



UNIVERSITAT DE
BARCELONA

Semiconductores orgánicos derivados del carbazol y su aplicación en dispositivos electrónicos

Alba Cuadrado Santolaria

ADVERTIMENT. La consulta d'aquesta tesi queda condicionada a l'acceptació de les següents condicions d'ús: La difusió d'aquesta tesi per mitjà del servei TDX (www.tdx.cat) i a través del Dipòsit Digital de la UB (diposit.ub.edu) ha estat autoritzada pels titulars dels drets de propietat intel·lectual únicament per a usos privats emmarcats en activitats d'investigació i docència. No s'autoritza la seva reproducció amb finalitats de lucre ni la seva difusió i posada a disposició des d'un lloc aliè al servei TDX ni al Dipòsit Digital de la UB. No s'autoritza la presentació del seu contingut en una finestra o marc aliè a TDX o al Dipòsit Digital de la UB (framing). Aquesta reserva de drets afecta tant al resum de presentació de la tesi com als seus continguts. En la utilització o cita de parts de la tesi és obligat indicar el nom de la persona autora.

ADVERTENCIA. La consulta de esta tesis queda condicionada a la aceptación de las siguientes condiciones de uso: La difusión de esta tesis por medio del servicio TDR (www.tdx.cat) y a través del Repositorio Digital de la UB (diposit.ub.edu) ha sido autorizada por los titulares de los derechos de propiedad intelectual únicamente para usos privados enmarcados en actividades de investigación y docencia. No se autoriza su reproducción con finalidades de lucro ni su difusión y puesta a disposición desde un sitio ajeno al servicio TDR o al Repositorio Digital de la UB. No se autoriza la presentación de su contenido en una ventana o marco ajeno a TDR o al Repositorio Digital de la UB (framing). Esta reserva de derechos afecta tanto al resumen de presentación de la tesis como a sus contenidos. En la utilización o cita de partes de la tesis es obligado indicar el nombre de la persona autora.

WARNING. On having consulted this thesis you're accepting the following use conditions: Spreading this thesis by the TDX (www.tdx.cat) service and by the UB Digital Repository (diposit.ub.edu) has been authorized by the titular of the intellectual property rights only for private uses placed in investigation and teaching activities. Reproduction with lucrative aims is not authorized nor its spreading and availability from a site foreign to the TDX service or to the UB Digital Repository. Introducing its content in a window or frame foreign to the TDX service or to the UB Digital Repository is not authorized (framing). Those rights affect to the presentation summary of the thesis as well as to its contents. In the using or citation of parts of the thesis it's obliged to indicate the name of the author.



Programa del Doctorado de Química Orgánica

**Semiconductores orgánicos derivados del carbazol y su
aplicación en dispositivos electrónicos**

Alba Cuadrado Santolaria

Supervisado por

Dolores Velasco Castrillo

Dept. Química Inorgánica y Orgánica

Sección de Química Orgánica

Facultad de Química

Universidad de Barcelona

AGRADECIMIENTOS

La presente Tesis Doctoral ha sido dirigida por la Dra. Dolores Velasco, a quien quiero dar mi agradecimiento en primer lugar por la posibilidad de haber podido realizarla bajo su dirección. Quiero darle las gracias por el apoyo y soporte científico, así como las oportunidades recibidas durante estos años de Tesis.

Me gustaría dar las gracias a los compañeros de laboratorio, en especial, a Marta, Raoul, Jaume, Guillem, Roger y Cristian, por todo el apoyo y consejos recibidos, así como los buenos momentos que hemos pasado. También agradecer a todas las personas del Departamento de Química Inorgánica y Orgánica por la ayuda recibida durante este tiempo.

Agradecer al Dr. Joaquim Puigdollers de la Universidad Politécnica de Catalunya por poder utilizar en todo momento los equipos de caracterización y fabricación de los OTFTs en sus laboratorios, así como por su predisposición para resolver cualquier problema o duda surgidos durante la realización de esta Tesis.

Agradecer a la Dra. Eugenia Martínez del Centro Tecnológico de Catalunya Eurecat por permitir realizar la fabricación y caracterización, en su laboratorio, de los OLEDs presentados en este trabajo. También dar las gracias a Nico y Marta por la predisposición y ayuda recibidas para llevar a cabo esta parte de la investigación.

I would like to thank Dr. Juozas Vidas Grazulevicius of the Department of Polymer Chemistry and Technology at Kaunas University of Technology for giving me the opportunity of doing an internship in his laboratories. I want to acknowledge Dr. Dmytro Volyniuk and other collaborators, for their assistance with the realization of the TOF measurements during my stay in Lithuania.

I also thank Dr. Vygintas Jankauskas from the Department of Solid State Electronics of Vilnius University for his collaboration in the XTOF measurements presented in this Thesis, as well as for his counsel and kind disposition to explain the technique to me.

También quiero dar las gracias al Dr. Jaume Farràs por la realización de los cálculos teóricos que han permitido analizar y comprender alguno de los resultados experimentales obtenidos.

Agradecer asimismo a la Dra. Elisa Vallés y la Dra. Elvira Gómez permitirme realizar las medidas electroquímicas en sus laboratorios, así como, de asesorarme en todo momento.

Finalmente, quiero agradecer a mi familia, y en especial a Pablo, que hayan estado siempre junto a mí para apoyarme en todas las decisiones tomadas durante estos años.

ÍNDICE

RESUMEN	XI
ABREVIACIONES.....	XIII
INTRODUCCIÓN	1
1.1. Electrónica molecular.....	3
1.2. Semiconductores orgánicos.....	4
1.3. Aplicaciones de los semiconductores orgánicos.....	5
1.3.1. Transistores orgánicos de capa delgada	6
1.3.2. Diodos orgánicos emisores de luz	9
OBJETIVOS.....	11
PARTE GENERAL. Fundamentos e introducción a las técnicas empleadas.....	15
1.1. Caracterización de los compuestos orgánicos	17
1.1.1. Propiedades térmicas	17
1.1.2. Propiedades ópticas	19
1.1.3. Propiedades electroquímicas.....	22
1.1.4. Propiedades de transporte de carga.....	25
1.2. Transistores orgánicos de capa delgada.....	29
1.2.1. Estructura del OTFT	29
1.2.2. Principio del funcionamiento de un OTFT	30
1.2.3. Caracterización electrónica de un OTFT.....	30
1.2.4. Morfología y orden molecular en la capa del OTFT	33
1.3. Diodos orgánicos emisores de luz.....	36
1.3.1. Estructura del OLED	36
1.3.2. Principio del funcionamiento de un OLED.....	37
1.3.3. Caracterización optoelectrónica de un OLED	38
RESULTADOS Y DISCUSIÓN	41
Capítulo I: Semiconductores orgánicos de <i>tipo p</i> para transistores orgánicos de capa delgada. Determinación de la estructura molecular óptima	43

1.1. Introducción	45
1.2. Síntesis.....	47
1.3. Caracterización física	49
1.4. Propiedades de transporte de carga.....	51
1.5. Transistores orgánicos de capa delgada	53
1.6. Conclusión.....	54
Capítulo II: Semiconductores orgánicos de <i>tipo p</i> para transistores orgánicos de capa delgada. Derivados del sistema base triindol	57
2.1. Introducción	59
2.2. Elongación del núcleo triindol. Derivados tiofénicos	60
2.2.1. Síntesis	60
2.2.2. Estructura cristalina	63
2.2.3. Caracterización física.....	64
2.2.4. Propiedades de transporte de carga.....	66
2.2.5. Transistores orgánicos de capa delgada	68
2.2.6. Orden molecular y morfología de las capas de los OTFTs	70
2.3. Elongación del núcleo triindol. Funcionalización en las posiciones 3, 8 y 13 del núcleo central con diferentes unidades aromáticas electro-dadoras	72
2.3.1. Síntesis	73
2.3.2. Estructura cristalina	73
2.3.3. Caracterización física.....	75
2.3.4. Propiedades de transporte de carga.....	78
2.3.5. Transistores orgánicos de capa delgada	79
2.3.6. Orden molecular y morfología de las capas de los OTFTs	81
2.4. Elongación del núcleo triindol. Estudio del efecto de la posición de funcionalización en las propiedades del material.....	85
2.4.1. Síntesis	85
2.4.2. Estructura cristalina	86
2.4.3. Caracterización física.....	87
2.4.4. Propiedades de transporte de carga.....	90
2.4.5. Transistores orgánicos de capa delgada	91
2.4.6. Orden molecular y morfología de las capas de los OTFTs	94

2.5. Extensión del núcleo central triindol	96
2.5.1. Síntesis	96
2.5.2. Caracterización física.....	98
2.5.3. Propiedades de transporte de carga	101
2.4.4. Transistores orgánicos de capa delgada	102
2.6. Conclusión.....	104
Capítulo III: Semiconductores orgánicos de <i>tipo n</i> y ambipolares	107
3.1. Introducción	109
3.2. Derivados tricianovinílicos del sistema 3-tricianovinil-9-metil-9 <i>H</i> -carbazol	110
3.2.1. Síntesis	111
3.2.2. Estructura cristalina	113
3.2.3. Caracterización física.....	114
3.2.4. Propiedades de transporte de carga	118
3.3. Derivados tricianovinílicos del sistema triindol.....	124
3.3.1. Síntesis	125
3.3.2. Caracterización física.....	127
3.3.3. Propiedades de transporte de carga	129
3.4. Conclusión.....	131
Capítulo IV: Semiconductores orgánicos emisores en el azul. Fabricación de diodos orgánicos emisores de luz.....	133
4.1. Introducción	135
4.2. Síntesis.....	136
4.3. Propiedades térmicas	138
4.4. Propiedades ópticas	139
4.5. Propiedades electroquímicas	140
4.6. Propiedades de transporte de carga.....	141
4.7. Diodos orgánicos emisores de luz.....	142
4.8. Conclusión.....	144
CONCLUSIONES	147
BIBLIOGRAFÍA	151
PARTE EXPERIMENTAL	161
1.1. Materiales, disolventes y reactivos	163

1.2. Instrumentación y métodos.....	163
1.2.1. Síntesis y caracterización físico-química	163
1.2.2. Propiedades de transporte de carga	165
1.2.3. Transistores orgánicos de capa delgada	166
1.2.4. Diodos orgánicos emisores de luz	169
1.3. Síntesis y caracterización de los compuestos	169
1.3.1. 9,9'-Dimetil-9 <i>H</i> ,9 <i>H'</i> -[3-3']bicarbazol (1)	169
1.3.2. 9-Metil-9 <i>H</i> -3,9'-bicarbazol (2).....	170
1.3.3. 9-Metil-9 <i>H</i> -3,9':6,9''-tercarbazol (3).....	171
1.3.4. 8,16-Dietil-8-16-dihidro-diindolo[3,2- <i>a</i> :3',2'- <i>h</i>]fenazina (4)	171
1.3.5. 5,10,15-Trimetil-10,15-dihidro-5 <i>H</i> -diindolo[3,2- <i>a</i> :3',2'- <i>c</i>]carbazol (5)	172
1.3.6. 3-Yodo-9 <i>H</i> -carbazol (6)	172
1.3.7. 3,6-Diyodo-9 <i>H</i> -carbazol (7)	173
1.3.8. 9-Metil-3-yodo-9 <i>H</i> -carbazol (8)	173
1.3.9. 9-Metil-3,6-diyodo-9 <i>H</i> -carbazol (9)	174
1.3.10. 9-Etil-3-nitro-9 <i>H</i> -carbazol (10)	174
1.3.11. 10,15-dihidro-5 <i>H</i> -diindolo[3,2- <i>a</i> :3',2'- <i>c</i>]carbazol (11)	175
1.3.12. 1-Hexilindolin-2-ona (12).....	175
1.3.13. 5-Bromo-1-hexilindolin-2-ona (13)	176
1.3.14. 5-Bromo-1-hexilindolin-2,3-diona (14)	176
1.3.15. 5-Bromo-1-metilindolin-2,3-diona (15)	177
1.3.16. 5-Bromo-1-decilindolin-2,3-diona (16).....	177
1.3.17. 5-Bromo-1-metilindolin-2-ona (17)	178
1.3.18. 5-Bromo-1-decilindolin-2-ona (18)	178
1.3.19. 3,8,13-Tribromo-5,10,15-trimetil-10,15-dihidro-5 <i>H</i> -diindolo[3,2- <i>a</i> :3',2'- <i>c</i>] carbazol (19).....	179
1.3.20. 3,8,13-Tribromo-5,10,15-trihexil-10,15-dihidro-5 <i>H</i> -diindolo[3,2- <i>a</i> :3',2'- <i>c</i>] carbazol (20).....	179
1.3.21. 3,8,13-Tribromo-5,10,15-tridecil-10,15-dihidro-5 <i>H</i> -diindolo[3,2- <i>a</i> :3',2'- <i>c</i>] carbazol (21).....	179
1.3.22. 5,10,15-Trimetil-3,8,13-(tritiófen-2-il)-10,15-dihidro-5 <i>H</i> -diindolo[3,2- <i>a</i> :3',2'- <i>c</i>] carbazol (22).....	180

1.3.23. Procedimiento general para la síntesis de los derivados del triindol	
23-28.....	180
1.3.24. 6-Bromo-1-hexilindolin-2,3-diona (29).....	184
1.3.25. 6-Bromo-1-hexilindolin-2-ona (30)	184
1.3.26. 2,7,12-Tribromo-5,10,15-trihexilo-10,15-dihidro-5 <i>H</i> -diindolo[3,2- <i>a</i> :3',2'- <i>c</i>] carbazol (31).....	185
1.3.27. 5,10,15-Trihexil-2,7,12-(tritifen-2-il)-10,15-dihidro-5 <i>H</i> -diindolo[3,2- <i>a</i> :3',2'- <i>c</i>] carbazol (32).....	185
1.3.28. 2,7,12-Tribenzo[<i>b</i>]tiofen-2-il-5,10,15-trihexil-10,15-dihidro-5 <i>H</i> -diindolo- [3,2- <i>a</i> :3',2'- <i>c</i>]carbazol (33)	186
1.3.29. 1-Nitronaft-2-il-acetato de tert-butilo (34)	186
1.3.30. 1,3-dihidro-2 <i>H</i> -benz[<i>g</i>]indol-2-ona (35)	187
1.3.31. Benz[<i>g</i>]indol-2,3-diona (36).....	187
1.3.32. 1-Hexil-benz[<i>g</i>]indol-2,3-diona (37).....	188
1.3.33. 1-Hexil-1,3-dihidro-2 <i>H</i> -benz[<i>g</i>]indol-2-ona (38).....	188
1.3.34. 5,12,19-Trihexil-12,19-dihidro-5 <i>H</i> -benzo[<i>i</i>]benzo[6,7]indolo[3,2- <i>a</i>]benzo [6,7]indolo[3,2- <i>c</i>]carbazol (39).....	189
1.3.35. 1-Metil- <i>NH</i> -indol (40).....	190
1.3.36. 3-Tricianovinil-1-metil- <i>NH</i> -indol (41).....	190
1.3.37. 3- <i>N</i> -(4-tricianovinil)fenil)- <i>N,N</i> -difenilamina (42).....	191
1.3.38. <i>N</i> -(4-tricianovinil)fenil)- <i>N</i> - metil- <i>N</i> -fenilamina (43)	191
1.3.39. <i>N,N</i> -di-(4-(tricianovinil)fenil)- <i>N</i> -metilamina (44)	192
1.3.40. 9-Fenil-9 <i>H</i> -carbazol (45)	192
1.3.41. 3-Tricianovinil-9-fenil-9 <i>H</i> -carbazol (46)	193
1.3.42. 3-Tricianovinil-9,9'-dimetil-9 <i>H</i> ,9 <i>H'</i> -[3-3']bicarbazol (47).....	193
1.3.43. 5,10,15-Trihexil-2-[(5-tricianovinil)tiofen-2-il]-7,12-(diitiofen-2-il)-10,15-dihidro- 5 <i>H</i> -diindolo[3,2- <i>a</i> :3',2'- <i>c</i>]carbazol (48)	194
1.3.44. 5,10,15-Trihexil-2-7-[di(5-tricianovinil)tiofen-2-il]-12-(tiofen-2-il)-10,15-dihidro- 5 <i>H</i> -diindolo[3,2- <i>a</i> :3',2'- <i>c</i>]carbazol (49)	195
1.3.45. 1,3,5-Tris((9-etil-9 <i>H</i> -carbazol-3-il)etnil)benzeno (50).....	195
1.3.46. 1,3,5-Tris((9-(2-etilhexil)-9 <i>H</i> -carbazol-3-il)etnil)benzeno (51).....	196
1.3.47. 9-Etil-3-yodo-9 <i>H</i> -carbazol (52).....	197

1.3.48. 9-Etil-3-etinil-9 <i>H</i> -carbazol (53)	197
1.3.49. 9-(2-Etilhexil)-3-etinil-9 <i>H</i> -carbazol (54)	198
LISTA DE PUBLICACIONES	199
ANEXOS	203

RESUMEN

En los últimos años se han llevado a cabo intensas investigaciones dentro del campo de los materiales orgánicos semiconductores, principalmente enfocados a su aplicación en dispositivos electrónicos y optoelectrónicos como son los OTFTs, los OLEDs y las celdas solares orgánicas. Los materiales orgánicos aún no han adquirido el protagonismo de los materiales inorgánicos en estas áreas, ya que estos últimos presentan mejores eficiencias y mayores valores de movilidades de carga. No obstante, su fácil procesamiento, la posibilidad de recubrir grandes superficies flexibles, su ligereza y su bajo coste, son factores en favor de la introducción comercial de los materiales orgánicos semiconductores.

El objetivo de esta Tesis Doctoral abarca, por lo tanto, el diseño, la síntesis y la caracterización de nuevos semiconductores orgánicos derivados del heterociclo *9H*-carbazol, seguido de un estudio sistemático de sus propiedades térmicas, ópticas, electroquímicas y de transporte de carga, y finalizando con la aplicación de estos materiales como capas activas en OTFTs y OLEDs.

En primer lugar, el estudio se ha centrado en el diseño de nuevos semiconductores orgánicos de *tipo p* para su aplicación en OTFTs. Se ha empezado con la búsqueda y determinación de la estructura molecular óptima para la obtención de compuestos con características semiconductoras, siendo el núcleo triindol una excelente estructura base para conseguir nuevos semiconductores orgánicos de *tipo p*. A continuación, se ha proseguido con el desarrollo de nuevos semiconductores orgánicos utilizando como estructura base el núcleo triindol. Se ha estudiado el efecto en el rendimiento de los OTFTs de la variación de la longitud de las cadenas alquílicas en las posiciones nitrogenadas del triindol, la modificación de la naturaleza de las unidades electro-dadoras en las posiciones 3, 8 y 13, así como, la variación de la posición de funcionalización en el sistema triindol y la extensión de la estructura hidrocarbonada aromática del sistema triindol. De los nuevos semiconductores orgánicos preparados derivados del triindol, los sistemas con unidades tiofénicas en las posiciones 2, 7 y 12 son los que dan lugar a capas más ordenadas, y por lo tanto, a OTFTs con mejores características, alcanzando movilidades de carga de alrededor de $10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ y una relación $I_{\text{on}}/I_{\text{off}}$ de 10^5 .

En segundo lugar, se ha llevado a cabo el desarrollo de nuevos semiconductores orgánicos de *tipo n* y ambipolares mediante la introducción del grupo electro-aceptor tricivanilo en estructuras heteroaromáticos. La incorporación de la unidad electro-aceptora tricivanílica da lugar a materiales con propiedades semiconductoras de *tipo n*, siendo necesario un esqueleto aromático de extensión mínima para que tenga lugar el transporte de electrones. El análisis del empaquetamiento molecular permite relacionar la estructura química con la capacidad y características semiconductoras de cada material. El diseño del sistema bicarbazol con la unidad tricivanílica permite la obtención de un material ambipolar con movilidad de huecos μ_h del orden de $10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ y de electrones μ_e del orden de $10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Por otro lado, la introducción de una unidad tricivanílica en el sistema triindol, de mayor extensión que el núcleo carbazol, mantiene las propiedades semiconductoras de *tipo p* del sistema base, mientras que la incorporación de una segunda unidad electro-aceptora da lugar a un material con capacidad de transportar electrones.

Finalmente, se ha llevado a cabo la preparación y caracterización de una nueva serie de derivados del carbazol, 1,3,5-tris((9-etil-9*H*-carbazol-3-il)etnil)benceno y 1,3,5-tris((9-(2-etilhexil)-9*H*-carbazol-3-il)etnil)benceno, los cuales presentan emisión en la zona del azul en las coordenadas CIE (0.17, 0.11), cercanas a las del *deep-blue*. La utilización de estos materiales como capa emisora permiten obtener OLEDs con potenciales de encendido de alrededor de 5 eV y una luminancia máxima de 50 cd m^{-2} .

ABREVIACIONES

A	Absorbancia
AE	Afinidad electrónica
AFM	Microscopía de fuerza atómica
c	Concentración
CI	Ionización química
CIE	<i>Commission Internationale de l'Eclairage</i>
C_{ox}	Capacidad por unidad de area del óxido
D	Electrodo <i>drain</i> o drenaje
d	Doblete
d	Distancia
d	Grosor
dd	Doblete de dobletes
DFT	Teoría funcional de la densidad
d_{hkl}	Distancia entre planos
DIPAD	Diisopropil azodicarboxilato
DMF	<i>N,N</i> -dimetilformamida
DMSO	Dimetilsulfóxido
DSC	Calorimetría diferencial de barrido
E	Potencial eléctrico
E_{ox}^0	Potencial estándar de oxidación
E_{red}^0	Potencial estándar de reducción
EBU	European Broadcasting Union
E_{gap}	Energía gap HOMO/LUMO
EL	Electroluminiscencia
E_{onset}	Potencial onset
E_{pa}	Potencial del pico anódico
E_{pc}	Potencial del pico catódico

ESI	Ionización por electroespray
ETL	Capa transportadora de electrones
Fc	Ferroceno
G	Electrodo <i>gate</i> o compuerta
GIXRD	Difracción de rayos X de incidencia rasante
HOMO	Orbital molecular ocupado de mayor energía
HRMS	Espectrometría de masas de alta resolución
HTL	Capa transportadora de huecos
IC	Conversión interna
ICT	Transferencia de carga intermolecular
I_D	Corriente drain-source
I	Intensidad de corriente
ISC	Cruzamiento entre sistemas
ITO	Óxido de indio y estaño
J	Constante de acoplamiento
L	Longitud
L	Luminancia
l	Paso óptico
LUMO	Orbital molecular desocupado de menor energía
m	Multiplete
MS	Espectrometría de masas
n	Índice de refracción
NBS	<i>N</i> -bromosuccinimida
NDIs	Naftalendiimidias
NTSC	<i>National Television System Committee</i>
OLED	Diodo orgánico emisor de luz
ORTEP	<i>Oak Ridge Thermal Ellipsoid Plot</i>
OTFT	Transistor orgánico de capa delgada
OTS	Octadeciltriclorosilano
PCZ	Policarbonato de bisfenol
PDI	Pirilenodiimidias
PEDOT:PSS	Poli(3,4-etilendioxitiofeno)-poli(estireno sulfonato)
PI	Potencial de ionización
ppm	Partes por millon
PS	Poliestireno

q	Cuadruplete
RMN	Resonancia magnética nuclear
rpm	Revoluciones por minuto
S	Electrodo fuente o <i>source</i>
S ₀	Estado fundamental singlete
S ₁	Primer estado singlete excitado
SAM	Monocapa
t	Triplete
T ₁	Primer estado triplete excitado
t.a.	Temperatura ambiente
TBAPF ₆	Hexafluorofosfato de tetrabutilamonio
T _c	Temperatura de cristalización
T _d	Temperatura de descomposición
T _g	Temperatura de transición vítrea
TGA	Análisis termogravimétrico
THF	Tetrahidrofurano
T _m	Temperatura de fusión
TOF	<i>Time of flight</i>
TPBi	(2,2',2'')-(1,3,5-bencil-triil)-tris(1-fenil-1- <i>H</i> -benzimidazol)
t _t	Tiempo de tránsito
UV	Ultravioleta
V _D	Voltaje <i>drain</i>
V _G	Voltaje <i>gate</i>
V _t	Voltaje de encendido
V _{th}	Voltaje umbral
W	Anchura
XTOF	<i>Xerographic time of flight</i>

α	Dependencia de campo de <i>Poole-Frenkel</i>
δ	Desplazamiento químico
ε	Coefficiente de absorción molar
ε	Permitividad
η_c	Eficiencia de corriente
η_L	Eficiencia luminosa
η_P	Eficiencia energética
θ	Ángulo incidente
λ	Longitud de onda
$\lambda_{\text{abs,max}}$	Longitud de onda de máxima absorción
$\lambda_{\text{em,max}}$	Longitud de onda de máxima emisión
λ_{exc}	Longitud de onda de excitación
μ	Movilidad de carga
μ_0	Movilidad de carga a campo eléctrico cero
μ_e	Movilidad de electrones
μ_h	Movilidad de huecos
v	Velocidad de las cargas
Φ_f	Rendimiento cuántico de fluorescencia

INTRODUCCIÓN

INTRODUCCIÓN

1.1. Electrónica molecular

Los primeros trabajos acerca de los semiconductores orgánicos se remontan a 1948,^[1] pero no fue hasta comienzos de la década de los 70, cuando comenzó la investigación y el desarrollo de materiales orgánicos para el campo de la electrónica. De hecho, hasta aquel momento, los polímeros y las moléculas orgánicas de bajo peso molecular se utilizaban solo como aislantes en la industria electrónica. Muy pronto, en 1977, Alan J. Heeger, Alan. G. MacDiarmid y Hideki Shirakawa descubrieron que la conductividad eléctrica del poliacetileno podía ser incrementada mediante el dopado con halógenos como I₂, Br₂ o Cl₂.^[2,3] Todo ello suscitó un gran interés científico, y supuso la creación de un nuevo campo de investigación interdisciplinar conocido como electrónica molecular donde participan tanto químicos, físicos, como ingenieros. Finalmente, en reconocimiento de la importancia de esta nueva área de estudio, en el año 2000, se les concedió a estos investigadores el Premio Nobel de Química por el descubrimiento y el desarrollo de polímeros conductores.^[4]

Sobre esta base, en los últimos años se han llevado a cabo intensas investigaciones dentro del campo de los materiales orgánicos semiconductores, principalmente enfocados a su aplicación en dispositivos electrónicos y optoelectrónicos como son los diodos orgánicos emisores de luz (OLEDs del inglés *organic light emitting diodes*), los transistores orgánicos de capa delgada (OTFTs del inglés *organic thin film transistors*) o las celdas solares orgánicas.^[5-7] Su fácil procesamiento, la posibilidad de recubrir grandes superficies de dispositivos electrónicos flexibles, su ligereza y su bajo coste, son factores a favor de la introducción comercial de estos materiales orgánicos.^[8-10] De momento, los semiconductores orgánicos aún no han logrado reducir el protagonismo de los materiales inorgánicos, por ello se han de conseguir mejores eficiencias y valores más elevados de movilidades electrónicas.

1.2. Semiconductores orgánicos

Los semiconductores orgánicos requieren de una estructura conjugada para poder participar de forma efectiva en el transporte de carga. [11,12] La superficie de orbitales π permite la estabilización de la carga electrónica por efecto resonante, además de facilitar las interacciones intermoleculares por solapamiento orbital, necesarias para favorecer el transporte de carga a través del material.

Atendiendo a la naturaleza del portador de carga, los semiconductores orgánicos se clasifican en transportadores de huecos (denominados de *tipo p*), transportadores de electrones (denominados de *tipo n*) y ambipolares. A diferencia de los materiales inorgánicos donde el transporte de carga se basa en la teoría de las bandas de conducción, en los materiales orgánicos la conducción se puede explicar mediante el modelo de *hopping*. [13] En este caso, el transporte de carga se interpreta como una secuencia de procesos rédox entre moléculas adyacentes. Los portadores de carga, es decir, los huecos o cargas positivas y los electrones, están vinculados a las correspondientes especies radicalarias, catiónicas y aniónicas, respectivamente. Básicamente, el transporte de huecos (Figura 1.1a) tiene lugar a partir de la transferencia del electrón de una molécula neutra a un catión radical, a través del orbital molecular de mayor energía (HOMO del inglés *highest occupied molecular orbital*), mientras que en el transporte de electrones (Figura 1.1b), el electrón se transfiere secuencialmente de un anión radical a una molécula neutra a través del orbital molecular desocupado de menor energía (LUMO del inglés *lowest unoccupied molecular orbital*).

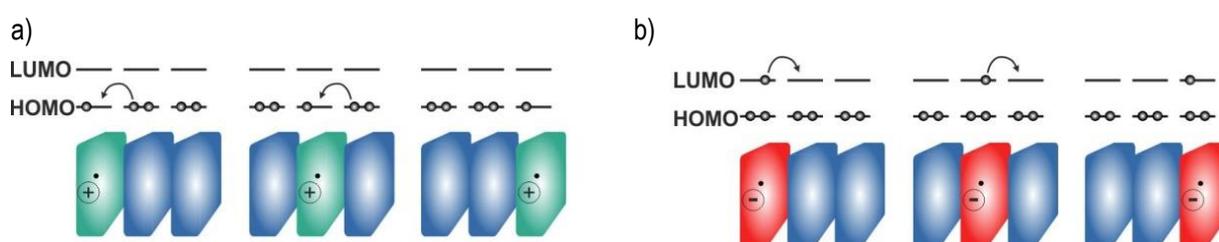


Figura 1.1. Representación esquemática según el modelo *hopping* del mecanismo de transporte de carga para semiconductores orgánicos (a) de *tipo p* y (b) de *tipo n*.

Por lo tanto, los semiconductores orgánicos de *tipo p*, se caracterizan por ser, normalmente, moléculas electro-donadoras, fácilmente oxidables, con valores elevados del orbital HOMO, de alrededor de -5.0 eV. El uso de electrodos de oro o de óxido de indio y estaño (ITO del inglés *indium tin oxide*) en los dispositivos electrónicos, cuyas funciones de trabajo están en torno a 5.1 eV y 4.7 eV

respectivamente, permite disponer de una gran variedad de moléculas orgánicas con energía del orbital HOMO bien alineada con la función de trabajo del material. Por el contrario, los semiconductores de *tipo n* tienden a ser moléculas electro-aceptoras, fácilmente reducibles, que requieren valores bajos del orbital LUMO (alrededor de -4.0 eV), para facilitar la inyección de las cargas negativas y conferirles estabilidad al aire.^[11,14] Finalmente, los materiales ambipolares, que son la combinación de semiconductores de *tipo p* y *n*, pueden transportar tanto electrones como huecos, en función del campo eléctrico aplicado. Estos materiales por lo tanto, requieren una energía del orbital HOMO por debajo de -5.0 eV y una energía del orbital LUMO cerca de -4.0 eV para poder presentar estabilidad frente al transporte de la carga.^[11,15]

Por lo que respecta al tamaño molecular de los semiconductores orgánicos se distinguen los polímeros y las moléculas pequeñas. Los materiales poliméricos están constituidos por una sucesión de unidades monoméricas, unidas mediante enlaces covalentes, cuya extensa estructura conjugada favorece la deslocalización de la carga. Estos materiales presentan un serio inconveniente en su aplicación, ya que no se puede garantizar plenamente la reproducibilidad de sus propiedades optoelectrónicas. Esto es debido a la polidispersidad del producto intrínseca a la síntesis de polímeros. Desde el punto de vista de su procesamiento, el elevado peso molecular de los polímeros impide la preparación de capas delgadas mediante sublimación en condiciones de alto vacío. Sin embargo, se facilita la formación de películas delgadas por solución, abaratando la metodología de producción de dispositivos. En cuanto a las moléculas pequeñas, su estructura conjugada está constituida principalmente por anillos aromáticos o heteroaromáticos unidos mediante enlaces sencillos o fusionados. A diferencia de los materiales poliméricos, la síntesis de este tipo de compuestos se puede realizar garantizando su pureza y composición y, por lo tanto, la reproducibilidad de sus propiedades. Por otro lado, gracias a su bajo peso molecular, se puede depositar el material orgánico por evaporación térmica al vacío, permitiendo obtener capas más ordenadas que mejoren el rendimiento del dispositivo final. No obstante, buscando reducir el coste de producción del dispositivo electrónico, los materiales moleculares tienen la ventaja de que también admiten la posibilidad de ser procesados en solución.

1.3. Aplicaciones de los semiconductores orgánicos

Tal y como se ha mencionado anteriormente, los semiconductores orgánicos constituyen una nueva generación de materiales con aplicación en la fabricación de dispositivos electrónicos y

optoelectrónicos. La presente Tesis Doctoral se ha centrado en el diseño, la preparación y la caracterización de nuevos semiconductores orgánicos moleculares para su aplicación en OTFTs y OLEDs. A continuación se expondrá una breve sinopsis del estado actual de la tecnología en relación a las capas semiconductoras para OTFTs y a la capas emisoras para OLEDs, incluyendo las estrategias moleculares seguidas para el diseño de estos nuevos materiales semiconductores. En la parte general, pág. 15, se hace referencia a la fabricación y caracterización de estos dispositivos.

1.3.1. Transistores orgánicos de capa delgada

Los transistores son dispositivos electrónicos que se emplean para amplificar señales eléctricas, es decir, para obtener corrientes de salida de mayor intensidad que las corrientes de entrada. El primer transistor fue desarrollado en 1948 por Bardeen, Shockley y Brattain, por el que se les concedió el premio Nobel de Física en 1956,^[16] pero no fue hasta la década de los 80 que A. Tsumura fabricó el primer transistor con un semiconductor orgánico.^[17] Desde ese momento, los OTFTs han adquirido una gran importancia, utilizándose en un amplio rango de aplicaciones, como sensores, libros electrónicos y dispositivos OLED, entre otros. En referencia al parámetro de movilidad de carga de un transistor, el cual permite evaluar la calidad del dispositivo, hoy en día se disponen de OTFTs con movilidades del orden del silicio amorfo ($0.1 - 1 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$), llegando incluso a acercarse a las del silicio cristalino, de un valor superior a $10 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$.^[18,19]

Los OTFTs se clasifican en tres clases, atendiendo a la naturaleza del semiconductor orgánico: de *tipo p*, *tipo n* y ambipolares. Como se ha mencionado anteriormente, se requieren materiales altamente conjugados para favorecer las interacciones π entre las moléculas y, en consecuencia, el transporte de carga por el material. Por otro lado, la durabilidad y la estabilidad del dispositivo electrónico están

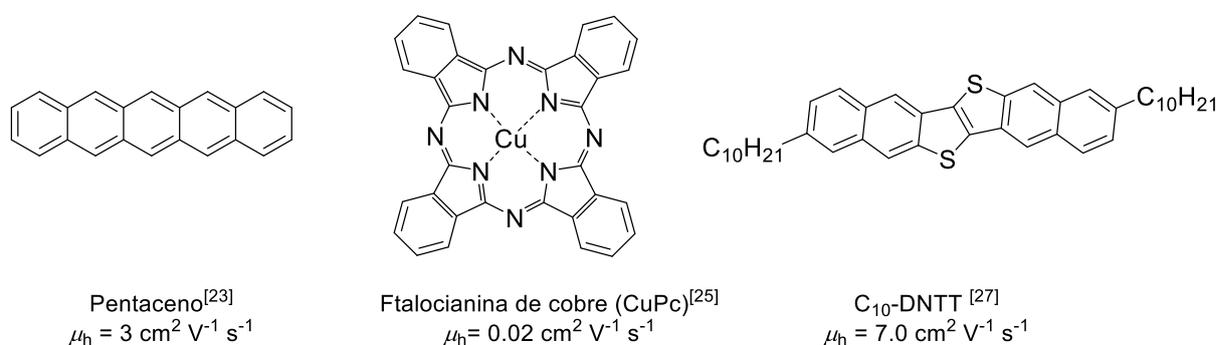


Figura 1.2. Semiconductores orgánicos *tipo p* utilizados como capa activa en OTFTs.

directamente relacionados con la estructura química, por lo que, para obtener OTFTs de *tipo p* estables al aire, se requieren semiconductores orgánicos que presenten energías de ionización elevadas. [20] En la Figura 1.2 se muestran algunos ejemplos representativos de semiconductores orgánicos de *tipo p*, empleados como capa activa en OTFTs depositados mediante evaporación térmica al vacío. Entre la familia de los acenos, [21,22] el pentaceno se presenta como uno de los semiconductores orgánicos de *tipo p* más prometedores llegando a conseguirse OTFTs con movilidades de entre 3 y 6 $\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$. [23] Desafortunadamente, los problemas de estabilidad al aire impiden a día de hoy su aplicación y comercialización. Otras familias de semiconductores orgánicos muy estudiados para OTFTs son los tetratriafulvaleno, [24] las ftalocianinas metálicas [25] y, más recientemente, los tienoacenos, [26] para los cuales se han descrito movilidades de carga de hasta 7 $\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$. [27]

Por lo que respecta a los OTFTs de *tipo n*, se requieren semiconductores orgánicos con afinidades electrónicas cercanas o superiores a los 4.0 eV, para que sean estables frente a la oxidación bajo condiciones aireadas. Una de las estrategias seguidas para convertir materiales de *tipo p* a materiales de *tipo n* o ambipolares es mediante la introducción de grupos electro-aceptores en el esqueleto conjugado, como son, F, Cl, Br y CN. [14] Algunos ejemplos de la utilidad de esta estrategia son el caso de los derivados de los acenos [28] y la hexadecafluorftalocianina de cobre, siendo esta última uno de los primeros semiconductores orgánicos de *tipo n* usados en OTFTs, con buena estabilidad al aire y movilidades de carga de hasta 0.01 $\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$. [29] Por otro lado, las pirilenodiimidias (PDIs) [30,31] y naftalenodiimidias (NDIs) [32,33] son dos de las clases más importantes de semiconductores orgánicos de *tipo n*, funcionalizados adecuadamente con sustituyentes electro-aceptores como átomos de flúor o grupos ciano (Figura 1.3).

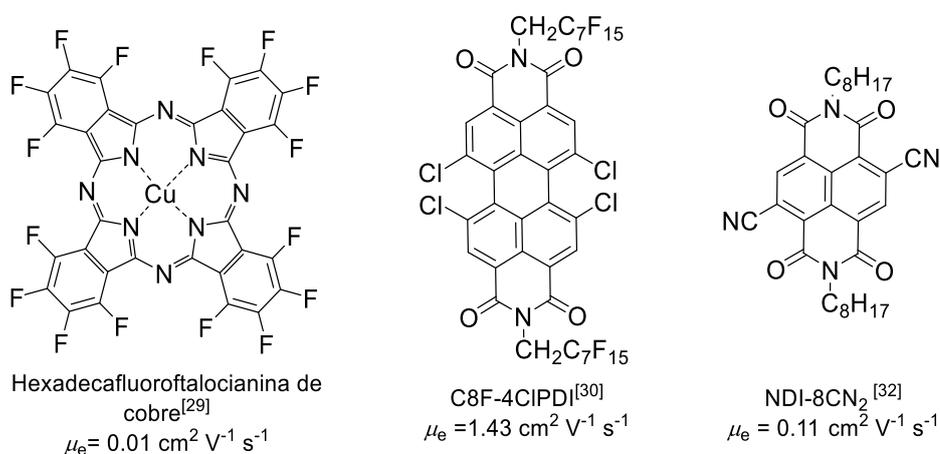


Figura 1.3. Semiconductores orgánicos *tipo n* utilizados como capa activa en OTFTs.

Finalmente, los OTFTs ambipolares se pueden obtener utilizando como capa activa una mezcla de semiconductores orgánicos de *tipo n* y *tipo p*.^[34] No obstante, para simplificar la fabricación del dispositivo final, el esfuerzo se ha centrado en OTFTs ambipolares basados en la utilización de un solo material capaz de acumular tanto electrones como huecos, para lo que se requieren bajos valores E_{gap} (inferiores a 1.8 eV).^[35] Los derivados de tetraceno TIPS-FTCT y TIPS-CITCT permiten la fabricación de OTFTs ambipolares con movilidades de huecos de $0.12 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ y $0.22 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ y de electrones de $0.37 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ y $0.56 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$, respectivamente (Figura 1.4).^[36,37]

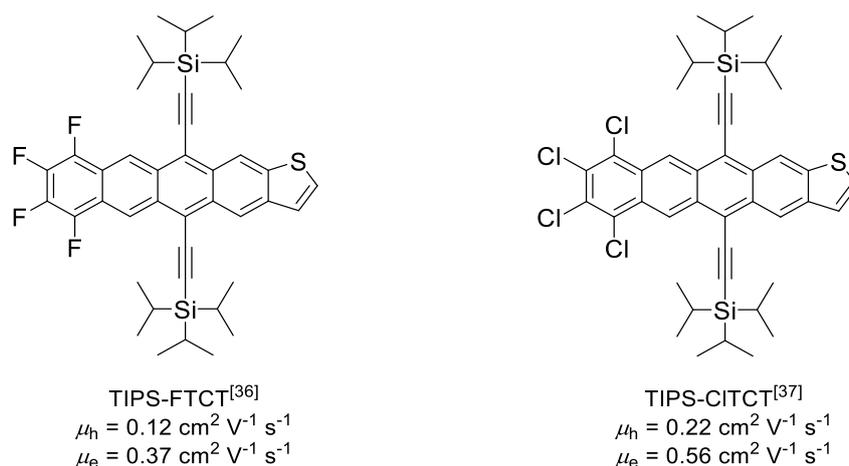


Figura 1.4. Semiconductores orgánicos ambipolares utilizados como capa activa en OTFTs.

Otro de los aspectos que también influye en el funcionamiento de los OTFTs es la organización supramolecular del semiconductor orgánico en la capa. En principio, las capas que presentan una mayor cristalinidad dan lugar a un mejor rendimiento del dispositivo final que las capas amorfas. Por otro lado, las disposiciones moleculares en las que las moléculas se hallan orientadas de manera que la dirección del transporte de carga sea paralela a la superficie del dieléctrico producen dispositivos más eficientes. Numerosos estudios muestran como pequeñas variaciones en el núcleo aromático del semiconductor, producen variaciones significativas en el empaquetamiento molecular, que afectan a la morfología de la capa y, por lo tanto, al rendimiento del dispositivo final. Por esta razón, en esta Tesis Doctoral se ha llevado a cabo el diseño y síntesis de nuevos semiconductores orgánicos, realizando variaciones sobre un núcleo aromático semiconductor central.^[38-40] Por otro lado, todos los OTFTs fabricados se han realizado mediante la técnica de evaporación térmica al vacío, la cual da lugar a capas más ordenadas en comparación a las obtenidas con métodos que parten de una solución, como puede ser el *spin coating*.

1.3.2. Diodos orgánicos emisores de luz

Los diodos orgánicos emisores de luz son dispositivos optoelectrónicos tipo LED, constituidos por una capa de un material orgánico capaz de generar y emitir luz, bajo la aplicación de un campo eléctrico. En 1960, Martin Pope y sus colaboradores reportaron por primera vez el fenómeno de electroluminiscencia en un cristal de antraceno,^[41] lo que impulsó el desarrollo de la tecnología OLED. Durante las dos décadas posteriores, la implantación de la tecnología OLED no se consideraba viable, debido a los altos voltajes (100 V) requeridos para el funcionamiento del dispositivo. No fue hasta 1987, que Tang y Van Slyke fabricaron los primeros OLEDs con buenas eficiencias y bajos voltajes de trabajo.^[42] Hoy en día la tecnología OLED la podemos encontrar en pantallas planas, telefonía móvil y en sistemas de iluminación artificial, no obstante, continúa siendo necesaria la mejora de eficiencias, tiempos de operación y pureza de color de los dispositivos finales.

Una pantalla a color requiere de la combinación de materiales emisores de luz verde, roja y azul, los cuales deben de presentar eficiencias, estabilidad y pureza de color similares. Sin embargo, los rendimientos de los dispositivos emisores de luz azul continúan siendo inferiores a los obtenidos con los emisores en el rojo y el verde, debido en parte, a las grandes diferencias energéticas entre los niveles HOMO y LUMO, que dificultan la inyección de las cargas en la capa emisora.^[6,43] Asimismo, los OLEDs que emiten en el azul tienden a degradarse y, por lo tanto, muestran menor estabilidad y tiempos de operación más cortos. Todo esto hace que la investigación de nuevos materiales emisores en el azul sea objeto de interés dentro de la tecnología OLED.

Los requisitos que se precisan para el del diseño de materiales emisores son la presencia de sistemas conjugados con altos rendimientos cuánticos, disponer de una elevada estabilidad térmica, así como tener la capacidad de formar capas continuas y estables morfológicamente.^[6] Uno de los problemas habituales de los materiales emisores es la disminución de su rendimiento cuántico de fluorescencia en estado sólido, con respecto a la emisión en solución. Por lo tanto, el uso de estructuras moleculares no planas que contengan sustituyentes voluminosos, que dificulten la interacción intermolecular en estado sólido, es una de las estrategias seguidas para evitar el *quenching* de fluorescencia asociado a la agregación. Además, la incorporación de estos sustituyentes dificultará un empaquetamiento ordenado de las moléculas, dando lugar a materiales que suelen formar capas amorfas con rendimientos cuánticos superiores.^[44,45] Por lo que respecta a la pureza del color del material emisor, el interés se centra en la búsqueda de materiales emisores en el azul, y más concretamente los emisores en la zona del *deep blue*. El color se puede evaluar y cuantificar mediante

INTRODUCCIÓN

las coordenadas (x,y) del diagrama de cromaticidad CIE (*Commission Internationale de l'Eclairage*), correspondiendo las coordenadas del azul a ($x = 0.14$, $y = 0.08$) o ($x = 0.15$, $y = 0.06$), según las especificaciones del *National Television System Committee* (NTSC) o la *European Broadcasting Union* (EBU), respectivamente (Figura 1.5a). En el caso concreto de los emisores en la zona del *deep blue* se requieren las coordenadas CIE y inferior a 0.1.^[46] En la Figura 1.5b se muestran algunos ejemplos representativos de materiales emisores en el azul utilizados como capa activa en OLEDs. Entre ellos, los compuestos derivados del antraceno,^[47,48] y el pireno^[49,50] son algunos de los que presentan mejores rendimientos en el dispositivo final, mostrando eficiencias de corriente η_c entre 2 y 8 cd A^{-1} .

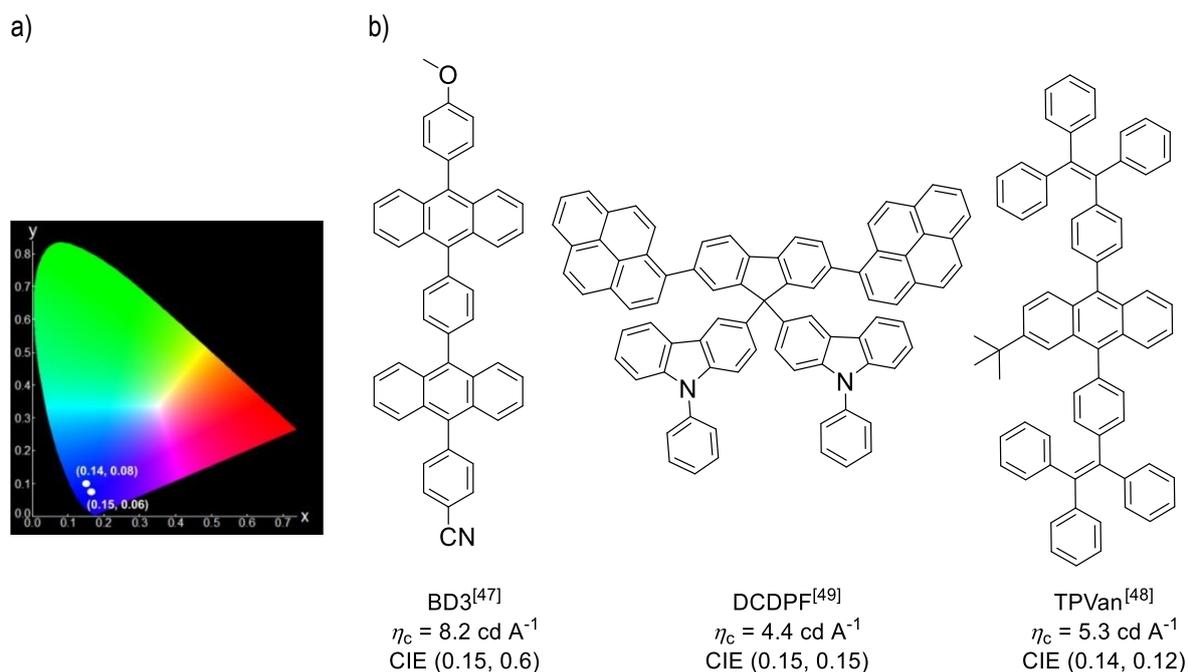


Figura 1.5. a) Diagrama de cromaticidad CIE con las coordenadas del azul según las especificaciones NTSC y EBU. b) Ejemplos de materiales utilizados como capa activa en OLEDs emisores en el azul.

OBJETIVOS

OBJETIVOS

El objetivo de esta Tesis Doctoral se centra en el diseño, síntesis y caracterización de nuevos semiconductores orgánicos derivados del heterociclo 9*H*-carbazol, seguido de un estudio sistemático de sus propiedades térmicas, ópticas, electroquímicas y de transporte de carga y finalizando con la aplicación de estos materiales como capas activas en OTFTs y OLEDs. La investigación se ha desglosado en cuatro capítulos donde se desarrollan los objetivos específicos que se describen a continuación.

El primer y segundo capítulo (Capítulo I y II) corresponde al diseño de nuevos semiconductores orgánicos de *tipo p* para su aplicación en transistores orgánicos de capa delgada. En primer lugar (Capítulo I), el estudio se ha centrado en la búsqueda y determinación de la estructura molecular óptima derivada del núcleo carbazol para la obtención de compuestos con características semiconductoras orgánicas.

El Capítulo II se ha enfocado en el desarrollo de nuevos semiconductores orgánicos derivados del triindol. En primer lugar, se estudia el efecto en el rendimiento del OTFT de la variación de la longitud de las cadenas alquílicas en las posiciones nitrogenadas del núcleo triindol, al que previamente se le ha incorporado las unidades electro-dadoras tiofénicas en las posiciones 3, 8 y 13. El segundo aspecto considerado es el efecto en las propiedades semiconductoras del material al modificar la naturaleza de las unidades electro-dadoras en las posiciones 3, 8 y 13. El tercer punto del estudio tiene como objetivo evaluar la influencia de la variación de la posición de funcionalización en el sistema triindol en las propiedades de transporte de carga. El estudio concluye con la extensión de la estructura hidrocarbonada aromática del sistema triindol, junto con el análisis de las propiedades optoelectrónicas y de transporte de carga del compuesto resultante.

El Capítulo III se basa en el desarrollo de nuevos semiconductores orgánicos de *tipo n* y/o ambipolares mediante la introducción del grupo electro-aceptor tricianovinilo en estructuras heteroaromáticas basadas en el núcleo carbazol.

OBJETIVOS

El Capítulo IV tiene como objetivo la preparación y caracterización de una nueva serie de derivados del carbazol con propiedades semiconductoras y que presenten emisión en la zona del azul del espectro electromagnético para su aplicación como capa emisora en OLEDs.

**PARTE
GENERAL**

PARTE GENERAL

Fundamentos e introducción a las técnicas empleadas

En esta sección se presentan los conceptos básicos y las técnicas empleadas en la caracterización de los materiales orgánicos estudiados y de los dispositivos fabricados a partir de ellos. Primero, se muestran las técnicas utilizadas para la caracterización de las propiedades térmicas, ópticas y electroquímicas, así como las empleadas para el estudio de las propiedades de transporte de carga. A continuación, se exponen los fundamentos básicos de fabricación y caracterización de los transistores orgánicos de capa delgada junto con las técnicas necesarias para el estudio de la morfología de las capas de dichos dispositivos. Por último, se presenta una visión general del funcionamiento, la fabricación y la caracterización de los diodos orgánicos emisores de luz.

1.1. Caracterización de los compuestos orgánicos

1.1.1. Propiedades térmicas

El estudio de las propiedades térmicas de los diferentes materiales se ha llevado a cabo mediante el análisis termogravimétrico (TGA del inglés *thermogravimetric analysis*) y la calorimetría diferencial de barrido (DSC del inglés *differential scanning calorimetry*). Estas técnicas ofrecen información sobre los cambios físicos que experimenta el material en función de la temperatura.^[51]

Análisis termogravimétrico

El análisis termogravimétrico es una técnica utilizada para el estudio de la estabilidad térmica de los materiales, donde se observa la variación de peso de una muestra en función de la temperatura bajo atmósfera inerte. La muestra a analizar se calienta en un horno, a una velocidad determinada a la vez que se registran los cambios de peso detectados en la microbalanza. En la Figura 1.1 se muestra un termograma o curva termogravimétrica típico de los materiales estudiados, donde se representa el

porcentaje de pérdida de masa en función de la temperatura. A partir de estos termogramas se determina la temperatura a la que empieza a descomponer el material (T_d). Esta temperatura se puede estimar bien a partir de la temperatura *onset* de descomposición, tal y como se muestra en la Figura 1.1, o bien a partir de la temperatura correspondiente a una pérdida de peso del 5%.

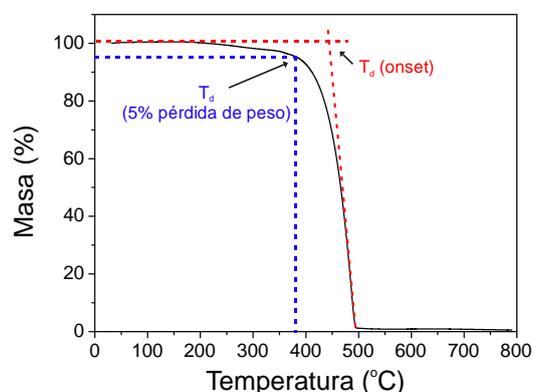


Figura 1.1. Curva termogravimétrica típica de los compuestos orgánicos estudiados bajo atmósfera de nitrógeno, donde se muestra la temperatura de descomposición (T_d) correspondiente a una pérdida de peso del 5% y la determinada a partir de la temperatura *onset* de descomposición.

Calorimetría diferencial de barrido

La calorimetría diferencial de barrido es una técnica que permite estudiar los cambios de fase que presenta un material asociado a aquellos procesos en los que tiene lugar una variación entálpica. La muestra y un material inerte de referencia se calientan a una velocidad determinada. Cuando en la muestra tiene lugar un cambio físico o químico que da lugar a una liberación o absorción de calor, se adiciona energía bien a la muestra o bien a la referencia para mantenerlas a la misma temperatura. Del amplio abanico de información que puede ofrecer, esta técnica se ha utilizado para determinar las temperaturas características de la transición vítrea (T_g), de cristalización (T_c) y de fusión (T_m) de algunos de los materiales estudiados. En la Figura 1.2 se muestra las curvas de DSC típicas de un material orgánico cristalino y de otro amorfo. Los materiales cristalinos se caracterizan por presentar un proceso de fusión en el primer barrido de temperatura (proceso endotérmico) junto con un proceso exotérmico de cristalización en el enfriamiento (Figura 1.2a). En cambio, un material amorfo (Figura 1.2b) cuando se enfría el material después de la fusión pasa a un estado sólido vítreo que da lugar a la transición vítrea en el segundo calentamiento.

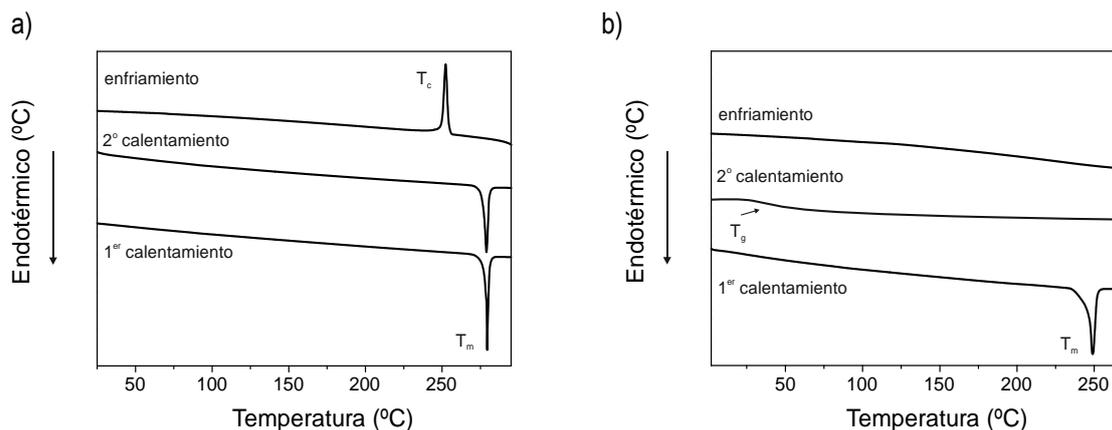


Figura 1.2. Curva de DSC típicas de (a) un material orgánico cristalino y (b) un material amorfo.

1.1.2. Propiedades ópticas

El diagrama de Jablonski ilustra los estados electrónicos de una molécula y las posibles transiciones que se pueden producir asociadas a la irradiación con luz (Figura 1.3a). En referencia a los estados energéticos, se define como estado electrónico singlete, S, aquel en el que todos los electrones se encuentran apareados, es decir, la suma total de espines electrónicos es cero. Por otro lado, el estado triplete, T, es aquel en el que la suma total de espines es uno. Dentro de los diferentes estados electrónicos se diferencian el estado fundamental, S_0 y los estados S_1 , S_2 , etc. y T_1 , T_2 , etc., que son los estados excitados (Figura 1.3b). Además dentro de cada estado electrónico existen numerosos niveles energéticos vibracionales. A continuación se presenta una breve explicación de cada una de las transiciones representadas en la Figura 1.3.a.^[52]

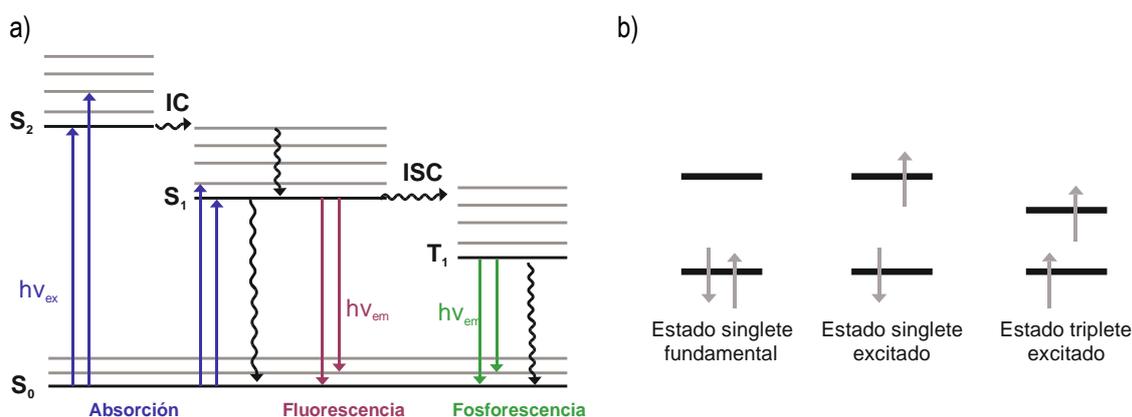


Figura 1.3. a) Diagrama de Jablonski. Siendo IC la conversión interna e ISC el cruce intersistemas. b) Representación de los estados singlete y triplete.

Absorción

La absorción corresponde a una transición producida por la excitación de un electrón desde el estado fundamental de la molécula (S_0) hacia un orbital desocupado de mayor energía (S_1 , S_2 , etc.) a través de la absorción de un fotón de una energía determinada ($h\nu_{exc}$). Teniendo en cuenta que estas transiciones ocurren en un tiempo de alrededor 10^{-15} s, y de acuerdo con el principio de Franck-Condon, las moléculas mantienen la misma entidad que en el estado fundamental. Por lo tanto, a partir de la transición correspondiente al proceso $S_0 \rightarrow S_1$, se puede estimar la diferencia energética entre el orbital HOMO y el orbital LUMO, definido como $^{opt}E_{gap}$. Se puede calcular esta diferencia energética a partir de la banda de absorción de menor energía, estimando la longitud de onda *onset* (λ_{onset}) (Figura 1.4, ecuación 1):

$$^{opt}E_{gap} = \frac{c \cdot h}{\lambda_{onset}} \quad (1)$$

siendo $c = 3 \times 10^9$ m s⁻¹ y $h = 6.63 \times 10^{-34}$ J·s la velocidad de la luz y la constante de Plank, respectivamente.

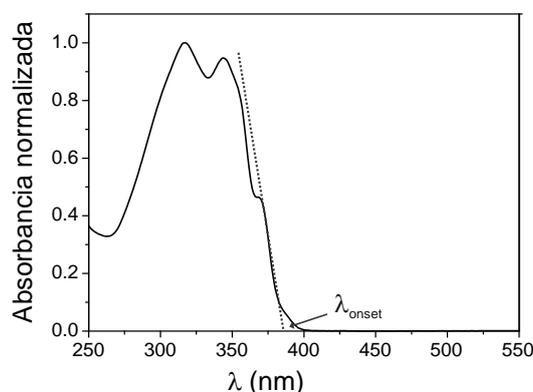


Figura 1.4. Espectro de absorción de un compuesto orgánico aromático donde se muestra la longitud de onda *onset* (λ_{onset}).

Por otro lado, la cantidad de luz absorbida (A) para una determinada λ se puede determinar experimentalmente como (ecuación 2):

$$A(\lambda) = \log \frac{I_0}{I} \quad (2)$$

siendo I_0 e I la intensidad de luz antes y después de haber atravesado la muestra. Además, en soluciones diluidas, la absorbancia de la muestra sigue la ley de Lambert-Beer (ecuación 3) de donde se puede extraer el coeficiente de absorción molar (ϵ) en $M^{-1} \text{ cm}^{-1}$, en base a la concentración de la solución (c) y el paso óptico (l).

$$A(\lambda) = \epsilon(\lambda)lc \quad (3)$$

Relajación vibracional y conversión interna

La relajación vibracional se asocia a la transición desde un nivel vibracional superior hasta un nivel vibracional de menor energía dentro de un mismo estado electrónico excitado. Por otra parte, la conversión interna (IC del inglés *internal conversion*) corresponde a la relajación desde un nivel vibracional inferior de un estado electrónico excitado a un nivel vibracional superior de otro estado electrónico de menor energía de la misma molécula. Ambos procesos son no radiativos.

Fluorescencia

La fluorescencia es el proceso asociado a la relajación de una molécula excitada desde el estado S_1 al estado electrónico fundamental S_0 mediante la emisión de un fotón, que tiene lugar entre 10^{-9} y 10^{-7} s. Debido a que las moléculas excitadas también pierden energía a través de transiciones no radiativas, las bandas de fluorescencia se localizan a mayores longitudes de onda que las bandas del espectro de absorción. En moléculas con grupos dador–aceptor π en el estado excitado (llamado estado local) se puede producir un cambio instantáneo en el momento dipolar de la molécula, llamado estado de transferencia de carga intermolecular (ICT del inglés *intermolecular charge transfer*). En estos casos, el sistema puede emitir radiativamente desde cualquiera de los dos estados, observándose dos bandas de emisión en el espectro de fluorescencia.

El rendimiento cuántico de fluorescencia (Φ_f) es el parámetro que define la capacidad fluorescente de un material y es la relación entre la cantidad de fotones emitidos y fotones absorbidos. Por lo tanto, cuánto mayor sea este número, mayor emisión presentará el material. Este parámetro se puede determinar experimentalmente bien mediante una esfera de integración (rendimiento cuántico absoluto de fluorescencia), o bien relativo a un compuesto de referencia o patrón, del cual se conoce su rendimiento cuántico de fluorescencia absoluto, de acuerdo con la ecuación 4.^[53]

$$\Phi_{f(x)} = \Phi_{f(r)} \frac{A_r n_x^2 D_x}{A_x n_r^2 D_r} \quad (4)$$

En esta ecuación donde r corresponde al compuesto de referencia y x es el compuesto que se quiere analizar, $\Phi_{f(r)}$ es el rendimiento cuántico para una λ_{exc} y un disolvente determinados, A es la absorbancia en solución correspondiente a la λ_{exc} , n es el índice de refracción del disolvente y D es el área integrada del espectro de emisión. Para la estimación del rendimiento cuántico mediante un patrón es necesario que ambos materiales absorban y emitan en el mismo rango de longitudes de onda.

Cruce intersistemas

El cruce intersistemas (ISC del inglés *intersystem crossing*) es una transición no radiativa donde se produce el cambio de espín en un electrón, dando lugar al estado triplete (Figura 1.3b). Aunque en principio las transiciones entre estados de diferente multiplicidad están prohibidas, estas son posibles gracias al acoplamiento espín-orbita, siendo más común en moléculas con átomos pesados, como son Br, I, Pb o Ir. Esta transición transcurre en la escala de tiempo de 10^{-9} y 10^{-7} s, la misma que la de fluorescencia, compitiendo con ésta.

Fosforescencia

La fosforescencia es el proceso asociado a la relajación de una molécula excitada en el estado T_1 al estado singlete fundamental S_0 mediante la emisión de un fotón, que transcurre en la escala de tiempo de 10^{-4} – 1 s. Dado que el estado triplete tiene un tiempo de vida mayor, los procesos de relajación en forma no radiativa compiten con mayor eficacia que con la fluorescencia. Por esta razón, la fosforescencia casi nunca se observa a temperatura ambiente, siendo necesario operar a temperaturas criogénicas para reducir el proceso de desactivación térmica.

1.1.3. Propiedades electroquímicas

Un aspecto básico a considerar en la caracterización de nuevos semiconductores orgánicos es el conocimiento de sus niveles energéticos HOMO y LUMO. La determinación de estos parámetros, además de ofrecer información sobre el tipo de conducción que pueden presentar los materiales, es requerida para el correcto diseño de los dispositivos electrónicos.

La voltamperometría cíclica es uno de los métodos más utilizados para determinar el potencial de ionización (PI) y la afinidad electrónica (AE) de los semiconductores orgánicos. Estos parámetros están directamente relacionados con los niveles HOMO y LUMO de estos materiales.^[54-56] Dicho análisis se realiza en una celda electroquímica provista de tres electrodos (referencia, trabajo y contraelectrodo), los cuales se encuentran inmersos en la solución del material a estudiar, que contiene a su vez un electrolito soporte. Esta técnica se basa en aplicar un barrido de potencial entre el electrodo de trabajo y el de referencia tanto en el sentido directo como en el inverso mientras que se mide la corriente que circula entre el electrodo de trabajo y el contraelectrodo. Los datos obtenidos se recogen en los llamados voltamogramas, donde se muestra la variación de la corriente en función del voltaje aplicado.

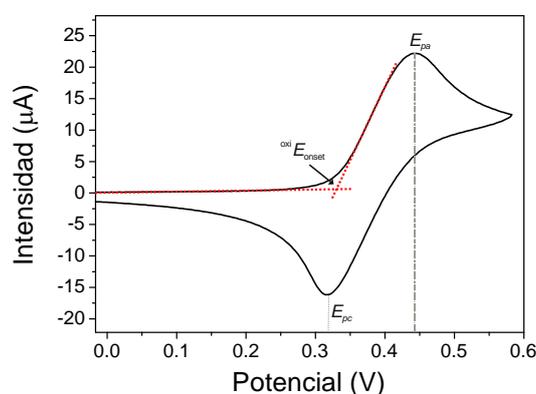


Figura 1.5. Voltamograma cíclico característico de una especie que presenta un proceso de oxidación reversible.

En la Figura 1.5 se muestra un voltamograma cíclico característico de una especie que exhibe un proceso de oxidación reversible. En este caso, al aplicar un barrido de potencial positivo se observa una onda anódica, como consecuencia de la oxidación de la especie neutra a la especie radicalaria catiónica, llegando a un máximo de intensidad de corriente denominado potencial de pico anódico (E_{pa}). A continuación, al aplicar el potencial inverso, se observa una onda catódica como consecuencia de la reducción de la especie radicalaria anteriormente formada a la especie neutra, que alcanza un máximo de intensidad de corriente denominado potencial de pico catódico (E_{pc}). Para las especies que presenten un proceso de reducción reversible, se observará la reducción de la especie neutra a la especie radicalaria aniónica a potenciales negativos, seguido de la oxidación de ésta especie radicalaria hacia la neutra al invertir los potenciales. Se considera que un material presenta un proceso electroquímico reversible cuando cumplen dos condiciones. Por un lado, las intensidades de corriente del pico catódico y anódico han de ser similares y, por otro lado, la diferencia entre los potenciales ha

de ser inferior a 57 mV/n, siendo n el número de electrones transferidos en el proceso. En este caso se puede estimar el potencial estándar del proceso electroquímico (E^0) como (ecuación 5):

$$E^0 = \frac{E_{pa} + E_{pc}}{2} \quad (5)$$

Para sistemas que presenten procesos de oxidación, se puede estimar el potencial de ionización (PI) a partir del potencial *onset* de oxidación ($^{oxi}E_{onset}$) (Figura 1.5). Del mismo modo, los sistemas que presenten procesos de reducción, se puede determinar la afinidad electrónica (AE) en base al potencial *onset* de reducción ($^{red}E_{onset}$). Ambos valores se expresan en escala absoluta, es decir, respecto al valor del vacío, según las ecuaciones 6 y 7:

$$PI(eV) = ^{oxi}E_{onset} + 5.39 \quad (6)$$

$$EA(eV) = ^{red}E_{onset} + 5.39 \quad (7)$$

siendo $^{oxi}E_{onset}$ el potencial *onset* respecto al potencial estándar de oxidación del ferroceno ($E_{Fc^+/Fc}^0$) y 5.39 eV el potencial estándar del par rédox Fc^+/Fc en la escala de Fermi, utilizando como electrodo de referencia el de Ag/Ag^+ .^[55]

El potencial de ionización de los materiales orgánicos también se puede determinar en estado sólido mediante la técnica de emisión fotoelectrónica,^[57] no teniéndose que realizar al vacío para materiales estables en condiciones atmosféricas.^[58] Para ello, el material se deposita sobre una superficie conductora y se irradia con luz ultravioleta monocromática, lo que causa la excitación de los electrones en la superficie del material. Se representa la intensidad de corriente fotoelectrónica en función de la energía irradiada ($h\nu$) y el PI en estado sólido se obtiene del valor correspondiente a la intersección entre la zona lineal de la curva y el eje de abscisas (Figura 1.6). Cabe comentar, que en condiciones atmosféricas, esta técnica está limitada a materiales que no requieran energías $h\nu$ elevadas, ya que los fotones de energía superior a 6.20 eV son absorbidos por el oxígeno.^[59]

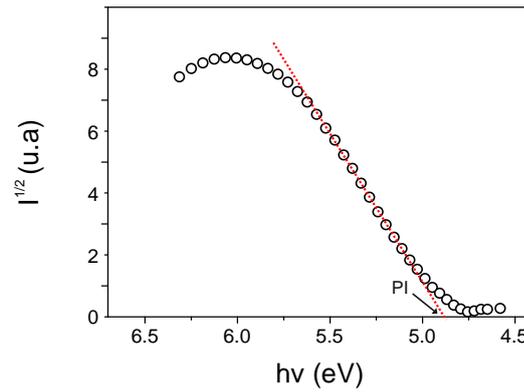


Figura 1.6. Espectro de emisión fotoelectrónica de un material semiconductor.

1.1.4. Propiedades de transporte de carga

La movilidad de carga (μ) es el parámetro que caracteriza la capacidad semiconductor del material e indica la velocidad de circulación de los portadores de carga en la capa semiconductor al aplicar un campo eléctrico determinado. Este parámetro se define como (ecuación 8):

$$\mu = \frac{v}{E} \quad (8)$$

siendo v la velocidad a la cual se mueven las cargas y E el campo eléctrico aplicado.

Entre los posibles métodos para determinar la movilidad de carga de los semiconductores orgánicos,^[60,61] las técnicas elegidas en este estudio han sido *time of flight* (TOF) y *xerographic time of flight* (XTOF). Algunos de estos materiales se han incorporado como capa activa en OTFTs, lo que permite determinar sus propiedades semiconductoras en el dispositivo electrónico final. Aunque la propiedad determinada sea la misma, la comparación directa de los valores de movilidad de carga obtenidos mediante ambas técnicas es compleja, ya que influye tanto el tipo de fuente como la preparación de la capa del semiconductor, y por lo tanto, el grado de orden en ella.

Time of flight

La técnica de *time of flight* se basa en la determinación del tiempo que tardan las cargas generadas en la capa del material orgánico en atravesar la muestra en función del campo eléctrico aplicado.^[60] Para llevar a cabo este experimento la muestra del material orgánico se dispone en una capa de aproximadamente 1–2 μm depositada entre dos electrodos. Las cargas son generadas en la superficie

del semiconductor mediante la aplicación de un pulso de luz, por lo que uno de estos electrodos debe de ser transparente o, al menos, semitransparente. En la Figura 1.7a se muestra la configuración básica para la realización de la medida de TOF.

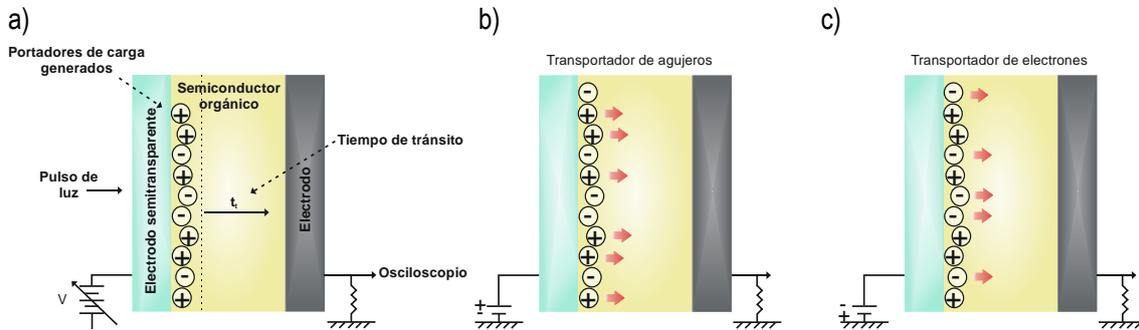


Figura 1.7. a) Configuración básica para la realización del experimento de TOF. Caracterización para transportadores (b) de huecos y (c) de electrones.

Una vez generadas las cargas en la superficie próxima al electrodo semitransparente, éstas se desplazan hacia el otro electrodo mediante la aplicación de un campo eléctrico (E). En función de la polaridad del campo eléctrico aplicado se pueden transportar tanto electrones como huecos a través de la capa, y por lo tanto, se puede caracterizar de forma independiente ambas propiedades semiconductoras del material (Figura 1.7b y c). Uno de los requisitos para poder utilizar esta técnica es que el tiempo de tránsito (t_t), tiempo que tardan las cargas en atravesar la muestra, ha de ser superior a la duración del pulso de luz aplicado para generar las cargas en la superficie. Además, éste tiene que ser inferior al tiempo de relajación del dieléctrico (τ_σ), definido como el tiempo de retorno de las cargas generadas al estado original ($t_{\text{pulso}} < t_t < \tau_\sigma$).

Para cada campo eléctrico aplicado, se obtiene un transitorio a partir del cual se puede estimar el valor t_t , que está directamente relacionado con la movilidad de carga del material (μ) (ecuación 10). Los materiales que presentan un transporte de carga no dispersivo muestran un transitorio similar al mostrado en la Figura 1.8a. En estos casos, después del aumento de la intensidad de corriente del transitorio debido a la generación de las cargas en la capa del semiconductor, se observa un régimen de intensidad de corriente constante correspondiente al momento de circulación de las cargas a través del material. A continuación, la intensidad de corriente disminuye debido a la llegada de los portadores de carga al electrodo, punto en el cual se estima el tiempo de tránsito. Sin embargo, muchos de los semiconductores orgánicos presentan un transporte de carga dispersivo (Figura 1.8b), debido a la

existencia de trampas en el material, que impiden observar el tiempo de vuelo de las cargas. En estos casos, el tiempo de tránsito se estima en el punto de inflexión de la curva del transitorio representada en escala logarítmica.

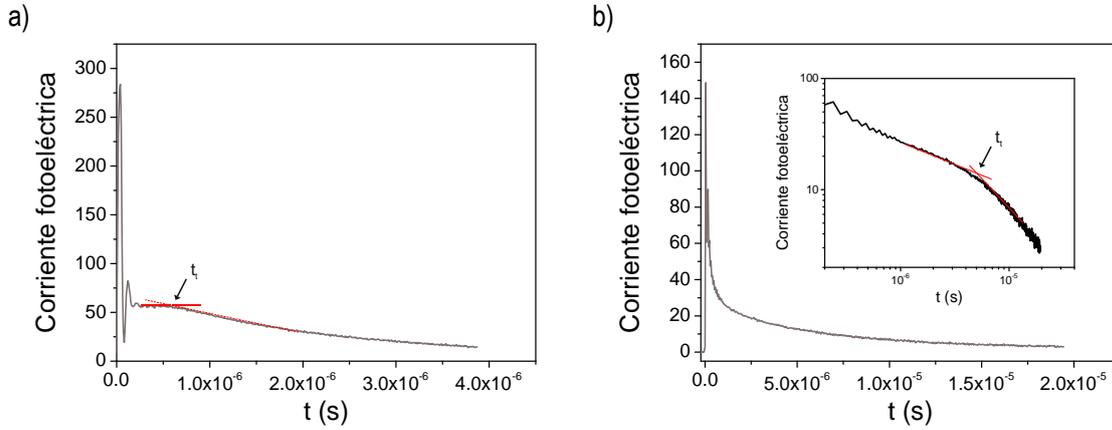


Figura 1.8. a) Curva de un transitorio no dispersivo. b) Curva de un transitorio dispersivo. En el interior se muestra la misma curva en escala logarítmica.

Teniendo en cuenta que el tiempo de tránsito se expresa como (ecuación 9):

$$t_t = \frac{d}{v} \quad (9)$$

siendo d el grosor de la capa del material semiconductor y v la velocidad de las cargas, la movilidad del material (μ) se puede determinar mediante la combinación de la ecuación 8 y 9 como:

$$\mu = \frac{d}{Et_t} \quad (10)$$

donde $E = V/d$, corresponde al capo eléctrico aplicado.

Del ajuste exponencial de los valores de movilidad extraídos de cada transitorio en función del campo eléctrico aplicado se puede determinar el valor de la movilidad carga a campo cero (μ_0) y el parámetro de dependencia de campo de *Poole-Frenkel* (α) según la ecuación 11 (Figura 1.9), los cuales dependen de la estructura molecular del semiconductor.^[62,63]

$$\mu = \mu_0 e^{\alpha E^{1/2}} \quad (11)$$

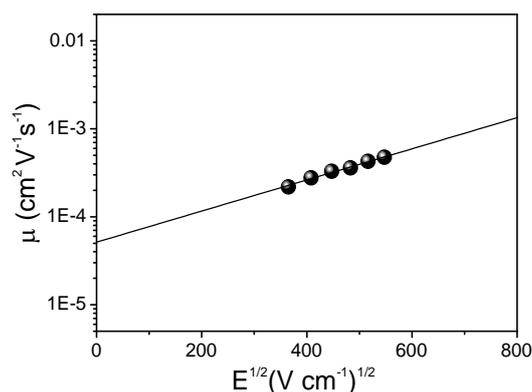


Figura 1. 9. Ajuste de la movilidad de carga en función del campo eléctrico aplicado para determinar los parámetros μ_0 y α .

Xerographic time of flight

Una variante del TOF es la técnica de *xerographic time of flight*.^[64] En este caso, el semiconductor orgánico se deposita sobre un electrodo metálico, normalmente aluminio, y las cargas son generadas mediante un dispositivo de carga de corona. A través de la irradiación de un pulso corto de luz se generan las cargas en la superficie del material, siendo posible el transporte tanto de electrones como de huecos hacia el electrodo metálico (Figura 1.10). Del mismo modo como ocurre en el TOF, se obtiene un transitorio a partir del cual se puede determinar la movilidad de carga en función del campo eléctrico aplicado. La principal diferencia entre las dos técnicas es la posibilidad de trabajar a mayores campos eléctricos mediante XTOF.

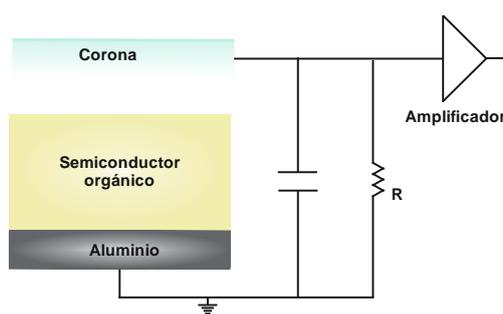


Figura 1.10. Configuración básica para la realización del experimento de XTOF.

1.2. Transistores orgánicos de capa delgada

1.2.1. Estructura del OTFT

La estructura básica de un OTFT está constituida por varios elementos: tres electrodos (*gate* o compuerta, *drain* o drenaje y *source* o fuente), una capa de material dieléctrico y una capa de semiconductor orgánico. Según el orden de depósito de estos elementos se diferencian principalmente dos geometrías: la estructura escalonada (*top-contact*) y la coplanaria (*bottom-contact*). Los OTFTs de estructura escalonada se caracterizan por tener la capa semiconductor y el aislante entre el electrodo de compuerta y los electrodos de fuente y drenaje, mientras que los de estructura coplanaria es el dieléctrico quien separa los electrodos (Figura 1.11).

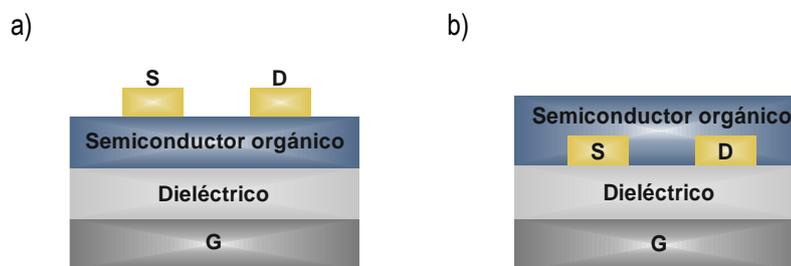


Figura 1.11. Las dos estructuras más comunes de los OTFTs: a) estructura escalonada (*top-contact*). b) estructura coplanaria (*bottom-contact*). S: Fuente o *Source*; D: Drenaje o *Drain*; G: Compuerta o *Gate*.

Para la fabricación de los OTFTs se tienen diferentes opciones si los materiales a depositar son polímeros o moléculas de bajo peso molecular. Mientras que los polímeros solo suelen depositarse por solución mediante la técnica de *spin coating*, las moléculas de bajo peso molecular además se pueden depositar por evaporación térmica al vacío. En el caso de la evaporación térmica al vacío, el proceso de depósito sobre el sustrato consiste en la sublimación del compuesto, que se encuentra en un crisol que soporta altas temperatura y que se puede calentar por medio de corriente eléctrica. Durante la evaporación, se pueden controlar varios parámetros como son la velocidad de depósito, la temperatura del sustrato o el grosor de la capa depositada. Para el depósito mediante *spin coating*, el material disuelto en el disolvente de trabajo se deposita en el centro del sustrato, el cual se hace girar a una determinada velocidad angular. El grosor y la morfología de la capa dependerán de la concentración y del disolvente utilizado en la solución del material, así como de los parámetros escogidos en el equipo de *spin coating*. Otro de los factores que afecta a las características del dispositivo final, es la

naturaleza de la superficie del dieléctrico, la cual se puede modificar mediante la incorporación de monocapas (SAM del inglés *self assembled monolayer*).^[65,66]

1.2.2. Principio del funcionamiento de un OTFT

El funcionamiento de un OTFT depende de las propiedades semiconductoras del compuesto orgánico, de modo que se diferencian entre transistores de *tipo p* y transistores de *tipo n*. En la Figura 1.12 se muestra el esquema del funcionamiento de un OTFT de ambos tipos.

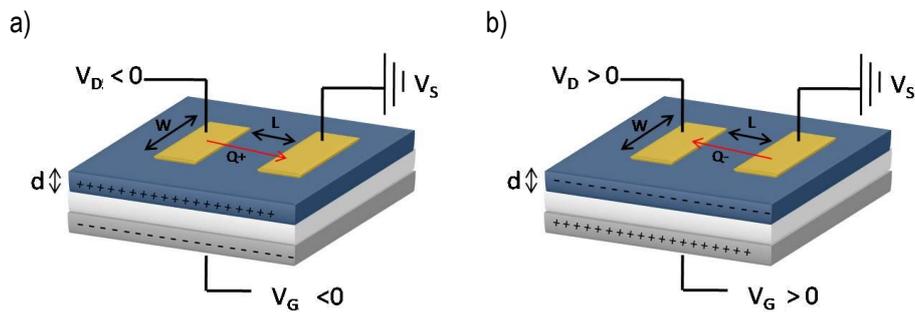


Figura 1.12. Esquema del funcionamiento de un OTFT a) *tipo p* y b) *tipo n*.

La aplicación de un potencial en la compuerta (V_G) provoca la acumulación de las cargas en la interfase del dieléctrico y el semiconductor orgánico. La circulación de estas cargas a través del canal (L) se produce en el momento de aplicar una diferencia de potencial entre el electrodo de fuente y drenaje (V_D). En los transistores de *tipo p*, al aplicar un $V_G < 0$ se acumulan cargas positivas en la interfase, las cuales se hacen circular a través del canal al aplicar un potencial negativo en el drenaje $V_D < 0$. En cambio, en los semiconductores de *tipo n* al aplicar un $V_G > 0$ se produce la acumulación de electrones en la interfase, los cuales se hacen circular mediante la aplicación de un potencial positivo en el drenaje $V_D > 0$. Cabe mencionar que el transporte de las cargas entre el drenaje y la fuente no se producirá hasta alcanzar un determinado potencial en la compuerta definido como el potencial umbral (V_{th}).

1.2.3. Caracterización electrónica de un OTFT

La descripción del funcionamiento de un OTFT toma como modelo el de un transistor de efecto de campo metal-óxido-semiconductor (MOSFET). En este transistor, se diferencian dos zonas de

operación una vez formada la separación de cargas ($V_G \geq V_{th}$). Por un lado, la zona óhmica correspondiente a un $V_D < V_G - V_{th}$, donde la intensidad de corriente que circula entre la fuente y el drenaje viene dada por la ecuación 12:

$$I_D = \frac{WC_{ox}\mu}{L} \left(V_G - V_{th} - \frac{V_D}{2} \right) V_D \quad (12)$$

siendo L y W la longitud y la anchura del canal respectivamente, C_{ox} la capacidad del óxido de mantener la carga por unidad de área y μ la movilidad del portador de carga. Por otro lado, la zona de saturación, correspondiente a un $V_D > V_G - V_{th}$, se describe como (ecuación 13):

$$I_D = \frac{WC_{ox}\mu}{2L} (V_G - V_{th})^2 \quad (13)$$

Una vez definidas las zonas de trabajo de un transistor, se pueden obtener experimentalmente los parámetros que lo definen. A continuación se presentan las medidas experimentales necesarias para obtener estos parámetros.

Característica de *output*

La característica de *output* describe el comportamiento descrito en la ecuación 12. Se mide la intensidad de corriente que circula entre los electrodos fuente y drenaje en función de la tensión V_D , para una tensión constante en la compuerta (V_G). Esta medida se repite para varias tensiones de compuerta. De este modo, para V_D pequeños ($V_D < V_G - V_{th}$) se cumple la expresión 12 donde la intensidad de corriente aumenta de forma lineal. Una vez V_D es superior o igual a $V_G - V_{th}$ se llega a la zona de saturación donde la intensidad se mantiene constante (Figura 1.13a).

Característica de transferencia

La característica de transferencia se obtiene de la medida de la I_D en función de la tensión aplicada a la compuerta V_G aplicando una diferencia de potencial constante entre el drenaje y la fuente (V_D). Uno de los parámetros que se puede obtener es la relación I_{on} / I_{off} que indica la diferencia de corriente entre $V_{GS} = 0$ hasta $V_{GS} > V_{th}$. Este valor da una idea de la capacidad del transistor para acumular y gastar las cargas, y por lo tanto, cuanto mayor sea este parámetro mejor rendimiento presentará el dispositivo (Figura 1.13b).

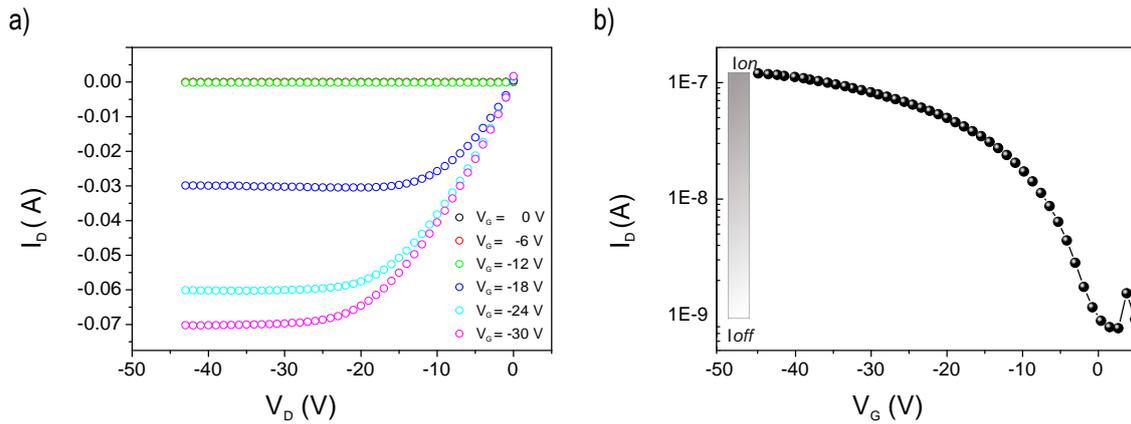


Figura 1.13. Gráfico característico de un OTFT de *tipo p*. a) Característica de *output*. b) Característica de transferencia para un $V_D = -40$ V.

Característica de saturación

Aplicando la misma tensión al electrodo de compuerta y al de drenaje el dispositivo se mantiene en todo momento en la zona de saturación ($V_D > V_G - V_{th}$). Por lo tanto, al medir la intensidad de corriente en función de $V_D = V_G$ se obtiene el comportamiento descrito en la expresión 13. Representando $I_D^{1/2}$ en función de V_G , la ecuación 13 se expresa como (ecuación 14):

$$\sqrt{I_D} = \sqrt{\frac{WC_{ox}\mu}{2L}} \cdot V_G - \sqrt{\frac{WC_{ox}\mu}{2L}} \cdot V_{th} \quad (14)$$

donde se obtiene que $\sqrt{I_D}$ presenta un comportamiento lineal del tipo $y = A \cdot x - B$ siendo (ecuación 15)

$$A = \sqrt{\frac{WC_{ox}\mu}{2L}} ; B = \sqrt{\frac{WC_{ox}\mu}{2L}} \cdot V_{th} ; x = V_G \quad (15)$$

a partir de los cuales se pueden estimar el valor de la movilidad (μ) y de la tensión umbral (V_{th}) del transistor.

Aquellos transistores que presentan un comportamiento ideal, es decir, que muestran un aumento lineal de I_D en función de V_G , la movilidad y el potencial umbral se pueden calcular a partir de la ecuación 14 en la zona lineal de la curva de saturación (Figura 1.14a). Sin embargo, numerosos OTFTs presentan un comportamiento no ideal, donde la intensidad I_D muestra un cambio de pendiente al

incremental el potencial V_G aplicado, desviándose, por lo tanto, del comportamiento lineal descrito en la ecuación 14.^[67] Este es el caso de los transistores fabricados con algunos de los materiales orgánicos estudiados en este trabajo (Figura 1.14b). Concretamente, en la curva de saturación se diferencian dos zonas, una de mayor pendiente (Región A), a potenciales V_G bajos, y una de menor pendiente (Región B), a potenciales V_G más elevados. Algunos de los factores que inducen este comportamiento no ideal se atribuyen a la propia naturaleza del semiconductor orgánico, al tipo de sustrato utilizado y/o al método de fabricación.^[68,69] En este tipo de transistores, por lo tanto, la movilidad de carga μ se debe de extraer del ajuste lineal en la región B, ya que, el cálculo de la movilidad en la zona inicial de mayor pendiente (región A) conlleva a una sobreestimación de la movilidad de carga del semiconductor orgánico en el dispositivo.^[70,71]

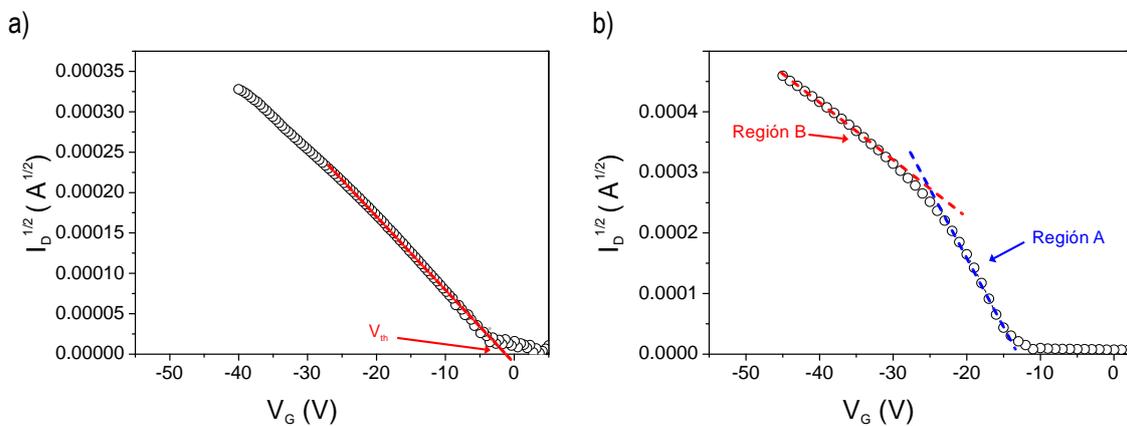


Figura 1.14. Característica de saturación de un OTFT de *tipo p* que presenta (a) un comportamiento ideal y (b) un comportamiento no ideal.

1.2.4. Morfología y orden molecular en la capa del OTFT

Entre las diversas técnicas que permiten estudiar la morfología de la capa del semiconductor orgánico en el transistor, se han escogido la difracción de rayos X de incidencia rasante (GIXRD del inglés *grazing incidence X ray diffraction*) y microscopía de fuerza atómica (AFM del inglés *atomic force microscopy*) para el estudio del grado de orden y la orientación molecular del material orgánico dentro de la capa.^[72]

Difracción de rayos X de incidencia rasante

En los OTFTs, la capa de semiconductor orgánicos es del orden nanométrico y el análisis por difracción de rayos X convencional ($\theta/2\theta$) suele presentar señales de difracción muy débiles del material orgánico y muy intensas del sustrato. Este problema se evita utilizando la técnica GIXRD, que minimiza la señal de difracción del sustrato e incrementa la intensidad de la señal de la superficie de la capa. En el análisis por GIXRD, los rayos X son totalmente reflejados sobre la superficie del sustrato a un ángulo de incidencia fijo ligeramente inferior al ángulo crítico relativo al plano de la superficie ($<1^\circ$). Las difracciones se detectan a diferentes ángulos (2θ), obteniéndose el difractograma correspondiente a la superficie de la capa. En la Figura 1.15 se muestra un difractograma representativo de los materiales estudiados en el presente trabajo.

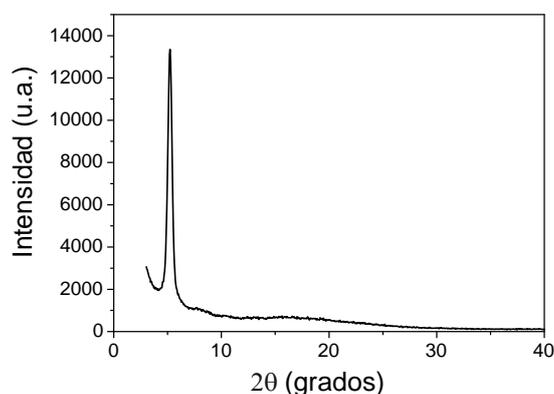


Figura 1.15. Difractograma representativo de las capa del OTFT fabricado con uno de los materiales estudiados.

La presencia de un único pico de difracción en este tipo de compuestos es indicativa de una orientación preferente del material en la capa del dispositivo, presentando mayor cristalinidad aquellas que muestran el pico de difracción más estrecho e intenso. La ausencia de señal de difracción sería indicativo de materiales que presenten capas de naturaleza amorfa.

El análisis conjunto de la estructura cristalina del compuesto orgánico y del difractograma de rayos X de la capa del semiconductor orgánico en el OTFT permite determinar la disposición preferente que exhiben las moléculas en el dispositivo.^[73] A partir de la estructura cristalina del material, se puede representar el difractograma correspondiente para el polvo cristalino del mismo (Figura 1.16a). En función de la ley de Bragg (Ecuación 16), se puede deducir la distancia entre planos paralelos (d_{hkl}),

para una determinada λ de irradiación, a partir del ángulo 2θ de cada pico de difracción. A partir del valor d_{hkl} se puede conocer el plano cristalográfico (h k l) correspondiente a dicho pico de difracción.

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin\theta \quad (16)$$

Finalmente, comparando ambos difractogramas se puede asignar el pico de difracción observado en la capa del dispositivo a una de las difracciones observadas en el polvo cristalino (Figura 1.16). A partir del correspondiente plano (h k l) paralelo a la superficie se puede obtener la orientación preferente que adoptan las moléculas en la capa del semiconductor.

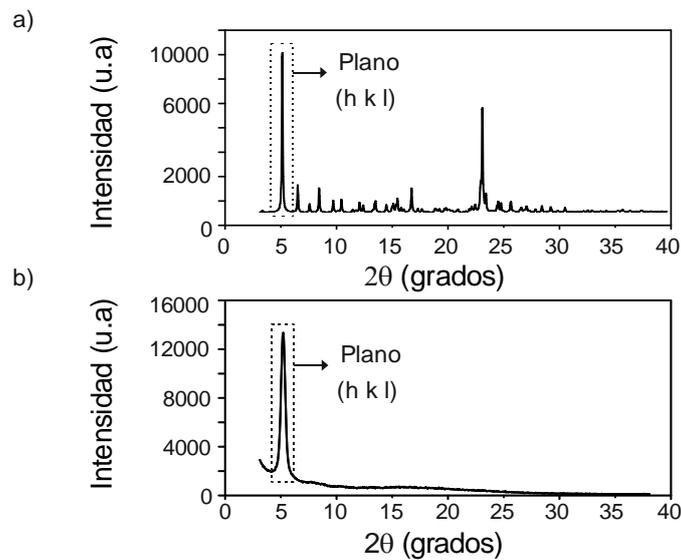


Figura 1.16. Comparación del a) difractograma del polvo cristalino teórico obtenido a partir de la estructura cristalina del semiconductor orgánico y b) de las capas de los OTFT fabricados de dicho semiconductor.

Microscopía de fuerza atómica

Una de las técnicas más utilizadas para analizar la morfología de las capas de los transistores orgánicos es la microscopía de fuerza atómica.^[74] En esta técnica se sondea la superficie con una punta localizada al borde del brazo del cantiléver. Las fuerzas entre la punta y la muestra provocan la deflexión del cantiléver que es registrada por un detector. El desplazamiento de la punta sobre la muestra genera una micrografía de la superficie (Figura 1.17). Del análisis, se obtiene información de la topología de la capa como puede ser, la rugosidad o el tamaño de grano, que están relacionados con el rendimiento del dispositivo. Entre los diferentes métodos de operación que utiliza la técnica de AFM,

para este estudio se ha seleccionado el de contacto intermitente (*tapping mode*), que permite obtener imágenes sin deteriorar la muestra.

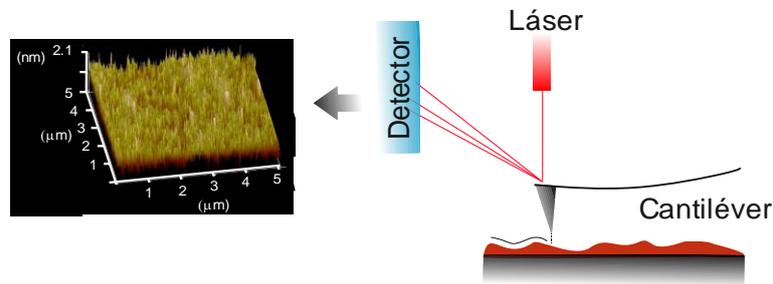
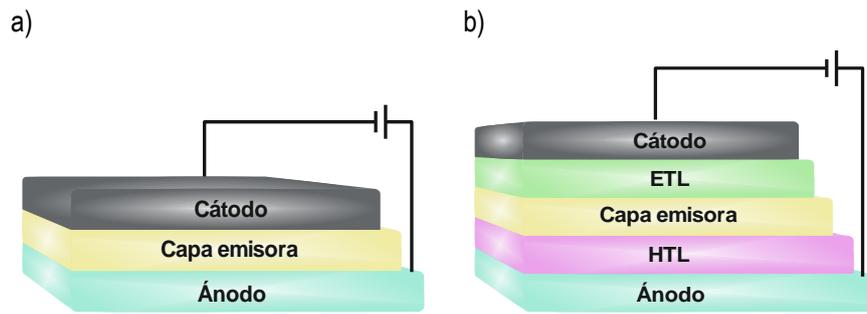


Figura 1.17. Diagrama general de la técnica de AFM.

1.3. Diodos orgánicos emisores de luz

1.3.1. Estructura del OLED

La estructura más sencilla de un OLED consiste en una capa emisora (EL del inglés *emissive layer*) que se sitúa entre dos electrodos (cátodo y ánodo), siendo uno de ellos transparentes (Figura 1.18a). Aunque desde el punto de vista de fabricación y producción esta estructura simple es la geometría ideal, en la mayoría de los casos es necesaria la incorporación de capas adicionales entre la capa emisora y los electrodos (Figura 1.18b). La adición de estas capas intermedias tiene como objetivo facilitar la inyección y el transporte de la carga en el dispositivo para mejorar su rendimiento final. Estas capas pueden actuar bien como capas transportadoras de electrones (ETL del inglés *electron transport layer*) o bien como transportadoras de huecos (HTL del inglés *hole transport layer*). El aumento del número de capas dificulta el proceso de fabricación, especialmente si se realiza a partir de soluciones, debido a que se han de depositar secuencialmente. En estos casos, es necesario que los disolventes utilizados para la preparación de las diferentes soluciones sean ortogonales entre sí, ya que si no se produciría la mezcla de las diferentes capas. Para evitar esta dificultad, la fabricación de los OLED multicapas se realiza combinando las técnicas de *spin coating* y evaporación térmica al vacío.



1.3.2. Principio del funcionamiento de un OLED

El principio del funcionamiento de un OLED se basa en el proceso de electroluminiscencia. Éste engloba la inyección, migración y recombinación de las cargas eléctricas, seguido de la emisión de luz de un cierto color, que depende de la diferencia energética entre los niveles HOMO y LUMO del material emisor (Figura 1.19a).^[75] En la Figura 1.19b se muestra de forma más detallada el proceso de electroluminiscencia para un emisor orgánico.

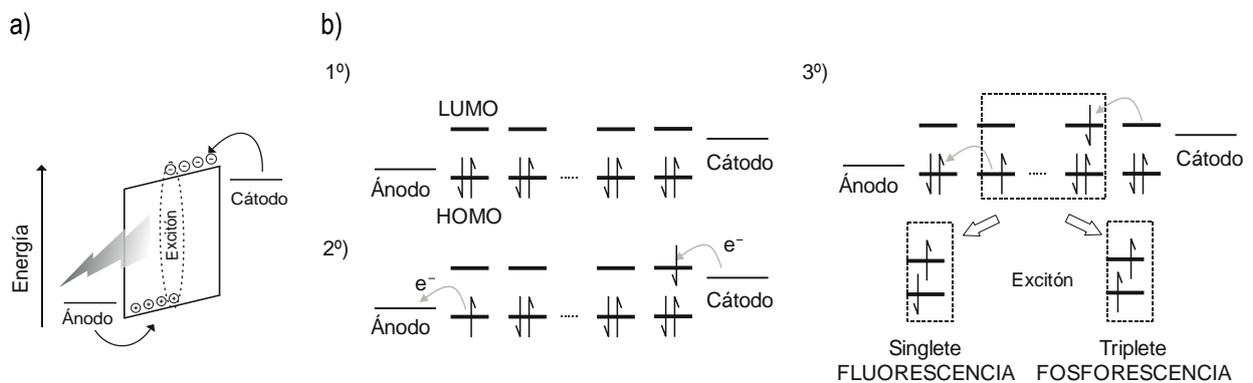


Figura 1.19. Esquema del (a) proceso de electroluminiscencia y (b) generación del *excitón* en la capa emisora de un material orgánico en un OLED.

Inicialmente las moléculas se encuentran en el estado fundamental singlete. Al aplicar una diferencia de potencial entre ambos electrodos, se produce la inyección de huecos y electrones en el ánodo y cátodo, respectivamente. Los materiales utilizados en los electrodos suelen ser de baja función de trabajo en el caso de los cátodos, para facilitar la inyección de electrones, mientras que se suele utilizar óxido de indio y estaño como ánodo, al tener éste una función de trabajo elevada (4.8 eV).

Además, al ser este último transparente permite cuantificar la luz emitida por el material, requisito necesario para la caracterización del dispositivo. Una vez generadas las cargas, estas migran a través de las capas hacia los electrodos opuestos, siendo por lo tanto necesario que la capa emisora tenga capacidad transportadora de huecos y/o electrones. Cuando durante el proceso de migración, un electrón y un agujero se encuentran cercanos en el espacio, se forma un *excitón*. Éste se puede generar tanto en un estado singlete, como en estado triplete. Finalmente, la emisión se produce a través de la relajación del *excitón*, que será un proceso de fluorescencia si es un singlete y de fosforescencia si es un triplete. Teniendo en cuenta que estadísticamente hay un 25 % de probabilidad de generar un estado singlete y un 75 % de generar un estado triplete, los OLEDs fabricados con materiales orgánicos tienden a presentar una eficiencia máxima del 25%, por ser el estado triplete prohibido, normalmente, en los compuestos orgánicos.

1.3.3. Caracterización optoelectrónica de un OLED

Algunos de los parámetros que caracterizan las propiedades optoelectrónicas de un OLED se determinan a partir de la medida de la densidad de corriente y de la luminancia generada en función del voltaje aplicado (Figura 1.20).^[76,77] Se define la luminancia como la intensidad de la luz emitida por unidad superficial del OLED en candelas por metro cuadrado (cd m^{-2}).

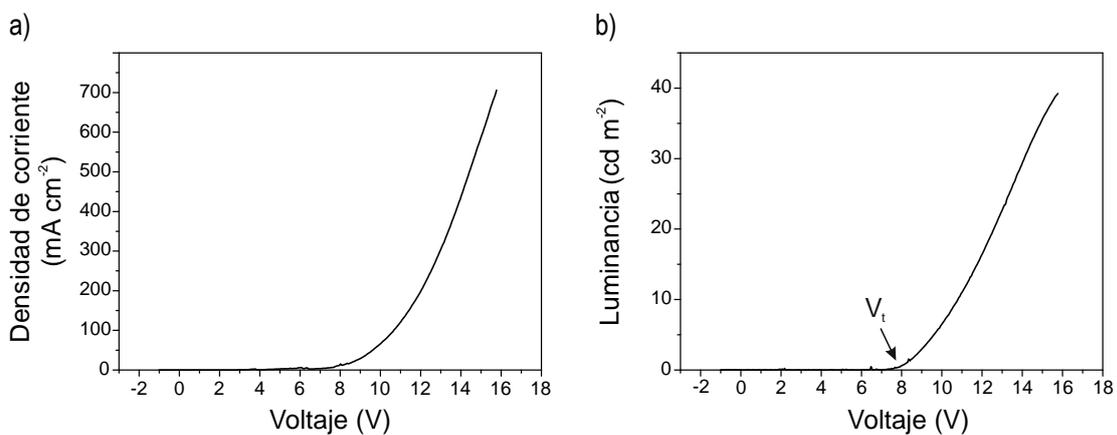


Figura 1.20. Curva característica de la medida de a) la densidad de corriente y b) luminancia vs voltaje aplicado a un OLED.

Parámetros de caracterización de un dispositivo OLED

El *potencial de encendido* (V_t) que es el necesario para que el OLED presente una determinada luminancia ($\sim 0.1 \text{ cd m}^{-2}$). Este valor depende de las propiedades semiconductoras de los materiales usados en la fabricación de todas las capas componentes del OLED y del grosor de las mismas. Éste a su vez está relacionado con las barreras energéticas en la interfase de las capas de los materiales usadas en el dispositivo.

La *eficiencia luminosa* (η_L) es la relación entre la luminancia y la densidad de corriente del dispositivo en candelas por amperio (cd A^{-1}) (ecuación 17)

$$\eta_L = \frac{A L}{I} \quad (17)$$

donde A es el área superficial del dispositivo, L la luminancia e I la intensidad de corriente para un determinado potencial.

La *eficiencia energética* (η_P) es la potencia de luz de salida de un dispositivo por energía eléctrica. Este parámetro se define en lumen por vatio (lm W^{-1}) y se puede determinar según la ecuación 18:

$$\eta_P = \eta_L \times \frac{\pi}{V_{apl.}} \quad (18)$$

siendo $V_{apl.}$ el potencial aplicado para una determinada η_L . Los dispositivos OLEDs con mayores eficiencias son aquellos que conducen a elevadas η_P a bajos potenciales de operación.

Otro de los parámetros importantes a considerar en la caracterización de un OLED, es la pureza del color de la luz emitida por el material emisor, la cual puede ser evaluada y cuantificada mediante el diagrama de cromaticidad CIE (*Figura*). Como ya se ha comentado en la introducción el color viene definido por unas coordenadas (x, y) , siendo $(x = 0.14, y = 0.08)$ o $(x = 0.15, y = 0.06)$ las coordenadas del azul según especifica NTSC o EBU, respectivamente.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

CAPÍTULO I

**Semiconductores
orgánicos de tipo p para
transistores orgánicos de
capa delgada.**

**Determinación de la
estructura molecular
óptima**

CAPÍTULO I

Semiconductores orgánicos de *tipo p* para transistores orgánicos de capa delgada. Determinación de la estructura molecular óptima

1.1. Introducción

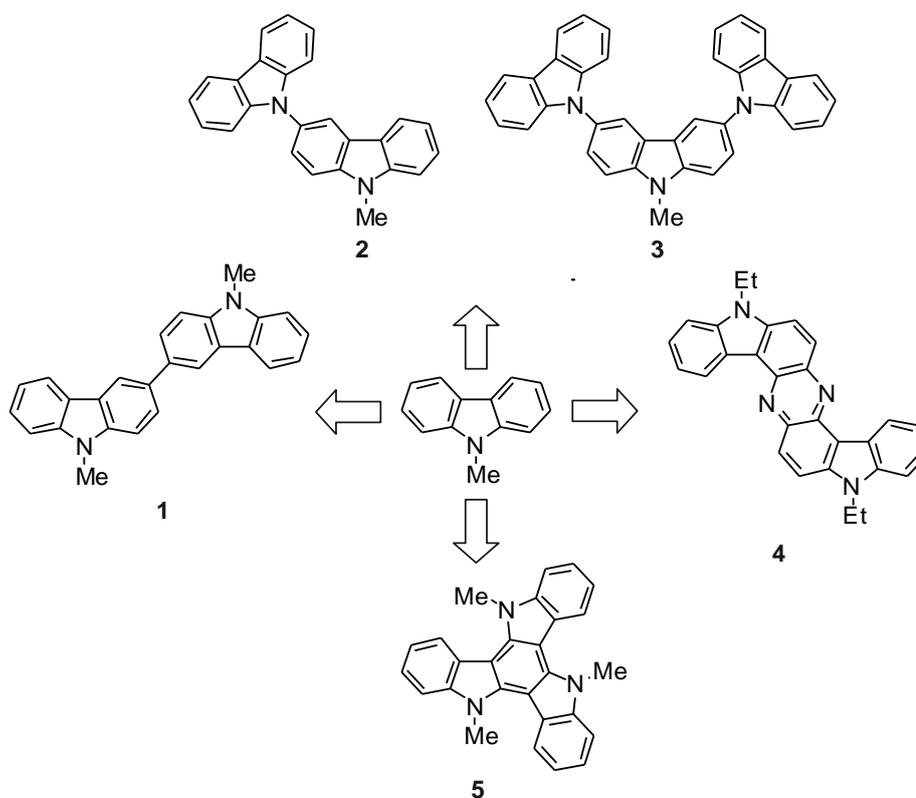
El desarrollo de nuevos semiconductores orgánicos con capacidades de transporte de carga presenta un gran interés debido a su amplia gama de aplicabilidad, entre las que se pueden destacar su uso en transistores orgánicos de capa delgada (OTFTs), en diodos orgánicos emisores de luz (OLEDs) o en celdas solares orgánicas. Dentro de los OTFTs, los materiales conductores de huecos, también denominados de *tipo p*, son los más desarrollados hasta el momento, habiéndose fabricado dispositivos con eficiencias competitivas con respecto a los del silicio amorfo. No obstante los problemas de estabilidad como de solubilidad dificultan actualmente su aplicación práctica en dispositivos electrónicos. Esto hace que la búsqueda de nuevos semiconductores orgánicos transportadores de huecos continúe siendo un tema de interés dentro del campo de investigación de la electrónica molecular.

La correcta selección de la estructura orgánica base es un aspecto determinante en el diseño de nuevos semiconductores orgánicos. Por un lado, los compuestos conjugados con extensión del sistema aromático tienden a presentar una mayor interacción con las moléculas vecinas, y por lo tanto, tienden a favorecer el transporte de carga a lo largo de la capa semiconductor. Por otro lado, la estructura química del material determina la estabilidad y la durabilidad de los dispositivos electrónicos finales, siendo los compuestos con bajos valores energéticos del orbital HOMO candidatos adecuados para la obtención de materiales que presenten buena estabilidad al aire.^[11,14]

Por ello, los dos primeros capítulos de la presente Tesis Doctoral se centran en el diseño de nuevos semiconductores orgánicos de *tipo p* para su aplicación en transistores orgánicos de capa delgada, escogiendo como estructura base el carbazol, el cual es bien conocido por sus propiedades

transportadoras de huecos.^[78-80] Se analizarán las propiedades ópticas y electroquímicas de los diferentes materiales, así como las propiedades de transporte de carga mediante la técnica de *time of flight* (TOF). Finalmente, se estudiará la aplicación de estos materiales como capa semiconductor en dispositivos OTFTs.

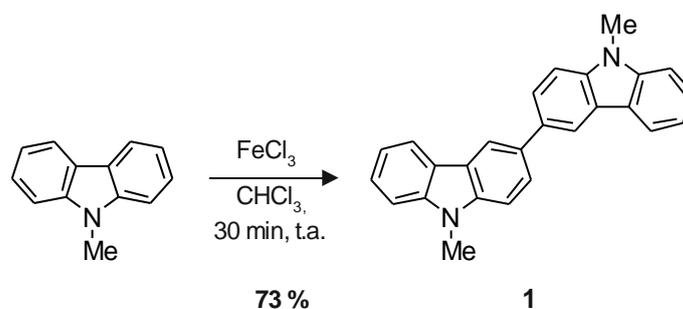
En primer lugar, el estudio se ha centrado en la búsqueda y determinación de la estructura molecular óptima derivada del núcleo carbazol para la obtención de compuestos orgánicos con características semiconductoras. Teniendo en cuenta que la extensión del sistema aromático normalmente conlleva a una mejor interacción entre moléculas vecinas y, por lo tanto, una posible mejora en la transferencia de carga intermolecular, se han preparado y estudiado una serie de derivados del carbazol, extendiendo la estructura aromática mediante la introducción de nuevos anillos carbazólicos (Esquema 1.1). Por un lado, se han incorporado una o dos unidades carbazólicas (**2** y **3**, respectivamente) al núcleo central carbazol a través de las posiciones C^3 y C^6 del mismo mediante el enlace $N-C$. Por otro lado, el compuesto **4** es el resultado de la fusión de dos anillos de carbazol mediante un anillo de pirazina. A fines comparativos, se han preparado y estudiado también los compuestos **1** y **5**, recientemente sintetizados en el grupo.^[81]



Esquema 1.1. Estructura molecular de los compuestos 1–5.

1.2. Síntesis

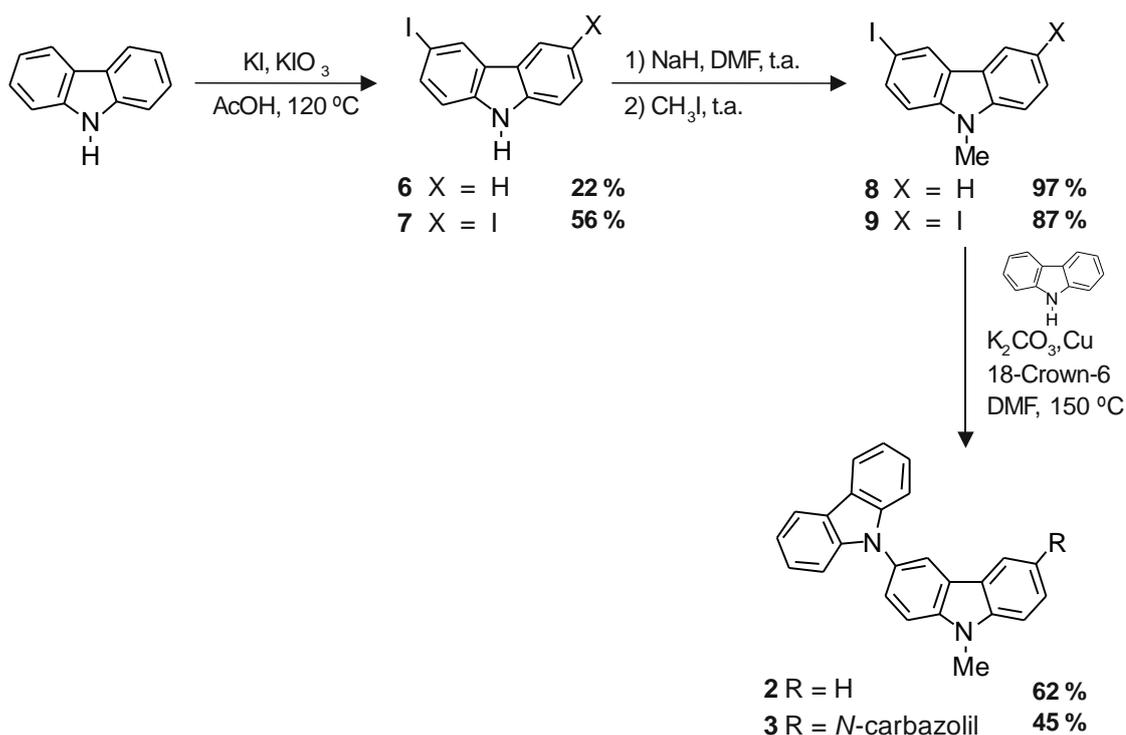
La obtención del compuesto 9,9'-dimetil-9*H*,9*H*'-[3,3']bicarbazol (**1**), por unión de dos unidades carbazólicas a través del enlace C³-C^{3'}, se ha llevado a cabo via una reacción de dimerización oxidativa con tricloruro de hierro a temperatura ambiente (Esquema 1.2).^[81,82]



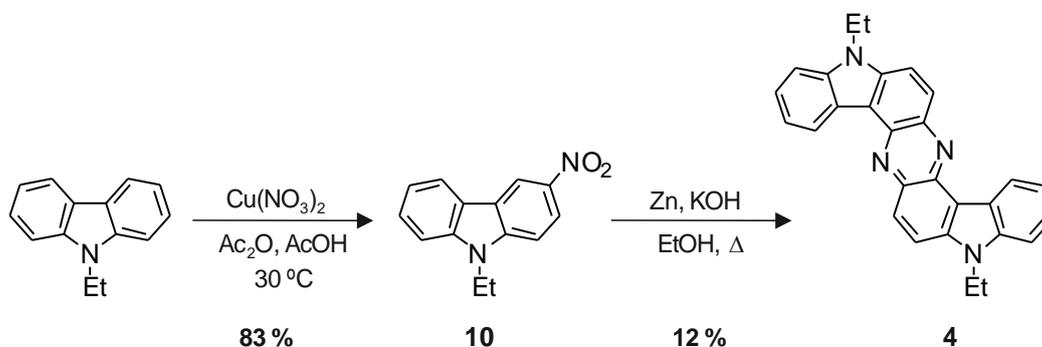
Esquema 1.2. Síntesis del compuesto 1.

En el esquema 1.3 se muestra la ruta sintética seguida para la obtención de los compuestos 9-metil-9*H*-3,9'-bicarbazol (**2**) y 9-metil-9*H*-3,9':6,9''-tercarbazol (**3**). El 3-yodo-9*H*-carbazol (**6**) y el 3,6-diyodo-9*H*-carbazol (**7**) se sintetizaron a partir del 9*H*-carbazol por reacción con una mezcla de yoduro y yodato de potasio a 120 °C en ácido acético siguiendo el método de yodación descrito por Tucker.^[83] La selectividad de la reacción, para la obtención de uno u otro producto, se rige por la relación de yoduro y yodato de potasio empleados. La posterior metilación de los compuestos **6** y **7** usando yoduro de metilo como agente alquilante y NaH como base permitió la obtención de los derivados **8** y **9**, respectivamente. Los compuestos objetivo **2** y **3** se sintetizaron mediante la reacción de acoplamiento de Ullmann^[84] con 9*H*-carbazol, K₂CO₃ como base, una cantidad catalítica de Cu en polvo y 18-Crown-6 a 150 °C en DMF con rendimientos del 62 % y 45 %, respectivamente.

El compuesto **4** se obtuvo via una ciclación reductiva^[85] del 3-nitro-9-etil-9*H*-carbazol (**10**) utilizando zinc como agente reductor en una solución alcalina de etanol. El compuesto mononitrado **10** se sintetizó previamente por nitración del 9-etil-9*H*-carbazol con Cu(NO₃)₂ en una solución de anhídrido acético:ácido acético (2:1, v:v) con un rendimiento del 83% (Esquema 1.4).

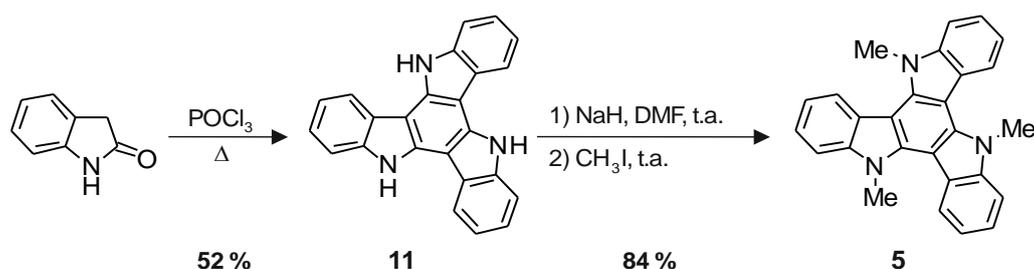


Esquema 1.3. Síntesis de los compuestos 2 y 3.



Esquema 1.4. Síntesis del compuesto 4.

Finalmente, el compuesto *N*-metiltriindol (5) se preparó a partir de la ciclocondensación del 2-oxiindol en oxiclورو de fósforo,^[86] seguido de la metilación del compuesto resultante 11 bajo condiciones análogas a la alquilación de los derivados 6 y 7 (Esquema 1.5). La caracterización de la estructura química de todos los productos sintetizados se recoge en la parte experimental.



Esquema 1.5. Síntesis del compuesto 5.

1.3. Caracterización física

Propiedades térmicas y ópticas

En la Tabla 1.1 se presentan las propiedades térmicas y ópticas de los compuestos 1–5. Todos los compuestos muestran una alta estabilidad térmica, con temperaturas *onset* de descomposición (T_d) superiores a los 350 °C, adecuadas para la deposición en las capas de los dispositivos electrónicos mediante evaporación térmica al vacío (Figura A1.1, Anexos).

Tabla 1.1. Propiedades térmicas y ópticas de los compuestos 1–5.

Compuestos	T_d (°C) [a]	abs λ_{max} (nm) [b]	em λ_{max} (nm) [b]	ϕ_f [c]
1	456 [d]	303 [d]	411 [d]	0.12
2	351	263, 294	373, 386	0.15
3	436	264, 294	388, 400	0.15
4	414	324, 435	520	0.08
5	461 [d]	317 [d]	394 [d]	0.12

[a] Temperatura *onset* de descomposición correspondiente a una pérdida de peso del 5% (T_d). [b] Propiedades ópticas determinadas en una solución 10 μM en CH_2Cl_2 [c] Rendimiento cuántico de fluorescencia (ϕ_f) estimado mediante esfera de integración ($\lambda_{\text{ex}} = 330 \text{ nm}$). [d] Valores descritos en la referencia [81].

En la Figura 1.1 se muestran los espectros de absorción y emisión de los compuestos 1–5 en una solución 10 μM de diclorometano. Los espectros correspondientes a los compuestos 2 y 3 presentan bandas de absorción a las mismas longitudes de onda que el sistema base *N*-metil-9*H*-carbazol^[81], observándose un incremento en la intensidad de las bandas conforme aumenta el número de unidades carbazólicas unidas al núcleo de carbazol en la molécula. Este resultado se puede justificar por una

falta de conjugación efectiva entre los diferentes núcleos de carbazol, comportándose cada sistema carbazólico de manera independiente. Los compuestos **1** y **5**, con mayor extensión de la conjugación que el sistema base *N*-metil-9*H*-carbazol, también absorben principalmente en la zona UV aunque a longitudes de onda de menor energía. Por otro lado, el compuesto **4** presenta dos bandas de absorción. Una primera banda localizada en la zona UV a una longitud de onda mayor que el sistema base *N*-metilcarbazol y una segunda banda más ancha, localizada entre 400–525 nm, asociada a la transferencia de carga intramolecular del sistema dador carbazol hacia la unidad aceptora pirazina. Respecto a los espectros de emisión, todos los compuestos emiten en la zona del azul excepto el compuesto **4**, que debido a la transferencia de carga observada en el espectro de absorción, presenta emisión en la zona del verde. Esta serie de compuestos exhiben rendimientos cuánticos de fluorescencia en el rango de 0.08–0.15 en solución de diclorometano.

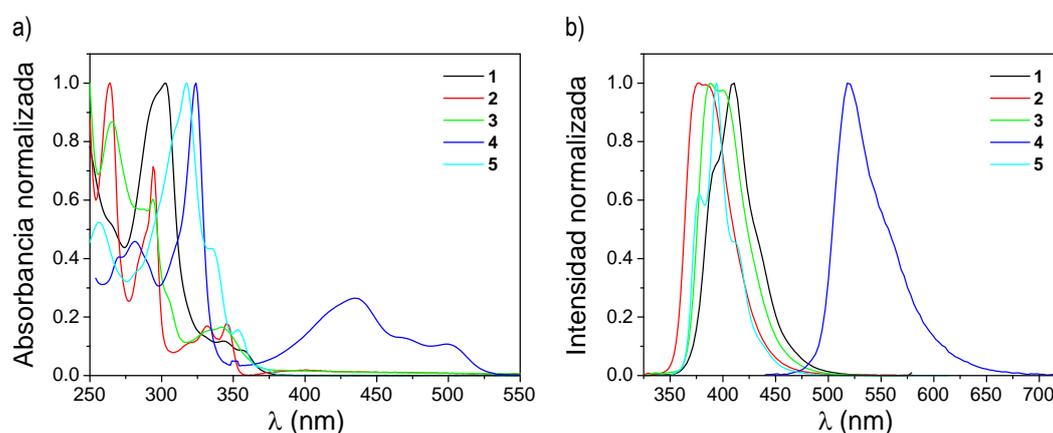


Figura 1.1. Espectros de (a) absorción y (b) emisión de los compuestos **1–5** en diclorometano a una concentración de 10 μM .

Propiedades electroquímicas

En la Tabla 1.2 se recogen los datos electroquímicos de los derivados carbazólicos **2–4** determinados mediante voltamperometría cíclica. Así mismo, se muestran los valores de los compuestos **1** y **5** de un trabajo previo de nuestro grupo. Todos los compuestos presentan estabilidad frente a los procesos de reducción, mostrando uno o varios procesos de oxidación y siendo el primero de ellos cuasi-reversible (Figura A1.2, Anexos). Los valores de los potenciales de ionización (PI) se han determinado tanto en solución, a partir del potencial *onset* de oxidación (${}^{\text{oxi}}E_{\text{onset}}$), como en estado sólido, mediante la técnica de emisión fotoelectrónica (Figura A1.3, Anexos). Los compuestos **2** y **3**, que incorporan las unidades

carbazólicas a través del nitrógeno, son los que presentan los niveles de PI superiores tanto en solución como en estado sólido. Por otro lado, un aumento de la conjugación implica una ligera desestabilización del orbital HOMO y, consiguientemente, una disminución del PI. De esta manera el compuesto **5**, con una mayor extensión del sistema π , presenta los potenciales de ionización más bajos. Todos estos compuestos muestran una afinidad electrónica (AE) de alrededor de 2.0 eV, excepto el compuesto **4**, que presenta una AE de 3.56 eV en base al menor valor de $^{opt}E_{gap}$ obtenido del espectro de absorción.

Tabla 1.2. Propiedades electroquímicas de los compuestos **1–5**.

Compuesto	$^{oxi}E_{onset}$ (V) [a]	PI (eV) [b]	AE (eV) [c]	$^{opt}E_{gap}$ (eV) [c]	PI (eV) [d]
1	0.41 [f]	5.80 [e]	1.90 [e]	3.90 [e]	5.19
2	0.61	6.00	2.07	3.93	5.49
3	0.59	5.98	2.08	3.90	5.49
4	0.57	5.93	3.56	2.37	5.23
5	0.17 [f]	5.56 [e]	2.03 [e]	3.53 [e]	4.88

[a] Potencial *onset* de oxidación ($^{oxi}E_{onset}$) vs Fc⁺/Fc determinado mediante voltamperometría cíclica en una solución 1 mM en CH₂Cl₂. [b] Potencial de ionización (PI) estimado a partir de la voltamperometría cíclica como $PI = ^{oxi}E_{onset} vs.Fc^+/Fc + 5.39$. [c] Afinidad electrónica (AE) determinada como $AE = PI - ^{opt}E_{gap}$, siendo $^{opt}E_{gap}$ la diferencia energética entre AE y PI estimada a partir del espectro de absorción. [d] Potencial de ionización en sólido (PI) determinado mediante la técnica de emisión fotoelectrónica. [e] Valores descritos en la referencia [81].

La tendencia de todos estos compuestos a mostrar procesos de oxidación reversibles, junto con los valores relativamente altos de potencial de ionización los hacen candidatos adecuados para poseer propiedades semiconductoras de *tipo p*. Además, cabe señalar el aspecto positivo de que los niveles energéticos determinados para estos compuestos son del orden de la función de trabajo del oro, material que se utiliza como electrodo en la fabricación de los transistores orgánicos de capa delgada.

1.4. Propiedades de transporte de carga

Las propiedades de transporte de carga de los compuestos **1–5** se han analizado mediante la técnica de *time of flight*, mostrando todos ellos capacidades transportadoras de huecos. Los compuestos se depositaron mediante evaporación térmica al vacío sobre un sustrato de vidrio revestido de óxido de indio y estaño (ITO) obteniendo grosores de capa de ente 1–2.3 μm . Los transitorios obtenidos

mediante esta técnica para los compuestos 1–4 presentaron un comportamiento dispersivo en la escala lineal, mientras que el compuesto 5 presentó un comportamiento de transporte de carga no dispersivo. En la Figura 1.2 se muestran los transitorios y la dependencia de la movilidad de carga (μ_h) en función del campo eléctrico aplicado obtenidos para el compuesto 5. Los gráficos correspondientes a la caracterización de los materiales 1–4 se recogen en las Figuras A1.4 y A1.5 en los Anexos.

Tabla 1.3. Movilidades de carga de las capas preparadas a partir de los derivados carbazólicos 1–5 determinadas mediante la técnica de TOF.

Comp.	μ_h ($\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$) [E (V cm^{-1})] [a]	μ_0 ($\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$) [b]	α (cm V^{-1}) ^{1/2} [c]
1	9×10^{-5} [9×10^5]	2×10^{-10}	0.013
2	2×10^{-4} [5×10^5]	5×10^{-7}	0.0078
3	1×10^{-4} [6×10^5]	5×10^{-6}	0.0045
4	8×10^{-5} [9×10^5]	4×10^{-8}	0.0079
5	1×10^{-2} [5×10^4]	6×10^{-3}	0.025

[a] Movilidad de huecos (μ_h) para un campo eléctrico determinado. [b] Movilidad a campo cero (μ_0). [c] Dependencia de campo (α). Las medidas fueron realizadas al aire y a temperatura ambiente. Las capas fueron preparadas mediante evaporación térmica en alto vacío de los compuestos orgánicos obteniendo grosores entre 1–2.3 μm .

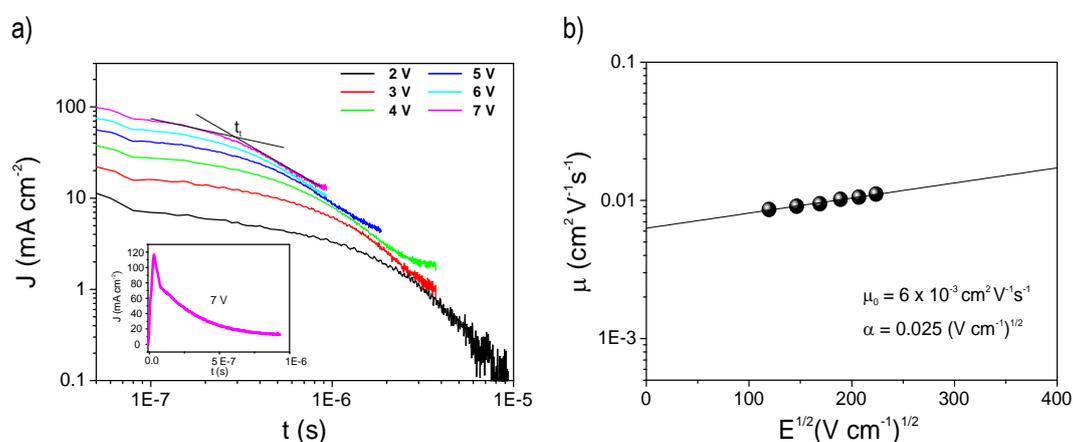


Figura 1.2. a) Transitorios obtenidos mediante la técnica de TOF y (b) dependencia de la movilidad de carga en función del campo eléctrico aplicado para el compuesto 5.

Los valores de movilidad de carga de cada material se estimaron a partir del tiempo de vuelo determinado para cada transitorio en escala logarítmica (Tabla 1.3). Los derivados carbazólicos 1–4 presentaron movilidades de carga entre 10^{-5} y $10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ para un campo eléctrico de 10^5 V cm^{-1} ,

significativamente inferiores a las estimadas para el compuesto **5**, con movilidades de carga mayores a campos eléctricos más bajos ($\mu_h = 10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ para un campo de $5 \times 10^4 \text{ V cm}^{-1}$).

1.5. Transistores orgánicos de capa delgada

De forma similar a como se ha procedido para los compuestos **1** y **5**,^[81] los compuestos **2–4** se incorporaron como capa semiconductor en OTFTs, depositando el material orgánico por evaporación térmica a alto vacío (10^{-6} mbar) sobre un sustrato de Si/SiO₂ tratado previamente con poliestireno (PS) y utilizando oro como metal para los electrodos fuente y drenaje. Las medidas de los diferentes dispositivos se realizaron al aire y en ausencia de luz.

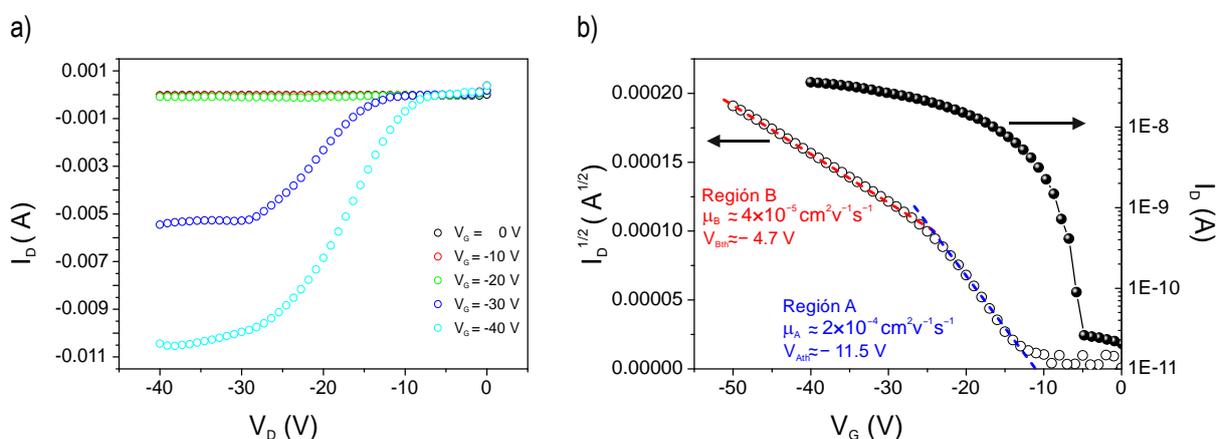


Figura 1.3. Característica de (a) *output* y (b) de transferencia ($V_D = -40 \text{ V}$) y de saturación de un transistor representativo fabricado con el compuesto **4**.

Los dispositivos fabricados con los compuestos **2** y **3** no presentaron características de transistor, mientras que los fabricados con el compuesto **4** permitieron obtener transistores con características de *tipo p* (Figura 1.3a). Tanto los dispositivos fabricados con el compuesto **4**, como los ya reportados para los materiales **1** y **5**,^[81] presentan características no ideales, es decir, en la curva de saturación se observan dos regiones bien diferenciadas, una zona de mayor pendiente situada a potenciales de V_G bajos y una segunda zona de menor pendiente a mayores valores de V_G (Figura 1.3b). Se ha determinado la movilidad de carga en ambas regiones para el compuesto **4**, y se ha estimado los valores de movilidad (μ_B) correspondientes a la zona de menor pendiente para los compuestos **1** y **5** (Tabla 1.4), como recomiendan las publicaciones más recientes (Sección 1.2, Parte general).

Tabla 1.4. Características de los OTFTs basados en los compuestos **1**, **4** y **5** con sustratos de Si/SiO₂ tratados con PS.

Compt.	Región A ^[a]		Región B ^[b]	
	μ_A (cm ² V ⁻¹ s ⁻¹)	V _{th} (V)	μ_B (cm ² V ⁻¹ s ⁻¹)	I _{on} /I _{off}
1	1 × 10 ⁻⁵ [c]	-8.0 [c]	1 × 10 ⁻⁶	~10 ¹ [c]
4	2 × 10 ⁻⁴	-11.5	4 × 10 ⁻⁵	~10 ³
5	3 × 10 ⁻² [c]	-12.8 [c]	7 × 10 ⁻⁴	~10 ³ [c]

[a] Determinado a valores bajos de V_G. [b] Determinado a valores elevados de V_G.

[c] Valores descritos de la referencia [81].

De estos resultados se puede extraer la conclusión de que la capa semiconductor en los OTFTs es sensible al tipo de unión a través del cual se enlazan las diferentes unidades carbazólicas al sistema base 9-metil-9H-carbazol. Por un lado, la incorporación de las unidades carbazólicas a través del enlace N-carbazol (**2** y **3**) al núcleo carbazólico central no parece ser la mejor aproximación para el diseño de semiconductores orgánicos para OTFTs. Este tipo de enlace, donde las unidades carbazólicas tienden a disponerse perpendicularmente entre sí,^[87] no solo impide una conjugación efectiva entre los núcleos aromáticos, sino que también dificulta el solapamiento π entre moléculas. Por otro lado, una mayor extensión del sistema π , junto con una mayor rigidez del sistema aromático, da lugar a materiales con mejores propiedades en los OTFTs. Así, el compuesto **1**, con menor rigidez en el sistema aromático, presenta transistores con movilidades de carga inferiores ($\mu_B = 10^{-6}$ cm² V⁻¹ s⁻¹), mientras que el compuesto **4**, con una mayor rigidez en la estructura al fusionar los dos sistemas carbazólicos a partir de un anillo de pirazina, permiten mejorar en un orden de magnitud ($\mu_B = 4 \times 10^{-5}$ cm² V⁻¹ s⁻¹) la movilidad en los dispositivos finales. Finalmente, el compuesto **5**, con mayor extensión y rigidez del sistema aromático, es claramente el material que ofrece las mejores características de transistor en comparación con los demás materiales ($\mu_B = 7 \times 10^{-4}$ cm² V⁻¹ s⁻¹), siendo por lo tanto, la estructura base más adecuada para el diseño de nuevos semiconductores orgánicos de *tipo p* para su aplicación en OTFTs.

1.6. Conclusión

Todos los derivados carbazólicos **1–5** presentan propiedades transportadoras de huecos mediante la técnica de TOF, siendo el tipo de unión a partir del cual se extiende la estructura del núcleo base

carbazólico el aspecto que más afecta al rendimiento del OTFT. Así pues, los sistemas con menor extensión y rigidez estructural (**1–3**) son los que han presentado peores características en los dispositivos finales, siendo únicamente el compuesto **1** el que ha permitido obtener OTFTs con una movilidad de carga de $\mu = 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Por otro lado, los sistemas con mayor extensión y rigidez estructural (**4** y **5**) presentan una estructura molecular más adecuada para su aplicación como capa semiconductor en OTFT. Concretamente, el núcleo triindol se presenta como una excelente estructura base para el diseño de nuevos semiconductores orgánicos de *tipo p*, ya que ha permitido obtener OTFTs con movilidades de carga de hasta $\mu = 7 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

CAPÍTULO II

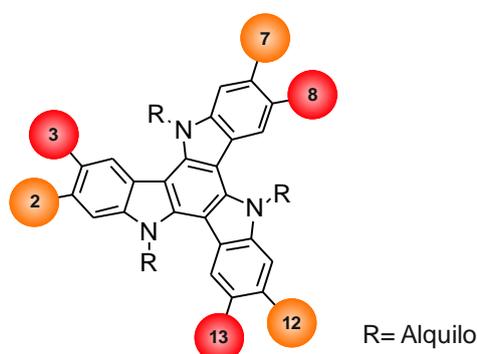
Semiconductores
orgánicos de *tipo p* para
transistores orgánicos de
capa delgada.
Derivados del sistema
base triindol

CAPÍTULO II

Semiconductores orgánicos de *tipo p* para transistores orgánicos de capa delgada. Derivados del sistema base triindol

2.1. Introducción

Tal y como se ha observado en el capítulo anterior, el núcleo triindol (10,15-dihidro-5*H*-diindolo[3,2-*a*:3',2'-*c*]carbazol) se presenta como una excelente estructura base para el diseño de nuevos semiconductores orgánicos de *tipo p*. De hecho, en los últimos años, algunos derivados triindólicos se han utilizado como material semiconductor y capa activa en celdas solares orgánicas,^[88,89] OLEDs,^[90] y más recientemente, en OTFTs.^[81,91,92] Este sistema aromático, donde tres unidades de carbazol comparten un anillo bencénico central, puede ser fácilmente funcionalizado en varias posiciones. Por un lado, presenta tres unidades *N-H* reactivas que permiten la fácil introducción de cadenas alquílicas, las cuales no solo permiten aumentar la solubilidad del sistema sino que además pueden modificar el orden molecular en las capas semiconductoras de los dispositivos electrónicos finales. Por otro lado, el núcleo triindol puede ser funcionalizado simétricamente bien en las posiciones 3, 8 y 13 o bien en las posiciones 2, 7 y 12 permitiendo de este modo la extensión del sistema π , facilitando, por lo tanto, la modulación de los niveles energéticos HOMO y LUMO (Esquema 2.1).



Esquema 2.1. Principales posiciones de funcionalización del sistema triindol.

Este capítulo se centra en el desarrollo de nuevos semiconductores orgánicos derivados del sistema base triindol, el cual se ha dividido en cuatro apartados. En primer lugar, se presenta la síntesis y caracterización del triindol al que se le ha incorporado una unidad tiofénica en las posiciones 3, 8 y 13. Se ha preparado una familia de este compuesto con diferentes longitudes de cadenas alquílicas en las posiciones nitrogenadas del núcleo triindol, para estudiar el efecto que producen en las características del OTFT. En los dos siguientes apartados se abarca el efecto en las propiedades semiconductoras del material al modificar la naturaleza de las unidades electro-dadoras en las posiciones 3, 8 y 13, así como, al variar la posición de funcionalización en el sistema triindol. Finalmente, se estudia la extensión de la estructura hidrocarbonada aromática del sistema triindol, junto con el análisis de las propiedades optoelectrónicas y de transporte de carga del compuesto sintetizado.

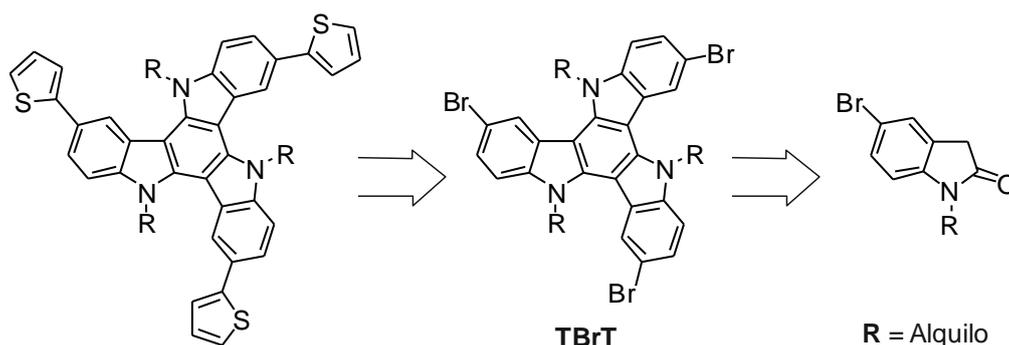
2.2. Elongación del núcleo triindol. Derivados tiofénicos

La primera aproximación considerada para la obtención de nuevos semiconductores orgánicos derivados del triindol ha sido la extensión del sistema π mediante la introducción de un heterociclo conjugado con características π -dadoras en las posiciones 3, 8 y 13 del núcleo central de triindol. Concretamente, se ha escogido como unidad electro-dadora el heterociclo tiofeno, ampliamente empleado en el diseño de moléculas orgánicas por sus propiedades semiconductoras de *tipo p*.^[93] Por otro lado, se ha sintetizado una serie de derivados tiofénicos variando la longitud de la cadena alquílica en las posiciones nitrogenadas del núcleo triindol, a fin de estudiar su influencia en el empaquetamiento molecular y en el grado de orden en las capas de los dispositivos electrónicos,^[94,95] y por lo tanto, en el rendimiento final de éste.

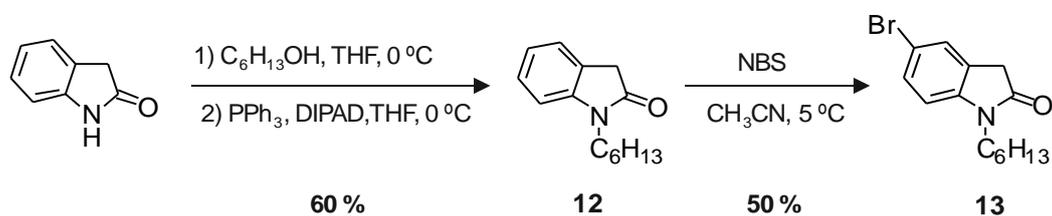
2.2.1. Síntesis

La estrategia seguida para la obtención de los derivados tiofénicos **22–24** requiere la preparación previa del sistema simétricamente tribromado **TBrT** a partir de los correspondientes 5-bromo-1-alquilindolin-2-ona (Esquema 2.2). Se han ensayado dos rutas sintéticas para la obtención del compuesto 5-bromo-1-hexilindolin-2-ona (**13**). Por un lado, el compuesto **13** se sintetizó a partir de la bromación directa del 1-hexilindolin-2-ona (**12**) con *N*-bromosuccinimida (NBS) con un rendimiento global del 30 %. La introducción de la cadena hexílica en el sistema 2-oxindol se llevó a cabo bajo condiciones de la reacción de Mitsunobu con 1-hexanol, PPh₃ y diisopropil azodicarboxilato (DIPAD) a 0 °C (Esquema 2.3),^[96] evitando de esta manera, la alquilación en la posición α al carbonilo resultante

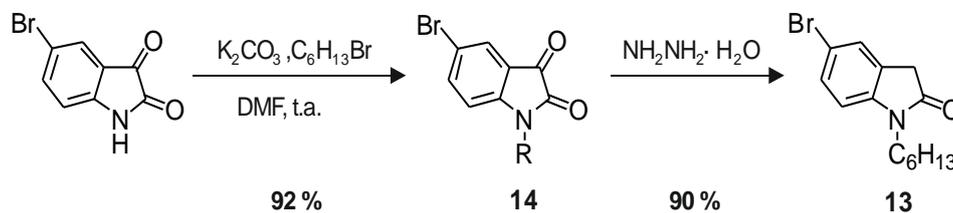
al utilizar condiciones estándar de alquilación. La segunda ruta sintética consiste en una primera etapa de alquilación a partir de la 5-bromoisatina comercial mediante condiciones estándar de alquilación, seguida de la reducción del compuesto alquilado **14** mediante la reacción de Wolff-Kishner (Esquema 2.4).^[97] Esta segunda ruta permite la obtención del compuesto deseado con un rendimiento global superior al 80 %, mejorando el rendimiento obtenido en la ruta anterior. Por lo tanto, la síntesis de las correspondientes 5-bromo-1-alkilindolin-2-onas para la obtención de los compuestos **17** y **18** se llevó a cabo mediante el método sintético B.



Esquema 2.2. Estrategia sintética para la obtención de los derivados tiofénicos del triindol.



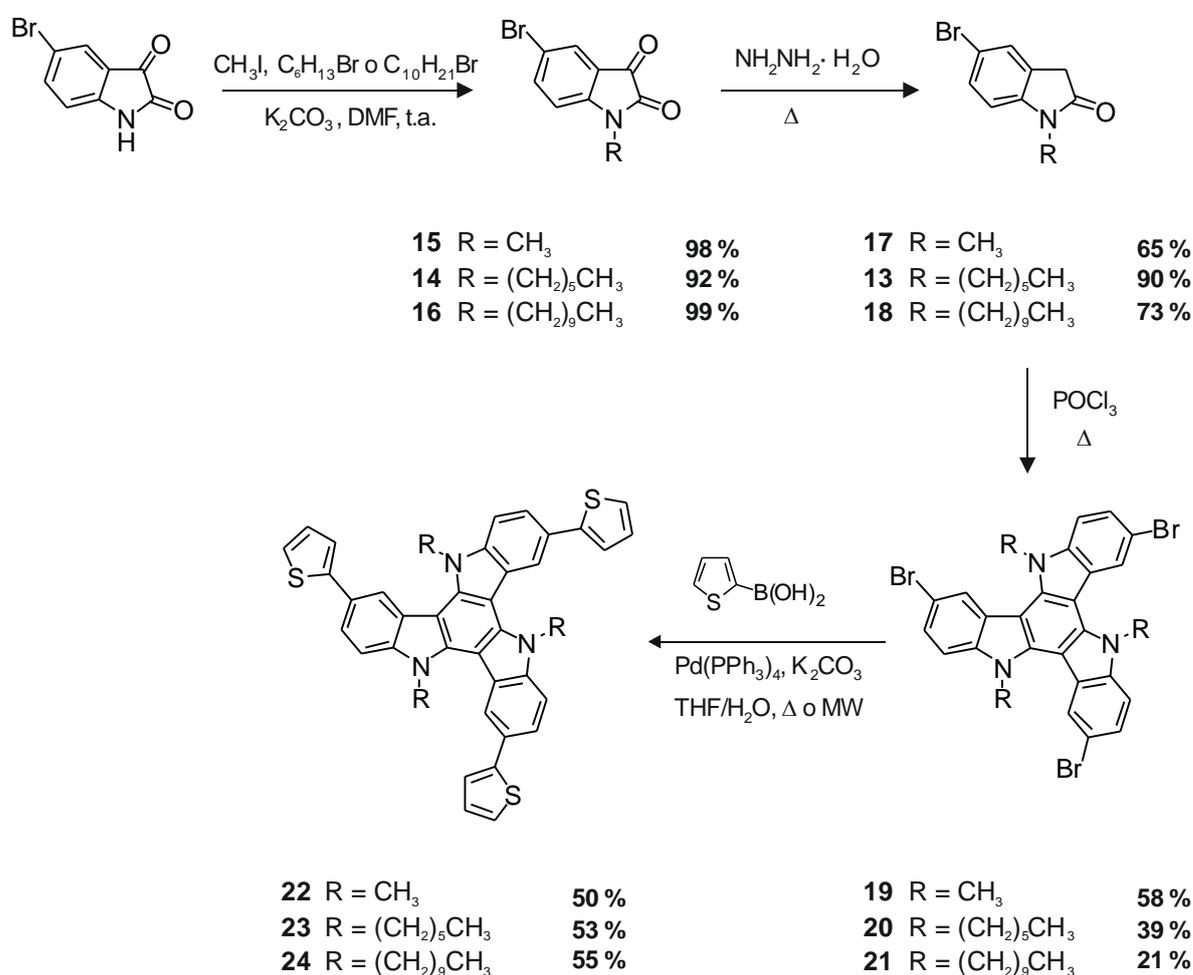
Esquema 2.3. Síntesis del compuesto **13** (Método A).



Esquema 2.4. Síntesis del compuesto **13** (Método B).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El esquema 2.5 muestra la ruta sintética global seguida para la obtención de los derivados tiofénicos **22–24**. Los sistemas 5,10,15-trialquil-3,8,13-tribromo-5*H*-diindolo[3,2-*a*:3'2'-*c*]carbazol **19–21** se sintetizaron respectivamente a través de la ciclocondensación de los compuestos **13**, **17** y **18** con oxiclورو de fósforo. Los rendimientos del proceso de ciclación oscilaron entre el 21 % y el 58 % en función de la longitud de la cadena alquílica, obteniéndose el mayor rendimiento con el compuesto *N*-metilado. Los derivados tiofénicos **22–24** se prepararon bajo las condiciones de reacción de Suzuki^[98] a partir del acoplamiento entre los correspondientes precursores **19–21** y el ácido 2-tiofénil borónico en presencia de Pd(PPh₃)₄ como catalizador y K₂CO₃ en una solución de THF y agua. El compuesto metilado **22** se obtuvo con muy bajo rendimiento, inferior al 5%, en las condiciones de reacción anteriormente descritas por calentamiento térmico. En su caso, la preparación se llevó a cabo mediante radiación de microondas a 150 °C.^[99]



Esquema 2.5. Síntesis de los compuestos **22–24**.

2.2.2. Estructura cristalina

La estructura cristalina del derivado tiofénico **22** fue determinada mediante difracción de rayos X de monocristal. Se consiguió un cristal adecuado por la evaporación lenta de una solución del compuesto **22** en diclorometano y etanol. La proyección ORTEP (*Oak Ridge Thermal Ellipsoid Plot*), así como el empaquetamiento molecular con las principales interacciones del compuesto **22** se muestran en la Figura 2.1a. El compuesto **22** cristaliza en un sistema triclínico del grupo espacial P-1 con dimensiones de la celda unidad de $a = 7.2546(7) \text{ \AA}$, $b = 14.2460(14) \text{ \AA}$, $c = 14.4915(15) \text{ \AA}$, ángulos de $\alpha = 95.662(5)^\circ$, $\beta = 100.412(4)^\circ$, $\gamma = 98.766(4)^\circ$ y un volumen de $1443.5(3) \text{ \AA}^3$. Los datos cristalográficos se encuentran en el Tabla A2.1 en los Anexos. En la estructura, el núcleo triindol no muestra una estructura totalmente plana, ya que los anillos bencénicos periféricos presentan una ligera desviación del plano de unos 9° respecto al anillo bencénico central.^[100] Además, los anillos tiofénicos no son coplanares ni con el núcleo central ni con los anillos bencénicos externos. Concretamente, los ángulos que forman los anillos tiofénicos respecto a los anillos bencénicos a los que están unidos son de 13.4° , 26.0° y 40.8° . Por otro lado, dos de las tres unidades tiofénicas presentan libre rotación de enlace entre el sistema central triindol, que da lugar a un desorden en las posiciones de los átomos S1/C1 y S2/C2.^[101] En cuanto al empaquetamiento molecular, es cofacial con un ligero desplazamiento, estabilizado principalmente por interacciones π - π y C-H \cdots π entre moléculas, siendo las distancias mínimas de 3.34 \AA y 3.59 \AA , respectivamente (Figura 2.1b).

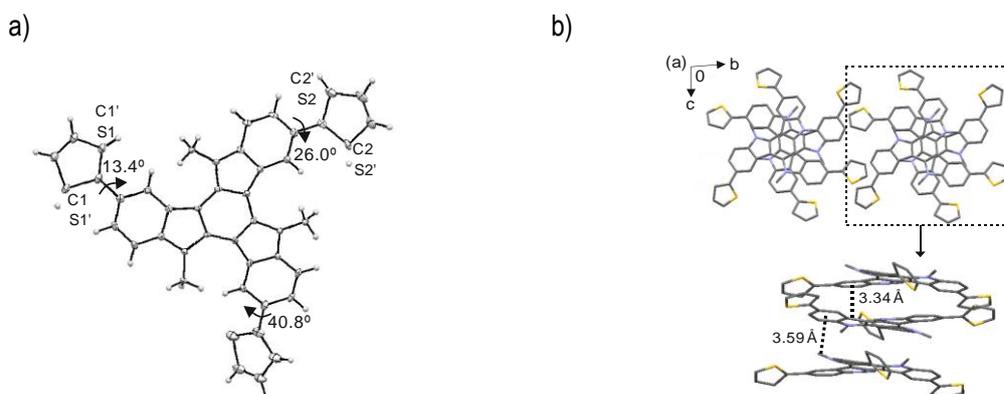


Figura 2.1. Estructura cristalina de rayos-X del compuesto **22**. a) Proyección ORTEP. b) Empaquetamiento cofacial en el eje c ; se detallan las principales interacciones π - π y C-H \cdots π y las distancias mínimas entre moléculas contiguas.

2.2.3. Caracterización física

Propiedades térmicas y ópticas

Todos los compuestos presentan una alta estabilidad térmica, mostrando temperaturas de descomposición *onset* (T_d) superiores a 425 °C (Tabla 2.1, Figura A2.1, Anexos).

Tabla 2.1. Propiedades térmicas y ópticas de los compuestos **5** y **22–24**.

Compuestos	T_d (°C) [a]	Solución			Estado sólido		
		abs λ_{max} (nm) [b]	em λ_{max} (nm) [b]	Φ_f [d]	abs λ_{max} (nm) [c]	em λ_{max} (nm) [c]	Φ_f [d]
5	461[e]	317 [e]	394 [e]	0.12	340	414	0.02
22	476	318, 344	415	0.14	315, 353	424	0.02
23	433	318, 344	415	0.15	316, 350	423	0.03
24	427	318, 344	415	0.15	313, 352	423	0.03

[a] Temperatura *onset* de descomposición correspondiente a una pérdida de peso del 5% (T_d). Propiedades ópticas determinadas [b] en una solución 10 μ M en CH_2Cl_2 y [c] sobre un sustrato de cuarzo, por depósito del compuesto orgánico mediante evaporación térmica al vacío. [d] Rendimiento cuántico de fluorescencia (Φ_f) estimado mediante esfera de integración (λ_{ex} = 330 nm). [e] Valores descritos en la referencia [81].

En la Tabla 2.1 también se recogen los datos ópticos de los compuestos **22–24** determinados en solución y en estado sólido, así como los del compuesto base **5**, a modo comparativo. Por un lado, todos los compuestos presentan absorción en la zona del ultravioleta del espectro presentando máximos de absorción a 318 nm y 344 nm. Este segundo máximo no aparece en el compuesto **5** y se debe a la introducción de las unidades electro-dadoras tiofénicas en las posiciones 3, 8 y 13 del núcleo triindol (**22**) que, así mismo, extiende su absorción hasta los 400 nm (Figura 2.2a). Por otro lado, todos los compuestos (**22–24**) presentan un espectro de absorción en solución idéntico independientemente de la longitud de la cadena alquílica en las posiciones nitrogenadas 5, 10 y 15 del núcleo central triindol (Figura 2.2b). Los espectros de absorción en estado sólido de los compuestos **22–24** muestran un desplazamiento batocrómico del máximo de absorción de la banda de menor energía de 6–10 nm con respecto al obtenido en solución, asociado a la formación de agregados del sistema triindol (Figura A2.2a, Anexos).

Los derivados triindólicos **22–24** presentan emisión en la zona azul del espectro electromagnético (Figura 2.2). La introducción de las unidades dadoras tiofénicas en el esqueleto del triindol produce un desplazamiento hacia el rojo en la banda de emisión de 21 nm respecto al sistema base **5**, presentando todos los compuestos **22–24** espectros de emisión idénticos en solución de diclorometano. La emisión en estado sólido se desplaza unos 8 nm respecto a la observada en solución para todos los compuestos (Figura A2.2b, Anexos). La emisión de esta familia de compuestos se ha cuantificado mediante una esfera de integración, exhibiendo rendimientos cuánticos del orden de 0.12–0.15 en diclorometano, mientras que en estado sólido éstos disminuyen hasta 0.02.

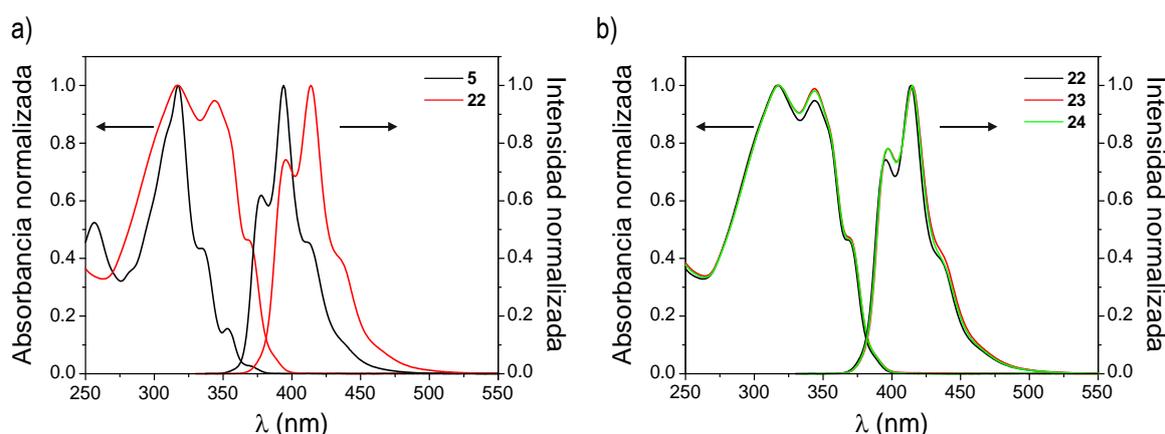


Figura 2.2. Espectro de absorción y emisión de (a) los compuestos **5** y **22** y (b) los compuestos **22–24** en CH_2Cl_2 a una concentración de $10 \mu\text{M}$.

Propiedades electroquímicas

Las propiedades electroquímicas fueron analizadas mediante voltamperometría cíclica (Tabla 2.2). En la Figura 2.3a se muestra el voltamograma cíclico del compuesto **23** como ejemplo representativo de esta serie de materiales. Los voltamogramas de los compuestos **22** y **24** se encuentran en la Figura A2.3 en los Anexos. Los compuestos **22–24** son estables a la reducción y presentan dos procesos de oxidación, siendo el primero cuasi-reversible y el segundo irreversible, manteniendo las características de los compuestos carbazólicos presentados en el capítulo anterior. En solución, el compuesto *N*-metiltriindol **22** muestra un potencial de ionización similar al **5**, mientras que se observa un aumento en la afinidad electrónica, de acuerdo con el menor valor obtenido en la ${}^{\text{opt}}E_{\text{gap}}$, indicativo de una mayor conjugación del sistema. Por otro lado, se observa un ligero aumento en el potencial de ionización al aumentar la longitud de la cadena alquílica en los derivados tiofénicos **22–24**, que conlleva a un

aumento en la afinidad electrónica. El potencial de ionización de estos derivados triindólicos también se ha determinado en estado sólido mediante la técnica de emisión fotoelectrónica, presentando valores cercanos a la función de trabajo del oro (5.1 eV) (Figura 2.3b).

Tabla 2.2. Propiedades electroquímicas de los compuestos **22–24**.

Comp.	${}^{\text{oxi}}E_{\text{onset}}$ (V) [a]	PI (eV) [b]	AE (eV) [c]	${}^{\text{opt}}E_{\text{gap}}$ (eV) [c]	PI (eV) [d]
5	0.17 [e]	5.56 [e]	2.03 [e]	3.53 [e]	4.88
22	0.18	5.58	2.36	3.22	5.18
23	0.21	5.60	2.38	3.22	5.11
24	0.27	5.66	2.44	3.22	5.11

[a] Potencial *onset* de oxidación (${}^{\text{oxi}}E_{\text{onset}}$) vs Fc^+/Fc determinado mediante voltamperometría cíclica en una solución 1 mM de CH_2Cl_2 . [b] Potencial de ionización (PI) estimado a partir de la voltamperometría cíclica como $\text{PI} = {}^{\text{oxi}}E_{\text{onset vs. Fc}^+/\text{Fc}} + 5.39$. [c] Afinidad electrónica (AE) determinada como $\text{AE} = \text{PI} - {}^{\text{opt}}E_{\text{gap}}$, siendo ${}^{\text{opt}}E_{\text{gap}}$ la diferencia energética entre AE y PI estimada a partir del espectro de absorción. [d] Potencial de ionización en sólido (PI) determinado mediante la técnica de emisión fotoelectrónica. [e] Valores descritos en la referencia [81].

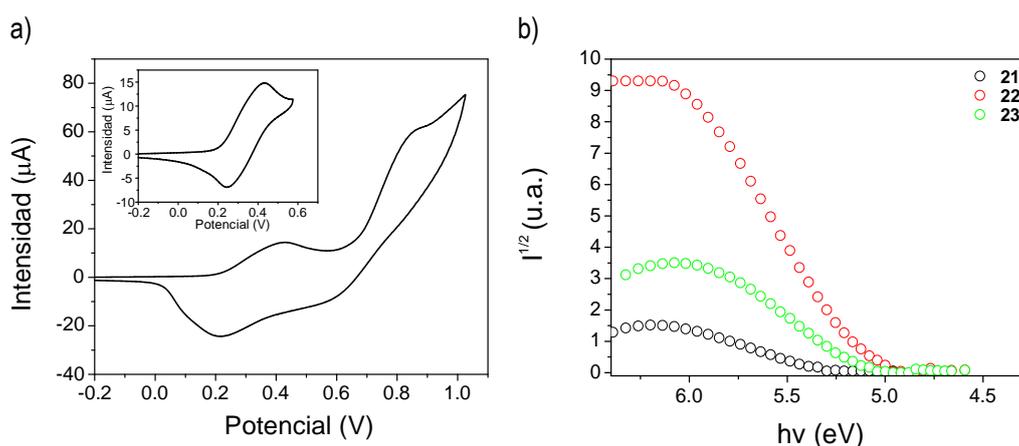


Figura 2.3. a) Voltamogramas cíclicos del compuesto **23** en CH_2Cl_2 a temperatura ambiente. La imagen insertada corresponde al primer proceso de oxidación. b) Espectro de emisión fotoelectrónica de los compuestos **22–24** realizados al aire y a temperatura ambiente.

2.2.4. Propiedades de transporte de carga

Las propiedades de transporte de carga de los compuestos **22–24** se han estudiado mediante la técnica de TOF. En la Tabla 2.3 se muestran los valores de movilidad de carga de las capas

preparadas por evaporación térmica al vacío de los derivados triindólicos **22–24**, así como las publicadas anteriormente para el compuesto **5** (Capítulo I).

Tabla 2.3. Movilidades de carga de las capas preparadas a partir de los derivados triindólicos **22–24** mediante la técnica de TOF.

Comp.	μ_h ($\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$) [E (V cm^{-1})] [a]	μ_0 ($\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$) [b]	α (cm V^{-1}) ^{1/2} [c]
5	1×10^{-2} [5×10^4]	6×10^{-3}	0.025
22	7×10^{-5} [7×10^5]	4×10^{-6}	0.0034
23	1×10^{-3} [2×10^5]	6×10^{-4}	0.0017
24	1×10^{-3} [2×10^5]	2×10^{-4}	0.0053

[a] Movilidad de huecos (μ_h) para un campo eléctrico determinado. [b] Movilidad a campo cero (μ_0). [c] Dependencia de campo (α). Las medidas fueron realizadas al aire y a temperatura ambiente. Las capas se prepararon por evaporación térmica en alto vacío de los compuestos orgánicos obteniendo grosores de entre 0.56 y 1.4 μm .

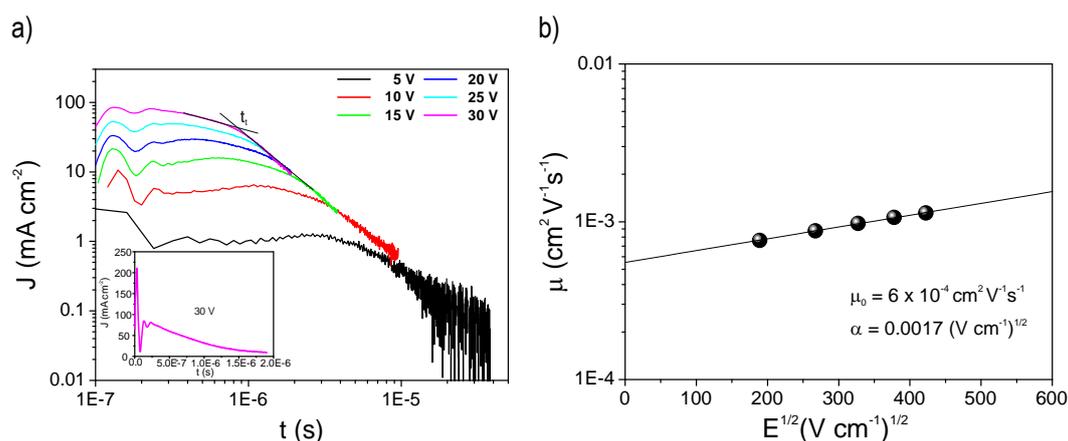


Figura 2.4. a) Transitorios obtenidos mediante la técnica de TOF y (b) dependencia de la movilidad de carga en función del campo eléctrico aplicado para el compuesto **23**.

Todos los compuestos presentaron un comportamiento no dispersivo en el transporte de carga, mostrando propiedades semiconductoras de *tipo p*. En la Figura 2.4 se presentan los transitorios correspondientes al transporte de huecos en escala logarítmica y la dependencia de la movilidad de carga en función del campo aplicado para el compuesto **23**. Las características de los compuestos **22** y **24** obtenidas mediante la técnica de TOF se encuentran en la Figura A2.4 en los Anexos. La incorporación de las unidades tiofénicas en el núcleo central triindol produce una variación significativa en las propiedades transportadoras del material. El compuesto **22** presenta valores de movilidad

claramente inferiores ($10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$) al sistema triindol base **5** ($10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$). Por otro lado, los compuestos **23** y **24**, que contienen las cadenas alquílicas de mayor longitud, presentan entre ellos valores similares de movilidades de carga ($10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$), siendo así mismo éstos superiores a la del análogo metilado **22**.

2.2.5. Transistores orgánicos de capa delgada

Teniendo en cuenta las características de transporte de huecos obtenidas para los compuestos **22–24**, se han incorporado estos materiales como capa semiconductor para la obtención de transistores orgánicos de capa delgada (OTFTs). Se ha utilizado una configuración escalonada para la fabricación de estos dispositivos, que consiste en depositar primero el material orgánico sobre un sustrato de Si/SiO₂ por evaporación térmica al vacío y, a continuación, depositar oro para los electrodos de fuente y drenaje. Previamente, la superficie del dieléctrico se ha modificado incorporando una capa de poliestireno (PS) o una monocapa de octadeciltriclorosilano (OTS). Todas las medidas se han realizado al aire y en ausencia de luz.

Tabla 2.4. Características de los OTFTs basados en los compuestos **5** y **22–24** con sustratos de Si/SiO₂ tratados con OTS o PS.

Compt.	Dieléctrico	Región A [a]		Región B [b]	
		$\mu_A \text{ (cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}\text{)}$	$V_{th} \text{ (V)}$	$\mu_B \text{ (cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}\text{)}$	I_{on}/I_{off}
5	PS	3×10^{-2}	-12.8	7×10^{-4}	$\sim 10^3$
22	OTS	9×10^{-5}	-10.6	5×10^{-5}	$\sim 10^3$
	PS	6×10^{-5}	-8.1	–	$\sim 10^2$
23	OTS	2×10^{-3}	-18.5	2×10^{-4}	$\sim 10^4$
	PS	2×10^{-3}	-13.3	1×10^{-4}	$\sim 10^3$
24	OTS	3×10^{-3}	-17.2	5×10^{-4}	$\sim 10^4$
	PS	1×10^{-3}	-2.5	2×10^{-4}	$\sim 10^4$

[a] Determinado a valores bajos de V_G . [b] Determinado a valores elevados de V_G .

Los dispositivos fabricados con los compuestos **22–24** presentaron características de transistor de tipo *p* no ideales, al diferenciarse claramente dos zonas en la curva I_D-V_G en el régimen de saturación (Figura 2.5b). Teniendo en cuenta este comportamiento, se han determinado los valores de movilidades de carga en las dos regiones, a bajos potenciales V_G , correspondientes a la pendiente de la curva más pronunciada, y a elevados potenciales V_G , correspondientes a la de menor pendiente. En

la Tabla 2.4 se recogen las características de los transistores, así como los valores correspondientes al compuesto **5**. La caracterización de los transistores fabricados con los compuestos **22–24** sobre los sustratos tratados con PS y OTS se muestra en la Figura A2.5–A2.7 en los Anexos.

Los transistores fabricados con el compuesto *N*-metilado **22** presentan un comportamiento cercano al ideal, observándose una única pendiente para los dispositivos fabricados con los sustratos tratados con PS (Figura 2.5a). En cambio, los OTFTs basados en los compuestos **23** y **24** presentan una mayor desviación ideal observándose diferencias de aproximadamente un orden de magnitud entre las movilidades de carga determinadas en ambas regiones (Figura 2.5b). Aunque los valores determinados en ambas zonas mantienen la misma tendencia, se han considerado los valores obtenidos en la región B para comparaciones posteriores. Por un lado, la incorporación de la unidad tiofénica en el sistema central triindol (**22**) conlleva una disminución en el rendimiento del transistor, al obtenerse valores de movilidad inferiores ($\mu_B = 5 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$) a los de los dispositivos fabricados con la estructura base **5** ($\mu_B = 7 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$). Por otro lado, la incorporación de cadenas alquílicas de mayor longitud en la posiciones nitrogenadas del núcleo central triindol (**23** y **24**) mejora las características de los transistores, obteniéndose valores de movilidad de hasta $\mu_B = 5 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ para el compuesto **24** con el sustrato tratado con OTS.

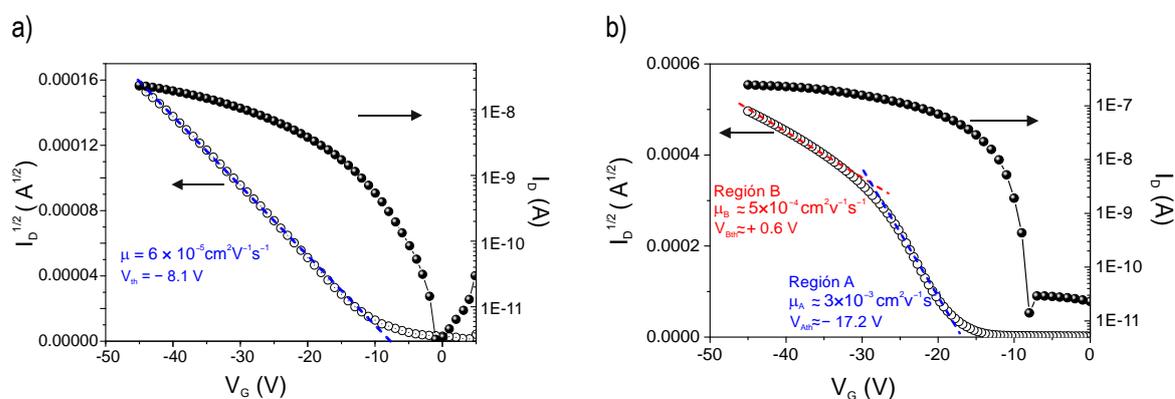


Figura 2.5. Característica de transferencia ($V_D = -40 \text{ V}$) y de saturación de un transistor representativo fabricado con los compuestos (a) **22** en un sustrato tratado con PS y (b) **24** en sustratos tratados con OTS.

2.2.6. Orden molecular y morfología de las capas de los OTFTs

Con el objetivo de correlacionar los rendimientos de los transistores fabricados con los compuestos **22**–**24** con las variaciones realizadas en su estructura molecular, se ha llevado a cabo el estudio del orden molecular de las capas por difracción de rayos X de incidencia rasante (GIXRD). Por ello, se ha seguido la misma operativa que en la fabricación de los dispositivos, esto es, los materiales se han depositado por evaporación térmica al vacío sobre un sustrato de Si/SiO₂ tratado con PS o OTS hasta obtener un grosor de capa, similar al grosor obtenido en los transistores, de unos 75 nm.

En la Figura 2.6 se muestran los difractogramas obtenidos para el compuesto **22** con sustituyentes tiofénicos, junto con el difractograma del compuesto base **5**.^[81] A diferencia del compuesto **5** que presenta una capa altamente ordenada, el compuesto **22** muestra, tanto en PS como en OTS, capas poco ordenadas tal y como evidencia la débil señal de difracción situada a $2\theta = 5.52^\circ$. Así pues, se confirma que la introducción de los sustituyentes tiofénicos en el núcleo triindol da lugar a una disminución del grado de cristalinidad de las capas.

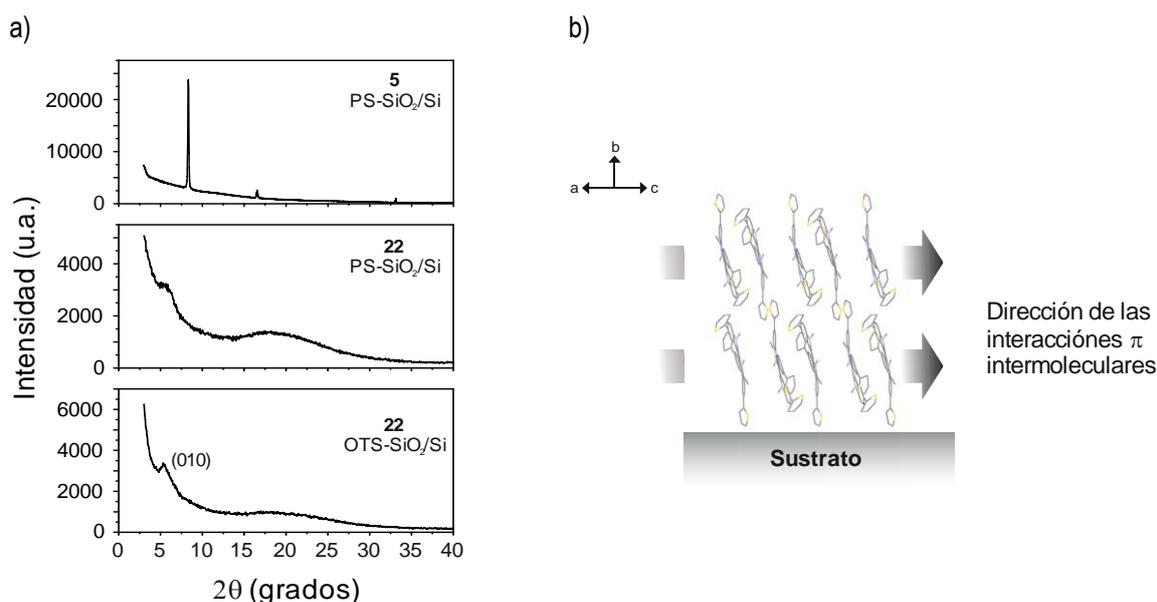


Figura 2.6. a) Difractograma en polvo obtenido mediante GIXRD de la capa del compuesto **5** depositado sobre PS y del compuesto **22** depositado sobre PS y OTS. b) Propuesta del empaquetamiento molecular del compuesto **22** correspondiente al plano (0 1 0) representado en el eje *ac* paralelo a la superficie. Los átomos de hidrogeno se han omitido para una mayor claridad.

Como se ha comentado en la Sección 1.7 de la Parte general, a partir de la resolución de la estructura cristalina del compuesto y del difractograma de las capas obtenido por GIXRD se puede sugerir la orientación preferente que adoptan las moléculas en la capa activa del dispositivo. Así pues, del difractograma teórico del polvo cristalino obtenido por simulación a partir de la estructura cristalina del compuesto **22**, se puede asignar la difracción $2\theta = 5.52^\circ$ de la capa al plano (0 1 0), donde las moléculas se disponen con un empaquetamiento cofacial perpendicular a la superficie del sustrato y con la dirección de la interacción π - π entre moléculas paralela al mismo, similar a lo descrito para compuesto **5**.^[81] Por lo tanto, aunque ambos compuestos se disponen con una orientación preferente favorable para el transporte de carga, el menor orden de la capa observado para el derivado triindol **22** justificaría los valores menores de movilidad de carga obtenidos en los OTFTs fabricados con este material.

En la Figura 2.7 se recogen los difractogramas obtenidos de las capas preparadas con los compuestos **23** y **24** depositados siguiendo el mismo protocolo descrito para el compuesto metilado **22**. Como se puede observar, los sistemas que contienen la cadena alquílica de mayor longitud presentan un único pico de difracción más estrecho e intenso que el compuesto metilado **22**, indicativo de una mayor ordenación en la capa. Estos resultados coinciden con los mejores resultados obtenidos en los transistores fabricados con los materiales **23** y **24**. Por lo tanto, el uso de cadenas alquílicas de mayor longitud induce un grado de orden mayor en la capa del semiconductor, que implica una mejora en el rendimiento global del transistor.

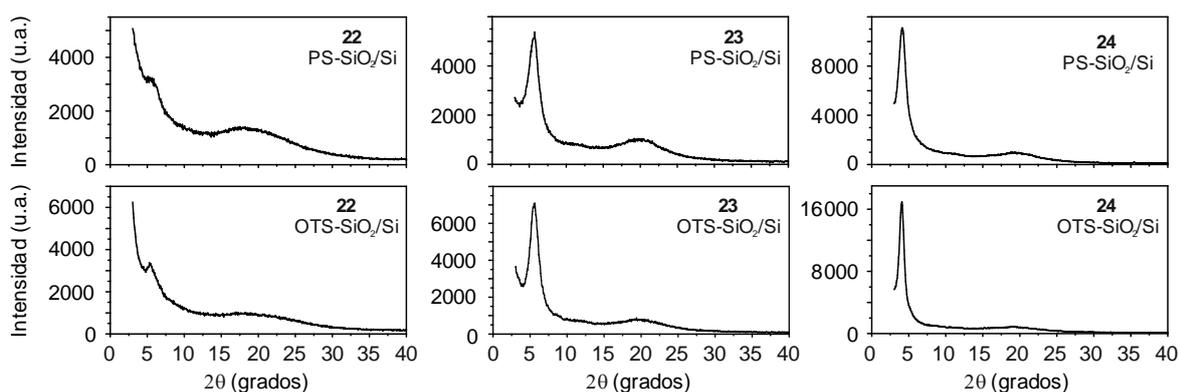


Figura 2.7. Difractograma en polvo obtenido mediante GIXRD de las capas de los compuestos **22–24** depositados sobre sustratos de Si/SiO₂ tratados con PS y OTS.

El estudio de la morfología de las películas de los distintos semiconductores orgánicos se ha realizado mediante microscopía de fuerza atómica (AFM). Las imágenes de AFM revelan que todos

ellos presentan una superficie de capa constituida por pequeñas colinas, con diferencias significativas en el tamaño del grano. Por un lado, el compuesto **22** depositado sobre PS muestra una superficie uniforme con dominios poco definidos y pequeños, con tamaño de grano de entre 0.03 y 0.06 μm , coincidiendo con el bajo grado de cristalinidad observado por GIXRD. El tratamiento con OTS conlleva una capa más irregular observándose tanto estos pequeños dominios como algunos de tamaño ligeramente superior (0.1 μm). Por otro lado, las capas de los compuestos **23** y **24** depositados tanto en OTS como en PS muestran un perfil de superficie con dominios más definidos y con un tamaño de grano superior, de entre 0.15 y 0.3 μm , coincidiendo con el mayor grado de cristalinidad observado por GIXRD.

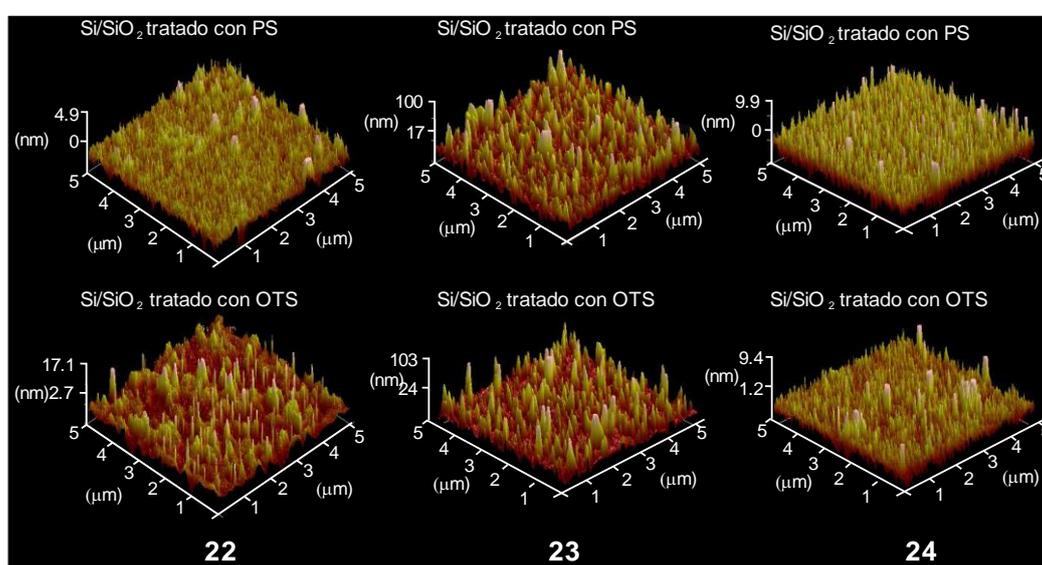


Figura 2.8. Imágenes de AFM ($5 \times 5 \mu\text{m}^2$) de las capas evaporadas sobre SiO_2 tratado con PS y OTS de los compuestos **22–24**.

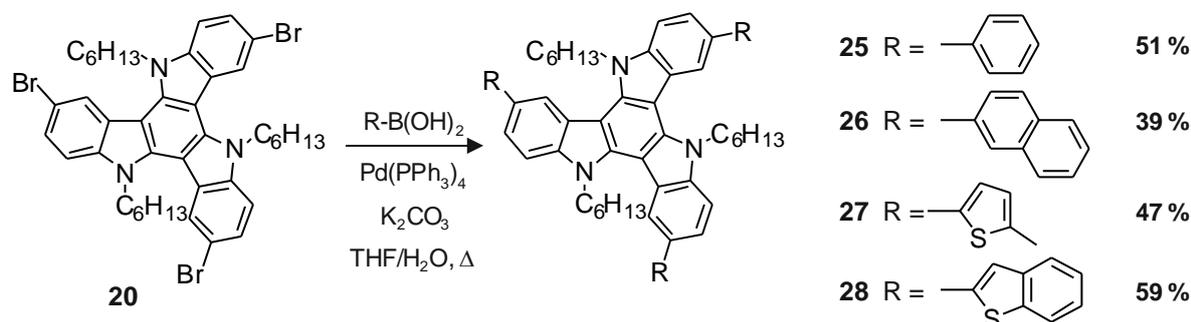
2.3. Elongación del núcleo triindol. Funcionalización en las posiciones 3, 8 y 13 del núcleo central con diferentes unidades aromáticas electro-dadoras

En base a los resultados obtenidos en el apartado anterior, donde la introducción de cadenas alquílicas de mayor longitud proporcionan un mayor orden en la capa y por lo tanto un mejor rendimiento de los transistores finales, se ha llevado a cabo la síntesis y caracterización de nuevos derivados del triindol incorporando diferentes unidades electro-dadoras que permiten la extensión del sistema conjugado por sustitución en las posiciones 3, 8 y 13 del núcleo central triindol. Concretamente, se han seleccionado

las unidades hidrocarbonadas, fenilo y naftilo, y los correspondientes análogos sulfurados metiltiofeno y benzo[b]tiofeno.

2.3.1. Síntesis

En el esquema 2.6 se muestra el procedimiento sintético seguido para la obtención de los derivados del triindol **25–28**. Los compuestos **25–28** se sintetizaron via una reacción de Suzuki entre el compuesto tribromado **20** y los correspondientes ácidos borónicos en THF, usando Pd(PPh₃)₄ como catalizador. Los rendimientos obtenidos oscilaron entre el 40 % y el 60 %.



Esquema 2.6. Síntesis de los compuestos **25–28**.

2.3.2. Estructura cristalina

La estructura cristalina de los compuestos **27** y **28** (Figura 2.9) se determinó mediante difracción de rayos X de monocristal, los cuales se obtuvieron a partir de la lenta evaporación de una solución de los mismos en diclorometano y etanol a temperatura ambiente. Aunque se llevaron a cabo numerosos intentos para la obtención de monocristales de los compuestos **25** y **26**, no fue posible conseguir monocristales del tamaño adecuado para la resolución de su estructura cristalográfica.

El compuesto **27** cristaliza en un sistema hexagonal perteneciente al grupo espacial R-3 con dimensiones de celda unidad de $a = 31.834(3) \text{ \AA}$, $b = 31.834(3) \text{ \AA}$, $c = 7.9614(5) \text{ \AA}$ y con volumen de $6987.2(12) \text{ \AA}^3$, mientras que el compuesto **28** lo hace en un sistema monoclinico de grupo espacial C2/c con dimensiones de celda unidad de $a = 37.450(3) \text{ \AA}$, $b = 5.4002(4) \text{ \AA}$, $c = 49.916(4) \text{ \AA}$, ángulo $\beta = 91.579(2)^\circ$ y con volumen de $10091.2(14) \text{ \AA}^3$. Los datos cristalográficos completos se encuentran en la Tabla A2.2 y A2.3 en los Anexos. En ambos casos, los anillos bencénicos periféricos del núcleo central triindol presentan una ligera torsión con respecto al anillo benceno central, siendo la desviación

de unos 9° para el compuesto **27** y de 5° , 9° y 14° para el compuesto **28**, lo que implica la pérdida de la planaridad en estos sistemas. Por otra parte, las unidades de metiltiofeno y benzo[b]tiofeno tampoco son coplanares con el sistema π central como ya ocurría con el compuesto **22**. Concretamente, los grupos metiltiofénicos se encuentran con un ángulo de torsión de 22° a 24.2° con respecto al núcleo triindol, mientras que los grupos benzotiofénicos presentan una disposición más coplanar con ángulos de torsión de 15.0° , 14.8° y 3.8° . Por otro lado, los sustituyentes benzotiofénicos del compuesto **28** exhiben libre rotación de enlace en la estructura cristalina con respecto al sistema central triindol, dando lugar a un desorden en la posición de S1/C14, S2/C34 y S3/C54, similar a lo observado anteriormente para el compuesto **22**.

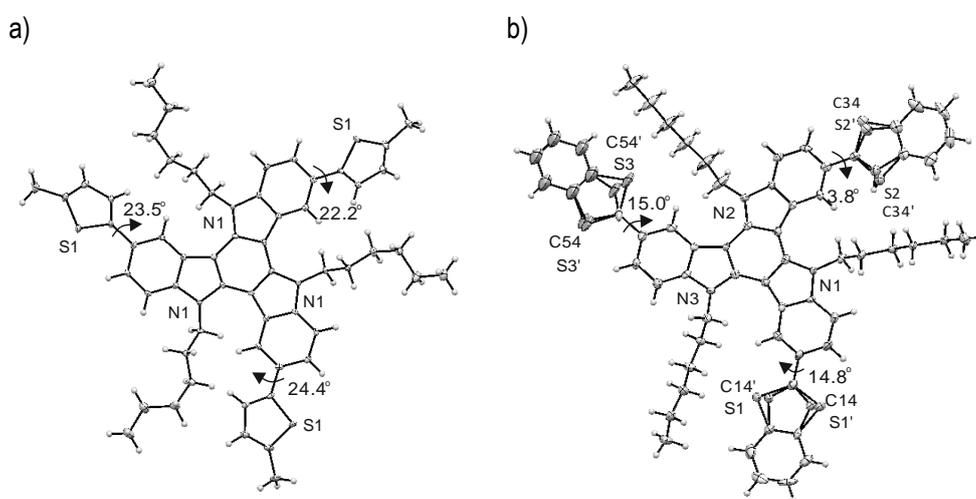


Figura 2.9. Proyección ORTEP de la estructura cristalina de los compuestos (a) **27** y (b) **28**.

En cuanto al empaquetamiento molecular, el compuesto **27** adopta una disposición columnar cofacial en el eje cristalográfico c , estabilizada principalmente por interacciones π - π intermoleculares, con distancias mínimas de 3.86 \AA y 4.11 \AA (Figura 2.10a). Esta disposición columnar cofacial es una geometría favorable para un transporte de carga eficiente en OTFTs. Por otro lado, la disposición molecular que adopta el compuesto **28** consiste en un empaquetamiento cofacial con un ligero desplazamiento lateral de tipo escalera. Esta estructura está estabilizada principalmente por interacciones π - π entre las partes centrales de las moléculas con una distancia mínima de 3.76 \AA , junto con interacciones de tipo $C-H \cdots \pi$ y $S \cdots H-C$ (Figura 2.10b, izquierda). El compuesto **28** adopta a su vez una superestructura de tipo *herringbone*, constituida por dos columnas con un ángulo *herringbone* de 84° . Esta superestructura molecular se halla estabilizada principalmente por

interacciones C–H⋯ π y C–H⋯S con distancias mínimas de 3.07 Å y 2.86 Å, respectivamente (Figura 2.10b, derecha).

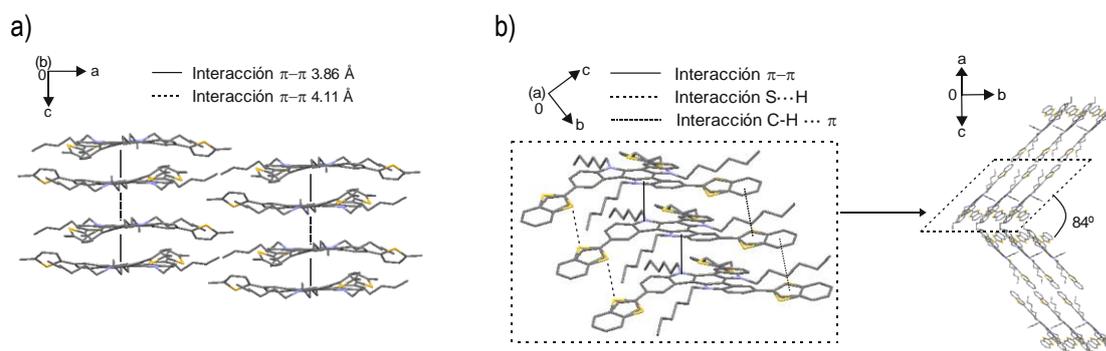


Figura 2.10. a) Empaquetamiento molecular cofacial en el eje *c* del compuesto **27** representando las principales interacciones observadas. b) Estructura cristalina del compuesto **28** donde se representan las interacciones principales en cada columna (izquierda) y la disposición molecular en el eje *b* (derecha). Los átomos de hidrogeno se omiten para mayor claridad.

2.3.3. Caracterización física

Propiedades térmicas y ópticas

Las temperaturas *onset* de descomposición de los derivados triindólicos **25–28**, las cuales se han determinado mediante TGA, oscilan entre 415 y 435°C (Tabla 2.5), similares a los análogos alquil tiofénicos presentados anteriormente (Sección 2.2) y no mostrando diferencias relevantes entre los derivados tiofénicos (**27** y **28**) y los correspondientes hidrocarbonados (**25** y **26**). En la Figura A2.8 en los Anexos se muestran los respectivos termogramas.

Los espectros de absorción y emisión de los compuestos **25–28** en diclorometano y en estado sólido se muestran en la Figura 2.11. Los correspondientes datos ópticos se recogen en la Tabla 2.5. Esta serie de derivados absorben principalmente dentro de la zona del ultravioleta del espectro electromagnético, cuyas absorbancias están asociadas a la transición π – π^* del sistema conjugado. Los derivados del triindol que contienen las unidades con mayor capacidad electro-dadora, **27** y **28**, presentan máximos de absorción menos energéticos que los correspondientes análogos hidrocarbonados, **25** y **26**, tanto en solución como en estado sólido. Por otro lado, los espectros de absorción registrados en estado sólido muestran un desplazamiento batocrómico en el máximo de

absorción de la banda UV menos energética entre 3–9 nm con respecto a las de solución, similar a lo observado para los derivados triindólicos anteriormente presentados.

Tabla 2.5. Propiedades térmicas y ópticas de los compuestos **25–28**.

Comp.	T_d (°C) [a]	Solución			Estado sólido		
		abs λ_{max} (nm) [b]	em λ_{max} (nm) [b]	Φ_f [d]	abs λ_{max} (nm) [c]	em λ_{max} (nm) [c]	Φ_f [d]
25	415	301, 333	390, 407	0.18	309, 339	413	0.05
26	423	314, 336	421	0.38	314, 340	424	0.05
27	422	321, 347	397, 416	0.15	319, 353	423	<0.001
28	435	317, 353	422	0.36	319, 362	433,454	0.04

[a] Temperatura *onset* de descomposición correspondiente a una pérdida de peso del 5% (T_d). Propiedades ópticas determinadas [b] en una solución 10 μ M en CH_2Cl_2 y [c] sobre un sustrato de cuarzo, por depósito del compuesto orgánico mediante evaporación térmica al vacío. [d] Rendimiento cuántico de fluorescencia (Φ_f) estimado mediante esfera de integración (λ_{exc} = 330 nm).

Respecto a los espectros de emisión, esta familia de derivados del triindol presentan emisión en la zona del azul tanto en solución como en estado sólido. Cabe destacar que los compuestos **26** y **28**, los cuales contienen los sistemas aromáticos con mayor extensión del sistema π , presentan mayor emisión en solución, con rendimientos cuánticos de 0.38 y 0.36, respectivamente. En estado sólido se observa una drástica disminución de la emisión fluorescente para todos ellos.

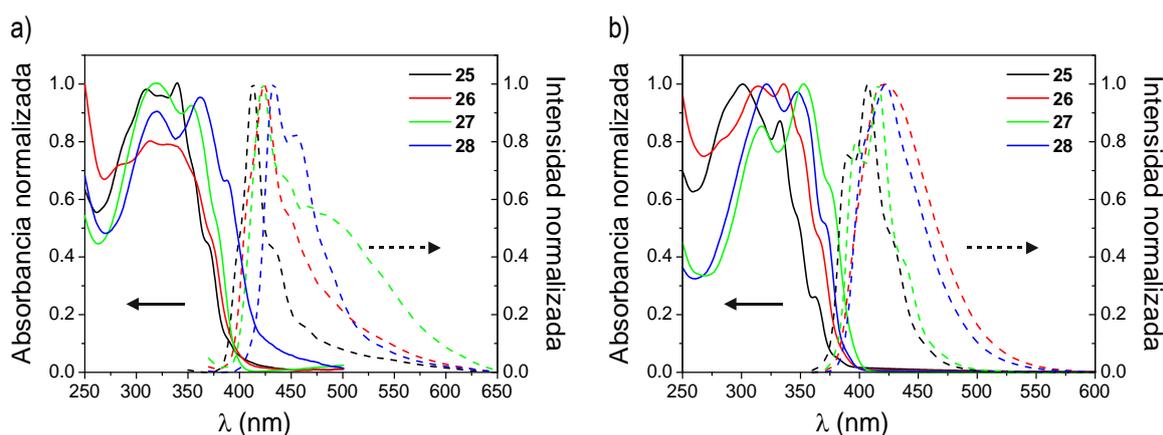


Figura 2.11. Espectros de absorción (líneas sólidas) y emisión (líneas discontinuas) en (a) diclorometano (10 μ M, λ_{exc} = 340 nm) y en (b) estado sólido (λ_{exc} = 350 nm) de los compuestos **25–28**.

Propiedades electroquímicas

La Tabla 2.6 recoge los datos electroquímicos de los derivados del triindol **25–28** determinados por voltamperometría cíclica.

Tabla 2.6. Propiedades electroquímicas de los compuestos **25–28**.

Comp.	${}^{\text{oxi}}E_{\text{onset}}$ (V) [a]	PI (eV) [b]	AE (eV) [c]	${}^{\text{opt}}E_{\text{gap}}$ (eV) [c]	PI (eV) [d]
25	0.25	5.64	2.35	3.29	5.02
26	0.24	5.63	2.38	3.25	5.07
27	0.19	5.58	2.37	3.20	4.99
28	0.29	5.68	2.54	3.13	5.12

[a] Potencial *onset* de oxidación (${}^{\text{oxi}}E_{\text{onset}}$) vs Fc^+/Fc determinado mediante voltamperometría cíclica en un solución 1 mM de CH_2Cl_2 . [b] Potencial de ionización (PI) estimado a partir de la voltamperometría cíclica como $\text{PI} = {}^{\text{oxi}}E_{\text{onset vs.Fc}^+/\text{Fc}} + 5.39$. [c] Afinidad electrónica (AE) determinada como $\text{AE} = \text{PI} - {}^{\text{opt}}E_{\text{gap}}$, siendo ${}^{\text{opt}}E_{\text{gap}}$ la diferencia energética entre AE y PI estimada a partir del espectro de absorción. [d] Potencial de ionización en sólido (PI) determinado mediante la técnica de emisión fotoelectrónica.

Todos los compuestos muestran un comportamiento similar al analizado para los derivados tiofénicos estudiados anteriormente, es decir, presentan dos procesos de oxidación y ausencia de procesos de reducción. Los compuestos con las unidades hidrocarbonadas **25** y **26** presentan así mismo el segundo proceso de oxidación cuasi-reversible a diferencia de los análogos tiofénicos que muestran un segundo proceso oxidativo irreversible (Figura A2.9, Anexos). En solución, todos ellos muestran valores de potenciales de ionización muy similares (~ 5.6 eV), que junto con los valores de afinidad electrónica (AE) inferiores a 2.5 eV, es indicativo de las potenciales propiedades transportadoras de huecos que pueden presentar estos materiales (Figura 2.12a). Por otro lado, la técnica de emisión fotoelectrónica rindió valores alrededor de 5.0 eV para los potenciales de ionización en estado sólido de los diferentes derivados triindólicos (Figura 2.12b). Los bajos potenciales de ionización próximos al potencial de oxidación del aire (5.27 eV)^[102,103] proporcionan a estos compuestos buena estabilidad a la oxidación, esencial para obtener dispositivos duraderos.

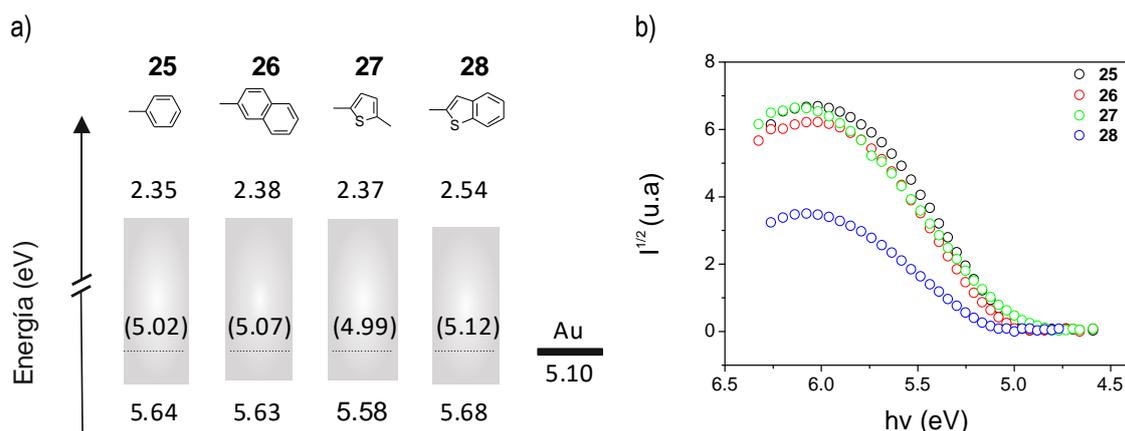


Figura 2.12. a) Niveles energéticos de los derivados triindólicos **25–28** estimados mediante voltamperometría cíclica. La línea discontinua corresponde al PI obtenido en estado sólido mediante la técnica de emisión fotoelectrónica. Se muestra también la función de trabajo del Au. b) Espectros de emisión fotoelectrónica en estado sólido de los compuestos **25–28** realizados al aire a temperatura ambiente.

2.3.4. Propiedades de transporte de carga

El análisis del transporte de carga de los compuestos **25–28** mediante la técnica de TOF evidenció propiedades de transporte de huecos para todos ellos. En la Figura 2.13 se muestran los transitorios obtenidos del compuesto **27** en escala logarítmica y la dependencia de la movilidad en función del campo eléctrico aplicado. Los transitorios obtenidos mediante TOF así como la dependencia de la movilidad de carga de los compuestos **25, 26 y 28** se muestran en la Figura A2.10 en los Anexos.

Tabla 2.7. Movilidades de carga de las capas preparadas a partir de los derivados triindólicos **25–28** mediante la técnica de TOF.

Comp.	μ_h ($\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$) [E (V cm^{-1})] [a]	μ_0 ($\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$) [b]	α (cm V^{-1}) ^{1/2} [c]
25	8×10^{-4} [2×10^5]	4×10^{-4}	0.0019
26	5×10^{-4} [3×10^5]	5×10^{-5}	0.0041
27	2×10^{-3} [1×10^5]	4×10^{-4}	0.0041
28	5×10^{-4} [4×10^5]	1×10^{-5}	0.0063

[a] Movilidad de huecos (μ_h) para un campo eléctrico determinado. [b] Movilidad a campo cero (μ_0). [c] Dependencia de campo (α). Las medidas fueron realizadas al aire y a temperatura ambiente. Las capas se prepararon por evaporación térmica en alto vacío de los compuestos orgánicos obteniendo grosores de entre 0.56 y 2.52 μm

Todos los compuestos presentaron un comportamiento no dispersivo en la escala lineal de la curva del transitorio. Tal y como se muestra en la Tabla 2.7, los compuestos exhibieron valores relativamente altos de movilidad de huecos en el rango de 10^{-4} – 10^{-3} $\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ para campos eléctricos de 1 – 4×10^5 V cm^{-1} , siendo el compuesto tiofeno-derivado **27** el que mostró una mayor movilidad de carga de hasta 2×10^{-3} $\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$, para un campo eléctrico aplicado de 1.0×10^5 V cm^{-1} .

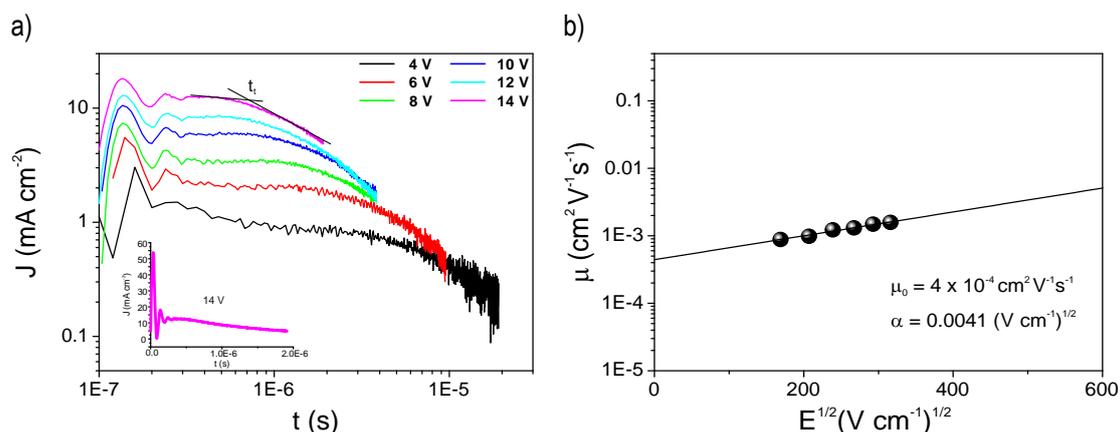


Figura 2.13. a) Transitorios obtenidos mediante la técnica de TOF y (b) dependencia de la movilidad de carga en función del campo eléctrico para el compuesto **27**.

2.3.5. Transistores orgánicos de capa delgada

Los compuestos **25**–**28** se analizaron como materiales orgánicos semiconductores en transistores orgánicos de capa delgada. Los transistores fabricados con estos materiales presentan un comportamiento no-ideal similar al observado para los compuestos presentados en la Sección 2.1. Por lo tanto, los valores de movilidad (μ) y de potencial umbral (V_{th}) se determinaron en las dos zonas bien diferenciadas (Tabla 2.8).

La Figura 2.14a y b muestra de manera representativa los gráficos de *output*, de transferencia y de saturación del dispositivo fabricado con el compuesto **28** sobre un sustrato tratado con OTS. La caracterización de los transistores fabricados con los compuestos **25**–**27** sobre los sustratos tratados con PS y OTS y con el compuesto **28** sobre el sustrato tratado con PS se recogen en las Figuras A2.11–A2.14 en los Anexos). En general, los transistores basados en los semiconductores hidrocarbonados **25** y **26** presentan un comportamiento cuasi-ideal, mientras que los dispositivos fabricados con los compuestos sulfurados **27** y **28** muestran una mayor diferencia entre los valores de movilidades de carga estimadas en ambas zonas, y por lo tanto, un mayor desviación de la idealidad

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

de los correspondientes dispositivos. Por otro lado, se observa una sutil diferencia dependiendo del tratamiento realizado en el sustrato, siendo los dispositivos funcionalizados con OTS los que muestran mejores valores tanto en movilidad de carga como en cuanto a la relación I_{on}/I_{off} . Además, los OTFTs fabricados con los grupos de mayor capacidad electro-dadora **27** y **28** tienden a mostrar valores de movilidad ligeramente superiores que los dispositivos basado en los materiales hidrocarbonados **25** y **26**, mostrando una μ_B de hasta $4 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

Tabla 2.8. Características de los OTFTs basados en los compuestos **25–28** depositados por evaporación térmica al vacío con sustratos de Si/SiO₂ tratados con OTS y PS. Las medidas se realizaron en ausencia de luz y al aire.

Compt.	Dieléctrico	Región A [a]		Región B [b]	
		μ_A ($\text{cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$)	V_{th} (V)	μ_B ($\text{cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$)	I_{on}/I_{off}
25	OTS	9×10^{-4}	-13	2×10^{-4}	$\sim 10^4$
	PS	1×10^{-4}	-10	1×10^{-4}	$\sim 10^3$
26	OTS	4×10^{-4}	-9	2×10^{-4}	$\sim 10^4$
	PS	3×10^{-4}	-2	2×10^{-4}	$\sim 10^4$
27	OTS	2×10^{-3}	-14	4×10^{-4}	$\sim 10^4$
	PS	8×10^{-4}	-1	2×10^{-4}	$\sim 10^3$
28	OTS	1×10^{-3}	-14	4×10^{-4}	$\sim 10^4$
	PS	1×10^{-3}	-14	3×10^{-4}	$\sim 10^3$

[a] Determinado a valores bajos de V_G . [b] Determinado a valores elevados de V_G .

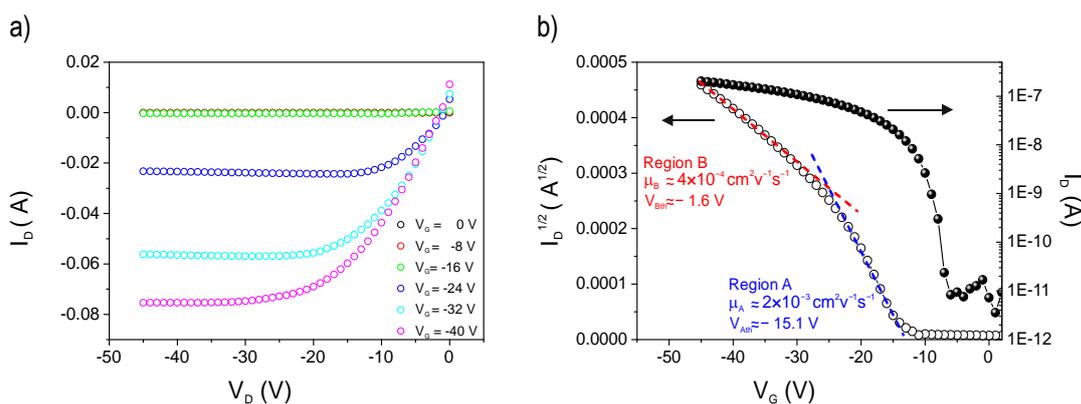


Figura 2.14. Característica de (a) *output* y (b) transferencia ($V_D = -40$ V) y saturación de un OTFT representativo fabricado con el compuesto **28** como capa semiconductor en un sustrato tratado con OTS.

Se ha estudiado la estabilidad al aire de los OTFT fabricados con estos materiales realizando periódicamente las medidas de movilidad de carga de los diferentes dispositivos. Todos ellos, independientemente del sustrato utilizado, presentaron una alta estabilidad al aire preservando las propiedades de OTFT durante más de 100 días. En la Figura 2.15 se muestra la dependencia de la movilidad de carga de un OTFT representativo fabricado con **28** sobre OTS y PS. La estabilidad de los dispositivos fabricados con los compuestos **25–27** en los sustratos tratados con PS y OTS se encuentra en la Figura A2.15 en los Anexos.

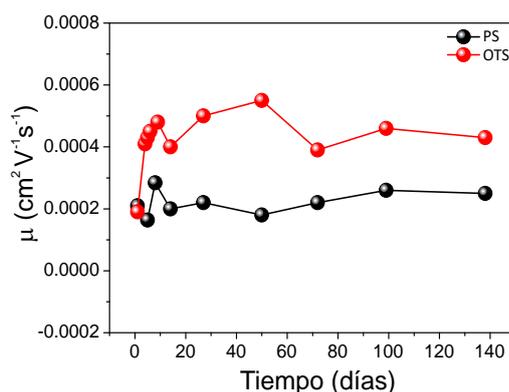


Figura 2.15. Dependencia de la movilidad de carga en función del tiempo de un dispositivo representativo fabricado con el compuesto **28** como capa semiconductor sobre un sustrato Si/SiO₂ tratado con OTS y PS guardado en ausencia de luz y al aire.

2.3.6. Orden molecular y morfología de las capas de los OTFTs

Los difractogramas de GIXRD obtenidos de los materiales semiconductores, tanto en los sustratos tratados con PS como con OTS, muestran solamente un único pico de difracción, sugiriendo que las moléculas se encuentran preferentemente orientadas en una dirección en la capa (Figura 2.16 para los compuestos **25** y **26** y Figura 2.17a y Figura 2.19a para los compuestos **27** y **28**, respectivamente).

Respecto a las capas correspondientes al compuesto **27**, éstas presentan un pico de difracción a una distancia interplanar de 16.57 Å ($2\theta = 5.32^\circ$), que es ligeramente mayor que la obtenida en el difractograma en polvo simulado a partir de la estructura cristalina (15.94 Å). Esta pequeña diferencia se puede asociar a ligeras variaciones en la posición de las cadenas hexílicas, y por lo tanto, se puede considerar que la estructura cristalina en el film es similar a la del monocristal.^[73] Así, este pico de reflexión se asigna al plano (2 -1 0), en donde las moléculas de triindol se sitúan totalmente

perpendiculares al sustrato (Figura 2.17b). Este tipo de disposición molecular, con la dirección de la interacción π paralela al sustrato, favorece el transporte de carga electrónica para este tipo de dispositivos.

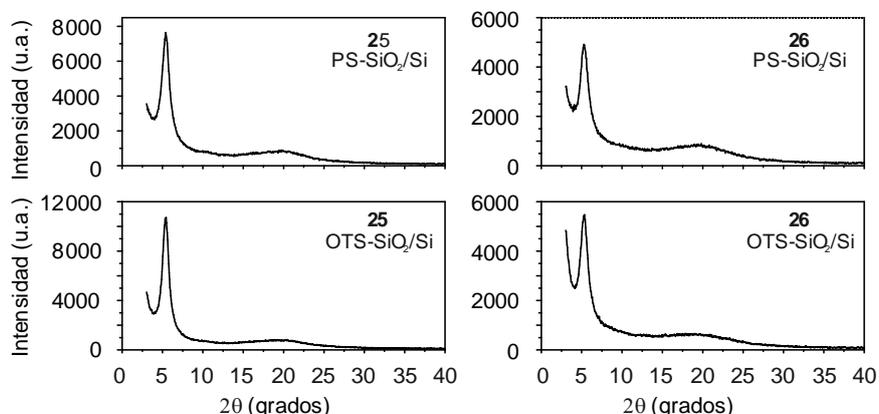


Figura 2.16. Difractograma en polvo obtenido mediante GIXRD de las capas de los compuestos **25** y **26** depositados sobre sustratos de Si/SiO₂ tratados con PS y OTS.

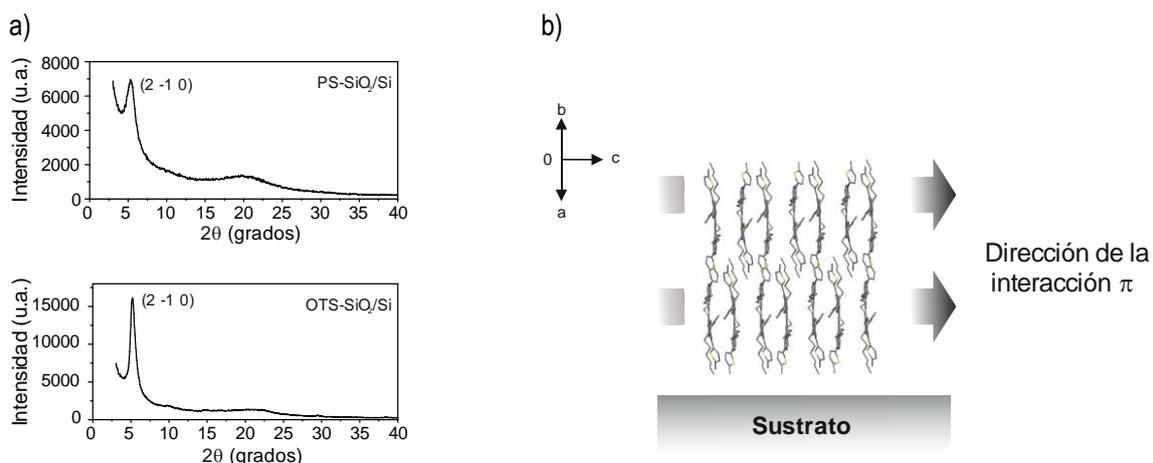


Figura 2.17. a) Difractograma en polvo obtenido mediante GIXRD de las capas del compuesto **27** depositado sobre los sustratos de Si/SiO₂ tratados con PS y OTS. b) Propuesta del empaquetamiento molecular correspondiente al plano (2 -1 0) representado en el eje c paralelo a la superficie. Los átomos de hidrogeno se han omitido para una mayor claridad.

El difractograma en polvo del film del compuesto **28** exhibe un pico de difracción a $2\theta = 5.26^\circ$ tanto en el sustrato tratado con PS como con OTS. Del difractograma del polvo cristalino obtenido de la estructura cristalina del compuesto **28**, se observa que esta reflexión se sitúa equidistantemente entre

dos picos de difracción, $2\theta = 4.72^\circ$ y $2\theta = 5.82^\circ$ (Figura 2.18), no siendo posible la asignación inequívoca de esta reflexión a uno de los dos picos. Por consiguiente, en la Figura 2.19b y c se representan las dos disposiciones moleculares correspondientes a los planos $(2\ 0\ 0)$ y $(2\ 0\ -2)$ relativos a las reflexiones $2\theta = 4.72^\circ$ y $2\theta = 5.82^\circ$, respectivamente. En la primera reflexión, el esqueleto central del triindol se encuentra prácticamente perpendicular al sustrato mientras que en la segunda, el núcleo triindol se encuentra inclinado con un ángulo de 58° respecto al sustrato. En ambos casos, la dirección de la interacción π se sitúa paralela al sustrato encontrándose en disposición adecuada para facilitar el transporte de carga.

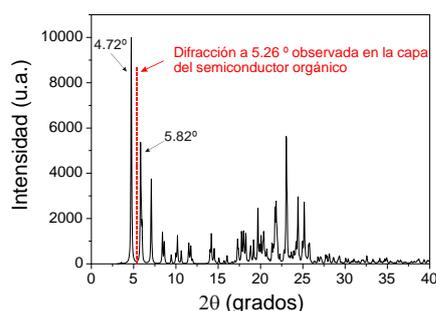


Figura 2.18. Diffractograma del polvo cristalino teórico del compuesto **28** obtenido a partir de su estructura cristalina.

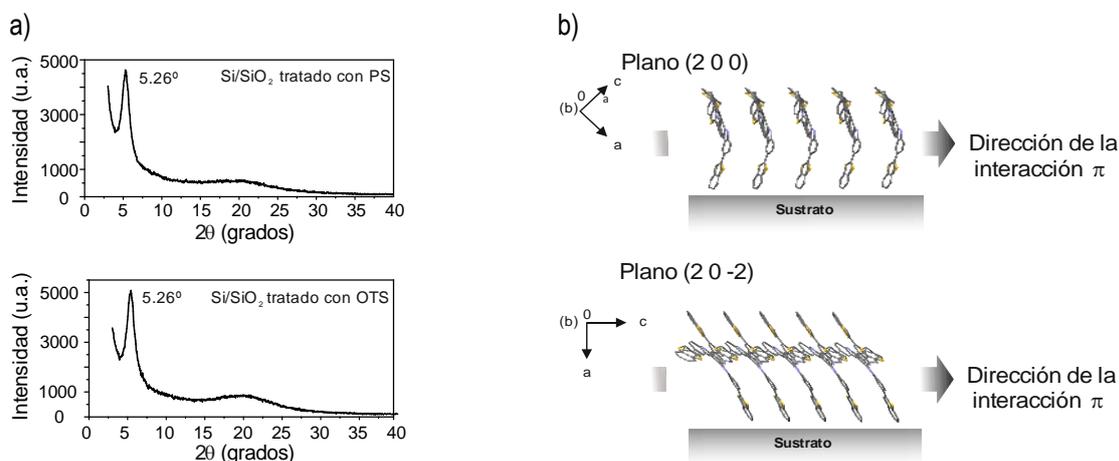
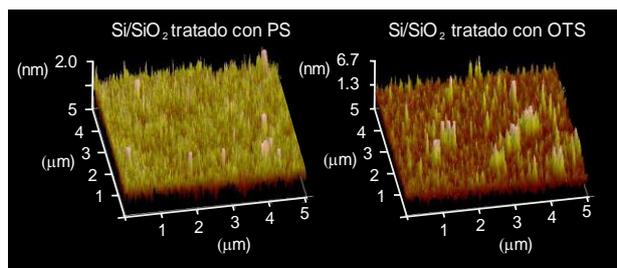


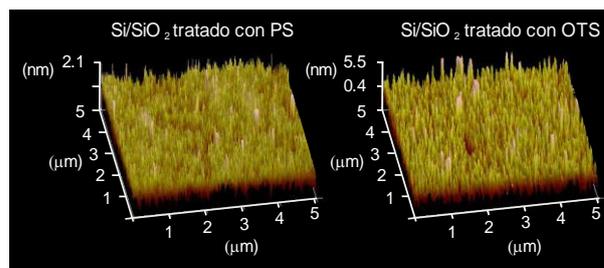
Figura 2.19. a) Diffractograma en polvo obtenido mediante GIXRD de las capas del compuesto **28** depositadas sobre sustratos de Si/SiO₂ tratados con PS y OTS. b) Propuesta del empaquetamiento molecular correspondiente al plano $(2\ 0\ 0)$ y $(2\ 0\ -2)$ con la dirección de la interacción π paralela al sustrato. Los átomos de hidrogeno se han omitido para una mayor claridad.

La morfología de las capas evaporadas de los compuestos **25–28** analizada mediante AFM es similar a la de los sistemas triindólicos descritos en la sección anterior. Todos estos sistemas presentan pequeños montículos uniformemente distribuidos con un tamaño de grano de entre 0.10 y 0.25 μm (Figura 2.20). No obstante, el tratamiento de la superficie de SiO_2 con OTS tienden a generar superficies ligeramente más rugosas ($\sim 1.8 \text{ nm}$) que las tratadas con poliestireno ($\sim 0.9 \text{ nm}$).

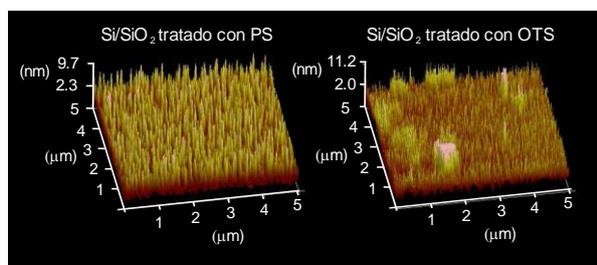
a) **25**



b) **26**



c) **27**



d) **28**

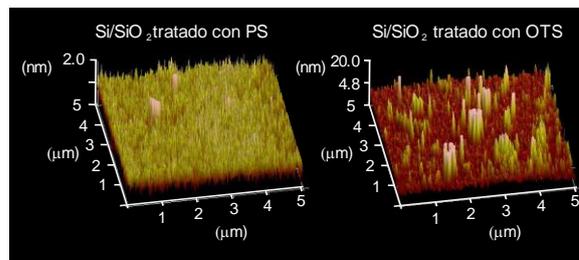


Figura 2.20. Imágenes de AFM ($5 \times 5 \mu\text{m}^2$) de las capas evaporadas de los compuestos **25–28** en SiO_2 tratado con PS y OTS.

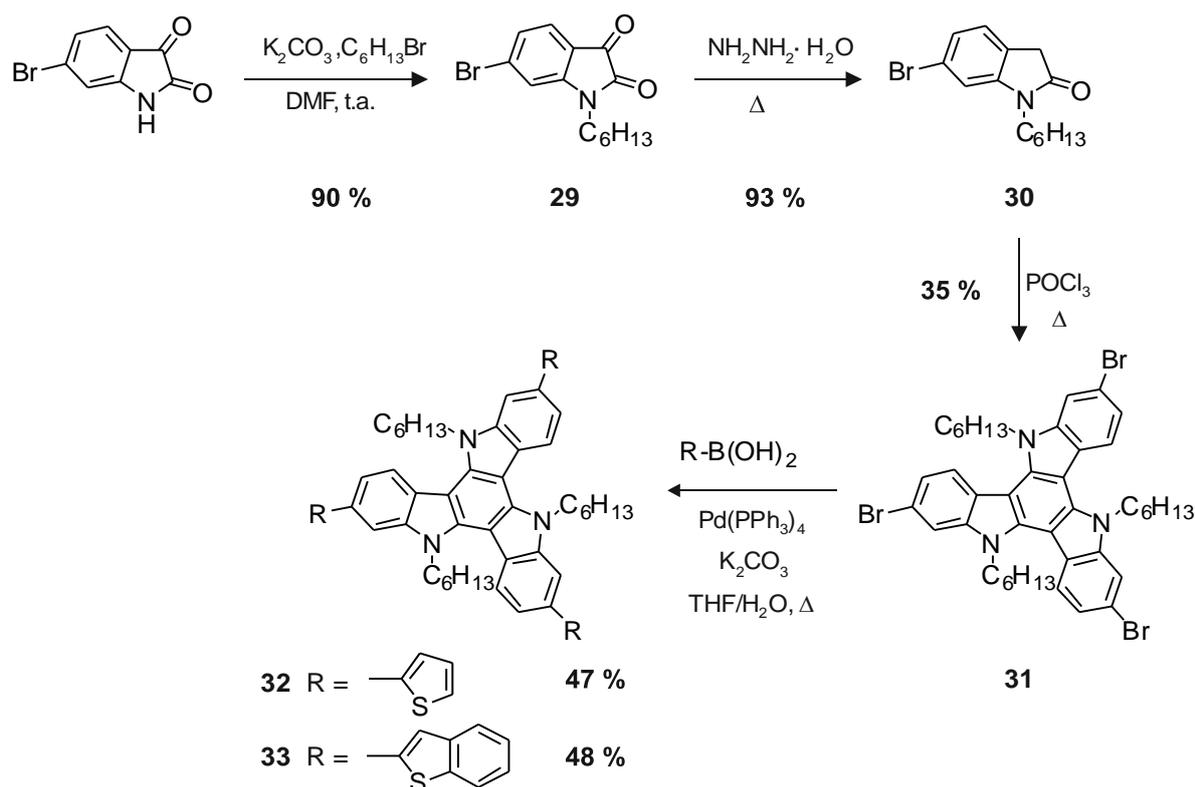
En resumen, independientemente de la naturaleza del grupo electro-dador introducido en el esqueleto triindol todos estos sistemas triindólicos tienden a presentar capas ordenadas favorables para su aplicación como semiconductores orgánicos en OTFT, puesto que se disponen preferentemente con la dirección de la interacción π paralela al sustrato, es decir, paralela al transporte de carga. No obstante, aunque todos ellos presentan características de transistor de *tipo p* con una gran estabilidad al aire, los sistemas funcionalizados con las unidades con mayor capacidad electro-dadora, tienden a mostrar mejores valores de movilidades de carga en el dispositivo electrónico final, en especial sobre OTS con mejores valores de $I_{\text{on}}/I_{\text{off}}$. Cabe destacar la gran estabilidad al aire que presentan todos los dispositivos OTFTs preparados con esta familia de compuestos orgánicos semiconductores.

2.4. Elongación del núcleo triindol. Estudio del efecto de la posición de funcionalización en las propiedades del material

Hasta el momento, se ha presentado el estudio del efecto de la modificación de la estructura del núcleo triindol en el rendimiento del OTFT, incorporando diferentes unidades electro-dadoras en las posiciones 3, 8 y 13 y variando, a su vez, la longitud de las cadenas alquílicas en las posiciones nitrogenadas del heterociclo aromático. Otra de las modificaciones estructurales consideradas para el desarrollo de nuevos semiconductores orgánicos derivados del triindol consiste en la funcionalización en las posiciones 2, 7 y 12 del núcleo aromático central. Teniendo en cuenta que los mejores resultados se han obtenido mediante la introducción de sustituyentes tiofénicos en el sistema triindol, se ha llevado a cabo la síntesis de los análogos correspondientes a los compuestos **23** y **28**, con los heterociclos tiofeno y benzo[b]tiofeno ocupando las posiciones 2, 7 y 12, respectivamente. Esto permite, por lo tanto, estudiar el efecto de la posición de funcionalización del núcleo central triindol en las propiedades térmicas, ópticas y electrónicas, así como, en las propiedades de transporte de carga en los OTFTs.

2.4.1. Síntesis

En el esquema 2.7 se muestra la ruta sintética seguida para la obtención de los derivados triindólicos **32** y **33**. Análogamente a la obtención de los sistemas funcionalizados en las posiciones 3, 8 y 13 del núcleo central triindol, se requiere la síntesis previa del sistema tribromado en las posiciones 2, 7 y 12 (**31**). Por lo tanto, el compuesto **31** se obtuvo de la ciclocondensación con POCl_3 de la 6-bromo-1-hexilindolin-2-ona (**30**) con un rendimiento del 35 %. El compuesto **30** se sintetizó previamente a partir de la alquilación de la 6-bromoisatina seguida de su reducción con hidrazina. Los compuestos finales **32** y **33** se prepararon mediante las condiciones de reacción de Suzuki, a partir del acoplamiento entre el compuesto **31** y el ácido 2-tiofénil y benzo[b]tiofil borónico, respectivamente, utilizando como catalizador $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ en THF.



Esquema 2.7. Síntesis de los compuestos **32** y **33**.

2.4.2. Estructura cristalina

La estructura cristalina del derivado **33** fue determinada mediante difracción de rayos X de monocristal, permitiendo de esta manera la comparación con su análogo **28**. Los monocristales se obtuvieron como agujas amarillas a partir de la lenta evaporación de una solución del compuesto **33** en diclorometano y etanol. Los datos cristalográficos se recogen en el Tabla A2.4 en los Anexos. Paralelamente a lo observado para el compuesto **28**, los sustituyentes benzotiofénicos forman diferentes ángulos de torsión entre 6° y 19° con respecto a los anillos bencénicos externos del núcleo central de triindol (Figura 2.21a). El compuesto **33** adopta un empaquetamiento cofacial ligeramente desplazado en el eje *ac*, estabilizado por interacciones π - π con distancias mínimas de 3.74 \AA y 3.64 \AA , menores a las observadas para su análogo **28**, el cual presenta un desplazamiento lateral más pronunciado. Además, mientras que el compuesto **28** produce una superestructura de tipo *herringbone*, el compuesto **33** establece interacciones más efectivas con las moléculas adyacentes a través de interacciones intermoleculares de tipo $\text{C-H}\cdots\text{H-C}$ y $\text{C-H}\cdots\text{S}$, entre las cadenas hexílicas y los grupos benzotiofénicos, respectivamente (Figura 2.21b).

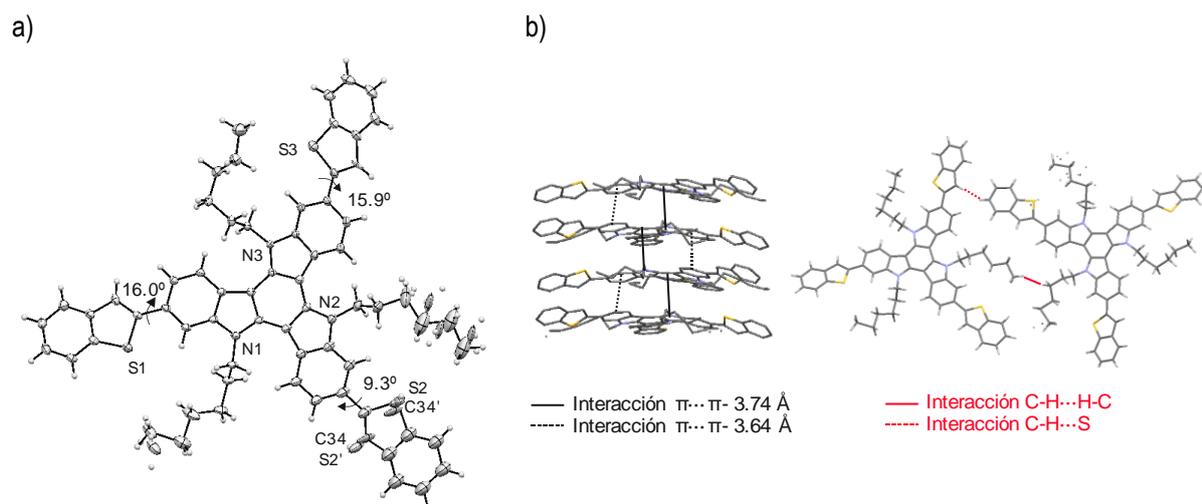


Figura 2.21. a) Proyección ORTEP de la estructura cristalina del compuesto **33**. b) Empaquetamiento molecular representando las principales interacciones intermoleculares. Los átomos de hidrogeno se han omitido para mayor claridad.

2.4.3. Caracterización física

Propiedades térmicas y ópticas

En la Tabla 2.9 se presentan las propiedades térmicas y ópticas de los compuestos **32** y **33**, junto con los de los compuestos **23** y **28** para una mejor comparación.

Tabla 2.9. Propiedades térmicas y ópticas de los compuestos **23**, **28**, **32** y **33**.

Comp.	T_d (°C) [a]	Solución			Estado sólido		
		abs λ_{max} (nm) [b]	em λ_{max} (nm) [b]	Φ_f [d]	abs λ_{max} (nm) [c]	em λ_{max} (nm) [c]	Φ_f [d]
23	433	318, 344	415	0.15	316, 350	423	0.03
32	410	282, 357	438	0.36	288, 366	474	0.04
28	435	317, 353	422	0.36	319, 362	433,454	0.04
33	450	371	454	0.49	296, 376	516	0.05

[a] Temperatura *onset* de descomposición correspondiente a una pérdida de peso del 5%. (T_d). Propiedades ópticas determinadas [b] en una solución 10 μ M en CH_2Cl_2 y [c] sobre un sustrato de cuarzo, por depósito del compuesto orgánico mediante evaporación térmica al vacío. [d] Rendimiento cuántico de fluorescencia (Φ_f) estimado mediante esfera de integración ($\lambda_{ex} = 330$ nm).

Análogamente a lo observado para los derivados triindólicos anteriormente analizados, los compuestos **32** y **33** presentan temperaturas *onset* de descomposición superiores a los 400 °C (Figura A2.16, Anexos). En la Figura 2.22 se muestran sus espectros de absorción junto con los de sus análogos **23** y **28** en solución (10 μ M en diclorometano) y en estado sólido. La introducción de unidades dadoras en las posiciones 2, 7 y 12 del núcleo triindol en lugar de en las posiciones 3, 8 y 13 provoca un desplazamiento batocrómico en el máximo de absorción de la banda de menor energía de entre 13–18 nm, tanto en solución como en estado sólido. Este desplazamiento a energías menores, junto con la disminución del $^{opt}E_{gap}$ (Tabla 2.10) es indicativo de que los compuestos **32** y **33** presentan mayor conjugación del sistema π que sus análogos **23** y **28**, respectivamente. Los espectros de absorción de las capas de los compuestos depositados por evaporación térmica al vacío presentan un desplazamiento hacia el rojo de entre 2 y 6 nm respecto a los espectros en solución.

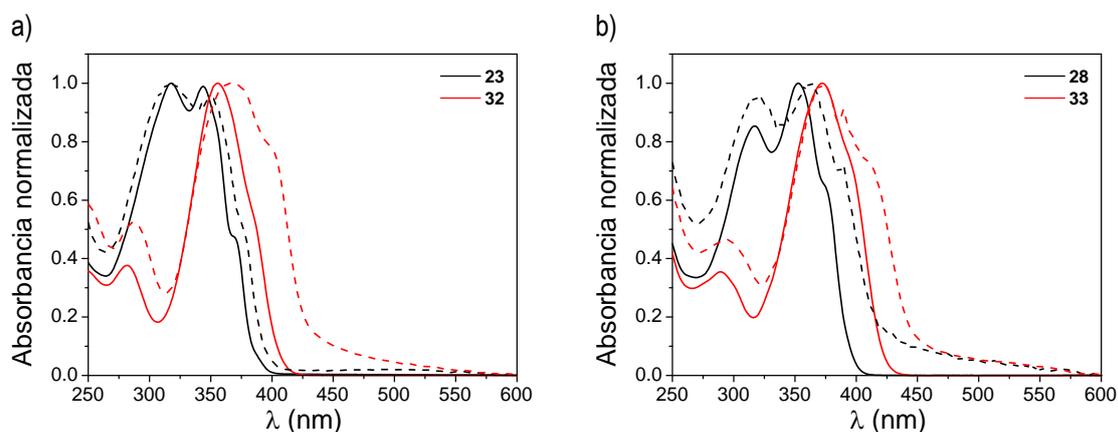


Figura 2.22 Espectro de absorción de los compuestos (a) **23** y **32** y (b) **28** y **33** en diclorometano (línea sólida) y en estado sólido (línea a discontinua).

Este mismo comportamiento se encuentra en los espectros de emisión. En solución, los derivados triindólicos **32** y **33** emiten principalmente en la zona del azul, mientras que en estado sólido se observa un desplazamiento batocrómico del máximo de la banda de emisión de hasta 62 nm para el compuesto **33**, que da lugar a la emisión en la zona del verde (Figura 2.23). Por otro lado, la nueva serie de compuestos 2, 7 12 trisustituidos muestra un aumento del rendimiento cuántico de fluorescencia en solución, siendo de 0.36 y 0.49 para los productos **32** y **33**, frente a los valores de 0.15 y 0.36 para sus análogos 3, 8 y 13 trisustituidos **23** y **28**, respectivamente. En estado sólido ambas series de compuestos disminuyen sus propiedades emisoras, mostrando un rendimiento cuántico absoluto no superior al 0.05.

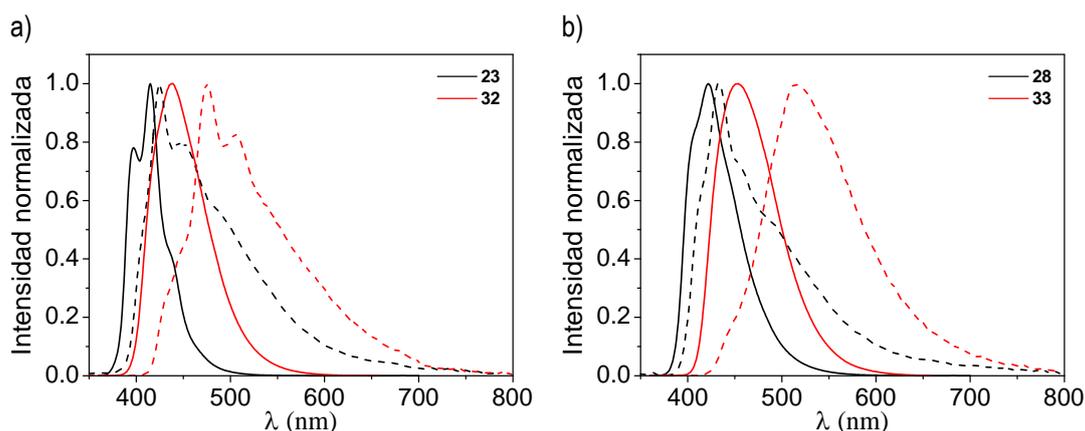


Figura 2.23. Espectro de emisión de los compuestos (a) **23** y **32** y (b) **28** y **33** en diclorometano (línea sólida) y en estado sólido (línea a discontinuas).

Propiedades electroquímicas

Las propiedades electroquímicas fueron analizadas mediante voltamperometría cíclica mostrando ambos compuestos estabilidad frente a la reducción y dos procesos de oxidación siendo el primero cuasi-reversible (Figura A2.17, Anexos). En la Tabla 2.10 se recogen los datos electroquímicos obtenidos para los compuestos **32** y **33**, junto con los valores ya mencionados de los análogos **23** y **28**. En solución, la introducción de las unidades dadoras en las posiciones 2, 7 y 12 del núcleo central triindol, provoca un ligero aumento en los PI junto con una disminución del $^{opt}E_{gap}$ concordando con una conjugación efectiva mayor que los derivados 3, 8 y 13 trisustituídos **23** y **28**. En estado sólido todos ellos presentan PI similares y perfectamente alineados con la función del trabajo del oro (Figura 2.24).

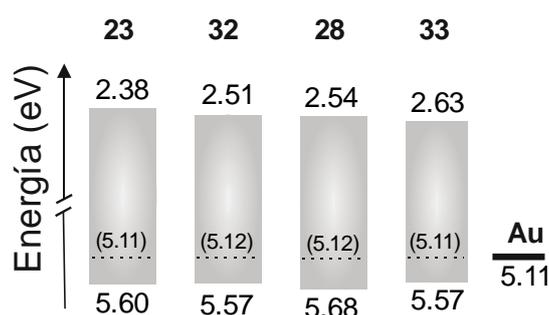


Figura 2.24. Niveles energéticos de los compuestos **23**, **28**, **32** y **33**, junto con la función de trabajo del oro. El potencial de ionización en estado sólido se muestra entre paréntesis (línea discontinua).

Tabla 2.10. Propiedades electroquímicas de los compuestos **23**, **28**, **32** y **33**.

Com.	oxi E_{onset} (V) [a]	PI (eV) [b]	AE (eV) [c]	opt E_{gap} (eV) [c]	PI (eV) [d]
23	0.21	5.60	2.38	3.22	5.11
32	0.18	5.57	2.51	3.06	5.12
28	0.29	5.68	2.54	3.13	5.12
33	0.18	5.57	2.63	2.94	5.11

[a] Potencial *onset* de oxidación ($oxi E_{onset}$) vs Fc^+/Fc determinado mediante voltamperometría cíclica en un solución 1 mM de CH_2Cl_2 . [b] Potencial de ionización (PI) estimado a partir de la voltamperometría cíclica como $PI = oxi E_{onset vs. Fc^+/Fc} + 5.39$. [c] Afinidad electrónica (AE) determinada como $AE = PI - opt E_{gap}$, siendo $opt E_{gap}$ la diferencia energética entre AE y PI estimada a partir del espectro de absorción. [d] Potencial de ionización en sólido (PI) determinado mediante la técnica de emisión fotoelectrónica.

2.4.4. Propiedades de transporte de carga

El análisis de las propiedades de transporte de carga mediante la técnica de TOF para los compuestos **32** y **33** mostró propiedades de transporte de huecos para ambos materiales. En la Figura 2.25 se recogen, en escala logarítmica, los transitorios obtenidos para cada campo eléctrico aplicado. La dependencia de la movilidad de carga frente al campo eléctrico aplicado de los compuestos **32** y **33** se muestra en la Figura A2.18 en los Anexos. De forma similar a lo obtenido para los análogos **23** y **28**, los compuestos **32** y **33** mostraron un comportamiento no dispersivo en la escala lineal. Además, todos ellos presentaron valores de movilidad de carga del orden de $10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ para un campo eléctrico aplicado de $2 \times 10^5 \text{ V cm}^{-1}$ (Tabla 2.11).

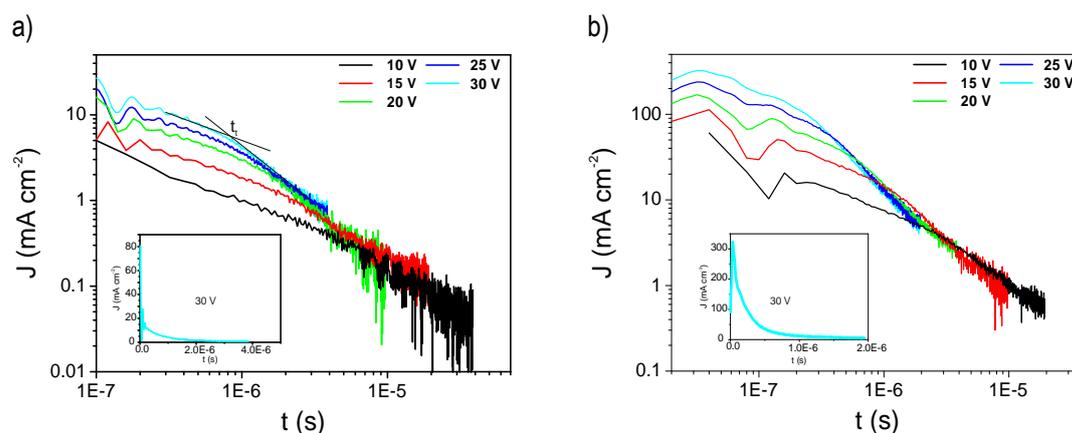


Figura 2.25. Transitorios obtenidos mediante la técnica de TOF para los compuestos (a) **32** y (b) **33**.

Tabla 2.11 Movilidades de carga de las fabricadas con los derivados triindólicos **23**, **28**, **32** y **33** mediante la técnica de TOF.

Comp.	μ_h ($\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$) [E (V cm^{-1})] [a]	μ_0 ($\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$) [b]	α (cm V^{-1}) ^{1/2} [c]
23	1×10^{-3} [2×10^5]	6×10^{-4}	0.0017
32	2×10^{-3} [2×10^5]	2×10^{-4}	0.0058
28	5×10^{-4} [4×10^5]	1×10^{-5}	0.0063
33	2×10^{-3} [2×10^5]	8×10^{-5}	0.0081

[a] Movilidad de huecos (μ_h) para un campo eléctrico determinado. [b] Movilidad a campo cero (μ_0). [c] Dependencia de campo (α). Las medidas fueron realizadas al aire y a temperatura ambiente, obteniendo grosores de 2.1 y 1.4 μm .

2.4.5. Transistores orgánicos de capa delgada

La Figura 2.26 muestra las características de *output* de los transistores orgánicos de *tipo p* fabricados a partir de los derivados triindólicos **32** y **33**. De las curvas de saturación (Figura 2.27) se deduce el comportamiento no ideal de dichos transistores. Por consiguiente, la movilidad de carga (μ_h) y la tensión umbral (V_{th}) se han estimado a partir del ajuste lineal en las dos zonas definidas en la curva de saturación. En la Tabla 2.12 se recogen los correspondientes valores.

Tabla 2.12. Características de los OTFTs fabricados a partir de los compuestos **23**, **28**, **32** y **33** sobre sustratos de Si/SiO₂ tratados con OTS.

Compuestos	Región A [a]		Región B [b]	
	μ_A ($\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$)	V_{th} (V)	μ_B ($\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$)	I_{on}/I_{off}
23	2×10^{-3}	- 18.5	2×10^{-4}	$\sim 10^4$
32	1×10^{-2}	- 10.7	1×10^{-3}	$\sim 10^5$
28	2×10^{-3}	- 15.1	4×10^{-4}	$\sim 10^4$
33	1×10^{-2}	- 20.4	2×10^{-3}	$\sim 10^5$

[a] Determinado a valores bajos de V_G . [b] Determinado a valores elevados de V_G .

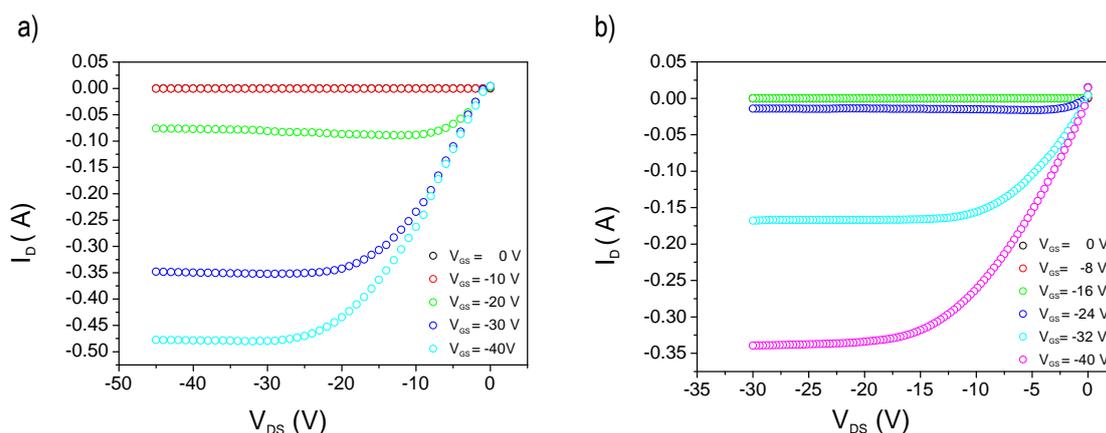


Figura 2.26. Característica de *output* de un OTFT de tipo *p* fabricado con el compuesto (a) **32** y (b) **33**.

Los transistores fabricados con los triindoles **32** y **33** funcionalizados en las posiciones 2, 7 y 12 presentan mejores características que los dispositivos basados en los materiales análogos **23** y **28**, tanto en lo referente a la movilidad de carga ($10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$) como en la relación $I_{\text{on}}/I_{\text{off}}$ ($\sim 10^5$) (Figura 2.27). Aunque la estimación de la movilidad de carga en la zona de potenciales V_G bajos (Región A) conlleva a una posible sobreestimación de las propiedades de transporte de carga del dispositivo, en ella se observa la misma tendencia que en el ajuste lineal en la Región B. En ambas zonas se obtiene una diferencia de movilidad de carga de un orden de magnitud superior para los materiales **32** y **33** frente a sus análogos **23** y **28**.

Un requisito importante a la hora de diseñar nuevos semiconductores orgánicos es la estabilidad bajo condiciones ambientales. Por lo tanto, y teniendo en cuenta la gran estabilidad al aire obtenida en los transistores fabricados con el compuesto **28**, se ha llevado a cabo el control del rendimiento de los OTFTs fabricados con los materiales **32** y **33** manteniéndolos en ausencia de luz en condiciones atmosféricas y midiendo periódicamente su movilidad de carga. De este estudio se observa que la funcionalización en las posiciones 2, 7 y 12 del núcleo triindol no afecta a la estabilidad al aire de los transistores orgánicos, manteniéndose inalteradas las características de los dispositivos fabricados durante más de 5 meses. En la Figura 2.28 se muestra la evolución con el tiempo de la movilidad de carga de un transistor representativo de los compuestos **32** y **33**.

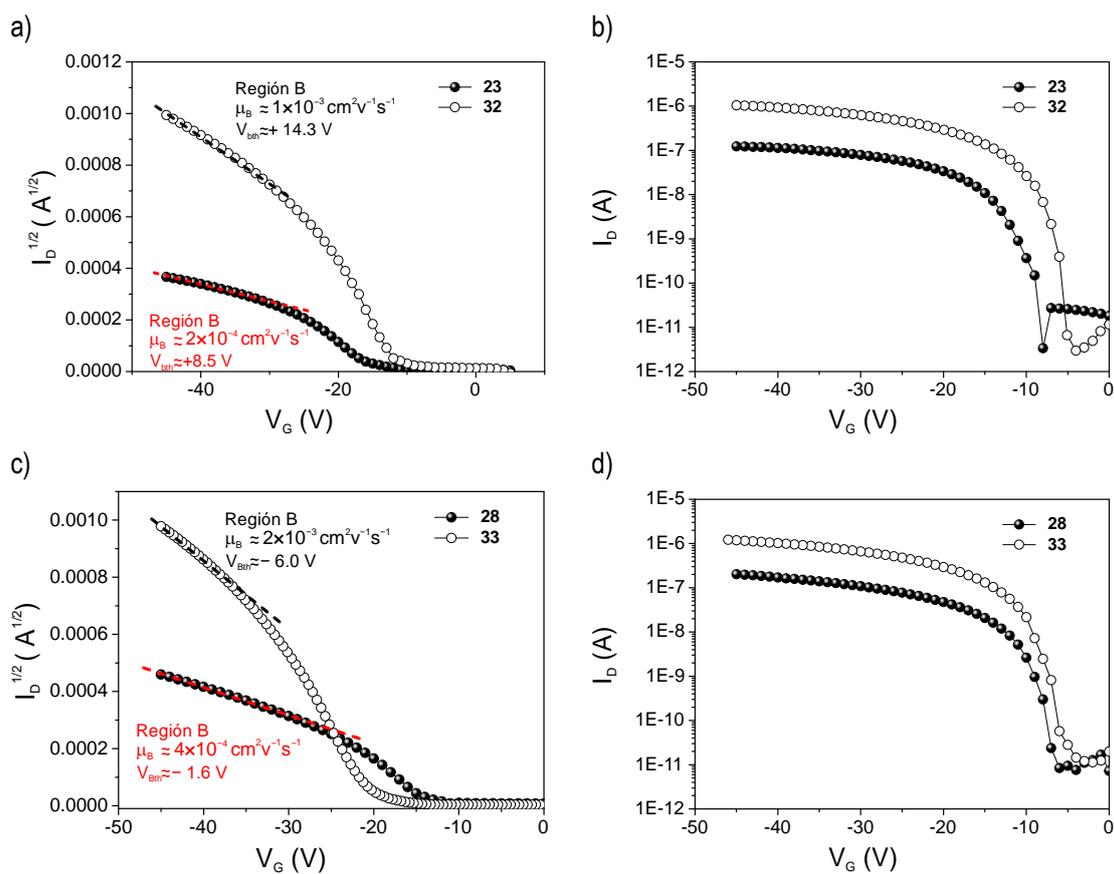


Figura 2.27. Curvas de saturación (a, c) y de transferencia (b, d) característicos de unos OTFTs fabricados con los compuestos (a, b) 23 y 32 y (c, d) 28 y 33.

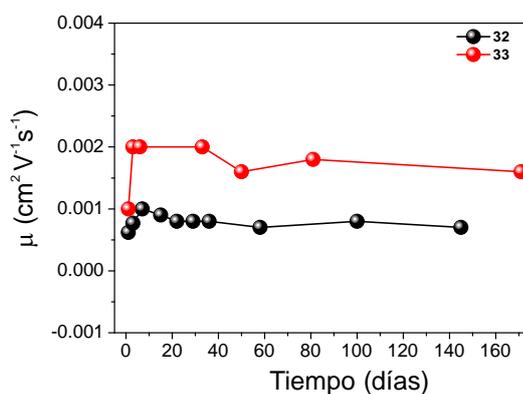


Figura 2.28. Dependencia de la μ_B en función del tiempo de un OTFT representativo fabricado con los compuestos 32 y 33.

2.4.6. Orden molecular y morfología de las capas de los OTFTs

En la Figura 2.29 se muestran los difractogramas y las imágenes de AFM de la superficie de la capa para los compuestos **32** y **33**, junto con los anteriormente analizados para los sistemas **23** y **28** (Sección 2.1 y 2.2, respectivamente).

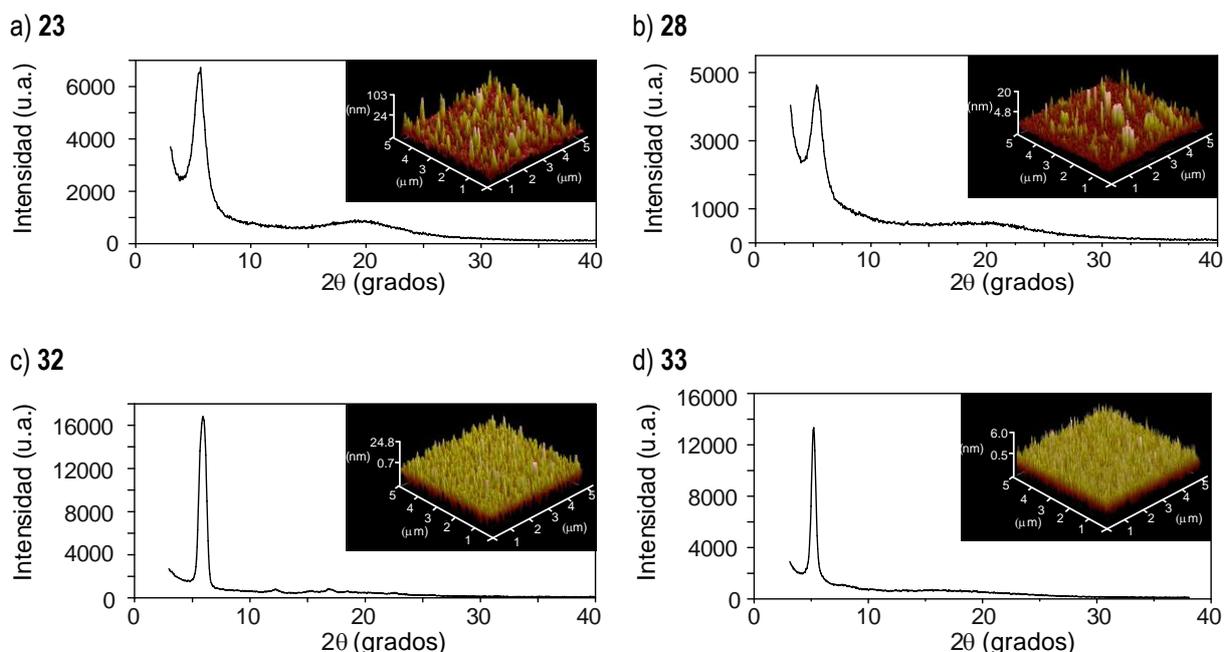


Figura 2.29. Difractograma en polvo obtenido mediante GIXRD y la imagen de AFM de las capas de los compuestos **23**, **28**, **32** y **33** depositados sobre un sustratos de Si/SiO₂ tratados con OTS.

Los nuevos derivados triindólicos presentan una superficie en forma colina con tamaño de grano similar a lo reportado para los análogos **23** y **28** (entre 0.13 y 0.20 μm), no pudiéndose establecer una relación entre la morfología del material obtenida por AFM y las diferencias observadas en las propiedades semiconductoras del mismo. Por otro lado, los difractogramas de los compuestos **32** y **33** presentan un único pico de difracción intenso similar al observado para los compuestos **23** y **28**, sugiriendo una orientación preferente de estos materiales dentro de la capa de los dispositivos. Sin embargo, cabe resaltar que estos últimos materiales presentan picos de difracción más definidos y de mayor intensidad que los análogos **23** y **28**, indicativo a su vez de un mayor orden dentro de la capa del semiconductor depositado. Este resultado explicaría los mejores rendimientos obtenidos para los transistores orgánicos fabricados con los derivados triindólicos funcionalizados en las posiciones 2, 7 y 12 (**32** y **33**).

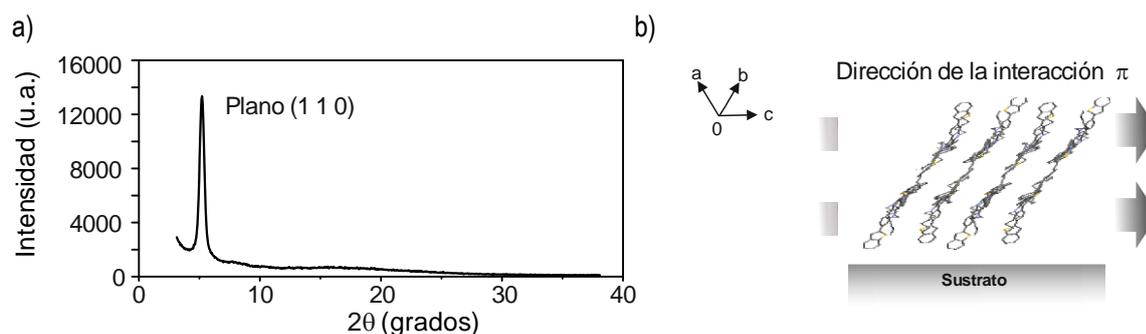


Figura 2.30. a) Difractograma en polvo obtenido mediante GIXRD de la capa del compuesto **33** depositado sobre sustrato de Si/SiO₂ tratados con OTS. b) Representación del empaquetamiento molecular correspondiente al plano (1 1 0) del compuesto **33** en la superficie en la capa transistor.

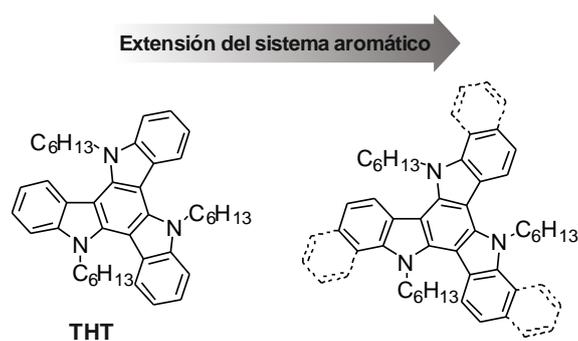
La resolución de la estructura cristalina del compuesto **33** ha permitido determinar la orientación preferente que adoptan las moléculas en la capa del dispositivo. Así pues, combinando los datos obtenidos del monocristal con el difractograma de la capa obtenida por GIXRD, el pico de difracción, que se sitúa a un ángulo de $2\theta = 5.17^\circ$, se asigna al plano de refracción (1 1 0), paralelo a la superficie del sustrato. En este caso, las moléculas de triindol se disponen con la dirección de la interacción π - π paralela al transporte de carga del dispositivo y con un ángulo de inclinación de 68° con respecto al sustrato (Figura 2.30). Al comparar la orientación sugerida para el análogo **28** (Sección 2.2), se observa que ambos materiales sitúan preferentemente las moléculas con la orientación adecuada para facilitar el transporte de carga dentro del transistor. La menor distancia observada entre los núcleos del triindol en el empaquetamiento columnar con respecto al sistema **28**, debido a las interacciones adicionales tipo C-H \cdots H-C y C-H \cdots S entre las cadenas hexílicas y los grupos benzotiofénicos, favorece los solapamientos orbitálicos y las interacciones intermoleculares. Esto da lugar, globalmente, a un sistema más ordenado en la capa, obteniendo por lo tanto, una mejora en las características del dispositivo final.

Así, del estudio de las propiedades optoelectrónicas de los derivados del triindol funcionalizados en las posiciones 2, 7 y 12 se concluye que estos sistemas presentan una mayor conjugación efectiva que los análogos funcionalizados en las posiciones 3, 8 y 13. Aunque no se observan diferencias significativas en las propiedades de transporte de carga mediante la técnica de TOF entre ellos, éstas si son notables en los OTFTs, en donde la morfología de la capa desempeña un papel muy relevante en las características finales del dispositivo. La mayor cristalinidad en la capa obtenida para los sistemas funcionalizados en las posiciones 2, 7 y 12 da lugar a transistores con mejores características

que los análogos sustituidos en 3, 8 y 13, mejorando en casi un orden de magnitud la movilidad de carga del dispositivo y la relación I_{on}/I_{off} .

2.5. Extensión del núcleo central triindol

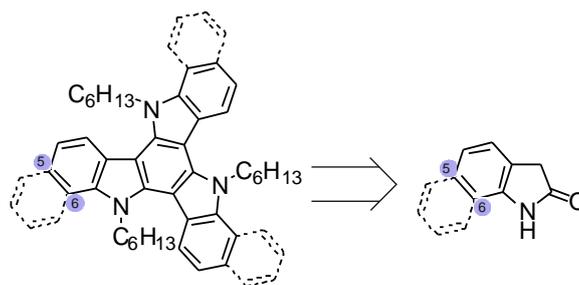
Teniendo en cuenta los resultados obtenidos en el capítulo anterior, donde la estructura molecular con mayor extensión y rigidez del sistema es la que ofrece mejores propiedades semiconductoras para OTFTs, se ha considerado extender la estructura hidrocarbonada aromática del sistema base triindol mediante la fusión de un anillo bencénico adicional a los anillos periféricos. Además, considerando que las cadenas alquílicas de mayor longitud favorecen las características semiconductoras en los dispositivos OTFTs, se han mantenido las cadenas hexílicas en las posiciones nitrogenadas del heterociclo, permitiendo a su vez, la comparación de las propiedades de este nuevo material con las del sistema *N*-hexiltriindol (THT) recientemente descrito por nuestro grupo (Esquema 2.8).^[92]



Esquema 2.8. Estructura química de la molécula diseñada para la extensión del núcleo aromático THT.

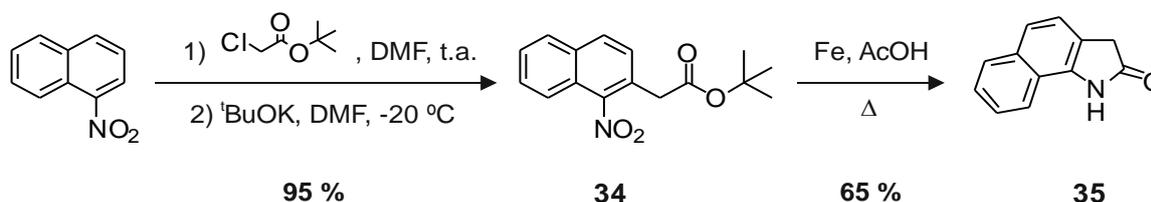
2.5.1. Síntesis

La ruta sintética diseñada para la obtención del nuevo derivado triindólico con extensión de su estructura aromática se ha inspirado en la del compuesto *NH*-triindol. Tal y como se ha descrito en el Capítulo I, el *NH*-triindol se obtiene de la ciclocondensación del 2-oxindol en oxicloruro de fosforo. Por consiguiente, la incorporación de la unidad bencénica en las posiciones 5 y 6 del núcleo base triindol requiere de la síntesis previa del correspondiente 2-oxindol, el cual ya incorpore en su estructura el anillo aromático bencénico en la posición deseada (Esquema 2.9).



Esquema 2.9. Análisis retrosintético para el diseño del nuevo derivado del triindol con extensión del sistema aromático THT.

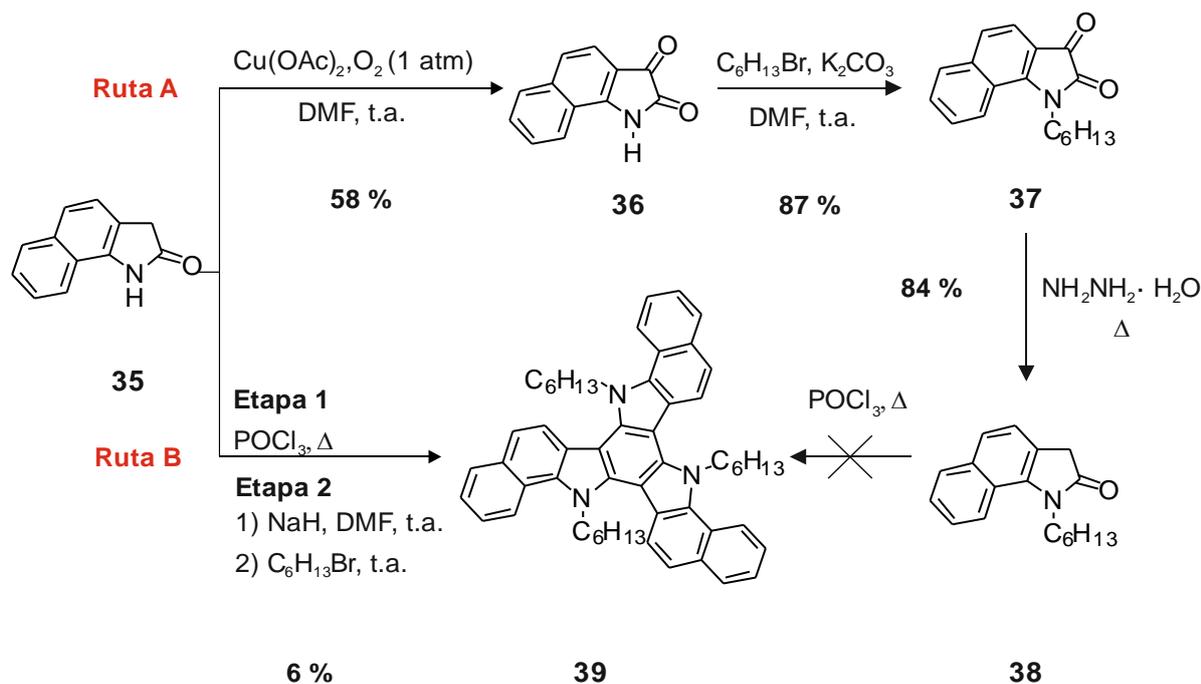
En el esquema 2.10 se muestra la ruta sintética seguida para la síntesis del compuesto 1,3-dihidro-2*H*-benzo[*g*]indol-2-ona (**35**). El compuesto **34** se obtiene a partir de una sustitución nucleófila de tipo *Vicarius*.^[104] Concretamente esta reacción se ha llevado a cabo entre el 1-nitronaftaleno y el cloroacetato de terc-butilo utilizado como base terc-butóxido de potasio en DMF a -20 °C.^[105] El derivado oxindólico **35** se obtiene por reducción del compuesto **34** en presencia de hierro seguido de un proceso de ciclación con un rendimiento global del 65%.^[106]



Esquema 2.10. Síntesis de los compuestos **34** y **35**.

Para la obtención del compuesto deseado 5,12,19-trihexil-12,19-dihidro-5*H*-benzo[*i*]benzo[6,7]indolo[3,2-*a*]benzo[6,7]indolo[3,2-*c*]carbazol (**39**) se ensayaron dos rutas sintéticas diferentes (Esquema 2.11). En primer lugar, y para prevenir los posibles problemas de solubilidad y de purificación que presenta el sistema *N*-*H*-triindol, se consideró la introducción de la cadena hexílica en el precursor sintético **35**. Como se ha comentado en la Sección 1.2, la alquilación directa en condiciones estándar del sistema 2-oxindol puede dar lugar a la alquilación del C α al carbonilo. Por esta razón, primeramente se planteó la obtención del compuesto **37** por alquilación de la correspondiente isatina **36**, la cual se obtuvo mediante la oxidación, catalizada por cobre (II)^[107] del compuesto **35**. El precursor del triindol *N*-hexiloxindol **38** se obtuvo tras la reducción del compuesto **37** bajo condiciones

de reacción de Wolff-Kishner. Sin embargo, la ciclocondensación del compuesto **38** rindió diversos productos, pero ninguno de ellos correspondiente al compuesto deseado **39** (Ruta A). Así pues, se ensayó una ruta sintética directa (Ruta B) que permitió la obtención del compuesto **39**, el cual se preparó via la ciclocondensación del compuesto **35** con POCl_3 , seguida de la alquilación en condiciones estándar con un rendimiento global del 6%. Modificaciones de la concentración del compuesto **35** en el medio de reacción no mejoraron los rendimientos globales del proceso sintético.



Esquema 2.11. Síntesis del compuesto **39**.

2.5.2. Caracterización física

Propiedades térmicas y ópticas

En la Tabla 2.13 se presentan las propiedades térmicas y ópticas del compuesto **39**, junto con las del sistema base *N*-hexiltriindol (**THT**).^[92] A diferencia del compuesto **THT**, la extensión del sistema aromático implica una disminución de la estabilidad térmica del material, presentando una temperatura *onset* de descomposición notablemente inferior al sistema base triindol (Figura 2.31). No obstante, su valor de $T_d = 353^\circ\text{C}$ sigue siendo adecuado para la preparación de las capas del semiconductor orgánico por evaporación térmica al vacío.

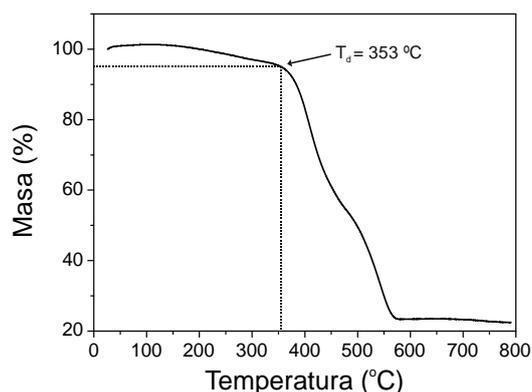


Figura 2.31. Curva termogravimétrica del compuesto **39** a una velocidad de calentamiento de 10 °C min^{-1} .

Los espectros de absorción y emisión en diclorometano y en estado sólido se recogen en la Figura 2.32. El compuesto **39** muestra la absorción en la zona del UV del espectro electromagnético asociada a la transición $\pi-\pi^*$ del sistema conjugado. La extensión de la estructura aromática del triindol mediante la fusión de un anillo bencénico a los bencenos periféricos (**39**) provoca un desplazamiento batocrómico del máximo de absorción tanto en solución como en estado sólido con respecto al sistema base **THT** de 8 y 10 nm, respectivamente. El derivado **39** presenta emisión en la zona del azul, similarmente a lo descrito para los sistemas triindólicos anteriormente estudiados, con un desplazamiento hacia el rojo de unos 10 nm y doblando el rendimiento cuántico de emisión del material tanto en solución como en estado sólido con respecto al **THT**. No obstante, el ϕ_f en estado sólido continúa siendo inferior a 0.1.

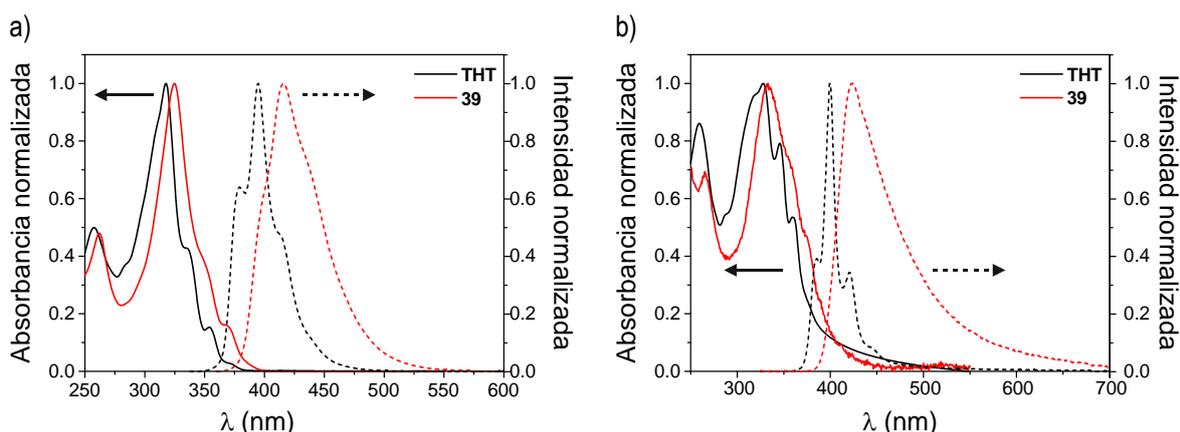


Figura 2.32. Espectros de absorción (línea sólida) y emisión (línea discontinua) en (a) una solución de diclorometano ($10\text{ }\mu\text{M}$, $\lambda_{\text{exc}} = 340\text{ nm}$) y (b) en estado sólido ($\lambda_{\text{exc}} = 350\text{ nm}$) del compuestos **39** y del compuesto **THT**.

Tabla 2.13. Propiedades térmicas y ópticas de los compuestos **THT** y **39**.

Comp.	T_d (°C) [a]	Solución			Estado sólido		
		$abs\lambda_{max}$ (nm) [b]	$em\lambda_{max}$ (nm) [b]	Φ_f [d]	$abs\lambda_{max}$ (nm) [c]	$em\lambda_{max}$ (nm) [c]	Φ_f [d]
THT	428 [e]	318 [e]	395 [e]	0.16	327 [e]	400 [e]	0.03
39	353	325	415	0.25	332	423	0.05

[a] Temperatura *onset* de descomposición correspondiente a una pérdida de peso del 5% (T_d). Propiedades ópticas determinadas [b] en una solución 10 μ M en CH_2Cl_2 y [c] sobre un sustrato de cuarzo, por depósito del compuesto orgánico mediante evaporación térmica al vacío. [d] Rendimiento cuántico de fluorescencia (Φ_f) estimado mediante esfera de integración (λ_{ex} = 330 nm). [e] Valores descritos en la referencia [92].

Propiedades electroquímicas

El estudio de las propiedades electroquímicas mediante voltamperometría cíclica mostró que a diferencia del sistema **THT**, el cual presenta dos procesos de oxidación siendo el segundo no reversible, la extensión del sistema **39** da lugar a un material con dos procesos de oxidación cuasi-reversibles (Figura 2.33a). Por otro lado, ambos sistemas presentan un potencial de ionización en solución similar de 5.60 eV, mientras que, de acuerdo con los $^{opt}E_{gap}$ estimados a partir del espectro de absorción, se deduce un aumento en la afinidad electrónica del compuesto **39** (Tabla 2.14). En cuanto al potencial de ionización en estado sólido, éste se incrementa en 0.34 eV (5.24 eV) respecto al del triindol base **THT** (4.90 eV) y se sitúa con la energía adecuada para el transporte de carga en el dispositivo final utilizando oro en los electrodos de fuente y drenaje (Figura 2.33b).

Tabla 2.14. Propiedades electroquímicas de los compuestos **THT** y **39**.

Comp.	$^{oxi}E_{onset}$ (V) [a]	PI (eV) [b]	AE (eV) [c]	$^{opt}E_{gap}$ (eV) [c]	PI (eV) [d]
THT	0.21 [f]	5.60 [f]	2.07 [f]	3.52 [f]	4.90
39	0.29	5.61	2.37	3.22	5.24

[a] Potencial *onset* de oxidación ($^{oxi}E_{onset}$) vs Fc^+/Fc determinado mediante voltamperometría cíclica en un solución 1 mM de CH_2Cl_2 . [b] Potencial de ionización (PI) estimado a partir de la voltamperometría cíclica como $PI = ^{oxi}E_{onset\ vs.\ Fc^+/Fc} + 5.39$. [c] Afinidad electrónica (AE) determinada como $AE = PI - ^{opt}E_{gap}$, siendo $^{opt}E_{gap}$ la diferencia energética entre AE y PI estimada a partir del espectro de absorción. [d] Potencial de ionización en sólido (PI) determinado mediante la técnica de emisión fotoelectrónica. [f] Valores descritos en la referencia [92].

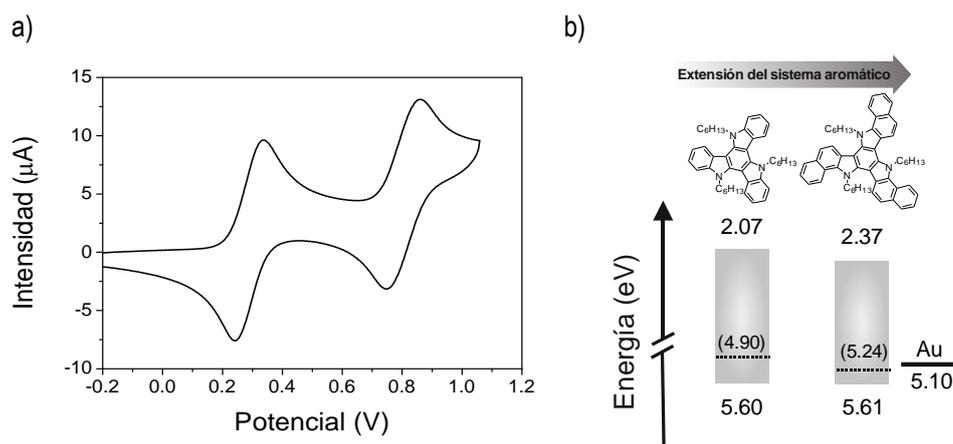


Figura 2.33. a) Voltamograma cíclico del compuesto **39** en una solución de diclorometano a temperatura ambiente. b) Niveles energéticos de los sistemas **THT** y **39**, junto con la función del trabajo del oro. El potencial de ionización (línea discontinua) determinado en estado sólido se muestra entre paréntesis.

2.5.3. Propiedades de transporte de carga

Las propiedades de transporte de carga de los compuestos **THT** y **39** se han determinado mediante la técnica de TOF en las capas preparadas mediante evaporación térmica al vacío de ambos materiales (Tabla 2.15).

Tabla 2.15. Movilidades de carga de los derivados triindólicos **THT** y **39**.

Comp.	μ_h ($\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$) [E (V cm^{-1})] [a]	μ_0 ($\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$) [b]	α (cm V^{-1}) ^{1/2} [c]
THT	1×10^{-2} [7.8×10^4]	4×10^{-5}	0.021
39	4×10^{-4} [9.3×10^5]	4×10^{-8}	0.0079

[a] Movilidad de huecos (μ_h) para un campo eléctrico determinado. [b] Movilidad a campo cero (μ_0). [c] Dependencia de campo (α). Las medidas fueron realizadas al aire y a temperatura ambiente, obteniendo grosores de 2.9 y 1.4 μm .

En la Figura 2.34 se muestran los transitorios obtenidos en escala logarítmica y la dependencia de la movilidad de carga para cada campo eléctrico aplicado para el compuesto **39**. Los transitorios obtenidos mediante TOF, así como la dependencia de la movilidad de carga del compuesto **THT** se muestran en la Figura A2.19 en los Anexos. La incorporación de las unidades bencénicas en la estructura aromática del sistema triindol tiene un efecto significativo en el transporte de carga, presentado el compuesto **39** movilidades de carga inferiores al sistema base triindol **THT**.

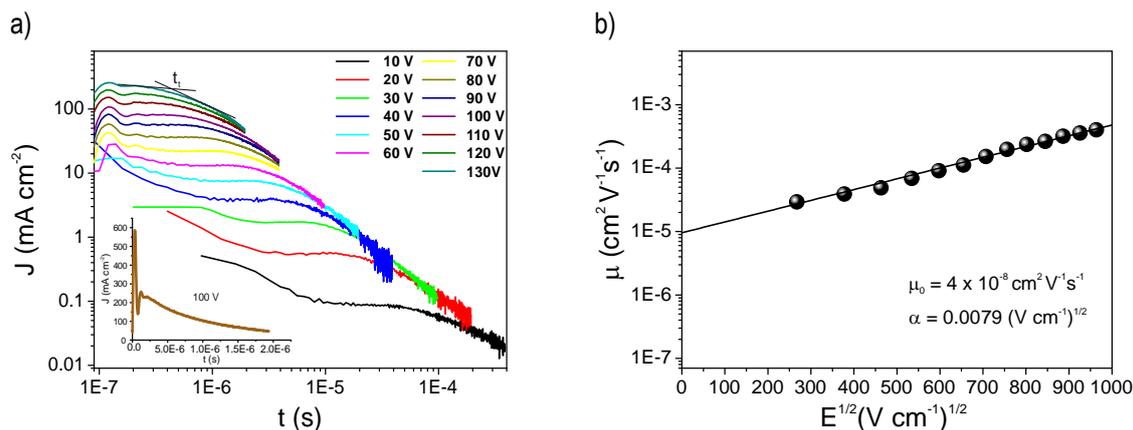


Figura 2.34. a) Transitorios obtenidos mediante la técnica de TOF y (b) dependencia de la movilidad de carga en función del campo eléctrico para el compuesto **39**.

2.5.4. Transistores orgánicos de capa delgada

El compuesto **39** se ha incorporado como capa activa en OTFTs, los cuales presentaron características de *tipo p*, comportamiento cercano al ideal, tanto en dispositivos que incorporan PS como OTS como capa dieléctrica (Figura 2.35).

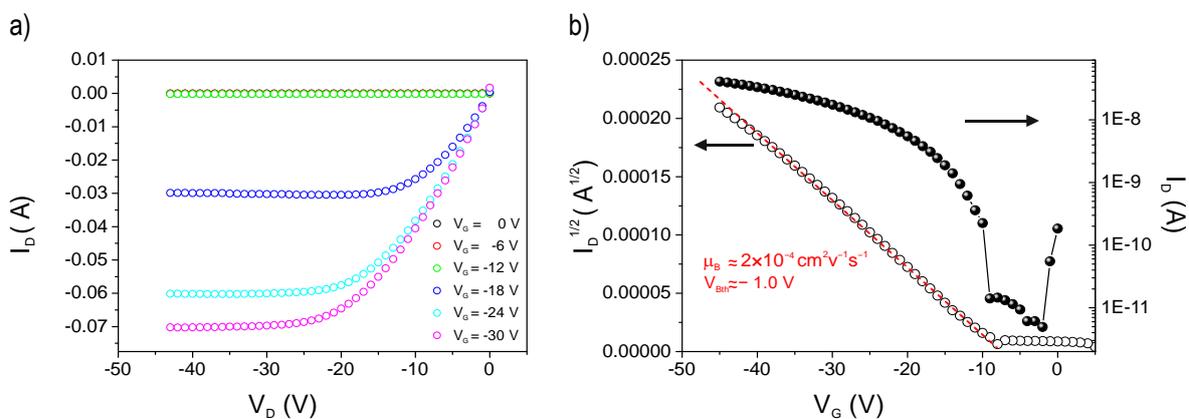


Figura 2.35. Características de (a) *output* y (b) transferencia ($V_D = -40$ V) y saturación de un OTFT representativo fabricado con el compuesto **39** como capa semiconductor sobre un sustrato tratado con PS.

Análogamente a los OTFTs fabricados con el material **THT**, los dispositivos tratados con PS presentan considerablemente mejor movilidad de carga ($\mu = 1 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$) que los tratados con OTS ($\mu = 3 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$). Este comportamiento se podría atribuir al ya descrito teóricamente para

el sistema base **THT**. En él, se considera que el mayor grado de cristalinidad obtenido en los dispositivos fabricados con PS está relacionado con las interacciones intermoleculares entre las moléculas del semiconductor orgánico y la superficie en la interfase. Del estudio teórico y experimental se observa que las cadenas hexílicas del núcleo triindol presentan una mayor interacción con el PS que con las cadenas alifáticas del OTS. Esta interacción favorece la ordenación de las moléculas en la dirección idónea al transporte de carga desde la deposición de la primera capa del semiconductor orgánico, siendo, por lo tanto, una de las posibles razones por las cuales se obtienen mejores características en los OTFTs tratados con PS.^[92]

Tabla 2.16. Características de los OTFTs basados en los compuestos **1– 5** con sustratos de Si/SiO₂ tratados con PS y OTS.

Compuestos	Dieléctrico	μ_h (cm ² V ⁻¹ s ⁻¹) [a]	V _{th} (V) [b]	I _{on} /I _{off} [c]
THT ^[d]	OTS	2×10^{-3}	+10.4	$\sim 10^6$
	PS	1×10^{-2}	+12.4	$\sim 10^6$
39	OTS	3×10^{-5}	- 12.5	$\sim 10^2$
	PS	1×10^{-4}	- 5.8	$\sim 10^3$

[a] Movilidad de huecos (μ_h). [b] Tensión umbral (V_t). [c] Relación I_{on}/I_{off}. Las medidas se realizaron al aire a temperatura ambiente. [d] Valores descritos en la referencia [92].

Por otro lado, los transistores fabricados con el compuesto **39** presentan movilidades de carga significativamente inferiores a la estructura base **THT** (Tabla 2.16). Estos resultados no coinciden con la hipótesis planteada previamente, donde una mayor extensión de la estructura aromática hidrocarbonada podría mejorar las interacciones π - π intermoleculares y, por lo tanto, obtener una mejora en las características del dispositivo final.

Teniendo en cuenta que ambos materiales presentan similares propiedades optoelectrónicas, las diferencias observadas en la capacidad de transporte de carga del compuesto **39** en comparación con el sistema base **THT** deben de estar relacionadas con el empaquetamiento molecular de dicho material. Por esta razón, se han llevado a cabo numerosos intentos, para obtener cristales del compuesto **39** para su análisis por difracción de rayos-X, que desafortunadamente han resultado infructuosos. Por esta razón y a fin de intentar comprender los resultados experimentales presentados, se ha realizado la optimización teórica de la estructura molecular del compuesto **39** utilizando como base de cálculo B3LYP/6-31G. Para ello, se ha utilizado como estructura fundamental la estructura cristalina del

compuesto **THT**.^[92] De los cálculos teóricos¹ se desprende que el compuesto **39** presenta una mayor desviación en la planaridad del sistema aromático (Figura 2.36b) que el sistema base **THT** (Figura 2.36a), como consecuencia de la extensión de los anillos bencénicos periféricos que producen una geometría más cóncava con respecto al anillo bencénico central. Por lo tanto, y teniendo en cuenta que estos sistemas tienden a adoptar empaquetamientos columnares estabilizados por interacciones π intermoleculares, esta desviación podría disminuir el solapamiento de los orbitales HOMO entre moléculas vecinas, obstaculizando el transporte de carga a través del material.

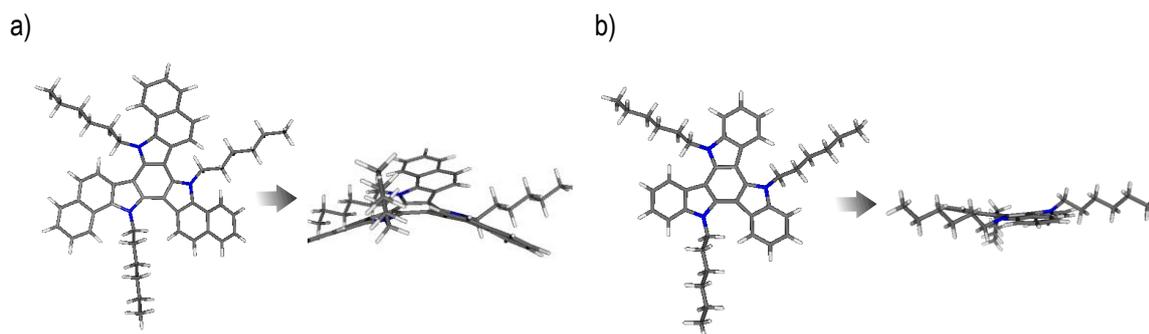


Figura 2.36. Estructura molecular teórica calculada mediante B3LYP/6-31G para el compuesto (a) **39** a partir de la estructura cristalina del compuesto (b) **THT**.

2.6. Conclusión

Todas las diferentes modificaciones estructurales realizadas sobre el núcleo triindol permiten obtener materiales con propiedades semiconductoras de *tipo p* en transistores orgánicos de capa delgada. La introducción de cadenas alquílicas de mayor longitud en las posiciones nitrogenadas del núcleo triindol, (**22–24**) presentan capas con un grado de cristalinidad mayor. Esto se refleja en un incremento del rendimiento final del dispositivo, obteniendo OTFTs con mejores características tanto de movilidad de carga como de relación I_{on}/I_{off} . La incorporación de diferentes unidades electro-dadoras en las posiciones 3, 8 y 13 (**25–28**), concretamente las unidades fenilo y naftilo, y los correspondientes análogos sulfurados metiltiofeno y benzo[b]tiofeno, da lugar a sistemas que presentan capas ordenadas en las que las moléculas se disponen preferentemente con la dirección de la interacción π paralela al sustrato, es decir, paralela al transporte de carga. Todos ellos presentan OTFTs con una

¹ Los cálculos teóricos se llevaron a cabo en colaboración con el Dr. Jaume Farràs, del Departamento de Química Inorgánica y Orgánica de la Facultad de Química, Sección de Química Orgánica de la Universidad de Barcelona.

gran estabilidad al aire y movilidades de carga del orden de $\sim 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$, siendo los sistemas funcionalizados con las unidades tiofénicas, con mayor capacidad electro-dadora, los que muestran valores ligeramente superiores de movilidades de carga en el dispositivo electrónico final. La incorporación de estas unidades electro-dadoras en las posiciones 2, 7 y 12 en el núcleo triindol (**32** y **33**) da lugar a sistemas con una mayor conjugación efectiva que sus análogos funcionalizados en las posiciones 3, 8 y 13 (**23** y **28**). Estos sistemas además permiten obtener mejores características de OTFTs con movilidad de carga del orden de $\sim 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$, presentando asimismo mayor orden en las capas del semiconductor orgánico. Finalmente, la extensión de la estructura hidrocarbonada aromática del sistema base triindol mediante la fusión de un anillo bencénico a los anillos periféricos (**36**), rinde un material con propiedades de transporte de carga inferiores que el sistema base THT. Esta menor capacidad semiconductor se puede asociar a la mayor desviación de la planaridad de la estructura aromática obtenida a partir de la optimización teórica de su estructura molecular, que dificultaría las interacciones π intermoleculares favorecedoras del transporte de carga.

CAPÍTULO III

Semiconductores
orgánicos de *tipo n* y
ambipolares

CAPÍTULO III

Semiconductores orgánicos de *tipo n* y ambipolares

3.1. Introducción

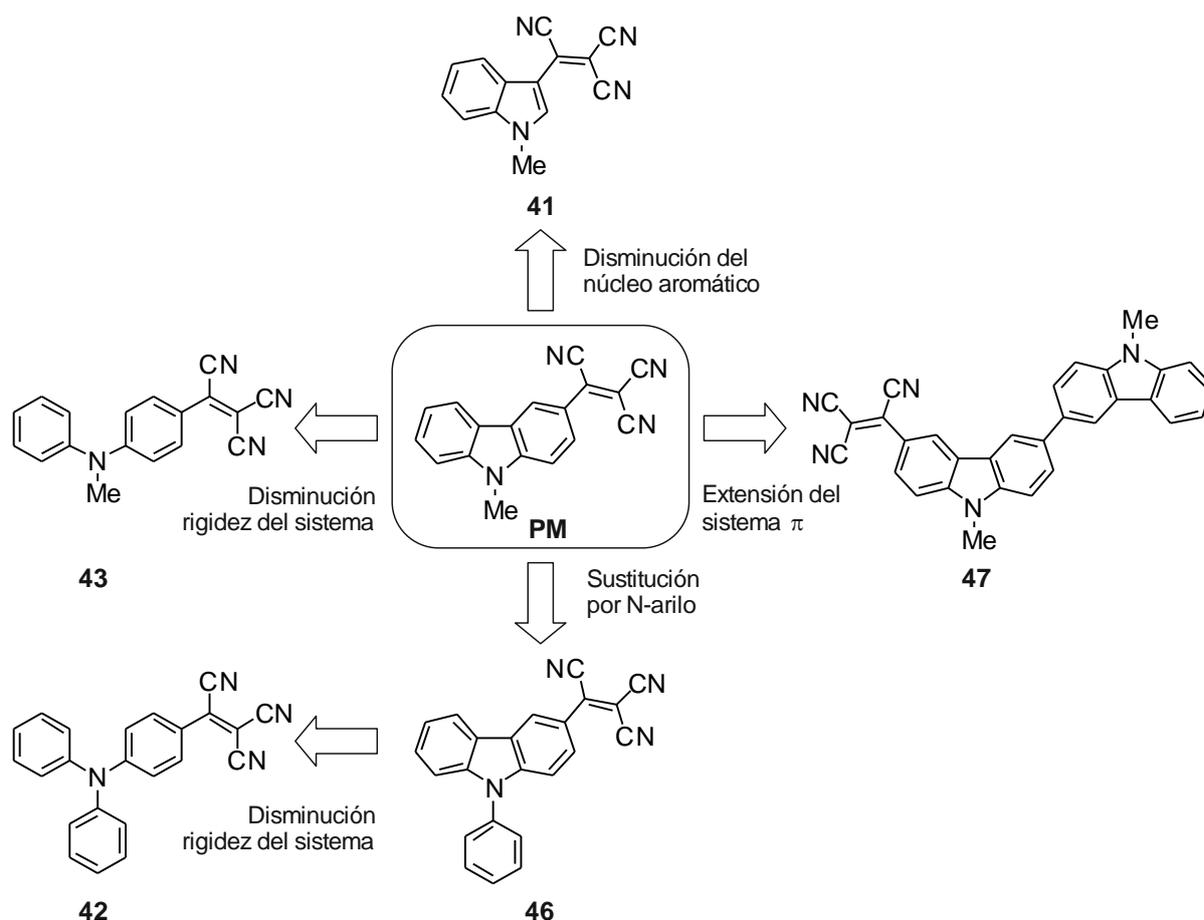
La mayoría de los dispositivos electrónicos requieren la incorporación tanto de materiales de *tipo p* como de *tipo n*, siendo estos últimos de desarrollo más limitado debido en parte a sus dificultades de preparación y a los problemas de inestabilidad al aire que presentan.^[108,109] Por esta razón, este tercer capítulo se ha enfocado hacia el diseño de nuevos semiconductores orgánicos de *tipo n* y los denominados ambipolares, que combinan las características semiconductoras de *tipo p* y *n* en una misma estructura molecular.

Para el desarrollo de semiconductores orgánicos de *tipo n* se requiere una buena interacción entre moléculas vecinas, siendo necesario un solapamiento efectivo entre orbitales LUMO, a través de los cuales se produce el transporte de la carga. Además, a pesar de no tener un efecto directo en la movilidad de carga del material, es conveniente que los semiconductores orgánicos presenten bajos niveles del orbital LUMO (inferiores a -4.0 eV) tanto para facilitar la inyección de los electrones en la capa del semiconductor desde los electrodos, como para favorecer su estabilidad al aire.^[110,111] En base a estos requisitos, una estrategia sintética adecuada para el diseño de nuevos semiconductores orgánicos de *tipo n* se basa en las estructuras químicas de tipo *push-pull*, que presentan una elevada afinidad electrónica. Estos sistemas se construyen a partir de una unidad electro-dadora y una unidad electro-aceptora enlazadas mediante un puente conjugado. Estudios recientes en nuestro grupo revelan que la introducción del grupo aceptor de electrones tricivanilo en el sistema conductor de huecos carbazol puede variar sus propiedades semiconductoras, siendo posible la obtención de materiales con capacidad de transporte de electrones o bien con carácter ambipolar.^[112,113] Por ello, en el presente capítulo se ha estudiado el efecto que conlleva la introducción de diferentes variaciones estructurales en el núcleo electro-dador del sistema base tricivanilcarbazol en las propiedades

semiconductoras de *tipo n*. Se han determinado las características térmicas, ópticas, electroquímicas y de transporte de carga de dos series de derivados tricianovinílicos: los derivados del sistema 3-tricianovinil-9-metil-9*H*-carbazol y los derivados tricianovinílicos del sistema triindol.

3.2. Derivados tricianovinílicos del sistema 3-tricianovinil-9-metil-9*H*-carbazol

El trabajo que se presenta en esta sección se centra en la síntesis de derivados del 3-tricianovinil-9-metil-9*H*-carbazol (**PM**) manteniendo el grupo electro-aceptor tricianovinilo y realizando variaciones estructurales en el grupo dador 9-metil-9*H*-carbazol (Esquema 3.1). Por un lado, se ha estudiado el efecto en las propiedades semiconductoras del material al sustituir el núcleo carbazol por el heterociclo indol que constituye un sistema aromático menor. Por otro lado, se ha considerado la extensión de la

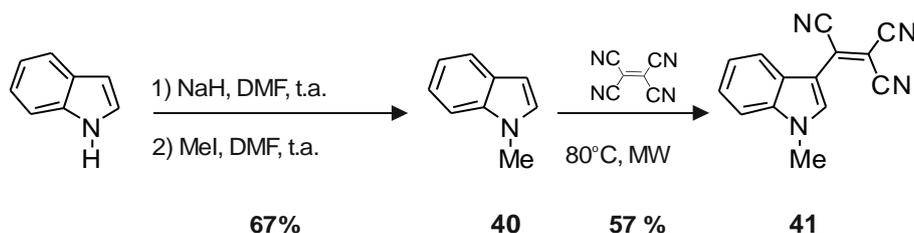


Esquema 3.1. Estructura molecular de derivados del 3-tricianovinil-9-metil-9*H*-carbazol (**PM**).

estructura hidrocarbonada aromática a través del 3,3'-bicarbazol. Como segunda variación estructural se ha estudiado el efecto de la naturaleza del sustituyente en la posición nitrogenada del núcleo carbazol. Así, se ha llevado a cabo la sustitución de la cadena alquímica, metílica, por el grupo fenilo, el cual puede conferir al sistema una mayor extensión del sistema conjugado. Por último se ha estudiado el efecto en la disminución de la rigidez de ambos sistemas utilizando como sistema base los grupos dadores *N,N*-difenil-*N*-metilamina y *N,N,N*-trifenilamina.

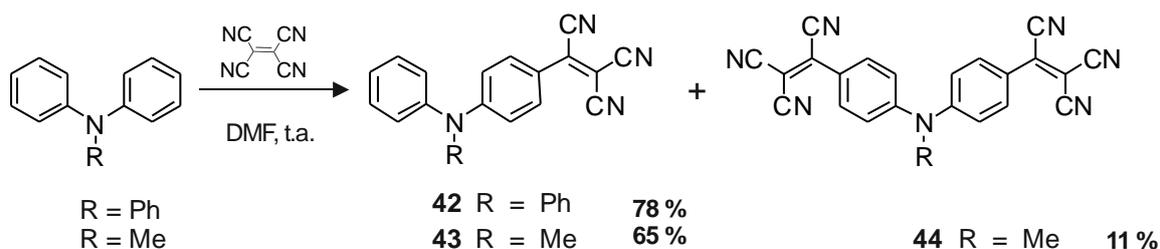
3.2.1. Síntesis

El 1-metilindol (**40**) se obtuvo mediante la metilación del 1*H*-indol con yoduro de metilo, usando NaH como base y DMF como disolvente (Esquema 3.2). El correspondiente tricianovinil derivado **41** se sintetizó por reacción del compuesto **40** con tetracianoetileno en exceso a 80 °C mediante irradiación de microondas. La transformación tiene lugar con un 57 % de rendimiento en 30 minutos, no observándose un incremento del rendimiento a tiempos más largos de reacción.



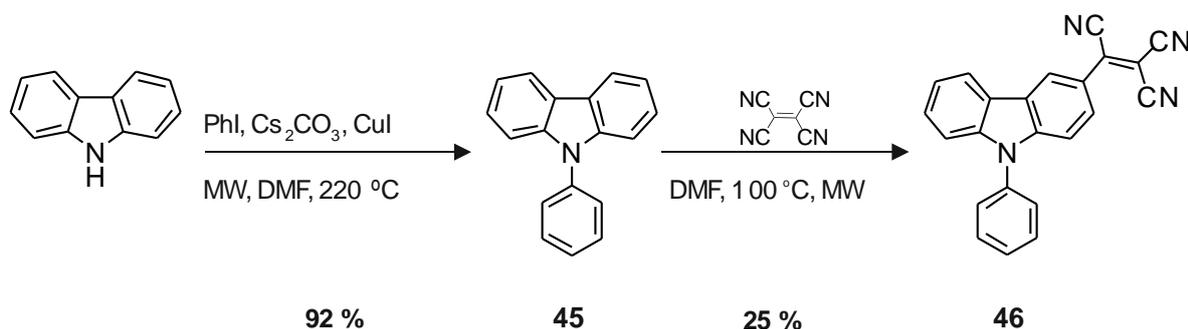
Esquema 3.2. Síntesis del compuesto **41**.

Los tricianovinil derivados **42** y **43** se obtuvieron mediante la reacción entre el tetracianoetileno y la *N,N,N*-trifenilamina y la *N,N*-difenil-*N*-metilamina, respectivamente, en DMF a temperatura ambiente (Esquema 3.3). En estas condiciones de reacción, se obtiene como subproducto la *N,N*-di-(4-(tricianovinil)fenil)-*N*-metilamina (**44**). Este fenómeno de disustitución no se observó en el caso de la *N,N,N*-trifenilamina mostrando el sistema una disminución de la nucleofilia después de la primera sustitución.^[114] En el caso de la *N,N*-difenil-*N*-metilamina, la mayor reactividad observada se asocia con el efecto donador del grupo metilo rindiendo el producto de disustitución **44**.



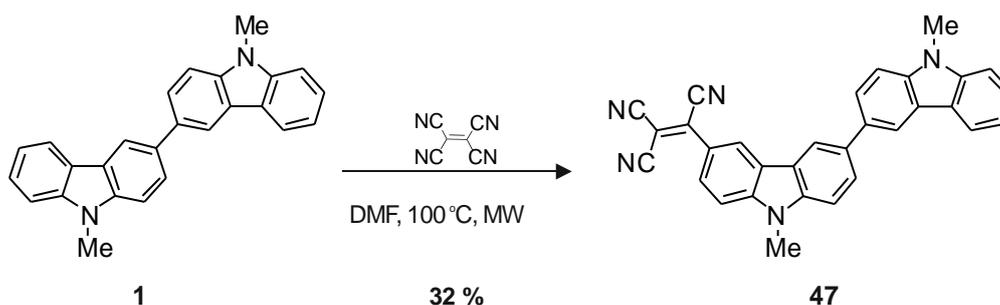
Esquema 3.3. Síntesis de los compuestos 42–44.

El 9-fenil-9*H*-carbazol (**45**), precursor sintético del tricianovinil derivado **46** (Esquema 3.4), se ha sintetizado via una reacción de *N*-arilación entre el carbazol y el yodobenceno usando Cs_2CO_3 como base, una cantidad catalítica de CuI y DMF como disolvente. La reacción tuvo lugar a 220 °C y se llevó a cabo mediante irradiación de microondas.^[115] El compuesto **46** se preparó por reacción del compuesto **45** con tetracyanoetileno. Esta reacción se realizó a 100 °C mediante microondas y usando DMF como disolvente. Cabe comentar que todos los ensayos sintéticos realizados para la obtención del compuesto **46** sin microondas como fuente energética no permitieron aislar el compuesto deseado.



Esquema 3.4. Síntesis del compuesto 46.

Similarmente a la preparación del compuesto **46**, la incorporación de la unidad tricianovinílica en el sistema 9,9'-dimetil-9*H*,9*H'*-[3,3']bicarbazol (**1**) para la obtención del compuesto **47** se llevó a cabo bajo las mismas condiciones que el compuesto **46** rindiéndose el compuesto **47** con un rendimiento del 32% (Esquema 3.5).



Esquema 3.5. Síntesis del compuesto 47.

3.2.2. Estructura cristalina

Se han determinado las estructuras cristalinas mediante difracción de rayos X de monocristal de todos los tricitanovinil derivados sintetizados, excepto para el compuesto bicarbazólico 47, que no llegó a cristalizar durante todo el transcurso de este trabajo. Los monocristales se obtuvieron a partir de la lenta evaporación de una solución de diclorometano de los compuestos. La Figura 3.1 muestra la proyección ORTEP de las moléculas 41–44 y 46. Los datos cristalográficos se recogen en las Tablas A3.1–A3.5 en los Anexos.

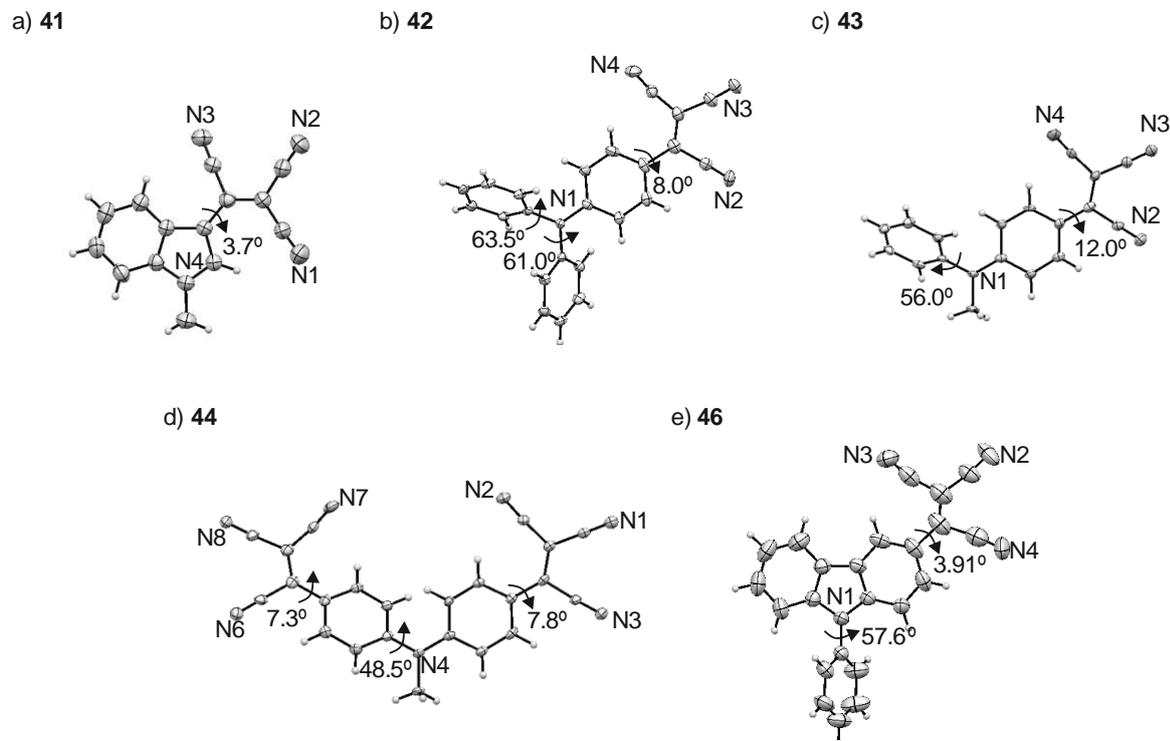


Figura 3.1. Proyección ORTEP de las estructuras cristalinas de las moléculas 41–44 y 46.

En todos los compuestos se observa que el grupo tricianovinílico presenta un ángulo de torsión que oscila entre 3.7° y 12.0° con respecto al anillo aromático al cual se encuentra enlazado. A diferencia de la estructura aromática plana del núcleo carbazol (**46**), los anillos fenílicos de los derivados de la fenilamina **42–44** no son coplares entre ellos, mostrando ángulos de torsión de entre 48.5° y 63.5°. La incorporación de dos unidades electro-aceptoras en el sistema *N,N*-difeníl-*N*-metilamina (**44**), aumenta la planaridad del sistema, disminuyendo unos 8° el ángulo de torsión entre los anillos bencénicos con respecto al sistema monosustituido **43**.

3.2.3. Caracterización física

Propiedades térmicas y ópticas

Las propiedades térmicas de los derivados tricianovinílicos **41–44**, **46** y **47** se analizaron mediante el análisis termogravimétrico mostrando todos ellos alta estabilidad térmica con temperaturas *onset* de descomposición en el rango de 240 °C a 339 °C (Tabla 3.1, Figura A3.1 en los Anexos). La descomposición térmica no está relacionada con la presencia del grupo tricianovinilo como se puede deducir al comparar el compuesto monosustituido **43** y su análogo disustituido **44**. La introducción de una segunda unidad tricianovinílica en **44** produce un incremento en la temperatura de descomposición hasta 339 °C en comparación a la del monosustituido **43** de 275 °C.

Tabla 3.1. Propiedades ópticas de los derivados tricianovinílicos **41–44**, **46**, **47** y **PM**.

Compuesto	T _d (°C) [a]	absλ _{max} (nm) [b]	emλ _{max} (nm) [b]	Φ _f [b,c]
PM [d]	301	290, 341, 490	355, 625	0.02
41	240	288, 469	351, 500	< 0.01
42	282	276, 530	337, 352	< 0.01
43	275	286, 515	337, 349	< 0.01
44	339	299, 546	337, 350, 621	0.02
46	275	288, 340, 488	352, 625	0.02
47	327	299, 462, 512	413	< 0.01

[a] Temperatura *onset* de descomposición correspondiente a una pérdida de peso del 5% (T_d). [b] Propiedades ópticas determinadas en una solución 10 μM en CH₂Cl₂. [c] Rendimiento cuántico de fluorescencia (Φ_f) estimado mediante esfera de integración después de la excitación a 330 nm. [d] Valores descritos en la referencia [112].

Los espectros de absorción registrados para los compuestos **41–44**, **46** y **47** en solución de diclorometano muestran absorción tanto en la zona del UV como en la del visible del espectro

electromagnético (Figura 3.2). Los datos ópticos del sistema base **PM** también se recogen en la Tabla 3.1 para una mejor comparativa. Mientras que la primera banda localizada en la región del ultravioleta es característica de la absorción de los sistemas aromáticos, la segunda banda localizada en la zona azul-verde del espectro visible (462 nm– 546 nm) corresponde a la banda de transferencia de carga intramolecular entre el heterociclo electro-dador y el grupo electro-aceptor tricivanilino. Es destacable que esta última banda es la más sensible frente a las diversas modificaciones estructurales llevadas a cabo en la molécula. Los compuestos con menor rigidez estructural **42–44** presentan la banda de transferencia de carga a longitudes de onda mayor que el sistema base **PM**. Por otro lado, una disminución de la extensión del sistema aromático como en el indolocarbazol (**41**) conlleva un desplazamiento hipsocrómico en la banda de transferencia de carga de 21 nm. La sustitución de la cadena alquílica en **PM** por el grupo arilo en la posición nitrogenada del núcleo carbazol (**46**) no implica variaciones significativas en el espectro de absorción. A diferencia de los demás sistemas donde la banda de transferencia de carga presenta una mayor absorptividad molar que las bandas asociadas al sistema aromático en la zona ultravioleta, la elongación del sistema aromático mediante el núcleo bicarbazólico (**47**) provoca una disminución en la intensidad de absorción junto con un ensanchamiento de banda en la zona de menor energía, que corresponde al solapamiento de dos bandas de absorción con máximos a 462 nm y 512 nm.

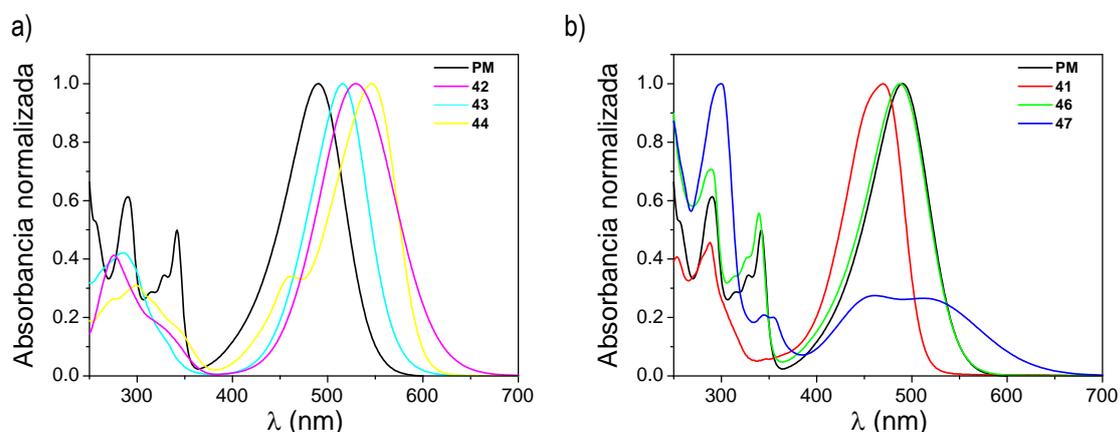


Figura 3.2. Espectro de absorción en solución de diclorometano 10 μ M de los compuestos (a) **PM**, **42–44** y (b) **PM**, **41**, **46** y **47**.

En la Figura 3.3 se muestran los espectros de emisión en diclorometano de los compuestos **41–44**, **46**, **47** y **PM**. Todos estos compuestos cianoderivados, a excepción del compuesto **47**, muestran emisión en la zona del UV. Además, algunos de ellos presentan una segunda banda de emisión en la

zona del visible, correspondiente a la banda de transferencia de carga observada en el espectro de absorción. El sistema indólico **41** presenta el máximo de la banda de emisión correspondiente a la de transferencia de carga a energías mayores (500 nm) que el **PM** carbazol, mientras que la sustitución de la cadena alquílica por el grupo arilo en la posición nitrogenada del núcleo carbazol **46** mantiene inalterada el máximo de emisión a 625 nm. Los compuestos derivados de la fenilamina (**42–44**), con una menor rigidez del sistema aromático, no exhiben emisión de transferencia de carga, excepto el sistema de doble geometría *push-pull* **44** que presenta el máximo de emisión a 621 nm. A diferencia de los demás productos, el compuesto bicarbazol **47** muestra una única banda de emisión en la zona del visible con el máximo localizado a 413 nm. Todos estos materiales exhiben rendimientos cuánticos de fluorescencia en solución de diclorometano no superiores al 0.02.

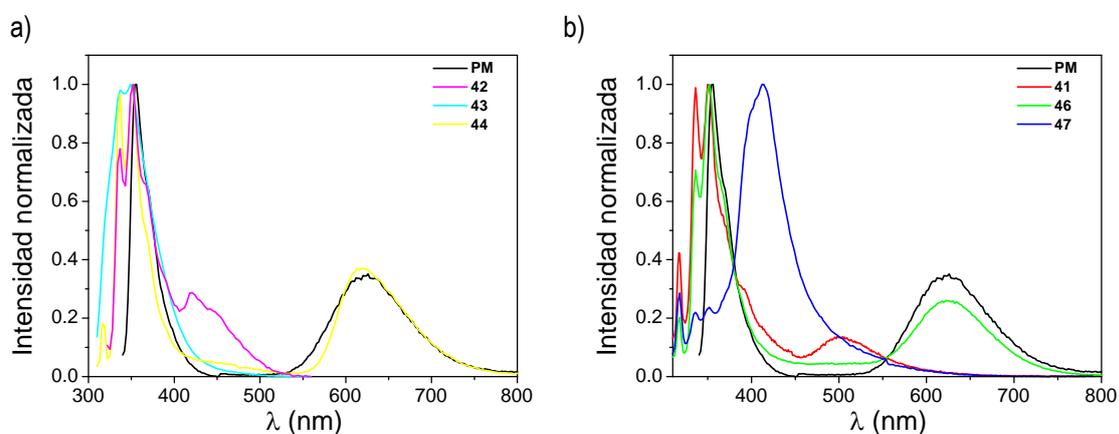


Figura 3.3. Espectro de emisión en solución de diclorometano 10 μM a una $\lambda_{\text{exc}} = 290$ nm de los compuestos (a) **PM** y **42–44** y (b) **PM** y **41**, **46** y **47**.

Propiedades electroquímicas

Todos los derivados tricivanílicos presentan dos procesos de reducción, siendo el primero cuasi-reversible y el segundo irreversible (Figura 3.4a y Figura A3.2, Anexos). El compuesto **44**, que contiene dos unidades electro-aceptoras, muestra tres procesos de reducción, los dos primeros cuasi-reversibles y el tercero irreversible (Figura 3.4.b). Por otro lado, todos los compuestos presentan procesos de oxidación irreversible a excepción del indoloderivado **41** que es estable frente a la oxidación.

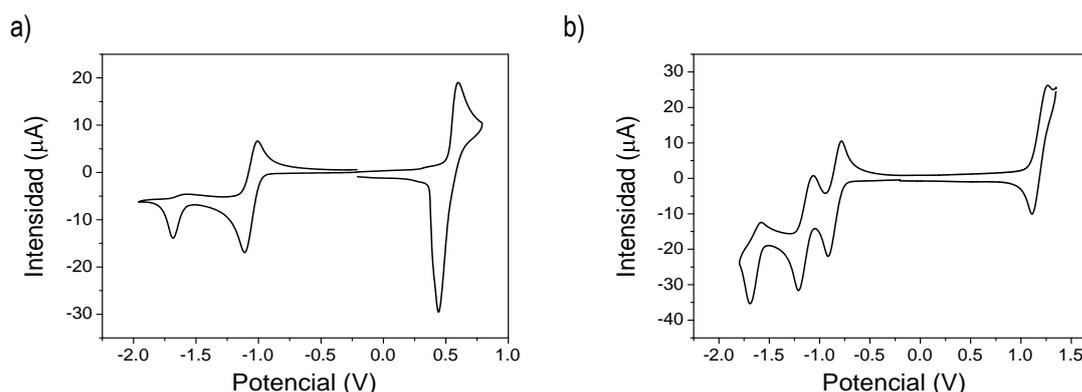


Figura 3.4. Voltamograma cíclico del compuesto (a) **47** y (b) **44** en diclorometano.

Tabla 3.2. Propiedades electroquímicas de los compuestos **41–44**, **46**, **47** y **PM**.

Compuesto	${}^{\text{red}}E_{\text{onset}}$ (V) [a]	${}^{\text{oxi}}E_{\text{onset}}$ (V) [a]	PI (eV) [b]	AE (eV) [b]	E_{gap} (eV) [b]
PM [d]	-1.00	1.06	6.45	4.39	2.06
41	-1.24	–	6.53	4.15 [c]	2.38 [c]
42	-1.12	0.81	6.20	4.27	1.93
43	-1.19	0.83	6.22	4.20	2.02
44	-0.90	1.10	6.49	4.49	2.00
46	-1,11	1.14	6.53	4.29	2.24
47	-1.12	0.52	5.91	4.39	1.52

[a] ${}^{\text{red}}E_{\text{onset}}$ y ${}^{\text{oxi}}E_{\text{onset}}$ vs Fc^+/Fc determinado mediante voltamperometría cíclica en una solución 1 mM en CH_2Cl_2 . [b] PI, AE y E_{gap} estimado mediante voltamperometría cíclica como $\text{PI} = {}^{\text{oxi}}E_{\text{onset vs. Fc}^+/\text{Fc}} + 5.39$, $\text{AE} = {}^{\text{red}}E_{\text{onset vs. Fc}^+/\text{Fc}} + 5.39$ y $E_{\text{gap}} = \text{IP} - \text{AE}$, respectivamente. [c] E_{gap} determinado a partir del espectro de absorción (${}^{\text{opt}}E_{\text{gap}}$) y $\text{AE} = \text{PI} - {}^{\text{opt}}E_{\text{gap}}$. [d] Valores descritos en la referencia [112].

En la Tabla 3.2 se recogen los datos electroquímicos de todos los compuestos cianoderivados sintetizados. A partir del potencial *onset* de reducción (${}^{\text{red}}E_{\text{onset}}$) y del potencial *onset* de oxidación (${}^{\text{oxi}}E_{\text{onset}}$) obtenidos de los voltamogramas cíclicos, se han estimado sus afinidades electrónicas y sus potenciales de ionización, respectivamente. Para el compuesto **41**, el cual no presenta proceso de oxidación, la AE se ha estimado a partir del ${}^{\text{opt}}E_{\text{gap}}$ del espectro de absorción en solución. Las modificaciones estructurales realizadas sobre el sistema base **PM** provocan ligeras variaciones en los niveles energéticos HOMO y LUMO de los compuestos (Figura 3.5). Por un lado, el cambio del núcleo de carbazol por el sistema indol **41** conlleva una disminución de la AE, junto con un aumento del PI, mientras que los compuestos **42** y **43**, con menos rigidez del sistema aromático con respecto a los

compuestos **46** y **PM**, respectivamente, muestran valores inferiores tanto de afinidad electrónica como de potencial de ionización. La presencia de una segunda unidad electro-aceptora en el sistema *N,N*-difeníl-*N*-metilamina (**44**) aumenta la AE con respecto al análogo monosustituido **43**, siendo más susceptible de presentar procesos de reducción. Por otro lado, el sistema bicarbazol **47** presenta la misma AE que el sistema base **PM**, pero un menor PI (5.91 eV), prácticamente el mismo que el del sistema bicarbazol **1** (5.80 eV). Por lo tanto, todos los derivados tricivanílicos presentan potenciales propiedades semiconductoras de *tipo n*, al ser todos ellos susceptibles de experimentar procesos de reducción y presentar elevados valores de AE de alrededor de 4 eV, adecuados para que se produzca una inyección eficiente de electrones en el orbital vacío LUMO del semiconductor. El potencial de ionización de 5.91 eV puede conferirle al compuesto **47** un comportamiento ambipolar, capaz de transportar tanto huecos como electrones.

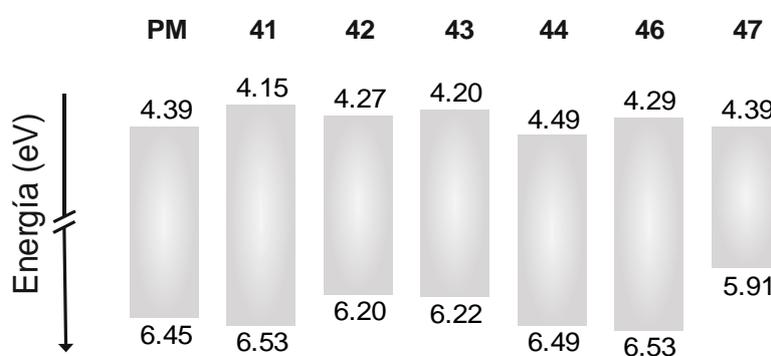


Figura 3.5. Diagrama energético de los derivados tricivanílicos **41–44**, **46**, **47** y **PM** estimados mediante voltamperometría cíclica.

3.2.4. Propiedades de transporte de carga

Las propiedades semiconductoras de los derivados tricivanílicos se han determinado mediante la técnica de *time of flight*, a excepción del bistrivanílic derivado **44** que se determinó a partir de la técnica de *xerographic time of flight* (XTOF). Los valores de movilidad de carga se recogen en la Tabla 3.3.

Tabla 3.3. Movilidades de carga determinadas por la técnica de TOF de las capas preparadas a partir de los derivados tricivanilínicos **41–44**, **46**, **47** y **PM** mediante evaporación térmica al vacío. Las medidas se realizaron al aire y a temperatura ambiente.

Comp.	Electrones			Huecos			
	$\mu_e^{[a]}$ ($\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$)	$\mu_0^{[b]}$ ($\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$)	$\alpha^{[c]}$ (cm V^{-1}) ^{1/2}	$\mu_h^{[a]}$ ($\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$)	$\mu_0^{[b]}$ ($\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$)	$\alpha^{[c]}$ (cm V^{-1}) ^{1/2}	$E^{[a]}$ (V cm^{-1})
PM [d]	7.0×10^{-4}	1.3×10^{-4}	0.0027	–	–	–	4.0×10^5
41 [e]	–	–	–	–	–	–	–
42	8.0×10^{-6}	4.2×10^{-9}	0.0085	–	–	–	7.7×10^5
43	1.1×10^{-5}	4.6×10^{-7}	0.0045	–	–	–	4.8×10^5
44	4.0×10^{-5}	2.3×10^{-6}	0.0038	–	–	–	4.3×10^5
46	9.6×10^{-6}	3.0×10^{-7}	0.0050	–	–	–	4.6×10^5
47	2.0×10^{-6}	1.1×10^{-8}	0.0065	$1.0 \cdot 10^{-5}$	$1.2 \cdot 10^{-7}$	0.0060	5.7×10^5

[a] Movilidad de electrones (μ_e) y movilidad de huecos (μ_h) para un campo eléctrico determinado (E). [b] Movilidad a campo zero (μ_0). [c] Dependencia de campo (α). [d] Valores descritos en la referencia [112]. [e] Determinadas por XTOF.

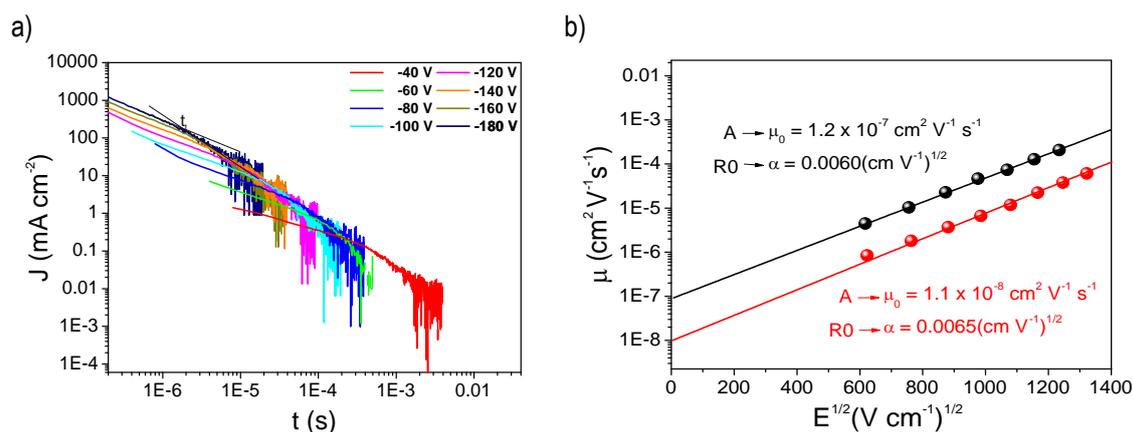


Figura 3.6. a) Transitorios correspondientes a la conducción de electrones obtenidos mediante la técnica de TOF y (b) dependencia de la movilidad de carga tanto de electrones (rojo) como de huecos (negro) en función del campo eléctrico aplicado para el compuesto **47**.

Todos los derivados tricivanilínicos preparados presentan propiedades transportadoras de electrones, excepto el sistema indólico **41**, que siendo un sistema aromático no se detecta un comportamiento de semiconductor. Las variaciones estructurales realizadas respecto al sistema base 9-metil-3-tricivanil-9H-carbazol (**PM**) rindieron movilidades de carga (μ_e) en el rango de 10^{-5} – 10^{-6} cm² V⁻¹ s⁻¹, menor en comparación con la $\mu_e = 10^{-4}$ cm² V⁻¹ s⁻¹ obtenida para el compuesto **PM** para campos eléctricos similares ($\sim 10^5$ V cm⁻¹). La incorporación de una unidad carbazólica

adicional en el compuesto **47** da lugar a un material ambipolar con una mayor capacidad transportadora de huecos ($\mu_h \sim 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$) que de electrones ($\mu_e \sim 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$). Cabe destacar que la propiedad semiconductor de *tipo p* de dicho compuesto es similar a su análogo **1** ($\mu_h \sim 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$), el cual no contiene la unidad tricivanílica en su estructura. En la Figura 3.6 se muestran los transitorios del compuesto **47** correspondientes a la conducción de electrones y la dependencia de la movilidad de carga tanto de electrones como de huecos en función del campo eléctrico aplicado. Los gráficos correspondientes a la caracterización de los materiales **42–44** y **46** se recogen en la Figura A3.3 en los Anexos.

Las características de transporte de carga se pueden relacionar combinando el empaquetamiento molecular y la teoría de transferencia de carga de Marcus.^[112,116] Nuestro grupo realizó este estudio sobre el sistema base **PM** que reveló que los grupos tricivanílicos de dos moléculas vecinas se encuentran con la orientación y la distancia adecuada (entre 3.3 a 3.7 Å) para que se establezca un solapamiento orbitalico efectivo entre sus orbitales LUMO y, por lo tanto, para que se produzca el transporte de carga a través del material (Figura. 3.7 a). De los dos empaquetamientos distintos que puede adoptar **PM**, la que dispone los grupos electro-aceptores antiparalelamente (Figura 3.7.b) es la que da lugar a un mayor solapamiento orbitalico, siendo la configuración que rinde valores más altos de movilidad de electrones.^[112]

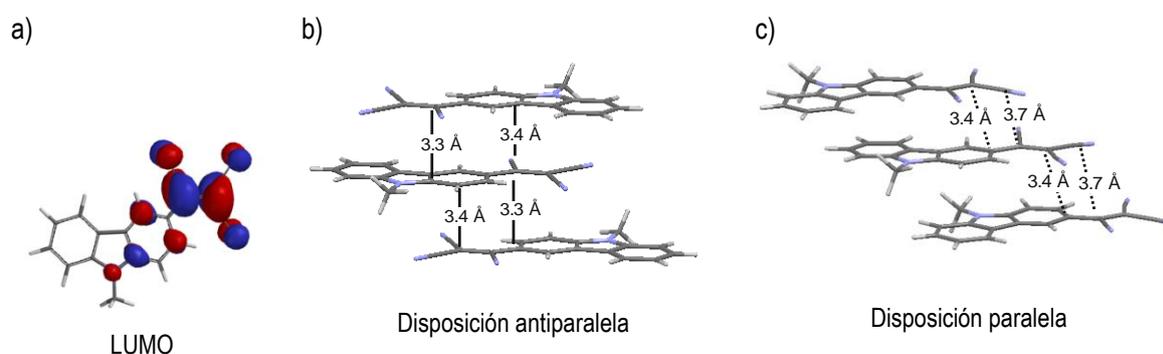


Figura 3.7. Representación de (a) la distribución electrónica correspondiente al orbital LUMO y (b, c) los empaquetamientos moleculares mostrando las distancias mínimas entre los correspondientes niveles LUMO del compuesto **PM**.^[112]

Se ha realizado un estudio similar sobre los derivados tricivanílicos **41–44** y **46** en base al empaquetamiento molecular obtenido a partir de la estructura cristalina (apartado 3.2.2) y los orbitales

HOMO y LUMO calculados teóricamente, aunque sin profundizar en la teoría de Marcus. Por lo tanto, en primer lugar se ha procedido a localizar el orbital LUMO de los diferentes compuestos a partir de las correspondientes estructuras cristalinas mediante la teoría funcional de la densidad (DFT) y utilizando como base de cálculo B3LYP/6-31G (Figura 3.8). De los cálculos teóricos realizados, se observa que el HOMO está localizado principalmente en el sistema dador de electrones, con una pequeña contribución en el grupo tricianovinílico. Por otro lado, el orbital LUMO se sitúa fundamentalmente en el grupo tricianovinílico, lo que evidencia su eficiencia como unidad electro-aceptora, y parcialmente sobre el anillo aromático al que está enlazado. En consecuencia, es de esperar que el empaquetamiento que permita un buen solapamiento de los orbitales LUMO facilite el transporte de la carga a través del material.

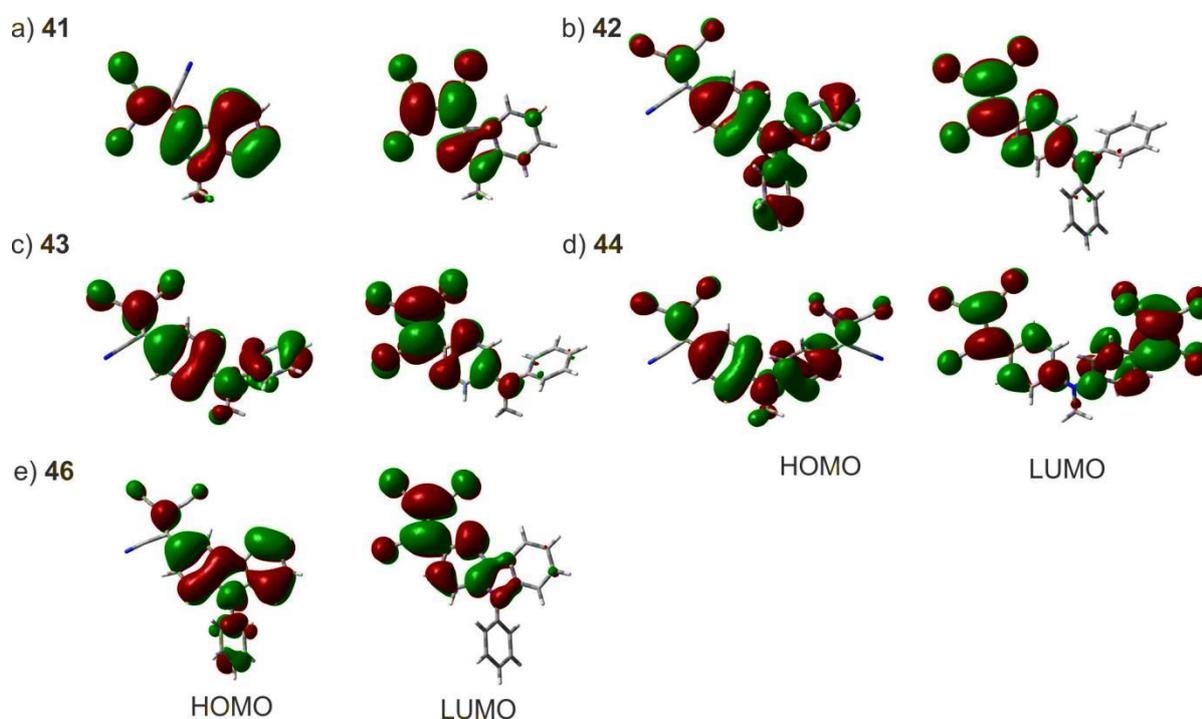


Figura 3.8. Representación de la distribución electrónica correspondiente a los orbitales HOMO y LUMO de los compuestos **41–44** y **46** utilizando como base de cálculo B3LYP/6-31G.

En las Figuras 3.9–3.12 se recogen los empaquetamientos moleculares de los diferentes derivados tricianovinílicos, junto con las principales interacciones π – π que favorecen el solapamiento entre los orbitales LUMO. El indoloderivado **41** presenta un empaquetamiento columnar con una disposición antiparalela con respecto al grupo tricianovinílico, es decir, el grupo electro-aceptor se ubica en lados opuesto entre moléculas vecinas (Figura 3.9a). Esta disposición permite una posible

interacción entre el sistema tricivanilínico y el sistema pirrólico, donde se ubica parcialmente la densidad electrónica del orbital LUMO del compuesto, a una distancia mínima de 4.1 Å. No obstante, la orientación antiparalela que adoptan los grupos tricivanilínicos impide una interacción efectiva entre los orbitales LUMO, situados a una distancia de 6.8 Å, que se puede asociar a la ausencia de propiedades semiconductoras observadas para este material.

El compuesto **43** presenta un empaquetamiento columnar en escalera, similar al empaquetamiento menos favorable observado para el compuesto **PM** (Figura 3.7c). Esta disposición, junto con la mayor distancia observada entre los grupos tricivanilínicos (entre 3.5 y 4.1 Å) en comparación con el sistema base **PM**, explicaría los valores inferiores de movilidad de carga obtenidos para dicho material (Figura 3.9b). La incorporación de una segunda unidad tricivanilínica (**44**) conserva las propiedades de transporte de electrones del orden de $10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ similares a las obtenidas para el análogo mono-sustituido **43**. Ambos materiales mantienen un empaquetamiento similar, en donde las moléculas se sitúan escalonadamente con los grupos electro-aceptores en disposición paralela y con distancias intermoleculares análogas (Figura 3.9c).

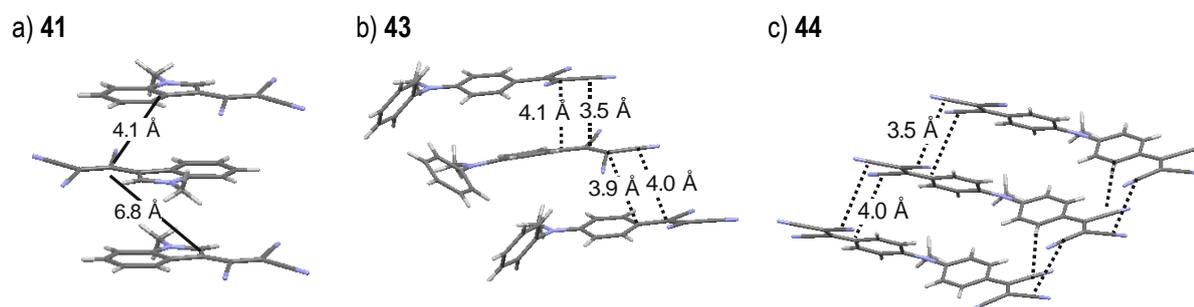


Figura 3.9. Empaquetamiento molecular de los derivados tricivanilínicos **41**, **43** y **44**, mostrando las distancias mínimas entre los grupos electro-aceptores.

Respecto al compuesto **46**, el cual incorpora un grupo arilo en la posición nitrogenada del sistema carbazol, el análisis de su estructura cristalina muestra que el compuesto exhibe un empaquetamiento columnar con los grupos tricivanilínicos en posiciones antiparalelas. Dentro de la misma columna se diferencian dos orientaciones distintas entre moléculas vecinas, resultando en un empaquetamiento dimérico (Figura 3.10). Por un lado, dos moléculas de carbazol sitúan los grupos electro-aceptores similarmente a la disposición más favorable observada en el sistema base metilado **PM** (Figura 3.7b). Por otro lado, las moléculas se sitúan con los grupos tricivanilínicos en posiciones opuestas, que

ocasionaría un menor solapamiento entre los orbitales LUMO de las moléculas. A esta disposición, que obstaculiza el transporte de carga en el material, se le atribuye los valores de movilidad de carga inferiores obtenidos para este compuesto en comparación con el sistema base **PM**. Una disminución de la rigidez del sistema **46** no mejora las propiedades transportadoras de electrones. Así, el compuesto **42** presenta un empaquetamiento similar a su sistema análogo rígido **46**, y por lo tanto, un comportamiento semiconductor similar (Figura 3.11).

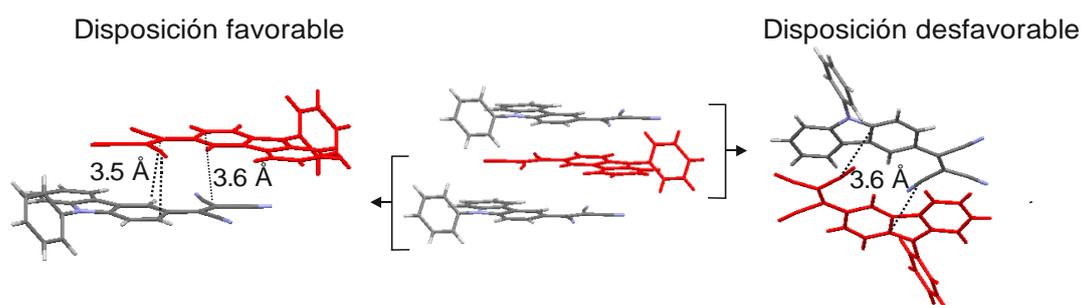


Figura 3.10. Empaquetamiento molecular del derivado tricivanilínico **46** mostrando las posibles interacciones más favorables para el transporte de carga.

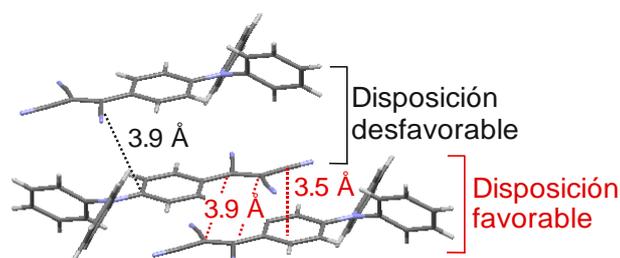


Figura 3.11. Empaquetamiento molecular del derivado tricivanilínico **42** mostrando las posibles interacciones más favorables para el transporte de carga.

Aunque se han llevado a cabo numerosos intentos para resolver la estructura cristalina del compuesto bicarbazol **47** y conocer así su empaquetamiento molecular, no se han conseguido obtener monocristales de suficiente calidad para su análisis mediante difracción de Rayos X. Dado el carácter ambipolar que presenta este material, una hipotética disposición favorable para explicar sus propiedades semiconductoras consistiría en situar los grupos tricivanilínicos en una configuración paralela. Esta disposición permite establecer dos canales efectivos de solapamiento orbitalico entre moléculas vecinas. Por un lado, el solapamiento de los orbitales HOMO para el transporte de huecos y, por otro lado, el solapamiento de los orbitales LUMO para el transporte de electrones (Figura 3.12).

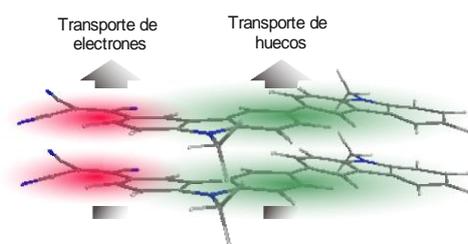


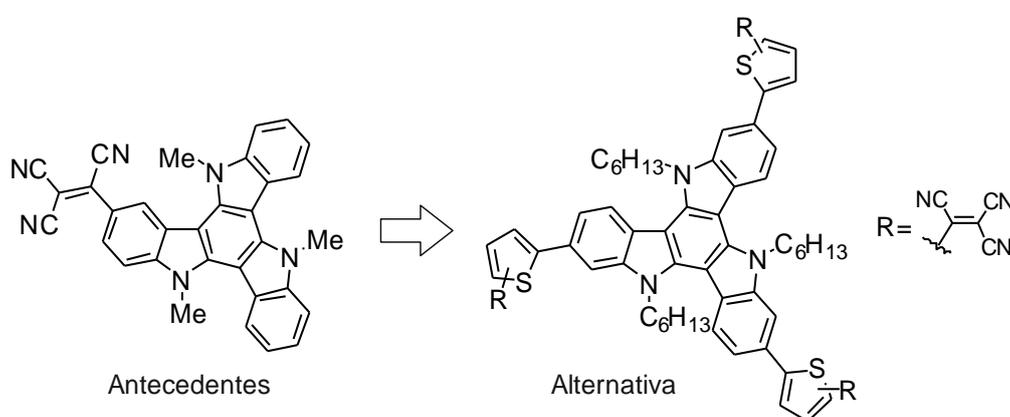
Figura 3.12. Representación esquemática del empaquetamiento molecular propuesto para el compuesto **47** que favorecería tanto el transporte de electrones como de huecos.

En resumen, todos los materiales presentados disponen de las propiedades electroquímicas adecuadas para presentar propiedades semiconductoras de *tipo n*. Las variaciones estructurales realizadas en el sistema dador carbazol afectan la disposición molecular que adoptan las moléculas en estado sólido, la cual está directamente relacionada con la interacción entre los orbitales LUMO de las moléculas vecinas y, por lo tanto, con el transporte de carga. Del estudio, se ha observado como una disminución de la rigidez del sistema carbazol (**42** y **43**) no modifica el carácter conductor de *tipo n*, aunque sí los valores de movilidad de electrones. La presencia de dos unidades tricianovinílicas en el compuesto **44** no implica una mejora en las movilidades de carga del material, puesto que presenta un empaquetamiento molecular similar al del sistema monosustituido **43**. Por otro lado, la disminución del esqueleto aromático (**41**) implica la pérdida de la capacidad transportadora de electrones. Finalmente, la elongación del sistema aromático (**47**) con una segunda unidad carbazólica permite la obtención de materiales con propiedades semiconductoras ambipolares, la cual se asocia a que las moléculas podrían adoptar un empaquetamiento en estado sólido que permita simultáneamente un buen solapamiento entre los HOMO y LUMO de las moléculas vecinas.

3.3. Derivados tricianovinílicos del sistema triindol

En base a los resultados experimentales obtenidos para el compuesto **47**, se propuso una estrategia para la obtención de materiales semiconductores ambipolares mediante la incorporación de la unidad electro-aceptora tricianovinílica en un sistema con mayor extensión del sistema aromático base carbazol. Por ello, se ha considerado la introducción del grupo electro-aceptor en el núcleo aromático triindol. Como primera alternativa, se planteó en nuestro grupo de investigación la incorporación de la unidad tricianovinílica en el sistema base *N*-trimetiltriindol (**1**). Debido a que las posiciones 2 y 3 de cada unidad pirrólica que constituye el sistema triindol presenta reactividad frente a la sustitución

electrófila aromática,^[117] a incorporación del grupo tricianovinílico dio lugar a la obtención simultánea de los isómeros C² y C³ monosustituídos, así como de sistemas polisustituídos. Esto implica una difícil purificación de los materiales, siendo únicamente posible la obtención en estado puro del compuesto monosustituído en la posición 3 (Esquema 3.6a), el cual mostró capacidades transportadoras de huecos en OTFTs con movilidades de 10⁻⁴ cm² V⁻¹ s⁻¹. Debido a la imposibilidad de obtener los sistemas di- y tri- sustituidos, que pudieran presentar un carácter ambipolar semiconductor, se ha considerado la funcionalización del sistema dador **32** con el grupo aceptor tricianovinilo. Este material, además de presentar movilidades de carga de tipo *p* del orden de 10⁻³ cm² V⁻¹ s⁻¹ (Sección 2.3, Capítulo II), contiene tres unidades tiofénicas con carácter nucleófilo que, en principio, permitirían la incorporación selectiva en cada heterociclo de una unidad tricianovinílica, constituyendo una plausible ruta sintética para la obtención de compuestos mono-, di- y tri-sustituídos (Esquema 3.6).



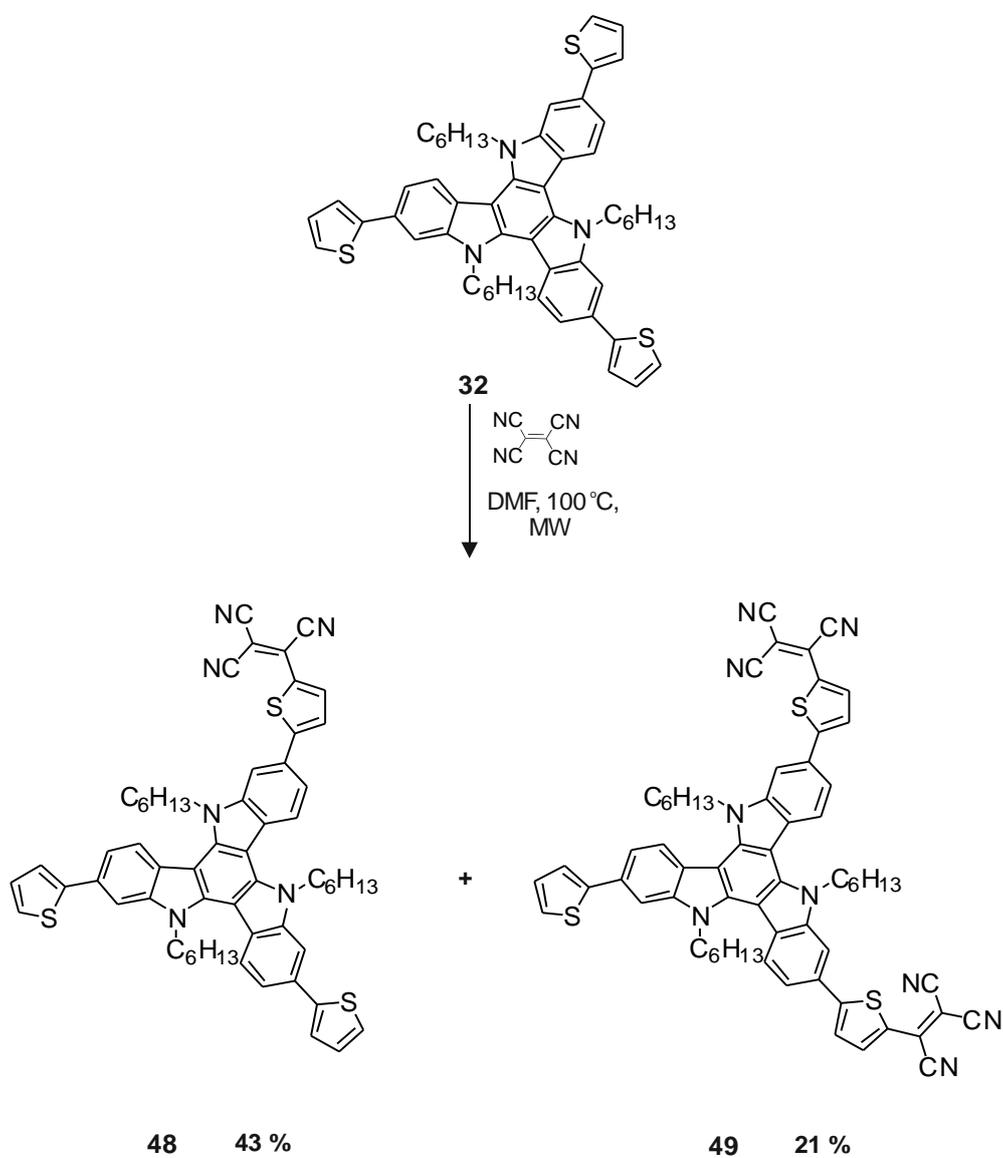
Esquema 3.6. Antecedentes (izquierda) y alternativa sintética (derecha) de los derivados tricianovinílicos del núcleo triindol.

3.3.1. Síntesis

El esquema 3.7 muestra la ruta sintética seguida para la obtención de los derivados monosustituído **48** y disustituído **49**. Teniendo en cuenta los buenos resultados obtenidos para la incorporación de la unidad tricianovinílica mediante el uso de radiación de microondas en núcleos carbazólicos, se procedió a utilizar las mismas condiciones de reacción para la obtención de los derivados **48** y **49**. La reacción directa entre el precursor sintético **32** con 1.3 equivalentes de tetracianoetileno en DMF a 100 °C mediante irradiación de microondas da lugar al proceso de mono- y disustitución rindiéndose simultáneamente los compuestos **48** y **49**, respectivamente. A fin de obtener el compuesto tri-sustituído, se realizaron diferentes ensayos aumentando tanto los equivalentes de tetracianoetileno

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

como el tiempo de reacción. Sin embargo, a pesar de observar en el transcurso de la reacción la desaparición de los precursores sintéticos **48** y **49**, no se pudo obtener el compuesto tri-sustituido deseado.



Esquema 3.7. Síntesis de los derivados tricivanílicos **48** y **49**.

3.3.2. Caracterización física

Propiedades térmicas, ópticas y electroquímicas

Los derivados tricivanilínicos **48** y **49** presentan buena estabilidad térmica con temperaturas de descomposición superiores a 400 °C (Figura A3.4, Anexos). El espectro de absorción de los compuestos tricivanilínicos **48** y **49**, junto con el sistema base **32** se recoge en la Figura 3.13 (Tabla 3.4).

Tabla 3.4. Propiedades térmicas, ópticas y electroquímicas de los compuestos **32**, **48** y **49**.

Comp.	T_d (°C) [a]	$^{abs}\lambda_{max}$ (nm) [b]	$^{red}E_{onset}$ (V) [c]	$^{oxi}E_{onset}$ (V) [c]	PI (eV) [d]	AE (eV) [d]	E_{gap} (eV) [d]	PI (eV) [e]
32	410	282, 357	–	0.18	5.57	2.51	3.06	5.12
48	411	281, 353, 438, 654	– 0.88	0.25	5.64	4.51	1.13	5.25
49	401	279, 348, 433, 646	– 0.84	0.36	5.74	4.55	1.20	5.28

[a] Temperatura *onset* de descomposición correspondiente a una pérdida de peso del 5% (T_d). [b] Propiedades ópticas determinadas en una solución 10 μ M en CH_2Cl_2 . [c] $^{red}E_{onset}$ y $^{oxi}E_{onset}$ vs Fc^+/Fc determinado mediante voltamperometría cíclica en una solución 1 mM en CH_2Cl_2 . [d] PI, AE y E_{gap} estimado mediante voltamperometría cíclica como $PI = ^{oxi}E_{onset} vs.Fc^+/Fc + 5.39$, $AE = ^{red}E_{onset} vs.Fc^+/Fc + 5.39$ y $E_{gap} = IP - AE$, respectivamente. [e] Potencial de ionización en sólido (PI) determinado mediante la técnica de emisión fotoelectrónica.

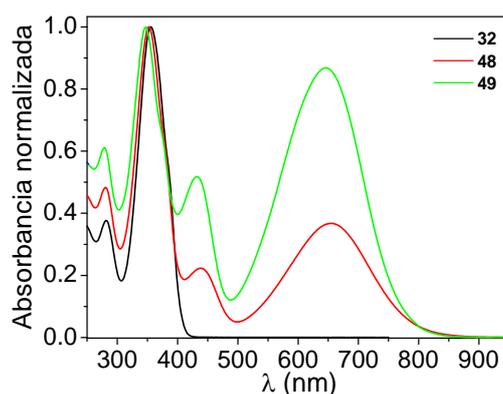


Figura 3.13. Espectro de absorción de los compuestos **32**, **48** y **49** en una solución de diclorometano.

Los compuestos **48** y **49** absorben tanto en la zona del UV como en la zona del visible del espectro electromagnético. Las bandas situadas en la zona del UV de los compuestos **48** y **49**,

correspondientes a la transición $\pi-\pi^*$ del núcleo aromático triindol, presentan un desplazamiento hipsocrómico en el máximo de absorción de entre 1–9 nm respecto al compuesto **32**, siendo mayor para el sistema con dos unidades tricivanílicas (**49**). Este tipo de desplazamiento también se observa en las bandas derivadas de la transferencia de carga entre el grupo electro-dador y el grupo electro-aceptor, que en el compuesto **49** presenta un desplazamiento hipsocrómico de 5 y 8 nm con respecto a los máximos de absorción de 438 nm y 654 nm del compuesto **48**, respectivamente. Las propiedades luminiscentes de estos derivados tricivanílicos se estudiaron en solución de diclorometano, observándose como la incorporación de la unidad tricivanílica en el sistema triindol **32** da lugar a la pérdida de las propiedades emisoras del material. La absorción que presentan estos compuestos cubriendo un amplio rango del espectro ultravioleta y visible los hacen posibles candidatos para ser usados como componentes activos en celdas solares.

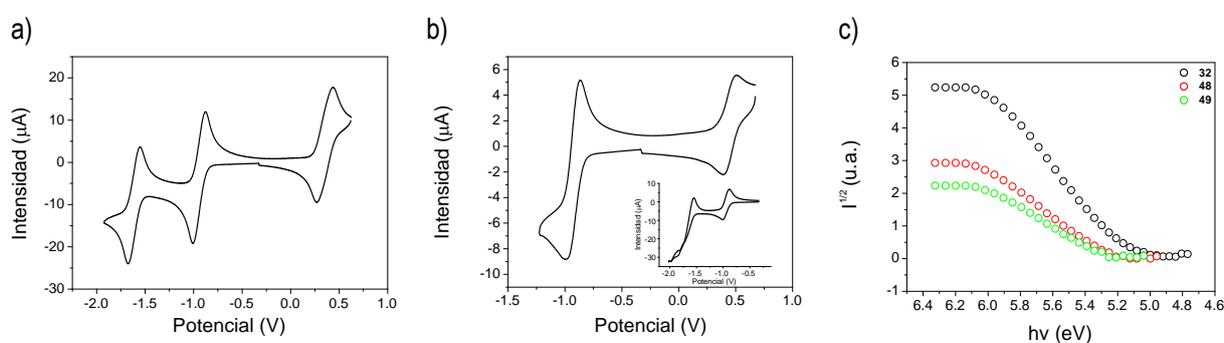


Figura 3.14. Voltamograma cíclico de los compuestos (a) **48** y (b) **49**. En la figura insertada se muestra la reducción total del compuesto **49**. c) Espectros de emisión fotoelectrónica en estado sólido de los compuestos **32**, **48** y **49**.

En la Tabla 3.4 se muestran también los datos electroquímicos obtenidos para los compuestos **48** y **49** mediante voltamperometría cíclica, junto con los datos anteriormente reportados para el compuesto **32**. Ambos materiales presentaron un único proceso de oxidación cuasi-reversible y varios procesos de reducción (Figura 3.14a y b). Concretamente el compuesto disustituido **49** exhibe un primer proceso de reducción cuasi-reversible, mientras que el compuesto monosustituido **48** muestra dos procesos de reducción cuasi-reversible. De los valores electroquímicos obtenidos en solución, se observa que los derivados tricivanílicos son más difíciles de oxidar que el sistema base que no posee ninguna unidad electro-aceptora **32** (${}^{\text{oxi}}E_{\text{onset}} = 0.18$ eV), siendo el compuesto disustituido **49** el que muestra el ${}^{\text{oxi}}E_{\text{onset}}$ más elevado (${}^{\text{oxi}}E_{\text{onset}} = 0.36$ eV). Esta misma tendencia se observa en estado sólido, donde el compuesto **49** presenta un potencial de ionización de 5.28 eV, superior a los demás

compuestos (Figura 3.14c). Por otro lado, ambos compuestos presentan similar capacidad de reducción, con valores de ${}^{\text{red}}E_{\text{onset}} \sim -0.8$ eV. Por lo tanto, la capacidad tanto de oxidarse como de reducirse, junto con un potencial de ionización y una afinidad electrónica superiores a 5.0 eV y 4.0 eV respectivamente, hacen de los compuestos **48** y **49** materiales con potenciales propiedades semiconductoras ambipolares.

3.3.3. Propiedades de transporte de carga

Las propiedades de transporte de carga de los derivados tricivanilínicos **48** y **49** se han analizado mediante la técnica de *xerographic time of flight* (XTOF). Las capas del material **48** se prepararon depositando el compuesto orgánico disuelto en THF sobre un sustrato de aluminio mediante la técnica de *spin casting*. Problemas de cristalización en las capas del material **49** no permitieron obtener films de la calidad necesaria para la aplicación en la técnica de XTOF a partir del material puro. En su lugar, las capas se prepararon utilizando una mezcla del compuesto **49** con policarbonato de bisfenol Z (PCZ) en relación (1:1) en THF y depositándola sobre el sustrato de aluminio mediante *spin casting*. De esta forma se obtuvieron capas, suficientemente homogéneas, adecuadas para su análisis por XTOF. En la Tabla 3.5 se exponen los valores obtenidos para los compuestos **48** y **49**, junto con los datos del compuesto **32** para una mejor comparativa.

Tabla 3.5. Movilidades de carga de las capas basadas en los derivados tricivanilínicos **32**, **48** y **49**.

	Huecos			Electrones		
	μ_h ($\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$) [E (V cm^{-1})] ^[a]	μ_0 ^[b] ($\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$)	α ^[c] (cm V^{-1}) ^{1/2}	μ_e ($\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$) [E (V cm^{-1})] ^[a]	μ_0 ^[b] ($\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$)	α ^[c] (cm V^{-1}) ^{1/2}
32	2×10^{-3} [2×10^5]	2×10^{-4}	0.0058	–	–	–
48	9×10^{-4} [2×10^5]	3×10^{-4}	0.0018	–	–	–
49/PCZ				5×10^{-5} [2×10^6]	5×10^{-7}	0.0054

[a] Movilidad de huecos (μ_h) y movilidad de electrones (μ_e) para un campo eléctrico determinado. [b] Movilidad a campo cero (μ_0). [c] Dependencia de campo (α). Las medidas fueron realizadas al aire y a temperatura ambiente.

En la Figura 3.15 se muestran los valores de movilidad de carga obtenidas para los compuestos **48** y **49** en función del campo eléctrico aplicado. La incorporación de una única unidad electro-aceptora en el sistema triindólico **32** mantiene las propiedades semiconductoras de huecos del sistema sin observar capacidad de transporte de electrones. Este mismo comportamiento se observó para el compuesto anteriormente estudiado 3-tricivanilil-*N*-trimetiltriindol, el cual también presentó

propiedades semiconductoras de *tipo p*. En ambos casos las movilidades de huecos determinadas son inferiores a los productos base. Sin embargo, la incorporación de una segunda unidad tricivanílica invierte las propiedades semiconductoras del material, pasando de ser un material semiconductor de *tipo p* a uno de *tipo n*, no siendo ninguno de ellos ambipolar.

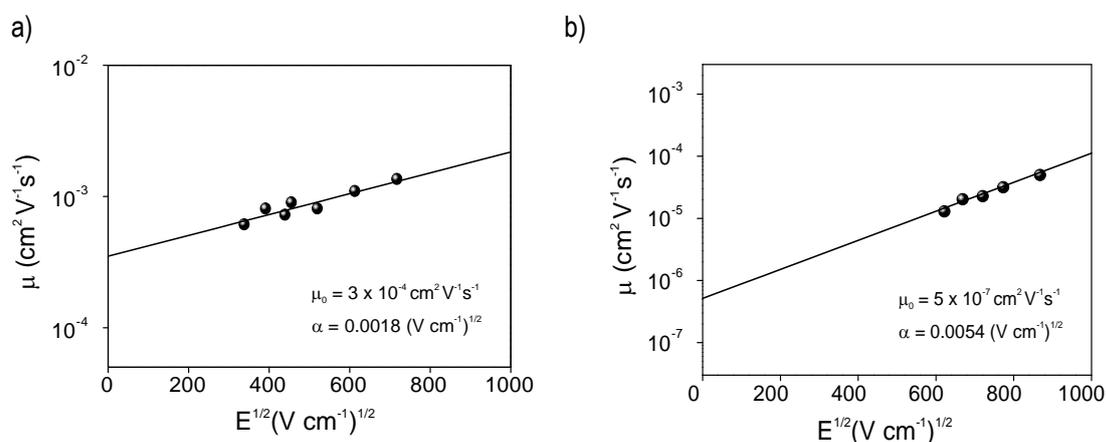


Figura 3.15. Dependencia de la movilidad de carga de huecos (a) y de electrones (b) en función del campo eléctrico aplicado para los compuestos **48** y **49**, respectivamente

Teniendo en cuenta que la organización supramolecular en estado sólido influye en las propiedades de transporte de carga del material, el conocimiento del empaquetamiento molecular de estas moléculas podría ofrecernos un amplio conocimiento sobre las propiedades semiconductoras de los mismos, justificando así, los resultados obtenidos. Desafortunadamente, hasta el momento no ha sido posible obtener cristales de suficiente calidad para resolver la estructura cristalina de ambos compuestos. No obstante, habiéndose visto que estos sistemas tienden a adoptar empaquetamientos columnares estabilizados por interacciones π entre los núcleos triindólicos o empaquetamientos columnares ligeramente desplazados (Capítulo II), la localización del grupo tricivanílic entre moléculas vecinas puede ser determinante para que puedan presentar propiedades de transporte de electrones. En base a esto, una hipótesis que podría explicar las propiedades semiconductoras de *tipo p* obtenidas para el compuesto **48** sería que los grupos tricivanílicos estén situados en posiciones opuestas entre moléculas vecinas (Figura 3.16a). En este caso, no se produciría el solapamiento entre los orbitales LUMO de las moléculas, localizados típicamente en la unidad tricivanílica, mientras que sí sería posible un buen solapamiento entre los orbitales HOMO, rindiendo las propiedades semiconductoras de *tipo p* para dicho material. En el compuesto **49**, con dos grupos tricivanílicos en su estructura, la posibilidad de que las unidades electro-aceptoras puedan situarse de manera que exista una

interacción directa entre los grupo tricianovinílicos es mayor. Una disposición de las moléculas como el que se muestra en la Figura 3.16b podría explicar las propiedades semiconductoras de *tipo n* obtenidas para este compuesto.

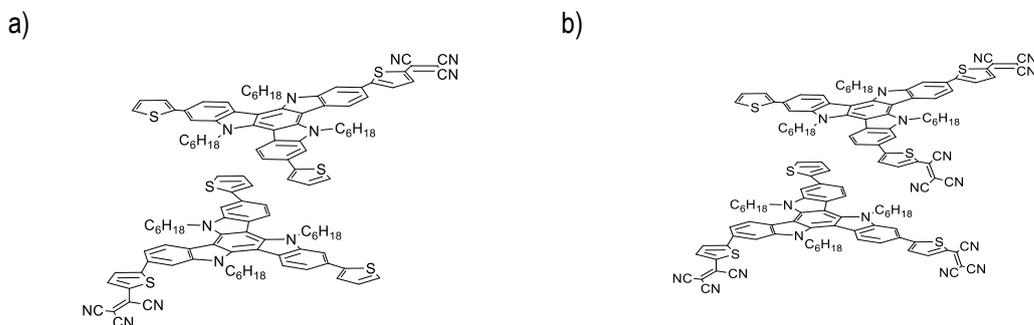


Figura 3.16. Propuesta de empaquetamiento molecular en estado sólido de los compuestos (a) **48** y (b) **49**.

3.4. Conclusión

La presencia de la unidad electro-aceptora tricianovinílica en los diferentes compuestos estudiados da lugar a materiales con potenciales propiedades semiconductoras de *tipo n*, siendo todos ellos susceptibles a experimentar procesos de reducción y teniendo elevados valores de AE, de alrededor de 4 eV.

Las diferentes variaciones estructurales llevadas a cabo sobre el núcleo electro-dador carbazol, afectan a la disposición molecular que adoptan las moléculas en estado sólido, las cuales se relacionan con las diferencias observadas en las propiedades semiconductoras de estos materiales. Del estudio se concluye que para el diseño de nuevos materiales semiconductores de *tipo n* se requiere de un esqueleto aromático mínimo, siendo el núcleo indol insuficiente para que tenga lugar un buen solapamiento orbitalico entre las moléculas vecinas, y por lo tanto, un transporte de electrones efectivo (**41**). Así mismo, una menor rigidez en el sistema aromático (**42** y **43**) mantiene las propiedades semiconductoras de *tipo n*, siendo estas inferiores a los sistemas análogos rígidos (**PM** y **46**). Por otro lado, la extensión del sistema aromático con una segunda unidad carbazólica (**47**) da lugar a un material con propiedades semiconductoras ambipolares. Esta propiedad se asocia a la posibilidad de presentar un empaquetamiento donde las moléculas se dispongan de manera que haya un solapamiento entre los orbitales HOMO y los orbitales LUMO de moléculas vecinas que permita el transporte de carga en ambos sentidos. Finalmente, la estrategia sintética para la obtención de

materiales semiconductores ambipolares por incorporación de la unidad electro-aceptora en un sistema con mayor extensión del sistema aromático, como es el núcleo triindol, no dio lugar a materiales con estas características. El uso del sistema triindol **32**, que contiene tres unidades tiofénicas, permitió la incorporación del grupo tricivanílico siendo posible la obtención del compuesto mono- y disustituido (**48** y **49**). Del estudio de las propiedades semiconductoras de estos materiales mediante XTOF resulta que el sistema monosustituido **48** mantiene las propiedades semiconductoras de *tipo p*. Por otro lado, la presencia de una segunda unidad tricivanílica (**49**) implica la inversión de las propiedades semiconductoras, rindiendo un material con capacidad de transporte de electrones o *tipo n*.

CAPÍTULO IV

**Semiconductores
orgánicos emisores
en el azul. Fabricación
de diodos orgánicos
emisores de luz**

CAPÍTULO IV

Semiconductores orgánicos emisores en el azul. Fabricación de diodos orgánicos emisores de luz

4.1. Introducción

Desde que en 1987 W. Tang^[42] desarrollara el primer diodo orgánico emisor de luz con voltajes de operación moderadamente bajos y una prometedora eficiencia luminosa, se han dedicado grandes esfuerzos científicos al progreso de la tecnología de los dispositivos electroluminiscentes basados en moléculas orgánicas, debido al enorme potencial comercial de los OLED para pantallas de telefonía móvil, pantallas planas y otras aplicaciones donde se precisan emisores de luz en estado sólido.

De entre los materiales emisores de luz, los compuestos que emiten en la zona del azul dan lugar a dispositivos con menores eficiencias y estabilidad, en comparación a los fabricados con materiales emisores en el rojo y verde. Esto es, en parte, debido a las diferencias energéticas entre los niveles HOMO y LUMO, que dificultan la inyección de cargas en la capa emisora. De los potenciales materiales emisores en el azul, los derivados del carbazol son buenos candidatos para ser utilizados como capas emisoras en OLEDs, destacando por sus propiedades luminiscentes y de transporte de carga. El núcleo carbazol presenta numerosas ventajas como material orgánico. Se trata de una materia prima económica y relativamente fácil de funcionalizar, tanto por la introducción de sustituyentes en el átomo de nitrógeno del heterociclo como en las diferentes posiciones del anillo aromático. Por lo tanto, se pueden modular convenientemente sus propiedades físicas, manteniendo la configuración aromática, que le confiere la estabilidad química frente a los factores medioambientales imprescindible para su uso en aplicaciones tecnológicas. Además, el heterociclo carbazol muestra una banda de emisión en la zona del ultravioleta del espectro electromagnético, que se puede desplazar a energías inferiores modificando el sistema conjugado.

En base a esto, éste capítulo se ha centrado en la preparación y caracterización de una nueva serie de derivados del carbazol con emisión en la zona del azul del espectro electromagnético para su aplicación como capa emisora en OLEDs. El diseño molecular de estos nuevos materiales emisores se ha basado en los estudios recientemente publicados por nuestro grupo de investigación.^[118,119] En ellos se muestra que la incorporación del triple enlace, para la extensión de la conjugación del sistema aromático, es una estrategia sintética adecuada para la obtención de materiales emisores en el azul en estado sólido. Por esta razón se ha considerado la incorporación de tres unidades carbazólicas en la estructura molecular utilizando como núcleo de unión el 1,3,5-trietinilbenceno (Figura 4.1). La presencia de estas tres unidades de carbazol en la estructura tiene como objetivo mejorar las propiedades luminiscentes de los materiales finales que, junto con la introducción de cadenas alquílicas, han de rendir materiales moleculares amorfos con temperaturas de transición vítrea por encima de la temperatura ambiente.

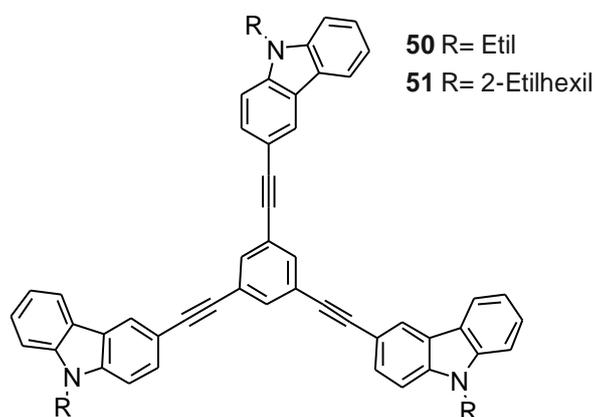
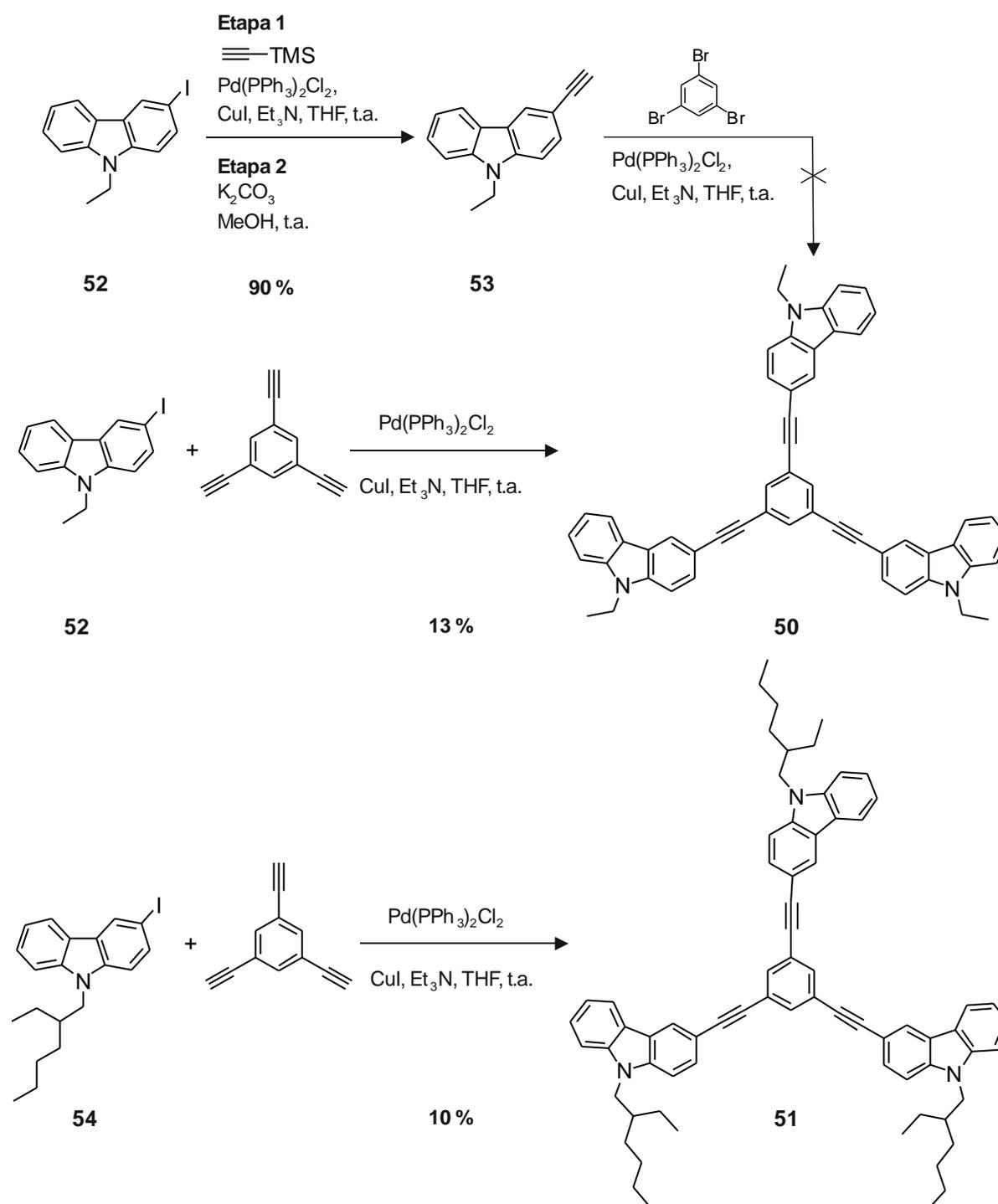


Figura 4.1. Estructura química de los compuestos **50** y **51**.

4.2. Síntesis

En el Esquema 4.1 se presenta la ruta sintética seguida para la síntesis de los nuevos derivados del carbazol **50** y **51**.



Esquema 4.1. Síntesis de los compuestos **50** y **51**.

La propuesta sintética considerada inicialmente para la obtención del compuesto **50** consistió en el acoplamiento directo entre el 9-etil-3-etinil-9*H*-carbazol (**53**) con el 1,3,5-tribromobenceno via la reacción de Sonogashira.^[120] Para ello, se sintetizó previamente el compuesto **53** a partir de la reacción

de Sonogashira entre el 9-etil-3-yodo-9*H*-carbazol (**52**) y el trimetilsililacetileno, seguido de la desprotección del grupo trimetilsilil en presencia de K_2CO_3 y metanol.^[121-123] Finalmente, el acoplamiento entre el compuesto **53** y el 1,3,5-tribromobenceno con $Pd(PPh_3)_2Cl_2$ como catalizador, Cul como cocatalizador y trietilamina como base en THF, no permitió llegar al compuesto deseado (**50**). Por lo tanto, la nueva ruta sintética propuesta para la obtención de los compuestos **50** y **51** consistió en el acoplamiento entre el 1,3,5-trietinilbenceno y los correspondientes 9-alkil-3-yodo-9*H*-carbazol derivados, **52** y **54**, usando condiciones de Sonogashira. En este caso los derivados carbazólicos **50** y **51** se obtuvieron con rendimientos de reacción no superiores al 13%.

4.3. Propiedades térmicas

A la hora utilizar estos materiales como capas emisoras en OLEDs, es necesario que presenten capas continuas y estables morfológicamente, es decir, se requieren materiales amorfos que presenten temperaturas de transición vítrea por encima de la temperatura ambiente. Por esta razón, se han analizado las propiedades térmicas de los compuestos **50** y **51** mediante el análisis termogravimétrico (TGA) y la calorimetría diferencial de barrido (DSC) bajo atmósfera de nitrógeno (Tabla 4.1 y Figura 4.2). Del análisis se observa que ambos compuestos muestran una gran estabilidad térmica, presentando temperaturas de descomposición superiores a 400 °C. Por otro lado, ambos compuestos presentan una fase amorfa con temperaturas de transición vítrea (T_g) superiores a la temperatura ambiente, idónea para su uso en dispositivos optoelectrónicos.

Tabla 4.1. Propiedades térmicas de los derivados carbazólicos **50** y **51**.

Compuestos	T_d (°C) [a]	T_m (°C) [b]	T_g (°C) [c]	T_c (°C) [d]
50	515	249	120	216
51	433	126	38	-

[a] Temperatura de descomposición correspondiente a una pérdida de peso del 5% (T_d) mediante el TGA. [b] Temperatura de fusión (T_m), [c] temperatura de transición vítrea (T_g) y [d] temperatura de cristalización (T_c).

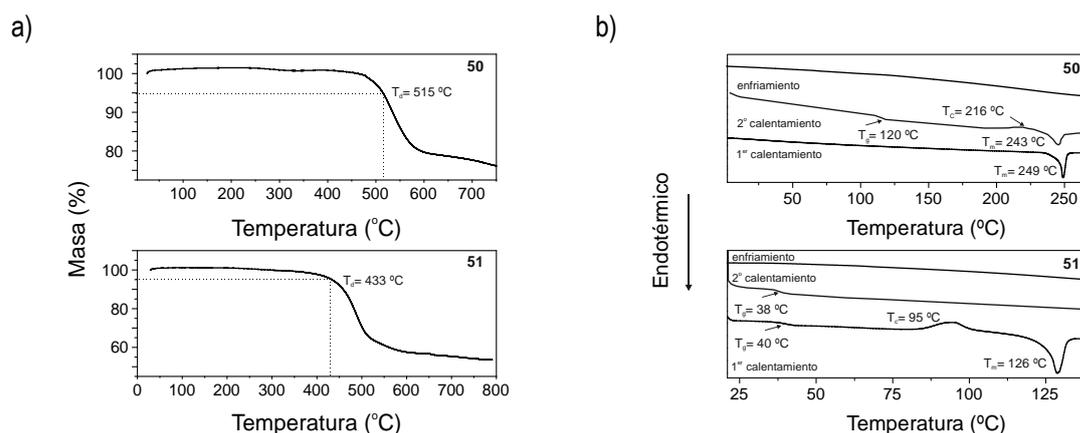


Figura 4.2. Termogramas de (a) TGA y (b) DSC registrados a 20 °C min⁻¹ y 10 °C min⁻¹ de los compuestos **50** y **51**, respectivamente.

4.4. Propiedades ópticas

Las propiedades ópticas de los compuestos **50** y **51** en solución de THF y en estado sólido se presentan en la Tabla 4.2.

Tabla 4.2. Propiedades ópticas de los compuestos **50** y **51**.

Comp.	Solución			Estado sólido			
	abs λ_{\max} (nm) [a]	em λ_{\max} (nm) [a]	Φ_f [c]	abs λ_{\max} (nm) [b]	em λ_{\max} (nm) [b]	Φ_f [c]	CIE [d]
50	277, 304, 332	369, 380	0.84	282, 309, 355	410	0.08	(0.17, 0.11)
51	277, 304, 332	369, 380	0.80	281, 308, 353	400	0.07	(0.17, 0.12)

Propiedades ópticas determinadas [a] en una solución 10 μ M en THF y [b] sobre un sustrato de cuarzo, por depósito del compuesto orgánico mediante *spin coating*. [c] Rendimiento cuántico de fluorescencia (Φ_f) estimado mediante esfera de integración (λ_{ex} = 330 nm). [d] CIE del espectro en estado sólido.

Los compuestos **50** y **51** presentan absorción en la zona UV del espectro electromagnético tanto en solución como en estado sólido, observándose en éste último un desplazamiento hacia el rojo de la banda de menor energía de 23 y 21 nm, respectivamente, en comparación con las muestras en solución (Figura A4.1, Anexos). Respecto a las propiedades emisoras, ambos compuestos presentan el mismo espectro de emisión en solución, mostrando dos máximos de fluorescencia centrados a 369 y 380 nm (Figura 4.3a). Sin embargo, en estado sólido, la banda de emisión es única para ambos compuestos, localizándose entre 400 y 410 nm (Figura 4.3b). La incorporación de las unidades de

carbazol a través del triple enlace en el anillo bencénico implica un menor desplazamiento de Stokes en la banda de emisión en comparación con el sistema análogo en el que los carbazoles se unen mediante un doble enlace,^[124] permitiendo mantener la emisión fluorescente en la zona del azul. Se ha cuantificado la emisión de los productos **50** y **51** en solución y en estado sólido mediante una esfera de integración. En solución ambos sistemas presentan emisión intensa obteniendo valores de rendimientos cuánticos absolutos superiores al 80%. Sin embargo, se produce una notable disminución en la emisión en estado sólido, registrándose valores del orden del 8%.

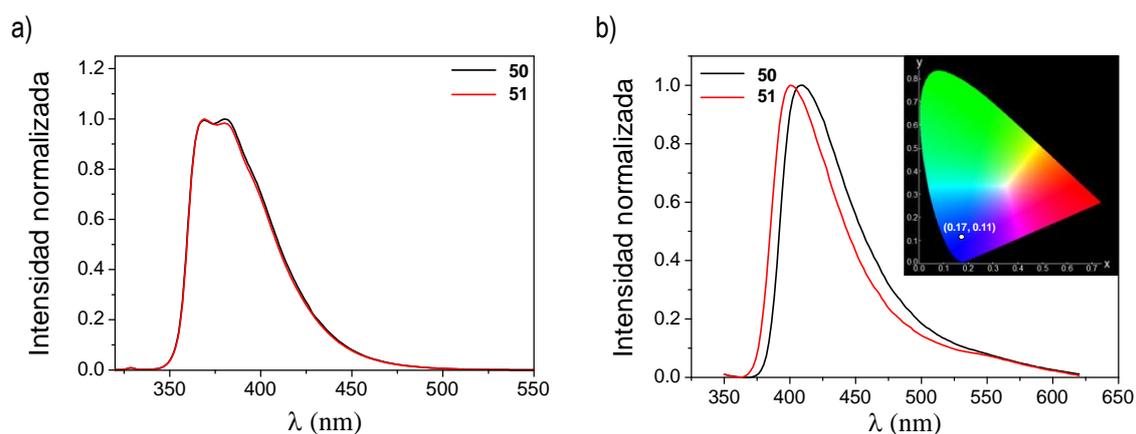


Figura 4.3. Espectros de emisión de los compuestos **50** y **51** en (a) una solución de THF y en (b) estado sólido.

4.5. Propiedades electroquímicas

Un aspecto importante para el diseño correcto de configuración del OLED es el conocimiento de los niveles energéticos HOMO y LUMO de los compuestos emisores. Para ello se han analizado las propiedades electroquímicas mediante la voltamperometría cíclica (Tabla 4.3). Ambos compuestos presentan un único proceso de oxidación no reversible, mientras que muestran estabilidad frente al proceso de reducción tal y como se muestra en la Figura 4.4a. El potencial de ionización se ha estimado tanto en solución, a partir del potencial *onset* de oxidación, como en sólido, mediante la técnica de emisión fotoelectrónica (Figura 4.4b). Ambos materiales presentan similares PI tanto en solución (~ 6.0 eV) como en estado sólido (~ 5.5 eV), independientemente de la longitud de la cadena alquílica incorporada en la posición nitrogenada del heterociclo carbazol.^[119,125] En cuanto al diseño de la configuración del OLED, los valores elevados de PI junto con los valores de AE determinados para estos compuestos (~ 3.3 eV) requieren del uso de capas adicionales entre la

capa emisora y los electrodos de ITO (4.8 eV) y de aluminio (4.1 eV) para facilitar la inyección y el transporte de carga en el dispositivo final.

Tabla 4.3. Propiedades electroquímicas de los compuestos **50** y **51**.

Comp.	${}^{\text{oxi}}E_{\text{onset}}$ (V) [a]	PI (eV) [b]	AE (eV) [c]	${}^{\text{opt}}E_{\text{gap}}$ (eV) [c]	PI (eV) [d]
50	0.57	5.96	2.59	3.34	5.45
51	0.61	6.00	2.63	3.34	5.51

[a] Potencial *onset* de oxidación (${}^{\text{oxi}}E_{\text{onset}}$) vs Fc^+/Fc determinado mediante voltamperometría cíclica en un solución 1 mM de CH_2Cl_2 . [b] Potencial de ionización (PI) estimado a partir de la voltamperometría cíclica como $\text{PI} = {}^{\text{oxi}}E_{\text{onset vs.Fc}^+/\text{Fc}} + 5.39$. [c] Afinidad electrónica (AE) determinada como $\text{AE} = \text{PI} - {}^{\text{opt}}E_{\text{gap}}$, siendo ${}^{\text{opt}}E_{\text{gap}}$ la diferencia energética entre AE y PI estimada a partir del espectro de absorción. [d] Potencial de ionización en sólido (PI) determinado mediante la técnica de emisión fotoelectrónica.

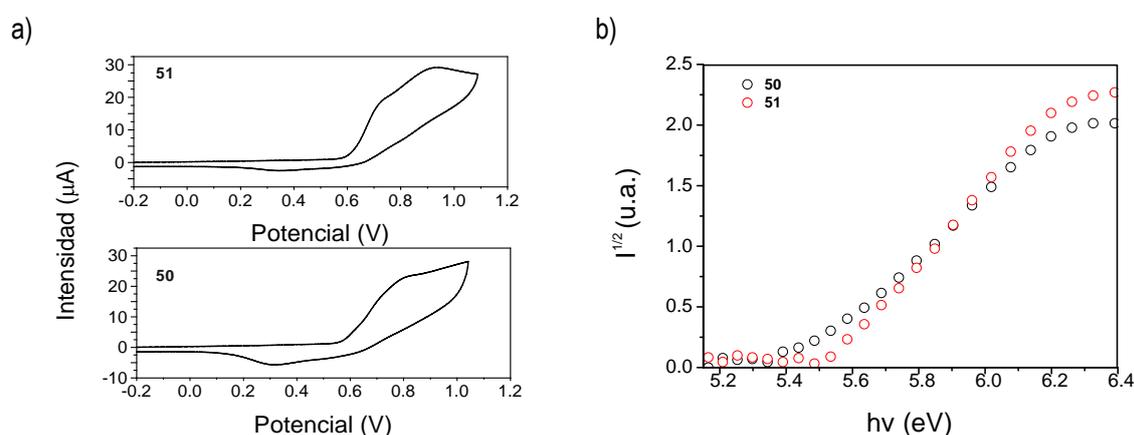


Figura 4.4. a) Voltamograma cíclico en diclorometano y (b) espectro de fotoemisión en estado sólido de los compuestos **50** y **51**.

4.6. Propiedades de transporte de carga

El análisis de las propiedades de transporte de carga de los materiales sintetizados se ha llevado a cabo mediante la técnica de XTOF. En la Tabla 4.4 se muestran los valores de movilidad de carga obtenidos para los compuestos **50** y **51**. Las capas se prepararon depositando el compuesto disuelto en THF sobre un sustrato de aluminio mediante la técnica de *spin casting*. En la Figura 4.5 se muestran los transitorios correspondientes al transporte de huecos en escala logarítmica de los compuestos **50** y **51**. La dependencia de la movilidad de carga en función del campo aplicado se recoge en la Figura A4.2 en los Anexos.

Tabla 4.4. Movilidad de carga de las capas preparadas a partir de los derivados carbazólicos **50** y **51** estimadas mediante la técnica de XTOF.

Compuestos	μ_h ($\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$) [E (V cm^{-1})] [a]	μ_0 ($\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$) [b]	α (cm V^{-1}) ^{1/2} [c]
50	1×10^{-3} [1.3×10^6]	0.0095	2×10^8
51	1×10^{-3} [0.9×10^6]	0.010	8×10^8

[a] Movilidad de huecos (μ_h) para un campo eléctrico determinado. [b] Movilidad a campo cero (μ_0). [c] Dependencia de campo (α). Las medidas fueron realizadas al aire y a temperatura ambiente. Los grosores de capa son de $2.7 \mu\text{m}$ (**50**) y $4.5 \mu\text{m}$ (**51**).

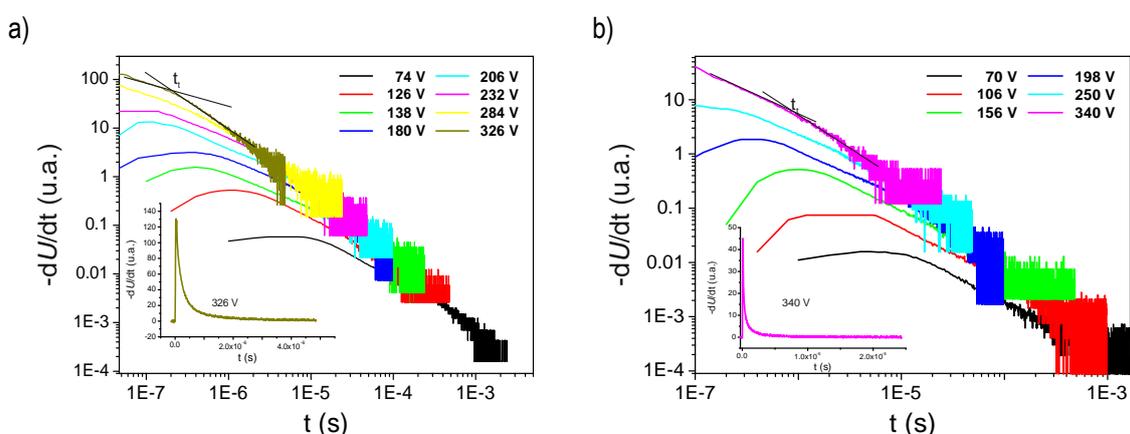


Figura 4.5 Transitorios obtenidos mediante la técnica de XTOF para los compuestos (a) **50** y (b) **51**.

Como se puede observar en los transitorios obtenidos, ambos compuestos presentan un comportamiento dispersivo correspondiente a un material transportador de huecos. Por lo tanto, los valores de tiempo de vuelo de cada transitorio se han estimado en la escala logarítmica, obteniendo valores similares de movilidad de carga de $1 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ a campos eléctricos elevados de $0.9\text{--}1.3 \times 10^6$, para ambos compuestos. La capacidad semiconductora que presentan estos materiales es una característica favorable para su aplicación como capa emisora en diodos orgánicos emisores de luz, puesto que la migración de las cargas a través de dicha capa permite la formación del excitón.

4.7. Diodos orgánicos emisores de luz

Las propiedades ópticas de los derivados carbazólicos **50** y **51**, los cuales presentan una emisión localizada en la zona de azul con coordenadas CIE (0.17, 0.11), junto con sus propiedades

semiconductoras de transporte de huecos, hacen a estos materiales adecuados para la fabricación de diodos orgánicos emisores de luz. Además, cabe resaltar la buena solubilidad que presentan en numerosos disolventes orgánicos, permitiendo así la fabricación de los dispositivos optoelectrónicos a partir de disoluciones.

Debido a las diferencias entre los niveles energéticos de los compuestos **50** y **51** con los de los electrodos de ITO y de aluminio (sección 4.5), se ha recurrido a la incorporación de capas adicionales para mejorar la alineación de estos niveles. Se han fabricado varios OLEDs multicapa de configuración ITO / PEDOT : PSS (25nm) / **50** o **51** (43–79nm) / TPBI (10 nm) / Ca (14nm) / Al (85nm) (Figura 4.6), utilizando PEDOT:PSS (poli(3,4-etilendioxitiofeno)-poli(estireno sulfonato) como capa transportadora de huecos (HTL) y TPBI ((2,2',2'')-(1,3,5-benciltriiil)-tris(1-fenil-1-*H*-benzimidazol)) como capa transportadora de electrones (ETL). Para la fabricación de los dispositivos, las capas fueron incorporadas secuencialmente, habiéndose depositado las capas de HTL y emisora por solución mediante la técnica de *spin coating* y la capa ETL y los electrodos mediante evaporación térmica al vacío.

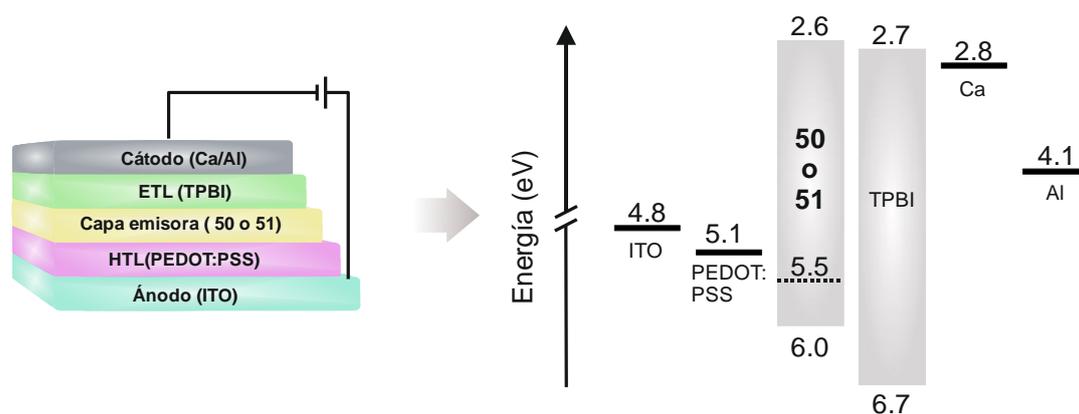


Figura 4.6. Estructura y diagrama de los niveles energéticos de los materiales que constituyen el OLED. La línea discontinua indica el PI en estado sólido de los compuestos **50** y **51**.

En la Tabla 4.5 y en la Figura 4.7 se muestran las características obtenidas para los diferentes dispositivos preparados. Se han fabricado dos series de dispositivos modificando el disolvente utilizado para la deposición de la capa emisora. Ambos materiales (**50** y **51**) permitieron obtener OLEDs con características de operación similares, registrando un potencial de encendido de alrededor de 5 eV, una luminancia máxima de alrededor de 50 cd m⁻² y una eficiencia de corriente superior a 0.1 cd A⁻¹. No obstante, se observan diferencias en función del disolvente empleado en la fabricación del

dispositivo, siendo más favorable el uso de clorobenceno para el compuesto **50** y de THF para el **51**. Estos resultados, aunque positivos respecto al tipo de emisión que presentan los compuestos, han de mejorarse, bien modificando la estrategia sintética, bien a través de la fabricación del dispositivo, para alcanzar mayores rendimientos cuánticos y, por lo tanto, a valores mayores de luminancia máxima.

Tabla 4.5. Características de los OLEDs utilizando como capa emisora los compuestos **50** y **51**.

Compuesto	Dispositivo	Disolvente [a]	d (nm) [b]	V_t (V) [c]	L_{max} (cd m ⁻²) [d]	η_c (cd A ⁻¹) [e]
50	1	THF	79	5.6	23	0.05
	2	PhCl	44	4.5	47	0.11
51	3	THF	71	6.9	54	0.15
	4	PhCl	43	5.0	39	0.10

[a] Disolvente utilizado para la preparación de la capa emisora por *spin coating*. [b] Grosores de la capa emisora determinada mediante perfilometría. [c] Voltaje de encendido correspondiente a una luminancia de 0.1 cd cm⁻². [d] Luminancia máxima. [e] Eficiencia de corriente máxima

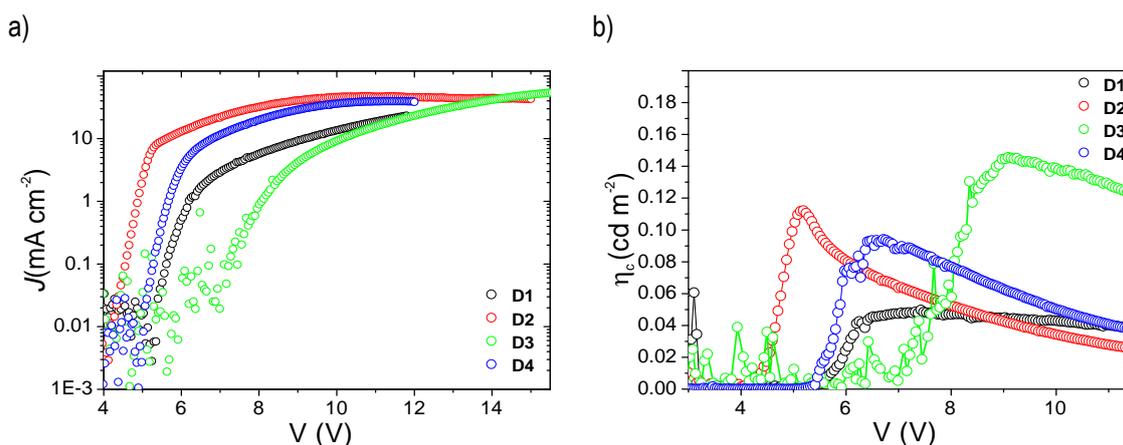


Figura 4.7. Características de los dispositivos mostrados en la Tabla 3.5 (a) Densidad de corriente vs voltaje y (b) eficiencia de corriente vs voltaje

4.8. Conclusión

En este capítulo se presenta una estrategia sintética accesible para obtener materiales derivados del carbazol que presenten emisión en la zona del azul del espectro electromagnético. La introducción del triple enlace como nexos entre unidades aromáticas permite extender la conjugación del sistema manteniendo la emisión en estado sólido en la zona deseada, con coordenadas CIE (0.17, 0.11). La

incorporación de tres unidades carbazólicas en la estructura molecular con cadenas alquílicas en las posiciones nitrogenadas del heterociclo permite la obtención de materiales amorfos con temperaturas de transición vítrea por encima de la temperatura ambiente, esencial para su uso en dispositivos optoelectrónicos. Todos estos sistemas presentan propiedades transportadoras de huecos, con movilidades de carga de $1 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Finalmente, la aplicación de estos materiales como capa emisora en OLEDs permite obtener dispositivos con potencial de encendido de 4.5 eV, una luminancia máxima de 54 cd m^{-2} y una eficiencia de corriente superior a 0.1 cd A^{-1} .

CONCLUSIONES

CONCLUSIONES

Todos los derivados carbazólicos (9,9'-dimetil-9*H*,9*H'*-[3-3']bicarbazol (**1**), 9-metil-9*H*-3,9'-bicarbazol (**2**), 9-metil-9*H*-3,9':6,9''-tercarbazol (**3**), 8,16-dietil-8-16-dihidro-diindolo[3,2-*a*:3',2'-*h*]fenazina (**4**) y 5,10,15-trimetil-10,15-dihidro-5*H*-diindolo[3,2-*a*:3',2'-*c*]carbazol (**5**)) presentan propiedades transportadoras de huecos. La naturaleza de la extensión del núcleo carbazol afecta a las características de los dispositivos OTFT fabricados con estos materiales, siendo los compuestos con mayor extensión π los que dan lugar a un rendimiento del dispositivo final más óptimo. El triindol **5** permite obtener OTFTs de *tipo p* con movilidades de hasta $7 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

Todas las moléculas sintetizadas a partir del núcleo triindol como base tienen propiedades semiconductoras de *tipo p*, pudiéndose preparar OTFT a partir de ellas mediante evaporación térmica al vacío. La introducción de cadenas alquílicas de mayor longitud en las posiciones nitrogenadas da lugar a capas con un grado de cristalinidad mayor, lo que se refleja en unas mejores características de los dispositivos OTFT preparados. La incorporación de unidades electro-dadoras en las posiciones 3, 8 y 13 del triindol resulta en materiales de capas ordenadas, que se disponen preferentemente con la dirección de la interacción π - π paralela al sustrato, favoreciendo el transporte de la carga en los dispositivos OTFTs de geometría *bottom-contact*. Los OTFTs fabricados con estos compuestos son estables al aire, exhibiendo movilidades de carga del orden de $\sim 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ y una relación $I_{\text{on}}/I_{\text{off}}$ de 10^3 . Los compuestos que contienen unidades tiofénicas son los que presentan valores de movilidad de carga, así como, una relación $I_{\text{on}}/I_{\text{off}}$ ligeramente superiores a sus análogos hidrocarbonados. La incorporación de unidades electro-dadoras en las posiciones 2, 7 y 12 del núcleo triindol confiere una conjugación electrónica más efectiva y mayor orden a las capas, resultando en OTFTs con movilidades de carga un orden superior, $\sim 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$, respecto a los funcionalizados en las posiciones 3, 8 y 13. Finalmente, la extensión del núcleo triindol con anillos bencénicos fusionados 5,12,19-trihexil-12,19-dihidro-5*H*-benzo[*i*]benzo[6,7]indolo[3,2-*a*]benzo[6,7]indolo[3,2-*c*]carbazol da lugar a un material con movilidades de carga inferiores al sistema base *N*-trihexiltriindol, aduciéndose este efecto a la menor planaridad que tiene la estructura aromática resultante. De los nuevos semiconductores orgánicos preparados, los sistemas 5,10,15-trihexil-2,7,12-(triofen-2-il)-10,15-dihidro-5*H*-diindolo[3,2-*a*:3',2'-*c*]

CONCLUSIONES

carbazol (32) y 2,7,12-tribenzo[b]tiofen-2-il-5,10,15-trihexil-10,15-dihidro-5*H*-diindolo[3,2-a:3',2'-c]carbazol (33) con las unidades tiofénicas en las posiciones 2, 7 y 12 son con los que se han obtenido OTFT con mejores características alcanzando movilidades de carga de $\sim 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ y una relación $I_{\text{on}}/I_{\text{off}}$ de 10^5 .

La incorporación de la unidad electro-aceptora tricivanilílica en los sistemas conductores de *tipo p* derivados del carbazol da lugar a materiales con propiedades semiconductoras de *tipo n*. No obstante, se requiere de un esqueleto aromático de extensión mínima para que tenga lugar el transporte de electrones. El análisis del empaquetamiento molecular permite relacionar la estructura química con la capacidad y características semiconductoras de cada material. El diseño del sistema bicarbazol con la unidad tricivanilílica permite la obtención de un material ambipolar con movilidad de huecos de $\mu_h \sim 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ y de electrones de $\mu_e \sim 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Finalmente, la introducción de una unidad tricivanilílica en el sistema triindol, de mayor extensión que el núcleo carbazol, mantiene las propiedades semiconductoras de *tipo p* del sistema base, mientras que la incorporación de una segunda unidad electro-aceptora da lugar a un material con capacidad de transportar electrones.

Los compuestos 1,3,5-tris((9-etil-9*H*-carbazol-3-il)etil)benzeno y 1,3,5-tris((9-(2-etilhexil)-9*H*-carbazol-3-il)etil)benzeno presentan emisión en la zona del azul con rendimientos cuánticos elevados (0.8) en solución. En estado sólido exhiben una emisión en el azul con coordenadas CIE (0.17, 0.11) próximas a las del *deep-blue* (CIE y inferior a 0.1). La presencia de las cadenas alquílicas en la posición nitrogenada de los carbazoles da lugar a materiales amorfos con temperatura de transición vítrea por encima de la temperatura ambiente. La utilización de estos materiales como capa emisora permiten obtener OLEDs con potenciales de encendido de $\sim 5 \text{ eV}$ y una luminancia máxima de 54 cd m^{-2} .

BIBLIOGRAFÍA

BIBLIOGRAFÍA

- [1] D.D. Eley, *Nature*, **1948**, *162*, 819.
- [2] H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, C. K. Chiang and A. J. Heeger, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1977**, 578.
- [3] C. K. Chiang, C. R. Fincher, Jr., Y. W. Park, A. J. Heeger, H. Shirakawa, E. J. Louis, S. C. Gau, and Alan G. MacDiarmid, *Phys. Rev. Lett.*, **1978**, *40*, 1472.
- [4] <https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/2000/summary>.
- [5] Y. Yao, H. Dong and W. Hu, *Adv. Mater.*, **2016**, *28*, 4513.
- [6] M. Zhu and C. Yang, *Chem. Soc. Rev.*, **2013**, *42*, 4963.
- [7] L. Dou, J. You, Z. Hong, Z. Xu, G. Li, R. A. Street and Y. Yang, *Adv. Mater.*, **2013**, *25*, 6642.
- [8] K. Myny, *Nat. Electron*, **2018**, *1*, 30.
- [9] A. C. Arias, J. D. MacKenzie, I. McCulloch, J. Rivnay and A. Salleo, *Chem. Rev.*, **2010**, *110*, 3.
- [10] Y. Shirota and H. Kageyama, *Chem. Rev.*, **2007**, *107*, 953.
- [11] C. R. Newman, C. D. Frisbie, D. A. da Silva Filho, J-L. Brédas, P. C. Ewbank and K. R. Mann, *Chem. Mater.*, **2004**, *16*, 4436.
- [12] L. Dou, Y. Liu, Z. Hong, G. Li and Y. Yang, *Chem. Rev.*, **2015**, *115*, 12633.
- [13] Y. Shirota and H. Kageyama, *Chem. Rev.*, **2007**, *107*, 953.
- [14] J. Dhar, U. Salzner and S. Patil, *J. Mater. Chem. C*, **2017**, *5*, 7404.
- [15] Y. Zhao, Y. Guo and Y. Liu, *Adv. Mater.*, **2013**, *25*, 5372.
- [16] <https://www.nobelprize.org/prizes/physics/1956/summary/>
- [17] A. Tsumura, K. Koezuka and T. Ando, *Appl. Phys. Lett.*, **1986**, *49*, 1210.

- [18] H. Chen, M. Hurhangee, M. Nikolka, W. Zhang, M. Kirkus, M. Neophytou, S. J. Cryer, D.Harkin, P.Hayoz, M. Abdi-Jalebi, C. R. McNeill, H. Siringhaus and I. McCulloch, *Adv. Mater.*, **2017**, 29, 1702523.
- [19] M. Li, C.An, W- Pisula and K Müllen, *Acc. Chem. Res.*, **2018**, 51, 1196.
- [20] K. Takimiya, T. Yamamoto, H. Ebata and T. Izawa, *Sci. Technol. Adv. Mater.*, **2007**, 8, 273.
- [21] M.Chen, L. Yan, Y. Zhao, I. Murtaza, H. Meng and W. Huang, *J. Mater. Chem. C*, **2018**, 6, 7416.
- [22] M.R. Niazi, R. Li, M.Abdelsamie, K.Zhao, D. H. Anjum, M. M. Payne, J.Anthony, D-M. Smilgies and A.Amassian, *Adv. Funct. Mater.*, **2016**, 26, 2371.
- [23] M. E. Roberts, S. C. B. Mannsfeld, N. Queraltó, C. Reese, J. Locklin, W. Knoll and Z. Bao, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, **2008**, 105, 12134.
- [24] H. Jiang,X. Yang,Z. Cui,Y. Liu,H. Li,W. Hu and C. Kloc, *Cryst.Eng.Comm.*, **2014**, 16, 5968.
- [25] Z. Bao, A. J. Lovinger and A. Dodabalapur, *Appl. Phys. Lett.*, **1996**, 69, 3066.
- [26] K. Takimiya, S. Shinamura, I. Osaka and E. Miyazaki, *Adv. Mater.*, **2011**, 23, 4347.
- [27] M. J. Kang, I. Doi, H. Mori, E. Miyazaki, K. Takimiya, M. Ikeda and H. Kuwabara, *Adv. Mater.*, **2011**, 23, 1222.
- [28] A- N. Lakshminarayana, Albert Ong and C. Chi, *J. Mater. Chem. C*, **2018**, 6, 3551.
- [29] Z. Bao, A. J. Lovinger and J. Brown, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, 120, 207.
- [30] C. Liu, C. Xiao, Y. Li, W. Hu, Z. Li and Z. Wang, *Chem. Commun.*, **2014**, 50, 12462.
- [31] R. Schmidt, J. H. Oh, Y-S. Sun, M. Deppisch, A-M. Krause, K. Radacki, H. Braunschweig, M. Koenemann, P. Erk, Z. Bao and F. Wuerthner, *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, 131, 6215.
- [32] B. A. Jones, A. Facchetti, M. R. Wasielewski and T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, 129, 15259.
- [33] J. H. Oh, S-L. Suraru, W-Y. Lee, M. Koenemann, H. W.Hoeffken, C. Roeger, R. Schmidt, Y. Chung, W-C. Chen, F. Wuerthner and Z. Bao, *Adv. Funct. Mater.*, **2010**, 20, 2148.
- [34] A. Dodabalapur, H. E. Katz, L. Torsi and R. C. Haddon, *Science*, **1995**, 269, 1560.
- [35] E. J. Meijer, D. M. de Leeuw, S. Setayesh, E. van Veenendaal, B. H. Huisman, P. W. M. Blom, J. C. Hummelen, U. Scherf and T. M. Klapwijk, *Nat. Mater.*, **2003**, 2, 678.

- [36] M. L. Tang, A. D. Reichardt, N. Miyaki, R. M. Stoltenberg and Z. Bao, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, *130*, 6064.
- [37] M. L. Tang, A. D. Reichardt, T. Siegrist, S. C. B. Manssfield and Z. Bao, *Chem. Mater.*, **2008**, *20*, 4669.
- [38] R. Pfattner, M. Mas-Torrent, I. Bilotti, A. Brillante, S. Milit, F. Liscio, F. Biscarini, T. Marszalek, J. Ulanski, A. Nosal, M. Gazicki-Lipman, M. Leufgen, G. Schmidt, L. W. Molenkamp, V. Laukhin, J. Veciana and C. Rovira, *Adv. Mater.*, **2010**, *22*, 4198.
- [39] R. A. L. Silva, A. I. Neves, M. L. Afonso, I. C. Santos, E. B. Lopes, F. Del Pozom R. Pfattner, M. Mas-Torrent, C. Rovira, M. Almeida and D. Belo, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2013**, 2440.
- [40] H. B. Akkerman, S. C. B. Manssfield, A. P. Kaushik, E. Verploegen, L. Burnier, A. P. Zoombelt, J. D. Staathoff, S. Hong, S. Atahan-Evrenk, X. Liu, A. Aspuru-Guzik, M. F. Toney, P. Clancy and Z. Bao, *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, *135*, 11006.
- [41] M. Pope, H. P. Kallmann and P. Magnante, *J. Chem. Phys.*, **1963**, *38*, 2042.
- [42] C. W. Tang and S. A. VanSlyke, *Appl. Phys. Lett.*, **1987**, *51*, 913.
- [43] Y. Im, S-Y. Byun, J-H. Kim, D- R. Lee, C- S. Oh, K-S. Yook, and J- Y. Lee, *Adv. Funct. Mater.*, **2017**, *27*, 1603007.
- [44] M-C. Hung, J-L. Liao, S-A. Chen, S-H. Chen and A-C. Su, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, 14576.
- [45] P. Strohriegl and J. V. Grazulevicius, *Adv. Mater.*, **2002**, *14*, 1439.
- [46] X. Yang, X. Xu and G. Zhou, *J. Mater. Chem. C*, **2015**, *3*, 913.
- [47] J-Y. Hu, Y-J. Pu, F. Satoh, S. Kawata, H. Katagiri, H. Sasabe and J. Kido, *Adv. Funct. Mater.*, **2014**, *24*, 2064.
- [48] P-I. Shih, C-Y. Chuang, C-H. Chien, E. W-G. Diau and C-F. Shu, *Adv. Funct. Mater.*, **2007**, *17*, 3141.
- [49] S. Tao, Y. Zhou, C-S. Lee, X. Zhang and Shu, *Chem. Mater.*, **2010**, *22*, 2138.
- [50] P. Y. Chou, H. H. Chou, Y. H. Chen, T. H. Su, C. Y. Liao, H. W. Lin, W. C. Lin, H. Y. Yen, I. C. Chen and C. H. Cheng, *Chem. Commun.*, **2014**, *50*, 6869.
- [51] Y. Leng, *Materials Characterization: Introduction to Microscopic and Spectroscopic Methods*, Wiley-VCH, Weinheim, Germany, **2013**.

- [52] B. Valeur, *Molecular Fluorescence: Principles and Applications*, Wiley-VCH, **2001**.
- [53] G. A. Crosby and J. N. Demas, *J. Phys. Chem.*, **1971**, *75*, 991.
- [54] A. J. Bard and L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, WILEY-VCH, New York, **2001**.
- [55] C. M. Cardona, W. Li, A. E. Kaifer, D. Stockdale and G. C. Bazan, *Adv. Mater.*, **2011**, *23*, 2367.
- [56] P. Bujak, I. Kulszewicz-Bajer, M. Zagorska, V. Maurel, I. Wielgus and A. Pron, *Chem. Soc. Rev.*, **2013**, *42*, 8895.
- [57] Hisao Ishii, Kiyoshi Sugiyama, Eisuke Ito and Kazuhiko Sek, *Adv. Mater.*, **1999**, *11*, 605.
- [58] E. Miyamoto, Y. Yamaguchi and M. Yokoyama, *Electrochemistry*, **1989**, *28*, 364.
- [59] D. Yamashita, Y. Nakajima, A. Ishizaki and M. Uda, *Journal of Surface Analysis*, **2008**, 24,433.
- [60] A. Kokl, K. Yang and J. Kumar, *Sci., Part B: Polym. Phys.* **2012**, *50*, 1130.
- [61] V. Coropceanu, J. Cornil, D. A. da Silva Filho, Y. Olivier, R. Silbey and J. Bredas, *Chem. Rev.*, **2007**, *107*, 926.
- [62] V. Mimaite, J.V. Grazulevicius, R. Laurinaviciute, D. Volyniuk, V. Jankauskas and G. Sini. *J. Mater. Chem. C*, **2015**, *3*, 11660.
- [63] G. Lanzani, *Photophysics of Molecular Materials*. WILEY-VCH, **2006**.
- [64] S. M. Vaezi-Nejad, *Int. J. Electron*, **1978**, *62*, 361.
- [65] S. Casalini, C-A. Bortolotti, F. Leonardi and Fabio Biscarini, *Chem. Soc. Rev.*, **2017**, *46*, 40.
- [66] S. R. Walter, J. Youn, J.D. Emery, S. Kewalramani, J. W. Hennek, M. J. Bedzyk, A. Facchetti, T.J. Marks and F. M. Geiger, *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, *134*, 11726.
- [67] H. Phan, M. J. Ford, A. T. Lill, M. Wang, G. C. Bazan and T-Q. Nguyen, *Adv. Funct. Mater.*, **2018**, *28*, 1707221.
- [68] H.H. Choi, K. Cho, C. D. Frisbie, H. Sirringhaus and V. Podzorov, *Nat. Mater.*, **2018**, *17*, 2.
- [69] D. Braga and G. Horowitz, *Adv. Mater.*, **2009**, *21*, 1473.

- [70] E.G. Bittle, J. I. Basham, T. N. Jackson, O. D. Jurchescu and D. J. Gundlach, *Nat. Commun.*, **2016**, 7, 1.
- [71] I. McCulloch, A. Salleo and M. Chabinye, *Science*, **2016**, 352, 1521.
- [72] Y. Wen, Y. Liu, Y. Guo, G. Yu and W. Hu, *Chem. Rev.*, **2011**, 111, 3358.
- [73] P-L T. Boudreault, S. Wakim, N. Blouin, M. Simard, C. Tessier, Y. Tao and M. Leclerc, *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, 129, 9125.
- [74] N. Yoshimoto, H. Brisset, J. Ackermann and C. Videlot-Ackermann. *OJ. App.S.*, **2012**, 2, 283.
- [75] B. Minaev, G. Baryshnikov and H. Agren, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2014**, 16, 1719.
- [76] G. M. Farinola and R. Ragni, *Chem. Soc. Rev.*, **2011**, 40, 3467.
- [77] S.R. Forrest, D.C. Bradley and M.E. Thompson, *Adv. Mater.*, **2003**, 15, 1043.
- [78] S. Castellanos, V. Gaidelis, V. Jankauskas, J. V. Grazulevicius, E. Brillas, F. López-Calahorra, L. Juliá and D. Velasco, *Chem. Commun.*, **2010**, 46, 5130.
- [79] A. Tomkeviciene, J. V. Grazulevicius, D. Volyniuk, V. Jankauskas and G. Sini, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2014**, 16, 13932.
- [80] P. Sigwalt, G. Wegner, J-F. Morin, M. Leclerc, D. Adès and A. Siove, *Macromol. Rapid Commun.*, **2005**, 26, 761.
- [81] M. Reig, J. Puigdollers and D. Velasco, *J. Mater. Chem. C*, **2015**, 3, 506.
- [82] T. Tokuda, K. Murashiro, M. Kubo, H. Masu, M. Imanari, H. Seki, N. Aoki, Y. Ochiai, H. Kanoh and K. Hoshino, *Langmuir* **2012**, 28, 16430.
- [83] S. H. Tucker, *J. Chem. Soc.* **1926**, 129, 546.
- [84] J. Simokaitiene, J.V. Grazulevicius, V. Jankauskas, R. Rutkaite and J. Sidaravicius, *Dyes and Pigments*, **2008**, 79, 40.
- [85] E. Fanghanel and D. Chtcheglov, *J. Prakt. Chem.*, **1996**, 338, 731.
- [86] M. Franceschin, L. Ginnari-Satriani, A. Alvino, G. Ortaggi and A. Bianco, *Eur. J. Org. Chem.*, **2010**, 134.
- [87] M. Tsai, Y-H. Hong, C-H. Chang, H-C. Su, C-C Wu, A. Matoliukstyte, J. Simokaitiene, S. Grigalevicius, J. V. Grazulevicius and Chao-Ping Hsu, *Adv. Mater.*, **2007**, 19, 862.

BIBLIOGRAFÍA

- [88] I. Bulut, P. Chávez, A. Mirloup, Q. Huault, A. Hébraud, B. Heinrich, S. Fall, S. Méry, R. Ziessel, T. Heiser, P. Lèveque and N. Leclerc, *J. Mater. Chem. C.*, **2016**, *4*, 429.
- [89] X. Qian, Y-Z. Zhu, J. Song, X-P. Gao and J-Y. Zheng, *Org. Lett.*, **2013**, *15*, 6034.
- [90] W-Y. Lai, Q-Y. He, R. Zhu, Q-Q. Chen and W. Huang, *Adv. Funct. Mater.*, **2008**, *18*, 265.
- [91] C. Ruiz, I. Arrechea-Marcos, A. Benito-Hernández, E. Gutierrez-Puebla, M. A. Monge, J. T. López Navarrete, M. C. Ruiz Delgado, R. Ponce Ortiz and Berta Gómez-Lor, *J. Mater. Chem. C.*, **2018**, *6*, 50.
- [92] M. Reig, G. Bagdziunas, A. Ramanavicius, J. Puigdollers and D. Velasco, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2018**, *26*, 17889.
- [93] G. Turkoglu, M. E. Cinar and T. Ozturk. *Top Curr Chem.*, **2017**, *375*, 84.
- [94] T. Lei, J-Y. Wang and J. Pei, *Chem. Mater.*, **2014**, *26*, 594.
- [95] C-H. Lee, Y-Y. Lai, J-Y. Hsu, P-K. Huang and Y-J. Cheng, *Chem. Sci.*, **2017**, *8*, 2942.
- [96] S. Fletcher, *Org. Chem. Front.*, **2015**, *2*, 739.
- [97] C. Crestini and R. Saladino, *Synth. Commun.*, **1994**, *24*, 2835.
- [98] N. Miyaura and A. Suzuki, *Chem. Rev.*, **1995**, *95*, 2457.
- [99] H. Srour, T-H. Doan, E. Da Silva, R. J. Whitby and B. Witulsk, *J. Mater. Chem. C.*, **2016**, *4*, 6270.
- [100] E. M. García-Frutos, C. Coya, E. Gutierrez, A. Monge, A. de Andrés and B. Gómez-Lor, *Proc. of SPIE, Org.* **2010**, *7778*, 777806.
- [101] S. Kato, S. Shimizu, H. Taguchi, A. Kobayashi, S. Tobita and Yosuke Nakamura, *J. Org. Chem.*, **2012**, *77*, 3222.
- [102] P. T. Boudreault, S. Wakim, M. L. Tang, Y. Tao, Z. Bao and M. Leclerc, *J. Mater. Chem.*, **2009**, *19*, 2921.
- [103] A. J. Bard, L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, John Wiley and Sons, Inc., New York, **2001**.
- [104] M. Makosza and J. Winiarski, *J. Org. Chem.*, **1984**, *49*, 1494.
- [105] B. C. G. Söderberg, S. R. Banini, M. R. Turner, A. R. Minter and A. K. Arrington, *Synthesis*, **2008**, *6*, 903.

- [106] S. Sestito, G. Nesi, S. Daniele, A. Martelli, M. Digiacomio, A. Borghini, D. Pietra, V. Calderone, A. Lapucci, M. Falasca, P. Parrella, A. Notarangelo, M. C. Breschi, M. Macchia, C. Martini and S. Rapposelli, *Eur. J. Med. Chem.*, **2015**, *105*, 274.
- [107] J-W. Yu, S. Mao and Y-Q. Wang, *Tetrahedron Lett.*, **2015**, *56*, 1575.
- [108] X. Gao and Y. Hu, *J. Mater. Chem. C*, **2014**, *2*, 3099.
- [109] Y. Zhao, Y. G. and Y. Liu, *Adv. Mater.*, **2013**, *25*, 5372.
- [110] J. E. Anthony, A. Facchetti, M. Heeney, S.R. Marder and X. Zhan, *Adv. Mater.*, **2010**, *22*, 3876.
- [111] L. Dou, Y. Liu, Z. Hong, G. Li and Y. Yang, *Chem. Rev.*, **2015**, *115*, 12633.
- [112] M. Reig, G. Bagdziunas, D. Volyniuk, J. V. Grazulevicius and D. Velasco, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2017**, *19*, 6721.
- [113] M. Reig, J. Puigdollers and D. Velasco, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2018**, *20*, 1142.
- [114] C. Lambert, W. Gaschler, E. Schmäzlin, K. Meerholz and C. Bräuchle, *J. Chem. Soc.*, **1999**, *3*, 577.
- [115] J. K. Kwon, J. H. Cho, Y-S. Ryu, S. H. Oh and E. K. Yum, *Tetrahedron*, **2011**, *67*, 4820.
- [116] R. A. Marcus, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1993**, *32*, 1111.
- [117] M. Franceschin, L. Ginnari-Satriani, A. Alvino, G. Ortaggi and A. Bianco, *Eur. J. Org. Chem.*, **2010**, 134.
- [118] M. Reig, G. Bubniene, W. Cambarau, V. Jankauskas, V. Getautis, E. Palomares, E. Martínez-Ferrero and D. Velasco, *RSC Adv.*, **2016**, *6*, 9247.
- [119] M. Reig, C. Gozávez, R. Bujaldón, G. Bagdziunas, K. Ivaniuk, N. Kostiv, D. Volyniuk, J. V. Grazulevicius and D. Velasco, *Dyes Pigm.*, **2017**, *137*, 24.
- [120] R. Chinchilla and C. Nájera, *Chem. Rev.*, **2007**, *107*, 874.
- [121] E. K. Galván-Miranda, H. M. Castro-Cruz, J. A. Arias-Orea, M. Lurlo, G. Valenti, M. Marcaccio and N. A. Macías-Ruvalcaba, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2016**, *18*, 15025.
- [122] R. A. Al-Balushi, A. Haque, M. Jayapal, M. K. Al-Suti, J. Husband, M. S. Khan, O. F. Koentjoro, K. C. Molloy, J. M. Skelton and P. R. Raithby, *Inorg. Chem.*, **2016**, *55*, 6465.
- [123] A. Shanmugaraju, K. Bar, K-W. Chi and P. S. Mukherjee, *Organometallics*, **2010**, *29*, 2971.

BIBLIOGRAFÍA

[124] J-Li, D. Liu, Y. Li, C-S. Lee, H-L. Kwong and S. Lee, *Chem. Mater.*, **2005**, *17*, 1208.

[125] A. Bucinskas, G. Bagdziunas, A. Tomkeviciene, D. Volynyuk, N. Kostiv, D. Gudeika, V. Jankauskas, M. Rutkis and J. V. Grazulevicius, *RSC Adv.*, **2015**, *5*, 49577.

[126] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr.* **2008**, *A64*, 112.

**PARTE
EXPERIMENTAL**

PARTE EXPERIMENTAL

1.1. Materiales, disolventes y reactivos

Todos los productos químicos utilizados fueron de calidad comercial y se utilizaron tal y como se recibieron. Tetrahidrofurano y diclorometano se destilaron a partir de una solución que contenía sodio/benzofenona y CaH_2 , respectivamente, bajo atmósfera inerte. La DMF y el CHCl_3 anhidros comerciales se conservaron sobre tamiz molecular activado de 4 Å bajo atmósfera de nitrógeno. Las reacciones fueron controladas mediante cromatografía de capa delgada, utilizando placas analíticas de gel de sílice 60 F₂₅₄ (Merck) y visualizándolas mediante luz ultravioleta. Las cromatografías en columna *flash* se han realizado utilizando gel de sílice (SiO_2 , SDS, 230-240 mesh).

1.2. Instrumentación y métodos

1.2.1. Síntesis y caracterización físico-química

Reacciones con microondas. Las reacciones se llevaron a cabo en un vial de capacidad útil de 0.5-2 mL o 10-25 mL cerrado herméticamente, utilizando un instrumento *Biotage initiator* con la versión de *software* 1.1 2795, a partir del cual se seleccionaba el tiempo y la temperatura de reacción requerida para la reacción.

Espectroscopia de RMN. Los RMN de ^1H y de ^{13}C se han registrado en el equipo de 400 MHz (*Varian Mercury* o *Bruker Avance III*). Los espectros de RMN se han procesado con el programa MestReNova utilizando las señales de los disolventes como referencias internas. Las señales se describen como singulete (s), doblete (d), doblete de doblete (dd), triplete (t), cuadruplete (q) y multiplete (m).

Espectrometría de masas. Los espectros de masas obtenidos mediante las técnicas de ionización química (CI-MS) y MALDI-TOF se realizaron en los equipos *HEWLETT-PACKARD HP-5988A MALDI-TOF* y *Applied Biosystems MDS SCIEX 4800*, respectivamente. Los espectros de masas de alta

resolución (HRMS) se han registrado en un instrumento LC/MSD-TOF *Agilent Technologies* mediante la técnica de electrospray (ESI-MS).

Difracción de rayos X de monocristal. La determinación de la estructura cristalina de los materiales orgánicos se llevó a cabo en un difractor D8 Venture con un monocromador de Mo microfocus ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$). La estructura se resolvió utilizando el software *Bruker SAINT* y, en algunos casos, se refinó mediante *SHELXL*.^[126]

Análisis termogravimétrico. Los análisis termogravimétricos se realizaron utilizando un equipo *TA Q50* o un *Mettler Toledo TGA/SDTA 851e* bajo atmósfera de nitrógeno a una velocidad de $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ o $20 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$.

Calorimetría diferencial de barrido. Los análisis de DSC se realizaron utilizando el calorímetro *Mettler Toledo DSC-822e* a una velocidad de $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ bajo atmósfera de nitrógeno.

Espectroscopia UV-Vis. Los espectros de UV-Vis se registraron en un espectrofotómetro *Varian Cary UV-Vis-NIR 500E* o *50Bio*.

Espectros de emisión. Los espectros de emisión se registraron en un espectrofotómetro *Edinburgh FLS980* o un PTI equipado con una lámpara *LPS-220B*, sistema de detección con fotomultiplicador 814 y software *Felix 32*. Los rendimientos cuánticos absolutos se determinaron mediante una esfera de integración.

Voltamperometría cíclica. Las medidas voltamperométricas se han llevado a cabo en una celda de tres electrodos utilizando un potenciostato/galvanostato *AUTOLAB* con equipamiento *PGTAT30* y software *GPES*. Todos los voltamogramas se han registrado a una velocidad de barrido de 100 mV s^{-1} bajo atmósfera de argón. Se han utilizado los electrodos de Ag/Ag^+ (0.01M AgNO_3 en acetonitrilo), de platino y de carbono vítreo como electrodos de referencia, auxiliar y trabajo, respectivamente. Las soluciones se han preparado en diclorometano (1mM), utilizando como electrolito soporte hexafluorofosfato de tetrabutilamonio (TBAPF_6) (0.1 M). Para cada compuesto, los potenciales se han referenciado respecto al potencial estándar $E^0_{(\text{Fc}^+/\text{Fc})}$ experimental.

El potencial de ionización (PI) o la afinidad electrónica (AE) se estimaron a partir del potencial *onset* de oxidación o reducción como $\text{PI} = \text{oxi}E_{\text{onset vs Fc}^+/\text{Fc}} + 5.39$ y $\text{AE} = \text{oxi}E_{\text{onset vs Fc}^+/\text{Fc}} + 5.39$,

respectivamente. El valor de 5.39 eV corresponde al potencial estándar de Fc^+/Fc en la escala de Fermi.

Potencial de ionización en estado sólido. El potencial de ionización en estado sólido se determinó utilizando la técnica de emisión fotoelectrónica al aire. El compuesto orgánico se depositó mediante evaporación térmica al vacío (10^{-6} mbar) o por *spin coating* sobre un sustrato de vidrio revestido de óxido de estaño dopado con flúor. Para la obtención del espectro de emisión fotoelectrónica, se aplicó a la muestra un potencial negativo de 300 V bajo irradiación simultánea con luz monocromática. El registro de la intensidad de corriente que circula a través de la muestra se midió mediante un electrómetro *Keithley 6517B*. La medida se repite a diferentes energías de irradiación, que va aumentando progresivamente. Para obtener luz monocromática se utilizó una fuente de luz ultravioleta de deuterio *ASBN-D130-CM* y un monocromador de *CM110 1/8m*.

Cálculos teóricos. El método de cálculo empleado para optimizar la estructura molecular y determinar los orbitales moleculares de los compuestos **39**, **41–44** y **46** ha sido mediante la teoría funcional de la densidad (DFT), utilizando como base de cálculo B3LYP/6-31G a partir del programa *Gaussian03*.

1.2.2. Propiedades de transporte de carga

Time of flight

Preparación de la muestra

El material orgánico se depositó por evaporación térmica al vacío (10^{-6} mbar) sobre un sustrato de vidrio revestido de óxido de indio y estaño (ITO), previamente limpiado con acetona, hasta obtener grosores de capa de entre 0.5 y 2 μm . A continuación se depositó el electrodo de aluminio (80 nm) por evaporación térmica al vacío (10^{-6} mbar) sobre el material orgánico utilizando una máscara metálica que define el área del dispositivo (0.06 cm^2). El grosor de las capas se determinó mediante un perfilómetro *Veeco DEKTAK 150*.

Caracterización del dispositivo

La muestra se irradia por la cara semitransparente del dispositivo mediante un laser *Nd:YAG EKSPILA NL300* a una longitud de onda de 355 nm y con un pulso de 3-6 ns, generando de esta manera las cargas en la superficie del semiconductor. A partir de un electrómetro *Keithley 6517B*, se aplica un

potencial al electrodo de ITO, y se registra el transitorio obtenido mediante un osciloscopio digital *Tektronix TDS 3032C*. Esta medida se repite a diferentes potenciales eléctricos. Para la caracterización de las propiedades de transporte de huecos el potencial aplicado es positivo, mientras que se aplica un potencial negativo para determinar las propiedades de transporte de electrones.

Xerographic time of flight

Preparación de las muestras

Sobre un vidrio con un área de 6.25 cm², se deposita una capa de aluminio por evaporación térmica al vacío (10⁻⁶ mbar). A continuación, el material orgánico se deposita sobre el aluminio por evaporación térmica al vacío o mediante la técnica de *spin casting*, disolviendo el material en THF.

Caracterización del dispositivo

Similar a la técnica de TOF, las cargas se generan en el semiconductor orgánico irradiando la muestra con un laser de nitrógeno a $\lambda = 337$ nm y con un pulso de 2 ns. En este caso, el potencial se aplica a través de una corona, y se registra el transitorio mediante un electrómetro. Esta medida se repite a diferentes potenciales eléctricos. Para la caracterización de las propiedades de transporte de huecos el potencial aplicado es positivo, mientras que se aplica un potencial negativo para determinar las propiedades de transporte de electrones.

1.2.3. Transistores orgánicos de capa delgada

Fabricación de los OTFT

La estructura escogida para la fabricación de los OTFTs ha sido la estructura escalonada (Sección 1.5, Parte General). Se ha utilizado como *gate*/dieléctrico una oblea de silicio cristalino oxidada térmicamente como (Si/SiO₂), que previamente se ha limpiado en acetona, isopropanol y agua mili-Q en baño de ultrasonidos, se ha secado con aire y se ha calentado a 120°C durante 5 min. Con el objetivo de mejorar el rendimiento de los dispositivos, se ha modificado la superficie del dieléctrico mediante la incorporación de una capa delgada de poliestireno (PS) o de una monocapa de octadeciltriclorosilano (OTS), siguiendo el protocolo descrito a continuación:

-**PS-SiO₂/Si**: la capa de poliestireno se ha depositado por *spin coating*, depositando 0.1 mL de una solución de PS en tolueno (4mg mL⁻¹) sobre la superficie de SiO₂ . Una vez recubierta la superficie, se hace girar durante 5 s a 500 rpm y después durante 30 s a 2500 rpm mediante un P6700 *spin coater*. A continuación la muestra se calienta a 120 °C durante 1 hora.

-**OTS-SiO₂/Si**: la monocapa de OTS se ha incorporado por inmersión del sustrato de Si/SiO₂ en una solución de OTS en tolueno (2 mM) durante 24 horas. A continuación el sustrato se limpia con tolueno, acetona e isopropanol en baño de ultrasonidos, se seca con nitrógeno y finalmente se ha calienta a 100 °C durante 10 minutos.

Se ha comprobado la modificación de la superficie del dieléctrico midiendo el ángulo de contacto que forma una gota en su superficie (Figura 1). La superficie de SiO₂ presentó un ángulo de 14°, mientras que la funcionalización con PS y OTS, la cual modifica la superficie a un carácter más hidrofóbico, presentaron ángulos de 74° y 92°, respectivamente.

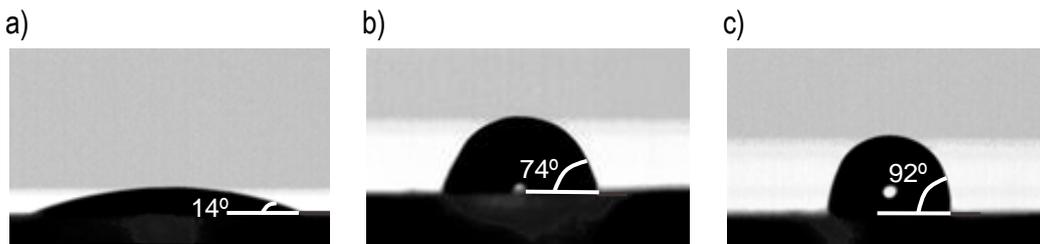


Figura 1.1. Determinación del ángulo de contacto con una gota de agua en la superficie de a) SiO₂ b) PS-SiO₂/Si c) OTS-SiO₂/Si.

A continuación, el material orgánico se depositó mediante evaporación térmica al vacío a una velocidad de depósito constante de 0.3 Å s⁻¹ hasta obtener un grosor de capa alrededor de 75 nm. A continuación, la muestra se transfirió a otra cámara de alto vacío en donde se evaporó el oro como electrodo de fuente y drenaje. Para definir las dimensiones de longitud (L) y anchura de canal (W) del transistor, en este caso de 2 mm y 80 μm, respectivamente, se utilizó una máscara metálica, que a la vez permite obtener varios OTFTs con las mismas características, en un mismo proceso de fabricación.

Caracterización de los OTFTs

Para la caracterización de los transistores se realizaron las medidas de transferencia, saturación y *output* tal y como se ha expuesto en la Sección 1.5 de la Parte general. La medidas se realizaron en

ausencia de luz y al aire utilizando el equipo *Agilent 4156C parameter analyser* o *Kiethley 2636A source meter*.

Difracción de rayos X con incidencia rasante de las capas

El análisis de la morfología de las capas se realizó mediante GIXRD depositando el compuesto orgánico por evaporación térmica al vacío (10^{-6} mbar) sobre un sustrato de Si/SiO₂ tratado con PS o OTS a una velocidad de 0.3 \AA s^{-1} hasta obtener un grosor de capa de 75 nm. Las medidas se realizaron utilizando un difractómetro *Malvern PANalytical X'Pert PRO MRD* con un detector *PIXcel*, un espejo parabólico Göbel y un colimador de placas paralelas al haz difractado. La muestra se irradió con Cu K α ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) a una potencia de trabajo de 45kV y 40 mA y con un ángulo de incidencia de $\omega \sim 0.2^\circ$.

Se ha realizado el análisis mediante GIXRD tanto del sustrato de Si/SiO₂ como de los sustratos tratados con PS u OTS (Figura 1.2) a fin de confirmar que la señal observada alrededor de 20° en algunos de los difractogramas de los materiales estudiados proviene de la naturaleza amorfa del sustrato de SiO₂.

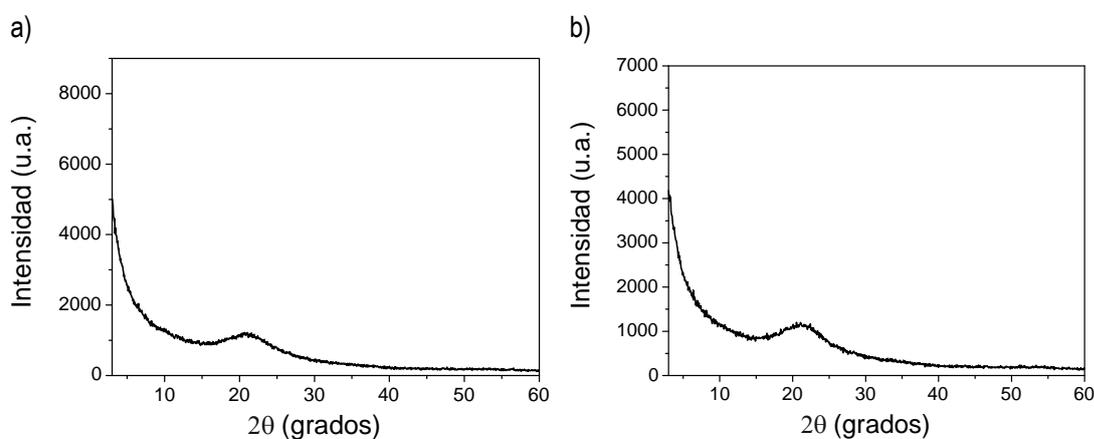


Figura 1.2. Difractograma de sustrato a) SiO₂ y b) Si/SiO₂ tratado con OTS.

Microscopia de fuerza atómica de las capas

Las imágenes de AFM de las capas se obtuvieron a partir de los sustratos preparados depositando el compuesto orgánico por evaporación térmica al vacío (10^{-6} mbar) sobre Si/SiO₂ tratado con PS u OTS

a una velocidad de 0.3 \AA s^{-1} hasta obtener un grosor de capa de 75 nm. Las imágenes se registraron con un sistema de *AFM Dimension 3100* conectado a una unidad electrónica *Nanoscope IVa (Bruker)*.

1.2.4. Diodos orgánicos emisores de luz

Fabricación de los OLEDs

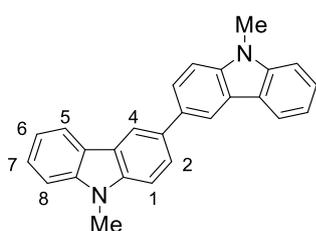
A un sustrato de vidrio revestido de óxido de indio y estaño (ITO) previamente se le realizó un tratamiento con plasma a 120W durante 60 segundos seguido de un tratamiento con oxígeno a un caudal de $10 \text{ cm}^3/\text{min}$ durante 1 minuto. A continuación se llevó a cabo la deposición de las distintas capas que constituyen la estructura del OLED. En primer lugar se depositó una solución de PEDOT:PSS (*Clevios PV P Al4083 de H.C. Starck*) sobre el sustrato de ITO mediante *spin coating* a 4000 rpm durante 60 segundos y se dejó secar al aire a $120 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 3h (grosor de capa de unos 25 nm). A continuación se depositó por *spin coating* 0.2 mL de una solución del material emisor **50** o **51** (10 mg/mL del compuesto **50** o **51** en THF o clorobenceno) a 1000 rpm durante 60 segundos y se dejó secar al vacío durante 1h, obteniendo grosores de capa entre 40-70 nm. Seguidamente se depositó la capa de TPBI por evaporación térmica al vacío hasta obtener un grosor de capa de 20 nm. Finalmente se depositó por evaporación térmica al vacío los electrodos de calcio (14 nm) seguido del aluminio (100 nm) utilizando una máscara que permite definir el área del dispositivo fabricado (5 mm^2).

Caracterización del OLED

Para la caracterización de los OLEDs se realizaron simultáneamente las medidas de densidad de corriente y de luminancia en función del voltaje mediante un *Kiethley 26B6A source meter* y un *Konica-Minolta LS-100* respectivamente.

1.3. Síntesis y caracterización de los compuestos

1.3.1. 9,9'-Dimetil-9H,9H'-[3-3']bicarbazol (1)

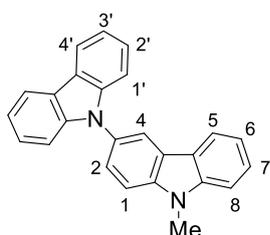


Se disuelve 9-metil-9H-carbazol (3.3 g, 18.2 mmol) en 70 mL de CHCl_3 anhidro bajo atmósfera inerte. A continuación, se añade FeCl_3 (12.0 g, 74.0 mmol) y la solución resultante se agita a temperatura ambiente durante 30 minutos. Seguidamente, se añade metanol a la mezcla de

reacción observándose la formación de un precipitado, el cual se filtra. El sólido se purifica mediante cromatografía en columna *flash* utilizando como eluyente una mezcla de hexano y diclorometano (1:1 v/v). El compuesto **1** se obtiene como un sólido blanco con un rendimiento del 73 % (2.4 g, 6.7 mmol).

¹H RMN (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ (ppm): 8.55 (d, ⁴*J* = 2 Hz, H⁴, 2H), 8.26 (d, ³*J* = 8 Hz, H⁵, 2H), 7.89 (dd, ³*J* = 9 Hz, ⁴*J* = 2 Hz, H², 2H), 7.67 (d, ³*J* = 9 Hz, H¹, 2H), 7.58 (d, ³*J* = 8 Hz, H⁸, 2H), 7.50–7.46 (m, H⁷, 2H), 7.24–7.21 (m, H⁶, 2H), 3.92 (s, 2 × N–CH₃, 6H). **¹³C RMN** (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ (ppm): 141.1, 139.7, 132.2, 125.8, 125.0, 122.7, 122.3, 120.4, 118.7, 118.2, 109.4, 109.2, 29.1. **UV-Vis** (CH₂Cl₂) λ_{\max} (ϵ / dm³ mol⁻¹ cm⁻¹): 303 (76660) nm. **HRMS** (ESI-MS) *m/z*: calculado para C₂₆H₂₁N₂: 361.1699 (M+H)⁺, encontrado: 361.1684.

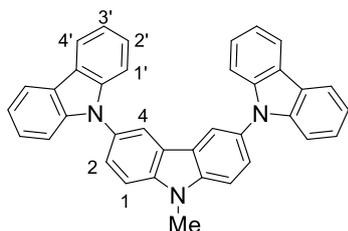
1.3.2. 9-Metil-9H-3,9'-bicarbazol (2)



Se disuelve 9H-carbazol (383 mg, 2.3 mmol), **8** (1.0 g, 3.5 mmol), K₂CO₃ (1.31 g, 9.5 mmol), 18-Crown-6 (80 mg, 0.3 mmol) y cobre en polvo (314 mg, 4.9 mmol) en 40 mL de DMF anhidra. La mezcla de reacción se calienta a 150 °C bajo atmósfera inerte durante 24 horas. A continuación, la solución se deja enfriar a temperatura ambiente, se diluye en agua y el producto se extrae con acetato de etilo. El extracto combinado se seca sobre Na₂SO₄, se filtra al vacío y el disolvente se evapora a presión reducida. El crudo obtenido se purifica mediante cromatografía en columna *flash* utilizando como eluyente una mezcla de hexano y diclorometano (9:1 v/v). El compuesto **2** se obtiene como un sólido blanco con un rendimiento del 62 % (751 mg, 2.2 mmol).

¹H RMN (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 8.23 (d, ⁴*J* = 2 Hz, H⁴, 1H), 8.19-8.17 (m, H^{4'}, 2H), 8.06 (d, ³*J* = 8 Hz, H⁵, 1H), 7.62-7.56 (m, H² y H¹, 2H), 7.55-7.51 (m, H⁷, 1H), 7.47 (d, ³*J* = 8 Hz, H⁸, 1H), 7.43-7.32 (m, H^{2'} y H^{1'}, 4H), 7.31-7.21 (m, H^{3'} y H⁶, 3H), 3.94 (s, N–CH₃, 3H). **¹³C RMN** (100 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 142.1, 141.8, 140.3, 129.0, 126.6, 126.0, 125.4, 123.8, 123.2, 122.6, 120.7, 120.4, 119.7, 119.7, 119.5, 110.0, 109.6, 109.0, 29.5. **UV** (CH₂Cl₂) λ_{\max} (ϵ / dm³ mol⁻¹ cm⁻¹): 263 (41509), 294 (28888) nm. **CI-MS** *m/z*: calculado para C₂₅H₁₉N₂: 347.2 (M+H)⁺, encontrado: 347.6 (M+H)⁺.

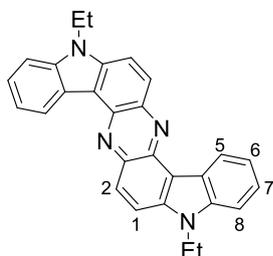
1.3.3. 9-Metil-9H-3,9':6,9''-tercarbazol (3)



Se disuelve 9H-carbazol (1.5 g, 9.0 mmol), **9** (1.0 g, 2.3 mmol), K₂CO₃ (1.8 g, 1.3 mmol), 18-Crown-6 (60 mg, 0.23 mmol) y cobre en polvo (661 mg, 10.0 mmol) en 35 mL de DMF anhidra. La mezcla de reacción se calienta a 150 °C bajo atmósfera inerte durante 48 horas. A continuación, la solución se deja enfriar a temperatura ambiente, se diluye en agua y el producto se extrae con acetato de etilo. El extracto combinado se seca sobre Na₂SO₄, se filtra al vacío y el disolvente se evapora a presión reducida. El crudo obtenido se purifica mediante cromatografía en columna *flash* utilizando como eluyente una mezcla de hexano y diclorometano (5:1 v/v). El compuesto **3** se obtiene como un sólido blanco con un rendimiento del 45 % (532 mg, 1.0 mmol).

¹H RMN (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 8.23 (d, ⁴J = 2 Hz, H⁴, 2H), 8.16 (d, ³J = 8 Hz, H⁴, 4H), 7.69-7.68 (m, H¹ y H², 4H), 7.42-7.37 (m, H², 4H), 7.36 (d, ³J = 8 Hz, H¹, 4H), 7.30-7.26 (m, H³, 4H), 4.08 (s, N-CH₃, 3H). **UV-Vis** (CH₂Cl₂) λ_{max} (ε / dm³ mol⁻¹ cm⁻¹): 264 (57024), 294 (49034) nm. **MS** (CI): *m/z* encontrado C₃₇H₂₆N₃ (M+H)⁺ 512.2; found 512.8 (M+H)⁺.

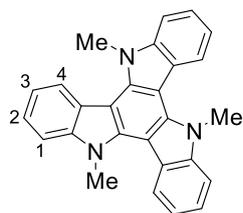
1.3.4. 8,16-Dietil-8-16-dihidro-diindolo[3,2-a:3',2'-h]fenazina (4)



Se disuelve **10** (2.0 g, 8.3 mmol) en 55 mL de etanol a reflujo. A continuación, se añaden 11 mL de una solución al 30% de KOH y Zn en polvo, manteniendo la mezcla de reacción a reflujo durante 4 horas. En caliente, se filtra la solución y se deja reposar durante 24h al aire, observándose la formación de un precipitado, el cual se filtra. El sólido se purifica mediante cromatografía en columna *flash* utilizando como eluyente una mezcla de hexano y diclorometano (2:1 v/v). El compuesto **4** se obtiene como un sólido naranja con un rendimiento del 12 % (412 mg, 1.0 mmol).

¹H RMN (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 9.33 (d, ³J = 7 Hz, H⁵, 2H), 8.41 (d, ³J = 9 Hz, H², 2H), 8.08 (d, ³J = 9 Hz, H¹, 2H), 7.63 (d, ³J = 8 Hz, H⁸, 2H), 7.59-7.54 (m, H⁷, 2H), 7.53-49 (m, H⁶, 2H), 4.63 (q, ³J = 7 Hz, 2 × N-CH₂, 4H), 1.24 (t, ³J = 7 Hz, 2 × CH₃, 6H). **UV-Vis** (CH₂Cl₂) λ_{max} (ε / dm³ mol⁻¹ cm⁻¹): 324 (68793), 435 (18160) nm. **HRMS** (ESI-MS) *m/z*: calculado para C₂₈H₂₃N₄: 415.1917 (M+H)⁺, encontrado 415.1926.

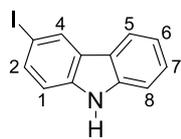
1.3.5. 5,10,15-Trimetil-10,15-dihidro-5H-diindolo[3,2-a:3',2'-c]carbazol (5)



Se disuelve **11** (0.28 g, 0.81 mmol) en DMF anhidra bajo atmósfera inerte. A continuación, se adiciona NaH (98 mg, 4.1 mmol, dispersión en aceite mineral al 60 %) en pequeñas porciones y la solución resultante se agita a temperatura ambiente durante 30 minutos. Seguidamente, se añade yoduro de metilo (166 μ L, 2.7 mmol) y la mezcla de reacción se deja agitando a temperatura ambiente durante 30 minutos. La solución se diluye en agua y el producto se extrae con diclorometano. El extracto combinado se seca sobre Na₂SO₄, se filtra al vacío y el disolvente se evapora a presión reducida. El crudo obtenido se purifica mediante cromatografía en columna *flash* utilizando como eluyente una mezcla de hexano y diclorometano (5:1 v/v). El compuesto **5** se obtiene como un sólido blanco con un rendimiento del 84 % (0.26 g, 0.7 mmol).

¹H RMN (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 8.47 (d, ³J = 8 Hz, H⁴, 3H), 7.59 (d, ³J = 8 Hz, H¹, 3H), 7.49–7.45 (m, H², 3H), 7.37–7.33 (m, H³, 3H), 4.48 (s, 3 \times N–CH₃, 9H). **¹³C RMN** (100 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 142.1, 139.2, 123.0 (2C), 121.9, 120.0, 109.8, 102.7, 36.1. **UV-Vis** (CH₂Cl₂) λ_{\max} (ϵ / dm³ mol⁻¹ cm⁻¹): 317 (79023) nm. **HRMS** (ESI-MS) *m/z*: calculado para C₂₇H₂₂N₃: 388.1808 (M+H)⁺, encontrado: 388.1810.

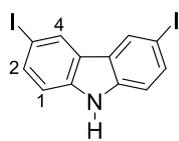
1.3.6. 3-Yodo-9H-carbazol (6)



Se disuelve en caliente 9H-carbazol (4.0 g, 23.9 mmol) en 100 mL de ácido acético. A continuación, se adiciona yoduro de potasio (2.7 g, 16.0 mmol) y la solución se calienta hasta 118 °C, temperatura a la cual se adiciona yodato de potasio (3.8 g, 18.0 mmol) en pequeñas porciones. La mezcla de reacción se lleva a ebullición durante 20 minutos. En caliente, se decanta la solución para separar el yodato de potasio sin reaccionar y se enfría a temperatura ambiente observándose la formación de un precipitado. El sólido se aísla por filtración al vacío y se recristaliza de metanol. El compuesto **6** se obtiene como un sólido marrón claro con un rendimiento del 22 % (1.5 g, 5.3 mmol).

¹H RMN (400 MHz, acetona-*d*₆) δ (ppm): 10.49 (s, N–H, 2H), 8.49 (d, ⁴J = 2 Hz, H⁴, 2H), 8.16 (d, ³J = 8 Hz, H⁵, 1H), 7.67 (dd, ³J = 9 Hz, ⁴J = 2 Hz, H², 1H), 7.53 (d, ³J = 8 Hz, H⁸, 1H), 7.45–7.40 (m, H⁷, 1H), 7.39 (d, ³J = 9 Hz, H¹, 1H), 7.23–7.19 (m, H⁶, 1H).

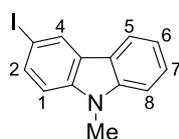
1.3.7. 3,6-Diyodo-9H-carbazol (7)



Se disuelve en caliente 9H-carbazol (4.0 g, 23.9 mmol) en 100 mL de ácido acético. A continuación, se adiciona yoduro de potasio (5.5 g, 33.1 mmol) y la solución se calienta hasta 118 °C, temperatura a la cual se adiciona yodato de potasio (7.9 g, 36.9 mmol) en pequeñas porciones. La mezcla de reacción se lleva a ebullición durante 20 minutos. En caliente, se decanta la solución para separar el yodato de potasio sin reaccionar y se enfría a temperatura ambiente observándose la formación de un precipitado. El sólido se aísla por filtración al vacío y se purifica mediante cromatografía en columna *flash* utilizando como eluyente una mezcla de hexano y acetato de etilo (20:1 v/v). El compuesto **7** se obtiene como un sólido blanco con un rendimiento del 56 % (5.6 g, 13.4 mmol).

¹H RMN (400 MHz, acetona-*d*₆) δ (ppm): 10.63 (s, N–H, 1H), 8.55 (d, ⁴J = 2 Hz, H⁴, 2H), 7.70 (dd, ³J = 9 Hz, ⁴J = 2 Hz, H², 2H), 7.40 (d, ³J = 9 Hz, H¹, 2H).

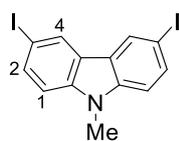
1.3.8. 9-Metil-3-yodo-9H-carbazol (8)



Se disuelve **6** (1.5 g, 5.1 mmol) en 20 mL de DMF anhidra bajo atmósfera inerte. A continuación, se adiciona NaH (307 mg, 7.7 mmol, dispersión en aceite mineral al 60 %) en pequeñas porciones y la solución resultante se agita a temperatura ambiente durante 30 minutos. Seguidamente, se añade yoduro de metilo (0.64 mL, 10.2 mmol) y la mezcla de reacción se deja agitando a temperatura ambiente durante 30 minutos. La solución se diluye en agua y el producto se extrae con diclorometano. El extracto combinado se seca sobre Na₂SO₄, se filtra al vacío y el disolvente se evapora a presión reducida. El crudo obtenido se purifica mediante cromatografía en columna *flash* utilizando como eluyente una mezcla de hexano y acetato de etilo (20:1 v/v). El compuesto **8** se obtiene como un sólido blanco con un rendimiento del 97 % (1.5 g, 4.9 mmol).

¹H RMN (400 MHz, acetona-*d*₆) δ (ppm): 8.49 (d, ⁴J = 2 Hz, H⁴, 1H), 8.17 (d, ³J = 8 Hz, H⁵, 1H), 7.74 (dd, ³J = 9 Hz, ⁴J = 2 Hz, H², 1H), 7.55 (d, ³J = 8 Hz, H⁸, 1H), 7.53–7.48 (m, H⁷, 1H), 7.42 (d, ³J = 9 Hz, H¹, 1H), 7.26–7.22 (m, H⁶, 1H), 3.89 (s, N–CH₃, 3H).

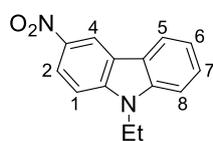
1.3.9. 9-Metil-3,6-diyodo-9H-carbazol (9)



Se disuelve **7** (3.0 g, 7.2 mmol) en 45 mL de DMF anhidra bajo atmósfera inerte. A continuación, se adiciona NaH (430 mg, 10.7 mmol, dispersión en aceite mineral al 60 %) en pequeñas porciones y la solución resultante se agita a temperatura ambiente durante 30 minutos. Seguidamente, se añade yoduro de metilo (0.90 mL, 14.3 mmol) y la mezcla de reacción se deja agitando a temperatura ambiente durante 30 minutos. La solución se diluye en agua y el producto se extrae con diclorometano. El extracto combinado se seca sobre Na₂SO₄, se filtra al vacío y el disolvente se evapora a presión reducida. El crudo obtenido se purifica mediante cromatografía en columna *flash* utilizando como eluyente una mezcla de hexano y acetato de etilo (20:1 v/v). El compuesto **9** se obtiene como un sólido blanco con un rendimiento del 87 % (2.7 g, 6.2 mmol).

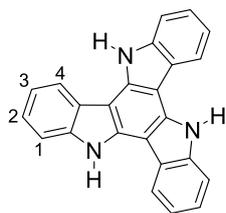
¹H RMN (400 MHz, acetona-*d*₆) δ (ppm): 8.54 (d, ⁴J = 2 Hz, H⁴, 2H), 7.77 (dd, ³J = 9 Hz, ⁴J = 2 Hz, H², 2H), 7.43 (d, ³J = 9 Hz, H¹, 2H), 3.90 (s, N-CH₃, 3H).

1.3.10. 9-Etil-3-nitro-9H-carbazol (10)



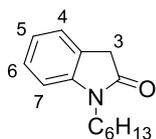
Se adiciona Cu(NO₃)₂·2.5H₂O (710 mg, 3.1 mmol) en 35 mL de anhídrido acético y 17.5 mL de ácido acético y la solución se agita a 30 °C durante 30 minutos. Seguidamente, se adiciona 9-etil-9H-carbazol (1.1 g, 5.6 mmol) y la mezcla de reacción se mantiene agitando durante 30 minutos. A continuación, la solución se vierte sobre agua, se neutraliza con NaHCO₃ y el producto se extrae con diclorometano. El extracto combinado se seca sobre Na₂SO₄, se filtra al vacío y el disolvente se evapora a presión reducida. El crudo obtenido se purifica mediante cromatografía en columna *flash* utilizando como eluyente una mezcla de hexano y acetato de etilo (20:1 v/v). El compuesto **10** se obtiene como un sólido amarillo con un rendimiento del 83 % (1.1 g, 4.6 mmol).

¹H RMN (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 9.02 (d, ⁴J = 2 Hz, H⁴, 1H), 8.39 (dd, ³J = 9 Hz, ⁴J = 2 Hz, H², 1H), 8.16 (d, ³J = 8 Hz, H⁵, 1H), 7.61-7.54 (m, H⁷, 1H), 7.48 (d, ³J = 8 Hz, H⁸, 1H), 7.41 (d, ³J = 9 Hz, H¹, 1H), 7.38-7.32 (m, H⁶, 1H), 4.42 (q, ³J = 7 Hz, N-CH₂, 2H), 1.49 (t, ³J = 7 Hz, CH₃, 3H).

1.3.11. 10,15-dihidro-5H-diindolo[3,2-a:3',2'-c]carbazol (11)

Se disuelve 2-oxindol (7.0 g, 52.6 mmol) en 35 mL de POCl_3 y se calienta a reflujo durante 6 horas. Una vez se enfría la solución a temperatura ambiente, se vierte sobre agua y se neutraliza con hidróxido de sodio. El precipitado formado se filtra al vacío, se lava con agua y se seca. El sólido obtenido se purifica mediante cromatografía en columna *flash* utilizando como eluyente una mezcla de hexano y acetato de etilo (5:1 v/v). El compuesto **11** se obtiene como un sólido blanco con un rendimiento del 52 % (3.15 g, 9.1 mmol).

$^1\text{H RMN}$ (400 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ (ppm): 11.85 (s, N–H, 3H), 8.67 (d, $^3J = 8$ Hz, H^4 , 3H), 7.72 (d, $^3J = 8$ Hz, H^1 , 3H), 7.40–7.36 (m, H^2 , 3H), 7.34–7.31 (m, H^3 , 3H). **HRMS** (ESI-MS) m/z : calculado para $\text{C}_{24}\text{H}_{16}\text{N}_3$: 346.1339 ($\text{M}+\text{H}^+$), encontrado: 346.1342.

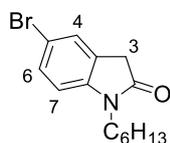
1.3.12. 1-Hexilindolin-2-ona (12)

Se disuelve oxindol (10.5 g, 78.9 mmol) y 1-hexanol (13.2 mL, 0.11 mol) en 100 mL THF anhidro y la solución se agita a 0 °C durante 30 minutos. A continuación se adiciona PPh_3 (27.5 g, 0.11 mol) y DIPAD y la mezcla de reacción se agita a 0 °C durante una hora y posteriormente se lleva a reflujo durante 24 horas. La solución se enfría a temperatura ambiente y el disolvente se evapora a presión reducida. El crudo de reacción se disuelve en la mínima cantidad de diclorometano y se precipita el óxido de trifenilfosfina mediante la adición de hexano, el cual se separa por filtración. El filtrado se evapora a presión reducida y el residuo obtenido se disuelve en la mínima cantidad de diclorometano. El exceso de 1-hexanol se elimina mediante destilación azeotrópica con agua a presión reducida y el producto se extrae con diclorometano. El extracto combinado se seca sobre Na_2SO_4 , se filtra al vacío y el disolvente se evapora a presión reducida. El crudo obtenido se purifica mediante cromatografía en columna *flash* utilizando como eluyente una mezcla de hexano y diclorometano (2:1 v/v). El compuesto **12** se obtiene como un aceite marrón con un rendimiento del 60 % (10.2 g, 47.0 mmol).

$^1\text{H RMN}$ (400 MHz, acetona- d_6) δ (ppm): 7.46-7.39 (m, H^6 y H^4 , 2H), 6.94 (dd, $^3J = 8$ Hz, $^3J = 8$ Hz, H^5 , 1H), 6.83 (d, $^3J = 8$ Hz, H^7 , 1H), 3.69 (t, $^3J = 7$ Hz, N– CH_2 , 2H), 3.52 (s, H^3 , 2H), 1.67-1.58 (m, CH_2 , 2H), 1.39-1.26 (m, 3 \times CH_2 , 6H), 0.88 (t, $^3J = 7$ Hz, CH_3 , 3H).

1.3.13. 5-Bromo-1-hexilindolin-2-ona (13)

Método A



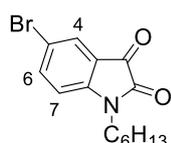
Se disuelve **12** (1.0 g, 4.6 mmol) en 10 mL de acetonitrilo a 5 °C. A continuación, se adiciona gota a gota una solución de NBS (980 mg, 5.52 mmol) en acetonitrilo (15 mL). La mezcla de reacción se agita a 5 °C durante una hora y posteriormente se lleva a temperatura ambiente y se mantiene agitando durante toda la noche. El disolvente se destila a presión reducida y el crudo de reacción se purifica por cromatografía en columna *flash* utilizando como eluyente una mezcla de hexano y acetato de etilo (5:1 v/v). El compuesto **13** se obtiene como un sólido blanco con un rendimiento del 50 % (678 mg, 2.3 mmol).

Método B

Se disuelve **14** (3.5 g, 11.3 mmol) en 30 mL de una solución acuosa de NH₂NH₂ al 80% y se calienta a reflujo durante 24 horas. La mezcla de reacción se enfría a temperatura ambiente y se disuelve en HCl 4M. El producto se extrae con diclorometano y el extracto orgánico combinado se seca sobre Na₂SO₄, se filtra al vacío y el disolvente se evapora a presión reducida. El crudo obtenido se purifica mediante cromatografía en columna *flash* utilizando como eluyente una mezcla de hexano y diclorometano (1:1 v/v). El compuesto **13** se obtiene como un sólido blanco con un rendimiento del 90 % (3.0 g, 10.1 mmol).

¹H RMN (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 7.39-7.40 (m, H⁶ y H⁴, 2H), 6.70 (d, ³J = 8 Hz, H⁷, 1H), 3.67 (t, ³J = 7 Hz, N-CH₂, 2H), 3.51 (s, H³, 2H), 1.60-1.67 (m, CH₂, 2H), 1.25-1.37 (m, 3 × CH₂, 6 H), 0.88 (t, ³J = 7 Hz, CH₃, 3H). **¹³C RMN** (100 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 174.3, 143.9, 130.8, 127.8, 126.8, 114.8, 109.8, 40.3, 35.7, 31.6, 27.4, 26.7, 22.7, 14.1. **MS (ESI-MS)** (m/z): calculado para C₁₄H₁₉BrNO (M+H)⁺ 296.1, encontrado: 296.1.

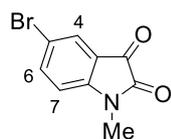
1.3.14. 5-Bromo-1-hexilindolin-2,3-diona (14)



Se disuelve 5-bromo-1H-indol-2,3-diona (7.5 g, 33.4 mmol), K₂CO₃ (13.8 g, 99.5 mmol) y 1-bromohexano (7 mL, 49.7 mmol) en 50 mL de DMF anhidra. La mezcla de reacción se agita a temperatura ambiente bajo atmósfera inerte durante 24 horas. A continuación, se precipita el producto en agua y se aísla mediante filtración al vacío. El compuesto **14** se obtiene como un sólido rojo con un rendimiento del 92 % (9.5 g, 30.7 mmol).

¹H RMN (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 7.70-7.68 (m, H⁶ y H⁴, 2H), 6.80 (d, ³J = 9 Hz, H⁷, 1H), 3.70 (t, ³J = 7 Hz, N-CH₂, 2H), 1.71-1.63 (m, CH₂, 2H), 1.36-1.28 (m, 3 × CH₂, 6H), 0.88 (t, ³J = 7 Hz, CH₃, 3H). **¹³C RMN** (100 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 182.6, 157.5, 149.9, 140.6, 128.3, 118.9, 116.5, 112.0, 40.6, 31.5, 27.3, 26.7, 22.6, 14.1. **MS (ESI-MS)** (m/z): calculado para C₁₄H₁₇BrNO₂ (M+H)⁺ 310.0, encontrado: 310.0.

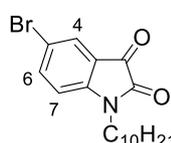
1.3.15. 5-Bromo-1-metilindolin-2,3-diona (15)



Se disuelve 5-bromo-1*H*-indol-2,3-diona (7.7 g, 33.9 mmol), K₂CO₃ (13.5 g, 97.6 mmol) y yoduro de metilo (3 mL, 50.8 mmol) en 30 mL de DMF anhidra. La mezcla de reacción se agita a temperatura ambiente bajo atmósfera inerte durante 24 horas. A continuación, se precipita el producto en agua y se aísla mediante filtración al vacío. El compuesto **15** se obtiene como un sólido rojo con un rendimiento del 98 % (7.9 g, 33.2 mmol).

¹H RMN (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 7.73-7.71 (m, H⁶ y H⁴, 2H), 6.80 (d, ³J = 8 Hz, H⁷, 1H), 3.25 (s, N-CH₃, 3H). **¹³C RMN** (100 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 182.1, 157.5, 150.2, 140.6, 128.1, 118.6, 116.7, 111.6, 26.4.

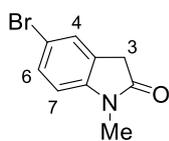
1.3.16. 5-Bromo-1-decilindolin-2,3-diona (16)



Se disuelve 5-bromo-1*H*-indol-2,3-diona (5.0 g, 22.2 mmol), K₂CO₃ (9.2 g, 66.6 mmol) y 1-bromodecano (5.5 mL, 26.5 mmol) en 40 mL de DMF anhidra. La mezcla de reacción se agita a temperatura ambiente bajo atmósfera inerte durante 24 horas. A continuación, se precipita el producto en agua y aísla mediante filtración al filtra vacío. El compuesto **16** se obtiene como un sólido rojo con un rendimiento del 99 % (8.0 g, 22.0 mmol).

¹H RMN (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 7.70-7.67 (m, H⁶ y H⁴, 2H), 6.80 (d, ³J = 8 Hz, H⁷, 1H), 3.70 (t, ³J = 7 Hz, N-CH₂, 2H), 1.71-1.64 (m, CH₂, 2H), 1.34-1.25 (m, 7 × CH₂, 14H), 0.87 (t, ³J = 7 Hz, CH₃, 3H). **¹³C RMN** (100 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 182.6, 157.5, 149.9, 140.6, 128.3, 118.9, 116.5, 112.0, 40.6, 32.0, 29.6, 29.6, 29.6, 29.4, 27.3, 27.0, 22.8, 14.2. **MS (ESI-MS)** (m/z): calculado para C₁₈H₂₅BrNO₂ (M+H)⁺ 366.1, encontrado: 366.2.

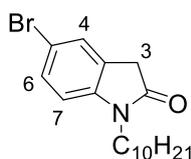
1.3.17. 5-Bromo-1-metilindolin-2-ona (17)



Se disuelve **15** (3.1 g, 12.9 mmol) en 23 mL de una solución acuosa de NH_2NH_2 al 80% y se calienta a reflujo, se añaden 7 mL de DMSO y la solución se mantiene a reflujo durante 24 horas. La mezcla de reacción se enfría a temperatura ambiente y se disuelve en HCl 4M. El producto se extrae con acetato de etilo y el extracto orgánico combinado se seca sobre Na_2SO_4 , se filtra al vacío y el disolvente se evapora a presión reducida. El crudo obtenido se purifica mediante cromatografía en columna *flash* utilizando como eluyente una mezcla de hexano y acetato de etilo (10:1 v/v). El compuesto **17** se obtiene como un sólido amarillo con un rendimiento del 65 % (1.9 g, 8.3 mmol).

$^1\text{H RMN}$ (400 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 7.41 (d, $^3J = 8$ Hz, H^6 , 1H), 7.36 (s, H^4 , 1H), 6.69 (d, $^3J = 8$ Hz, H^7 , 1H), 3.52 (s, H^3 , 2H), 3.19 (s, N- CH_3 , 3H). **$^{13}\text{C RMN}$** (100 MHz, CDCl_3) δ (ppm): δ 174.2, 144.2, 130.8, 127.5, 126.3, 114.9, 109.5, 35.5, 26.2.

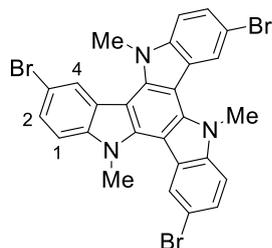
1.3.18. 5-Bromo-1-decilindolin-2-ona (18)



Se disuelve **16** (3.5 g, 9.6 mmol) en 15 mL de una solución acuosa de NH_2NH_2 al 80% y se calienta a reflujo durante 24 horas. La mezcla de reacción se enfría a temperatura ambiente y se disuelve en HCl 4M. El producto se extrae con diclorometano y el extracto orgánico combinado se seca sobre Na_2SO_4 , se filtra al vacío y el disolvente se evapora a presión reducida. El crudo obtenido se purifica mediante cromatografía en columna *flash* utilizando como eluyente una mezcla de hexano y diclorometano (1:1 v/v). El compuesto **18** se obtiene como un sólido blanco con un rendimiento del 73 % (2.4 g, 7.0 mmol).

$^1\text{H RMN}$ (400 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 7.40-7.33 (m, H^6 y H^4 , 2H), 6.69 (d, $^3J = 8$ Hz, H^7 , 1H), 3.66 (t, $^3J = 7$ Hz, N- CH_2 , 2H), 3.51 (s, H^3 , 2H), 1.67-1.60 (m, CH_2 , 2H), 1.23-1.25 (m, $7 \times \text{CH}_2$, 14 H), 0.87 (t, $^3J = 7$ Hz, CH_3 , 3H). **$^{13}\text{C RMN}$** (100 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 174.3, 143.9, 130.8, 127.8, 126.8, 114.8, 109.8, 40.3, 35.7, 32.0, 29.7, 29.6, 29.4 (2C), 27.5, 27.1, 22.8, 14.3. **MS (ESI-MS)** (m/z): calculado para $\text{C}_{18}\text{H}_{27}\text{BrNO}$ (M+H) $^+$ 352.1 encontrado: 352.1

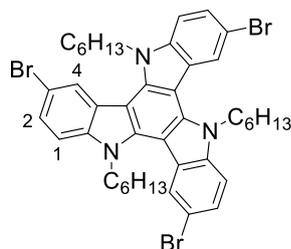
1.3.19. 3,8,13-Tribromo-5,10,15-trimetil-10,15-dihidro-5*H*-diindolo[3,2-a:3',2'-c]carbazol (19)



Se disuelve **17** (1.7 g, 7.5 mmol) en 17 mL de POCl₃ y la reacción se calienta a reflujo durante 8 horas. Una vez se enfría la solución a temperatura ambiente, se vierte sobre agua donde se observa la formación de un precipitado. Una vez neutralizada la solución con hidróxido de sodio, el producto se aísla mediante filtración al vacío, se lava y se seca. El compuesto **19** se obtiene como un sólido blanco con un rendimiento del 58% (0.91 g, 1.5 mmol).

¹H RMN (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 8.48 (d, ⁴J = 2 Hz, H⁴, 3H), 7.57 (dd, ³J = 9 Hz, ⁴J = 2 Hz, H², 3H), 7.45 (d, ³J = 9 Hz, H¹, 3H), 4.37 (s, N-CH₃, 9H).

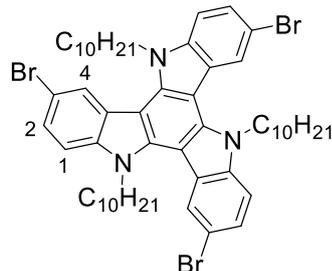
1.3.20. 3,8,13-Tribromo-5,10,15-trihexil-10,15-dihidro-5*H*-diindolo[3,2-a:3',2'-c]carbazol (20)



Se disuelve **13** (3.0 g, 10.1 mmol) en 9 mL de POCl₃ y se calienta a reflujo durante 7 horas. Una vez se enfría la solución a temperatura ambiente, se vierte sobre agua y se neutraliza con hidróxido de sodio. El producto se extrae con diclorometano y el extracto orgánico combinado se seca sobre Na₂SO₄, se filtra al vacío y el disolvente se evapora a presión reducida. El residuo obtenido se disuelve en la mínima cantidad de acetato de etilo y el producto se obtiene por precipitación con hexano, el cual se aísla por filtración al vacío. El compuesto **20** se obtiene como un sólido blanco con un rendimiento del 39% (1.1 g, 1.3 mmol).

¹H RMN (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 8.27 (d, ⁴J = 2 Hz, H⁴, 3H), 7.53 (dd, ³J = 9 Hz, ⁴J = 2 Hz, H², 3H), 7.45 (d, ³J = 9 Hz, H¹, 3H), 4.68 (t, ³J = 8 Hz, 3 × N-CH₂, 6H), 2.03-1.95 (m, 3 × CH₂, 6H), 1.42-1.23 (m, 9 × CH₂, 18 H), 0.84 (t, ³J = 7 Hz, 3 × CH₃, 9H). **¹³C RMN** (100 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 139.5, 139.3, 125.7, 124.7, 123.9, 113.2, 111.8, 102.2, 47.3, 31.7, 30.3, 26.5, 22.7, 14.1.

1.3.21. 3,8,13-Tribromo-5,10,15-tridecil-10,15-dihidro-5*H*-diindolo[3,2-a:3',2'-c]carbazol (21)



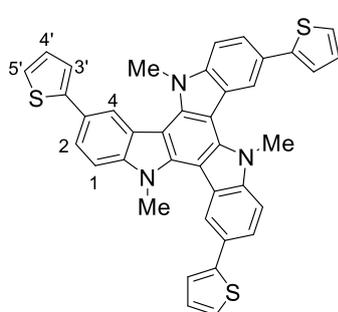
Se disuelve **18** (1.5 g, 4.3 mmol) en 4 mL de POCl₃ y se calienta a reflujo durante 7 horas. Una vez se enfría la solución a temperatura ambiente, se vierte sobre agua y se neutraliza con hidróxido de sodio. El producto se extrae con acetato de etilo y el extracto orgánico combinado se seca

PARTE EXPERIMENTAL

sobre Na₂SO₄, se filtra al vacío y el disolvente se evapora a presión reducida. El crudo obtenido se purifica mediante cromatografía en columna *flash* utilizando como eluyente una mezcla de hexano y acetato de etilo (20:1 v/v). El compuesto **21** se obtiene como un sólido blanco con un rendimiento del 21 % (316 mg, 0.30 mmol).

¹H RMN (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 8.29 (d, ⁴J = 2 Hz, H⁴, 3H), 7.53 (dd, ³J = 9 Hz, ⁴J = 2 Hz, H², 3H), 7.46 (d, ³J = 9 Hz, H¹, 3H), 4.71 (t, ³J = 8 Hz, 3 × N-CH₂, 6H), 2.05-1.97 (m, 3 × CH₂, 6H), 1.39-1.20 (m, 21 × CH₂-42H), 0.86 (t, ³J = 7 Hz, 3 × CH₃, 9H). **¹³C RMN** (100 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 139.5, 139.2, 125.7, 124.7, 123.9, 113.2, 111.8, 102.1, 47.2, 32.0, 30.3, 29.7, 29.6, 29.5, 29.4, 26.7, 22.8, 14.3.

1.3.22. 5,10,15-Trimetil-3,8,13-(tritifen-2-il)-10,15-dihidro-5H-diindolo[3,2-a:3',2'-c]carbazol (**22**)



En un vial de microondas se disponen **19** (116 mg, 0.17 mmol), ácido 2-tienilborónico (143 mg, 1.1 mmol), K₂CO₃ (462 mg, 3.3 mmol) y Pd(PPh₃)₄ sobre una mezcla de 12 mL de THF y H₂O (6:1 v/v) bajo atmósfera de nitrógeno. La mezcla de reacción se calienta a 150 °C durante 2 horas mediante irradiación de microondas. La solución resultante se disuelve en agua y el producto se extrae con diclorometano. El extracto orgánico combinado se seca sobre Na₂SO₄, se filtra al vacío y el disolvente se evapora a presión reducida. El crudo se purifica mediante cromatografía en columna *flash* utilizando como eluyente una mezcla de hexano y diclorometano (3:2 v/v). El producto **22** se obtiene como un sólido amarillento con un rendimiento del 50 % (54 mg, 0.085 mmol).

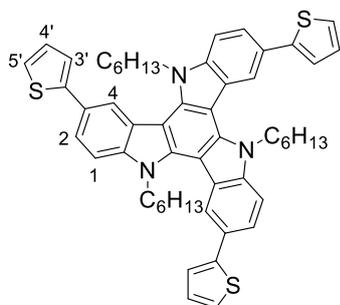
¹H RMN (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 8.65 (d, ⁴J = 2 Hz, H⁴, 3H), 7.75 (dd, ³J = 8 Hz, ⁴J = 2 Hz, H², 3H), 7.55 (d, ³J = 8 Hz, H¹, 3H), 7.40 (dd, ³J = 4 Hz, ⁴J = 1 Hz, H⁵, 3H), 7.32 (dd, ³J = 5 Hz, ⁴J = 1 Hz, H³, 3H), 7.17 (dd, ³J = 5 Hz, ³J = 4 Hz, H^{4'}, 3H), 4.46 (s, 3 × N-CH₃, 9H). **¹³C RMN** (100 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 146.3, 141.4, 141.4, 139.4, 128.3, 123.9, 122.5, 121.9, 121.5, 119.8, 110.3, 102.6, 36.4. **UV-Vis** (CH₂Cl₂) λ_{max} (ε / dm³ mol⁻¹ cm⁻¹): 318 (50642), 344 (47964) nm. **HRMS (ESI-MS)** (m/z): calculado para C₃₉H₂₇N₃S₃ (M)⁺ 633.1367, encontrado: 633.1371.

1.3.23. Procedimiento general para la síntesis de los derivados del triindol **23-28**

Se disuelve **20** o **21**, K₂CO₃ y Pd(PPh₃)₄ y el ácido borónico correspondiente en 14 mL de una mezcla de THF y H₂O (6:1 v/v) y la solución se lleva a reflujo bajo atmósfera inerte durante 24 horas. A

continuación, la solución se deja enfriar a temperatura ambiente y el disolvente se elimina a presión reducida. El crudo se purifica mediante cromatografía en columna *flash* utilizando como eluyente una mezcla de hexano y diclorometano (5:1 v/v).

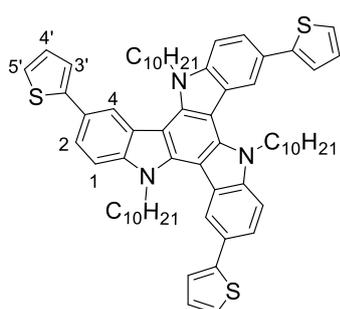
5,10,15-Trihexil-3,8,13-(tritiofen-2-il)-10,15-dihidro-5H-diindolo[3,2-a:3',2'-c] carbazol (23)



Ácido 2-tienilborónico (184 mg, 1.4 mmol), **20** (200 mg, 0.24 mmol), K_2CO_3 (596 mg, 4.3 mmol) y $Pd(PPh_3)_4$ (14 mg, 0.012 mmol). El compuesto **23** se obtiene como un sólido blanco amarillento con un rendimiento del 53 % (107 mg, 0.13 mmol).

1H RMN (400 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 8.50 (d, $^4J = 2$ Hz, H^4 , 3H), 7.72 (dd, $^3J = 9$ Hz, $^4J = 2$ Hz, H^2 , 3H), 7.62 (d, $^3J = 9$ Hz, H^1 , 3H), 7.37 (dd, $^3J = 4$ Hz, $^4J = 1$ Hz, $H^{5'}$, 3H), 7.30 (dd, $^3J = 5$ Hz, $^4J = 1$ Hz, $H^{3'}$, 3H), 7.15 (dd, $^3J = 5$ Hz, $^3J = 4$ Hz, $H^{4'}$, 3H), 4.93 (t, $^3J = 8$ Hz, $3 \times N-CH_2$, 6H), 2.05 – 1.98 (m, CH_2 , 6H), 1.31-1.10 (m, $9 \times CH_2$, 18H), 0.74 (t, $^3J = 7$ Hz, $3 \times CH_3$, 9H). ^{13}C -RMN (100 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 146.4, 140.8, 139.4, 128.1, 126.7, 123.9, 123.8, 122.3, 121.8, 119.6, 110.9, 103.4, 47.3, 31.6, 30.0, 26.7, 22.6, 14.1. **UV-Vis** (CH_2Cl_2) λ_{max} ($\epsilon / dm^3 mol^{-1} cm^{-1}$): 318 (86473), 344 (85477) nm. **HRMS (ESI-MS)** (m/z): calculado para $C_{54}H_{57}N_3S_3$ (M) $^+$ 843.3709, encontrado: 843.3709.

5,10,15-Tridecil-3,8,13-(tritiofen-2-il)-10,15-dihidro-5H-diindolo[3,2-a:3',2'-c]carbazol (24)

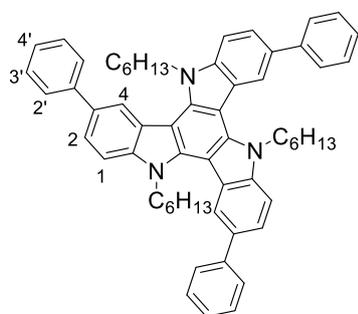


Ácido 2-tienilborónico (153 mg, 1.2 mmol), **21** (200 mg, 0.20 mmol), K_2CO_3 (495 mg, 4.3 mmol) y $Pd(PPh_3)_4$ (14 mg, 0.012 mmol). El compuesto **24** se obtiene como un sólido blanco amarillento con un rendimiento del 55 % (111 mg, 0.11 mmol).

1H RMN (400 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 8.51 (d, $^4J = 2$ Hz, H^4 , 3H), 7.73 (dd, $^3J = 9$ Hz, $^4J = 2$ Hz, H^2 , 3H), 7.63 (d, $^3J = 9$ Hz, H^1 , 3H), 7.37 (dd, $^3J = 4$ Hz, $^4J = 1$ Hz, $H^{5'}$, 3H), 7.30 (dd, $^3J = 5$ Hz, $^4J = 1$ Hz, $H^{3'}$, 3H), 7.15 (dd, $^3J = 5$ Hz, $^3J = 4$ Hz, $H^{4'}$, 3H), 4.95 (t, $^3J = 8$ Hz, $3 \times N-CH_2$, 6H), 2.09 – 1.95 (m, $3 \times CH_2$, 6H), 1.32 – 1.03 (m, $21 \times CH_2$, 42H), 0.84 (t, $^3J = 7$ Hz, $3 \times CH_3$, 9H). ^{13}C RMN (100 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): ^{13}C RMN (101 MHz, $cdcl_3$) δ (ppm): 146.4, 140.9, 139.6, 128.1, 126.8, 124.0, 123.9, 122.4, 121.9, 119.6, 111.0, 103.5, 47.4, 32.0, 30.1, 29.6(2C), 29.5, 29.4, 27.0, 22.8, 14.3. **UV-Vis** (CH_2Cl_2) λ_{max} ($\epsilon / dm^3 mol^{-1} cm^{-1}$): 318 (82834), 344

(81202) nm. **HRMS (ESI-MS)** (m/z): calculado para $C_{66}H_{81}N_3S_3$ (M)⁺ 1011.5593, encontrado: 1011.5593.

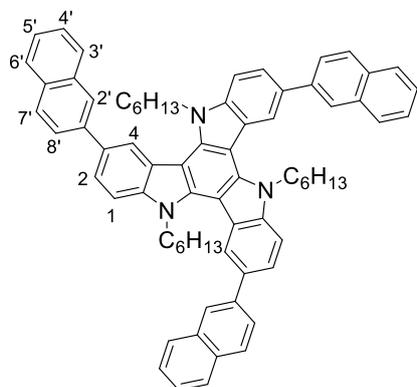
5,10,15-Trihexil-3,8,13-(trifenil)-10,15-dihidro-5H-diindolo[3,2-a:3',2'-c] carbazol (25)



Ácido fenilborónico (260 mg, 2.2 mmol), **20** (300 mg, 0.36 mmol), K_2CO_3 (987 mg, 6.5 mmol) y $Pd(PPh_3)_4$ (21 mg, 0.018 mmol). El compuesto **25** se obtiene como un sólido blanco con un rendimiento del 51 % (151 mg, 0.18 mmol).

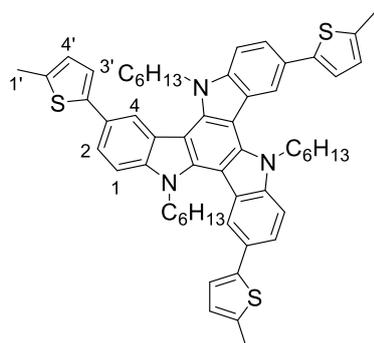
¹H RMN (400 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 8.46 (d, $^4J = 2$ Hz, H^4 , 3H), 7.75 (d, $^3J = 7$ Hz, H^2 , 6H), 7.69 – 7.63 (m, H^2 y H^1 , 6H), 7.52 (dd, $^3J = 7$ Hz, $^3J = 7$ Hz, H^3 , 6H), 7.39 (m, H^4 , 3H), 4.89 (t, $^3J = 8$ Hz, $3 \times N-CH_2$, 6H), 2.11 – 2.03 (m, $3 \times CH_2$, 6H), 1.24 – 1.05 (m, $9 \times CH_2$, 18H), 0.76 (t, $^3J = 7$ Hz, $3 \times CH_3$, 9H). **¹³C RMN** (100 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 142.9, 140.7, 139.5, 133.6, 128.9, 127.6, 126.6, 124.1, 122.7, 120.5, 110.8, 103.6, 47.5, 31.7, 30.3, 26.7, 22.7, 14.1. **UV-Vis** (CH_2Cl_2) λ_{max} ($\epsilon / dm^3 mol^{-1} cm^{-1}$): 301 (98198), 333 (85547) nm. **HRMS (ESI-MS)** (m/z): calculado para $C_{60}H_{64}N_3$ ($M+H$)⁺ 826.5095 encontrado: 826.5084

5,10,15-Trihexil-3,8,13-(trinaft-2-il)-10,15-dihidro-5H-diindolo[3,2-a:3',2'-c] carbazol (26)



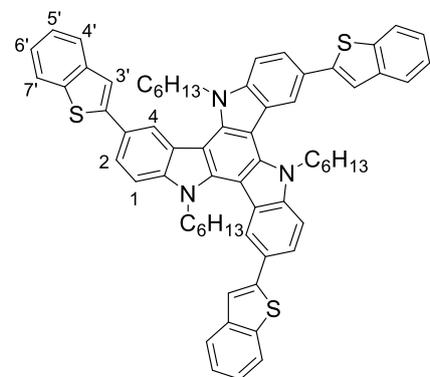
Ácido 2-naftilborónico (373 mg, 2.2 mmol), **20** (300 mg, 0.36 mmol), K_2CO_3 (987 mg, 6.5 mmol) y $Pd(PPh_3)_4$ (21 mg, 0.018 mmol). El compuesto **26** se obtiene como un sólido blanco con un rendimiento del 39 % (133 mg, 0.14 mmol).

¹H RMN (400 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 8.62 (d, $^4J = 2$ Hz, H^4 , 3H), 8.17 (s, H^2 , 3H), 8.01 – 7.91 (m, H^3 , H^6 , H^7 y H^8 , 12H), 7.82 (dd, $^3J = 8$ Hz, $^4J = 2$ Hz, H^2 , 3H), 7.74 (d, $^3J = 8$ Hz, H^1 , 3H), 7.57 – 7.49 (m, H^4 y H^5 , 6H), 5.01 (t, $^3J = 8$ Hz, $3 \times N-CH_2$, 6H), 2.17 – 2.09 (m, $3 \times CH_2$, 6H), 1.31 – 1.14 (m, $6 \times CH_2$, 12H), 1.07 – 0.96 (m, $3 \times CH_2$, 6H), 0.65 (t, $^3J = 7$ Hz, $3 \times CH_3$, 9H). **¹³C RMN** (100 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 140.9, 140.4, 139.7, 134.1, 133.6, 132.5, 128.5, 128.2, 127.8, 126.5, 126.4, 125.9, 125.7, 124.2, 123.1, 120.9, 111.0, 103.7, 47.6, 31.8, 30.4, 26.8, 22.6, 14.0. **UV-Vis** (CH_2Cl_2) λ_{max} ($\epsilon / dm^3 mol^{-1} cm^{-1}$): 314 (84812), 336 (85546) nm. **HRMS (ESI-MS)** (m/z): calculado para $C_{72}H_{69}N_3$ (M)⁺ 975.5491 encontrado: 975.5490.

5,10,15-Trihexil-3,8,13-tri(5-metil-tiofen-2-il)-10,15-dihidro-5H-diindolo[3,2-a:3',2'-c]carbazol (27)

Ácido 5-metil-tien-2-ilborónico (190 mg, 1.4 mmol), **20** (200 mg, 0.24 mmol), K_2CO_3 (596 mg, 4.3 mmol) y $Pd(PPh_3)_4$ (14 mg, 0.012 mmol). El compuesto **27** se obtiene como un sólido blanco amarillento con un rendimiento del 47 % (100 mg, 0.11 mmol).

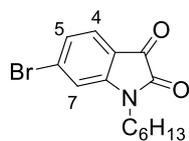
1H RMN (400 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 8.43 (d, $^4J = 1$ Hz, H^4 , 3H), 7.67 (dd, $^3J = 9$ Hz, $^4J = 1$ Hz, H^2 , 3H), 7.60 (d, $^3J = 9$ Hz, H^1 , 3H), 7.15 (d, $^3J = 3$ Hz, H^4 , 3H), 6.79 (d, $^3J = 3$ Hz, H^3 , 3H), 4.92 (t, $^3J = 8$ Hz, $3 \times N-CH_2$, 6H), 2.57 (s, $3 \times CH_3$, 9H), 2.06 – 2.00 (m, $2 \times CH_2$, 6H), 1.35 – 1.11 (m, $9 \times CH_2$, 18H), 0.76 (t, $^3J = 7$ Hz, $3 \times CH_3$, 9H). **^{13}C RMN** (100 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 144.00, 140.6, 139.4, 138.3, 127.0, 126.2, 123.9, 122.0, 121.4, 119.1, 110.8, 103.4, 47.4, 31.7, 30.1, 26.7, 22.7, 15.6, 14.1. **UV-Vis** (CH_2Cl_2) λ_{max} ($\epsilon / dm^3 mol^{-1} cm^{-1}$): 321 (82484), 347 (80245) nm. **HRMS (ESI-MS)** (m/z): calculado para $C_{57}H_{63}N_3S_3$ (M)⁺ 885.4184, encontrado: 885.4170.

3,8,13-Tribenzo[b]tiofen-2-il-5,10,15-trihexil-10,15-dihidro-5H-diindolo[3,2-a:3',2'-c]carbazol (28)

Ácido benzo[b]tiofen-2-ilborónico (256 mg, 1.4 mmol), **20** (200 mg, 0.24 mmol), K_2CO_3 (596 mg, 4.32 mmol) y $Pd(PPh_3)_4$ (14 mg, 0.012 mmol). El compuesto **28** se obtiene como un sólido amarillento con un rendimiento del 59 % (140 mg, 0.14 mmol).

1H RMN (400 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 8.55 (s, H^4 , 3H), 7.88 (d, $^3J = 8$ Hz, $H^{7'}$, 3H), 7.84 – 7.80 (m, H^4 y H^2 , 6H), 7.64 (d, $^3J = 9$ Hz, H^1 , 3H), 7.58 (s, H^3 , 3H), 7.41 – 7.31 (m, $H^{5'}$ y $H^{6'}$, 6H), 4.91 (t, $^3J = 8$ Hz, $3 \times N-CH_2$, 6H), 2.07 – 2.00 (m, $3 \times CH_2$, 6H), 1.35 – 1.07 (m, $9 \times CH_2$, 18H), 0.71 (t, $^3J = 7$ Hz, $3 \times CH_3$, 9H). **^{13}C RMN** (100 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 146.21, 141.29, 141.27, 139.50, 139.45, 126.53, 124.64, 124.00, 123.87, 123.38, 122.33, 122.15, 120.16, 118.41, 111.07, 103.56, 47.49, 31.70, 30.14, 26.74, 22.66, 14.03. **UV-Vis** (CH_2Cl_2) λ_{max} ($\epsilon / dm^3 mol^{-1} cm^{-1}$): 317 (102749), 353 (119768) nm. **HRMS (ESI-MS)** (m/z): calculado para $C_{66}H_{63}N_3S_3$ (M)⁺ 993.4179, encontrado: 993.4179.

1.3.24. 6-Bromo-1-hexilindolin-2,3-diona (**29**)

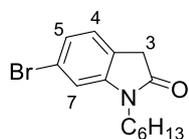


Se disuelve 6-bromo-1*H*-indol-2,3-diona (3.0 g, 13.3 mmol), K₂CO₃ (5.5 g, 39.8 mmol) y 1-bromohexano (2.2 mL, 15.6 mmol) en 50 mL de DMF anhidra. La mezcla de reacción se agita a temperatura ambiente bajo atmósfera inerte durante 48 horas.

A continuación, la solución se diluye en agua y el producto se extrae con acetato de etilo. El extracto combinado se seca sobre Na₂SO₄, se filtra al vacío y el disolvente se evapora a presión reducida. El crudo obtenido se purifica mediante cromatografía en columna *flash* utilizando como eluyente una mezcla de hexano y diclorometano (1:1 v/v). El compuesto **29** se obtiene como un sólido naranja con un rendimiento del 90 % (3.7 g, 12.0 mmol).

¹H RMN (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 7.46 (d, ³J = 8 Hz, H⁴, 1H), 7.27 (dd, ³J = 8 Hz, ⁴J = 2 Hz, H⁵, 1H), 7.06 (d, ⁴J = 2 Hz, H⁷, 1H), 3.69 (t, ³J = 7 Hz, N-CH₂, 2H), 1.72 – 1.64 (m, CH₂, 2H), 1.42 – 1.25 (m, 3 × CH₂, 6H), 0.89 (t, ³J = 7 Hz, CH₃, 3H). **¹³C RMN** (100 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 182.5, 158.1, 152.0, 133.7, 126.9, 126.5, 116.4, 113.9, 40.6, 31.5, 27.3, 26.7, 22.6, 14.1. **MS (ESI-MS)** (m/z): calculado para C₁₄H₁₇BrNO₂ (M+H)⁺ 310.0, encontrado: 310.0.

1.3.25. 6-Bromo-1-hexilindolin-2-ona (**30**)

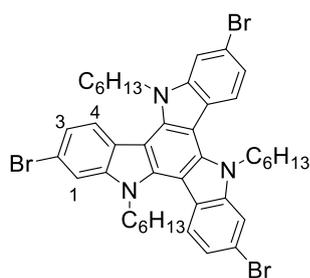


Se disuelve **29** (3.5 g, 11.3 mmol) en 30 mL de una solución acuosa de NH₂NH₂ al 80% y se calienta a reflujo durante 24 horas. La mezcla de reacción se enfría a temperatura ambiente y se disuelve en HCl 4M. El producto se extrae con diclorometano y el extracto orgánico combinado se seca sobre Na₂SO₄, se filtra al vacío y el disolvente se evapora a presión reducida. El crudo obtenido se purifica mediante cromatografía en columna *flash* utilizando como eluyente una mezcla de hexano y acetato de etilo (20:1 v/v). El compuesto **30** se obtiene como un sólido blanco amarillento con un rendimiento del 93 % (3.1 g, 10.5 mmol).

diclorometano y el extracto orgánico combinado se seca sobre Na₂SO₄, se filtra al vacío y el disolvente se evapora a presión reducida. El crudo obtenido se purifica mediante cromatografía en columna *flash* utilizando como eluyente una mezcla de hexano y acetato de etilo (20:1 v/v). El compuesto **30** se obtiene como un sólido blanco amarillento con un rendimiento del 93 % (3.1 g, 10.5 mmol).

¹H RMN (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 7.15 (dd, ³J = 8 Hz, ⁴J = 2 Hz, H⁵, 1H), 7.09 (d, ³J = 8 Hz, H⁴, 1H), 6.95 (d, ⁴J = 2 Hz, H⁷, 1H), 3.66 (t, ³J = 8 Hz, N-CH₂, 2H), 3.45 (s, H³, 2H), 1.68 – 1.61 (m, CH₂, 2H), 1.40 – 1.28 (m, 3 × CH₂, 6H), 0.89 (t, ³J = 7 Hz, CH₃, 3H). **¹³C RMN** (100 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 174.8, 146.2, 125.8, 124.9, 123.6, 121.4, 111.8, 40.3, 35.5, 31.6, 27.4, 26.7, 22.7, 14.1. **MS (ESI-MS)** (m/z): calculado para C₁₄H₁₉BrNO (M+H)⁺ 296.1, encontrado: 296.1.

1.3.26. 2,7,12-Tribromo-5,10,15-trihexilo-10,15-dihidro-5H-diindolo[3,2-a:3',2'-c]carbazol (31)

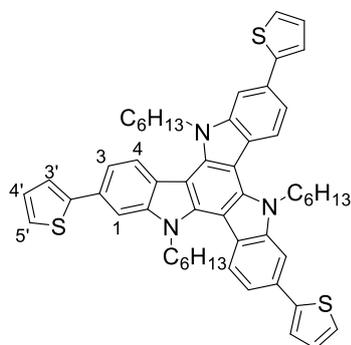


Se disuelve **30** (3.0 g, 10.1 mmol) en 10 mL de POCl_3 y se calienta a reflujo durante 6 horas. Una vez se enfría la solución a temperatura ambiente, se vierte sobre agua y se neutraliza con hidróxido de sodio. El producto se extrae con diclorometano y el extracto orgánico combinado se seca sobre Na_2SO_4 , se filtra al vacío y el disolvente se evapora a presión reducida. El crudo obtenido se purifica mediante cromatografía en columna

flash utilizando como eluyente una mezcla de hexano y diclorometano (20:1 v/v). El compuesto **31** se obtiene como un sólido blanco con un rendimiento del 35 % (1.0 g, 1.2 mmol).

$^1\text{H RMN}$ (400 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 8.06 (d, $^3J = 9$ Hz, H^4 , 3H), 7.73 (d, $^4J = 2$ Hz, H^1 , 3H), 7.43 (dd, $^4J = 9$ Hz, $^3J = 2$ Hz, H^3 , 3H), 4.78 (t, $^3J = 8$ Hz, $3 \times \text{N-CH}_2$, 6H), 1.94 – 1.87 (m, $3 \times \text{CH}_2$, 6H), 1.30 – 1.16 (m, $9 \times \text{CH}_2$, 18H), 0.80 (t, $^3J = 7$ Hz, $3 \times \text{CH}_3$, 9H). $^{13}\text{C RMN}$ (100 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 142.0, 138.8, 122.9, 122.6, 122.1, 116.7, 113.6, 103.1, 47.1, 31.5, 29.8, 26.4, 22.6, 14.0.

1.3.27. 5,10,15-Trihexil-2,7,12-(tritifen-2-il)-10,15-dihidro-5H-diindolo[3,2-a:3',2'-c] carbazol (32)



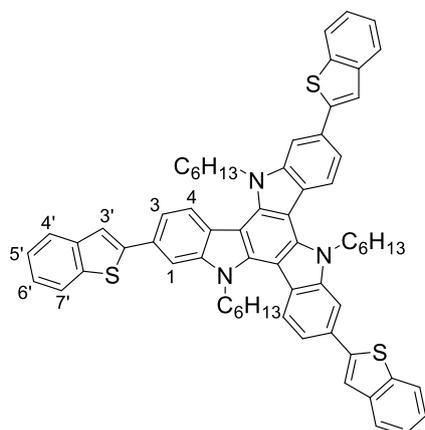
Se disuelve **31** (300 mg, 0.36 mmol), K_2CO_3 (894 mg, 6.5 mmol), $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (20 mg, 0.018 mmol) y el ácido 2-tienilborónico (277 mg, 2.2 mmol) en 21 mL de una mezcla de THF y H_2O (6:1 v/v) y la solución se lleva a reflujo bajo atmósfera inerte durante 7 horas. A continuación, la solución se deja enfriar a temperatura ambiente y el disolvente se elimina a presión reducida. El crudo se purifica mediante cromatografía en columna *flash* utilizando como eluyente una mezcla de hexano y

diclorometano (5:1 v/v). El compuesto **32** se obtiene como un sólido amarillo con un rendimiento del 47 % (142 mg, 0.17 mmol).

$^1\text{H RMN}$ (400 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 8.25 (d, $^3J = 8$ Hz, H^4 , 3H), 7.83 (d, $^4J = 2$ Hz, H^1 , 3H), 7.62 (dd, $^3J = 8$ Hz, $^3J = 2$ Hz, H^3 , 3H), 7.46 (dd, $^3J = 4$ Hz, $^4J = 1$ Hz, H^5 , 3H), 7.33 (dd, $^3J = 5$ Hz, $^4J = 1$ Hz, H^3 , 3H), 7.17 (dd, $^3J = 5$ Hz, $^4J = 4$ Hz, H^5 , 3H), 4.95 (t, $^3J = 8$ Hz, $3 \times \text{N-CH}_2$, 6H), 2.06 – 1.96 (m, $3 \times \text{CH}_2$, 6H), 1.39 – 1.18 (m, $9 \times \text{CH}_2$, 18H), 0.81 (t, $^3J = 7$ Hz, $3 \times \text{CH}_3$, 9H). $^{13}\text{C RMN}$ (100 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 145.7, 141.5, 139.4, 129.5, 128.3, 124.5, 123.0, 122.8, 121.9, 118.6, 107.9, 103.5, 47.1,

31.5, 29.9, 26.5, 22.6, 14.1. **UV-Vis** (CH₂Cl₂) λ_{max} (ε / dm³ mol⁻¹ cm⁻¹): 282 (33382), 357 (88757) nm. **HRMS (ESI-MS)** (m/z): calculado para C₅₄H₅₇N₃S₃ (M)⁺ 843.3709, encontrado: 843.3709.

1.3.28. 2,7,12-Tribenzo[b]tiofen-2-il-5,10,15-trihexil-10,15-dihidro-5H-diindolo[3,2-a:3',2'-c] carbazol (33)

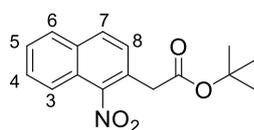


Se disuelve **31** (300 mg, 0.36 mmol), K₂CO₃ (894 mg, 6.5 mmol), Pd(PPh₃)₄ (20 mg, 0.018 mmol) y el ácido benzo[b]tiofen-2-ilborónico (385 mg, 2.2 mmol) en 18 mL de una mezcla en THF y H₂O (6:1 v/v) y la solución se lleva a reflujo bajo atmósfera inerte durante 24 horas. A continuación, la solución se deja enfriar a temperatura ambiente y el disolvente se elimina a presión reducida. El crudo se purifica mediante cromatografía en columna *flash* utilizando como eluyente una mezcla de hexano y diclorometano (5:1 v/v). El compuesto **33** se obtiene como un sólido amarillo con un rendimiento del 48 % (171 mg, 0.17 mmol).

El compuesto **33** se obtiene como un sólido amarillo con un rendimiento del 48 % (171 mg, 0.17 mmol).

¹H RMN (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 8.16 (d, ³J = 8 Hz, H⁴, 3H), 8.16 (d, ³J = 8 Hz, H⁷, 3H), 7.82 – 7.76 (m, H^{4'} y H¹, 6H), 7.67 (dd, ³J = 8 Hz, ⁴J = 2 Hz, H³, 3H), 7.64 (s, H^{3'}, 3H), 7.40 – 7.31 (m, H^{5'} y H^{6'}, 6H), 4.78 (t, ³J = 8 Hz, 3 × N-CH₂, 6H), 2.01 – 1.91 (m, 3 × CH₂, 6H), 1.35 – 1.18 (m, 9 × CH₂, 18H), 0.82 (t, ³J = 7 Hz, 3 × CH₃, 9H). **¹³C RMN (100 MHz, CDCl₃)** δ (ppm): 145.5, 141.3, 141.2, 139.6, 139.6, 129.1, 124.7, 124.2, 123.6, 123.3, 122.4, 121.9, 119.0, 118.8, 108.3, 103.3, 47.00, 31.5, 29.9, 26.5, 22.6, 14.1. **UV-Vis** (CH₂Cl₂) λ_{max} (ε / dm³ mol⁻¹ cm⁻¹): 371 (113409) nm. **HRMS (ESI-MS)** (m/z): calculado para C₆₆H₆₃N₃S₃ (M)⁺ 993.4184, encontrado: 993.4156.

1.3.29. 1-Nitronaft-2-il-acetato de tert-butilo (34)



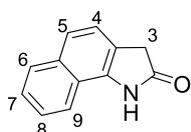
Se disuelve tert-butóxido (9.5g, 84.8 mmol) en 15 mL de DMF anhidra y la solución se enfría a -20 °C. A continuación se adiciona sobre ella, una solución de 1-nitronaftaleno (2.5 g, 14.4 mmol) y cloroacetato de tert-butilo (2.4 mL,

16.8 mmol) en DMF (15 mL) y la mezcla resultante se agita a -20 °C durante 45 minutos. La solución se diluye en una solución de HCl 5 % y el producto se extrae con acetato de etilo. El extracto orgánico combinado se seca sobre Na₂SO₄, se filtra al vacío y el disolvente se evapora a presión reducida. El

crudo obtenido se purifica mediante cromatografía en columna *flash* utilizando como eluyente una mezcla de hexano y acetato de etilo (10:1 v/v). El compuesto **34** se obtiene como un sólido amarillento con un rendimiento del 95% (3.9 g, 13.7 mmol).

¹H RMN (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 7.96 (d, ³J = 9 Hz, H⁷, 1H), 7.90 (dd, ³J = 8 Hz, ⁴J = 1 Hz, H³, 1H), 7.82 (dd, ³J = 8 Hz, ⁴J = 1.5 Hz, H⁶, 1H), 7.66 – 7.56 (m, H⁴ y H⁵, 2H), 7.45 (d, ³J = 9 Hz, H⁸, 1H), 3.75 (s, CH₂, 2H), 1.45 (s, 3 × CH₃, 9H).

1.3.30. 1,3-dihidro-2H-benz[g]indol-2-ona (35)



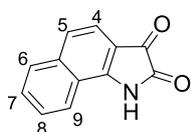
Se disuelve **34** (3 g, 10.4 mmol) y Fe (1.6 g, 28.7 mmol) en 22 mL de ácido acético.

La solución se agita a 100 °C durante 8 horas. La solución se vierte sobre agua observándose la formación de un precipitado, el cual se aísla por filtración al vacío.

El residuo obtenido se purifica mediante cromatografía en columna *flash* utilizando como eluyente una mezcla de hexano y diclorometano (10:1 v/v). A continuación, se realiza una digestión en metanol para purificar el producto. El compuesto **35** se obtiene como un sólido gris con un rendimiento del 65 % (1.2 g, 0.67 mmol).

¹H RMN (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 10.47 (s, N–H, 1H), 8.54 (dd, ³J = 8 Hz, ⁴J = 1 Hz, H⁹, 1H) 8.35 (dd, ³J = 8 Hz, ⁴J = 2 Hz, H⁶, 1H), 8.02 (d, ³J = 8 Hz, H⁵, 1H), 7.98 – 7.91 (m, H⁷ y H⁸, 2H), 7.88 (d, J = 8 Hz, H⁴, 1H), 4.10 (s, H³, 2H). **MS (ESI-MS)** (m/z): calculado para C₁₂H₁₀NO (M+H)⁺ 184.1, encontrado: 184.0.

1.3.31. Benz[g]indol-2,3-diona (36)



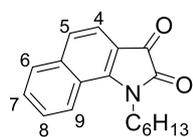
Se disuelve **35** (500 mg, 2.8 mmol), Cu(OAc)₂·H₂O (28 mg, 0.14 mmol) y K₂CO₃

(19 mg, 0.14 mmol) en 5 mL de DMF anhidra a 1 atmósfera de oxígeno. La solución se deja agitando a temperatura ambiente durante 45 min. Seguidamente se diluye la

mezcla de reacción en agua y el producto se extrae con acetato de etilo. El extracto orgánico combinado se seca sobre Na₂SO₄, se filtra al vacío y el disolvente se evapora a presión reducida. El crudo obtenido se purifica mediante cromatografía en columna *flash* utilizando como eluyente una mezcla de hexano y acetato de etilo (3:1 v/v). El compuesto **36** se obtiene como un sólido marrón con un rendimiento del 58% (314 mg, 1.6 mmol).

¹H RMN (400 MHz, CDCl₃-d₆) δ (ppm): 8.99 (s, N–H, 1H), 7.90 (d, ³J = 8 Hz, H⁹, 1H), 7.86 (d, ³J = 8 Hz, H⁶, 1H), 7.76 – 7.72 (m, H⁸, 1H), 7.67– 7.62 (m, H⁷, 1H), 7.60 (d, ³J = 9 Hz, H⁵, 1H), 7.54 (d, ³J = 9 Hz, H⁴, 1H). **MS (ESI-MS)** (m/z): calculado para C₁₂H₈NO₂ (M+H)⁺ 198.1, encontrado: 198.0.

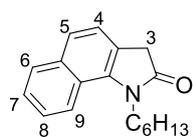
1.3.32. 1-Hexil-benz[g]indol-2,3-diona (37)



Se disuelve **36** (280 mg, 1.4 mmol), K₂CO₃ (588 mg, 1.2 mmol) y 1-bromohexano (0.3 mL, 2.1 mmol) en 5 mL de DMF anhidra. La mezcla de reacción se agita a temperatura ambiente bajo atmósfera inerte durante 24 horas. A continuación, la solución se diluye en agua y el producto se extrae con acetato de etilo. El extracto combinado se seca sobre Na₂SO₄, se filtra al vacío y el disolvente se evapora a presión reducida. El crudo obtenido se purifica mediante cromatografía en columna *flash* utilizando como eluyente una mezcla de hexano y acetato de etilo (4:1 v/v). El compuesto **37** se obtiene como un sólido marrón oscuro con un rendimiento del 87% (331 mg, 1.2 mmol).

¹H RMN (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 8.17 (d, ³J = 9 Hz, H⁹, 1H), 7.85 (d, ³J = 9 Hz, H⁶, 1H), 7.66 – 7.62 (m, H⁸, 1H), 7.59 (d, ³J = 8 Hz, H⁵, 1H), 7.59 – 7.55 (m, H⁷, 1H), 7.40 (d, ³J = 8 Hz, H⁴, 1H), 4.22 (t, ³J = 7 Hz, N–CH₂, 2H), 1.90 – 1.78 (m, CH₂, 2H), 1.52 – 1.43 (m, CH₂, 2H), 1.41 – 1.28 (m, 2 × CH₂, 4H), 0.89 (t, ³J = 8 Hz, CH₃, 3H). **MS (ESI-MS)** (m/z): calculado para C₁₈H₂₀NO₂ (M+H)⁺ 282.1, encontrado: 282.2.

1.3.33. 1-Hexil-1,3-dihidro-2H-benz[g]indol-2-ona (38)

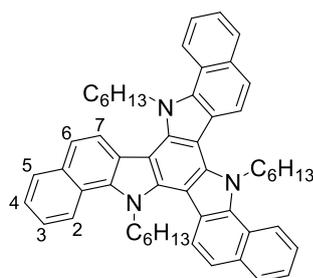


Se disuelve **37** (759 mg, 2.7 mmol) en 5 mL de una solución acuosa de NH₂NH₂ al 80% y 9 mL de DMSO. La mezcla resultante se calienta a reflujo durante 24 horas. A continuación, la solución se enfría a temperatura ambiente y se disuelve en HCl 4M. El producto se extrae con acetato de etilo y el extracto orgánico combinado se seca sobre Na₂SO₄, se filtra al vacío y el disolvente se evapora a presión reducida. El crudo obtenido se purifica mediante cromatografía en columna *flash* utilizando como eluyente una mezcla de hexano y acetato de etilo (5:1 v/v). El compuesto **38** se obtiene como un sólido marrón con un rendimiento del 84 % (606 g, 2.0 mmol).

¹H RMN (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 8.15 (d, ³J = 9 Hz, H⁹, 1H), 7.87 (d, ³J = 9 Hz, H⁶, 1H), 7.57 (d, ³J = 8 Hz, H⁵, 1H), 7.52 – 7.42 (m, H⁷ y H⁸, 2H), 7.39 (d, ³J = 8 Hz, H⁴, 1H), 4.23 (t, ³J = 7 Hz,

N-CH₂, 2H), 3.67 (s, H³, 2H), 1.89 – 1.77 (m, CH₂, 2H), 1.53 – 1.42 (m, CH₂, 2H), 1.39 – 1.29 (m, 2 × CH₂, 4H), 0.89 (t, ³J = 8 Hz, CH₃, 3H). **MS (ESI-MS)** (m/z): calculado para C₁₈H₂₂NO (M+H)⁺ 268.2, encontrado: 268.1.

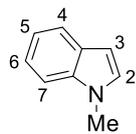
1.3.34. 5,12,19-Trihexil-12,19-dihidro-5H-benzo[i]benzo[6,7]indolo[3,2-a]benzo[6,7]indolo-[3,2-c]carbazol (39)



Se disuelve **35** (300 mg, 1.6 mmol) en 3.3 mL de POCl₃ y se calienta a reflujo durante 7 horas. Una vez se enfría la solución a temperatura ambiente, se vierte sobre agua, se neutraliza con hidróxido de sodio y el precipitado formado se filtra al vacío. El crudo obtenido se purifica mediante cromatografía en columna *flash* utilizando como eluyente una mezcla de hexano y acetato de etilo (10:2 v/v). El sólido obtenido de la columna se disuelve en 2 mL de DMF anhidra bajo atmósfera de nitrógeno. A continuación se añade K₂CO₃ (80 mg, 0.58 mmol) y 1-bromohexano (0.06 mL, 0.45 mmol) y la solución se deja agitando a 37 °C ambiente durante 24 horas. Seguidamente se disuelve la mezcla de reacción en agua y el producto se extrae en diclorometano. El extracto orgánico combinado se seca sobre Na₂SO₄, se filtra al vacío y el disolvente se evapora a presión reducida. El crudo obtenido se purifica mediante cromatografía en columna *flash* utilizando como eluyente una mezcla de hexano y diclorometano (10:1 v/v). El compuesto **39** se obtiene como un sólido blanco con un rendimiento del 6% (24 mg, 3.3 μmol).

¹H RMN (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 8.69 (d, ³J = 8 Hz, H⁵, 3H), 8.59 (d, ³J = 9 Hz, H⁶, 3H), 8.11 (d, ³J = 7 Hz, H², 3H), 7.89 (d, ³J = 9 Hz, H⁷, 3H), 7.73 – 7.68 (m, H³, 3H), 7.59 – 7.54 (m, H⁴, 3H), 5.37 (t, ³J = 7 Hz, 3 × N-CH₂, 6H), 1.37 – 1.25 (m, 6 × CH₂, 12H), 0.79 – 0.70 (m, 3 × CH₂, 6H) 0.63 – 0.56 (m, 3 × CH₂, 6H), 0.45 (t, ³J = 7 Hz, 3 × CH₃, 9H). **¹³C RMN (100 MHz, CDCl₃)** δ (ppm): 140.5, 137.5, 131.6, 129.3, 125.7, 124.2, 124.0, 122.5, 122.5, 122.1, 121.7, 107.4, 52.6, 31.0, 28.7, 26.0, 22.2, 13.7. **UV-Vis** (CH₂Cl₂) λ_{max} (ε / dm³ mol⁻¹ cm⁻¹): 325 (92532) nm. **HRMS (ESI-MS)** (m/z): calculado para C₅₄H₅₇N₃(M)⁺ 747.4547, encontrado: 747.4534.

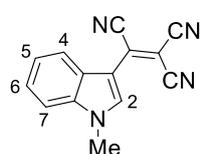
1.3.35. 1-Metil-NH-indol (40)



Se disuelve NH-indol (2.0 g, 17.0 mmol) en 45 mL de DMF anhidra bajo atmósfera inerte. A continuación se añade NaH (1.0 g, 25.5 mmol, dispersión en aceite mineral al 60 %) en pequeñas porciones y la solución resultante se agita a temperatura ambiente durante 30 minutos. Seguidamente, se añade yoduro de metilo (0.90 mL, 14.3 mmol) y la mezcla de reacción se deja agitando a temperatura ambiente durante 30 minutos. La solución se diluye en agua y el producto se extrae con diclorometano. El extracto combinado se seca sobre Na₂SO₄, se filtra al vacío y el disolvente se evapora a presión reducida. El crudo obtenido se purifica mediante cromatografía en columna *flash* utilizando hexano como eluyente. El compuesto **40** se obtiene como un aceite incoloro con un rendimiento del 67 % (1.5 g, 11.4 mmol).

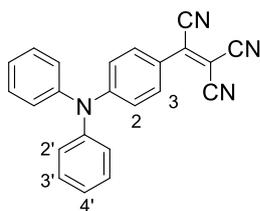
¹H RMN (400 MHz, acetona-*d*₆) δ (ppm): 7.55 (d, ³J = 8 Hz, H⁴, 1H), 7.38 (d, ³J = 8 Hz, H⁷, 1H), 7.20 (d, ³J = 3 Hz, H², 1H), 7.17 – 7.13 (m, H⁶, 1H), 7.04 – 7.00 (m, H⁵, 1H), 6.42 (dd, ³J = 3 Hz, ⁴J = 1 Hz, H³, 1H), 3.82 (s, N–CH₃, 3H).

1.3.36. 3-Tricianovinil-1-metil-NH-indol (41)



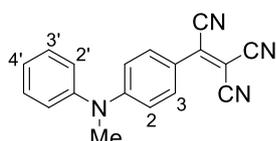
Se introduce **39** (105 mg, 0.80 mmol) y tetracianoetileno (109 mg, 0.85 mmol) en un vial de microondas de 0.5-2.5 mL de capacidad. El vial se sella y la reacción se calienta a 80 °C durante 30 minutos mediante irradiación de microondas. A continuación, la solución se diluye en agua y el producto se extrae con diclorometano. El extracto combinado se seca sobre Na₂SO₄, se filtra al vacío y el disolvente se evapora a presión reducida. El crudo obtenido se purifica mediante cromatografía en columna *flash* utilizando como eluyente una mezcla de hexano y diclorometano (2:1 v/v). El compuesto **41** se obtiene como un sólido naranja con un rendimiento del 57 % (98 mg, 0.45 mmol).

¹H RMN (400 MHz, acetona-*d*₆) δ (ppm): 8.73 (s, H², 1H), 8.27- 8.24 (m, H⁴, 1H), 7.75-7.75 (m, H⁷, 1H), 7.54-7.46 (m, H⁵ y H⁶, 2H), 4.16 (s, N–CH₃, 1H). **¹³C RMN** (100 MHz, acetona-*d*₆) δ (ppm): 140.9, 139.8, 133.8, 126.6, 126.3, 125.8, 121.8, 116.6, 115.8, 115.3, 113.0, 109.9, 79.4, 35.8. **UV** (CH₂Cl₂) λ_{max} (ε / dm³ mol⁻¹ cm⁻¹): 288 (9883), 469 (21845) nm. **HR-MS** (ESI) *m/z* calculado para C₁₄H₉N₄ (M+H)⁺ 233.0820; encontrado 233.0818 (M+H)⁺.

1.3.37. 3-*N*-(4-tricianovinil)fenil)-*N,N*-difenilamina (42)

Se disuelve *N,N,N*-trifenilamina (2.0 g, 6.6 mmol) y tetracianoetileno (2.5 g, 19.9 mmol) en 40 mL de DMF anhidra. La mezcla resultante se agita bajo atmósfera de nitrógeno a temperatura ambiente durante 14 horas. A continuación, la solución se vierte sobre agua y el producto se extrae con acetato de etilo. El extracto orgánico combinado se seca sobre Na_2SO_4 , se filtra al vacío y el disolvente se evapora a presión reducida. El crudo obtenido se purifica mediante cromatografía en columna *flash* utilizando como eluyente una mezcla de hexano y diclorometano (2:1 v/v). El compuesto **42** se obtiene como un sólido cristalino verde oscuro con un rendimiento del 78 % (1.8 g, 5.2 mmol).

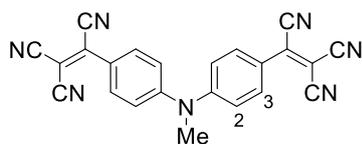
^1H RMN (400 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 7.96 (d, $^3J = 9$ Hz, H^3 , 2H), 7.42–7.39 (m, $\text{H}^{3'}$, 4H), 7.30 (dd, $^3J = 7$ Hz, $^4J = 1$ Hz, H^4 , 2H), 7.22–7.19 (m, $\text{H}^{2'}$, 4H), 6.94 (d, $^3J = 9$ Hz, H^2 , 2H). **^{13}C RMN** (100 MHz, CDCl_3) δ (ppm): δ 154.6, 144.2, 138.0, 132.2, 130.2, 127.1, 127.0, 120.2, 118.0, 114.2, 113.2, 113.0, 81.9. **UV** (CH_2Cl_2) λ_{max} ($\epsilon / \text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$): 276 (19312), 530 (46955) nm. **HR-MS** (ESI) m/z calculado $\text{C}_{23}\text{H}_{15}\text{N}_4$ ($\text{M}+\text{H}$) $^+$ 347.1291; encontrado 347.1280 ($\text{M}+\text{H}$) $^+$.

1.3.38. *N*-(4-tricianovinil)fenil)-*N*-metil-*N*-fenilamina (43)

Se disuelve *N*-metil-*N,N*-difenilamina (1.0 g, 5.6 mmol) en 20 mL de DMF anhidra bajo atmósfera inerte. A continuación se añade tetracianoetileno (2.0 g, 15.6 mmol) y la solución se agita a temperatura ambiente durante tres horas. La mezcla de reacción se vierte sobre agua y el producto se extrae con acetato de etilo. El extracto orgánico combinado se seca sobre Na_2SO_4 , se filtra al vacío y el disolvente se evapora a presión reducida. El crudo se purifica mediante cromatografía en columna *flash* utilizando como eluyente una mezcla de hexano y diclorometano (2:1 v/v). El compuesto **43** se obtiene como un sólido cristalino violeta con un rendimiento de 65 % (1.0 g, 3.6 mmol).

^1H RMN (400 MHz, acetona- d_6) δ (ppm): 8.01 (d, $^3J = 9$ Hz, H^3 , 2H), 7.56 (m, $\text{H}^{3'}$, 2H), 7.42 (dd, $^3J = 8$ Hz, $^4J = 1$ Hz, H^4 , 1H), 7.39 (m, $\text{H}^{2'}$, 2H), 6.92 (d, $^3J = 9$ Hz, H^2 , 2H), 3.56 (s, $\text{N}-\text{CH}_3$, 3H). **^{13}C RMN** (100 MHz, acetona- d_6) δ (ppm): 156.0, 146.5, 138.9, 133.4, 131.4, 128.7, 127.8, 119.3, 115.6, 115.0, 114.8, 114.8, 80.7, 41.3. **UV** (CH_2Cl_2) λ_{max} ($\epsilon / \text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$): 286 (18229), 515 (43382) nm. **HR-MS** (ESI) m/z calculado para $\text{C}_{18}\text{H}_{13}\text{N}_4$ ($\text{M}+\text{H}$) $^+$ 285.1135; encontrado 285.1126 ($\text{M}+\text{H}$) $^+$.

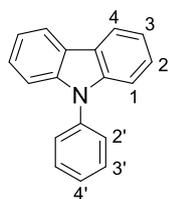
1.3.39. *N,N*-di-(4-(tricianovinil)fenil)-*N*-metilamina (44)



El compuesto **44** se obtiene como subproducto en la síntesis de la *N*-(4-tricianovinil)fenil)-*N*-metil-*N*-fenilamina (**43**). El producto se aísla mediante cromatografía en columna *flash* utilizando como eluyente una mezcla de diclorometano y hexano (2:1 v/v). El producto se disuelve en la mínima cantidad de diclorometano, se precipita con hexano y se aísla por filtración al vacío. El compuesto **44** se obtiene como un sólido marrón oscuro con un rendimiento del 11 % (236 mg, 0.61 mmol).

¹H RMN (400 MHz, acetona- *d*₆) δ (ppm): 8.14 (d, ³*J* = 9 Hz, H³, 4H), 7.55 (d, ³*J* = 9 Hz, H², 4H), 3.71 (s, N-CH₃, 3H). **¹³C RMN** (100 MHz, acetona- *d*₆) δ (ppm): 153.5, 140.4, 132.9, 124.3, 122.4, 115.3, 113.8, 113.5, 89.2, 40.9. **UV** (CH₂Cl₂) λ_{\max} (ϵ / dm³ mol⁻¹ cm⁻¹): 299 (15248), 546 (49265) nm. **HR-MS** (ESI) *m/z* calculado para C₂₃H₁₁N₇ (M)⁺ 385.1076; encontrado 385.1068 (M)⁺.

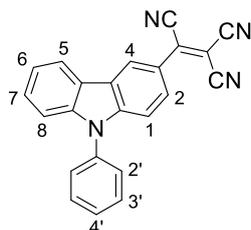
1.3.40. 9-Fenil-9*H*-carbazol (45)



Se disuelve 9*H*-carbazol (167 mg, 1.0 mmol), yodobenceno (1.3 mL, 1.1 mmol), Cs₂CO₃ (325 mg, 1.0 mmol), CuI (19 mg, 0.1 mmol) en 2 mL de DMF anhidra. La reacción se calienta a 220 °C mediante irradiación de microondas durante 20 min. Seguidamente, la solución se diluye en agua y el producto se extrae con diclorometano. El extracto orgánico combinado se seca sobre Na₂SO₄, se filtra al vacío y el disolvente se evapora a presión reducida. El crudo obtenido se purifica mediante cromatografía en columna *flash* utilizando hexano como eluyente. El compuesto **45** se obtiene como un sólido blanco con un rendimiento del 92 % (223 mg, 0.92 mmol).

¹H RMN (400 MHz, acetona-*d*₆) δ (ppm): 8.21 (d, ³*J* = 8 Hz, H⁴, 2H), 7.70 (m, H³, 2H), 7.62 (m, H², 2H), 7.54 (dd, ³*J* = 7 Hz, ⁴*J* = 1 Hz, H^{4'}, 1H), 7.42 (m, H², 2H), 7.39 (m, H¹, 2H), 7.28 (m, H³, 2H).

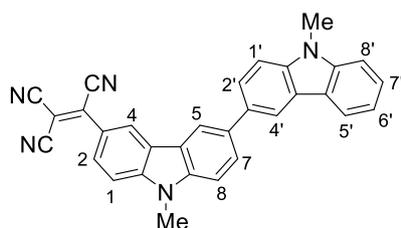
1.3.41. 3-Tricianovinil-9-fenil-9H-carbazol (46)



Se disuelve **45** (48.6 mg, 0.20 mmol) y tetracianoetileno (76.8 mg, 0.60 mmol) en 0.5 mL de DMF anhidra bajo atmósfera de nitrógeno. La mezcla de reacción se calienta a 100 °C durante 2 horas mediante radiación de microondas. A continuación la mezcla resultante se vierte en sobre agua y el producto se extrae con diclorometano. El combinado orgánico se seca sobre Na₂SO₄, se filtra al vacío y el disolvente se evapora a presión reducida. El crudo se purifica mediante cromatografía en columna *flash* utilizando como eluyente una mezcla de diclorometano y hexano (2:1 v/v). El compuesto **46** se obtiene como un sólido rojo cristalino con un rendimiento del 25 % (17.0 mg, 0.05 mmol).

¹H RMN (400 MHz, acetona-*d*₆) δ (ppm): 9.00 (d, ⁴J = 2 Hz, H⁴, 1H), 8.40 (d, ³J = 8 Hz, H⁵, 1H), 8.20 (dd, ³J = 9 Hz, ⁴J = 2 Hz, H², 1H), 7.77 (m, H^{3'}, 2H), 7.70 (m, H^{2'}, 2H), 7.66 (dd, ³J = 7 Hz, ⁴J = 2 Hz, H^{4'}, 1H), 7.61 (d, ³J = 9 Hz, H¹, 1H), 7.59 (m, H⁷, 1H), 7.48-7.44 (m, H⁶ y H⁸, 2H). **¹³C RMN** (100 MHz, acetona-*d*₆) δ (ppm): 145.5, 143.3, 142.4, 137.0, 131.5, 130.0, 129.2, 128.6, 128.2, 125.3, 124.8, 123.7, 123.2, 122.3, 122.2, 115.7, 114.0, 113.9, 112.3, 111.9, 89.0. **UV** (CH₂Cl₂) λ_{max} (ε / dm³ mol⁻¹ cm⁻¹): 288 (14870), 340 (11669), 488 (21086) nm. **HR-MS** (ESI) *m/z* calculado para C₂₃H₁₃N₄ (M+H)⁺ 345.1135; encontrado 345.1135.

1.3.42. 3-Tricianovinil-9,9'-dimetil-9H,9H'-[3-3']bicarbazol (47)

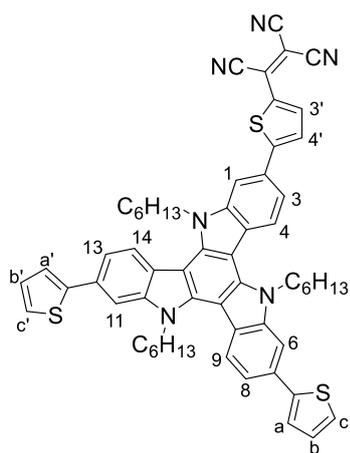


Se disuelve **1** (500 mg, 1.39 mmol) y tetracianoetileno (533 mg, 4.16 mmol) en 2.5 mL de DMF anhidra bajo atmósfera inerte en un vial de microondas de 2.5 – 5.0 mL de capacidad. La solución se calienta a 100 °C durante 2 horas mediante radiación de microondas. A continuación la solución se diluye en agua y el producto se extrae con diclorometano. El extracto orgánico combinado se seca sobre Na₂SO₄, se filtra al vacío y el disolvente se evapora a presión reducida. El crudo obtenido se purifica mediante cromatografía en columna *flash* utilizando como eluyente una mezcla de diclorometano y hexano (2:1 v/v). El compuesto **47** se obtiene como un sólido negro con un rendimiento del 32 % (204 mg, 0.44 mmol).

¹H RMN (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 8.91 (d, ⁴J = 2 Hz, H⁴, 1H), 8.46 (d, ⁴J = 2 Hz, H⁵ o H^{4'}, 1H), 8.41 (d, ⁴J = 2 Hz, H⁵ o H^{4'}, 1H), 8.33 (dd, ³J = 9, ⁴J = 2 Hz, H², 1H), 8.22 (d, ³J = 8 Hz, H^{5'}, 1H), 7.98

(dd, $^3J = 8$ Hz, $^4J = 2$ Hz, H⁷ o H^{2'}, 1H), 7.84 (dd, $^3J = 8$ Hz, $^4J = 2$ Hz, H⁷ o H^{2'}, 1H), 7.59 (d, $^3J = 8$ Hz, H¹ 1H), 7.54 – 7.51 (m, H⁸ o H^{1'}, H^{7'} y H^{6'} 3H), 7.45 (d, $^3J = 8$ Hz, H⁸ o H^{1'}, 1H), 7.30 (d, $^3J = 7$ Hz, H^{8'}, 1H). 4.12-3.87 (m, 2 × N-CH₃, 6H). **HR-MS** (ESI) *m/z* calculado para C₃₁H₁₉N₅ (M)⁺ 461.1635; encontrado 461.1636 (M)⁺.

1.3.43. 5,10,15-Trihexil-2-[(5-tricianovinil)tiofen-2-il]-7,12-(diitiofen-2-il)-10,15-dihidro-5H-diindolo[3,2-a:3',2'-c]carbazol (48)

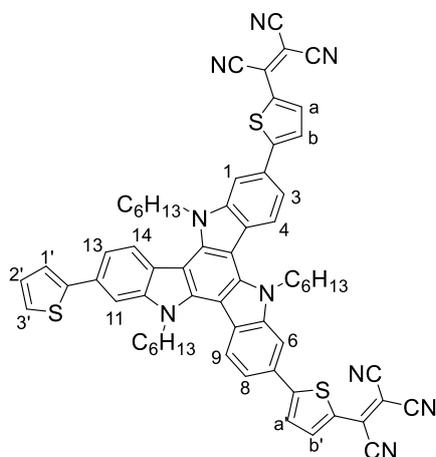


Se disuelve **32** (144 mg, 0.17 mmol) y tetracianoetileno (28 mg, 0.22 mmol) en 1 mL de DMF anhidra bajo atmósfera de nitrógeno. A continuación la mezcla de reacción se calienta a 100 °C durante 2 horas mediante irradiación de microondas. La solución resultante se disuelve en agua y el producto se extrae con diclorometano. El combinado orgánico se seca sobre Na₂SO₄, se filtra al vacío y el disolvente se evapora a presión reducida. El crudo se purifica mediante comatografía en columna *flash* utilizando como eluyente una mezcla de hexano y diclorometano (2:1v/v). El sólido obtenido se disuelve en la

mínima cantidad de diclorometano y el producto se precipita por adición de hexano, se filtra y se seca. El producto **48** se obtiene como un sólido verde oscuro con un rendimiento del 43 % (70 mg, 0.07 mmol).

¹H RMN (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 8.23 (d, $^3J = 8$ Hz, H⁴, 1H), 8.14 – 8.09 (m, H¹⁴ y H⁹, 2H), 8.01 (d, $^3J = 4$ Hz, H³, 1H), 7.81 (d, $^4J = 1$ Hz, H¹, 1H), 7.79 (d, $^4J = 1$ Hz, H⁶ o H¹¹, 1H), 7.70 (d, $^4J = 1$ Hz, H⁶ o H¹¹, 1H), 7.65–7.52 (m, H³, H⁸, H¹³ y H^{4'}, 4H), 7.48 – 7.47 (m, H^c y H^{c'}, 2H), 7.37 – 7.36 (m, H^a y H^{a'}, 2H), 7.20 – 7.18 (m, H^b y H^{b'}, 2H), 4.93 (t, $^3J = 8$ Hz, N-CH₂, 2H), 4.80 – 4.75 (m, 2 × N-CH₂, 4H), 2.07 – 1.83 (m, 3 × CH₂, 6H), 1.38 – 1.11 (m, 9 × CH₂, 18H), 0.84 – 0.75 (m, 3 × CH₃, 9H). **HR-MS** (ESI) *m/z* calculado para C₅₉H₅₆N₆S₃(M)⁺ 944.3719; encontrado 944.3719 (M)⁺.

1.3.44. 5,10,15-Trihexil-2-7-[di(5-tricianovinil)tiofen-2-il]-12-(tiofen-2-il)-10,15-dihidro-5H-diindolo-[3,2-a:3',2'-c]carbazol (49)

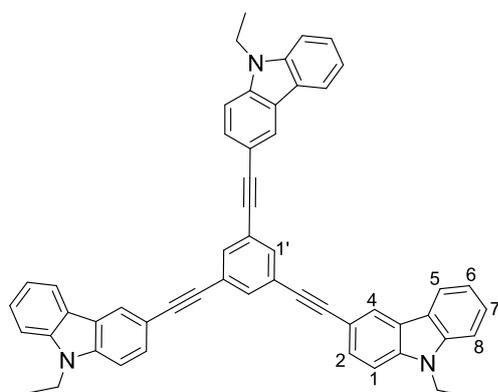


El producto **49** se obtiene como subproducto de la síntesis del producto **48**. El producto se aísla mediante cromatografía en columna *flash* utilizando como eluyente diclorometano. El producto **49** se obtiene como un sólido negro con un rendimiento del 21 % (38 mg, 0.04 mmol).

$^1\text{H RMN}$ (400 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 8.31 – 8.20 (m, H^4 , H^9 y H^{14} , 3H), 8.13 – 8.12 (m, H^b y $\text{H}^{b'}$, 2H), 7.90 – 7.85 (m, H^1 , H^6 y H^{11} , 3H), 7.74 – 7.66 (m, H^3 , H^8 , H^{13} , H^a y $\text{H}^{a'}$, 5H), 7.49 (d, $^3J = 3$ Hz, H^3 , 1H), 7.37 (d, $^3J = 5$ Hz, H^1 , 1H), 7.21 – 7.18 (m, H^2 , 1H),

5.01 – 4.88 (m, $3 \times \text{N-CH}_2$, 6H), 2.04 – 1.90 (m, $3 \times \text{CH}_2$, 6H), 1.38 – 1.12 (m, $9 \times \text{CH}_2$, 18H), 0.91 – 0.74 (m, $3 \times \text{CH}_3$, 9H). **HR-MS** (ESI) m/z calculado para $\text{C}_{64}\text{H}_{55}\text{N}_9\text{S}_3$ (M^+)⁺ 1045.3737; encontrado 1045.3703 (M^+)⁺.

1.3.45. 1,3,5-Tris((9-etil-9H-carbazol-3-il)etnil)benceno (50)



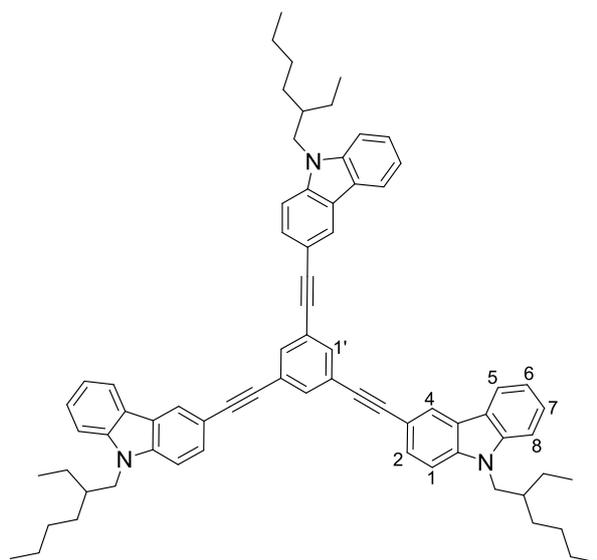
Se disuelven **52** (920 mg, 2.9 mmol), $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ (210 mg, 0.24 mmol) y CuI (91 mg, 0.48 mmol) en 40 mL de THF anhidro bajo atmósfera de nitrógeno. Seguidamente, se adiciona trietilamina (1 mL, 7.2 mmol) y 1,3,5-trietinilbenceno (300 mg, 2.0 mmol) y la mezcla se deja agitando a temperatura ambiente durante toda la noche. A continuación el disolvente se evapora a presión reducida y el crudo se purifica mediante cromatografía en

columna *flash* utilizando como eluyente una mezcla de hexano y diclorometano (3:1 v/v). El producto **50** se obtiene como un sólido blanco con un rendimiento del 13 % (87 mg, 0.12 mmol).

$^1\text{H RMN}$ (400 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 8.34 (d, $^4J = 2$ Hz, H^4 , 3H), 8.13 (d, $^3J = 8$ Hz, H^5 , 3H), 7.73 (s, $\text{H}^{1'}$, 3H), 7.67 (dd, $^3J = 9$ Hz, $^4J = 2$ Hz, H^2 , 3H), 7.54 – 7.48 (m, H^7 , 3H), 7.44 (d, $^3J = 9$ Hz, H^1 , 3H), 7.41 (d, $^3J = 9$ Hz, H^8 , 3H), 7.31 – 7.26 (m, H^6 , 3H), 4.40 (q, $^3J = 7$ Hz, N-CH_2 , 6H), 1.47 (d, $^3J = 7$ Hz, CH_3 , 9H). $^{13}\text{C RMN}$ (100 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 140.5, 139.9, 133.5, 129.5, 126.3, 124.7, 124.4, 123.2, 122.7,

120.8, 119.6, 113.1, 108.7, 108.7, 92.0, 86.6, 37.9, 14.0. **UV** (THF) λ_{\max} (ϵ / $\text{dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$): 277 (57448), 304 (87132), 332 (77913) nm. **CI-MS** m/z calculado para $\text{C}_{72}\text{H}_{75}\text{N}_3$ (M^+)⁺ 729.3; encontrado 729.3 (M^+)⁺.

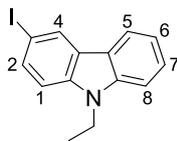
1.3.46. 1,3,5-Tris((9-(2-etilhexil)-9H-carbazol-3-il)etnil)benceno (51)



El compuesto **54** (1.3 g, 3.2 mmol), $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ (222 mg, 0.31 mmol) y CuI (103 mg, 0.51 mmol) se disuelven en 40 mL de THF anhidro bajo atmósfera de nitrógeno. Seguidamente, se adiciona trietilamina (1.4 mL, 10.1 mmol) y 1,3,5-trietinilbenceno (326 mg, 2.2 mmol) y la mezcla se deja agitando a temperatura ambiente durante toda la noche. A continuación el disolvente se evapora a presión reducida y el crudo se purifica mediante cromatografía en columna *flash* utilizando como eluyente una mezcla de hexano y

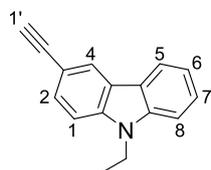
diclorometano (5:1 v/v). Se obtiene el compuesto **51** como un sólido blanco amarillento con un rendimiento del 10 % (105 mg, 0.11 mmol).

¹H RMN (400 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 8.33 (d, $^4J = 2$ Hz, H^4 , 3H), 8.13 (d, $^3J = 8$ Hz, H^5 , 3H), 7.73 (s, $\text{H}^{1'}$, 3H), 7.66 (dd, $^3J = 9$ Hz, $^4J = 2$ Hz, H^2 , 3H), 7.52 – 7.46 (m, H^7 , 3H), 7.41 (d, $^3J = 9$ Hz, H^1 , 3H), 7.39 (d, $^3J = 9$ Hz, H^8 , 3H), 7.30 – 7.26 (m, H^6 , 3H), 4.19 (d, $^3J = 7$ Hz, $3 \times \text{N-CH}_2$, 6H), 2.14 – 2.02 (m, $3 \times \text{CH}$, 3H), 1.49 – 1.20 (m, $12 \times \text{CH}_2$, 24H), 0.93 (t, $^3J = 7$ Hz, $3 \times \text{CH}_3$, 9H), 0.87 (t, $^3J = 7$ Hz, $3 \times \text{CH}_3$, 9H). **¹³C RMN** (100 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 141.5, 140.9, 133.5, 129.5, 126.2, 124.7, 124.3, 123.0, 122.6, 120.7, 119.5, 113.0, 109.4, 109.2, 92.0, 86.6, 47.7, 39.6, 31.2, 29.0, 24.6, 23.2, 14.2, 11.1. **UV** (THF) λ_{\max} (ϵ / $\text{dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$): (63679), 304 (105408), 332 (96189) nm. **CI-MS** m/z calculado para $\text{C}_{72}\text{H}_{75}\text{N}_3$ (M^+)⁺ 981.6; encontrado 981.8 (M^+)⁺.

1.3.47. 9-Etil-3-yodo-9H-carbazol (52)

3-Yodo-9H-carbazol (1.5 g, 5.1 mmol) se disuelven 15 mL de DMF anhidra bajo atmósfera de nitrógeno. A continuación, se adiciona NaH (246 mg, 10.2 mmol, dispersión en aceite mineral al 60 %) en pequeñas porciones y la solución resultante se agita a temperatura ambiente durante 30 minutos. Seguidamente, se añade yoduro de etilo (0.38 mL, 10.2 mmol) y la mezcla de reacción se deja agitando a temperatura ambiente durante 30 minutos. La solución se diluye en agua y el producto se extrae con diclorometano. El extracto combinado se seca sobre Na₂SO₄, se filtra al vacío y el disolvente se evapora a presión reducida. El crudo obtenido se purifica mediante cromatografía en columna *flash* utilizando como eluyente hexano. El compuesto **52** se obtiene como un sólido blanco con un rendimiento del 73 % (1.2 g, 3.7 mmol).

¹H RMN (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 8.39 (d, ⁴J = 2 Hz, H⁴, 1H), 8.03 (d, ³J = 8 Hz, H⁵, 1H), 7.70 (dd, ³J = 9 Hz, ⁴J = 2 Hz, H², 1H), 7.51 – 7.46 (m, H⁷, 1H), 7.40 (d, ³J = 9.0 Hz, H¹, 1H), 7.26 – 7.21 (m, H⁶, 1H), 7.19 (d, ³J = 9 Hz, H⁸, 1H), 4.33 (q, ³J = 7 Hz, N-CH₂, 2H), 1.41 (t, ³J = 7 Hz, CH₃, 3H).

1.3.48. 9-Etil-3-etinil-9H-carbazol (53)**Etapa 1**

El compuesto **52** (1 g, 3.11 mmol), Pd(PPh₃)₂Cl₂ (0.11 g, 0.16 mmol) y CuI (77 mg, 0.4 mmol) se disuelven en 20 mL de THF anhidro bajo atmósfera de nitrógeno. Seguidamente, se adiciona trietilamina (1.4 mL, 10.3 mmol) y etiniltrimetilsilano (0.69 mL, 4.9 mmol) y la mezcla se deja agitando a temperatura ambiente durante toda la noche. A continuación el disolvente se evapora a presión reducida y el crudo se purifica mediante cromatografía en columna *flash* utilizando hexano como eluyente. Se obtiene un aceite con un rendimiento del 92 % (763 mg, 2.90 mmol) correspondiente al precursor 3-[2-(trimetilsilil)etinil]-9-etil-9H-carbazol.

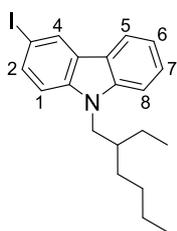
Etapa 2

Los compuestos 3-[2-(trimetilsilil)etinil]-9-etil-9H-carbazol (763 mg, 2.90 mmol) y K₂CO₃ anhidro (1.6 g, 11.7 mmol) se disuelven en 140 mL de metanol. La mezcla de reacción se deja agitando a temperatura ambiente durante toda la noche. A continuación se evapora el disolvente a presión reducida y el crudo se extrae con diclorometano y agua. El extracto orgánico combinado se seca sobre Na₂SO₄, se filtra al

vacío y el disolvente se evapora a presión reducida. El crudo obtenido se purifica mediante cromatografía en columna *flash* utilizando hexano como eluyente. El compuesto **53** se obtiene como un aceite incoloro con un rendimiento del 98 % (613 mg, 2.8 mmol).

¹H RMN (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 8.30 (s, H⁴, 1H), 8.19 (d, ³J = 8 Hz, H⁵, 1H), 7.62 – 7.54 (m, H² y H¹ y H⁸, 3H), 7.52 – 7.47 (m, H⁷, 1H), 7.27 7.22 (m, H⁶, 1H), 4.49 (q, ³J = 7 Hz, N-CH₂, 2H), 3.53 (s, ≡CH, 1H), 1.40 (t, ³J = 7 Hz, CH₃, 3H).

1.3.49. 9-(2-Etilhexil)-3-etinil-9H-carbazol (54)



3-Yodo-9H-carbazol (1 g, 3.4 mmol) se disuelve en 11 mL de DMF anhidra bajo atmósfera de nitrógeno. A continuación, se adiciona NaH (200 mg, 5.1 mmol, dispersión en aceite mineral al 60 %) en pequeñas porciones y la solución resultante se agita a temperatura ambiente durante 30 minutos. Seguidamente, se añade yoduro de 2-etilhexilo (0.9 mL, 5.1 mmol) y la mezcla de reacción se deja agitando a

temperatura ambiente durante 30 minutos. La solución se diluye en agua y el producto se extrae con diclorometano. El extracto combinado se seca sobre Na₂SO₄, se filtra al vacío y el disolvente se evapora a presión reducida. El crudo obtenido se purifica mediante cromatografía en columna *flash* utilizando hexano como eluyente. El compuesto **54** se obtiene como un aceite incoloro con un rendimiento del 84 % (1.2 g, 2.9 mmol).

¹H RMN (400 MHz, acetona-*d*₆) δ (ppm): 8.50 (d, ⁴J = 2 Hz, H⁴, 1H), 8.18 (d, ³J = 8 Hz, H⁵, 1H), 7.72 (dd, ³J = 9 Hz, ⁴J = 2 Hz, H², 1H), 7.56 (d, ³J = 9 Hz, H¹, 1H), 7.51–7.47 (m, H⁷, 1H), 7.43 (d, ³J = 9 Hz, H⁸, 1H), 7.25–7.21 (m, H⁶, 1H), 4.30 (d, ³J = 8 Hz, N-CH₂, 2H), 2.14–2.07 (m, CH, 1H), 1.46–1.17 (m, 4 × CH₂, 8H), 0.91 (t, ³J = 8 Hz, CH₃, 3H), 0.81 (t, ³J = 7 Hz, CH₃, 3H).

LISTA DE PUBLICACIONES

LISTA DE PUBLICACIONES

Publicaciones científicas

1. "Formation of stable diradical triple state cation versus closed shell singlet state cation by oxidation of adducts of 3,6-dimethoxycarbazole and polychlorotriphenylmethylradicals"
P. Ballesteros, A. Cuadrado, A. Gilabert, L. Fajari, I. Sirés, E. Brillas, M. P. Almajano, D. Velasco, J. Anglada and L. Julià.
Physical Chemistry Chemical Physics, submitted on May **2019**.
2. "Bipolar charge transport in organic electron donor-acceptor systems with stable organic radicals as electron-withdrawing moieties"
A. Bobet, A. Cuadrado, L. Fajari, I. Sirés, E. Brillas, M.P. Almajano, V. Jankauskas, D. Velasco and L. Julià.
Journal of Physical Organic Chemistry, published on May **2019** (DOI:10.1002/poc.3974).
3. "Picosecond switchable azo dyes"
J. Garcia-Amoros, B. Maerz, M. Reig, A. Cuadrado, L. Blancafort, E. Samoylova, and D. Velasco.
Chemistry - A European Journal, **2019**, 25, 7726.
4. "Air stable organic semiconductors based on diindolo[3,2-a:3',2'-c]carbazole"
A. Cuadrado, J. Cuesta, J. Puigdollers and D. Velasco.
Organic Electronics, **2018**, 62, 35.
5. "Spatially close azo dyes with sub-nanosecond switching speeds and exceptional temporal resolution"
J. Garcia-Amorós, A. Cuadrado, M. Reig, V. De Waele, O. Poizat and D. Velasco.
Chemistry-A European Journal, **2015**, 21, 14292.
6. "A photoswitchable bis-azo derivative with a high temporal resolution"
J. Garcia-Amorós, M. Reig, A. Cuadrado, M. Ortega, S. Nonell and D. Velasco.
Chemical Communications, **2014**, 50, 11462.

7. "Molecular photo-oscillators based on highly accelerated heterocyclic azo dyes in nematic liquid crystals":
J. Garcia-Amorós, M. Reig, M. C. R. Castro, A. Cuadrado, M. M. M. Raposo and D. Velasco.
Chemical Communications, **2014**, 50, 6704.

Congresos

1. "Carbazole-based deep-blue dyes for the application in solution-processable white OLEDs"
R. Bujaldón, M. Reig, N. Perinka, A. Cuadrado, E. Martínez-Ferrero and D. Velasco.
10th International conference on materials for advanced technologies, **2019**.
2. "The effect of the substitution patterns of the triindole core on the thin film crystallinity for high performance organic thin-film transistors":
M. Reig, A. Cuadrado, J. Puigdollers and D. Velasco.
International conference on science and technology of synthetic metals, **2018**.
3. "Air stable organic thin film transistor based on triindole core as semiconductor layer":
A. Cuadrado, J. Puigdollers and D. Velasco.
European materials research society spring meeting, **2018**.
4. "Active organic semiconductors based on 10,15-dihydro-5H-diindolo[3,2-a:3',2'-c] carbazole as a centre core for OTFTs":
A. Cuadrado, J. Puigdollers and D. Velasco.
13th International conference on organics electronics, **2017**.
5. "Influence of the crystallinity of the organic thin film layer in OTFTs":
A. Cuadrado, J. Puigdollers and D. Velasco.
13th International conference on organics electronics, **2017**.
6. "p-Type Organic Thin-Film Transistors from indolo[3,2-b]carbazole and triindole as semiconductor active layers":
M. Reig, A. Cuadrado, J. Puigdollers and D. Velasco.
7th International conference on molecular electronics, **2014**.

ANEXOS

ANEXOS

Capítulo I: Semiconductores orgánicos de *tipo p* para transistores orgánicos de capa delgada. Determinación de la estructura molecular óptima

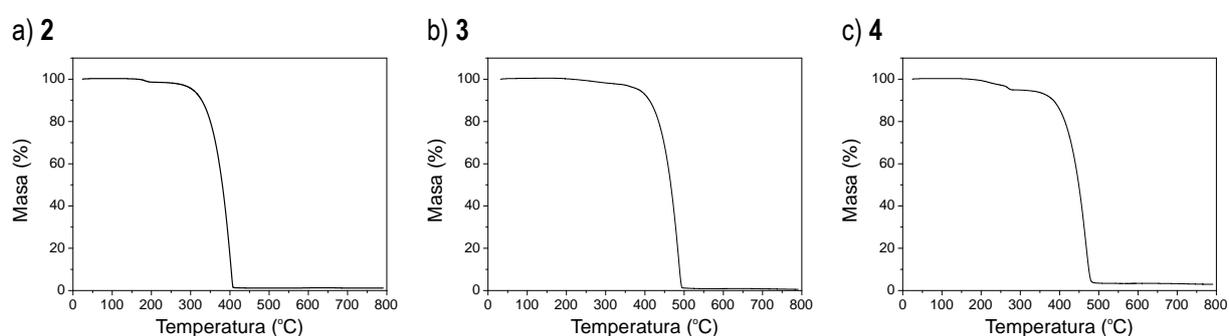


Figura A1.1. Curvas de TGA de los compuestos 2–4.

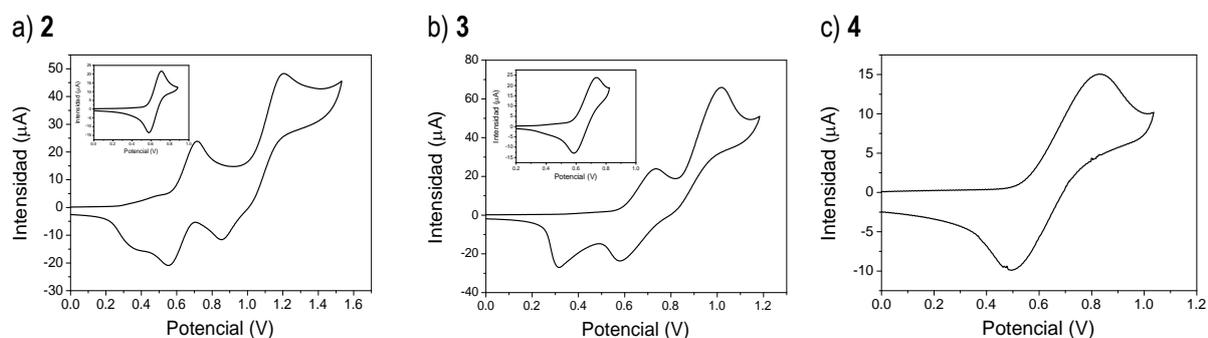


Figura A1.2. Voltamogramas cíclicos de oxidación vs. Fc^+/Fc de los compuestos 2–4 en una solución 1 mM en diclorometano a temperatura ambiente. La imagen insertada corresponde al primer proceso de oxidación.

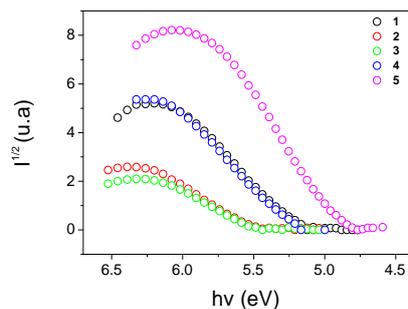


Figura A1.3. Espectros de emisión fotoelectrónica en estado sólido de los compuestos 1–5 medidos al aire a temperatura ambiente.

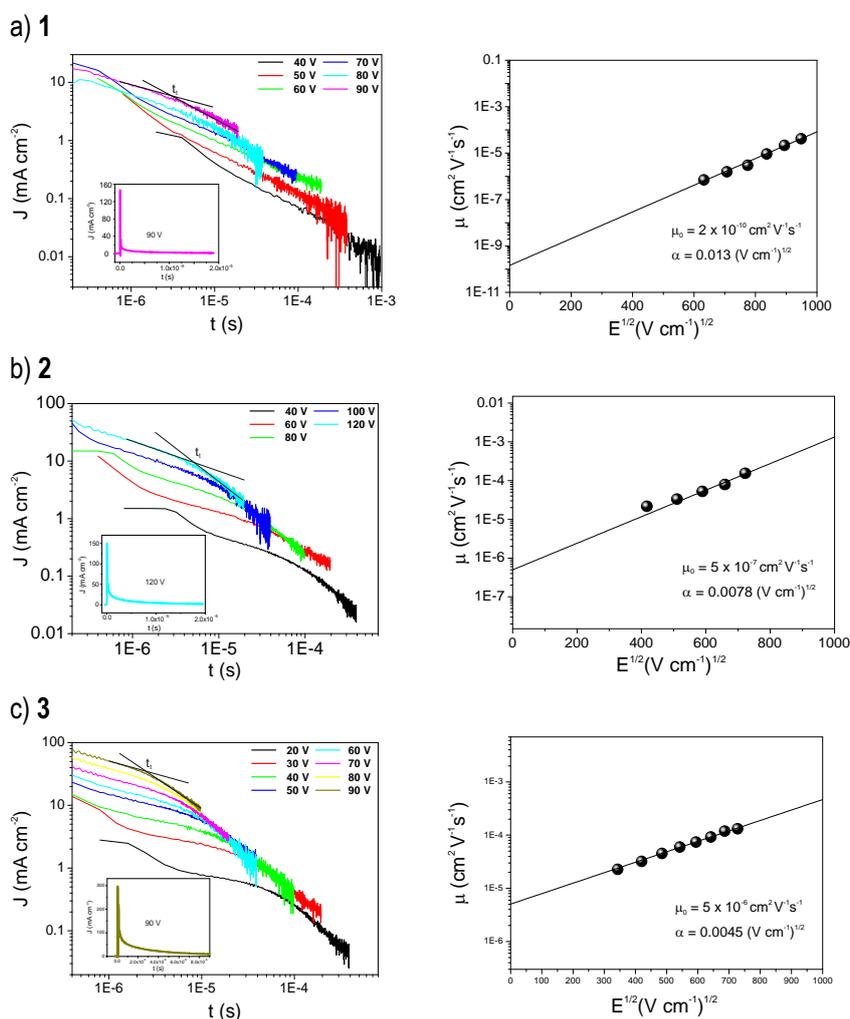


Figura A1.4. Transitorios obtenidos mediante la técnica de TOF (izquierda) y la dependencia de la movilidad de carga en función del campo eléctrico aplicado (derecha) para los compuestos 1–3. La imagen insertada corresponde a un transitorio en escala lineal.

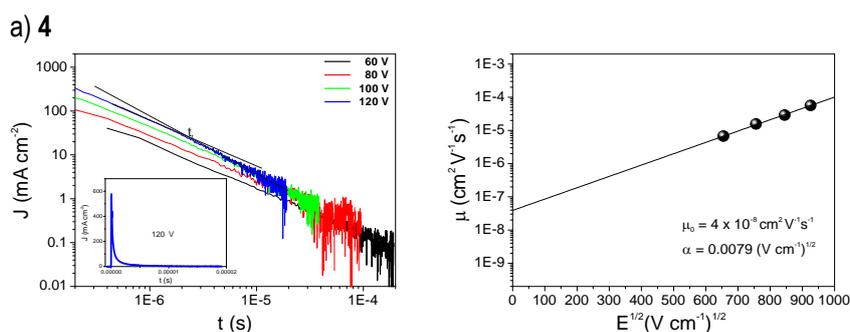


Figura A1.5. Transitorios obtenidos mediante la técnica de TOF (izquierda) y la dependencia de la movilidad de carga en función del campo eléctrico aplicado (derecha) para el compuesto **4**. La imagen insertada corresponde a un transitorio en escala lineal.

Capítulo II: Semiconductores orgánicos de *tipo p* para transistores orgánicos de capa delgada. Derivados del sistema base triindol

A2.1. Elongación del núcleo triindol. Derivados tiofénicos

Tabla A2.1. Datos del cristal y refinamiento de la estructura para el compuesto **22**.

Fórmula empírica	$C_{39}H_{27}N_3S_3$	
Peso molecular	633.81	
Temperatura	100(2) K	
Longitud de onda	0.71073 Å	
Sistema cristalino/grupo espacial	Triclinico/ P -1	
Dimensiones celda unidad	$a = 7.2546(7)$ Å	$\alpha = 95.662(5)^\circ$
	$b = 14.2460(14)$ Å	$\beta = 100.412(4)^\circ$
	$c = 14.4915(15)$ Å	$\gamma = 98.766(4)^\circ$
Volumen	$1443.5(3)$ Å ³	
Z/Densidad calculada	$2/458$ Mg/m ³	
Coefficiente de absorción/ F(000)	0.294 mm ⁻¹ / 660	
Tamaño del cristal	$0.210 \times 0.045 \times 0.026$ mm ³	
Rango de teta para la recopilación de datos	2.180 a 27.537°	
Límites de los índices	$-9 \leq h \leq 9, -18 \leq k \leq 18, -18 \leq l \leq 18$	
Reflexiones recogidas / reflexión independiente	$36572/6624$ [R(int) = 0.1595]	
Total de teta = 25.242°	99.9 %	
Corrección de absorción	Semi-empirical from equivalents	
Max. y min. transmisión	0.7456 y 0.5959	
Método de refinamiento	Full-matrix least-squares on F ²	
Datos / restricciones / parámetros	$6624 / 157 / 401$	
Ajuste F ²	1.075	
Final R índices [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0764, wR2 = 0.2014$	
R índices	$R1 = 0.1286, wR2 = 0.229$	

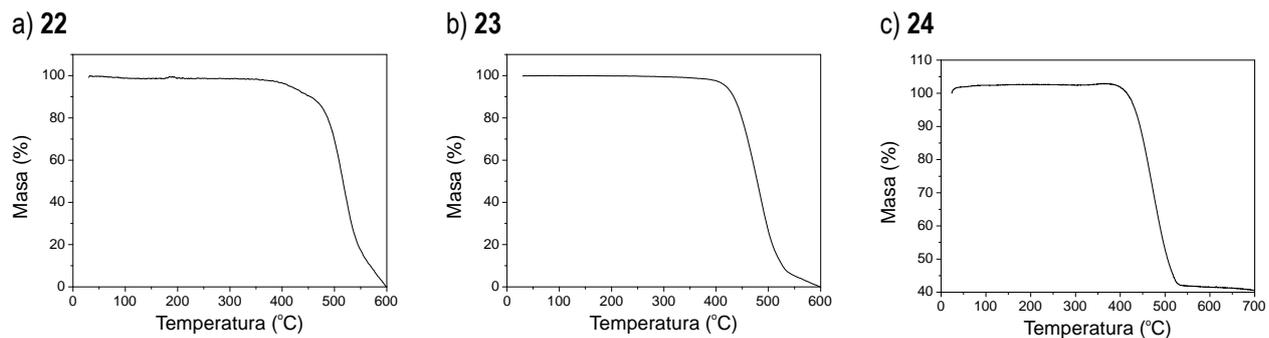


Figura A2.1. Curvas de TGA de los compuestos 22–24.

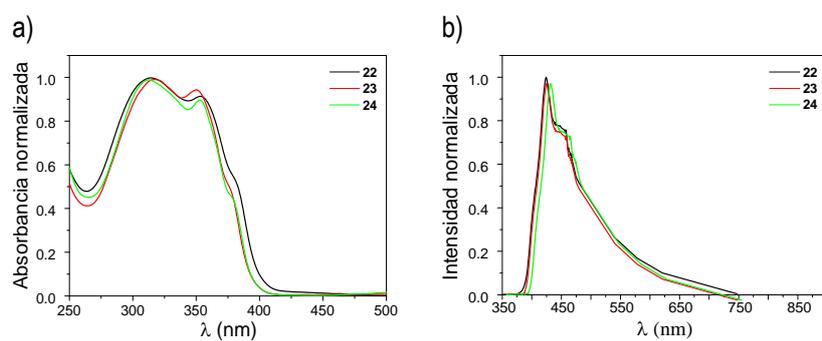
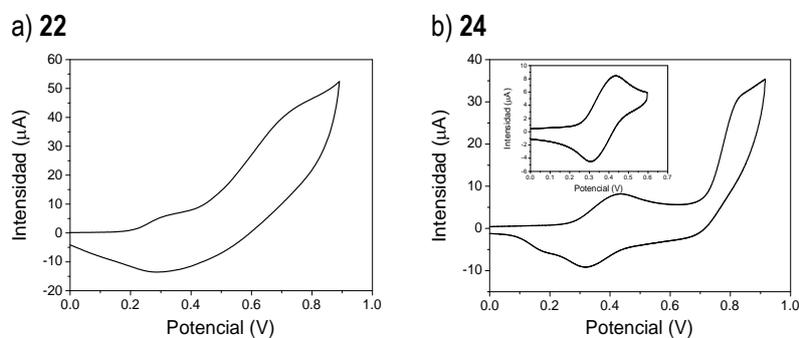


Figura A2.2. Espectros de (a) absorción y (b) emisión de los compuestos 22–24 en estado sólido.

Figura A2.3. Voltamogramas cíclicos de oxidación vs. Fc⁺/Fc de los compuestos 22 y 24 en una solución 1 mM en diclorometano a temperatura ambiente. La imagen insertada corresponde al primer proceso de oxidación.

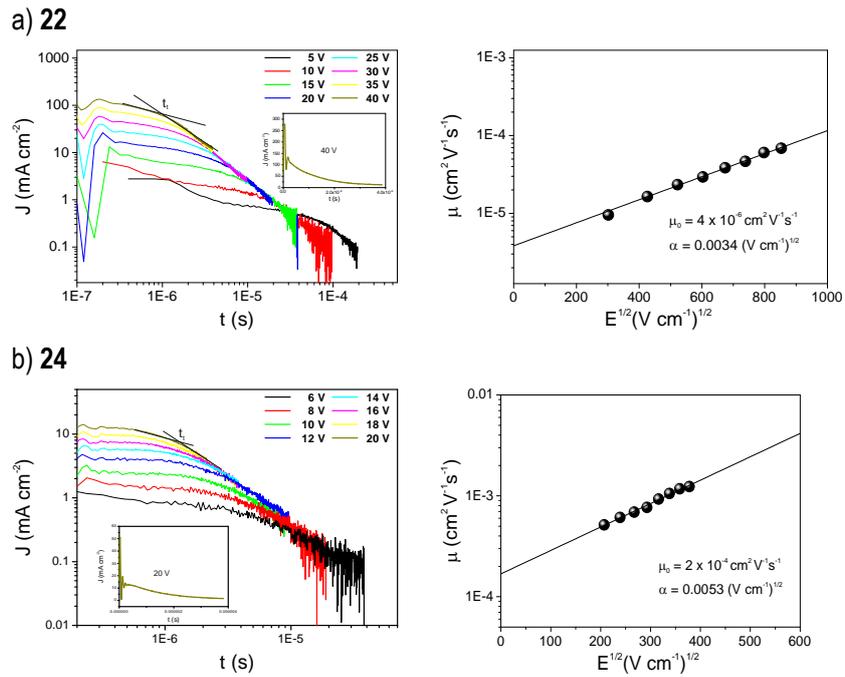


Figura A2.4. Transitorios obtenidos mediante la técnica de TOF (izquierda) y la dependencia de la movilidad de carga en función del campo eléctrico aplicado (derecha) para los compuestos **22–24**. La imagen insertada corresponde a un transitorio en escala lineal.

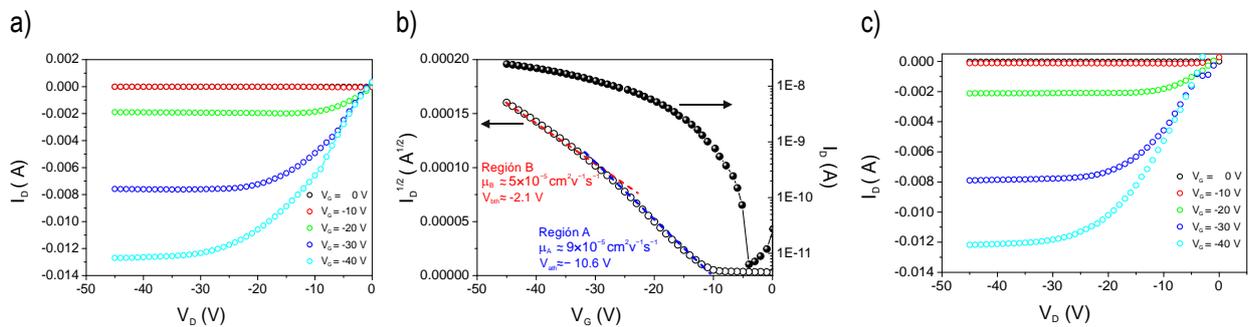


Figura A2.5. Características de los OTFTs fabricados con el compuesto **22** como capa semiconductora en sustratos tratados con OTS (a,b) y PS (c). Output (a,c) y transferencia ($V_D = -40$ V) y saturación (b).

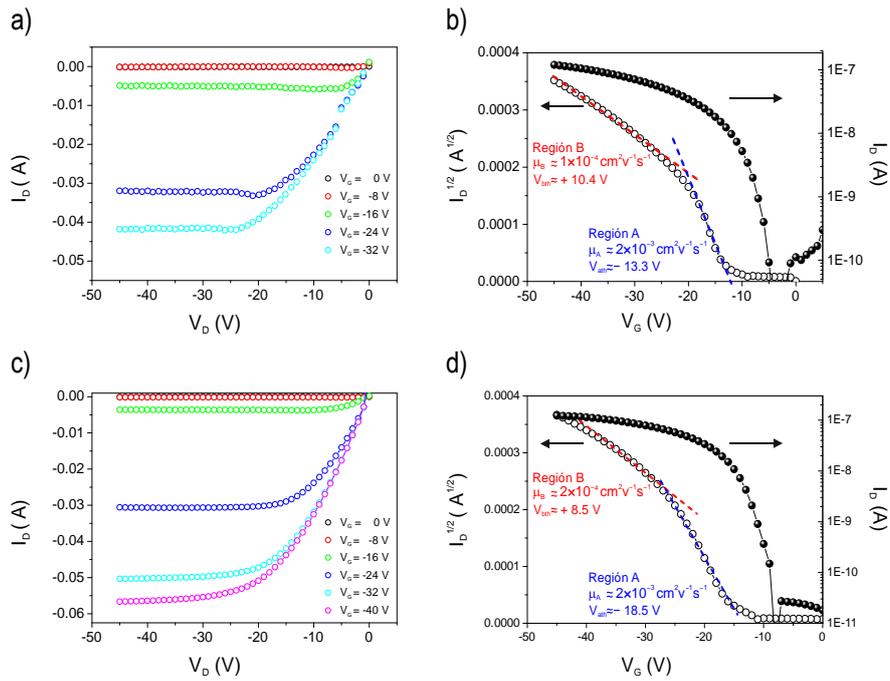


Figura A2.6. Características de los OTFTs fabricados con el compuesto **22** como capa semiconductora en sustratos tratados con PS (a,b) y OTS (c,d). Output (a,c) y transferencia ($V_D = -40$ V) y saturación (b,d).

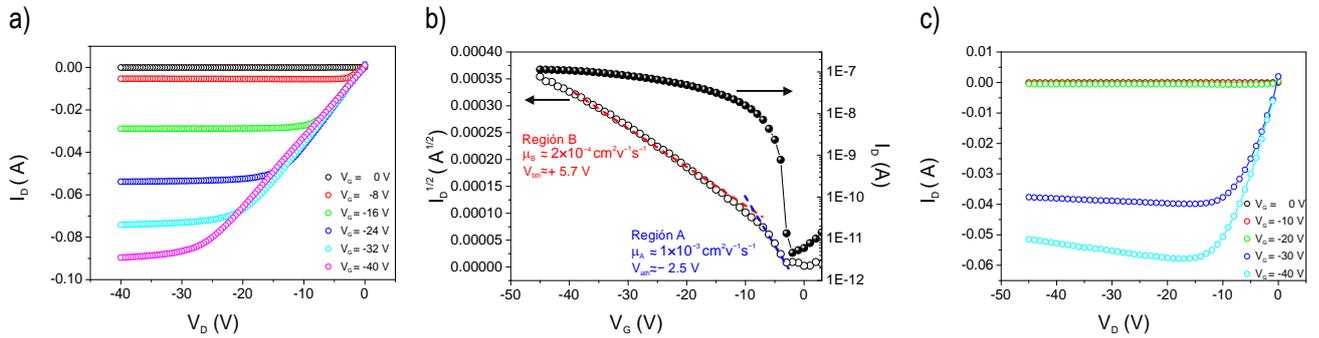


Figura A2.7. Características de los OTFTs fabricados con el compuesto **24** como capa semiconductora en sustratos tratados con OTS (a,b) y PS (c). Output (a,c) y transferencia ($V_D = -40$ V) y saturación (b).

A2.2. Elongación del núcleo triindol. Funcionalización en las posiciones 3, 8 y 13 del núcleo central con diferentes unidades aromáticas electro-dadoras

Tabla A2.2. Datos del cristal y refinamiento de la estructura para el compuesto 27.

Fórmula empírica	$C_{57}H_{63}N_3S_3$	
Peso molecular	886.28	
Temperatura	100(2) K	
Longitud de onda	0.71073 Å	
Sistema cristalino/grupo espacial	Trigonal/ $R\bar{3}:H$	
Dimensiones celda unidad	a = 31.834(3) Å	$\alpha = 90^\circ$.
	b = 31.834(3) Å	$\beta = 90^\circ$.
	c = 7.9614(5) Å	$\gamma = 120^\circ$.
Volumen	6987.2(12) Å ³	
Z/Densidad calculada	6/1.264 Mg/m ³	
Coefficiente de absorción	0.202 mm ⁻¹	
F(000)	2844	
Tamaño del cristal	0.207 x 0.039 x 0.039 mm ³	
Rango de teta para la recopilación de datos	2.216 a 26.389°.	
Límites de los índices	-39<=h<=39, -39<=k<=39, -9<=l<=9	
Reflexiones recogidas / reflexión independiente	19164/3172 [R(int) = 0.1430]	
Total de teta = 25.242°	99.9 %	
Corrección de absorción	Semi-empirical from equivalents	
Max. y min. transmisión	0.7454 y 0.6312	
Método de refinamiento	Full-matrix least-squares on F ²	
Datos / restricciones / parámetros	3172 / 0 / 192	
Ajuste F ²	1.050	
Final R índices [$ I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0547, wR2 = 0.0933	
R índices	R1 = 0.1008, wR2 = 0.1139	

Tabla A2.3. Datos del cristal y refinamiento de la estructura para el compuesto **28**.

Fórmula empírica	C ₆₆ H ₆₃ N ₃ S ₃	
Peso molecular	994.37	
Temperatura	100(2) K	
Longitud de onda	0.71073 Å	
Sistema cristalino/grupo espacial	Monoclinic/ C 2/c	
Dimensiones celda unidad	a = 37.450(3) Å	α = 90°.
	b = 5.4002(4) Å	β = 91.579(2)°.
	c = 49.916(4) Å	γ = 90°.
Volumen	10091.2(14) Å ³	
Z/Densidad calculada	8/1.309 Mg/m ³	
Coeficiente de absorción	0.194 mm ⁻¹	
F(000)	4224	
Tamaño del cristal	0.345 x 0.073 x 0.046 mm ³	
Rango de teta para la recopilación de datos	2.176 to 26.437°.	
Límites de los índices	-46<=h<=46, -6<=k<=6, -62<=l<=62	
Reflexiones recogidas / reflexión independiente	62688/ 10350 [R(int) = 0.1223]	
Total de teta = 25.242°	99.9 %	
Corrección de absorción	Semi-empirical from equivalents	
Max. y min. transmisión	0.7454 y 0.6790	
Método de refinamiento	Full-matrix least-squares on F ²	
Datos / restricciones / parámetros	10350 / 3 / 607	
Ajuste F ²	0.873	
Final R índices [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0526, wR2 = 0.1027	
R índices	R1 = 0.1918, wR2 = 0.1303	

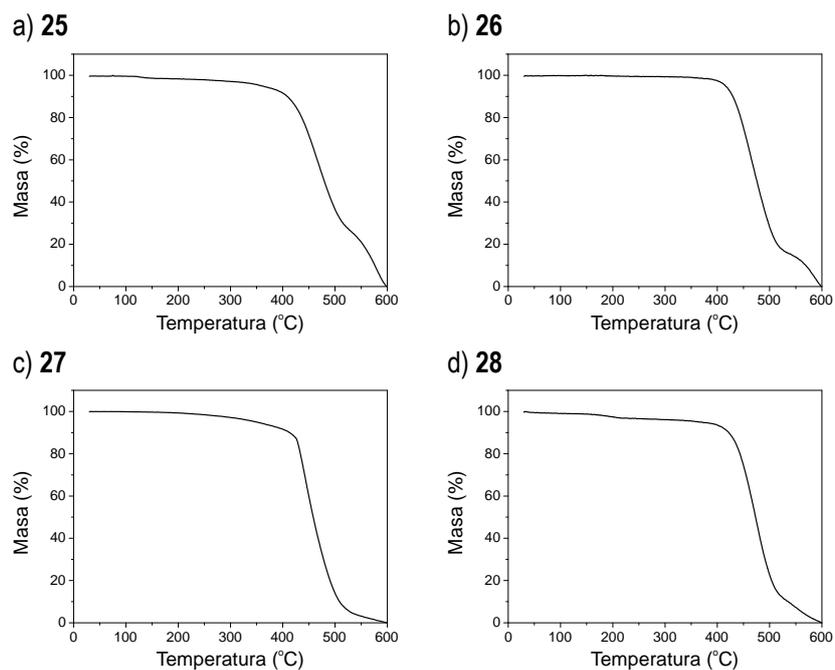


Figura A2.8. Curvas de TGA de los compuestos 25–28.

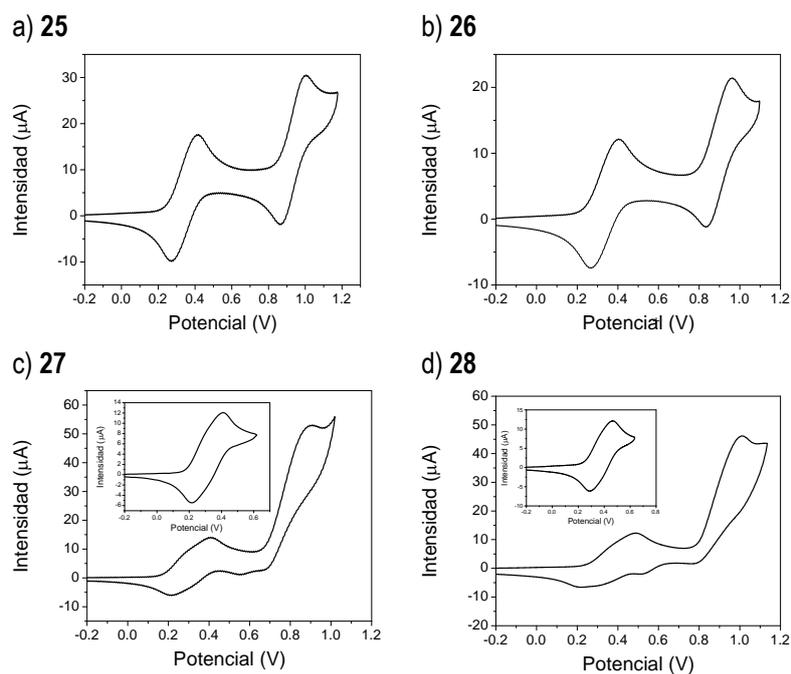


Figura A2.9. Voltamogramas cíclicos de oxidación vs. Fc^+/Fc de los compuestos 25–28 en una solución 1 mM en diclorometano a temperatura ambiente. La imagen insertada corresponde al primer proceso de oxidación.

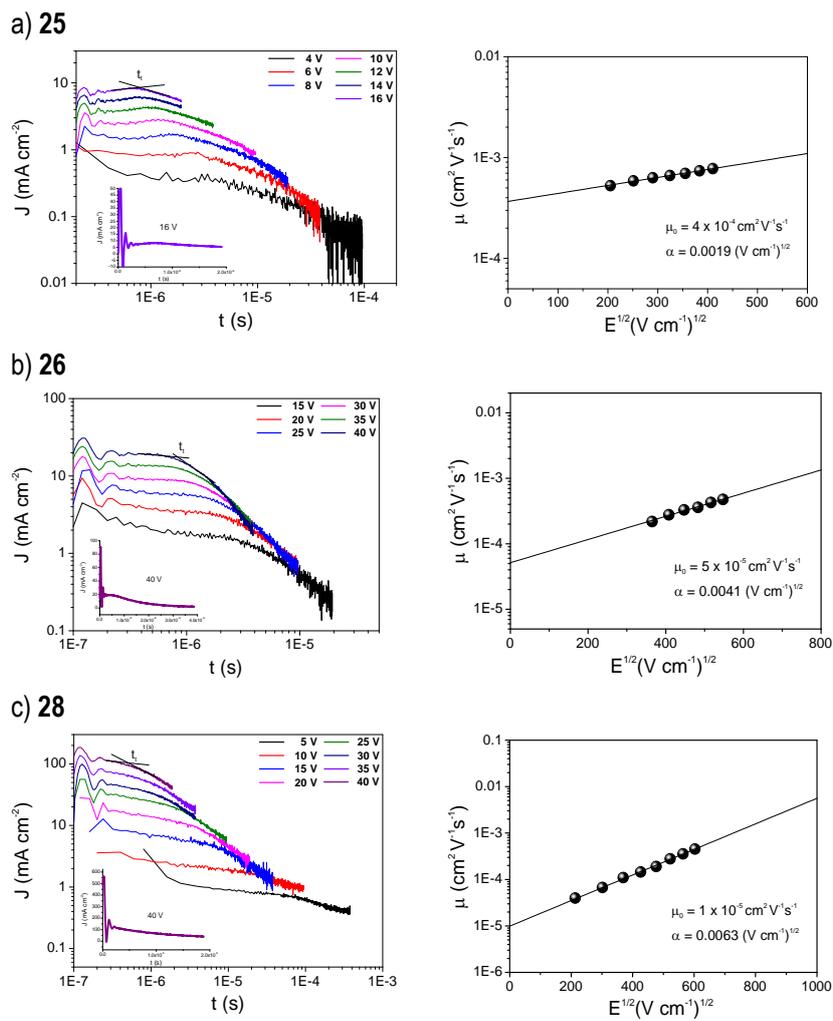


Figura A2.10 Transitorios obtenidos mediante la técnica de TOF (izquierda) y la dependencia de la movilidad de carga en función del campo eléctrico aplicado (derecha) para los compuestos **25**, **26** y **28**. La imagen insertada corresponde a un transitorio en escala lineal.

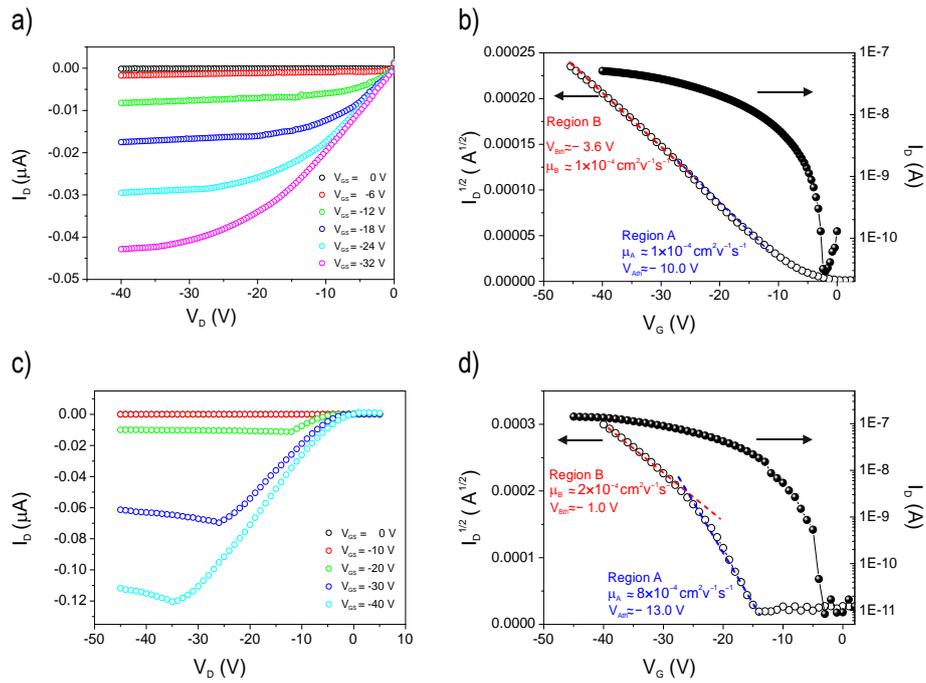


Figura A2.11. Características de los OTFTs fabricados con el compuesto **25** como capa semiconductora en sustratos tratados con (a, b) PS y (c, d) OTS. (a, c) Output y (b, d) transferencia ($V_D = -40$ V) y saturación.

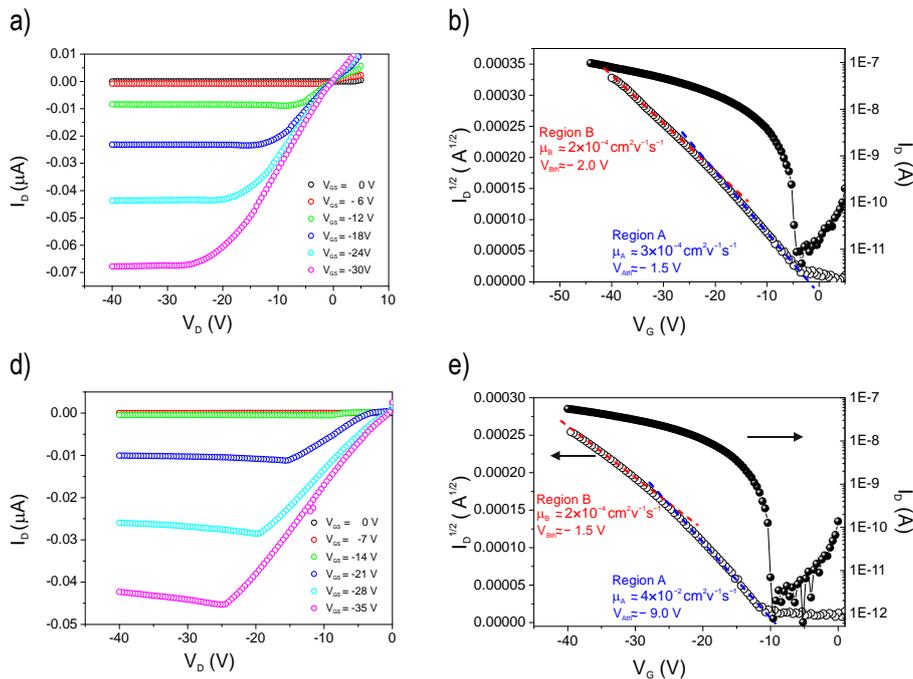


Figura A2.12. Características de los OTFTs fabricados con el compuesto **26** como capa semiconductora en sustratos tratados con (a, b) PS y (c, d) OTS. (a, c) Output y (b, d) transferencia ($V_D = -40$ V) y saturación.

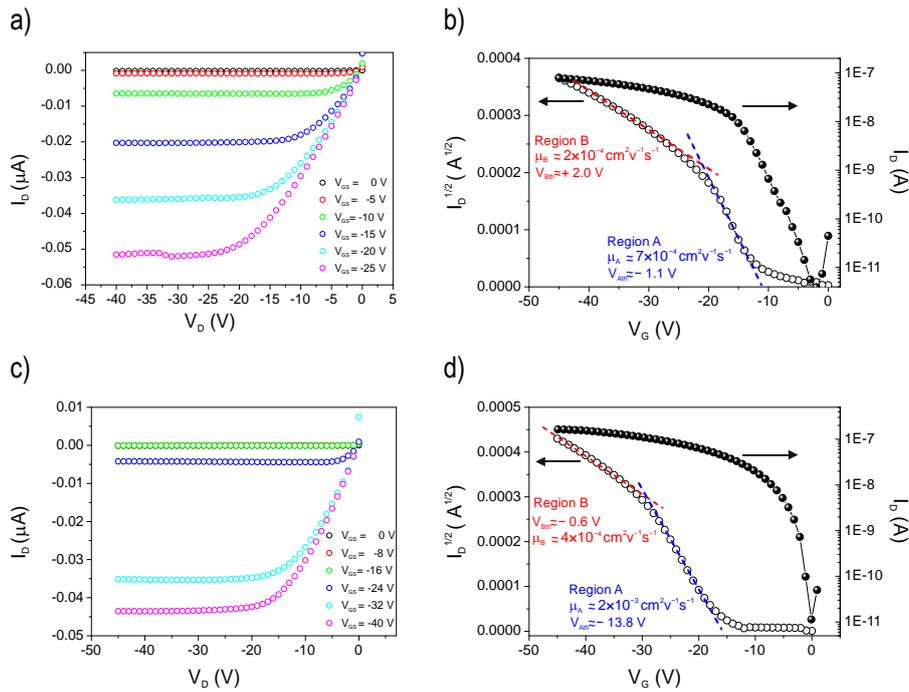


Figura A2.13. Características de los OTFTs fabricados con el compuesto 27 como capa semiconductora en sustratos tratados con (a, b) PS y (c, d) OTS. (a, c) Output y (b, d) transferencia ($V_D = -40$ V) y saturación.

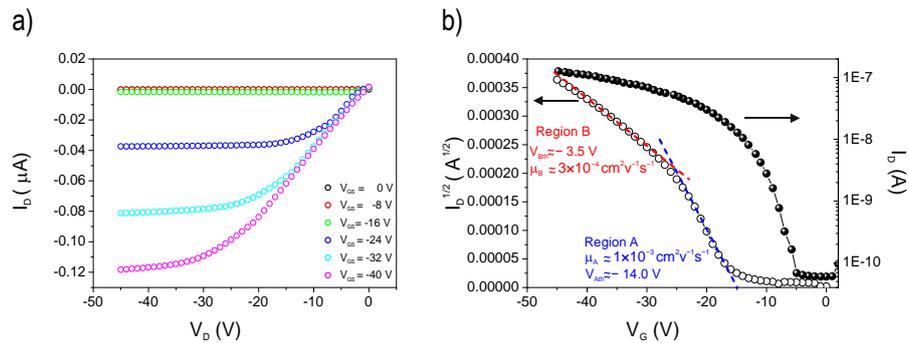


Figura A2.14. Características de los OTFTs fabricados con el compuesto 28 como capa semiconductora en un sustrato tratado con PS. a) Output y (b) transferencia ($V_D = -40$ V) y saturación.

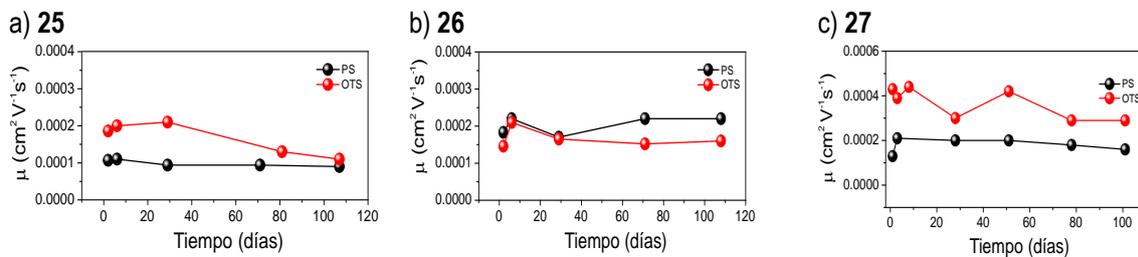


Figura A2.15. Estabilidad al aire de los transistores fabricados con los compuestos 25–27.

A2.3. Elongación del núcleo triindol. Estudio del efecto de la posición de funcionalización en las propiedades del material

Tabla A2.4. Datos del cristal y refinamiento de la estructura para el compuesto **33**.

Fórmula empírica	$C_{66}H_{63}N_3S_3$	
Peso molecular	994.37	
Temperatura	100(2) K	
Longitud de onda	0.71073 Å	
Sistema cristalino/grupo espacial	Monoclínico/ P 21/c	
Dimensiones celda unidad	a = 27.470(4) Å	$\alpha = 90^\circ$.
	b = 22.830(3) Å	$\beta = 93.174(5)^\circ$.
	c = 8.2247(10) Å	$\gamma = 90^\circ$.
Volumen	5150.1(12) Å ³	
Z/Densidad calculada	4/1.282 Mg/m ³	
Coefficiente de absorción	0.191 mm ⁻¹	
F(000)	2112	
Tamaño del cristal	0.662 x 0.115 x 0.070 mm ³	
Rango de teta para la recopilación de datos	1.932 to 30.573°	
Límites de los índices	-38<=h<=39, -32<=k<=32, -11<=l<=11	
Reflexiones recogidas / reflexión independiente	202824/15762 [R(int) = 0.1071]	
Total de teta = 25.242°	99.8 %	
Corrección de absorción	Semi-empirical from equivalents	
Max. y min. transmisión	0.7461 y 0.6676	
Método de refinamiento	Full-matrix least-squares on F ²	
Datos / restricciones / parámetros	15762 / 9 / 648	
Ajuste F ²	1.024	
Final R índices [$>2\sigma(I)$]	R1 = 0.0517, wR2 = 0.1371	
R índices	R1 = 0.0959, wR2 = 0.1613	

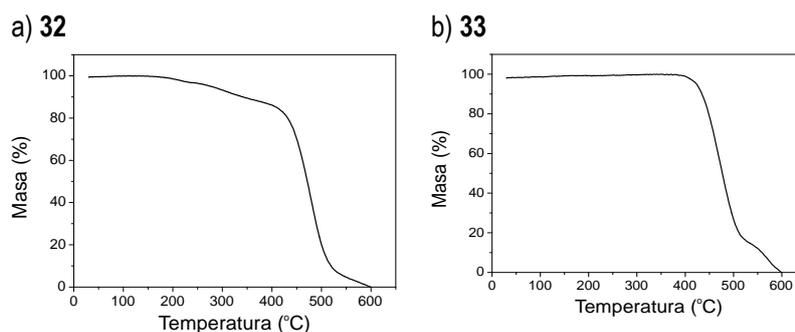


Figura A2.16 Curvas de TGA de los compuestos **32** y **33**.

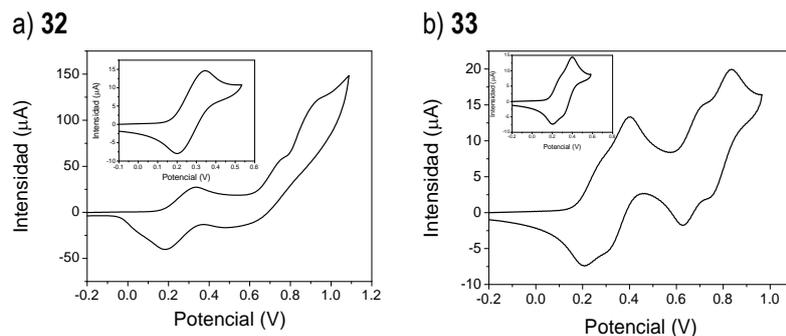


Figura A2.17. Voltamogramas cíclicos de oxidación vs. Fc^+/Fc de los compuestos **32** y **33** en una solución 1 mM en diclorometano a temperatura ambiente. La imagen insertada corresponde al primer proceso de oxidación.

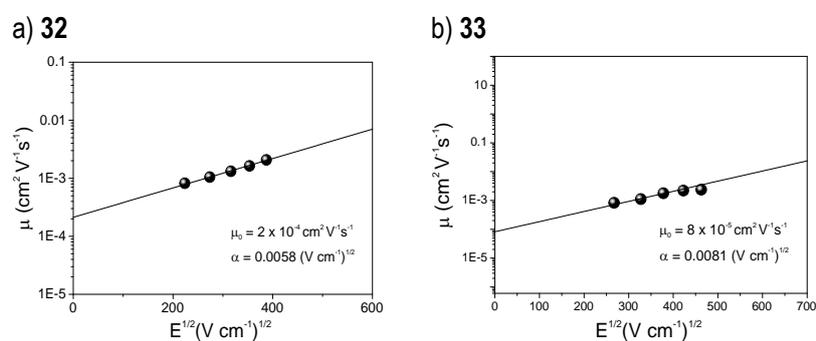


Figura A2.18. Dependencia de la movilidad de carga en función del campo eléctrico de los compuestos **32** y **33**.

A2.4. Extensión del núcleo central triindol

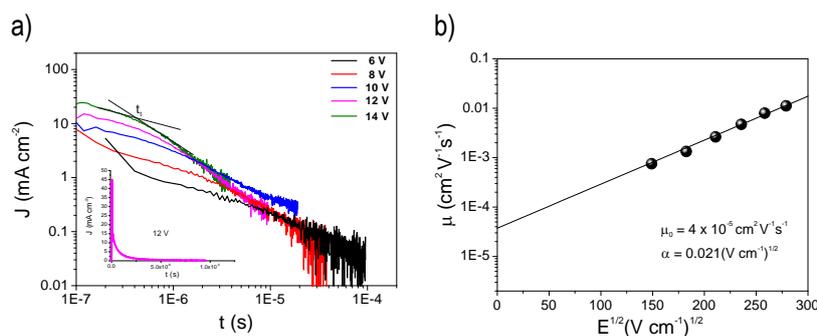


Figura A2.19. a) Transitorios obtenidos mediante la técnica de TOF y (b) la dependencia de la movilidad de carga en función del campo eléctrico para el compuesto **THT**. La imagen insertada corresponde a un transitorio en escala lineal.

Capítulo III: Semiconductores orgánicos de *tipo n* y ambipolares

A3.1. Derivados tricivanílicos del sistema 3-tricianovinil-9-metil-9*H*-carbazol

Tabla A3.1. Datos del cristal y refinamiento de la estructura para el compuesto **41**.

Fórmula empírica	C ₁₄ H ₈ N ₄
Peso molecular	232.24
Temperatura	303(2) K
Longitud de onda	0.71073 Å
Sistema cristalino, grupo espacial	Monoclínico, P2 ₁ /c
Dimensiones celda unidad	a = 9.9678(12) Å α = 90° b = 35.555(4) Å β = 110.729(2)° c = 7.0563(7) Å γ = 90°
Volumen	2338.9(4) Å ³
Z/Densidad calculada	8/1.319 Mg/m ³
Coefficiente de absorción/F (000)	0.084 mm ⁻¹ /960
Tamaño del cristal	0.12 x 0.10 x 0.09 mm
Rango de teta para la recopilación de datos	2.18 a 25.03°
Límites de los índices	-11 ≤ h ≤ 11, -42 ≤ k ≤ 41, -7 ≤ l ≤ 8
Reflexiones recogidas / reflexión independiente	23962 / 3428 [R(int) = 0.0830]
Total de teta = 25.00°	83.0 %
Corrección de absorción	Semiempírica
Max. y min. transmisión	0.75 y 0.67
Método de refinamiento	Full-matrix least-squares on F ²
Datos / restricciones / parámetros	3428 / 0 / 327
Ajuste F ²	0.950
Final R índices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0475, wR2 = 0.1068
R índices	R1 = 0.1049, wR2 = 0.1230

Tabla A3.2. Datos del cristal y refinamiento de la estructura para el compuesto **42**.

Fórmula empírica	$C_{18} H_{12} N_4$	
Peso molecular	284.32	
Temperatura	100(2) K	
Longitud de onda	0.71073 Å	
Sistema cristalino	Triclínico	
Grupo espacial	P -1	
Dimensiones celda unidad	a = 9.6029(6) Å b = 13.3735(9) Å c = 23.2053(16) Å	$\alpha = 83.422(4)^\circ$ $\beta = 78.450(4)^\circ$ $\gamma = 89.213(3)^\circ$
Volumen/z	2900.4(3) Å ³ /8	
Densidad calculada	1.302 Mg/m ³	
Coeficiente de absorción/ F(000)	0.081 mm ⁻¹ /1184	
Tamaño del cristal	0.227 x 0.054 x 0.027 mm ³	
Rango de teta para la recopilación de datos	2.165 a 27.610°.	
Límites de los índices	-12<=h<=12, -17<=k<=17, -30<=l<=30	
Reflexiones recogidas/ Reflexión independiente	84788/13464 [R(int) = 0.1345]	
Total de teta = 25.242°	99.9 %	
Corrección de absorción	Semiempírica	
Max. y min. Transmisión	0.7456 y 0.5842	
Método de refinamiento	Full-matrix least-squares on F ²	
Datos/ restricciones / parámetros	13464 / 0 / 798	
Ajuste F ²	0.989	
Final R índices [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0920, wR2 = 0.1570	
R índices	R1 = 0.2470, wR2 = 0.2175	

Tabla A3.3. Datos del cristal y refinamiento de la estructura para el compuesto **43**.

Fórmula empírica	$C_{23} H_{14} N_4$	
Peso molecular	346.38	
Temperatura	293(2) K	
Longitud de onda	0.71073 Å	
Sistema cristalino	Monoclínico	
Grupo espacial	C 2/c	
Dimensiones de la celda unidad	a = 15.4786(9) Å b = 8.7238(5) Å c = 27.2002(17) Å	$\alpha = 90^\circ$. $\beta = 97.766(2)^\circ$. $\gamma = 90^\circ$.
Volumen/Z	3639.2(4) Å ³ /8	
Densidad calculada	1.264 Mg/m ³	
Coeficiente de absorción/ F(000)	0.077 mm ⁻¹ /1440	
Tamaño del cristal	0.392 x 0.124 x 0.081 mm ³	
Rango de teta para la recopilación de datos	2.686 to 26.438°.	
Límites de los índices	-19<=h<=19, -10<=k<=10, -34<=l<=34	
Reflexiones calculadas/ Reflexión independiente	39336/3723 [R(int) = 0.0376]	
Total de theta = 25.242°	99.8 %	
Corrección de absorción	Semiempírica	
Max. y min. Transmisión	0.7454 y 0.7087	
Método de refinamiento	Full-matrix least-squares on F ²	
Datos / restricciones / parámetros	3723 / 0 / 244	
Ajuste F ²	1.067	
Final R índices [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0602, wR2 = 0.1464	
R índices	R1 = 0.0677, wR2 = 0.1519	

Tabla A3.4. Datos del cristal y refinamiento de la estructura para el compuesto **44**.

Fórmula empírica	$C_{23} H_{11} N_7$	
Peso molecular	385.39	
Temperatura	100(2) K	
Longitud de onda	0.71073 Å	
Sistema cristalino	Monoclínico	
Grupo espacial	P 21/n	
Dimensiones de la celda unidad	a = 9.6977(7) Å b = 5.6553(4) Å c = 34.882(3) Å	$\alpha = 90^\circ$. $\beta = 93.286(3)^\circ$. $\gamma = 90^\circ$.
Volumen/Z	1909.9(2) Å ³ /4	
Densidad calculada	1.340 Mg/m ³	
Coefficiente de absorción/ F(000)	0.086 mm ⁻¹ / 792	
Tamaño del cristal	0.448 x 0.057 x 0.046 mm ³	
Rango de teta para la recopilación de datos	2.151 a 26.495°.	
Límite de los índices	-12<=h<=12, -6<=k<=7, -43<=l<=43	
Reflexiones calculadas / independiente	42057/ 3926 [R(int) = 0.0769]	
Total de teta = 25.242°	99.9 %	
Corrección de absorción	Semiempírica	
Max. y min. Transmisión	0.7454 y 0.6741	
Método de refinamiento	Full-matrix least-squares on F ²	
Datos / restricciones / parámetros	3926 / 0 / 272	
Ajustes F ²	1.026	
Final R índices [$l > 2\sigma(l)$]	R1 = 0.0545, wR2 = 0.1002	
R índices	R1 = 0.1118, wR2 = 0.1203	

Tabla A3.5. Datos del cristal y refinamiento de la estructura para el compuesto **46**.

Fórmula empírica	$C_{23} H_{12} N_4$	
Peso molecular	344.37	
Temperatura	100(2) K	
Longitud de onda	0.71073 Å	
Sistema cristalino	Triclínico	
Grupo espacial	P -1	
Dimensiones celda unidad	a = 7.991(6) Å b = 8.684(8) Å c = 13.471(11) Å	$\alpha = 102.86(4)^\circ$. $\beta = 103.06(4)^\circ$. $\gamma = 90.10(4)^\circ$.
Volumen / Z	886.5(13) Å ³ / 2	
Densidad calculada	1.290 Mg/m ³	
Coefficiente de absorción / F(000)	0.079 mm ⁻¹ / 356	
Tamaño del cristal	0.239 x 0.083 x 0.064 mm ³	
Rango de teta para la recopilación de datos	2.409 a 27.573°.	
Límite de los índices	-10<=h<=10, -11<=k<=11, -17<=l<=17	
Reflexiones calculadas/ independiente	9664 / 3845 [R(int) = 0.0536]	
Total de teta = 25.000°	95.8 %	
Corrección de absorción	Semi-empirical from equivalents	
Max. y min. Transmisión	0.7456 y 0.6363	
Método de refinamiento	Full-matrix least-squares on F ²	
Datos / restricciones / parámetros	3845 / 8 / 244	
Ajuste F ²	1.000	
Final R índices [$l > 2\sigma(l)$]	R1 = 0.0603, wR2 = 0.1778	
R índices	R1 = 0.1247, wR2 = 0.2133	

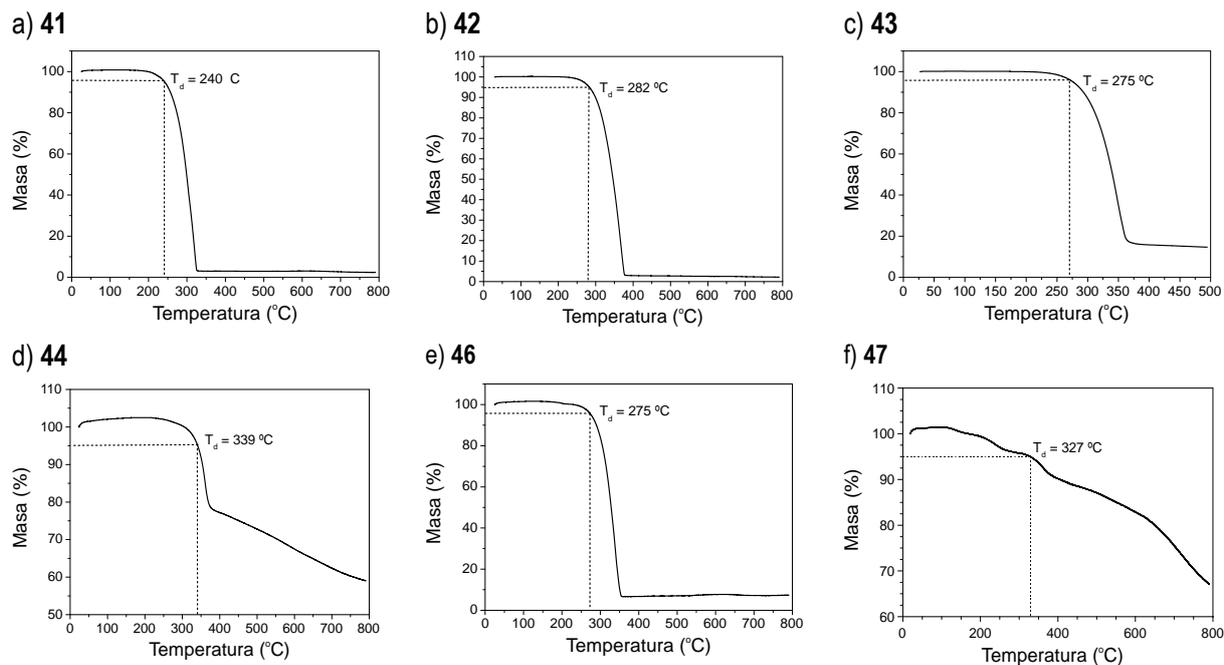
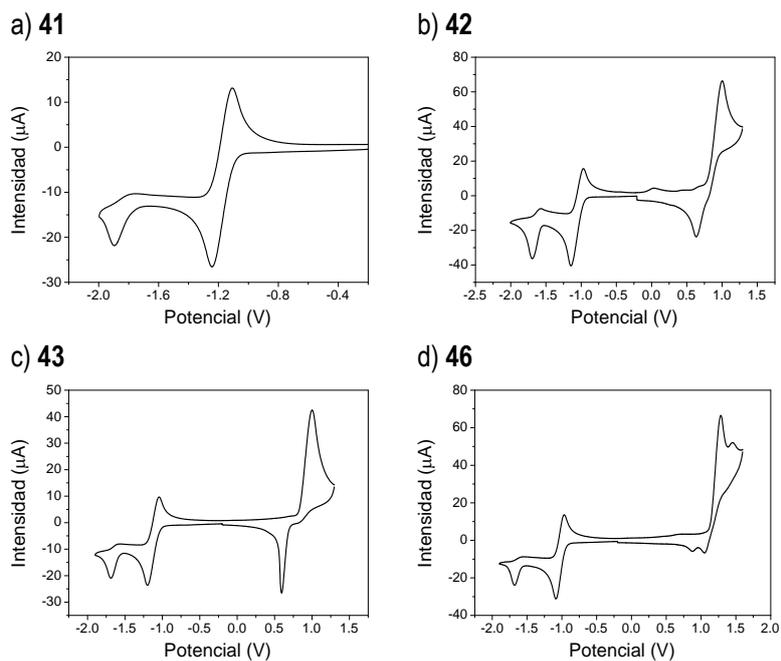


Figura A3.1. Curvas de TGA de los compuestos 41–44, 46 y 47.

Figura A3.2. Voltamogramas cíclicos de oxidación y reducción vs. Fc^+/Fc de los compuestos 41–43, 46 y 47 en solución 1 mM en diclorometano a temperatura ambiente

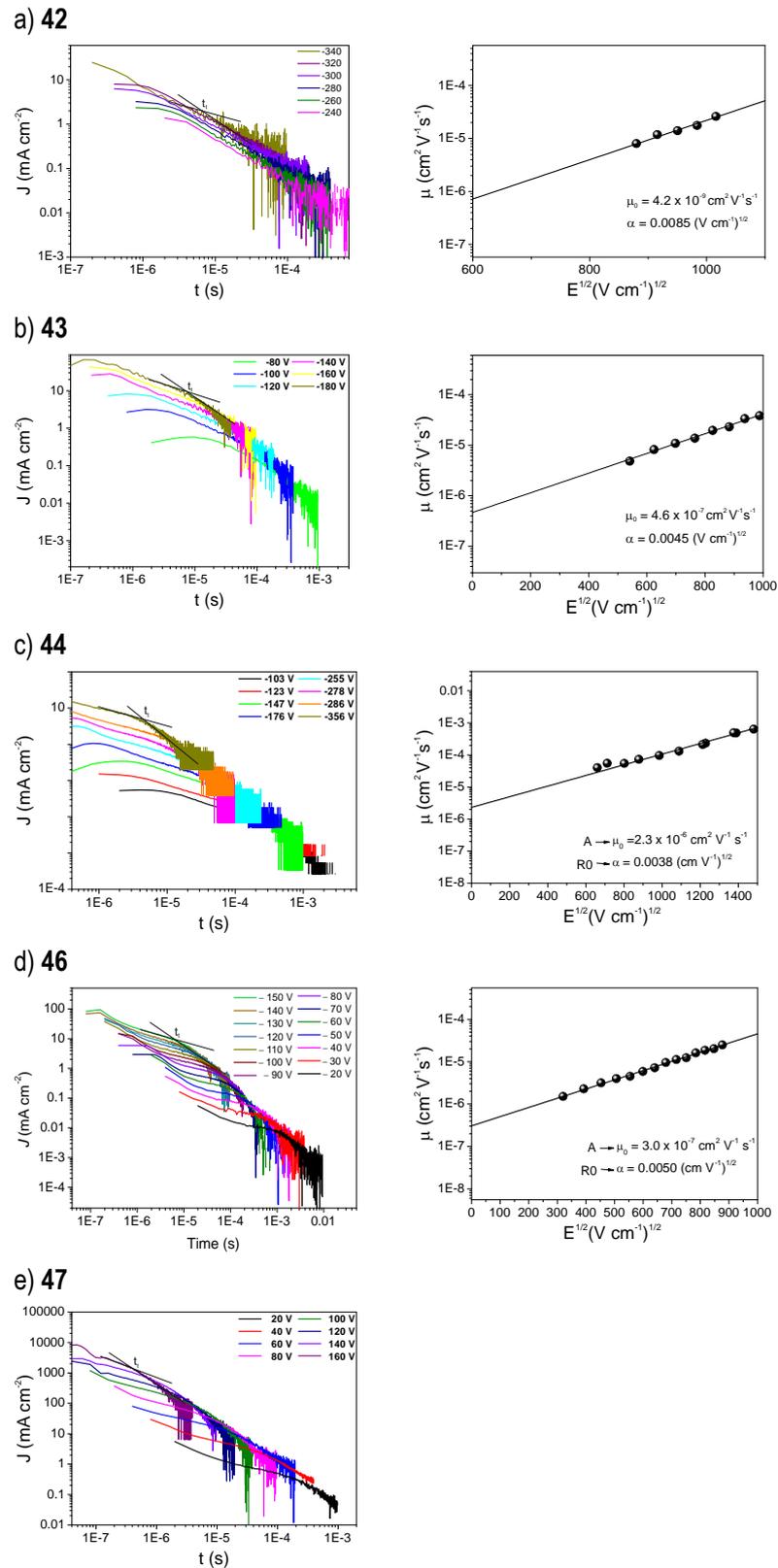


Figura A3.3. Transitorios obtenidos mediante la técnica de TOF (izquierda) y la dependencia de la movilidad de carga en función del campo eléctrico aplicado (derecha) para los compuestos 41–43, 46 y 47.

A3.2. Derivados tricivanílicos del sistema triindol

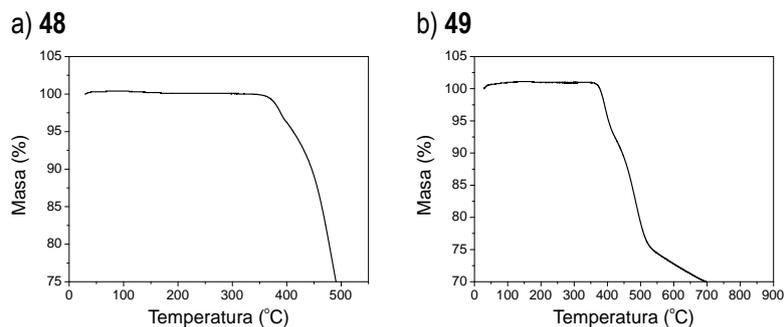


Figura A3.4. Curvas de TGA de los compuestos 48 y 49.

Capítulo IV: Semiconductores orgánicos emisores en el azul.

Fabricación de diodos orgánicos emisores de luz

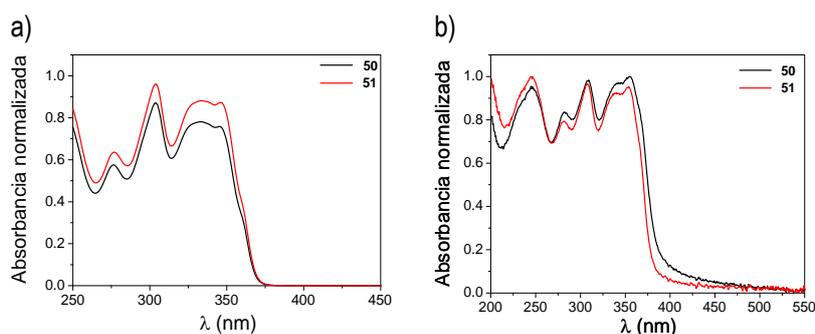


Figura A4.1. Espectros de absorción de los compuestos 50 y 51 en (a) solución 10 μM en THF y en (b) estado sólido.

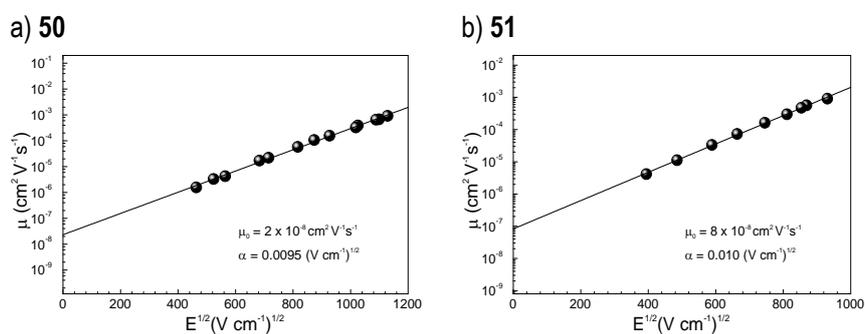


Figura A4.2. Dependencia de la movilidad de carga en función del campo eléctrico para los compuestos 50 y 51.