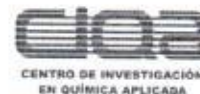




GOBIERNO DE
MÉXICO



CONACYT
Comisión Nacional de Ciencia y Tecnología



CENTRO DE INVESTIGACIÓN
EN QUÍMICA APLICADA

Saltillo, Coahuila a 7 de diciembre de 2023

Programa de Maestría en Tecnología de Polímeros

Coordinación de Posgrado
Presente

Por este conducto nos permitimos informar a esta coordinación que, el documento de tesis preparado por **NATALIA ALEJANDRA DÍAZ DÁVILA** titulado Síntesis de Macromoléculas del Tipo Arileno para su aplicación en Celdas Solares de Heterounión en Masa con el Fullerenó PC₆₁BM el cual fue presentado el día 30 de noviembre de 2023, ha sido modificado de acuerdo a las observaciones, comentarios y sugerencias, realizadas por el Comité Evaluador asignado. Por tal motivo, avalamos que el documento adjunto corresponde a la versión final del documento de tesis.

Atentamente,

SINODALES



Dr. Carlos Alberto Gallardo Vega
Presidente



Dra. Raquel Ledezma Rodríguez
Secretario



Dr. Arian Espinosa Roa
Vocal

ASESORES



Dr. Eduardo Manuel Arias Marín



Dra. Geraldina Rodríguez Riojas



TESIS CON CARACTER ABIERTO

PROGRAMA: MAESTRÍA EN TECNOLOGÍA DE POLÍMEROS

AUTOR: NATALIA ALEJANDRA DÍAZ DÁVILA FIRMA 

TITULO: Síntesis de Macromoléculas del Tipo Arileno para su aplicación en Celdas Solares de Heterounion en Masa con el Fullerenó PC₆₁BM

ASESORES: Dr. Eduardo Manuel Arias Marín

FIRMA 

Dra. Geraldina Rodríguez Riojas

FIRMA 

El Centro de Investigación en Química Aplicada clasifica el presente documento de tesis como ABIERTO.

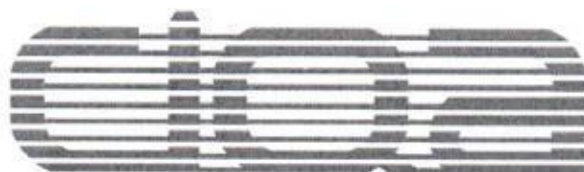
Un documento clasificado como Abierto se expone en los estantes del Centro de Información para su consulta. Dicho documento no puede ser copiado en ninguna modalidad sin autorización por escrito del Titular del Centro de Información o del Director General del CIQA.

Saltillo, Coahuila, a 30 de Noviembre de 2023





Dra. Julieta Torres González
Directora General del CIQA



CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN QUÍMICA APLICADA
Programa de Maestría en Tecnología de Polímeros

TESIS

Síntesis de Macromoléculas del Tipo Arileno para su aplicación en Celdas Solares de Heterounión en Masa con el Fullerenó PC₆₁BM

Presentada por:

NATALIA ALEJANDRA DÍAZ DÁVILA

Para obtener el grado de:

Maestro en Tecnología de Polímeros

Asesorada por:

Dr. Eduardo Manuel Arias Marín
Dra. Geraldina Rodríguez Riojas

Saltillo, Coahuila. México.

Noviembre, 2023

CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN QUÍMICA APLICADA
Programa de Maestría en Tecnología de Polímeros

TESIS

Síntesis de Macromoléculas del Tipo Arileno para su aplicación en Celdas Solares de Heterounion en Masa con el Fullerenó PC₆₁BM

Presentada por:

NATALIA ALEJANDRA DÍAZ DÁVILA


Para obtener el grado de:

Maestro en Tecnología de Polímeros


Asesorada por:

Dr. Eduardo Manuel Arias Marín
Dra. Geraldina Rodríguez Riojas


SINODALES



Dr. Carlos Alberto Gallardo Vega
Presidente



Dra. Raquel Ledezma Rodríguez
Secretario



Dr. Afian Espinosa Roa
Vocal

DECLARACIÓN

Declaro que la información contenida en la Parte Experimental así como en la Parte de Resultados y Discusiones de este documento y que forman parte de las actividades de investigación y desarrollo realizadas durante el período que se me asignó para llevar a cabo mi trabajo de tesis, será propiedad del Centro de Investigación en Química Aplicada.

Saltillo, Coahuila a 30 de noviembre de 2023



NATALIA ALEJANDRA DÍAZ DÁVILA

Nombre y Firma

AGRADECIMIENTOS

Quiero agradecer principalmente a Dios y a mis padres Natalia Dávila y Eduardo Cupido por su apoyo y amor incondicional en cada una de las etapas y metas que me he propuesto.

A mis asesores, Dr. Eduardo M. Arias Marín, la Dra. Geraldina Rodríguez y a la Dra. Ivana Moggio por todo el apoyo que me dieron durante el desarrollo de mi tesis de maestría, así como también por permitirme formar parte de su grupo de Química Supramolecular y Optoelectrónica del departamento de Materiales Avanzados.

A la Dra. Raquel Ledezma Rodríguez por su apoyo técnico y orientación en la caracterización de fluorescencia.

Al Dr. Gleb Turlakov por su orientación para la obtención de cálculos mediante química cuántica.

Al LCQ. Luis E. Reyes Vielma, LCQ. Jesús Alejandro Espinoza, MC. María Teresa Rodríguez Hernández, LCQ. Guadalupe Méndez, Técnico Maricela García Zamora y al Dr. Roberto Yáñez por su apoyo técnico en los diversos análisis requeridos para realizar la caracterización de las moléculas sintetizadas en este proyecto.

A mis compañeros en el grupo de investigación el Dr. Celín Lozano y MC. Erick Alfonso Sánchez por ayudarme de gran manera, al siempre compartir conmigo sus conocimientos y brindarme orientación en cualquier duda que se me presentaba relacionada a mi proyecto.

Al Proyecto de American Air Force Office of Scientific Research titulado “ π -Perylene bisimide-conjugated oligomer dyes as versatile supramolecular architectures for functional optoelectronic devices” FA9550-12-1-0234.

Al Centro de Investigación en Química Aplicada (CIQA) y al Consejo Nacional de Humanidades, Ciencia y Tecnología (CONAHCYT) por el apoyo con la beca la cual me fue otorgada para realizar mi proyecto para obtener el grado en Maestría en Tecnología de Polímeros.

ÍNDICE

Índice de Figuras	5
Lista de Moléculas sintetizadas	8
Capítulo I. Introducción	11
Capítulo II. Marco Teórico.....	14
2.1 Materiales semiconductores.....	14
2.1.1 Semiconductores inorgánicos	14
2.1.2 Celdas solares inorgánicas	15
2.1.3 Polímeros semiconductores.....	16
2.1.4 Polímeros donadores de electrones.....	17
2.1.5 Polímeros aceptores de electrones	20
2.2 Reacciones de acoplamiento para la síntesis de polímeros conjugados	21
2.2.1 Reacción de Suzuki-Miyaura.....	22
2.2.2 Reacción de Stille	24
2.3 Características electroquímicas de polímeros.....	24
2.4 Celdas solares orgánicas.....	25
2.4.1 Arquitectura de celdas solares orgánicas	26
2.4.2 Efecto fotovoltaico en una celda solar orgánica	27
2.5 Caracterización optoelectrónica de celdas solares orgánicas	29
2.5.1 Eficiencia	30
2.5.2 Densidad de corriente en corto circuito (J_{sc}).....	30
2.5.3 Voltaje en circuito abierto (V_{oc}).....	31
2.5.4 Factor de llenado (FF).....	31
Capítulo III. Objetivos y Metas.....	33
3.1 Objetivo General	33
3.2 Objetivos específicos.....	33
3.3 Hipótesis	34
3.4 Justificación	34
Capítulo IV. Metodología Experimental	37
4.1 Materiales y reactivos.....	37
4.2 Síntesis.....	37

4.2.1. Síntesis de BODIPY (By-Ph).....	37
4.2.2 Síntesis de By-HI.....	38
4.2.3 Síntesis de NA-3AHH.....	39
4.2.4 Síntesis de NA-3AHI y NA-3AII	40
4.2.5 Síntesis de NA-7AHH.....	41
4.2.6 Síntesis de NA-nPA	42
4.3 Simulación molecular mediante DFT	43
4.4 Resonancia magnética nuclear (RMN).....	43
4.5 Espectroscopía UV-visible	43
4.6 Fluorescencia	44
4.7 Electroquímica (Voltametría cíclica).....	45
4.8 GPC	46
4.9 Fabricación y caracterización de dispositivos fotovoltaicos.....	46
Capítulo V. Discusión y Análisis de Resultados.....	48
5.1 Ruta de síntesis de las macromoléculas.....	48
5.1.1 Mecanismo de reacción del BODIPY By-Ph.....	50
5.1.2 Mecanismo de reacción de Stille	50
5.1.3 Mecanismo de reacción de Suzuki-Miyahura.....	52
5.2 Caracterización por Resonancia Magnética Nuclear (RMN)	53
5.2.1 ¹ H RMN del BODIPY	53
5.2.2 ¹ H RMN del trímero con terminación Hidrógeno (NA-3AHH)	55
5.2.3 ¹ H RMN de los trímeros NA-3AHH, NA-3AHI, NA-3AII.....	56
5.2.4 ¹ H RMN del Heptámero NA-7AHH.....	58
5.2.5 ¹ H RMN del Copolímero NA-nPA.....	59
5.3 Caracterización por Espectrometría de masas	60
5.3.1 Espectro de masas de los trímeros NA-3AHH, NA-3AHI y NA-3AII.....	60
5.3.2 Espectro de masas del NA-7AHH	63
5.4 Caracterización por Cromatografía por Permeación de Gel (GPC)	64
5.5 Caracterización por Espectroscopia UV-Vis y de Fluorescencia Estática y Dinámica (Fotofísica).....	65
5.6 Cálculos teóricos	71
5.7 Propiedades Electroquímicas.....	71
5.8 Celdas solares a base de macromoléculas	79

5.8.1 NA-7AHH: PC ₆₁ BM como capa activa	79
5.8.2 NA-7AHH: PC ₆₁ BM como capa activa	81
6. Conclusiones	84
7. Trabajo a futuro	86
8. Referencias	87
9. ANEXOS	91

Índice de Figuras

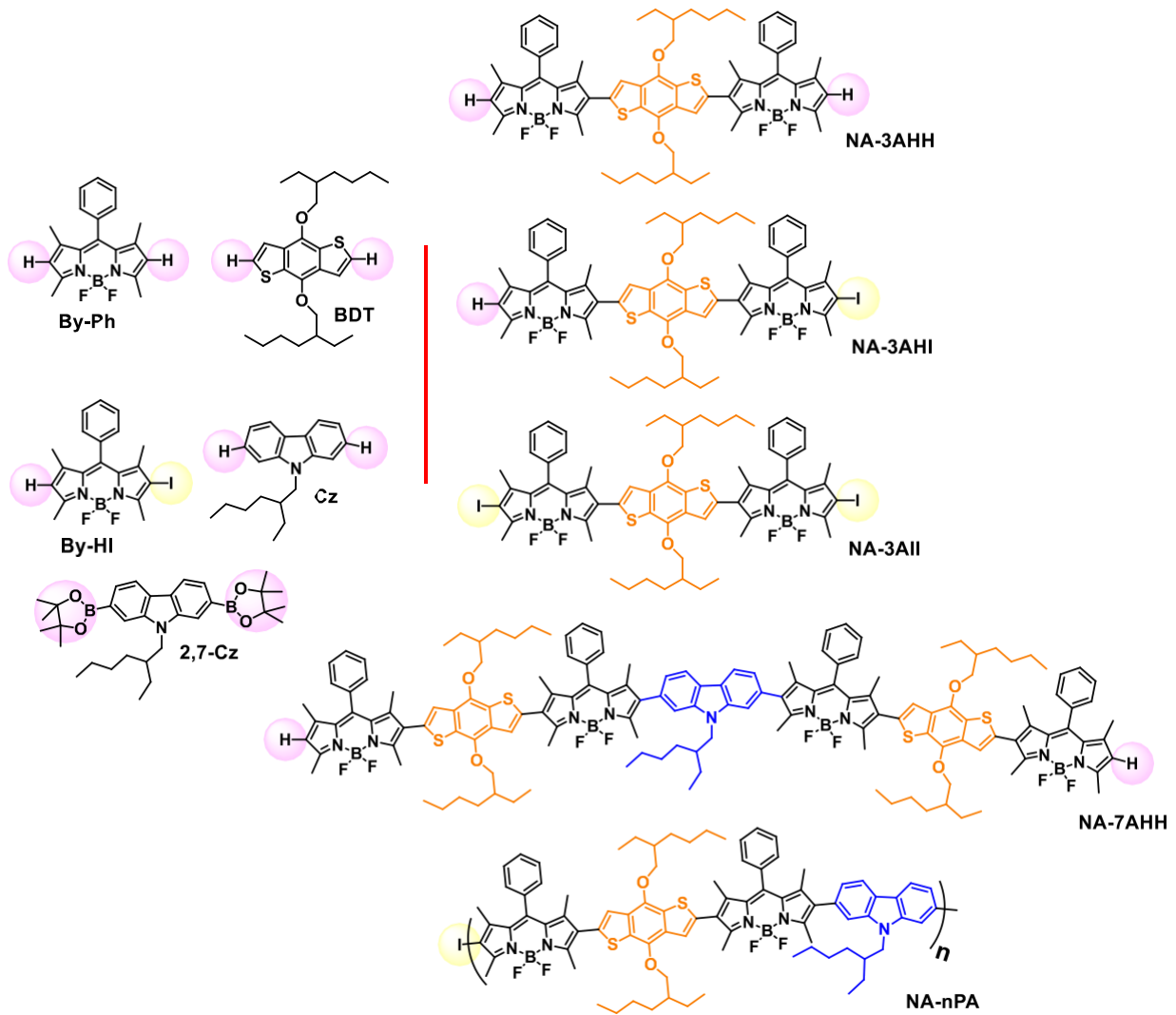
Figura 1. Esquema de clasificación de los materiales según su banda de energía.....	15
Figura 2. Estructura del Poli(acetileno).....	16
Figura 3. Estructura química de algunos polímeros conjugados.	17
Figura 4. Estructura química del 4,8– dietilhexiloxibenzo–[1,2–b;3,4–b]ditiofeno (BDT) (izquierda) y del carbazol (derecha)	18
Figura 5. Estructura química del Benzotiadiazol, Benzotriazol y BODIPY.....	20
Figura 6. Estructura química del C60 y del PCBM-C60.....	21
Figura 7. Reacción de Heck para la formación de estireno. (a) Cloruro de fenilpaladio, (b) vinilo (eteno), (c) compuesto intermediario, (d) estireno, (e) resto de productos de reacción.....	22
Figura 8. Esquema general de la Reacción de Suzuki-Miyaura	23
Figura 9. Mecanismo de la Reacción de Suzuki-Miyaura.....	23
Figura 10. Representación general de la Reacción de Stille.....	24
Figura 11. Arquitectura de una celda solar orgánica, donde se añaden capas moduladoras de huecos (HTL: hole transporting layer; típicamente es el PEDOT:PSS) y de electrones (ETL: electron transporting layer, como el PFN) entre los electrodos y la capa activa afin de mejorar la correspondiente recolección de cargas y de evitar reacciones de degradación por electrolisis.....	25
Figura 12. Clasificación de las celdas solares orgánicas según su arquitectura (a) Celdas de una sola capa (b) Heterounión bicapa (c) Heterounión en masa (BHJ).....	26
Figura 13. Representación de los pasos en el efecto fotovoltaico.	27
Figura 14. Curva corriente voltaje (I-V) de una celda solar orgánica	30
Figura 15. Esquema de la reacción de síntesis para la obtención del By-Ph.	37
Figura 16. Esquema de la reacción de síntesis para la obtención del By-HI.....	38
Figura 17. Esquema de la reacción de síntesis para la obtención del NA-3AHH.....	39
Figura 18. Esquema de la reacción de síntesis para la obtención del NA-3AHI.....	40
Figura 19. Esquema de la reacción de síntesis para la obtención del NA-7AHH.....	41
Figura 20. Esquema de la reacción de síntesis para la obtención del NA-nPA	42
Figura 21. Ruta general de síntesis de los precursores BODIPYs, de los triarilos (vía reacción de Stille), del heptámero y el copolímero (vía reacción de Suzuki) del tipo arilo conjugados.	49
Figura 22. Mecanismo de reacción para la formación del BODIPY	50
Figura 23. Ciclo catalítico de la reacción de Stille para la obtención del triarilo.	51
Figura 24. Ciclo catalítico de la reacción de acoplamiento, cruzada de Suzuki-Miyaura para la obtención del heptámero NA-7AHH y el polímero NA-nPA	53
Figura 25. Espectros de ¹ H RMN correspondientes al BODIPY: A) By-Ph y B) monoyodado By-HI....	54

Figura 26. Espectro comparativo de los precursores BDT (arriba), del By-HI (centro) y del triarilo NA-3HH en $CDCl_3$	56
Figura 27. Espectro comparativo de 1H RMN de los trímeros arilos en $CDCl_3$	57
Figura 28. Espectro de HSQC del NA-7AHH en $CDCl_3$, región aromática (arriba), región alifática(abajo).....	59
Figura 29. Espectro de HSQC del NA-nPA en $CDCl_3$, región aromática (arriba), región alifática(abajo).	60
Figura 30. Espectro de masas MALDI-TOF de los trímeros: NA-3HH (arriba), NA-3HI (en medio) y NA-3II (abajo) empleando DCTB como matriz, en modo positivo y reflectancia. La fragmentación de los principales iones y su patrón isotópico se muestra debajo de cada espectro.....	62
Figura 31. Espectro de masas MALDI-TOF del NA-7AHH empleando DCTB como matriz. Los principales fragmentos de iones positivos y su patrón isotópico se muestran debajo del espectro.....	64
Figura 32. Cromatograma de GPC del NA-nPA	65
Figura 33. (derecha) Espectro de absorción UV-Visible normalizado, de carbazol 2,7-Cz (verde), BDT (magenta), By-Ph (naranja), y los trímeros yodados NA-3AHI (línea azul) y NA-3AII (línea negra) en cloroformo. (izquierda) ejemplo de 3/n número de rotámetros de NA-3AII.....	66
Figura 34. Espectro de absorción UV-Visible normalizado del NA-3AHH (línea negra), NA-7AHH (línea roja) y NA-nPA (línea azul) en cloroformo.....	67
Figura 35. Espectro normalizado de fluorescencia de las diferentes macromoléculas sintetizadas: NA-3AHH (línea negra), NA-3AHI (línea amarilla), NA-3AII (línea cian), NA-7AHH (línea roja) y NA-nPA (línea azul) en $CHCl_3$. Se incluyen los espectros del carbazol (línea oliva), BDT-Sn (línea magenta), y By-Ph (línea naranja) como referencia.	69
Figura 36. Decaimientos de fluorescencia de las macromoléculas NA-3AHH (cuadrados), NA-7AHH (círculos) y NA-nPA (triángulos) en cloroformo y el ajuste “fit” (líneas punteadas).....	70
Figura 37. Distribución de la densidad electrónica de los orbitales frontera HOMO/LUMO.....	71
Figura 38. Voltamogramas cíclicos a 100 mV/s de BDT (A), By-Ph (B), NA-3AHH (C), NA-7AHH (D), NA-nPA (E), en diclorometano desgasificado. Las líneas en color rojo corresponden a la primera derivada.....	73
Figura 39. Mapa de potencial electrostático de NA-3AHH, NA-7AHH y NA-nPA.....	75
Figura 40. Voltamograma de onda cuadrada del By-Ph, NA-3AHH, NA-7AHH y NA-nPA, obtenidos con 0.1 M $Bu_4N[PF_6]$ como electrolito soporte y un paso de 1 mV, frecuencia de 15 Hz y amplitud del pulso de 4 mV.....	76
Figura 41. Diagrama de energía de las macromoléculas propuestas como material donador, el $PC_{61}BM$ como aceptor; y las funciones de trabajo del ITO, PEDOT: PSS y metal de Field.....	78
Figura 42. Curvas J-V de los dispositivos elaborados con NA-7AHH: $PC_{61}BM$ en relación 1:1 y 1:1.5 como capa active.....	80
Figura 43. Curvas J-V de los dispositivos elaborados con: NA-nPA como capa activa (gráficas A y B) y polímero comercial P3HT como capa activa (gráfica C)	82

Figura 44. Fragmentos de NA-7AHH encontrados mediante Espectrometría de masa MALDI-TOF.
.....**¡Error! Marcador no definido.**

Figura 45. Voltametría cíclica con barrido de 50-200 mV/s de By-Ph, NA-3AHH, NA-7AHH y NA-nPA en diclorometano desgasificado con 0.1 M Bu₄N[PF₆] como electrolito de soporte, c = 4x10⁻⁴ M.
.....91

Lista de Moléculas sintetizadas



RESUMEN

En el presente trabajo de tesis se realizó la síntesis de una serie de nuevas estructuras macromoleculares π -conjugadas como materiales electrón donador para su aplicación en celdas fotovoltaicas orgánicas. Inicialmente se comenzó con la síntesis del precursor 4,4-difluoro-4-bora-3a,4a-diaza-s-indaceno (**BODIPY**), el cual se utilizó como base para realizar la síntesis de nuevas macromoléculas. Este precursor, se obtuvo mediante una reacción de condensación entre el cloruro de benzoilo y el 2,4-dimetilpirrol utilizando $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ como agente acomplejante, posteriormente el BODIPY fue yodado en una de las posiciones α utilizando *N*-yodosuccinimida (NIS) para formar el By-HI. En el siguiente paso se realizó la síntesis del triarilo **NA-3AHH** partiendo del 4,8-dietilhexiloxibenzo-[1,2-*b*;3,4-*b*]ditiófeno (BDT) como materia prima para llevar a cabo una reacción de acoplamiento cruzado con el By-HI mediante la reacción de acoplamiento cruzado de Stille, utilizando Paladio como medio catalítico. Este triarilo NA-3AHH es la parte modular para las síntesis de las macromoléculas propuestas, por lo tanto, se realizó la yodación en las posiciones α y α' de los BODIPYs del triarilo NA-3AHH utilizando *N*-yodosuccinimida para lo cual se llevaron a cabo dos reacciones utilizando relaciones molares diferentes, por ejemplo, inicialmente se realizó una yodación selectiva (únicamente en la posición α) para la obtención del triarilo mono-yodado **NA-3AHI**, mientras que para realizar la doble yodación en las posiciones α y α' y obtener el **NA-3AII** se aumentó la relación molar con respecto a la NIS. Una vez obtenido el NA-3AHI, se llevó a cabo una reacción de acoplamiento cruzado mediante la reacción de Suzuki utilizando 9-etilhexil-9H-carbazol-2,7-pinacol éster de ácido diborónico (2,7-Cz) como materia prima y el triarilo mono-yodado para obtener el heptámero NA-7AHH. Finalmente, el copolímero NA-nPA se obtuvo mediante la reacción de acoplamiento de Suzuki, partiendo entre el 9-etilhexil-9H-carbazol-2,7-pinacol éster de ácido diborónico (2,7-Cz), y el triarilo di-yodado NA-3AII. Cada una de las moléculas y macromoléculas obtenidas fueron caracterizadas por Resonancia Magnética Nuclear (RMN) de ^1H , espectrometría de masas de alta resolución MALDI-TOF, cromatografía por permeación en gel GPC, espectroscopía de Ultravioleta Visible (UV-Vis) y de fluorescencia estática y dinámica, cálculos computacionales y voltametría. En general, tanto el NA-7AHH como el copolímero NA-nPA, en cloroformo, presentan una absorción muy amplia y con máximos de 542 y 550 nm y

valores de brecha energética óptica de 1.83 y 1.76 eV respectivamente. Los valores calculados de la brecha energética electroquímica obtenida de los potenciales redox son 1.72 y 1.71 eV para el NA-7AHH y el NA-nPA respectivamente; muy parecidos a los ópticos. Finalmente, se realizaron celdas solares prototipo con sistemas NA-7AHH:PC₆₁BM y NA-nPA:PC₆₁BM, para las cuales se obtuvieron eficiencias de $PCE= 0.52\%$ y 2.3% respectivamente. Estas características, sitúan a estos materiales dentro del rango de los materiales semiconductores y particularmente, en el rango de materiales de baja brecha energética.

Capítulo I. Introducción

La demanda energética a nivel mundial se encuentra en constante crecimiento, por lo que uno de los principales objetivos de todos los países es disminuir la producción de energía proveniente de centrales eléctricas que aún utilizan la combustión de combustibles fósiles. El propósito es lograr una disminución significativa en las emisiones generadas de dióxido de carbono (CO₂), así como otros gases de efecto invernadero, siendo éstos una de las principales causas del calentamiento global.

Las celdas solares son una tecnología emergente dentro del campo de la energía renovable, la cuál es de gran interés como una alternativa mundial. Esta se basa en la generación de energía eléctrica a partir de una fuente natural como la luz solar, es un proceso que se lleva a cabo mediante el fenómeno conocido como efecto fotovoltaico. El efecto fotovoltaico es la generación de corriente eléctrica producida por el contacto de dos materiales donde uno tiene características electrónicas de donar electrones (material p) y otro de aceptar electrones (material n) que se encuentran entre dos electrodos y están expuestos a una radiación electromagnética como la luz solar.

Las celdas solares orgánicas se basan el uso de materiales orgánicos como polímeros conjugados y oligómeros y algunas de las principales ventajas que presentan frente a las celdas solares convencionales de silicio son: que se producen menos residuos tóxicos en su producción, se pueden fabricar celdas solares que sean flexibles y ligeras, se pueden utilizar diversos sustratos como vidrio, plástico y otros materiales, además de su versatilidad en cuanto a las técnicas de producción mediante las cuales se pueden elaborar, por ejemplo mediante técnicas de impresión y deposición para formas capas delgadas. En específico, las macromoléculas con concepto de empuja-estira electrones o más conocidas como “push-pull” son de gran interés, ya que se componen de unidades donadoras yceptoras dentro de la misma macromolécula, aprovechando así las propiedades de cada una, mejorando la capacidad del transporte de huecos o electrones. Actualmente, en el 2023 las celdas solares inorgánicas basadas en silicio monocristalino han alcanzado eficiencias de conversión de energía a nivel laboratorio de hasta 27 % y de 23 %. Mientras que las celdas solares orgánicas basadas en moléculas conjugadas han alcanzado

eficiencias fotovoltaicas de hasta 19%, [1] lo cual permite confirmar que estos materiales se consideran competitivos frente a las celdas solares inorgánicas convencionales.

El desempeño fotovoltaico de las macromoléculas conjugadas que se utilizan comúnmente para su aplicación en celdas solares puede modificarse desde la síntesis de las mismas mediante la incorporación de unidades donadoras y aceptoras, alternadas en el esqueleto conjugado “backbone” de las macromoléculas. Mediante esta modificación se ha demostrado que es posible disminuir la brecha energética, así como modular los niveles energéticos de los orbitales frontera[2] obteniendo como resultado mayores eficiencias de conversión energética, ya que se tiene un mayor aprovechamiento de los mecanismos de transferencia de energía.

Otros de los principales desafíos para mejorar la eficiencia de las celdas fotovoltaicas es aumentar el rango de absorción luz de la molécula donadora depositada en la capa activa, así como aumentar la longitud de conjugación, por lo tanto, surge la necesidad de incorporar unidades que le brinden estas características a la macromolécula. Algunas unidades que han sido ampliamente estudiadas por sus excelentes propiedades ópticas son, el 4,4-difluoro-4-bora-3a,4a-diaza-s-indaceno (BODIPY) debido a que éste tiene un coeficiente de extinción molar alto y un espectro de absorción amplio,[3] las unidades de 2,6-Bis(trimetilestaño)-4,8-bis(2-etilhexilo) benzo[1,2-b;4,5b']ditifeno (BDT) y el 9-etilhexil-9H-carbazol-2,7-pinacol éster de ácido diborónico, cuentan una alta eficiencia de conversión, alto coeficiente de extinción molar, estabilidad química, además de brindar co-planaridad a la estructura mejorando la transferencia de carga y la movilidad electrónica.[4]

Una molécula aceptora de electrones que es ampliamente utilizada es el derivado de fullereno C_{60} e incluso el C_{70} , ya que son considerados buenos transportadores de carga y los electrones pueden moverse fácilmente a través de su estructura hacia la interfase con el material donador, disminuyendo la pérdida de energía y la probabilidad de que ocurra una recombinación de los fotones absorbidos.[5]

En este trabajo de tesis, se reporta la síntesis de 3 oligómeros conjugados, de tamaño bien definido y del copolímero homólogo a la serie moléculas mediante las reacciones de acoplamiento cruzado de Stille y Suzuki utilizando como unidad de partida el 4,4-difluoro-4-bora-3a,4a-diaza-s-indaceno (BODIPY). Todas las moléculas fueron caracterizadas mediante técnicas de espectroscopia como resonancia magnética nuclear de 1H y HSQC, UV-visible,

Fluorescencia, GPC, por espectrometría de masas de alta resolución MALDI-TOF y Voltametría cíclica.

El heptámero (NA-7AHH) y el polímero (NA-nPA) se depositaron en la capa activa en función del material electrón donador para evaluar el desempeño de cada uno de ellos y determinar la influencia de la longitud de conjugación; además se utilizó fullereno como electrón aceptor para dispositivos fotovoltaicos utilizando la arquitectura de heterounión en masa (BHJ). Como referencia se desarrollaron celdas utilizando el polímero comercial P3HT con el fullereno PC₆₁BM. Las celdas se construyeron bajo condiciones atmosféricas no controladas, donde el valor de las eficiencias con el P₃HT se ha llegado a obtener entre 1-3 %, mientras que bajo condiciones atmosféricas e.g. argón, se llegan a obtener eficiencias del orden de 5-8 % (un factor de casi 3).

Capítulo II. Marco Teórico

2.1 Materiales semiconductores

2.1.1 Semiconductores inorgánicos

La teoría de bandas es sumamente útil dentro del ámbito de dispositivos conductores y semiconductores, ya que con ésta es posible conocer la estructura electrónica de un material, de determinar la capacidad que tiene para conducir electrones-huecos, y de su clasificación como material aislante, conductor o semiconductor. Dentro de un material sólido hay un gran número de átomos en los niveles externos, los cuales producen un estado energético extendido, las diferencias energéticas entre los electrones de diferentes capas son muy pequeñas, tanto que, en lugar de formarse estados discretos, se forman bandas continuas de energía. Sin embargo, aunque dentro del sólido los electrones se mueven libremente, las fuerzas que ejerce el núcleo siguen existiendo, debido a esto se tienen estados energéticos que tienen la capacidad de ser ocupados por electrones y por lo tanto dan lugar en su conjunto a la banda de valencia. Los estados que no tienen esa capacidad son agrupados en una banda denominada banda de conducción. La diferencia energética entre estas dos bandas de energía se denomina band gap o bien brecha energética (E_g). La magnitud de esta diferencia es lo que determina las propiedades electrónicas y ópticas del material. En la Figura 1 se muestra la diferencia entre conductores, semiconductores y aislantes, y se puede observar que en los materiales conductores las bandas de valencia y de conducción se solapan, esto permite que exista un flujo electrónico libre, en los semiconductores existe una brecha energética (band gap), para poder vencer ésta, es necesario aplicar una energía externa, mientras que en los materiales aislantes la brecha energética es tan grande que es muy difícil que se obtenga un salto de electrones de una banda a otra ^[14]. La clasificación de los materiales semiconductores se otorga en base a la su naturaleza de conducción y éstos pueden ser intrínsecos y extrínsecos.

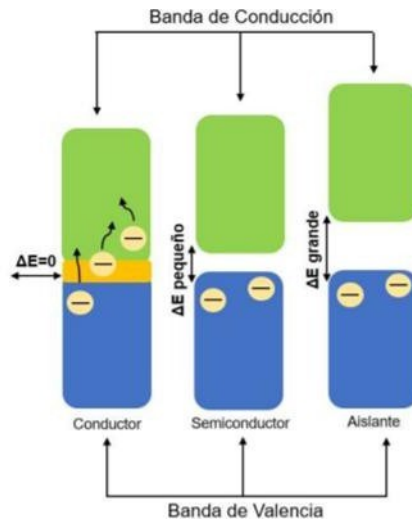


Figura 1. Esquema de clasificación de los materiales según su banda de energía

2.1.2 Celdas solares inorgánicas

Las celdas solares han sido de gran interés debido a que la energía solar se considera inagotable, estas son elaboradas principalmente a base de materiales semiconductores, siendo el silicio monocristalino el más utilizado. El funcionamiento de estas celdas se basa en la transformación de energía solar a energía eléctrica a través del efecto fotovoltaico (efecto PV por sus siglas en inglés), el cuál se basa en transformar la energía fotónica en energía eléctrica, este proceso ocurre mediante dos pasos, inicialmente se forma un par electrón-hueco y posteriormente éstos se separan, los electrones forman el polo negativo y los huecos el polo positivo, generando de esta manera una diferencia de potencial.[6] Para poder determinar la eficiencia de conversión de energía de las celdas solares es importante tomar en cuenta la tecnología con la que fue construida. Un ejemplo de esto se puede observar en las celdas multijunturas o multiunion, las cuales han alcanzado una eficiencia de hasta 44.4%, a diferencia de las celdas de película delgada que la mayor eficiencia que han alcanzado es de 13.4 %. Sin embargo, la tecnología PV basada en semiconductores inorgánicos como el silicio y otros, requiere condiciones de fabricación muy especializadas que implican un alto costo, por lo que resulta poco rentable para determinadas aplicaciones y que hasta ahora ha restringido su uso masivo, además de tener baja flexibilidad y de que dichas condiciones de producción generan importantes residuos contaminantes para el medio ambiente como el CO₂. [7]

2.1.3 Polímeros semiconductores

Generalmente se considera que los polímeros son aislantes debido a que éstos presentan una conductividad eléctrica muy baja ($10^{-10} - 10^{-18} \text{ ohms}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) debido a la escasez de electrones libres que éstos tienen en sus estructuras; la conducción de electricidad se da debido al movimiento libre de los electrones a lo largo de toda la estructura.

En el año 2000, G. Heeger, Alan G. MacDiarmid y Hideki Shirakawa recibieron el Premio Nobel de Química por el descubrimiento y desarrollo de polímeros semiconductores gracias a su investigación sobre el dopaje del *trans*-poliacetileno con un halógeno para aumentar su conductividad.[8]

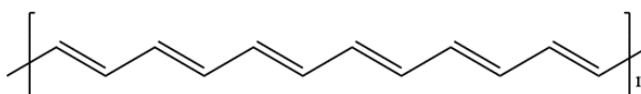


Figura 2. Estructura del Poli(acetileno).

Los polímeros que actualmente se consideran como semiconductores son aquellos que están conformados por estructuras de cadena principal conjugada, es decir, que tienen enlaces π alternados, siendo éstos los responsables de la superposición de nubes electrónicas, contribuyendo así a la conducción.^[30] Mientras que un enlace simple (o enlace sigma, σ) es fuerte y contiene electrones más localizados, el enlace π es más débil y contiene electrones deslocalizados. Esto significa que los electrones π pueden exhibir una mayor movilidad, ya que éstos cuentan con carbonos con hibridación sp^2 dando como resultado un electrón libre por cada carbono, siendo estos electrones π los que se encuentran en resonancia a lo largo de toda la molécula. Sin embargo, es importante la planaridad de la molécula, ya que este factor permitirá tener un óptimo solapamiento entre los orbitales p_z obteniendo como resultado un orbital enlace π siendo este de menor energía y otro orbital antienlace π^* de mayor energía. [9][10]

Los orbitales de enlace y antienlace formados generan una banda de valencia (HOMO) que se refiere al orbital molecular ocupado de mayor energía y la banda de conducción (LUMO) que es el orbital molecular desocupado de menor energía. La diferencia energética entre estas dos bandas se denomina band gap. La magnitud de esta diferencia es lo que determina las propiedades electrónicas y ópticas del material.

Existen varios factores estructurales que influyen en el valor de la brecha energética como la planaridad (en polímeros), la longitud de la cadena, la incorporación de unidades donadoras y aceptoras de electrones, entre otros.[11] La importancia de los polímeros semiconductores no radica únicamente en su capacidad para conducir electricidad, sino que también poseen características de gran interés como bajos costos, facilidad para mejorar sus propiedades desde el proceso de síntesis o posteriormente para determinar la morfología final del material, procesabilidad, producción en grandes cantidades, entre otras.[12] Esta característica les imparte propiedades electrónicas y ópticas inusuales que pueden aprovecharse en sensores, papel electrónico[13], alambres moleculares, circuitos orgánicos, dispositivos de iluminación para pantallas flexibles[14] y celdas solares flexibles.[15]

Al igual que los materiales semiconductores inorgánicos, los polímeros conjugados se clasifican como semiconductores donadores de electrones (tipo *p*) o aceptores de electrones (tipo *n*), esto se determina dependiendo si estos transportan electrones o huecos.

2.1.4 Polímeros donadores de electrones

Algunos de los polímeros donadores mayormente utilizados son los derivados del poli(tiofeno), poli(fenilvinilideno), poli(fenileno), poli(floureno), poli(pirrol), Figura 3.

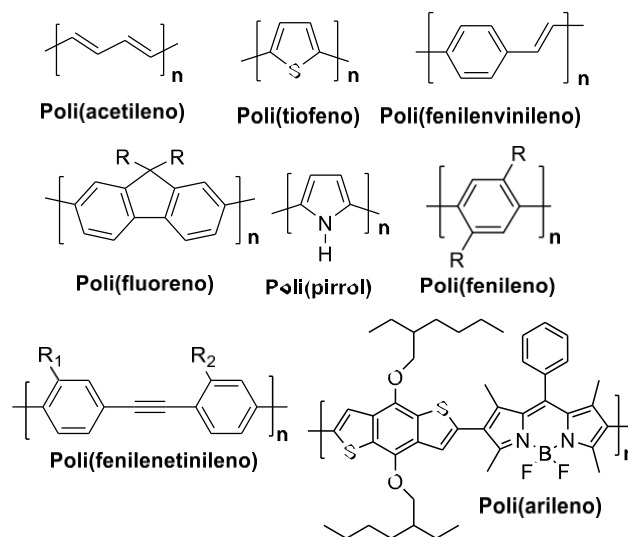


Figura 3. Estructura química de algunos polímeros conjugados.

El 4,8– dietilhexiloxibenzo–[1,2–b;3,4–b]ditiofeno (BDT), Figura 4, se considera dentro de una de las unidades monoméricas con un rico carácter electrón donador y que es ampliamente utilizado en polímeros conjugados, esto debido a las propiedades que lo caracterizan como tener una alta movilidad de carga de $0.25 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$, [16] presenta un sistema aromático rígido con alta planaridad.[17] Utilizando el BDT se ha reportado la síntesis de series de copolímeros, para los cuales por ejemplo Hou et al, en el 2008 demostraron que éstos tienen la particularidad de modular los niveles energéticos HOMO y LUMO y de la banda prohibida teniendo valores entre 1 – 2 eV.[18] La unidad BDT presenta una estructura simétrica, co-planar y rígida que favorece el solapamiento de orbitales π promoviendo una estructura quinoidal en el estado basal y por consiguiente una alta movilidad de carga.

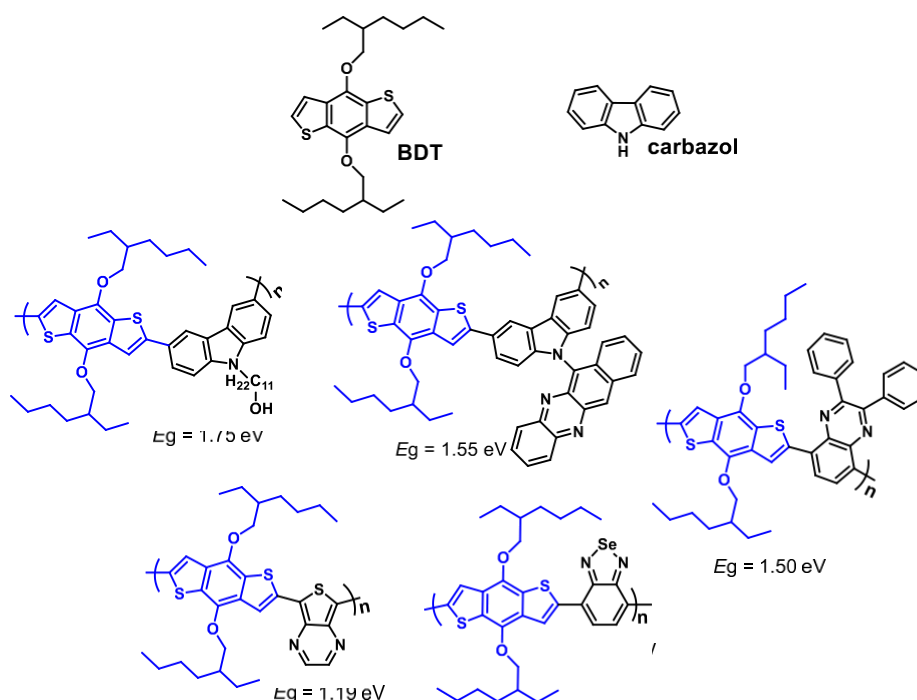


Figura 4. Estructura química del 4,8– dietilhexiloxibenzo–[1,2–b;3,4–b]ditiofeno (BDT) (izquierda) y del carbazol (derecha).

Otra unidad que es ampliamente utilizada en polímeros conjugados es el carbazol, Figura 4, ya que esta molécula ha dado buenos resultados en la obtención de copolímeros con baja E_g . Una de las ventajas del carbazol es que tiene gran estabilidad química y ambiental, es económico y tiene alta co-planaridad. Esta molécula tiene la capacidad de sustituirse fácilmente con diversos

grupos funcionales debido a los electrones libres del átomo de nitrógeno, para de esta forma mejorar sus propiedades finales, incluyendo la solubilidad.[19] El carbazol se puede sustituir en las posiciones 2,7 o 3,6 dando como resultado polímeros con diferentes características y propiedades, siendo la principal la longitud de conjugación: los copolímeros derivados de 2,7-carbazol presentan una longitud de conjugación muy extendida.

Para que un polímero sea considerado un buen donador de electrones, debe de cumplir con ciertas características, las más relevantes son:

- Un amplio espectro de absorción y un máximo de absorción desplazado al rojo, lo que significa una brecha energética (E_g) relativamente baja para mejorar la captación de luz solar y la densidad de corriente de cortocircuito (J_{sc}). Se considera óptimo un λ_{max} de 800 nm, que corresponde a una brecha energética de alrededor de 1.5 eV, sin embargo, alcanzarlo es aún un reto.
- Tener un nivel de energía adecuado (diferencia) con respecto al material aceptor de electrones (alrededor de 0.3 eV), para así proporcionar la fuerza motriz para que se pueda llevar a cabo una disociación eficiente de excitones, en pares de carga separadas en la interfaz donante/aceptor.[20]
- Un nivel HOMO bajo para mejorar el voltaje de circuito abierto (V_{oc}) (el valor óptimo exacto depende de los niveles de energía del aceptor de electrones, pero debe ser inferior a 5.3 eV con respecto a los aceptores, por ejemplo, de fullereno convencionales) y para proporcionar una buena estabilidad hacia oxidación.[21]
- Una deslocalización amplia de los electrones π para favorecer la separación y el transporte de los portadores de carga. La movilidad de los huecos debe estar en el rango de 10^{-4} a $10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$, equilibrada con la movilidad de los electrones en la fase aceptora para asegurar un alto factor de llenado (FF).[20]
- Tener un va-y-ben o “push-pull” de electrones, lo cual se cumple al alternar arilos donadores con arilos aceptores de electrones dentro de la misma estructura del polímero.

2.1.5 Polímeros aceptores de electrones

Algunos de los grupos atradores de electrones que son ampliamente utilizados en celdas solares son los arilos benzotiadiazol, triazol y el BODIPY mostrados en la Figura 5, este último, tiene la característica de presentar altos coeficientes de extinción en la región del verde-rojo (según su funcionalización), permitiendo disminuir notablemente el band gap (E_g) en los polímeros conjugados, con valores de HOMO muy bajo < 5.2 eV y elevada estabilidad fotoquímica.[22]

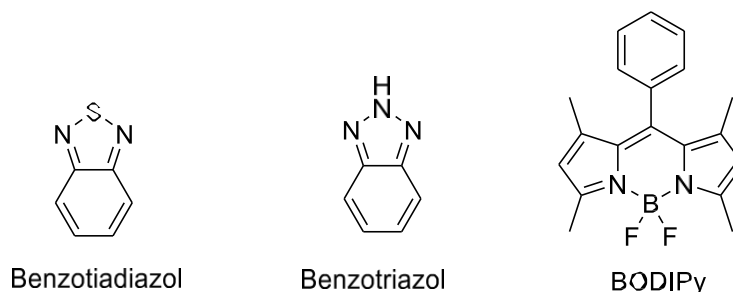


Figura 5. Estructura química del Benzotiadiazol, Benzotriazol y BODIPY.

Otro material de gran interés es el PCBM-C60, ya que este sigue siendo el material aceptor más utilizado en celdas solares BHJ por su alta afinidad electrónica debido a que puede aceptar hasta 6 electrones, por consiguiente, el material a emplearse como el donador de electrones debe de tener una alta movilidad de huecos y niveles HOMO/LUMO lo más cercano posible a los del PCBM-60.

Los fullerenos son un alótropo específico del carbono, formado por enlaces simples y dobles que dan lugar a una estructura cerrada. El fullereno más famoso es el C60, este tiene una estructura en forma de esfera que contiene 20 hexágonos y 12 pentágonos. Esta familia de moléculas es conocida por su carácter de aceptación de electrones. Ver figura 5.

Como moléculas deficientes en electrones, los fullerenos ofrecen varias formas de funcionalización y, por tanto, la posibilidad de adaptar sus propiedades fisicoquímicas para fines específicos.[23][24] En este sentido, la derivatización de los fullerenos ha dado lugar a aplicaciones completamente ajenas, como, por ejemplo, el conocido éster metílico del ácido fenil-C61-butírico (PCBM)[25] utilizado como semiconductor de tipo n para transistores orgánicos de efecto de campo (OFET)[26] o dispositivos fotovoltaicos.[27]

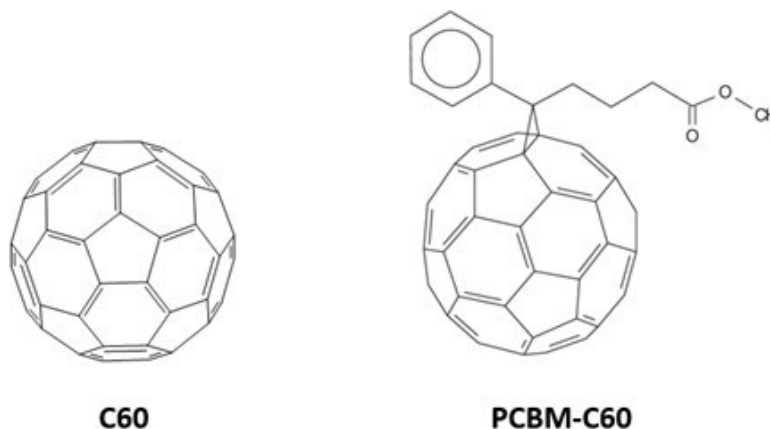


Figura 6. Estructura química del C60 y del PCBM-C60.

El derivado del fullereno más ampliamente utilizado en celdas solares es el éster metílico del ácido fenil – C61 butírico (PC61BM). Este derivado del fullereno tiene la tendencia de crear una red de transporte de carga gracias a la fracción fenilo que tiene a sufrir un apilamiento π - π con otras moléculas de PC61BM.

Los niveles HOMO y LUMO de -5.9 eV y -3.9 eV respectivamente, los hacen adecuados para extraer electrones.

2.2 Reacciones de acoplamiento para la síntesis de polímeros conjugados

Las reacciones de acoplamiento para la formación de enlaces C-C y C-Heteroátomo como: N, S, O, catalizadas por paladio son ampliamente utilizadas en química orgánica.

Actualmente este tipo de reacciones son de gran interés y muy utilizadas en la síntesis de polímeros conjugados, fármacos, y nuevos materiales.

Existe una gran cantidad de metales de transición capaces de llevar a cabo reacciones de acoplamiento, sin embargo, el Paladio es el más empleado debido a su alta actividad catalítica de los complejos de Pd, así como también su alta selectividad, es por esto que el Paladio ha sido considerado el óptimo para utilizarse como catalizador en reacciones de acoplamiento.[28], [29]

Existen 2 tipos de reacciones de acoplamiento. 1) Acoplamientos cruzados que involucran a 2 moléculas de distinta naturaleza para formar una molécula heterogénea; 2) Homoacoplamientos,

los cuales son referidos a los acoplamientos donde 2 fragmentos iguales se enlazan en una sola molécula homogénea. Desde el descubrimiento de Heck al término de la década de los años sesenta, se han desarrollado una gran cantidad de reacciones de homoacoplamiento y acoplamiento cruzado catalizadas por Pd. Estas reacciones son muy versátiles con respecto a los compuestos que acoplan y la gran tolerancia que presentan hacia diversos grupos funcionales.

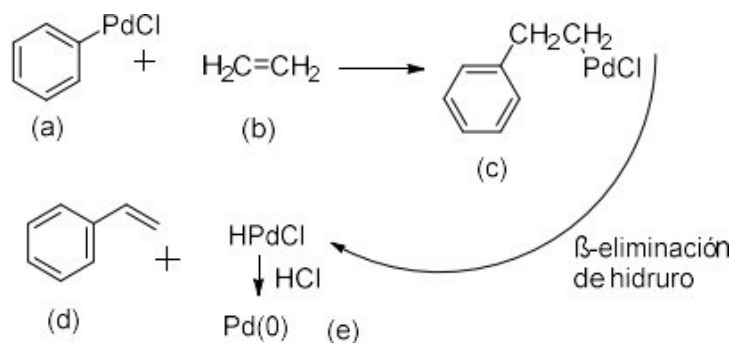


Figura 7. Reacción de Heck para la formación de estireno. (a) Cloruro de fenilpaladio, (b) vinilo (eteno), (c) compuesto intermediario, (d) estireno, (e) resto de productos de reacción.

Como puede observarse en la Figura 7, al final de la reacción se forma $\text{Pd}(0)$, de lo que se deduce que ésta no es catalítica en su totalidad. Por eso, Heck incorporaría posteriormente el uso de CuCl_2 como reoxidante del $\text{Pd}(0)$, haciendo que la reacción fuera catalítica. Las reacciones de acoplamiento cruzado catalizadas por Pd se emplean con frecuencia en la síntesis de biarilos, estirenos, estilbenos, olefinas alquílicas y alquinos mediante acoplamientos $\text{Csp}^2 - \text{Csp}^2$, $\text{Csp}^2 - \text{Csp}^3$ y $\text{Csp}^2 - \text{Csp}$. [28]

2.2.1 Reacción de Suzuki-Miyaura

La reacción de Suzuki es una reacción orgánica de acoplamiento cruzado, esta consiste en la formación de enlaces C-C, con una hibridación del tipo sp^2 Figura 8. Para llevar a cabo esta reacción se utilizan halogenuros de arilo y ácidos fenil borónicos, las razones se relacionan con las ventajas derivadas de la estabilidad térmica, se puede realizar en condiciones acuosas, por lo que son fáciles de manipular y además los subproductos derivados son inocuos. [30] Las limitaciones a su utilización como nucleófilos derivan del elevado carácter electrofílico que

presenta el boro y por tanto del débil carácter nucleofílico de los grupos orgánicos unidos a éste y que finalmente pudieron ser superadas mediante el uso de bases aniónicas.[31]

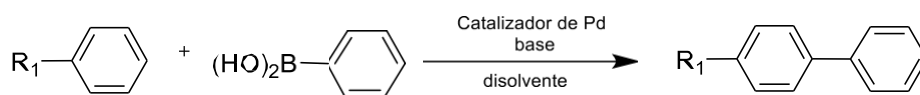


Figura 8. Esquema general de la Reacción de Suzuki-Miyaura.

En la Figura 9 se muestra el ciclo general para la reacción de Suzuki-Miyaura, para el cual, el paso inicial es la reducción de Pd (II) a Pd (0) para llevar a cabo la adición oxidativa del bromobenceno sobre el Pd (0). En el segundo paso se lleva cabo el intercambio del halogenuro de arilo sobre el paladio por la base, aunque este paso no está completamente definido. Posteriormente ocurre la transmetalación donde el arilo unido al boro migra hacia el paladio sustituyendo así al halogenuro o la base. Finalmente se realiza el acoplamiento C-C entre los anillos aromáticos quedando reducido el paladio a Pd (0) para la continuación del ciclo catalítico.[30]

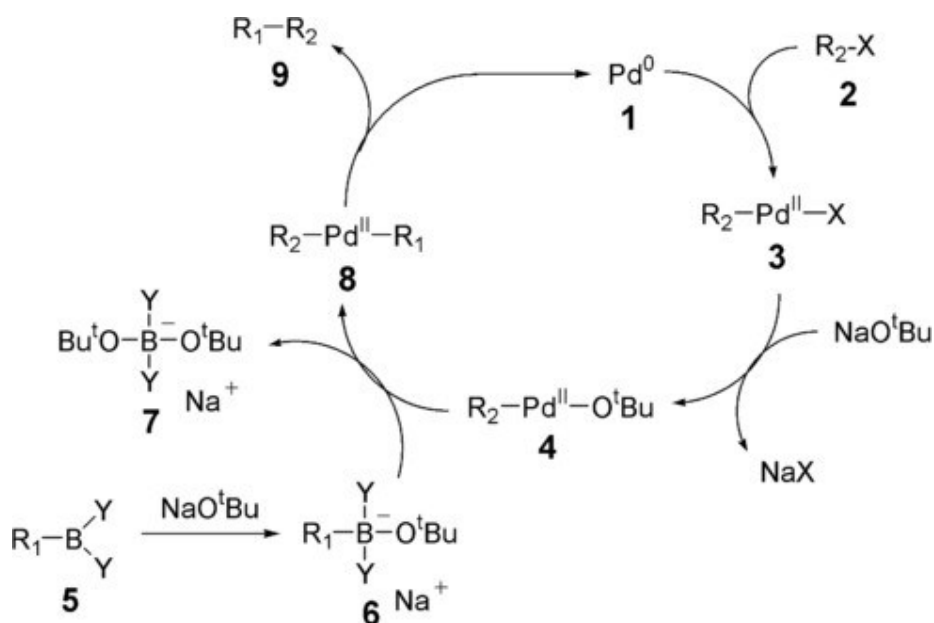


Figura 9. Mecanismo de la Reacción de Suzuki-Miyaura.

2.2.2 Reacción de Stille

La reacción de Stille se ha establecido como una de las dos reacciones de acoplamiento cruzado catalizadas por paladio más generales y selectivas junto con el acoplamiento cruzado de Suzuki de compuestos de organoboro. En la reacción de Stille se utilizan reactivos arilestañados (A_2SnR_3 , $R=Me, Bu, \dots$) y haluros de arilo o triflatos (Ar_1X , $X=Halógeno$ o Triflato). Las reacciones de Stille y Suzuki son consideradas unas de las transformaciones más generales en la síntesis orgánica.[32]

Sin embargo, para llevar a cabo la síntesis de moléculas complejas, el acoplamiento de Stille suele ser superior, mostrando una alta selectividad y un amplio alcance. Su tolerancia hacia la mayoría de los grupos funcionales (aldehído, cetona, éster, amina o nitro, etc) hace que el acoplamiento de Stille sea particularmente efectivo para transformaciones de moléculas altamente funcionalizadas. De hecho, se ha aplicado con éxito a la construcción de una variedad de sistemas de anillos que contienen grupos funcionales sensibles.[33]

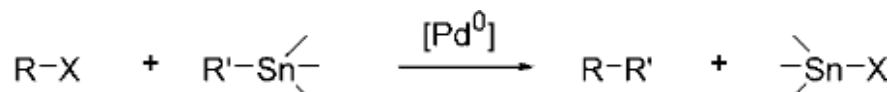


Figura 10. Representación general de la Reacción de Stille.

2.3 Características electroquímicas de polímeros

El band gap o banda prohibida (E_g) indica la energía necesaria para que un electrón pase del estado basal (HOMO) al estado excitado (LUMO).

Existe una técnica llamada voltametría cíclica o de onda cuadrada, el principio de su funcionamiento se basa en someter al material a analizar bajo un barrido de voltaje y a una velocidad determinada para así obtener una medición de corriente-voltaje. Mediante esta técnica se pueden determinar los potenciales de oxidación y reducción obtenidos mediante la inyección y extracción de electrones en los niveles HOMO y LUMO.

2.4 Celdas solares orgánicas

Una alternativa de gran interés para disminuir los costos de fabricación y poder alcanzar una producción más grande con una mínima generación de residuos es mediante el uso de semiconductores orgánicos que sustituyan al silicio.[34] Como alternativa a las celdas solares de silicio se han propuesto diferentes tipos de dispositivos como lo son las celdas solares conocidas como celdas OPVs (Organic Photovoltaics) y las de estructura semilíquida e híbrida (orgánica-inorgánica) que contienen un electrolito líquido y colorantes sensibilizadores, conocidas como DSSC (Dye Sensitized Solar Cells).[7]

Algunas de las ventajas de trabajar con materiales poliméricos semiconductores es que su costo de producción es menor además de que tienen una mejor procesabilidad que los materiales inorgánicos, se pueden obtener películas flexibles y ligeras.[35]

En la Figura 11 se muestra la configuración de una celda solar orgánica, estas están conformadas por diversas capas, la primera es un sustrato, sobre este se deposita una capa de óxido de indio estaño (ITO) el cuál su función es de ánodo o bien de electrodo positivo, este sustrato puede ser flexible o rígido. Posteriormente hay una capa transportadora de huecos compuesta generalmente por PEDOT: PSS, la capa activa, que está compuesta por un polímero conjugado siendo este el material electrón donador (D) y un material electrón aceptor (A) el cuál puede ser PCBM-C60, PCBM-C70, entre otros.[36] Una capa transportadora de electrones (ETL), y finalmente una capa conformada por un electrodo negativo (cátodo), esta capa está conformada por un metal generalmente Ag, Ca, Na o Al.

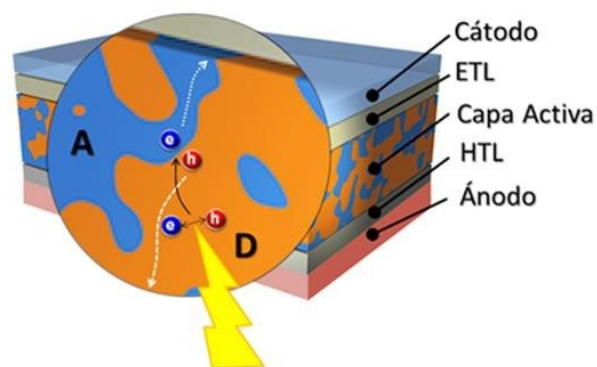


Figura 11. Arquitectura de una celda solar orgánica, donde se añaden capas moduladoras de huecos (HTL: hole transporting layer; típicamente es el PEDOT:PSS) y de electrones (ETL: electron transporting layer, como el PFN) entre los electrodos y la capa activa afín de mejorar la correspondiente recolección de cargas y de evitar reacciones de degradación por electrolisis.

2.4.1 Arquitectura de celdas solares orgánicas

Existen diversas arquitecturas de las celdas orgánicas que han ido evolucionando y se han ido mejorado con el paso del tiempo. El primer tipo de celdas solares orgánicas que se diseñó fue el que consiste en una sola capa, en este se deposita una capa de polímero conjugado entre dos electrodos metálicos que tienen diferente función de trabajo para generar un campo eléctrico. Sin embargo, es importante mencionar que los polímeros conjugados tienen valores bajos de constante dieléctrica, por lo tanto, cuando se produce la primera fotoexcitación se genera un excitón. Estos excitones tienen bajos valores de eV, lo que se traduce en eficiencias limitadas de conversión de potencia (PCE) de 0.1%. [10]

Posteriormente surgieron las celdas de heterounión bicapa, este tipo de arquitectura se basa en la heterojuntura entre dos materiales los cuales cada uno tiene diferentes valores de potenciales de ionización y afinidades electrónicas, esta configuración es similar a la que se utiliza en las celdas solares inorgánicas, esto con el objetivo de obtener mayores rendimientos ya que al tener dos materiales se facilita la disociación del excitón, en donde los electrones se difunden hacia el material aceptor y los huecos hacia el material donador, generando de esta forma corriente eléctrica. Sin embargo, una desventaja de esta configuración bicapa es que cuando el excitón se disocia en la interfase entre el material donador/aceptor se forma una capa entre estos materiales con una distancia mayor a 10 nm, provocando que estas celdas solamente alcancen rendimientos de hasta 3%. [37]

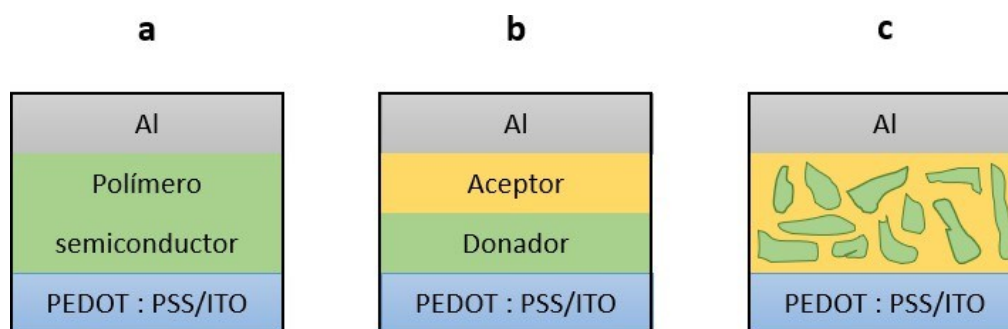


Figura 12. Clasificación de las celdas solares orgánicas según su arquitectura (a) Celdas de una sola capa (b) Heterounión bicapa (c) Heterounión en masa (BHJ).

2.4.2 Efecto fotovoltaico en una celda solar orgánica

Finalmente, las celdas de heterounión en masa (BHJ) fueron desarrolladas con el mismo fin que las anteriores, de obtener mejores eficiencias ver Figura 13. Su funcionamiento se basa en la heterojuntura en volumen utilizando una película delgada como capa activa en la cual hay una mezcla homogénea de un material donador (polímero semiconductor altamente conjugado) y un material aceptor (los derivados del fullereno son ampliamente utilizados), una de las ventajas de esta configuración es que dentro de la película delgada se tiene una red interpenetrada aumentando el área interfacial entre el material donador/aceptor en cualquier punto dentro de la película, y así se disminuye la distancia que hay entre estos materiales lo cual provoca que el proceso de disociación del excitón se facilite, y como resultado se tienen mayores eficiencias en estas celdas solares.[38][39]

El efecto fotovoltaico en una celda solar orgánica consta principalmente de 5 pasos como se muestra en la figura 12: -Absorción del fotón, 1) Generación del excitón, 2) Difusión del excitón hacia la interfase D-A, 3) Transporte de cargas 4) Recolección de los portadores de cargas en los electrodos.

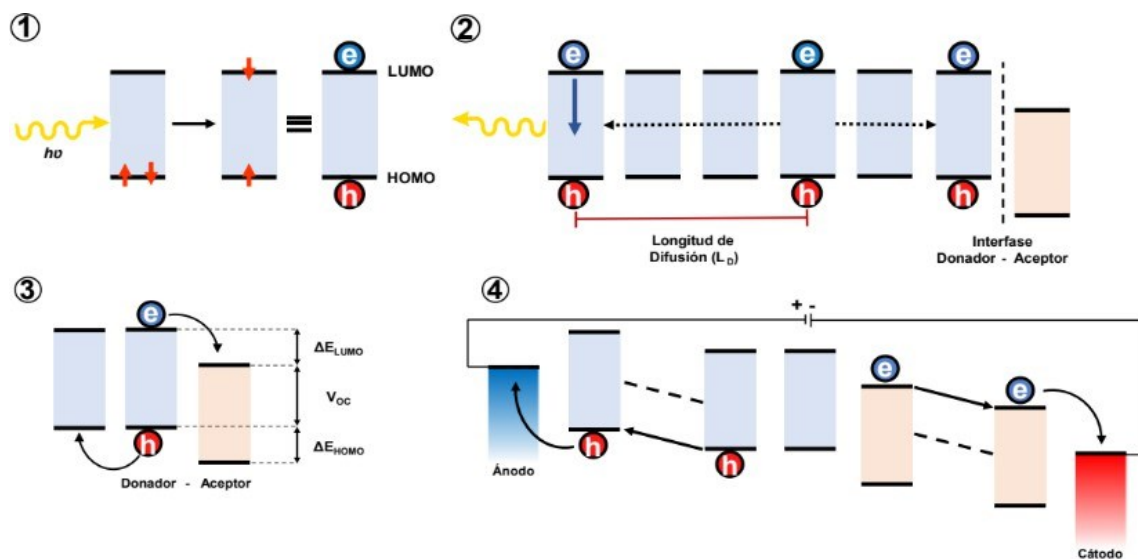


Figura 13. Representación de los pasos en el efecto fotovoltaico.

Generación del excitón: Para que un material pueda ser considerado como semiconductor debe tener un valor de band gap menor a 1 eV, esto permite las transiciones electrónicas de HOMO a LUMO (π - π^*) con energías suficientes para la absorción y emisión de luz visible en un rango de energía específico. Cuando esto sucede, la molécula cambia de un estado fundamental a un estado excitado. Este estado excitado puede entenderse como la formación de cargas opuestas a través de la conexión de una fuerte atracción electrostática, facilitada por un electrón. Estas cargas se denominan huecos y electrones y corresponden a orbitales creados al sustraer electrones del HOMO del donador y la adición de este al LUMO del aceptor, respectivamente. Este estado de carga ligada se denomina excitón y tiene una energía de ligadura de 0.1 – 1.4 eV.[40]

Difusión del excitón hacia la interfase D-A: Los excitones que se generan son inestables, es decir que existen solamente por periodos pequeños de tiempo antes de que estos decaigan y liberen la energía absorbida en forma radiativa y no radiativa. Por lo que, en una celda fotovoltaica eficiente los excitones se separan de forma definitiva, por medio de un campo eléctrico con mayor energía a la de enlace de excitón.[10]

La capa activa de las celdas solares orgánicas consiste en el contacto de dos materiales orgánicos semiconductores: uno donador de electrones, que generalmente es donde se produce el excitón, y otro aceptor de electrones. La separación de cargas sucede cuando el excitón se difunde dentro del material donador de electrones hacia su interfase con el material aceptor de electrones. Si el valor de la diferencia de energía entre el HOMO del material donador y el LUMO del aceptor es menor que la energía de enlace del excitón, la disociación es favorable. La transferencia es un proceso con tiempo de vida mucho más corta que la recombinación, lo que permite una disociación exitosa en la heterounión.[40]

Sin embargo, la longitud de difusión (L_D La distancia promedio que puede viajar un excitón antes de recombinarse) depende de algunos factores intrínsecos de los materiales utilizados, como el tiempo de vida y el coeficiente de difusión, es por esta razón que la distancia no es la misma en todos los materiales, en los materiales orgánicos esta longitud de difusión es generalmente entre 5 y 20 nm.[41][42]. Los excitones que se generan a distancias mayores se recombinan y por consecuencia no contribuyen en la producción de energía eléctrica. Es por esta razón que es importante que el espesor de la capa activa se encuentre limitada en el orden de los 100 nm, para asegurar que la separación de fase entre el donador y el aceptor se encuentre dentro de L_D , sin

embargo, esto no es una determinante ya que los polímeros conjugados tienen un alto coeficiente de absorción de 10^5 cm^{-1} . La movilidad de carga en los polímeros semiconductores se ve influenciada por diversos factores como la cristalinidad, el ordenamiento molecular, campo eléctrico, presión, impurezas, peso molecular, temperatura, etc.

Extracción de cargas: Las cargas son extraídas hacia los electrodos cuando estas llegan a la interfase entre el electrodo/capa activa. Un factor que es sumamente importante para que la extracción de cargas se eficiente, es qué los valores de la función de trabajo del cátodo y del ánodo sean cercanos al HOMO del donador y al LUMO del aceptor respectivamente, esto para que la barrera de potencial sea menor.

2.5 Caracterización optoelectrónica de celdas solares orgánicas

Los dispositivos fotovoltaicos se caracterizan típicamente bajo una iluminación estandarizada de $800\text{-}100 \text{ W/m}^2$ y con una distribución espectral AM 1.5 G esto con la finalidad de evitar que haya variaciones en la medición de la eficiencia. Para realizar la caracterización de una celda solar se incide un haz de luz sobre el dispositivo y en los electrodos se aplica un barrido de potencial obteniendo como respuesta una corriente. En la figura 14 se observa la curva típica de una celda solar bajo iluminación, además de los parámetros que se obtienen de una curva J-V al realizar la caracterización de los dispositivos fotovoltaicos.

Se considera que para que una celda fotovoltaica de tipo BHJ tenga un buen desempeño, el valor ideal del brecha energética debe ser cercano a 2 eV, esto debido a que si el brecha energética es muy pequeño el voltaje el circuito abierto disminuye, lo cual compromete la eficiencia del dispositivo.[43] Existen diversos factores que determinan la eficiencia de un dispositivo fotovoltaico además de los potenciales de oxidación y reducción como la morfología del mismo, la resistencia en serie, y la movilidad de carga, entre otros.

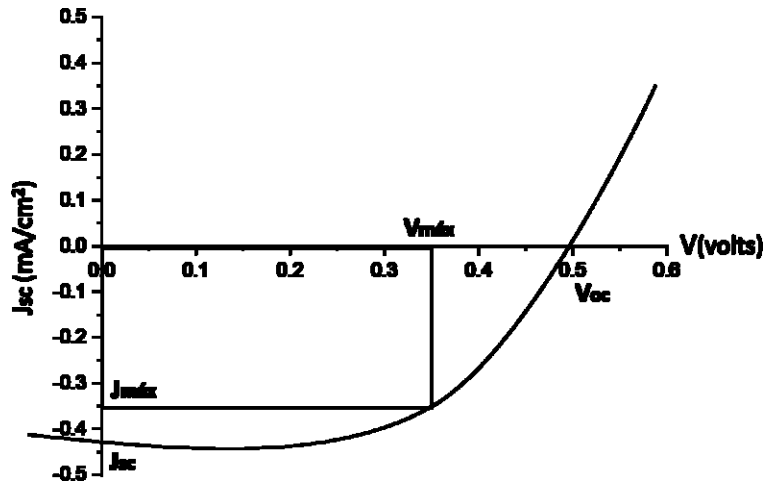


Figura 14. Curva corriente voltaje (I-V) de una celda solar orgánica.

2.5.1 Eficiencia

La eficiencia fotovoltaica η_e de una celda solar orgánica indica la capacidad que tiene esta para convertir energía solar a energía eléctrica. Para calcular la eficiencia o el desempeño de la celda fotovoltaica se consideran diversos parámetros como el voltaje en circuito abierto V_{oc} , la corriente en corto circuito J_{sc} , el factor de llenado (FF) y la potencia incidente P_{in} , por lo tanto, la eficiencia está dada por la Ecuación 1.

Ecuación 1

$$\eta_e = \frac{J_{sc} * V_{oc} * FF}{P_{in}}$$

2.5.2 Densidad de corriente en corto circuito (Jsc)

Se le denomina densidad de corriente a la corriente máxima que puede fluir a través de una celda solar cuando esta se encuentra en corto circuito y el voltaje que se le aplica es igual a cero. Este parámetro es útil para evaluar la eficiencia de conversión de energía en una celda solar y éste se mide en amperios por metro cuadrado (A/m^2). Este parámetro se obtiene cuando la radiación solar incide sobre el dispositivo fotovoltaico e interactúa con los materiales semiconductores que se encuentran depositados en la capa activa, sin embargo, existen algunos factores importantes

que determinan el comportamiento de la densidad de corriente como la capacidad que tiene el material utilizado como electrón donador para generar excitones cuando ocurre la absorción fotónica, la capacidad del material electrón aceptor para disociar los excitones en transportadores de cargas libres, la morfología y el espesor de la película, ya que si el espesor de la película es mayor que la longitud de desplazamiento de los electrones o los huecos, aumenta la probabilidad de que se lleve a cabo la recombinación. [44]

2.5.3 Voltaje en circuito abierto (V_{oc})

El voltaje en circuito abierto en una celda solar (V_{oc}) se obtiene de la intersección en el eje de las abscisas en una curva J-V. Este parámetro indica el voltaje máximo que genera un dispositivo fotovoltaico cuando no fluye corriente a través de este y no se encuentra conectado a un circuito externo.

El valor del V_{oc} puede ser modificado por influencia de los electrodos, por esta razón es importante conocer las funciones de trabajo de los electrodos. Sin embargo, existe una teoría de que, si se optimizan diversos factores como el espesor de la capa activa, una morfología a escala nanométrica, así como emplear una técnica adecuada para el depósito del electrodo, dictan que el V_{oc} en una celda solar con arquitectura BHJ y utilizando derivados del fullereno como electrón aceptor, es gobernado por los niveles HOMO y LUMO del donador y del aceptor respectivamente, con poca o una influencia totalmente nula de los electrodos. [20]

2.5.4 Factor de llenado (FF)

El factor de llenado es un parámetro que indica la eficiencia de conversión de energía de la celda solar. Un factor de llenado cercano a 1 indica que la celda solar tiene una alta eficiencia de conversión de energía y que tiene la capacidad de aprovechar la mayor cantidad de luz solar incidente y convertirla en energía eléctrica. Este parámetro se obtiene de la relación entre la potencia máxima alcanzada por un dispositivo y la potencia teórica del mismo. El FF se calcula mediante la ecuación 2.

Ecuación 2

$$FF = \frac{J_{m\acute{a}x} * V_{m\acute{a}x}}{J_{sc} * V_{oc}}$$

Donde, $J_{m\acute{a}x}$ es la densidad de corriente máxima, $V_{m\acute{a}x}$ es el voltaje máximo, J_{sc} la densidad de corriente en corto circuito, V_{oc} el voltaje en circuito abierto. El factor de llenado está influenciado por diversos factores como el espesor de la película, la movilidad de carga, entre otros. [45]

Capítulo III. Objetivos y Metas

3.1 Objetivo General

El objetivo general en esta investigación es sintetizar una serie de oligómeros y de un polímero homólogo a la serie del tipo poli(arileno) con alta conjugación, alternando arilos donadores y aceptores de electrones en la misma estructura para desarrollar celdas solares del tipo heterounión en masa al mezclarlo con el fullereno PCBM-C60. Estudiar sus propiedades fotofísicas y optoelectrónicas en general y correlacionarlas con los datos obtenidos mediante cálculos teóricos (DFT).

3.2 Objetivos específicos

Para alcanzar el objetivo general, se requiere del cumplimiento de una serie de objetivos específicos, los cuales son:

- Sintetizar un triarilo del tipo Aceptor←Donador→Aceptor de electrones mediante la reacción de Stille.
- Llevar a cabo reacciones de adición de iodo sobre el triarilo de forma selectiva para obtener dos triarilos funcionalizados: uno con un iodo, y otro con dos yodos terminales.
- Sintetizar un heptámero a partir del acoplamiento cruzado de Suzuki-Miyaura del trímero arilo-monoyodado y el 9-etilhexil-9H-carbazol-2,7-pinacol éster de ácido diborónico
- Co-polimerizar el triarilo di-yodado mediante la reacción de acoplamiento cruzado de Suzuki-Miyaura con el 9-etilhexil-9H-carbazol-2,7-pinacol éster de ácido diborónico.
- Realizar la caracterización química y fisicoquímica de los compuestos sintetizados por ^{13}C , ^1H y HSQC RMN, espectrometría de masas de alta resolución MALDI-TOF y GPC.
- Realizar el estudio fotofísico y electroquímico de las macromoléculas.
- Realizar estudios teóricos de transferencia de carga mediante el software Orca para determinar los valores de los orbitales frontera HOMO, LUMO y de brecha energética.
- Desarrollar nanopelículas depositadas entre electrodos
- Elaborar celdas fotovoltaicas del tipo heterounión en masa en configuración ITO/PEDOT:PSS/macromolécula:fullereno-C60/metal de Field.

- Realizar la caracterización eléctrica de los dispositivos.

3.3 Hipótesis

La alternancia de arilos con carácter electrón donador y electrón aceptor: BODIPY (aceptor)-BDT (donador)-BODIPY (aceptor)-carbazol (donador) da lugar a macromoléculas altamente conjugadas, coplanares, con una baja brecha energética y propiedades fotovoltaicas intrínsecas que permite desarrollar celdas solares orgánicas, las cuales en arquitectura de heterounión en masa, al mezclarlo con el fullereno PCBM-C60 aceptor de electrones deben generar voltajes en circuito abierto arriba de 500 mV/cm².

3.4 Justificación

La obtención de energía eléctrica a partir de celdas solares es de suma importancia debido a que los procesos convencionales que utilizan combustibles fósiles para la obtención de energía son una de las principales causas en la generación de gases de efecto invernadero. Específicamente, las celdas solares orgánicas basadas en macromoléculas conjugadas como oligómeros o polímeros son de interés debido a su bajo costo de producción en comparación con las celdas de silicio, ya que tienen la posibilidad de procesarse en sustratos flexibles, sus propiedades se pueden modular desde la síntesis, y tienen un bajo impacto ambiental durante su fabricación. Es importante mencionar que, según el Laboratorio Nacional de Energía Renovable de USA, los dispositivos fotovoltaicos basados en silicio alcanzan actualmente eficiencias de hasta 27.6 %, mientras que para los dispositivos a base de macromoléculas han alcanzado eficiencias máximas del 19.2%. Esta diferencia, en eficiencias se debe principalmente a que, tanto en los semiconductores inorgánicos como en los orgánicos, ocurren mecanismos fotofísicos y electrónicos diferentes.

En este trabajo de investigación, justificamos la búsqueda de la optimización de las propiedades de absorción mediante, el diseño y síntesis de nuevas macromoléculas de diferente tamaño de cadena conjugada para ajustar su máxima absorción solar a la máxima emisión solar (535 nm); sin comprometer su procesabilidad en películas. Basándonos en la teoría de bandas, podemos considerar que los polímeros del tipo arileno, con baja brecha energética han surgido como una estrategia viable al poder modular las propiedades ópticas, eléctricas y fisicoquímicas con una

adecuada selección de los monómeros, grupos funcionales y/o sustituyentes. Así, los semiconductores orgánicos utilizando oligómeros y polímeros π -conjugados están siendo competitivos ya que presentan la facilidad de producción de síntesis y se depositan en forma de nanopelículas en sustratos a partir de soluciones utilizando técnicas sencillas como inmersión “dipping”, centrifugación “spin-coating”, por impresión “inkjet” o roll-to-roll, generando dispositivos ligeros con todo tipo de forma y buena resistencia mecánica. Si bien, tienen tiempos de vida media de alrededor ~ 5 años, contra las del silicio con más de ~ 30 años, no obstante, su costo es infinitésimamente menor.

Una de las principales desventajas del desarrollo de dispositivos fotovoltaicos con arquitectura BHJ es que al mezclar el polímero aceptor con una unidad aceptora tienden a formar agregados que provocan una disminución en la eficiencia de conversión energética, ya que al haber agregados aumenta la distancia para que el excitón pueda disociarse en cargas libres, y disminuye la movilidad de cargas, lo cual conduce al aumento en la probabilidad de que ocurra una recombinación electrón-hueco. Sin embargo, la probabilidad de que estos defectos ocurran dentro del dispositivo puede reducirse al incorporar un material del tipo “push-pull” en el cual se incorporan unidades donadoras yceptoras dentro del mismo polímero con carácter donador, y se mezcla en la capa activa con un material electrón aceptor como el fullereno para de esta manera facilitar la separación de cargas, además de aumentar la estabilidad química de los materiales e incrementar el orden en la morfología del dispositivo, lo que se traduce en una menor probabilidad de recombinación electrón-hueco.

Sin duda, es necesario conocer: i) el mecanismo de fotoconducción en las celdas solares orgánicas, ii) su fabricación –como operan-, materiales que lo integran, iii) como determinar los parámetros eléctricos que nos dictan su operación, que no solo es la eficiencia, ya que va también de por medio, el voltaje y corriente que generan, el impacto del factor de llenado (FF) y su relación con la morfología de las capas, etc. Si bien, se pueden construir módulos pequeños de celdas fotovoltaicas orgánicas contra paneles de silicio de grandes dimensiones, no obstante, las orgánicas están pensadas en solucionar un problema nacional que es referente a las zonas marginadas de la montaña, la selva, el desierto donde no llega la corriente eléctrica pública, por lo que la autonomía de pequeños equipos electrodomésticos sería un gran enfoque a resolver a

nivel nacional. Sin mencionar que es necesario entender la tecnología ya existente en el mercado proveniente de otros países para adaptarla e incluso saber cómo componerla.

Capítulo IV. Metodología Experimental

4.1 Materiales y reactivos

Excepto lo especificado, los reactivos fueron utilizados tal cual adquiridos. El Cloruro de bis(trifenilfosfina)paladio (II) $[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$, poli(3-hexiltiofeno) (P3HT) $M_n=75'000$ g/mol, 6,6-Fenil-C61-ácido butírico metil éster (PC61BM), cloruro de benzoilo, 2,4-dimetilpirrol, *N*-Yodosuccinimida, ácido dietil ditiocarbámico, carbonato de sodio (Na_2CO_3), eterato de dietilo de trifluoruro de boro ($\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$), 9-carbazole (Cz) se adquirieron de sigma Aldrich-Merck. El 2,6-bis(trimetilestaño)-4,8-bis(2-etilhexilo) benzo[1,2-b:4,5b']ditiófeno (BDT) y el 9-(2-ethylhexyl)-2,7-bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-9H-carbazole (2,7-Cz) fue adquirido de TCI. El poli[(9,9-bis(3'-(*N,N*-dimetilamino)propil)-2,7-fluoreno)-alt-2,7-(9,9-dioctilfluoreno)] (PFN-DOF), $M_w=10$ KDa de Lumtec. El PEDOT: PSS P VP AI 4083 de CLEVIOS™. Los sustratos de ITO ($4\text{-}10\Omega/\text{sq}$) se adquirieron de Ossila, LTD.

4.2 Síntesis

4.2.1. Síntesis de BODIPY (By-Ph).

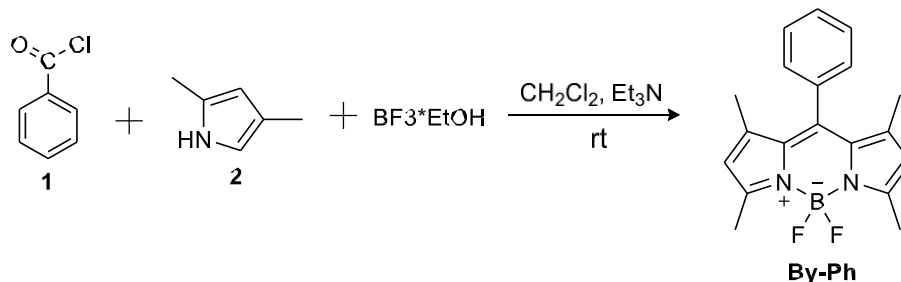


Figura 15. Esquema de la reacción de síntesis para la obtención del By-Ph.

De acuerdo con el esquema mostrado en la Figura 15, en un matraz de 2 bocas de fondo redondo provisto por un agitador magnético, equipado con una válvula de vidrio y una septa se agregaron 55mL de CH_2Cl_2 anhidro, 1g (1 eq) de cloruro de benzoilo y 1.42 g (2.1 eq) de 2,4-dimetilpirrol, la reacción se mantuvo en agitación por 24 horas a temperatura ambiente y bajo atmósfera de N_2 . Posteriormente el matraz se colocó en un baño con hielo y se añadieron 8mL Et_3N y 8mL de

BF_3EtOH gota a gota. La mezcla de reacción se mantuvo por 2 horas más y una vez transcurrido el tiempo, se vertió la mezcla en un matraz que contenía agua con hielo y se realizaron extracciones con cloroformo recuperando la fase orgánica.

Finalmente se realizó la purificación del producto, por cromatografía en columna empacada con sílica gel y se utilizó una mezcla hexano/cloroformo en relación 1:1 como fase móvil.

Se obtuvieron 0.584 g de un producto color anaranjado con un rendimiento de 25.32 %.

$^1\text{H NMR}$ (500 MHz, Cloroformo-*d*) δ 7.50 (d, $J = 1.7$ Hz, 3Har), 7.30 (d, $J = 1.9$ Hz, 4Har), 6.00 (s, 2H), 2.58 (s, 6H), 1.40 (s, 6H).

4.2.2 Síntesis de By-HI

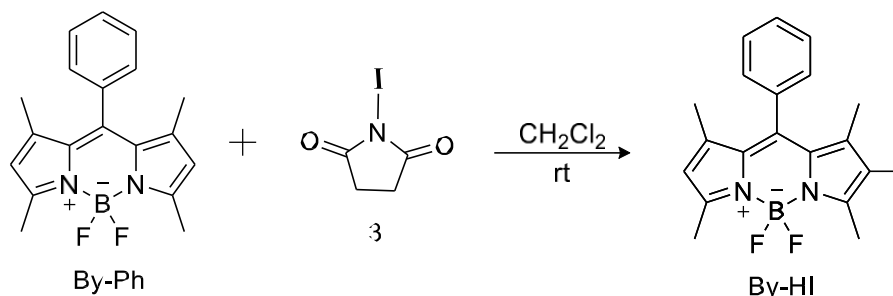


Figura 16. Esquema de la reacción de síntesis para la obtención del By-HI.

En un matraz de 2 bocas de fondo redondo provisto por un agitador magnético, equipado con una válvula de vidrio y una septa se agregaron 10 mL CH_2Cl_2 anhidro, 0.3g (1 eq) de BODIPY-Ph y 0.145g (0.7) de N-yodosuccinimida, la reacción se mantuvo en agitación por 2 horas a temperatura ambiente y bajo atmósfera de N_2 . Una vez transcurrido el tiempo de reacción, se concentró el producto (Figura 15). Finalmente, la purificación del producto, se realizó por cromatografía en columna, con sílica gel como fase estacionaria y una mezcla hexano/cloroformo en relación 1:1 como fase móvil. Se obtuvieron 0.2 g de un producto color rosa con tonalidad naranja con un rendimiento de 68.72 %.

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, Cloroformo-*d*) δ 7.52 (d, $J = 2.8$ Hz, 3Har), 7.29 (d, $J = 3.1$ Hz, 3Har), 6.07 (s, 1H), 2.66 (s, 3H), 2.59 (s, 3H).

4.2.3 Síntesis de NA-3AHH

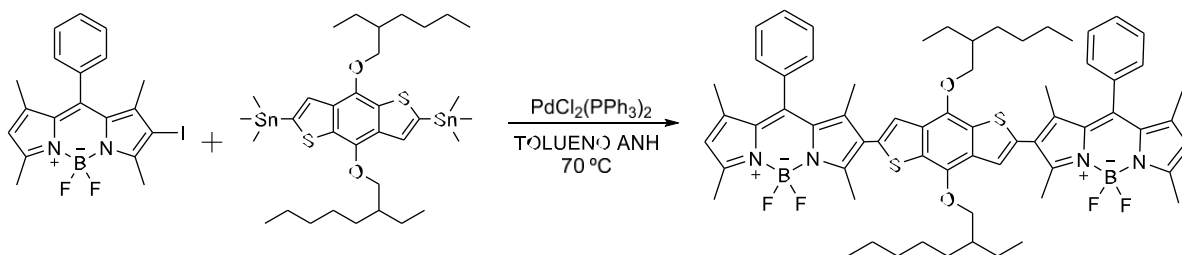


Figura 17. Esquema de la reacción de síntesis para la obtención del NA-3AHH.

Siguiendo el esquema mostrado en la figura 16, en un matraz Schlenk provisto por un agitador magnético y una septa se agregaron 0.2 g (2.1 eq) de By-HI y 0.16 g (1 eq) de 4,8-dietilhexiloxibenzo-[1,2-b;3,4-b]ditiófeno BDT, posteriormente se añadieron 7 mL de tolueno anhidro y se realizaron ciclos de vacío y argón. La mezcla se mantuvo en agitación por 72 horas a 70 °C bajo atmosfera de N₂. Una vez transcurrido el tiempo de reacción, la mezcla se depositó gota a gota en un vaso de precipitado con 50 mL de metanol y 0.1g de ácido dietil ditiocarbámico y se dejó en agitación magnética por 30 minutos. Se obtuvo como producto un precipitado color morado oscuro, posteriormente se concentró el producto. Finalmente se realizó la purificación del producto por cromatografía en columna empacada con sílica gel y cloroformo como fase móvil. Se obtuvieron 0.210 g de un producto color morado con un rendimiento de 91.26%.

¹H NMR (400 MHz, Cloroformo-*d*) δ 7.58 – 7.48 (m, 6H), 7.39 – 7.32 (m, 4H), 7.19 (s, 2H), 6.07 (d, *J* = 1.0 Hz, 2H), 4.22 – 4.11 (m, 4H), 2.66 (d, *J* = 26.7 Hz, 12H), 1.70 – 1.33 (m, 33H).

4.2.4 Síntesis de NA-3AHI y NA-3AII

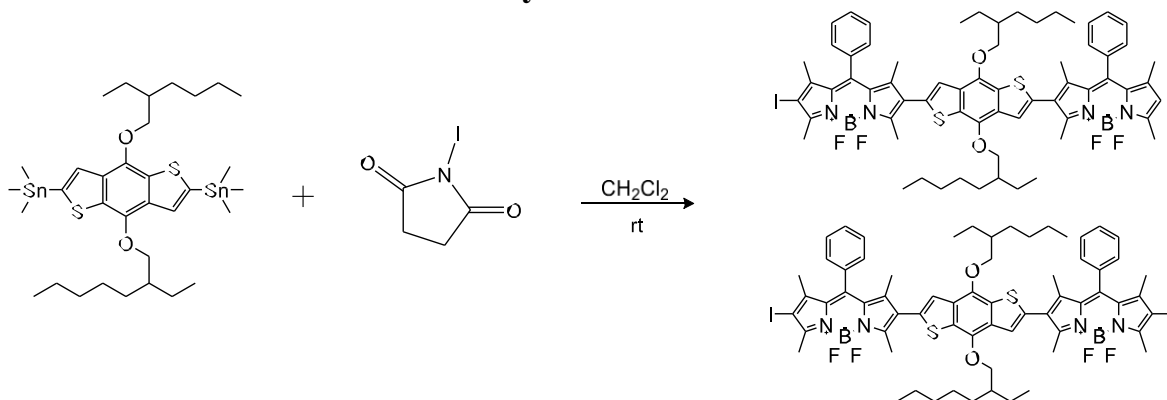


Figura 18. Esquema de la reacción de síntesis para la obtención del NA-3AHI.

En un matraz de 2 bocas de fondo redondo provisto por un agitador magnético, equipado con una válvula de vidrio y una septa se agregaron: NA-3AHI: 5mL CH₂Cl₂) anhidro, 0.1g (1 eq) de NA-3AHH y 0.0144g (0.7) de N-yodosuccinimida. NA-3AII: 5mL CH₂Cl₂) 5mL CH₂Cl₂) anhidro, 0.1g (1 eq) de NA-3AHH y 0.04g (2.1) de N-yodosuccinimida. La reacción se mantuvo en agitación por 2 horas a temperatura ambiente y bajo atmósfera de N₂. Una vez transcurrido el tiempo de reacción, se concentró el producto. Finalmente se realizó la purificación del producto, esta se realizó por cromatografía en columna empacada con sílica gel y se utilizó una mezcla hexano/cloroformo en relación 1:1 como fase móvil. Ver el esquema mostrado en la Figura 17.

Se obtuvieron 0.08g de NA-3AHI con un rendimiento de 92.85 % y 0.117g de NA-3AII con un rendimiento de 90.92%.

¹H NMR de NA-3AHI (400 MHz, Chloroform-*d*) δ 7.59 – 7.48 (m, 6H), 7.39 – 7.31 (m, 4H), 7.23 – 7.15 (m, 2H), 6.10 – 6.06 (m, 1H), 4.17 (s, 4H), 2.70 (d, *J* = 4.6 Hz, 12H), 2.63 (s, 3H).

¹H NMR de NA-3AII (400 MHz, Chloroform-*d*) δ 7.55 (dd, *J* = 5.0, 1.9 Hz, 6H), 7.36 – 7.31 (m, 4H), 7.20 (s, 2H), 4.20 – 4.13 (m, 4H), 2.70 (d, *J* = 4.9 Hz, 13H), 1.45 (d, *J* = 11.1 Hz, 16H).

4.2.5 Síntesis de NA-7AHH

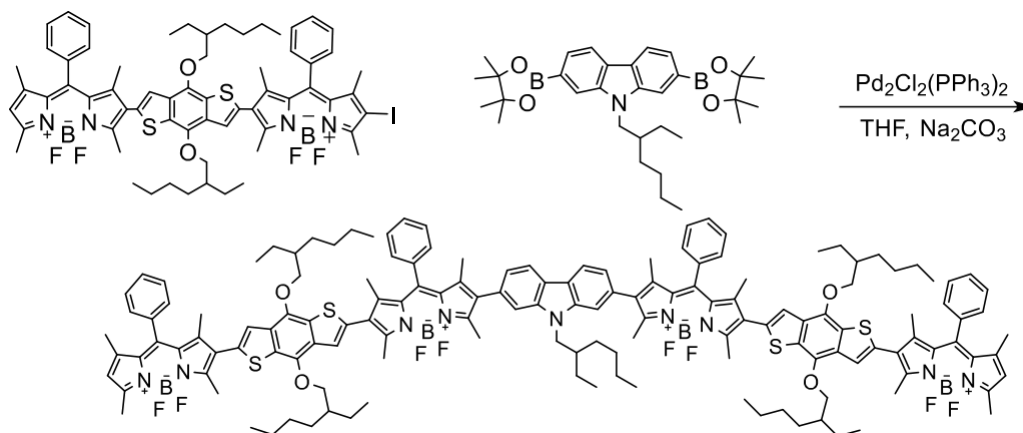


Figura 19. Esquema de la reacción de síntesis para la obtención del NA-7AHH.

En un matraz de 2 bocas de fondo redondo provisto por un agitador magnético, equipado con una válvula de vidrio y una septa se agregaron 0.114g (2eq) de NA-3AHI, 0.0248g (1eq) de 2,7-Cz y 0.003 de $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$, posteriormente se añadieron 5mL de THF y se realizaron ciclos de vacío y argón. La reacción se mantuvo por 30 minutos a 70 °C y en agitación magnética y atmósfera de N_2 . A la par en un matraz shlenk se pesaron 0.039g (4eq) de Na_2CO_3 y se le agregaron 7mL de agua desionizada, posteriormente se realizaron ciclos de vacío y argón. Una vez transcurridos 30 minutos, se añadió el Na_2CO_3 preparado previamente al matraz con la mezcla de reacción (0.0749 M). La reacción se mantuvo en agitación por 72 horas a 70°C bajo atmósfera de N_2 . Ver esquema en la Figura 18. Posteriormente se concentró el producto y se realizaron extracciones con agua y cloroformo concentrando la fase orgánica. Finalmente se separó el producto mediante cromatografía por permeación en gel utilizando CHCl_3 como disolvente. Se obtuvieron 0.1026g de NA-nPA con un rendimiento de 89.13%.

^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ 129.26, 129.25, 127.97, 120.72, 6, δ 64.70, 34.00, 34.00, 14.13, 19.67.

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 8.12, 7.54, 7.44, 7.36, 7.20, 5.41, 4.46, 4.34, 2.37, 1.27, 0.91, 0.87.

4.2.6 Síntesis de NA-nPA

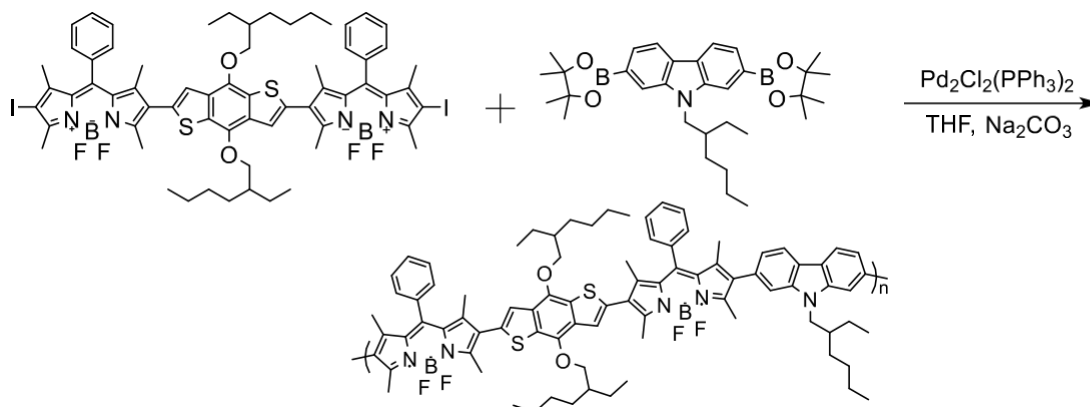


Figura 20. Esquema de la reacción de síntesis para la obtención del NA-nPA.

De acuerdo con el esquema mostrado en la Figura 19, en un matraz de 2 bocas de fondo redondo provisto por un agitador magnético, equipado con una válvula de vidrio y una septa se agregaron 0.114g (2eq) de NA-3AHI, 0.0248g (1eq) de 2,7-Cz y 0.003 de PdCl₂(PPh₃)₂, posteriormente se añadieron 5mL de THF y se realizaron ciclos de vacío y argón. La reacción se mantuvo por 30 minutos a 70 °C y en agitación magnética y atmósfera de N₂. A la par en un matraz shlenk se pesaron 0.039g (4eq) de Na₂CO₃ y se le agregaron 7mL de agua desionizada, posteriormente se realizaron ciclos de vacío y argón. Una vez transcurridos 30 minutos, se añadió el Na₂CO₃ preparado previamente al matraz con la mezcla de reacción. La reacción se mantuvo en agitación por 72 horas a 70°C bajo atmósfera de N₂. Posteriormente se concentró el producto y se realizaron extracciones con agua y cloroformo concentrando la fase orgánica. Finalmente se separó el producto mediante cromatografía por permeación en gel utilizando CHCl₃ como disolvente.

¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ 120.71, 129.35, 129.35, 120.71, 110.56, 75.99, 13.68, 40.67, 29.65, 9.70, 13.68.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 8.13, 7.55, 7.43, 7.23, 7.20, 4.19, 2.65, 1.81, 1.28, 1.00, 0.89.

4.3 Simulación molecular mediante DFT

Cada una de las geometrías en estado basal de las macromoléculas obtenidas en este trabajo se optimizaron mediante la teoría del funcional de la densidad (DFT) utilizando el funcional wB97X-D3 y la base def2-TZVP. Se pudo corroborar la estructura con mínima energía al obtener la ausencia de frecuencias negativas, de esta manera se concluyó que las geometrías correspondían a un mínimo local.

4.4 Resonancia magnética nuclear (RMN)

Las estructuras químicas de los productos obtenidos se caracterizaron por resonancia magnética nuclear de ^1H , ^{13}C y HSQC. Los espectros de RMN se obtuvieron en un espectrómetro Bruker modelo AVANCE III HD, a temperatura ambiente utilizando cloroformo deuterado (CDCl_3) como solvente, con una intensidad de campo de 500 MHz con 16 y 32 escaneos para protón y 1024 para carbono. El disolvente utilizado fue adquirido de Aldrich y se utilizó sin purificación adicional.

4.5 Espectroscopía UV-visible

Las propiedades fotofísicas de absorción UV-Vis de las macromoléculas se obtuvieron en un espectrofotómetro Agilent Cary 6 y utilizando cloroformo (CHCl_3) grado espectroscópico como disolvente y una celda de cuarzo con dos lados transparentes, y de 1 cm de paso óptico. Los parámetros que se obtuvieron a partir de los espectros de absorción fueron: coeficiente de extinción molar (ϵ), éste se obtuvo de la pendiente de la absorbancia (Abs) leída a la longitud de onda máxima λ_{abs} vs la concentración molar de 3 soluciones diferentes que se prepararon para cada molécula. La banda prohibida óptica o band gap se calculó mediante la siguiente ecuación de Planck:

Ecuación 3

$$E_g^{opt} = \frac{hC}{\lambda}$$

En dónde E_g^{opt} es la banda prohibida óptica en eV, h es la constante de Planck, la cual tiene un valor de 4.136×10^{-15} eVs, C es la velocidad de la luz igual a 2.998×10^8 m/s y λ es la longitud de

onda de inicio de absorción. El valor se toma a partir de la intercepción con el eje de longitud de onda (en energía) y la tangente del espectro normalizado de absorción al punto de absorbancia $Abs = 0.1$.

4.6 Fluorescencia

Para el estudio de fluorescencia estática y dinámica, se prepararon disoluciones en cloroformo grado espectroscópico, con una absorbancia menor a 0.1 A.U. a la longitud de onda de excitación; esta última se establece a 10 nm antes del máximo de absorción de la macromolécula con el fin de evitar fenómenos de reabsorción. Las muestras se analizaron en un espectrofluorímetro Horiba PTI Quantamaster equipado con esfera integradora K-Petit, para la determinación del rendimiento cuántico (ϕ), se requirieron de filtros y una celda de cuarzo de 1 cm de paso óptico con 4 lados transparentes. Los espectros son corregidos automáticamente por el software tomando en cuenta una curva de calibración que corrige el hecho de que la sensibilidad del detector varia con la longitud de onda de lectura. Las ventanas (slits) de excitación y de emisión se establecieron de tal manera que las curvas espectrales antes de la corrección fueran menores a 10^6 cuentas, el cual corresponde al límite del rango de respuesta lineal del detector. Las ventanas también se mantuvieron iguales en todos los barridos. El rendimiento cuántico de fluorescencia se calculó con ayuda del software FelixGX a partir de los espectros obtenidos con el equipo. Para ello se determinaron, el espectro de fluorescencia de la muestra (*sample*, Em_s) y del solvente (*reference*, Em_{ref}) y el espectro de dispersión de luz, es decir un barrido alrededor de la longitud de onda, lo cual permite determinar los fotones de excitación de la muestra y del solvente (Ex_s y Ex_{ref}). Para esta medición, se usa un filtro de excitación para atenuar la intensidad y por consiguiente se hacen otras dos mediciones con el puro solvente, con y sin filtro, para encontrar el factor de corrección o escalamiento (*scaling factor*, *s.f.*), de tal forma, que el rendimiento cuántico viene calculado como:

Ecuación 4

$$\phi = \left(\frac{Em_s - Em_{ref}}{Ex_s - Ex_{ref}} \right) * s.f.$$

Siendo ϕ el rendimiento cuántico, Em_s/Em_{ref} el área bajo la curva espectral de los barridos de fluorescencia de la muestra y del solvente, respectivamente. Ex_s/Ex_{ref} la integración de la curva

espectral de excitación de la muestra y del solvente, respectivamente y s.f. el factor de corrección obtenido de la curva resta de: lectura de fotones del puro solvente con y sin filtro. Se analizaron por lo menos tres soluciones y se hizo el promedio estadístico teniendo una desviación estándar <10% del valor promedio.

Para calcular el valor del desplazamiento de Stokes $\Delta\nu$, se transformaron los valores de longitud de onda (nm) a número de onda (cm^{-1}) de los espectros de absorción y de emisión, y se hizo la resta. El valor del primer estado excitado $E_{1,0}$ por su parte, se obtuvo de la intersección de los espectros normalizados de absorción y emisión en eV.

Para el estudio de fluorescencia dinámica, se utilizó el módulo cinético del mismo equipo, con láseres nanoLED de longitud de onda cercana a la de excitación utilizada para el rendimiento cuántico. Se hizo la determinación en una sola solución de los análisis previos y fijando como longitud de onda de lectura el máximo de emisión. La señal del láser fue determinada mediante una suspensión coloidal de sílica Ludox al 0.01% en agua. El tiempo de vida τ se obtuvo con el software Felix del fit realizado a la curva de decaimiento experimental, siendo mono o bi-exponencial según el caso, al fin de llegar a un error de correlación indicado con el parámetro $\chi^2 < 1.2$. Una vez calculados los tiempos de vida τ y el rendimiento cuántico, ϕ fue posible determinar los valores de la constante radiativa (K_r) y la no radiativa (K_{nr}) mediante las ecuaciones $K_r = \phi/\tau$ y $K_{nr} = (1-\phi)/\tau$ (ϕ en valor absoluto, no porcentaje).

4.7 Electroquímica (Voltametría cíclica)

Para analizar las propiedades electroquímicas y determinar los niveles energéticos de las macromoléculas obtenidas se calcularon los potenciales de oxidación y reducción mediante voltametría cíclica utilizando un potencióstato/galvanostato Squidstat Plus de Admiral Instruments acoplado a una caja Faraday de BASI. Cada uno de los análisis se realizaron a temperatura ambiente ($T \sim 25 \text{ }^\circ\text{C}$), utilizando diclorometano anhidro y se utilizó Bu_4NPF_6 [0.1 M] como electrolito de soporte. El análisis se realizó utilizando una celda con 3 electrodos: uno de trabajo de carbón vítreo, un contra electrodo que consta de un alambre de platino, y un electrodo de referencia, en esta caracterización se utilizó el de Ag/AgCl en NaCl 3M.

La velocidad de barrido a la que se hizo el análisis fue de 100 mV/s, utilizando una ventana

electroquímica de -1.75 a 1.75 V vs el electrodo de referencia. Se corrigieron los potenciales obtenidos utilizando el potencial del ferroceno (Fc) que se calculó utilizando voltametría cíclica. A los potenciales obtenidos vs Ag/AgCl se les restó el potencial formal de oxidación obtenido para el ferroceno ($E_{Fc^+/Fc}^0 = 0.469$ V).

4.8 GPC

El peso molecular del copolímero se obtuvo mediante cromatografía de permeación en gel (GPC) en un equipo Alliance 2695, donde se utilizó un estándar de Poli(estireno) monodisperso, utilizándose como eluyente v100 μ L de muestra a 30°C con THF.

4.9 Fabricación y caracterización de dispositivos fotovoltaicos.

Los dispositivos se fabricaron bajo la arquitectura de heterounión en masa (BHJ), utilizando como capa activa el copolímero *NA-nPA* o el heptámero *NA-7AHH* como material electrón donador mezclado con el PC₆₁BM como material electrón aceptor, con la siguiente configuración: ITO/PEDOT:PSS (~30 nm)/capa activa (espesor variable)/ metal de Field's, el proceso consiste en: 1) tratamiento de las láminas de ITO con previa litografía para 6 celdas por lámina, 2) preparación de la solución correspondiente a la capa activa, 3) depósito de una capa de PEDOT:PSS sobre el ITO, 4) depósito de la capa activa sobre el ITO/PEDOT:PSS, 5) depósito de cátodo (metal de Field's) y 6) caracterización eléctrica de las celdas. De forma breve el procedimiento paso a paso se presenta a continuación:

1) En el tratamiento de los sustratos de ITO, primeramente, las láminas con la litografía se sumergen en una solución de Alconox (10g/L) y se ponen en un baño de ultrasonido por 5 minutos, después se lavan con agua destilada a presión, se secan con aire y se meten a la estufa por 10 min a ~60 °C. Posteriormente, las láminas se lavan con acetona (5 min en ultrasonido), y después con isopropanol (10 min en ultrasonido). Previo a su uso, las láminas se secan en estufa ~ 60°C o parrilla de calentamiento para posteriormente darles un tratamiento por 10 min. de UV-ozono (O₃), a 180 nm de longitud de onda de radiación en una cámara marca Ossila Ltd. Si las láminas no se van a usar inmediatamente, éstas se pueden quedar en el isopropanol y al momento de usarlas, darles el tratamiento de ozono. Las láminas que son sujetas a reuso, éstas se les retira los materiales previamente utilizados, posteriormente se lavan con cloroformo retirando el material orgánico con un hisopo y se les da el tratamiento descrito que empieza con el alconox.

2) La solución que se va a utilizar para depositar como capa activa se prepara desde 24 h antes: en un vial se pesan el polímero (u oligómero) y el PC₆₁BM. Todas las soluciones utilizadas como capa activa se prepararon empleando 1,2-diclorobenceno (O-DCB) como solvente, posteriormente se dejaron con agitación magnética durante 12 horas y a temperatura ambiente. El depósito tanto del PEDOT:PSS como de la capa activa se realizó con un spin coater Laurell WS-400-6NPPB-LITE.

Tabla 1. Condiciones para la fabricación de los dispositivos fotovoltaicos.

Sistema	Depósito rpm/seg	Relación en peso	Recocido (°C-min)
P₃HT:PC₆₁BM	1200/60	1:1.5	120-20
NA-7AHH:PC₆₁BM	1200/60	1:1	120-20
NA-7AHH:PC₆₁BM	1200/61	1:1.5	120-20
NA-nPA:PC₆₁BM	1200/62	1:1	120-20
NA-nPA:PC₆₁BM	1200/63	1:1.5	120-20
NA-nPA:PC₆₁BM-PFN	1200/64	1:1	120-20
NA-nPA:PC₆₁BM-PFN	1200/65	1:1.5	120-20

La tabla 1, muestra las condiciones de fabricación de los dispositivos. Todas las soluciones que se utilizaron como capa activa se mantuvieron en agitación durante 24 horas y se sometieron a ultrasonido durante 30 minutos antes de ser depositadas.

Previo a la elaboración de las celdas solares orgánicas se realizó el depósito del PEDOT: PSS (5000 rpm) seguido de un tratamiento térmico de 30 minutos a 150°C; finalizado el tratamiento las películas se dejaron enfriar hasta temperatura ambiente y se procedió al depósito la capa activa aplicando un nuevo tratamiento térmico, ver tabla 6, para las condiciones de cada sistema. Finalmente se procedió, previa determinación del área activa de la celda, al depósito del cátodo (metal de Field's) a 80°C. En todos los casos el área efectiva de la celda fue de 0.07 cm².

La caracterización de los dispositivos se llevó bajo una irradiancia AM1.5G con un simulador solar *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.

Capítulo V. Discusión y Análisis de Resultados

5.1 Ruta de síntesis de las macromoléculas

La ruta de síntesis general para la obtención de las diferentes macromoléculas se describe en el esquema 5.1, la cual comienza con la formación de la molécula 4,4-difluoro-4-bora-3a,4a-diazas-indaceno o mejor conocida como BODIPY; en el esquema 5.1 se abreviada como **By-Ph**. La reacción es de una condensación que involucra 1 equivalente de cloruro de benzoilo y 2.1 equivalentes de 2,4-dimetilpirrol utilizando $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ como agente acomplejante, para obtener el By-Ph con un rendimiento del 26 %. En una segunda etapa se realizó una yodación selectiva del By-Ph en una de las posiciones α , utilizando 0.7 equivalentes de *N*-yodosuccinimida por cada equivalente de By-Ph y CH_2Cl_2 como disolvente para obtener el BODIPY mono-yodado (By-HI) con un rendimiento del orden del 69%. El tercer paso consistió en la síntesis del triarilo NA-3AHH mediante la reacción de acoplamiento cruzado de Stille, utilizando Paladio como medio catalítico. Para esta reacción se partió de 1 equivalente de 4,8- dietilhexiloxibenzo-[1,2-b;3,4-b]ditiófeno (BDT), 2.1 equivalentes del By-HI y utilizando tolueno como disolvente, la reacción se realizó a 70 °C en atmosfera de N_2 , con un rendimiento de 92 %. El éxito de la reacción depende de la completa eliminación de oxígeno del medio, mediante ciclos de nitrógeno-vacío. También es necesario mencionar que después de la reacción el producto en bruto se precipito en metanol conteniendo ácido dietil ditiocarbámico con la finalidad de remover todos los catalizadores que pudieran estar acomplejados en la estructura. Este triarilo NA-3AHH es la parte medular de la síntesis y se debe obtener en suficiente cantidad, ya que con él se deben obtener el oligómero de tamaño controlado como el heptámero y el copolímero conjugado por diferentes rutas de síntesis. Sin embargo, se requiere de adicionarle uno o dos yodos, lo cual se lleva a cabo de forma selectiva en los dobles enlaces de los carbonos α y α' . Así, por ejemplo, para el triarilo mono-yodado NA-3AHI, se obtuvo al emplear 0.7 equivalentes de *N*-yodosuccinimida por 1 equivalente de NA-3AHH en CH_2Cl_2 con un rendimiento del 93 %, mientras que la doble yodación en α y α' se requiere de 2.1 equivalentes de *N*-yodosuccinimida por 1 equivalente de NA-3AHH, en CH_2Cl_2 y se obtiene con un rendimiento de reacción de 91 %.

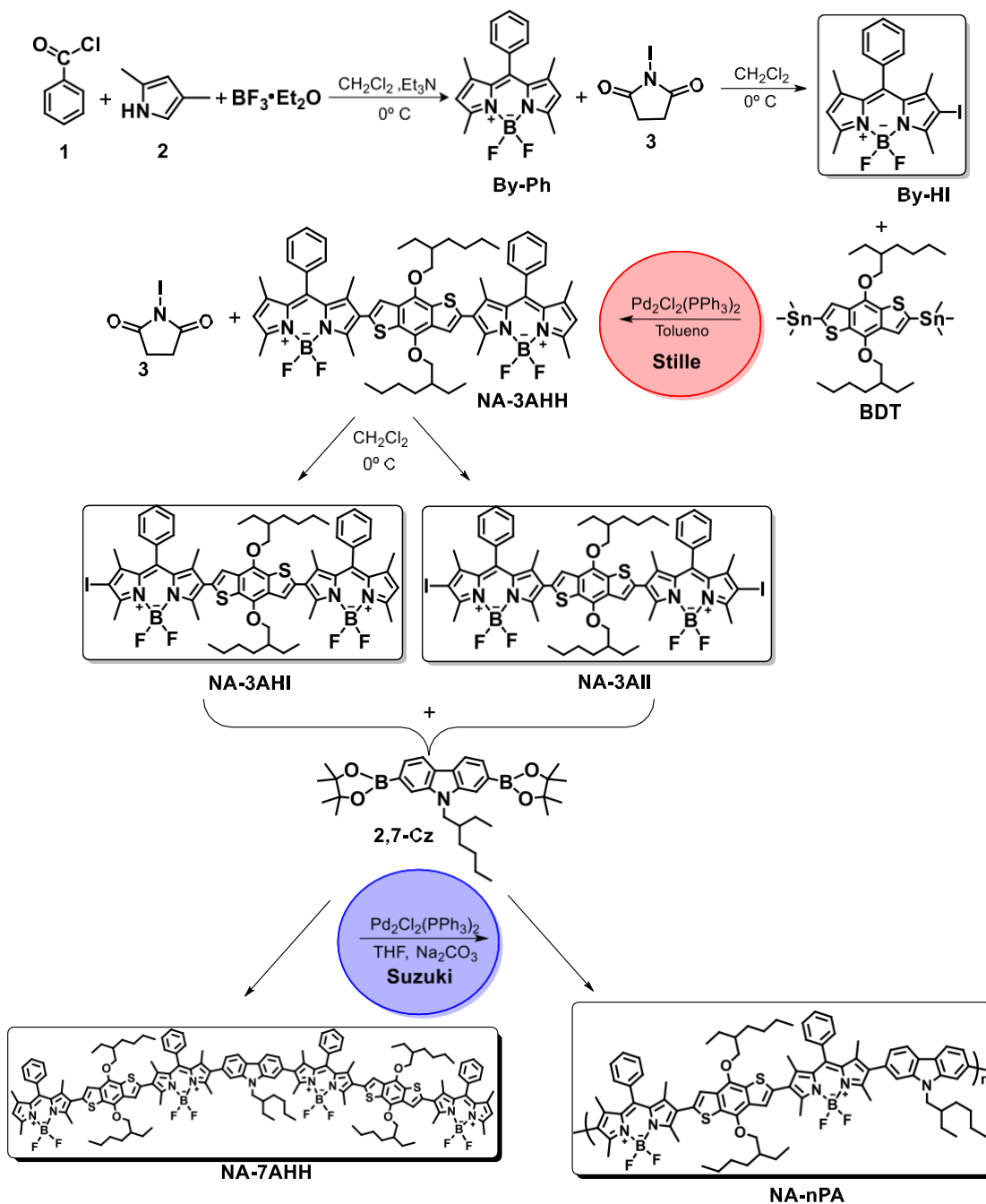


Figura 21. Ruta general de síntesis de los precursores BODIPYs, de los triarilos (vía reacción de Stille), del heptámero y el copolímero (vía reacción de Suzuki) del tipo arilo conjugados.

Una vez obtenido el NA-3AHI, se llevó a cabo una reacción de acoplamiento cruzado mediante la reacción de Suzuki empleando 1 equivalente del 9-etilhexil-9H-carbazol-2,7-pinacol éster de ácido diborónico (2,7-Cz) y de 2 equivalentes de NA-3AHI, en medio acuoso, empleando como

base Na_2CO_3 para activar al complejo de paladio y facilitar la transmetalación con el compuesto organoborado en THF, se obtuvo el heptámero NA-7AHH con rendimiento del 89 %.

Finalmente, el copolímero NA-nPA se obtuvo mediante la reacción de acoplamiento de Suzuki, partiendo de 1 equivalente del 9-etilhexil-9H-carbazol-2,7-pinacol éster de ácido diborónico (2,7-Cz), y 1.1 equivalentes de NA-3AII, empleando como base la solución de Na_2CO_3 (0.0749 M) y THF como disolvente, la reacción se realizó a 70 °C en atmósfera de N_2 .

5.1.1 Mecanismo de reacción del BODIPY By-Ph

La síntesis del BODIPY se lleva a cabo mediante la condensación del dipirrometano y el haluro de acilo, aunque también puede ser una cetona aromática, pero con ésta requeriría de un paso adicional de oxidación, esquema 5.2.

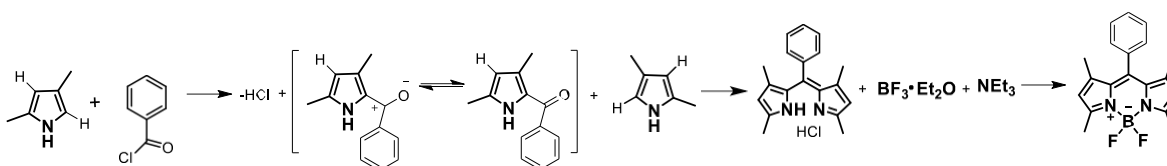


Figura 22. Mecanismo de reacción para la formación del BODIPY.

La reacción de condensación comienza cuando el cloro del cloruro de benzoilo reacciona con el hidrógeno activo del dipirrometano en posición 2, desprotonándolo y generando ácido clorhídrico como subproducto, y el ion enólico que es altamente reactivo. Este posteriormente se condensa con el pirrol en exceso formando el dipirrometeno, quien en presencia de $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ se oxida pasando a su forma aromática y acomplejándose con el Boro formando un enlace de coordinación con un =N- pirrol y con el otro pirrol un enlace.

5.1.2 Mecanismo de reacción de Stille

La síntesis del NA-3AHH se llevó a cabo mediante la reacción de Stille, donde el ciclo catalítico se describe en el esquema 5.3.

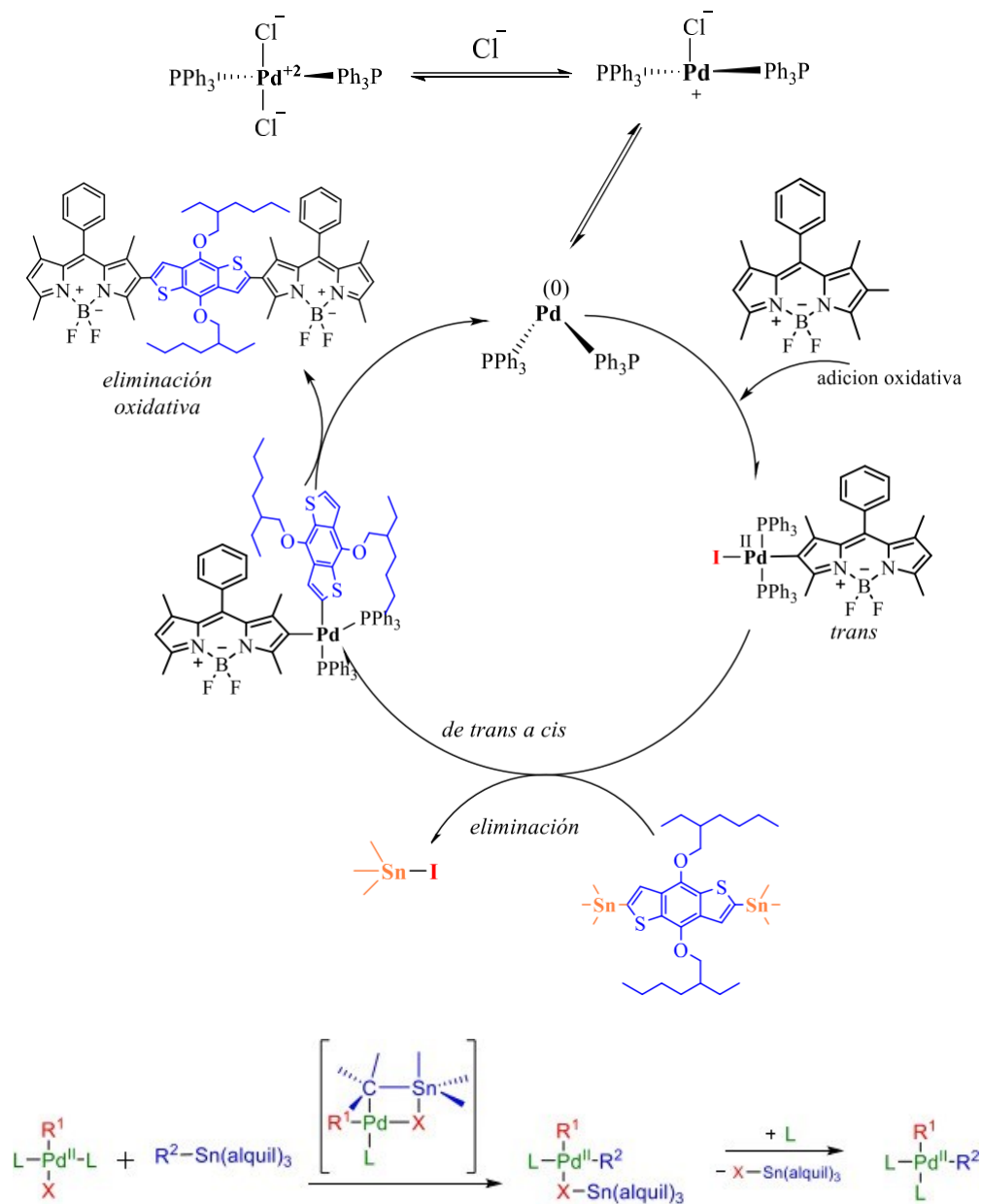


Figura 23. Ciclo catalítico de la reacción de Stille para la obtención del triarilo.

Esta reacción de acoplamiento cruzado requiere de un compuesto aromático portador de un halógeno (I, Br, Cl o triflato) como el By-HI y de otro compuesto aromático portador de grupo(s) aril-estaño como el 2,6-bis(trimetilestaño)-4,8-bis(2-etilhexiloxi) benzo[1,2-b']ditiofeno (BDT). La reacción se lleva a cabo por el efecto catalítico del paladio (0), el cual se forma por la reducción de la sal de $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$. La primera etapa consiste en la adición oxidativa, del

halogenuro de arilo al complejo de Pd (0). Posteriormente, se lleva a cabo la etapa de transmetalación, el mecanismo propuesto para esta etapa es que el organoestano; normalmente un átomo de estaño unido a un grupo arilo se puede coordinar con el paladio a través de uno de estos dobles enlaces. Esta coordinación genera una especie pentavalente que cuenta con 18 electrones, posteriormente se lleva a cabo una eliminación del ligando que dará como resultado un complejo plano con geometría cuadrada. Cabe señalar que, aunque el organoestaño se coordina con el complejo de paladio a través del grupo R², este grupo R² se adicionará al paladio desplazando el grupo X, el cuál sale junto con el estaño, completando de esta forma la etapa de transmetalación, esquema 5.3 inferior.

La última etapa ocurre cuando los arilos están en isomería cis, la de eliminación reductora en la cual el complejo tetravalente de 16 electrones resultante de la etapa de transmetalación sufre una eliminación regenerando el complejo de paladio y regresando a su estado de oxidación (0), mientras que la especies arilos que se eliminan corresponden al producto deseado con enlace: R¹ - R².

5.1.3 Mecanismo de reacción de Suzuki-Miyaura

La síntesis del heptámero NA-7AHH y del copolímero NA-nPA se llevó a cabo mediante la reacción de acoplamiento cruzado de Suzuki, en la cual el halogenuro de arilo se acopla con el arilo portador de un pinacolato ácido del éster borónico, mediante la acción catalítica del paladio cerovalente. De acuerdo con el ciclo catalítico del esquema 5.4, en la primera etapa se lleva a cabo la adición oxidativa del halogenuro de arilo NA-3AII al complejo de paladio cero-valente. La siguiente etapa es la transmetalación, para llevar a cabo este proceso la sal de Na₂CO₃ es el precursor que al disolverse con el agua forma el ácido conjugado NaHCO₃, el cual se disocia formando un grupo -OH, que a su vez se acopla con el complejo de pinacol éster y permite realizar una sustitución del carbazol por el hidroxilo.

El último paso en el ciclo catalítico es la eliminación reductiva, esta etapa es la responsable del acoplamiento C-C. Es en esta etapa donde el carbazol 2,7-Cz sustituido en la etapa de transmetalación se acoplará al complejo de paladio unido que porta el NA-3AII; en esta etapa el complejo de paladio (II) sufrirá una eliminación, regenerando de esta forma al catalizador de Pd (0) y formando el enlace C-C entre el NA-3AII y el carbazol.

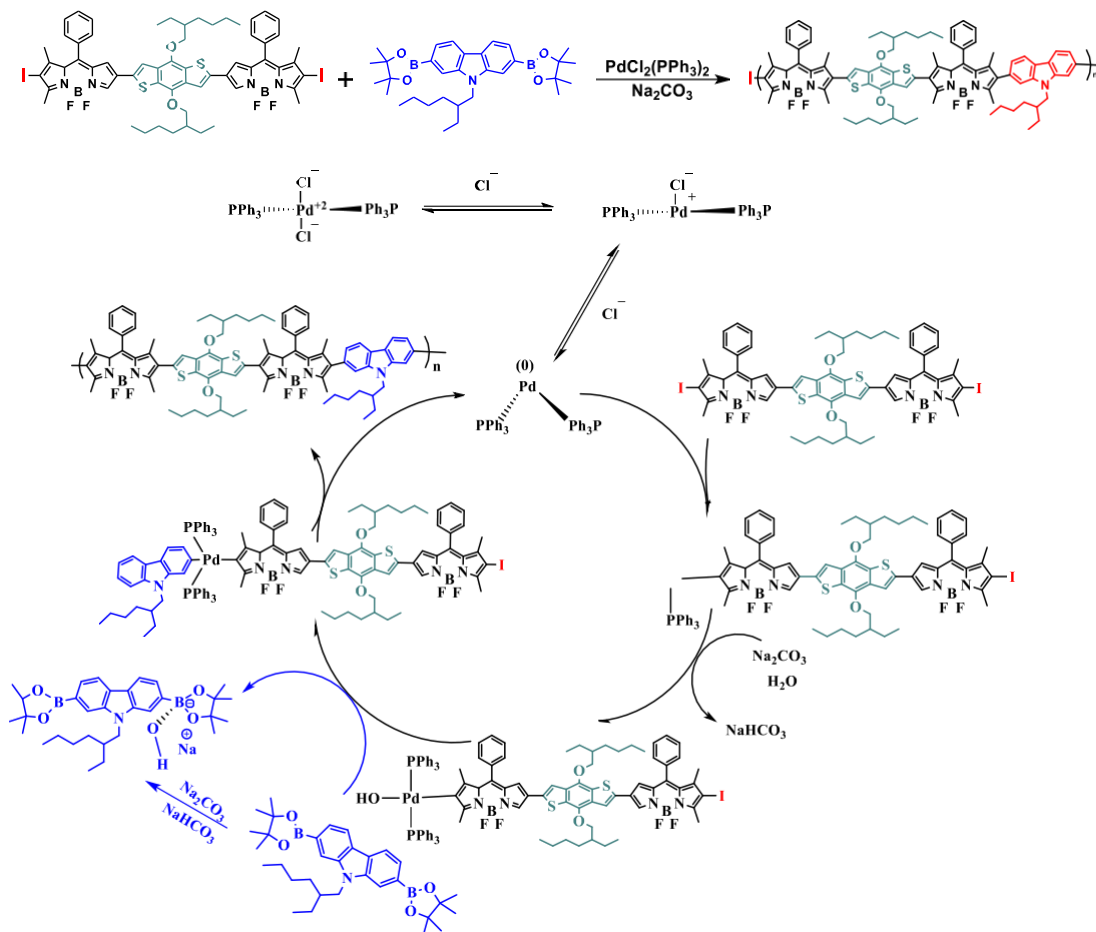
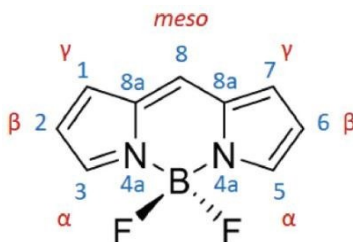


Figura 24. Ciclo catalítico de la reacción de acoplamiento, cruzada de Suzuki-Miyaura para la obtención del heptámero NA-7AHH y el polímero NA-nPA.

5.2 Caracterización por Resonancia Magnética Nuclear (RMN)

5.2.1 ^1H RMN del BODIPY

Con finalidad de términos comparativos, la numeración de las diferentes posiciones del BODIPY se presenta a continuación, ya que es común nombrarlo con numeración como posiciones 1, 7 o bien con letras griegas como posición gamma (γ), y así sucesivamente para cada una de las posiciones.



En el espectro de la Figura 25.a del By-Ph, éste presenta dos multipletes: uno a δ :7.50 ppm (b y c), y otro a 7.31 (a) asignados al fenilo en posición *meso*. La señal de los protones sustituidos en posiciones 2,6 (o beta) dan como señal un singulete con un desplazamiento en δ :5.9 ppm, que integra para dos protones. En el espectro se puede observar que los metilos sustituidos en posiciones 1,7 son diferentes a aquellos sustituidos en posiciones 3,5 y ambos parecen como dos singuletes a $\delta = 1.40$ y a $\delta = 2.58$ ppm, siendo este último el que corresponde a los metilos adyacentes al complejo $-\text{BF}_2$ (3,5).

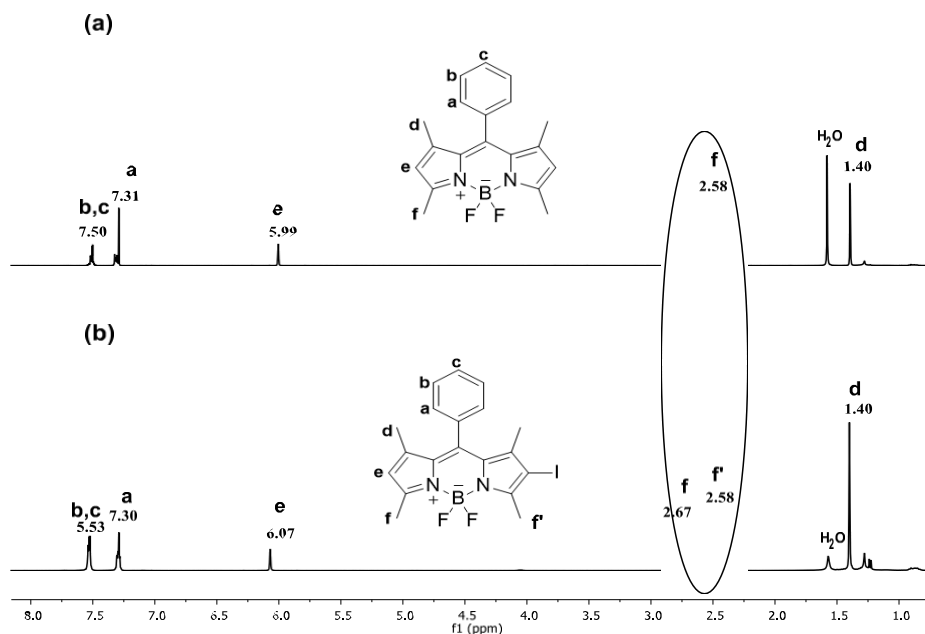


Figura 25. Espectros de ^1H RMN correspondientes al BODIPY: A) By-Ph y B) monoyodado By-HI.

En cuanto al espectro de la Figura 25.b del By-HI, dada la geometría de esta molécula asimétrica, vemos dos principales características que confirman la estructura esperada y de que sí se llevó a cabo la yodación en una sola posición, como es: el que hay tres tipos de protones de los metilos siendo los de las posiciones 1,7 generando un singulete como multiplicidad a 1.40 ppm, mientras

que el metilo en posición 3, también da un singulete en 2.58 ppm, pero el metilo en posición 5 (f') se ve afectado por la cercanía del yodo y se desplaza el singulete hacia campos más bajos a 2.67 ppm. También el protón que se ligeramente afectado por el yodo, es el de la posición 2 que aparece a 6.07 ppm. La integración de este protón es la mitad de lo que fue el By-Ph.

5.2.2 ^1H RMN del trímero con terminación Hidrógeno (NA-3AHH)

En la Figura 26 se presenta el espectro del trímero NA-3AHH donde se puede apreciar que el espectro muestra señales características de los dos compuestos de partida como el BDT y el BODIPY By-Ph. Las principales señales que confirman la estructura se encuentran: i) en la región alifática donde aparecen las señales de los metilos del BDT (i→k). Sin embargo, son los protones alfa de la cadena alcoxi-etil-hexil del BDT (h) a 4.19 ppm los que hacen evidente su acoplamiento con el By-Ph. De hecho, este acoplamiento genera iii) la aparición del protón aromático del BDT (g) a 7.18 ppm; desplazado a campos altos con respecto al BDT (7.51 ppm). También, iv) los protones (a) del fenilo en *meso* tienen un ligero desplazamiento a campos bajos 7.36 ppm (en el By-Ph están a 7.28 ppm) seguramente por el efecto de los metilos del By-Ph, los cuales por cierto todos son diferentes. Nótese que vi) los adyacentes al complejo $-\text{BF}_2$ (en posición 3,5), ambos son diferentes dando como resultado dos singuletes, tal y como el By-Ph pero ligeramente desplazados a 2.69 (f) y 2.63 ppm (f'), mientras que los metilos en posiciones 1,7 también se vuelven diferentes generando un singulete a 1.47 ppm (d) y otro a 1.43 ppm (d'). Otra característica vii) es que desaparecen los protones del trimetilestaño, donde en el BDT aparecen a 0.45 ppm (o). En general, el espectro de ^1H corrobora la estructura esperada.

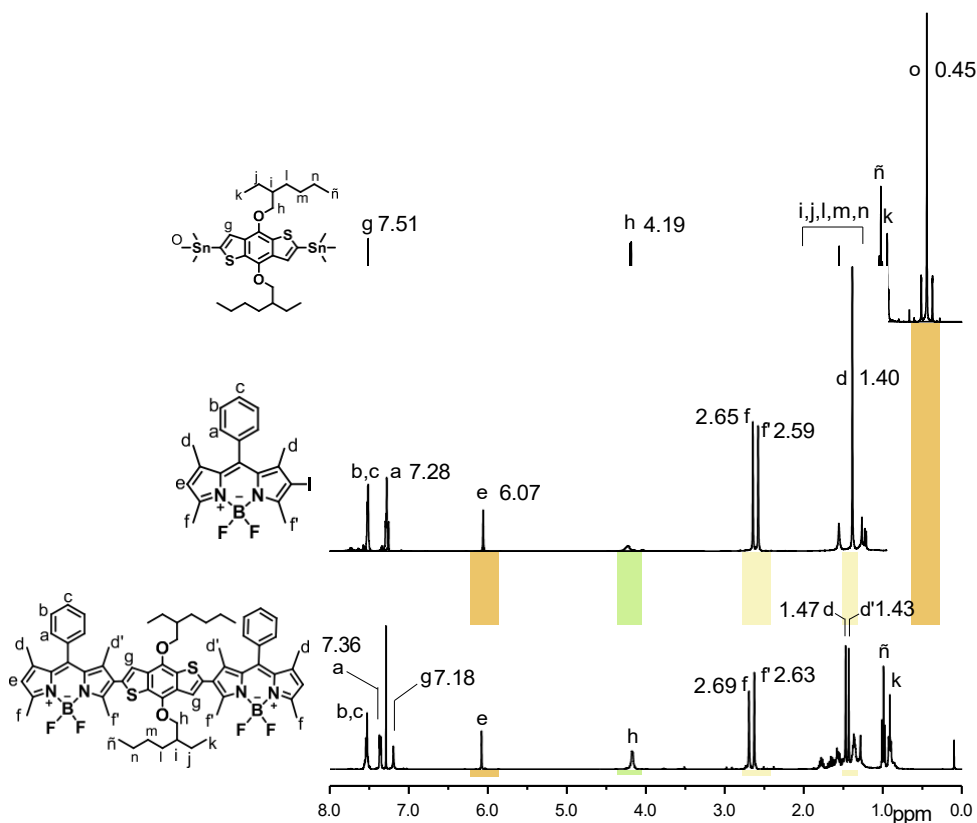


Figura 26. Espectro comparativo de los precursores BDT (arriba), del By-HI (centro) y del triarilo NA-3HH en $CDCl_3$.

5.2.3 1H RMN de los trímeros NA-3AHH, NA-3AHI, NA-3AII

De acuerdo con la Figura 21, en el esquema general de reacción, una vez sintetizado el trímero NA-3AHH, éste se dividió en dos porciones, de las cual una se sometió a una mono-yodación en la posición 2 (β) para formar el trímero con un yodo NA-3AHI, mientras que la otra porción se yodo en las dos posiciones terminales 2,6' (β , β') formando el trímero con yodos terminales NA-3AII. El espectro de ambos compuestos se presenta en forma comparativa con respecto al del trímero precursor NA-3AHH, Figura 27.

De acuerdo a esta figura la mono y bi-yodación da señales resonantes muy diferentes entre los tres trímeros, justamente por el efecto del yodo, en donde las principales características se centran en: i) la integración del protón (e) para el trímero NA-3AHH es de dos, pero para el NA-3AHI es de solo un protón, mientras que para el di-yodado esta señal desaparece. Otra señal distintiva, ii) es el metileno (h) de la cadena alifática alcoxi a 4.17 ppm que integra

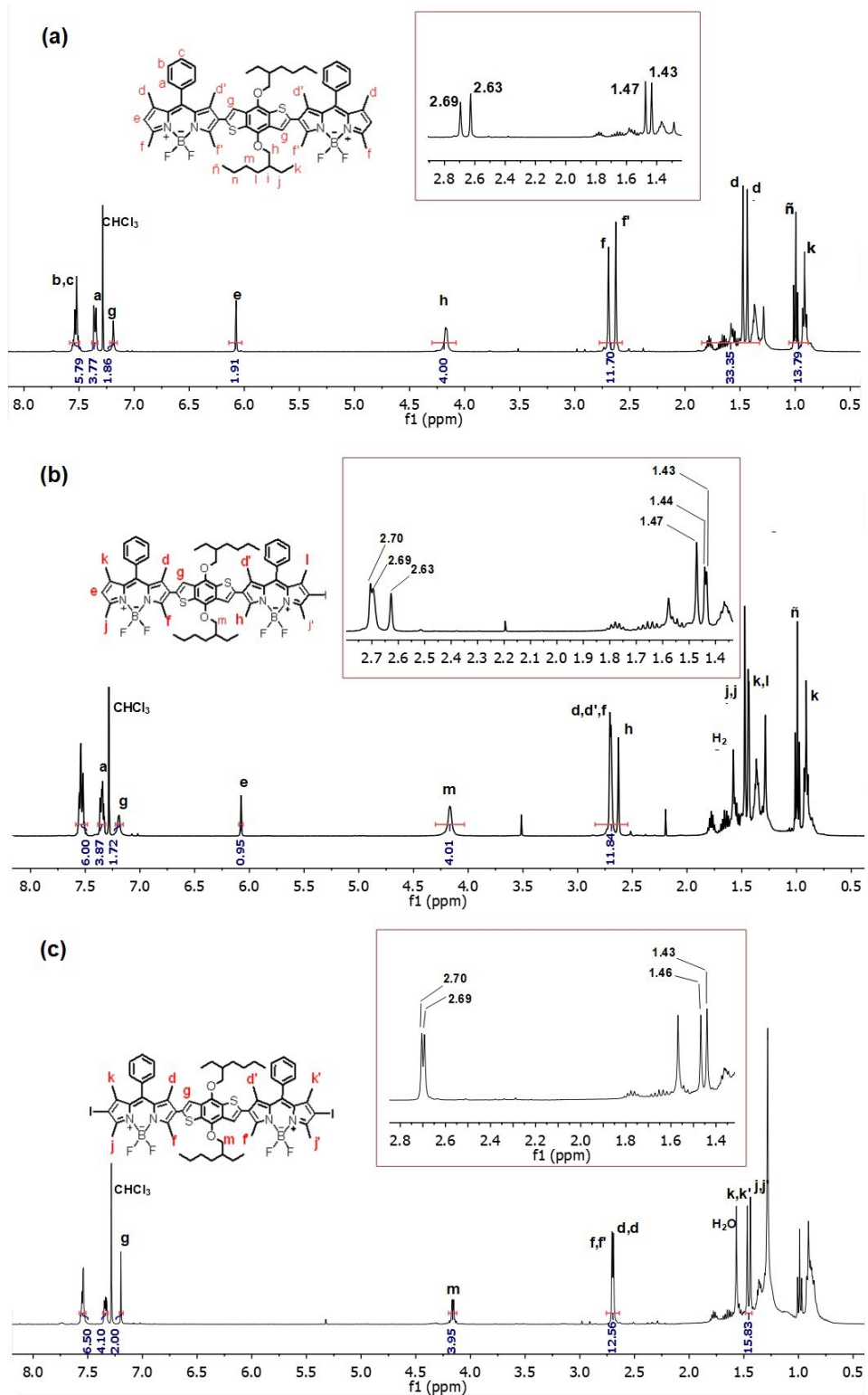
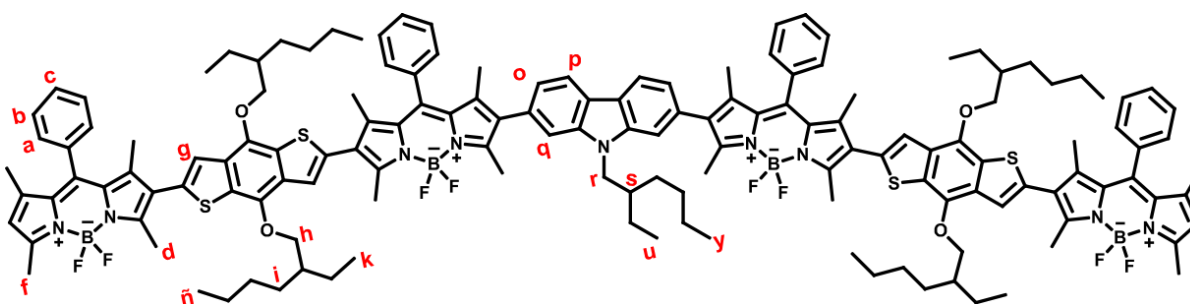


Figura 27. Espectro comparativo de ^1H RMN de los trómeros arilos en CDCl_3 .

siempre para 4 protones; señal inequívoca de el acoplamiento del BDT con el BODIPY. Sin embargo, iii) son los metilos de los BODIPYs los que dan multiplicidad y desplazamiento muy característico de la sustitución del iodo. A este respecto, ya habíamos discutido que los metilos adyacentes al complejo $-BF_2$ eran diferentes a los metilos adyacentes al fenilo en meso, Esta diferencia hace más notoria con el trímero monoyodado en donde prácticamente todos los metilos son diferentes, lo que indica el rompimiento de simetría de la molécula. Sin embargo, al estar di-yodado: NA-3AII, la simetría regresa y se observan solo 4 señales, diferenciándose los 4 centrales, de los 4 externos

5.2.4 1H RMN del Heptámero NA-7AHH

Se caracterizó el heptámero mediante RMN de 1H y ^{13}C , sin embargo, debido al tamaño de la molécula las señales en el espectro de protón se ensancharon de manera que no fue posible hacer una asignación eficiente de las señales del producto. Por lo tanto, se analizó la muestra por HSQC, mediante esta técnica es posible obtener la correlación de los protones y los carbonos presentes en la molécula. En el espectro de HSQC que se muestra en la Figura 28. se puede corroborar que se llevó a cabo el acoplamiento del carbazol al trímero, ya que se encuentran las señales de los protones aromáticos en 7.54-129.25 (o,q) y 4.34-64.70 (r) correspondientes al protón alfa al nitrógeno del carbazol respectivamente. Además, se observa un desplazamiento químico de los metilos de los BODIPYs hacia campos altos con respecto al NA-3AHI.



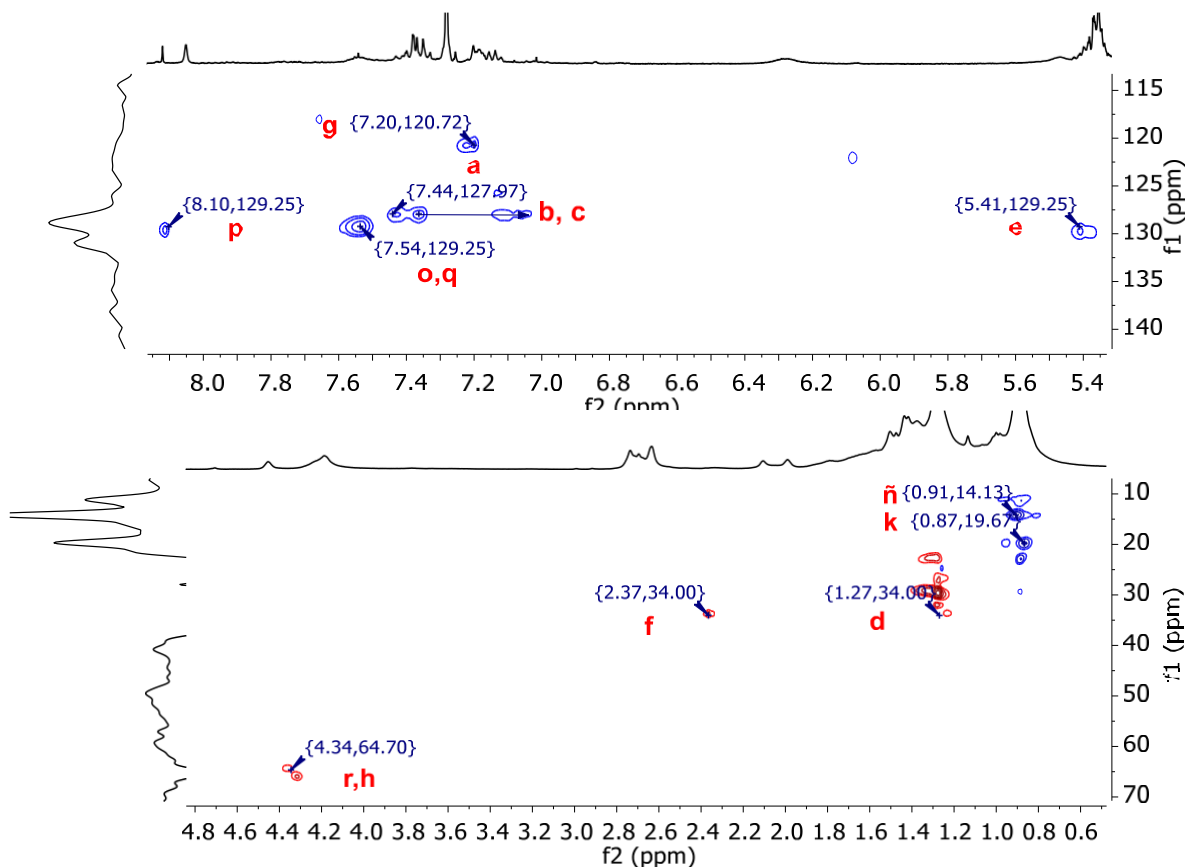


Figura 28. Espectro de HSQC del NA-7AHH en CDCl₃, región aromática (arriba), región alifática (abajo).

5.2.5 ¹H RMN del Copolímero NA-nPA

El espectro de HSQC del polímero (Figura 29), es muy similar al espectro del heptámero ya que presenta las señales mediante las cuales se puede corroborar que se llevó a cabo el acoplamiento del carbazol al trímero. En 4.19, 75.99 se observan las señales correspondientes al protón alfa al nitrógeno y a los protones aromáticos del carbazol respectivamente, sin embargo, estas señales se encuentran acopladas, lo cual se atribuye al aumento en el peso molecular. Además en 7.20, 110.56 (o,q) y 8.13, 120.71 (p) se encuentran las señales aromáticas de la unidad de carbazol. Mientras que en 7.23, 120.71 (g), 7.55, 129.35 (b,c) y 7.43, 129.35 (a) se observan las señales aromáticas de la unidad BDT, y de los protones del fenilo del BODIPY respectivamente.

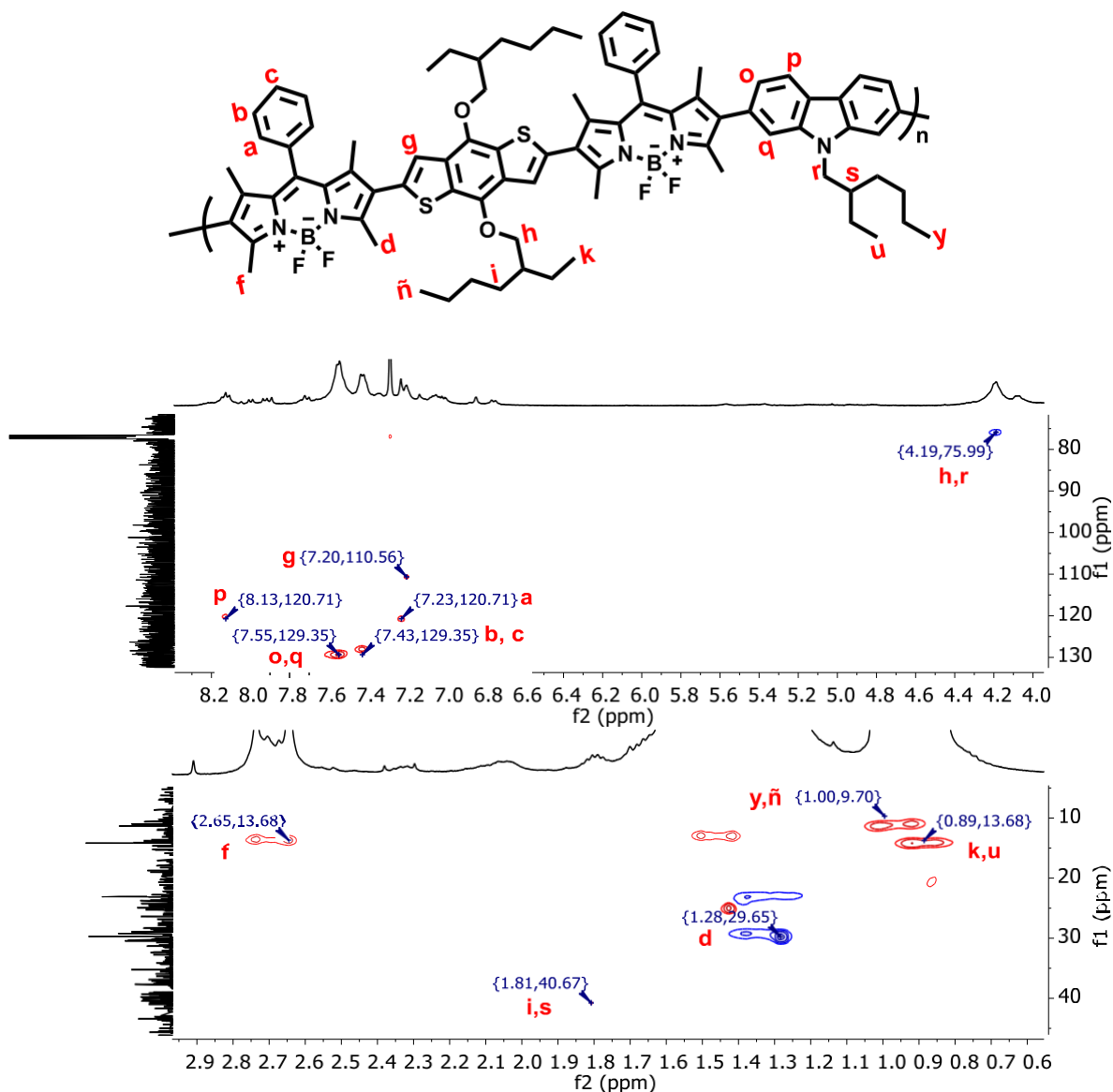


Figura 29. Espectro de HSQC del NA-nPA en CDCl₃, región aromática (arriba), región alifática (abajo).

5.3 Caracterización por Espectrometría de masas

5.3.1 Espectro de masas de los trímeros NA-3AHH, NA-3AHI y NA-3AII.

Adicionalmente, se realizó la caracterización mediante espectrometría de masas MALDI-TOF para confirmar la estructura de los trímeros, se encontró que el 2-[(2E)-3-(4-terc-butilfenil)-2-metilprop-2-enilideno] malononitrilo (DCTB), como matriz los iones están bien definidos y se

detectaron los fragmentos positivos, Figura 30. Todos los trímeros presentaron el ion másico correspondiente a su masa, así, por ejemplo, para el trímero NA-3HH, el m/z experimental fue de 1090.773 Da, mientras que el teórico para $C_{64}H_{72}B_2F_4N_4O_2S_2$ es de 1092.52. Para el trímero NA-3AHI el m/z experimental fue de 1216.39 D, y el teórico para $C_{64}H_{71}B_2F_4IN_4O_2S_2$ es de 1216.41. El trímero di-yodado dio un m/z experimental de 1343.86 D, mientras que el teórico para $C_{64}H_{70}B_2F_4I_2N_4O_2S_2$ es de 1342.32. En general, el ion molecular coincide con la masa molecular de los trímeros esperados. Otra evidencia, son los fragmentos que se originan de cada uno de ellos, de los cuales en general las tres estructuras son muy estables en cuanto a la parte aromática, es decir los tres triarilos no se fragmentan en la parte de los BODIPYs y/o BDT, no obstante, si presentan fragmentos muy particulares que dependen de los sustituyentes terminales. El trímero que termina en hidrógeno NA-3AHH presenta principalmente 4 fragmentos principales. El primer fragmento consiste en la pérdida de un complejo $-BF_2$, mientras que el otro complejo solo pierde solo un flúor, sugiriendo que el Boro se estabiliza con enlaces formales con los Nitrógenos pirrólicos y con un flúor; aunque también tiene un rompimiento primario de la cadena hidrocarbonada. El segundo fragmento corresponde a la estructura con la pérdida del flúor, quedando el Boro en su lugar con un átomo de hidrógeno. En el tercer fragmento, se pierde el flúor, y el $-OH$ del BDT pierde el hidrógeno, donde por resonancia, el oxígeno forma un grupo quinona y da lugar a que el BODIPY pierde también un $-H$, provocando que entonces la estructura se estabilice en modo quinoide.

Cuando el trímero tiene terminación con un yodo y un hidrógeno NA-3AHI, la primera pérdida es la del átomo de yodo, mientras que, en el segundo fragmento, ocurre la pérdida de átomos de flúor para dejar los Boros unidos a los N-pirrólicos; posteriormente, hay la pérdida de los Boros. Por último y el que constituye el fragmento más abundante, es cuando hay rompimiento primario, pero no total de las dos cadenas alifáticas.

El trímero con terminación de 2 yodos NA-3AIHI, se esperaría que los yodos fueran los primeros en salir, sin embargo, los que se pierden primeramente, son: un complejo de $-BF_2$ y los dos átomos de flúor del otro Boro. En un segundo fragmento se identifica una estructura sin Boro y rompimientos primarios de una sola cadena alifática. El fragmento más abundante es en donde el oxígeno forma un grupo quinona y da lugar a que el BODIPY pierde también un $-H$ formando la estructura quinoide. Es en el último de los fragmentos donde se pierde un yodo.

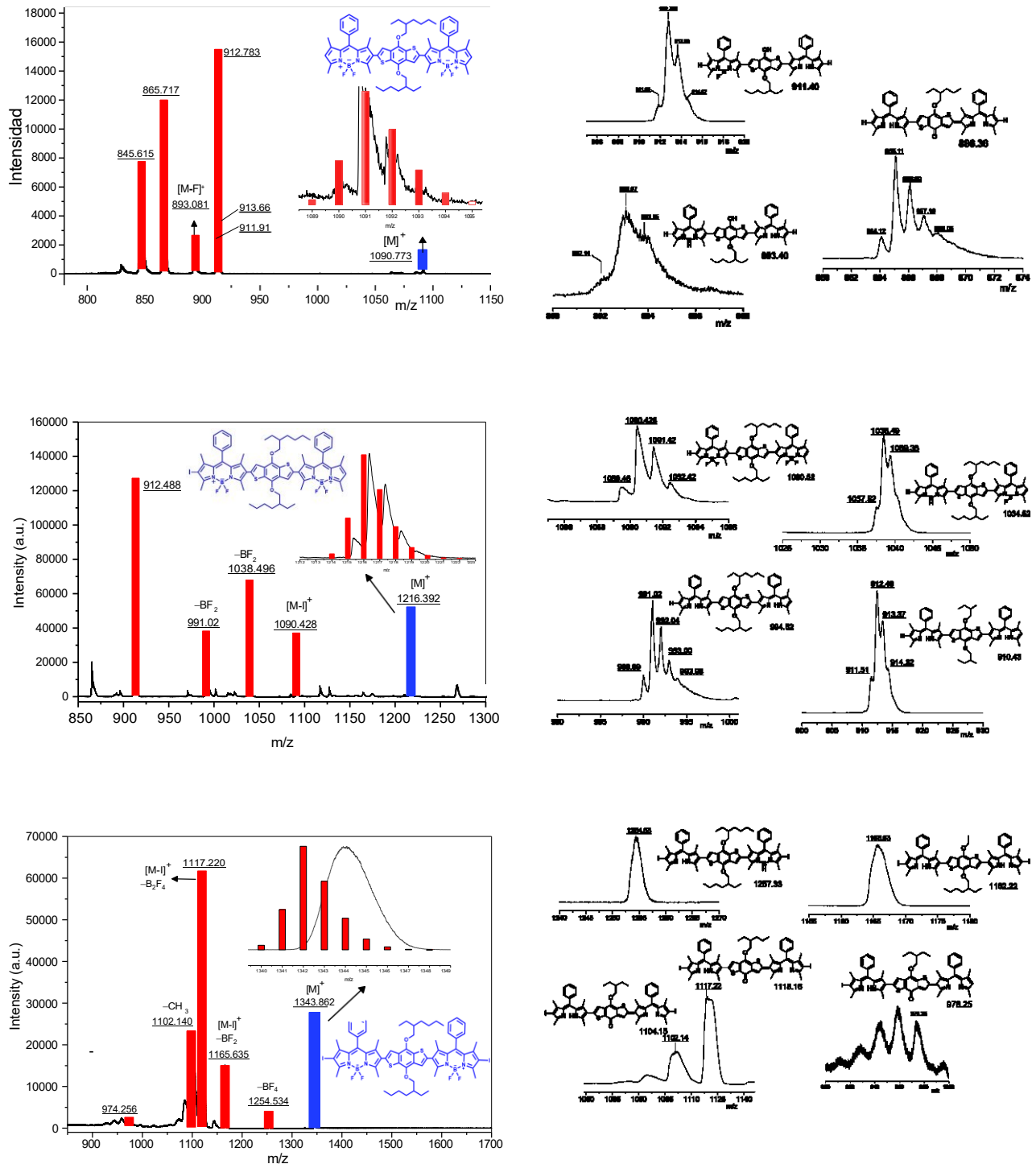
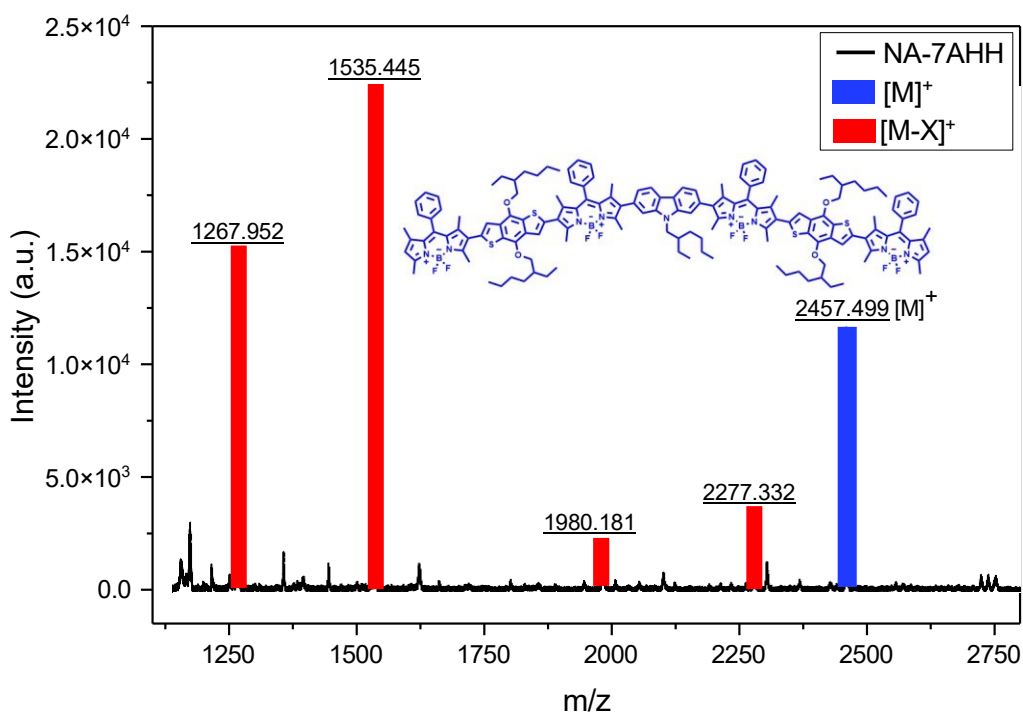


Figura 30. Espectro de masas MALDI-TOF de los trimeros: NA-3HH (arriba), NA-3HI (en medio) y NA-3II (abajo) empleando DCTB como matriz, en modo positivo y reflectancia. La fragmentación de los principales iones y su patrón isotópico se muestra debajo de cada espectro.

5.3.2 Espectro de masas del NA-7AHH

El espectro de masas correspondiente al heptámero **NA-7AHH** se muestra en la Figura 31. El ion molecular catiónico encontrado es de $[M]^+$ $m/z = 2457.499$ Da (barra color azul), mientras que el valor teórico calculado es de 2457.215 Da para $C_{148}H_{165}B_4F_8N_9O_4S_4$. La tendencia de fragmentación encontrada en los trímero se aplicó en la fragmentación del heptámero, la cual consiste en cuatro principales fragmentos: 1) primeramente, en la pérdida de dos complejos $-BF_2$, reacomodo de un complejo a $-BH$ y fragmentación primaria de una cadena ($-CH_3$) para dar un ion de m/z 2253.22, 2) después hay pérdida de todos los Boros y fragmentación primaria de cadenas alifáticas para dar otro ion de m/z 1980.87, 3) el heptámero pierde todo el grupo fenil-dipirrol de uno de los extremos, dejando al BDT en su forma quinoide y generando un ion con relación masa/carga de 1537.54, 4) el último fragmento que se identificó fue la pérdida de otro fenil-pirrol del otro extremo generando un ion con m/z de 1264.40. No hubo más fragmentos, lo que indica que esta molécula con 5 arilos es muy estable; posiblemente por la alta resonancia de enlaces que participan entre los diferentes grupos funcionales y arilos. En general, se comprobó por espectrometría de masas que la estructura del **NA-7AHH** es la esperada.



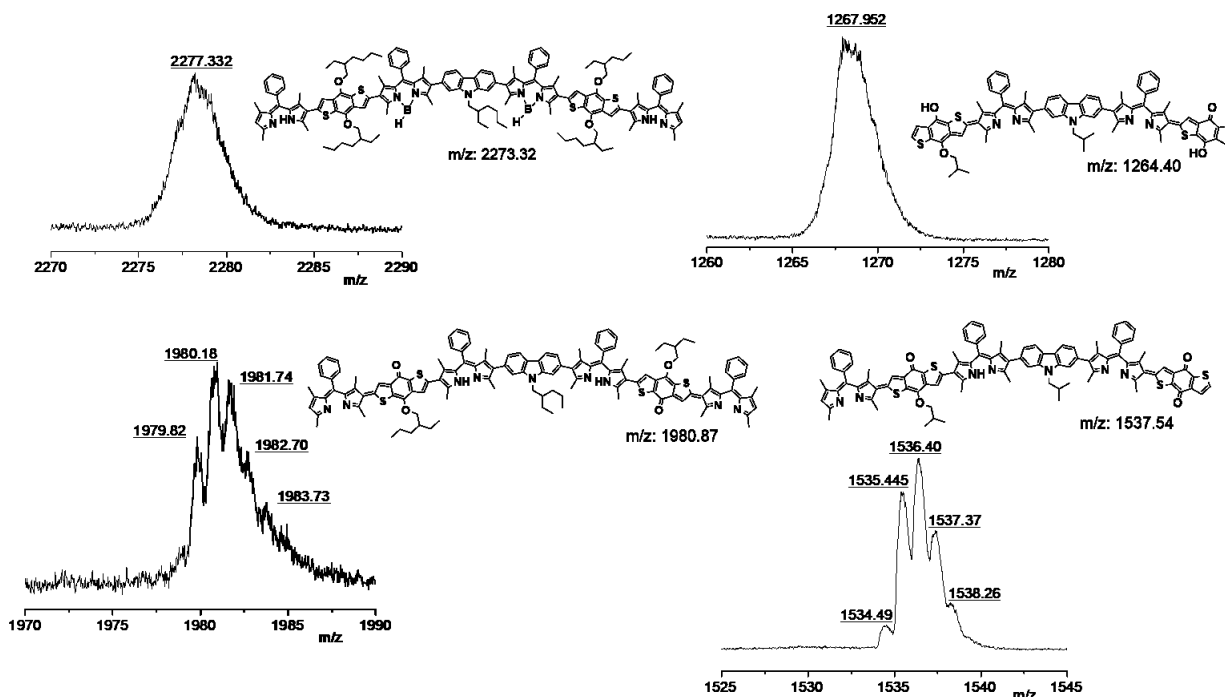


Figura 31. Espectro de masas MALDI-TOF del NA-7AHH empleando DCTB como matriz. Los principales fragmentos de iones positivos y su patrón isotópico se muestran debajo del espectro.

5.4 Caracterización por Cromatografía por Permeación de Gel (GPC)

El peso molecular promedio del polímero NA-nPA se determinó utilizando curvas de calibración de PS en un equipo Alliance 2695, inyectando 100 μ L de muestra a 30°C con THF como fluente y utilizando índice de refracción como método de detección.

La curva es multimodal y da un peso molecular promedio M_w de 45,357 Daltons y un numeral promedio M_n de 5,575 Da con un índice de polidispersidad IP alto de 8.13, siendo un valor normal al ser una reacción de policondensación. Esto corrobora que se llevó a cabo la polimerización, y por lo cual se observan bandas anchas por ^1H . El peso molecular correspondiente a la unidad repetitiva es (1368.45 g/mol), por lo tanto, le corresponden 4 unidades repetitivas al NA-nPA.

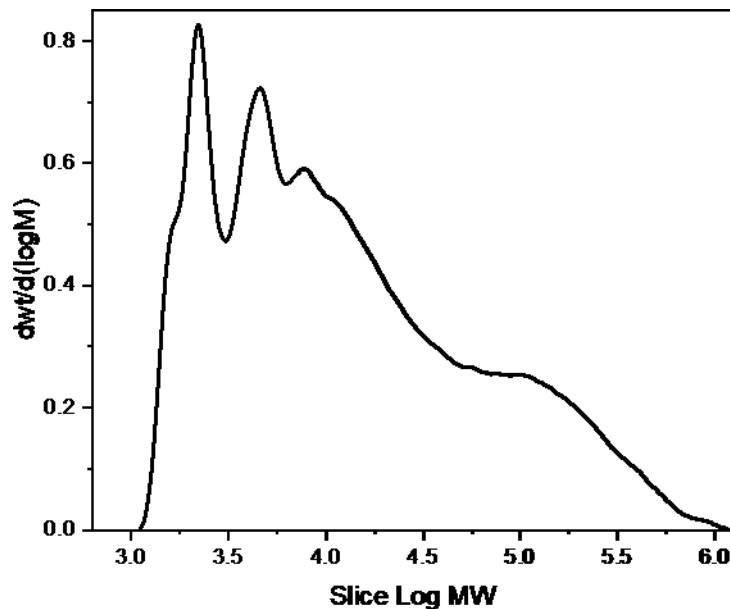


Figura 32. Cromatograma de GPC del NA-nPA.

5.5 Caracterización por Espectroscopia UV-Vis y de Fluorescencia Estática y Dinámica (Fotofísica)

Para poder discutir los datos espectroscópicos de las macromoléculas, se analizaron por espectroscopia UV-Vis, los precursores de las reacciones: trímeros yodados en la posición 2 del BODIPY (NA-3AHI, precursor del heptámero) y en las posiciones 2 y 5 (NA-3AII, precursor del polímero) y las moléculas de referencias como el BODIPY con *meso* fenilo By-Ph, BDT-Sn, y carbazol 2,7-Cz, Figura 33. El BDT y el carbazol 2,7-Cz presentan un espectro de absorción del tipo excitónico con su pico principal en 362 nm y 353 nm, respectivamente debido a la transición electrónica HOMO-LUMO. De igual manera, By-Ph presenta una banda neta de tipo excitónico con máximo $\lambda_{max} = 503$ nm, y su réplica vibrónica a 480 nm atribuida a la transición electrónica $S_0 \rightarrow S_1$ (HOMO \rightarrow LUMO), y picos entre 300 y 400 nm debidos a las transiciones electrónicas $S_0 \rightarrow S_n$ ($n \geq 2$).^[46] El pico principal presenta un desplazamiento batocrómico al pasar a los trímeros NA-3AHI (534 nm) y al NA-3AII (536 nm), el cual se puede explicar por el incremento de la conjugación por la inserción de un anillo BDT entre las dos unidades de BODIPY. También se puede apreciar que la banda se hace más ancha comparativamente al By-Ph, lo cual es congruente con el incremento en el número de posibles rotameros por la libre

rotación alrededor de los enlaces entre el BDT y las dos unidades de BODIPY. Además, en la región entre 300 nm y 400 nm la absorbancia se incrementa (con respecto al pico principal) comparativamente al By-Ph, ya que en las macromoléculas se solapan con las bandas del BODIPY, y las que se derivan del BDT.

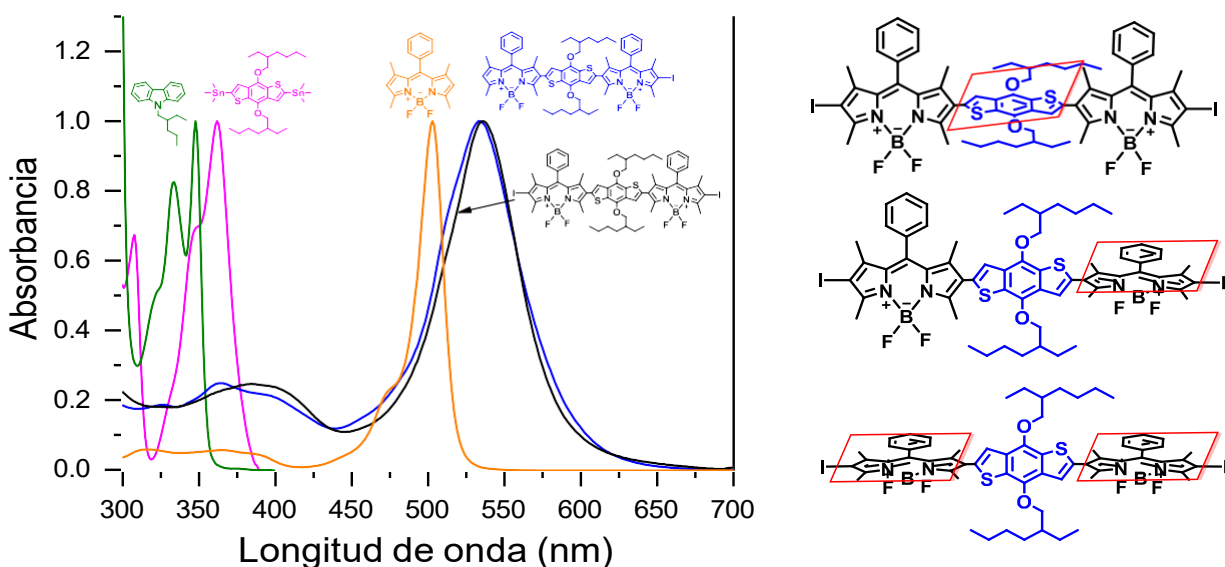


Figura 33. (derecha) Espectro de absorción UV-Visible normalizado, de carbazol 2,7-Cz (verde), BDT (magenta), By-Ph (naranja), y los trímeros yodados NA-3AHI (línea azul) y NA-3AII (línea negra) en cloroformo. (izquierda) ejemplo de 3/n número de rotámeros de NA-3AII.

Como se puede observar en la Figura 34, el espectro de absorción UV-Vis del trímero NA-3AHH es muy similar a la de los otros dos trímeros yodados, pero éstos tienen un desplazamiento hipsocrómico debido a la sustitución de los yodos; los cuales tienen un carácter inductivo positivo, por el H. En los espectros, tanto del NA-7AHH, como del NA-nPA, predominan al igual que en los trímeros, las transiciones del BODIPY, sin embargo, es posible observar un desplazamiento batocrómico del pico principal al pasar del NA-3AHH (520 nm), al NA-7AHH (542 nm) y al NA-nPA (550 nm). Esto indica que al modificar el BODIPY en la posición α , con el carbazol que es otro arilo electrón donador aumenta posteriormente la longitud de conjugación, y disminuyendo la energía entre los orbitales $\pi-\pi^*$ (Fan et al., 2021). Incluso es posible que el pico presente carácter de transferencia de carga por la alternancia de estas unidades donadoras con el BODIPY como aceptor (Wang et al., 2011). Por consiguiente, el valor de band gap óptico E_g disminuye de 2.01 eV, 1.83 eV y 1.76 eV, para el NA-3AHH, NA-7AHH y NA-nPA,

respectivamente, de acuerdo con la tendencia observada en los máximos. De forma general, el valor de E_g se encuentra para las tres macromoléculas dentro del rango de los materiales semiconductores y en particular en el rango de materiales de baja brecha energética. La diferencia en la longitud de onda máxima de absorción de solo 8 nm entre el heptámero y el polímero indica que el límite de la conjugación efectiva se encuentra muy cercana con el heptámero.

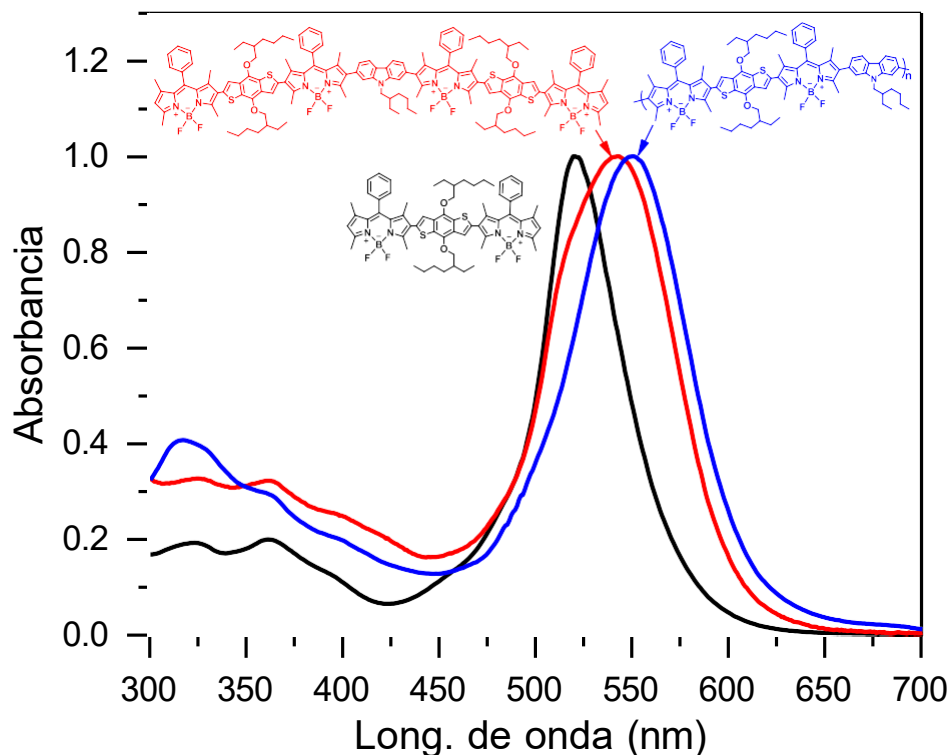


Figura 34. Espectro de absorción UV-Visible normalizado del NA-3AHH (línea negra), NA-7AHH (línea roja) y NA-nPA (línea azul) en cloroformo.

Como se puede observar en la Tabla 2, el ancho de banda a mitad de altura en absorción ($HHBW_{abs}$) se incrementa pasando del trímero (48 nm) al heptámero y polímero (ambos 72 nm), lo cual indica que aumenta el número de conformeros por rotación (rotameros), debido al incremento en el número de unidades repetitivas y a la introducción del carbazol. Esta modificación también es posiblemente la responsable del menor coeficiente de extinción molar (ϵ) calculado con el pico del BODIPY del heptámero y con respecto al trímero.

Las tres macromoléculas se analizaron también por espectroscopia de fluorescencia, Figura 35, y como como aspecto comparativo también se estudiaron las propiedades de emisión de los trómeros precursores yodados y de las moléculas de referencia: carbazol, BDT-Sn, del By-Ph. Estas últimas tres moléculas presentan un espectro de fluorescencia de tipo excitónico, casi especular al de absorción, es decir con un pico máximo (352 nm para el carbazol, 404 nm para el BDT-Sn, y 514 nm para el By-Ph) muy estrecho y una réplica vibrónica hacia el rojo, lo cual es característico de fluoróforos moleculares. En las macromoléculas, la banda de emisión, por el contrario, no está estructurada es decir no se observan replicas vibrónicas y el ancho de banda es bastante grande ($HHBW_{em} \approx 70$ nm). Este ensanchamiento puede atribuirse al alto números de rotámeros que se pueden seguir presentando en el estado excitado por ser sistemas conjugados de tipo macromolecular, o bien a que la emisión se deba a estados excitados de transferencia de carga, lo cual es consistente con el tipo de estructura donador (BDT y/o carbazol)-aceptor (BODIPYs).

Tabla 2. Propiedades fotofísicas en cloroformo de las macromoléculas de estudio y moléculas de referencia.

Compuesto	λ_{abs} [nm]	ϵ [$10^4 M^{-1}cm^{-1}$]	$HHBW_{abs}$ [nm]	E_g [eV]	λ_{em} [nm]	$HHBW_{em}$ [nm]	$\Delta\nu$ [cm^{-1}]	$E_{1,0}$ [eV]	ϕ [%]	τ [ns]	$k_{rad} \times 10^9$ [s^{-1}]	$k_{nr} \times 10^9$ [s^{-1}]
BDT	362	0.3	31	3.2	404	59	2872	3.3	5	n.d.	n.d.	n.d.
By-Ph	502	6.5	20	2.4	514	25	465	2.4	63.0	2.9	0.22	0.13
2,7-Cz	348	0.5	30	3.5	352	28	326	3.5	6.0	1.5	0.04	0.63
NA-3AHI	534	3.7	62	2.0	578	80	1425	2.2	1.3	n.d.	n.d.	n.d.
NA-3AII	536	2.2	57	2.0	584	70	1533	2.2	0.7	n.d.	n.d.	n.d.
NA-3AH	521	3.9	48	2.0	571	67	1681	2.3	60	2.4	0.25	0.17
NA-7AHH	542	1.1	72	1.8	598	67	1728	2.2	2	2.8	0.01	0.35
NA-nPA	550	n.d.	72	1.8	600	75	1515	2.1	3	2.0	0.01	0.48

En cuanto a los máximos de la longitud de onda de emisión λ_{em} , el desplazamiento es en siguiente orden: del NA-3AHH (571 nm), al NA-7AHH (598 nm) y al NA-nPA (600 nm) manteniendo la misma tendencia que el espectro de absorción, y en acuerdo con el incremento de las unidades conjugadas. De manera inversamente proporcional, la energía del primer estado excitado $E_{1,0}$ disminuye al pasar del trómero al heptámero.

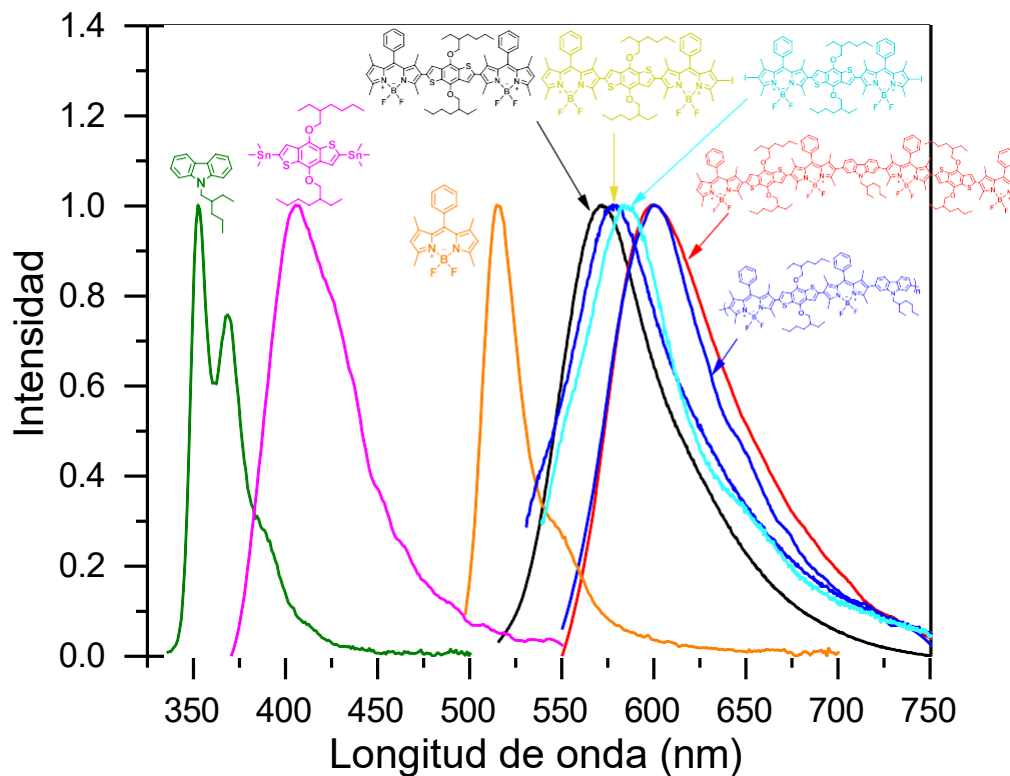


Figura 35. Espectro normalizado de fluorescencia de las diferentes macromoléculas sintetizadas: NA-3AHH (línea negra), NA-3AHI (línea amarilla), NA-3AII (línea cian), NA-7AHH (línea roja) y NA-nPA (línea azul) en CHCl_3 . Se incluyen los espectros del carbazol (línea oliva), BDT-Sn (línea magenta), y By-Ph (línea naranja) como referencia.

En lo que concierne al rendimiento cuántico ϕ se observa que el trímero presenta un valor prácticamente idéntico al del By-Ph (60 %), lo cual sugiere que la emisión se deriva de esa unidad, mientras que hay una disminución notable pasando al heptámero (2 %) y polímero (3 %). El desplazamiento de Stokes $\Delta\nu$ es muy similar entre las tres macromoléculas y de hecho para el polímero es menor que el del trímero, por lo que el “quenching” no se debe a pérdidas por conversión interna, corroborando la posibilidad de que haya un proceso de transferencia de carga intramolecular en estas dos macromoléculas. Cabe mencionar que los trímeros yodados presentan una fluorescencia muy baja con ϕ de 1.3 y 0.7 % respectivamente. La disminución del rendimiento cuántico con respecto al trímero con H (60 %) se debe a cruce de sistema de singulete a triplete, favorecido por la presencia del átomo pesado de yodo. Debido al valor extremadamente bajo de fluorescencia para esas moléculas no fue posible determinar el tiempo de vida.

Tomando en cuenta las propiedades fotofísicas analizadas, las cuales se resumen en la Tabla 2, se observa que el heptámero y el polímero presentan muy baja brecha energética y posible transferencia de carga intramolecular que podría ser del BDT y carbazol hacia los BODIPYs. También, hay bandas de absorción que van desde el ultravioleta hasta la región del rojo, abarcando un amplio rango del espectro electromagnético, lo cual los hace ser materiales atractivos para el desarrollo de celdas fotovoltaicas. En cuanto a las otras macromoléculas, se puede observar en la Tabla 2 que el valor promedio de tiempo de vida (τ): obtenido por un ajuste “fit” que es del tipo bi-exponencial, Figura 36, es similar al encontrado para el BODIPY de referencia, By-Ph, confirmando que la emisión se debe a la de-excitación de estas unidades. En particular, los valores de la constante radiativa (k_{rad}) y no radiativa (k_{nr}), calculados a partir de ϕ y τ son muy similares entre el NA-3AHH y el By-Ph mientras que para el heptámero y polímero la $k_{\text{rad}}/k_{\text{nr}}$ es mucho menor/mayor como consecuencia del menor valor de rendimiento cuántico.

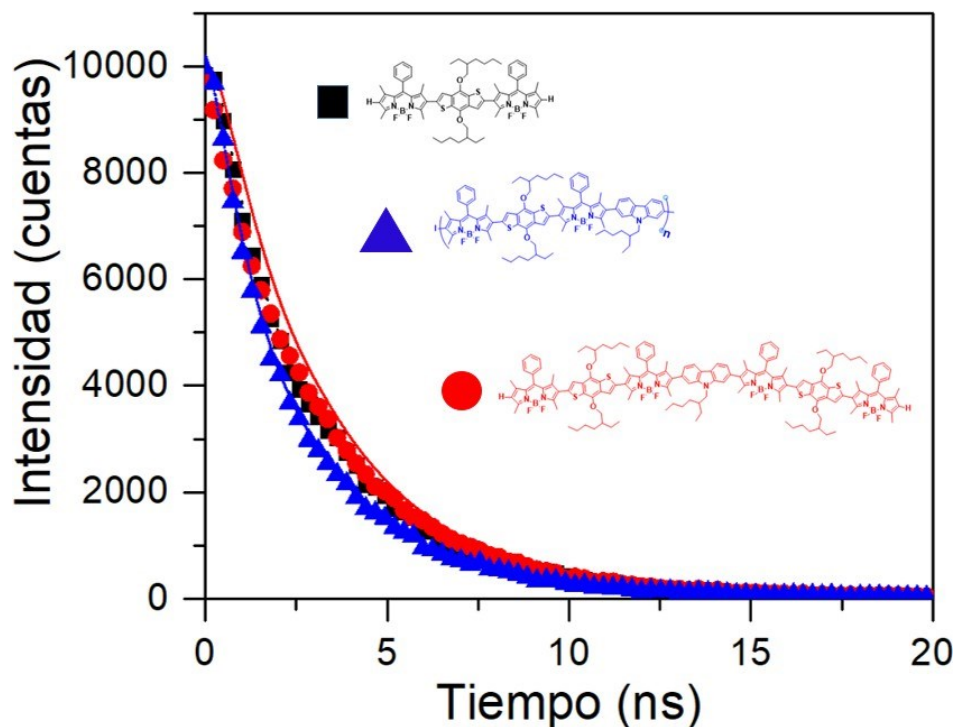


Figura 36. Decaimientos de fluorescencia de las macromoléculas NA-3AHH (cuadrados), NA-7AHH (círculos) y NA-nPA (triángulos) en cloroformo y el ajuste “fit” (líneas punteadas).

5.6 Cálculos teóricos

Las geometrías de todas las macromoléculas fueron optimizadas en Orca utilizando el funcional wB97X-D3 y la base def2-TZVP. En el diagrama energético de los orbitales moleculares en la Figura 37 se presenta la distribución electrónica de los orbitales frontera HOMO y LUMO. Hay que destacar que la deslocalización del HOMO se sitúa a lo largo de cada molécula, por el contrario, en el orbital molecular LUMO, la distribución electrónica de las 3 moléculas se observa el mismo comportamiento en donde este se encuentra localizado principalmente las unidades de BODIPY, lo que indica el carácter atractor de electrones y el efecto push-pull en las 3 moléculas. Mediante este diagrama es posible observar que los valores de HOMO/LUMO permiten apreciar la disminución de la brecha energética que es proporcional al aumento de la conjugación.

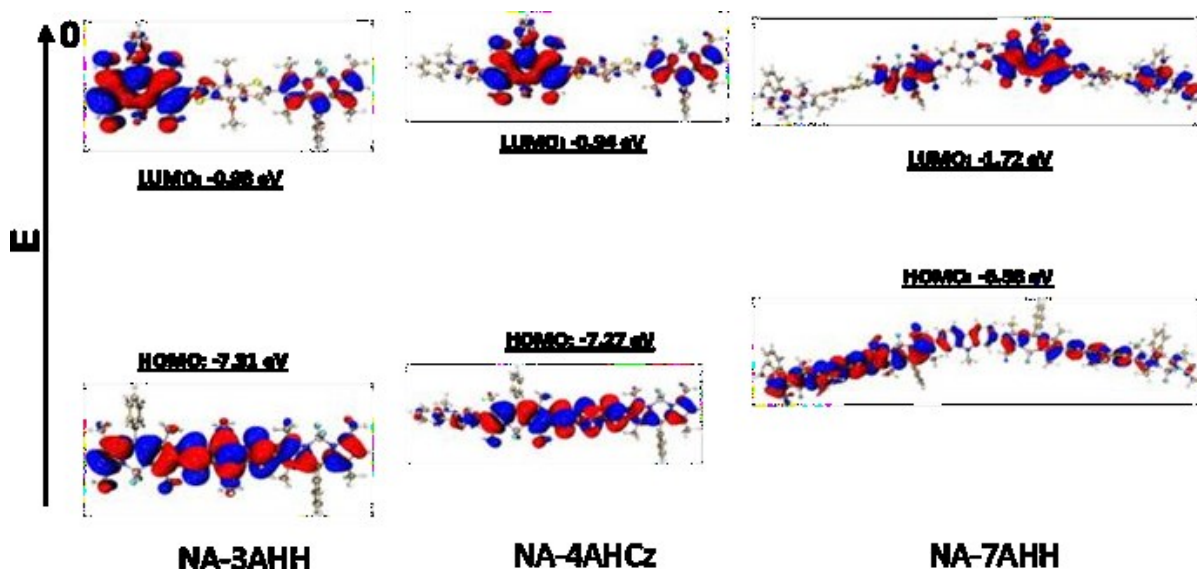


Figura 37. Distribución de la densidad electrónica de los orbitales frontera HOMO/LUMO

5.7 Propiedades Electroquímicas

Las propiedades electroquímicas de las macromoléculas NA-3AHH, NA-7AHH, NA-nPA y moléculas de referencia (By-Ph, BDT y Cz) fueron investigadas mediante voltametría cíclica (CV) y voltametría de onda cuadrada (SWV), los cuales se obtuvieron en diclorometano

previamente desgasificado y utilizando Bu_4NPF_6 (0.1 M) como electrolito de soporte. Todos los potenciales se referenciaron con respecto al electrodo Ag/AgCl 0.3 M NaCl 0.206 V (vs NHE). Los voltamogramas de CV presentados en la Figura 38 se realizaron a una velocidad de barrido de 100 mV/s. En los voltamogramas de CV y SWV de la Figura 38 y 40 se observan especies en estado aniónico en la zona izquierda (potenciales negativos), en la zona central se observan las especies en estado neutral y en la zona derecha (potenciales positivos) se observan las especies en estado catiónico. En todas las macromoléculas medidas mediante CV se calculó la primera derivada de las curvas oxidativas (barrido hacia potenciales positivos) y reductivas (barrido hacia potenciales negativos) y se presentan como curvas marcadas en color rojo en donde los máximos corresponden a potenciales de media onda tanto anódicos (corrientes positivas) como catódicos (corrientes negativas).

El voltamograma de **By-Ph** en la Figura 38.B muestra un potencial de reducción reversible a $E_{red} = -1.23$ V vs Ag/AgCl y un potencial de oxidación reversible a $E_{oxi} = 1.23$ V vs Ag/Cl , los cuales son típicos de las transferencias de un electrón reportadas para *meso*-fenil BODIPYs.[47] En este caso, los máximos en la primera derivada de la curva oxidativa y reductiva mostradas en color rojo en la Figura 38 se asocian al potencial de media onda de oxidación y reducción, respectivamente. La reversibilidad del potencial de reducción del **By-Ph** cuando se varia la velocidad de escaneo de 50 a 200 mV/s se mantiene indicado un proceso controlado por difusión y el cual podría atribuirse a que el sustituyente fenilo en la posición *meso* al núcleo del BODIPY estabiliza el anión y evita que ocurra una dimerización.

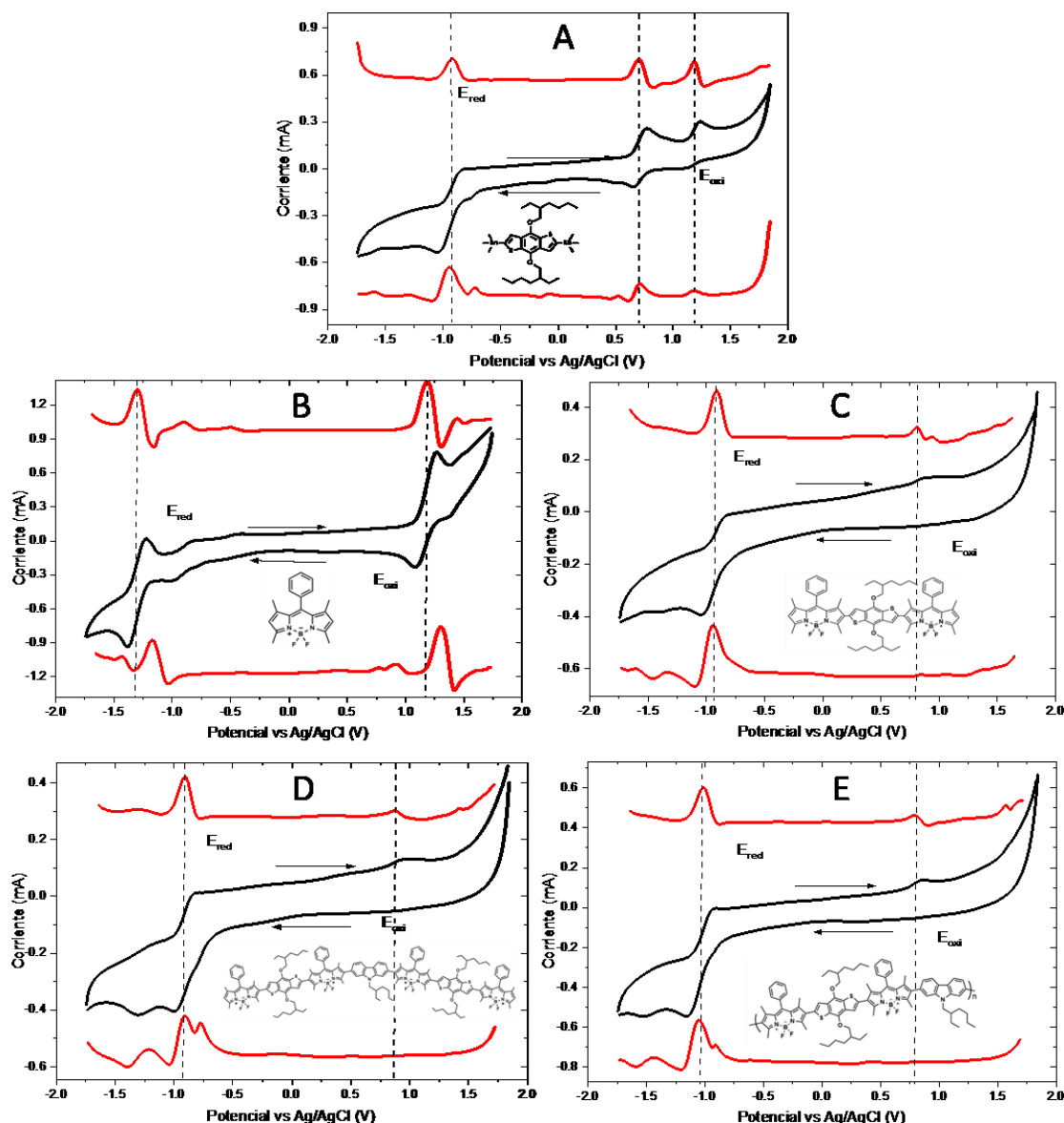


Figura 38. Voltamogramas cíclicos a 100 mV/s de BDT (A), By-Ph (B), NA-3AHH (C), NA-7AHH (D), NA-nPA (E), en diclorometano desgasificado. Las líneas en color rojo corresponden a la primera derivada.

Por otro lado, e la Figura 38.A muestra el voltamograma de la unidad BDT y se observa un potencial de reducción reversible a $E_{red} = -0.92$ V vs Ag/AgCl y dos potenciales de oxidación reversibles $E_{ox1} = 0.70$ V vs Ag/Cl y $E_{ox2} = 1.19$ V. En el 2018, Sanchita *et al.* reportaron una estructura con arquitectura A-D-A utilizando las unidades **BODIPY-BDT-BODIPY** y las mediciones electroquímicas muestran un comportamiento de la unidad BDT de tipo electrón donador.[48] Sin embargo, una diferencia a destacar es que la unidad BDT de la referencia tiene

cadena alifáticas en las posiciones 4 y 8 en vez de un grupo alcoxi el cual se utilizó en este trabajo. Además, los mapas de potencial electrostático del trímero muestran una alta densidad electrónica en la unidad BDT en el sistema conjugado. Esto se puede atribuir a que al tener átomos de oxígeno en la parte alcoxi de la unidad BDT, este al ser altamente electronegativo, atrae mayor densidad electrónica, estabilizando (reduciendo) el nivel LUMO mientras que el nivel HOMO se mantiene alto indicando un carácter de material donador. Al comparar los primeros potenciales de oxidación y reducción del **BDT** con las de las macromoléculas sintetizadas, la localización y forma de las curvas es similar.

En la Figura 38.C se muestra el voltamograma de **NA-3AHH** en donde se observa un $E_{red} = -0.92\text{V}$ que muestra un desplazamiento hacia potenciales positivos con respecto al BDT, mientras que el potencial de oxidación $E_{oxi} = 0.84\text{ V}$ se desplaza ligeramente hacia valores positivos con respecto al BDT al incorporar la unidad de By-Ph. Además, en el mapa de potencial electrostático en la Figura 39 se observa que los sitios más electronegativos (en color rojo) se localizan principalmente en la unidad BDT, y el grupo difluoro boro en cada BODIPY, mientras que los sitios menos electronegativos (en color azul) se encuentran en el grupo fenilo en la posición *meso* del BODIPY. En el caso del heptámero **NA-7AHH**, en la Figura 38.D, al incorporar la unidad de carbazol, el potencial de reducción $E_{red} = -0.89\text{ V}$ y potencial de oxidación $E_{oxi} = 0.86\text{ V}$ se desplazan ligeramente hacia valores positivos con respecto al trímero, lo cual es consistente con el efecto electrón donador típico de los carbazoles. En el mapa de potencial electrostático del heptámero es posible observar que al incorporar la unidad de carbazol, los sitios más electronegativos se sitúan principalmente en los grupos BF_2 del BODIPY, por otra parte, la unidad de carbazol se muestra ligeramente de color naranja, lo cual indica la deslocalización de los electrones a través de los grupos BODIPY-BDT-Cz. Finalmente, en el voltamograma del polímero **NA-nPA** de la Figura 38.E, el potencial de reducción $E_{red} = -1.03\text{ V}$ sufre un desplazamiento hacia valores negativos y el potencial de oxidación $E_{oxi} = 0.81\text{ V}$ se desplaza hacia valores negativos. En el mapa de potencial electrostático del polímero NA-nPA, un tetrámero consistente en BODIPY-BDT-BODIPY-Cz se representó como la unidad repetitiva mostrando una distribución de densidades electrónicas similar al de **NA-3AHH** y al **NA-7AHH**. En general a partir de los voltamogramas es posible observar que al extender la conjugación- π se observa una disminución en los valores de la brecha electrónica aproximada como la diferencia de los primeros potenciales de oxidación y reducción.

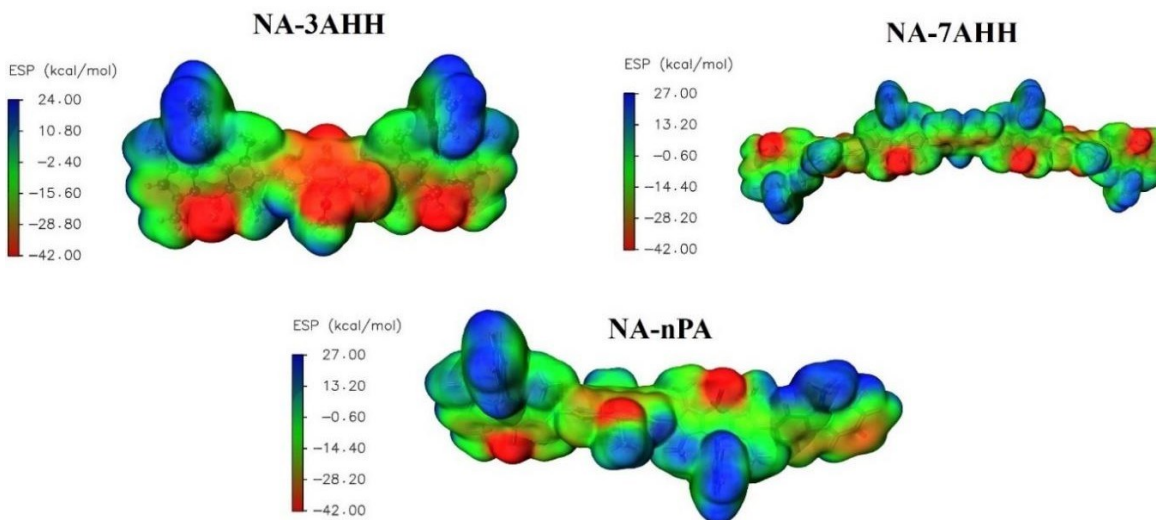


Figura 39. Mapa de potencial electrostático de NA-3AHH, NA-7AHH y NA-nPA.

Entre las técnicas electroquímicas para determinar los potenciales con alta precisión, La voltametría de onda cuadrada (SWV es una técnica que posee alta sensibilidad en la detección de los potenciales de reducción (E_{red}) y de oxidación (E_{oxi}) y da información similar a CV. A diferencia de CV la cual involucra un escaneo de potenciales aplicados sobre el electrodo de trabajo de forma triangular, SWV realizar una serie de pulsos de potencial tanto en la dirección de ida como de regreso lo cual reduce los procesos no farádicos. Los procesos farádicos involucran cargas que son transferidas a través de la interfase metal-solución del electrodo de trabajo. Por otro lado, los procesos no farádicos involucran procesos de adsorción o desorción que ocurren sobre la superficie del electrodo de trabajo y observado como corrientes dependientes del tiempo. La Figura 40 muestra los voltamogramas de SWV de las macromoléculas sintetizadas NA-3AHH, NA-7AHH y NA-nPA junto con moléculas de referencia. En la Figura 40 se muestra el voltamograma de la molécula **By-Ph** y se observa un potencial de reducción $E_{red} = -0.85$ V vs Ag/AgCl y un potencial de oxidación reversible $E_{oxi} = 1.62$ V vs Ag/Cl.

En la Figura 40, el voltamograma de SWV del NA-3AHH, muestra un potencial de reducción $E_{red} = -0.47$ V vs Ag/AgCl, este potencial se puede asociar principalmente al grupo BDT como se demostró anteriormente con los voltamogramas de CV en la figura 39A y los mapas de potenciales electrostático. Por otro lado, en la región de oxidación se observan dos potenciales principales localizados a $E_{oxi1} = 0.84$ V y $E_{oxi2} = 1.31$ V vs Ag/AgCl, los cuales se asocian al

sistema conjugado By-Ph-BDT. Similarmente, en el voltamograma del **NA-7AHH** se observan curvas similares a las del **NA-3AHH**. En este caso el potencial de reducción $E_{red} = -0.45$ V vs Ag/AgCl, y los potenciales de oxidación a $E_{oxi1} = 0.96$ y $E_{oxi2} = 1.18$ V vs Ag/AgCl, y E_{oxi1} se pueden asociar al sistema conjugado By-Ph-BDT y E_{oxi2} a la unidad de BDT principalmente. Finalmente, en el voltamograma de SWV del polímero **NA-nPA**, el potencial de reducción se observa como una banda ancha en $E_{red} = -0.53$ vs Ag/AgCl, y el potencial de oxidación a $E_{oxi} = 1.18$ vs Ag/AgCl. A diferencia de **NA-3AHH** y **NA-7AHH**, las curvas muestran un pico ancho tanto en la región de oxidación como en la de reducción, lo cual es consistente con la extensión de la conjugación en sistemas poliméricos conjugados [REF].

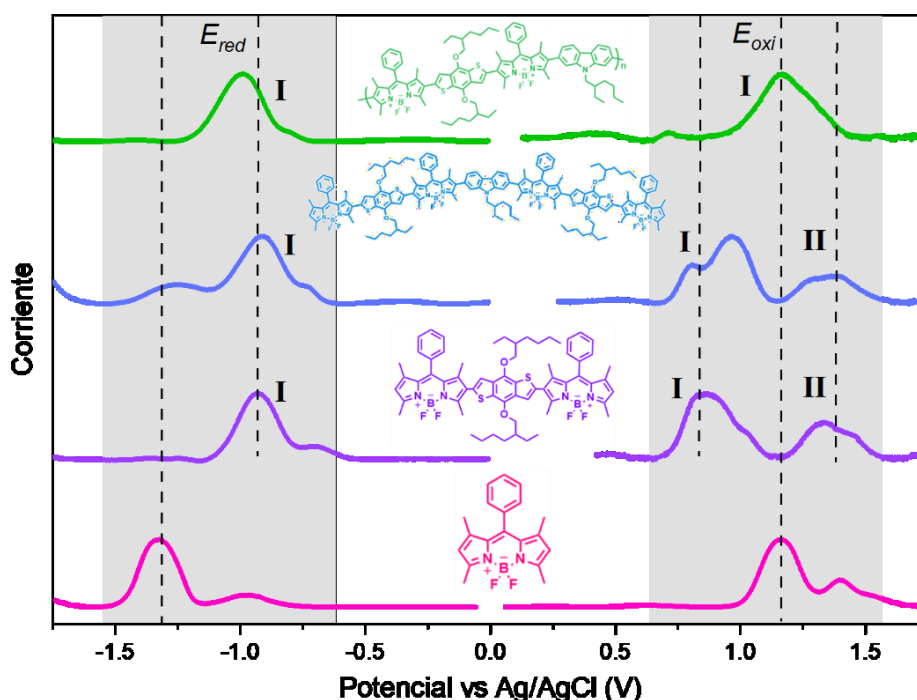


Figura 40. Voltamograma de onda cuadrada del By-Ph, NA-3AHH, NA-7AHH y NA-nPA, obtenidos con 0.1 M $Bu_4N[PF_6]$ como electrolito soporte y un paso de 1 mV, frecuencia de 15 Hz y amplitud del pulso de 4 mV.

De manera resumida, la Figura 41 muestra el diagrama de energía en el cual se comparan los niveles de energía HOMO y LUMO reportados en la tabla 3 de cada una de las moléculas sintetizadas. En esta figura es posible observar el efecto que genera el acoplamiento de la unidad **BDT** en la posición 2 y **Carbazol** en la posición 6 del BODIPY, así como la influencia de la extensión de la conjugación de la macromolécula sobre la brecha energética. Se consideraron valores de -4.7 eV para el HOMO del **ITO** (utilizado como ánodo), -5.1 eV para el nivel HOMO

del **PEDOT:PSS**, un HOMO= -6.1 y -3.7 eV para el nivel LUMO del **PC₆₁BM** y -4.2 eV como valor de la función trabajo del Field's Metal (utilizado como cátodo). Este diagrama energético se elaboró con los niveles energéticos calculados mediante SWV. En la Figura 41 se observa que el **By-Ph** tiene un valor de HOMO = -6.42 eV y un LUMO = -3.95 eV, la brecha electrónica calculada ($E_g = \text{LUMO}-\text{HOMO}$) es de 2.46 eV. En el caso del **NA-3AHH**, al realizar el acoplamiento de la unidad BDT con la unidad By-Ph, es posible observar una reducción significativa del nivel LUMO = -4.33 eV y un incremento en el nivel HOMO = -6.11 eV, además de una reducción en el $E_g = 1.78$ eV lo cual es consistente con la presencia de un grupo electrón atractor. En el **NA-7AHH** al incorporar unidades de BDT y Carbazol en las posiciones 2 y 6 del **By-Ph** el nivel LUMO = -4.35 eV se desplazada hacia valores negativos y de igual forma al nivel HOMO = -6.07 eV se desplaza hacia valores negativos, haciendo que el valor del band gap aumente $E_g = 1.72$ eV. Sin embargo, en el caso del polímero **NA-nPA**, en el cual se incrementó la extensión de la conjugación, se observa que el nivel LUMO = -4.27 eV se desplaza hacia valores positivos y de manera similar el nivel HOMO = -5.98 eV, como respecto al **NA-3AHH** y el **NA-7AHH**, por consiguiente, hay un aumento en el valor del band gap calculado de $E_g = 1.71$ eV. El incremento de la brecha energética en el polímero podría atribuirse a efectos electrónicos competitivos presentes en el BODIPY debido al BDT y Cz. Así, el BDT tiene carácter de electrón donador, pero con un LUMO más reducido debido a la presencia de oxígenos en su estructura.

Tabla 3. Propiedades electrónicas obtenidas por voltametría cíclica y por voltametría de onda cuadrada de las macromoléculas BODIPY-BDT-Cz.

	E_{red} (V)		E_{oxi} (V)		HOMO (eV)		LUMO (eV)		Brecha energética o E_g	
	CV	SWV	CV	SWV	CV	SWV	CV	SWV	CV	SWV
BDT	-0.92	-	1.22	-	-6.48	-	-4.34	-	2.14	-
By-Ph	-1.23	-0.85	1.23	1.62	-6.50	-6.42	-4.04	-3.95	2.46	2.47
NA-3AHH	-0.92	-0.47	0.84	1.31	-6.10	-6.11	-4.35	-4.33	1.75	1.78
NA-7AHH	-0.89	-0.45	0.86	1.27	-6.13	-6.07	-4.38	-4.35	1.75	1.72
NA-nPA	-1.03	-0.53	0.81	1.18	-6.07	-5.98	-4.24	-4.27	1.83	1.71

$E_{OXI/RED}$ vs Ag/AgCl
 $E_{OXI} \text{Fc}/\text{Fc}^+ = 0.469 \text{ V vs Ag/AgCl}$. Calculados mediante voltametría de onda cuadrada.
HOMO = $-(E_{OXI} \text{ vs Fc}/\text{Fc}^+ + 4.8)$
LUMO = $-(E_{RED} \text{ vs Fc}/\text{Fc}^+ + 4.8)$

Considerando los valores que se observan en el diagrama de energía, es posible calcular el potencial de circuito abierto V_{oc} teórico para los dispositivos fotovoltaicos utilizando una fórmula empírica la cual se obtiene mediante la diferencia lineal en volts que existe entre los orbitales moleculares LUMO del material electrón aceptor y el HOMO del material electrón donador.

Por lo tanto, para el NA-7AHH se espera un valor de $V_{oc} = 2.37$ V y para el polímero NA-nPA se espera un valor de $V_{oc} = 2.28$ V. Como se muestra en la figura 19, tanto el NA-7AHH como el NA-nPA tienen un HOMO profundo (>5.1 eV), con ayuda de estos resultados y los que se obtuvieron mediante UV-visible, es posible demostrar que los materiales propuestos muestran ser viables para utilizarse como materiales electrón donador en dispositivos fotovoltaicos.

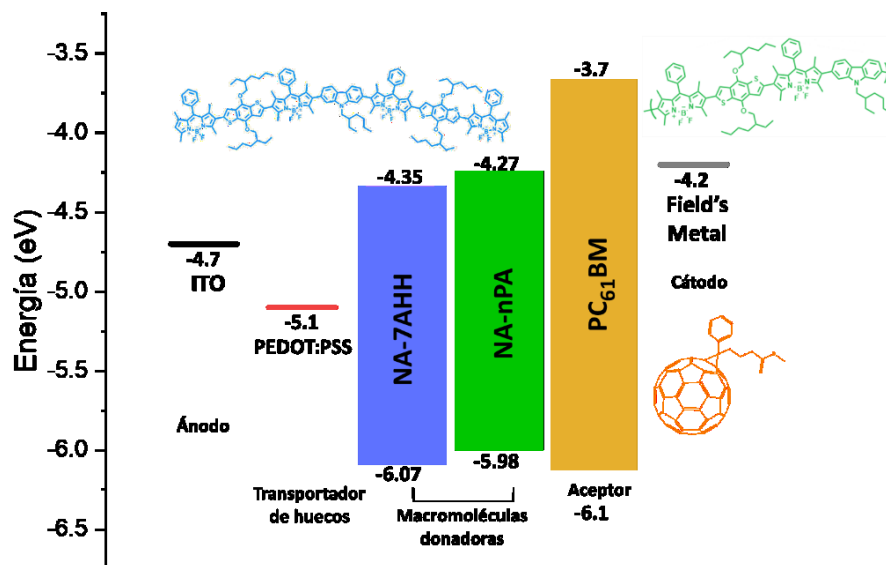


Figura 41. Diagrama de energía de las macromoléculas propuestas como material donador, el PC₆₁BM como aceptor; y las funciones de trabajo del ITO, PEDOT: PSS y metal de Field.

5.8 Celdas solares a base de macromoléculas

Una vez sintetizadas y caracterizadas las moléculas de interés, se realizaron los dispositivos fotovoltaicos y posteriormente se realizó la caracterización optoelectrónica para evaluar el desempeño de cada macromolécula como material electrón donador en la capa activa. Se evaluaron dos sistemas diferentes depositando en la capa activa el heptámero NA-7AHH y el polímero NA-nPA, en ambos sistemas se utilizó como material electrón aceptor el PC₆₁BM.

Se fabricó un dispositivo utilizado como referencia, en donde la capa activa consiste en un polímero donador comercial P₃HT y PC₆₁BM como material aceptor, con una relación es masa de 1:1.5.

5.8.1 NA-7AHH: PC₆₁BM como capa activa.

En la Figura 42, se presenta la curva densidad de corriente-voltaje ($J-V$) de los dispositivos elaborados con la mezcla NA-7AHH: PC₆₁BM en relación 1:1 y 1:1.5 como capa activa, considerando la capa transportadora de huecos PEDOT:PSS. Se encontró que el dispositivo para el que se obtuvo mayor eficiencia fotovoltaica (PCE) y mayor voltaje de circuito abierto (V_{oc}) fue el dispositivo con relación molar 1:1.5. Es importante destacar que como se mencionó anteriormente en el apartado 5.7, el valor del V_{oc} teórico esperado para los dispositivos es de 2.37 V utilizando el NA-7AHH como material electrón-donador y considerando un valor de -3.7 eV como nivel LUMO del PC₆₁BM utilizado como material electrón-aceptor. Consecuentemente, se observa que el valor del V_{oc} de los dispositivos elaborados, aumenta al incrementar el contenido de PC₆₁BM (1:1.5). Es posible atribuir este comportamiento a la morfología de la película, ya que al incrementar el porcentaje en peso del PC₆₁BM aumenta el tamaño y la cantidad de agregados al depositar la capa activa, por lo tanto, al considerar que el PC₆₁BM actúa como un material electrón-aceptor se asume que existen caminos conductores al aumentar la relación molar, de esta manera incrementa el número de cargas extraídas.

El análisis de resistencias en serie y en paralelo proveniente de un ajuste a un circuito electrónico de los datos experimentales de densidad de corriente-voltaje permite obtener información sobre la capa activa y la interfase entre distintas capas y electrodos para la extracción de electrones. La resistencia en serie (R_s) típicamente es la pendiente de la recta paralela al eje de densidad de

corriente, la cual provee información sobre el contacto eléctrico entre la capa activa o capa transportadora de electrones con el cátodo (Metal de Field), la interfase entre las capas transportadoras de huecos o electrones con la capa activa y entre la capa transportadora de huecos y el ánodo (ITO). En el caso de las resistencias en paralelo (R_{SH}) estas indican la calidad de la película, la presencia de imperfecciones como burbujas, regiones de segregación de materiales donadores y aceptores, presencia de caminos alternos de conducción de electrones, presencia de trampas de electrones, etc. y es típicamente observada como la pendiente de la recta paralela al eje del potencial.

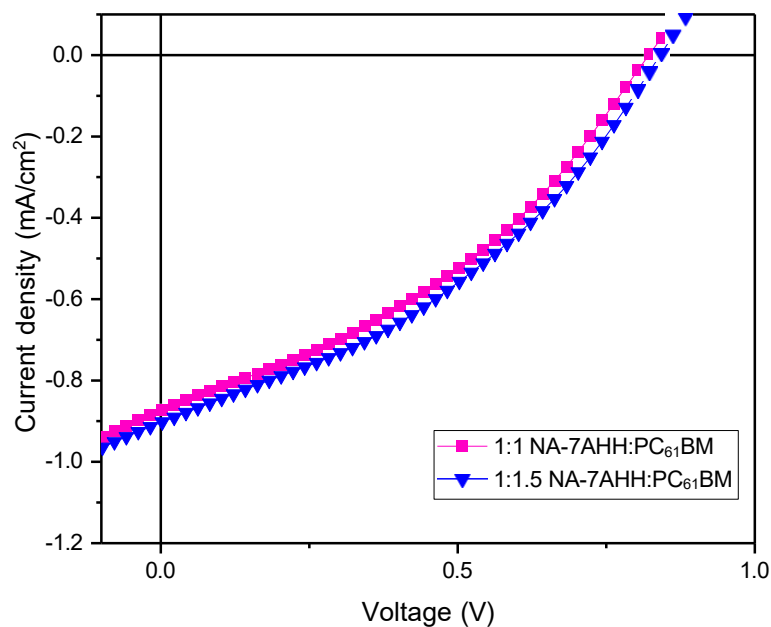


Figura 42. Curvas J-V de los dispositivos elaborados con NA-7AHH: PC61BM en relación 1:1 y 1:1.5 como capa activa.

En cuanto a la corriente (J_{sc}), los valores calculados son iguales en ambos dispositivos, por lo tanto, no es posible observar una tendencia que permita correlacionar la influencia en porcentaje respecto al peso de PC₆₁BM. La R_{SH} observada con una pendiente similar con respecto a la obtenida para la referencia con P₃HT:PC₆₁BM, la cual es influenciada por la alta inclinación de la R_s , esto indica que hay una limitada homogeneidad de los materiales en la capa activa en ambas relaciones de masa del NA-7AHH:PC₆₁BM. En cuanto a la R_s , se observa como una pendiente ligeramente más inclinada con respecto a la obtenida con P₃HT:PC₆₁BM, atribuido a un contacto deficiente entre el cátodo (metal de Field) y la capa activa, lo que dificulta el proceso de

extracción de cargas. Aunado a lo que se menciona anteriormente, en los valores obtenidos para el factor de llenado (FF) es posible observar que en ambos casos son valores bajos, dado que el valor máximo es 1. Por lo tanto, se puede concluir que debido a estos factores es más probable que ocurra una recombinación de cargas, afectando de manera considerable la eficiencia en los dispositivos.

Tabla 4. Propiedades eléctricas de los dispositivos elaborados con NA-nPA:PC₆₁BM como capa activa.

Relación	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (mV)	FF	PCE (%)	R_s	R_{sh}
1:1	0.871	824	0.35	0.50	1.73	0.70
1:1.5	0.877	830	0.31	0.52	1.67	0.64

5.8.2 NA-nPA: PC₆₁BM como capa activa.

La Figura 43 presenta las curvas $J-V$ de los dispositivos elaborados a partir del copolímero NA-nPA:PC₆₁BM en dos relaciones de masa diferentes, 1:1 y 1:1.5. Mediante la caracterización de espectroscopía se determinó que tanto el heptámero NA-7AHH como el copolímero NA-nPA tienen comportamientos ópticos similares, lo cual sucede también con el comportamiento electroquímico. Sin embargo, aunque las concentraciones de dilución utilizadas en el depósito mediante spin-coating son iguales, las películas formadas fueron diferentes debido al cambio de viscosidad entre un oligómero y un polímero. Por ejemplo, el dispositivo para el que se obtuvo mejor eficiencia fue el dispositivo con relación 1:1.5 (curva color rojo del gráfico B) con un valor de $\%PCE= 2.3$ a comparación del dispositivo con relación 1:1 (curva color rojo del gráfico A) con eficiencia de $\%PCE= 0.50$. Sin embargo, como se observa en la Figura 43, se obtuvo una curva inusual en forma de “S” en el dispositivo con relación 1:1.5, lo cual claramente provoca una disminución en el factor de llenado del dispositivo y por consiguiente afecta el V_{oc} , J_{sc} y consecuentemente en el rendimiento fotovoltaico. En el 2019, Saive, R. [49] realizó un estudio sobre la influencia de diferentes parámetros en la elaboración de los dispositivos fotovoltaicos y concluyó que uno de los principales factores de las curvas con forma de “S” es debido a un desajuste entre los niveles de energía de la capa activa y los electrodos provocando una mayor dificultad en el proceso de extracción de carga.

Por lo tanto, en la optimización de los dispositivos desarrollados con el sistema NA-nPA:PC₆₁BM se optó por agregar una capa con el polímero poli [(9,9-bis(3'-(N,N-dimetilamino)propil)-2,7-fluoreno)-alt-2,7-(9,9-dioctilfluoreno)] PFN como capa transportadora de electrones (ETL). He *et al.* en el 2012 [50] han demostrado que al incorporar PFN se facilita la extracción de electrones y tiene orbitales moleculares HOMO= -5.61 eV y LUMO= -2.14 eV, siendo estos valores intermedios entre la función de trabajo del metal de Field (-4.2 eV) y la capa activa de los dispositivos elaborados en este trabajo.

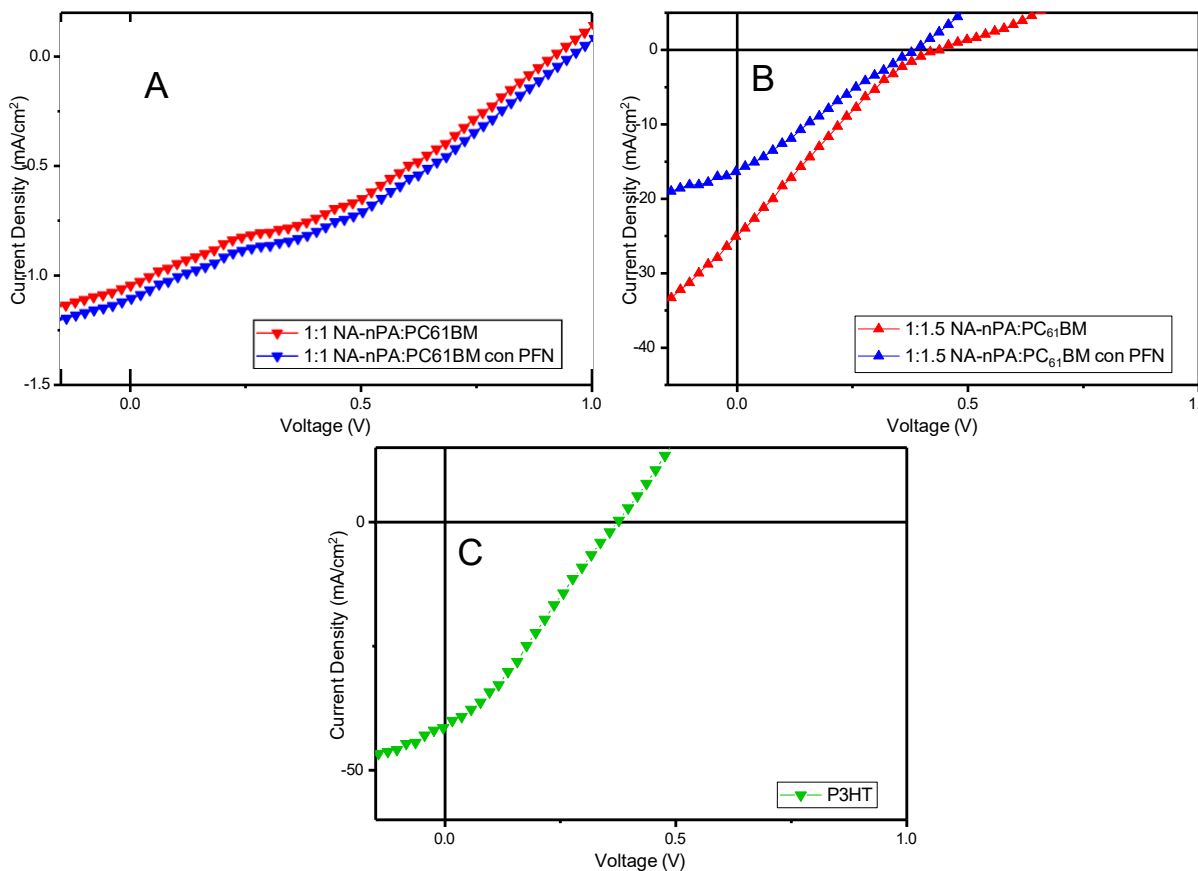


Figura 43. Curvas J-V de los dispositivos elaborados con: NA-nPA como capa activa (gráficas A y B) y polímero comercial P3HT como capa activa (gráfica C).

La optimización de los dispositivos con el sistema NA-nPA:PC₆₁BM 1:1 a 1:1.5 se basó en la adición de PFN como capa transportadora de electrones. El dispositivo con la relación 1:1.5 presentó la eficiencia fotovoltaica más alta de la serie con PFN, con valores de $PCE= 1.5\%$, mientras que el dispositivo con relación 1:1 tiene una eficiencia de $PCE= 0.5\%$. Por otra parte, que en el dispositivo con relación 1:1.5 con PFN observándose una reducción la forma de la

curva de tipo “S” en la curva J - V atribuida a un desajuste entre los niveles de energía entre la capa activa y la función de trabajo del cátodo. Como se discutió mediante voltametría cíclica el valor de V_{oc} es directamente proporcional a la diferencia entre el HOMO del material donador y el LUMO del material aceptor (Δ_{H-L}). Como se mencionó en el capítulo 5.7, el valor de Δ_{H-L} esperado para el polímero es de 2.28 eV, mientras que el calculados para el polímero comercial es de 1.6 eV. Consecuentemente se esperaría que el valor del V_{oc} sea mayor en el sistema NA-nPA:PC₆₁BM que en la referencia P₃HT:PC₆₁BM, lo cual es consistente con los valores obtenidos mostrados en la tabla 5.

Tabla 5. Propiedades eléctricas de los dispositivos elaborados con NA-nPA:PC₆₁BM como capa activa.

Sistema	Relación	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (mV)	FF	PCE (%)
NA-nPA:PC ₆₁ BM	1:1	1.04	912	0.35	0.50
NA-nPA:PC ₆₁ BM	1:1.5	25	439	0.20	2.3
NA-nPA:PC ₆₁ BM con PFN	1:1	1.11	954	0.33	0.50
NA-nPA:PC ₆₁ BM con PFN	1:1.5	16.4	395	0.23	1.5
P ₃ HT:PC ₆₁ BM	1:1.5	41.5	376	0.27	4.39

6. Conclusiones

Se sintetizaron las macromoléculas NA-3AHH, NA-7AHH y NA-nPA con arquitectura *push-pull* que contiene una unidad donadora BDT, una unidad aceptora BODIPY y Carbazol como unidad donadora para ser utilizados como materiales donadores para celdas solares orgánicas. La síntesis de las macromoléculas se realizó mediante una serie de reacciones de acoplamiento cruzado C-C de Stille y Suzuki catalizadas con paladio. La caracterización química de las macromoléculas sintetizadas se comprobó mediante RMN de ^1H y ^{13}C junto con MALDI-TOF y GPC para el caso del polímero. En el caso del NA-3AHH se corroboró mediante ^1H RMN el acoplamiento de la unidad BODIPY al BDT con el desplazamiento de las señales de los metinos de los tiofenos de la unidad de BDT (7.18 ppm) con respecto a las señales en la referencia del BDT (7.51 ppm). De manera análoga, la unidad de carbazol se acopló al sistema NA-7AHH confirmándolo con HSQC mediante las señales de los protones aromáticos de la unidad de carbazol (8.10-129.25, 7.54-129.25 y 5.41-129.25 ppm) y la señal α (4.34-64.70 ppm y 2.37-34 ppm) de los metilos de las unidades BODIPY. Finalmente se obtuvo el polímero NA-nPA a partir del NA-3AII y la unidad de carbazol, y se corroboró con HSQC de manera similar que el NA-7AHH con las señales de los protones aromáticos de la unidad de carbazol (8.13-120.71, 7.55-129.35 y 4.19-75.99 ppm) y la señal α (4.34-64.70 ppm y 2.37-34 ppm) de los metilos de las unidades BODIPY. Adicionalmente, se realizó la caracterización por MALDI-TOF del NA-3AHH, NA-3AHI, NA-3AII y NA-7AHH, corroborando en todos los casos los espectros coinciden con las distribuciones isotrópicas teóricas obteniendo masas calculadas $[M]^+$ de NA-3AHH (1090.7 Da), NA-3AHI (1216.3 Da), NA-3AII (1343.8 Da) y NA-7AHH (2457.4 Da). En general, en los espectros de masas se observaron pérdidas correspondientes a los fragmentos sin un átomo de flúor típicamente reportada para moléculas que contienen BODIPY, y además pérdidas asignadas a fragmentos en el grupo alcoxi de la unidad de BDT.

Mediante la caracterización fotofísica se observó que, al aumentar la longitud de conjugación, ocurre un desplazamiento batocrómico atribuido a la disminución entre los orbitales $\pi-\pi^*$, además es posible sugerir un efecto de transferencia de carga intra molecular de la unidades electrón donadoras BDT carbazol 2,7-Cz hacia los BODIPYs, destacando que al aumentar la conjugación, el valor de band gap óptico (E_g) disminuyó, pasando de 2.01, 1.83 y 1.76 eV, para el NA-3AHH, NA-7AHH y NA-nPA respectivamente, lo cual permite corroborar que el E_g de

estas tres moléculas propuestas se sitúa dentro del rango de los materiales semiconductores y en particular en el rango de materiales de baja brecha energética.

Consecuentemente, la caracterización electroquímica se realizó mediante voltametría cíclica y de onda cuadrada, en la cual se obtuvieron los potenciales de oxidación y reducción para estimar los orbitales moleculares frontera HOMO y LUMO. Los potenciales de reducción para los materiales sintetizados **NA-3AHH**, **NA-7AHH** y el **NA-nPA** se asociaron al acoplamiento de las unidades **BODIPY-BDT**, mientras que los potenciales de oxidación encontrados corresponden principalmente a las unidades de BDT. Además, estos resultados se corroboraron mediante los mapas de potencial electrostático calculados por DFT en los cuales se observó una extensión de la conjugación- π al agregar unidades BODIPY y Cz al BDT. Específicamente en el polímero sintetizado se observó que la densidad electrónica se deslocaliza en la unidad de BDT, los grupos pirroles y BF_2 del BODIPY, y en el carbazol. Consecuentemente, se observó que la menor densidad electrónica se localiza en los fenilos en las posiciones *meso* del BODIPY. Se confirmó la disminución en los valores de brecha energética al extender la conjugación- π en macromoléculas con esta arquitectura. En cuanto a la caracterización fotofísica y electroquímica se obtuvieron valores muy cercanos de la brecha energética calculada experimentalmente.

El uso como material electrón donador del NA-7AHH y el NA-nPA se corroboró realizando celdas solares del tipo heterounión en masa, utilizando al PC_{61}BM como material aceptor, para las cuales se confirmó el efecto de la transferencia electrónica fotoinducida. La celda solar elaborada con el sistema NA-7AHH: PC_{61}BM elaborada con la relación 1:1.5 mostró una eficiencia de $PCE=0.52\%$ siendo esta la mejor de la serie junto con valores de $V_{oc}= 830$ mV y $J_{sc}= 0.87$ mA/cm². Similarmente, la celda solar elaborada con el sistema NA-nPA: PC_{61}BM elaborada con la relación 1:1.5 presentó mejor eficiencia ($PCE 2.3\%$), y valores de $V_{oc}= 439$ mV y $J_{sc}= 2.5$ mA/cm². En general, tanto para el NA-7AHH como para el NA-nPA se observaron eficiencias menores que las obtenidas para la celda elaborada con el polímero $\text{P}_3\text{HT}:\text{PC}_{61}\text{BM}$ (4.4%). Es importante mencionar que aunque estos dispositivos se realizaron en condiciones ambientales los resultados dan una pauta para corroborar que las macromoléculas propuestas con las unidades BODIPY-BDT-Carbazol son viables para utilizarse como materiales donadores de electrones en celdas solares orgánicas.

7. Trabajo a futuro

-Optimización de los dispositivos utilizando diferentes moléculasceptoras de electrones alternas al fullereno para comparar el impacto de cada una de ellas en la eficiencia de los dispositivos fotovoltaicos utilizando como material electrón-donador las macromoléculas propuestas en este trabajo.

-Determinar la movilidad de carga de las moléculas sintetizadas

-Evaluar estructuralmente la organización molecular de las macromoléculas sintetizadas, así como la morfología de cada una de las capas activas, mediante estudios de SAX y AFM para determinar su influencia en la eficiencia de los dispositivos fotovoltaicos.

8. Referencias

- [1] “National Renewable Energy Laboratory,” Best Research-Cell Efficiency.
- [2] C. Duan, F. Huang, and Y. Cao, “Recent development of push–pull conjugated polymers for bulk-heterojunction photovoltaics: rational design and fine tailoring of molecular structures,” *J Mater Chem*, vol. 22, no. 21, p. 10416, 2012, doi: 10.1039/c2jm30470h.
- [3] G.-L. Fu, H. Pan, Y.-H. Zhao, and C.-H. Zhao, “Solid-state emissive triarylborane-based BODIPY dyes: Photophysical properties and fluorescent sensing for fluoride and cyanide ions,” *Org Biomol Chem*, vol. 9, no. 23, p. 8141, 2011, doi: 10.1039/c1ob05959a.
- [4] T. Xu and L. Yu, “How to design low bandgap polymers for highly efficient organic solar cells,” *Materials Today*, vol. 17, no. 1, pp. 11–15, Jan. 2014, doi: 10.1016/j.mattod.2013.12.005.
- [5] B. C. Thompson and J. M. J. Fréchet, “Polymer–Fullerene Composite Solar Cells,” *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 47, no. 1, pp. 58–77, Jan. 2008, doi: 10.1002/anie.200702506.
- [6] Sam-Shajing Sun and Niyazi Serdar Sariciftci, *Organic Photovoltaics: Mechanisms, Materials, and Devices*, CRC press. 2017.
- [7] Oracio Barbosa-García and José Luis Maldonado, “Celdas solares orgánicas como fuente de energía sustentable”.
- [8] C. K. Chiang, Y. W. Park, A. J. Heeger, H. Shirakawa, E. J. Louis, and A. G. MacDiarmid, “Conducting polymers: Halogen doped polyacetylene,” *J Chem Phys*, vol. 69, no. 11, pp. 5098–5104, Dec. 1978, doi: 10.1063/1.436503.
- [9] A. R. Blythe, T. Blythe, and D. Bloor, *Electrical properties of polymers*. 2005.
- [10] H. Hoppe and N. S. Sariciftci, “Organic solar cells: An overview,” *J Mater Res*, vol. 19, no. 7, pp. 1924–1945, Jul. 2004, doi: 10.1557/JMR.2004.0252.
- [11] Z. R. Owczarczyk *et al.*, “5,10-Dihydroindolo[3,2- *b*]indole-Based Copolymers with Alternating Donor and Acceptor Moieties for Organic Photovoltaics,” *Macromolecules*, vol. 46, no. 4, pp. 1350–1360, Feb. 2013, doi: 10.1021/ma301987p.
- [12] B. J. Schwartz, “Conjugated Polymers as Molecular Materials: How Chain Conformation and Film Morphology Influence Energy Transfer and Interchain Interactions,” *Annu Rev Phys Chem*, vol. 54, no. 1, pp. 141–172, Oct. 2003, doi: 10.1146/annurev.physchem.54.011002.103811.
- [13] J. Mei, Y. Diao, A. L. Appleton, L. Fang, and Z. Bao, “Integrated Materials Design of Organic Semiconductors for Field-Effect Transistors,” *J Am Chem Soc*, vol. 135, no. 18, pp. 6724–6746, May 2013, doi: 10.1021/ja400881n.
- [14] Y. He and J. Kanicki, “High-efficiency organic polymer light-emitting heterostructure devices on flexible plastic substrates,” *Appl Phys Lett*, vol. 76, no. 6, pp. 661–663, Feb. 2000, doi: 10.1063/1.125854.

- [15] M. Al-Ibrahim, "Flexible large area polymer solar cells based on poly(3-hexylthiophene)/fullerene," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, Apr. 2004, doi: 10.1016/j.solmat.2004.03.001.
- [16] H. Pan *et al.*, "Low-Temperature, Solution-Processed, High-Mobility Polymer Semiconductors for Thin-Film Transistors," *J Am Chem Soc*, vol. 129, no. 14, pp. 4112–4113, Apr. 2007, doi: 10.1021/ja067879o.
- [17] S. Zhang, Y. Qin, J. Zhu, and J. Hou, "Over 14% Efficiency in Polymer Solar Cells Enabled by a Chlorinated Polymer Donor," *Advanced Materials*, vol. 30, no. 20, p. 1800868, May 2018, doi: 10.1002/adma.201800868.
- [18] J. Hou *et al.*, "Bandgap and Molecular Energy Level Control of Conjugated Polymer Photovoltaic Materials Based on Benzo[1,2-*b*:4,5-*b'*]dithiophene," *Macromolecules*, vol. 41, no. 16, pp. 6012–6018, Aug. 2008, doi: 10.1021/ma800820r.
- [19] R. Barba, "ESTRATEGIAS PARA LA OPTIMIZACIÓN DE PROPIEDADES ÓPTICAS EN TRES FAMILIAS DE MOLÉCULAS π -CONJUGADAS Y SU CARACTERIZACIÓN ESPECTROSCÓPICA.," 2021.
- [20] M. C. Scharber *et al.*, "Design Rules for Donors in Bulk-Heterojunction Solar Cells—Towards 10 % Energy-Conversion Efficiency," *Advanced Materials*, vol. 18, no. 6, pp. 789–794, Mar. 2006, doi: 10.1002/adma.200501717.
- [21] D. Di Nuzzo *et al.*, "Simultaneous Open-Circuit Voltage Enhancement and Short-Circuit Current Loss in Polymer: Fullerene Solar Cells Correlated by Reduced Quantum Efficiency for Photoinduced Electron Transfer," *Adv Energy Mater*, vol. 3, no. 1, pp. 85–94, Jan. 2013, doi: 10.1002/aenm.201200426.
- [22] M. I. Martínez Espinoza *et al.*, "BODIPY Dyes Bearing Multibranched Fluorinated Chains: Synthesis, Structural, and Spectroscopic Studies," *Chemistry – A European Journal*, vol. 25, no. 38, pp. 9078–9087, Jul. 2019, doi: 10.1002/chem.201901259.
- [23] L.-L. Deng, S.-Y. Xie, and F. Gao, "Fullerene-Based Materials for Photovoltaic Applications: Toward Efficient, Hysteresis-Free, and Stable Perovskite Solar Cells," *Adv Electron Mater*, vol. 4, no. 10, p. 1700435, Oct. 2018, doi: 10.1002/aelm.201700435.
- [24] Y. Fang, C. Bi, D. Wang, and J. Huang, "The Functions of Fullerenes in Hybrid Perovskite Solar Cells," *ACS Energy Lett*, vol. 2, no. 4, pp. 782–794, Apr. 2017, doi: 10.1021/acseenergylett.6b00657.
- [25] A.-N. Cho and N.-G. Park, "Impact of Interfacial Layers in Perovskite Solar Cells," *ChemSusChem*, vol. 10, no. 19, pp. 3687–3704, Oct. 2017, doi: 10.1002/cssc.201701095.
- [26] Y. Wu *et al.*, "Perovskite solar cells with 18.21% efficiency and area over 1 cm² fabricated by heterojunction engineering," *Nat Energy*, vol. 1, no. 11, p. 16148, Sep. 2016, doi: 10.1038/nenergy.2016.148.
- [27] J. Xu *et al.*, "Perovskite–fullerene hybrid materials suppress hysteresis in planar diodes," *Nat Commun*, vol. 6, no. 1, p. 7081, May 2015, doi: 10.1038/ncomms8081.

- [28] M. A. Fernández-Rodríguez, "Reacciones de acoplamiento cruzado catalizadas por complejos de paladio y su aplicación a la síntesis de tioéteres aromáticos," 2008. [Online]. Available: www.rseq.org
- [29] X.-F. Wu, H. Neumann, and M. Beller, "Palladium-catalyzed carbonylative coupling reactions between Ar-X and carbon nucleophiles," *Chem Soc Rev*, vol. 40, no. 10, p. 4986, 2011, doi: 10.1039/c1cs15109f.
- [30] Dias Méndez, "Estudio de la Reacción de Suzuki y su aplicación a la síntesis de fármacos," 2020.
- [31] C. Borrás, "Reacciones de acoplamiento cruzado catalizadas por Pd sobre Csp³ en [alpha] a grupos sulfinilo: transformaciones selectivas y de tres componentes," Universidad de Valencia, 2012.
- [32] G. Dyker, "Palladium Reagents and Catalysts Innovations in Organic Synthesis. VonJ. Tsuji. Wiley, Chichester, 1995. 560 S., geb. 125 £ - ISBN 0-471-95483-7," *Angewandte Chemie*, vol. 108, no. 18, pp. 2291-2291, Sep. 1996, doi: 10.1002/ange.19961081834.
- [33] M. A. J. Duncton and G. Pattenden, "The intramolecular Stille reaction," *J Chem Soc Perkin 1*, no. 10, pp. 1235-1246, 1999, doi: 10.1039/a808261h.
- [34] Georges Hadziioannou and George G. Malliaras, *Semiconducting Polymers: Chemistry, Physics and Engineering*. 2006.
- [35] C. K. Chiang *et al.*, "Electrical Conductivity in Doped Polyacetylene," *Phys Rev Lett*, vol. 39, no. 17, pp. 1098-1101, Oct. 1977, doi: 10.1103/PhysRevLett.39.1098.
- [36] F. C. Krebs and H. Spanggaard, "Significant Improvement of Polymer Solar Cell Stability," *Chemistry of Materials*, vol. 17, no. 21, pp. 5235-5237, Oct. 2005, doi: 10.1021/cm051320q.
- [37] C. W. Tang, "Two-layer organic photovoltaic cell," *Appl Phys Lett*, vol. 48, no. 2, pp. 183-185, Jan. 1986, doi: 10.1063/1.96937.
- [38] G. Yu, J. Gao, J. C. Hummelen, F. Wudl, and A. J. Heeger, "Polymer Photovoltaic Cells: Enhanced Efficiencies via a Network of Internal Donor-Acceptor Heterojunctions," *Science (1979)*, vol. 270, no. 5243, pp. 1789-1791, Dec. 1995, doi: 10.1126/science.270.5243.1789.
- [39] J. J. M. Halls *et al.*, "Efficient photodiodes from interpenetrating polymer networks," *Nature*, vol. 376, no. 6540, pp. 498-500, Aug. 1995, doi: 10.1038/376498a0.
- [40] Wallace C. H. Choy, *Organic Solar Cells*. London: Springer London, 2013. doi: 10.1007/978-1-4471-4823-4.
- [41] S. R. Scully and M. D. McGehee, "Effects of optical interference and energy transfer on exciton diffusion length measurements in organic semiconductors," *J Appl Phys*, vol. 100, no. 3, p. 034907, Aug. 2006, doi: 10.1063/1.2226687.
- [42] O. V. Mikhnenko, H. Azimi, M. Scharber, M. Morana, P. W. M. Blom, and M. A. Loi, "Exciton diffusion length in narrow bandgap polymers," *Energy Environ Sci*, vol. 5, no. 5, p. 6960, 2012, doi: 10.1039/c2ee03466b.

- [43] P. W. M. Blom, V. D. Mihailetschi, L. J. A. Koster, and D. E. Markov, "Device Physics of Polymer:Fullerene Bulk Heterojunction Solar Cells," *Advanced Materials*, vol. 19, no. 12, pp. 1551–1566, Jun. 2007, doi: 10.1002/adma.200601093.
- [44] F. Monestier *et al.*, "Modeling the short-circuit current density of polymer solar cells based on P3HT:PCBM blend," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 91, no. 5, pp. 405–410, Mar. 2007, doi: 10.1016/j.solmat.2006.10.019.
- [45] M. M. Mandoc, W. Veurman, L. J. A. Koster, B. de Boer, and P. W. M. Blom, "Origin of the Reduced Fill Factor and Photocurrent in MDMO-PPV:PCNEPV All-Polymer Solar Cells," *Adv Funct Mater*, vol. 17, no. 13, pp. 2167–2173, Sep. 2007, doi: 10.1002/adfm.200601110.
- [46] A. Loudet and K. Burgess, "BODIPY Dyes and Their Derivatives: Syntheses and Spectroscopic Properties," *Chem Rev*, vol. 107, no. 11, pp. 4891–4932, Nov. 2007, doi: 10.1021/cr078381n.
- [47] N. Heiland *et al.*, "Design and Evaluation of a Boron Dipyrin Electrophore for Redox Flow Batteries," *ChemSusChem*, vol. 10, no. 21, pp. 4215–4222, Nov. 2017, doi: 10.1002/cssc.201701109.
- [48] S. Sengupta and U. K. Pandey, "Dual emissive bodipy–benzodithiophene–bodipy TICT triad with a remarkable Stokes shift of 194 nm," *Org Biomol Chem*, vol. 16, no. 12, pp. 2033–2038, 2018, doi: 10.1039/C8OB00272J.
- [49] R. Saive, "S-Shaped Current–Voltage Characteristics in Solar Cells: A Review," *IEEE J Photovolt*, vol. 9, no. 6, pp. 1477–1484, Nov. 2019, doi: 10.1109/JPHOTOV.2019.2930409.
- [50] Z. He, C. Zhong, S. Su, M. Xu, H. Wu, and Y. Cao, "Enhanced power-conversion efficiency in polymer solar cells using an inverted device structure," *Nat Photonics*, vol. 6, no. 9, pp. 591–595, Sep. 2012, doi: 10.1038/nphoton.2012.190.