1} implies a large displacement of the $\text{C}_\beta=\text{C}_\beta$ bond of the EDOT unit from its equilibrium position, being also coupled to some extent with the stretches of the inter-ring $\text{C}_\alpha=\text{C}_\alpha'$ bonds. (ii) That at 1506 cm^{-1} originates in the out-of-phase motion of the $\text{C}_\beta=\text{C}_\beta$ bonds of the two thienyl rings, coupled with the stretchings of the $\text{C}_\alpha=\text{C}_{\text{sp}^2}$ bonds connecting the outermost rings to the $\text{C}(\text{CN})_2$ end-caps. (iii) However, the strongest IR-active mode at 1470 cm^{-1} involves a collective vibration of the π -conjugated backbone along which the inter-ring $\text{C}_\alpha=\text{C}_\alpha'$ and $\text{C}_\alpha=\text{C}(\text{CN})_2$ double bonds linked to one of the thienyl rings vibrate in *opposite phase* with respect to their symmetry counterparts in the other half-molecule. The latter two IR-active modes are recorded at 1528 and 1499 cm^{-1} , respectively, for the **T2CN4** dimer, for which they also give rise to the strongest IR features below 1600 cm^{-1} .^{11c} The lower frequency values measured here for **TETCN4** as compared with **T2CN4** are due to the combined effects of the attachment of an electron-donating EDO side chain to the central ring and the extension of the π -conjugated $\text{C}=\text{C}/\text{C}-\text{C}$ path.

The band at 1364 cm^{-1} (calculated at 1348 cm^{-1}) is due to the antisymmetric stretching of the $\text{C}_\alpha-\text{C}_\beta$ bonds sizeably mixed with in-plane thienyl $\delta(\text{C}_\beta-\text{H})$ bendings and aliphatic $\delta(\text{CH}_2)$ deformations of the EDO side chain (see Supporting Information Figure S1). The absorption recorded at 1315 cm^{-1} (predicted at 1291 cm^{-1}) is due to a similar mode but with a higher contribution by part of the $\text{C}_\alpha-\text{C}_\beta$ bonds of the central EDOT moiety. The sets of medium-weak IR absorptions between that at 1253 cm^{-1} (calculated at 1231 cm^{-1}) and that at 1059 cm^{-1} (computed at 1050 cm^{-1}) can also be described as different skeletal stretching vibrations of the $\text{C}_\alpha-\text{C}_\beta$ bonds with large

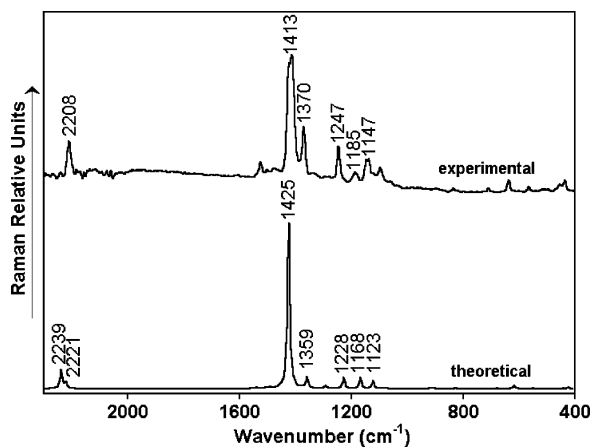


Figure 11. Comparison between the FT-Raman spectrum of **TETCN4** recorded on the pure solid sample over probe energies of 2300–400 cm^{-1} (a) and the theoretical one computed at the B3LYP/6-31G** level (b).

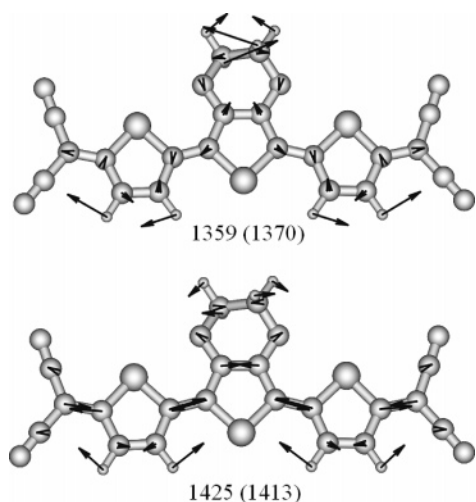


Figure 12. B3LYP/6-31G** eigenvectors associated with selected Raman-active vibrations of **TETCN4**. Scaled and experimental (in parentheses) wavenumbers are given in inverted centimeters.

contributions from the stretches of the $\text{C}_{\text{sp}^2}\text{—C}$ “single bonds” of the $=\text{C}(\text{CN})_2$ end-caps and in-plane thienyl $\delta(\text{C}_\beta\text{—H})$ and aliphatic $\delta(\text{CH}_2)$ bendings. A representative eigenvector for these IR absorptions is that shown in Supporting Information Figure S1 for the normal mode calculated at 1170 cm^{-1} , which gives rise to the most outstanding peak in this region at 1190 cm^{-1} .

Finally, whereas, for aromatic oligothiophenes, the out-of-plane $\gamma(\text{C—H})$ deformations are usually found to give rise to the strongest by far IR absorptions near 780–795 cm^{-1} ,^{11a} they display a rather weak IR activity for this class of heteroquinoid compounds.

The Fourier transform Raman scattering profile collected for solid **TETCN4** in the 2400–400 cm^{-1} energy region is displayed in Figure 11 together with the theoretical B3LYP/6-31G** one (Figure 12 sketches the eigenvectors associated with the main features).

In the experimental spectrum, the $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ vibration appears as a strong scattering at 2208 cm^{-1} . Theoretically, two different normal modes at 2239 and 2221 cm^{-1} are found to contribute to this Raman band. The former corresponds to an antisymmetric vibration in which the two CN bonds of each $=\text{C}(\text{CN})_2$ group vibrate in phase, whereas the latter is due to a symmetric mode in which the CN bonds of each $=\text{C}(\text{CN})_2$ end-cap vibrate out of phase.

The experimental Raman profile in the 1600–400 cm^{-1} region is somewhat simpler than the FT-IR (despite the absence of molecular symmetry due to the tilting of the ethylenedioxy chain out of the least-squares plane defined by the thienyl units). This is a common finding in most π -conjugated linear systems. The unusual vibrational spectra of π -conjugated molecules are fully rationalized within the framework of the *effective conjugation coordinate* (ECC) theory.¹⁰ This theory states the existence of a collective vibrational mode, the ECC mode, which consists of a linear combination of ring $\text{C}=\text{C}/\text{C—C}$ stretching vibrations. The associated frequency is an average of the strengths of the double and single bonds of the conjugated units. In aromatic oligothiophenes, electronic interactions between adjacent thiophene rings give rise to the delocalization of the π -electrons.⁴⁶ The structural relaxation upon chain elongation results in a slight lengthening of the $\text{C}_\alpha=\text{C}_\beta$ bonds and in a shortening of the $\text{C}_\alpha\text{—C}_\alpha'$ and $\text{C}_\beta\text{—C}_\beta$ bonds, along the conjugation pathway. For oxidized oligothiophenes, the $\text{C}_\alpha=\text{C}_\beta$ bonds of the originally aromatic structure lengthen, while the $\text{C}_\alpha\text{—C}_\alpha'$ and $\text{C}_\beta\text{—C}_\beta$ bonds shorten, as oxidation takes place. The molecular structure evolves into a progressively more quinoid-type geometry. Therefore, the frequency of the ECC mode (mainly made up of $\text{C}=\text{C}$ stretching vibrations) downshifts with an increase in either the length of the π -conjugated oligomer or the quinoid character of the oligothiophene backbone.^{11–13}

The characteristic ECC mode is usually found to originate the strongest Raman feature of the spectrum. Its associated eigenvector describes the evolution of the π -conjugated backbone from an aromatic-like pattern (HOMO orbital) to a quinoid-like pattern (LUMO orbital) in aromatic oligothiophenes and the opposite trend for quinoidal oligothiophenes. This means that the collective ECC mode involves the easiest (least energetic) way to move many atoms while, at the same time, inducing large changes of the electron density. This gives rise to the largest variation of the molecular polarizability and, consequently, to the strongest intensity for the ECC mode among all of the Raman-active vibrations. The physical mechanism that sets up this phenomenon is known as the electron–phonon coupling mechanism.⁴⁷

The Raman bands at 1413 and 1370 cm^{-1} are the strongest features of the spectrum and are calculated at 1425 and 1359 cm^{-1} , respectively. As sketched in Figure 12, the eigenvector for the 1425 cm^{-1} mode corresponds to a totally symmetric $\nu(\text{C}=\text{C})/\nu(\text{C—C})$ collective stretching spreading over the whole terthienoquinoid spine, along which all double $\text{C}=\text{C}$ bonds lengthen in phase while all single C—C bonds shrink in phase. This normal mode describes the evolution from a heteroquinoid structure to a heteroaromatic configuration of the π -conjugated skeleton and, therefore, corresponds to the ECC mode. On the other hand, the band calculated at 1359 cm^{-1} arises from a $\nu(\text{C}_\alpha\text{—C}_\beta)$ stretching vibration, coupled with inter-ring $\nu(\text{C}_\alpha=\text{C}_\alpha')$ motions and in-plane thienyl $\delta(\text{C}_\beta\text{—H})$ bendings (see Figure 12).

As for the **T3CN4** trimer, the ECC mode was assigned to the strongest Raman scattering at 1428 cm^{-1} .^{11b} The 15 cm^{-1} downshift followed by the ECC mode in going from **T3CN4** to **TETCN4** is a new validation of our hypothesis dealing with the important effect of the EDO group in the conjugational properties of **TETCN4** relative to **T3CN4** or others. The existence of a new conjugated channel accounting for the electron releasing effect of the oxygens toward the thienyl chain, which provokes a larger degree of bond equalization in the central ring of **TETCN4** than in **T3CN4**, is at the origin of the structural relaxation and shift of the ECC modes from one to

another. The comparison with the Raman spectrum of **Bu₂T3CN4** is more complex due to the mechanical coupling of the $\nu(\text{C}=\text{C}/\text{C}-\text{C})$ vibrations with the $\beta(\text{CH}_2)/\beta(\text{CH}_3)$ modes of the side chain which downshifts up to 1382 cm^{-1} the ECC mode in this quinoid. It must be mentioned that Raman wavenumbers (no so intensities) are observable quantities related to the structure of the ground electronic state and therefore they outline a new way to get insight of the affectation of the quinoidal structure upon β -substitution. Very recently, we have shown that the position of the Raman ECC mode is directly controlled by the electronic effects between (\pm) inductive and mesomeric groups toward the oligothieryl chain. The reader is referred to this work to have a deep understanding of the electronic interactions monitored by Raman spectroscopy in this class of conjugated systems.⁴⁸

The medium Raman scattering recorded at 1247 cm^{-1} is due to the normal mode computed at 1228 cm^{-1} , which describes a totally symmetric skeletal $\nu(\text{CC})$ stretching with all of the $\text{C}_\alpha-\text{C}_\beta$ thienyl bonds vibrating in phase and strongly coupled to the stretches of the $\text{C}_{\text{sp}^2}-\text{C}$ single bonds of the $=\text{C}(\text{CN})_2$ end-caps (see Supporting Information Figure S2). The bands at 1185 and 1147 cm^{-1} can be easily correlated with the theoretical modes at 1168 and 1123 cm^{-1} , and they are also due to totally symmetric $\nu(\text{C}_\alpha-\text{C}_\beta)$ stretchings of the various thienyl units but are now more extensively coupled to in-plane $\delta(\text{C}_\beta-\text{H})$ bendings and less to the $\nu(\text{C}-\text{C})$ stretches of the end-caps. Finally, Raman bands below 1000 cm^{-1} are not very interesting from the structural point of view because they are not directly related to the π -electron conjugation pathway. This determines that all of these Raman lines are not selectively enhanced by the electron-phonon coupling among the very huge number of Raman-active vibrations predicted by the optical selection rules for **TETCN4**, and they are actually recorded with a weak or very weak intensity.

Solid-state Raman spectra of different α,α' -end-capped sexithiophenes in various p-doped forms (i.e., radical cations, dication, and so on) have previously been reported.¹³ The Raman spectral profile common to all of the dicationic species collected so far consists of a strong band near $1420-1415\text{ cm}^{-1}$ and another three medium-weak lines at 1220 , 1160 , and 1050 cm^{-1} . The peak positions and relative intensities of the Raman spectral fingerprints of the “doubly charged defects” are found to be quite similar to those recorded here for the main Raman features of the heteroquinoid **TETCN4** trimer. This close resemblance gives further support to the hypothesis that **TETCN4** can be viewed as a structural and electronic model of the dication or “positive bipolaron” species in p-doped aromatic oligothiophenes. Thus, the structural and electronic properties of the “charge carriers” should be more thoroughly explored by studying quinoid systems such as these thiophene-based quinodimethanes, which are completely free of chemical and conformational defects that are otherwise present in the doped polymer.

To finish, please let us call the attention of the reader to the observation of a shoulder at the high-energy side of the strongest Raman scattering at 1413 cm^{-1} in the solid-state spectrum of **TETCN4**. This feature, which results in being the second strongest Raman band, is not however predicted by the DFT//B3LYP/6-31G** calculations we have performed on a single molecule in the vacuum. The enlarged profile of the FT-Raman spectrum of solid **TETCN4** depicted in Figure 13 illustrates how this scattering at 1422 cm^{-1} and those assigned in the preceding paragraphs are selectively enhanced by the electron-phonon coupling with respect to the very many Raman-active

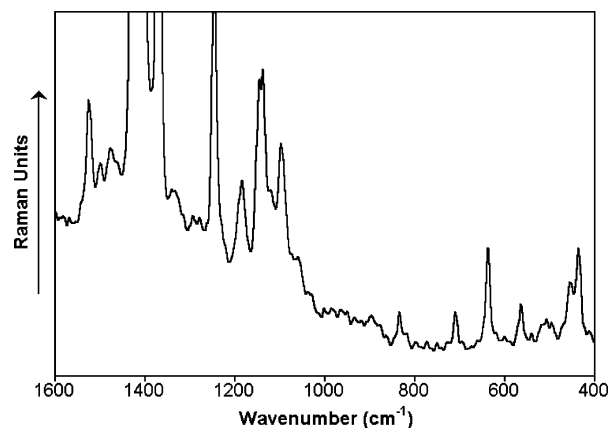


Figure 13. Enlarged profile of the solid-state FT-Raman spectrum of **TETCN4** showing the selective enhancement of particular skeletal $\nu(\text{CC})$ stretching vibrations between 1500 and 1100 cm^{-1} with respect to the Raman scatterings recorded below 1000 cm^{-1} .

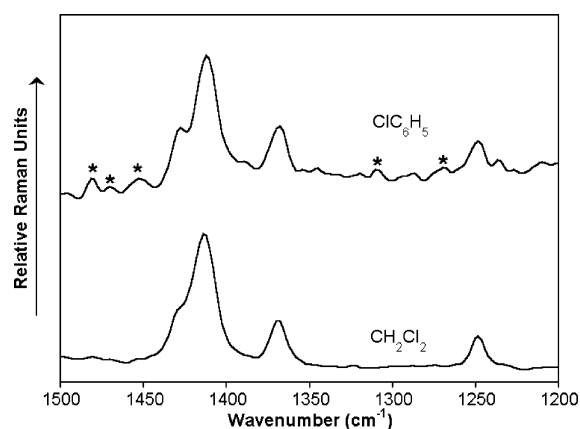


Figure 14. FT-Raman spectrum of **TETCN4** in dilute CH_2Cl_2 and $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ solutions in the $1500-1200\text{ cm}^{-1}$ Raman-shift spectral range (asterisks denote residual solvent scatterings).

vibrations recorded for this quinoidal trimer below 1000 cm^{-1} . Figure 14 displays the FT-Raman spectra of **TETCN4** in dilute CH_2Cl_2 and $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ solutions (after proper subtraction of the solvent scatterings). The whole Raman spectral profile of this oligothieryl quinodimethane does not show any drastic change upon solution of the solid sample, so that the molecule preserves its planarity in the liquid phase because of the rigidity of the π -conjugated backbone that prevents rotation around the thienyl units (nonetheless, the polarity of the solvent modifies somewhat the peak positions of the main Raman bands with respect to those of the pure solid). However, we observe that the “unexpected” Raman band at 1422 cm^{-1} loses intensity with respect to the main Raman line at 1413 cm^{-1} in going from the solid to the solutions. We believe it could be due to some sort of molecular aggregate affecting the π -conjugation properties (namely, π -stacking in the solid state or π -dimers in solution). In this regard, we observed some time ago a related phenomenon regarding the FT-Raman spectrum of the **T3CN4** quinoidal trimer: the strongest Raman bands recorded for the solid at 1428 and 1412 cm^{-1} were found to vary their peak positions and relative intensities upon heating of the sample or upon changing the power of the laser beam Raman excitation, thus suggesting a different origin for the two strongest Raman scatterings.^{11b}

IV. Conclusions

We have reported on the synthesis of a novel thiophene-based quinodimethane bearing an electron-rich 3,4-ethylenedioxi-

phene central unit. The molecular and electronic structures of this oligothiophenyl analogue of TCNQ have been investigated by UV-vis, infrared, and Raman spectroscopies and electrochemistry, together with DFT/B3LYP/6-31G** calculations. The π -conjugated backbone of this bis(dicyanomethylene)terthiophene exhibits a heteroquinoid-like pattern in the ground electronic state which results in being quite similar to that usually predicted for the dications or positive bipolarons of common aromatic oligothiophenes. The structural and electronic intervention of the EDO groups regarding the thienyl chain and the outermost electron-withdrawing groups has been analyzed as compared with other quinoidal homologues.

The heteroquinoid structure of **TETCN4** is characterized by a strong optical band near 680 nm, due to the HOMO \rightarrow LUMO $S_0 \rightarrow S_1$ electronic transition. Theoretical calculations also show that this visible electromagnetic absorption meets its origin in the $\pi-\pi^*$ transition of the central terthienyl moiety and that no significant electron density is transferred toward the $=C(CN)_2$ end-caps upon such an excitation. Cyclic voltammetry results show that **TETCN4** displays a dual or amphoteric redox behavior. On one hand, it is easily reduced to the dianion due to the presence of the electron-withdrawing dicyanomethylene groups, likely leading to the full aromatization of the terthienyl backbone. On the other hand, it is also oxidized to the radical cation at an unexpected low potential. **TETCN4** could, therefore, act both as an electron-acceptor system or as an electron-donor system. This unusual behavior makes this novel **TETCN4** quinoidal trimer especially attractive for technological applications, since it might efficiently act as an n-type or p-type semiconductor in organic thin-film transistors.

The infrared and Raman spectra have also been comprehensively assigned on the basis of theoretical calculations. The strongest feature of both spectra corresponds to a $\nu(C=C)/\nu(C-C)$ vibration spreading over the whole π -conjugated backbone. The Raman scattering at 1413 cm^{-1} has been assigned to the so-called ECC mode, which averages the collective in-phase motion of the whole sequence of polyconjugated $C=C$ and $C-C$ bonds, thus describing the evolution from the quinoid structure displayed by the molecule in its ground electronic state to an aromatic-like structure. The Raman spectral profile recorded for pristine **TETCN4** greatly resembles those previously collected for the dicationic species of many aromatic end-capped oligothiophenes, further supporting the similarities between the molecular and electronic structures of **TETCN4** and the "positive charge carriers" in thiophene-based π -conjugated systems. Finally, the differences evidenced in the Raman spectrum of this quinoidal trimer upon heating either the pure solid or the solution indicate that some of the strongest Raman scatterings (i.e., those mostly related to the π -electron degree of freedom) are sensitive to the molecular π -packing.

Acknowledgment. Research at the University of Málaga was supported by the Ministerio de Educación y Ciencia (MEC) of Spain through project BQU2003-05111 and by the Junta de Andalucía for funding our FQM-0159 scientific group. We are also indebted to MIUR-FIRB (Manipolazione molecolare per macchine nanometriche, project code RBNE019H9K) for financial support. M.C.R.D., R.P.O., and R.M.O. are also grateful to MEC and Junta de Andalucía for their personal doctoral grants. J.C. thanks the MEC for a Ramon y Cajal position of chemistry at the University of Malaga.

Supporting Information Available: Figures showing the B3LYP/6-31G** eigenvectors associated with selected IR- and Raman-active vibrations, respectively, of **TETCN4**. Scaled and

experimental (in parentheses) wavenumbers are given in inverted centimeters. This material is available free of charge via the Internet at <http://pubs.acs.org>.

References and Notes

- (1) (a) Inoue, Y.; Tokito, S.; Ito, K.; Suzuki, T. *J. Appl. Phys.* **2004**, *95*, 5795. (b) Horowitz, G. *J. Mater. Res.* **2004**, *19*, 1946. (c) Sringhaus, H. *Nat. Mater.* **2003**, *2*, 641. (d) Rogers, J. A.; Bao, Z.; Katz, H. E.; Dodabalapur, A. *Thin-Film Transistors*; Marcel Dekker: New York, 2003. (e) Dimitrakopoulos, C. D.; Malefant, P. R. L. *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 99. (f) Malefant, P. R. L.; Dimitrakopoulos, C. D.; Gelorme, J. D.; Kosbar, L. L.; Graham, T. O.; Curioni, A.; Andreoni, W. *Appl. Phys. Lett.* **2002**, *80*, 2517.
- (2) (a) Kunugi, Y.; Takimiya, K.; Toyoshima, Y.; Yamashita, K.; Aso, Y.; Otsubo, T. *J. Mater. Chem.* **2004**, *14*, 1367. (b) Facchetti, A.; Yoon, M.-H.; Stern, C. L.; Katz, H. E.; Marks, T. J. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2003**, *42*, 3900. (c) Babel, A.; Janekhe, S. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 13656. (d) Dodabalapur, A.; Lin, Y. Y.; Filas, R. W.; Bao, Z.; LaDuca, A.; Sarpeshkar, R.; Katz, H. E.; Li, W. *Nature* **2000**, *403*, 521.
- (3) (a) Mas-Torrent, M.; Hadley, P.; Bromley, S. T.; Ribas, X.; Tarres, J.; Mas, M.; Molins, E.; Veciana, J.; Rovira, C. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 8546. (b) Sundar, V. C.; J.; Zausseil, V. Podzorov; Menard, E.; Willett, R. L.; Someya, T.; Gershenson, M. E.; Rogers, J. A. *Science* **2004**, *303*, 1644. (c) Meng, H.; Bendikov, M.; Mitchell, G.; Holgeson, R.; Wudl, F.; Bao, Z.; Siegrist, T.; Kloc, C.; Chen, C.-H. *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 1090.
- (4) Sze, S. M. *Semiconductor Devices, Physics and Technology*; Wiley: New York, 1985.
- (5) (a) Cornil, J.; Calbert, J. P.; Brédas, J. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 1250. (b) Cornil, J.; Beljonne, D.; Calbert, J. P.; Brédas, J. L. *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 1053. (c) Cornil, J.; Beljonne, D.; dos Santos, D. A.; Calbert, J. P.; Brédas, J. L. *Acc. Chem. Res.* **1999**, *32*, 267. (d) Cornil, J.; Calbert, J. P.; Beljonne, D.; Silbey, R.; Brédas, J. L. *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 978.
- (6) (a) Yui, K.; Aso, Y.; Otsubo, T.; Ogura, F. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1987**, 1816. (b) Yui, K.; Aso, Y.; Otsubo, T.; Ogura, F. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1989**, *62*, 1539. (c) Yui, K.; Ishida, H.; Aso, Y.; Otsubo, T.; Ogura, F.; Kawamoto, A.; Tanaka, J. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1989**, *62*, 1547. (d) Ishida, H.; Yui, K.; Aso, Y.; Otsubo, T.; Ogura, F. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1990**, *63*, 2828. (e) Ogura, F.; Otsubo, T.; Aso, Y. *Sulfur Rep.* **1992**, *11*, 439. (f) Yoshida, S.; Fujii, M.; Aso, Y.; Otsubo, T.; Ogura, F. *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 3077. (g) Higuchi, H.; Nakayama, T.; Koyama, H.; Ojima, J.; Wada, T.; Sasabe, H. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1995**, *68*, 2363. (h) Higuchi, H.; Yoshida, S.; Uraki, Y.; Ojima, J. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1998**, *71*, 2229. (i) Casado, J.; Miller, L. L.; Mann, K. R.; Pappenfus, T. M.; Higuchi, H.; Orti, E.; Milian, B.; Pou-Amerigo, R.; Hernandez, V.; Lopez Navarrete, J. T. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 12380.
- (7) (a) Pappenfus, T. M.; Raff, J. D.; Hukkanen, E. J.; Burney, J. R.; Casado, J.; Drew, S. M.; Miller, L. L.; Mann, K. R. *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 6015. (b) Pappenfus, T. M.; Chesterfield, R. J.; Frisbie, C. D.; Mann, K. R.; Casado, J.; Raff, J. D.; Miller, L. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 4184. (c) Chesterfield, R. J.; Newman, C. R.; Pappenfus, T. M.; Ewbank, P. C.; Haukaas, M. H.; Mann, K. R.; Miller, L. L.; Frisbie, C. D. *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 1278.
- (8) (a) Kunugi, Y.; Takimiya, K.; Toyoshima, Y.; Yamashita, K.; Aso, Y.; Otsubo, T. *J. Mater. Chem.* **2004**, *14*, 1367. (b) Yoon, M.-H.; DiBenedetto, S. A.; Facchetti, A.; Marks, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 1348. (c) Sakamoto, Y.; Suzuki, T.; Kobayashi, M.; Gao, Y.; Fukai, Y.; Inoue, Y.; Sato, F.; Tokito, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 8138.
- (9) Janzen, D. E.; Burand, M. W.; Ewbank, P. C.; Pappenfus, T. M.; Higuchi, H.; da Silva Filho, D. A.; Young, V. G.; Brédas, J.-L.; Mann, K. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 15295.
- (10) (a) Castiglioni, C.; López Navarrete, J. T.; Gussoni, M.; Zerbi, G. *Solid State Commun.* **1988**, *65*, 625. (b) Zerbi, G.; Castiglioni, C.; López Navarrete, J. T.; Tian, B.; Gussoni, M. *Synth. Met.* **1989**, *28*, D359. (c) Zerbi, G.; Gussoni, M.; Castiglioni, C. *Conjugated Polymers*; Kluwer Academic Publishers: Dordrecht, The Netherlands, 1991. (d) Agosti, E.; Rivola, M.; Hernández, V.; Del Zoppo, M.; Zerbi, G. *Synth. Met.* **1999**, *100*, 101.
- (11) (a) Hernández, V.; Casado, J.; Ramírez, F. J.; Zotti, G.; Hotta, S.; López Navarrete, J. T. *J. Chem. Phys.* **1996**, *104*, 9271. (b) Hernández, V.; Hotta, S.; López Navarrete, J. T. *J. Chem. Phys.* **1998**, *109*, 2543. (c) Hernández, V.; Calvo Losada, S.; Casado, J.; Higuchi, H.; López Navarrete, J. T. *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 661. Casado, J.; Pappenfus, T. M.; Mann, K. R.; Ortí, E.; Viruela, P. M.; Milián, B.; Hernández, V.; López Navarrete, J. T. *ChemPhysChem* **2004**, *5*, 529.
- (12) (a) Casado, J.; Hotta, S.; Hernández, V.; López Navarrete, J. T. *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*, 816. (b) Hernández, V.; Casado, J.; Ramírez, F. J.; Alemany, L. J.; Hotta, S.; López Navarrete, J. T. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 289. (c) Hernández, V.; Mugeruma, H.; Hotta, S.; López Navarrete, J. T. *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 735. (d) Casado, J.; Hernández, V.; Hotta, S.; López Navarrete, J. T. *J. Chem. Phys.* **1998**, *109*, 10419.

- (13) (a) Casado, J.; Hernández, V.; Hotta, S.; López Navarrete, J. T. *Adv. Mater.* **1998**, *10*, 1458. (b) Casado, J.; Katz, H. E.; Hernández, V.; López Navarrete, J. T. *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 2488. (c) Casado, J.; Miller, L. L.; Mann, K. R.; Pappenfus, T. M.; Hernández, V.; López Navarrete, J. T. *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 3597.
- (14) Zhu, Y.; Wolf, M. O. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 10121.
- (15) Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Montgomery, J. A., Jr.; Vreven, T.; Kudin, K. N.; Burant, J. C.; Millam, J. M.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Barone, V.; Mennucci, B.; Cossi, M.; Scalmani, G.; Rega, N.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Klene, M.; Li, X.; Knox, J. E.; Hratchian, H. P.; 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.; Ayala, P. Y.; Morokuma, K.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Zakrzewski, V. G.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cui, Q.; Baboul, A. G.; Clifford, S.; Cioslowski, J.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M. W.; Gonzalez, C.; Pople, J. A. *Gaussian 03*, revision A.1; Gaussian, Inc.: Wallingford, CT, 2004.
- (16) Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 1372.
- (17) Francl, M. M.; Pietro, W. J.; Hehre, W. J.; Binkley, J. S.; Gordon, M. S.; Defrees, D. J.; Pople, J. A. *J. Chem. Phys.* **1982**, *77*, 3654.
- (18) Portmann, S.; Lüthi, H. P. *Chimia* **2000**, *54*, 766.
- (19) (a) Runge, E.; Gross, E. K. U. *Phys. Rev. Lett.* **1984**, *52*, 997. (b) Gross, E. K. U.; Kohn, W. *Adv. Quantum Chem.* **1990**, *21*, 255. (c) Gross, E. K. U.; Ullrich, C. A.; Gossman, U. J. *Density Functional Theory*; Plenum Press: New York, 1995.
- (20) Casida, M. E. *Recent Advances in Density Functional Methods, Part I*; World Scientific: Singapore, 1995.
- (21) Koch, W.; Holthausen, M. C. *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*; Wiley-VCH: Weinheim, Germany, 2000.
- (22) Hsu, C.-P.; Hirata, S.; Head-Gordon, M. *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 451.
- (23) (a) Hirata, S.; Lee, T. J.; Head-Gordon, M. *J. Chem. Phys.* **1999**, *111*, 8904. (b) Heinze, H. H.; Görling, A.; Rösch, N. *J. Chem. Phys.* **2000**, *113*, 2088. (c) Weisman, J. L.; Lee, T. J.; Head-Gordon, M. *Spectrochim. Acta, Part A* **2001**, *57*, 931. (d) Hirata, S.; Head-Gordon, M.; Szcsepanski, J.; Vala, M. *J. Phys. Chem.* **2003**, *107*, 4940. (e) Grimme, S.; Parac, M. *ChemPhysChem* **2003**, *3*, 292. (f) Parac, M.; Grimme, S. *Chem. Phys.* **2003**, *292*, 11.
- (24) Halasinski, T. M.; Weisman, J. L.; Ruiterkamp, R.; Lee, T. J.; Salama, F.; Head-Gordon, M. *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 3660.
- (25) Bauernschmitt, R.; Ahlrichs, R.; Heinrich, F. H.; Kappes, M. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 5052.
- (26) (a) Pogantsch, A.; Heimel, G.; Zojer, E. *J. Chem. Phys.* **2002**, *117*, 5921. (b) Hutchison, G. R.; Ratner, M. A.; Marks, T. J. *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 10596. (c) Casado, J.; Pappenfus, T. M.; Miller, L. L.; Mann, K. R.; Ortí, E.; Viruela, P. M.; Pou-Amérigo, R.; Hernández, V.; López Navarrete, J. T. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 2524.
- (27) (a) van Gisbergen, S. J. A.; Rosa, A.; Ricciardi, G.; Baerends, E. *J. J. Chem. Phys.* **1999**, *111*, 2499. (b) Nguyen, K. A.; Pachter, R. *J. Chem. Phys.* **2001**, *114*, 10757. (c) Jaworska, M.; Kazibut, G.; Lodowski, P. *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 1339.
- (28) Yamaguchi, Y. *J. Chem. Phys.* **2002**, *117*, 9668.
- (29) Pou-Amérigo, R.; Viruela, P. M.; Viruela, R.; Rubio, M.; Ortí, E. *Chem. Phys. Lett.* **2002**, *352*, 491.
- (30) Scott, A. P.; Radom, L. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 16502.
- (31) Hotta, S.; Waragai, K. *J. Mater. Chem.* **1991**, *1*, 835.
- (32) Graf, D. D.; Duan, R. G.; Campbell, J. P.; Miller, L. L.; Mann, K. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 5888.
- (33) Graf, D. D.; Campbell, J. P.; Mann, K. R.; Miller, L. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 5480.
- (34) (a) Alemán, C.; Juliá, L. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 14661. (b) Irlé, S.; Lischka, H. *J. Chem. Phys.* **1997**, *107*, 3021. (c) Moro, G.; Scalmani, G.; Cossentino, U.; Pitea, D. *Synth. Met.* **1998**, *92*, 69.
- (35) van Pham, C.; Burkhardt, A.; Shabana, R.; Cunningham, D. D.; Mark, H. B.; Zimmer, H. *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.* **1989**, *46*, 153.
- (36) Casado, J.; Ponce Ortiz, R.; Ruiz Delgado, M. C.; Azumi, R.; Oakley, R. T.; Hernández, V.; López Navarrete, J. T. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 10115.
- (37) Tozer, D. A.; Amos, R. D.; Handy, N. C.; Roos, B. O.; Serrano-Andrés, L. *Mol. Phys.* **1999**, *97*, 859.
- (38) (a) Jamorski, C.; Foresman, J. B.; Thilgen, C.; Lüthi, H.-P. *J. Chem. Phys.* **2002**, *116*, 8761. (b) Jamorski, C.; Lüthi, H.-P. *J. Chem. Phys.* **2002**, *117*, 4146 and 4157.
- (39) (a) Hotta, S.; Waragai, K. *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 7427. (b) Gebauer, W.; Sokolowski, M.; Umbach, E. *Chem. Phys.* **1998**, *227*, 33. (c) Gierschner, J.; Mack, H.-G.; Egelheaf, H.-J.; Schweizer, S.; Doser, B.; Oelkrug, D. *Synth. Met.* **2003**, *138*, 311.
- (40) Yui, K.; Aso, Y.; Otsubo, T.; Ogura, F. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1989**, *62*, 1539.
- (41) (a) Bäuerle, P.; Segelbacher, U.; Maier, A.; Mehring, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 10217. (b) Bäuerle, P.; Segelbacher, U.; Gaudl, K. U.; Huttenlocher, D.; Mehring, M. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 76.
- (42) Diaz, A. F.; Crowley, J.; Bargon, J.; Gardini, G. P.; Torrance, J. B. *J. Electroanal. Chem.* **1981**, *121*, 355.
- (43) Chapell, J. S.; Bloch, A. N.; Bryden, W. A.; Maxfield, M.; Poehler, T. O.; Cowan, D. O. *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 2442.
- (44) (a) Takenaka, T. *Spectrochim. Acta, Part A* **1971**, *27*, 1735. (b) Girlando, A.; Pecile, C. *Spectrochim. Acta, Part A* **1973**, *29*, 1859. (c) Faulques, E.; Leblanc, A.; Molini, P.; Decoster, M.; Conan, F.; Guerschais, J. E.; Sala-Sala, J. *Spectrochim. Acta, Part A* **1995**, *51*, 805.
- (45) Khathake, M. S.; Devlin, J. P. *J. Chem. Phys.* **1979**, *70*, 1851.
- (46) Hernández, V.; Castiglioni, C.; Del Zoppo, M.; Zerbi, G. *Phys. Rev. B* **1994**, *50*, 9815.
- (47) Horovitz, B. *Phys. Rev. Lett.* **1981**, *47*, 1491.
- (48) Casado, J.; Hernández, V.; Ruiz Delgado, M. C.; Ponce Ortiz, R.; López Navarrete, J. T.; Facchetti, A.; Marks, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 13364.