



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO

Instituto de Ciencias Básicas e Ingeniería

Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales

**“Síntesis y caracterización de nuevas macromoléculas orgánicas
conjugadas para aplicación en celdas solares”**

TESIS

**QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRA EN CIENCIAS DE LOS MATERIALES**

PRESENTA

ICM. DAMARIS CASTRO MONTER

Directores:

Dr. Ventura Rodríguez Lugo (Director de tesis-AACTyM-UAEH)

Dra. Rosa Ángeles Vázquez García (Codirectora de tesis-AACTyM-UAEH)

Mineral de la Reforma, Hidalgo, junio de 2019.



Mineral de la Reforma, Hgo., a 3 de junio de 2019

Número de control: ICBI-D/700/2019

Asunto: Autorización de impresión de tesis.

M. EN C. JULIO CÉSAR LEINES MEDÉCIGO
DIRECTOR DE ADMINISTRACIÓN ESCOLAR DE LA UAEH

Por este conducto le comunico que el comité revisor asignado a la C. Damaris Castro Monter, alumna de la Maestría en Ciencias de los Materiales con número de cuenta 194971, se le autoriza la impresión del proyecto de tesis titulado "Síntesis y caracterización de nuevas macromoléculas orgánicas conjugadas para aplicación en celdas solares" en virtud de que se han efectuado las revisiones y correcciones pertinentes.

A continuación, se registran las firmas de conformidad de los integrantes del comité revisor.

PRESIDENTA
 SECRETARIA
 VOCAL
 SUPLENTE

Dra. Rosa Angeles Vázquez García
 Dra. Karina Alemán Ayala
 Dr. Ventura Rodríguez Lugo
 Dra. María Isabel Reyes Valderrama

Sin otro particular reitero a Usted la seguridad de mi atenta consideración.

Atentamente
 "Amor, Orden y Progreso"

Dr. Óscar Rodolfo Suárez Castillo
 Director del ICBI



ORSC/IBO



Ciudad del Conocimiento
 Carretera Pachuca-Tulancingo km 4.5 Colonia Carboneras,
 Mineral de la Reforma, Hidalgo, México. C.P. 42184
 Teléfono: +52 (771) 71 720 00 ext. 2231 Fax 2109
 direccion_icbi@uaeh.edu.mx

www.uaeh.edu.mx

El presente trabajo se realizó en el Laboratorio de Polímeros del Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales de la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo (UAEH), bajo la dirección de la Dra. Rosa Ángeles Vázquez García y el Dr. Ventura Rodríguez Lugo y en el laboratorio de Materiales Avanzados del Centro de Investigaciones en Química Aplicada (CIQA), con la dirección del Dr. Eduardo Manuel Arias Marín y la Dra. Ivana Moggio, con el apoyo financiero del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT, CVU/Becario: 684562/603772).

Este es el resultado de tres años de mi vida que probablemente no viví. ¡Qué importa! "siempre es demasiado tarde o demasiado temprano para lo que uno quiere hacer".

Dedico este trabajo a mi madre y abuela, por ellas nunca me rindo.

AGRADECIMIENTOS

Dra. Rosa Ángeles Vázquez le agradezco por ser la máxima guía en este proyecto, siempre tendrá mi respeto y afecto, es una gran científica, persona y amiga.

Dr. Eduardo Arias Marín, le agradezco por recibirme cordialmente en su grupo de trabajo, gracias a usted este proyecto pudo realizarse. Es una gran persona que me compartió su tiempo, apoyo y conocimiento sin exigir nada a cambio, eso demuestra su grandeza y gentileza como investigador, lo admiro y le deseo lo mejor siempre.

Dr. Ventura Rodríguez Lugo, le agradezco por hacerse responsable de este proyecto como mi director, siempre tuve su atención y apoyo, no solo en la realización de este proyecto sino también en la participación de diferentes congresos y a nivel personal.

Dra. Ivana Moggio, por apoyarme en el estudio de las propiedades ópticas de los materiales y por ser siempre atenta y agradable conmigo, es una gran persona y una excelente científica, muchas gracias.

Dra. Karina Alemán Ayala, es una gran guía e inspiración, le otorgo todo mi agradecimiento por siempre apoyarme a resolver mis dudas.

Dra. Isabel Reyes Valderrama, le agradezco por su paciencia y por compartirme sus conocimientos durante el desarrollo de este proyecto.

Querido Manuel, te agradezco por estar a mi lado en esta etapa, con tu amor y espontaneidad me devolviste la vida fuera del laboratorio.

M.C Daniel Canseco Caballero, te admiro y respeto, me enseñaste mucho más de lo que me escribiste en los pedazos de papel feos que elegías para hacer tus notas y que conservo con cariño, recordaré tu voz, tu olor y tus consejos, te llevaré en mi corazón hasta que la memoria me lo permita, te agradezco profundamente.

Oscar, gracias por siempre guiarme, enseñarme y recordarme todo lo que me falta aprender; Benjamín, gracias por compartirme tu trabajo; Germán, te agradezco por dejarme utilizar tu material y sobre todo por ser siempre la tranquilidad y alegría en el laboratorio; Miguel, gracias por siempre ayudarme, incluirme y nunca olvidarte de mí.

Víctor, Vicky, Edoardo, Josué, Cesar, Richi, Tere, Chantal, Marlene, Carlos, Emmanuel, Meme, David, Dr. Romero, Delin, Sergio, Manuel, gracias amigos por todo su apoyo, tiempo y compañía, los recordaré siempre con mucho cariño.

Dra. Geraldina Rodríguez, Dr. Azdrubal Lobo, Dr. Jaime Guerrero y Dr. José Ángel Cobos agradezco su atención y apoyo.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, por el apoyo económico a través de la beca de maestría No. 603772.

Al Centro de Investigación en Química Aplicada (CIQA) por el apoyo otorgado en la realización de esta tesis.

RESUMEN

En este trabajo se presenta la síntesis y el estudio de las propiedades ópticas y electrónicas de macromoléculas orgánicas, para su posible aplicación en celdas solares. Se proponen dos tipos de macromoléculas: dendrímeros¹ y un polímero π -conjugado. Los dendrímeros se conforman de una molécula central de resorcinareno, dendrones² con grupos quinolina, tiofeno y fenilo, y halógenos en la periferia. La síntesis de los nuevos dendrímeros se realizó empleando diferentes reacciones de activación y acoplamiento tales como: condensación Knoevenagel, síntesis de Williamson, reducciones y halogenaciones. La molécula central de los dendrímeros se sintetizó a través de una reacción de condensación catalizada por ácido entre el resorcinol y dodecil aldehído. El polímero π -conjugado se obtuvo a través de dos etapas: 1) la síntesis de un trímero obtenido por una condensación Knoevenagel entre la 6-bromo-2-metilquinolina y el 2,5-bis(octiloxi)tereftaldehído y 2) el acoplamiento cruzado del trímero con el 2,6-bis(trimetilestaño)-4,8-bis(2-etilhexiloxi)benzo[1,2-b']ditioleno (BDT) por reacción de Stille. La obtención de los compuestos se verificó a través de las técnicas espectroscópicas de Resonancia Magnética Nuclear (RMN) de ¹H, Infrarrojo con Transformada de Fourier (FT-IR) y de Masas (MALDI-TOF). Se evaluaron las propiedades ópticas con las técnicas espectroscópicas Ultravioleta-Visible (UV-Vis) y Fluorescencia dinámica y estática en solución. Las propiedades obtenidas de las macromoléculas sintetizadas extienden su campo de aplicación, incluso más allá de los dispositivos optoelectrónicos. Para el caso de celdas solares, el polímero conjugado presenta las mejores propiedades ópticas con un máximo de absorción de 449 nm antes de la exposición a la luz y 545 nm después de estar expuesto. Los orbitales frontera HOMO y LUMO del polímero fueron calculados por voltamperometría cíclica obteniendo valores de 5.7 eV y 3.89 eV, respectivamente, con un band gap de 1.8 eV en solución y 1.63 eV en película. El dispositivo fabricado en la configuración ITO/PEDOT:PSS/POLÍMERO:PCBM/Field's Metal, utilizando al polímero como electrón donador, produjo una J_{sc} de 0.041 mA/cm², con una eficiencia de 0.0022%.

¹ Macromoléculas monodispersas con estructuras y pesos moleculares definidos. Se componen por un núcleo multifuncional, dendrones y grupos funcionales en la periferia.

² Ramificación, brazo.

ABSTRACT

In this work we present the synthesis of organic macromolecules and the study of their optical and electronic properties for their possible application in solar cells. Two types of macromolecules are presented: dendrimers and a π -conjugated polymer. Dendrimers³ are formed with a resorcinarene core, dendrons⁴ with quinoline, thiophene and phenyl groups, and halogens in the periphery. The synthesis of this new dendrimers was carried out using different activation and coupling reactions such as: Knoevenagel condensation, Williamson synthesis, reductions and halogenations. The central molecule of the dendrimers was synthesized through an acid-catalyzed condensation reaction between resorcinol and dodecyl aldehyde. The π -conjugated polymer was obtained through two steps: 1) the synthesis of a trimer obtained by a Knoevenagel condensation between 6-bromo-2-methylquinoline and 2,5-bis (octyloxy) terephthalaldehyde and 2) coupling crosslinking of the trimer with 2,6-bis (trimethyltin) -4,8-bis (2-ethylhexyloxy) benzo [1,2-b] dithiophene (BDT) by Stille reaction. The structure of the compounds was verified through Nuclear Magnetic Resonance (NMR) of ¹H, Infrared with Fourier Transform (IR) and Mass (MALDI-TOF) spectroscopic techniques. Optical properties were evaluated in solution with UV-Vis and dynamic and static fluorescence spectroscopic techniques. The properties of the synthesized macromolecules extend their field of application, even beyond the optoelectronic devices. In the case of solar cells, the conjugated polymer has the best optical properties with a maximum absorption of 449 nm before exposure to light and 545 nm after being exposed. The polymer HOMO and LUMO boundary orbitals were calculated by cyclic voltammetry obtaining values of 5.7 eV and 3.89 eV, respectively, the device manufactured with the polymer in the configuration ITO / PEDOT:PSS / POLYMER: PCBM / Field's Metal produced a Jsc of 0.041 mA / cm², with an efficiency of 0.0022%.

³ Monodisperse macromolecules with structures and molecular weights defined. They are composed by a multifunctional nucleus, dendrons and functional groups in the periphery.

⁴ Branch, arm.

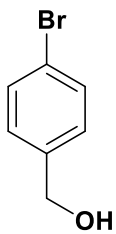
CONTENIDO

I. ÍNDICE DE COMPUESTOS SINTETIZADOS	IX
II. ÍNDICE DE FIGURAS	XII
III. ÍNDICE DE ESQUEMAS	XIV
IV. ÍNDICE DE TABLAS	XV
V. ACRÓNIMOS Y SIMBOLOGÍA	XVI
V. ÍNDICE DE ANEXOS	XX
INTRODUCCIÓN	XX
JUSTIFICACIÓN	XXIV
OBJETIVO	XXV
OBJETIVOS ESPECÍFICOS	XXV
1. CAPITULO I. ANTECEDENTES	- 1 -
1.1 CELDAS SOLARES	- 2 -
1.2 CELDAS SOLARES ORGÁNICAS	- 5 -
1.3 MECANISMO DE LAS CELDAS SOLARES ORGÁNICAS	- 7 -
1.4 ASPECTOS CARACTERÍSTICOS DE UNA CELDA SOLAR	- 10 -
1.4.1 Densidad de corriente de corto circuito (J_{sc})	- 11 -
1.4.2 Voltaje de circuito abierto (V_{oc})	- 11 -
1.4.3 Factor de llenado (FF)	- 11 -
1.5 MATERIALES FOTOACTIVOS PARA OSC's	- 12 -
1.5.1 Materiales aceptores	- 14 -
1.5.2 Materiales donadores	- 17 -
1.5.3 Dendrimeros conjugados	- 22 -
1.6 DISEÑO COMPUTACIONAL DE SEMICONDUCTORES ORGÁNICOS	- 24 -
2. CAPÍTULO II. DESARROLLO EXPERIMENTAL	- 27 -
2.1 EQUIPO UTILIZADO	- 27 -
2.2 REACTIVOS Y SOLVENTES	- 28 -
2.3 SÍNTESIS DE DENDRÍMEROS	- 30 -
2.3.1 Síntesis de dendrones	- 30 -
2.3.2 Síntesis de molécula centro	- 34 -
2.3.3 Formación de dendrimeros	- 35 -

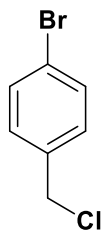
2.4 SÍNTESIS DE POLÍMERO CONJUGADO (P1)	39 -
2.4.1 Etapa 1: Síntesis Knoevenagel de trímero 1,4-bis (octiloxi)-2,5-bis [(4-(6-bromo-quinolin-2-vinil)-il)] benceno	39 -
2.4.2 Etapa 2: Reacción de acoplamiento de Stille	40 -
2.5 CARACTERIZACIÓN ÓPTICA	41 -
2.5.1 Caracterización por espectroscopia UV-Visible	41 -
2.5.2 Caracterización por espectroscopia de fluorescencia estática y dinámica	42 -
2.6 RECURSO COMPUTACIONAL	45 -
2.7 FABRICACIÓN DE DISPOSITIVOS FOTOVOLTAICOS	46 -
2.7.1 Limpieza de sustratos	46 -
2.7.2 Depósito de películas	47 -
2.7.3 Depósito de cátodo	48 -
2.7.4 Caracterización de los dispositivos	49 -
3. CAPÍTULO III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	50 -
3.1 SÍNTESIS DE DENDRONES	50 -
3.1.1 Dendron d1	50 -
3.1.2 Dendron d2	52 -
3.2 SÍNTESIS DE MOLÉCULAS CENTRO	57 -
3.3 SÍNTESIS DE DENDRÍMEROS	60 -
3.3.1 Síntesis de dendrímero D1	60 -
3.3.2 Síntesis de dendrímero D2	61 -
3.3.3 Síntesis de dendrímero D3	63 -
3.4 SÍNTESIS DE POLÍMERO CONJUGADO P1	65 -
3.4.1 Etapa 1: Síntesis de 1,4-bi (octiloxi)-2,5-bis[(4-(6-bromo-quinolin-2-vinil)-il)] benceno ...	66 -
3.4.2 Etapa 2: Síntesis del polímero	67 -
3.5 ESPECTROSCOPIA UV-VISIBLE	70 -
3.5.1 Dendrimeros	70 -
3.5.2 Polímero conjugado P1	72 -
3.5.3 Espectroscopia UV-Visible en película	76 -
3.6 ESPECTROSCOPIA DE FLUORESCENCIA ESTÁTICA Y DINÁMICA	79 -
3.6.1 Dendrimeros	79 -

3.6.2 Trímero T1 y polímero conjugado P1	- 82 -
3.7. CÁLCULOS TEÓRICOS	- 86 -
3.7.1 Dendrúmero D2.....	- 86 -
3.7.2 Trímero T1	- 87 -
3.7.3 Polímero P1.....	- 89 -
3.8 CARACTERIZACIÓN DE DISPOSITIVOS.....	- 90 -
3.8.1 Celda Solar Estándar: P3HT:PC₆₁BM.....	- 91 -
3.8.2 Celda solar P1:PC₆₁BM	- 92 -
3.8.3 Celda solar P1:P3HT:PC₆₁BM	- 94 -
3.8.4 Celda solar P3HT:D2.....	- 96 -
3.8.5 Celda solar P3HT:D2:PC₆₁BM.....	- 98 -
DISCUSIÓN DE RESULTADOS.....	- 100 -
CONCLUSIONES	- 103 -
REFERENCIAS	-105-

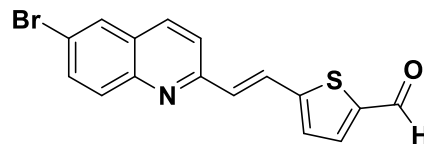
I. ÍNDICE DE COMPUESTOS SINTETIZADOS



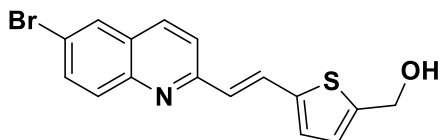
2



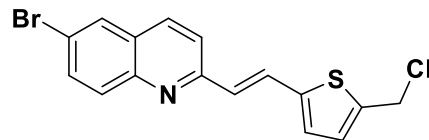
3 (d1)



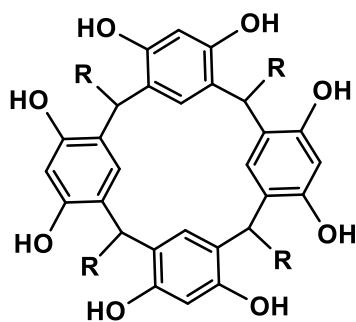
6



7 (d3)

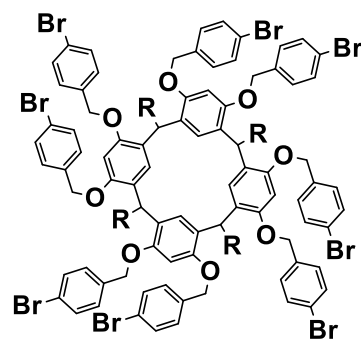


9 (d2)



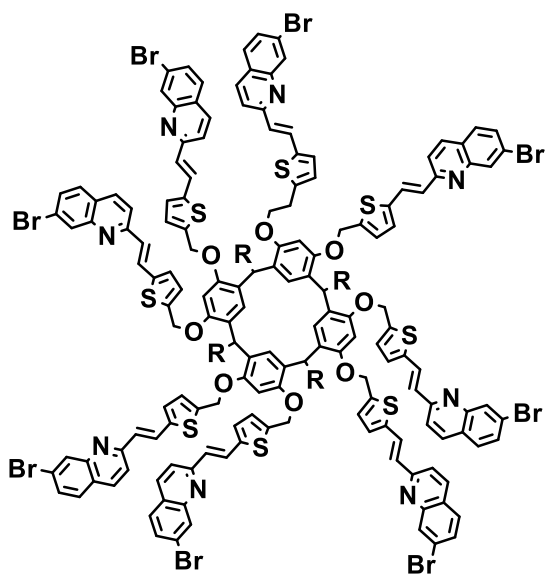
R=-(CH₂)₁₀-CH₃

12 (C1)



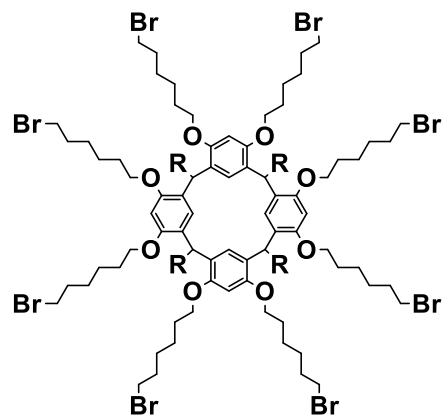
R=-(CH₂)₁₀-CH₃

13 (D1)



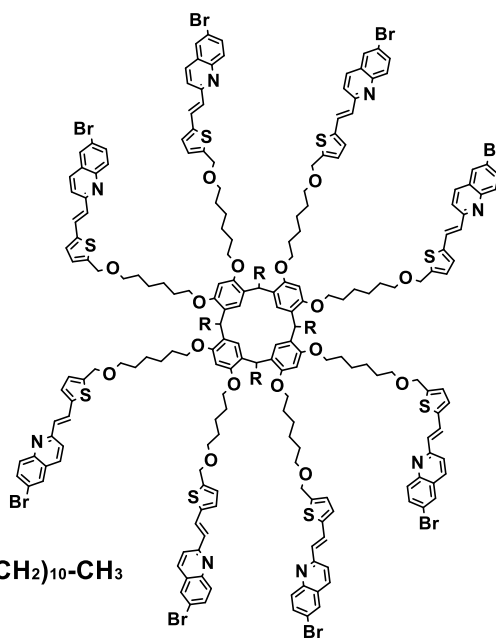
$R=-(CH_2)_{10}-CH_3$

14 (D2)



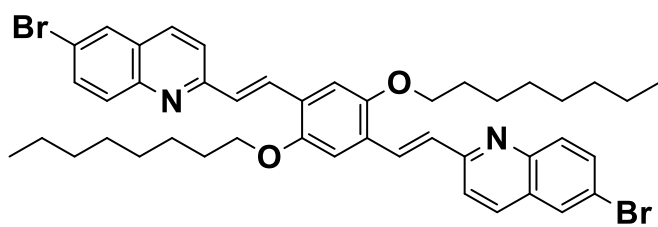
$R=-(CH_2)_{10}-CH_3$

16

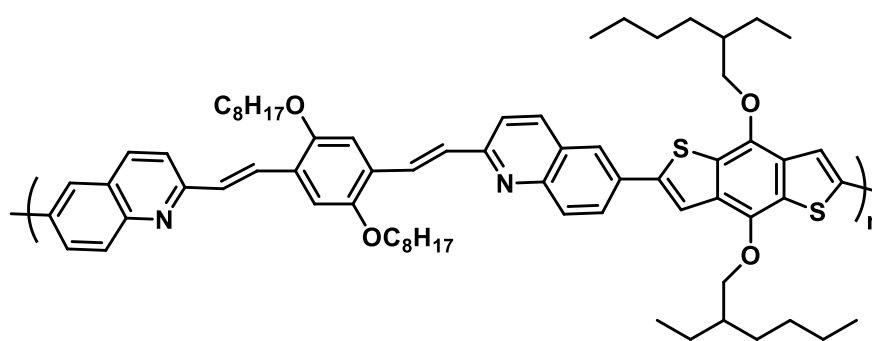


$R=-(CH_2)_{10}-CH_3$

17 (D3)



19 (T1)



21 (P1)

II. ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1. Capacidad instalada y generación de energía de celdas fotovoltaicas en México, durante el periodo 2004-2018 (SENER, 2018).....	2 -
Figura 1.2. Estructura típica de una celda solar.....	3 -
Figura 1.3. Historial de la eficiencia de celdas solares clasificadas por tipo de tecnología (NREL, 2018).	5 -
Figura 1.4. Configuración de una celda solar orgánica.....	6 -
Figura 1.5. Diferentes arquitecturas de OSCs (Liang-Luping, 2010).	7 -
Figura 1.6. Mecanismo de una celda OPV de tipo bicapa (D=donador y A= aceptor). (Merck, Organic Photovoltaics).	8 -
Figura 1.7. Diagrama de niveles energéticos del donador y el aceptor.....	9 -
Figura 1.8. Curva densidad de corriente (J) vs voltaje (V) de una celda solar (Lu-Zheng 2018).	10 -
Figura 1.9. Diagrama de energías de diferentes materiales orgánicos. Representación de la evolución de un material orgánico aislante a un semiconductor orgánico (Maddalena, F. 2017).....	13 -
Figura 1.10. Algunos materiales aceptores derivados del Fullerenos (TCI, 2018).	15 -
Figura 1.11. Ejemplos de materiales aceptores no derivados del fullereno (Sigma Aldrich, 2018).	17 -
Figura 1.12. Materiales donadores comunes en celdas OPVs (Lu, 2018).	18 -
Figura 1.13. Bandas de energías de las unidades donador, aceptor y el sistema donador aceptor (D-A)... 19 -	
Figura 1.14. Estructuras moleculares de las unidades utilizadas comúnmente como donadores de electrones (Song, J. 2014).....	20 -
Figura 1.15. Estructuras moleculares de las unidades utilizadas comúnmente como aceptores de electrones (Song, J. 2014).....	21 -
Figura 1.16. Dendrímero de cuarta generación basado en oligotiofenos y dendrímero S11, basado en TPA.....	23 -
Figura 1.17. Método de síntesis divergente.	23 -
Figura 1.18. Método de síntesis convergente.....	24 -
Figura 2.1 Arquitectura de los dispositivos fotovoltaicos fabricados.	46 -
Figura 2.2 a) Simulador solar utilizado para la caracterización optoelectrónica de los dispositivos. b) Dispositivo fabricado con el polímero conjugado P1 como capa activa.....	49 -
Figura 3.1 Correlación pico a pico de los espectros FT-IR de los compuestos 2 y 3.	52 -
Figura 3.2 Correlación pico a pico de los compuestos 6,7 y 9.....	57 -
Figura 3.3 Espectro RMN ¹ H de la molécula centro.....	59 -
Figura 3.4 Espectro RMN ¹ H del dendrímero D1.....	60 -
Figura 3.5 Correlación pico a pico de los espectros del dendron d1, el centro y el dendrímero D1 formado.....	61 -
Figura 3.6 Espectro RMN ¹ H del dendrímero D2.....	62 -
Figura 3.7 Correlación pico a pico de los espectros FT-IR del dendrón D2, el centro y el dendrímero formado.....	63 -
Figura 3.8 Espectro RMN ¹ H del dendrímero D3.....	64 -
Figura 3.9 Correlación pico a pico de los espectros FT-IR del dendrímero D3, el dendron d3 y el centro eterificado.	65 -

Figura 3.10 Espectro RMN ¹ H del compuesto 19.....	- 67 -
Figura 3.11 Espectro RMN 1H del polímero conjugado P1.	- 69 -
Figura 3.12 Gráfica comparativa de los espectros de absorción de los dendrímeros D1, D2 y D3. $\lambda_{\text{máx-D1}}=286$ nm; $\lambda_{\text{máx-D2}}=376$ nm; $\lambda_{\text{máx-D3}}=285$ nm.	- 70 -
Figura 3.13 Espectros UV-Visible del copolímero conjugado P1 y sus monómeros estructurales. $\lambda_{\text{máx-BDT}}=361$ nm; $\lambda_{\text{máx-T1}}=417$ nm; $\lambda_{\text{máx-P1}}=449$ nm.....	- 73 -
Figura 3.14 a) Espectros de absorción normalizado del trímero T1 sin exposición a la luz (línea verde, $\lambda_{\text{máx}}=427$ nm) y después de estar expuesto (línea roja, $\lambda_{\text{máx}}=516$ nm). b) Evolución del trímero T1 a través de 21 experimentos UV-visible.	- 74 -
Figura 3.15 a) Espectros de absorción del polímero sin exposición a la luz (verde, P1V) y después de la exposición (rojo, P1R). b) Evolución del polímero P1 a través de 17 experimentos Uv-visible.....	- 75 -
Figura 3.16 a) Película de P1V formada en sustrato de vidrio por inmersión. b) Película de P1R formada en sustrato de vidrio por inmersión. c) Película de T1V formada por spin coating.	- 76 -
Figura 3.17 Espectros de absorción en película obtenida por sumersión en soluciones con 0.05% de absorción.	- 77 -
Figura 3.18 Espectros de emisión del D2 a dos diferentes longitudes de onda de excitación (366 y 450 nm), unidades normalizadas considerando la absorción a 574 nm = 1.	- 80 -
Figura 3.19 Espectros de emisión del compuesto 19 antes de la exposición a la luz (verde) y después de la exposición (naranja), excitado a 417 y 504 nm.....	- 83 -
Figura 3.20 Espectros de emisión del compuesto 21 antes (olivo) y después (carmín) de ser expuestos a la luz.....	- 84 -
Figura 3.21 a) Curvas J-V de las celdas P3HT:PC ₆₁ BM. b) Parámetros obtenidos de las celdas P3HT:PC ₆₁ BM en donde J_{sc} =corriente de corto circuito; V_{oc} = Voltaje de circuito abierto; FF= Factor de llenado y η =eficiencia de conversión. c) Arquitectura de las celdas.	- 91 -
Figura 3.22 Diagrama de energías de la celda P3HT:PC ₆₁ BM.	- 92 -
Figura 3.23 a) Curvas J-V de las celdas P1:PC ₆₁ BM; b) parámetros obtenidos de las curvas J-V; c) arquitectura de la celda.	- 93 -
Figura 3.24 Diagrama energético de la celda P1:PC ₆₁ BM. Los niveles energéticos del P1 fueron adquiridos por voltamperometría cíclica.....	- 94 -
Figura 3.25 Diagrama de energías de la celda ternaria P1:P3HT:PC ₆₁ BM.	- 95 -
Figura 3.26 a) Cuervas J-V de las celdas P3HT:P1:PC ₆₁ BM; b) parámetros obtenidos de las curvas J-V; c) arquitectura de la celda.	- 95 -
Figura 3.27 a) Curvas J-V de las celdas P3HT:D2. b) Arquitectura de la celda.....	- 96 -
Figura 3.28 Diagrama energético de la celda P3HT:D2.	- 97 -
Figura 3.29 a) Curva J-V de la celda P3HT:D2:PC ₆₁ BM. b) Arquitectura de la celda.....	- 98 -
Figura 3.30 Diagrama de energías de la celda P3HT:D2:PC ₆₁ BM.	- 99 -
Figura i.1 Niveles de energía para un núcleo con spin cuántico $I=1/2$	- 111 -
Figura i.2 Diagrama de Jablonski.	- 150 -
Figura i.3 Esquema del desplazamiento de Stokes.	- 151 -

III. ÍNDICE DE ESQUEMAS

Esquema 2.1. Ruta de síntesis de 4-bromobencil alcohol (2).	30 -
<i>Esquema 2.2.</i> Ruta de síntesis de 4-bromobencil cloruro (3).	31 -
Esquema 2.3. Ruta de síntesis de 4-(6-Bromo-quinolin-2-vinil)-il tiofen carboxaldehído.	31 -
Esquema 2.4 Ruta de síntesis de (4-(6-bromo-quinolin-2-vinil)-il tiofen) metanol (7).....	32 -
Esquema 2.5 Ruta de síntesis de cloruro de 4-(6-bromo-quinolin-2-vinil)-il tiofeno (9).	33 -
Esquema 2.6. Ruta de síntesis de 2,8,14,20-tetradodecil[14]metaciclofan- 4,6,10,12,16,18,22,24-octol (12).....	34 -
<i>Esquema 2.7.</i> Ruta de síntesis de dendrímero D1 (13).	35 -
<i>Esquema 2.8.</i> Acoplamiento del dendrímero D2 (14).	36 -
<i>Esquema 2.9.</i> Ruta de síntesis de resorcinareno eterificado (16).	37 -
Esquema 2.10. Ruta de síntesis de dendrímero D3 (17).	38 -
Esquema 2.11. Ruta de síntesis de trímero T1 (19).	39 -
Esquema 2.12. Ruta de acoplamiento de Stille para formación del polímero (21) conjugado.	40 -
Esquema 3.1 Ruta de síntesis del dendrímero D1: i) NaBH ₄ ; ii) AlCl ₃ , iii) K ₂ CO ₃ , 18-corona-6, acetona.	50 -
Esquema 3.2 Mecanismo de sustitución electrofílica para la halogenación del compuesto 2	51 -
Esquema 3.3 Ruta de síntesis de dendrímero D2. i) anhídrido acético (C ₄ H ₆ O ₃); ii) NaBH ₄ ; iii) SOCl ₂ , piridina; iv) K ₂ CO ₃ , 18-corona-6, acetona.....	53 -
Esquema 3.4 Mecanismo de reacción Knoevenagel.....	54 -
Esquema 3.5 Mecanismo de reducción de carbonilos.	55 -
<i>Esquema 3.6</i> Mecanismo de reacción de la halogenación de alcoholes con SOCl ₂	56 -
Esquema 3.7 Mecanismo de reacción de la formación del resorcinareno central.....	58 -
Esquema 3.8 Ruta de síntesis del dendrímero D3. En donde i) NaOH, 18-crown-6, DMF; ii) NaH, THF.	63 -
Esquema 3.9 Ruta de Síntesis del polímero conjugado P1. i) Ac ₂ O, 120°; ii) Pd (0), Tolueno, 90° .-	66 -
Esquema 3.10 Mecanismo de reacción de la polimerización de Stille.	68 -

IV. ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 2.1. Lista de reactivos químicos utilizados durante la síntesis de los materiales propuestos.	28 -
Tabla 2.2 Reactivos utilizados durante la fabricación de los dispositivos fotovoltaicos.	29 -
Tabla 3.1 Propiedades del espectro de absorción en solución de los dendrímeros, dendrones y el centro de resorcinareno (la absorptividad es calculado a partir del valor de lambda máxima de absorción).	72 -
Tabla 3.2 Parámetros obtenidos de los espectros de absorción en solución del copolímero conjugado P1 y sus monómeros estructurales.	76 -
Tabla 3.3 Parámetros calculados a partir de los espectros de absorción en películas formadas por inmersión de los compuestos finales en solución con cloroformo HPLC.....	78 -
Tabla 3.4 Parámetros obtenidos de los espectros de emisión del dendrímero D2 y su dendron. La longitud de onda entre paréntesis es la longitud de excitación con que se llevaron a cabo los experimentos.....	82 -
Tabla 3.5 Parámetros calculados a partir de los espectros de emisión y tiempo de vida. El valor entre paréntesis indica la longitud de onda de excitación a la que se realizó el experimento. Los experimentos de tiempo de vida para el compuesto 19 en color naranja no fueron realizados.....	85 -
Tabla 3.6 Imágenes de la distribución electrónica en los orbitales moleculares HOMO y LUMO del dendrímero D2 y su centro.....	87 -
Tabla 3.7 Imágenes de la distribución electrónica de los orbitales moleculares del T1.....	88 -
Tabla 3.8 Imágenes de la densidad electrónica en los orbitales frontera del polímero P1.....	89 -
Tabla i.1 Grados de libertad de una molécula.....	122 -
Tabla i.2 Relación entre la radiación UV-Visible con el color de la materia.....	136 -

V. ACRÓNIMOS Y SIMBOLOGÍA

GEI	Gases de efecto invernadero
IEA	Agencia Internacional de Energía / International Energy Agency
FV	Fotovoltaico
NREL	Laboratorio Nacional de Energía / National Renewable Energy Laboratory
OSC's	Celdas solares orgánicas / Organic Solar Cells
OPV'S	Orgánico fotovoltaicos / Organic photovoltaics
DSSC	Celda solar sensibilizada con colorantes / Dye Sensitized Solar Cell
BHJ	Heterounión en masa / Bulk Heterojunction
HOMO	Orbital molecular ocupado más alto / Highest Occupied Molecular Orbital
LUMO	Orbital molecular desocupado más bajo / Lowest Unoccupied Molecular Orbital
PCE	Eficiencia de conversión / Power Conversion Efficiency
DFT	Teoría funcional de la densidad / Density Functional Theory
TD-DFT	Teoría funcional de la densidad dependiente del tiempo / Time Dependent Density Functional Theory
B3LYP	Becke, 3-parameter, Lee–Yang–Parr
OLED's	Diodos orgánicos emisores de luz / Organic Light Emitting Diodes
OFET's	Transistores orgánicos de efecto de campo / Organic Field Effect Transistor
HPLC	Cromatografía líquida de alta eficacia / High Performance Liquid Chromatography
HHBW	Ancho de banda de media altura / Half Height Bandwidth
TCSPC	Conteo de fotones individuales correlacionados con el tiempo / Time-Correlated Single Photon Counting
PMT's	Tubos fotomultiplicadores / Photomultiplier Tubes

MCP	Placa de microcanal de alta velocidad / Microchannel plates
LUDOX	Silica coloidal HS-40
CIS	Di-Selenio de Cobre-Indio
CIGS	Di-Selenio de Cobre-Indio-Galio
MEH-PPV	poli[2-metoxi-5-(2-etoxihexiloxi)]-1,4-fenilenvinilideno
MDMO-PPV	poli[2-metoxi-5-(3,7-dimetiloxiloxi)]1-,4-fenilenvinileno
ITO	Óxido de Indio-Estaño
PC₆₁BM	[(6,6]-fenil-C ₆₁ -ácido butírico metil éster
ITIC	2-(3-oxo-2,3-dihidroinden-1-iliden) malononitrilo
P3HT	poli(3-hexiltiofeno)
PPV	poli(fenilen vinileno)
PFDTBT	poli[2,7-(9-2(etilhexil)-9-hexil-fluoreno-co-5,5-(4',7-di-2-tienil-2',1',3'-benzotiadiazole)]
P3A_{ts}	poli(3-alquiltiofeno)s
BDT	2,6-bis(trimetilestaño)-4,8-bis(2-etilhexiloxi)benzo[1,2-b']ditiófeno
IDT	Indacenoditiófeno
CPDT	Ciclopentaditiófeno
DTS	Ditienosilol
DTP	ditieno [3,2-b:2',3',-d]pirrol
DTT	ditieno[3, 2-b:2'',3''-d] tío feno
SIDT	Silaindacenoditiófeno
BT	Benzotiadiazol
QX	Quinoxalina
PT	Piridiltiadiazole

BT	Bitiazol
TTz	Tiazolotiazol
DPP	Diqueto pirrolo pirrol
PFDTBT	poli[2,7-(9,9-bis-(2-octil)-fluoreno)]-alt-[5,5-(4,7-di-20-tienil-2,1,3-benzotiadiazol)]
BTT-DPP	Poli[(5-decilbenzo[1,2-b:3,4-b':5,6-d'']triofen-2,8-diilo)-alt-co-(3,6-bis(2-tienil)-2,5-dihidro-2,5-di(2-octildodecil)pirrolo[3,4c]pirrolo-1,4-dion-5,51-diilo)]
DPP-TT-T	Poli[[2,5-bis(2-octildodecil)-2,3,5,6-tetrahidro-3,6-dioxopirrolo[3,4-c]pirrole-1,4-diilo]-alt-[[2,21-(2,5-tiofen)bis-tieno[3,2-b]tiofen]-5,51-diilo]]
TTP	Poli(4,4'-dodecil-2,2'-bitiofen-co-fenil)
TPA	Trifenilamina
PCDTBT	poli(N-9'-heptadecanil-2,7-carbazole-alt-5,5(4'',7''-di-2-tienil-2'',1'',3''-benzotiadiazole)
THF	Tetrahidrofurano
CDCI3	Cloroformo deuterado
PC₇₁BM	6,6-Fenil-C ₇₁ -ácido butírico metil éster
PEDOT:PSS	poli(3,4-etilenedioxi tiofeno) poli(estirensulfunato)
PAMAM	Poli(amidoamina)
D-A	Donador-Aceptor
rxn	Reacción
ppm	Partes por millón
rf	Radiofrecuencia
E_{0,1}	Primer estado excitado
I_{sc}	Intensidad de corriente de corto circuito
Voc	Voltaje de circuito abierto

Jsc	Densidad de corriente de corto circuito
FF	Factor de llenado / Fill Factor
J	Densidad de corriente
V	Voltaje (volts)
Jmáx	Densidad de corriente máxima
Vmáx	Voltaje máximo
Pmáx	Potencia máxima
c	Velocidad de la luz
h	Constante de Planck
Kr	Constante de velocidad radiativa
Knr	Constante de velocidad no radiativa
Φ	Rendimiento cuántico
η	Eficiencia
λ	Longitud de onda
λabs.	Longitud de onda de absorción máxima
λem	Longitud de onda de emisión máxima
λexc	Longitud de onda de excitación
ΔE_{gap}	Brecha energética / Band gap
E_gópt	Band Gap óptico
E_gteo	Band gap teórico
τ	Tiempo de vida (letra tao)
v	Desplazamiento de Stokes

V. ÍNDICE DE ANEXOS

i. ANEXOS	110 -
<u>ANEXO A. RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR (RMN)</u>	110 -
<u>ESPECTROS DE RMN ¹H</u>	112 -
<u>A-1) Compuesto 2: <i>p</i>-bromobencil alcohol</u>	112 -
<u>A-2) Compuesto 6: 4-(6-bromo-quinolin-2-vinil)-il tiofen aldehído</u>	113 -
<u>A-3) Compuesto 7: 4-(6-bromo-quinolin-2-vinil)-il tiofen alcohol</u>	114 -
<u>A-4) Compuesto 12: Resorcinareno</u>	115 -
<u>A-5) Compuesto 13: Dendrímero D1</u>	116 -
<u>A-6) Compuesto 14: Dendrímero D2</u>	117 -
<u>A-7) Compuesto 16: Resorcinareno eterificado</u>	118 -
<u>A-8) Compuesto 17: Dendrímero D3</u>	119 -
<u>A-9) Compuesto 19: Trímero T1</u>	120 -
<u>A-10) Compuesto 21: Polímero conjugado P1</u>	121 -
<u>ANEXO B. ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO</u>	122 -
<u>ESPECTROS DE FT-IR</u>	124 -
<u>B-1) Compuesto 2: <i>p</i>-bromobencil alcohol</u>	124 -
<u>B-2) Compuesto 3: <i>p</i>-bromobencil cloruro</u>	125 -
<u>B-3) Compuesto 6: 4-(6-bromo-quinolin-2-vinil)-il tiofen aldehído</u>	126 -
<u>B-4) Compuesto 7: 4-(6-bromo-quinolin-2-vinil)-il tiofen alcohol</u>	127 -
<u>B-5) Compuesto 9: 4-(6-bromo-quinolin-2-vinil)-il tiofen cloruro</u>	128 -
<u>B-6) Compuesto 12: Resorcinareno</u>	129 -
<u>B-7) Compuesto 13: Dendrímero D1</u>	130 -
<u>B-8) Compuesto 14: Dendrímero D2</u>	131 -
<u>B-9) Compuesto 16: Resorcinareno eterificado</u>	132 -
<u>B-10) Compuesto 17: Dendrímero D3</u>	133 -
<u>B-11) Compuesto 19: Trímero T1</u>	134 -
<u>B-12) Compuesto 21: Polímero conjugado P1</u>	135 -
<u>ANEXO C. ESPECTROSCOPIA ULTRAVIOLETA-VISIBLE (UV-VIS)</u>	136 -
<u>ESPECTROS DE UV-VISIBLE</u>	138 -
<u>C-1) Compuesto 2: <i>p</i>-bromobencil alcohol</u>	138 -

<u>C-2) Compuesto 3: p-bromobencil cloruro</u>	138 -
<u>C-3) Compuesto 6: 4-(6-bromo-quinolin-2-vinil)-il tiofen aldehído</u>	139 -
<u>C-4) Compuesto 7: 4-(6-bromo-quinolin-2-vinil)-il tiofen alcohol</u>	139 -
<u>C-5) Compuesto 9: 4-(6-bromo-quinolin-2-vinil)-il tiofen cloruro</u>	140 -
<u>C-6) Compuesto 12: Resorcinareno</u>	141 -
<u>C-7) Compuesto 13: Dendrímero D1</u>	142 -
<u>C-8) Compuesto 14: Dendrímero D2</u>	143 -
<u>C-9) Compuesto 17: Dendrímero D3</u>	145 -
<u>C-10) Compuesto 19: trímero T1</u>	146 -
<u>C-11) Compuesto 21: Polímero P1</u>	148 -
<u>ANEXO D. ESPECTROSCOPIA DE FLUORESCENCIA ESTÁTICA Y DINÁMICA</u>	150 -
<u>ESPECTROS DE FLUORESCENCIA ESTÁTICA Y DINÁMICA</u>	155 -
<u>D-1) Compuesto 9-d2: 4-(6-bromo-quinolin-2-vinil)-il tiofen cloruro</u>	155 -
<u>D-2) Compuesto 14: Dendrímero D2</u>	156 -
<u>D-3) Compuesto 19: Trímero TIV</u>	158 -
<u>D-4) Compuesto 19: Trímero TIR</u>	159 -
<u>D-5) Compuesto 21: Polímero conjugado PIV</u>	160 -
<u>D-6) Compuesto 21: Polímero conjugado PIR</u>	161 -
<u>ANEXO E. PRESENTACIONES EN CONGRESOS</u>	162 -

INTRODUCCIÓN

La producción y el uso de energía causa severos impactos ambientales a niveles locales, regionales y globales, sin embargo, es un factor esencial en el desarrollo social y el crecimiento económico de un país. La energía sustentable ofrece una gran oportunidad para satisfacer las necesidades energéticas en el futuro, de una manera en que no se comprometan las posibilidades de las próximas generaciones para lograr sus objetivos de desarrollo [1]. México tiene un gran potencial para generar energía solar debido a que su territorio se encuentra dentro de las latitudes 15°N a 30°N, donde la intensidad de la radiación solar es muy favorable.

La generación de energía eléctrica a partir de la radiación solar es posible gracias a una celda fotovoltaica, hecha de materiales semiconductores, que utiliza el efecto fotovoltaico⁵ para lograr la conversión. Los esfuerzos para comercializar celdas solares con bajo impacto ambiental han llevado al desarrollo de sistemas conjugados de moléculas pequeñas y macromoléculas para su aplicación como semiconductores en celdas solares orgánicas, logrando eficiencias de conversión de hasta 15.6% (NREL, 2019). Los polímeros basados en unidades de benzoditiofeno (BDT) han sido estudiados para su aplicación como donadores de electrones, la unidad BDT brinda planaridad y rigidez a la estructura, mejorando la movilidad electrónica en el material. En combinación con unidades aceptoras de electrones, los polímeros basados en BDT han logrado alcanzar eficiencias de hasta 13% [2]. Por otro lado, los dendrímeros conjugados han sido aplicados en sistemas fotovoltaicos gracias a su estructura monodispersa que facilita la reproducibilidad y maleabilidad de sus propiedades. Los dendrímeros suelen aplicarse para la fabricación de celdas sensibilizadas por colorantes, sin embargo, también se han aplicado en celdas solares orgánicas agregando unidades cromóforas en sus dendrones y unidades aceptoras de electrones en su centro, los dendrímeros basados en tiofenos han presentado eficiencias cercanas al 5% [3].

Hasta el momento estos materiales aún presentan baja eficiencia de conversión eléctrica a comparación con los sistemas inorgánicos, sin embargo, han abierto un nuevo abanico de aplicaciones debido a las ventajas que brindan a los sistemas fotovoltaicos: ligereza,

⁵ Efecto fotovoltaico: Proceso en el cual dos materiales diferentes en contacto cercano producen un voltaje eléctrico cuando interaccionan con la luz u otra energía radiante.

flexibilidad, ajuste de color y transparencia, cobertura a grandes áreas, menor impacto ambiental, procesamiento más simple y de menores costos.

La importancia tecnológica y ambiental de continuar con la investigación en nuevos materiales orgánicos que nos hagan incrementar las posibilidades de desarrollar un sistema energético más sustentable nos ha llevado a proponer nuevas macromoléculas conjugadas para su aplicación en celdas solares. En este trabajo reportamos el análisis de las propiedades ópticas de tres nuevos dendrímeros con dendrones conjugados basados en tiofenos y quinolinas, y un nuevo polímero conjugado basado en unidades BDT. Además, se analiza la viabilidad para su aplicación en celdas solares orgánicas y se reportan las eficiencias de celdas prototipo fabricadas bajo condiciones estándar con los materiales propuestos.

En el capítulo I se muestran las generalidades de las celdas solares orgánicas: historia, principio de funcionamiento, arquitectura, características de eficiencia y materiales; centrándonos en los materiales que conforman la capa fotoactiva, materiales donadores y aceptores de electrones, ya que el desarrollo de dichos materiales es el propósito de este trabajo de investigación. En el capítulo II se describe la metodología llevada a cabo para la síntesis y caracterización de las macromoléculas propuestas en este proyecto. Además, se incluye la metodología para la fabricación de los dispositivos fotovoltaicos utilizando los materiales propuestos y su caracterización optoelectrónica. La caracterización de los materiales y los dispositivos fabricados se muestran en el capítulo III, que es un conjunto de los resultados obtenidos y su discusión. Finalmente, se redactan las conclusiones obtenidas a través del desarrollo de este proyecto de investigación.

JUSTIFICACIÓN

Debido a la importancia que posee la implementación de un nuevo sistema energético sustentable, este proyecto se enfoca en la síntesis de nuevos materiales orgánicos conjugados y el estudio de su facultad para ser aplicados en la capa activa de una celda solar orgánica. La capacidad de obtener energía eléctrica a través de la radiación solar no solo hace frente a la problemática de los combustibles fósiles, sino que ofrece la posibilidad de energizar lugares más alejados en donde la instalación de redes eléctricas es de gran dificultad y/o los recursos económicos son menores.

La investigación en celdas solares orgánicas se ha dirigido a lograr una mayor eficiencia de conversión energética para establecer estos dispositivos como una opción viable que, en combinación con otras fuentes de energía, logre cubrir la demanda energética, elevar la calidad de vida e incursionar nuevas tecnologías sin dejar una huella perjudicial en el medio. Los investigadores han logrado modificar los materiales orgánicos a través del estudio de sus propiedades ópticas y electrónicas logrando la estabilidad, reducción de costos y desarrollo de métodos de producción más simples para las celdas solares orgánicas. En este proyecto nos proponemos a estudiar las propiedades ópticas y electrónicas de los compuestos diseñados, permitiéndonos identificar su capacidad como materiales fotovoltaicos y sumando nuestros resultados a los esfuerzos de los investigadores.

Gracias a las aportaciones de nuevos semiconductores orgánicos, la comercialización de dispositivos optoelectrónicos orgánicos se está volviendo factible no solo por las nuevas aplicaciones que sus propiedades sugieren, sino por la facilidad de su procesamiento. Dispositivos tales como diodos orgánicos de emisión de luz (OLEDs), transistores orgánicos de efecto de campo (OFETS) y celdas solares orgánicas (OSC's) ya han sido fabricados e implementados en la vida diaria.

OBJETIVO

Sintetizar nuevas macromoléculas orgánicas conjugadas con propiedades ópticas y electrónicas factibles para su aplicación en dispositivos optoelectrónicos.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- i) Sintetizar y caracterizar macromoléculas tipo dendrímero con dendrones conjugados, centro multiactivo y halógenos en la periferia.
- ii) Sintetizar y caracterizar un polímero conjugado tipo *push pull* con grupos quinolínicos y unidades BDT en su estructura.
- iii) Evaluar las propiedades ópticas de absorción, en solución y en película, de las macromoléculas sintetizadas, haciendo uso de la Espectroscopia Ultravioleta-Visible.
- iv) Evaluar las propiedades de emisión de las macromoléculas, utilizando las técnicas espectroscópicas de Fluorescencia estática y Fluorescencia dinámica en solución.
- v) Analizar las propiedades electrónicas teóricas de los compuestos sintetizados, utilizando la teoría funcional de la densidad.
- vi) Fabricar y caracterizar celdas solares prototipo a nivel laboratorio, aplicando en la capa activa las macromoléculas sintetizadas que presenten las mejores propiedades ópticas.

CAPITULO I. ANTECEDENTES

Como consecuencia de la evolución industrial y la explosión demográfica de los últimos años, la demanda energética mundial va en aumento drásticamente, especialmente en los países en desarrollo. La mayoría de los tipos actuales de producción y utilización de energía causan problemas ambientales que reducen la calidad de vida y ponen en riesgo la salud humana. Aproximadamente el 80% del dióxido de carbono y dos tercios de las emisiones totales de gases de efecto invernadero (GEI) provienen de la generación y consumo de energía [4]; adicionalmente, los recursos fósiles disponibles en el mundo se están agotando. Asegurar el suministro de energía y reducir su huella climática, son los dos desafíos principales del sector energético en su camino hacia un futuro sustentable.

Todas las sociedades requieren servicios de energía para satisfacer las necesidades humanas básicas, tales como: salud, iluminación, cocina, transporte, comunicación y comodidad. A pesar de esto, existe una deficiencia energética mundial, 1.2 mil millones de personas no tienen acceso a la electricidad y sin embargo, según datos de la Agencia Internacional de Energía (IEA, por sus siglas en inglés), se espera un incremento del 23% en la demanda energética para el año 2050 [5].

Los países en desarrollo están presionando para la búsqueda de fuentes de energía alternativas, ya que el crecimiento de su población es alto y buscan que su desarrollo sea económicamente viable. La energía solar es la mejor respuesta a la pobreza energética y brinda excelentes oportunidades para reducir las emisiones de GEI. La energía solar recibida sobre la tierra es de aproximadamente $6.12 \times 10^{20} \text{ Jh}^{-1}$, lo que podría satisfacer el consumo de energía total en el planeta durante un año (aproximadamente $3.95 \times 10^{20} \text{ Jh}^{-1}$) [6].

En general, la tecnología de energía solar se puede agrupar en dos categorías: 1) la tecnología fotovoltaica (FV) y 2) la tecnología de energía solar térmica. En los últimos años, la tecnología fotovoltaica se ha convertido en una opción viable, el mercado fotovoltaico crece rápidamente, la tasa de crecimiento anual de instalación de celdas solares fue de 41% de 2000 a 2015 [7].

En México, la energía fotovoltaica ha presentado un crecimiento exponencial, siendo la tecnología limpia que mayor crecimiento ha tenido en el último año (257% con respecto al 2017). En los primeros seis meses del 2018 se instalaron 1646.55 MW de capacidad, generando una cantidad total de energía igual a 1204.54 GW/h [8]. En la siguiente gráfica de la Figura 1.1 se muestra el desarrollo de la tecnología FV en México a través de los últimos 14 años:

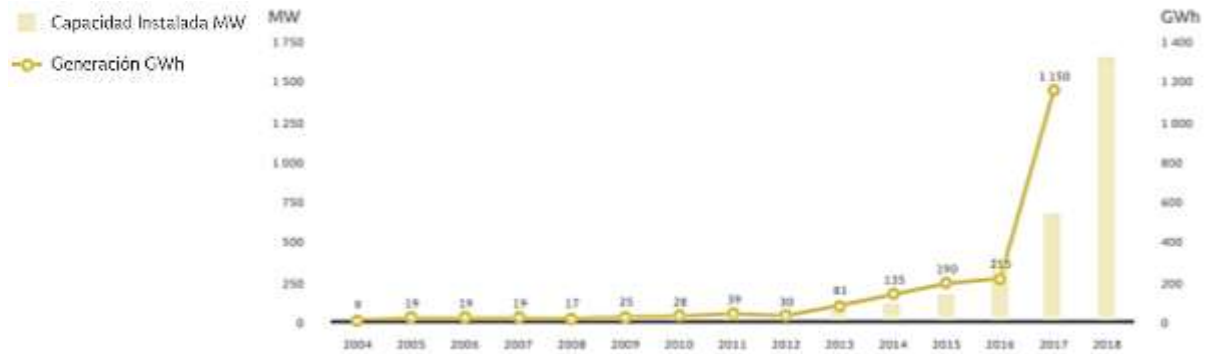


Figura 1.1. Capacidad instalada y generación de energía de celdas fotovoltaicas en México, durante el periodo 2004-2018 (SENER, 2018).

La energía solar fotovoltaica puede ser una tecnología apropiada en un país en desarrollo, especialmente en áreas rurales remotas donde las extensiones de redes eléctricas no son viables ni de manera técnica ni financieramente.

1.1 CELDAS SOLARES

Las celdas solares son dispositivos manufacturados a base de materiales semiconductores que, gracias al efecto fotovoltaico, transforman la energía fotónica en energía eléctrica. El efecto fotovoltaico fue observado por primera vez por Alexandre-Edmond Becquerel en 1839. En consecuencia, en 1946 fue hecha la primera celda solar a base de silicio inventada por Russel Ohl [9]. La industria de las celdas solares se inició en 1953 cuando científicos de los laboratorios Bell desarrollaron con éxito una celda fotovoltaica de estado sólido que convertía 5 % de la energía del sol produciendo solo 5 mW de potencia eléctrica [10]. Estas celdas solares inorgánicas basadas en Silicio, han sido optimizadas y actualmente pueden operar con eficiencias de conversión de potencia eléctrica iguales al 46 %.

La tecnología fotovoltaica moderna se basa en el principio de la formación de excitones⁶ en cada celda, compuesta de dos capas diferentes de semiconductores tipo n y tipo p⁷, para formar un campo eléctrico positivo en una parte (semiconductor tipo p) y negativo en la otra (semiconductor tipo n). En este arreglo de la estructura, cuando un fotón de energía suficiente incide sobre la celda y es absorbido, transfiere su energía a los portadores de carga, si existe una diferencia de potencial y ésta es debida a la unión p-n (interfase de semiconductores tipo p-n) o una superficie apropiada de carga, entonces esta carga puede ser forzada a viajar en un circuito externo y una corriente eléctrica se puede producir, como se ilustra en la Figura 1.2. Estas partículas cargadas pueden existir hasta que estén al alcance de una barrera de potencial. Este tiempo de vida es uno de los factores más importantes para la eficiente generación de la energía.

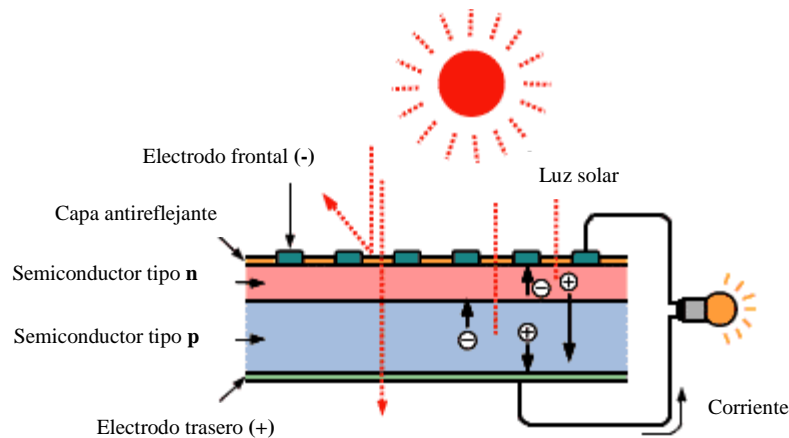


Figura 1.2. Estructura típica de una celda solar.

Para el transporte de cargas se deben tener dos metales con diferente función de trabajo en ambos lados de la unión debido a que se crea un campo. De ahí que los huecos se transportarán hacia el electrodo con función de trabajo⁸ más alta, mientras que los electrones se transportarán hacia el electrodo con función de trabajo más baja [11].

Gracias a una enorme cantidad de actividades de investigación científica, las celdas solares han evolucionado a través del tiempo y han logrado aprovechar la energía solar de manera

⁶ Combinación de un electrón y un hueco (estado de un electrón vacío en una banda de valencia), que puede moverse libremente.

⁷ Semiconductor tipo n: es un material rico en electrones; Semiconductor tipo p: es un material rico en huecos.

⁸ Energía mínima necesaria para arrancar un electrón de un sólido, a un punto inmediatamente fuera de la superficie del sólido.

más efectiva. Se han diseñado diversos tipos de materiales y tecnologías de semiconductores para lograr celdas solares con bajos costos y altas eficiencias de conversión fotovoltaica⁹.

La primera generación de celdas solares fue producida con obleas de silicio, es la tecnología más antigua y más común debido a su alta eficiencia. Esta tecnología puede ser categorizada en dos subgrupos: Celdas solares de monocristales de silicio con eficiencias aproximadas de 27% y celdas solares de policristales o multicristales de silicio con eficiencias reportadas de aproximadamente 22%.

Con el propósito de reducir costos y mejorar la viabilidad de fabricación, aparece la segunda generación de celdas solares, ahora de películas delgadas. Algunos de los materiales que han sido desarrollados para las celdas de películas delgadas incluyen el Telurio de Cadmio (CdTe), Di Selenio de Cobre-Indio (CIS), Di Selenio de Cobre-Indio-Galio (CIGS) [9], Arseniuro de Galio (GaAs) y Fósforo de Indio, estas celdas presentan un rango de 22-23% de eficiencia. De estos, el CdTe y el CIGS han recibido la mayor atención comercial hasta el momento.

La eficiencia de conversión de energía fotovoltaica varía dependiendo de la tecnología con la que la celda fue construida; por ejemplo, las celdas multicapas alcanzan una eficiencia de hasta 46 %, mientras que las celdas de película delgada de silicio amorfo alcanzan una eficiencia de 14 %. Sin embargo, la eficiencia de las celdas también ha incrementado con la mejora tecnológica que rodea los procesos de manufactura, por lo que año con año se ha venido incrementando la eficiencia de las celdas solares correspondiente a una misma tecnología [12]. En la Figura 1.3 se puede observar la evolución de las diferentes tecnologías de celdas solares hasta julio 2018.

En los últimos años, la creciente demanda por fuentes de energía limpias ha llevado a un incremento en la investigación y el desarrollo de celdas solares más amigables con el medio ambiente, además, las demandas tecnológicas han invitado a abrir el campo de aplicaciones de la tecnología fotovoltaica. La nueva promesa tecnológica en energía fotovoltaica la constituyen las llamadas celdas de tercera generación: celdas de nanocristales (mejor conocidas como celdas solares de puntos cuánticos), celdas solares basadas en compuestos

⁹ Fracción de la energía del sol que se puede convertir en electricidad.

orgánicos, celdas sensibilizadas y las celdas solares de perovskitas, forman parte de esta nueva generación de dispositivos fotovoltaicos. Con estos materiales, las celdas adquieren nuevas características que le permiten ser incluidas en otros dispositivos, reducen su huella ecológica y facilitan su procesamiento, entre otras ventajas.

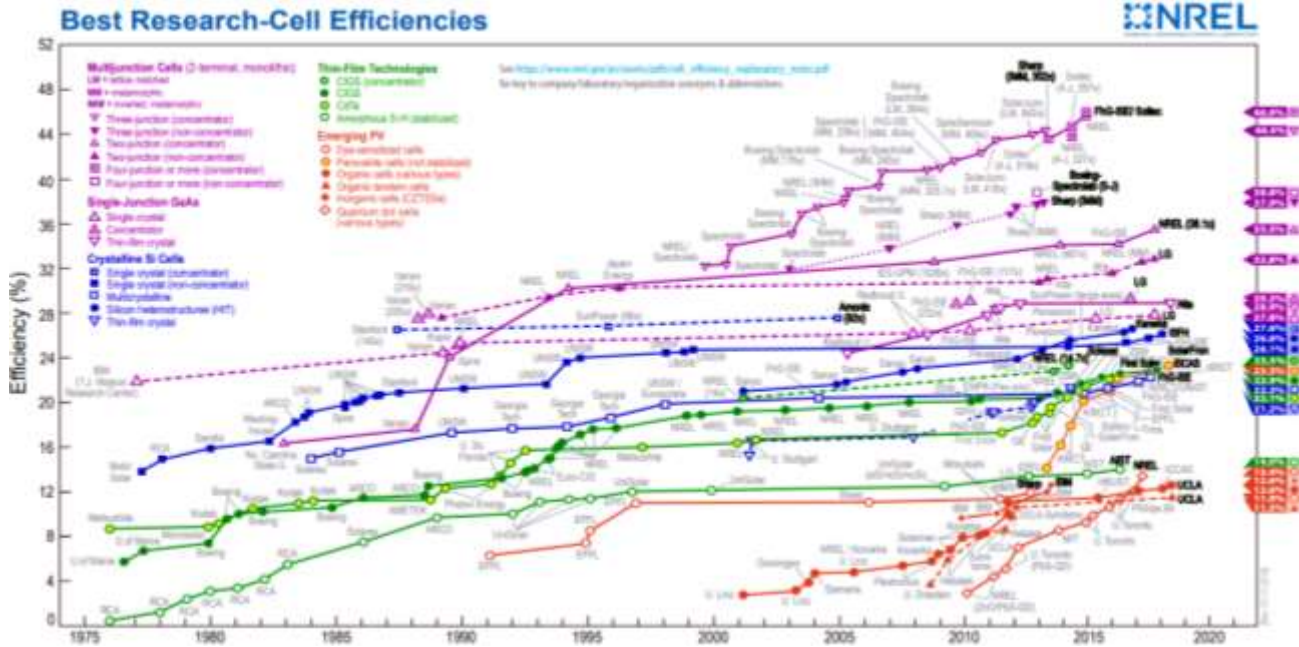


Figura 1.3. Historial de la eficiencia de celdas solares clasificadas por tipo de tecnología (NREL, 2018).

1.2 CELDAS SOLARES ORGÁNICAS

Las celdas solares orgánicas (OSC's) aparecen como una alternativa para abaratar los costos de fabricación de las celdas, al igual que iniciar una producción en masa y de mínima generación de residuos. Los dispositivos orgánicos iniciaron con la aplicación de moléculas pequeñas (pigmentos) como materiales semiconductores y, desde su desarrollo, los polímeros semiconductores¹⁰ fueron incorporados en las celdas resultando en notables mejoras en los últimos años. La celda solar orgánica con mayor eficiencia reportada hasta junio del 2018 alcanza una eficiencia de 12.6%, desarrollada por la Universidad de California (NREL, 2018).

¹⁰ H. Shirakawa, Alan G. M. y Alan J. Heeger reciben el premio nobel en el año 2000 por su descubrimiento de la conductividad en películas de poliacetileno en 1977.

Las OSC son atractivas como dispositivos debido a que los materiales con que se hacen pueden ser solubles en diferentes solventes, pueden ser depositados en sustratos flexibles y manufacturados por técnicas sencillas y baratas como: revestimiento por rotación (sping coating), impresión (printing) y revestimiento por pulverización (spray coating).

La primera celda orgánica fue descrita por Tang en 1986, presentando una eficiencia alrededor de 1%. Seis años después, los grupos de Heeger y Wuld observaron una transferencia de electrones ultra rápida del polímero poli[2-metoxi-5-(2-etoxihexiloxi)]-1,4-fenilenvinilideno (MEH-PPV) al fullereno (C₆₀), que sugirió el uso de polímeros conjugados como donadores de electrones y derivados del fullereno como aceptores de electrones en las celdas solares orgánicas [13].

La configuración típica de una celda solar orgánica es representada en la Figura 1.4, consta de un sustrato, flexible o rígido, sobre el cual se encuentra depositada una capa de óxido de indio estaño (ITO), el cual funciona como electrodo positivo o ánodo, una capa transportadora de huecos(en este caso PEDOT:PSS), la capa activa, que consta de una mezcla de un material electrón donador, generalmente un polímero conjugado, y un material electrón aceptor (PC₆₁BM, PC₇₁BM, etc.), una capa transportadora de electrones, y el electrodo negativo (cátodo) que generalmente es un metal reflejante como el Al, Na, Ca o Ag [12].

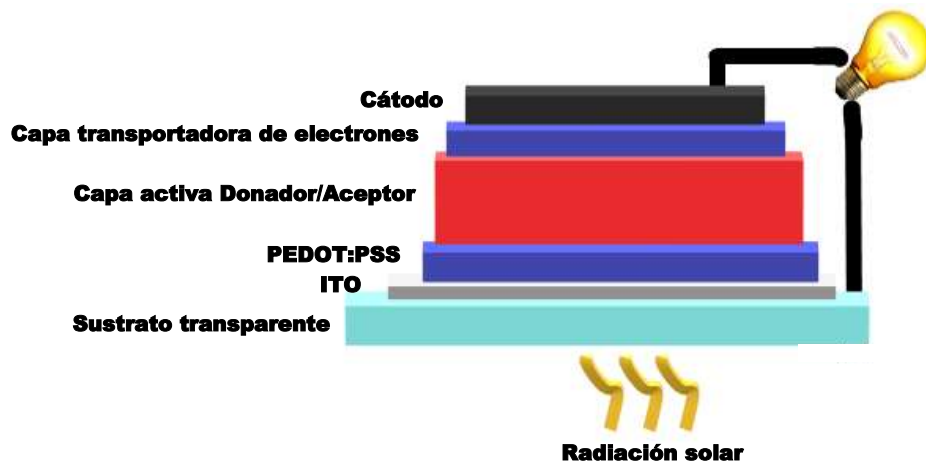


Figura 1.4. Configuración de una celda solar orgánica.

Se han diseñado diferentes arquitecturas de celdas para optimizar la red formada por el material donante y el material aceptor, resolviendo de esta manera la limitada longitud de difusión del excitón, que había sido un problema para las OSC's. En 1992, se introdujo la

arquitectura de heterounión en masa (BHJ), en esta estructura los materiales donadores y aceptores se mezclan para formar una red interpenetrante discontinua con grandes áreas interfaciales para una disociación eficiente del excitón. Esta arquitectura se ha convertido en la arquitectura estándar para las OSC's [13]. En la Figura 1.5 se muestra la comparación entre una arquitectura planar o bicapa y la estructura BHJ:

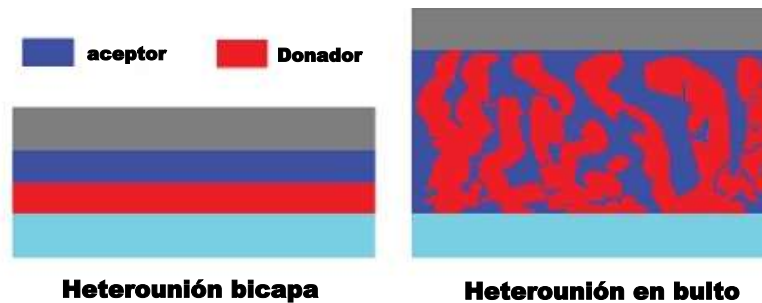


Figura 1.5. Diferentes arquitecturas de OSCs (Liang-Luping, 2010).

Se han realizado diferentes investigaciones referentes a la estructura de las OSC's con la finalidad de aumentar su eficiencia. Otra aportación es la configuración tipo tándem o multicapa (importada de las celdas inorgánicas), en la cual se realiza un apilamiento de capas activas con diferentes materiales electrón donador que cubran la mayor parte del espectro. Hasta mayo de 2018, la mayor eficiencia que ha alcanzado un celda orgánica tipo tándem es de $15.0 \pm 0.3\%$ (para una celda de 2mm^2), que combina una subcelda que absorbe en el infrarrojo basada en un aceptor no-fullereno procesada en solución en una subcelda basada en fullereno que absorbe en el visible desarrollada por evaporación térmica al vacío [14]. En México, el mercado de las OSC's ha comenzado a desarrollarse, en abril del 2018 la empresa Engie instaló las primeras celdas solares orgánicas en la Ciudad de México como parte de su campaña Harmony [15].

1.3 MECANISMO DE LAS CELDAS SOLARES ORGÁNICAS

Los pasos involucrados en la generación de energía eléctrica a partir de la incidencia de un fotón, se resumen en (1) la generación del excitón, (2) su difusión a la interfase donador-aceptor, (3) la disociación del excitón en cargas libres, (4) el transporte de las cargas y (5) la extracción de cargas en los electrodos [12]. Estas etapas se muestran en la Figura 1.6.

Los fotones de luz solar que se absorben dentro del dispositivo excitan al material donador, lo que lleva a la creación de excitones en las moléculas orgánicas conjugadas. Los excitones formados comienzan a difundirse dentro de la fase del donador y, en el momento en que encuentran la interfaz con el material aceptor, se produce una rápida disociación que conduce a la separación de la carga: electrones en el orbital molecular desocupado más bajo (LUMO) del aceptor y huecos en el orbital molecular más alto (HOMO) del donador. Los electrones (e^-) libres y huecos (h^+) separados son transportados por el campo interno creado por los electrodos con diferente función de trabajo, al cátodo y al ánodo respectivamente [16].

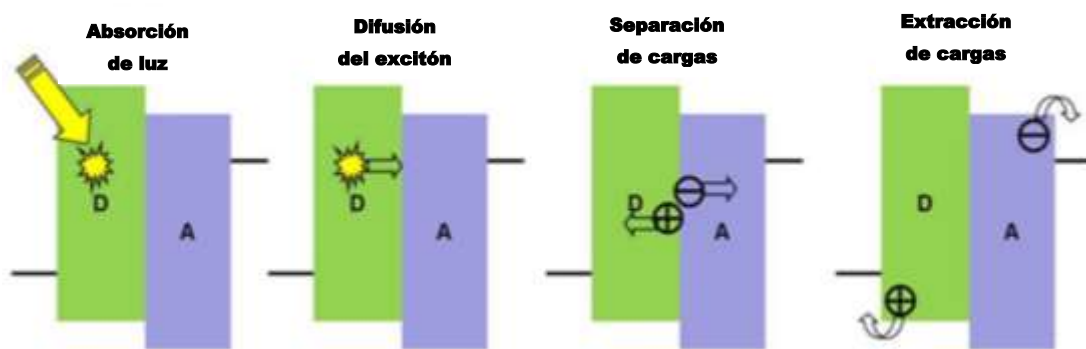


Figura 1.6. Mecanismo de una celda OPV de tipo bicapa (D=donador y A= aceptor). (Merck, Organic Photovoltaics).

Existen diferentes aspectos que intervienen en el funcionamiento de una celda solar. Para una recolección eficiente de fotones, el espectro de absorción de la capa orgánica fotoactiva debe abarcar el espectro de emisión solar y tener un grosor adecuado. La fotogeneración de excitones está caracterizada por un tiempo de vida muy pequeño, del orden de picosegundos, por lo tanto, la distancia promedio que puede viajar un excitón antes de recombinarse (longitud de difusión) está limitada y depende de factores intrínsecos del material, generalmente para materiales orgánicos oscila entre 10 y 20 nm [17].

Para que sea generada la corriente eléctrica es necesaria la disociación del excitón en cargas libres que puedan ser transportadas a los electrodos. Esto sucede en la interfase donador/aceptor gracias al campo eléctrico interno resultado del desfase de los orbitales moleculares entre el donador y el aceptor [12]. Para una disociación eficiente, la diferencia en el nivel energético LUMO del donador y el aceptor debe ser mayor que la

energía de enlace del excitón, como se representa en la Ecuación 1.1. Normalmente la diferencia es de 0.2-0.3 eV. En general, para lograr una separación eficiente de cargas:

$$\Delta (LUMO_D - LUMO_A) > \text{Energía de enlace del excitón.} \quad \text{Ecuación 1.1.}$$

La eficiencia del transporte de cargas está determinada por la conductividad eléctrica y la impedancia de los materiales orgánicos. Debido a la baja movilidad de carga de los materiales orgánicos en comparación con la de los semiconductores inorgánicos, el espesor de la capa fotoactiva se encuentra limitada al orden de los 100 nm; sin embargo, esto no presenta ningún inconveniente debido al alto coeficiente de absorción de los polímeros conjugados 10^5 cm^{-1} . Para una extracción eficiente de las cargas disociadas es necesario primero que tanto la función de trabajo del ánodo como la del cátodo sean cercanas al HOMO del donador y al LUMO del aceptor respectivamente.

En la Figura 1.7 se muestran los niveles energéticos del material donador y el material aceptor de una celda, en donde (ΔE) representa la diferencia energética y (E) la energía necesaria para que el electrón excitado pase del nivel HOMO al nivel LUMO (banda prohibida). El concepto V_{oc} se abordará en la siguiente sección.

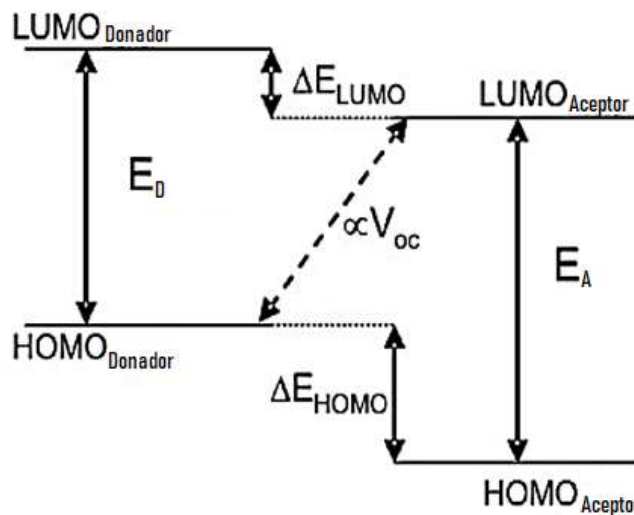


Figura 1.7. Diagrama de niveles energéticos del donador y el aceptor.

1.4 ASPECTOS CARACTERÍSTICOS DE UNA CELDA SOLAR

La eficiencia de conversión de una celda (PCE) es el producto del voltaje de circuito abierto (V_{oc}), la densidad de corriente de corto circuito (J_{sc}) y el factor de llenado (FF); dividido por la potencia incidente (P_{in}) y se representa en la Ecuación 1.2:

$$PCE = \frac{J_{sc} * V_{oc} * FF}{P_{in}} \quad \text{Ecuación 1.2.}$$

Para evitar variaciones en la medición de la eficiencia de una celda solar la intensidad de la luz está estandarizada a una irradiación de 1000 W/m^2 con una masa de aire espectral de 1,5 (AM 1,5) a 25°C . Esto corresponde a la irradiación y espectro de la luz solar incidente en un día claro sobre una superficie solar inclinada con respecto al sol con un ángulo de $41, 81^\circ$ sobre la horizontal. Esta condición representa, aproximadamente, la posición del sol de mediodía en los equinoccios de primavera y otoño con una superficie orientada directamente al sol [18].

En un experimento típico para caracterizar una celda solar, se incide un haz de luz mientras se aplica un barrido de potencial en los electrodos, obteniendo una corriente como respuesta del dispositivo. Los parámetros clave para determinar la PCE de una celda solar se pueden visualizar en una curva densidad de corriente (J) vs Voltaje (V). En la Figura 1.8 se muestra una curva J-V ideal para una celda solar, donde J_{max} , V_{max} , P_{max} representan los valores máximos para densidad de corriente, voltaje y potencia respectivamente.

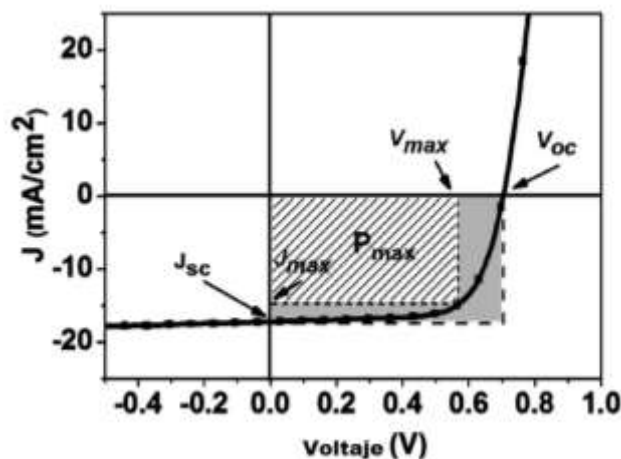


Figura 1.8. Curva densidad de corriente (J) vs voltaje (V) de una celda solar (Lu-Zheng 2018).

1.4.1 Densidad de corriente de corto circuito (J_{sc})

Corriente que es colectada en los electrodos producto de los transportadores de carga libres generados al interior del dispositivo cuando ningún campo externo es aplicado, es decir, cuando el voltaje es cero. Sus unidades están dadas en Amperes por unidad de área (A/cm^2) La J_{sc} se introduce para eliminar la dependencia del área de la celda de la intensidad de corriente de corto circuito (I_{sc}). La corriente máxima que la celda solar puede suministrar depende en gran medida de las propiedades ópticas de la celda, como la absorción de la capa fotoactiva y la reflexión del dispositivo. Algunos parámetros optoelectrónicos mejoran la J_{sc} , como: menor brecha energética, alto coeficiente de absorción, menor separación de fase y mayor movilidad de los portadores de carga.

1.4.2 Voltaje de circuito abierto (V_{oc})

Voltaje al cual no fluye corriente a través del circuito externo. El V_{oc} depende de la densidad de la corriente de saturación de la celda y de la corriente fotogenerada. La densidad de corriente de saturación, depende de la recombinación en la celda. Por lo tanto, V_{oc} es una medida de la cantidad de recombinación en el dispositivo [19].

El voltaje de circuito abierto es gobernado por la relación energética entre donador y aceptor, especialmente se encuentra relacionado con la diferencia entre el HOMO del donador y el LUMO del material aceptor [20], como se muestra en la Figura 1.7.

1.4.3 Factor de llenado (FF)

El factor de llenado es la relación entre la potencia máxima (P_{max}) generada por una celda y el producto de V_{oc} con J_{sc} , y se representa por la Ecuación 1.3:

$$FF = \frac{P_{m\acute{a}x}}{V_{oc} * J_{sc}} = \frac{J_{m\acute{a}x} * V_{m\acute{a}x}}{V_{oc} * J_{sc}} \quad \text{Ecuación 1.3.}$$

Donde, $J_{m\acute{a}x}$ es la densidad de corriente máxima y $V_{m\acute{a}x}$ es el voltaje máximo. El valor de FF se encuentra entre cero y uno, siendo uno el óptimo imposible y cero el indeseable más recurrente.

El factor de llenado de una celda solar nos habla de la calidad del dispositivo y está determinado por las cargas libres que son extraídas en los electrodos, por lo que está en función tanto de las interfaces orgánicas como las orgánico-metálicas, esto es, de la morfología de la capa activa, así como de las características energéticas y calidad de los electrodos [12].

1.5 MATERIALES FOTOACTIVOS PARA OSC's

La investigación en OSC's generalmente se enfoca en semiconductores orgánicos procesables en solución o depositados al vacío. Estos materiales pueden ser subdivididos en tres grandes categorías basados en su complejidad: moléculas pequeñas u oligómeros, polímeros y moléculas biológicas¹¹. Las moléculas biológicas no se han incorporado como un componente eléctricamente activo en dispositivos electrónicos orgánicos [21].

En general, el campo de la optoelectrónica les pertenece a las primeras dos clases; tanto los semiconductores moleculares como los poliméricos, son materiales a base de carbono que presentan un esqueleto en el cual los átomos de carbono (o nitrógeno, oxígeno, azufre) están hibridizados en sp^2 y, por lo tanto, tienen un orbital atómico p . La superposición de estos orbitales p a lo largo del esqueleto conduce a la formación de orbitales moleculares π deslocalizados, como se muestra en la Figura 1.9. La conducción se debe principal, aunque no exclusivamente, a esta deslocalización del electrón. El solapamiento de enlace (π) de estos orbitales (p_z) da lugar a una serie de estados electrónicos moleculares ocupados, referibles a una banda de valencia (HOMO), mientras que el solapamiento antienlace (π^*) de estos mismos orbitales genera otro estado electrónico molecular de orbitales moleculares desocupados, equivalentes a una banda de conducción (LUMO) [22].

En comparación con los enlaces σ , que constituyen el cuerpo de la molécula, los enlaces π son significativamente más débiles. Por lo tanto, las excitaciones electrónicas más bajas de las moléculas conjugadas son las transiciones π - π^* con una energía gap (prohibida) típicamente entre 1.4 y 3 eV permitiendo la absorción o emisión de luz en el rango del espectro visible. Las propiedades electrónicas de una molécula dependen de factores como

¹¹ Moléculas sintetizadas por los organismos vivos. Las más importantes son los carbohidratos, lípidos, proteínas y ácidos nucleicos.

el grado de conjugación (Figura 1.9) o la presencia de donadores o aceptores de electrones [23].

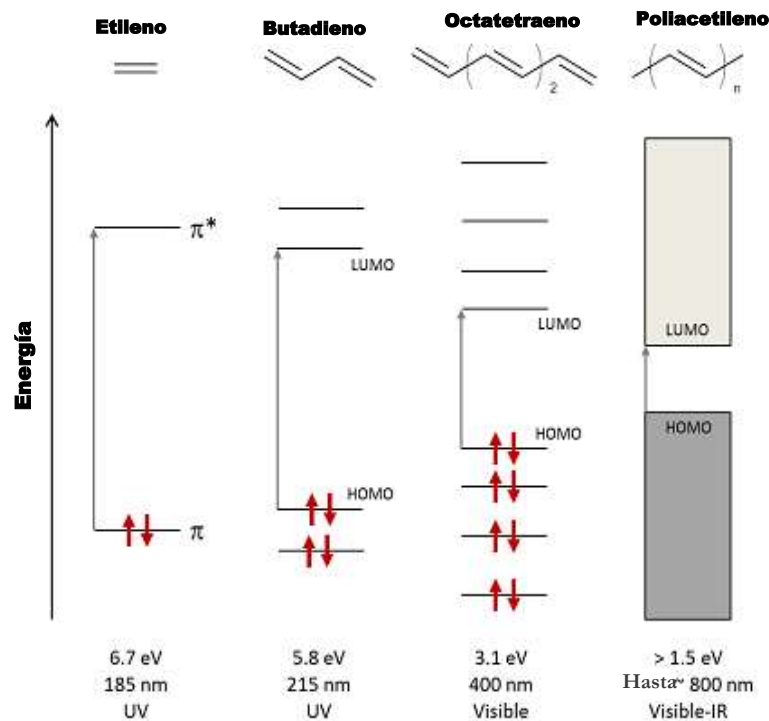


Figura 1.9. Diagrama de energías de diferentes materiales orgánicos. Representación de la evolución de un material orgánico aislante a un semiconductor orgánico (Maddalena, F. 2017).

Los materiales orgánicos que tienen sistemas π -conjugados pueden absorber la luz solar, crear portadores de carga fotogenerada y transportar estos portadores de carga. Pueden ser clasificados, al igual que los semiconductores inorgánicos, ya sea como donadores de electrones (semiconductor tipo p) o como aceptores de electrones (semiconductor tipo n).

La correcta elección de los materiales donadores y aceptores es esencial para asegurar una buena correspondencia entre ellos en términos de propiedades ópticas, electrónicas y morfológicas que eventualmente determinarán una fotocorriente efectiva y un buen desempeño del dispositivo fotovoltaico. Estos materiales deben poseer las siguientes características:

a) Para aprovechar la energía solar de una manera eficiente, el espectro de absorción debe abarcar la región visible e infrarrojo cercano del espectro electromagnético, pues ahí se concentra la mayor parte de la energía solar. En los semiconductores orgánicos la banda prohibida (band gap) determina su límite de absorción, con un valor de band gap bajo y un

espectro de absorción amplio, un polímero puede absorber más fotones, lo que incrementaría la J_{sc} de la celda solar.

b) Alineación adecuada de los niveles de energía molecular. Se cree que el valor del V_{oc} se relaciona con la diferencia entre el HOMO del material donador y el LUMO del material aceptor, por lo que reducir el band gap de un polímero conduciría a la reducción del V_{oc} . Un estudio de Shockley y Queisser indicó que un valor óptimo de band gap para los materiales captadores de luz está alrededor de 1.3 eV, que representa la mejor relación teórica posible entre el V_{oc} y J_{sc} para una celda solar ideal. Al mismo tiempo, es importante que el LUMO del donador sea al menos 0.3 eV más alto que el LUMO del aceptor correspondiente para proporcionar una fuerza motriz suficiente que pueda romper la energía de enlace del excitón y lograr la separación de cargas [13].

c) Alta movilidad de los portadores de carga (e^- y h^+). Después de la disociación, las cargas libres son transportadas a los electrodos, este proceso está gobernado por la movilidad de los portadores de carga, característica propia de los materiales donadores y aceptores. Un aumento en la movilidad del portador tendría un efecto positivo en el transporte, facilitando la extracción del portador, pero por otro lado aumentará la fuerza de recombinación. El mejor rendimiento de una celda se rige por el equilibrio entre el transporte y la recombinación de los portadores [24]. La movilidad del portador de carga está determinada por muchos factores incluyendo: empaquetamiento molecular, desorden, temperatura, presencia de impurezas, densidad de portadores de carga, campo eléctrico, tamaño y peso molecular [25].

Además de la energía del band gap, los niveles moleculares HOMO y LUMO y la movilidad, todavía hay muchas otras características que considerar, como la solubilidad de los materiales en diferentes disolventes y la estabilidad química que deben considerarse en el diseño molecular de materiales fotovoltaicos orgánicos. Por lo tanto, cómo equilibrar estas propiedades es la clave para obtener un material fotovoltaico orgánico con propiedades ideales.

1.5.1 Materiales aceptores

El material aceptor (generalmente un semiconductor de tipo n), durante la transferencia electrónica fotoinducida, toma el electrón excitado del material donador y lo acomoda en su

LUMO para dissociar el excitón. Como resultado, se genera un hueco en el donador y un electrón en la fase aceptora. Por otro lado, el aceptor puede también absorber energía solar y generar excitones, una vez que viaja el excitón a la interfaz D-A, el HOMO vacío del aceptor excitado puede acomodar un electrón del material donador, generando un par e^-/h^+ de manera similar. Después de la separación de carga, los e^- se transportan a través del aceptor al electrodo, terminando la recolección de carga.

El fullereno y sus derivados (Ver Figura 1.10) son los materiales usualmente aplicados como aceptores de electrones en las celdas solares orgánicas. Una de sus características son sus bajos valores LUMO, que generalmente se encuentran en el rango de 3.5~4.5 eV, lo que le brinda una buena capacidad de aceptación de electrones. Esta característica en conjunto con su rápida transferencia de carga, son lo que le brindan un buen rendimiento como aceptor en las celdas solares. Sin embargo, la solubilidad del fullereno no sustituido es pobre, lo que limita su aplicación en el proceso de fabricación del dispositivo, por esto, diferentes sustituyentes solubilizantes fueron introducidos en el fullereno.

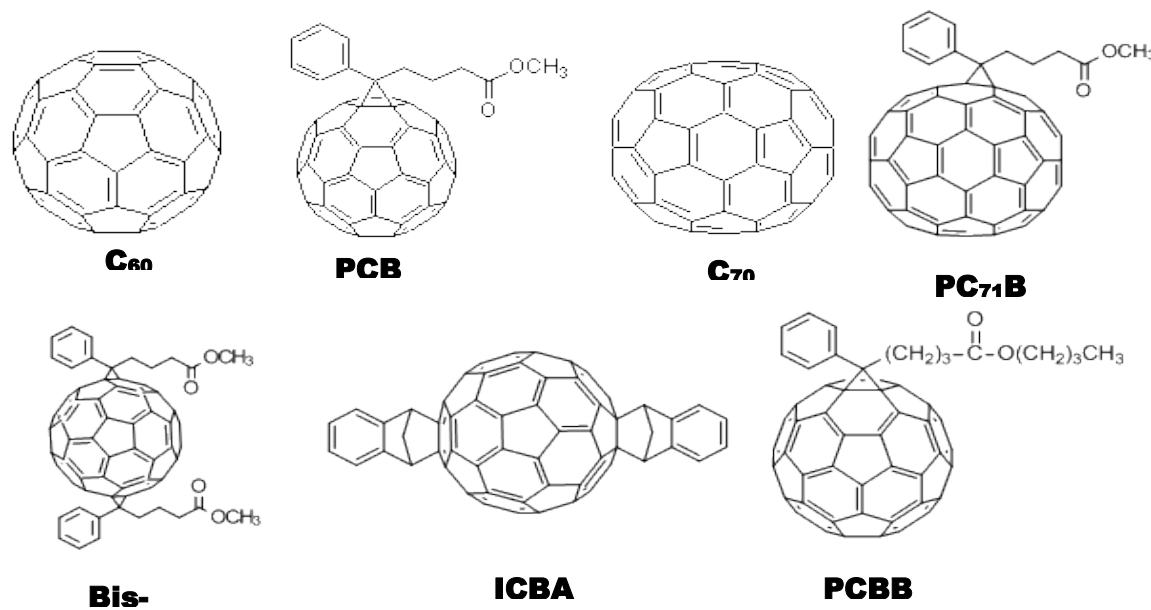


Figura 1.10. Algunos materiales aceptores derivados del Fullereno (TCI, 2018).

El nivel energético de los derivados del fullereno se puede ajustar variando el grupo solubilizante, especialmente cuando dicho grupo puede acoplarse electrónicamente con su núcleo.

En 1995, Hummelen y Wudl et al. reportaron un método factible para sintetizar PC₆₁BM ([6,6]-fenil-C₆₁-ácido butírico metil éster), que muestra excelentes propiedades como material aceptor. El PC₇₁BM, derivado del C₇₀, también ha sido utilizado como material aceptor. En comparación con el PC₆₁BM, posee mayor absorción en el rango visible, lo que implica un mejor desempeño de la celda solar. Sin embargo, el C₇₀ es más costoso que el C₆₀ debido a su proceso de purificación más complejo [26].

A pesar de que los derivados del fullereno, especialmente el PC₆₁BM y el PC₇₁BM, son los materiales aceptores más comúnmente utilizados muestran ciertas desventajas, como la poca estabilidad morfológica debido a su estructura esferoidal y altos costos. Los materiales aceptores no derivados del fullereno (Ver Figura 1.11) con estructura molecular no esférica muestran baja cristalinidad que puede incrementar la estabilidad morfológica bajo la luz o el calor, de modo que, son buenas alternativas a los derivados del fullereno cuando de estabilidad morfológica se trata. Además, los materiales propuestos alternativos al fullereno tienen menores costos y mayor facilidad para controlar sus propiedades optoelectrónicas.

Para que los polímeros aceptores puedan ser útiles y competir con los derivados del fullereno, se deben considerar algunas características: 1) fácil procesamiento en solución, 2) una buena alineación de los niveles energéticos HOMO y LUMO para una eficiente transferencia de carga con el material donador, 3) fuerte y amplia absorción en el rango visible, 4) alta movilidad de electrones para un eficiente transporte de carga y 5) interacciones moleculares favorables, incluyendo miscibilidad con el material donador para formar una estructura BHJ [13].

En 2015, Zhan y colaboradores reportaron un material aceptor que consiste de un núcleo de siete anillo y grupos terminales de 2-(3-oxo-2,3-dihidroinden-1-iliden) malononitrilo (ITIC). Este nuevo material aceptor presentó mejor absorción en la región visible, un LUMO ligeramente manipulable, mayor movilidad de electrones y mejor miscibilidad con los materiales donantes en comparación con los aceptores convencionales derivados de fullereno. Otro ejemplo de material aceptor no fullereno es el PBI-Por, con forma de estrella, desarrollado por Li y colaboradores, basado en una porfirina como corazón y perilen bis-imida como grupos finales.

Jun y colaboradores sintetizaron diferentes polímeros aceptores de electrones que contenían grupos quinolinas en su estructura, el polímero aceptor con mejores propiedades (PQP) en combinación con el PTB7-Th como donador alcanzaron una eficiencia de 3.2% en la celda solar [27].

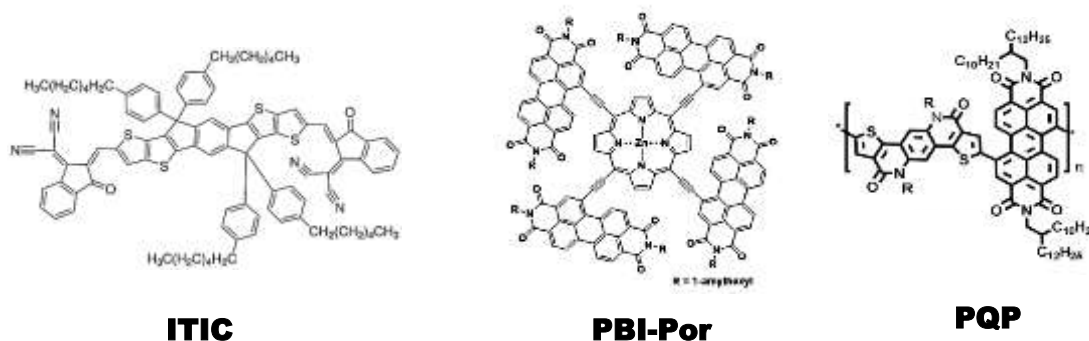


Figura 1.11. Ejemplos de materiales aceptores no derivados del fullereno (Sigma Aldrich, 2018).

1.5.2 Materiales donadores

El desarrollo de nuevos materiales donadores para OSC's es uno de los temas más recurrentes entre las investigaciones en el campo de celdas solares. Una gran variedad de polímeros y moléculas pequeñas han sido reportadas como materiales donadores y algunos de ellos podrían ser buenos candidatos para la comercialización de celdas orgánicas fotovoltaicas. Las moléculas pequeñas disfrutan de mayor pureza y una fuerte organización molecular en estructuras ordenadas que conducen a una alta movilidad del portador de carga. Los semiconductores poliméricos son los materiales dominantes de tipo *p* debido a su procesabilidad en solución y su diversidad de estructuras moleculares.

Algunos materiales donadores importantes son: derivados del poli(tiofeno) como el poli(3-hexiltiofeno) (P3HT), derivados de poli(fenilén vinileno) (PPV) como el poli[2-metoxi-5-(2-etilhexiloxi)-1,4-fenilénvinileno] (MEH-PPV) y poli[2-metoxi-5-(3,7-dimetiloxiloxi)]1,4-fenilénvinileno (MDMO-PPV), derivados del polifluoreno como poli[2,7-(9-(2(etilhexil)-9-hexil-fluoreno-co-5,5-(4',7-di-2-tienil-2',1',3'-benzotiadiazole))] (PFDTBT). Las estructuras moleculares de los compuestos mencionados se muestran en la Figura 1.12.

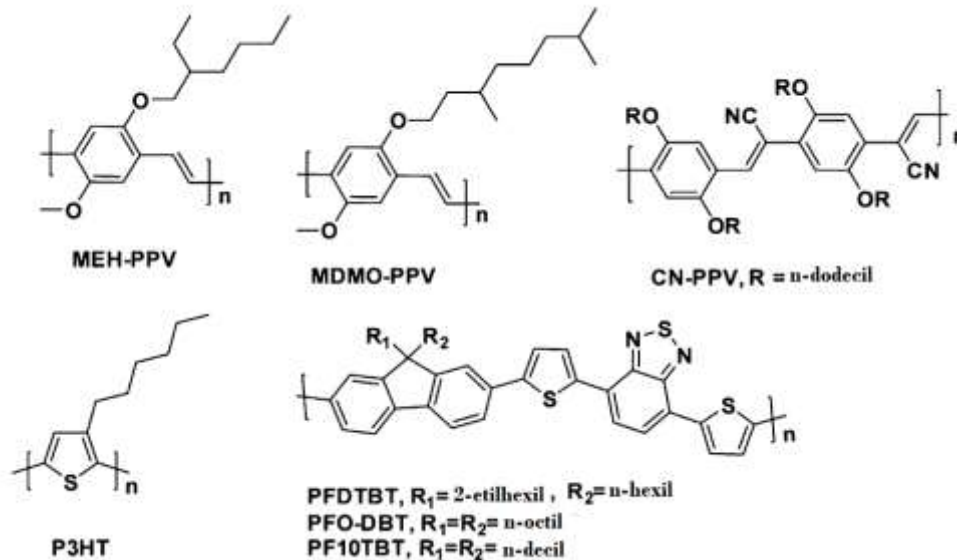


Figura 1.12. Materiales donadores comunes en celdas OPVs (Lu, 2018).

Los politiofenos, especialmente los poli(3-alkiltiofeno)s (P3ATs), son muy populares en los dispositivos orgánicos fotovoltaicos (OPV's) debido a su excelente estabilidad química y térmica, así como sus propiedades de transporte de carga. La cadena alifática de la posición 3 en los P3ATs influye fuertemente en sus propiedades fotovoltaicas. En 2005, Sensfuss y colaboradores definieron que los niveles de energía de los P3ATs dependen ligeramente de la longitud de las cadenas alifáticas, el HOMO y el coeficiente de absorción son inversamente proporcionales a la longitud [28].

El más común, P3HT, ha brindado buenos valores de eficiencias de conversión en las OSC's en combinación con materiales aceptores como el PC₆₁BM y el ICBA. En 2005, Yang et. al. utilizaron una mezcla de P3HT:PC₆₁BM como capa fotoactiva y lograron la más alta eficiencia de una celda solar orgánica (4.4%) en ese tiempo. Mas tarde, Hegger y colaboradores incrementaron la eficiencia de la celda hasta 5% con la optimización de la morfología de la película P3HT:PC₆₁BM a través de un tratamiento térmico. En 2012, Guo y colaboradores desarrollaron una celda solar orgánica utilizando P3HT como donador e ICBA como material aceptor, obteniendo una eficiencia del 7.40% despues de optimizar las condiciones de fabricación de la celda.

Una alternativa en el diseño de polímeros y oligómeros conjugados es la estructura D-A (donador-aceptor) algunas veces denominada “push pull”, que combina una unidad donadora rica en electrones con una unidad aceptora deficiente de electrones, la cual se ha convertido en una estrategia poderosa y útil para la síntesis de materiales conjugados con bajo bandgap. Antes de la combinación cada unidad tiene sus propios niveles HOMO y LUMO, después de que se formó un enlace covalente entre las unidades, el HOMO del segmento donador interactuará con el del segmento aceptor, generando dos nuevos orbitales moleculares ocupados, lo mismo ocurre con los niveles LUMO. En consecuencia, se forma un HOMO de posición más alta y un LUMO de posición más baja en todo el sistema D-A conjugado, lo que reduce la energía de bandgap [29], como se muestra en la Figura 1.13. Los niveles energéticos del sistema D-A están determinados en gran parte por el HOMO del donador y el nivel LUMO del aceptor.

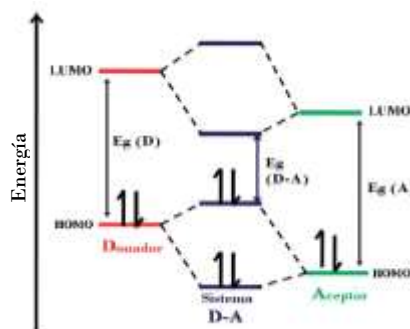


Figura 1.13. Bandas de energías de las unidades donador, aceptor y el sistema donador aceptor (D-A).

Las unidades donadoras se pueden clasificar como donador débil, fuerte o intermedio. Los derivados bifenílicos como el fluoreno, silafluoreno, carbazol y aquellos en los que la unidad bifenil está unida por átomos de C, Ni, S, Si, etc, pueden ser clasificados como unidades donadoras débiles debido a su naturaleza deficiente en electrones. Como se sabe, en comparación con el anillo de benceno, el anillo de tiofeno muestra una capacidad de donación de electrones más fuerte. Es por esto que las unidades de bitiofenos unidos por puentes de C o heteroátomos son clasificadas como donadores fuertes, además, muestran mejor planaridad y band gaps más pequeñas, entre ellos se incluyen: ciclopentaditiofeno (CPDT), ditienosilol (DTS), ditieno [3,2-b:2',3'-d]pirrol (DTP), ditieno[3,2-b:2',3'-d]tiofeno (DTT), correspondientes a los bitiofenos conectados por un átomo de C, S, Ni y S, respectivamente. Los donadores resultado de la combinación de anillos bencenicos y tiofenicos pueden ser

clasificados como donadores medios y generalmente contienen más grupos alquilo que mejoran su solubilidad. Entre estas estructuras se encuentran el benzoditiofeno (BDT), indacenoditiofeno (IDT), pirroloindacenoditiofeno (NIDT) y silaindacenoditiofeno (SIDT). Todas las unidades mencionadas se muestran en la Figura 1.14.

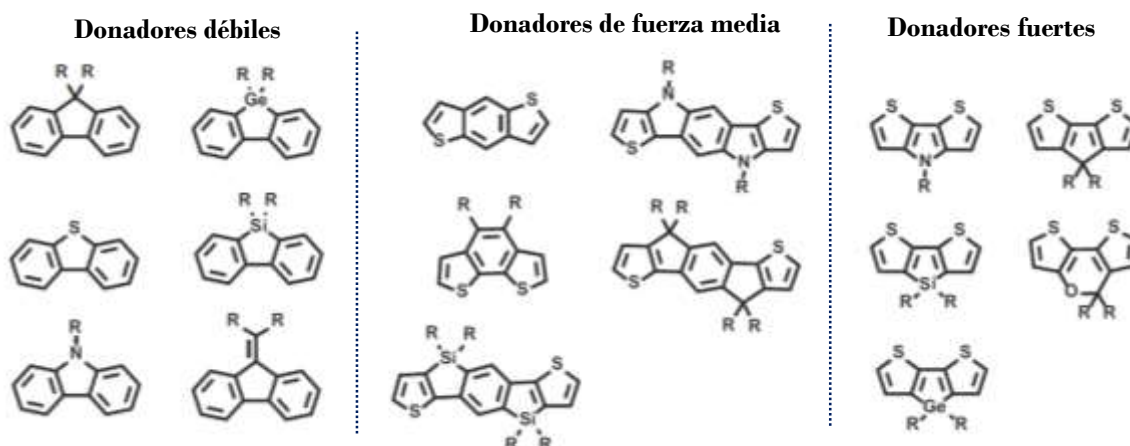


Figura 1.14. Estructuras moleculares de las unidades utilizadas comúnmente como donadores de electrones (Song, J. 2014).

La unidad BDT ha demostrado eficiencia como donadora de electrones, presenta una estructura simétrica, coplanar y rígida que favorece el solapamiento de orbitales π promoviendo la movilidad de carga. En 2008 se reportó el control de niveles energéticos y de la banda prohibida (1-2 eV) de ocho polímeros basados en la unidad BDT, demostrando la versatilidad de la unidad en la obtención de polímeros de bajo band gap. Desde entonces ha habido un incremento en el uso de la unidad BDT a nivel mundial por diversos grupos intensificando la eficiencia de las celdas solares sustancialmente [12].

Por otro lado, las unidadesceptoras utilizadas en los sistemas D-A son generalmente deficientes de electrones que contienen grupos extractores de e^- , algunos contienen el grupo imina ($-C=N-$) como el bezotiadiazol (BT), quinoxalina (QX), piridiltiadiazole (PT), bitiazol (BTz), Tiazolotiazol (TTz); o un grupo carbonilo ($C=O$) como Diqueto pirrolo pirrol (DPP), isoindigo (II), nafto [2,3-c] tiofen-4, 9-dion (NTDO), tieno[3,4-c]pirrol-4,6-dion (TPD), entre otros. Las estructuras moleculares de los compuestos mencionados se muestran en la Figura 1.15. Las unidadesceptoras se pueden dividir en débiles, de fuerza media y fuertes según sea su capacidad para extraer electrones. Generalmente, la facultad para recibir

electrones está determinada por el nivel energético LUMO de la unidad, es decir, mientras más bajo sea el LUMO más se incrementa su carácter aceptor.

La quinolina ha sido reportada como un buen grupo aceptor de electrones. Guang y colaboradores sintetizaron un pigmento orgánico que contiene un aceptor de quinolina sustituido con ácido carboxílico con una absorción de hasta 754 nm, indicaron que la quinolina es un buen grupo aceptor que logra el desplazamiento del espectro de absorción hacia el rojo, el dispositivo reportado obtuvo el 1.96% de eficiencia [30]. Zhao y colaboradores sintetizaron un pigmento orgánico para celdas solares en el que utilizaron un catión de isoquinolina como unidad aceptor de electrones y lo combinaron con unidades de P3HT, estos pigmentos no tienen grupos vinílicos y aun así presentaron buenas propiedades optoelectrónicas, los dispositivos desarrollados presentaron eficiencias en el rango de 7.3-7.9% [31].

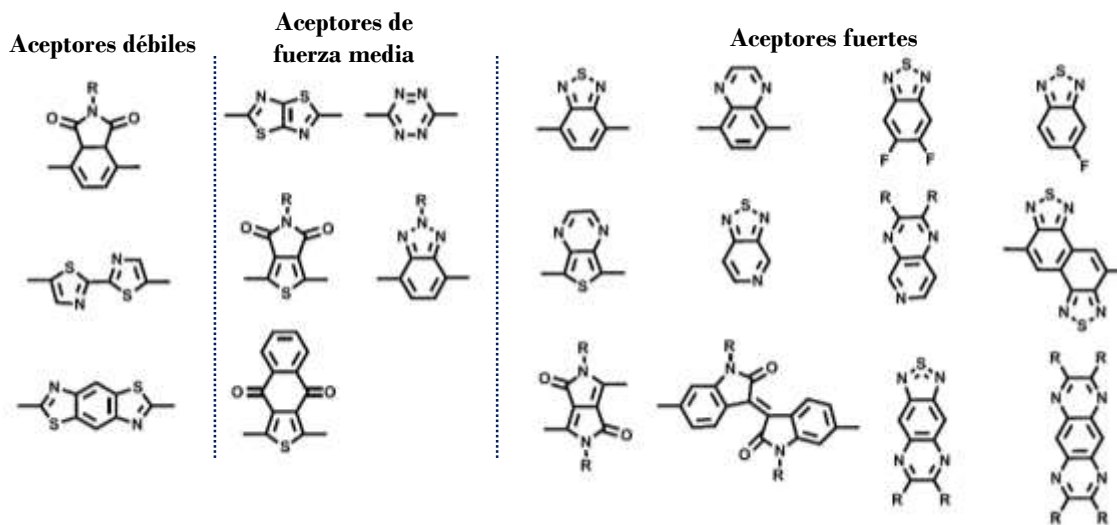


Figura 1.15. Estructuras moleculares de las unidades utilizadas comúnmente como aceptores de electrones (Song, J. 2014).

A pesar de que han existido ejemplos de polímeros D-A con band gap menores a 1.1eV desde los 90's, fue hasta 2003 que el polímero D-A desarrollado por Janssen y colaboradores, basado en fluoreno; poli[2,7-(9,9-bis-(2-octil)-fluoreno)]-alt-[5,5-(4,7-di-20-tienil-2,1,3-benzotiadiazol)] PFDTBT, fue usado en una celda OPV tipo BHJ [13]. El diseño de nuevos polímeros tipo *push pull* continúa desarrollándose, hasta el momento los polímeros D-A basados en fluoreno, carbazol y BDT son los más comunes en el campo.

1.5.3 Dendrímeros conjugados

Los dendrímeros conjugados son macromoléculas tridimensionales monodispersas y altamente ramificadas con dimensiones a escala nanométrica que tienen dendrones con la capacidad de deslocalizar electrones [32].

Los dendrímeros conjugados pueden ser tipo n o tipo p dependiendo de los grupos que conforman sus dendrones. Los dendrímeros de oligotiofenos conjugados han mostrado valores de band gap típicos de los semiconductores orgánicos, capacidad para generar portadores de carga y un amplio espectro de absorción en la región visible. Estos materiales han sido introducidos en las celdas OPV's tipo BHJ como donadores de electrones utilizando al PC₆₁BM como material aceptor, dando eficiencias de conversión moderadas.

Las celdas OPV tipo BHJ construidas con dendrímeros basado en oligotiofenos como donador mostró mejores propiedades en comparación con los dispositivos fabricados con materiales politiofenicos. Su V_{oc} fue mayor (0.77-0.91 V) que la mayoría de los dispositivos con donador de politiofeno (0.55-0.65 V). Además, la mayoría de estos dendrímeros mostraron mayores valores de movilidad que el donador politiofenico más conocido, P3HT [33]. En la Figura 1.16 se muestra un dendrímero basado en oligotiofenos.

La trifenilamina (TPA) ha sido usada como una unidad donadora de electrones prometedora para los semiconductores orgánicos, los dendrímeros basados en TPA también has sido desarrollados como donadores para las OSC's. En 2011, Zhan y colaboradores reportaron un dendrímero con TPA como corazón (S11, Figura 1.16) y en los dendrones grupos BT y tiofenos, los dispositivos tipo BHJ con S11 como donador presentaron un V_{oc} de 0.87 V generando una eficiencia de 4.3% sin ningún tratamiento posterior [28]. Otra estructura popular en los dendrímeros conjugados se basa en la unión de diferentes grupos donadores de electrones en sus dendrones y un grupo aceptor en el centro.

Los dendrímeros generalmente poseen una solubilidad muy buena en muchos solventes orgánicos que permiten que los dispositivos electrónicos se fabriquen a través de técnicas de bajo costo, como el recubrimiento por pulverización y la impresión, además de brindar una morfología uniforme a la película. El control y la reproducibilidad de las propiedades optoelectrónicas es un punto clave para el desempeño y comercialización de las celdas

OPV's. Los dendrímeros ofrecen esta posibilidad gracias a su estructura completamente definida y monodispersa y, al mismo tiempo, estas características incrementan sus propiedades a comparación de sus homólogos poliméricos.

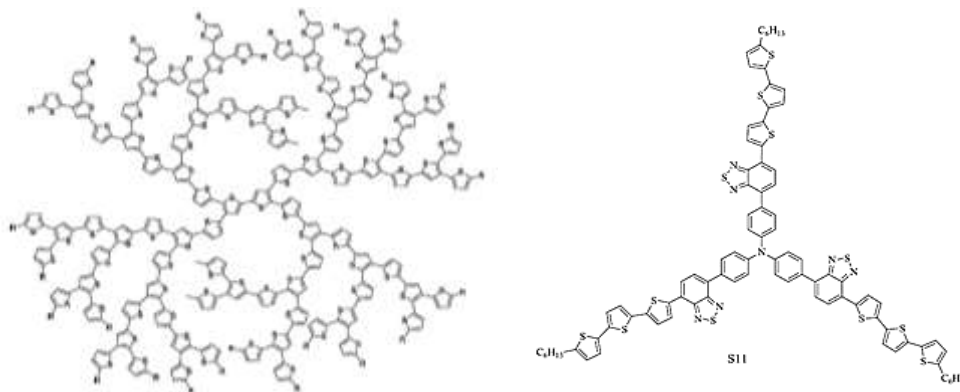


Figura 1.16. Dendrímero de cuarta generación basado en oligotiofenos y dendrímero S11, basado en TPA.

1.5.3.1 Métodos de síntesis de dendrímeros

Los dendrímeros son sintetizados generalmente siguiendo dos métodos: el método divergente y el método convergente. El primero (Figura 1.17) se centra en el crecimiento del dendrímero a partir de una molécula central multifuncional. La molécula centro reacciona con las moléculas del monómero que contiene un grupo reactivo y dos inactivos dando la primera generación del dendrímero. A continuación, se activa la nueva periferia de la molécula para reaccionar con más monómeros. El proceso se repite para obtener nuevas generaciones.

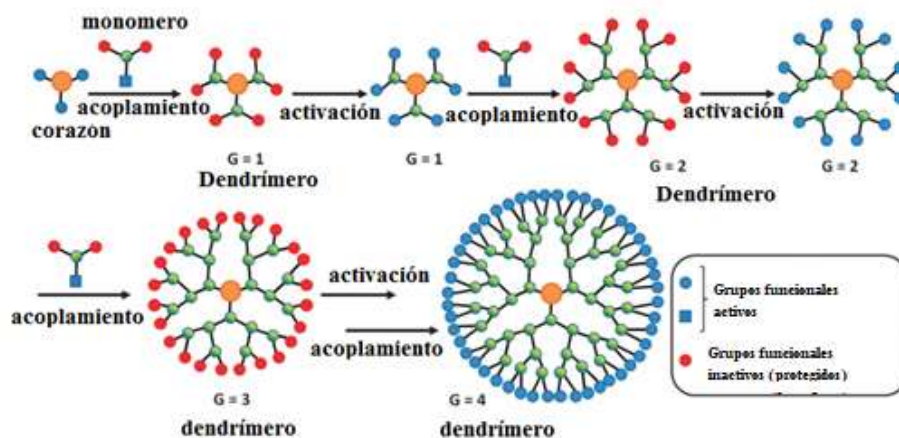


Figura 1.17. Método de síntesis divergente.

En el método divergente se presentan reacciones secundarias o reacciones incompletas, para evitarlas se requiere de nuevos reactivos que pueden afectar la pureza del producto final. La pureza decrece en cada generación, existe una funcionalización incompleta y se requieren altas cantidades de monómero.

En el método convergente (Figura 1.18), el dendrímero se forma paso a paso a partir de los grupos terminales y se continúa hacia el interior. Cuando los brazos del polímero, llamados dendrones, son lo suficientemente grandes se unen a una molécula central multifuncional. Este método es el más común puesto que solo el paso final requiere de diversos puntos activos, lo que te permite una mejor funcionalización asegurando la monodispersidad. Sin embargo, existe cierto límite en el número de generaciones en las que se puede crecer el dendrímero ya que suelen aparecer problemas estéricos entre los dendrones y la molécula multifuncional [34].

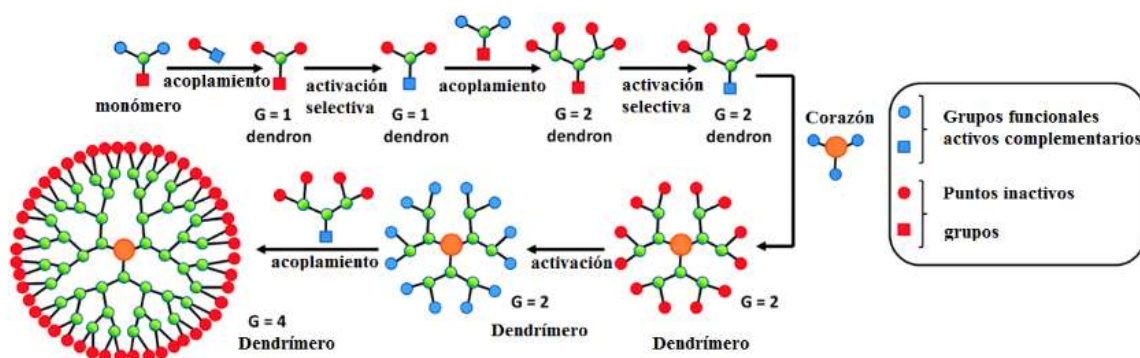


Figura 1.18. Método de síntesis convergente.

1.6 DISEÑO COMPUTACIONAL DE SEMICONDUCTORES ORGÁNICOS

La teoría funcional de la densidad (DFT) y la teoría funcional de la densidad dependiente del tiempo (TD-DFT) desarrollada por Runge y Gross y que hace posible la descripción de propiedades dinámicas (como el cálculo de excitaciones ópticas) son herramientas mecánico-cuánticas que han sido utilizadas para el cálculo de propiedades de diferentes moléculas orgánicas. Estas teorías forman parte de los métodos de modelado utilizando “primeros principios” (métodos ab initio) que son medios que aportan gran cantidad de información respecto a la relación estructura-propiedades de los materiales, ya que permiten conocer, incluso antes de su síntesis, características de las que dependen las propiedades mecánicas,

ópticas y electrónicas, tales como la brecha energética entre el HOMO y LUMO de los semiconductores orgánicos, las frecuencias vibracionales y los estados electrónicos excitados. Utilizando estos métodos es posible diseñar materiales a escala molecular y predecir sus propiedades espectrales, así como facilitar la interpretación de algunos resultados experimentales [35]. La DFT produce datos de salida como la densidad de carga electrónica, la energía total, la configuración magnética y la estructura de la banda electrónica.

La teoría funcional de la densidad reformula la ecuación de Schrödinger, que describe el comportamiento de los electrones de un sistema. Fue desarrollada en 1964 por Hohenberg y Kohn, quienes determinaron que todas las propiedades del estado basal se pueden convertir en función de la densidad de carga [36]. Por medio de la minimización de la energía es posible encontrar la densidad electrónica, y de ahí cualquier cantidad física medible.

El diseño de materiales orgánicos para OSC's a partir de los primeros principios no es sencillo ya que la DFT estándar no permite modelar con precisión la localización de electrones en los sistemas π -conjugados. Además, los orgánicos semiconductores generalmente contienen de diez a cientos de átomos en una sola cadena y, por lo tanto, son demasiado grandes para aplicar los enfoques convencionales. Se debe aplicar otros modelos teóricos y aproximaciones de DFT; por ejemplo, el proyecto de energía limpia de Harvard aplicó un cálculo de un solo punto a varias geometrías optimizadas usando diferentes funcionales, Körzdörfer and Brédas aplicaron funcionales híbridos a materiales orgánicos electrónicos. Se ha demostrado que el método electrónico híbrido funcional B3LYP en combinación con el conjunto base 6-31 G, funcionan para una buena descripción de las propiedades electrónicas en estado excitado de los sistemas π -conjugados. La aplicación de un híbrido funcional es recomendado para estudios de fenómenos de transferencia de carga [37].

En 2007, Blouin y colaboradores estudiaron derivados de poli(2,7-carbazole) como potencial material OPV a través de la evaluación de los siguientes criterios: estabilidad en aire, según la posición del HOMO en relación con el aire, un desplazamiento de la energía de transferencia de carga del LUMO al menos 0.3 eV mayor que el nivel del aceptor y un band gap óptica entre 1.2 y 1.9 eV. Calcularon las propiedades de nueve derivados del carbazol

usando DFT con el híbrido funcional B3LYP. De estos materiales fueron elegidos seis para usarlos como materiales donadores en una OSC, utilizando el PC₆₁BM como aceptor. El poli(N-9'-heptadecanil-2,7-carbazole-alt-5,5(4'',7''-di-2-tienil-2'',1'',3''-benzotiadiazole) (PCDTBT) fue el mejor material donador obteniendo una eficiencia de 3.6% después de optimizar las condiciones. Los cálculos teóricos ayudaron a explicar las tendencias observadas; los niveles HOMO de todos los derivados fueron similares y fueron fijados por el carbazol, mientras que las unidades insertadas controlaron los niveles LUMO [36].

En 2010, Köse y colaboradores [38] utilizaron la DFT en combinación con el híbrido funcional B3LYP y el conjunto base 6-31 G (d) para predecir los valores de tiempo de vuelo de películas de dendrímeros conjugados con un fenilo como núcleo y grupos tiofenos en los dendrones. Mostraron que la movilidad de h⁺ y e⁻ aumentan con el tamaño del dendrímero, además la movilidad de huecos fue mayor para todos los dendrímeros, indicando que el material es un semiconductor tipo p.

La simulación computacional basada en DFT aporta al diseño de semiconductores orgánicos diferentes valores teóricos que han sido utilizados como aproximaciones para predecir el desempeño de estos materiales al ser aplicados en celdas solares. El cálculo de propiedades teóricas reduce costos y tiempo de investigación y, al compararlos con las propiedades experimentales, se puede entender el comportamiento de los materiales de estudio.

CAPÍTULO II. DESARROLLO EXPERIMENTAL

2.1 EQUIPO UTILIZADO

La caracterización estructural de los compuestos sintetizados se realizó utilizando los espectrómetros de Resonancia Magnética Nuclear Bruker Ascend, Oxford Varian y Bruker Biospin, todos de 400 Hz, analizando el núcleo ^1H . Las muestras fueron preparadas a temperatura ambiente usando, principalmente, Cloroformo Deuterado (CDCl_3) como solvente y bajo atmósfera de nitrógeno. Además, se utilizó un espectrofotómetro de Infrarrojo con transformada de Fourier (FT-IR) Perkin Elmer Spectrum GX en modo transmitancia que nos permitió analizar las muestras en polvo y a temperatura ambiente.

Para la caracterización óptica se utilizaron los espectrofotómetros de Ultravioleta Visible Agilent 8453 con software Agilent ChemStation y Perkin Elmer Lambda XLS. Las muestras fueron analizadas en cubetas de cuarzo de 1 cm de ancho, utilizando Cloroformo HPLC (High Performance Liquid Chromatography) como solvente, los espectros fueron obtenidos en modo absorbancia. El espectrofluorómetro Horiba PTI QuantaMaster 8000 fue empleado para obtener los espectros de emisión y otras características ópticas de los materiales propuestos. El equipo de tiempo de vida Horiba Tempro TCSPC (Time Correlated Single Photon Counting) también fue utilizado. Los compuestos fueron disueltos en cloroformo grado HPLC para ser analizados, además se emplearon algunos componentes secundarios para obtener los resultados aquí presentados como son: celda de cuarzo de 1 cm de ancho, diversos filtros ópticos, láseres Horiba de 1.2 ns NanoLED- λ y una esfera integradora.

Se utilizó un espectrómetro de masas marca Bruker Autoflex Max tipo MALDI-TOF para conocer el peso molecular de las muestras. La caracterización electroquímica se realizó utilizando un Potenciostato/Galvanostato Gill AC empleando electrodos de carbono.

Para la fabricación de los dispositivos fotovoltaicos se utilizó un spin coating Laurell WS-400-6NPPB-LITE, variando las revoluciones según el material depositado. Las películas fueron depositadas con atmósfera de nitrógeno y aplicando vacío. La caracterización de los dispositivos se llevó bajo una irradiancia AM1.5G con un simulador Solar Light Company, una fuente de Xenón Glenside modelo XPS400 de 400 Watts y un sistema de iluminación 16S, todo acoplado a un electrómetro KEITHLEY 6517A.

2.2 REACTIVOS Y SOLVENTES.

Para la síntesis de los materiales se utilizaron solventes comunes de laboratorio que incluyen: Agua destilada, Hexano, Acetona, Diclorometano, Cloroformo, Etanol y Metanol. Estos disolventes, exceptuando el agua, fueron destilados con agentes secantes antes de su uso. Todos los disolventes grado reactivo que fueron utilizados como medios durante las reacciones químicas, así como el cloroformo HPLC utilizado en la caracterización óptica y en general todos los reactivos químicos utilizados durante este proyecto fueron adquiridos en Sigma- Aldrich. Los reactivos empleados se enlistan en las Tablas 2.1 y 2.2.

Tabla 2.1. Lista de reactivos químicos utilizados durante la síntesis de los materiales propuestos.

Nombre del reactivo	Fórmula química	Peso Molecular (g/mol)	Especificaciones
4-bromo bencil aldehído	BrC ₆ H ₄ CHO	185.02	Sólido blanco
Borohidruro de Sodio	NaBH ₄	37.83	Sólido blanco
Tricloruro de Aluminio	AlCl ₃	133.34	Sólido amarillo
6-bromo-2-metil quinolina	C ₁₀ H ₈ BrN	222.08	Sólido crema
2,5-Tiofendicarboxaldehído	C ₆ H ₄ O ₂ S	140.16	Sólido café
Anhídrido acético	C ₄ H ₆ O ₃	102.09	Líquido
Tetrahidrofurano (THF)	C ₄ H ₈ O	72.11	Líquido Anhidro
Cloruro de Tionilo	SOCl ₂	118.97	Líquido corrosivo
Pentóxido de fósforo	P ₂ O ₅	141.94	Sólido blanco
Piridina	C ₅ H ₅ N	79.1	Líquido corrosivo
Resorcinol	C ₆ H ₆ O ₂	110.1	Sólido blanco
Ácido Clorhídrico	HCl	36.46	Líquido corrosivo
Dodecanal	CH ₃ (CH ₂) ₁₀ CHO	184.32	Líquido oloroso
Carbonato de Potasio	K ₂ CO ₃	138.20	Sólido blanco
Éter corona	C ₁₂ H ₂₄ O ₆	264.32	Cristales
Acetona	C ₃ H ₆ O	58.08	Grado reactivo
1,6-dibromo hexano	Br(CH ₂) ₆ Br	243.97	Líquido tóxico
Hidróxido de Sodio	NaOH	39.99	Hojuelas
N,N-dimetil formamida	C ₃ H ₇ NO	73.09	Líquido anhidro

Hidruro de Sodio	NaH	23.99	Sólido grisáceo
2,5-Bis(octiloxi)tereftaldehído	$[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{O}]_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CHO})_2$	390.56	Sólido amarillo brillante
2,6-Bis(trimetilestaño)-4,8-bis(2-etilhexilo) benzo[1,2-b:4,5b']ditiófeno (BDT)	$\text{C}_{32}\text{H}_{54}\text{O}_2\text{S}_2\text{Sn}_2$	772.32	Sólido blanco
Tolueno	C_7H_8	92.14	Líquido anhidro

Tabla 2.2 Reactivos utilizados durante la fabricación de los dispositivos fotovoltaicos.

Nombre del reactivo	Fórmula química	Peso molecular (g/mol)	Especificaciones
Poli(3-hexil tiofeno) (P3HT)	$(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{S})_n$	----	Sólido
PC ₆₁ BM	$\text{C}_{72}\text{H}_{14}\text{O}_2$	910.90	Sólido gris
PEDOT:PSS	$\text{C}_6\text{SO}_2\text{-C}_8\text{H}_7\text{SO}_3$	----	Líquido índigo
Clorobenceno	$\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$	112.56	Solvente

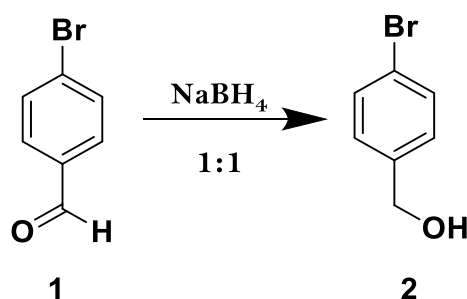
2.3 SÍNTESIS DE DENDRÍMEROS

Los dendrímeros fueron sintetizados utilizando el método convergente, es decir, se crecieron los dendrones para posteriormente ser acoplados al centro multiactivo. Se eligió como molécula centro un resorcinareno, los dendrones contienen grupos fenilo, quinolina, y tiofeno.

2.3.1 Síntesis de dendrones

2.3.1.1 Reducción de 4-bromobencil aldehído

La ruta de síntesis para la obtención del compuesto **2** se muestra en el Esquema 2.1.

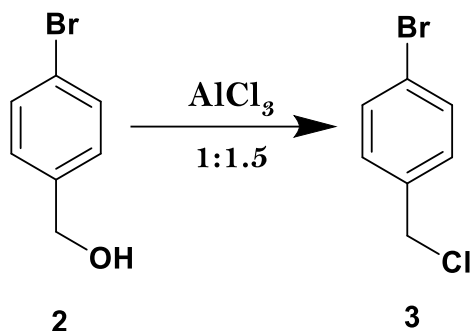


Esquema 2.1. Ruta de síntesis de 4-bromobencil alcohol (2).

En un mortero de Ágata se colocaron 1 g (5.40 mmol) de 4-bromobencil aldehído (**1**) con 204 mg (5.40 mmol) de Borohidruro de Sodio y se realizó molienda a temperatura ambiente durante 1 hora. Se siguió la formación del producto mediante cromatografía de placa fina. Finalizada la reacción se recuperó el producto, se hicieron lavados con agua destilada para eliminar los restos de NaBH₄, el polvo se secó a vacío. Se obtuvo un sólido blanco con punto de fusión de 76°C. **RMN** ¹H (400 MHz, CDCl₃, δ ppm): 7.47 (d, 2H, Ar), 7.24 (d, 2H, Ar), 4.65 (s, 2H, CH₂), 1.8 (s, 1H, OH). **FT-IR** (cm⁻¹): 3291, 2918, 2855, 1586, 1482, 1447, 1399, 1342, 1294, 1204, 1000, 825, 793, 626. **UV-Vis**: 267 nm.

2.3.1.2 Cloración de 4-bromobencil alcohol

La ruta de síntesis para la obtención del compuesto **3** se muestra en el Esquema 2.2.

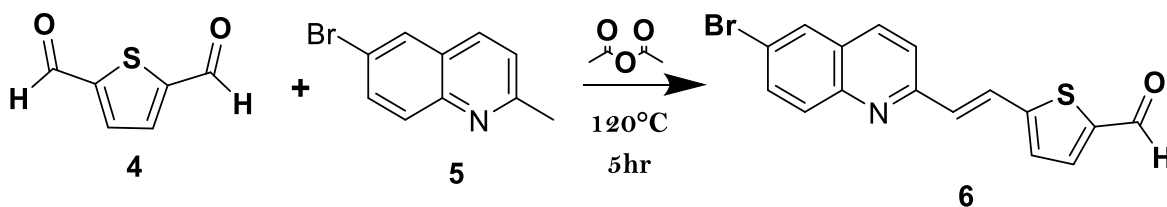


Esquema 2.2. Ruta de síntesis de 4-bromobencil cloruro (3).

Se colocaron 200 mg (1.069 mmol) de 4-bromobencil alcohol (**2**) en un mortero de Ágata con 214 mg (1.603 mmol) de tricloruro de Aluminio (AlCl_3). Se realizó molienda durante 30 minutos aproximadamente hasta observar el cambio de coloración (de polvo blanco a polvo amarillento). Se recuperó el producto haciendo lavados con agua. Se obtuvo un polvo amarillento (**3**). **RMN ^1H** (400 MHz, CDCl_3 , δ ppm): 7.47 (d, 2H, Ar), 7.24 (d, 2H, Ar), 4.89 (s, 2H, CH_2). **FT-IR** (cm^{-1}): 3017, 2419, 1740, 1639, 1378, 1211, 836, 595, 535. **UV-Vis** (nm): 314 y 360.

2.3.1.3 Síntesis Knoevenagel de 4-(6-bromo-quinolin-2-vinil)-il tiofen carboxaldehído

La ruta de síntesis para la obtención del compuesto **6** se muestra en el Esquema 2.3.



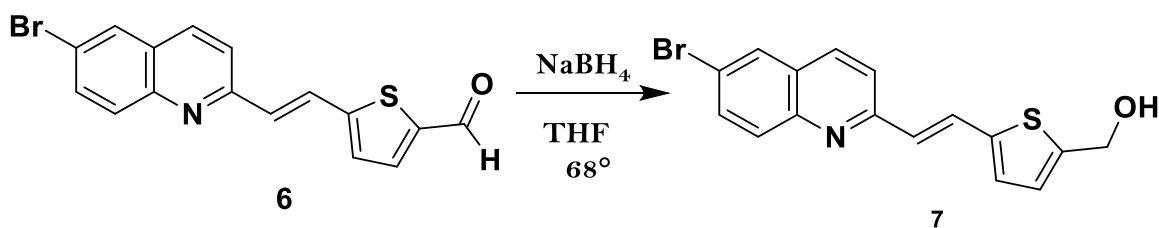
Esquema 2.3. Ruta de síntesis de 4-(6-Bromo-quinolin-2-vinil)-il tiofen carboxaldehído.

En un matraz bola de dos bocas, se agregaron 100 mg (0.45 mmol) de 6-bromo-2-metil quinolina (**5**) y 82 mg (0.59 mmol) de 5,2-tiofendicarboxaldehído (**4**), los reactivos se sometieron a vacío durante 30 minutos para extraer la humedad. Posteriormente se añadieron

2.7 ml de anhídrido acético y la mezcla de reacción se puso en agitación y atmósfera inerte. La temperatura de la reacción se elevó hasta el reflujo (120°C) manteniéndola así durante 5 horas. Finalizando el tiempo, se adicionaron 5ml de agua destilada fría observando un precipitado amarillo. El precipitado se filtró con agua fría y metanol frío, el producto se secó en un horno de vacío a 75°C durante 2 horas. Se obtuvo un sólido amarillo con un punto de fusión de 198°C. **RMN ¹H** (400 MHz, CDCl₃, δ ppm): 9.92 (s, 1H, CHO), 8.07 (d, 1H, Th), 7.97 (d, 1H, Qn), 7.94 (d, 1H, Qn), 7.90 (d, 1H, J=16Hz), 7.80 (d, 1H, Qn), 7.73 (d, 1H, Qn), 7.60 (d, 1H, Th), 7.38 (d, 1H, J=16), 7.35 (s, 1H, Qn). **FT-IR** (cm⁻¹): 3461, 3010, 2977, 1741, 1661, 1625, 1444, 1365, 1213, 813, 540. **UV-Vis** (nm): 378.

2.3.1.4 Reducción de 4-(6-bromo-quinolin-2-vinil)-il tiofen carboxaldehído

La ruta de síntesis para la obtención del compuesto **7** se muestra en el Esquema 2.4.



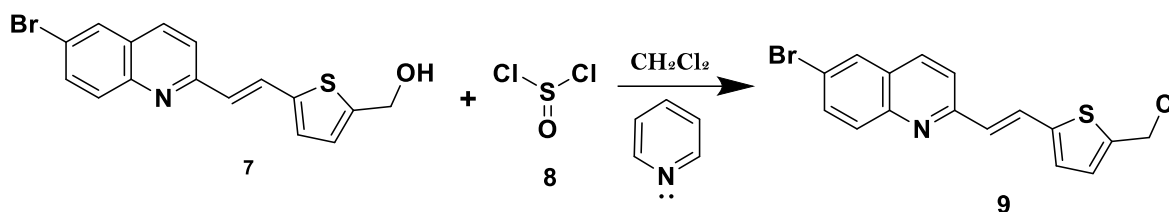
Esquema 2.4 Ruta de síntesis de 4-(6-bromo-quinolin-2-vinil)-il tiofen metanol (7)

Se colocaron 100 mg (0.29 mmol) de 4-(6-bromo-quinolin-2-vinil)-il tiofen carboxaldehído (**6**) disueltos en 5 ml de Tetrahidrofurano (THF) anhidro en un matraz bola de dos bocas con atmósfera inerte; el compuesto disuelto se sometió a agitación constante elevando la temperatura hasta el reflujo (68°C) durante 20 minutos, finalizado este tiempo se retira la temperatura. Posteriormente, se agregaron 43 mg (1.16 mmol) de Borohidruro de Sodio (NaBH₄) a la mezcla de reacción y se elevó la temperatura nuevamente hasta el reflujo, manteniéndola durante 3 horas, continuando la agitación y la atmósfera inerte. A continuación, se dejó enfriar la reacción (rxn) hasta temperatura ambiente para añadir posteriormente 10ml de metanol, se volvió a someter a agitación durante 30 minutos para posteriormente agregar 10ml de agua destilada dejando en agitación 1 hora más. Se adicionaron 3 gotas de ácido clorhídrico (HCl) manteniendo la agitación durante otra hora. Finalmente se agregaron 30 ml de dicloro metano (CH₂Cl₂) y 20 ml de agua destilada, la fase

orgánica fue extraída y mezclada con Cloruro de Calcio (CaCl_2) como agente secante; se filtró y se concentró el producto, se obtuvo un sólido amarillo-naranja con punto de fusión de 74°C . **RMN ^1H** (400 MHz, CDCl_3 , δ ppm): 8.06 (d, 1H, Th), 7.98 (d, 1H, Qn), 7.95 (d, 1H, Qn), 7.88 (d, 1H, J=16Hz), 7.84 (d, 1H, Qn), 7.79 (d, 1H, Qn), 7.62 (d, 1H, Th), 7.17 (d, 1H, J=16), 7.96 (s, 1H, Qn), 4.88 (s, 2H, CH_2), 2.1 (s, 1H, OH). **FT-IR** (cm^{-1}): 3157, 3334, 2920, 1585, 1444, 1308, 1003, 805. **UV-Vis** (nm): 373.

2.3.1.5 Cloración de 4-(6-bromo-quinolin-2-vinil)-il tiofen metanol

La ruta de síntesis para la obtención del compuesto **9** se muestra en el Esquema 2.5.



Esquema 2.5 Ruta de síntesis de cloruro de 4-(6-bromo-quinolin-2-vinil)-il tiofeno (9).

En un matraz bola de dos bocas, se agregaron 100 mg (0.288 mmol) de 4-(6-bromo-quinolin-2-vinil)-il tiofen metanol (**7**) sometándolo a vacío durante 20 minutos. Con atmósfera inerte y agitación, se inyectaron 20 ml de CH_2Cl_2 secado anteriormente con pentóxido de fósforo. Se inyectaron 0.025 ml de piridina a la mezcla de reacción e inmediatamente se colocó en baño de hielo durante 30 minutos. Posteriormente, se inyectaron 0.03 ml de Cloruro de tionilo (SOCl_2) (**8**) esperando 20 minutos más antes de retirar el hielo. La reacción se dejó en agitación constante y a temperatura ambiente durante 20 horas. Para detener la reacción se añadieron 2 ml de agua destilada fría. El producto de rxn se filtró con agua destilada fría y se secó a vacío. Se obtuvo un sólido rojizo con un punto de fusión de 130°C . **RMN ^1H** (400 MHz, CDCl_3 , δ ppm): 8.41 (d, 1H, Th), 8.20 (d, 1H, Qn), 8.11 (d, 1H, Qn), 7.97 (d, 1H, J=16Hz), 7.70 (d, 1H, Qn), 7.39 (d, 1H, Qn), 7.12 (d, 1H, Th), 7.04 (d, 1H, J=16), 6.95 (s, 1H, Qn), 4.79 (s, 2H, CH_2). **FT-IR** (cm^{-1}): 3301, 3054, 2799, 1656, 1441, 1214, 1053, 953, 805, 662, 483. **UV-Vis** (nm): 424.

2.3.2 Síntesis de molécula centro

Para poder formar un dendrímero es necesario que se tenga una molécula multiactiva como centro, es por esto que se propuso una molécula de resorcinareno como corazón de los dendrímeros.

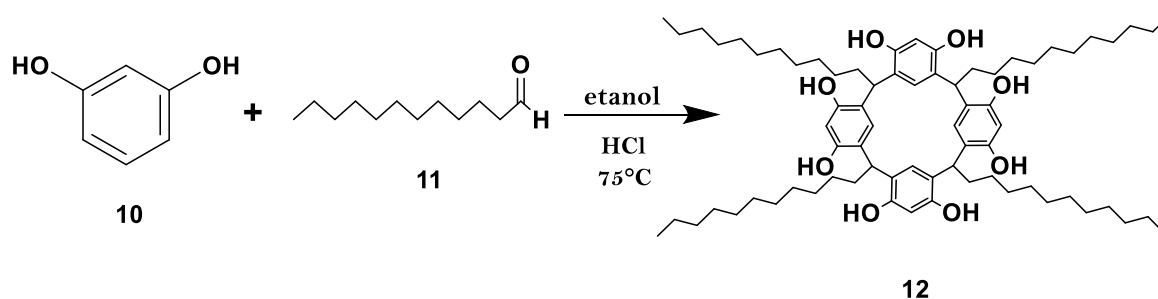
2.3.2.1 Resorcinarenos

Los resorcinarenos son productos obtenidos de la reacción de condensación entre aldehídos alifáticos y el resorcinol, en una relación 4:4, estudiados por Niederl y Vogel [39]. Son moléculas no planas, por lo que presentan diferentes conformaciones: corona, bote, silla, diamante y sillín; sin embargo, la conformación corona es la más común en los productos de reacciones con aldehídos de alto peso molecular.

Los resorcinarenos tienen puntos de fusión altos, generalmente $\leq 300^\circ\text{C}$. La facilidad de funcionalización es debida a la presencia de ocho grupos hidroxilo electrodonadores que los hacen muy reactivos en reacciones de sustitución electrofílica aromática.

2.3.2.2 Síntesis de resorcinareno

La ruta de síntesis para la obtención del compuesto **12** se muestra en el Esquema 2.6.



*Esquema 2.6. Ruta de síntesis de 2,8,14,20-tetradodecil[14]metaciclofan-4,6,10,12,16,18,22,24-octol (**12**).*

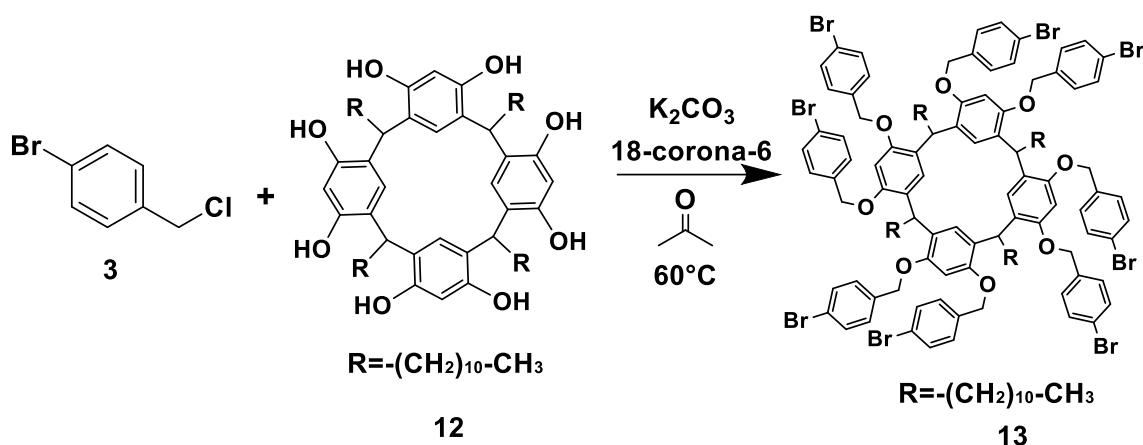
Se disolvieron 200 mg (1.816 mmol) de resorcinol (**10**) en 2.5 ml de etanol ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$) grado reactivo, en un matraz bola de dos bocas con agitación constante y atmósfera inerte durante 15 minutos. A continuación, se agregaron 0.40 ml (1.816 mmol) de dodecanal (**11**) y 1 ml de ácido clorhídrico (HCl) concentrado gota a gota (se observa un cambio de coloración). La mezcla de reacción se sometió a temperatura de reflujo (75°C) y agitación

vigorosa durante 24 horas. Finalmente, se agregaron 5 ml de agua destilada para detener la reacción observando un precipitado, se filtró el precipitado realizando lavados con agua destilada. El producto se secó a vacío, se obtuvo un sólido color crema con un punto de fusión de 290°C. **MALDI-TOF** (M^{+} , calculado para $C_{72}H_{112}O_8$): m/z 1105. **RMN 1H** (400 MHz, $CDCl_3$, δ ppm): 9.51 (m, 8H, OH), 7.22 (s, 4H, Ar), 6.12 (s, 4H, Ar), 4.31 (s, 4H, CH), 3.30 (s, 8H, CH_2), 2.20 (s, 8H, CH_2), 1.28 (s, 56H, CH_2), 0.89 (s, 12H, CH_3). **FT-IR** (cm^{-1}): 3225, 2919, 2850, 1622, 1500, 1455, 1294, 1174, 1093, 839. **UV-Vis** (nm): 286.

2.3.3 Formación de dendrímeros

2.3.3.1 Acoplamiento dendrímero D1

El Esquema 2.7 muestra la ruta de síntesis para la obtención del compuesto **13**.



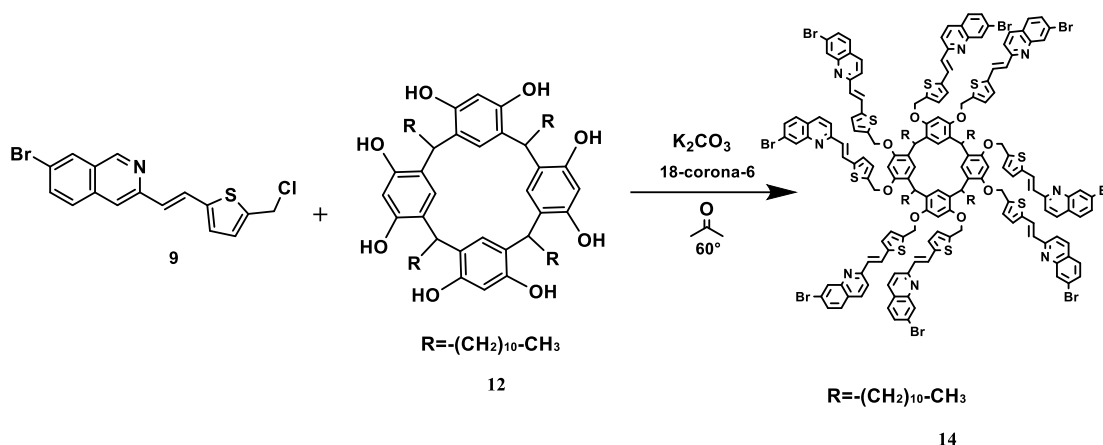
Esquema 2.7. Ruta de síntesis de dendrímero D1 (**13**).

En un matraz bola de dos bocas con atmósfera inerte, se disolvieron 164 mg (0.798 mmol) del 4-bromobencil cloruro (**3**) y 110 mg (0.0998 mmol) de resorcinareno (**12**) con 25 ml de acetona grado reactivo. Posteriormente, se agregaron 436 mg (3.16 mmol) de Carbonato de Potasio (K_2CO_3) y una cantidad catalítica de éter corona (18-corona-6), la mezcla de reacción se sometió a temperatura de reflujo ($60^\circ C$) y agitación constante durante 3 días. Finalmente, se retiró la temperatura y el disolvente fue evaporado, el producto obtenido se disolvió en dicloro metano y se precipitó en hexano. Se obtuvo un sólido café con un punto de fusión de $170^\circ C$. **RMN 1H** (400 MHz, $CDCl_3$, δ ppm): 7.15 (s, 16H, Ar), 6.17 (s, 16H, Ar), 4.33 (s,

4H, CH), 3.59 (s, 16H, CH₂), 2.23 (d, 16H, CH₂), 1.28 (s, 56H, CH₂), 0.90 (t, 12H, CH₃). **FT-IR** (cm⁻¹): 3294, 2927, 2851, 1622, 1455, 1353, 1108, 962, 839, 718. **UV-Vis** (nm): 286.

2.3.3.2 Acoplamiento de dendrímero D2

La ruta de síntesis para la obtención del compuesto **14** se muestra en el Esquema 2.8.



Esquema 2.8. Acoplamiento del dendrímero D2 (14).

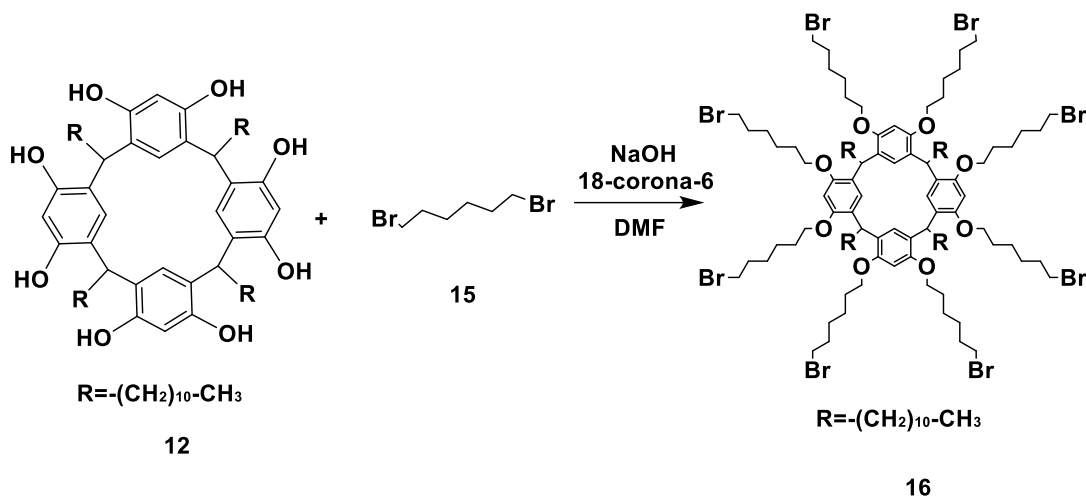
Se colocaron 70 mg (0.20 mmol) de compuesto **9** y 20 mg (0.018 mmol) de compuesto **12** en un matraz bola con 10 ml de acetona grado reactivo, se puso en agitación constante hasta que los compuestos se disolvieran completamente. A continuación, se agregaron 133 mg (0.96 mmol) de K₂CO₃ y una cantidad catalítica de éter corona, la mezcla de reacción se sometió a temperatura de reflujo (60°C) y agitación constante durante 5 días. Finalmente, se retiró la temperatura y se evaporó el disolvente. El producto obtenido fue disuelto en dicloro metano y filtrado. La fase orgánica se precipitó en metanol, se centrifugó y secó a vacío. Se obtuvo un sólido naranja cobrizo con un punto de fusión de 172°C. **RMN** ¹H (400 MHz, CDCl₃, δ ppm): 8.02-6.85 (80H, protones aromáticos), 4.19 (20H, protones puentes), 1.87-0.80 (92H, protones alifáticos). **FT-IR** (cm⁻¹): 3365-3165, 2920, 2860, 2616, 1608, 1378, 128, 1191, 1131, 968, 819, 698, 698, 488. **UV-Vis** (nm): 375, 465, 502.

2.3.3.2 Formación de dendrímero D3

Para la formación del dendrímero D3 primero fue necesario llevar a cabo una alquilación de Williamson para posteriormente poder acoplar el dendrón con el centro de resorcinareno.

2.3.3.2.1 Eterificación del resorcinareno

La ruta de síntesis para la obtención del compuesto **16** se muestra en el Esquema 2.9.

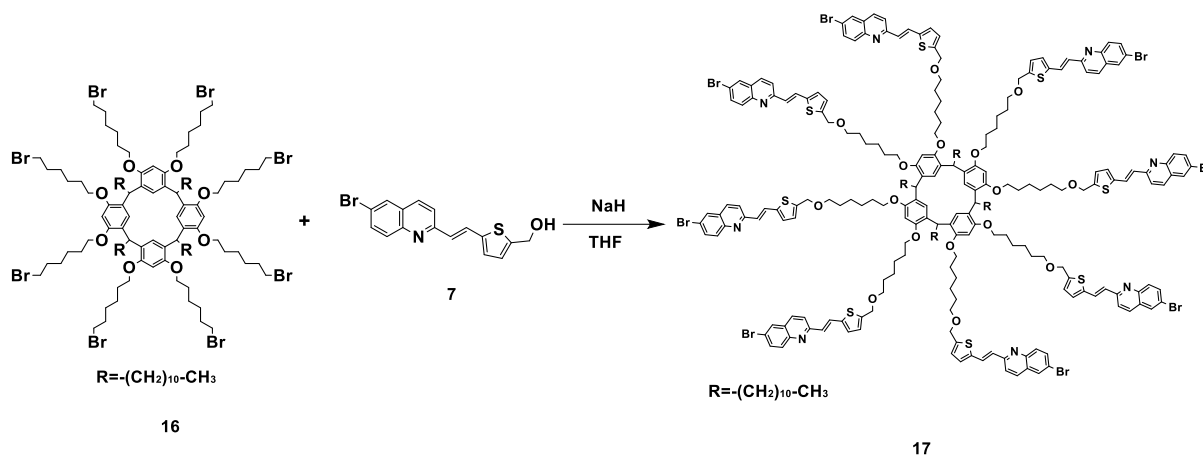


Esquema 2.9. Ruta de síntesis de resorcinareno eterificado (16).

En un matraz bola con atmósfera inerte, se disolvieron 500 mg (0.45 mmol) de resorcinareno (**12**), 160 mg de Hidróxido de Sodio (NaOH) y una cantidad catalítica de éter corona (18-corona-6) con 8 ml de N,N-dimetilformamida (DMF) anhidro. Posteriormente, se inyectaron 1.1 ml de 1,6-dibromo hexano (**15**) dejando la mezcla de reacción a temperatura ambiente y con agitación vigorosa durante 5 días. El producto fue precipitado en metanol frío y secado en un horno de vacío durante 3 horas, obteniendo un producto viscoso color café oscuro. **RMN ¹H** (400 MHz, CDCl₃, δ ppm): 8.07 (s, 4H, Ar), 6.37 (s, 4H, Ar), 4.27 (m, 16H, CH₂), 4.02 (m, 4H, CH), 3.42 (m, 16H, CH₂), 2.14-1.24 (m, 144H, CH₂), 0.88 (s, 12H, CH₃). **FT-IR** (cm⁻¹): 3406, 2924, 2857, 1732, 1605, 1458, 1365, 1284, 1217, 1090, 897, 823, 723, 535. **UV-Vis** (nm): 286.

2.3.3.2.2 Acoplamiento dendron-centro

La ruta de síntesis para la obtención del compuesto **17** se muestra en el Esquema 2.10.



Esquema 2.10. Ruta de síntesis de dendrímero D3 (17).

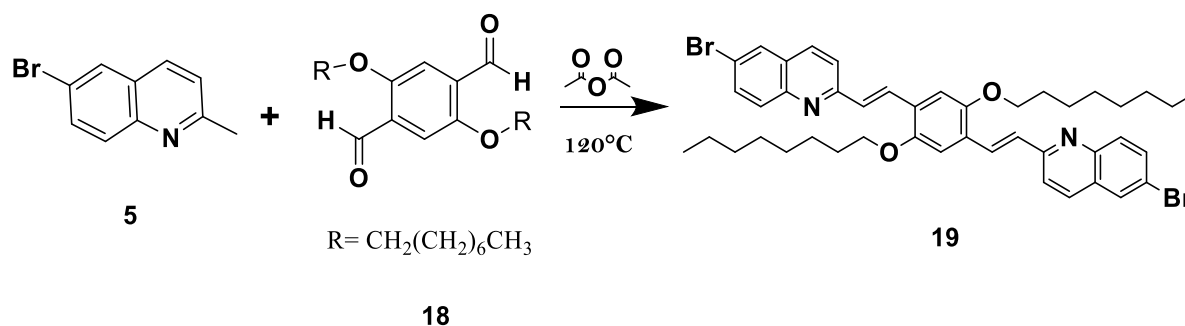
Se disolvieron 90 mg (0.26 mmol) de 4-(6-bromo-quinolin-2-vinil)-il tiofen metanol (**7**) con 5 ml de THF anhidro en un matraz bola de dos bocas con agitación constante y atmósfera inerte. Una vez disuelto, se agregaron 6 mg de Hidruro de Sodio (NaH) y 15 minutos después 52 mg de resorcinareno eterificado fueron agregados. La mezcla de reacción se dejó en agitación constante y a temperatura ambiente durante 5 días. Finalmente, el producto fue precipitado en metanol y secado en horno de vacío a 80°C durante 2 horas. Se obtuvo un producto viscoso color café. **RMN ¹H** (400 MHz, CDCl₃, δ ppm): 8.02-6.93 (m, 80H, protones aromáticos), 4.84 (s, 16H, CH₂), 4.28 (s, 4H, CH), 3.42 (s, 16H, CH₂), 1.87-1.27 (144H, CH₂), 0.90 (s, 12H, CH₃). **FT-IR** (cm⁻¹): 3364, 3177, 2920, 2857, 1727, 1587, 1456, 1262, 1157, 1012, 804, 485. **UV-Vis** (nm): 286, 376.

2.4 SÍNTESIS DE POLÍMERO CONJUGADO (P1)

El polímero conjugado **P1** se logró sintetizar a través de dos etapas: 1) la síntesis de un trímero conjugado (**T1**) obtenido por una condensación Knoevenagel entre la 6-bromo-2-metilquinolina y el 2,5-bis(octiloxi)tereftaldehído y 2) el acoplamiento cruzado del trímero **T1** con el 2,6-bis(trimetilestaño)-4,8-bis(2-etilhexiloxi)benzo[1,2-b']ditiofeno (BDT) por reacción de Stille.

2.4.1 Etapa 1: Síntesis Knoevenagel de trímero 1,4-bis (octiloxi)-2,5-bis [(4-(6-bromoquinolin-2-vinil-il)] benceno

La ruta de síntesis para la obtención del compuesto **19** se muestra en el Esquema 2.11.

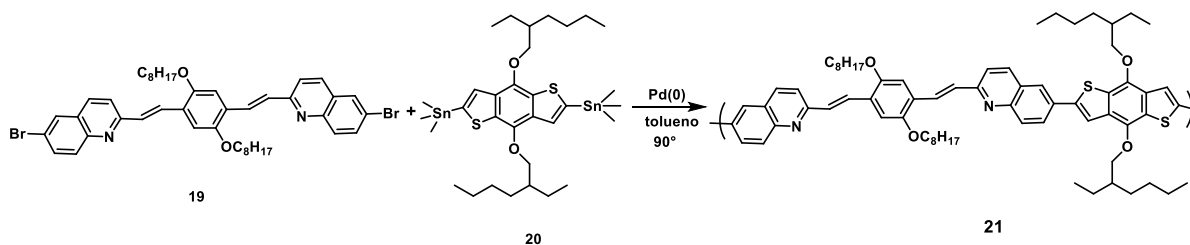


Esquema 2.11. Ruta de síntesis de trímero T1 (19).

En un matraz bola de dos bocas y con atmósfera inerte, se colocaron 200 mg (0.51 mmol) de 2,5-Bis(octiloxi)tereftaldehído (**18**) con 500 mg (2.25 mmol) de 6-bromo-2-metil quinolina (**5**) y se agregaron 3 ml de anhídrido acético. La mezcla de reacción se sometió a agitación vigorosa y temperatura hasta el reflujo (120°C), permaneciendo en dichas condiciones durante 12 horas. Una vez concluido el tiempo fueron adicionados 5ml de agua destilada fría observando un precipitado amarillo. Se filtró el precipitado para posteriormente disolverlo en dicloro metano y realizar extracciones con agua destilada fría. El producto disuelto se precipitó en metanol frío y fue secado a vacío. Se obtuvo un sólido amarillo con un punto de fusión de 166°C. **RMN ¹H** (400 MHz, CDCl₃, δ ppm): 8.07 (s, 2H, Qn), 8.05 (d, 2H, Qn), 7.97 (s, 2H, Qn), 7.95 (s, 2H, Qn), 7.80 (m, 2H, Qn), 7.79 (m, 2H, Ar), 7.49 (d, 2H, J=16), 7.31 (d, 2H, J=16), 4.11 (t, 4H, CH₂), 1.94 (m, 4H, CH₂), 1.59 (m, 4H, CH₂), 1.40 (m, 16H, CH₂), 0.91 (s, 6H, CH₃). **FT-IR** (cm⁻¹): 2917, 2850, 1586, 1492, 1311, 1204, 1057, 977, 823, 695, 474. **UV-Vis** (nm): 427.

2.4.2 Etapa 2: Reacción de acoplamiento de Stille

El Esquema 2.12 muestra la ruta de síntesis para la obtención del compuesto **21**.



Esquema 2.12. Ruta de acoplamiento de Stille para formación del polímero (21) conjugado.

En un matraz bola de dos bocas fueron colocados 129 mg (0.162 mmol) del trímero **T1** (**19**) con 105 mg (0.135 mmol) de 2,6-Bis(trimetilestaño)-4,8-bis(2-etilhexilo) benzo[1,2-b:4,5b']ditiófono (BDT) (**20**) y 10 mg (0.015 mmol) de Tetrakis(trifenilfosfina) paladio (0) (Pd (0)). Los compuestos se sometieron a vacío y atmósfera inerte durante 1 hora, posteriormente 5 ml de Tolueno anhidro fueron inyectados haciendo 3 ciclos vacío/N₂. La mezcla de reacción se dejó a temperatura de reflujo (90°C), agitación y atmósfera inerte durante dos días. Para detener la reacción se agregaron 5ml de agua destilada y con el fin de recuperar el producto se realizaron extracciones agua/tolueno/dicloro metano. El solvente fue evaporado y el producto disuelto en dicloro metano para precipitarlo en metanol frío. Finalmente, el producto se recuperó utilizando una centrífuga y fue secado en horno de vacío a 80°C durante 3 horas. Se obtuvo un sólido morado con un punto de fusión de 230°C. **RMN** ¹H (400 MHz, CDCl₃, δ ppm): 8.86-6.93 (protones aromáticos), 8.11 (d, J=16), 7.14 (d, J=16), 4.79 (protones puente al oxígeno), 3.51 (protones α al oxígeno), 1.63 (protones alifáticos), 1.28 (s, CH₃). **FT-IR** (cm⁻¹): 3051, 2917, 2850, 1732, 1592, 1492, 1311, 1191, 1010, 964, 823, 715, 542, 455. **UV-Vis** (nm): 446.

2.5 CARACTERIZACIÓN ÓPTICA

En la sección de Anexos se pueden encontrar los fundamentos de las técnicas espectroscópicas de caracterización óptica; UV-Visible, Fluorescencia estática y dinámica, y caracterización estructural; RMN ¹H y FT-IR, al igual que todos los espectros obtenidos en cada experimento.

2.5.1 Caracterización por espectroscopia UV-Visible

Los parámetros obtenidos directamente de los espectros de absorción son el máximo de absorción de los materiales ($\lambda_{\text{máx}}$) y el ancho de banda de absorción (Half Height Bandwidth, HHBW) en nanómetros, tomado como la distancia en nanómetros a 0.5 de intensidad en los espectros de absorción normalizados a uno.

La cantidad de luz absorbida depende de la distancia que recorre la luz a través del compuesto en solución y de la concentración de ésta, es por eso que para el caso de las especies en solución la absorbancia se expresa según la Ecuación 2.1, de acuerdo a la ley de Lambert-Beer:

$$A = \varepsilon * c * l \quad \text{Ecuación 2.1}$$

Donde A es la absorbancia, C es la concentración de la especie química responsable de la absorción, l es el camino óptico (recorrido de la luz a través de la solución, cm) y ε es la constante de proporcionalidad definida como absortividad específica (cuando se expresa en $\text{Lgr}^{-1}\text{cm}^{-1}$) o coeficiente de extinción molar (cuando se expresa en $[\text{Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}]$) de la especie dada. Para la determinación de la absortividad, se prepararon soluciones a diferente concentración y se graficó la absorbancia contra la concentración; el fit lineal de la curva presenta como pendiente $\varepsilon * l$. Debido a que la longitud de la celda (l) es igual a 1 cm, la pendiente de la curva es igual al valor de ε .

Puesto que en el rango Uv-visible ocurren transiciones electrónicas, es posible calcular el valor óptico de la brecha energética utilizando el espectro de Uv-visible. Los valores de band gap óptico de los compuestos fueron calculados usando los valores límites de absorción obtenidos del espectro en conjunto con la Ecuación 2.2:

$$E_g^{opt} = h * c / \lambda \quad \text{Ecuación 2.2}$$

Donde h es la constante de Planck que equivale a $4,14 \times 10^{-15}$ eV*s, c es la velocidad de la luz y λ se refiere al valor de longitud de onda en el borde de la absorción (última absorción). Para fines prácticos, el valor de λ se obtiene del espectro de absorción normalizado a 1, se traza una tangente en el punto 0.1 de absorción que corte el eje X.

2.5.2 Caracterización por espectroscopia de fluorescencia estática y dinámica

Los parámetros obtenidos directamente de los experimentos de fluorescencia son el máximo de emisión de los materiales λ_{em} y el ancho de banda de emisión (HHBW) en nanómetros, tomado como la distancia en nanómetros a 0.5 de intensidad en los espectros de fluorescencia normalizados a uno.

Comparando los espectros de absorción y emisión se obtuvieron la energía del primer estado excitado ($E_{0,1}$) en eV como el punto en el que se intersectan los espectros de absorción y emisión y el desplazamiento de Stokes ($\Delta\nu$) en cm^{-1} como la diferencia entre el máximo de emisión y el máximo de absorción de los espectros normalizados.

2.5.2.1 Cálculo de rendimiento cuántico

El rendimiento cuántico de fluorescencia es la relación entre los fotones absorbidos y los fotones emitidos por la muestra. Existen dos métodos para el cálculo del rendimiento cuántico: el método absoluto y el método relativo o indirecto.

La determinación del rendimiento cuántico de fluorescencia por el método absoluto tiene como objetivo determinar los valores de la Ecuación 2.3.

$$\phi = \frac{\text{fotones emitidos}}{\text{fotones absorbidos}} \quad \text{Ecuación 2.3}$$

El rendimiento cuántico se representa por la letra griega Φ . La emisión de fluorescencia por parte de una especie no se produce en un único sentido, sino que la radiación se emite en todas direcciones. Por ello, medir la totalidad de fotones emitidos en fluorescencia implica la utilización de una esfera de integración, que es un dispositivo diseñado para recoger la emisión de luz de la muestra desde todos los ángulos. De esta manera, a la luz solo le quedan

dos posibles caminos: la absorción por parte de la muestra o la recolección óptica por el detector del espectrofluorímetro.

El número de fotones absorbidos por la muestra (por unidad de tiempo) se determina como la diferencia entre el número de fotones que emite la fuente de iluminación (lámpara) y el número de fotones que llega al detector (ya que los que no llegan es que han sido absorbidos por la muestra). Por su parte, los fotones emitidos son recolectados por la esfera integradora que los focaliza todos en una zona cercana al detector para su cuantificación. Es necesario realizar una corrección espectral de los valores obtenidos, por lo que usualmente se utiliza el disolvente como blanco [40].

Este método fue utilizado para determinar el rendimiento cuántico de los compuestos con mayor fluorescencia. Se realizaron mediciones para soluciones con valores de absorción de 0.08, 0.06 y 0.04. Sin embargo, para los compuestos con una débil fluorescencia no fue un método viable, por lo que se utilizó el método indirecto.

El método indirecto se basa en hacer una comparación de la emisión de fluorescencia de la muestra con materiales patrón cuyo rendimiento cuántico de fluorescencia es perfectamente conocido. El rendimiento cuántico de la muestra es obtenido mediante la Ecuación 2.4:

$$\phi_M = \phi_R \frac{I}{I_R} \frac{A_R}{A} \left(\frac{n}{n_R} \right)^2 \quad \text{Ecuación 2.4}$$

En donde Φ_M es el rendimiento cuántico de la muestra, Φ_R se refiere al rendimiento cuántico del estándar, I es la fluorescencia de la muestra, I_R indica la fluorescencia del estándar, A y A_R se refieren a la absorción de la muestra y la referencia respectivamente, n indica el índice de refracción del solvente utilizado para diluir la muestra y n_R representa el índice de refracción del solvente en el que se encuentra disuelta la referencia. La densidad óptica¹² de la referencia se mantuvo por debajo de 0.05 para evitar los efectos del filtro interno, los valores de A y A_R se obtienen del espectro de absorción.

Se utilizó como referencia al Sulfato de Quinina disuelto en ácido sulfúrico (H_2SO_4) 0.1 M, el valor del Q_R es 0.54 a una λ de excitación de 350 nm. El n para el cloroformo es

¹² Absorción de un elemento óptico por unidad de distancia, para una longitud de onda dada.

igual a 1.4476 y para el H₂SO₄ es de 1.3342. Los valores de I e I_R son obtenidos de la integración de la curva del espectro de emisión de la muestra y la referencia, respectivamente. Se realizaron mediciones para tres soluciones con valores de absorción 0.08, 0.06 y 0.04.

2.5.2.1 Cálculo del tiempo de vida

El tiempo promedio que una molécula pasa en su estado singlete excitado S₁ antes de que se produzca la emisión espontánea se denota tiempo de vida y está dado por la Ecuación 2.5:

$$\tau_f = \frac{1}{k_r + k_{nr}} \quad \text{Ecuación 2.5}$$

Para la medida del tiempo de vida fue usado el método de pulso, es decir, el conteo de fotones individuales correlacionados con el tiempo (TCSPC), el cual se basa en la habilidad de detectar y contar fotones individuales. Los equipos de TCSPC utilizan un láser de picosegundos (ps) o femtosegundos (fs) de alta frecuencia de repetición y tubos fotomultiplicadores (PMTs) de placa de microcanal de alta velocidad (MCP).

Para los experimentos de tiempo de vida el valor λ del láser de excitación se eligió según la λ de excitación de los experimentos anteriores de fluorescencia estática. Se utilizó como blanco una solución coloidal llamada LUDOX 0.1% en agua, para eliminar la dispersión.

Normalmente, el pulso de luz de excitación se divide de manera que se dispara un fotodiodo al mismo tiempo que se excita la muestra, en este punto se empieza a contar el tiempo, cuando el primer fotón de fluorescencia es detectado por un PMT el tiempo se detiene y se recopila el tiempo medido. Este experimento se repite varias veces y los retrasos en el tiempo de inicio/parada se representan gráficamente como un histograma que indica la caída de la fluorescencia. El eje x es la diferencia de tiempo y el eje y el número de fotones detectados para esta diferencia de tiempo. La tasa de detección suele ser de 1 fotón por cada 100 impulsos de excitación.

El tiempo de vida de un fluoróforo en ausencia de procesos no radiativos se denomina tiempo de vida natural y está dado por la Ecuación 2.6:

$$\tau_n = \frac{1}{k_r} \quad \text{Ecuación 2.6}$$

El tiempo de vida natural también puede ser calculado a partir del tiempo de vida y el rendimiento cuántico, a través de la Ecuación 2.7:

$$\tau_n = \tau_f / \Phi \quad \text{Ecuación 2.7}$$

Las constantes radiativas y no radiativas se obtuvieron mediante las Ecuaciones 2.8 y 2.9:

$$k_r = \frac{\phi}{\tau_f} \quad \text{Ecuación 2.8}$$

$$k_{nr} = \frac{1 - \phi}{\tau_f} \quad \text{Ecuación 2.9}$$

Para el análisis de los datos obtenidos de los experimentos de tiempo de vida, se utilizó el software DAS6, de HORIBA, que analiza hasta 5 exponenciales.

2.6 RECURSO COMPUTACIONAL

Haciendo uso de la teoría funcional de la densidad (DFT) se obtuvieron los valores teóricos de los orbitales frontera HOMO y LUMO, así como de la brecha energética (ΔE_{gap}) de los compuestos propuestos. En los materiales orgánicos, la energía de la banda prohibida se puede calcular a través de la diferencia del valor energético (E) de los niveles HOMO y LUMO, como se esquematiza en la Ecuación 2.10:

$$\Delta E_{\text{gap}} = E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}} \quad \text{Ecuación 2.10}$$

Para estos estudios se utilizó el software de simulación Gaussian 09 aplicando el híbrido funcional B3LYP y el conjunto base 6-31 g(d).

Con el objetivo de observar el movimiento de la densidad de carga y visualizar los niveles HOMO y LUMO, se utilizó el software Gaussian View para la creación de imágenes de distribución de carga.

2.7 FABRICACIÓN DE DISPOSITIVOS FOTOVOLTAICOS

Los dispositivos se fabricaron bajo la arquitectura de heterounión de masa (BHJ) siguiendo la configuración ITO (ánodo)/PEDOT:PSS/Capa activa/ Field's Metal (cátodo), como se muestra en la Figura 2.4.

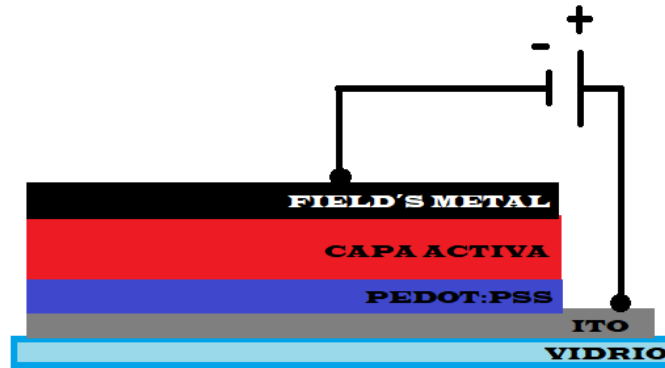


Figura 2.1 Arquitectura de los dispositivos fotovoltaicos fabricados.

Con fines comparativos, se realizaron celdas solares usando en la capa activa al material donador P3HT y como aceptor el PC₆₁BM. Posteriormente se realizaron celdas solares utilizando los materiales sintetizados en la capa activa con las relaciones mostradas en la Tabla 2.3. Para todas las celdas se realizó el mismo procedimiento.

Tabla 2.3 Diferentes configuraciones de la capa activa.

Material donador	Material aceptor
Polímero (21)	PC ₆₁ BM
Polímero (21)/P3HT	PC ₆₁ BM
P3HT	D2/PC ₆₁ BM
P3HT	D2

2.7.1 Limpieza de sustratos

El lavado de sustratos es una parte esencial para el correcto funcionamiento de las celdas debido a que cualquier tipo de contaminación afecta el desempeño de los materiales. Para la correcta limpieza de los sustratos, considerando que fueron reutilizados, se realizó el siguiente procedimiento: En una cuba, se colocaron los sustratos de vidrio con ITO y fueron

sometidos a diferentes ciclos de lavado con ayuda de ultrasonido. Se utilizó un equipo de ultrasonido marca BRANSON, modelo B200. Al finalizar cada ciclo de lavado, los sustratos son secados utilizando aire comprimido para posteriormente ser sumergidos en el siguiente solvente. En la Tabla 2.4 se describen los ciclos de lavado, tiempo y temperatura de lavado:

Tabla 2.4 Ciclos de lavado de sustratos.

Solvente	Ultrasonido	
	Tiempo (min)	Temperatura (°C)
Cloroformo	10	25
Alconox/Agua	30	50
Agua destilada	30	50
Acetona	10	25
Isopropanol	10	25

Finalizando los ciclos, los sustratos se mantuvieron sumergidos en isopropanol durante 12 horas antes de su uso. Para su manipulación, se utilizaron guantes, pinzas y una caja Petri recubierta de aluminio para evitar el paso de la luz.

Antes de depositar los materiales, se aplicó un tratamiento térmico a los sustratos, en una mufla a 120°C durante 20 min y posteriormente fueron sometidos a un tratamiento con ozono y ultravioleta ($\lambda=120\text{nm}$) durante 20 minutos en un equipo Ossila.

2.7.2 Depósito de películas

Las soluciones utilizadas en la fabricación de las celdas, fueron sometidas a agitación constante durante 12 horas previas a su uso, esto con el fin de disolver completamente cada compuesto.

2.7.2.1 PEDOT:PSS

Listos los sustratos se prosiguió al depósito de la capa de PEDOT:PSS utilizando un equipo de spin coating marca Laurell Technologies Corporation modelo WS-400B-6NPP/LITE, a partir de una solución con concentración de 10 g/l en agua. Con una micropipeta, se depositaron 90 μL de la solución a una velocidad de 5000 rpm durante 1 minuto.

Se le hizo un tratamiento térmico a la película a una temperatura de 150°C durante 20 minutos en una parrilla de calentamiento, cubierto con la caja Petri.

2.7.2.2 *Capa activa*

Como se mencionó anteriormente, las celdas fueron hechas con arquitectura BHJ, es decir, el material donador y el material aceptor fueron mezclados en la misma solución utilizando clorobenceno como solvente. Las soluciones fueron preparadas a diferentes concentraciones y se mantuvieron en agitación constante a 60°C durante 12 horas previas a su uso.

El depósito de la capa activa se realizó sobre la película de PEDOT:PSS por spin coating a diferentes velocidades dependiendo de la mezcla de materiales depositados. Las especificaciones de las diferentes capas activas se muestran en la Tabla 2.5:

Tabla 2.5 Características de la capa activa de las diferentes celdas solares.

Sistema	Relación en peso	Concentración	Depósito	
			Velocidad (rpm)	Tiempo (s)
P3HT:PC ₆₁ BM	1:0.8	24 mg/ml	1200	30
			2200	30
P1:PC ₆₁ BM	1:0.8	13 mg/ml	850	30
			1200	30
P1:P3HT:PC ₆₁ BM	0.5:0.5:0.8	27 mg/ml	850	30
			1200	30
P3HT:D2	1:0.8	25mg/ml	1200	30
			2200	30
P3HT:D2:PC ₆₁ BM	0.5:0.5:0.8	25mg/ml	850	30
			1200	30

Por cada película se depositaron 50 µL de solución. Una vez depositada la película se le realizó un tratamiento térmico de 130°C durante 20 minutos en una parrilla de calentamiento, cubriendo los sustratos con la caja Petri.

2.7.3 Depósito de cátodo

Antes del depósito del cátodo, se determinó el área activa de la celda delimitándola con cinta “mágica”. Como cátodo se utilizó la aleación conocida como Field’s metal, para depositarla

se calentó a 90°C en una parrilla de calentamiento. En todos los casos el área efectiva de la celda fue de 0.07 cm².

2.7.4 Caracterización de los dispositivos

La celda solar se conectó al electrómetro y fue irradiada con la lámpara del simulador solar durante 1 minuto (Figura 2.2 a) y se hizo un barrido de -1 a 1 V para obtener la curva corriente-voltaje. En la Figura 2.2 b, se muestra el dispositivo fabricado con el polímero conjugado **P1** como capa activa en la arquitectura BHJ y con la configuración ITO/PEDOT:PSS/ P1:PC₆₁BM/ Field's metal. Para poder cerrar el circuito, se libera el ITO desprendiendo la capa activa de cierta área con un poco de disolvente.

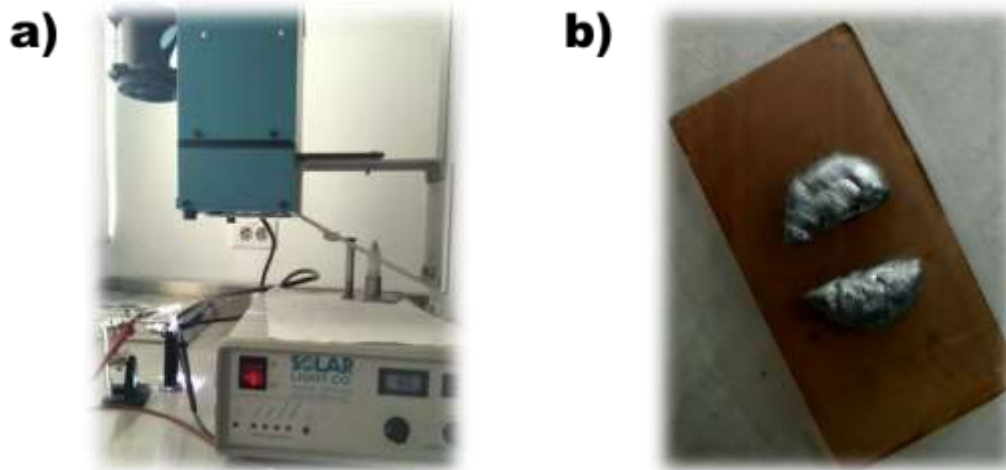


Figura 2.2 a) Simulador solar utilizado para la caracterización optoelectrónica de los dispositivos. b) Dispositivo fabricado con el polímero conjugado P1 como capa activa.

CAPÍTULO III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

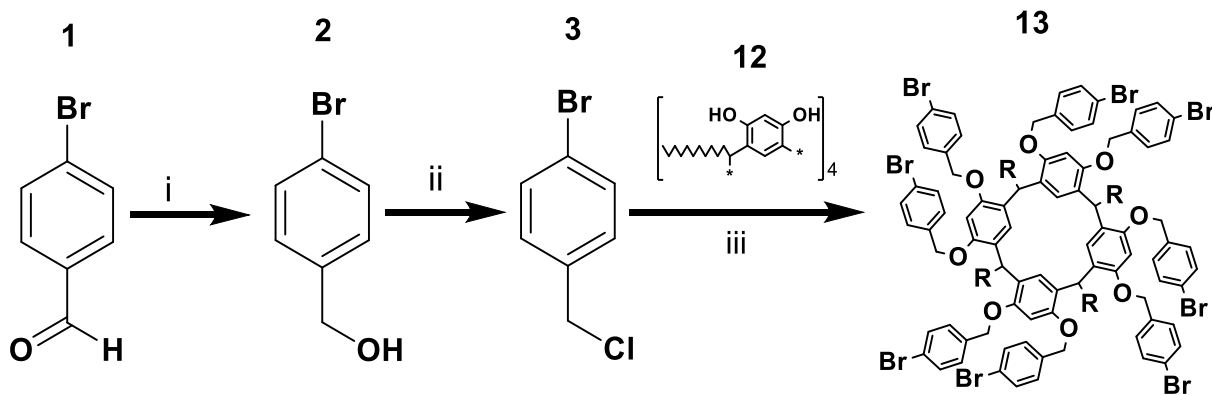
Todos los compuestos sintetizados fueron caracterizados por Resonancia Magnética Nuclear de ^1H , espectroscopia de Infrarrojo con transformada de Fourier (FT-IR) y Ultravioleta Visible (UV-Vis).

3.1 SÍNTESIS DE DENDRONES

Como se mencionó anteriormente, la síntesis de los dendrímeros se realizó siguiendo el método convergente, por lo que los dendrones fueron sintetizados en primer lugar y posteriormente acoplados al centro multivalente.

3.1.1 Dendron d1

Para la formación del dendrímero **D1** se realizaron reacciones de reducción, cloración y eterificación, como se indica en el Esquema 3.1. El dendron **d1** fue adquirido a partir del *p*-bromobencil aldehído (**1**) a través de una reducción a alcohol (**2**) y finalmente una cloración (**3**) para facilitar el acoplamiento al centro de resorcina-reno (**12**).



Esquema 3.1 Ruta de síntesis del dendrímero **D1**: i) NaBH_4 ; ii) AlCl_3 , iii) K_2CO_3 , 18-corona-6, acetona.

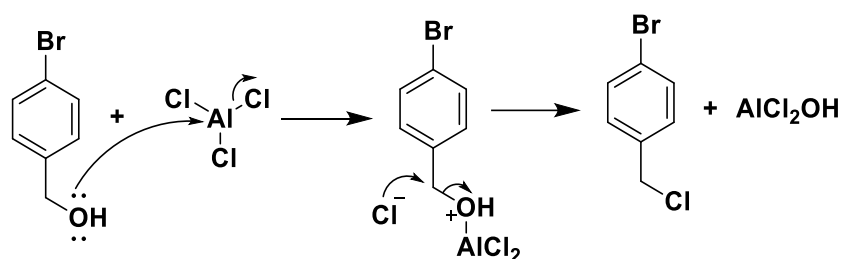
i) Compuesto 2: Síntesis de alcoholes por reducción de carbonilos

El compuesto **2** se caracterizó inicialmente por RMN ^1H , en el espectro se puede observar a 1.8 ppm la señal correspondiente al protón del hidroxilo, además, el espectro ya no muestra la señal que representa al protón del grupo aldehído. En 7.47 y 7.24 ppm se presentan las

señales correspondientes a los protones aromáticos, que integran para dos protones cada una de ellas. La señal singulete de los protones del grupo metileno se puede ver a 4.65 ppm como una señal fuerte. El espectro RMN ^1H del compuesto **2** se presenta en el Anexo A-1. En el espectro FT-IR se observa la banda correspondiente a la vibración del grupo hidroxilo a 3291 cm^{-1} , en 2918 y 2855 cm^{-1} se encuentran las bandas de las vibraciones C-H del grupo metileno; en la región de 1586 - 1204 cm^{-1} se encuentran las bandas correspondientes a las vibraciones C-C del anillo aromático; a 1000 cm^{-1} se encuentra la banda que indica la vibración C-O del carbono α al hidroxilo; a 626 cm^{-1} se encuentra la banda correspondiente a la vibración C-Br, el espectro se puede visualizar en el Anexo B-1.

ii) Compuesto 3: Halogenación de alcoholes con un ácido de Lewis

Debido a que el grupo hidroxilo tiene poco carácter de grupo saliente, es común sustituirlo por un halógeno. El mecanismo que sigue la sustitución se muestra en el Esquema 3.2. El esquema muestra como los electrones libres del Oxígeno del grupo hidroxilo son atraídos por la densidad positiva del átomo de Aluminio, por lo que al enlazarse con el Oxígeno un átomo de Cloro del AlCl_3 roba sus electrones rompiendo el enlace con el Al. El Oxígeno al tener una carga positiva recupera sus electrones para estabilizarse y de esta manera el átomo libre de Cl^- puede enlazarse con el metilo.



Esquema 3.2 Mecanismo de sustitución electrofílica para la halogenación del compuesto 2

La Figura 3.1 muestra la correlación pico a pico de los espectros FT-IR de los compuestos **2** y **3**, técnica que nos ayudó a verificar su transformación de alcohol a cloruro.

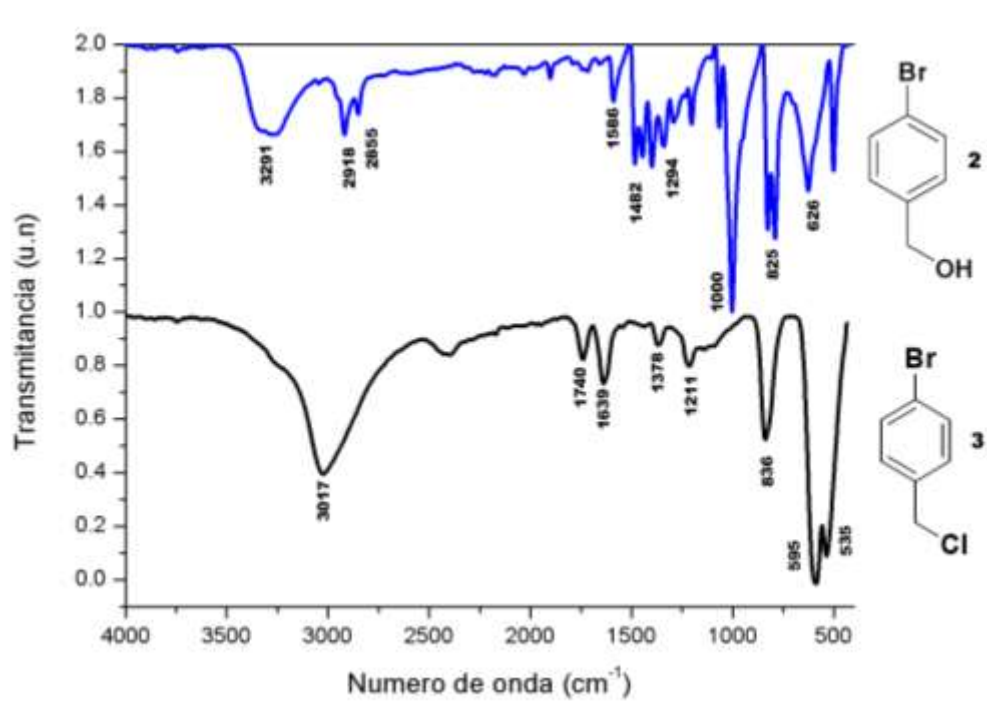


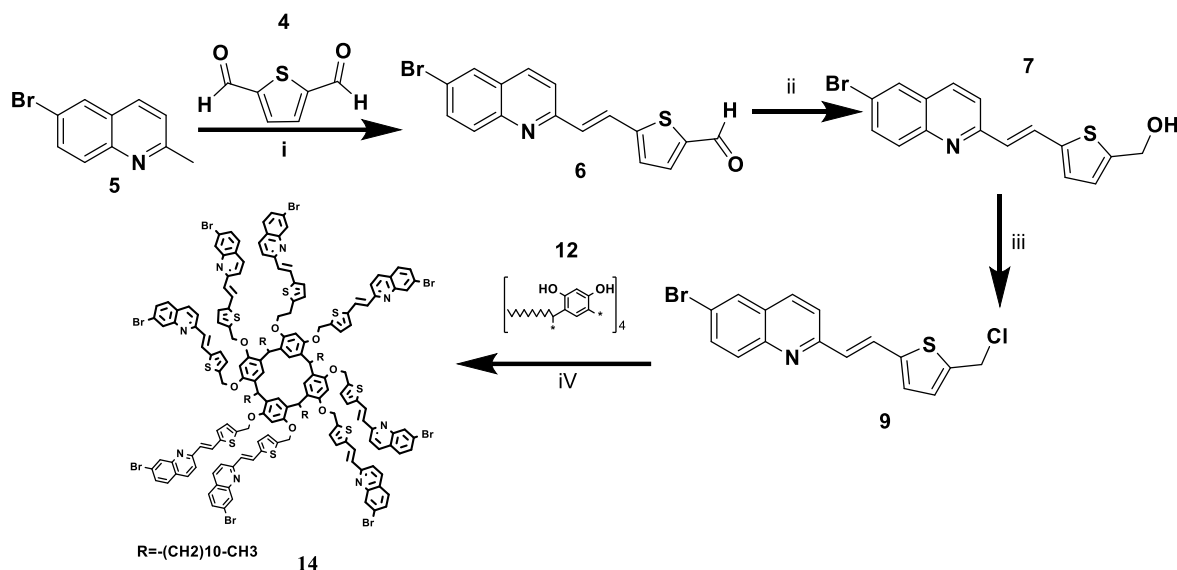
Figura 3.1 Correlación pico a pico de los espectros FT-IR de los compuestos **2** y **3**.

A través de la correlación de los espectros FT-IR de los compuestos **2** y **3**, podemos indicar la presencia de dos bandas fuertes a 595 y 535 cm^{-1} que representan los modos de vibración del átomo de carbono con ambos halógenos presentes en la molécula del compuesto **3**, Br y Cl respectivamente, verificando que para el compuesto **2** solo se encuentra presente la banda correspondiente a la vibración C-Br a 626 cm^{-1} . Por otro lado, debemos mencionar la desaparición de la banda ancha a 3291 cm^{-1} que presenta el compuesto **2** indicando la vibración del grupo hidroxilo y la banda a 1000 cm^{-1} que representa la vibración de extensión del enlace C-O del C_α al hidroxilo, en el espectro del compuesto **3** solo se observa una banda ancha a 3017 cm^{-1} que indica la superposición de los modos de vibración de extensión del enlace C-H del anillo aromático y las bandas correspondientes a la vibración C-H del metileno.

3.1.2 Dendron **d2**

Para la obtención del dendron **d2** se llevaron a cabo una reacción de condensación Knoevenagel con anhídrido acético (Ac_2O), una reducción de carbonilo y una reacción de halogenación para posteriormente ser acoplado al centro de resorcinareno a través de una

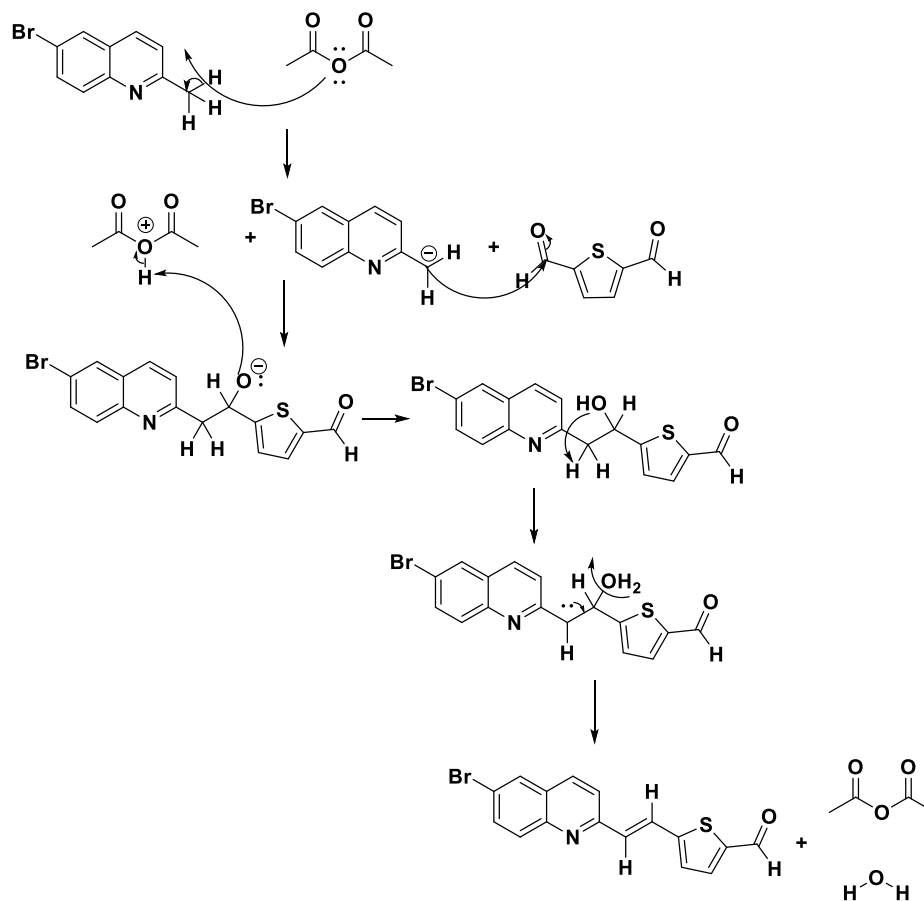
eterificación. La ruta de síntesis para la obtención del dendrímero **D2** se muestra en el Esquema 3.3. Los mecanismos de reacción se explican a continuación.



Esquema 3.3 Ruta de síntesis de dendrímero D2. i) anhídrido acético ($C_4H_6O_3$); ii) $NaBH_4$; iii) $SOCl_2$, piridina; iv) K_2CO_3 , 18-corona-6, acetona.

i) Compuesto 6: Condensación Knoevenagel

La reacción Knoevenagel se usa para formar un enlace C-C empleando un aldehído o cetona y un metilo activo. La reacción catalizada por una base empieza por la formación de un ión enolato y la posterior eliminación del ion hidroxilo. En primer lugar, uno de los hidrógenos del grupo metilo es extraído por el Ac_2O que funciona como base, generando un carbanión, que reacciona nucleofílicamente con uno de los carbonilos del 2,5 Tiofendicarboxaldehído. Posteriormente el oxígeno con carga formal negativa ataca el hidrógeno del Ac_2O protonado. Los electrones libres del ion hidroxilo formado atacan al protón alfa y finalmente ocurre la deshidratación, formando el 4-(6-bromo-quinolin-2-vinil)-il tiofen aldehído (**6**). El mecanismo descrito se muestra en el Esquema 3.4.



Esquema 3.4 Mecanismo de reacción Knoevenagel.

El compuesto **6** fue caracterizado por resonancia magnética de protón cuyo espectro muestra una señal singlete a 9.92 ppm correspondiente al protón del grupo aldehído. Las señales correspondientes a los protones de la quinolina son las siguientes: una señal doblete a 8.08 ppm, una señal doblete a 7.97 ppm, una señal singlete a 7.95 ppm y dos señales dobletes a 7.81 y 7.79 ppm, cada una integra para un protón, representando los 5 protones presentes en la quinolina. Los protones vinílicos los encontramos a 7.90 y 7.36 ppm, ambas señales integran para un protón y presentan J de acoplamiento igual a 16, indicando el carácter trans del enlace vinílico. Para los protones del tiofeno, podemos encontrar las señales dobletes presentes a 7.73 y 7.60 ppm, ambas integran para un protón. El espectro de resonancia descrito se puede visualizar en el Anexo A-2.

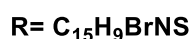
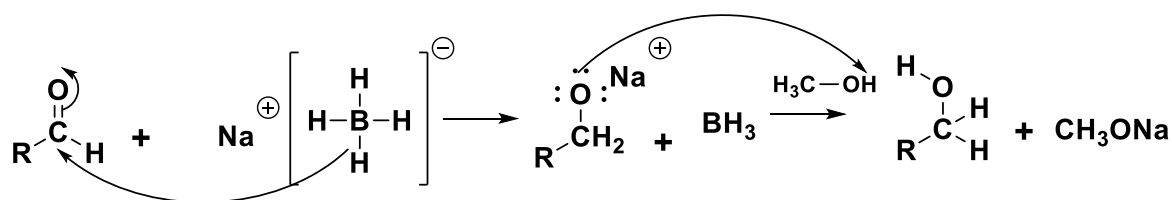
El compuesto **6** también fue caracterizado por FT-IR, en donde se puede observar la banda característica del modo de vibración C=O a 1741 cm^{-1} del aldehído, a la cual se le suma la banda doblete a 2977 cm^{-1} correspondiente a la vibración C-H del mismo grupo. A 1661 cm^{-1}

¹ se encuentra presente la banda débil que indica el modo de vibración C=C del enlace vinílico *trans*, las bandas a 1365 y 1213 cm⁻¹ indican el modo de vibración stretching C-N de la quinolina, la banda débil presente a 3461 cm⁻¹ y las bandas débiles a 955 cm⁻¹ corresponden a la unidad de tiofeno, mientras que la banda presente a 528 cm⁻¹ representa la vibración C-Br de la misma quinolina. El espectro FT-IR descrito se puede visualizar en el Anexo B-3.

ii) **Compuesto 7: Síntesis de alcoholes por reducción de carbonilos**

Para poder acoplar el dendron al centro de resorcinareno, se realizó la misma técnica que el dendron **d1**, es decir, primero se redujo el aldehído a alcohol con Borohidruro de Sodio y posteriormente se realizó una cloración, en este caso utilizando el cloruro de tionilo (SOCl₂).

Se pueden sintetizar alcoholes a través de la reducción de aldehídos y cetonas. Para esto se utilizan reactivos con protones que presentan una gran polaridad negativa como el NaBH₄, el mecanismo de reacción se muestra en el Esquema 3.5. El mecanismo muestra una adición nucleofílica: el nucleófilo es hidrógeno transferido con un par de electrones (en forma de ion hidruro, H⁻). El mecanismo transcurre por ataque del hidruro procedente del reductor sobre el carbono del carbonilo. En una segunda etapa el disolvente protona el oxígeno del alcóxido. La obtención de alcoholes a partir de compuestos carbonílicos se realiza suavemente y con rendimientos elevados.



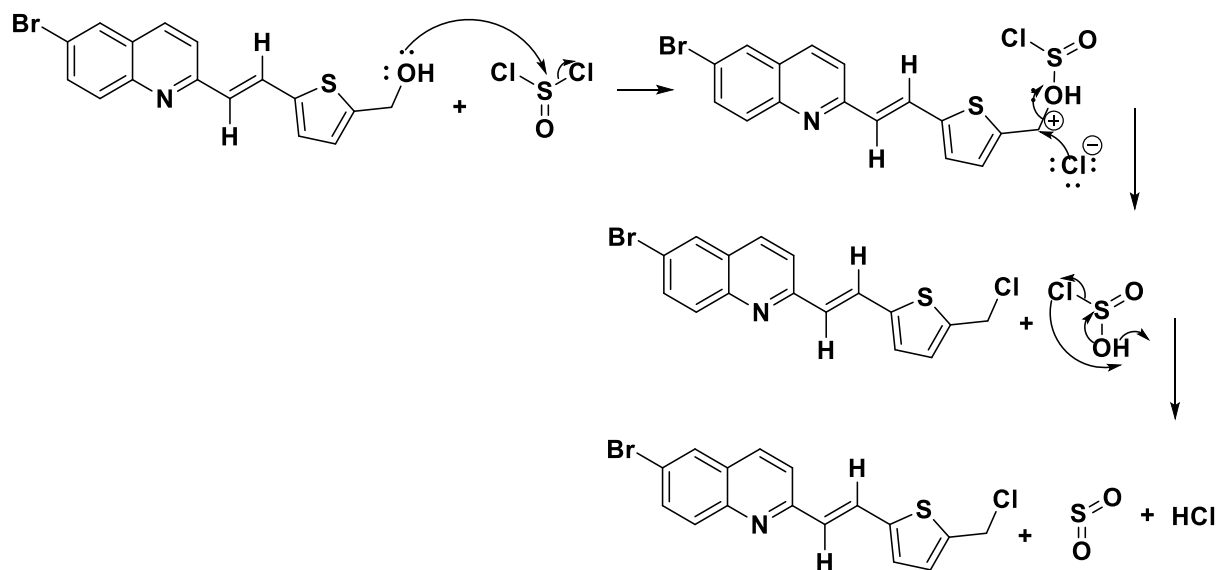
Esquema 3.5 Mecanismo de reducción de carbonilos.

El alcohol obtenido (**7**) fue caracterizado por RMN de protón, en el espectro se aprecia la desaparición de la señal correspondiente al protón del aldehído, al mismo tiempo se muestra una nueva señal a 4.87 ppm característica de los protones del grupo metileno puente entre el tiofeno y el grupo hidroxilo, cuyo protón muestra una señal a 2.1 ppm (ver Anexo A-3). El compuesto **7** también fue caracterizado por FT-IR (Anexo B-4) técnica con la que se verificó la presencia de la banda ancha de los modos de vibración stretching del grupo hidroxilo a

3157 cm^{-1} y la vibración bending a 1444 cm^{-1} , también se puede observar la desaparición de la banda característica a 1741 cm^{-1} de la vibración del grupo aldehído, a su vez, aparece la banda a 1003 cm^{-1} correspondiente a la vibración stretching C-O del C_α al hidroxilo. La correlación pico a pico que se describe se muestra en la Figura 3.2, en ella se puede observar la formación del alcohol, así como la posterior cloración (**9**) del compuesto **7**.

iii) Compuesto **9**: Halogenación de alcoholes

La halogenación del compuesto **7** se llevó a cabo utilizando el cloruro de tionilo (SOCl_2), el mecanismo que obedece la reacción se muestra en el Esquema 3.6. Los electrones libres del grupo hidroxilo son atraídos por la densidad parcial positiva del azufre del cloruro de tionilo, al enlazarse uno de los cloros recupera sus electrones y es atraído por el carbonilo alfa al hidroxilo y se enlaza haciendo que el grupo hidroxilo enlazado con el cloruro de tionilo salga. Por efecto de resonancia, el oxígeno del hidroxilo enlaza con el azufre y suelta al protón, al mismo tiempo que el cloro sobrante del cloruro de tionilo recupera sus electrones y se enlaza con el protón liberado formando ácido clorhídrico (HCl).



Esquema 3.6 Mecanismo de reacción de la halogenación de alcoholes con SOCl_2 .

En el espectro FT-IR del compuesto **9** (Anexo B-5) se puede verificar la desaparición de los modos de vibración del grupo hidroxilo y la aparición de la banda a 662 cm^{-1} correspondiente a la vibración de C-Cl. Se observa que con la presencia del átomo de Cl la polaridad del

compuesto aumenta, por lo que aumenta la intensidad de las bandas de los modos de vibración C-H y C=C aromáticos.

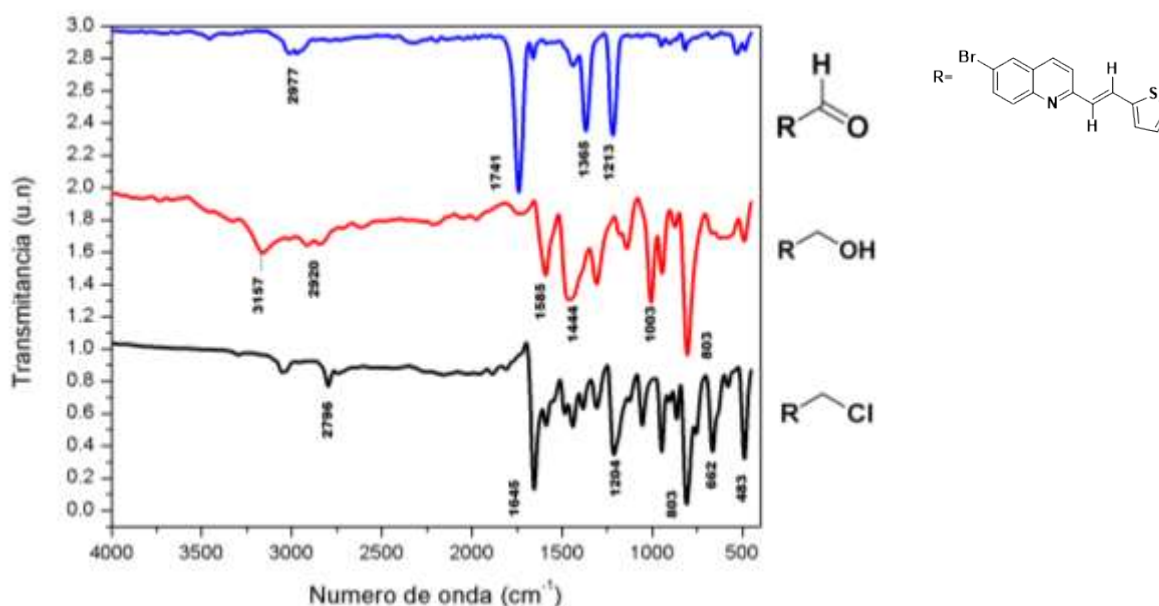


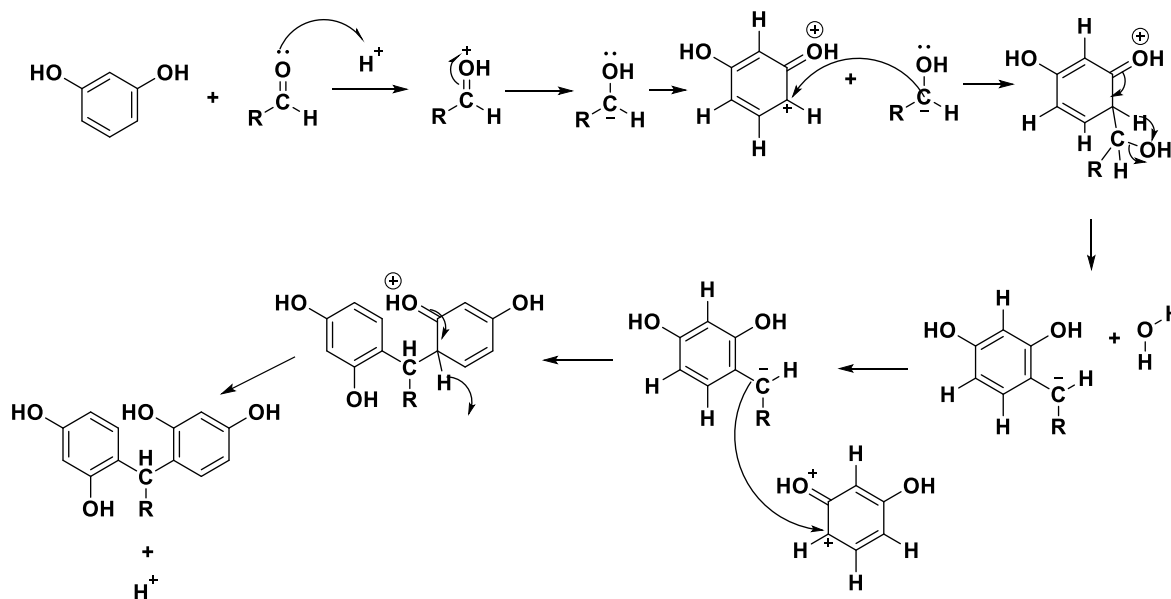
Figura 3.2 Correlación pico a pico de los compuestos 6,7 y 9.

3.2 SÍNTESIS DE MOLÉCULAS CENTRO

Para la obtención del centro multivalente se sintetizó un resorcinareno tipo corona utilizando el resorcinol (benceno-1,3-diol) y dodecil aldehído. La reacción que se lleva a cabo es una condensación catalizada por ácido, en este caso es empleado el HCl. El mecanismo de reacción se muestra en el Esquema 3.7.

Los electrones libres del oxígeno del carbonilo son atraídos por el hidrón formando un enlace que le otorga una carga parcial positiva al oxígeno, por lo que recupera sus electrones rompiendo el enlace con el carbono del carbonilo, formando un carbanión. Por efectos de resonancia, el resorcinol forma carbocationes que se enlazan rápidamente con el carbanión. En el momento en que por efectos de resonancia se vuelva a formar el doble enlace en el anillo, el carbono unido al carbanión soltará un protón que será atraído por los electrones libres del hidroxilo en el carbanión, liberando una molécula de agua. El carbanión unido al resorcinol se unirá con otro carbocatión formado por resonancia en otra molécula de

resorcinol, liberando un nuevo hidrón. El proceso continúa, Niederl and Vogel [39] determinaron que la relación que más favorecía la reacción entre el resorcinol y aldehídos alifáticos era 4:4, proponiendo la formación de una estructura cíclica tetramérica.



Esquema 3.7 Mecanismo de reacción de la formación del resorcinareno central.

El resorcinareno obtenido (**12**) fue caracterizado por RMN ^1H , en el espectro se muestra una señal multiplete a 9.55 ppm que integra para 8 protones del grupo hidroxilo de la unidad de resorcinol, a 7.22 y 6.11 ppm podemos observar las señales singulete que corresponden a los protones aromáticos, ambas señales integran para 4 protones cada una, la señal correspondiente al protón $-\text{CH}$ puente entre las unidades de resorcinol se muestra a 4.30 ppm. Las señales ubicadas a 3.331, 2.17 y 1.27 ppm corresponden a los protones de los metilenos de las cadenas alifáticas provenientes del dodecanal, finalmente la señal a 0.89 ppm indica la presencia de los protones del grupo metilo final de la cadena. El espectro descrito se muestra en la Figura 3.3.

El compuesto **9** también fue caracterizado por FT-IR para verificar su formación. En el espectro podemos observar las bandas características de la vibración del grupo hidroxilo: stretching a 3225 cm^{-1} y bending a 1455 cm^{-1} . En 2919 y 2850 cm^{-1} se encuentran las bandas típicas de los modos de vibración C-H de las cadenas alifáticas. También se muestran las bandas características en los compuestos aromáticos, por ejemplo, la banda a 1612 cm^{-1}

corresponde a los modos de vibración C=C dentro del anillo, la banda a 823 cm^{-1} corresponde a la vibración fuera del plano del enlace C-H en el anillo aromático. La banda a 1284 cm^{-1} indica la vibración del enlace C-O del resorcinol y la banda a 1164 cm^{-1} corresponde a las vibraciones C-C de las cadenas alifáticas. El espectro se puede observar en el Anexo B-5.

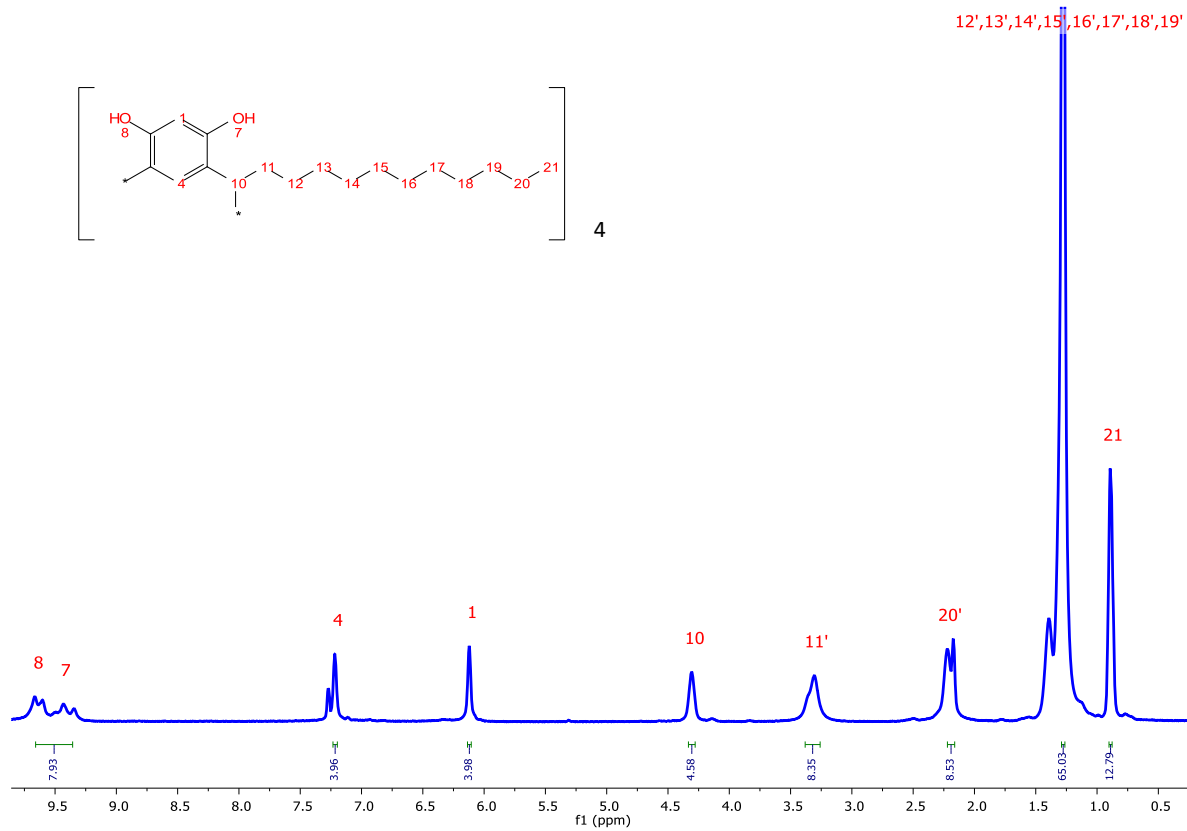


Figura 3.3 Espectro RMN ^1H de la molécula centro.

3.3 SÍNTESIS DE DENDRÍMEROS

Para la formación de los dendrímeros se llevaron a cabo reacciones de acoplamiento entre los dendrones anteriormente sintetizados y el centro de resorcinareno.

3.3.1 Síntesis de dendrímero D1

El dendrímero D1 (**13**) se obtuvo tras la eterificación del resorcinareno utilizando carbonato de potasio como base y éter corona como catalizador. El dendrímero fue caracterizado por RMN de protón y FTIR. En el espectro RMN ^1H , se pueden observar las señales de los protones aromáticos a 7.12 y 6.14 ppm, los protones del grupo metino puente entre las unidades del resorcinol y los protones del grupo metileno se encuentran a 4.32 y 3.58 ppm respectivamente. Las señales de los protones alifáticos se encuentran a 2.23, 1.27 y 0.90 ppm. El espectro RMN ^1H se muestra en la Figura 3.4.

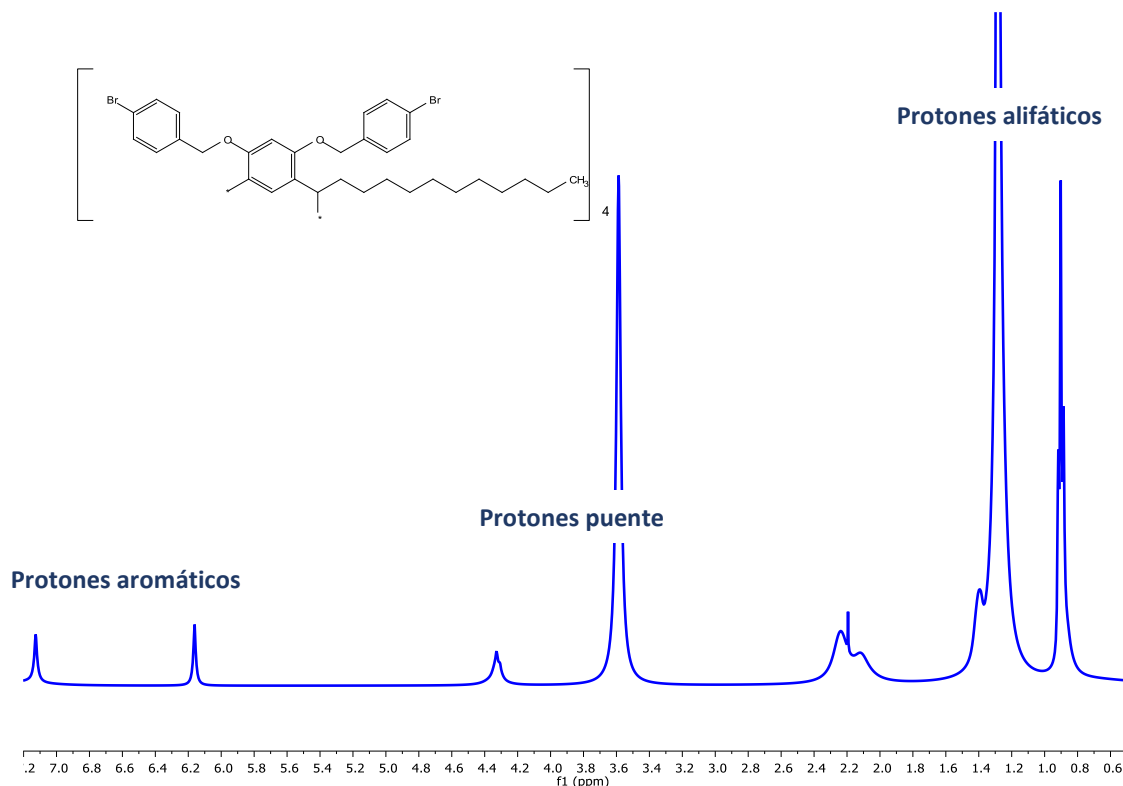


Figura 3.4 Espectro RMN ^1H del dendrímero D1.

Con el espectro FT-IR del dendrímero **D1** se hizo una correlación pico a pico comparándolo con el espectro FT-IR del dendrón **d1** y del centro de resorcinareno. En la correlación

podemos observar que en el espectro del dendrímero ya no se muestran los modos de vibración del grupo hidroxilo (banda a 3225 cm^{-1}) del resorcinareno y la desaparición de los modos de vibración del enlace C-Cl del dendron (banda a 595 cm^{-1}), verificando que se ha formado el dendrímero con la presencia de la banda a 1108 cm^{-1} que indica los modos de vibración del enlace C-O-C del éter formado por el dendron y el centro. La correlación se muestra en la Figura 3.5 y el espectro FT-IR se encuentra en el Anexo B-7.

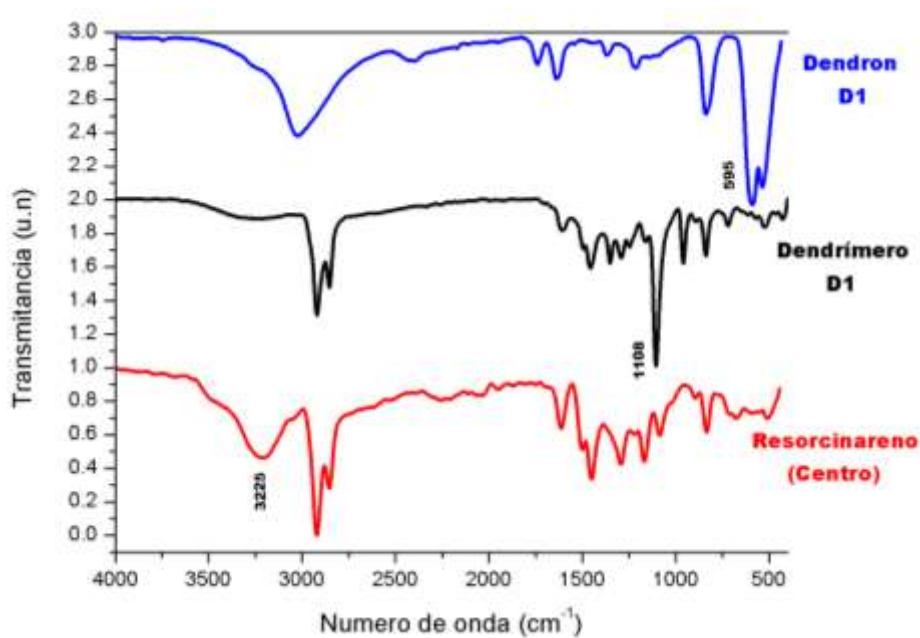


Figura 3.5 Correlación pico a pico de los espectros del dendron d1, el centro y el dendrímero D1 formado.

3.3.2 Síntesis de dendrímero D2

Al igual que el dendrímero **D1**, el dendrímero **D2** se obtuvo por la reacción de eterificación del centro y el dendrón **d2**. El compuesto obtenido (Compuesto **14**) fue caracterizado por las técnicas espectroscópicas de RMN de protón y FT-IR. El espectro RMM ^1H se muestra en la Figura 3.6, las señales de los protones aromáticos provenientes de las unidades de resorcinol, tiofeno, quinolina y los protones vinílicos se muestran en el rango de 8.02 a 6.84 ppm. La señal de los protones correspondientes a los metilenos puente entre el dendron y el resorcinareno se muestra a 4.16 ppm y el protón del metino puente se muestra a 3.55 ppm. Por último, las señales de los protones de las cadenas alifáticas se observan en el rango de 2.10 ppm a 0.92 ppm.

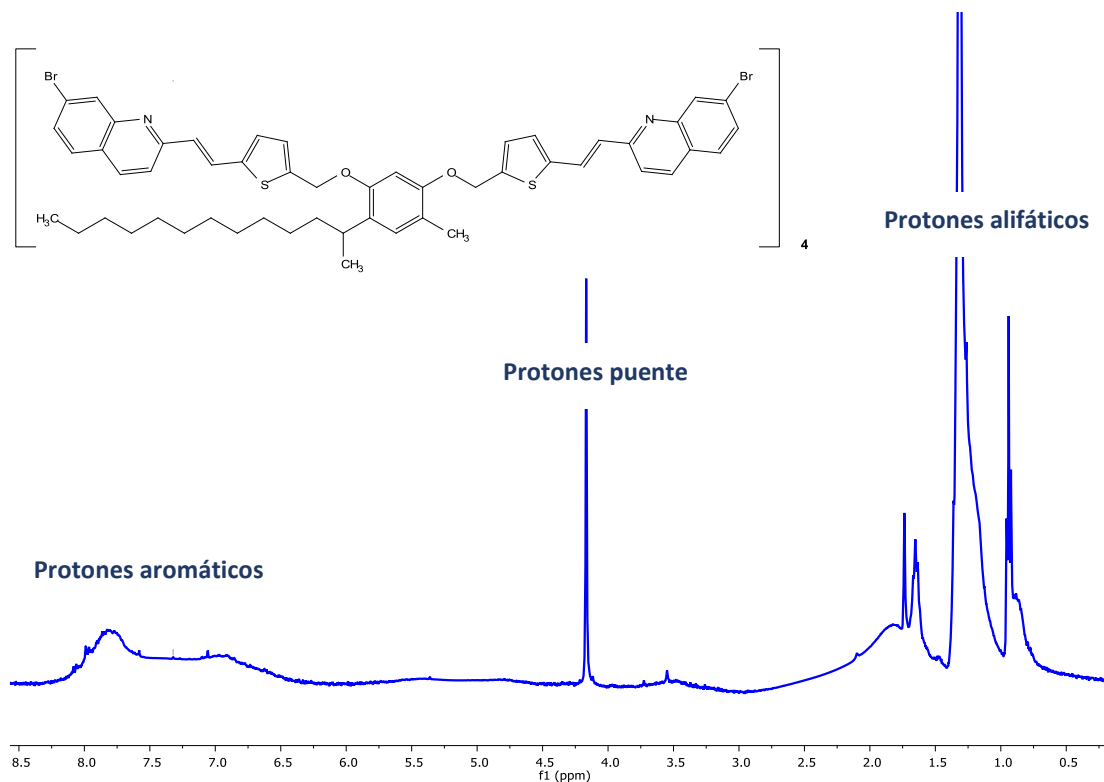


Figura 3.6 Espectro RMN ¹H del dendrímero D2.

Para visualizar mejor el acoplamiento del dendrímero **D2**, se realizó la correlación pico a pico de los espectros FT-IR del dendron **d2**, el centro y el dendrímero formado, se muestra en la Figura 3.7.

Hay dos modos de vibración que debemos verificar que han desaparecido, primero, la banda correspondiente a los modos de vibración del hidroxilo (3225 cm⁻¹) que junto a la banda de los modos de vibración C-O-C nos indicaría que se ha formado el éter; y segundo, la desaparición de los modos de vibración del enlace C-Cl (483 cm⁻¹), que nos confirmaría la unión del dendrón al centro. Del espectro del dendrímero **D2**, podemos resaltar la presencia de la banda ancha a 1378 cm⁻¹, correspondiente a los modos de vibración stretching C-O de los éteres, la banda ancha a 1608 cm⁻¹ correspondiente a la vibración C=C, está indicada solo para observar como aumentó el carácter aromático en el compuesto. El espectro FT-IR del D2 se puede verificar en el Anexo B-8.

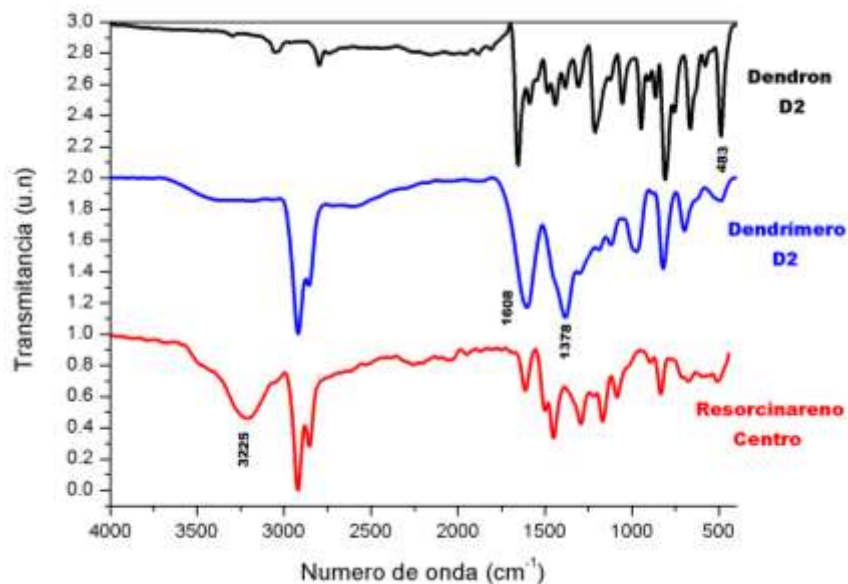
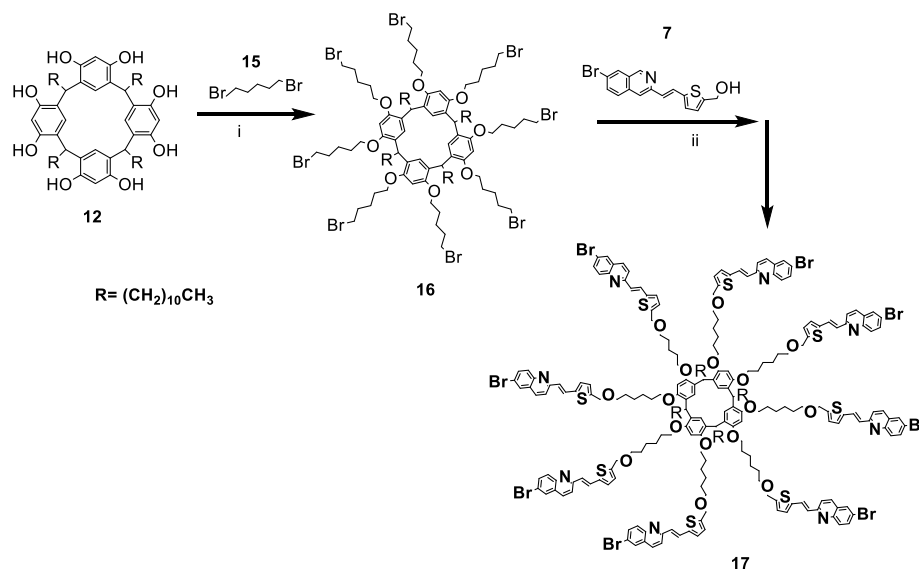


Figura 3.7 Correlación pico a pico de los espectros FT-IR del dendrón D2, el centro y el dendrímero formado.

3.3.3 Síntesis de dendrímero D3

Para la formación del dendrímero D3, se realizaron dos eterificaciones usando el 1,6 dibromo hexano. La primera reacción se llevó a cabo en presencia únicamente del resorcinareno y la segunda se realizó entre el resorcinareno eterificado y el dendrón **D3** (Compuesto **7**), como lo indica la ruta de reacción del Esquema 3.8.



Esquema 3.8 Ruta de síntesis del dendrímero D3. En donde i) NaOH, 18-crown-6, DMF; ii) NaH, THF.

El espectro RMN del dendrímero **D3** se muestra en la Figura 3.8, se ha dividido por regiones: de 8.00 a 6.94 ppm se muestra la región de los protones aromáticos provenientes de la quinolina, el tiofeno y el fenilo, en esta región también encontramos los protones vinílicos, en total integra para 76 protones.; la región de los grupos alifáticos se encuentra de 2.06 a 0.90, formada por 5 señales que integran para un total de 148 H. A 4.84 ppm encontramos la señal correspondiente a los protones del metino puente del corazón, a 3.41 y 3.99 ppm se muestran las señales correspondientes a los protones alfa al oxígeno.

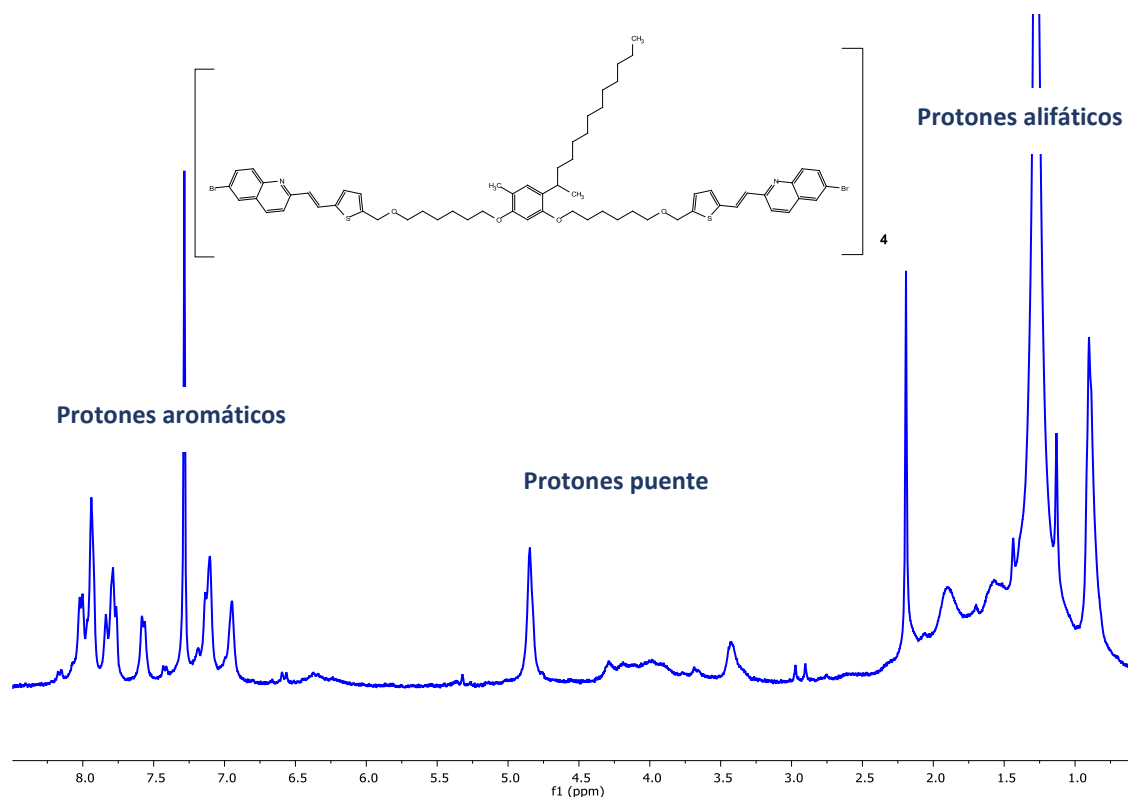


Figura 3.8 Espectro RMN ¹H del dendrímero D3.

Al igual que los compuestos anteriores, se realizó la correlación pico a pico de los espectros FT-IR del dendrímero **D3** en comparación con el centro eterificado y el dendrón **d3**. La Figura 3.9 muestra dicha correlación, en ella se puede observar que para el dendrímero **D3** las bandas ubicadas en 1262, 1012 y 1152 cm⁻¹ representan los modos de vibración de los éteres formados, las primeras dos bandas indican la vibración del C proveniente del anillo con el oxígeno y la última banda indica la vibración C-O del éter alifático. En el espectro del dendrímero ya no se observan bandas de vibración del hidroxilo, solo se observan bandas débiles a 3364 cm⁻¹ correspondientes a la vibración N-H de la quinolina y C-H de los anillos

aromáticos, el dendrímero conserva la banda a 485 cm^{-1} correspondiente a la vibración C-Br de la quinolina, pero desaparece la banda ancha a 550 cm^{-1} de la vibración C-Br del dibromo hexano.

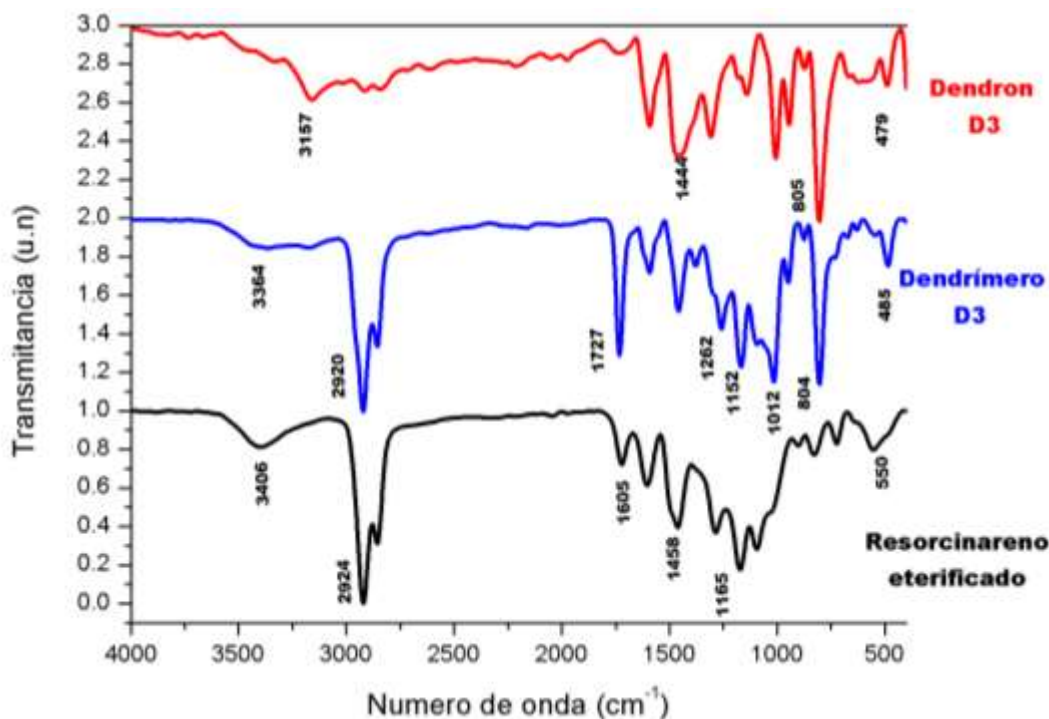
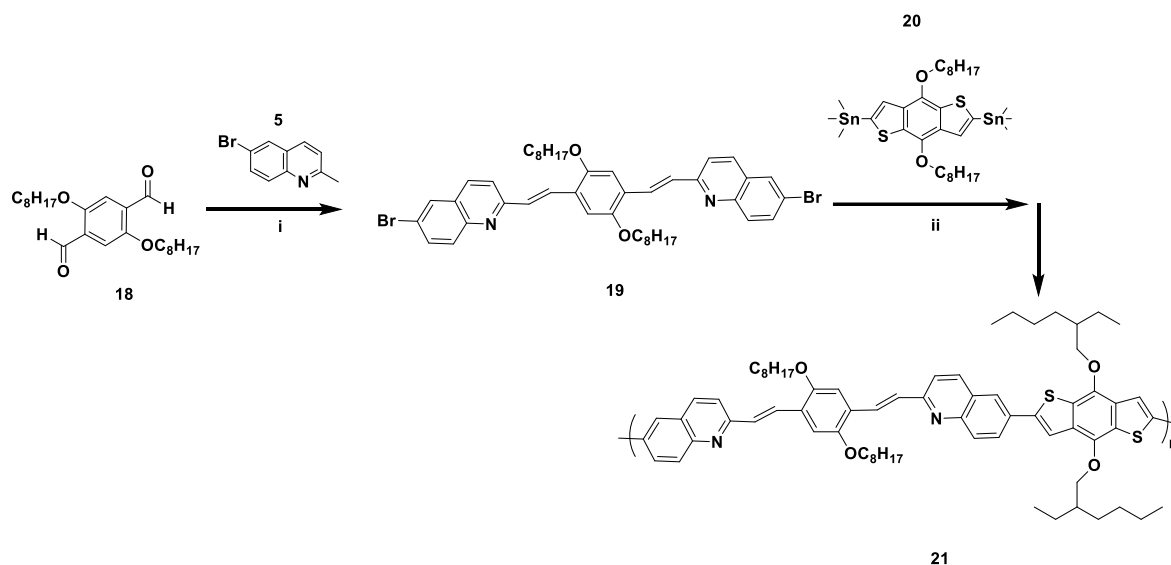


Figura 3.9 Correlación pico a pico de los espectros FT-IR del dendrímero D3, el dendron d3 y el centro eterificado.

3.4 SÍNTESIS DE POLÍMERO CONJUGADO P1

Como se mencionó en el desarrollo experimental, el polímero fue sintetizado en dos etapas: en la primera etapa se sintetizó un trímero **T1** por condensación Knoevenagel que fue utilizado como monómero para la posterior etapa, en donde se polimerizó por reacción de Stille. La ruta de síntesis del polímero se muestra en el Esquema 3.9, los compuestos sintetizados fueron caracterizados por RMN ¹H y FT-IR para confirmar su estructura. El mecanismo de reacción de la condensación de Knoevenagel se muestra en el Esquema 3.5, mientras que el mecanismo de la reacción de Stille se mostrará más adelante en el Esquema 3.10.



Esquema 3.9 Ruta de Síntesis del polímero conjugado P1. i) Ac₂O, 120°; ii) Pd (0), Tolueno, 90°.

3.4.1 Etapa 1: Síntesis de 1,4-bi (octiloxi)-2,5-bis[(4-(6-bromo-quinolin-2-vinil)-il)] benceno

El espectro RMN ¹H (Figura 3.10) del compuesto **19** muestra las señales de los protones de la quinolina en la región de 8.08 a 7.68 ppm, en conjunto con las señales de los protones del anillo proveniente del bisoctiloxi tereftaldehído. Los protones vinílicos los encontramos a 7.48 y 7.31 ppm, ambas son señales dobletes que integran para dos protones y tienen una J de acoplamiento igual a 16. Los protones del metileno alfa al oxígeno se muestran a 4.11 ppm en una señal triplete que integra para cuatro protones. Las señales de los protones de los metilenos de las cadenas alifáticas se muestran en la región de 1.94 a 1.33 ppm en tres señales que integran para 28 protones y finalmente la señal triplete a 0.90 ppm corresponde a los protones de los grupos metilo finales de las cadenas alifáticas.

En el análisis Infrarrojo podemos observar los modos de vibración del enlace C-O-C en las bandas a 1204 cm⁻¹ y 1057 cm⁻¹, el enlace vinílico lo podemos observar en la banda a 1586 cm⁻¹ característica del enlace C=C conjugado, además de la banda ubicada a 977 cm⁻¹ que indica los modos de vibración stretching del enlace *trans* disustituido, la banda a 823 cm⁻¹ hace referencia a la vibración bending fuera del plano del enlace C-H del anillo aromático, que también muestra la vibración C-C a 1492 cm⁻¹. Los modos de vibración del enlace C-H de las cadenas alifáticas se muestran en las bandas a 2917 y 2850 cm⁻¹, y finalmente, la banda

a 474 cm^{-1} representa la vibración C-Br de las quinolinas. El espectro FT-IR del compuesto **19** se puede visualizar en el Anexo B-11.

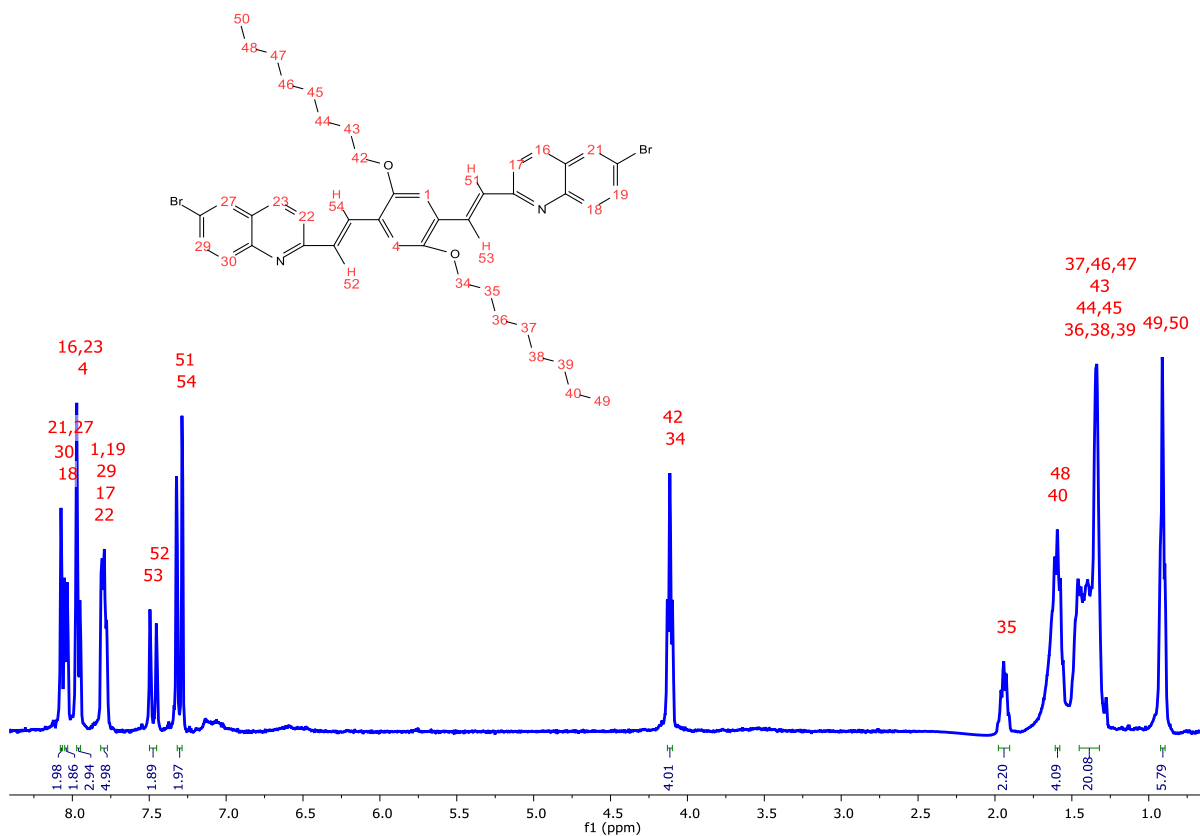
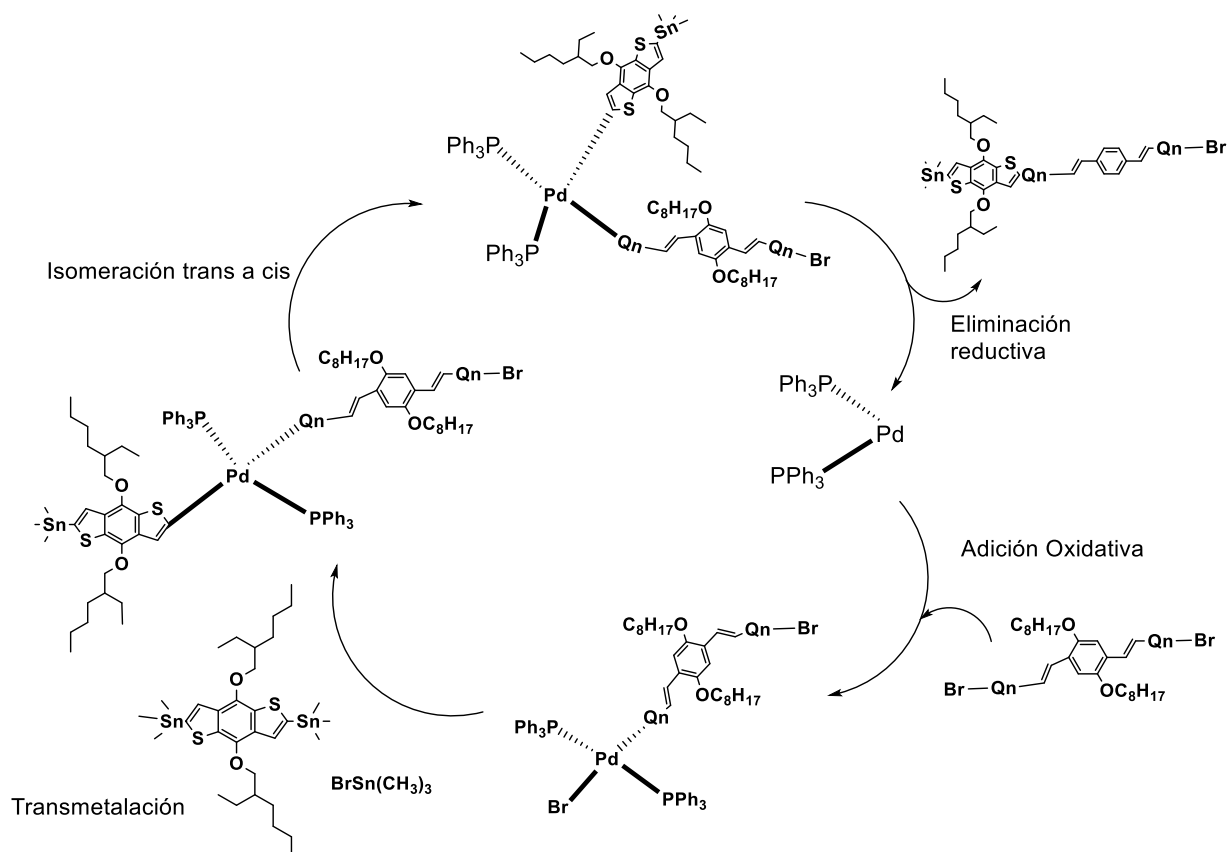


Figura 3.10 Espectro RMN ^1H del compuesto **19**.

3.4.2 Etapa 2: Síntesis del polímero

Como se mencionó anteriormente, el polímero conjugado **P1** fue sintetizado por reacción de Stille entre el compuesto **19** y el 2,6-Bis(trimetilestano)-4,8-bis(2-etilhexilo) benzo[1,2-b:4,5b']ditiófeno (BDT) (**20**). El mecanismo de reacción se muestra en el Esquema 3.10. Este método de polimerización produce copolímeros alternados a partir del acoplamiento cruzado C-C entre los monómeros, para lo que es necesario que uno de ellos se encuentre enlazado a un átomo de estaño, mientras que el segundo contenga un halógeno. En general la reacción catalizada con paladio consta de cuatro etapas principales: una vez activado el paladio [$P(II) \rightarrow P(0)$] el primer paso es una adición oxidativa, en la que el haluro de arilo (CzOH) se

adiciona al paladio (0) oxidándolo a paladio (II), en segundo lugar y debido a la diferencia de electronegatividades de los metales presentes se lleva a cabo la transmetalación entre el compuesto orgánico estañado (BDT) y el paladio oxidado situando a los dos componentes orgánicos en el mismo centro metálico, finalmente se genera el enlace C-C de los compuestos orgánicos y la restauración del $[P(II) \rightarrow P(0)]$ mediante la eliminación reductiva a través un mecanismo asociativo de los compuestos, por lo que para que se lleve a cabo es necesaria la isomerización *trans* a *cis* de los compuestos.



Esquema 3.10 Mecanismo de reacción de la polimerización de Stille.

El copolímero obtenido (**21**) fue caracterizado por Resonancia Magnética Nuclear de protón cuyo espectro se muestra en la Figura 3.11. El espectro está dividido por regiones, en el rango de 8.14 a 6.61 ppm se encuentran las señales que corresponden a los protones aromáticos y vinílicos e integran para 18 protones; los protones alfa al oxígeno se encuentran a 5.17 y 4.15 ppm, ambas señales singuletes integran para cuatro protones; finalmente las señales correspondientes a los protones de las cadenas alifáticas se muestran en la región de 2.09 a 0.94 ppm, e integran para 66 protones.

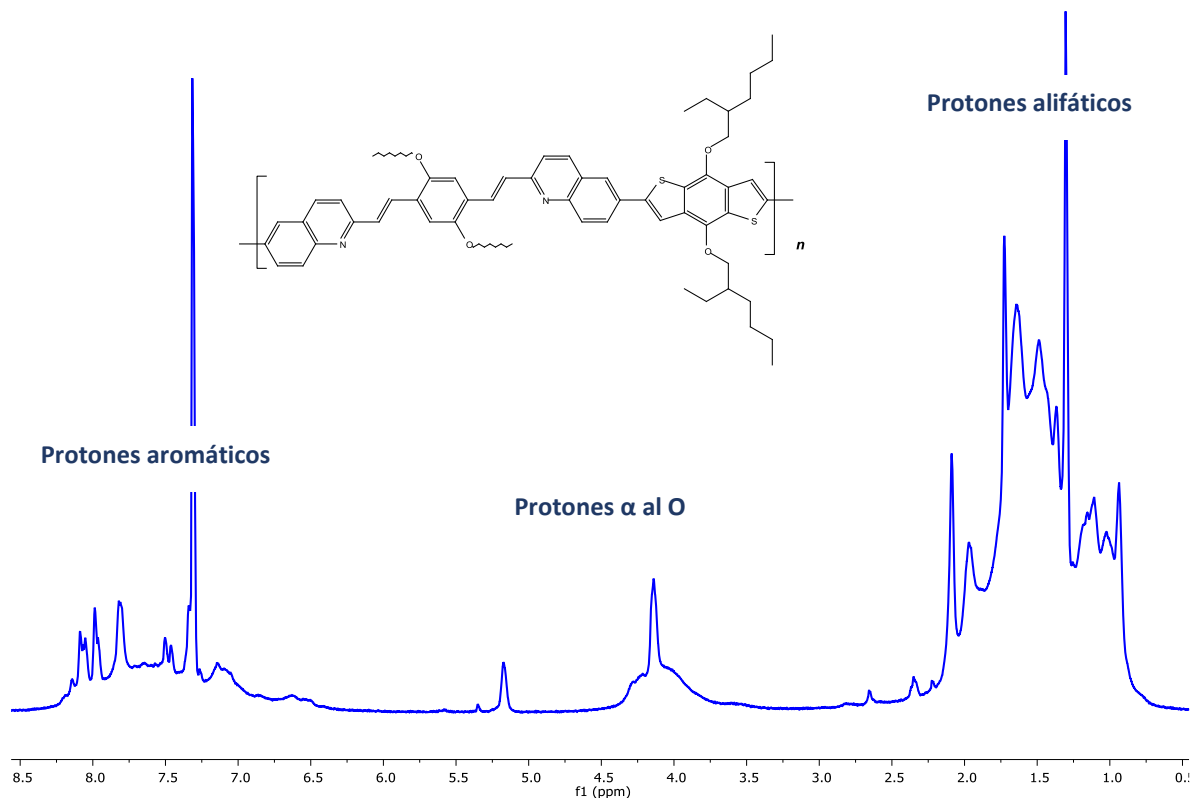


Figura 3.11 Espectro RMN ¹H del polímero conjugado P1.

El compuesto **21** también fue caracterizado por FT-IR, en el espectro podemos identificar las bandas típicas de las vibraciones C-H de las cadenas alifáticas a 2917 y 2850 cm⁻¹, las bandas a 1592 cm⁻¹ y 1412 cm⁻¹ representan la vibración del enlace C-C en los grupos aromáticos mientras que la banda a 823 cm⁻¹ representa la vibración C-H de los mismos. La vibración del éter se puede observar en las bandas a 1208 y 1045 cm⁻¹, mientras que la vibración del enlace C=C del grupo vinílico *trans* disustituido se puede observar en las bandas a 1618 y 960 cm⁻¹. Las bandas de los modos de vibración de los enlaces con heteroátomos se muestran a 1317 cm⁻¹ para el enlace C-N de la quinolina y 715 cm⁻¹ para el enlace C-S del tiofeno. El espectro FT-IR se puede observar en el Anexo B-12.

El compuesto **21** fue caracterizado por cromatografía por permeación en gel (GPC) resultando en un Mw=4466 g/mol.

3.5 ESPECTROSCOPIA UV-VISIBLE

Todos los compuestos sintetizados fueron caracterizados por espectroscopia Ultravioleta Visible en solución, utilizando cloroformo grado espectroscópico como disolvente; los espectros pueden visualizarse en el Anexo C.

La información obtenida de los espectros UV-Visible es la longitud máxima de absorción (λ_{abs}), el ancho de banda de media altura (Half Height Bandwidth, HHBW_{abs}), el band gap óptico ($E_{g\acute{o}pt}$) y el coeficiente de absortividad. El procedimiento para obtener estos parámetros fue mencionado en el Capítulo II.

3.5.1 Dendrimeros

La Figura 3.12 muestra una comparación de los espectros de absorción normalizados de los dendrimeros **D1**, **D2** y **D3** en solución.

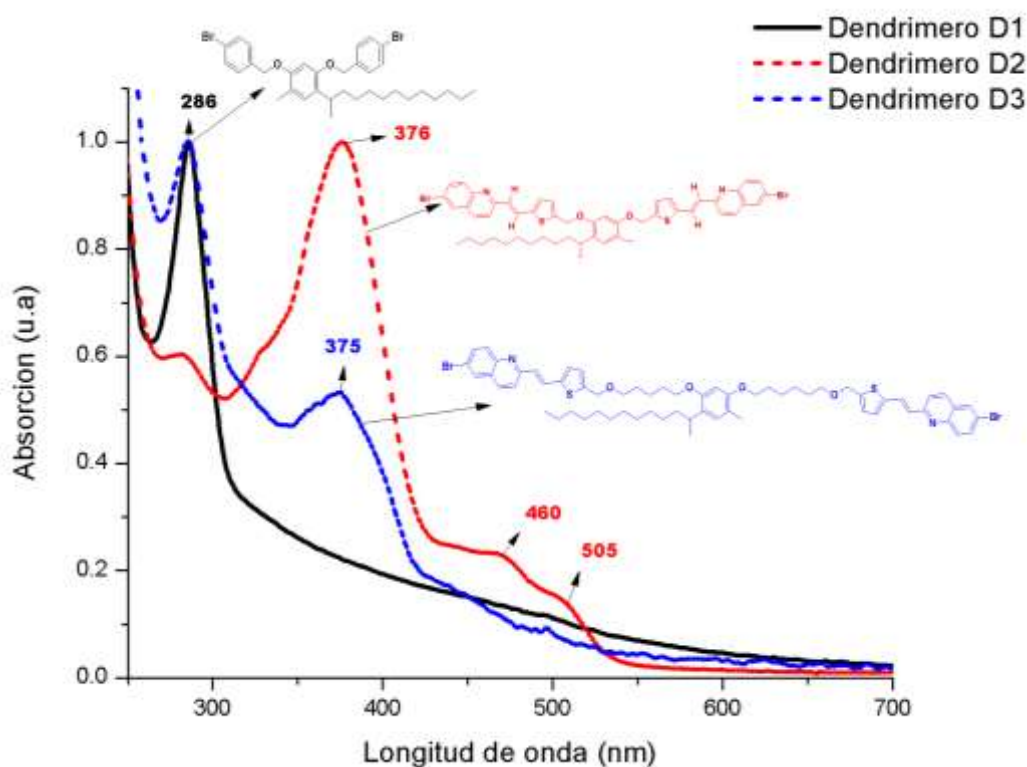


Figura 3.12 Gráfica comparativa de los espectros de absorción de los dendrimeros **D1**, **D2** y **D3**. $\lambda_{m\acute{a}x-D1}=286$ nm; $\lambda_{m\acute{a}x-D2}=376$ nm; $\lambda_{m\acute{a}x-D3}=285$ nm.

El dendrímero **D1** posee una absorción máxima a 286 nm, misma transición que presenta el centro de resorcinareno. Esto nos indica que el **D1** conserva las transiciones electrónicas del centro, sin embargo, los parámetros de absorción (Tabla 3.1) demuestran que los dendrones disminuyen la absorptividad y el band gap óptico del dendrímero en comparación al centro. El espectro del **D1** muestra un rango amplio de absorción que en realidad se trata de la presencia de aglomerados que entorpecen las mediciones ópticas, la existencia de aglomerados se puede comprobar debido al color oscuro del compuesto.

El espectro UV-Visible del **D2** tiene un amplio rango de absorción (250 nm a 550 nm), presentando su máximo (λ_{abs}) a 376 nm y dos hombros a 460 y 505 nm que pueden ser transiciones π - π^* provenientes de un estado de transferencia de carga; el espectro de absorción en función de la absorptividad (Anexo C-8) muestra que las tres transiciones tienen una absorptividad similar, además, a diferentes concentraciones el espectro se muestra estable. Al observar las propiedades ópticas del dendrímero **D2** comparadas con su dendrón estructural (Tabla 3.1) vemos que el **d2** tiene mejores propiedades de absorción, es decir, una absorción máxima más desplazada al rojo ($\lambda_{\text{abs}}=418$ nm), mayor absorptividad y menor band gap óptico ($E_{g_{\text{opt}}}$). Esto es debido a que el dendron es una molécula pequeña, lineal y conjugada, lo que facilita la movilidad del electrón; en cambio, la movilidad del dendrímero es más limitada puesto que es una molécula grande, flexible y su conjugación se ve interrumpida por el metileno puente entre el dendron y el centro. Además, si comparamos las propiedades de los dendrones **d2** y **d3**, observamos que a pesar de ser estructuras similares, las propiedades del **d2** son mejores debido a que el átomo de Cl en su estructura actúa como un elemento auxocromo¹³ que desplaza su longitud de onda de absorción máxima a menores energías, provocando un desplazamiento batocrómico¹⁴ de 45 nm. Ya que el **d2** pierde su átomo de cloro al ser acoplado al centro, esta transición se desplaza a 376 nm en el dendrímero y es la de máxima absorción.

En el caso del dendrímero **D3**, la mayor absorción es a 286 nm con una segunda transición de menor absorción a 375 nm. Por comparación, sabemos que la transición a 286 nm es

¹³ Grupo que no absorbe como tal pero que tiene efecto en la absorción del cromóforo, induce desplazamientos, según su polaridad, además la disponibilidad de electrones no enlazantes que pueden entrar en transiciones también contribuye en gran medida al efecto de un auxocromo.

¹⁴ Desplazamiento de la longitud de onda de absorción de una sustancia hacia longitudes de onda mayores.

efectuado por el centro y la segunda transición corresponde a los dendrones. Si observamos la estructura del dendrímero notamos que la conjugación se ve interrumpida por las cadenas alifáticas del 1,6 bromo hexano que se utilizó como puente entre el dendrón y el centro, por esto se observan por separado las transiciones del centro y los dendrones y no se presenta un estado de transferencia de carga (como en el caso del **D2**), pero la formación del dendrímero sí reduce su $E_{g\text{ópt}}$.

Tabla 3.1 Propiedades del espectro de absorción en solución de los dendrímeros, dendrones y el centro de resorcinareno (la absorptividad es calculado a partir del valor de lambda máxima de absorción).

Compuesto	λ_{abs} [nm]	HHBW _{abs} [nm]	$E_{g\text{ óptico}}$ [eV]	ϵ ($\lambda_{\text{máx}}$) ϵ [$\text{Lg}^{-1} \text{cm}^{-1}$]
Centro resorcinareno	286	19	4.05	13.8
Dendron d1	229	17	4.89	--
Dendrímero D1	286	34	3.91	9.5
Dendron d2	418	82	2.52	38.3
Dendrímero D2	376 _(máx) , 460 y 505	96	2.78	17.9
Dendron d3	373	90	2.95	---
Dendrímero D3	285 _(máx) y 375	23	2.88	1.4

Tanto el **D3** como el **D1** fueron descartados para estudios posteriores debido a que no presenta buenas propiedades para su aplicación en celdas solares; absorben en el rango Ultravioleta dejando fuera su viabilidad para la absorción del espectro solar, presentan $E_{g\text{ópt}}$ amplios por lo que se necesita de mucha energía para excitar sus electrones y aun lográndolo sus propiedades de absorptividad son las más bajas de todos los compuestos analizados.

3.5.2 Polímero conjugado P1

La Figura 3.13 muestra la comparación del espectro de absorción del copolímero conjugado **P1** con sus dos monómeros estructurales: BDT y Trímero **T1**. Se puede observar que la absorción del polímero no es solo la suma de las transiciones de los monómeros de partida, sino que muestra un espectro único con una $\lambda_{\text{abs}}=449$ nm y una segunda transición a 542 nm, probablemente debido a un estado de transferencia de carga. El polímero conjugado **P1** cubre casi todo el espectro visible con un rango de 315 a 690 nm.

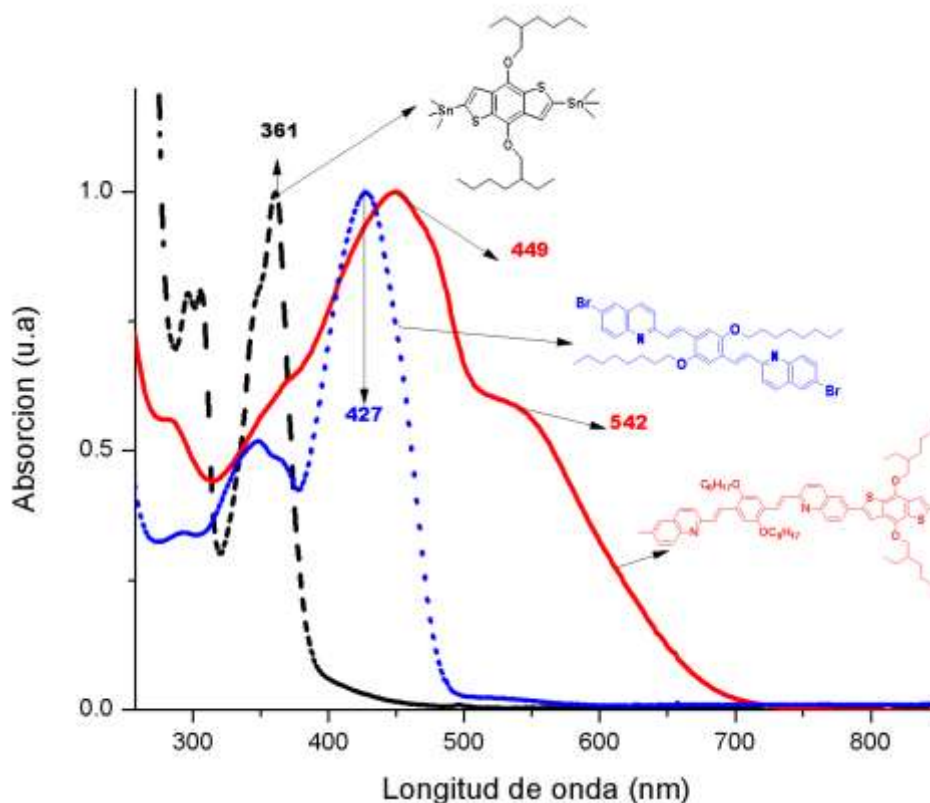


Figura 3.13 Espectros UV-Visible del copolímero conjugado **P1** y sus monómeros estructurales.

$\lambda_{m\acute{a}x-BDT}=361\text{ nm}$; $\lambda_{m\acute{a}x-T1}=417\text{ nm}$; $\lambda_{m\acute{a}x-P1}=449\text{ nm}$.

Tanto el polímero **P1** como el trímero **T1** sufren cambios de coloración al estar expuestos a la luz visible, por lo que se evaluaron las propiedades de ambos compuestos en sus diferentes coloraciones (Figura 3.14), es importante mencionar que no se realizaron estudios para verificar la reacción reversible de los materiales, ya sea fotoquímica o térmicamente, y por esto no manejaremos la propiedad como fotocromismo¹⁵.

La Figura 3.14 a), presenta los espectros de absorción del trímero **T1** antes de la exposición a la luz (línea color verde, **T1V**) y después de estar expuesto (línea color rojo, **T1R**). En caso de que se hubieran realizado los estudios para confirmar la reacción reversible y se pudieran tratar como compuestos fotocromicos, se diría que se trata de un fotocromismo

¹⁵ Transformación reversible de una especie química entre dos estados A y B inducida en una o ambas direcciones por la radiación electromagnética.

diastereoselectivo, es decir, el cambio fotoinducido del espectro de absorción entre dos diastereoisómeros¹⁶, debido a la configuración *cis* y *trans* de la molécula del trímero [41].

En la Figura 3.14 b), se puede observar la transformación del trímero a través de 21 experimentos de espectroscopia UV-Visible en un tiempo de 5 minutos aproximados. Teniendo la misma solución, se observan las mismas transiciones electrónicas con un desplazamiento batocrómico de 89 nm, presentando una $\lambda_{\text{abs}}=427$ nm para el **T1V** y una $\lambda_{\text{abs}}=516$ nm para el trímero **T1R**. La primera transición ($\lambda=349$ nm en **T1V** y $\lambda=403$ nm en **T1R**) se debe a las absorciones del anillo octiloxi sustituido [42].

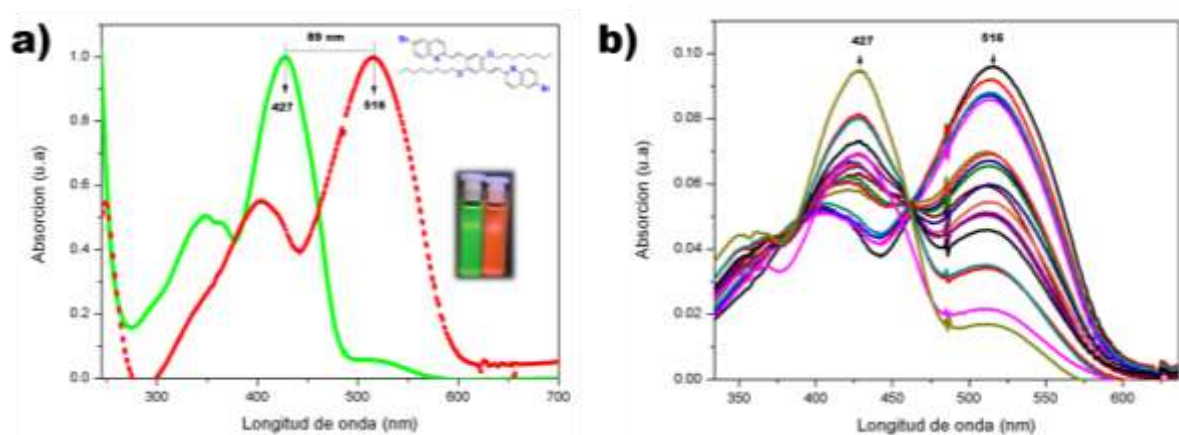


Figura 3.14 a) Espectros de absorción normalizado del trímero **T1** sin exposición a la luz (línea verde, $\lambda_{\text{máx}}=427$ nm) y después de estar expuesto (línea roja, $\lambda_{\text{máx}}=516$ nm). b) Evolución del trímero **T1** a través de 21 experimentos UV-visible.

Para el polímero **P1** se observó una situación similar debido a las unidades del trímero **T1** que lo conforman y que le dan la posibilidad de tener conformación *cis* y *trans* en su estructura molecular. En la Figura 3.15 a), se representan los espectros de absorción en oscuridad (verde, **P1V**) y en contacto con luz (rojo, **P1R**). Se observa un desplazamiento batocrómico de 93 nm en las longitudes de absorción máxima, sin embargo, en la Figura 3.15 b), observamos que tanto **P1V** como **P1R** presentan dos transiciones, probablemente la transición $\pi \rightarrow \pi^*$ de cada uno de los diastereoisómeros. Al ir absorbiendo la luz, la intensidad de absorción de las transiciones se invierte debido al incremento del número de

¹⁶ Clase de estereoisómeros tales que no son superponibles, pero tampoco son imagen especular uno del otro.

moléculas que van cambiando su configuración a *cis* (**P1R**) y que presentan una brecha energética menor (Tabla 3.2).

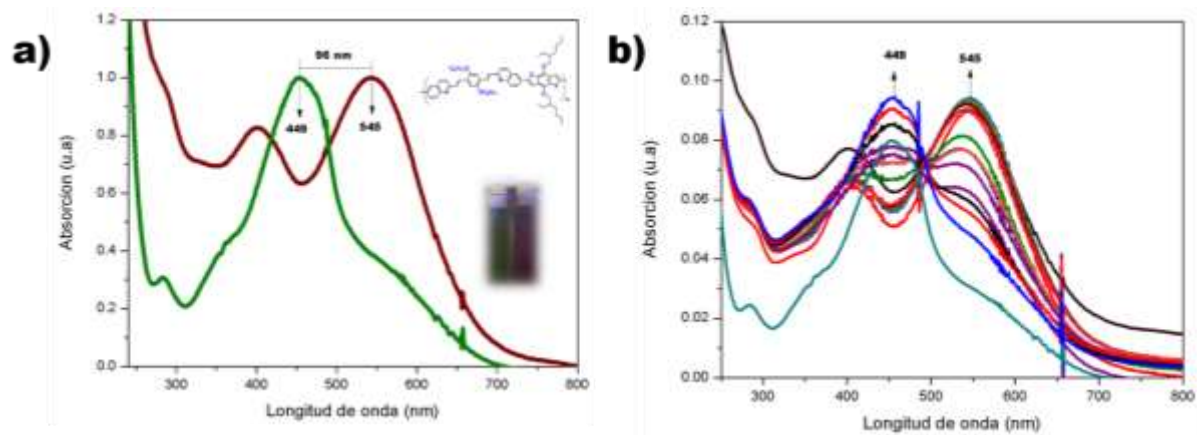


Figura 3.15 a) Espectros de absorción del polímero sin exposición a la luz (verde, **P1V**) y después de la exposición (rojo, **P1R**). b) Evolución del polímero P1 a través de 17 experimentos Uv-visible.

Tanto el trímero **T1** como el polímero **P1** sufren desplazamientos hacia el rojo (por lo tanto, disminución del $E_{g\text{ópt}}$) al estar en contacto con la radiación UV-visible. No se realizaron estudios para entender el fotocromismo de los compuestos, tales como: cambio de coloración en función del tiempo, del solvente, de la radiación o la temperatura, ni mediciones del coeficiente de extinción molar para ambas coloraciones, ya que estos estudios no forman parte del objetivo del trabajo. Sin embargo, el estudio del fotocromismo es importante para otras aplicaciones de los compuestos, por ejemplo, su aplicación en sensores.

Los parámetros calculados a partir de los espectros de absorción se muestran en la Tabla 3.2. Al comparar las propiedades de absorción de los compuestos, resaltamos que el polímero en su forma estable (**P1V**) tiene un $E_{g\text{ópt}}$ de 1.8 eV, un buen valor para ser considerado un semiconductor orgánico. Su amplio espectro de absorción y su absorción máxima ($\lambda_{\text{abs}}=449$ nm) cercana a la longitud máxima de emisión del espectro solar ($\lambda_{\text{em}}=500$ nm), son una ventaja para su aplicación en celdas. Además, el **P1V** permite la posibilidad de formar películas visualmente uniformes (Figura 3.16 a) con técnicas simples como el spincoating y la sumersión, pero al estar en contacto con la luz, la uniformidad de la película disminuye visualmente.

Tabla 3.2 Parámetros obtenidos de los espectros de absorción en solución del copolímero conjugado **P1** y sus monómeros estructurales.

Compuesto		λ_{abs} [nm]	HHBW_{abs} [nm]	E_g óptico [eV]	ϵ ($\lambda_{\text{máx}}$) ϵ [$\text{Lg}^{-1} \text{cm}^{-1}$]
Trímero T1	TIV	349, 427 (máx)	74	2.6	59.57
	TIR	403, 516 (máx)	104	2.06	---
Polímero conjugado P1	PIV	449	230	1.8	37.37
	PIR	400, 545 (máx)	262	1.7	---
BDT		361	37	3.16	---

A pesar de que la absorptividad específica del **T1V** es mayor al **P1V**, si realizamos una relación porcentual para la misma concentración en g/L, resulta que el **P1V** tiene una absorptividad solo del 30% menor que el **T1V**.

3.5.3 Espectroscopia UV-Visible en película.

Se realizaron experimentos de espectroscopia ultravioleta-visible en película a los compuestos finales (con excepción del D3). Las películas fueron formadas por inmersión en soluciones con cloroformo espectroscópico y absorbancias de 0.05 ± 0.02 . La Figura 3.16 muestra fotografías de algunas de las películas analizadas.

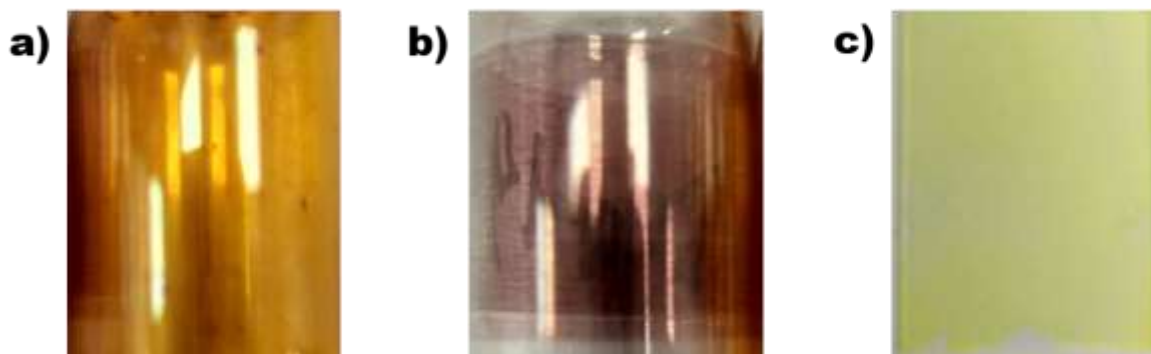


Figura 3.16 a) Película de PIV formada en sustrato de vidrio por inmersión. b) Película de PIR formada en sustrato de vidrio por inmersión. c) Película de TIV formada por spin coating.

El cambio de coloración de los compuestos **T1** y **P1** por interacción con la luz o la temperatura también se presenta en las películas, aunque la isomería ya no es tan favorecida. En el Anexo C-11 se muestra la evolución del **P1** al aumentar el número de películas formadas (no. de inmersiones) y analizarlas en el espectrofotómetro UV-Visible. Se deben

considerar las propiedades del **P1R** ya que, al absorber la radiación visible, el **P1** reducirá su bandgap óptico y se desplazará su $\lambda_{m\acute{a}x}$ de absorción llegando a los 540 nm.

En la Figura 3.17 se presentan los espectros normalizados de absorción en película. Se observa el amplio espectro del polímero **P1**, cubriendo hasta los 700 nm del espectro visible con un $\lambda_{abs} = 483 \text{ nm}$. Tanto el **T1** como el **P1** se encuentran dentro del rango de emisión del espectro solar (con mayor intensidad de 413 a 720 nm), siendo el **P1** el más cercano a la emisión máxima del espectro solar ($\lambda_{em}=500 \text{ nm}$). Sin embargo, la absorción máxima de ambos dendrímeros queda fuera de este rango.

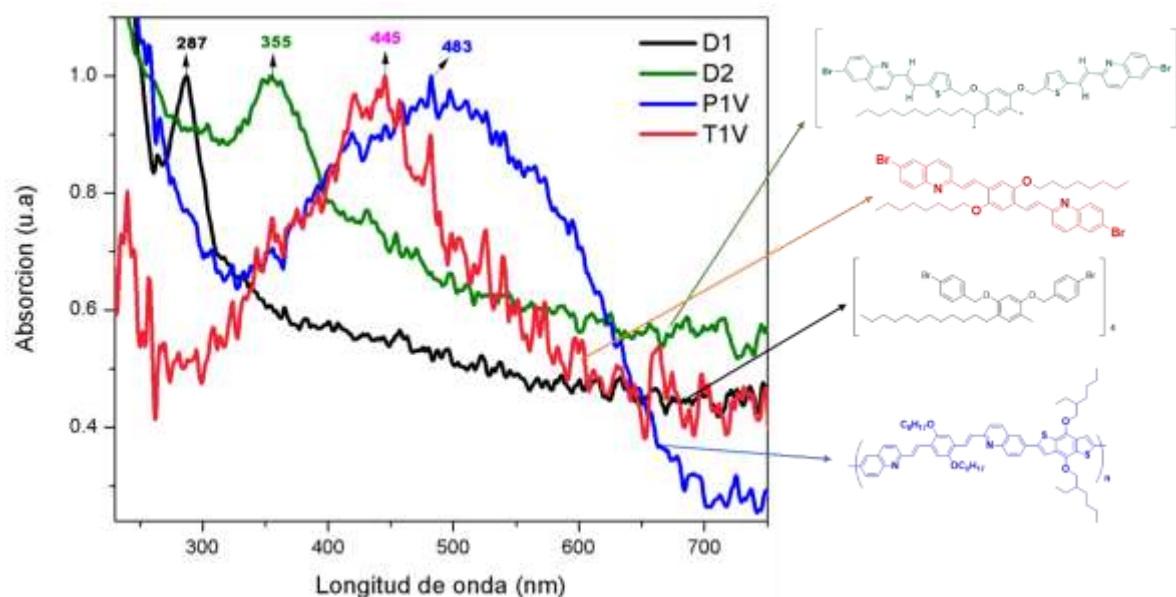


Figura 3.17 Espectros de absorción en película obtenida por sumersión en soluciones con 0.05 de absorción.

La Tabla 3.3 presenta los parámetros obtenidos de los espectros de absorción en película de los compuestos. El bandgap óptico de las películas es menor del presentado en solución debido a que se elimina la interacción de las moléculas con el solvente y, al formar la película, las moléculas adquieren cierto grado de cristalinidad que facilita la movilidad de los electrones. La absorción máxima del **P1** está muy cercana a la absorción máxima del P3HT en película ($\lambda_{abs}=512 \text{ nm}$, [43]). El band gap óptico del **P1** es menor al presentado por el P3HT en película (1.9 eV [44]). Estas propiedades indican que el **P1** podría funcionar como un material potencial para celdas solares orgánicas.

Tabla 3.3 Parámetros calculados a partir de los espectros de absorción en películas formadas por inmersión de los compuestos finales en solución con cloroformo HPLC.

Compuesto		λ_{abs} [nm]	HHBW _{abs} [nm]	Eg óptico [eV]
Dendrímero D1		287	25	3.73
Dendrímero D2		382	66	2.57
Trímero T1	TIV	445	140	1.95
Polímero conjugado P1	PIV	482	307	1.63
	PIR	540	301	1.58

En general, un material orgánico semiconductor que será dirigido a su aplicación en celdas solares debe ser capaz de absorber una buena parte del espectro solar y formar películas por técnicas simples. El estudio de las propiedades ópticas nos llevó a descartar algunos compuestos que no cumplieran con características para su uso en celdas solares orgánicas: el **D1** debido a su absorción a bajas longitudes de onda ($\lambda_{\text{abs}}=286$ nm) y por tanto un amplio $E_{\text{gopt}}=3.91$ eV, a pesar de que tiene la capacidad de formar películas por técnicas simples, su tendencia a formar aglomerados le resta calidad morfológica a la película; y el **D3** por razones similares ya que preferimos continuar con los compuestos que absorbían por arriba de los 400 nm.

Los materiales elegidos para los estudios en celdas solares fueron el dendrímero **D2** con un rango de absorción de 300 a 545 nm, el trímero con una absorción de 300 a 489 nm y el polímero abarcando de 300 a 700 nm del espectro electromagnético.

3.6 ESPECTROSCOPIA DE FLUORESCENCIA ESTÁTICA Y DINÁMICA

Las propiedades de emisión fueron evaluadas únicamente para los compuestos que presentaron las mejores propiedades de absorción: dendrímero **D2**, dendron **d2**, trímero **T1** y polímero conjugado **P1**. Los compuestos fueron caracterizados en solución utilizando cloroformo grado espectroscópico como solvente. Se analizaron 3 soluciones de cada compuesto con un 0.04, 0.06 y 0.08% de absorción.

La información obtenida de los espectros de emisión es: Longitud de emisión máxima (λ_{emi}); el ancho de banda de media altura (Half Height Bandwidth, $HHBW_{emi}$), tomado como la distancia en nanómetros a 0.5 de intensidad en los espectros de fluorescencia normalizados a uno; el desplazamiento de Stokes (cm^{-1}) como la diferencia entre el máximo de emisión y el máximo de absorción de los espectros normalizados; la energía del primer estado excitado ($E_{1,0}$) como el punto en el que se intersectan los espectros de absorción y emisión y el rendimiento cuántico en solución.

El tiempo de vida del fluoróforo (τ) en nanosegundos, así como las constantes de decaimiento radiativas (k_r) y no radiativas (k_{nr}) se obtuvieron mediante estudios de fluorescencia dinámica en solución, utilizando las ecuaciones que se indicaron en la Capítulo II.

3.6.1 Dendrímero

Debido a que el dendrímero **D2** y su dendron **d2** presentaron poca intensidad de emisión, el cálculo de su rendimiento cuántico fue realizado utilizando el método indirecto, tomando como patrón al sulfato de quinina disuelto en ácido sulfúrico (H_2SO_4) 0.1 M, el valor del rendimiento cuántico de la quinina es 0.54 a una λ de excitación de 350 nm.

El espectro de absorción del dendrímero **D2** (Anexo C-8) presenta una banda máxima de absorción ($\lambda_{abs}=376$ nm) y dos hombros a 460 y 505 nm. Para entender las propiedades de emisión, el experimento de fluorescencia fue hecho a dos longitudes de excitación (λ_{exc}) diferentes: 366 nm (rojo) y 450 nm (azul). La Figura 3.18 presenta el espectro de emisión del **D2** a ambas longitudes de onda de excitación, para mayor comodidad nombraremos con clave cada espectro, rojo=EM366 y azul=EM450.

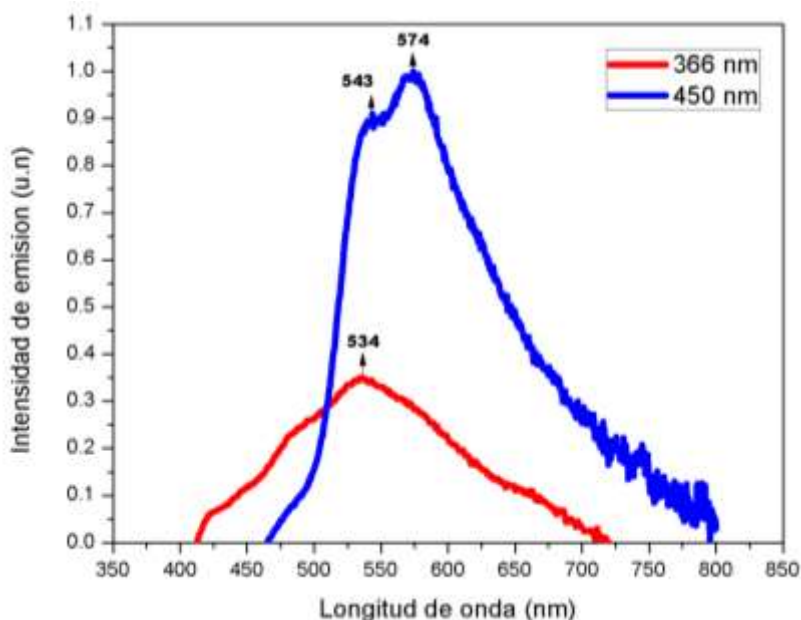


Figura 3.18 Espectros de emisión del D2 a dos diferentes longitudes de onda de excitación (366 y 450 nm), unidades normalizadas considerando la absorción a 574 nm = 1.

Según la regla de Kasha, el espectro de emisión para un compuesto es independiente de la longitud de onda de excitación, debido a que este refleja la distribución electrónica en el estado excitado [45]. El dendrímero **D2**, muestra un espectro de emisión diferente en cada longitud de onda de excitación. Para las moléculas puras, el espectro de excitación es la imagen de su espectro de absorción, con base en esto, se procedió a realizar el espectro de excitación para cada longitud de onda de excitación con el fin de verificar que se tratara de un solo fluoróforo presente.

En el Anexo D-2 se pueden observar los espectros de excitación del compuesto **D2**; para EM366, el espectro de excitación no coincide con el espectro de absorción del compuesto, tiene un ligero desplazamiento hacia menores energías. Para verificar que no correspondieran a las transiciones de los compuestos de partida, ambos espectros se compararon con los espectros de emisión del centro y al dendron **d2**. En el espectro de absorción del resorcinareno (Anexo C-6) las transiciones electrónicas son de alta energía, pero se observa un hombro débil a 439 nm, probablemente debido a la transición $n-\pi^*$ de la resonancia del anillo con el hidroxilo. El centro se excitó a esta longitud de onda y se obtuvo un máximo de emisión a 538 nm. Esta transición coincide con el máximo de emisión del espectro EM366 y la primera transición del EM450 del **D2**, por lo que se puede decir que esta transición $S_1 \rightarrow S_0$

corresponde al estado excitado del centro. El EM366 es bastante ancho, tiene una $HHBW_{emi}$ de 200 nm, por lo que se puede decir que se trata de la suma de varias transiciones, esto justificaría el desplazamiento batocrómico del espectro de excitación.

Para EM450, ambos espectros de excitación ($\lambda_{em}=543$ y $\lambda_{em}=574$) coincide solo con los hombros del espectro de absorción, lo que nos hace pensar que con una excitación de menor energía la transición más probable es la de los estados excitados de transferencia de carga dentro del dendrímero. Debido a que el dendrímero **D2** es una macromolécula ramificada, existen interacciones electrónicas intermoleculares que se vuelven más probables con una excitación más energética y que resultan en mayores pérdidas de energía por procesos no radiativos. En EM366, la pérdida de energía por conversiones internas es mucha, como se muestra en el desplazamiento de Stokes, que tiene un valor de 7658.6 cm^{-1} ; como el EM366 es la suma de muchas transiciones del estado excitado, se puede suponer que, con alta energía de excitación, los electrones saltan a niveles mayores al S_1 , probablemente a niveles dentro del S_2 , perdiendo energía por procesos internos de relajación a menores niveles del LUMO. Como la pérdida de energía por procesos no radiativos es menor en EM450, su rendimiento cuántico es mayor que en EM366 (ver Tabla 3.4), pero sigue siendo un rendimiento bajo en comparación a otros fluoróforos, sin embargo, su K_{nr} tiene un valor mayor, igual a $77.8 \cdot 10^{11} \text{ [s}^{-1}\text{]}$, que nos indica que los procesos no radiativos gobiernan la desexcitación del compuesto, en 1.18 ns, tiempo que se encuentra en el rango de los reportados para semiconductores comunes, tales como el TTP que cuenta con un tiempo de relajación de 1.27 ns.

En cuanto al dendron **d2**, presenta un máximo de emisión de 505 nm con una $\lambda_{exc}=404$ nm, tiene un rendimiento cuántico muy bajo, igual a 0.6%; la mayoría de la energía absorbida se disipa en conversiones internas y otros procesos no radiativos que podrían incluir la transferencia de carga, lo que sería bueno para su aplicación en celdas solares, sin embargo, la desexcitación es muy rápida, 0.29 ns, y eso nos hace dudar de su aplicabilidad, ya que los excitones tendrían una rápida recombinación.

En la Tabla 3.4 se muestran las propiedades de emisión calculadas para el dendrímero **D2**, comparadas con las calculadas para su dendrón **d2** (Compuesto 9). Entre paréntesis se muestra la longitud de onda de excitación en cada experimento.

Tabla 3.4 Parámetros obtenidos de los espectros de emisión del dendrímero D2 y su dendron. La longitud de onda entre paréntesis es la longitud de excitación con que se llevaron a cabo los experimentos.

Compuesto	λ_{em} [nm]*	HHBW _{em} [nm]*	$\Delta\nu$ [cm ⁻¹]	E1,0 [eV]*	Φ [%]*	τ [ns]*	K _{rad} 10 ⁻¹¹ [s ⁻¹]*	K _{nr} 10 ⁻¹¹ [s ⁻¹]*
Dendrímero D2	534 ₍₃₆₆₎	200 ₍₃₆₆₎	7658.6	2.83 ₍₃₆₆₎	3.1 ₍₃₆₆₎	1.67 ₍₃₇₀₎	1.4 ₍₃₇₀₎	59 ₍₃₇₀₎
Dendrímero D2	572 ₍₄₅₀₎	128 ₍₄₅₀₎	2860.4	2.40 ₍₄₅₀₎	8.3 ₍₄₅₀₎	1.18 ₍₄₅₀₎	7.1 ₍₄₅₀₎	77.8 ₍₄₅₀₎
Dendron d2	505 ₍₄₀₈₎	101 ₍₄₀₈₎	4121	2.67 ₍₄₀₈₎	0.6 ₍₄₀₈₎	0.29 ₍₃₇₀₎	1.9 ₍₃₇₀₎	332.4 ₍₃₇₀₎

3.6.2 Trímero T1 y polímero conjugado P1

Los experimentos de fluorescencia para el polímero conjugado **P1** y el trímero **T1** que lo conforma, se llevaron a cabo utilizando el método absoluto y con ayuda de una esfera integradora. Se evaluaron tres soluciones de cada compuesto en cada una de sus formas con 0.04, 0.06 y 0.08% de absorción.

En la Figura 3.19 se muestran los espectros de emisión obtenidos para **T1** en su forma estable (**T1V**) y al ser expuesto a la luz (**T1R**). El trímero **T1V** fue excitado con una $\lambda_{exc}=417$ nm, su espectro de fluorescencia presenta una máxima longitud de onda de emisión (λ_{emi}) de 491 nm, dentro del color verde, su rango de emisión abarca desde los 460 nm hasta los 700 nm y presenta el mayor rendimiento cuántico (44%) de todos los compuestos analizados; la pérdida de energía por procesos radiativos es ligeramente menor a la pérdida de energía por procesos no radiativos. Su tiempo de vida es de 1.14 ns y es monoexponencial, lo que sugiere que no existen procesos complejos de relajación. A pesar de que este no es el objetivo del presente trabajo, las propiedades ópticas del **T1V** lo convierten en un material candidato para su uso en OLED's (Organic Light Emitting Diodes).

El **T1R** se excitó a un $\lambda_{exc}=504$ nm, el espectro solo muestra un máximo de emisión a 627 nm (Figura 3.10), emitiendo en el naranja, con un rango de 550 nm a 800 nm aproximadamente. La emisión del **T1R** forma parte del espectro **T1V** creando una ligera curva a partir de 583 nm, puesto que al excitar la muestra se crea una pequeña población de moléculas en configuración *cis* que emiten a energías más bajas. Los espectros de excitación

(Anexo D-4) tanto de **T1V** como de **T1R**, coinciden perfectamente con sus espectros de absorción, por lo que podemos asegurar que se trata de un solo fluoróforo en sus diferentes conformaciones.

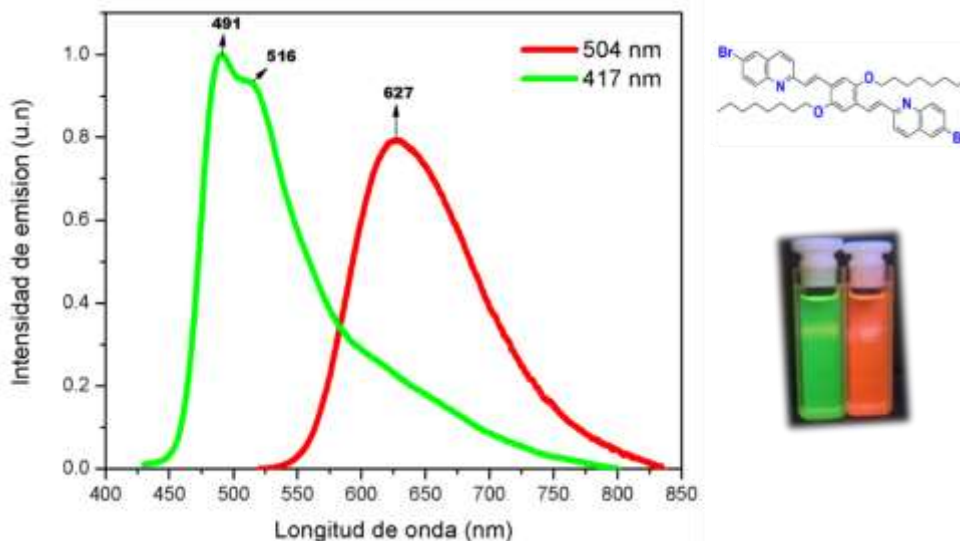


Figura 3.19 Espectros de emisión del compuesto 19 antes de la exposición a la luz (verde) y después de la exposición (naranja), excitado a 417 y 504 nm.

En cuanto al polímero conjugado **P1**, se realizaron dos experimentos: a) **P1V** con una longitud de onda de excitación de 439 nm y b) **P1R** con una longitud de onda de excitación de 535 nm. La Figura 3.20 muestra la comparación de los espectros obtenidos, normalizados a la mayor intensidad de emisión que corresponde a **P1V**, con una longitud máxima de emisión (λ_{emi}) de 508 nm. El **P1V** emite dentro del color verde y tiene un amplio rango de emisión que abarca desde 460 nm a 750 nm aproximadamente. Su rendimiento cuántico es bajo en comparación con otros fluoróforos, cabe resaltar que el rendimiento del **D2** y el del **P1V** no son comparables debido a que fueron calculados por métodos diferentes; el rendimiento del **P1V** fue calculado a partir del método absoluto, en donde se elimina cualquier interferencia del solvente y refracción del medio, y es igual a 7.80%.

La constante no radiativa del **P1V** es igual a $58.03 \cdot 10^{-11} [s^{-1}]$, tiene un valor más de diez veces mayor que su constante radiativa, es decir, los procesos de emisión no radiativos gobiernan el proceso de desexcitación del polímero, estos pueden tratarse de estados de transferencia de carga dentro del polímero. La energía disipada por conversiones internas es menor que en el

T1V, presenta un desplazamiento de Stokes de 2587 cm^{-1} . Su tiempo de vida se resuelve con un ajuste biexponencial, por lo que no implica procesos complejos de relajación.

El espectro de emisión de **P1R** tiene una longitud de onda máxima de emisión de 647 nm , emitiendo en el color naranja. Su proceso de desexcitación es muy rápido y la constante no radiativa es muy grande, eso sugiere que la relajación se está dando por diferentes procesos no radiativos; uno de estos puede ser el regreso de la molécula a la configuración *trans*. En la Figura 3.21 se observa que dentro del espectro **P1V** se encuentran las emisiones del **P1R** por la misma razón que en el **T1**: al excitar la molécula, se crea una pequeña población de moléculas que van cambiando su configuración y que por tanto cambian sus niveles energéticos.

Los espectros de excitación de **P1V** y **P1R** no coinciden con el espectro de absorción del polímero, sin embargo, ambos espectros coinciden con el espectro de absorción de **T1V** y **T1R**, respectivamente, lo que indica que la excitación se realiza solo para los estados S_0 de las unidades provenientes de **T1**. Debido a la combinación de unidades donadoras y aceptoras en el esqueleto del polímero, ocurren procesos de transferencia de carga en el estado excitado, por esto, a pesar de que la transición S_0-S_1 solo haya ocurrido para las unidades de **T1V**, la conjugación con las unidades BDT y la población de sus estados excitado influyen en la emisión del compuesto con un desplazamiento hacia el rojo de su λ_{emi} .

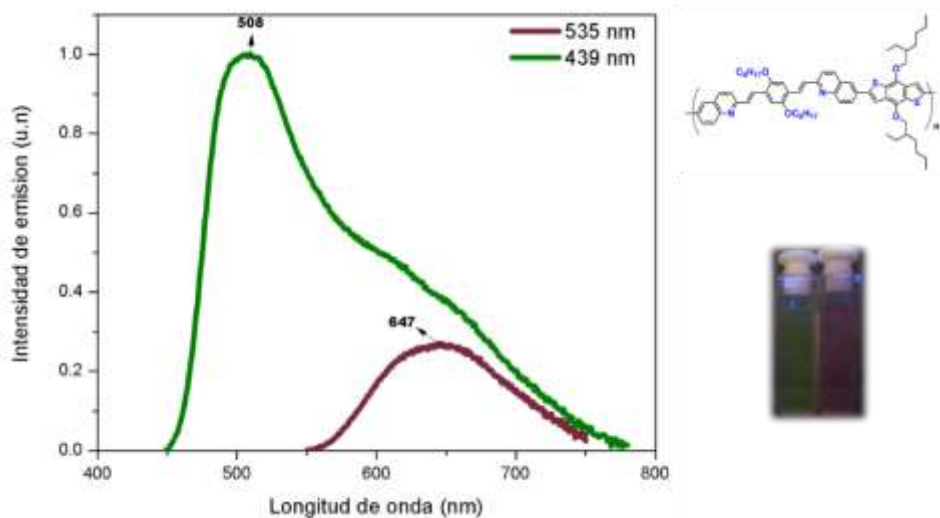


Figura 3.20 Espectros de emisión del compuesto 21 antes (olivo) y después (carmín) de ser expuestos a la luz.

Los parámetros obtenidos de los espectros de emisión del polímero **P1** y el trímero **T1** que lo conforma, se muestran en la Tabla 3.5.

Tabla 3.5 Parámetros calculados a partir de los espectros de emisión y tiempo de vida. El valor entre paréntesis indica la longitud de onda de excitación a la que se realizó el experimento. Los experimentos de tiempo de vida para el compuesto 19 en color naranja no fueron realizados.

Compuesto	λ_{em} [nm]*	HMMW _{em} [nm]*	$\Delta\nu$ [cm ⁻¹]	E1,0 [eV]*	Φ [%]*	τ [ns]*	K _{rad} 10 ⁻¹¹ [s ⁻¹]*	K _{nr} 10 ⁻¹¹ [s ⁻¹]*
P1V	508 ₍₄₃₉₎	134 ₍₄₃₉₎	2587	2.54 ₍₄₃₉₎	7.80 ₍₄₃₉₎	1.59 ₍₄₅₅₎	4.92 ₍₄₅₅₎	58.03 ₍₄₅₅₎
P1R	647 ₍₅₃₅₎	114 ₍₅₃₅₎	2826	2.05 ₍₅₃₅₎	1.7 ₍₅₆₃₎	0.5 ₍₅₆₃₎	3.39 ₍₅₆₃₎	200 ₍₅₆₃₎
T1V	491 ₍₄₁₇₎	87 ₍₄₁₇₎	3053	2.65 ₍₄₁₇₎	44.14 ₍₄₁₇₎	1.14 ₍₃₇₀₎	38.78 ₍₃₇₀₎	49.07 ₍₃₇₀₎
T1R	537 ₍₅₀₄₎	118 ₍₅₀₄₎	3431	2.16 ₍₅₀₄₎	6.31	---	---	---

El trímero **T1V** presenta las mejores propiedades de emisión de todos los compuestos analizados, con un rendimiento cuántico de 44.14%, sin embargo, es justamente por esta razón que no lo hemos considerado para OSC's, ya que es posible que la emisión de luz gobierne la pérdida de energía y disminuya la posibilidad de la difusión electrónica, pues presenta una K_{rad} de 38.78 10⁻¹¹[s⁻¹].

En la literatura se reportan tiempos de vida que oscilan entre 1 y 5 ns para los materiales comúnmente usados en OSC's. El **D2** es el compuesto con mayor tiempo de vida, 1.67 ns excitado a 370 nm, pero la pérdida de energía por conversiones internas es amplia y se visualiza en su desplazamiento de Stokes de 7658.6 cm⁻¹. Al excitarlo a 450 nm la pérdida de energía por conversiones internas disminuye y la K_{nr} aumenta a 77.8 10⁻¹¹[s⁻¹], teniendo un tiempo de vida de 1.18 ns. El P1, en su forma estable, posee un tiempo de relajación de 1.59 ns, ambos compuestos fueron los materiales elegidos para la fabricación de los dispositivos fotovoltaicos.

3.7. CÁLCULOS TEÓRICOS

Se utilizó el software Gaussian 09 para realizar el cálculo teórico de los orbitales moleculares HOMO y LUMO, aplicando la teoría funcional de la densidad. Para la visualización de la distribución electrónica en los niveles, se utilizó el software Gaussian View 2.0.

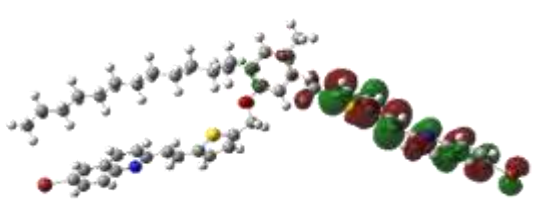
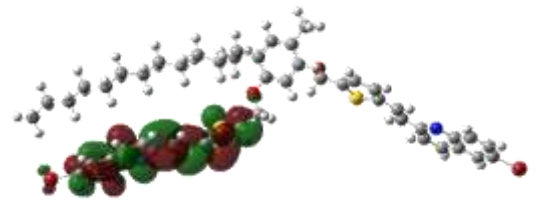
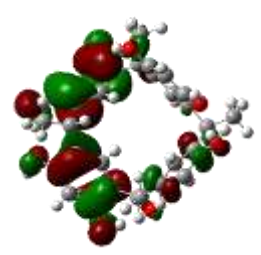
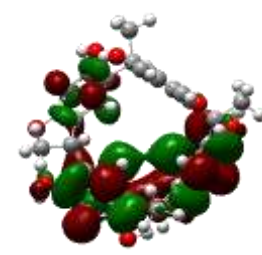
3.7.1 Dendrímico D2

La simulación computacional de un dendrímico requiere de muchos recursos computacionales debido a que se trata de una macromolécula con muchas interacciones electrónicas. Sin embargo, es posible darse una idea de su comportamiento analizando únicamente la unidad repetitiva. Para una mejor comprensión del comportamiento del dendrímico, también se realizó el estudio del centro de resorcinareno, en ambas moléculas se eliminaron las cadenas alifáticas ya que no tienen una influencia importante en los cálculos. En la Tabla 3.6 se muestran las imágenes de la distribución electrónica obtenidas en el estudio. Las imágenes indican que dentro del dendrímico la distribución electrónica cambia con el tiempo de dendrón a dendrón, es decir, en un momento el HOMO puede estar presente en un dendrón y al siguiente momento se presenta en donde antes estaba el LUMO. Lo mismo pasa con el centro debido a que son moléculas simétricas.

Para el resorcinareno se obtuvo un HOMO= 5.31 eV y un LUMO= 0.046 eV, obteniendo un band gap teórico ($E_{g_{te}}$) igual a 5.2 eV. Este valor pone al resorcinareno dentro del grupo de los materiales aislantes. El band gap óptico ($E_{g_{opt}}$) calculado para el resorcinareno a partir de su espectro de absorción es menor al teórico, sin embargo, se sigue considerando como un aislante.

Para el **D2**, los valores obtenidos fueron: HOMO=5.52 eV y LUMO=2.23 eV, obteniendo un $E_{g_{te}}$ =3.3 eV. El $E_{g_{opt}}$ es menor, 2.78 eV, se puede considerar como un material semiconductor, pero para aplicaciones prácticas se sigue considerando como una brecha energética amplia.

Tabla 3.6 Imágenes de la distribución electrónica en los orbitales moleculares HOMO y LUMO del dendrímero D2 y su centro.

DENDRÍMERO D2	
UNIDAD REPETITIVA	
HOMO	LUMO
	
CENTRO DE RESORCINARENO	
HOMO	LUMO
	

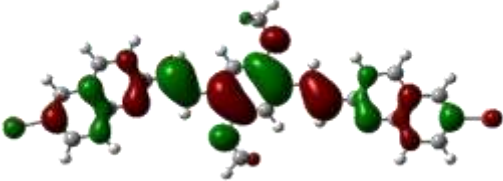
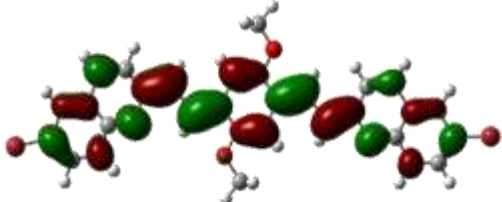
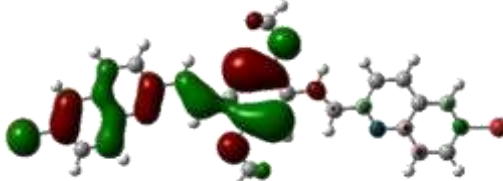
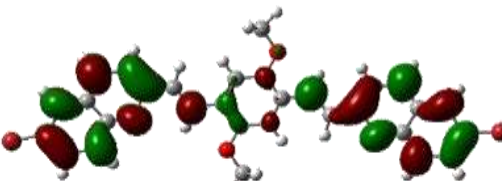
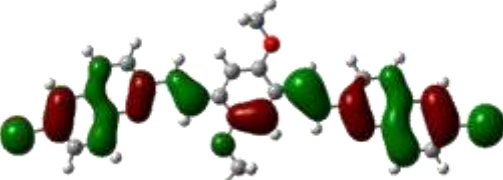
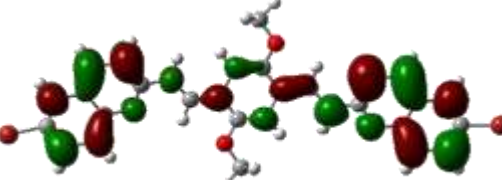
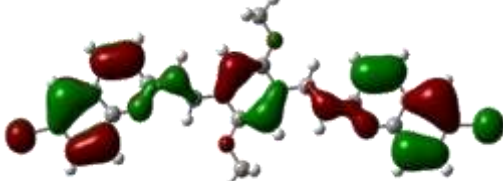
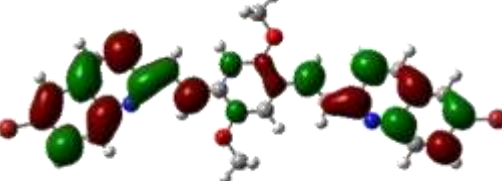
3.7.2 Trímero T1

La Tabla 3.6 muestra la distribución electrónica en el trímero **T1**. Para un mejor análisis de las transiciones electrónicas, se muestran las imágenes de tres orbitales moleculares más bajos y más altos que el HOMO (0) y LUMO (0), denotados por HOMO-1, HOMO-2 y HOMO-3; y LUMO+1, LUMO+2 y LUMO+3.

En general, las quinolinas han sido reportadas como buenos grupos aceptores de electrones. Esto se puede verificar en las imágenes del LUMO, en todos los niveles se muestra la mayor concentración electrónica en las quinolinas laterales de la molécula **T1**. La parte donadora de la molécula es el anillo octilixi sustituido, por esto, en todos los niveles HOMO posee la mayor concentración electrónica. Las quinolinas también se portan como una unidad donadora, pero en bajo porcentaje, por eso la distribución electrónica en su HOMO es muy baja.

El $E_{g_{ie}}$ calculado para el **T1** coincide con el óptico, teniendo un valor de 2.6 eV. Este valor también se presenta en el valor de la transición S_1-S_0 , calculado a partir del desplazamiento de Stokes en los espectros de emisión y absorción.

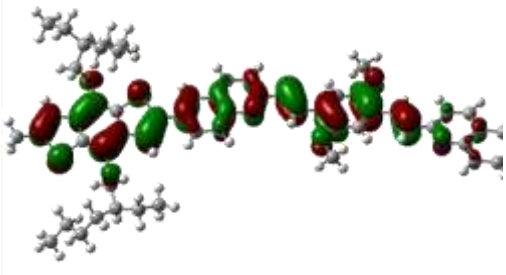
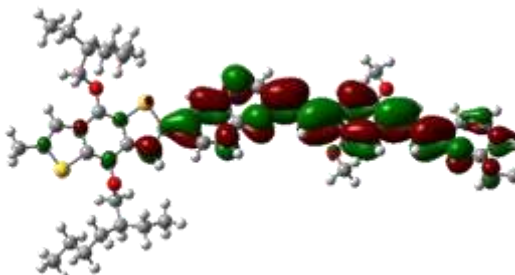
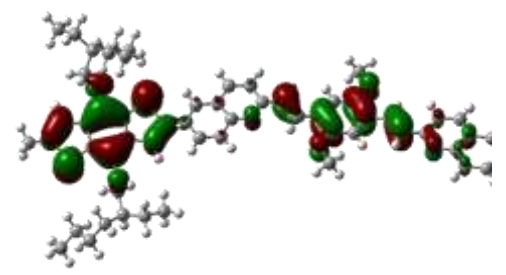
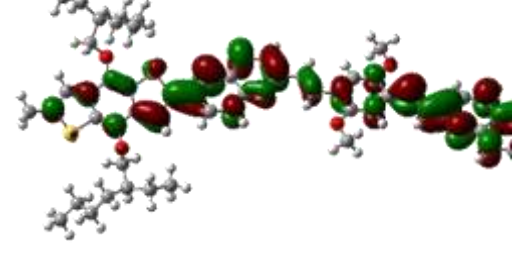
Tabla 3.7 Imágenes de la distribución electrónica de los orbitales moleculares del T1.

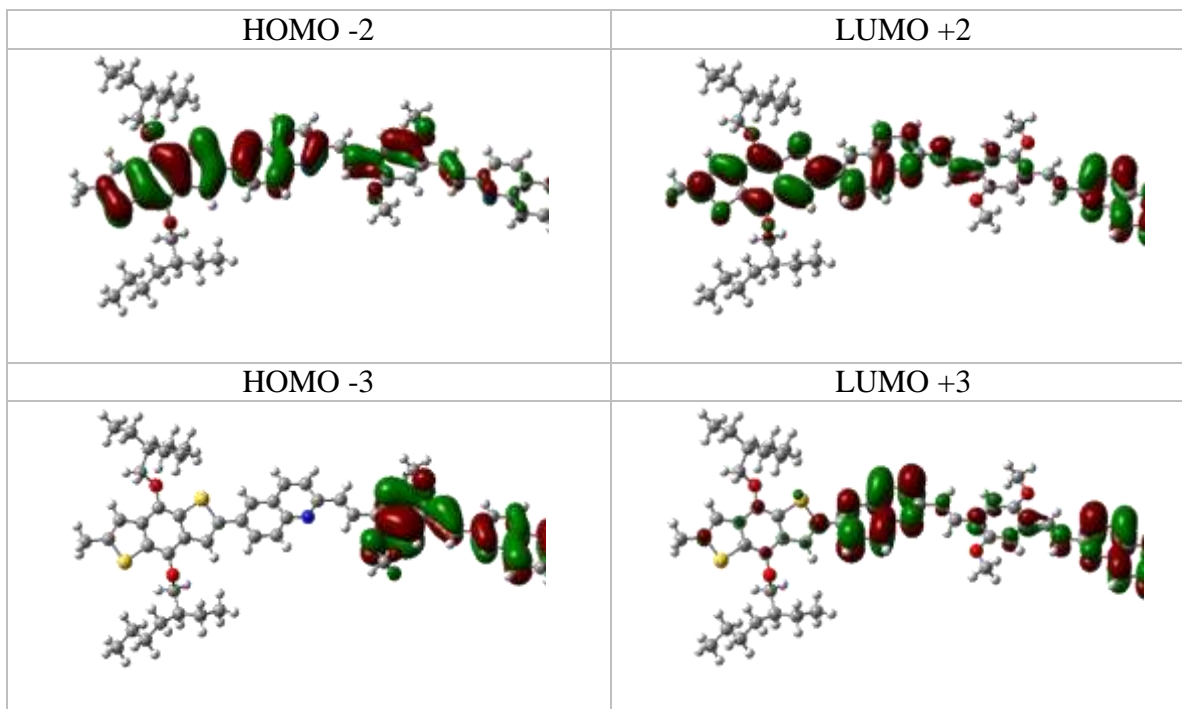
TRÍMERO T1	
HOMO	LUMO
	
HOMO -1	LUMO -1
	
HOMO -2	LUMO +2
	
HOMO -3	LUMO +3
	

3.7.3 Polímero P1

La Tabla 3.7 muestra la distribución electrónica del polímero **P1** en sus orbitales frontera, de la misma manera que para el **T1**. En la estructura del **P1**, la densidad electrónica del HOMO la poseen en su mayoría la unidad proveniente del **BDT** y el anillo octiloxi sustituido, ya que son las unidades donadoras dentro del polímero, sin embargo, en el HOMO₍₀₎ las quinolinas también aportan densidad electrónica considerable. El LUMO está distribuido en la unidad que aporta el **T1**, principalmente en las quinolinas. En los niveles LUMO más altos, el BDT sí presenta densidad electrónica, sin embargo, debido a la transferencia electrónica, en el LUMO₍₀₎ la densidad electrónica queda distribuida a través de la unidad **T1**; es por esto que el fenómeno de fluorescencia lo domina la unidad proveniente del **T1**. El $E_{g_{te}}=1.8$ eV del **P1** coincide con el $E_{g_{opt}}$ calculado a partir de su espectro de absorción.

Tabla 3.8 Imágenes de la densidad electrónica en los orbitales frontera del polímero P1.

POLÍMERO P1V	
HOMO	LUMO
	
HOMO -1	LUMO +1
	



3.8 CARACTERIZACIÓN DE DISPOSITIVOS

Para la caracterización optoelectrónica de los dispositivos fotovoltaicos se utilizó un Simulador solar marca **Solar Light Co.** modelo **XPS 400** con lámpara de Xenón y filtro de irradiación AM 1.5 100 mW/cm². La celda se conectó a una fuente de poder **Keithley 2400**, en la cual se obtiene la curva corriente-voltaje, únicamente en iluminación, con la que se determinaron los parámetros típicos de la celda solar: corriente en corto circuito (J_{sc}), voltaje en circuito abierto (V_{oc}), la eficiencia (η) y el factor de llenado (FF).

Como se describió en el capítulo I, el desempeño de una celda solar depende de diferentes factores, por esto, lograr la optimización de una celda requiere de diferentes experimentos que no fueron realizados en este proyecto por cuestiones de tiempo. Debido a lo anterior y para fines comparativos, se realizó la fabricación y caracterización de una celda optimizada en arquitectura BHJ y utilizando materiales comerciales, bajo las mismas condiciones se realizaron las celdas, sin optimizar, de los materiales sintetizados.

3.8.1 Celda Solar Estándar: P3HT:PC₆₁BM

La celda solar estándar se fabricó con las características mencionadas en el Capítulo II. En la Figura 3.21 se observan: a) las curvas J-V (densidad de corriente-voltaje) obtenidas del análisis de las celdas; b) los datos recopilados de la caracterización optoelectrónica de la celda y c) la arquitectura de las celdas analizadas.

Todas las celdas representadas en la Figura 3.21 fueron hechas bajo las mismas condiciones y con la misma relación de materiales. Como se mencionó anteriormente, existen diversos factores que afectan la eficiencia de una OSC, por esto, se muestran pequeñas variaciones en las celdas. La eficiencia promedio obtenida fue de 2.12%, los parámetros promedio son: $\overline{J_{sc}} = 9.36 \text{ mA/cm}^2$; $\overline{V_{oc}} = 0.49 \text{ v}$ y $\overline{FF} = 0.46$. La mayor eficiencia alcanzó los 2.23%, perteneciente a la celda con la corriente de corto circuito más alta, es decir, la celda que generó mayor número de cargas libres.

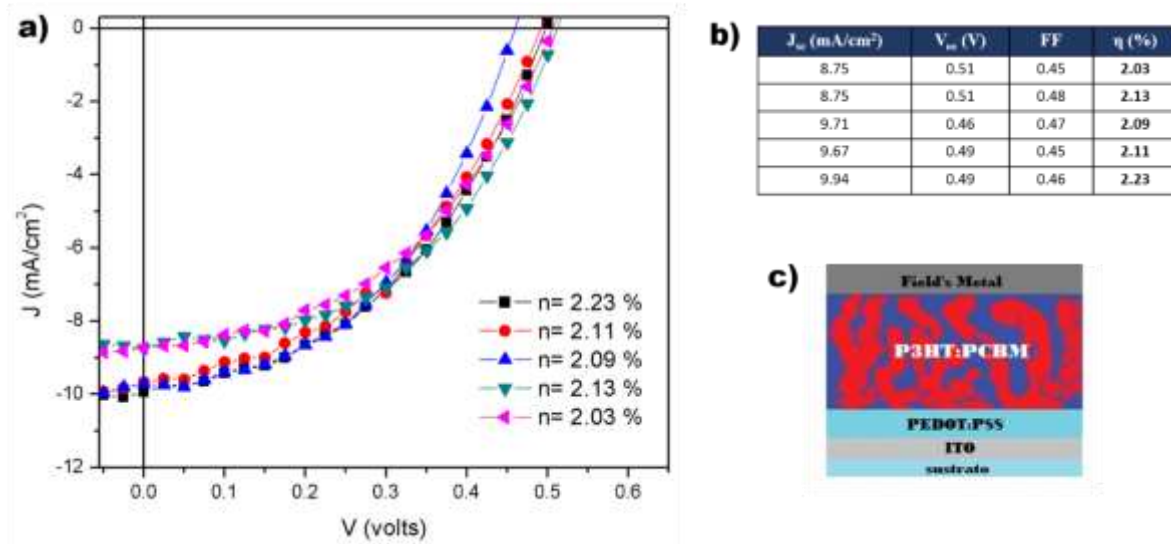


Figura 3.21 a) Curvas J-V de las celdas P3HT:PC₆₁BM. b) Parámetros obtenidos de las celdas P3HT:PC₆₁BM en donde J_{sc}=corriente de corto circuito; V_{oc}= Voltaje de circuito abierto; FF= Factor de llenado y η=eficiencia de conversión. c) Arquitectura de las celdas.

La Figura 3.22 muestra el diagrama de energías de la celda estándar. El V_{oc} teórico para el dispositivo es de 0.9 eV, sin embargo, se obtuvo un V_{oc} promedio de 0.5 eV. Esto se debe a que el V_{oc} es susceptible tanto a factores morfológicos del dispositivo y al proceso de fabricación en condiciones ambientales. Para evitar el contacto directo del ánodo (ITO) con la capa fotoactiva suele introducirse una capa transportadora de huecos (HTL) o bloqueadora

de electrones (EBL) que evite la recombinación de los portadores de carga antes de la extracción. El PEDOT:PSS es un semiconductor con buenas propiedades como HTL, además, su función de trabajo cercana a la del P3HT facilita el transporte de huecos para una mejor extracción de cargas. Choi, et al [46] modificaron la superficie del ITO con un tratamiento en plasma que homogeniza su superficie y minimiza los efectos de la rugosidad, aumentando la extracción de portadores libres al contacto del ánodo con el HOMO del material donador repercutiendo directamente en el Voc. El tratamiento con plasma incrementa la función de trabajo del ITO haciéndola tan grande como la del PEDOT:PSS (5.2 eV con tratamiento superficial de ozono).

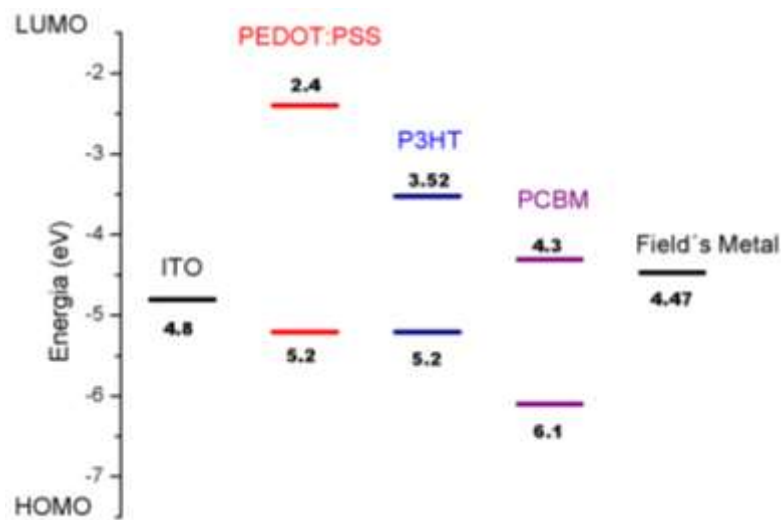


Figura 3.22 Diagrama de energías de la celda P3HT:PC₆₁BM.

3.8.2 Celda solar P1:PC₆₁BM

Para las celdas fabricadas con los materiales sintetizados no se encontraron resultados muy favorables, sin embargo, sí existe una fotocorriente, el incremento de la eficiencia radica en la optimización del dispositivo en general. En la Figura 3.23 se muestran las curvas J-V obtenidas en las celdas fabricadas con el **P1** como donador y el PC₆₁BM como material aceptor.

La mayor eficiencia alcanzada fue de 0.0022%. Los valores promedio registrados son $\overline{J_{sc}} = 0.038 \text{ mA/cm}^2$; $\overline{V_{oc}} = 0.20 \text{ V}$ y $\overline{FF} = 0.26$. La mínima densidad de corriente es el factor

que más afecta la eficiencia de la celda P1:PC₆₁BM, algunos estudios se han enfocado en mejorar la planaridad y la orientación molecular del donador para incrementar la J_{sc} de la celda [47] o introducir estructuras nanométricas en la capa activa para incrementar tanto el Voc como la J_{sc} [48].

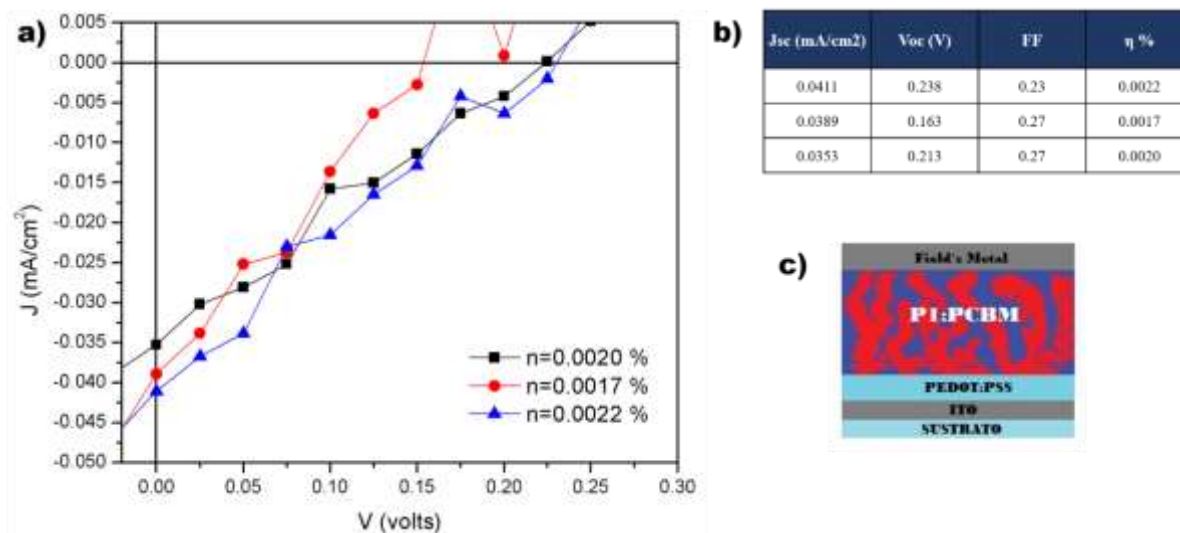


Figura 3.23 a) Curvas J-V de las celdas P1:PC₆₁BM; b) parámetros obtenidos de las curvas J-V; c) arquitectura de la celda.

Al analizar el diagrama energético de la Figura 3.24 observamos que la barrera energética entre el ánodo y el HOMO del donador es bastante amplia (0.9 eV), dificultando la extracción de huecos. Basados en la relación del LUMO del aceptor y el HOMO del donador, el Voc teórico es mayor que en la celda estándar, 1.4 eV, sin embargo, Yamari et al. no observa ninguna relación del Voc con el HOMO del donador, sino que sugiere que el Voc está relacionado directamente con la estructura electrónica del material aceptor y la influencia del factor interfacial asociado con las diferentes morfologías de las películas, este factor es de 0.3 eV que se restan a la diferencia HOMO_D-LUMO_A dejando un Voc teórico de 1.1 eV. Los valores energéticos del **P1** fueron calculados por voltamperometría cíclica, utilizando electrodos de carbono, los niveles HOMO y LUMO se calcularon para el inicio y máximo de la oxidación y reducción del primer barrido.

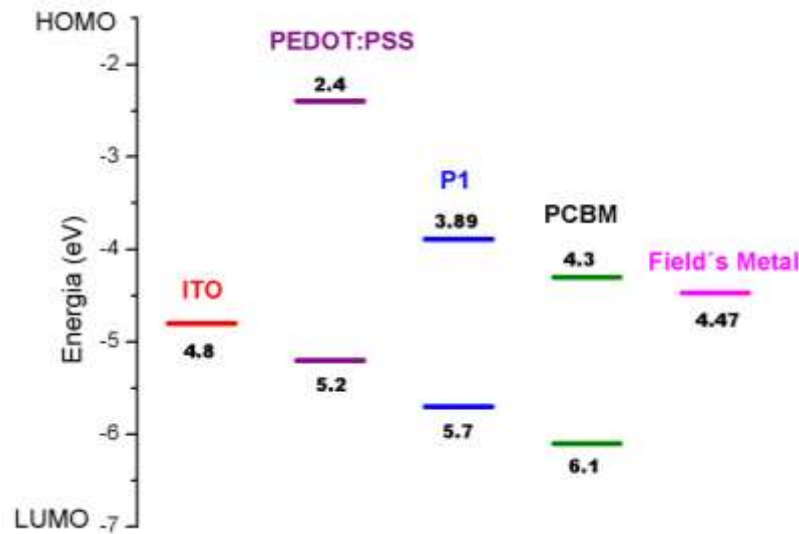


Figura 3.24 Diagrama energético de la celda P1:PC₆₁BM. Los niveles energéticos del P1 fueron adquiridos por voltamperometría cíclica.

3.8.3 Celda solar P1:P3HT:PC₆₁BM

Para incrementar la eficiencia de las celdas solares orgánicas, se ha implementado la mejora de recolección de fotones mediante el uso de materiales de absorción espectral o de niveles de energía complementarios como segundo donante o aceptor en una única mezcla BHJ. Las celdas solares con esta configuración son llamadas celdas solares ternarias (TSC). Con base en lo anterior, se incorporó el P3HT como segundo material donador para disminuir la barrera energética entre el HOMO del P1 y el PEDOT:PSS. La Figura 3.25 muestra el diagrama energético de la celda ternaria, recordemos que el HOMO del PEDOT: PSS generalmente se encuentra en 5.0 eV, pero con tratamiento de UV-Ozono puede llegar a ser tan grande como el P3HT (5.2 eV).

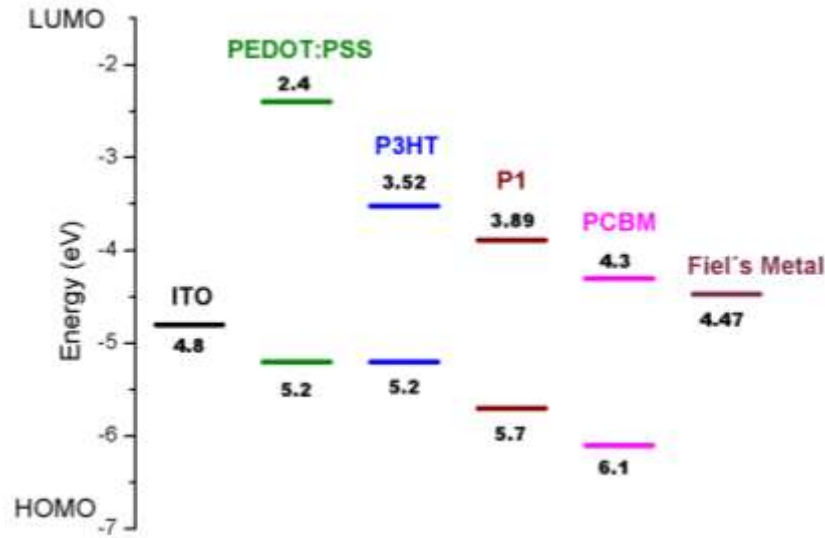


Figura 3.25 Diagrama de energías de la celda ternaria P1:P3HT:PC₆₁BM.

La incorporación del P3HT en la celda disminuyó la eficiencia en lugar de incrementarla, como se muestra en la Figura 3.26. La máxima eficiencia alcanzada fue de 0.0011%, celda que presentó el mayor valor de Voc. En este caso, el Voc fue el factor que más influyó en el incremento de la eficiencia, debido a la alteración de los valores energéticos de los materiales al incorporar un segundo material donador.

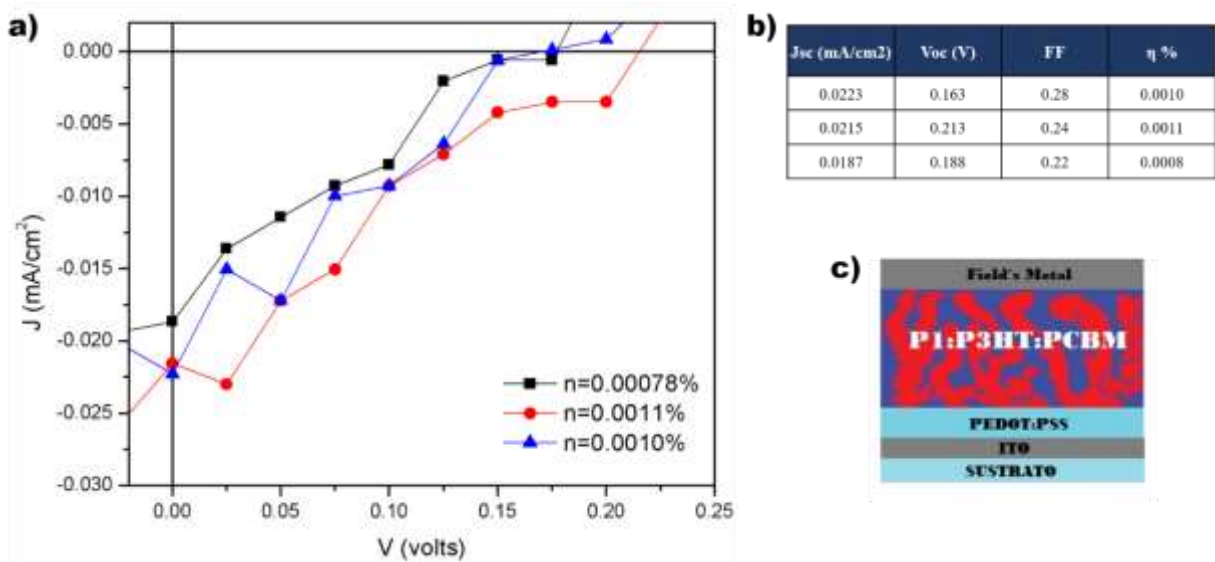


Figura 3.26 a) Curvas J-V de las celdas P3HT:P1:PC₆₁BM; b) parámetros obtenidos de las curvas J-V; c) arquitectura de la celda.

Hay cuatro principios fundamentales en las celdas ternarias: transferencia de carga, transferencia de energía, enlace paralelo o estructura de aleación; que están directamente relacionados con la ubicación del tercer componente en la capa activa. El tercer componente podría: 1) estar totalmente integrado en el donador; 2) estar completamente integrado en el aceptor; 3) estar en la interfaz donador/aceptor o 4) formar sus propios canales [49]. La localización del tercer componente, su contenido, sus niveles energéticos y la morfología final de la película, afectan el transporte de cargas y por tanto la eficiencia de la celda.

3.8.4 Celda solar P3HT:D2

El dendrímero fue utilizado como material aceptor debido a que contiene quinolinas en sus dendrones. El material aceptor empleado fue el P3HT, la Figura 3.27 muestra las curvas J-V obtenidas para esta celda. Las curvas a y b pertenecen a celdas que fueron sometidas a iluminación solo el tiempo que dura el experimento (menos de 1 minuto), la celda **a** fue iluminada durante un tiempo de 10 y 20 minutos generando las curvas azul y roja, respectivamente.

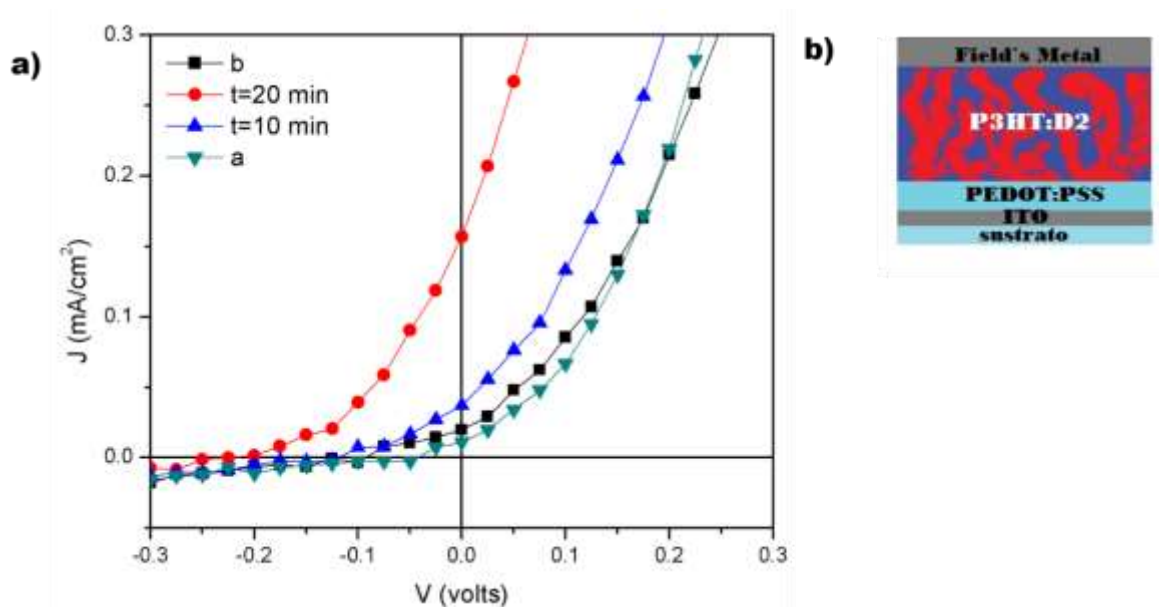


Figura 3.27 a) Curvas J-V de las celdas P3HT:D2. b) Arquitectura de la celda.

Al observar la imagen podríamos decir que la celda no genera fotocorriente, sin embargo, existe un cambio de signo en la J antes del V_{oc} , este cambio se genera a valores más negativos al incrementar el tiempo de iluminación. Arriesgarse a definir este fenómeno con pocos experimentos realizados sería un error.

Para entender un poco más, el diagrama de energías de la celda se muestra en la Figura 3.28, aclaremos que los niveles energéticos del D2 fueron calculados por simulación computacional como se indicó en el Capítulo II. No obstante, recordemos que el E_g óptico calculado para el D2 fue de 2.78 eV, por lo que existe una diferencia de 0.56 eV entre el $E_{g\text{teórico}}$ y el $E_{g\text{óptico}}$. Además, el $E_{g\text{óptico}}$ no considera las interacciones electrónicas que existen en el dendrímero ya que fue calculado solo utilizando su unidad repetitiva.

En el diagrama de energías nos damos cuenta que el LUMO del D2 es muy pequeño a comparación del P3HT, por lo que los electrones estarían pasando directamente al cátodo, pues existe una barrera energética de 1.34 eV entre el LUMO del donador (P3HT) y el LUMO del D2. Sin embargo, recordemos que la presencia del D2 afecta la distancia que debe recorrer el electrón antes de ser extraído y éste puede recombinar en el camino o incluso la energía podría perderse por interacciones electrónicas en el D2.

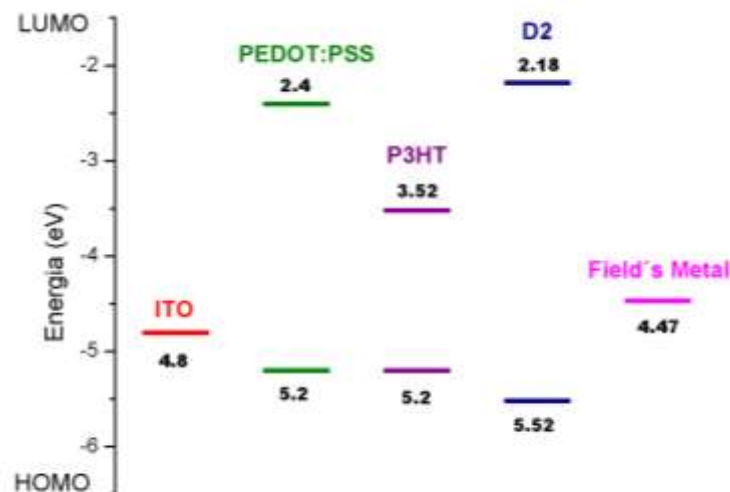


Figura 3.28 Diagrama energético de la celda P3HT:D2.

3.8.5 Celda solar P3HT:D2:PC₆₁BM

Al igual que en la celda P1, se integró un tercer componente con la intención de incrementar la eficiencia, en este caso se agregó el PC₆₁BM como segundo aceptor. La Figura 3.29 muestra las curvas J-V obtenidas en las celdas P3HT:D2:PC₆₁BM, las celdas *a*, *b*, y *c*, fueron hechas bajo las mismas condiciones y con la misma relación de materiales, como se indica en la Capítulo II. La celda presenta el mismo comportamiento de la celda anterior, teniendo corriente positiva con un voltaje negativo, aunque con valores más cercanos al cero.

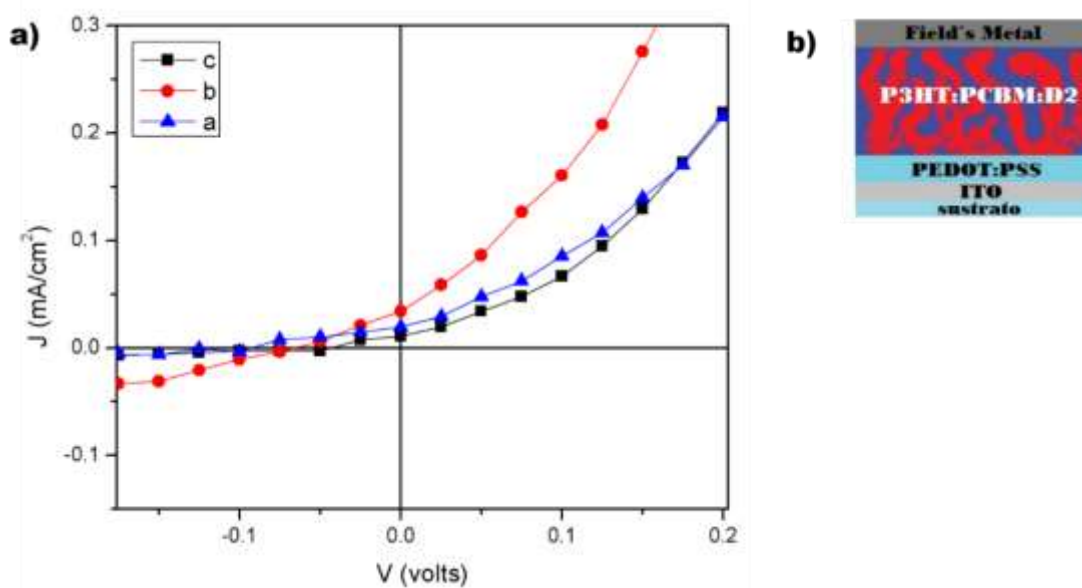


Figura 3.29 a) Curva J-V de la celda P3HT:D2:PC₆₁BM. b) Arquitectura de la celda.

Los parámetros de la celda no fueron calculados, pero se puede decir que no genera fotocorriente. En la Figura 3.30 se muestra el diagrama de energías para la celda. Como se mencionó anteriormente, la ubicación del tercer componente altera el desempeño de la celda. La presencia del dendrímero evita la difusión de las cargas entre el P3HT y el PC₆₁BM.

Considerando los niveles electrónicos del D2, podría decirse que funciona más como una HTL, incluso se podría utilizar en lugar del PEDOT:PSS en la celda P1:PC₆₁BM. Empero, se debe de estudiar su capacidad para transportar huecos o bloquear electrones, lo cual queda fuera de los objetivos de este proyecto.

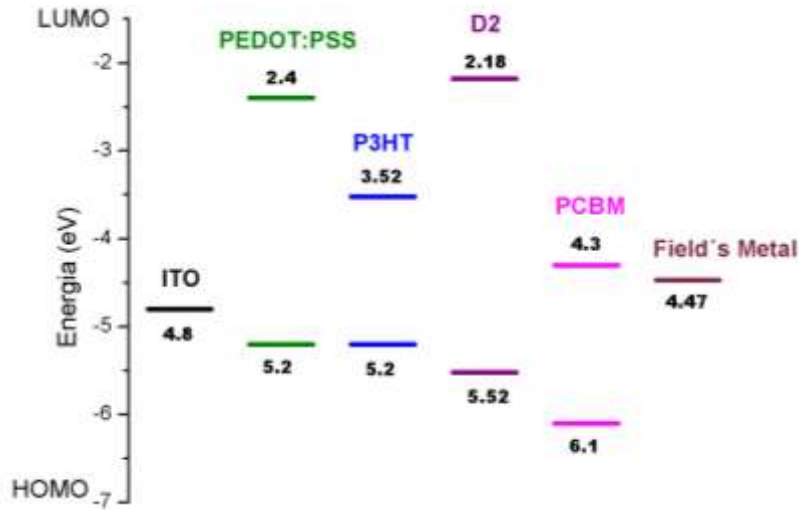


Figura 3.30 Diagrama de energías de la celda P3HT:D2:PC₆₁BM.

Las características de las curvas J-V de las celdas fabricadas con el D2 en la capa activa también nos hace pensar en la existencia de corrientes parásito, que podrían estarse generando dentro del electrodo metálico durante el experimento, además, es algo probable debido a su grosor en comparación con el espesor de la película de capa activa. Sin embargo, al alterarse esta característica con el tiempo de iluminación, nos hace pensar que la razón de este comportamiento proviene directamente de los materiales de la capa activa, específicamente del D2, sin embargo, se necesita un estudio más profundo para definir este fenómeno.

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Los dendrímeros **D1**, **D2** y **D3** tienen excelentes propiedades de solubilidad en diferentes solventes orgánicos y forman películas por técnica simples, lo que los convierte en materiales con alta procesabilidad. Además, su estructura monodispersa formada por un centro de resorcinareno, dendrones conjugados y grupos halógenos en la periferia, los convierte en candidatos para diferentes aplicaciones.

Debido a su estructura, los dendrímeros sintetizados tienen la capacidad de ser estudiados para su aplicación como moléculas estabilizadoras y encapsuladoras de nanopartículas metálicas y moléculas pequeñas, ya sea dentro de la cavidad interna que les brinda el centro de resorcinareno o, en el caso del **D2** y **D3**, entre las cavidades que forman sus dendrones, logrando un anclaje debido a la interacción de las nanopartículas con los heteroátomos. Esta interacción iónica de sus grupos electronegativos también les brinda la capacidad de fungir como transportadores de fármacos. Twyman y colaboradores, demostraron que pequeñas moléculas ácidas, como el ácido benzoico, se encapsulaban dentro del interior del dendrímero PAMAM, al unirse con los nitrógenos presentes en su estructura. Cracks demostró que el PAMAM, dendrímero comercial más comúnmente utilizado, puede formar complejos con iones metálicos tales como Cu^{+2} , Pd^{2+} , Fe^{2+} , gracias a los grupos amino en su estructura, propiedad que puede ser estudiada para el **D2** y el **D3** debido a la presencia de los grupos quinolínicos en sus dendrones. El **D3** puede ser estudiado para su aplicación como orientador en la cristalización de ciertos compuestos, debido al conjunto de las quinolinas y las cadenas alifáticas que unen los dendrones con el centro y que le brindan flexibilidad a la molécula. Kensuke Naka demostró que la cristalización del CaCO_3 en presencia de dendrímeros aniónicos dio lugar a cristales esféricos, además, incrementando la generación o la concentración de los dendrímeros, el tamaño de partícula disminuía.

Las propiedades ópticas del dendrímero **D2** y su alta solubilidad son aprovechables para celdas solares sensibilizadas con colorantes (DSSC), en donde los dendrímeros con compuestos nitrogenados tienen influencia en la eficiencia de la celda al ser agregados al electrolito redox como separadores de carga, incrementando el Voc de la celda. Schlichthrol y colaboradores, encontraron que la adición de un dendrímero nitrogenado influye en el transporte de electrones en la película del TiO_2 . Dendrímeros con absorciones por debajo de

350 nm y rendimientos cuánticos menores a 1% han logrado eficiencias de hasta 7% en las DSSC. Considerando que el D2 absorbe hasta los 550 nm, su rendimiento cuántico es de 8.3 %, con un tiempo de vida de 1.8 ns excitado a 450 nm, y además contiene grupos nitrogenados, podemos considerarlo como un buen material para DSSC.

En cuanto al **T1**, al evaluar sus propiedades ópticas nos encontramos con diversas aplicaciones para este material. Debido a su rendimiento cuántico de 44.14% con emisión en el verde, coeficiente de absorción de $59.57 \text{ [Lg}^{-1} \text{ cm}^{-1}]$, formación de películas por técnicas simples y su alta constante radiativa, se puede considerar como un material para su aplicación en OLED's. Estas propiedades, sumadas al fotocromismo diastereoselectivo y termocromismo detectado en el T1, tanto en solución como en película, hacen del material un buen candidato para aplicaciones en sensores, ventanas inteligentes, gafas fotocromáticas, aplicaciones de detección, y en cualquier aplicación comercial donde el cambio de color es atractivo, como: juguetes, cosmética, ropa. Al contacto con la luz, experimenta un desplazamiento hacia el rojo de 89 nm en su absorción, obteniendo una $\lambda_{\text{abs}}=516 \text{ nm}$, convirtiéndose en un material con propiedades diferentes (T1R). Su intensidad de emisión disminuye, obteniendo un rendimiento cuántico de 6.31%, esta configuración de la molécula podría ser estudiada para su aplicación en OSC's.

Las características ópticas y electrónicas del **P1V** lo convierten en un material donador potencial para OSC's, ya que presenta un band gap de 1.8 eV y un máximo de absorción cercano al del espectro solar ($\lambda_{\text{abs}}=449 \text{ nm}$). La pérdida de energía por procesos no radiativos gobierna la desexcitación del compuesto, con una $K_{\text{nr}}= 58.03 \cdot 10^{-11} \text{ [s}^{-1}]$, lo que nos puede indicar la presencia de procesos de transferencia de carga, mientras que la $K_{\text{r}}=4.92 \cdot 10^{-11} \text{ [s}^{-1}]$ nos indica que existen pocas pérdidas de energía por emisión, el tiempo que mantiene el estado excitado es igual a 1.59 ns, similar a los reportados por semiconductores orgánicos como TPP con 1.2 ns, MEH-PPV de 2.1 ns e incluso el P3HT que oscila entre 1.5 y 4 ns. Sus niveles HOMO (5.7 eV) y LUMO (3.89 eV) encajan con los del PC₆₁BM, con una diferencia electrónica de los niveles LUMO igual a 0.41 eV, asegurando la disociación del excitón. Además, forma películas visiblemente uniformes por técnicas simples y su rango de absorción abarca casi todo el espectro solar, de 300 a 700 nm, un rango más amplio que el espectro de absorción del P3HT. Las celdas solares fabricadas con este material sí generaron

fotocorriente aunque presentaron bajas eficiencias. El mejor resultado se obtuvo al usar el **P1** como material donador de electrones (0.0022% de eficiencia) en combinación con el PC₆₁BM como aceptor. La eficiencia del dispositivo se ve afectado por diversos factores, para obtener un dispositivo eficiente se debe estudiar la interacción del **P1** con diferentes materiales aceptores y electrodos, establecer un ancho de película óptimo, mejorar la morfología de la película, experimentar con capas transportadoras de huecos y electrones, probar diferentes solventes e incluso experimentar con la proporción de los materiales D-A en la capa activa y establecer si se requiere un tercer material.

Al estar en contacto con la radiación electromagnética, el P1 cambia sus propiedades (P1R), sufre un desplazamiento al rojo de 96 nm, teniendo una $\lambda_{\text{abs}}=545$ nm y ampliando su rango hasta los 750 nm. Su K_{nr} aumenta hasta $200 \cdot 10^{-11} [\text{s}^{-1}]$ pero su tiempo de vida disminuye hasta 50 ps, sin embargo, es similar al tiempo de vida presentado por los semiconductores con DPP, como el BTT-DPP con 18 ps y el DPP-TT-T con 36 ps. Estas propiedades se deben tomar en cuenta ya que, al contacto con la luz o el calor, la película de P1V cambia su configuración.

CONCLUSIONES

Se logró la síntesis de tres nuevas macromoléculas tipo dendrímero, compuestos D1, D2 y D3, con un centro de resorcinareno y halógenos en la periferia que permiten continuar creciendo su estructura. Estas macromoléculas presentan alta solubilidad en compuestos polares, forman películas por técnicas simples y cuentan con valores de band gap dentro del rango de los semiconductores orgánicos. Además, se logró la síntesis de un polímero con estructura tipo *push-pull*, compuesto P1, con quinolinas como grupos aceptores de electrones y unidades BDT como grupos donadores de electrones. La estructura de estas macromoléculas no ha sido reportada hasta el momento.

El dendrímero D2 posee propiedades ópticas que, sumadas a su alta solubilidad y gracias a la presencia de grupos nitrogenados en sus dendrones, lo convierten en un candidato para su aplicación como separador de carga en celdas solares sensibilizadas con colorantes. Presenta un rango de absorción que abarca hasta los 550 nm del espectro electromagnético, con un coeficiente de absorción de $18 \text{ Lg}^{-1}\text{cm}^{-1}$ y rendimiento cuántico de 8%.

El compuesto T1V ofrece propiedades de emisión favorables para su aplicación en OLED's, puesto que al ser excitado a 417 nm experimenta un rendimiento cuántico de 44.14%, emitiendo en el color verde, con una constante radiativa de $38.78 \cdot 10^{-11} [\text{s}^{-1}]$. Además, cuenta con un coeficiente de absorción de $59.57 \text{ Lg}^{-1}\text{cm}^{-1}$, en solución. El compuesto T1V experimenta fotocromismo y termocromismo diastereoselectivo aprovechable para aplicaciones en sensado, ventanas inteligentes, o cualquier otra en donde el cambio de coloración sea atractivo.

La evaluación de las propiedades ópticas del P1 nos indica que es un material potencial para ser aplicado en celdas solares orgánicas, empezando por su amplio espectro de absorción que abarca hasta los 700 nm del espectro visible, con un coeficiente de absorción de $37.37 \text{ Lg}^{-1}\text{cm}^{-1}$, un band gap óptico de 1.8 eV en solución y 1.63 eV en película. Además, sus niveles electrónicos son acoplables a los niveles de los derivados de fullereno, y su tiempo de vida se encuentra en el rango de los reportados para los semiconductores orgánicos comúnmente utilizados en OSC's.

Los dispositivos fabricados con el P1 como material donador en su capa activa, sí generaron fotocorriente, obteniendo una J_{sc} promedio de 0.038 mA/cm^2 y una máxima eficiencia de 0.0022% . Estos dispositivos fueron fabricados con el procedimiento y los materiales establecidos para una celda con la configuración ITO/PEDOT:PSS/ P3HT:PC₆₁BM/Field's Metal.

REFERENCIAS

- [1] S. Romero-Hernández, O. Romero-Hernández y D. Wood, «Renewable Energy in México: Policy and Technologies for a sustainable future.,» business by desing, Washington, DC., 2013.
- [2] K. Feng, J. Yuan, Z. Bi, W. Ma, * . Xu, G. Zhang y a. Q. Peng, «Low-Energy-Loss Polymer Solar Cells with 14.52% Efficiency Enabled by Wide-Band-Gap Copolymers,» *iScience*, vol. 1, nº 12, pp. 1-12, 2018.
- [3] D. M. Stoltzfus, C.-Q. Ma, R. C. R. Nagiri, A. J. Clulow, P. Bäuerle, P. L. Burn y I. R. Gentle, «Thiophene dendrimer-based low donor content solar cells,» *Applied Physics Letters*, vol. 1, nº 10, pp. 109-114, 2016.
- [4] A. Shahsavari y M. Akbari, «Potential of solar energy in developing countries for reducing energy-related emissions,» *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 1, nº 90, pp. 275-291, 2018.
- [5] D. Elzinga, L. Fulton y S. H. a. O. Wasilik, «Advantage Energy: Emerging economies, developing countries and the private-public sector interface,» International Energy Agency, USA, 2011.
- [6] I. E. Agency, «Excerpt from: World energy balances,» *Key World Energy Trends*, 2016.
- [7] F. I. f. S. Energy, «PHOTOVOLTAICS REPORT,» PSE AG, Germany, 2016.
- [8] SENER, «Reporte de avance de energías limpias. Primer semestre 2018.,» México, 2018.
- [9] S. Sharma y K. K. J. a. A. Sharma, «Solar Cells: In research and applications-Areview,» *Materials Science and Applications*, vol. 6, pp. 1145-1155, 2015.
- [10] O. Barbosa-García, J. L. Maldonado y M. R. E. P.-G. M. A.-N. J. L. P. O. P. L. L. d. A. Gabriel Ramos-Ortíz, «Celdas solares orgánicas como fuente de energía sustentable,» *Acta Universitaria. Universidad de Guanajuato*, vol. 22, nº 5, pp. 36-48, 2012.
- [11] A. d. L. Santillán, Síntesis de nanopartículas de oro en presencia de un poli(feniletinileno). Desarrollo de celdas solares, Saltillo, Coahuila: CIQA, 2010.
- [12] D. C. Caballero, Celdas solares orgánicas a base de grafeno funcionalizado con macromoléculas conjugadas., Saltillo, Coahuila: CIQA, 2015.
- [13] L. Lu, T. Zhen, Q. Wu, A. M. Schneider, D. Zhao y a. L. Yu, «Recent Advances in Bulk Heterojunction Polymer Solar Cells,» *chemical reviews*, vol. 115, nº 1, pp. 12666-12791, 2015.

- [14] e. a. Xiaozhou, «High fabrication yield organic tandem photovoltaics combining vacuum- and solution-processed subcells with 15% efficiency,» *Nature Energy*, 2018.
- [15] A. Solís, «Engie instala celdas solares orgánicas en Ciudad de México,» *Forbes*, 10 04 2018.
- [16] R. P. Singh y O. S. Kushwaha, «Polymer Solar Cells: An Overview,» *Macromolucules*, vol. 327, pp. 128-149, 2013.
- [17] V. K.A y G. Agrawal, «Organic solar cells: principles, mechanism and recent developments,» *International Journal of Research in Engineering and Technology*, vol. 03, nº 09, pp. 338-341, 2014.
- [18] J. I. Saucedo, J. A. d. I. T. Moya, L. G. Morales y O. I. Saucedo, Caracterización estructural y eléctrica de celdas fotovoltaicas de doble y triple capa., Chihuahua, Chihuahua: CIMAV, 2016.
- [19] P. d. i. M. Zeman, «TuDelf OpenCourseWare Solar Cells,» 12 10 2017. [En línea]. Available: <https://ocw.tudelft.nl/courses/solar-cells/>. [Último acceso: 13 07 2018].
- [20] O. J. H. Ortiz, Síntesis de compuestos semiconductores orgánicos conjugados a base de isoíndigo para la fabricación de celdas fotovoltaicas.”, Pachuca de Soto: UAEH, 2017.
- [21] J. D. Myers y J. Xue, «Organic Semiconductors and their applications in photovoltaic devices,» *Polymer Reviews*, vol. 52, nº 1, pp. 1-37, 2012.
- [22] Á. A. M. MENDIOLA, "Síntesis y caracterización de un poli (arilendiofeno) de baja brecha energética para el desarrollo de celdas solares orgánicas”, Tulancingo: UTEC, 2017.
- [23] W. Brütting, Organic semiconductors, Germany: Springer, 2006.
- [24] M. M, K. J.A y P. Blom, «Optimum charge carrier mobility in organic solar cells,» *Applied physics letters*, vol. 90, nº 133504, 2007.
- [25] H. Huang y W. Deng, «Introduction to organic solar cells,» de *Organic and hybrid solar cells*, Switzerland, Springer, 2014, pp. 2-70.
- [26] J. Hou y X. Guo, «Active Layer Materials for Organic Solar Cells,» de *Organic Solar Cells, Green Energy and Technology*, London, Springer, 2013, pp. 17-42.
- [27] I. H. Jung, D. Zhao, J. Jang, W. Chen, E. S. Landry, L. Lu, D. V. Talapin y L. Yu, «Development and structure/property relationship of new electron accepting polymer based on thieno [2',3,:4,5]pyrido[2,3-g]thieno[3,2-c]quinoline-4,10-dione for all polymer solar cells,» *Chemistry of materials*, vol. 1, pp. 1-10, 2015.

- [28] C. Cui, *Conjugated polymer and small-molecule donor materials for organic solar cells*, Hong Kong: HKBU, 2014.
- [29] J. Song y Z. Bo, «Donor Materials for Organic Solar Cell (OSC),» de *Organic and Hybrid Solar Cell*, Switzerland, Springer, 2014, pp. 54-99.
- [30] J.-Y. Li, C.-Y. Chen, W.-C. Ho, S.-H. Chen y C.-G. Wu., «Unsymmetrical Squaraines Incorporating Quinoline for Near Infrared Responsive Dye-Sensitized Solar Cells,» *Organic Letters*, vol. 14, nº 21, pp. 5420-5423, 2012.
- [31] J. Zhao, X. Yang, M. Cheng, S. Li, X. Wang y L. Sun, «Highly efficient iso-quinoline cationic organic dyes without vinyl groups for dye-sensitized solar cells,» *Journal of Materials Chemistry*, vol. 1, pp. 2441-2446, 2013.
- [32] A. Sellinger y T. Zhou, «Conjugated Dendrimers,» *Encyclopedia of Polymeric Nanomaterials*, vol. 1, pp. 1-16, 2014.
- [33] A. Sellinger y T. Zhou, «Conjugated dendrimers,» de *Encyclopedia of polymeric Nanomaterials*, Berlin, Springer, 2014, pp. 1-16.
- [34] B. Klajnert y M. Bryszewska, «Dendrimers: Properties and applications,» *Acta Biochimica Polonica*, vol. 48, nº 1, pp. 199-208, 2001.
- [35] V. G. Hernández, V. A. G. Gonzáles, S. M. Rosales, I. Moggio y E. A. Marín., «Cálculo de las excitaciones electrónicas en polímeros conjugados con carbonilo A-B sustituido.,» *Ingenierías*, vol. XII, nº 45, pp. 29-36, 2009.
- [36] A. Jain, Y. Shin y K. A. Persson, «Computational predictions of energy materials using density functional theory,» *Nature Reviews: Materials*, vol. 1, pp. 1-13, 2016.
- [37] R. M. G. Pérez, N. F. Holguín, D. Glossmann-Mitnik y L. M. R. Valdez., «Electronic structure study using density functional theory in organic dendrimers,» *Journal of Molecular Modeling*, vol. 17, pp. 1963-1972, 2011.
- [38] M. E. Köse, H. Long, K. Kim, P. Graf y D. Ginley, «Charge Transport Simulations in Conjugated Dendrimers,» *J. Phys. Chem*, vol. 114, pp. 4388-4393, 2010.
- [39] P. Timmerman, W. Verboom y D. N. Reinhoudt, «Resorcinarenes,» *Tetrahedron Report number 390*, vol. 52, nº 8, pp. 2663-2704, 1996.
- [40] A. G. Suárez, *Determinación de rendimientos cuánticos de fluorescencia por métodos indirectos*, Oviedo: UNIOVI, 2015.

- [41] H. Dürr y H. Bouas-Laurent, *Photochromism: Molecules and systems*, Germany: Elsevier, 2003.
- [42] I. F. Serrano, *Síntesis de oligómeros quinolínicos luminiscentes con terminaciones bromo y acetal para el diseño de diodos orgánicos emisores de luz (OLED's)*, Mineral de la Reforma, Hidalgo.: UAEH, 2011.
- [43] S. Urrego, C. Otálora y e. al., «Efecto del recocido sobre las propiedades propiedades de películas delgadas de p3HT, PCBM y mezcla (p3HT:PCBM) usadas como capa activa en celdas solares orgánicas.,» *Revista Colombiana de Física*, vol. 45, nº 3, pp. 223-228, 2013.
- [44] L. Hrostea, M. Girtan y e. al., «Optical and Morphological Properties of P3HT and P3HT:PCBM thin films used in photovoltaic applications.,» *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering*, vol. 374, 2018.
- [45] J. R. Albani, «Fluorescence Spectroscopy Principles,» de *Principles and Applications of Fluorescence Spectroscopy*, France, Blackwell, 2007, pp. 88-114.
- [46] J. K. Choi, M. L. Jin, J. An, D. W. Kim y H.-T. Jung, «High performance of PEDOT/PSS free organic solar cells on an air-plasma treated ITO substrate,» *Applied Materials and Interfaces*, vol. 1, nº 1, pp. 2-24, 2014.
- [47] T. H. Lee, M. H. Choi, S. J. Jeon, S. J. Nam, Y. W. Ha y J. R. Haw, «Improvement of short circuit current density by intermolecular interaction between polymer backbones for polymer solar cells.,» *Polymer Journal*, vol. 49, nº 1, pp. 177-187, 2017.
- [48] F. Hakim y M. K. Alam, «International Conference on Electrical, Computer and Communication Engineering (ECCE),» de *Improvement of Photo-Current Density of P3HT:PCBM bulk heterojunction organic solar cell using periodic nanostructures.*, Cox's Bazar, Bangladesh, 2017.
- [49] Q. An, F. Zhang, W. Tang, Z. Deng y B. Hu, «Versatile ternary organic solar cells: a critical review,» *Energy & Environmental Science*, vol. 1, nº 1, pp. 1-45, 2015.
- [50] R. M. Silverstein, F. X. Webster y D. J. Kiemle, «Nuclear Magnetic Resonance,» de *Spectroscopic Identification of Organic Compounds*, United States of America, John Wiley & Sons Inc, 2005, pp. 127-203.
- [51] R. W. Darbeau, «Nuclear Magnetic Resonance (NMR) Spectroscopy: A review and a look at its use as a probative tool in determination chemistry,» *Applied Spectroscopy Reviews*, vol. 41, pp. 401-425, 2006.
- [52] L. D. Field, S. Sternhell y J. R. Kalman, «Nuclear Magnetic Resonance (NMR),» de *Organic Structures from Spectra*, England, John Wiley & Sons, 2008, pp. 33-64.

- [53] R. M. Silvestein, F. X. Webster y D. J. Kiemle, «Infrared Spectrometry,» de *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, Jhon Wiley & Sons, 2005, pp. 72-126.
- [54] B. D. o. C. a. B. University of Colorado, «Orgchemboulder,» 2002. [En línea]. Available: <https://orgchemboulder.com/Spectroscopy/irtutor/tutorial.shtml>. [Último acceso: 10 12 2018].
- [55] B. M. Weckhuysen, «Ultraviolet-Visible Spectroscopy,» de *In-situ Spectroscopy of Catalysts*, Netherlands, Springer, 2004, pp. 255-270.
- [56] R. S. o. Chemistry, «Advancing the Chemical Sciences: Intorduction of Ultraviolet-Visible Spectroscopy,» Royal Society of Chemistry, United Kingdom , 2009.
- [57] M. Sauer, J. Hofkens y J. Enderlein, *Handbook of Fluorescence spectroscopy and imaging*, Germany: WILEY-VCH Verlag & Co., 2011.
- [58] J. R. Lakowicz, *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, Baltimore, Maryland, USA: Springer, 2010.
- [59] J. Medina-Ross, J. Mata-Sandoval y R. López-Pérez, «Indicators for sustainable energy development in Mexico,» *Natural Resources Forum*, vol. 29, pp. 308-321, 2005.
- [60] International Energy Agency, «Energy policies beyond IEA countries.,» OECD/IEA publications, France, 2017.
- [61] O. Abdulrazzaq, V. Saini, S. Buordo, E. Dervishi y A. Biris, «Organic Solar Cells: A Review of Materials, Limitations, and Possibilities for Improvement,» *Particulate Science And Technology*, vol. 31, pp. 37-41, 2013.

ANEXOS

ANEXO A. RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR (RMN)

Es una técnica espectroscópica de absorción, es decir, emplea la interacción de la radiación electromagnética con la materia. Bajo condiciones apropiadas en un campo magnético, una molécula puede absorber radiación electromagnética en la región de la radiofrecuencia (rf) a frecuencias gobernadas por las características de la muestra. La absorción es una función de un núcleo específico en la molécula [50]. El fenómeno de resonancia no se observa en la ausencia de un campo magnético; por esto, los equipos de resonancia utilizan imanes permanentes, electroimanes o superconductores enfriados por helio líquido, para generar el campo magnético.

La espectroscopia de RMN se ocupa de ciertos núcleos que manifiestan dipolos magnéticos debido a la yuxtaposición de carga eléctrica y giro mecánico. Los únicos núcleos activos de RMN son aquellos cuyo número cuántico de espín sea mayor a cero ($I > 0$). Los núcleos más importantes en la RMN son ^1H y ^{13}C (isotopo no radioactivo del carbono); otros núcleos que también son observados en RMN son ^{19}F y ^{31}P , sin embargo, cualquier núcleo con $I = 1/2$ puede ser estudiado con la técnica, en la Figura i.1 se muestran los niveles energéticos de los núcleos con esta característica.

Los diversos estados de espín poseen diferentes niveles de energía y la diferencia de energía (ΔE) entre esos niveles (Figura i.1) está superada por fotones en la región rf del espectro electromagnético. La promoción de los espines se permite siempre que la frecuencia de radiación coincida exactamente con ν (llamada condición de resonancia); los núcleos excitados son capaces de relajarse a los estados de espín más bajos (spin flipping). Hay diferentes mecanismos por los cuales el núcleo excitado se puede relajar, los dos procesos sin radiación más comunes son la relajación de la red de espines y la relajación espín-espín. En el primero, el núcleo excitado transfiere su energía a algún vector electromagnético apropiado (por ejemplo, una molécula de disolvente polar o un grupo intermolecular que experimenta fenómenos vibracionales-rotacionales); en el segundo, transfiere su ΔE a otro

núcleo afín relajado. Alternativamente, los núcleos excitados pueden simplemente volver a emitir energía [51].

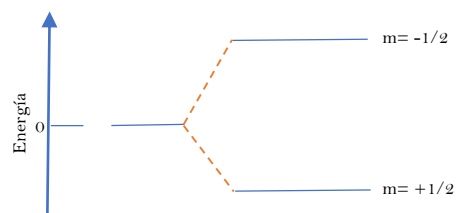


Figura i.1 Niveles de energía para un núcleo con spin cuántico $I=1/2$.

El espectro de resonancia es un gráfico de la frecuencia de resonancia (desplazamiento químico) frente a la intensidad de absorción de rf de la muestra. Aunque la escala horizontal es una escala de frecuencia, las unidades se convierten a partes por millón (ppm) para que tenga los mismos números independientemente de la intensidad del campo magnético en el que se realizó la medición. La escala en ppm, denominada escala 0, generalmente se refiere a la resonancia de alguna sustancia estándar cuya frecuencia se elige como 0.0 ppm. La diferencia de frecuencia entre la resonancia de un núcleo y la resonancia del compuesto de referencia se denomina desplazamiento químico [52]

La interpretación de un espectro de RMN de 1D generalmente implica la evaluación de cinco características principales: (a) el número de señales; (b) el desplazamiento químico, valor δ ; (c) la multiplicidad de la señal; (d) la constante de acoplamiento, J; y (e) la integral de la señal. El número de señales revela el número de diferentes tipos del núcleo estudiado. El desplazamiento químico (δ) es una medida de cómo el entorno químico del núcleo afecta su valor ν en relación con alguna referencia (agregada a la muestra o más comúnmente programada en el espectrómetro). El desplazamiento químico se define en la Ecuación i:

$$\delta = \frac{\nu_i - \nu_R}{\nu_0} \quad \text{Ecuación i}$$

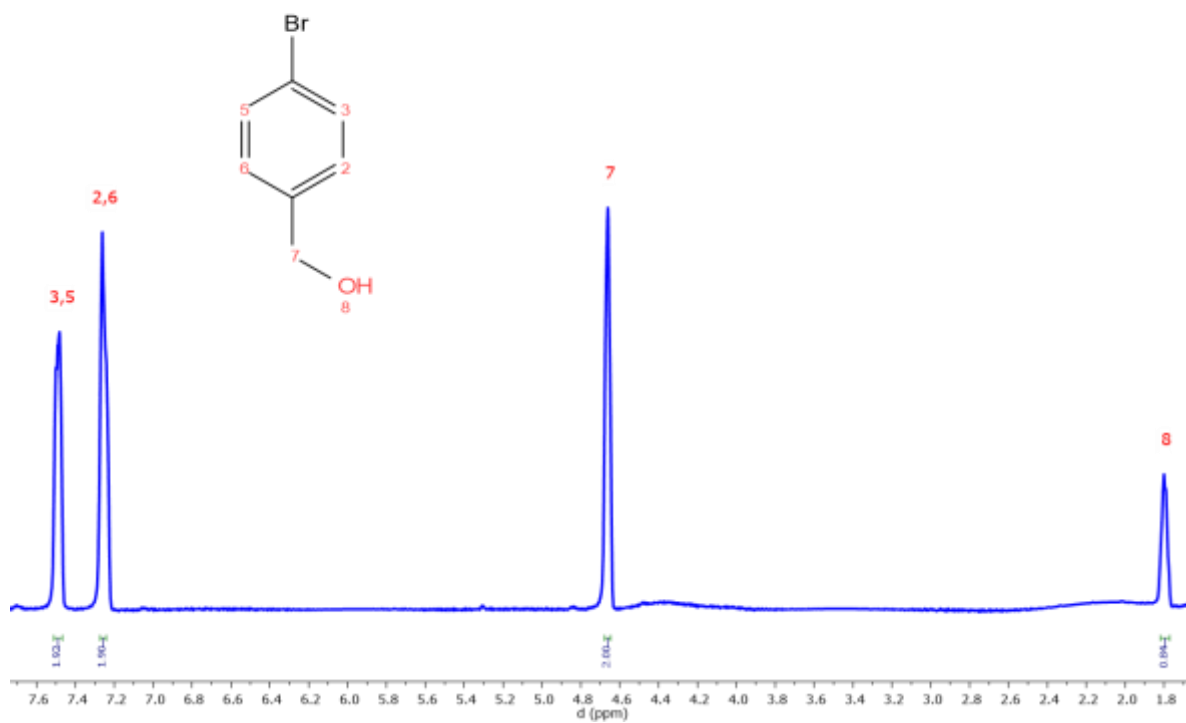
Donde ν_i y ν_R son las frecuencias (en Hz) del núcleo y la referencia y ν_0 es la frecuencia de operación del equipo (en Hz).

Si la relajación es demasiado eficiente (es decir, toma un corto tiempo para que los espines nucleares se relajen después de haber sido excitados en un experimento de RMN) las líneas

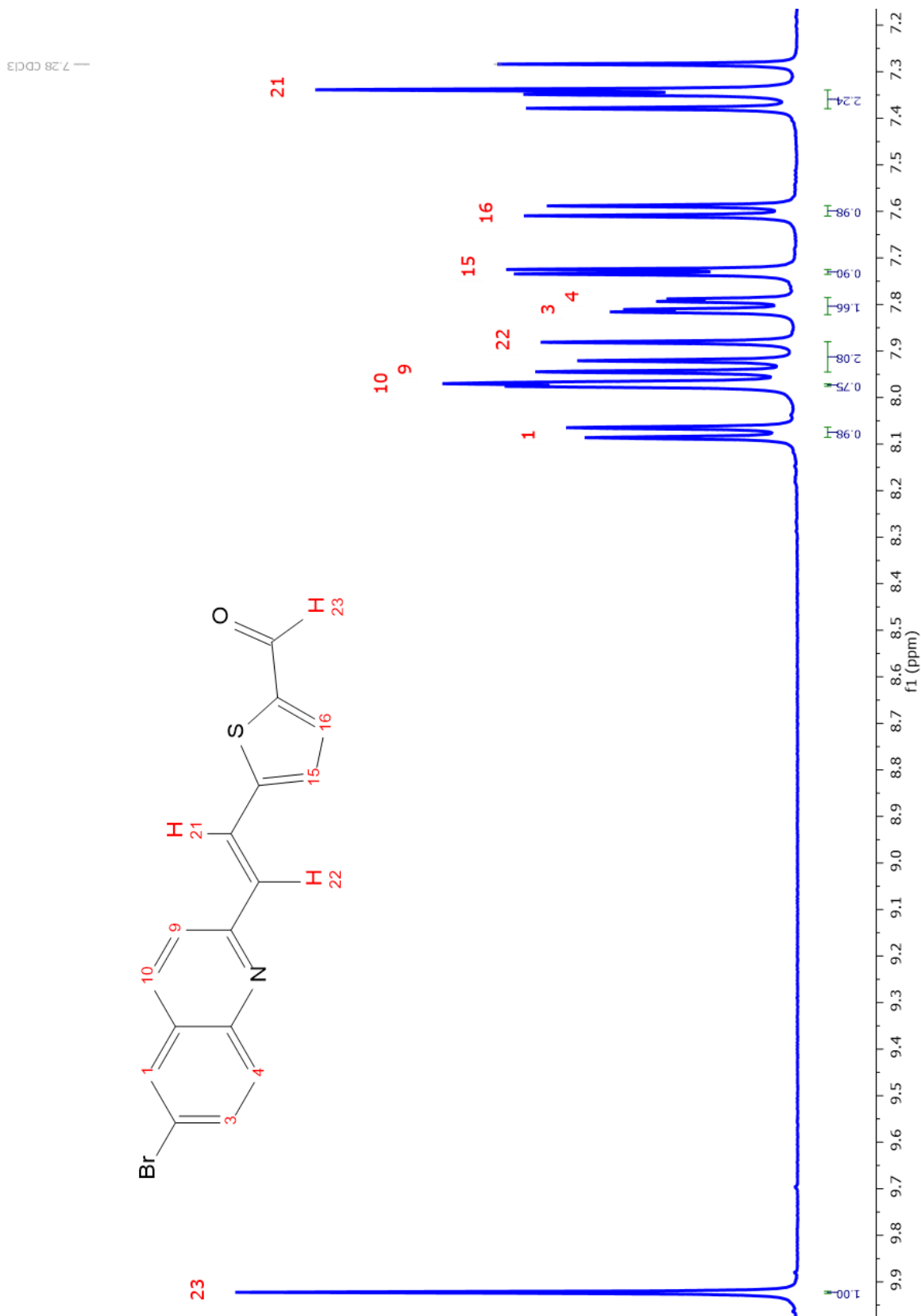
observadas en el espectro de RMN son muy amplias. Si la relajación es demasiado lenta (es decir, toma mucho tiempo para que los giros nucleares se relajen después de haber sido excitados en un experimento de RMN) los giros en la muestra se saturan rápidamente y solo se puede observar una señal muy débil.

ESPECTROS DE RMN ^1H

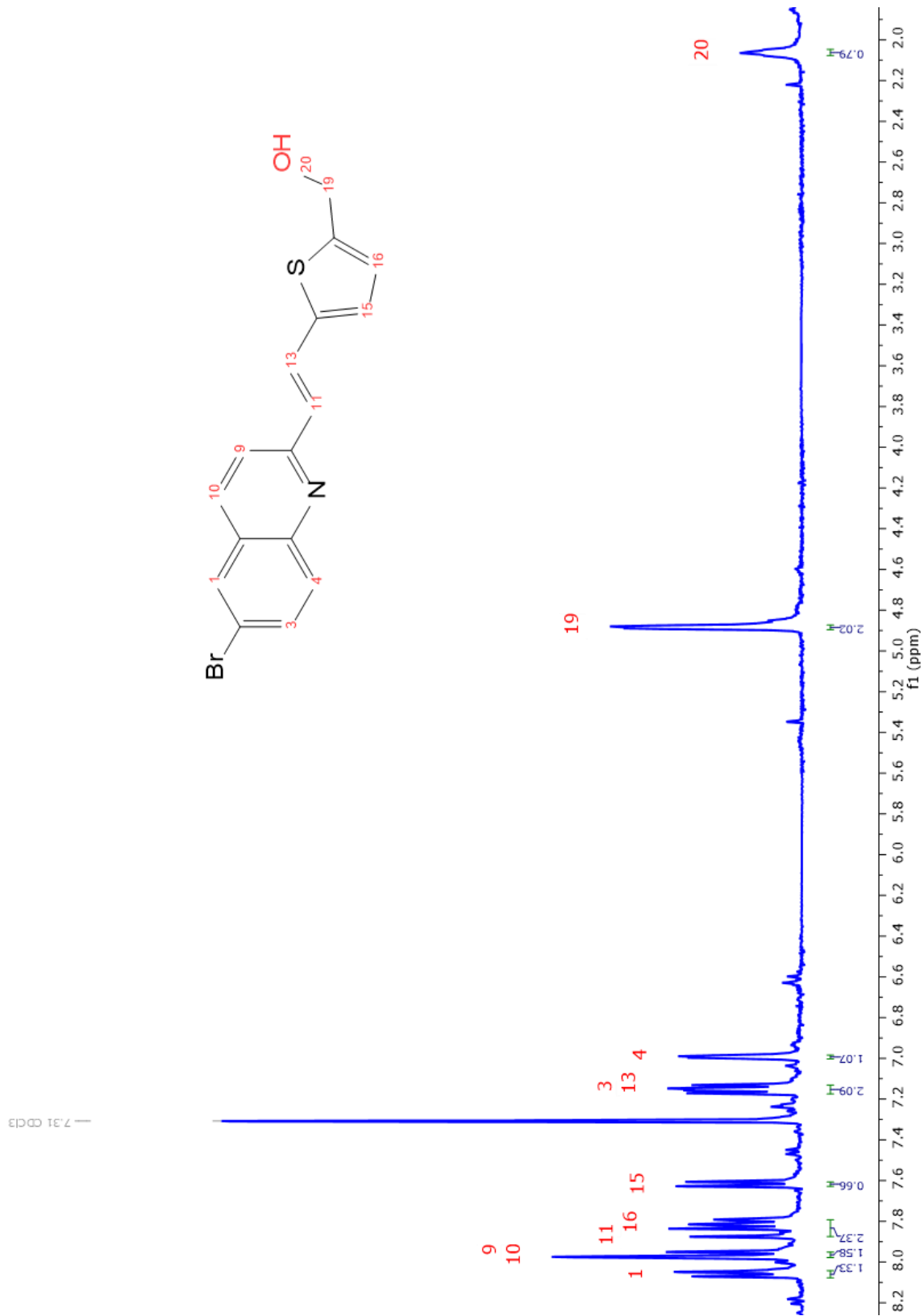
A-1) Compuesto 2: *p*-bromobencil alcohol



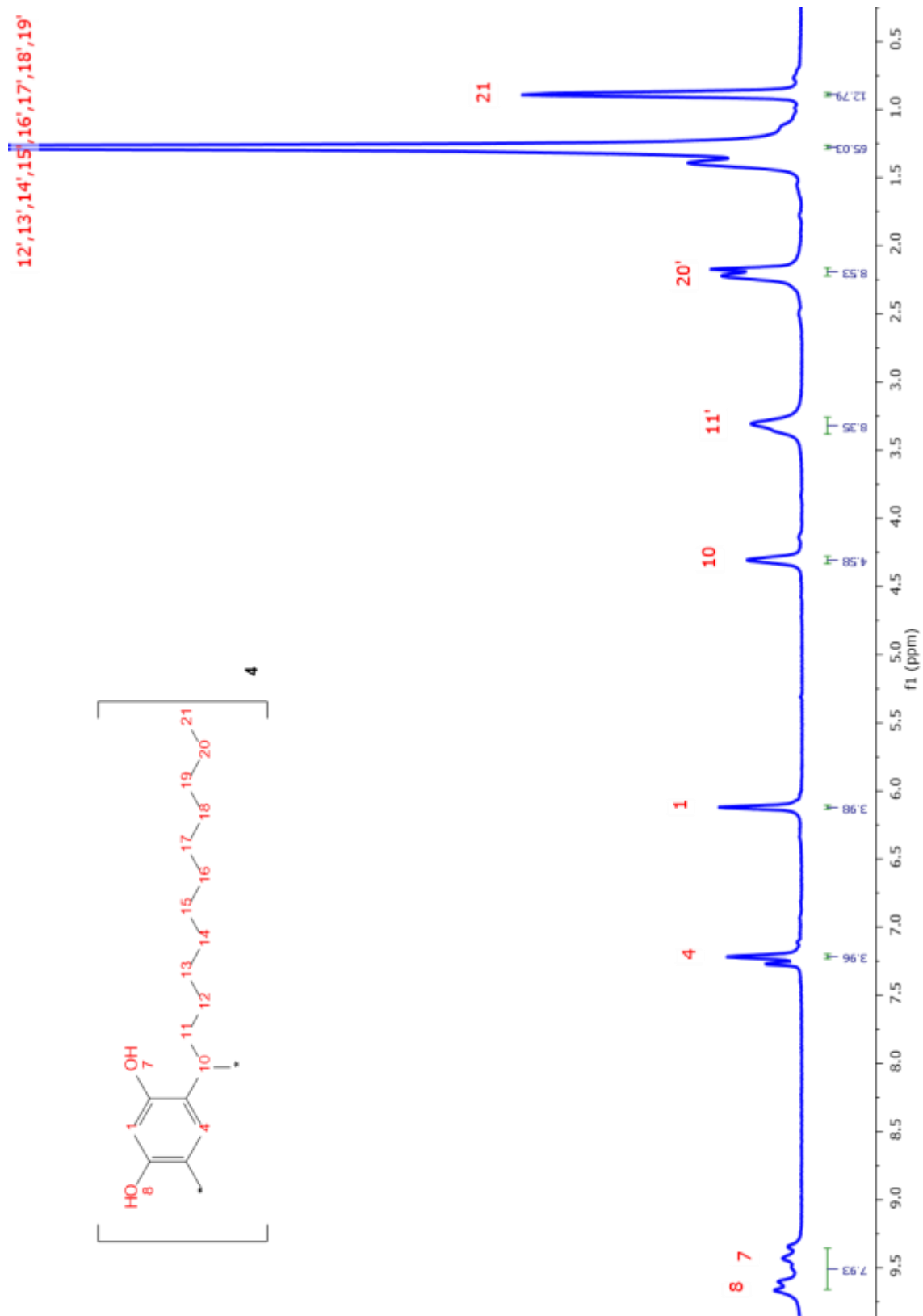
A-2) **Compuesto 6:** 4-(6-bromo-quinolin-2-vinil)-il tiofen aldehído



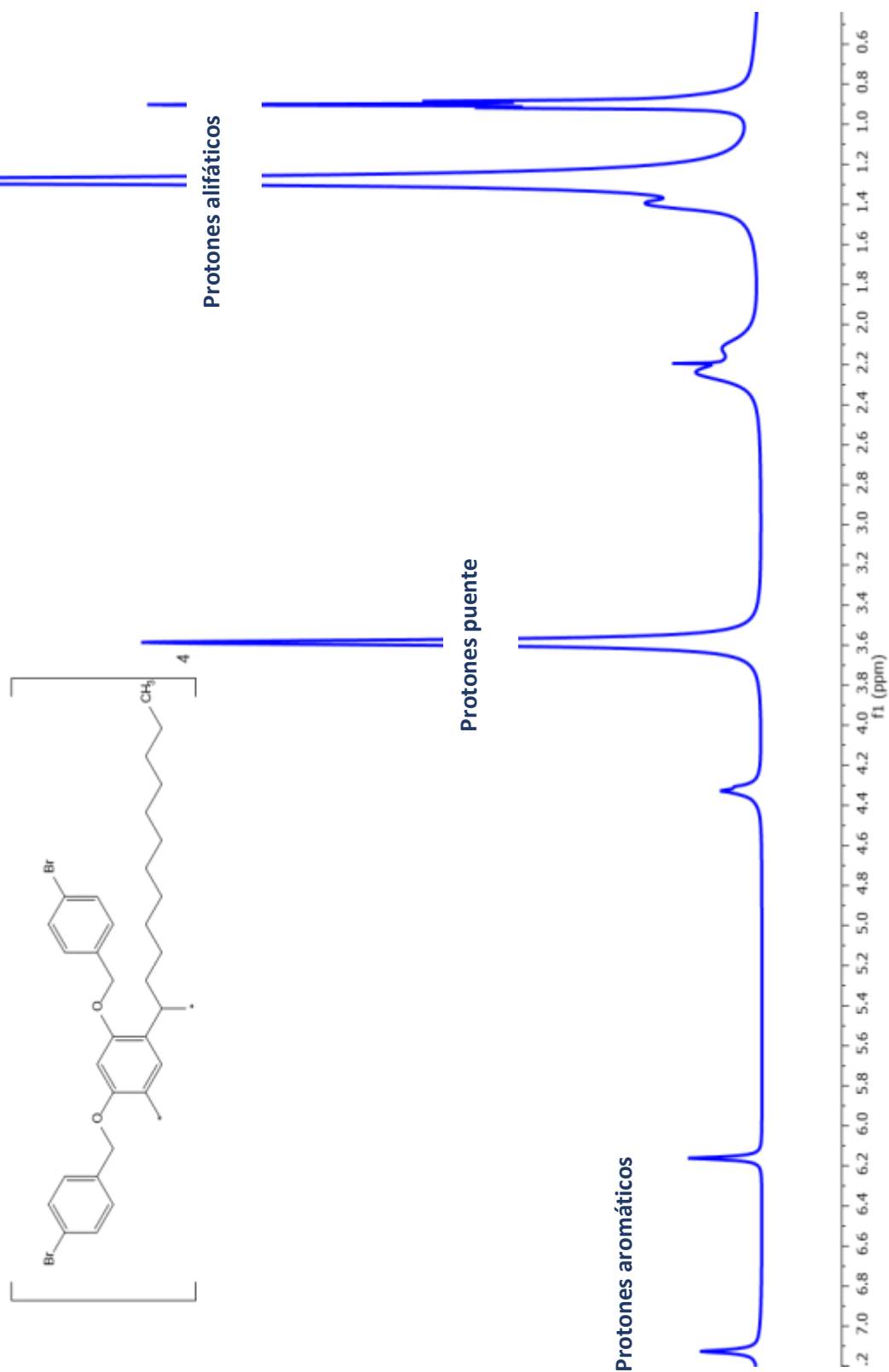
A-3) Compuesto 7: 4-(6-bromo-quinolin-2-vinil)-il tiofen alcohol



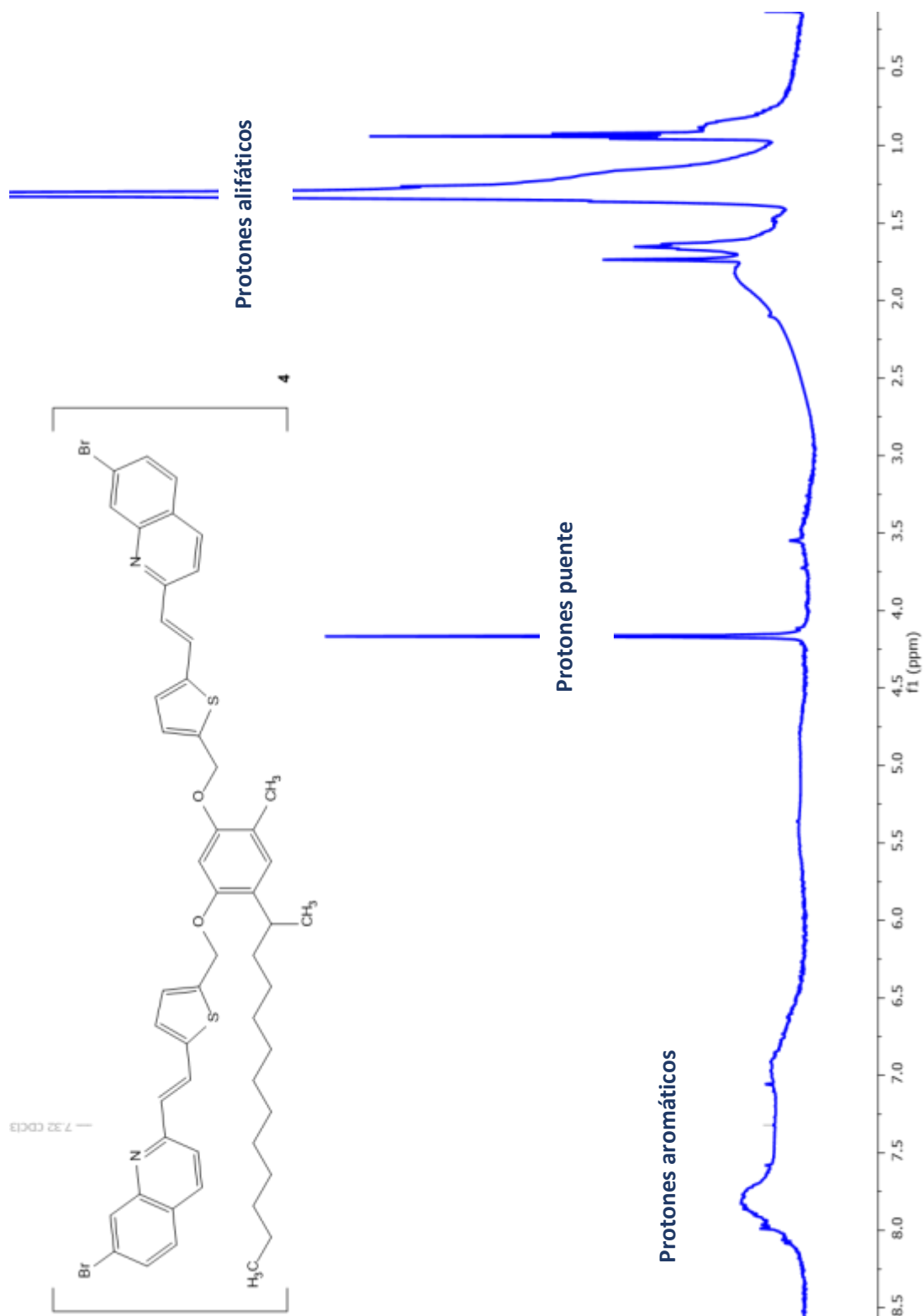
A-4) Compuesto 12: Resorcinareno



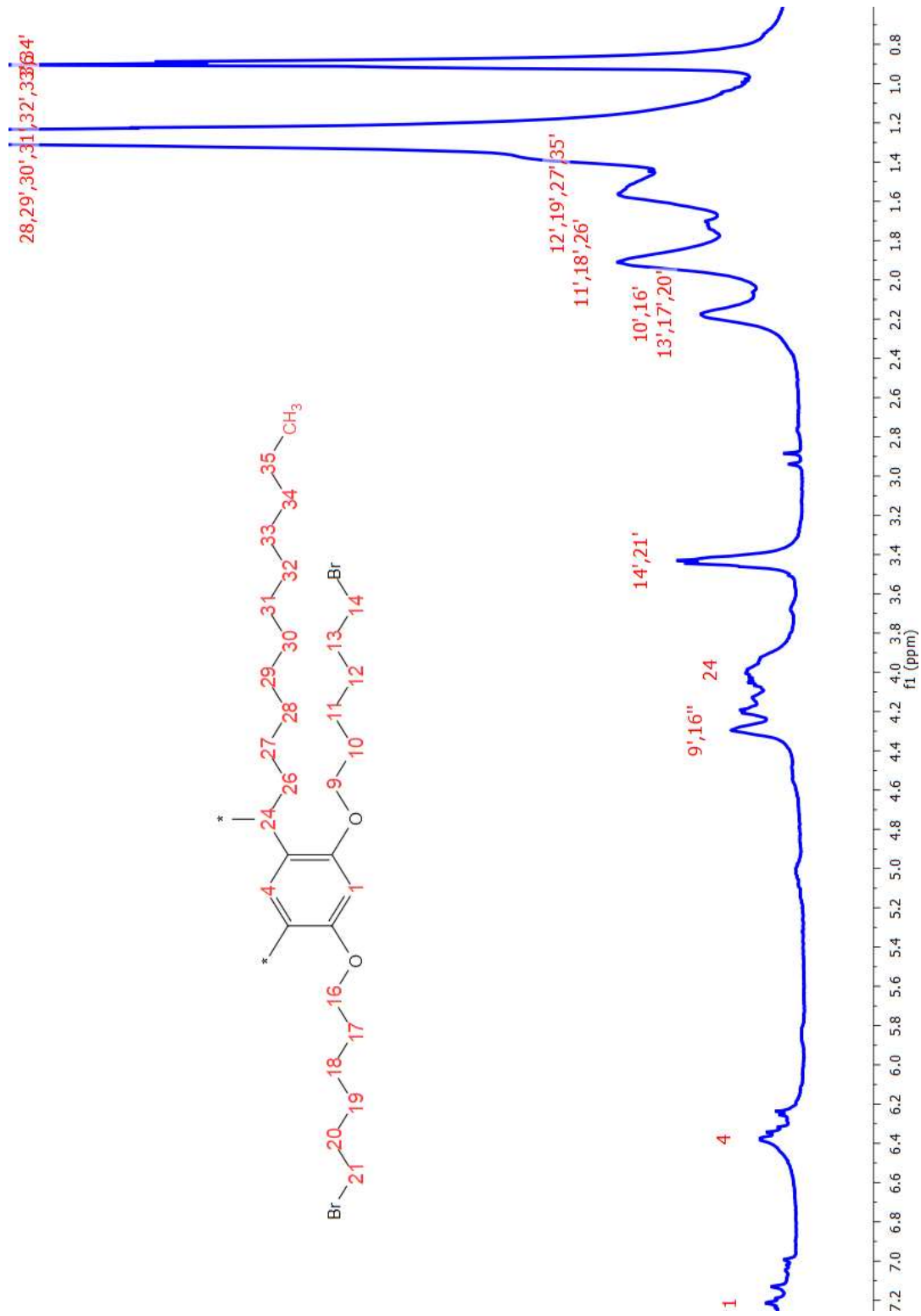
A-5) Compuesto 13: Dendrímero D1



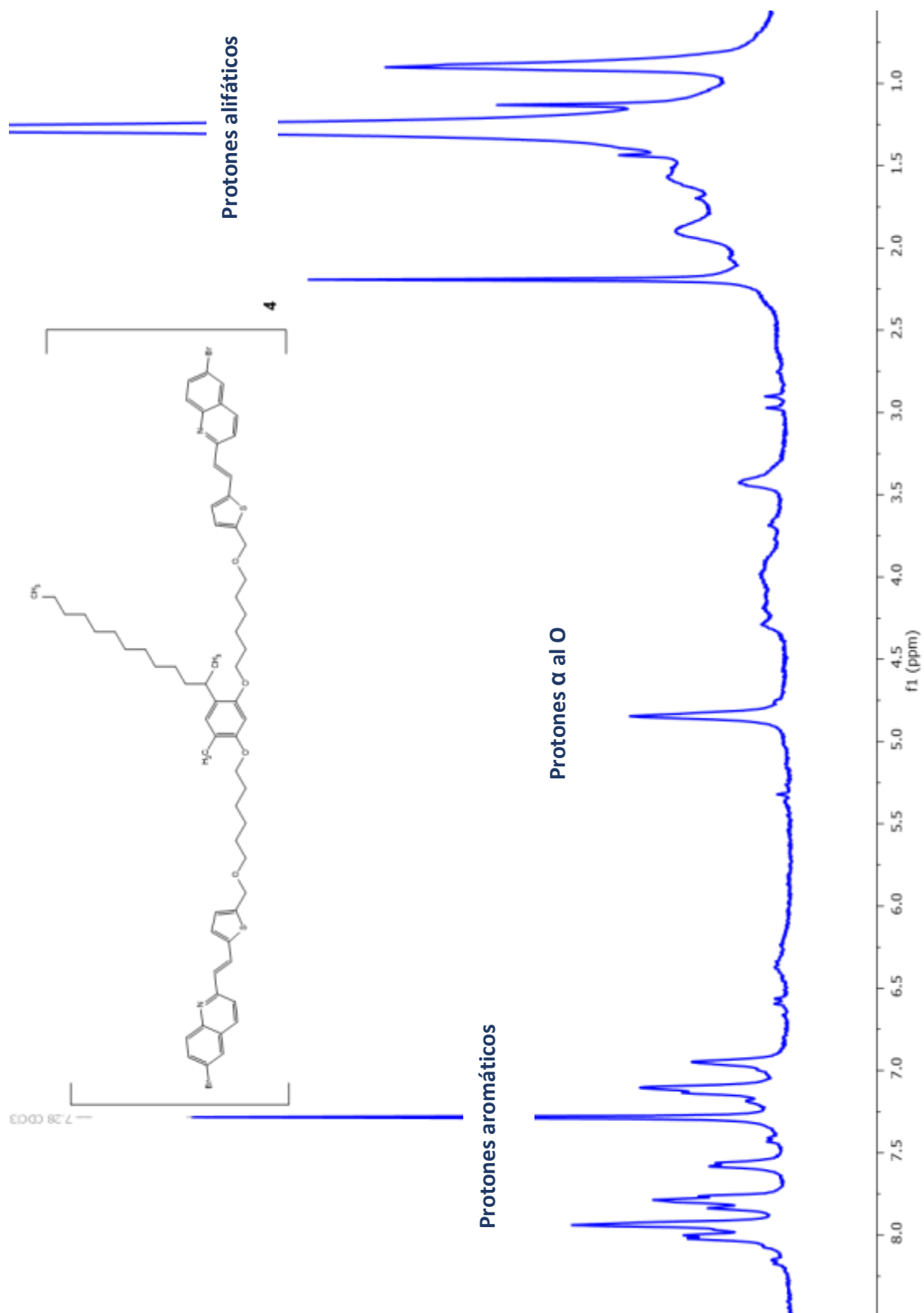
A-6) Compuesto 14: Dendrímico D2



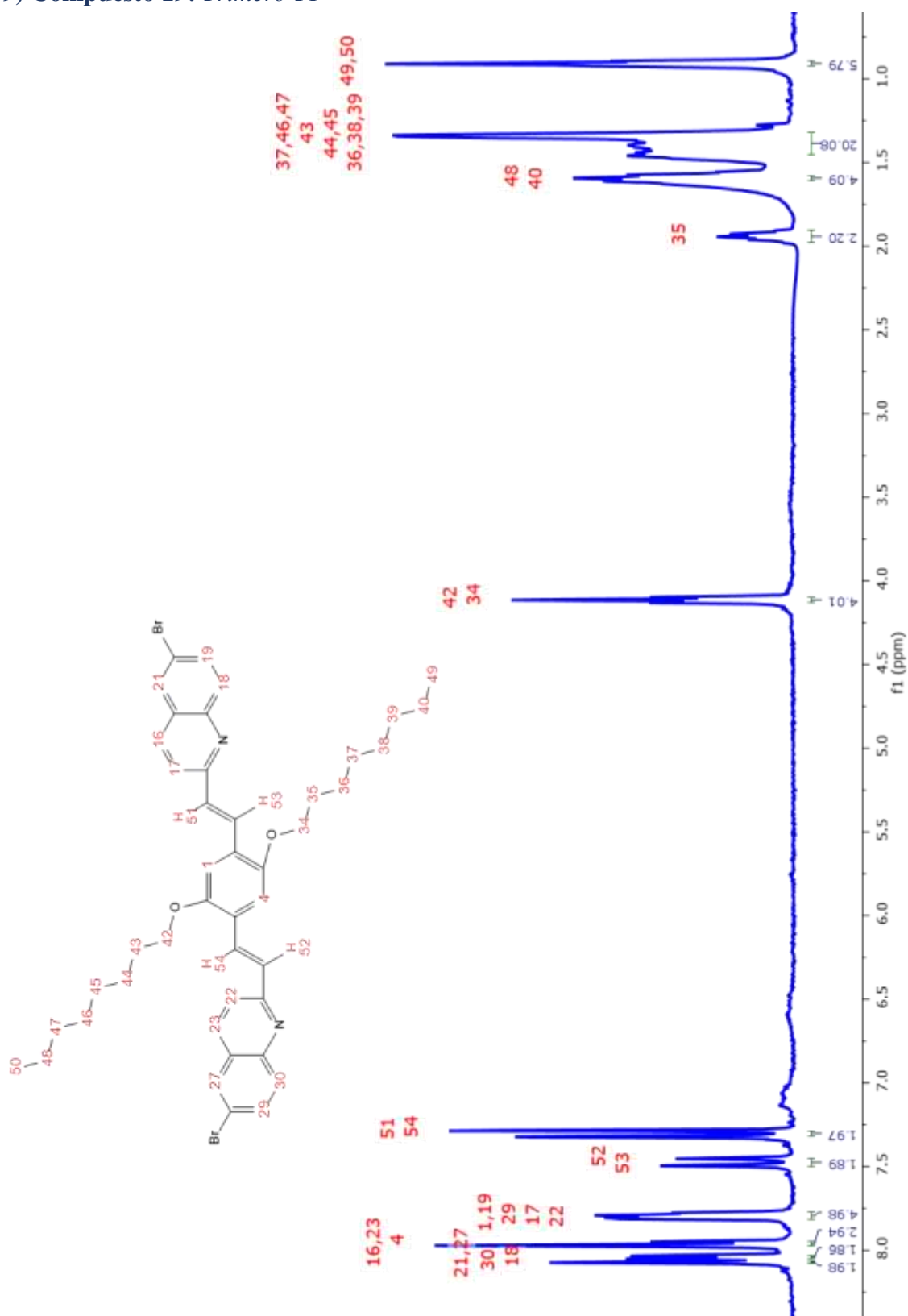
A-7) Compuesto 16: Resorcinareno eterificado



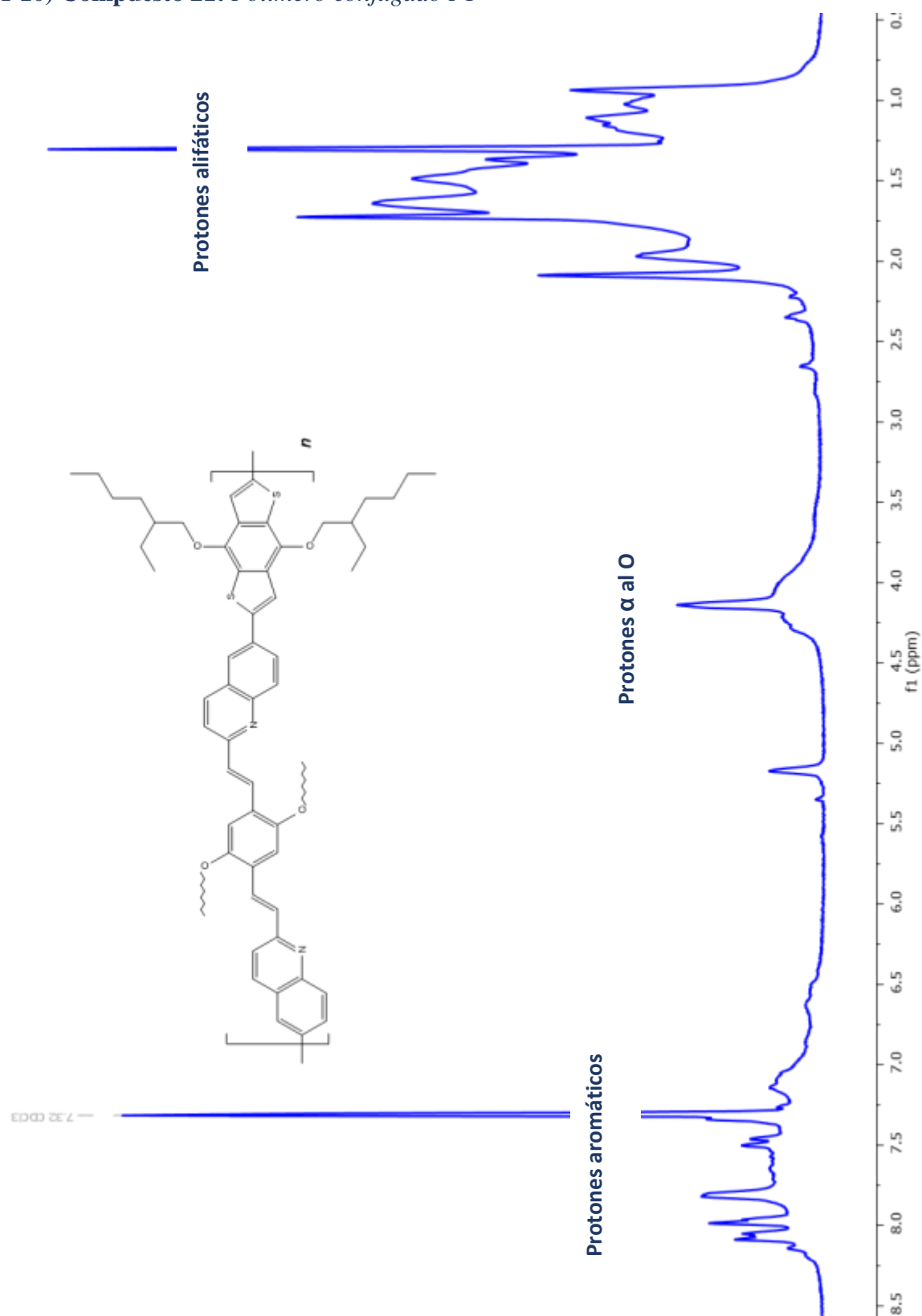
A-8) Compuesto 17: Dendrúmero D3



A-9) Compuesto 19: Trímero T1



A-10) Compuesto 21: *Polímero conjugado P1*



ANEXO B. ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO

Infrarrojo se refiere a la parte del espectro electromagnético entre la región visible y las microondas. La región Infrarroja se divide, según su longitud de onda (λ), en: cercano (0.7-2.5 μm), medio (2.5-25 μm) y lejano (25-300 μm).

Para la química orgánica, su uso se limita a la región media que, en términos de número de onda, abarca de 4000 a 400 cm^{-1} . La radiación Infrarroja es absorbida por las moléculas y convertida en energía de vibración molecular. Hay dos tipos de vibraciones: estiramiento (stretching) y flexión (bending). Una vibración de estiramiento es un movimiento rítmico a lo largo del eje de enlace, de manera que la distancia interatómica aumenta o disminuye. Una vibración de flexión puede consistir en un cambio en el ángulo de enlace entre enlaces con un átomo en común o al movimiento de un grupo de átomos con respecto al resto de la molécula sin movimiento de los átomos en el grupo uno con respecto al otro [53].

Una molécula que consta de n átomos tiene un total de $3n$ grados de libertad, correspondiente a las coordenadas cartesianas de cada átomo en la molécula. En una molécula no lineal, 3 de estos grados son rotacionales y 3 son traslacionales, y los restantes corresponden a vibraciones fundamentales; en una molécula lineal, 2 grados de libertad son rotacionales y 3 traslacionales, como se indica en la Tabla i.1. Solo las vibraciones que resultan en un cambio rítmico en el momento dipolar de la molécula son observadas en IR.

Tabla i.1 Grados de libertad de una molécula.

Molécula	Grados de libertad
No lineal	$3n-6$
lineal	$3n-5$

Los elementos principales de un espectrómetro IR son: 1) una fuente luminosa de irradiación; 2) un elemento dispersante, rejilla de difracción o un prisma; 3) Un detector; 4) Un sistema óptico de espejos. Un espectro IR es un gráfico en donde el número de onda ($1/\lambda$ en cm^{-1}) está trazado en el eje x y es proporcional a la energía, por lo tanto, las vibraciones de energías más altas están a la izquierda; y en el eje Y se representa la intensidad de las bandas y puede ser expresada como porcentaje de transmitancia (%T) o porcentaje de absorbancia (%A). La

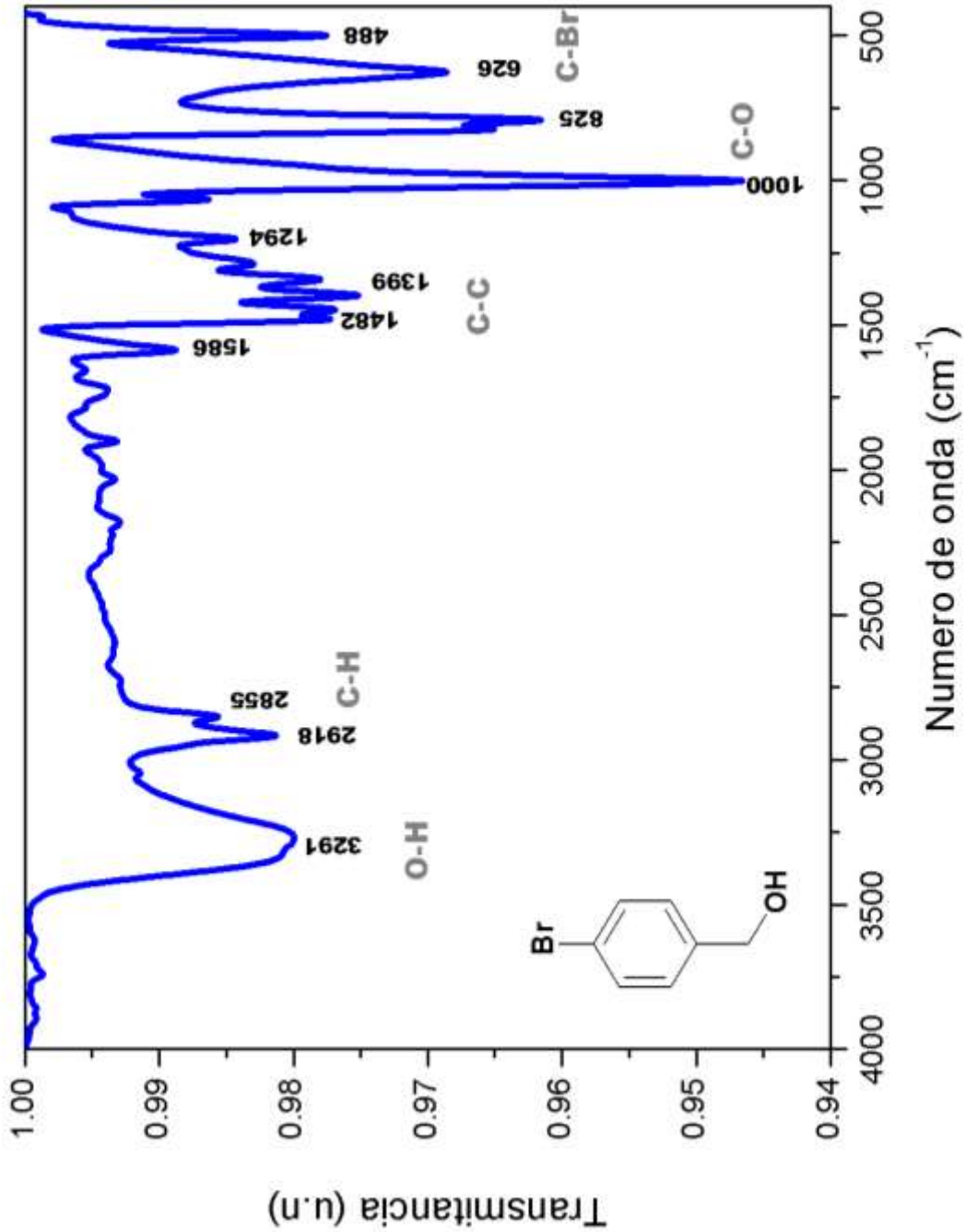
transmitancia es la relación de la potencia de radiación transmitida por una muestra y la potencia de radiación incidente en la muestra, la absorbancia es el logaritmo, base 10, del recíproco de la transmitancia, como se muestra en la Ecuación ii:

$$A = \log_{10}(1/T). \qquad \text{Ecuación ii}$$

Los números de onda a los que una molécula orgánica absorbe la radiación IR dan información sobre los grupos funcionales presentes en la molécula. La correlación pico a pico del espectro de una muestra con el espectro de un compuesto puro, es una técnica de identificación muy utilizada en la química orgánica, para facilitar este análisis, se dispone de compilaciones de espectros IR, las más conocidas son las publicadas por Sadler (1994) y Aldrich (1989). La frecuencia de vibración, es decir, la posición de las bandas de IR en el espectro, dependen de la masa relativa de los átomos y la fuerza y naturaleza del enlace: los enlaces más cortos y más fuertes tienen sus vibraciones de estiramiento en el extremo de mayor energía (longitud de onda más corta) del espectro IR que los enlaces más largos y más débiles, los enlaces a átomos más ligeros vibran a mayor energía que los enlaces a átomos más pesados [54].

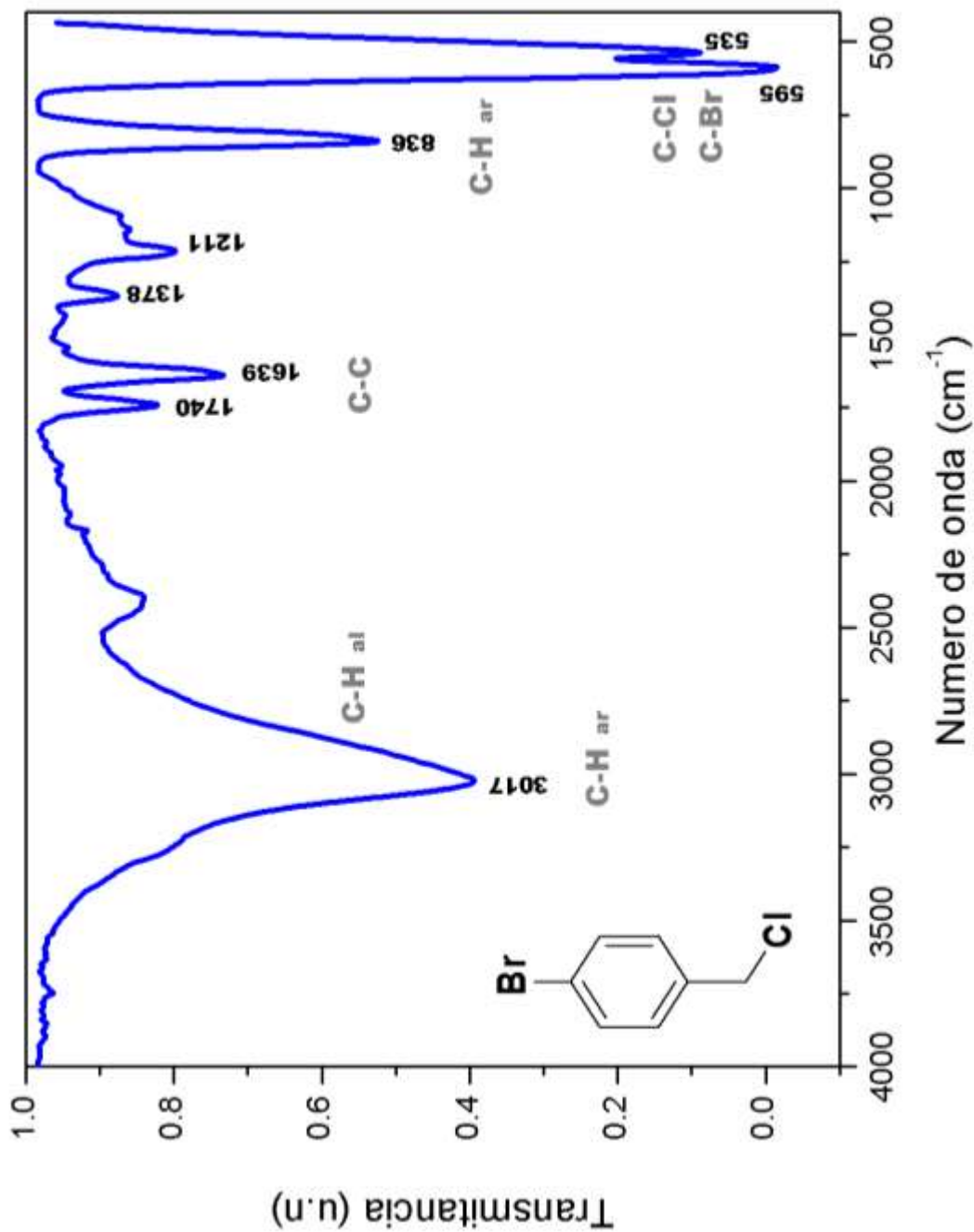
ESPECTROS DE FT-IR

B-1) Compuesto 2: *p*-bromobencil alcohol



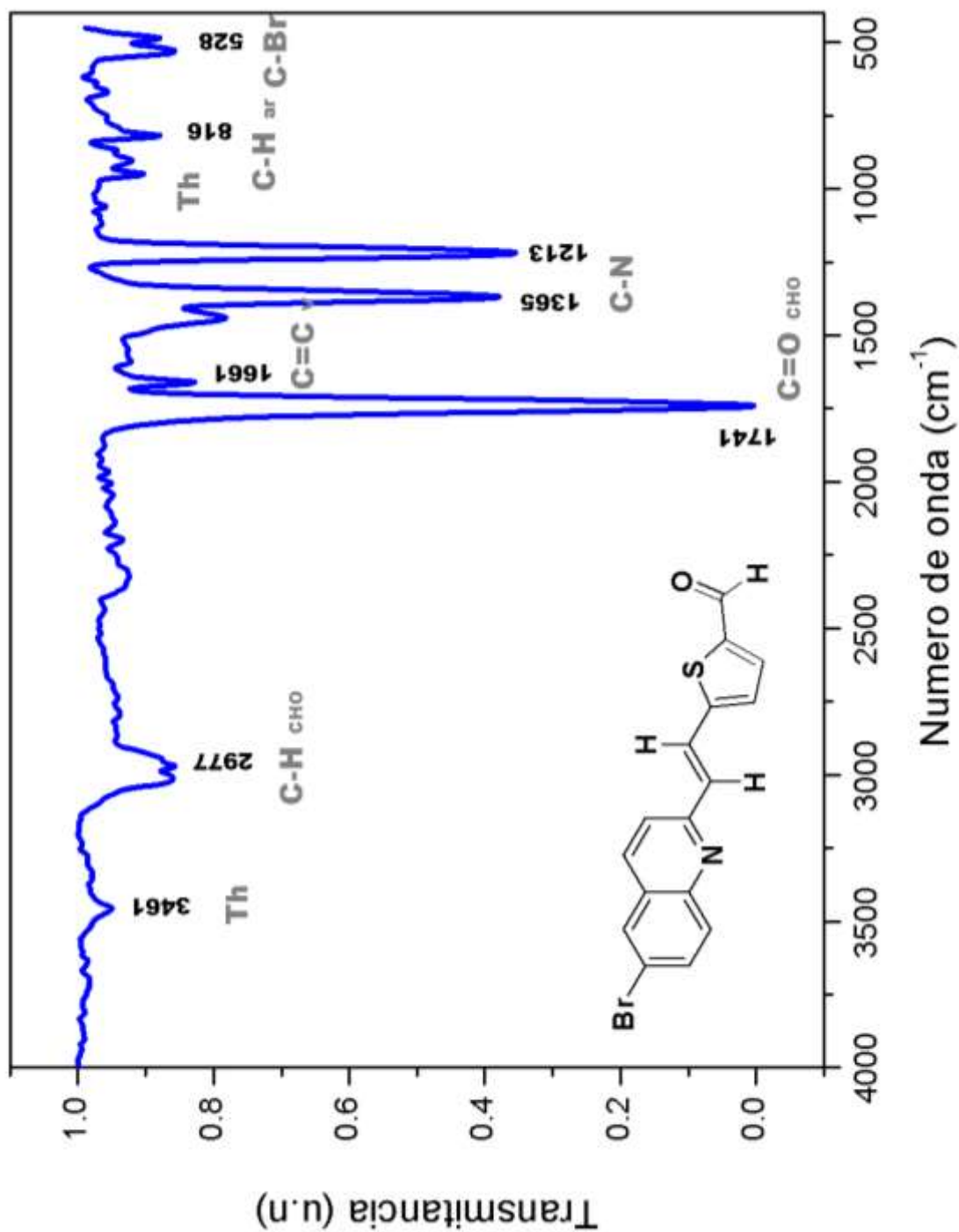
B-2) Compuesto 3: *p*-bromobencil cloruro

En donde C-H *ar* corresponde a los enlaces C-H del anillo aromático y C-H *al* indican el enlace C-H alifático.



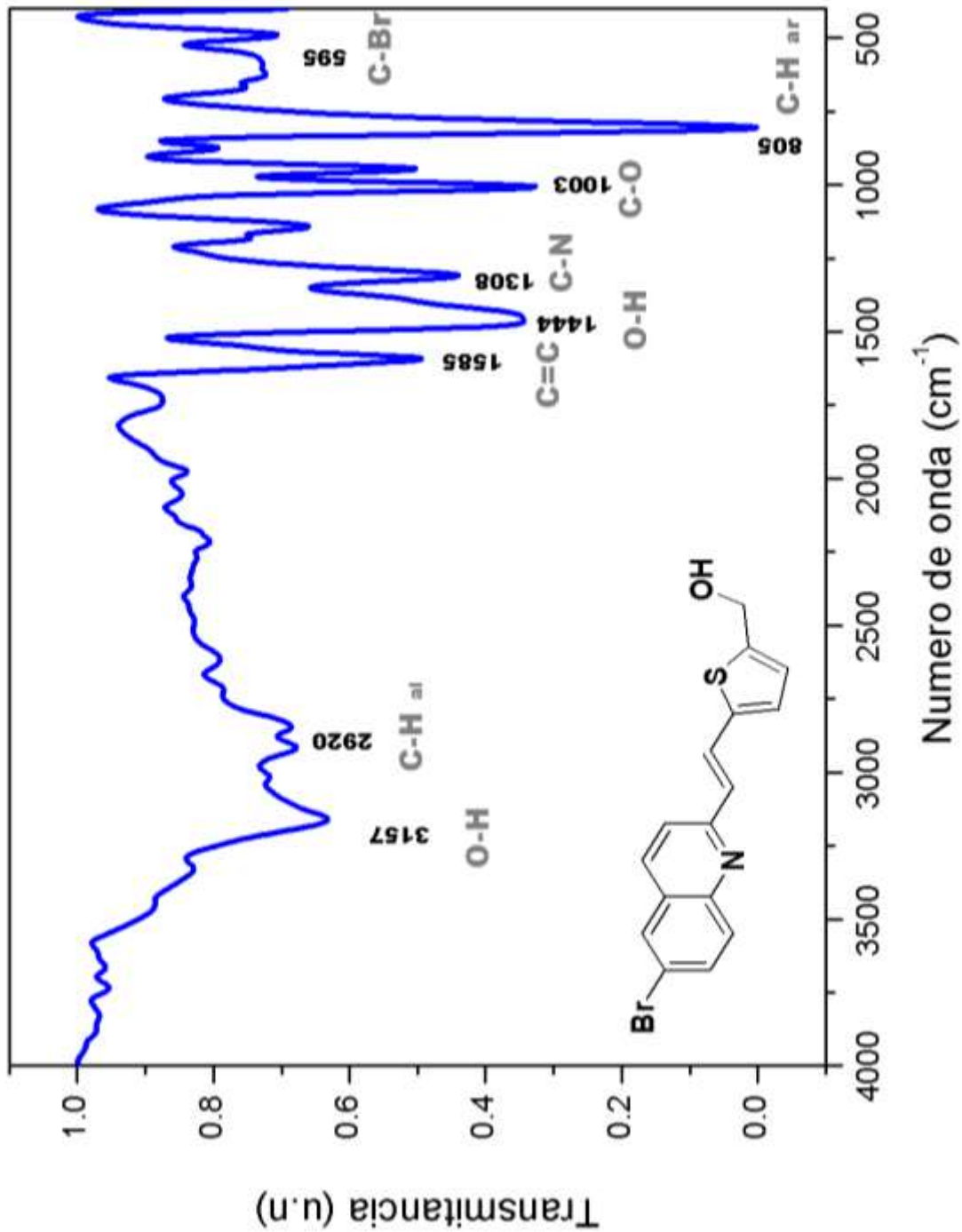
B-3) Compuesto 6: 4-(6-bromo-quinolin-2-vinil)-il tiofen aldehído

En donde C-H *ar* corresponden a los enlaces C-H del anillo aromático, el subíndice CHO indica que pertenece al grupo aldehído y Th indica que pertenece a la unidad de tiofeno.



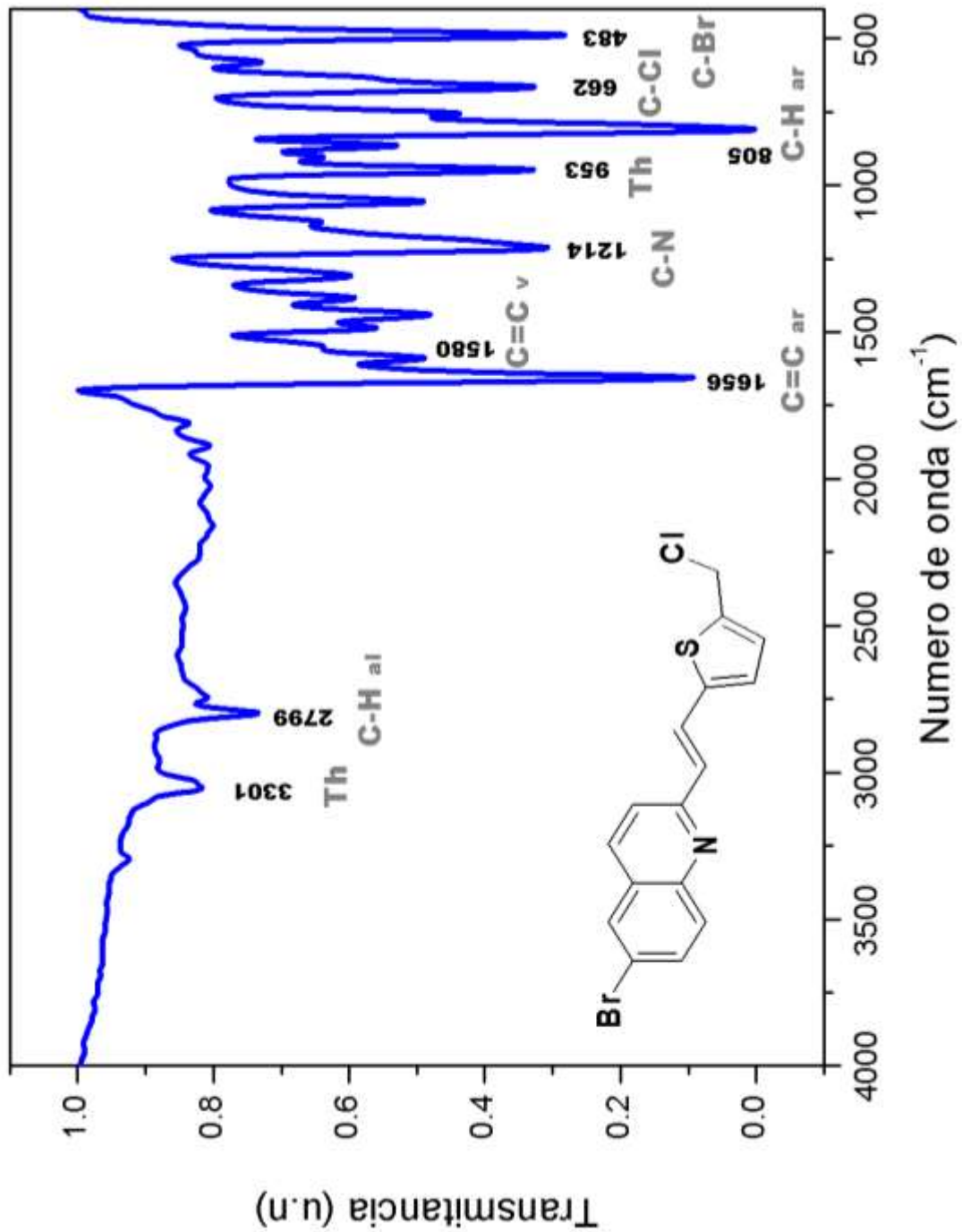
B-4) Compuesto 7: 4-(6-bromo-quinolin-2-vinil)-il tiofen alcohol

En donde C-H *ar* corresponde a los enlaces C-H del anillo aromático y C-H *al* indican el enlace C-H alifático.

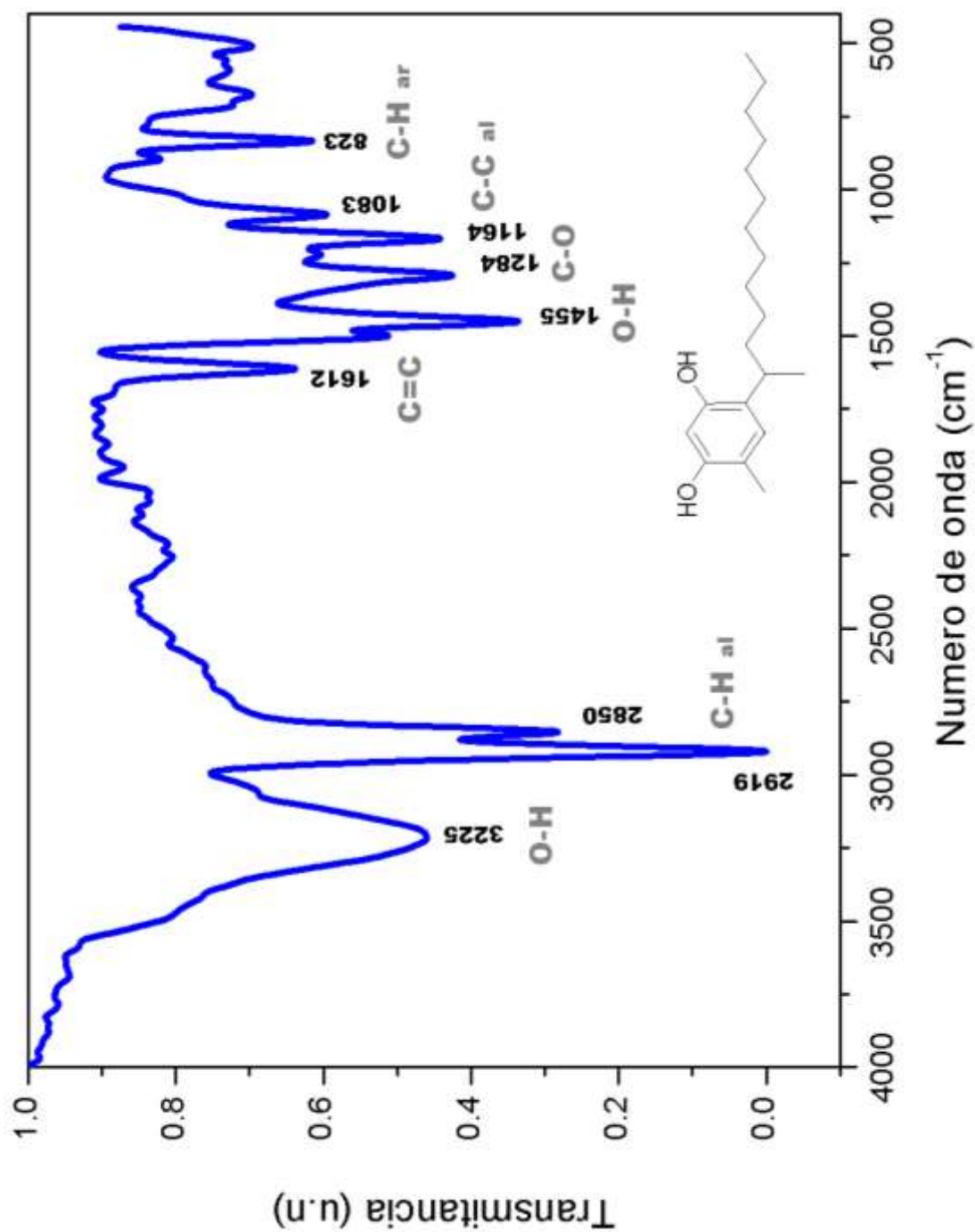


B-5) Compuesto 9: 4-(6-bromo-quinolin-2-vinil)-il tiofen cloruro

En donde el subíndice *ar* corresponden a los enlaces del anillo aromático, *al* a los enlaces alifáticos y Th indica que pertenece a la unidad de tiofeno.

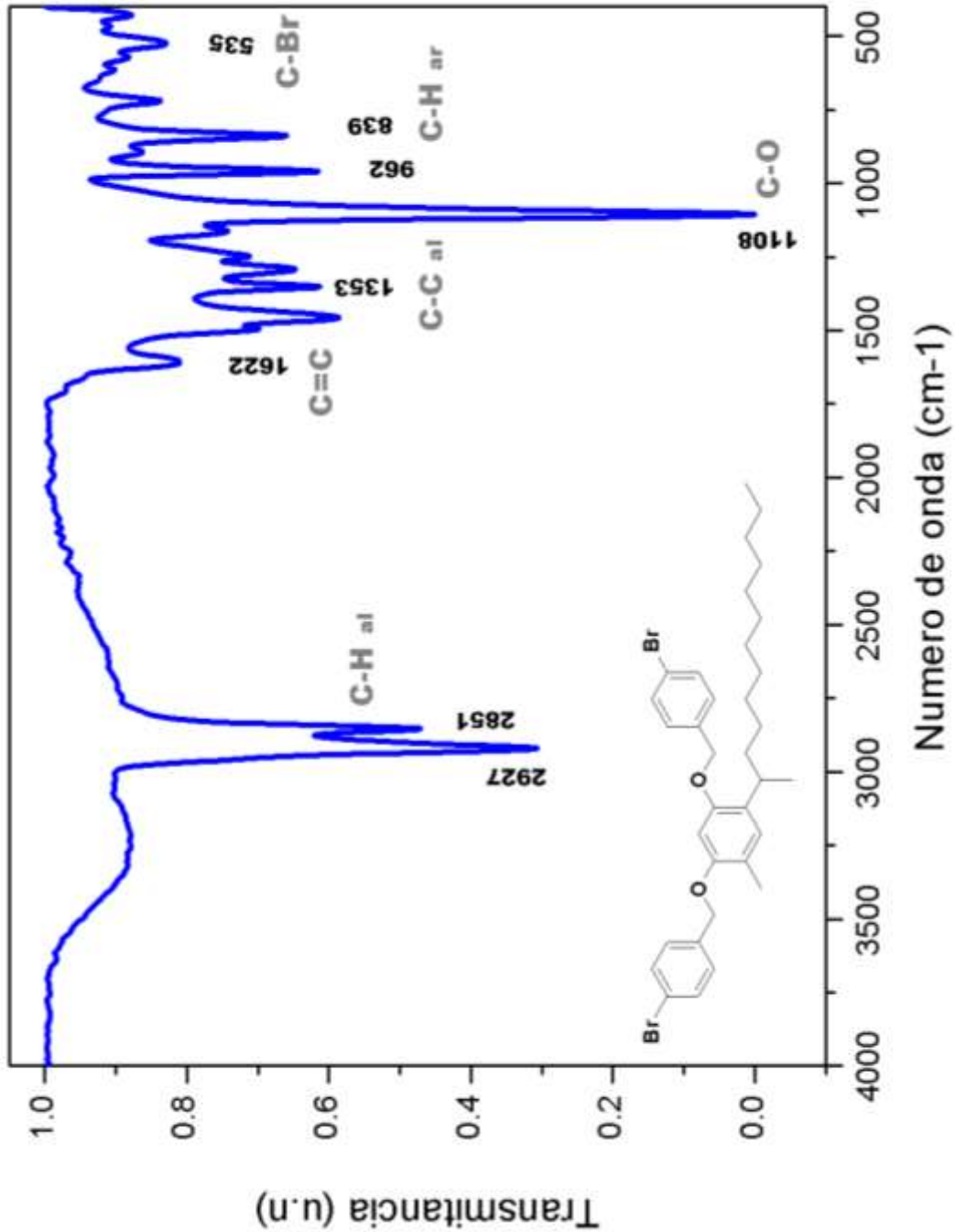


B-6) Compuesto 12: Resorcinareno



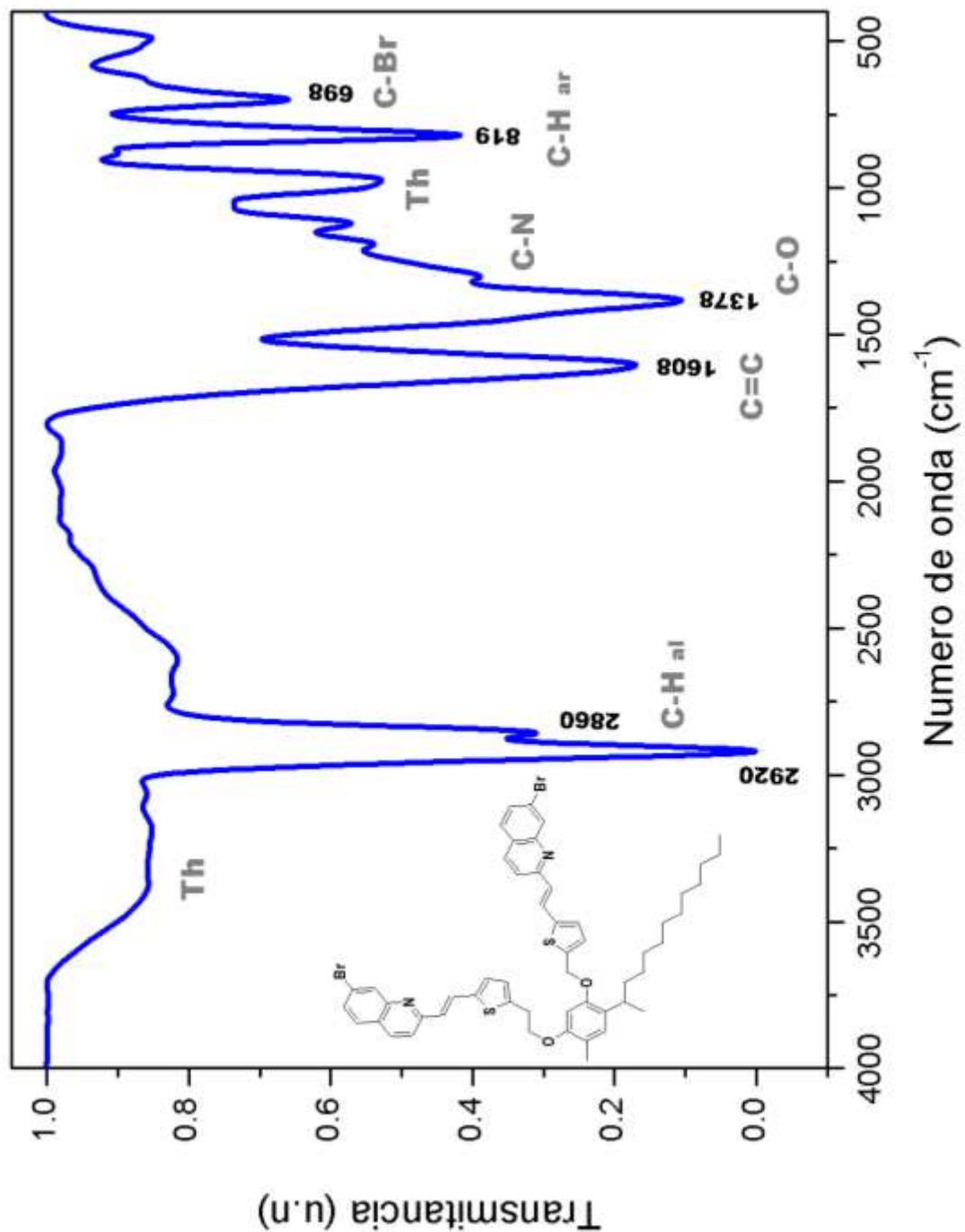
B-7) Compuesto 13: *Dendrímero D1*

En donde el subíndice *ar* corresponden a los enlaces del anillo aromático y *al* a los enlaces alifáticos.

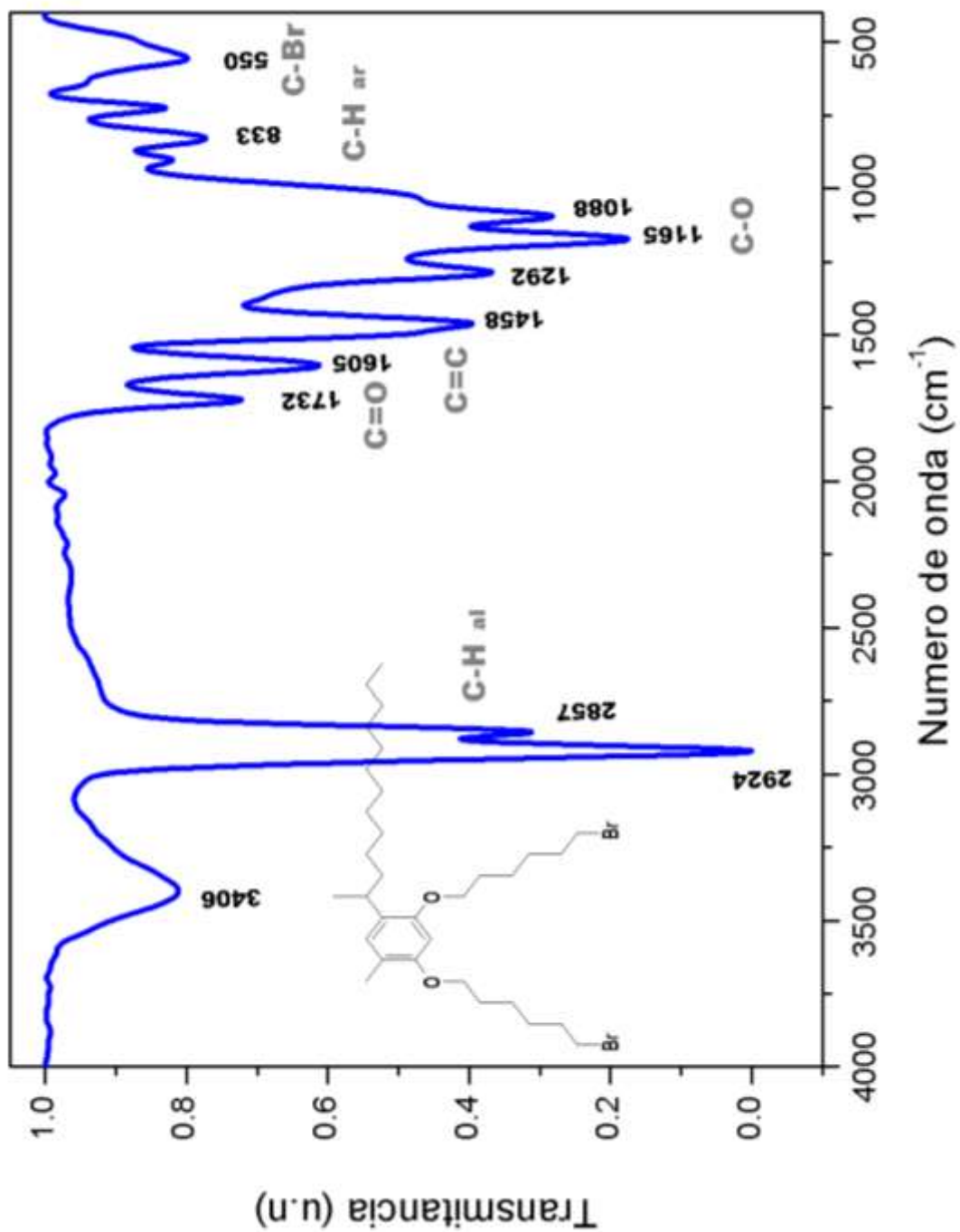


B-8) Compuesto 14: Dendrímico D2

En donde el subíndice *ar* corresponden a los enlaces del anillo aromático, *al* a los enlaces alifáticos y Th indica que pertenece a la unidad de tiofeno.

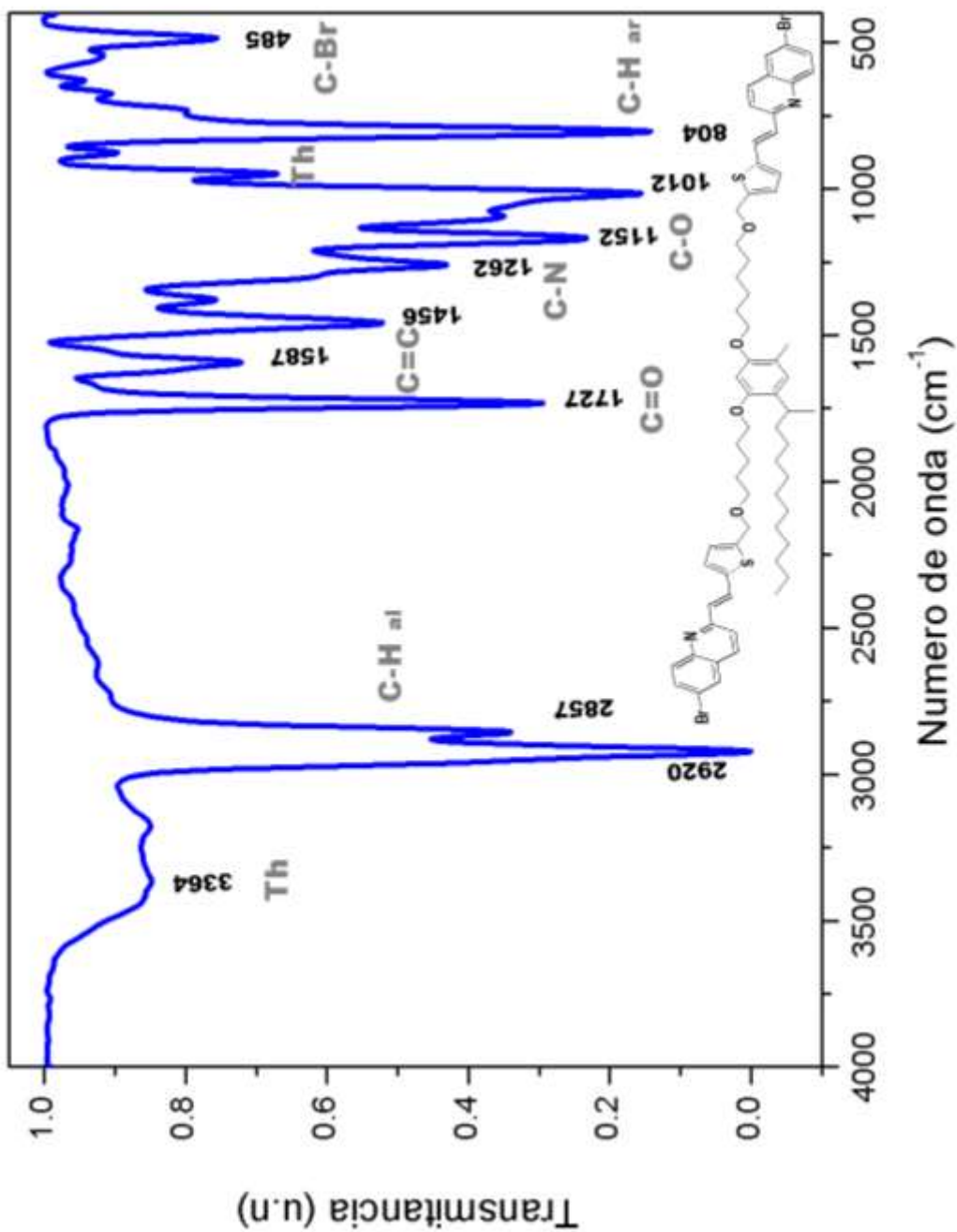


B-9) Compuesto 16: *Resorcinareno eterificado*

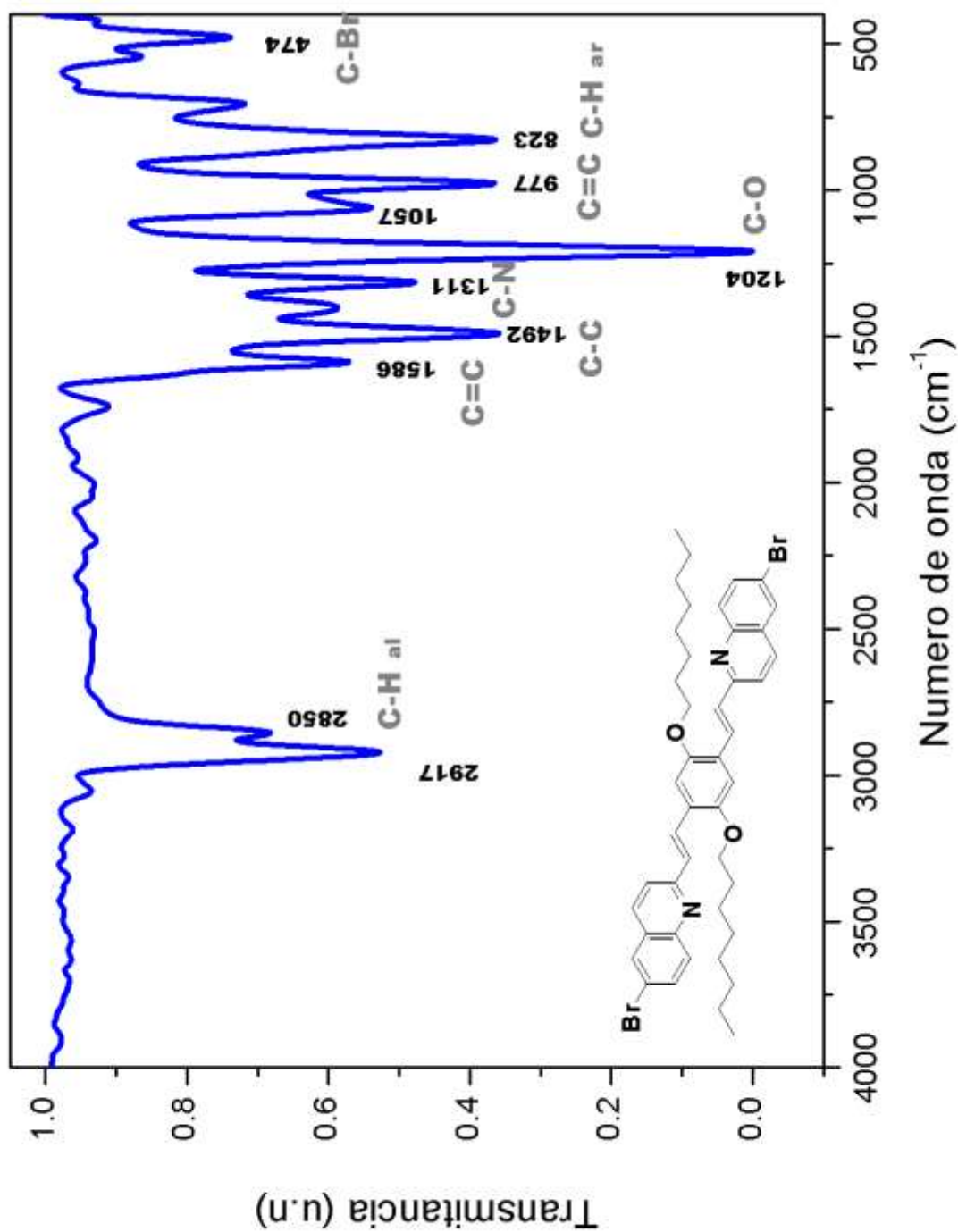


B-10) Compuesto 17: Dendrímico D3

En donde el subíndice *ar* corresponden a los enlaces del anillo aromático, *al* a los enlaces alifáticos y Th indica que pertenece a la unidad de tiofeno.

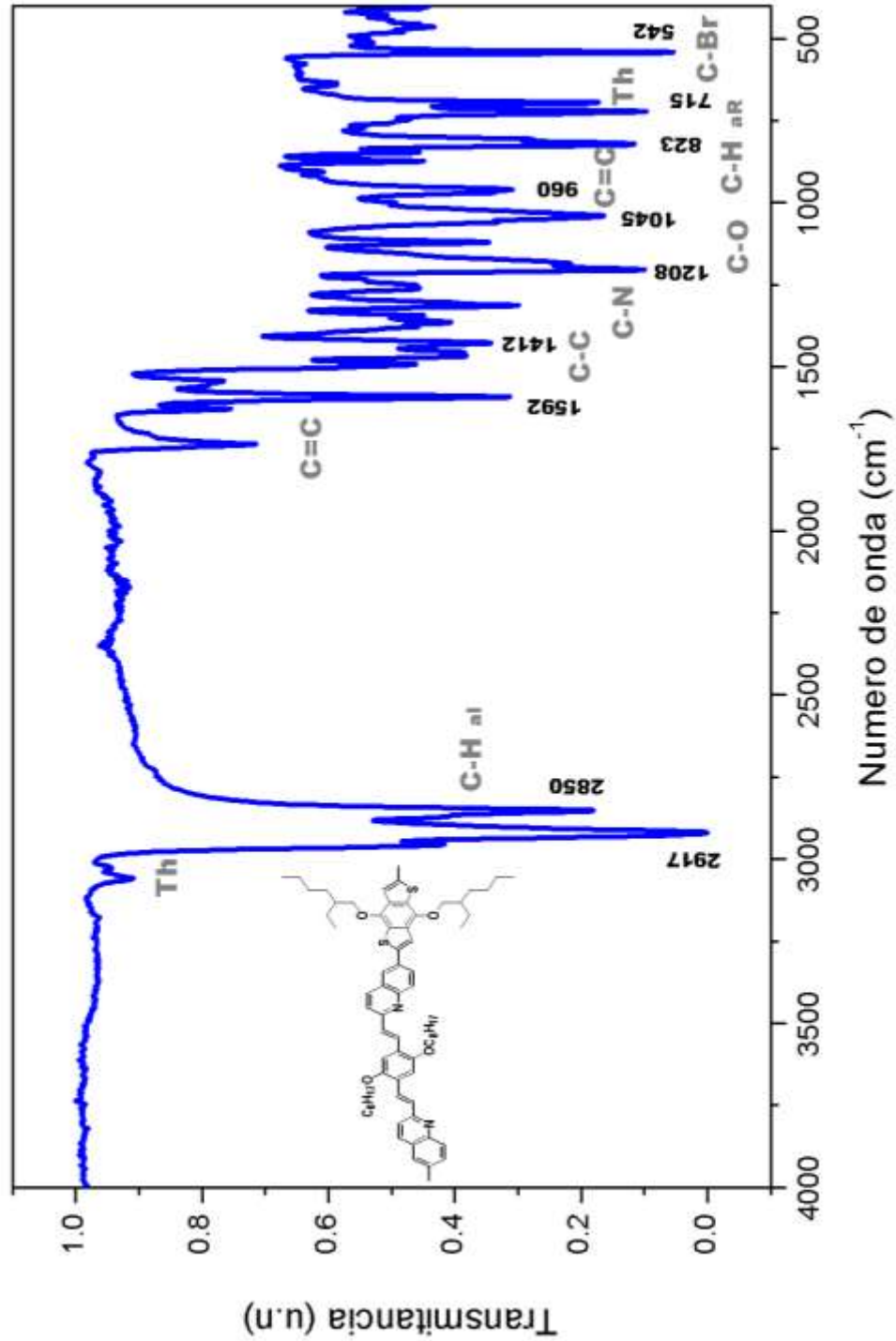


B-11) Compuesto 19: Trímero T1



B-12) Compuesto 21: Polímero conjugado P1

En donde el subíndice *ar* corresponden a los enlaces del anillo aromático, *al* a los enlaces alifáticos y Th indica que pertenece al tiofeno de la unidad BDT.



ANEXO C. ESPECTROSCOPIA ULTRAVIOLETA-VISIBLE (UV-VIS)

Es una técnica de espectroscopia óptica que usa luz en las regiones ultravioleta, visible e infrarrojo cercano. Cuando la radiación interactúa con la materia, diferentes procesos pueden ocurrir, incluyendo reflexión, dispersión, absorción, fluorescencia/fosforescencia y reacciones fotoquímicas. En general, en los experimentos de UV-visible, solo nos enfocamos en el fenómeno de absorción.

Sólo las longitudes de onda asociadas a la región visible pueden afectar el ojo humano, produciendo la percepción del color. La región UV varía de 190 a 400 nm y la región visible de 400 a 800 nm, la absorción y transmisión de estas longitudes de onda es por lo cual la materia tiene color. El intervalo absorbido de la región UV-Visible del espectro y su relación con los colores observados se muestran en la Tabla i-2.

Tabla i.2 Relación entre la radiación UV-Visible con el color de la materia.

Rango de longitud de onda (λ)	Color absorbido	Color transmitido (observado)
190-380	Ultravioleta cercano	Ninguno
380-435	Violeta	Amarillo-verde
435-480	Azul	Amarillo
480-490	Verde-azul	Naranja
490-500	Azul-verde	Rojo
500-560	Verde	Púrpura
560-580	Amarillo-verde	Violeta
580-595	Amarillo	Azul
595-650	Naranja	Verde-Azul
650-780	Rojo	Azul-verde

En este rango UV-visible del espectro electromagnético, los electrones son transferidos desde los orbitales atómicos o moleculares de baja energía a los de alta energía cuando el material es irradiado con luz. Dichos procesos de transferencia de electrones pueden tener lugar en iones de metales de transición (transiciones d-d o transiciones de transferencia de carga metal-ligante o ligante-metal) y moléculas inorgánicas y orgánicas; la mayor absorción por compuestos orgánicos resulta de la presencia de enlaces π , por lo que principalmente presenta transiciones $n-\pi^*$ y $\pi-\pi^*$ [55].

Cada longitud de onda de la luz tiene una energía particular asociada. Si esa cantidad particular de energía es la necesaria para provocar estas transiciones electrónicas, entonces esa longitud de onda será absorbida. Cuanto mayor sea la brecha energética entre los niveles de energía, mayor será la energía requerida para promover el electrón de nivel energético; dando como resultado una radiación de mayor frecuencia y por lo tanto una longitud de onda más corta. La conjugación de dobles enlaces induce un desplazamiento hacia el rojo en la absorción, todos los compuestos que tienen una alta absorción en la parte visible del espectro poseen varios dobles enlaces conjugados¹⁷.

Los espectrómetros generalmente cuentan con una fuente de luz (una combinación de lámparas de tungsteno/halógeno y deuterio) que proporciona la radiación visible y ultravioleta cercano, cubriendo un rango de 200-800 nm. La salida de la fuente de luz se concentra en la rejilla de difracción que divide la luz entrante en sus colores componentes de diferentes longitudes de onda, como un prisma, pero de manera más eficiente [56].

Para líquidos, la muestra se mantiene en un recipiente transparente y ópticamente plano llamado celda o cubeta. La celda de referencia contiene el solvente en el cual se disuelve la muestra y esto se conoce comúnmente como blanco. Para cada longitud de onda, se mide la intensidad de la luz que pasa a través de la celda de referencia (I_0) y la celda de la muestra (I). Si I es menor que I_0 , entonces la muestra ha absorbido algo de luz. La absorbancia de la muestra está relacionada con I e I_0 de acuerdo a la Ecuación iii:

$$A = \log_{10} \frac{I_0}{I} \quad \text{Ecuación iii}$$

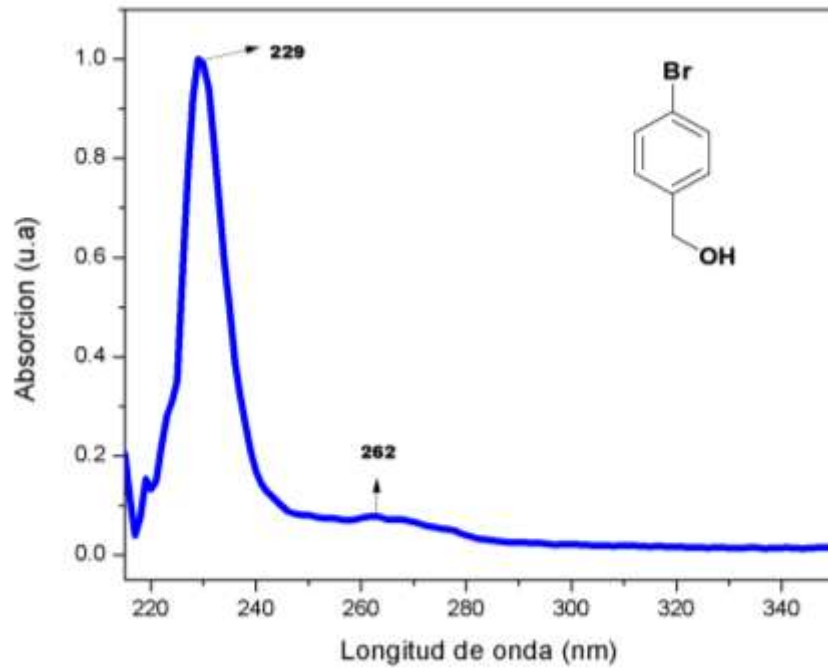
El detector convierte la luz entrante en una corriente, cuanto más alta es la corriente, mayor es la intensidad de la luz. El registrador de los gráficos generalmente grafica la absorbancia contra la longitud de onda (nm) en la sección Uv-visible del espectro electromagnético, la absorbancia no tiene ninguna unidad. La longitud de onda que corresponde a la absorción más alta se suele denominar “lambda máxima ($\lambda_{\text{máx}}$). Las longitudes de onda que una molécula puede absorber y la eficiencia con que se absorbe varían según su estructura molecular y las condiciones del medio.

¹⁷ Si dos enlaces dobles están separados por un enlace simple, los enlaces dobles se denominan conjugados.

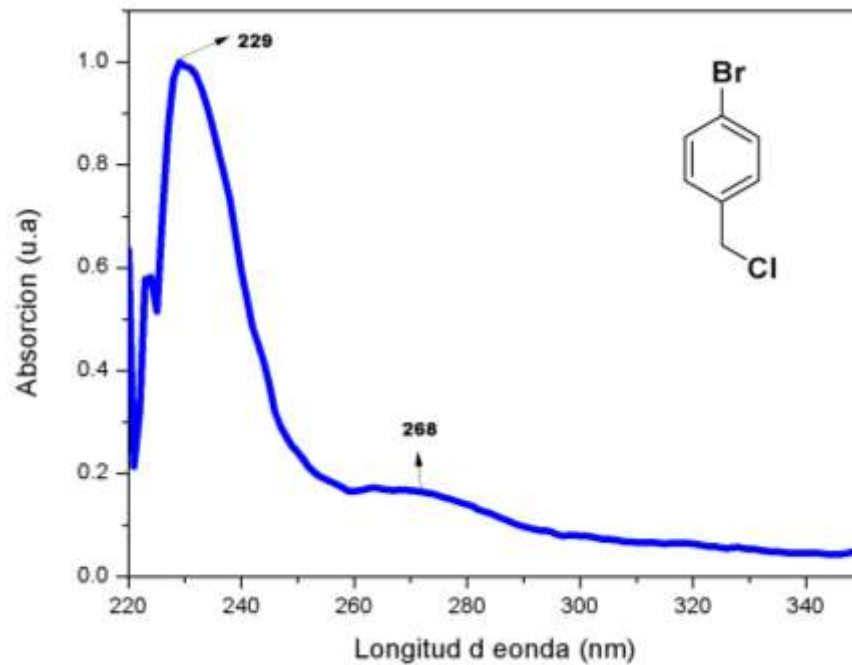
ESPECTROS DE UV-VISIBLE

En donde $\log(E)$ es el logaritmo base 10 del coeficiente de absorción.

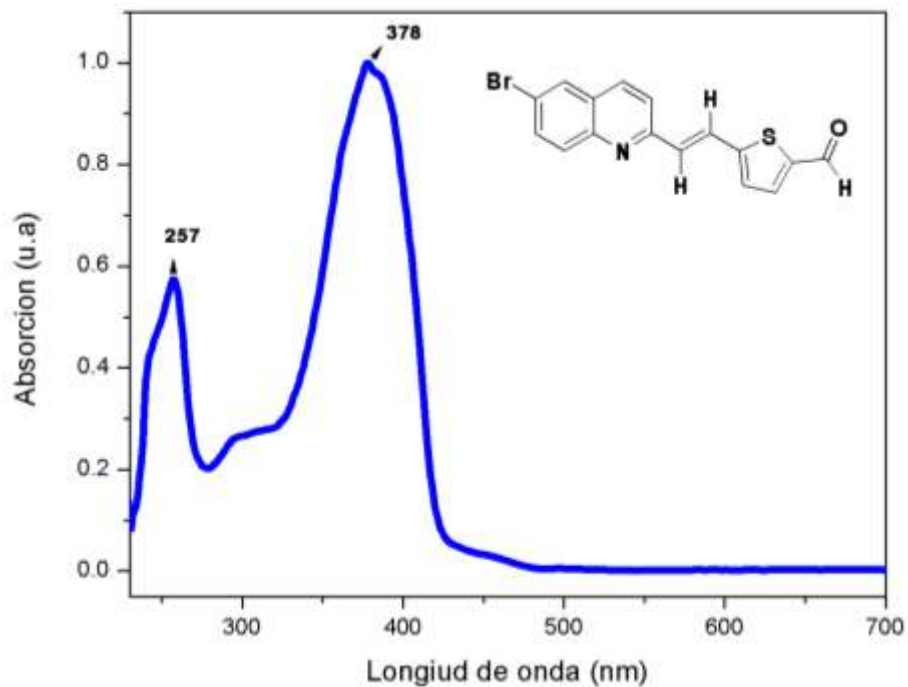
C-1) Compuesto 2: *p*-bromobencil alcohol



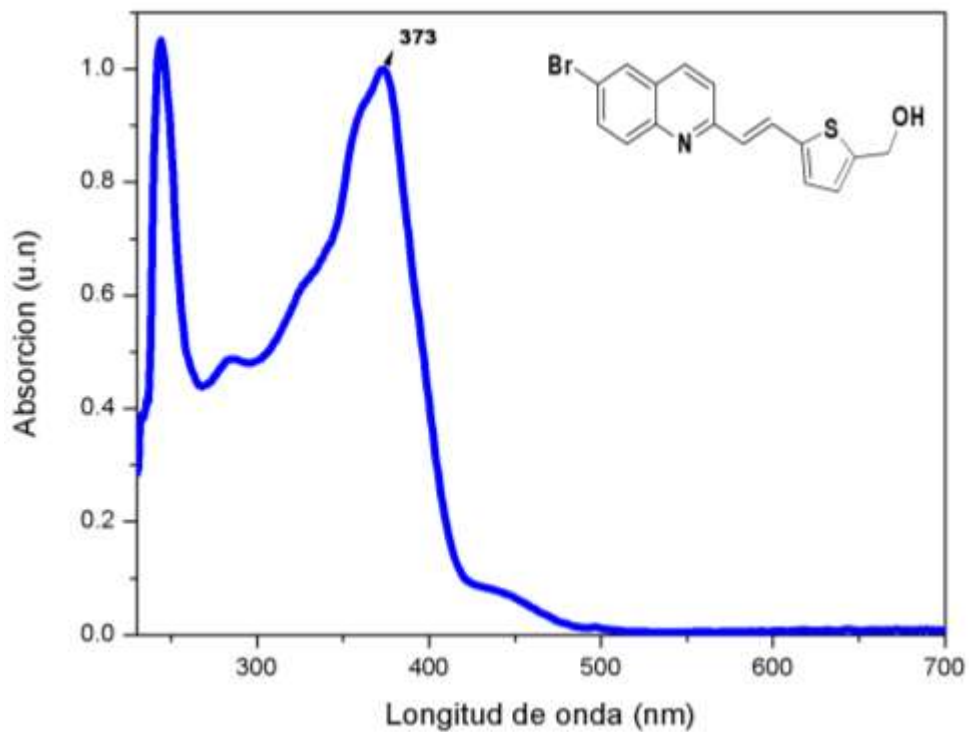
C-2) Compuesto 3: *p*-bromobencil cloruro



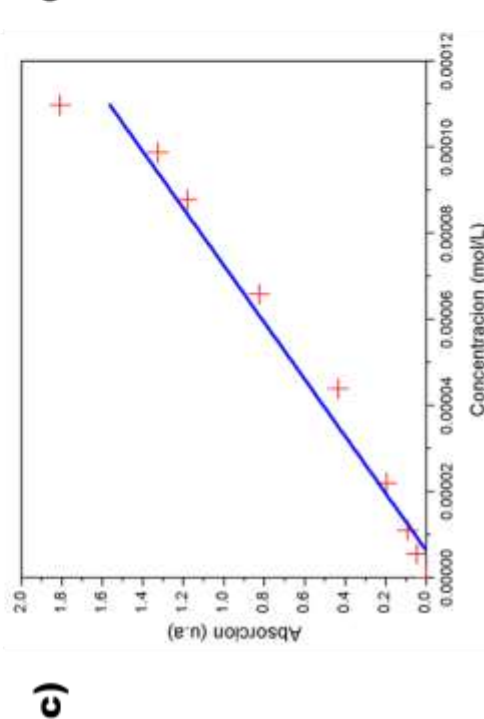
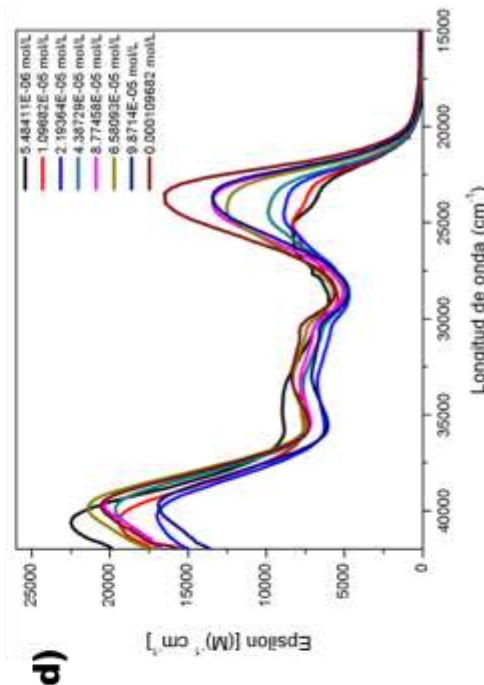
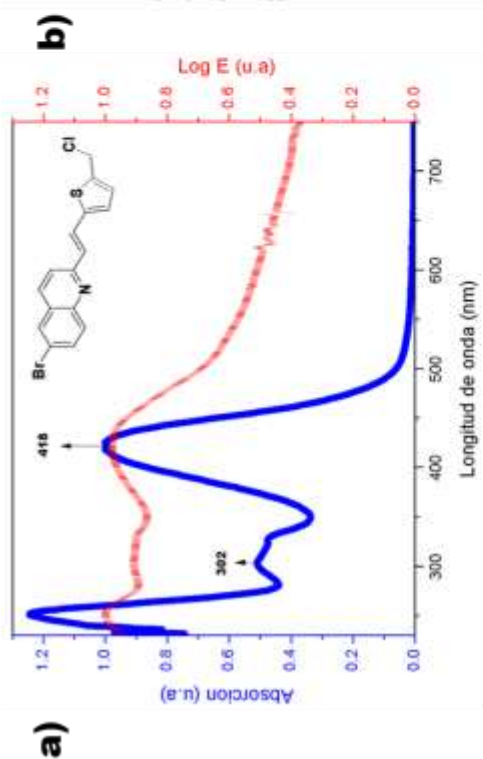
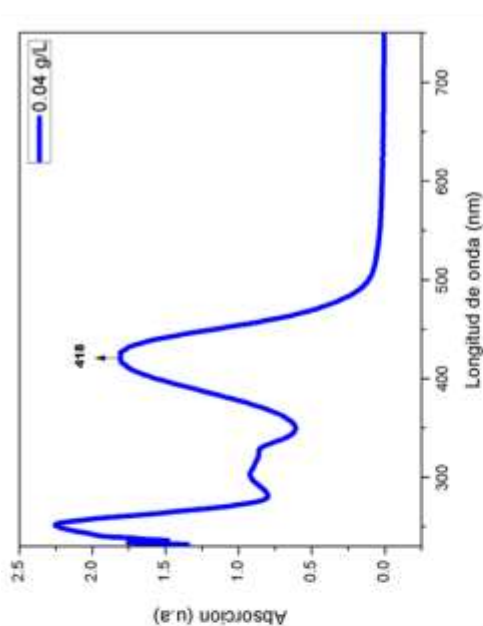
C-3) **Compuesto 6:** 4-(6-bromo-quinolin-2-vinil)-il tiofen aldehído



C-4) **Compuesto 7:** 4-(6-bromo-quinolin-2-vinil)-il tiofen alcohol

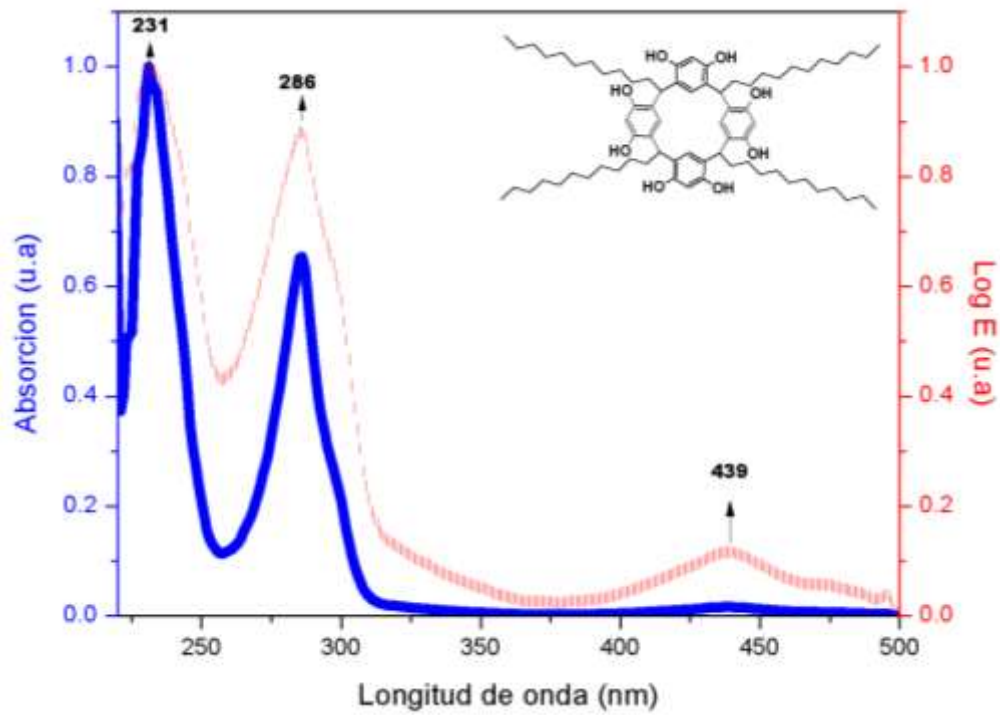


C-5) Compuesto 9: 4-(6-bromo-quinolin-2-vinil)-il tiofen cloruro

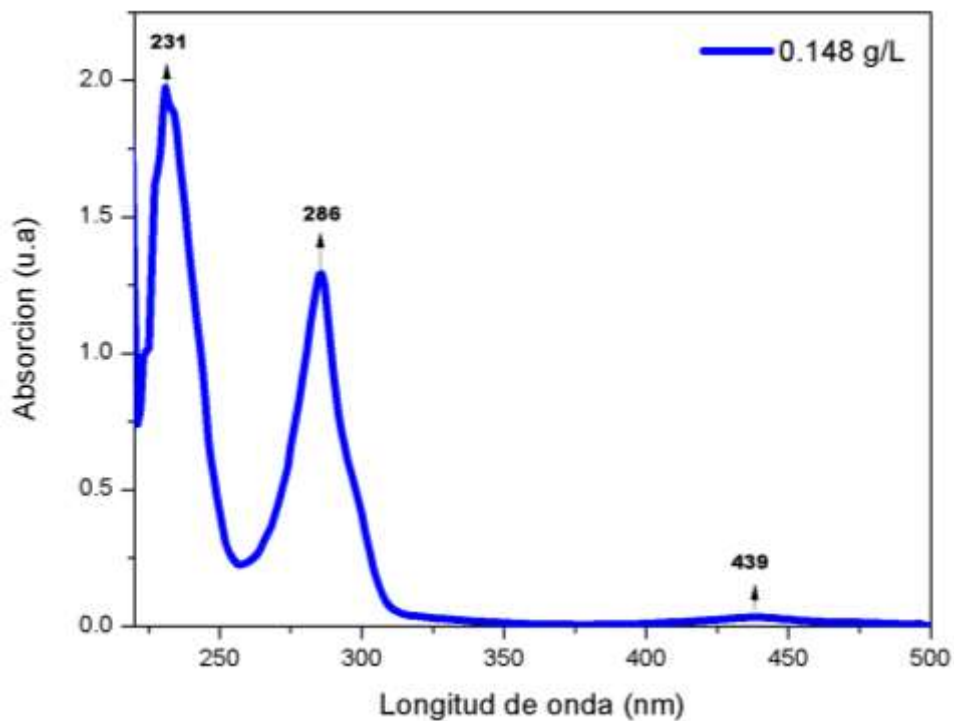


a) Espectro de absorción comparado con el espectro en función del logaritmo del coeficiente de extinción, ambos parámetros normalizados. b) Espectro de absorción a una concentración de 0.04 g/L. c) Cálculo del coeficiente de extinción molar. d) Espectro de absorción en función del coeficiente de extinción.

C-6) Compuesto 12: Resorcinareno

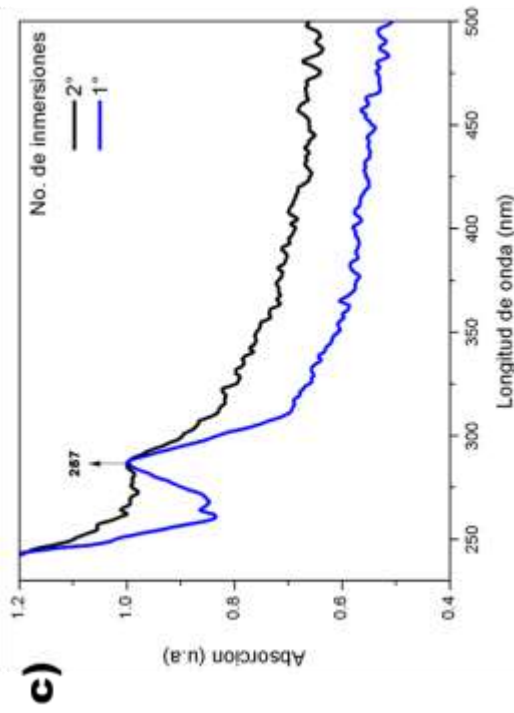
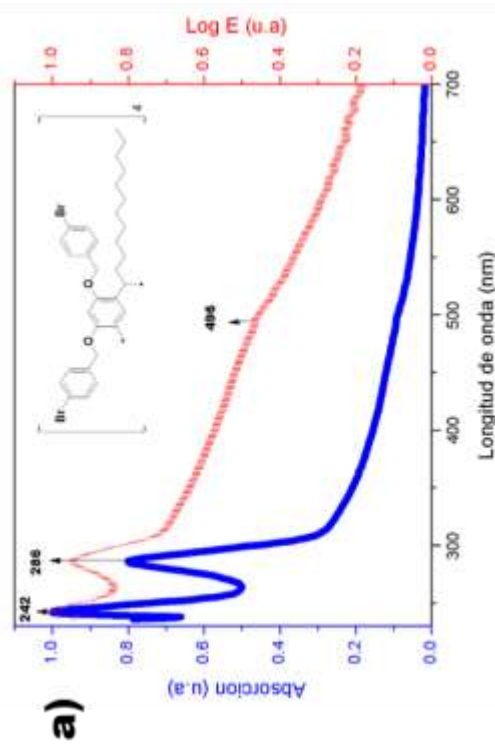
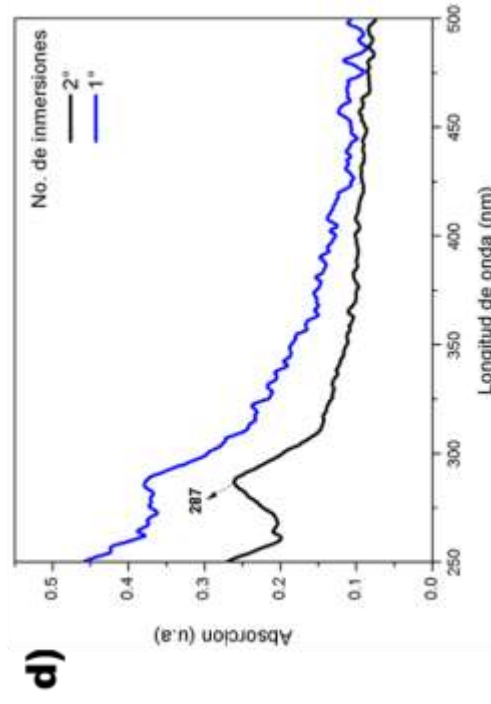
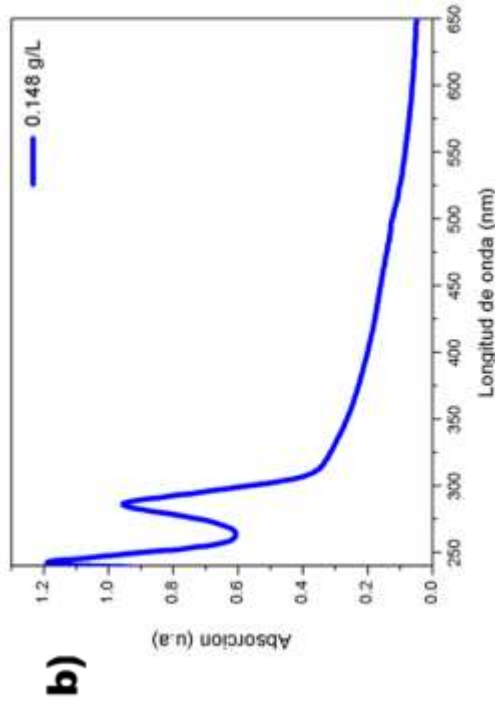


Espectro de absorción comparado con el espectro en función del logaritmo del coeficiente de extinción, ambos parámetros normalizados.



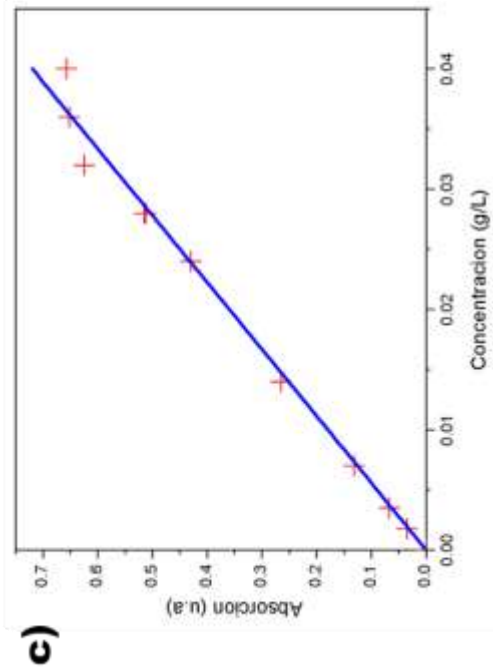
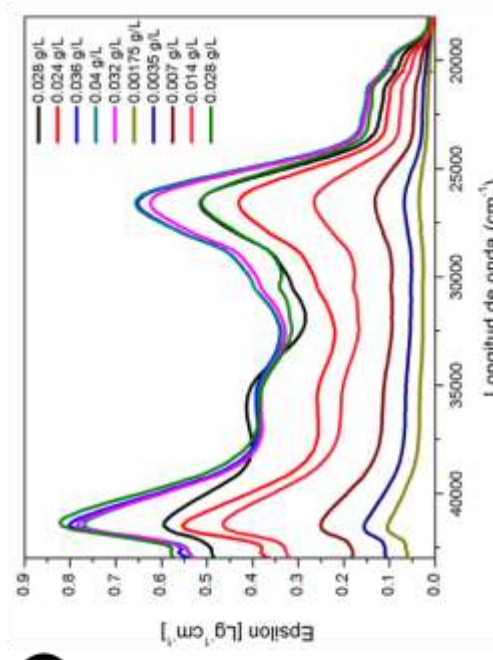
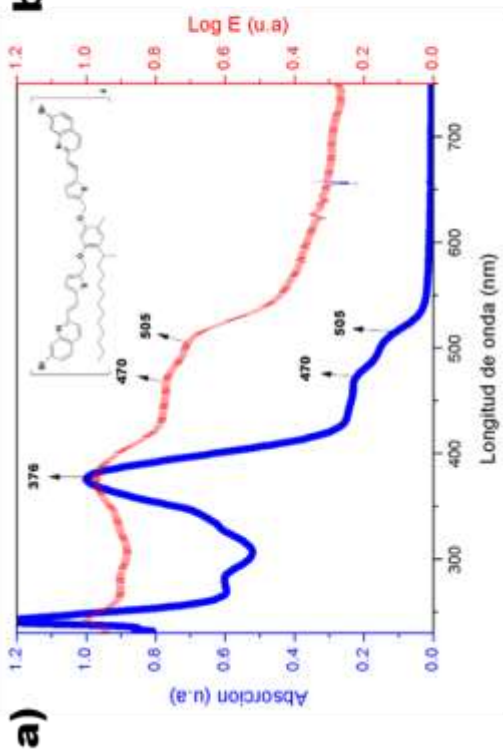
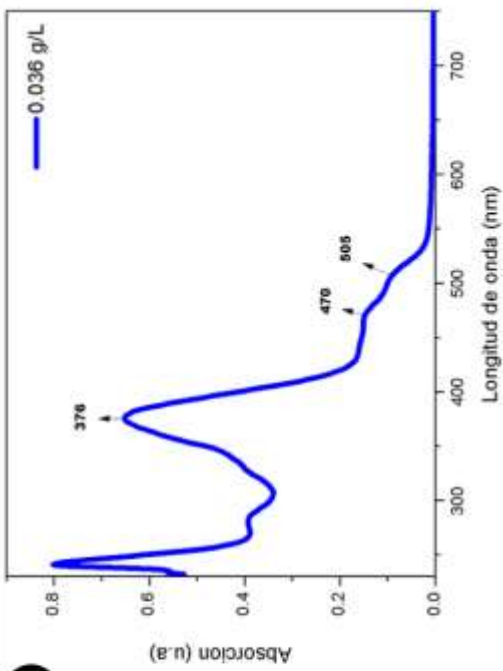
Espectro de absorción a una concentración de 0.148 g/L.

C-7) Compuesto 13: Dendrúmero D1

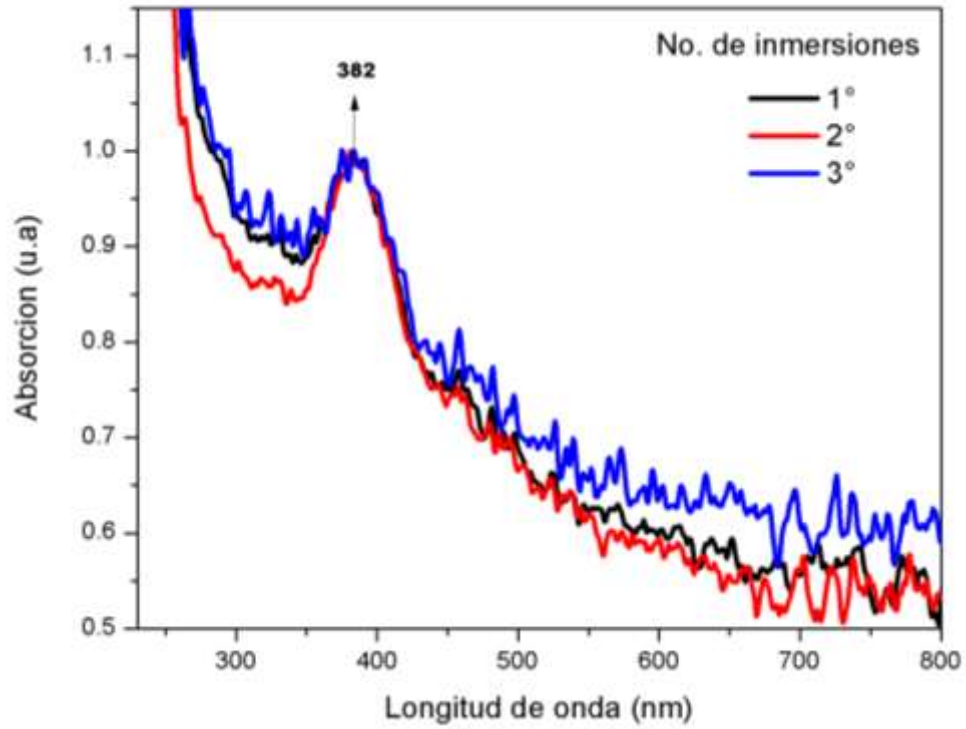


a) Espectro de absorción comparado con el espectro en función del logaritmo del coeficiente de extinción, ambos parámetros normalizados. b) Espectro de absorción a una concentración de 0.148 g/L. c) Espectro de absorción en película normalizado. d) Espectro de absorción en película no normalizado.

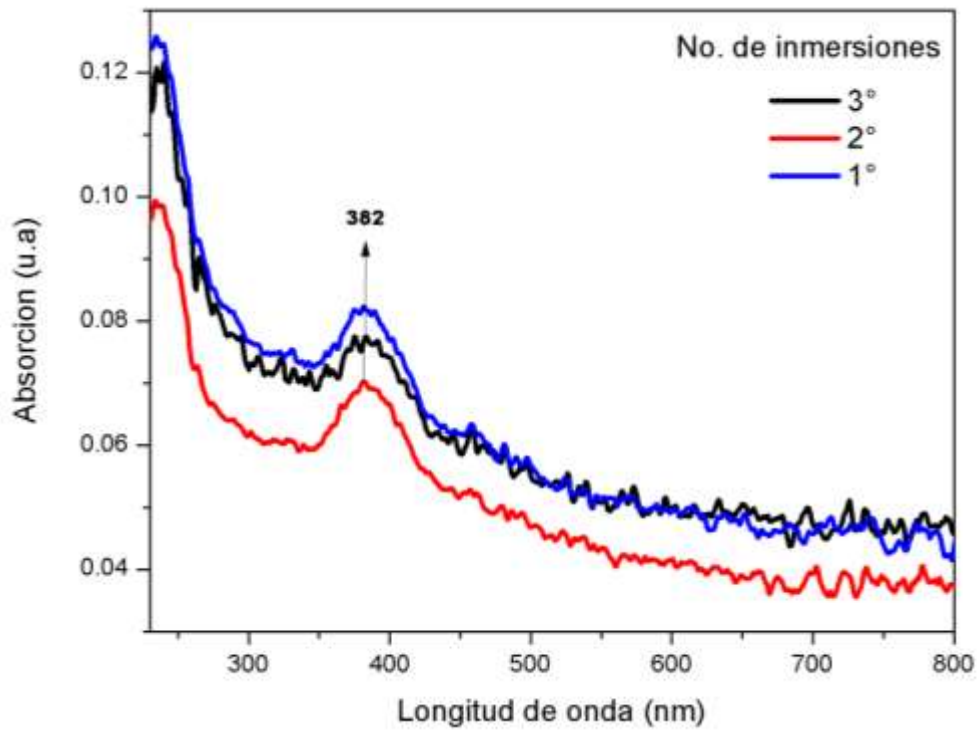
C-8) Compuesto 14: Dendrímico D2



a) Espectro de absorción comparado con el espectro en función del logaritmo del coeficiente de extinción, ambos parámetros normalizados. b) Espectro de absorción a una concentración de 0.036 g/L. c) Cálculo de la absortividad, método gráfico. d) Espectros de absorción en función de la absortividad absoluta.

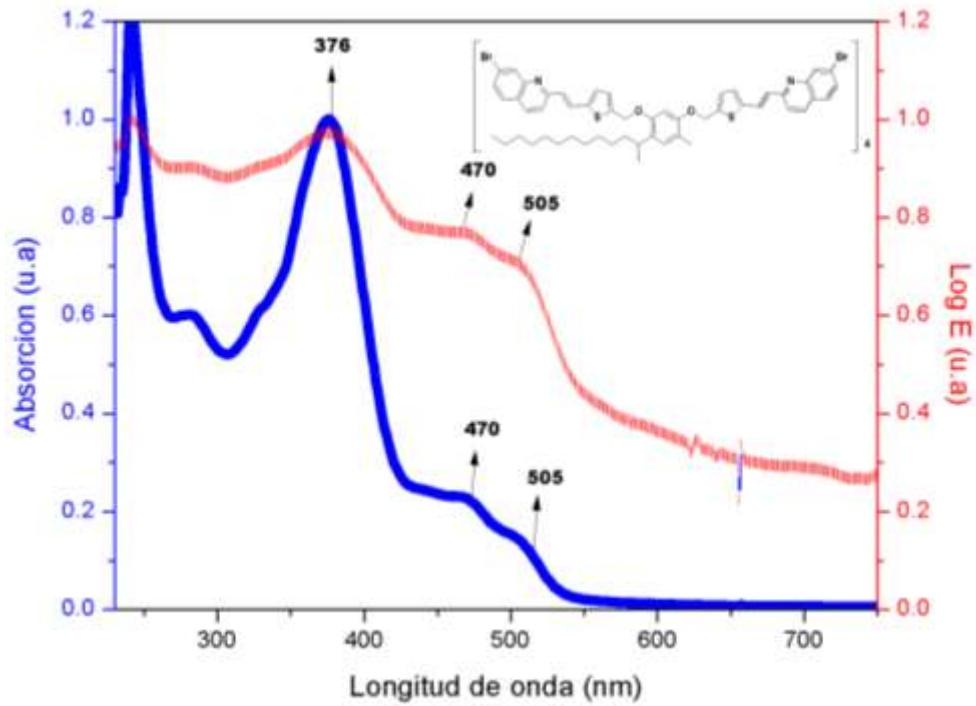


Espectros de absorción en película normalizados

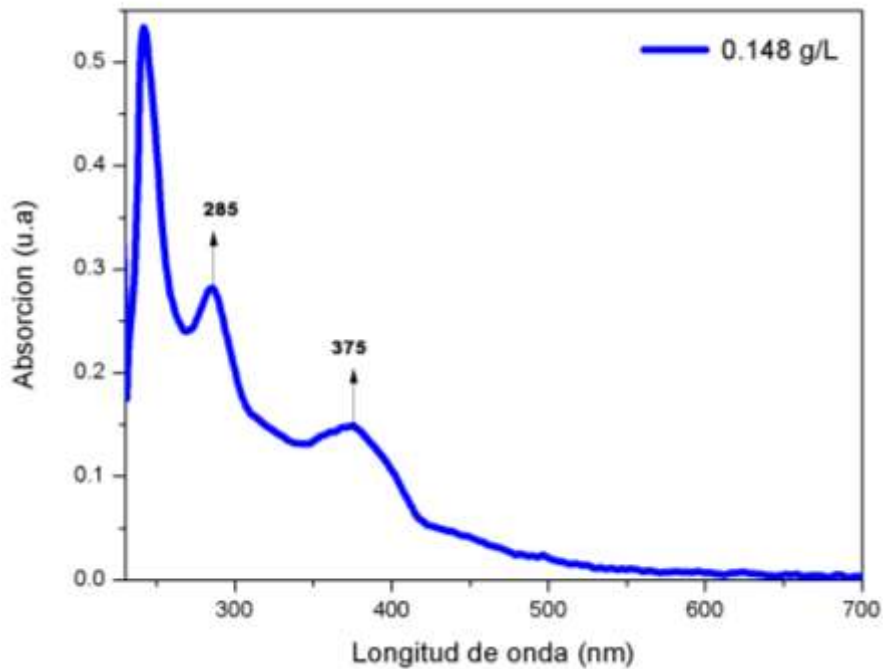


Espectros de absorción en película no normalizado.

C-9) Compuesto 17: Dendrímico D3

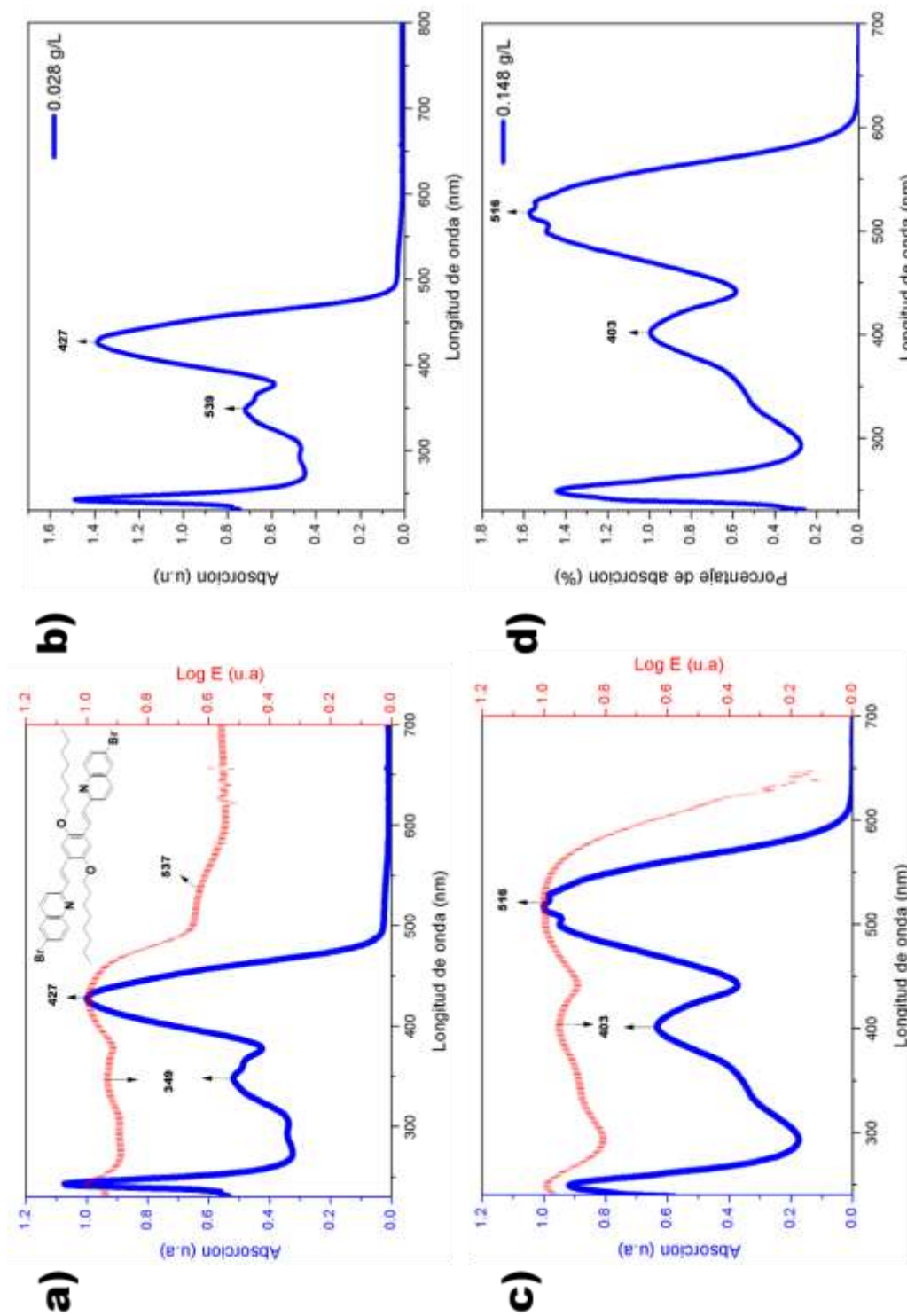


Espectro de absorción comparado con el espectro en función del logaritmo del coeficiente de extinción, ambos parámetros normalizados.

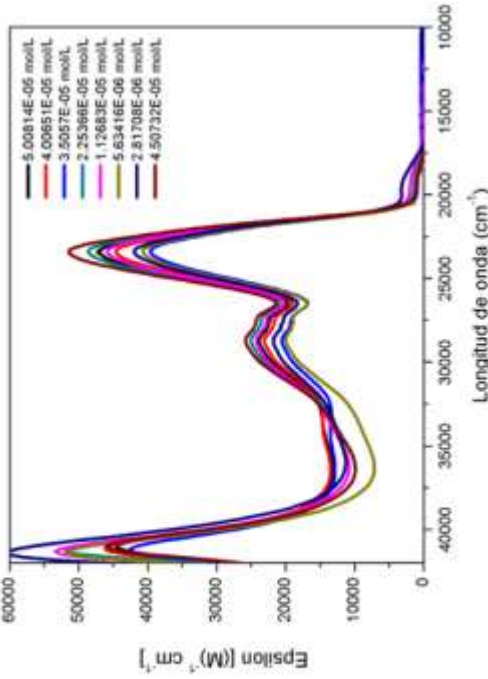


Espectro de absorción a una concentración de 0.148 g/L.

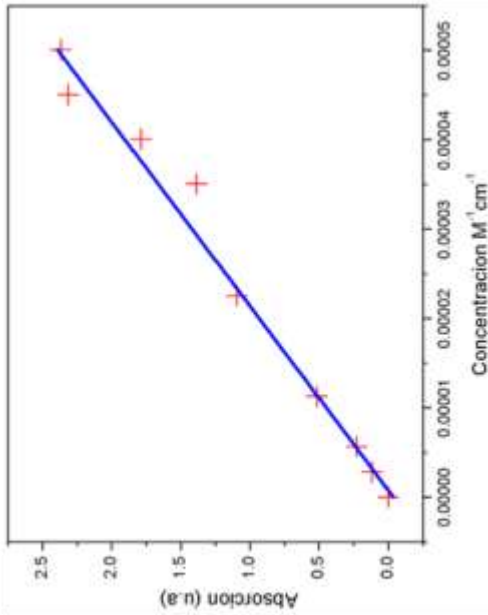
C-10) Compuesto 19: trímero T1



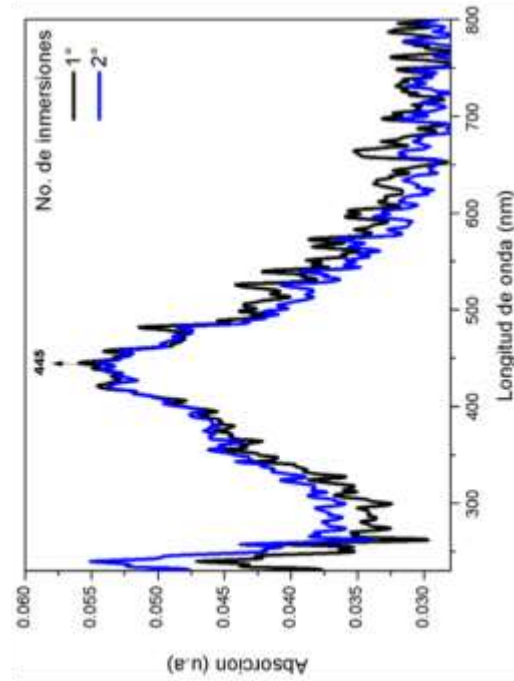
a) Espectro de absorción del TIV comparado con el espectro en función del logaritmo del coeficiente de extinción, ambos parámetros normalizados. b) Espectro de absorción del TIV a una concentración de 0.028 g/L. c) Espectro de absorción del T1R comparado con el espectro en función del logaritmo del coeficiente de extinción, ambos parámetros normalizados. d) Espectro de absorción del trímero T1R a una concentración de 0.146 g/L.



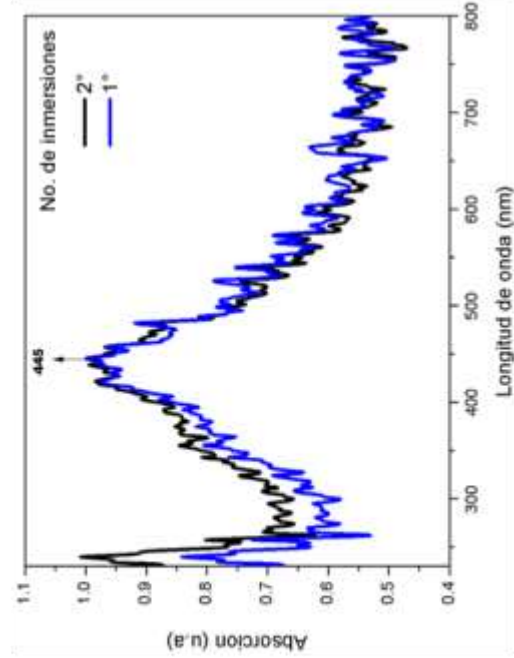
b)



a)



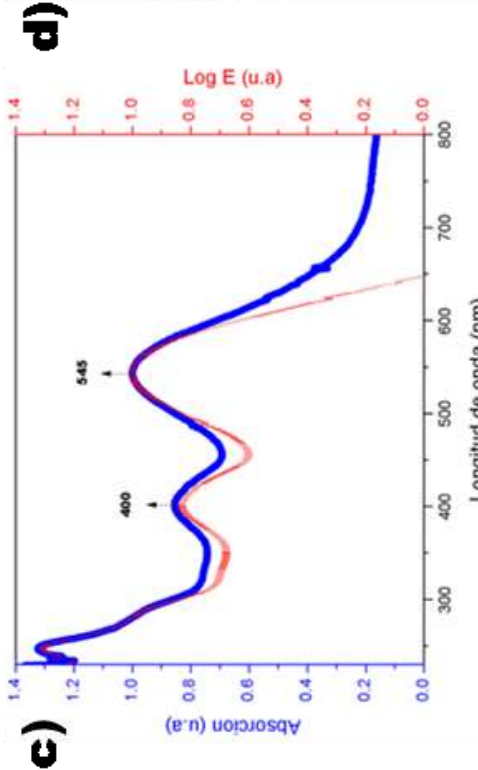
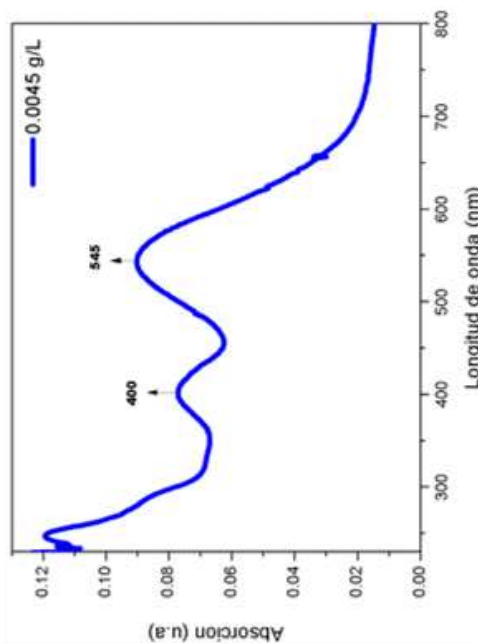
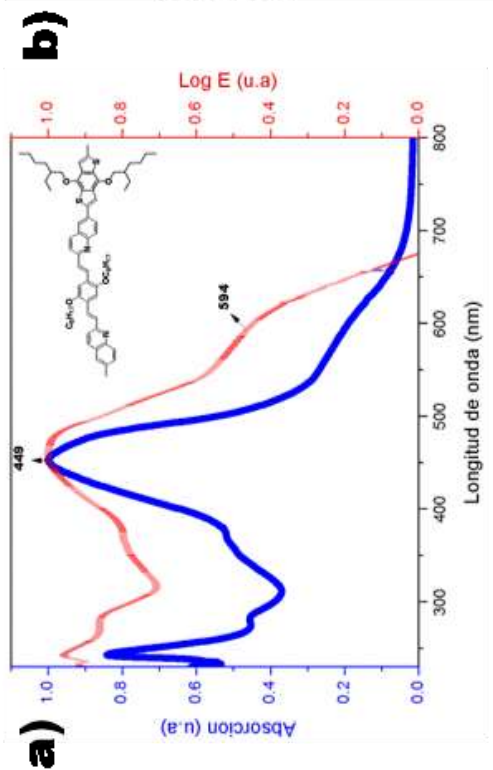
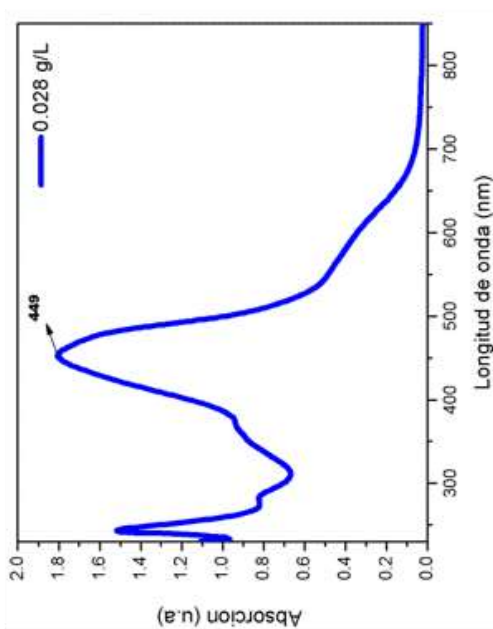
d)



c)

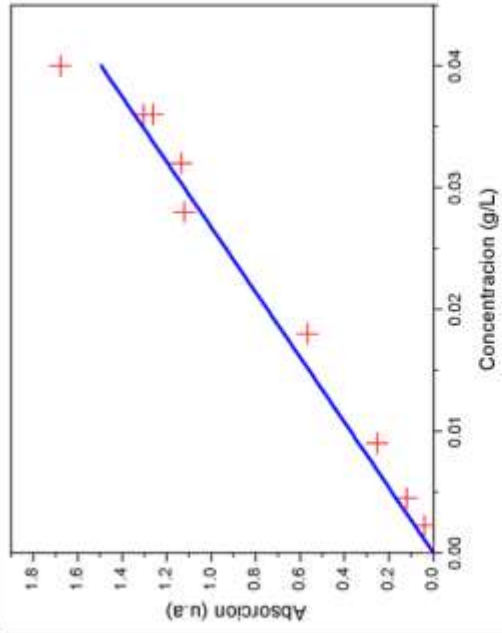
a) Cálculo del coeficiente de extinción molar. b) Espectro de absorción en función del coeficiente de extinción molar. c) Espectros de absorción en película normalizados. d) Espectros de absorción en películas no normalizados

C-11) Compuesto 21: Polímero P1

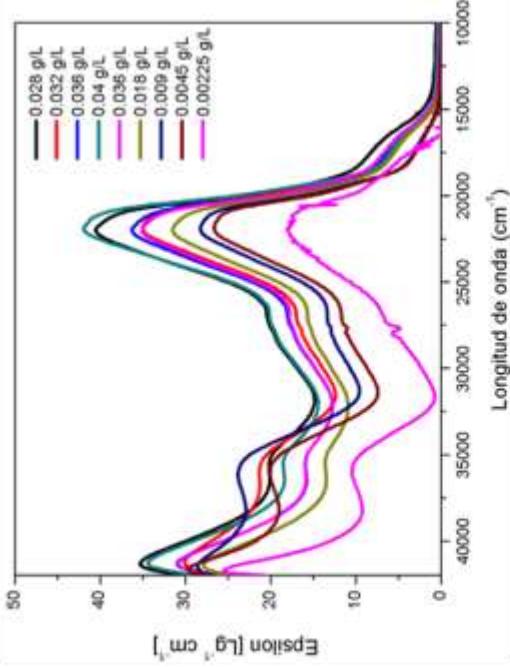


a) Espectro de absorción del polímero PIV comparado con el espectro en función del logaritmo del coeficiente de extinción, ambos parámetros normalizados. b) Espectro de absorción del PIV a una concentración de 0.028 g/L. c) Espectro de absorción del polímero PIR comparado con el espectro en función del logaritmo del coeficiente de extinción, ambos parámetros normalizados. d) Espectro de absorción del polímero PIR a una concentración de 0.0045 g/L.

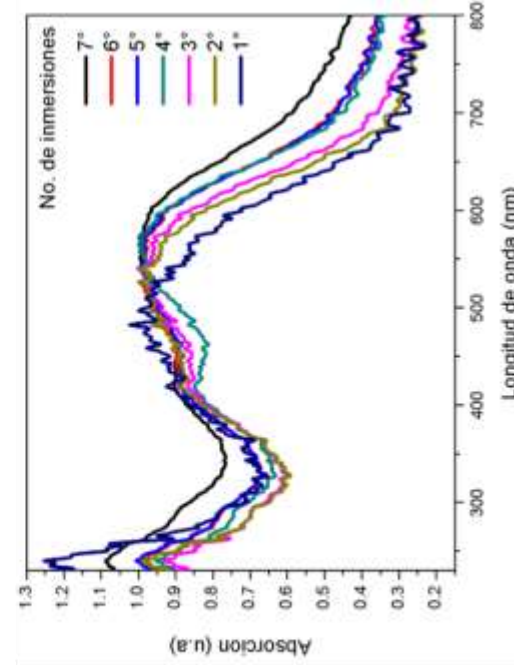
b)



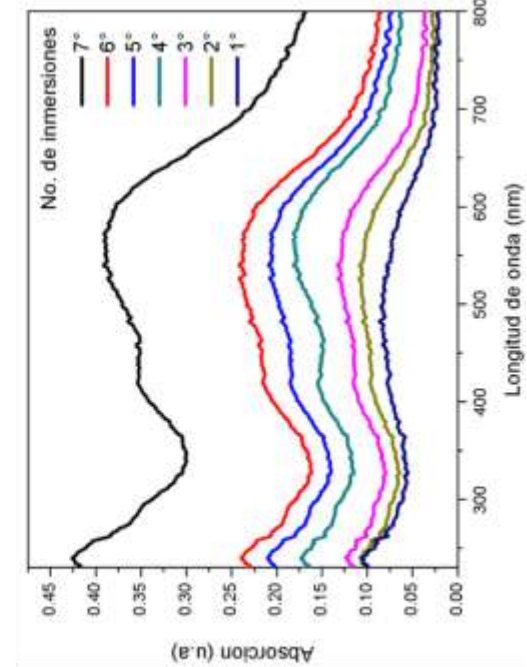
a)



d)



c)



a) Cálculo del coeficiente de extinción del polímero PIV. b) Espectro de absorción en función del coeficiente de absortividad. c) Espectros normalizados de absorción en película formada por inmersión. d) Espectros de absorción en películas no normalizados.

ANEXO D. ESPECTROSCOPIA DE FLUORESCENCIA ESTÁTICA Y DINÁMICA.

Un fluoróforo es un componente que hace que una molécula absorba energía de una longitud de onda específica y luego la reenvíe a una longitud de onda diferente pero igualmente específica. La cantidad y la longitud de onda de la energía emitida dependen tanto del fluoróforo como de su entorno químico. Los fluoróforos también son denominados cromóforos, sin embargo, esa es la denominación que implica que la molécula absorbe luz, mientras que fluoróforo significa que la molécula, de la misma manera, emite luz. El término general utilizado en la emisión de luz es luminiscencia, mientras que la fluorescencia denota las transiciones permitidas con un tiempo de vida en el rango de nanosegundos desde los estados singletes de moléculas excitados hacia los niveles más bajos [57].

Los procesos que ocurren entre la absorción y la emisión de la luz son usualmente ilustrados por el diagrama de Jablonski (Figura i.2). En la figura i.2, el estado singlete está representado como S_0 , el primero y segundo estados electrónicos están señalados con S_1 y S_2 , respectivamente.

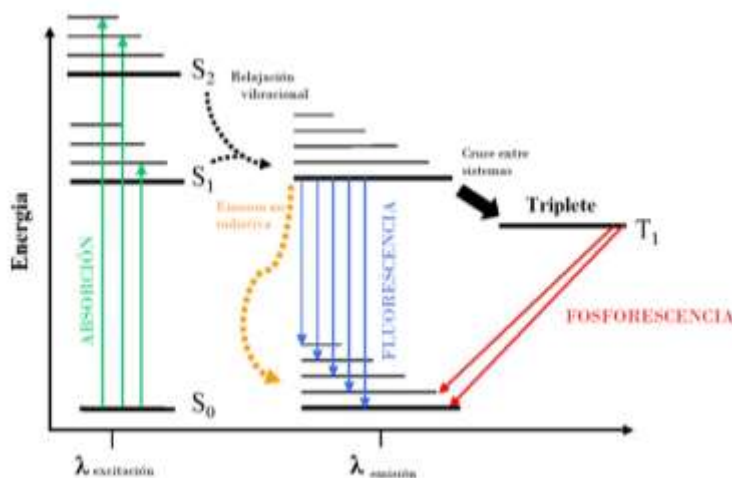


Figura i.2 Diagrama de Jablonski.

El fenómeno de la fluorescencia implica la emisión radiativa desde un estado excitado de igual multiplicidad que el estado inferior de la transición. Generalmente en las moléculas orgánicas, esta transición se produce desde el estado excitado singlete de menor energía, S_1 , hasta el estado fundamental S_0 , por lo que se habla de una transición $S_1 \rightarrow S_0$. La emisión desde el estado triplete es llamada fosforescencia.

El fenómeno de fluorescencia muestra una serie de características:

- **Desplazamiento de Stokes:** El diagrama de Jablonski revela que la energía de emisión es típicamente menor que la energía de absorción. Estas pérdidas de energía entre la excitación y la emisión son comunes en las moléculas fluorescentes en solución, una causa común es la rápida caída al nivel vibratorio más bajo de S_1 ; además, el efecto del solvente, reacciones de estado excitado, formación de complejos y/o transferencia de energía, son otras causas por las cuales existe este desplazamiento entre el espectro de absorción y el espectro de emisión. La Figura i-3 representa el desplazamiento de Stokes:

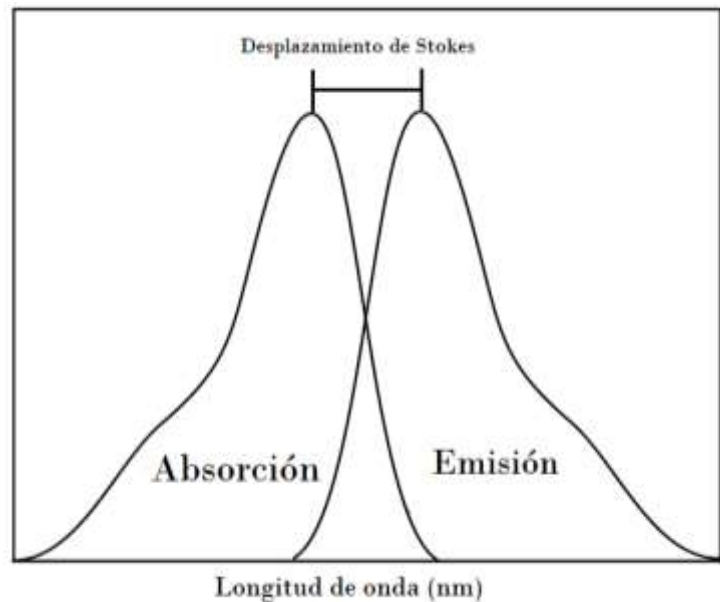


Figura i.3 Esquema del desplazamiento de Stokes.

- **Regla de Kasha:** Para un mismo sistema se observa usualmente el mismo espectro de emisión, independiente de cuál haya sido la longitud de onda de excitación. Existen algunas excepciones, como los fluoróforos que pueden encontrarse en dos estados de ionización, cada uno de los cuales muestra distintos espectros de absorción y emisión. Además, se sabe que algunas moléculas emiten desde el nivel S_2 , pero esta emisión no es común.

- **Regla del espejo:** El espectro de emisión es típicamente una imagen especular del espectro de absorción de la transición $S_0 \rightarrow S_1$. Esta similitud ocurre porque la excitación electrónica no altera en gran medida la geometría nuclear. Por lo tanto, el espaciado de los niveles de energía vibracional de los estados excitados es similar al del estado fundamental. Como resultado, las estructuras vibracionales observadas en los espectros de absorción y emisión son similares.
La regla del espejo puede no cumplirse por diferentes factores, como el efecto del pH en la molécula, la protonación o la formación de complejos.
- **Rendimiento cuántico:** El rendimiento cuántico de fluorescencia es la relación entre el número de moléculas que emiten fluorescencia respecto del número total de moléculas excitadas; o de otra forma, es la relación entre los fotones emitidos como fluorescencia respecto de los fotones absorbidos. A mayor rendimiento cuántico (cercano a la unidad), mayor intensidad de emisión.
- **Tiempo de vida:** tiempo promedio que una molécula pasa en su estado singlete excitado S_1 antes de que se produzca la emisión espontánea.

Los espectrofluorómetros tienen una lámpara de xenón como fuente luminosa de excitación, monocromadores que seleccionan la longitud de onda de excitación, rejillas que disminuyen la luz dispersa. Los polarizadores están presentes tanto en las trayectorias de luz de excitación como de emisión. Otra característica útil es la capacidad de colocar filtros ópticos en la trayectoria de la luz de excitación o emisión. Los filtros a menudo son necesarios, además de los monocromadores, para eliminar longitudes de onda no deseadas en el haz de excitación, o para eliminar la luz dispersada del canal de emisión. La fluorescencia se detecta con tubos fotomultiplicadores y se cuantifica con los dispositivos electrónicos apropiados. La salida generalmente se presenta en forma gráfica y se almacena digitalmente.

Con la mayoría de los espectrofluorómetros es posible registrar tanto los espectros de excitación como los de emisión. Un espectro de emisión es la distribución de longitud de onda de una emisión medida a una única longitud de onda de excitación constante. A la inversa, un espectro de excitación es la dependencia de la intensidad de emisión, medida en una única longitud de onda de emisión, al escanear la longitud de onda de excitación.

El rendimiento cuántico de fluorescencia es la relación entre los fotones absorbidos y los fotones emitidos por la muestra, de acuerdo a la Ecuación iv:

$$\phi = \frac{k_r}{k_r + k_{nr}} \quad \text{Ecuación iv}$$

El rendimiento cuántico puede ser descrito por dos constantes de velocidad, la constante de velocidad radiativa, K_r , y la constante de velocidad no radiativa, K_{nr} , que comprende todos los demás caminos de desactivación que compiten con la emisión, como la conversión interna, el cruce entre sistemas y otros mecanismos de relajación intra e inter molecular.

El tiempo de vida de un fluoróforo puede ser descrito como el decaimiento en el número de fluoróforos excitados $[n(t)]$ con el tiempo, después de la excitación óptica con un pulso de luz infinitesimalmente corto (función- δ). La población del estado excitado decae con una velocidad (K_r+K_{nr}) de acuerdo con la Ecuación v:

$$\frac{dn(t)}{dt} = -(k_r + k_{nr})n(t) \quad \text{Ecuación v}$$

Donde $n(t)$ es el número de moléculas excitadas al tiempo t después de la excitación. La emisión es un evento aleatorio, y cada fluoróforo excitado tiene la misma probabilidad de emitir en un periodo de tiempo determinado. Esto resulta en un decaimiento exponencial de la población excitada dando la Ecuación vi, donde n_0 representa el número de moléculas excitadas al tiempo 0, t es igual al tiempo 0 y T_f representa al tiempo de vida:

$$n(t) = n_0 e^{-t/T_f} \quad \text{Ecuación vi}$$

En un experimento de fluorescencia no observamos el número de moléculas excitadas, sino la intensidad de la fluorescencia, que es proporcional a $n(t)$. Por lo tanto. La ecuación puede ser escrita en términos de la intensidad dependiente del tiempo $I(t)$. La integración de la Ecuación v con la intensidad substituyendo al número de moléculas nos lleva a la expresión habitual de un solo decaimiento exponencial, representado por la Ecuación vii:

$$I(t) = I_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau_f}\right) \quad \text{Ecuación vii}$$

Donde I_0 es la intensidad al tiempo 0 [58]. En general, el inverso del tiempo de vida es la suma de las velocidades que desdoblaron el estado excitado. En el caso de las muestras heterogéneas, por ejemplo, debido a las diferentes posibilidades de interacción o en las mezclas de fluoróforos, el decaimiento de la fluorescencia debe ser descrito aplicando un modelo multiexponencial, como se representa en la Ecuación viii:

$$I(t) = \sum_i a_i \exp\left(-\frac{t}{\tau_{i,f}}\right) \quad \text{Ecuación viii}$$

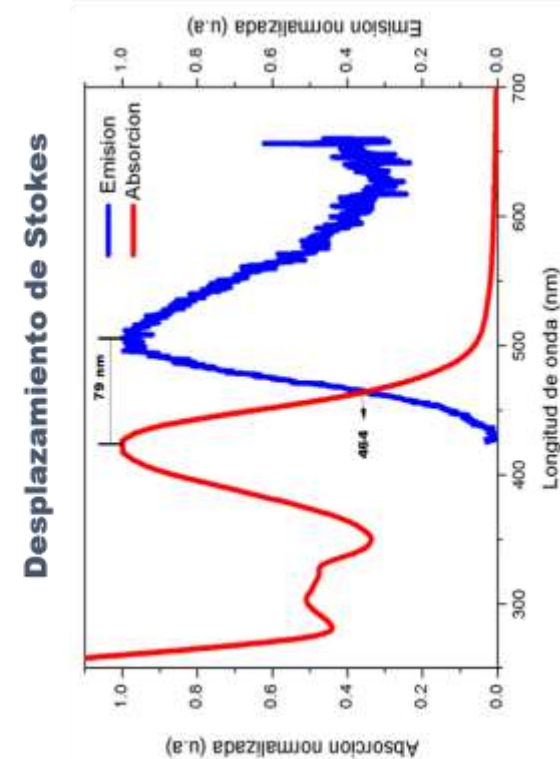
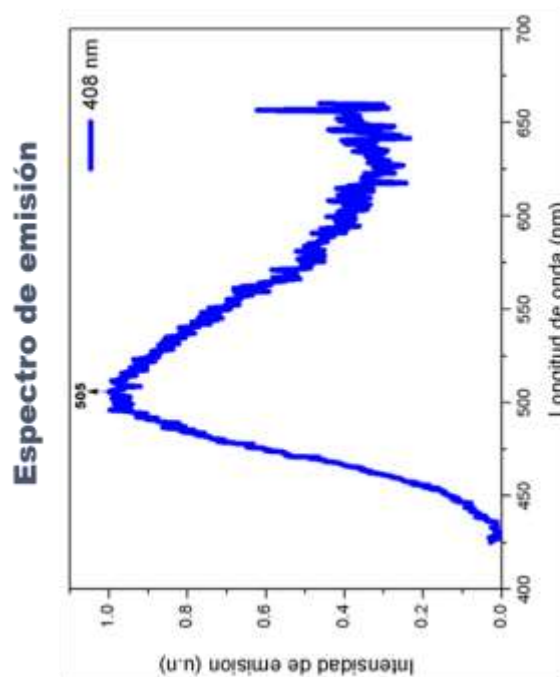
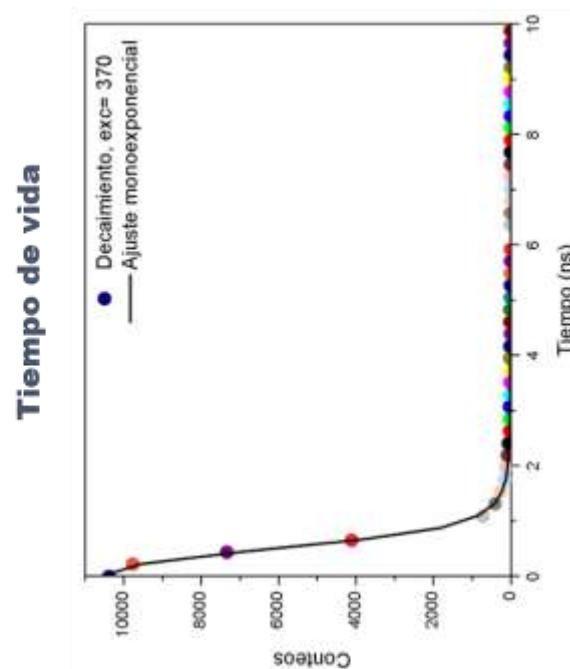
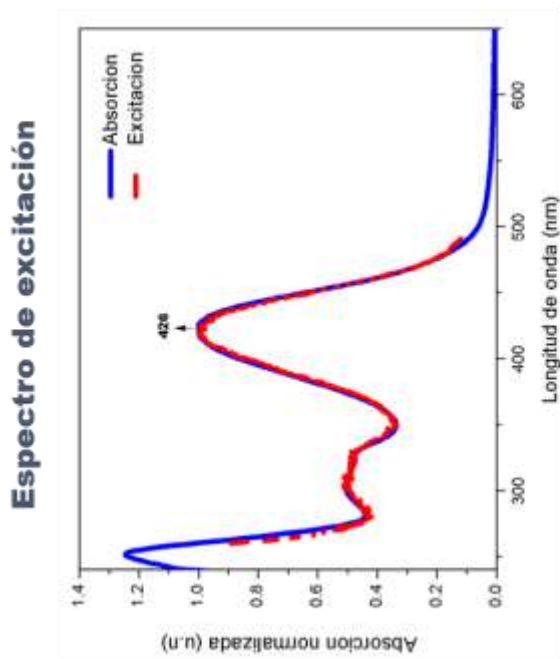
$$\sum_i a_i = 1$$

Esto es, la espectroscopia de fluorescencia resuelta en el tiempo permite la asignación cuantitativa de la contribución relativa, a_i , del i -ésimo componente de la muestra con un tiempo de vida característico, $\tau_{i,f}$.

El tiempo de vida de fluorescencia puede ser determinado a partir de la pendiente de una gráfica de $\log I(t)$ versus t , pero más comúnmente ajustando los datos a los modelos de decaimiento. Existen dos métodos populares para determinar el tiempo de vida: el conteo de pulsos o fotones y el método de modulación de fase.

ESPECTROS DE FLUORESCENCIA ESTÁTICA Y DINÁMICA

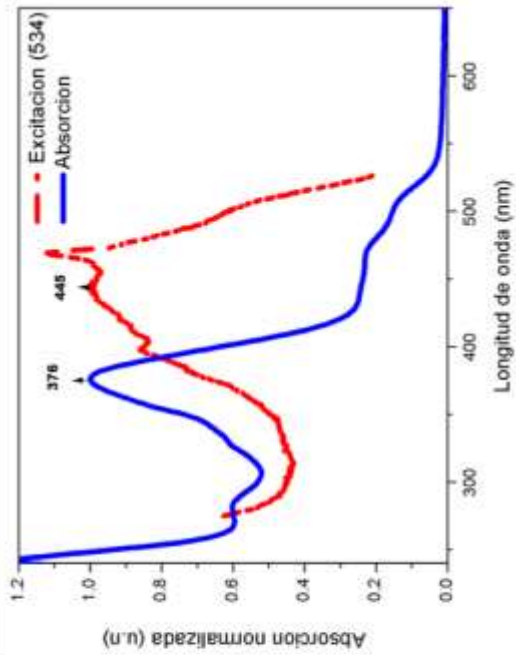
D-1) Compuesto 9-d2: 4-(6-bromo-quinolin-2-vinil)-il tiofen cloruro



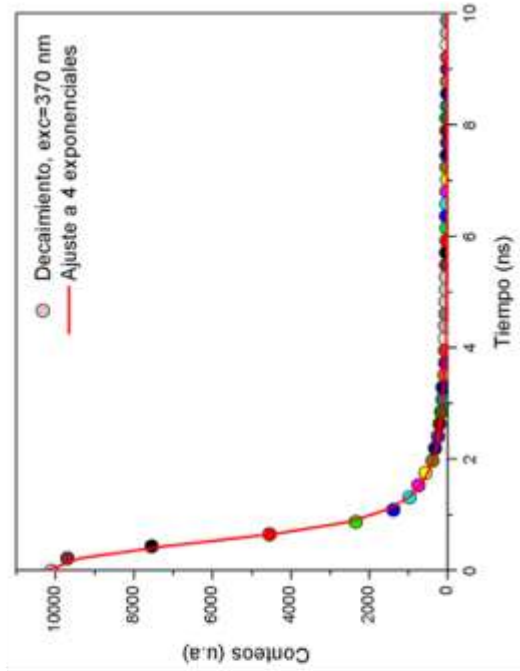
D-2) Compuesto 14: *Dendrímico D2*

Espectros de Fluorescencia estática una longitud de excitación de 366 nm.

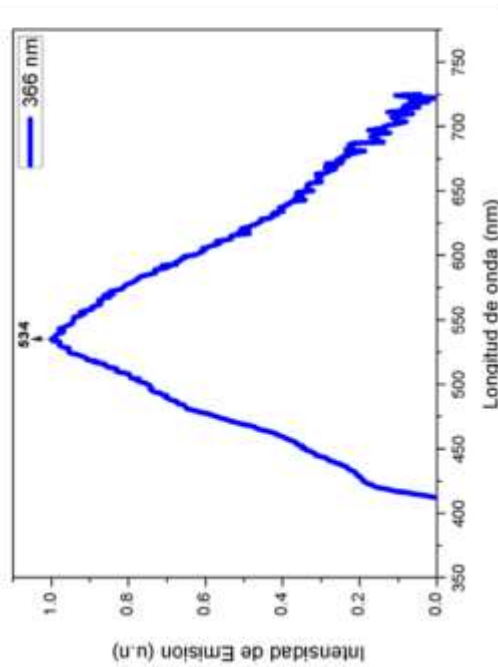
Espectro de excitación



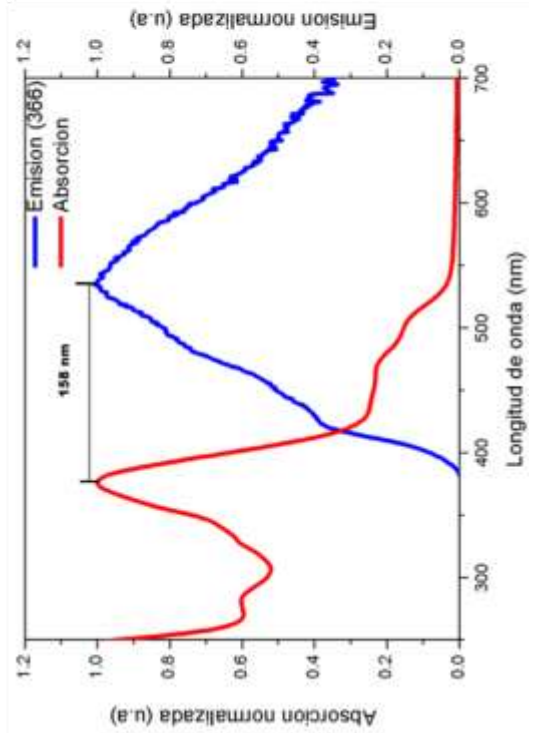
Tiempo de vida



Espectro de emisión

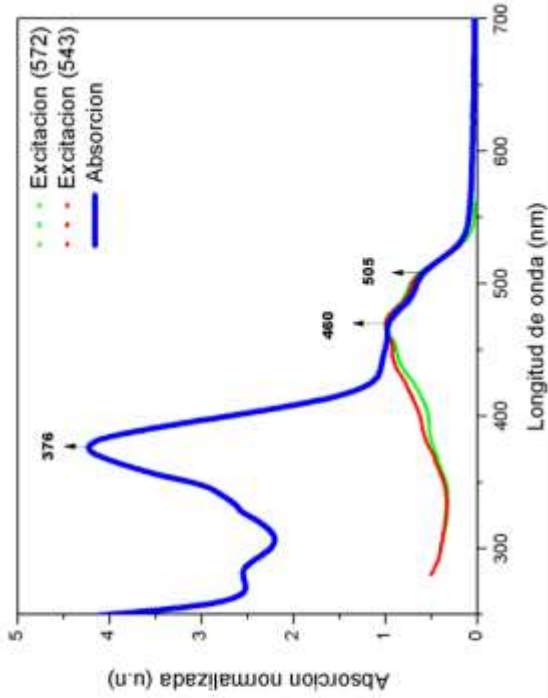


Desplazamiento de Stokes

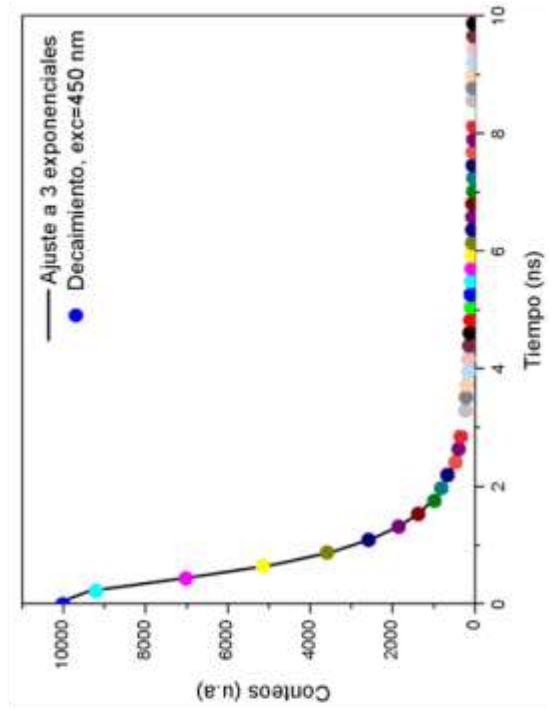


Espectros de Fluorescencia estática del D2 a una longitud de excitación de 450 nm.

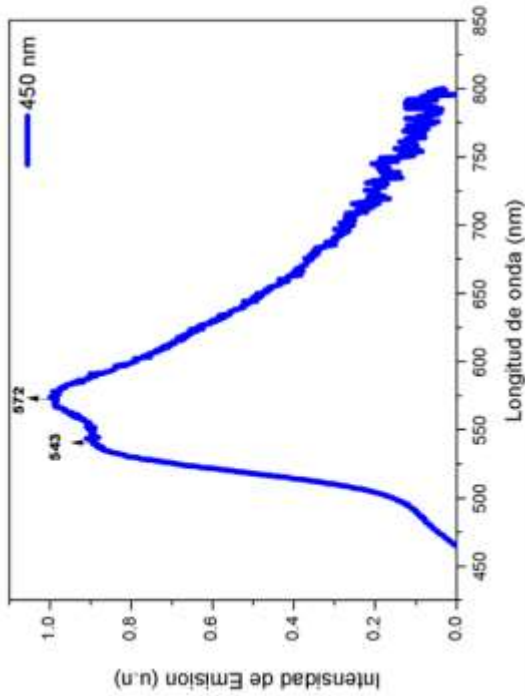
Espectro de excitación



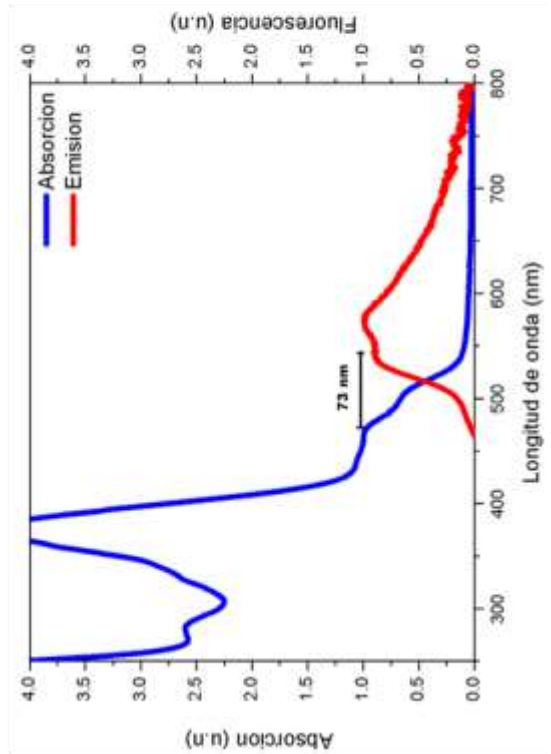
Tiempo de vida



Espectro de emisión

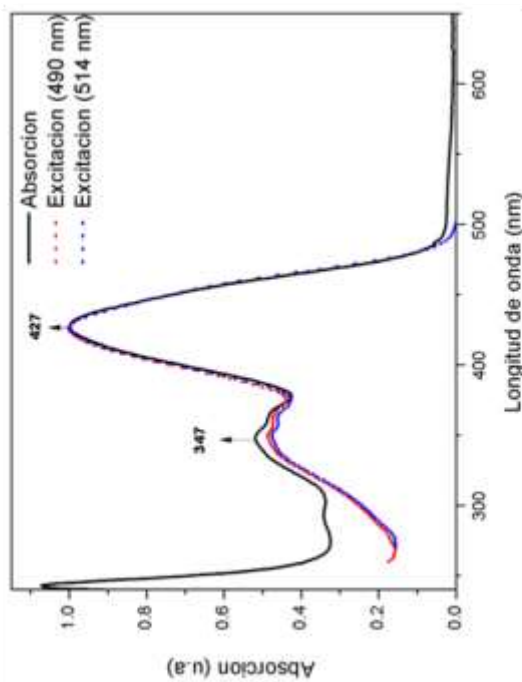


Desplazamiento de Stokes

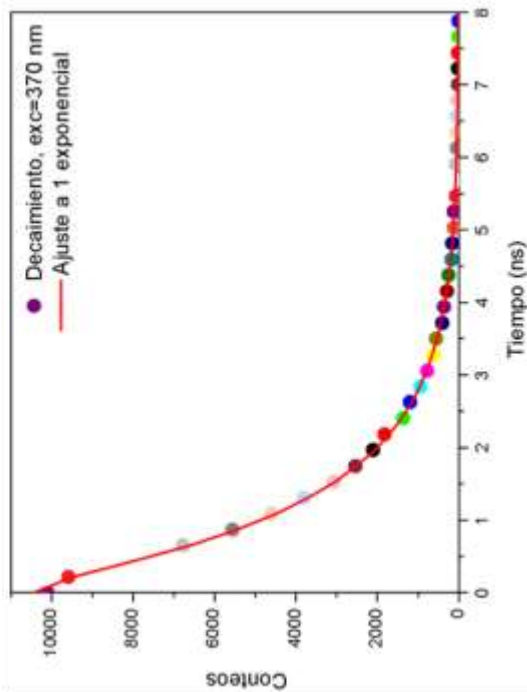


D-3) Compuesto 19: Trímero TIV

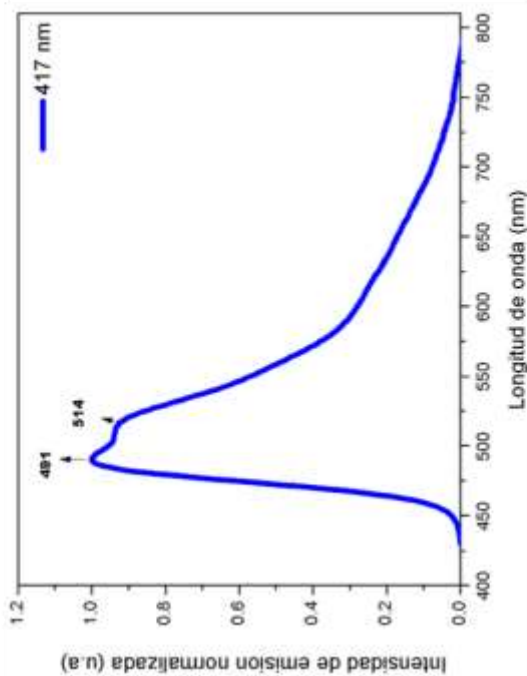
Espectro de excitación



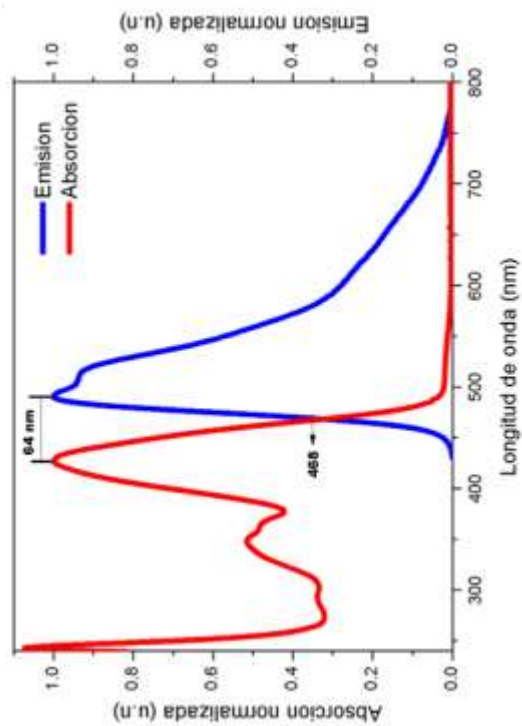
Tiempo de vida



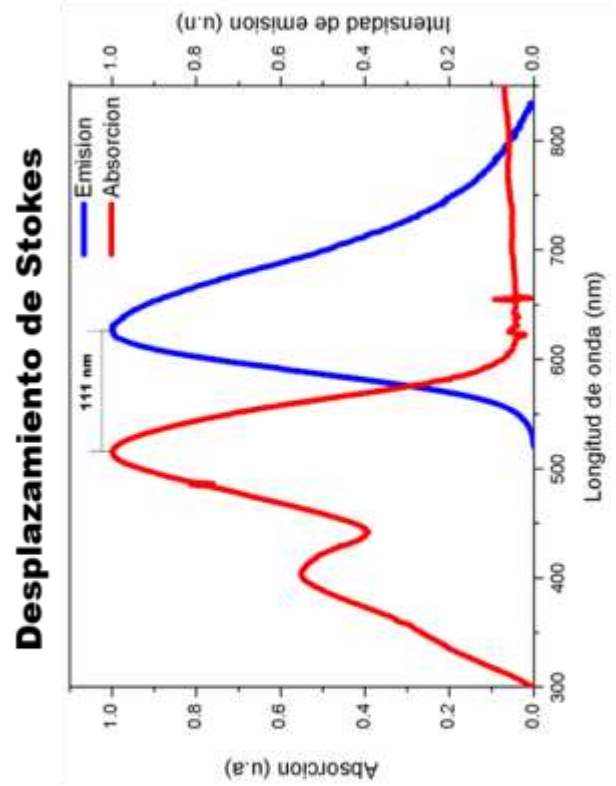
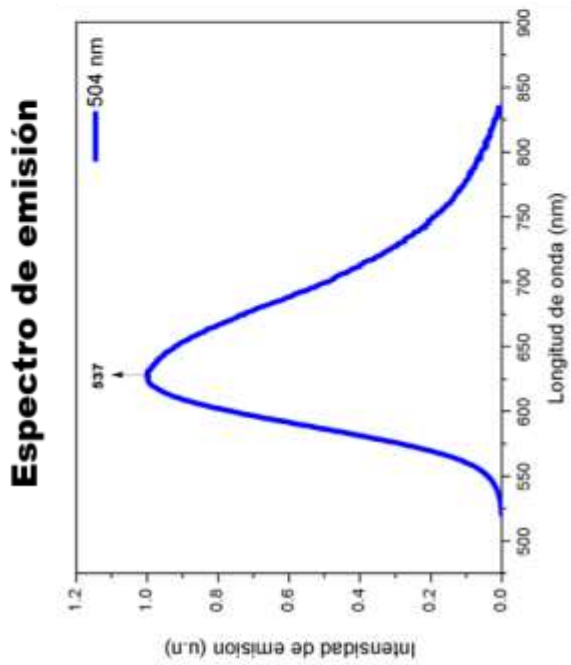
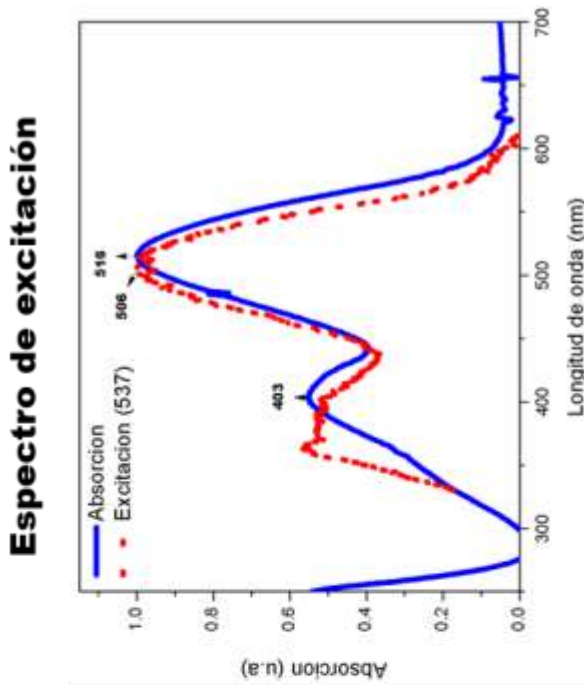
Espectro de emisión



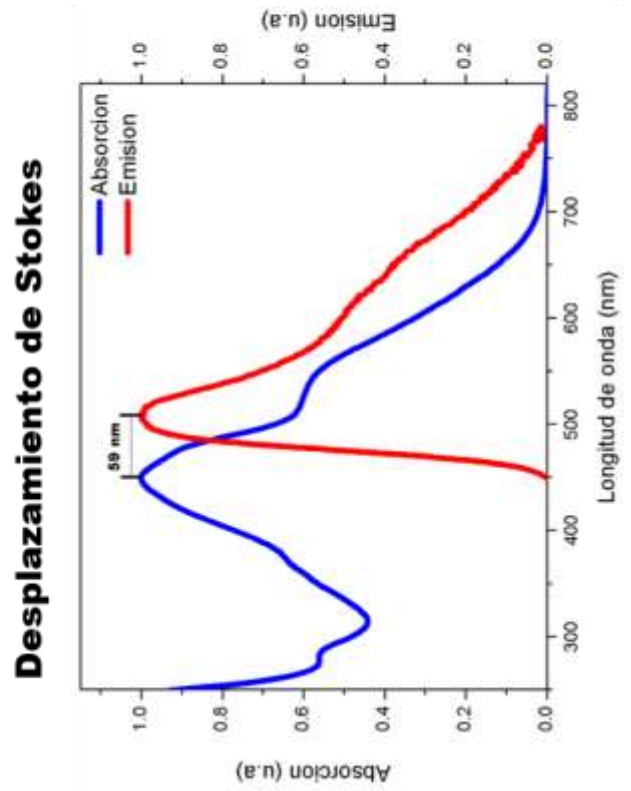
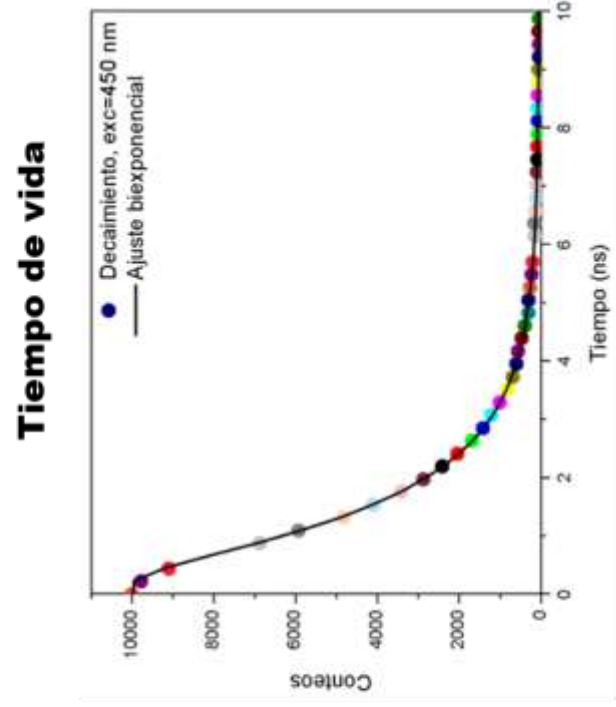
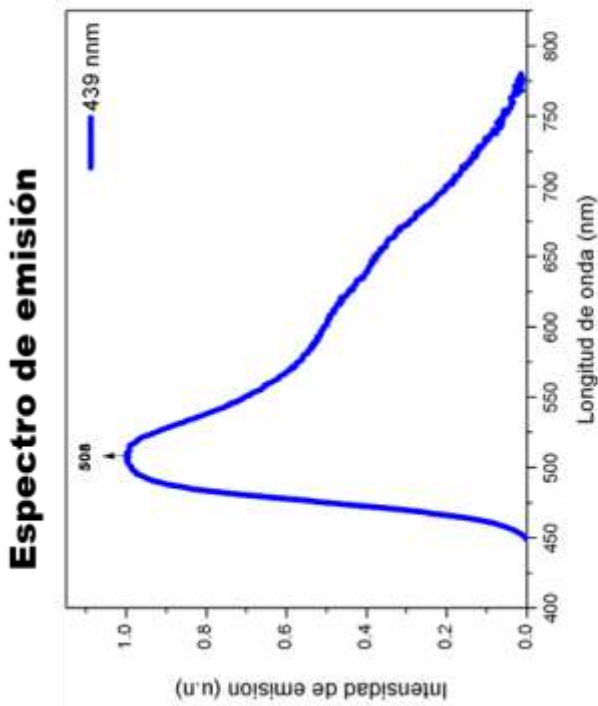
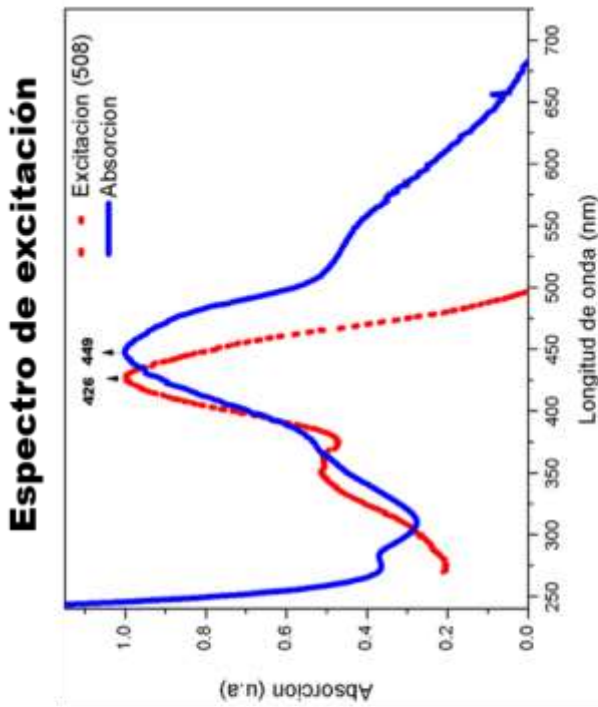
Desplazamiento de Stokes



D-4) Compuesto 19: Trímero TIR

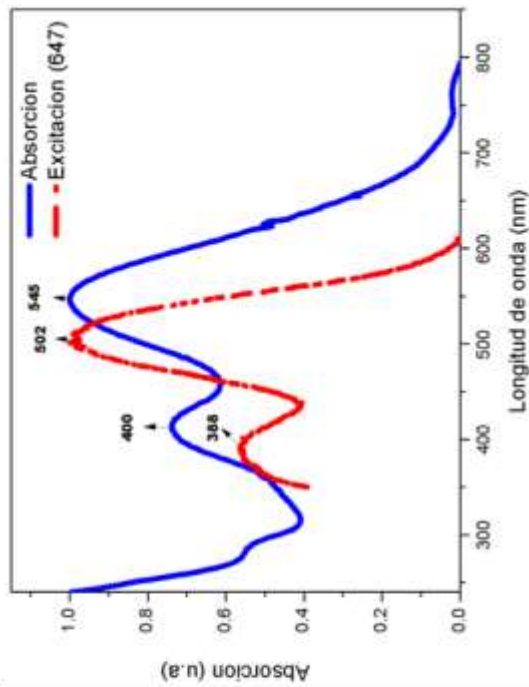


D-5) Compuesto 21: *Polímero conjugado PIV*

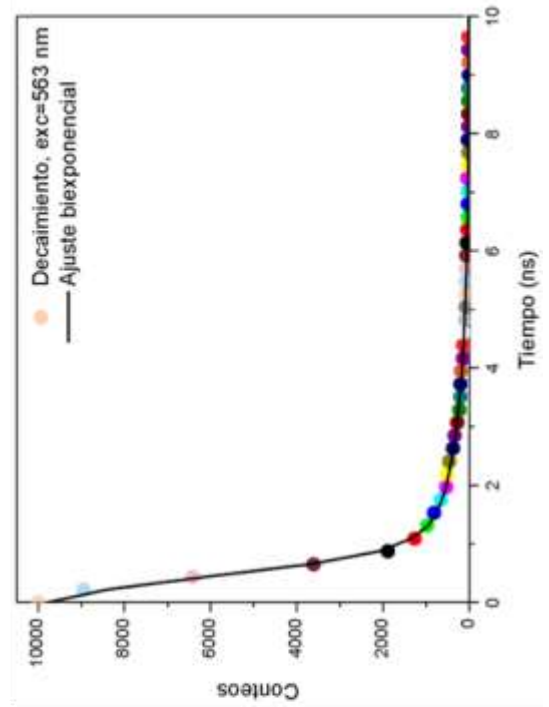


D-6) Compuesto 21: *Polímero conjugado PIR*

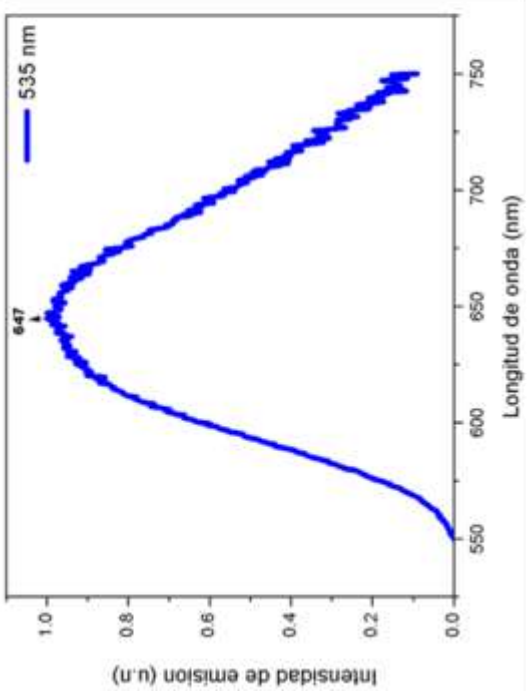
Espectro de excitación



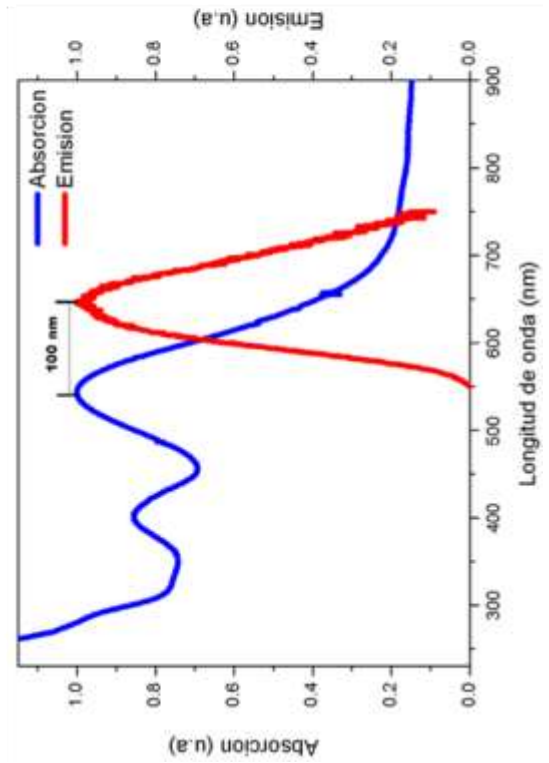
Tiempo de vida



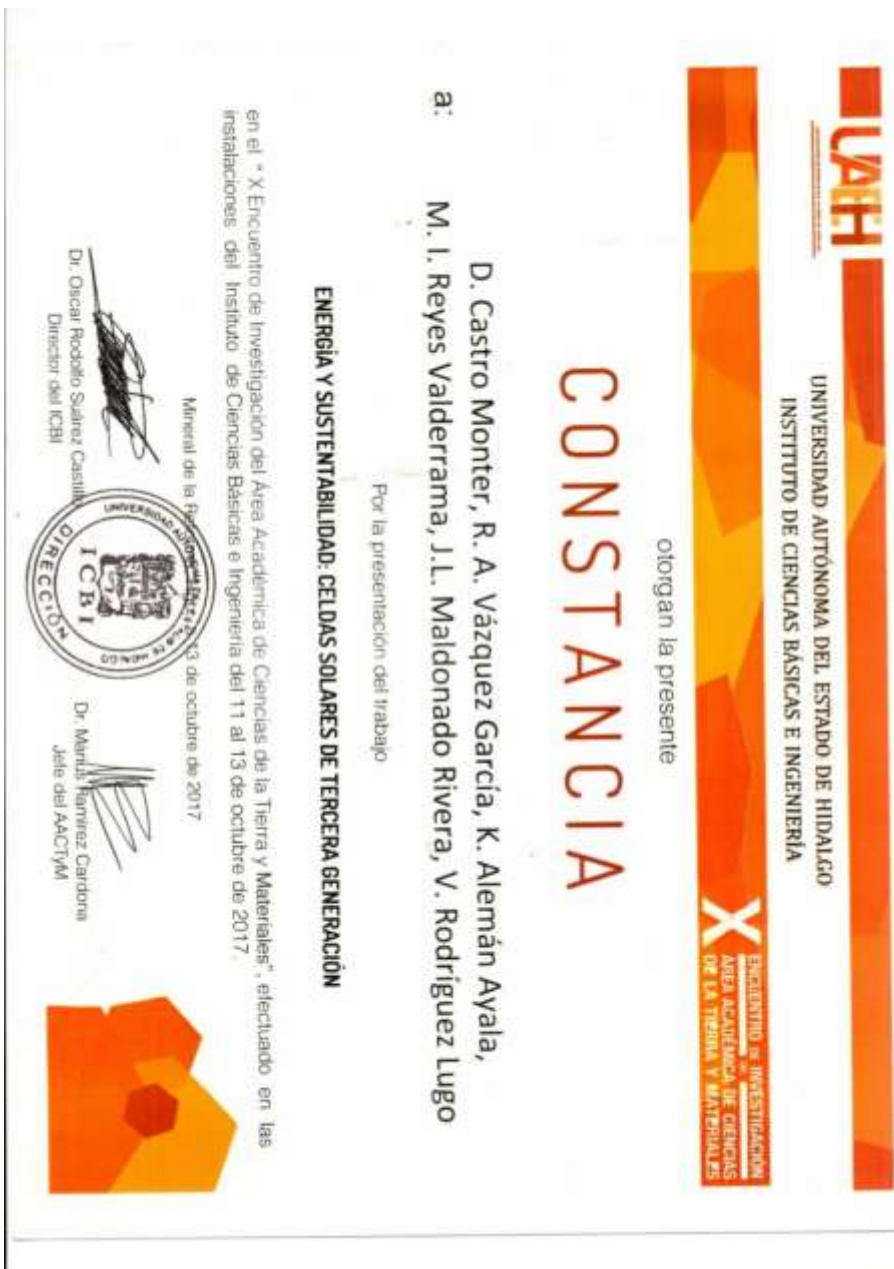
Espectro de emisión



Desplazamiento de Stokes



X Encuentro del Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales. Presentación oral,
12 de octubre del 2017.



UAH
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO
INSTITUTO DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA

otorgan la presente

CONSTANCIA

X ENCUENTRO DE INVESTIGACIÓN
ÁREA ACADÉMICA DE CIENCIAS
DE LA TIERRA Y MATERIALES

a:
D. Castro Monter, R. A. Vázquez García, K. Alemán Ayala,
M. I. Reyes Valderrama, J.L. Maldonado Rivera, V. Rodríguez Lugo


Por la presentación del trabajo

ENERGIA Y SUSTENTABILIDAD: CELDAS SOLARES DE TERCERA GENERACION


en el "X Encuentro de Investigación del Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales", efectuado en las instalaciones del Instituto de Ciencias Básicas e Ingeniería del 11 al 13 de octubre de 2017.

Mineral de la Fresa, 12 de octubre de 2017


Dr. Oscar Rodolfo Salazar Casilla
Director del ICBi



Dr. Maribel Ramírez Cardona
Jefe del AACTM



XXVII International Materials Research Congress. Poster, 21 de Agosto del 2018.




XXVII INTERNATIONAL MATERIALS RESEARCH CONGRESS

"SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF DENDRIMERS WITH A RESORCINARENE CORE AND A CONJUGATED POLYMER"

D. Guedes Gomes, R. A. Yáñez-García, R. Martínez-Sánchez, M. L. Reyes-González, V. Pomares-López, E. Ariza-Moreno
garcia@ciqa.uca.es

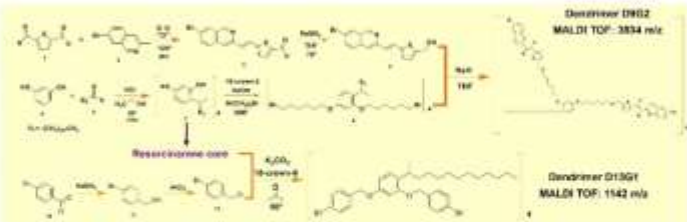
CIQA - CENTRO DE INVESTIGACIONES EN QUÍMICA APLICADA



SUMMARY

In this work, π -conjugated polymer and first and second generation dendrimers with applications in the optoelectronic field were synthesized and characterized. Dendrimers were grown using the convergent method with resorcinarene as central skeleton, which were obtained by condensation reaction between resorcinol and diethyl acetylacrylate. Triphenyl and quaternary groups are present in the dendrimer and polymer structure, was made using different reactions such as: Knoevenagel condensation, reductive and silylation. The experimental optical properties in solutions were obtained with the UV-visible and fluorescence spectroscopic techniques.

Synthesis of resorcinarene dendrimers D9G2 y D1G1




Dendrimer D9G2
MALDI TOF: 3834 m/z

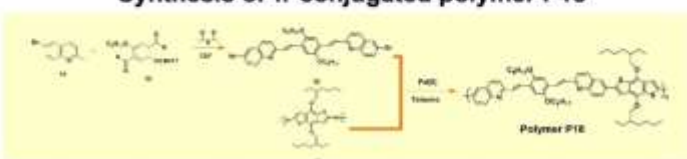
Dendrimer D1G1
MALDI TOF: 1142 m/z

INTRODUCTION

Organic semiconductors have emerged as a promising in optoelectronic materials. Organic-based light emitting diodes, photovoltaic devices, photoconductors, and transistors are some of the applications of these materials.

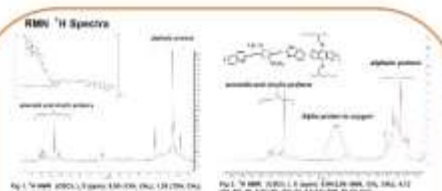


Synthesis of π -conjugated polymer P18




Polymer P18

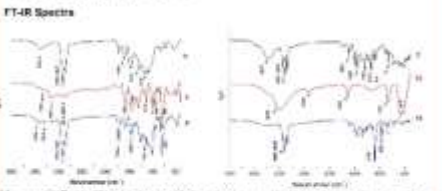
Structural characterization



¹H NMR Spectra


Fig. 1. ¹H NMR spectra of dendrimers and polymer.






FT-R Spectra


Fig. 2. Comparison of the IR spectra of the dendrimers and polymer.



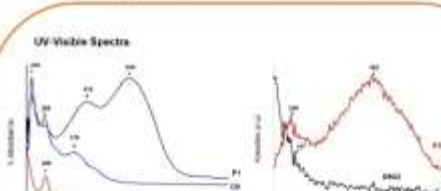


¹³C NMR Spectra

Fig. 3. Comparison of the ¹³C NMR spectra of the dendrimers and polymer.

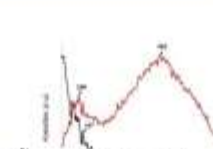


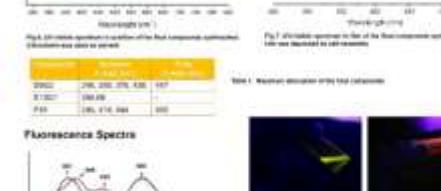
Optical characterization



UV-Vis Spectra


Fig. 4. UV-Vis absorption spectra of the dendrimers and polymer.





Fluorescence Spectra

Fig. 5. Emission spectra of the dendrimers and polymer.



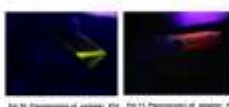



Fig. 6. Photographs of dendrimers and polymer under UV light.



References.

[Guedes G. et al. "Resorcinarene dendrimers with different moieties for optoelectronics". Separation (2018) 6(20): 6259-6268]

Conclusions.

The absorption spectra show us that the P18 polymer has the greatest absorption range (from 246 nm to 681 nm) in both solution and film. The absorption of the dendrimers is displaced towards the blue due to the interaction in the conjugation by the aliphatic chains. In contrast, the dendrimers show a broader emission spectrum than the polymer, which tends in the green region. Dendrimer D1G1 shows an emission range of 500 to 750 nm. The electronic properties of the synthesized compounds will be evaluated in order to determine their optoelectronic behavior and define their application, until now they have been proposed as electron acceptor materials for organic solar cells.

Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico del Estado de Hidalgo, Instituto de la Dirección de Laboratorios, Ciencias y Terceros, Terc. 1, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Ciudad del Conocimiento, Carranca Pachuca, Hidalgo, México, C.P. 42281 Tel. 52 (511) 71 730 00 ext. 2398. E-mail: carolina.riald@gmail.com

II Seminario Regional de Materiales Avanzados. Poster, 12 de noviembre del 2018

II SEMINARIO REGIONAL DE MATERIALES AVANZADOS

DENDRÍMEROS CONJUGADOS. SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN Y ESTUDIO DE PROPIEDADES ÓPTICAS.

Dr. Cuervo Márquez, R. A. Tolosa Rodríguez, R. Gómez Aguilar, M. Puyos Velázquez, Y. Rodríguez López

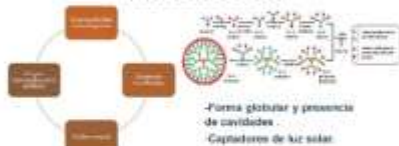
matm@uaeh.mx

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE QUERÉTARO, INSTITUTO DE CIENCIAS BÁSICAS Y AVANZADAS

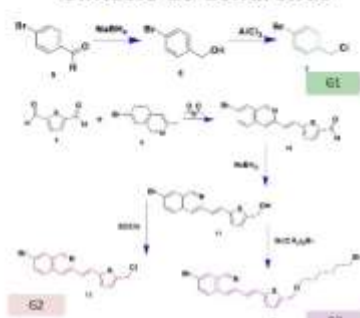
Resumen

En este trabajo se sintetizaron dendrímeros de primera, segunda y tercera generación; y se estudiaron sus propiedades ópticas. Los dendrímeros fueron creados utilizando el método convergente teniendo una macromolécula de resorcina como centro, la cual fue el producto de una reacción de condensación entre el resorcinol y dedecanal. Los dendrones se formaron a través de una serie de reacciones: condensación de Knoevenagel, reducciones, halogenaciones y O-alkilaciones. Las propiedades ópticas de los compuestos fueron estudiadas utilizando las técnicas espectroscópicas Ultra Violeta Visible y Fluorescencia.

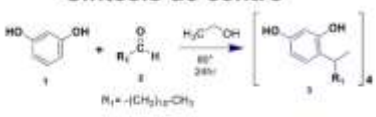
Introducción



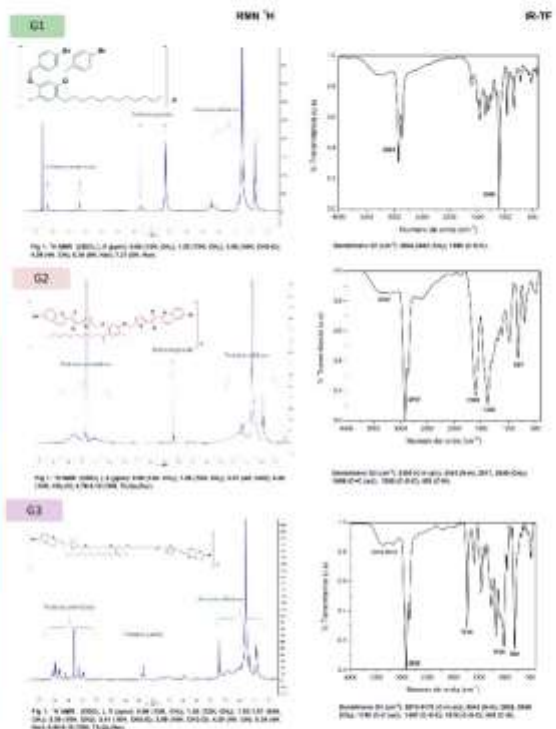
Síntesis de dendrones



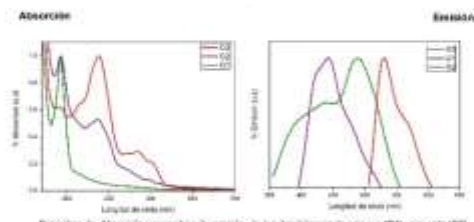
Síntesis de centro



Caracterización estructural



Caracterización óptica



Dendrimer	ϵ ($l \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$)	λ_{abs} (nm)	E_g (eV)	λ_{em} (nm)	Φ (%)
G1	2.32	386	3.90	490	0.0028
G2	2.21	376	3.34	531	0.0088
G3	0.68	380	3.78	444	0.0062

Tabla 1. Propiedades ópticas de los dendrímeros sintetizados.
 ϵ = Coeficiente de absorción molar.
 λ_{abs} = Longitud máxima de absorción.
 E_g = Band gap óptica.
 λ_{em} = Longitud de onda máxima de emisión.
 Φ = Rendimiento cuántico.

Referencia.

Ugrena, J. et al. "Fluorescence dendrimers with different cavities for applications." *Spectrochim. Acta* (2018) 19230-19238

Conclusiones.

A través de los espectros de RMN 1H e IR-FT se puede comprobar la formación de los dendrímeros de primera, segunda y tercera generación. Utilizando las técnicas espectroscópicas de UV-Visible y Fluorescencia se pudieron calcular las propiedades ópticas de los compuestos. Se observa que el dendrímero de segunda generación presenta las mejores propiedades con un band gap óptico de 2.28 eV y coeficiente de extinción molar igual a 2.21 ($10^4 M^{-1} cm^{-1}$). Para realizar el cálculo del rendimiento cuántico (Φ) se recurrió al método comparativo de Williams, teniendo como estándar el Sulfuro de Quinina (QSQ) a 0.1 M, que a una temperatura de 25°C tiene un rendimiento de 0.54.