



UNIVERSIDAD DE MURCIA

ESCUELA INTERNACIONAL DE DOCTORADO

Síntesis de Nuevos Sistemas Poliheteroaromáticos
Autoensamblables y Estudio de la Relación Estructura-
Propiedad en el Contexto de la Electrónica Orgánica

D.^a Paula Gómez Pascual

2021

Esta Tesis Doctoral no habría podido convertirse en una realidad de no ser por la intervención, de una manera u otra, de numerosas personas. Por ello, me gustaría expresar mi gratitud a través de unas palabras.

En primer lugar, quisiera agradecer a mi director, el Dr. David Curiel Casado, todos los conocimientos transmitidos a lo largo de estos años y que me han permitido adquirir una formación en esta disciplina, que indudablemente serán de gran utilidad en el futuro. Asimismo, quisiera darle las gracias por el apoyo recibido y por el interés depositado para que esta Tesis Doctoral se desarrollase plenamente.

A mi directora, la Dra. Miriam Más Montoya, por todo lo que he aprendido en mis primeros pasos en el mundo de la investigación y, en especial, durante la realización de esta Tesis Doctoral. Quisiera mostrarle mi agradecimiento por brindarme su ayuda y orientarme cada vez que lo he necesitado. También quisiera exponer mi gratitud por todo el trabajo y esfuerzo puesto en la fabricación y caracterización de las células solares de perovskita de plomo que constituyen esta Memoria.

Al profesor Dr. Alberto Tárraga Tomás por su gran apoyo durante estos años y por la ayuda recibida.

Al Dr. Stamatis Georgakopoulos, por todo lo que me ha enseñado y por la fabricación y caracterización de los transistores orgánicos de efecto campo que figuran en esta Memoria.

Al Dr. Iván da Silva por llevar a cabo la resolución de las estructuras de rayos-X de las moléculas sintetizadas.

Al Dr. Junke Wang, por su disposición ante cualquier duda y por la fabricación y caracterización de las células solares de perovskita de plomo-estaño que constan en esta Memoria. También quisiera agradecer al profesor Dr. René Janssen su colaboración en este trabajo de investigación.

Al Dr. José Pedro Cerón, Dr. Enrique Ortí, Dr. Juan Aragón, Jesús Cerdá y Antonio García por la realización de los cálculos computacionales. Al grupo del Dr. Javier Méndez por la toma de imágenes de STM y por los cálculos teóricos correspondientes.

Al resto de colaboradores que han hecho posible que esta investigación salga adelante.

Quisiera agradecer a la Universidad de Murcia la financiación facilitada durante el desarrollo de esta Tesis Doctoral.

Al Dr. Steven De Feyter, de la Universidad Católica de Lovaina (Bélgica), por brindarme la oportunidad de realizar una estancia predoctoral en su grupo de investigación y por todo lo que aprendí allí.

A mis compañeros de laboratorio, Antonio, Isaac y Manuel, por darme ánimos y por esas risas (no siempre a costa de las meteduras de pata de cierta persona).

A mis amigos Fran, Paco, Enrique, y a las más peques, Alicia y Alba, por esos ratos agradables de risas y cotilleos en los almuerzos.

A Gloria y a María, por todos los buenos momentos que hemos compartido estos años, tanto dentro como fuera de la facultad.

Quisiera expresar especial gratitud a mis padres y mi hermana Alicia por haberme ayudado siempre que lo he necesitado, por su paciencia y por el apoyo incondicional recibido durante la realización de esta Tesis Doctoral. A mi Lilo, por ser como es y por animarme durante esta etapa final. A mi abuela, a mi tía Carmen y mis primas Clara y Carmen, por el cariño recibido estos años.

A David, por tus chistes malos, las risas compartidas y, sobre todo, por haber sido un hombro sobre el que apoyarse durante esta última etapa.

Índice

Resumen	1
Abstract	5
Capítulo 1: Introducción	9
1.1. Transporte de carga en materiales semiconductores orgánicos	11
1.2. Diseño estructural de materiales semiconductores orgánicos.....	22
1.3. Referencias	30
Objetivos	37
Capítulo 2: Síntesis y Caracterización	41
2.1. Síntesis de los sistemas poliheteroaromáticos.....	43
2.1.1. Síntesis y caracterización estructural de derivados de benzodi(7-azaindol).....	45
2.1.2. Síntesis y caracterización estructural de los derivados autoensamblables con una estructura conjugada expandida.....	54
2.1.3. Síntesis y caracterización estructural de derivados no autoensamblables	59
2.1.4. Estudio del efecto del autoensamblaje mediante espectroscopia infrarroja.....	63
2.2. Caracterización de las propiedades térmicas.....	65
2.3. Caracterización de las propiedades ópticas.....	67
2.3.1. Espectroscopia de absorción	67
2.3.2. Espectroscopia de emisión	71
2.4. Caracterización de las propiedades electroquímicas	75
2.5. Cálculos computacionales	78
2.6. Conclusiones	81
2.7. Referencias	82
Capítulo 3: Transistores Orgánicos de Efecto Campo	85
3.1. Origen y evolución de los transistores de efecto campo	87
3.2. Arquitectura y componentes de un transistor de efecto campo orgánico	88
3.2.1. Arquitectura de puerta inferior	88
3.2.2. Arquitectura de puerta superior.....	89
3.2.3. Electrodo puerta	89
3.2.4. Dieléctrico.....	89
3.2.5. Semiconductor orgánico	90

Índice

3.2.6. Electrodo fuente y colector.....	92
3.3. Funcionamiento del transistor orgánico de efecto campo	93
3.4. Extracción de parámetros	95
3.5. Estudio de la aptitud transportadora de huecos de los compuestos poliheteroaromáticos autoensamblables.....	99
3.5.1. Efecto de la isomería y de la expansión de la superficie π en el transporte de huecos	101
3.5.2. Análisis de la estructura cristalina de los sistemas poliheteroaromáticos.....	103
3.5.3. Estudio del transporte de carga mediante cálculos computacionales	112
3.5.4. Caracterización morfológica de las películas delgadas de los semiconductores	118
3.5.5. Efecto del autoensamblaje en el transporte de huecos.....	121
3.6. Conclusiones	131
3.7. Referencias	133
Capítulo 4: Células Solares de Perovskita	139
4.1. Antecedentes.....	141
4.2. Arquitectura y componentes de las células solares de perovskita.....	143
4.2.1. Tipos de arquitectura	144
4.2.2. Contacto metálico.....	145
4.2.3. Capa transportadora de huecos.....	146
4.2.4. Capa de perovskita.....	149
4.2.5. Capa transportadora de electrones.....	150
4.2.6. Electrodo transparente	152
4.3. Modo de operación.....	153
4.4. Caracterización y extracción de parámetros	154
4.5. Efecto de la expansión de la superficie π -conjugada y del autoensamblaje en sistemas poliheteroaromáticos evaluados como HTLs en células solares de perovskita .	157
4.6. Efecto del autoensamblaje en derivados de pireno evaluados como HTLs en células solares de perovskita de Pb-Sn	174
4.7. Conclusiones	186
4.8. Referencias	188
Capítulo 5: Autoensamblaje Bidimensional en Superficie	197
5.1. Introducción	199
5.2. Síntesis y caracterización del compuesto tripodal.....	203
5.2. Estudio del autoensamblaje bidimensional en superficie	206

5.4. Conclusiones	217
5.5. Referencias	218
General Conclusions	221
Experimental	225
1. Materials and methods	227
2. Synthetic protocols	234
3. Purification of the materials.....	244
4. References	246
PhD Thesis Summary	250
1. Introduction to organic semiconductors and self-assembled materials in charge transport	253
2. Synthesis and structural, thermal, optical and electrochemical characterisation of self-assembled azapolyheteroaromatic molecules.....	258
3. Organic field-effect transistors: effect of the molecular geometry, π -conjugated surface and self-assembly on the performance of azapolyheteroaromatic molecules as organic semiconductors.....	263
4. Perovskite solar cells: effect of the π -conjugated surface and self-assembly on the performance of azapolyheteroaromatic molecules as hole transporting layers.....	275
5. Two-dimensional self-assembly of a tripodal π -conjugated molecule on Au(111) surface	284
6. Conclusions	288
7. References	289

Índice

Resumen

La Electrónica Orgánica ha surgido como un área de investigación multidisciplinar dedicada al estudio y desarrollo de materiales semiconductores orgánicos, así como de una nueva generación de dispositivos optoelectrónicos fabricados con dichos materiales, con la finalidad de ofrecer una potencial alternativa a la tecnología basada en los semiconductores inorgánicos tradicionales. La utilización de materiales de naturaleza orgánica para la fabricación de dispositivos electrónicos aporta propiedades muy atractivas para la industria, como son la ligereza y flexibilidad del producto final a un coste reducido. Dentro de este campo, destacan los transistores orgánicos de efecto campo (OFETs), los diodos orgánicos emisores de luz (OLEDs) y las células solares orgánicas (OSCs), entre otros. Aunque los semiconductores orgánicos ofrecen la ventaja de poder modular las propiedades físico-químicas del material adaptando la metodología de síntesis, el transporte de carga eléctrica es una característica que todavía necesita ser optimizada. Este hándicap es debido a su naturaleza de sólidos moleculares, cuya estructuración está gobernada por interacciones no covalentes débiles, principalmente interacciones π - π , que dificultan la formación de dominios amplios con un elevado grado de orden, repercutiendo negativamente sobre el desplazamiento de las cargas eléctricas. Así pues, esta Tesis Doctoral plantea como objetivo la síntesis de sistemas poliheteroaromáticos que sean capaces de autoensamblarse con interacciones de mayor energía, como los enlaces de hidrógeno, para inducir un mayor grado de ordenamiento en estado sólido. Para ello, se recurre a la integración de centros dadores y aceptores de enlaces de hidrógeno en el propio esqueleto π -conjugado, a través de la condensación de unidades de 7-azaindol con diversos espaciadores aromáticos (benceno, naftaleno, antraceno y pireno). Así, se ha sintetizado una serie de moléculas con la que se ha evaluado la relación de aspectos estructurales como la isomería, la extensión de la superficie π -conjugada, o la capacidad para establecer un proceso de autoensamblaje, con propiedades como el empaquetamiento cristalino, la estructura electrónica y la calidad del transporte de huecos.

El Capítulo 1 hace una introducción al transporte de carga en materiales orgánicos y presenta una selección de antecedentes sobre semiconductores orgánicos autoensamblados mediante enlaces de hidrógeno. El Capítulo 2 detalla los protocolos sintéticos puestos a punto para la preparación de los sistemas poliheteroaromáticos autoensamblables y sus análogos no autoensamblables, así como su caracterización estructural, térmica, óptica y electroquímica, complementada por cálculos computacionales DFT. El Capítulo 3 discute las propiedades transportadoras de carga de las moléculas sintetizadas, tanto desde un aspecto teórico como experimental, utilizando las mismas como materiales semiconductores para la fabricación de OFETs. Asimismo, también se realiza un

Resumen

estudio sobre el efecto del autoensamblaje, o la ausencia del mismo, en las prestaciones de transistores de película delgada, mediante la comparación de dos compuestos análogos basados en un espaciador central de antraceno. El Capítulo 4 muestra los resultados correspondientes a la evaluación de los materiales moleculares autoensamblables como capas transportadoras de huecos en células solares de perovskita con arquitectura convencional (n-i-p) o invertida (p-i-n), así como en células solares de perovskita híbrida Pb-Sn. El Capítulo 5 presenta la adaptación de la estrategia sintética desarrollada en esta Tesis para preparar una molécula conjugada tripodal autoensamblable, con simetría C_{3h} . Estas características hacen extensivo el objetivo de esta Tesis al desarrollo de materiales bidimensionales, discutiendo los resultados del autoensamblaje superficial sobre Au(111) obtenidos mediante experimentos de LEED, STM y cálculos computacionales. Por último, la Memoria se completa con las conclusiones generales derivadas de esta Tesis Doctoral.

Abstract

Organic Electronics has emerged as a multidisciplinary research area dedicated to the study and development of organic semiconductors, as well as optoelectronic devices fabricated with these materials, with the aim of offering a potential alternative to the traditional technology based on inorganic semiconductors. The use of organic materials for the fabrication of electronic devices provides very attractive properties for the industry, such as lightness and flexibility of the final product at a reduced cost. Within this field it is worth highlighting, the organic field-effect transistors (OFETs), the organic light-emitting diodes (OLEDs) and the organic solar cells (OSCs), among other applications. Although organic semiconductors offer the advantage of tuning the physical and chemical properties of the material by adapting the synthetic methodology, electric charge transport is a feature that still needs optimising. This issue is due to their nature as molecular solids, whose structuration is governed by weak non-covalent interactions, mainly π - π interactions, which complicate the formation of extended domains with a high degree of order, negatively affecting the displacement of electric charges. Thus, this PhD thesis proposes as objective the synthesis of polyheteroaromatic systems that are able to self-assemble through interactions with higher energy, such as hydrogen bonds, to induce a higher degree of ordering in the solid state. For that purpose, hydrogen bond donor and acceptor sites have been integrated within the π -conjugated backbone itself through the condensation of 7-azaindole units with diverse aromatic spacers (benzene, naphthalene, anthracene and pyrene). Therefore, a series of molecules has been synthesised to evaluate the relationship of structural aspects such as isomerism, extension of the π -conjugated surface, or the ability to take part in a self-assembly process, with properties such as the crystal packing, the electronic structure and the quality of the hole transport.

Chapter 1 makes an introduction to charge transport in organic materials and presents a selection overview of hydrogen-bonded organic semiconductors. Chapter 2 details the synthetic protocols that have been optimised for the preparation of the self-assembled polyheteroaromatic systems and their non-self-assembled analogues, as well as their structural, thermal, optical and electrochemical characterisation, complemented by DFT computational calculations. Chapter 3 discusses the charge transport properties of the synthesised molecules, both from a theoretical and experimental approach, using them as semiconductors for the fabrication of OFETs. Moreover, a study of the effect of self-assembly, or the absence of it, on the performance of thin-film transistors is also carried out by comparing two analogous compounds based on a central anthracene spacer. Chapter 4 shows the results corresponding to the evaluation of the self-assembled molecular materials as hole transporting layers in perovskite solar cells with conventional (n-i-p) or inverted (p-i-n)

Resumen

architecture, as well as in hybrid Pb-Sn perovskite solar cells. Chapter 5 presents the adaptation of the synthetic methodology developed in this Thesis for the preparation of a self-assembled tripodal conjugated molecule with C_{3h} symmetry. This feature makes the objective of this Thesis applicable to the development of two-dimensional materials. Furthermore, the results of surface self-assembly on Au(111) obtained by LEED, STM and computational calculations are discussed. Lastly, the general conclusions drawn from this PhD Thesis are presented.

Capítulo 1

Introducción

1.1. Transporte de carga en materiales semiconductores orgánicos

La Electrónica Orgánica es un área de investigación cuyo interés radica en el estudio de materiales semiconductores orgánicos como alternativa a los semiconductores inorgánicos tradicionales, con el fin de desarrollar una nueva generación de dispositivos electrónicos que se caractericen por su ligereza y flexibilidad, pero que también su fabricación pueda resultar más económica (Figura 1.1). Estas cualidades han despertado un gran interés tanto en la comunidad científica, como en la industria.¹ De entre todos los dispositivos explorados, destacan los transistores orgánicos de efecto campo (*Organic Field-Effect Transistors*, OFETs),² diodos orgánicos emisores de luz (*Organic Light Emitting Diodes*, OLEDs)³ y células solares orgánicas,⁴ aunque de igual forma se hace uso de estos materiales semiconductores en la fabricación de etiquetas de identificación de radio frecuencia,⁵ tarjetas inteligentes,⁶ dispositivos de memoria,⁷ sensores biológicos,⁸ pantallas,⁹ electrónica portátil,¹⁰ sistemas biomiméticos,¹¹ etc. Si bien el esfuerzo investigador ha sido incesante en las últimas décadas, cabe acentuar que los frutos del mismo ya se han visto materializados en productos que han alcanzado el mercado, como demuestra la tecnología OLED empleada en la fabricación de pantallas flexibles extraplanas. Este progreso, sin duda representa una motivación para la investigación en otras aplicaciones importantes dentro de esta parcela de la electrónica.

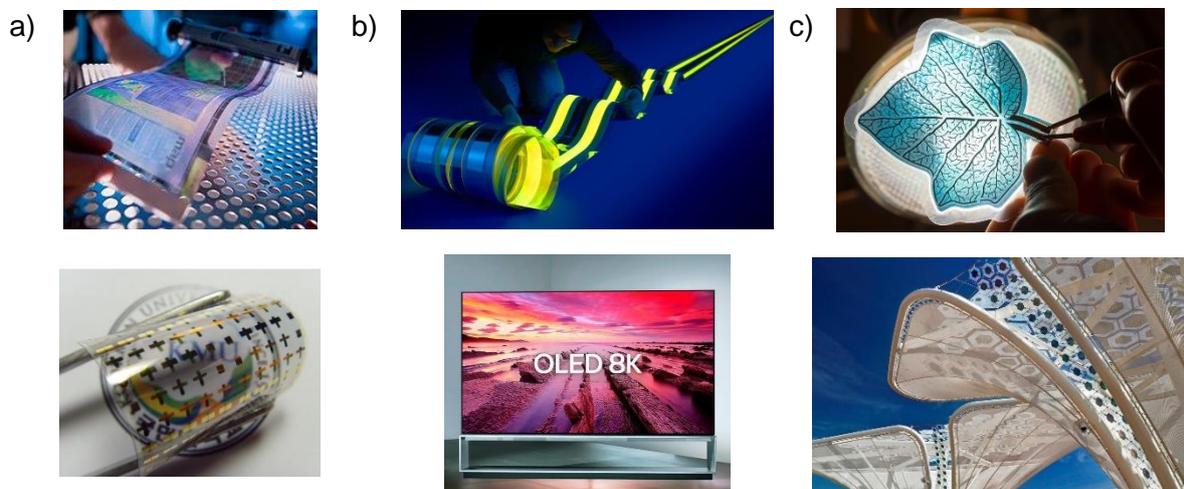


Figura 1.1. a) Imágenes de OFETs flexibles; b) Arriba: OLED de 15 m de longitud realizado por el centro Host y Fraunhofer FEP; Abajo: Televisor OLED 8K; c) Arriba: Célula solar orgánica en forma de hoja fabricada con polímeros orgánicos; Abajo: Árboles solares orgánicos en la Expo 15 en Milán, Italia.

Ahondando en la estructura interna de estos dispositivos optoelectrónicos, estos suelen estar constituidos por diferentes tipos de materiales que se combinan como una secuencia estratificada de capas delgadas, donde cada una de las cuales desempeña una función concreta (transporte o recolección de carga eléctrica, absorción o emisión de luz, etc.).

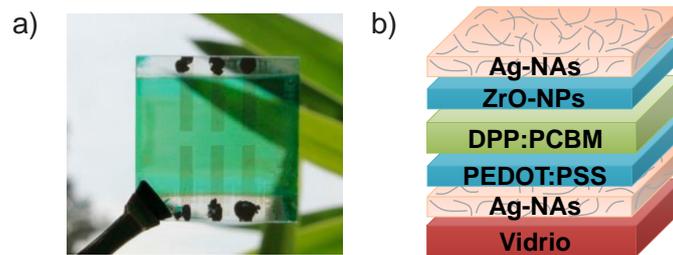
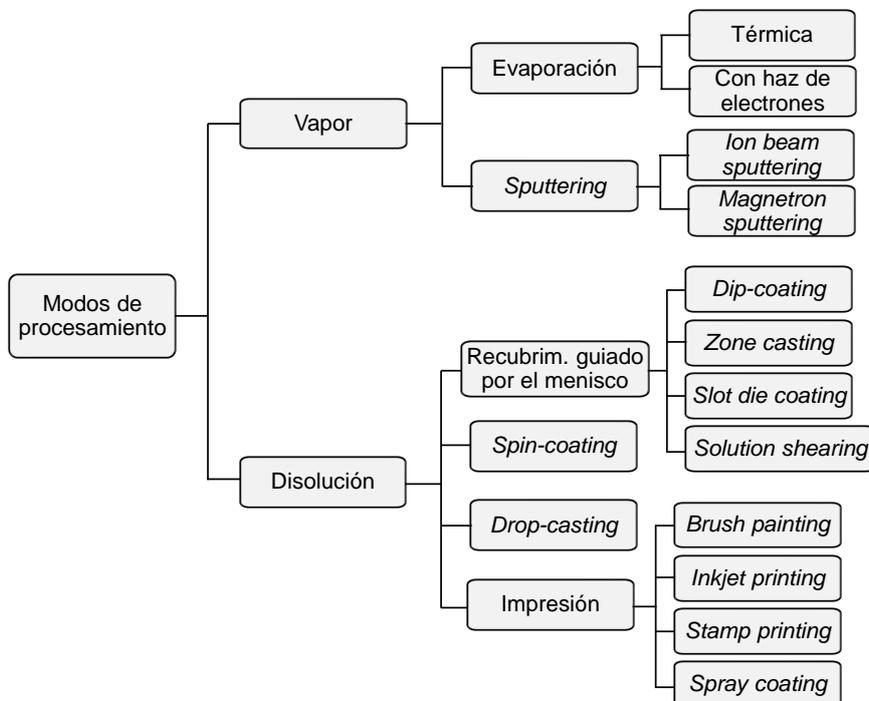


Figura 1.2. a) Imagen de una célula solar orgánica semitransparente fabricada mediante procesamiento en disolución; b) Arquitectura estratificada del dispositivo fotovoltaico. Ag-NAs: electrodo de nanoalambres de plata; ZrO-NPs: nanopartículas de óxido de circonio(II); DPP:PCBM: capa fotoactiva constituida por una heterounión dispersa de pDPP5T-2 (polímero dador) y [60]PCBM (molécula pequeña aceptora); PEDOT:PSS: polímero transportador de huecos. Datos obtenidos de la referencia 12.

En la parte más ingenieril de esta investigación eminentemente interdisciplinar, cabe mencionar que los métodos de preparación de estas películas delgadas admiten distintas técnicas de procesamiento, aunque de forma simplificada conviene resaltar el procesamiento mediante sublimación (evaporación térmica)¹³ o en disolución (a modo de tintas).¹⁴ Sin entrar en demasiados detalles, puesto que la variedad de métodos de procesamiento de películas delgadas orgánicas es muy amplia (Esquema 1.1), la aplicación de los métodos de evaporación térmica en condiciones de alto vacío estará condicionada por la presión de vapor del sólido y se encontrará restringida al procesamiento de materiales orgánicos de bajo peso molecular. Las principales ventajas de esta metodología radican en la obtención de películas uniformes, generalmente cristalinas y con un grosor bien definido gracias al control de la velocidad de evaporación. Además, se adapta fácilmente a la producción de dispositivos multicapa mediante la evaporación de sucesivos materiales, debido a que no intervienen otras especies (como disolventes) que puedan alterar alguna de las películas ya depositadas.^{15, 16} Si bien existen otras técnicas que trabajan en fase vapor (*ion beam sputtering* o evaporación con haz de electrones), estas son muy energéticas y no resultan adecuadas para materiales orgánicos, ya que los podrían deteriorar.¹⁷ Por otra parte, el procesamiento en disolución dependerá de la solubilidad del material a depositar. Con estos métodos, la calidad de la película se verá afectada tanto por la estructura de la molécula disuelta, como por la concentración de la disolución y el punto de ebullición del disolvente.¹⁸ En este caso es especialmente crítica la compatibilidad de disolventes para la elaboración de arquitecturas multicapa pues, las capas inicialmente depositadas no deben verse alteradas por la aplicación de disoluciones posteriores.¹⁹ Como se puede comprobar en el Esquema 1.1, el mayor número de técnicas desarrolladas para la fabricación de dispositivos mediante procesamiento en disolución²⁰⁻²² demuestra que han recibido más atención por parte de los investigadores, por considerar una adaptación más fácil a una producción en continuo y a gran escala. No obstante, esto también podría lograrse para las técnicas de evaporación. En cualquier caso,

todos estos métodos de procesamiento reducen extensamente la cantidad de materia prima empleada y no resultan energéticamente costosos, por lo que contribuyen al abaratamiento de esta tecnología.



Esquema 1.1. Clasificación de las técnicas más utilizadas para preparar las películas finas de los materiales que constituyen los dispositivos electrónicos.

Otro de los aspectos destacables que contribuyen a la evolución de la Electrónica Orgánica es que el desarrollo de materiales orgánicos para aplicaciones electrónicas se ve enormemente favorecido por la versatilidad de los métodos sintéticos que permiten modular de forma sencilla las propiedades físico-químicas de las moléculas orgánicas. Esto ofrece la posibilidad de producir infinidad de nuevos materiales, en muchas ocasiones con un coste de producción reducido en comparación con los semiconductores inorgánicos.²³

Pese a todas estas ventajas, los materiales semiconductores orgánicos presentan una serie de inconvenientes que deben ser resueltos a través de la investigación para progresar hacia una fase desarrollo industrial. Entre los problemas comunes de los semiconductores orgánicos que, en consecuencia, también afectan a los dispositivos fabricados con estos materiales, predominan la degradación en condiciones ambientales (principalmente por efecto de la humedad y el oxígeno)²⁴ y la dificultad en el transporte de carga eléctrica.²⁵ Dado nuestro interés en la búsqueda de nuevas moléculas orgánicas para estudiar sus propiedades como materiales transportadores de carga, centraremos nuestra atención en este último aspecto.

Así, cabe comentar que la migración de carga eléctrica en el seno de un material se encuentra muy condicionada por el grado de ordenamiento de la materia, siendo el transporte tanto mejor cuanto mayor sea el orden. En este contexto, cabría diferenciar tres situaciones para clasificar el estado sólido como cristalino, policristalino y amorfo (Figura 1.3).²⁶ En un sólido cristalino (monocristalino), los átomos que lo constituyen se encuentran perfectamente ordenados en una red periódica (Figura 1.3a). Por otra parte, cuando el sólido está formado por varios dominios cristalinos que no se encuentran idénticamente orientados, se denomina *policristalino* (Figura 1.3b). En esta situación, a pesar de que los átomos están ordenados dentro de cada dominio, su periodicidad se rompe en la frontera existente entre dominios. Dichas regiones se designan *límites de grano* (*grain boundaries*). Finalmente, si las unidades que componen el material no mantienen una secuencia periódica y ordenada, es decir, se encuentran distribuidas de forma aleatoria, se considera que el sólido es *amorfo* (Figura 1.3c).

Aunque los materiales orgánicos pueden formar sólidos monocristalinos, cuando se procesan en forma de películas delgadas el grado de ordenamiento no es muy extenso, y la película sólida suele enmarcarse dentro de la categoría de sólido policristalino o amorfo. Por este motivo, los materiales orgánicos, en el ámbito de la electrónica, son calificados como sólidos inherentemente desordenados.

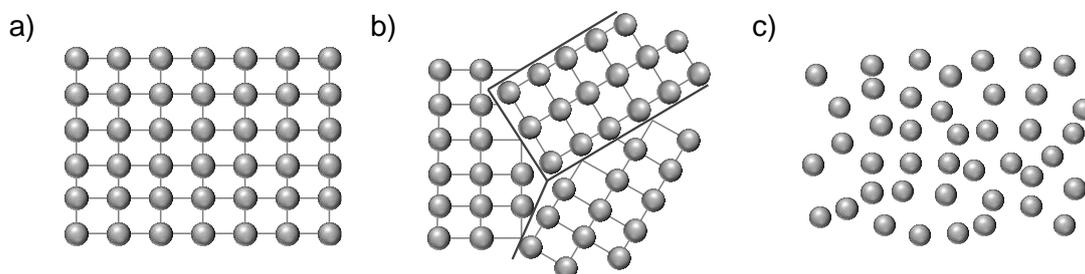


Figura 1.3. Clasificación de sólidos de acuerdo al grado de ordenamiento en: a) Cristalino; b) Policristalino; c) Amorfo.

Uno de los motivos de este desorden se debe al hecho de que son materiales moleculares, es decir, el ordenamiento de los átomos dependerá de la disposición que adopten las moléculas. Sin embargo, las moléculas no se encuentran enlazadas entre sí, como sucede en un semiconductor inorgánico, en el que todos sus átomos están unidos mediante enlaces covalentes, sino que su orden viene dado por interacciones intermoleculares no covalentes.^{27, 28} Teniendo en cuenta la debilidad de dichas interacciones, es difícil que el grado de ordenamiento sea muy extenso en un material orgánico y, además, dada la importancia de los fenómenos cuánticos en el transporte de carga, incluso las vibraciones de las moléculas podrían afectar a las propiedades semiconductoras del sólido.²⁹⁻

Así pues, cabe destacar que el ordenamiento molecular y, a mayor escala, la morfología de la película, serán las propiedades que en mayor medida determinen la aptitud transportadora de carga de un semiconductor orgánico.

La estructura sólida juega un papel crítico al definir la distribución de los niveles energéticos a través de los cuales se produce el transporte de carga eléctrica. Tomando como referencia un sólido covalente con todos sus átomos enlazados formando una red cristalina, si se recurre a la Teoría de Orbitales Moleculares,³² la unión de dos átomos da lugar a un orbital enlazante, donde se alojarán los electrones de los orbitales atómicos originales, y a otro antienlazante, que quedará vacío. Si esto se hace extensivo a millones de átomos, existirán millones de orbitales enlazantes con una diferencia de energía muy pequeña entre ellos, y lo mismo sucederá para los orbitales antienlazantes. Ese continuo de niveles enlazantes y antienlazantes da lugar, respectivamente, a la formación de la banda de valencia y la banda de conducción de un sólido.

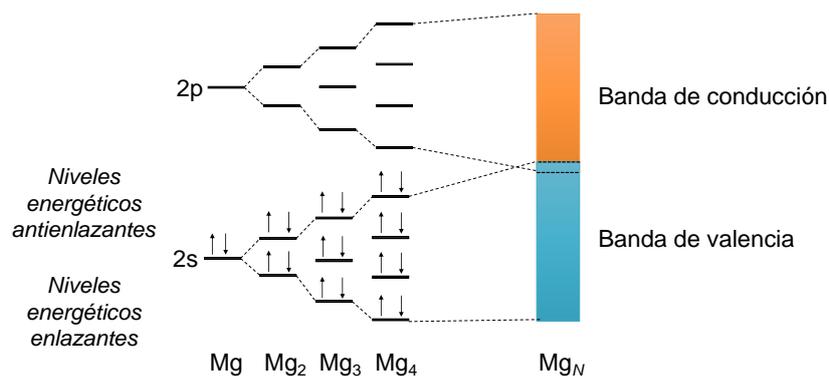


Figura 1.4. Combinación de niveles energéticos que dan lugar a la formación de bandas en un sólido atómico.

Cuando la banda de valencia se encuentra completamente llena y separada de la banda de conducción por un espaciado energético de entre 0.5 eV y 3.0 eV, desde el punto de vista de la conductividad eléctrica, se habla de materiales semiconductores,³³ ya que la promoción de electrones desde la banda de valencia a la de conducción, por efecto de la temperatura o de la luz, permitiría que la carga eléctrica se desplazara libremente por el continuo de niveles energéticos que forman la estructura de bandas. La conductividad eléctrica para los materiales semiconductores se encontraría en el rango: $10^{-8} < \sigma < 10^3 \text{ S cm}^{-1}$

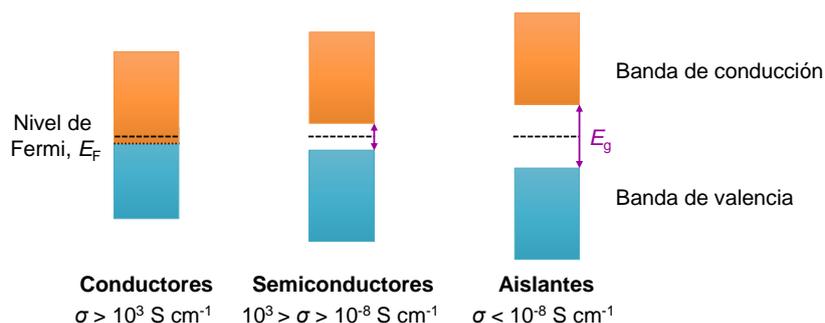


Figura 1.5. Estructuras de bandas de sólidos conductores, semiconductores y aislantes.

El hecho de que los semiconductores orgánicos sean sólidos moleculares, cuyo orden está gobernado por interacciones no covalentes, implica que las estructuras de bandas no puedan desarrollarse como se acaba de describir para los semiconductores inorgánicos, salvo en casos excepcionales de monocristales ultrapuros a muy baja temperatura.³⁵⁻³⁷ De modo que, en lugar de (Figura 1.6a),^{38, 39} la migración de cargas se producirá a través de niveles energéticos localizados en cada molécula, siendo los orbitales HOMO (*Highest Occupied Molecular Orbital*) y LUMO (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*) los que se asocian a dichos niveles energéticos. Estableciendo un paralelismo entre los semiconductores inorgánicos y orgánicos, el límite superior de la banda de valencia podría correlacionarse con el HOMO y el límite inferior de la banda de conducción con el LUMO.⁴⁰

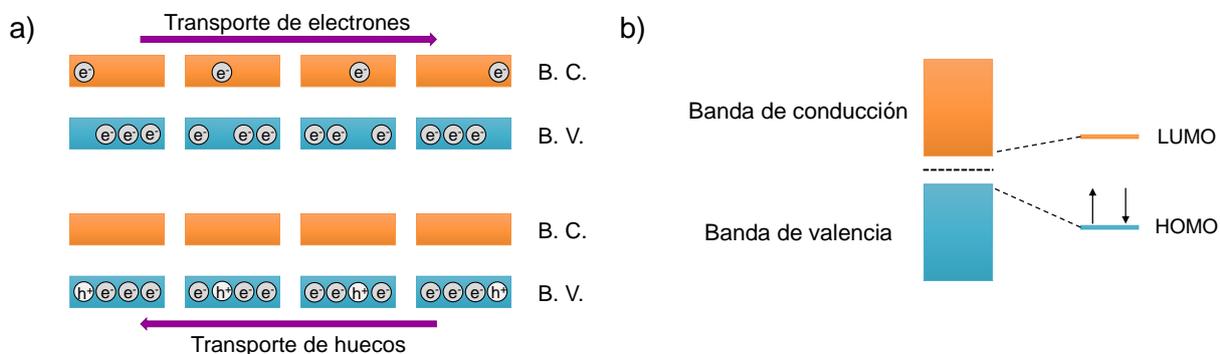


Figura 1.6. a) Transporte de carga eléctrica de electrones (arriba) y de huecos (abajo) mediante un modelo de bandas. B.V.: banda de valencia; B.C.: banda de conducción; b) Correlación entre la banda de valencia y la banda de conducción de los sólidos inorgánicos con los orbitales moleculares HOMO y LUMO de los materiales orgánicos.

Sin embargo, si se tiene en consideración la baja energía de las interacciones no covalentes, la estructura sólida de un semiconductor orgánico admite cierta variabilidad en las distancias y orientaciones entre moléculas. En consecuencia, el entorno de cada una de ellas no es idéntico, por lo que las energías de sus orbitales tampoco serán absolutamente idénticas, sino que variarán ligeramente dando lugar a una distribución de niveles energéticos que definen una densidad de estados (*Density of States*, DOS) con energías próximas a las de HOMO y LUMO determinadas para una molécula. Las teorías que explican el transporte

de carga en materiales orgánicos se han fundamentado principalmente en una distribución de gaussiana⁴¹ (Figura 1.7), aunque en determinadas condiciones también resulta válida una distribución exponencial.⁴²

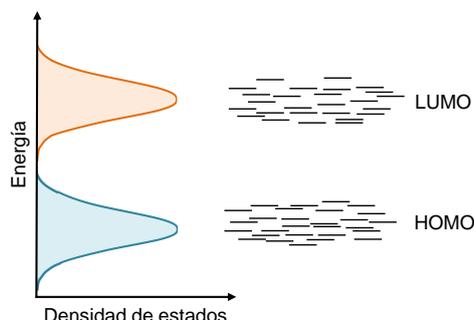


Figura 1.7. Densidad de estados. Izquierda: distribución gaussiana de los niveles energéticos; Derecha: estados energéticos localizados de los orbitales frontera.

Esta estructura electrónica particular de los materiales orgánicos hace que el transporte de carga eléctrica no suceda con los portadores de carga moviéndose, sin apenas coste energético, como acontece dentro de una banda, sino que estos portadores “saltan” entre niveles energéticos localizados, de ahí que este mecanismo de transporte sea comúnmente conocido como *hopping*.^{43, 44} Cada salto cabe interpretarlo como una reacción de transferencia electrónica activada térmicamente, cuya velocidad dependerá de la diferencia de energía y la distancia entre los niveles implicados en el salto. Todo ello pone de manifiesto la mayor dificultad que presenta el transporte de carga en los semiconductores orgánicos.

En este punto es preciso matizar que en electrónica se distinguen dos tipos de portadores de carga (partículas cargadas que al desplazarse generan una corriente eléctrica): el electrón, o portador de carga negativa, y el hueco, o portador de carga positiva.⁴⁵ También es pertinente aclarar que un hueco debe ser interpretado como una vacante electrónica (Figura 1.8) resultante de la excitación de un electrón o de la oxidación de un material (cesión de un electrón en un proceso redox que ocurra con la participación de un electrodo o de otra especie de carácter electrón-aceptor).

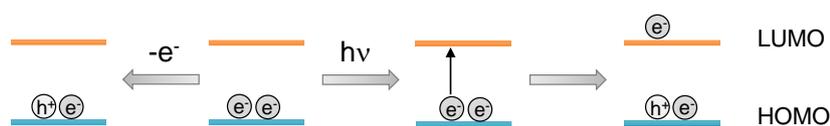


Figura 1.8. Mecanismo de generación de huecos.

La generación y transporte de portadores de carga negativa tiene lugar a través de los orbitales LUMO, mientras que los huecos se generan y transportan a través de los orbitales HOMO.⁴⁶ De este modo, los materiales semiconductores pueden clasificarse atendiendo al tipo de portador que transporten de forma mayoritaria, diferenciando entre materiales

transportadores de huecos (también conocidos como semiconductores tipo-p, por su analogía con los semiconductores inorgánicos), materiales transportadores de electrones (también denominados semiconductores tipo-n) o materiales ambipolares si transportan ambos portadores de carga.⁴⁷

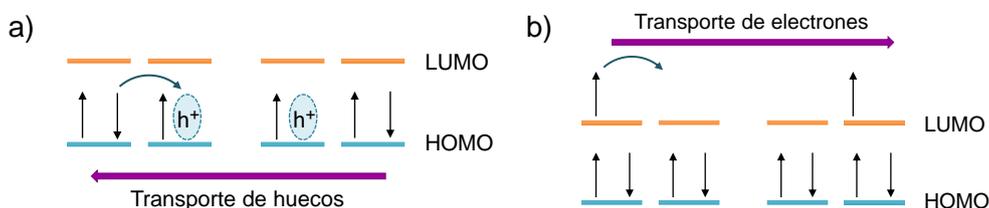


Figura 1.9. Transporte de carga eléctrica mediante un mecanismo hopping.

Observando la diferencia de energía que puede llegar a existir en la DOS de HOMOs y LUMOs, podría darse la circunstancia que, durante el proceso de transporte *hopping*, un portador de carga se localizase en un nivel energético tal que no encontrara otro nivel con una energía similar en una molécula próxima en el espacio. En esa situación, el portador de carga quedaría atrapado en ese nivel energético que recibirá la denominación de *trampa de carga*.⁴⁰ Estos niveles trampa pueden originarse por el desorden y los defectos propios del material, por la presencia de impurezas o por las interacciones existentes en las interfases entre dos materiales de distinta naturaleza. En función de la desviación del nivel trampa con respecto a la energía definida por la zona con mayor densidad de HOMO o LUMO (centro de la DOS) se puede hablar de trampas poco profundas, de las que el portador podría ser liberado con un aporte energético, o trampas profundas, que implicarían el atrapamiento definitivo del portador que dejaría de contribuir al transporte de carga (Figura 1.10).^{48, 49} Las trampas de carga son otro de los problemas que repercuten negativamente sobre las prestaciones de los semiconductores orgánicos, por lo que resulta deseable minimizar sus efectos y, como se ha comentado, pueden encontrarse nuevamente asociadas al desorden del material.⁵⁰

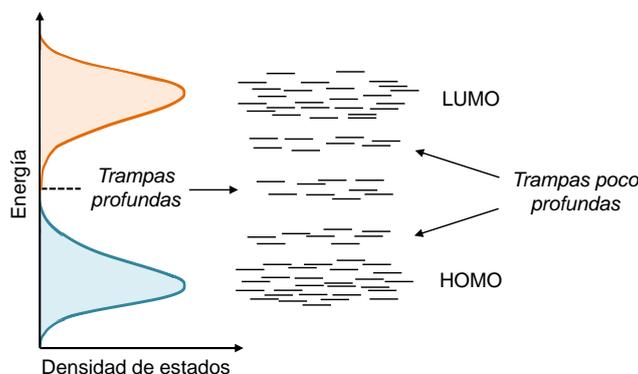


Figura 1.10. Representación de los tipos de trampas en la densidad de estados.

Con la finalidad de estudiar el transporte de carga en semiconductores orgánicos, se han desarrollado numerosos modelos teóricos que definen expresiones de la constante de velocidad de transferencia o *hopping* entre dos niveles energéticos localizados. Entre los diversos modelos teóricos disponibles cabe destacar, por ser los más comunes, los descritos por Miller-Abrahams y Marcus.

El modelo de Miller-Abrahams⁵¹ se basa en una aproximación empírica planteada para describir el transporte de carga en materiales desordenados, como son los semiconductores orgánicos, aunque fue originalmente concebido para el estudio de semiconductores inorgánicos con bajas concentraciones de impurezas. La expresión del formalismo de Miller-Abrahams (Ecuación 1.1) consta de dos componentes exponenciales. La primera de ellas representa el factor de solapamiento de la función de onda electrónica, y la segunda, una función exponencial de tipo Boltzmann, tiene en consideración la activación térmica de los saltos.

$$k_{ij} = v_0 \exp(-2\gamma R_{ij}) \begin{cases} \exp\left(-\frac{\varepsilon_j - \varepsilon_i}{k_B T}\right) & \text{para } \varepsilon_j > \varepsilon_i \text{ salto ascendente} \\ 1 & \text{para } \varepsilon_j < \varepsilon_i \text{ salto descendente} \end{cases} \quad (\text{Ec. 1.1})$$

En esta expresión, k_{ij} hace referencia a la constante de velocidad de transferencia de carga entre un estado inicial “i” y un estado final “j”, v_0 es la frecuencia de intento del *hopping*, que toma un valor del mismo orden que las vibraciones de la red, R_{ij} es distancia entre los niveles localizados (moléculas) entre los que se produce el salto del portador de carga, γ es el factor de solapamiento ($\gamma = 1/a$, donde a es el radio de decaimiento de la función de onda), ε_i y ε_j son las energías correspondientes a los niveles localizados, k_B es la constante de Boltzmann y T es la temperatura.

El modelo de Miller-Abrahams define los escenarios de un salto ascendente y un salto descendente del portador. Dado que los saltos ascendentes serán los que realmente limiten la velocidad de transferencia, los saltos descendentes no son considerados a la hora de estudiar la conductividad del material, ya que se asume que no se encuentran impedidos energéticamente. Las aproximaciones realizadas para el desarrollo de este modelo teórico suponen que el acoplamiento electrón-fonón (vibraciones) es muy débil, así pues, se acepta que los posibles efectos debidos a la polarización (la distorsión que experimenta una molécula cuando participa en un proceso de transferencia de carga, así como la distorsión del entorno)⁵² son despreciables. Estrictamente, el modelo sería aplicable a casos estudiados a baja temperatura y en los que el acoplamiento electrónico sea mucho menor que la diferencia de energía entre los niveles localizados.⁵³

Otro modelo cuyo uso es generalizado resulta de la extensión de la teoría de transferencia electrónica de Marcus,⁵⁴ originalmente desarrollada para procesos de transferencia de carga en disolución, pero que posteriormente se ha hecho extensiva al transporte asistido por fonones en estado sólido (Ecuación 1.2), encontrándose fundamentada en la teoría de perturbaciones dependiente del tiempo.⁵⁵

$$k_{ij} = \frac{t_{ab}^2}{\hbar} \sqrt{\frac{\pi}{\lambda k_B T}} \exp \left[-\frac{(\lambda + \varepsilon_j - \varepsilon_i)^2}{4\lambda k_B T} \right] \quad (\text{Ec. 1.2})$$

Donde k_{ij} es la constante de velocidad, t_{ab} la integral de transferencia (acoplamiento electrónico), \hbar la constante reducida de Planck, λ la energía de reorganización, k_B la constante de Boltzmann, T es la temperatura y ε_i y ε_j son las energías de los niveles i y j .

De igual manera que en el modelo de Miller-Abrahams, se reconoce un factor exponencial tipo Boltzmann que tiene en cuenta los saltos activados térmicamente. Sin embargo, la mejora introducida en la teoría de Marcus viene dada por la energía de reorganización (λ), que contribuye a tener en cuenta el efecto de la polarización, es decir, considera el acoplamiento electrón-fonón.⁵⁶ De acuerdo con la teoría semiclásica de Marcus, la transferencia electrónica para un semiconductor orgánico se contemplaría como un proceso en el que intervienen dos moléculas localizadas. Si analizamos inicialmente un sistema en el que una de las dos especies se encontrase cargada (M_1^+) y la otra en estado neutro (M_2), se podría establecer un estado inicial [$M_1^+M_2$] y otro final, una vez completada la transferencia de carga, [$M_1M_2^+$], derivado de un proceso denominado *autointercambio*.⁵⁷ Siendo M_1 y M_2 moléculas idénticas, se podría asumir que la energía correspondiente al estado inicial y al estado final sería la misma, de manera que, $\Delta G^\circ = 0$, y la ecuación mostrada con anterioridad podría simplificarse del siguiente modo:

$$k_{ij} = \frac{t_{ab}^2}{\hbar} \sqrt{\frac{\pi}{\lambda k_B T}} \exp \left[-\frac{\lambda}{4k_B T} \right] \quad (\text{Ec. 1.3})$$

En lo referente a la energía de reorganización (λ), este parámetro consta de dos componentes ($\lambda = \lambda_i + \lambda_o$): una interna (λ_i) y otra externa (λ_o). La contribución interna corresponde al coste energético asociado al cambio estructural que experimenta una molécula cuando cede o acepta un electrón. Por otra parte, la contribución externa se relaciona con los cambios experimentados por el entorno de las moléculas que participan en el proceso de transferencia de carga y cómo repercuten sobre la energía del sistema. En estado sólido λ_o suele ser bastante menor que λ_i , pudiendo despreciarse para considerar únicamente λ_i .⁵⁸

Por lo que respecta al parámetro de integral de transferencia (t_{ab}), este se relaciona con el acoplamiento electrónico entre las dos moléculas participantes en el portador de carga, en otras palabras, el grado de solapamiento entre los orbitales moleculares de dichas moléculas. Este parámetro es muy sensible al desorden y su valor varía con la orientación intermolecular y la distancia entre las moléculas involucradas.⁵⁹

De acuerdo con la Ecuación 1.3, se puede concluir de forma intuitiva que para tener un transporte de carga efectivo interesa que la energía de reorganización sea baja y la integral de transferencia sea elevada.^{60, 61}

Las restricciones teóricas del modelo de Marcus lo harían aplicable a casos en los que la energía térmica sea mucho mayor que la energía de vibración molecular ($k_B T \gg \hbar\omega$) y el acoplamiento electrónico sea menor que la energía de reorganización ($t_{ab} < \lambda$).⁶²

A pesar de las restricciones impuestas por los modelos teóricos de Miller-Abrahams y Marcus, cabe acentuar que ambos modelos han sido aplicados con éxito incluso en condiciones que vulneraban dichas restricciones, lo cual habla en favor de la aplicabilidad de dichos modelos. Esto ha permitido que ambos hayan sido adaptados a múltiples planteamientos orientados al desarrollo de un marco teórico que explique el transporte de carga en semiconductores orgánicos. Para ello, se ha profundizado en la elaboración de modelos que, por su complejidad se encuentran más allá del contexto en el que se desarrolla la presente Memoria, pero que buscan la forma de justificar la dependencia de la movilidad de carga con el campo eléctrico,⁶³ la densidad de portadores⁶⁴ o la temperatura,⁶⁵ entre otras propiedades, encontrada en los materiales orgánicos. Dada la dificultad que entraña el transporte de carga en materiales desordenados, todavía hoy no existe un marco perfectamente establecido que explique este proceso de forma generalizada y, actualmente, se continúa investigando sobre los fundamentos teóricos que permitan comprender los resultados experimentales obtenidos de las medidas de movilidad, siendo este el parámetro más importante para caracterizar el transporte de carga. Todo ello, con la dificultad añadida de que estos resultados corresponden al ámbito macroscópico, muy distante de los principios cuánticos aplicados para el desarrollo de los modelos teóricos.

La movilidad de carga en un material se define como el factor de proporcionalidad entre la velocidad de arrastre de los portadores de carga y el campo eléctrico aplicado, $\nu = \mu \cdot E$.⁶⁶ Por tanto, es un parámetro que ofrece información muy útil sobre la calidad del transporte de carga en el seno de un material. Sin embargo, considerando la complejidad del transporte de carga en un material orgánico, el valor de la movilidad puede variar dependiendo del tipo de portador de carga, de la estructura de la molécula, de la estructura interna del

material o de su morfología.⁶⁷ Además, existe una complicación adicional en el estudio del transporte de carga en semiconductores orgánicos, ya que el valor de la movilidad también dependerá de la técnica experimental utilizada para su medida, por lo que habrá de ser tomada en cuenta esta circunstancia cuando se calcule este parámetro o se compare con otros valores de movilidad. El interés de la movilidad se pone de manifiesto en el elevado número de métodos que son empleados para su determinación, entre los que destaca el tiempo de vuelo (*Time-of-Flight*, TOF),⁶⁸ el estudio del régimen de corriente limitada por la carga espacial (*Space-Charge Limiting Current*, SCLC)⁶⁹ en dispositivos unipolares (*Single Carrier Devices*, SCDs),⁷⁰ los transistores orgánicos de efecto campo (OFETs)⁷¹ y el análisis de la extracción de carga mediante un incremento de potencial (*Charge Extraction by Linearly Increasing Voltage*, CELIV),⁷² entre otros.

La importancia del parámetro de movilidad se debe al papel crucial que juega el transporte de carga en el funcionamiento de otros dispositivos electrónicos como son los OLEDs o las células solares, ya que en todos ellos es necesario que el transporte de carga transcurra de forma eficiente.^{73, 74} Así pues, la evaluación de la movilidad de carga y su relación con la estructura de las moléculas orgánicas resulta imprescindible para la optimización y descubrimiento de nuevos materiales que contribuyan al progreso de la Electrónica Orgánica.

1.2. Diseño estructural de materiales semiconductores orgánicos

Una vez considerados los fundamentos del transporte de carga en materiales orgánicos, cabe resaltar que el desorden en la estructura sólida es uno de los principales hándicaps para lograr una movilidad adecuada a la aplicación electrónica de estos materiales. Dado que el ordenamiento en estado sólido se encuentra en gran medida determinado por la estructura molecular,⁷⁵ el esfuerzo investigador por mejorar las propiedades de los semiconductores orgánicos ha dado lugar a la síntesis de infinidad de compuestos, que han contribuido a esclarecer algunos aspectos básicos sobre los requerimientos estructurales de los semiconductores orgánicos. No obstante, es preciso reconocer que en el proceso de desarrollo y mejora de nuevos materiales han sido más los logros procedentes de una estrategia “ensayo-error” que de un diseño racional, dado que, también es necesario no pasar por alto que son tantos los factores que afectan a la relación estructura-movilidad (desde la escala nanoscópica hasta la escala macroscópica) que es prácticamente imposible predecir las propiedades transportadoras de carga a partir de la estructura de la molécula.⁷⁶

De modo muy elemental, sí hay que tener en cuenta que una característica común a todos los semiconductores orgánicos es su estructura conjugada, ya que la presencia de enlaces conjugados, sobre todo cuando se trata de anillos aromáticos y heteroaromáticos, o estructuras policíclicas resultantes de la condensación de varios anillos, disminuye la libertad conformacional de las moléculas atenuando levemente el desorden estructural.^{77, 78} Intuitivamente, también cabe esperar que en la medida en la que aumente la extensión de la conjugación en un semiconductor orgánico, el entramado de orbitales π asociado a la estructura conjugada mejora la deslocalización de carga, así como el solapamiento intermolecular, es decir, podría repercutir favorablemente sobre el transporte de carga a través de una película fina de dicho material.⁷⁹

Pese a que la diversidad estructural de los materiales semiconductores orgánicos es amplísima, se puede hacer una clasificación muy básica basada en el tamaño de la molécula. Así pues, dentro de los sistemas conjugados cabe diferenciar entre polímeros, oligómeros o moléculas pequeñas.⁸⁰ Estas tres alternativas han sido exploradas con éxito en la búsqueda de materiales con aplicaciones electrónicas y, aunque cada una de ellas exhibe ventajas e inconvenientes relacionados con su síntesis, purificación y procesamiento, en todos los casos se han logrado buenos resultados que motivan que la investigación en cada una de las familias de compuestos siga contribuyendo al desarrollo de la Electrónica Orgánica.

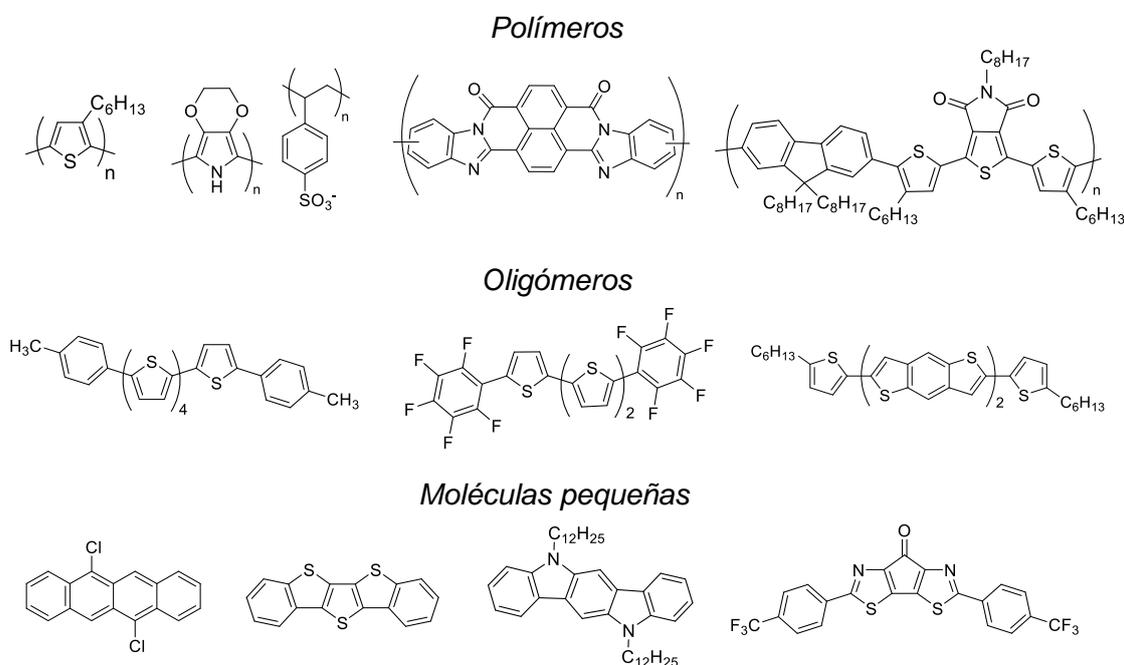


Figura 1.11. Ejemplos de polímeros, oligómeros y moléculas pequeñas en Electrónica Orgánica obtenidos de las referencias 81-85.

Los semiconductores fundamentados en polímeros se caracterizan por poseer una estructura conjugada extensa que beneficiaría tanto la deslocalización intramolecular de carga, como las interacciones intermoleculares a través del entrelazamiento de las cadenas poliméricas.^{86, 87} Estrictamente hablando, el desarrollo de este tipo de compuestos ha brindando mejores resultados en el caso de los copolímeros que combinan la presencia de diferentes monómeros con carácter electrón-dador y electrón-aceptor en la estructura del material polimérico (Figura 1.11).⁸⁸ Sin embargo, este tipo de materiales presenta el inconveniente propio de la síntesis de polímeros, asociado a la dificultad para hacer perfectamente reproducible la estructura de los productos de las reacciones de polimerización y la caracterización precisa entre distintos lotes. Esta desventaja puede afectar a la pureza, la morfología y a las propiedades optoelectrónicas del material, repercutiendo de forma crítica sobre el funcionamiento de los dispositivos electrónicos. Asimismo, los materiales poliméricos proporcionan películas menos ordenadas y con un grado bajo de cristalinidad y, como resultado, el transporte de carga eléctrica no conduce generalmente a movilidades altas. A su favor, los polímeros conjugados suelen formar fácilmente películas delgadas homogéneas y uniformes a través del procesamiento en disolución.^{89, 90}

Por lo que respecta a los materiales basados en moléculas pequeñas, estos reciben dicha denominación únicamente por su tamaño comparativamente mucho menor que los polímeros. No obstante, cuando se habla de moléculas pequeñas en el contexto de la Electrónica Orgánica, estas suelen estar formadas por no menos de cinco anillos aromáticos o heteroaromáticos y pueden alcanzar pesos moleculares moderadamente altos.⁹¹ En contraposición a lo expuesto para los polímeros, la metodología sintética de las moléculas pequeñas permite caracterizar de forma inequívoca su estructura, garantizando la reproducibilidad de todas las propiedades del material.⁹² Además, los materiales moleculares presentan la ventaja de admitir diferentes métodos de procesamiento, tanto en disolución, como mediante evaporación térmica. Aunque con moléculas pequeñas suele ser más complicado obtener películas delgadas con buenas propiedades transportadoras de carga a través del procesamiento en disolución, el procesamiento mediante sublimación facilita la formación de películas finas con un alto grado de ordenamiento y cristalinidad que pueden mejorar el transporte de carga y las prestaciones de los dispositivos electrónicos.⁹³

Cabe comentar que en el caso de los materiales oligoméricos, debido a su naturaleza intermedia entre las moléculas pequeñas y los polímeros, presentan aspectos tanto ventajosos como desfavorables característicos de ambas opciones.⁹⁴⁻⁹⁶

En nuestro caso particular, la investigación llevada a cabo para el desarrollo de esta Tesis Doctoral se ha centrado en la síntesis y estudio de las propiedades semiconductoras de moléculas pequeñas. Como ya se ha comentado anteriormente, la diversidad estructural de los sistemas conjugados es vastísima, puesto que únicamente se encontrará limitada por la creatividad del investigador. No obstante, las estructuras resultantes de la condensación de anillos aromáticos y heteroaromáticos son las que en mayor medida se han investigado en el ámbito de la Electrónica Orgánica, destacando los resultados obtenidos con las familias de acenos,⁹⁷ heteroacenos,⁹⁸ fenacenos,⁹⁹ naftalendiimidas¹⁰⁰ o perilendiimidas,¹⁰¹ ente otros muchos (Figura 1.12).^{102, 103}

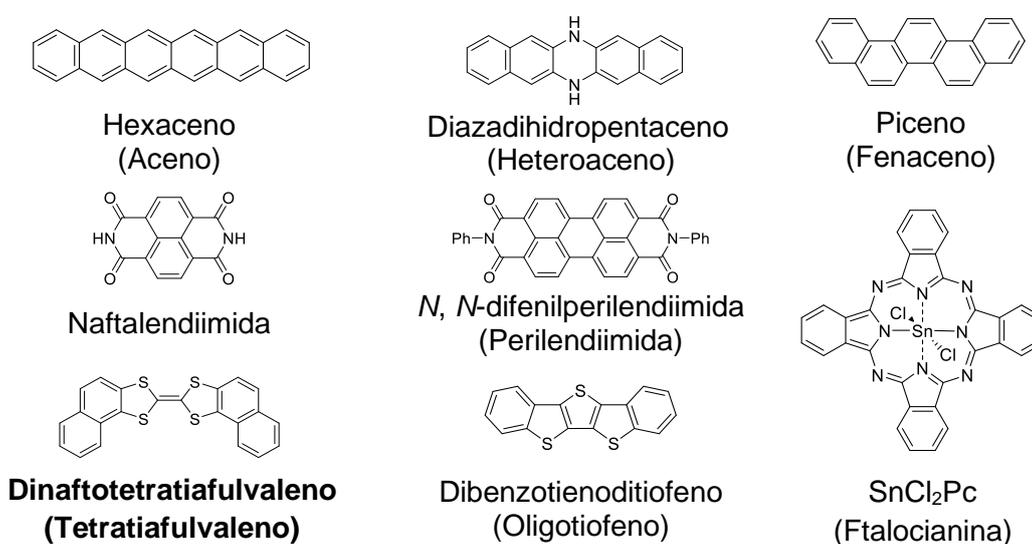


Figura 1.12. Ejemplos de las familias de semiconductores orgánicos de molécula pequeña.

Tal y como se ha expuesto previamente, la estructura molecular repercute de forma decisiva sobre la organización de las moléculas en estado sólido y esto, a su vez, afecta al transporte de carga eléctrica. Sin embargo, a pesar de las innumerables modificaciones estructurales descritas en la bibliografía para sistemas conjugados y los grandes esfuerzos realizados por la comunidad científica, especialmente en el campo de la Química Computacional, resulta difícil predecir la estructura cristalina a partir de la estructura molecular, ya que, pequeñas modificaciones en la estructura de una molécula pueden alterar drásticamente su forma de empaquetamiento. Además, esto se torna más complicado si tenemos en cuenta que, tratándose de moléculas poliaromáticas o poliheteroaromáticas, las interacciones no covalentes que prevalecerán, serán las interacciones π - π , que presentan una energía bastante baja. Este tipo de interacción, dependiendo de la orientación relativa de las moléculas que interactúan, puede dar lugar a una disposición cara-cara (apilamiento cofacial) o borde-cara.¹⁰⁴ La maximización de las interacciones cara-cara podría favorecer el solapamiento de los orbitales moleculares y, en consecuencia, aumentaría el valor de las

integrales de transferencia y beneficiaría el transporte de carga eléctrica.¹⁰⁵ Sin embargo, la debilidad de estas interacciones las hace difícilmente controlables para orientar de forma deliberada las moléculas. Aun así, la experiencia y los datos acumulados a lo largo de décadas de investigación sí han permitido establecer una serie de patrones de empaquetamiento que se observan frecuentemente en las estructuras cristalinas de las moléculas pequeñas conjugadas (Figura 1.13): el empaquetamiento en espiga, columnar, deslizado y enladrillado.¹⁰⁶ Cabe destacar que el empaquetamiento en espiga, en el que se establecen tanto interacciones cara-cara como borde-cara, sin ser el que mejor contacto cofacial manifiesta entre las moléculas empaquetadas,¹⁰⁷ es el que mejores resultados ha ofrecido desde el punto de vista de la movilidad alcanzada en OFETs. Esto es debido a que, a pesar de la anisotropía del entorno definido por este modo de empaquetamiento, la disposición bidimensional que adoptan las moléculas al depositarse verticalmente sobre el sustrato (apoyadas sobre su borde corto, *edge-on*) suele promover el mecanismo *hopping*, como se ha podido comprobar para muchas de las moléculas con movilidades altas.¹⁰⁸⁻¹¹¹

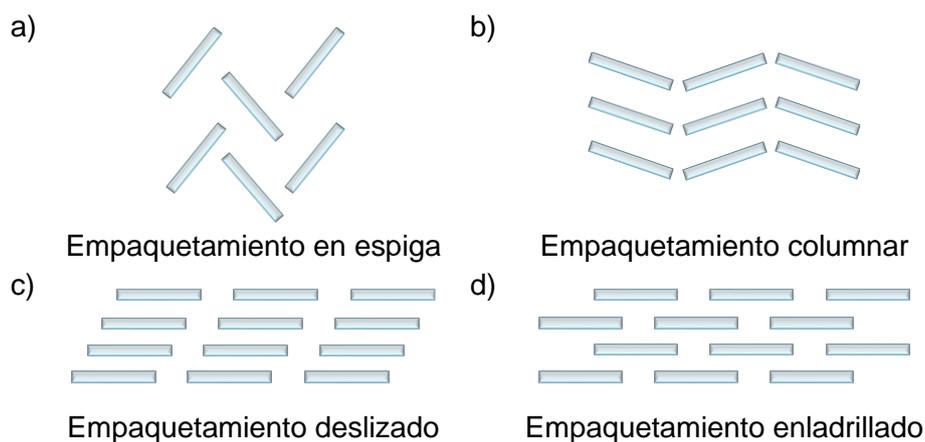


Figura 1.13. Modos de empaquetamiento de sólidos moleculares. a) Espiga; b) Columnar; c) Deslizado; d) Enladrillado.

En cuanto a los otros modos de empaquetamiento, la disposición de las moléculas en planos paralelos puede beneficiar el grado de solapamiento de los orbitales moleculares.¹⁰⁷ Sin embargo, la escasa conexión entre columnas adyacentes acentuaría la anisotropía del transporte ya que, mientras que las interacciones cara-cara favorecen la migración de los portadores de carga, los contactos borde-borde no promueven la transferencia de carga en dicha dirección.¹¹² El deslizamiento entre planos típico del empaquetamiento enladrillado puede fomentar buenas conexiones intermoleculares, pero exige de una superposición superficial suficiente para incrementar la magnitud de las integrales de transferencia. Por consiguiente, una estrategia para mejorar el transporte de carga consistirá en reforzar las interacciones intermoleculares.

Tomando esta estrategia como inspiración, el autoensamblaje controlado de moléculas podría optimizar las interacciones intermoleculares y, simultáneamente, podría inducir un mayor ordenamiento de las moléculas en estado sólido.¹¹³ Así, la participación cooperativa de varias interacciones no covalentes resultaría adecuada para promover el control sobre el empaquetamiento y estabilizar la estructura sólida de los materiales conjugados.^{114, 115} En este contexto, para reforzar las interacciones π - π , el autoensamblaje por enlaces de hidrógeno es especialmente útil, ya que se trata de interacciones no covalentes con mayor fortaleza, que poseen carácter direccional y, además, se dispone de una gran variedad de grupos funcionales y fragmentos estructurales que pueden actuar como grupos dadores o aceptores de enlace de hidrógeno.¹¹⁶ Este tipo de autoensamblaje gobierna la estructura de numerosos sistemas biológicos, entre los que cabe resaltar el ADN o las proteínas. Además, también ha sido muy estudiado en el área de Ingeniería de Cristales.¹¹⁷ Sin embargo, teniendo en cuenta la importancia de atenuar el desorden en los materiales orgánicos con aplicaciones electrónicas, esta estrategia no ha sido demasiado explorada en el desarrollo de nuevos semiconductores orgánicos.^{118, 119} Cuando se plantea el diseño de sistemas conjugados autoensamblables mediante enlaces de hidrógeno, es habitual llevar a cabo una funcionalización periférica del esqueleto π -conjugado mediante la incorporación de grupos que actúen como centros de autoensamblaje, así como cadenas alifáticas que incrementen la solubilidad de los compuestos (Figura 1.14). No obstante, debido a la naturaleza aislante y al impedimento estérico de esta funcionalización periférica, las interacciones entre los sistemas π -conjugados podrían verse dificultadas.¹²⁰

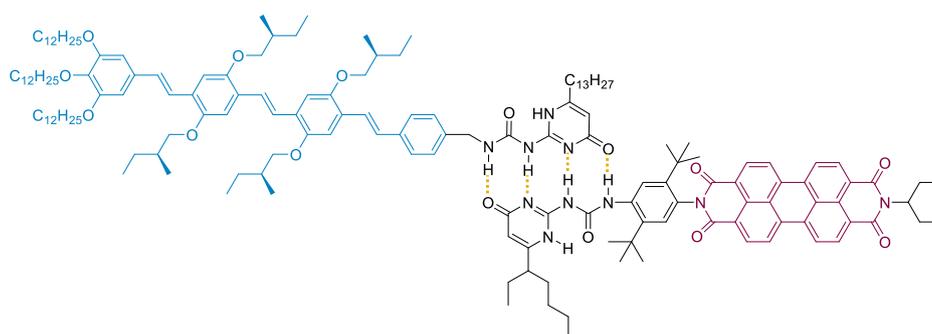


Figura 1.14. Autoensamblaje mediante enlaces de hidrógeno de sistemas conjugados con funcionalización periférica. Figura obtenida de la referencia 121.

Una estrategia alternativa consistiría en la inclusión de centros dadores y aceptores de enlace de hidrógeno en el propio sistema conjugado. Aunque dentro de esta categoría también son bastante escasos los ejemplos descritos, sí llaman la atención los resultados con algunos pigmentos y tintes orgánicos (Figura 1.15).¹²² Así, la epindolidiona alcanzó valores de movilidad de huecos muy destacables ($\mu_{th} = 1.5 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$) cuando se comparó con un

Capítulo 1

compuesto análogo no autoensamblable como el tetraceno ($\mu_{th} = 0.1 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$) en la fabricación de OFETs.¹²³ De igual forma, el autoensamblaje de la quinacridona ha sido estudiado en repetidas ocasiones y, mediante la adecuada optimización de las interfaces en transistores, ha sido posible medir un transporte de carga ambipolar ($\mu_{th} = 0.20 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ y $\mu_e = 0.01 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$) para esta molécula pequeña.¹²³ Del mismo modo, el esqueleto de indolinona, que presenta diversas estructuras isómeras, se ha empleado como subestructura para el estudio de materiales conjugados autoensamblables, siendo dignos de mención los resultados alcanzados con índigo,¹²⁴ púrpura de Tiro¹²⁵ y dicetopirrolpirrol.¹²⁶ Asimismo, el autoensamblaje de perilenbisimidias ha sido modulado mediante la percloración del esqueleto, lográndose una movilidad de electrones significativa mediante la optimización del tratamiento térmico durante la fabricación de OFETs.¹²⁷ Resulta pertinente incidir sobre la característica estructural común a todos estos compuestos, ya que se basan en el uso de grupos NH y carbonilo como centros dadores y aceptores de enlace de hidrógeno ($\text{NH}\cdots\text{O}=\text{C}$), respectivamente.

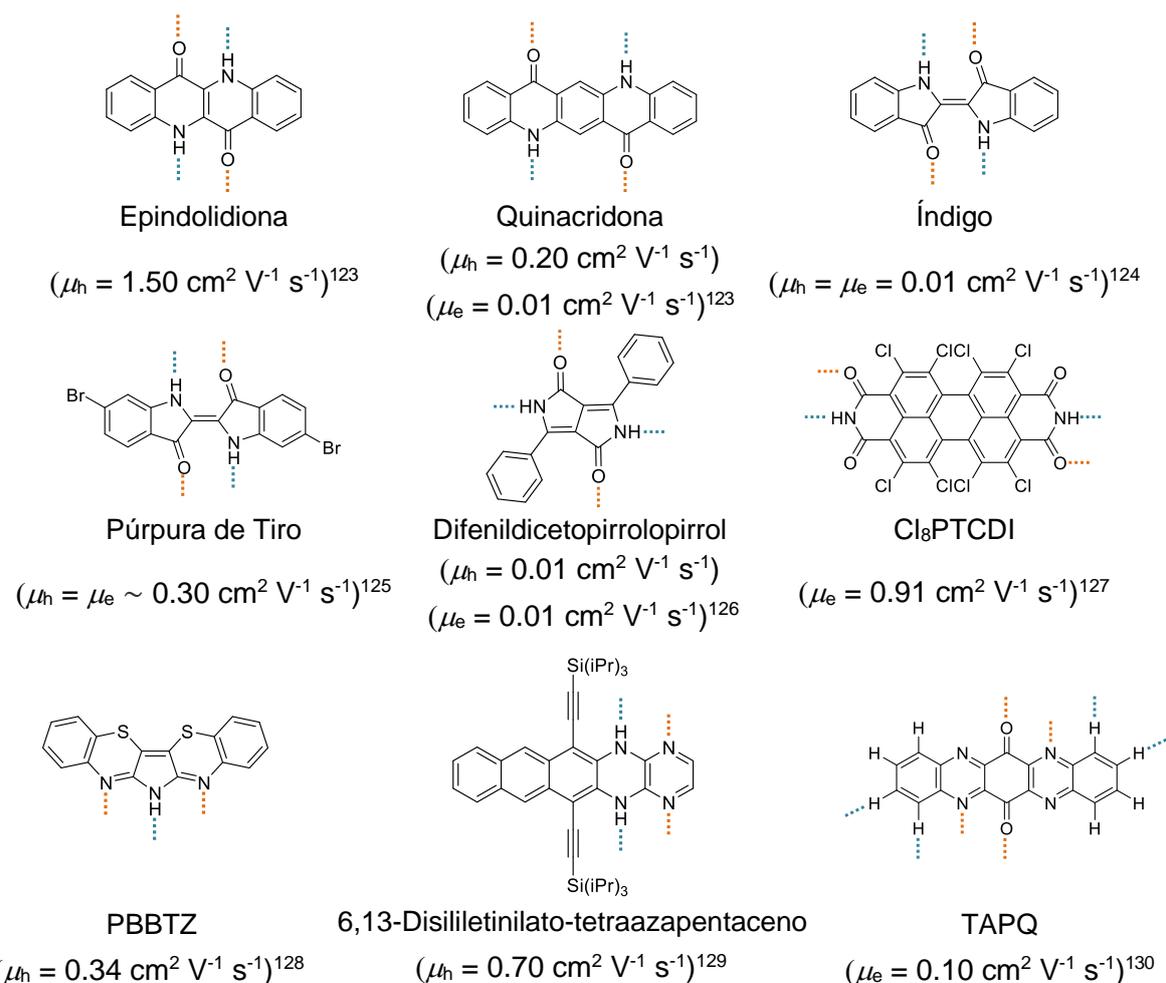


Figura 1.15. Ejemplos de materiales moleculares conjugados autoensamblables. Las líneas discontinuas azules (naranjas) indican los centros dadores (aceptores) de enlace de hidrógeno.

El autoensamblaje por enlaces de hidrógeno también se ha puesto de manifiesto en otro tipo de estructuras (Figura 1.15), tales como pirrolobenzotiazina (PBBTZ),¹²⁸ que establece interacciones de naturaleza N...HN y CH...N, o derivados de tetraazapentaceno¹²⁹ que se autoensamblan a través de anillos pirazina y dihidropirazina (NH...N). Asimismo, cabría resaltar el esqueleto de tetraaza-6,13-pentacenoquinona (TAPQ),¹³⁰ con interacciones CH...O y CH...N.

Estos antecedentes evidencian que el autoensamblaje de sistemas conjugados dirigido a través de enlaces de hidrógeno puede ser una vía interesante para el desarrollo de nuevos materiales que contribuyan al avance de la Electrónica Orgánica. Por este motivo, la investigación que se ha llevado a cabo en esta Tesis Doctoral se ha centrado en el diseño y síntesis de nuevos sistemas poliheteroaromáticos que integren centros dadores y aceptores de enlace de hidrógeno en el propio esqueleto π -conjugado con la intención de controlar, en cierta medida, el ordenamiento en estado sólido a través de procesos de autoensamblaje y estudiar su repercusión sobre el transporte de carga, contribuyendo a ampliar la exploración de esta subárea que cabría denominar Electrónica Supramolecular.

1.3. Referencias

1. Z.-Q. Jiang, C. Poriel and N. Leclerc, *Mater. Chem. Front.*, 2020, **4**, 2497-2498.
2. C. Xu, J. Zhang, W. Xu and H. Tian, *Mater. Chem. Front.*, 2021, **5**, 1060-1075.
3. Y. Murat, K. Petersons, D. Lanka, L. Lindvold, L. Yde, J. Stensborg and M. Gerken, *Mater. Adv.*, 2020, **1**, 2755-2762.
4. T. Albes, L. Xu, J. Wang, J. W. P. Hsu and A. Gagliardi, *J. Phys. Chem. C*, 2018, **122**, 15140-15148.
5. A. Dodabalapur, *Mater. Today*, 2006, **9**, 24-30.
6. Y. Yamashita, *Sci. Technol. Adv. Mater.*, 2009, **10**, 024313.
7. D. Prime and S. Paul, *Phil. Trans. R. Soc. A*, 2009, **367**, 4141-4157.
8. J. Wang, D. Ye, Q. Meng, C.-a. Di and D. Zhu, *Adv. Mater. Technol.*, 2020, **5**, 2000218.
9. S.-J. Zou, Y. Shen, F.-M. Xie, J.-D. Chen, Y.-Q. Li and J.-X. Tang, *Mater. Chem. Front.*, 2020, **4**, 788-820.
10. D. Yin, Z.-Y. Chen, N.-R. Jiang, Y.-F. Liu, Y.-G. Bi, X.-L. Zhang, W. Han, J. Feng and H.-B. Sun, *Org. Electron.*, 2020, **76**, 105494.
11. W. Shi, Y. Guo and Y. Liu, *Adv. Mater.*, 2019, **32**, 1901493.
12. F. Guo, P. Kubis, T. Stubhan, N. Li, D. Baran, T. Przybilla, E. Spiecker, K. Forberich and C. J. Brabec, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2014, **6**, 18251-18257.
13. S. Riera-Galindo, A. Tamayo and M. Mas-Torrent, *ACS Omega*, 2018, **3**, 2329-2339.
14. D. K. Mangalore, P. W. M. Blom and G.-J. A. H. Wetzelaer, *APL Materials*, 2019, **7**, 011105.
15. C. Reese, M. Roberts, M.-m. Ling and Z. Bao, *Mater. Today*, 2004, **7**, 20-27.
16. Y. Wang, J. Zhang, S. Zhang and J. Huang, *Polym. Int.*, 2021, **70**, 414-425.
17. M. M. Ling and Z. Bao, *Chem. Mater.*, 2004, **16**, 4824-4840.
18. Y. Diao, L. Shaw, Z. Bao and S. C. B. Mannsfeld, *Energy Environ. Sci.*, 2014, **7**, 2145-2159.
19. J. Yang, Z. Zhao, S. Wang, Y. Guo and Y. Liu, *Chem*, 2018, **4**, 2748-2785.
20. L. Zhang, C.-a. Di, G. Yu and Y. Liu, *J. Mater. Chem.*, 2010, **20**, 7059-7073.
21. Z. Lu, C. Wang, W. Deng, M. T. Achille, J. Jie and X. Zhang, *J. Mater. Chem. C*, 2020, **8**, 9133-9146.
22. Y. Li, H. Sun, Y. Shi and K. Tsukagoshi, *Sci. Technol. Adv. Mater.*, 2014, **15**, 024203.
23. C. Yumusak, N. S. Sariciftci and M. Irimia-Vladu, *Mater. Chem. Front.*, 2020, **4**, 3678-3689.
24. E. K. Lee, M. Y. Lee, C. H. Park, H. R. Lee and J. H. Oh, *Adv. Mater.*, 2017, **29**, 1703638.

25. P. Reiser, M. Konrad, A. Fediai, S. Léon, W. Wenzel and P. Friederich, *J. Chem. Theory Comput.*, 2021, **17**, 3750-3759.
26. S. S. Li, *Semiconductor Physical Electronics. Microdevices (Physics and Fabrication Technologies)*, Springer, 1993.
27. J. Cornil, S. Verlaak, N. Martinelli, A. Mityashin, Y. Olivier, T. Van Regemorter, G. D'Avino, L. Muccioli, C. Zannoni, F. Castet, D. Beljonne and P. Heremans, *Acc. Chem. Res.*, 2013, **46**, 434-443.
28. S. M. Ryno, C. Risko and J.-L. Brédas, *Chem. Mater.*, 2016, **28**, 3990-4000.
29. W. Kaiser, T. Albes and A. Gagliardi, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2018, **20**, 8897-8908.
30. S. Illig, A. S. Eggeman, A. Troisi, L. Jiang, C. Warwick, M. Nikolka, G. Schweicher, S. G. Yeates, Y. Henri Geerts, J. E. Anthony and H. Sirringhaus, *Nat. Commun.*, 2016, **7**, 10736.
31. T. Okamoto, C. P. Yu, C. Mitsui, M. Yamagishi, H. Ishii and J. Takeya, *J. Am. Chem. Soc.*, 2020, **142**, 9083-9096.
32. S. M. Blinder, *Introduction to Quantum Mechanics*, Academic Press, 2004.
33. A. Riverola, A. Vossier and D. Chemisana, *Nanomaterials for Solar Cell Applications*, Elsevier, 2019.
34. L. A. Fielding, J. K. Hillier, M. J. Burchell and S. P. Armes, *Chem. Commun.*, 2015, **51**, 16886-16899.
35. J. Tsurumi, H. Matsui, T. Kubo, R. Häusermann, C. Mitsui, T. Okamoto, S. Watanabe and J. Takeya, *Nat. Phys.*, 2017, **13**, 994-998.
36. V. Podzorov, E. Menard, J. A. Rogers and M. E. Gershenson, *Phys. Rev. Lett.*, 2005, **95**, 226601.
37. N. A. Minder, S. Ono, Z. Chen, A. Facchetti and A. F. Morpurgo, *Adv. Mater.*, 2012, **24**, 503-508.
38. G. Schweicher, Y. Olivier, V. Lemaure and Y. H. Geerts, *Isr. J. Chem.*, 2014, **54**, 595-620.
39. X. Xu, Y. Yao, B. Shan, X. Gu, D. Liu, J. Liu, J. Xu, N. Zhao, W. Hu and Q. Miao, *Adv. Mater.*, 2016, **28**, 5276-5283.
40. H. F. Haneef, A. M. Zeidell and O. D. Jurchescu, *J. Mater. Chem. C*, 2020, **8**, 759-787.
41. S. Jung, C.-H. Kim, Y. Bonnassieux and G. Horowitz, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 2015, **48**, 395103.
42. H. Bässler, *Phys. Status Solidi B*, 1993, **175**, 15-56.
43. A. V. Nenashev, J. O. Oelerich and S. D. Baranovskii, *J. Phys.: Condens. Matter*, 2015, **27**, 093201.
44. I. Yavuz, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2017, **19**, 25819-25828.

45. S. Zhuiykov, *Nanostructured Semiconductor Oxides for the Next Generation of Electronics and Functional Devices*, Woodhead Publishing, 2014.
46. R. Jiang, R. Zhu and Z.-S. Li, *ChemPhysChem*, 2020, **21**, 1866-1872.
47. K. R. Edelman and B. J. Holliday, *Inorg. Chem.*, 2010, **49**, 6787-6789.
48. X. Zhu, K. Wang, J. He, L. Zhang, H. Yu, D. He and B. Hu, *J. Phys. Chem. C*, 2019, **123**, 20691-20697.
49. J. A. Carr and S. Chaudhary, *Energy Environ. Sci.*, 2013, **6**, 3414-3438.
50. C. Li, L. Duan, H. Li and Y. Qiu, *J. Phys. Chem. C*, 2014, **118**, 10651-10660.
51. A. Miller and E. Abrahams, *Phys. Rev.*, 1960, **120**, 745-755.
52. S. D. Baranovskii, *Phys. Status Solidi B*, 2014, **251**, 487-525.
53. V. Coropceanu, J. Cornil, D. A. da Silva Filho, Y. Olivier, R. Silbey and J.-L. Brédas, *Chem. Rev.*, 2007, **107**, 926-952.
54. N. Lu, L. Li, W. Banerjee, P. Sun, N. Gao and M. Liu, *J. Appl. Phys.*, 2015, **118**, 045701.
55. R. A. Marcus, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 1964, **15**, 155-196.
56. N. Lu, L. Li and M. Liu, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2016, **18**, 19503-19525.
57. G. Nan, Q. Shi, Z. Shuai and Z. Li, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2011, **13**, 9736-9746.
58. L. Yang, J. Mao, C.-Z. Yin, M. Akbar Ali, X.-P. Wu, C.-Y. Dong, Y.-Y. Liu, Y. Wei, L.-H. Xie, X.-Q. Ran and W. Huang, *New J. Chem.*, 2019, **43**, 7790-7796.
59. H.-x. Li, R.-h. Zheng and Q. Shi, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2011, **13**, 5642-5650.
60. L. Wang, G. Nan, X. Yang, Q. Peng, Q. Li and Z. Shuai, *Chem. Soc. Rev.*, 2010, **39**, 423-434.
61. I. Yavuz, B. N. Martin, J. Park and K. N. Houk, *J. Am. Chem. Soc.*, 2015, **137**, 2856-2866.
62. Z. Shuai, W. Li, J. Ren, Y. Jiang and H. Geng, *J. Phys. Chem.*, 2020, **153**, 080902.
63. J. H. Worne, J. E. Anthony and D. Natelson, *Appl. Phys. Lett.*, 2010, **96**, 053308.
64. F. Deledalle, P. Shakya Tuladhar, J. Nelson, J. R. Durrant and T. Kirchartz, *J. Phys. Chem. C*, 2014, **118**, 8837-8842.
65. A. Laudari and S. Guha, *J. Appl. Phys.*, 2019, **125**, 035501.
66. A. Kokil, K. Yang and J. Kumar, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, 2012, **50**, 1130-1144.
67. M. C. Heiber, A. A. Herzing, L. J. Richter and D. M. DeLongchamp, *J. Mater. Chem. C*, 2020, **8**, 15339-15350.
68. E. Pavlica and G. Bratina, *Appl. Phys. Lett.*, 2012, **101**, 093304.
69. V. M. Le Corre, E. A. Duijnste, O. El Tambouli, J. M. Ball, H. J. Snaith, J. Lim and L. J. A. Koster, *ACS Energy Lett.*, 2021, **6**, 1087-1094.
70. J. A. Röhr and R. C. I. MacKenzie, *J. Appl. Phys.*, 2020, **128**, 165701.

71. Y. Xu, Y. Li, S. Li, F. Balestra, G. Ghibaudo, W. Li, Y.-F. Lin, H. Sun, J. Wan, X. Wang, Y. Guo, Y. Shi and Y.-Y. Noh, *Adv. Funct. Mater.*, 2020, **30**, 1904508.
72. S. Züfle, S. Altazin, A. Hofmann, L. Jäger, M. T. Neukom, T. D. Schmidt, W. Brütting and B. Ruhstaller, *J. Appl. Phys.*, 2017, **121**, 175501.
73. H. Ma, H.-L. Yip, F. Huang and A. K. Y. Jen, *Adv. Funct. Mater.*, 2010, **20**, 1371-1388.
74. W. W. H. Wong, T. B. Singh, D. Vak, W. Pisula, C. Yan, X. Feng, E. L. Williams, K. L. Chan, Q. Mao, D. J. Jones, C.-Q. Ma, K. Müllen, P. Bäuerle and A. B. Holmes, *Adv. Funct. Mater.*, 2010, **20**, 927-938.
75. C. Sutton, C. Risko and J.-L. Brédas, *Chem. Mater.*, 2016, **28**, 3-16.
76. Y.-T. Tao, S. Pola, S. Kumar and M. M. Islam, *J. Org. Chem.*, 2017, **82**, 8067-8071.
77. W. Wu, Y. Liu and D. Zhu, *Chem. Soc. Rev.*, 2010, **39**, 1489-1502.
78. K. J. Thorley and C. Risko, *J. Mater. Chem. C*, 2016, **4**, 4040-4048.
79. K. Hyodo, S. Nishinaga, Y. Sawanaka, T. Ishida, H. Mori and Y. Nishihara, *J. Org. Chem.*, 2019, **84**, 698-709.
80. Z. A. Lamport, H. F. Haneef, S. Anand, M. Waldrip and O. D. Jurchescu, *J. Appl. Phys.*, 2018, **124**, 071101.
81. R. M. Pankow and B. C. Thompson, *Polymer*, 2020, **207**, 122874.
82. A. Facchetti, *Chem. Mater.*, 2011, **23**, 733-758.
83. P. Bujak, I. Kulszewicz-Bajer, M. Zagorska, V. Maurel, I. Wielgus and A. Pron, *Chem. Soc. Rev.*, 2013, **42**, 8895-8999.
84. C. Wang, H. Dong, W. Hu, Y. Liu and D. Zhu, *Chem. Rev.*, 2012, **112**, 2208-2267.
85. H. Dong, C. Wang and W. Hu, *Chem. Commun.*, 2010, **46**, 5211-5222.
86. W. Zhuang, S. Wang, Q. Tao, W. Ma, M. Berggren, S. Fabiano, W. Zhu and E. Wang, *Macromolecules*, 2021, **54**, 970-980.
87. Y. Yasutani, Y. Honsho, A. Saeki and S. Seki, *Synth. Met.*, 2012, **162**, 1713-1721.
88. K. He, P. Kumar, Y. Yuan and Y. Li, *Mater. Adv.*, 2021, **2**, 115-145.
89. J. Kang, N. Shin, D. Y. Jang, V. M. Prabhu and D. Y. Yoon, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130**, 12273-12275.
90. J. W. Jeong, G. Jo, S. Choi, Y. A. Kim, H. Yoon, S.-W. Ryu, J. Jung and M. Chang, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2018, **10**, 18131-18140.
91. G. Schweicher, G. Garbay, R. Jouclas, F. Vibert, F. Devaux and Y. H. Geerts, *Adv. Mater.*, 2020, **32**, 1905909.
92. H. Jiang, X. Yang, Z. Cui, Y. Liu, H. Li, W. Hu and C. Kloc, *CrystEngComm*, 2014, **16**, 5968-5983.
93. M. J. Kim, Y. W. Lee, Y. Lee, H. Y. Woo and J. Ho Cho, *J. Mater. Chem. C*, 2018, **6**, 5698-5706.

Capítulo 1

94. M. Caironi and Y.-Y. Noh, *Large Area and Flexible Electronics*, Wiley-VCH, 2015.
95. C. Bulumulla, R. Gunawardhana, R. N. Kularatne, M. E. Hill, G. T. McCandless, M. C. Biewer and M. C. Stefan, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2018, **10**, 11818-11825.
96. E. K. Burnett, Q. Ai, B. P. Cherniawski, S. R. Parkin, C. Risko and A. L. Briseno, *Chem. Mater.*, 2019, **31**, 6900-6907.
97. C. Tönshoff and H. F. Bettinger, *Chem. Eur. J.*, 2021, **27**, 3193-3212.
98. U. H. F. Bunz, *Acc. Chem. Res.*, 2015, **48**, 1676-1686.
99. T. P. Nguyen and J. H. Shim, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2016, **18**, 13888-13896.
100. D. Wang, T. Ye and Y. Zhang, *J. Mater. Chem. A*, 2020, **8**, 20819-20848.
101. W. Yan, Z. He, J. Jiang, D. Lu, Y. Gong, W. Yang, R. Xia, W. Huang and H. Xin, *J. Mater. Chem. C*, 2020, **8**, 14773-14781.
102. M. Bendikov, F. Wudl and D. F. Perepichka, *Chem. Rev.*, 2004, **104**, 4891-4946.
103. S. M. Obaidulla and P. K. Giri, *J. Mater. Chem. C*, 2015, **3**, 7118-7127.
104. R. Thakuria, N. K. Nath and B. K. Saha, *Cryst. Growth Des.*, 2019, **19**, 523-528.
105. Z.-F. Yao, J.-Y. Wang and J. Pei, *Cryst. Growth Des.*, 2018, **18**, 7-15.
106. C. Wang, H. Dong, L. Jiang and W. Hu, *Chem. Soc. Rev.*, 2018, **47**, 422-500.
107. A. Matsunaga, Y. Ogawa, D. Kumaki, S. Tokito and H. Katagiri, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2021, **12**, 111-116.
108. O. D. Jurchescu, J. Baas and T. T. M. Palstra, *Appl. Phys. Lett.*, 2004, **84**, 3061-3063.
109. M. Watanabe, Y. J. Chang, S.-W. Liu, T.-H. Chao, K. Goto, M. M. Islam, C.-H. Yuan, Y.-T. Tao, T. Shinmyozu and T. J. Chow, *Nat. Chem.*, 2012, **4**, 574-579.
110. H. Minemawari, T. Yamada, H. Matsui, J. Tsutsumi, S. Haas, R. Chiba, R. Kumai and T. Hasegawa, *Nature*, 2011, **475**, 364-367.
111. J. E. Anthony, *Chem. Rev.*, 2006, **106**, 5028-5048.
112. K. Zhou, H. Chen, H. Dong, Q. Fang and W. Hu, *Sci. China Chem.*, 2017, **60**, 510-515.
113. S. I. Stupp and L. C. Palmer, *Chem. Mater.*, 2014, **26**, 507-518.
114. H. T. Black and D. F. Perepichka, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2014, **53**, 2138-2142.
115. D. Philp and J. F. Stoddart, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1996, **35**, 1154-1196.
116. C. Zhu, A. U. Mu, Y.-H. Lin, Z.-H. Guo, T. Yuan, S. E. Wheeler and L. Fang, *Org. Lett.*, 2016, **18**, 6332-6335.
117. G. R. Desiraju, *J. Am. Chem. Soc.*, 2013, **135**, 9952-9967.
118. E. D. Głowacki, M. Irimia-Vladu, S. Bauer and N. S. Sariciftci, *J. Mater. Chem. B*, 2013, **1**, 3742-3753.
119. H. T. Black, H. Lin, F. Belanger-Gariepy and D. F. Perepichka, *Faraday Discuss.*, 2014, **174**, 297-312.

120. H. Bronstein, C. B. Nielsen, B. C. Schroeder and I. McCulloch, *Nature Rev. Chem.*, 2020, **4**, 1-12.
121. E. E. Neuteboom, E. H. A. Beckers, S. C. J. Meskers, E. W. Meijer and R. A. J. Janssen, *Org. Biomol. Chem.*, 2003, **1**, 198-203.
122. M. Sytnyk, E. D. Głowacki, S. Yakunin, G. Voss, W. Schöfberger, D. Kriegner, J. Stangl, R. Trotta, C. Gollner, S. Tollabimazraehno, G. Romanazzi, Z. Bozkurt, M. Havlicek, N. S. Sariciftci and W. Heiss, *J. Am. Chem. Soc.*, 2014, **136**, 16522-16532.
123. E. D. Głowacki, M. Irimia-Vladu, M. Kaltenbrunner, J. Gsiorowski, M. S. White, U. Monkowius, G. Romanazzi, G. P. Suranna, P. Mastroilli, T. Sekitani, S. Bauer, T. Someya, L. Torsi and N. S. Sariciftci, *Adv. Mater.*, 2013, **25**, 1563-1569.
124. M. Irimia-Vladu, E. D. Głowacki, P. A. Troshin, G. Schwabegger, L. Leonat, D. K. Susarova, O. Krystal, M. Ullah, Y. Kanbur, M. A. Bodea, V. F. Razumov, H. Sitter, S. Bauer and N. S. Sariciftci, *Adv. Mater.*, 2012, **24**, 375-380.
125. Y. Kanbur, M. Irimia-Vladu, E. D. Głowacki, G. Voss, M. Baumgartner, G. Schwabegger, L. Leonat, M. Ullah, H. Sarica, S. Erten-Ela, R. Schwödiauer, H. Sitter, Z. Küçükyavuz, S. Bauer and N. S. Sariciftci, *Org. Electron.*, 2012, **13**, 919-924.
126. E. D. Głowacki, H. Coskun, M. A. Blood-Forsythe, U. Monkowius, L. Leonat, M. Grzybowski, D. Gryko, M. S. White, A. Aspuru-Guzik and N. S. Sariciftci, *Org. Electron.*, 2014, **15**, 3521-3528.
127. M. Gsänger, J. H. Oh, M. Könnemann, H. W. Höffken, A.-M. Krause, Z. Bao and F. Würthner, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2010, **49**, 740-743.
128. W. Hong, Z. Wei, H. Xi, W. Xu, W. Hu, Q. Wang and D. Zhu, *J. Mater. Chem.*, 2008, **18**, 4814-4820.
129. Z. He, D. Liu, R. Mao, Q. Tang and Q. Miao, *Org. Lett.*, 2012, **14**, 1050-1053.
130. Q. Tang, Z. Liang, J. Liu, J. Xu and Q. Miao, *Chem. Commun.*, 2010, **46**, 2977-2979.

Objetivos

El trabajo de investigación de esta Tesis Doctoral se centrará inicialmente en la síntesis de una familia de moléculas poliheteroaromáticas dotadas de centros dadores y aceptores de enlaces de hidrógeno integrados en el propio esqueleto aromático. Para ello se recurrirá a la condensación de dos unidades de 7-azaindol con diversas estructuras aromáticas que actuarán como espaciador central. De este modo, se pretende establecer un proceso de autoensamblaje dirigido por enlaces de hidrógeno recíprocos entre moléculas vecinas, siendo los átomos de nitrógeno de los anillos de piridina los centros aceptores y los NHs de los anillos de pirrol los centros dadores. El establecimiento de estas interacciones intermoleculares persigue la organización supramolecular del material induciendo un mayor grado de ordenamiento en el seno del mismo.



La variedad estructural ofrecida por los diferentes espaciadores aromáticos permitirá llevar a cabo estudios comparativos con los que se tratará de profundizar en el conocimiento de la relación estructura-propiedad dentro de la serie de moléculas poliheteroaromáticas sintetizadas.

El interés de estos estudios se centrará particularmente en analizar el efecto del autoensamblaje sobre las propiedades transportadoras de carga de los materiales sintetizados, para lo cual estos serán evaluados como semiconductores orgánicos transportadores de huecos, empleándolos en la fabricación de transistores orgánicos de efecto campo y en células solares de perovskita.

Objetivos

Capítulo 2

Síntesis y Caracterización

A lo largo de este segundo capítulo se exponen las metodologías sintéticas llevadas a cabo para la obtención de los sistemas poliheteroaromáticos diseñados. A continuación, se detalla la elucidación estructural, basada en experimentos de resonancia magnética nuclear de protón y carbono de todos los productos implicados en la ruta sintética, junto con los resultados procedentes del análisis de los materiales mediante espectroscopia infrarroja. Posteriormente, la estabilidad térmica de los materiales orgánicos se examina mediante análisis termogravimétrico y calorimetría de barrido diferencial. Asimismo, se estudian las propiedades ópticas de las moléculas-objetivo haciendo uso de espectroscopia de absorción y espectroscopia de fluorescencia, tanto en disolución como en estado sólido. Por otra parte, para evaluar las propiedades electroquímicas de los productos sintetizados se recurre a la voltamperometría cíclica. De este modo, la combinación de las técnicas de espectroscopia de absorción y voltamperometría cíclica permite calcular la energía de los orbitales frontera implicados en el transporte de carga eléctrica, y estos resultados se complementan con el cálculo computacional de energías e isosuperficies de HOMO y LUMO empleando cálculos DFT. A partir de todos los datos de caracterización recopilados para los compuestos sintetizados es posible establecer una relación estructura-propiedad que analice la posible influencia de aspectos como la isomería, la expansión de la superficie π -conjugada o el efecto del autoensamblaje sobre las propiedades optoelectrónicas de los nuevos materiales descritos.

2.1. Síntesis de los sistemas poliheteroaromáticos

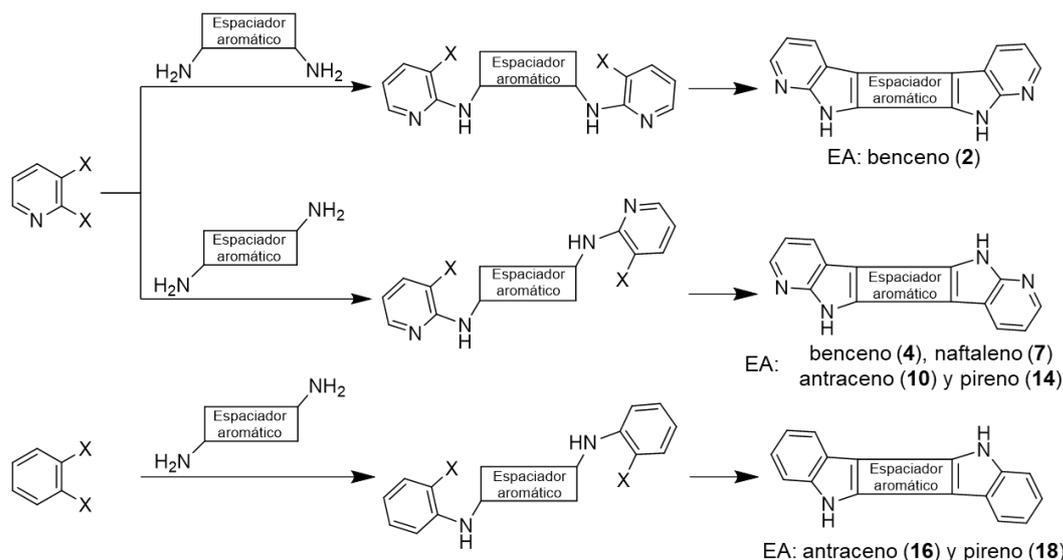
La preparación de moléculas con estructura totalmente conjugada destinadas a estudiar su potencial aplicación en el ámbito de la Electrónica Orgánica debe afrontarse preferiblemente a través de rutas sintéticas sencillas, que favorezca, en la medida de lo posible, la regioespecificidad y estereoespecificidad de las reacciones, y faciliten el aislamiento y purificación de los productos, ya que todo redundará en beneficio de una posible comercialización del material sintético. Siendo este un enfoque que debe tenerse presente en el contexto de una investigación que se desarrolla con la motivación de poder ser transferida a la industria.

Todas estas consideraciones se han tenido en cuenta en el planteamiento de la metodología que conduce a los sistemas poliheteroaromáticos fusionados presentados como objetivo sintético de esta Memoria. Estas moléculas están constituidas por dos unidades de 7-azaindol condesadas con diferentes espaciadores aromáticos para integrar en los extremos del esqueleto poliheteroaromático conjugado centros dadores y aceptores de enlaces de hidrógeno (NH pirrólico y N piridínico, respectivamente). Este diseño estructural tiene la finalidad de promover el autoensamblaje de las moléculas para controlar su ordenamiento en estado sólido y estudiar sus propiedades como materiales semiconductores supramoleculares.

De forma general, tal y como ilustra el Esquema 2.1, las rutas sintéticas diseñadas que se han llevado a cabo para desarrollar el trabajo de síntesis descrito en el presente capítulo constan de dos etapas. La primera de ellas se fundamenta en una reacción de acoplamiento C-N de Buchwald-Hartwig¹ entre una dihalopiridina y la correspondiente diamina aromática. Generalmente esta reacción tiene lugar entre aminas aromáticas o alifáticas y haluros de arilo, se encuentra catalizada por paladio, precisa de la presencia de una base y la asistencia de un ligando, comúnmente fosforado. Cabe destacar la amplia versatilidad estructural que tolera este acoplamiento C-N, pero es igualmente destacable la dificultad que muy frecuentemente entraña la optimización de todas las condiciones de reacción que influyen en el resultado de la misma, resultando si cabe más intrincada en el caso de reacciones que deben llevarse a cabo de forma múltiple en un solo paso de síntesis, como es nuestro caso.

La segunda etapa de la ruta consistirá en una reacción de ciclación intramolecular,² que dará lugar a la formación del anillo de pirrol de las unidades de 7-azaindol situadas en la periferia de los sistemas poliheterocíclicos fusionados establecidos como objetivo. Este acoplamiento intramolecular transcurre a través de una reacción inducida fotoquímicamente y con la asistencia de una base.

Capítulo 2



Esquema 2.1. Ruta sintética general seguida para la preparación de las moléculas-objetivo. EA: espaciador aromático.

El uso de diaminas aromáticas cuyos grupos amino estén situados en posiciones relativas diferentes permitirá adaptar fácilmente la metodología sintética planteada a la preparación de distintos isómeros estructurales, que ofrecerán la posibilidad de ampliar la diversidad estructural de los productos sintetizados. Esta misma ventaja podrá aprovecharse mediante la utilización de diferentes espaciadores aromáticos (Esquema 2.1). Así pues, la variedad de sistemas poliheteroaromáticos sintetizados permitirá analizar aspectos como la isomería, la expansión de la superficie π -conjugada o la geometría de la molécula que nos permitan profundizar en el conocimiento de la relación estructura-propiedad de esta serie de compuestos para afrontar el diseño de nuevas moléculas.

Por otra parte, recurriendo a espaciadores aromáticos de distinta longitud se podrá evaluar el efecto de la expansión de la superficie π -conjugada sobre las propiedades del material. En concreto, los espaciadores centrales empleados serán benceno, naftaleno, antraceno y pireno.

Asimismo, recurriendo a la misma metodología sintética, pero utilizando el correspondiente dihalobenceno como material de partida, se sintetizarán derivados análogos a aquellos basados en la unidad de 7-azaindol pero que, en este caso, tendrán anillos de benceno periféricos en lugar de anillos de piridina. De esta manera, se podrá comparar entre moléculas estructuralmente análogas el potencial del autoensamblaje sobre las propiedades de estos compuestos como materiales semiconductores orgánicos.

Una vez argumentada de forma general el diseño de las rutas sintéticas, a continuación, se procederá a la descripción detallada de todos los protocolos sintéticos

llevados a cabo para acceder a las moléculas-objetivo, la elucidación estructural de cada uno de los compuestos implicados en la ruta sintética, así como la caracterización térmica, óptica y electroquímica, complementado con cálculos computacionales DFT.

2.1.1. Síntesis y caracterización estructural de derivados de benzodi(7-azaindol)

En este apartado se presentan los dos regioisómeros de menor tamaño entre los descritos en esta Memoria, **2**³ y **4**⁴. Ambos isómeros constan de un esqueleto poliheteroaromático totalmente conjugado compuesto por cinco anillos fusionados en los que las unidades de 7-azaindol periféricas se fusionan con un anillo de benceno central a través de distintas posiciones relativas. Esta circunstancia da lugar a dos regioisómeros diferentes en los que las unidades de 7-azaindol quedan orientadas bien hacia el mismo lado del esqueleto poliheteroaromático, como es el caso del derivado **2**, o en sentidos opuestos, originando el compuesto con estructura centrosimétrica, **4**.

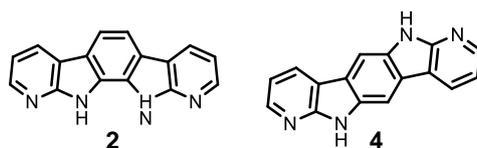
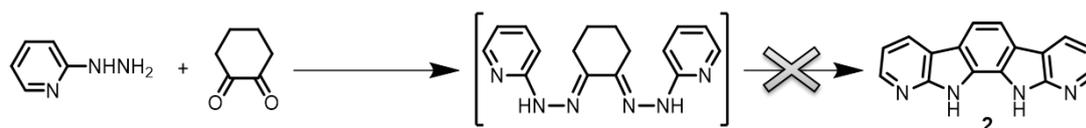


Figura 2.1. Estructura de los derivados de benzodi(7-azaindol).

Cabe reseñar que la primera metodología de síntesis ensayada para el compuesto **2** se basó en la reacción de indolización de Fischer, previamente aplicada para la preparación de indolo[2,3-*a*]carbazol,⁵⁻⁹ pero adaptándola a la utilización de 2-piridilhidrazina y 1,2-ciclohexanodiona.

No obstante, a pesar de que fueron diversas las condiciones de reacción ensayadas (ácido acético junto con ácido trifluoroacético o catálisis con ácido sulfúrico, entre otras), ninguna de ellas condujo a la obtención del producto deseado. Cabe comentar que en estas condiciones tampoco se consiguió aislar la hidrazona intermedia a través de la cual evoluciona la reacción de indolización.



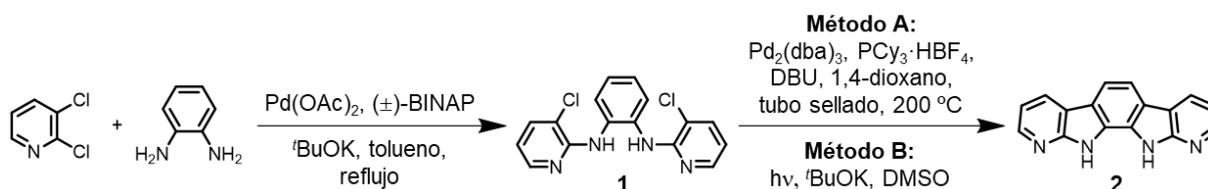
Esquema 2.2. Metodología inicial ensayada para la síntesis de **2** mediante una doble indolización de Fischer.

Por este motivo, se diseñó como recurso alternativo la metodología sintética en dos pasos, esbozada de forma general al inicio de este capítulo y detallada en el Esquema 2.3. La primera etapa de la ruta consiste en una doble reacción de *N*-arilación de Buchwald-

Capítulo 2

Hartwig llevada a cabo entre 2,3-dicloropiridina y *o*-fenilendiamina. Para ello se empleó como catalizador $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ (acetato de paladio(II)), como ligando de fosfina (\pm)-BINAP (2,2'-bis(difenilfosfino)-1,1'-binaftaleno) y como base $t\text{BuOK}$ (*tert*-butóxido de potasio). Dichas condiciones condujeron satisfactoriamente a la formación de la diamina secundaria **1** como consecuencia del acoplamiento regioselectivo a través de la posición 2 del anillo de piridina.

Para completar la ruta sintética se exploraron dos condiciones de reacción alternativas destinadas a la realización de una doble ciclación intramolecular que diese lugar a la formación de los anillos de pirrol integrados en el esqueleto pentacíclico fusionado. Así pues, en primer lugar se llevó a cabo una reacción de acoplamiento arilo-heteroarilo catalizada por paladio (método A).¹⁰ En este caso se utiliza como catalizador de paladio $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ (tris(dibencilidenacetona)dipaladio(0)), como ligando de fosfina $\text{PCy}_3 \cdot \text{HBF}_4$ (triciclohexilfosfina tetrafluoroborato), y como base DBU (1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno), todo ello mezclado en disolución de 1,4-dioxano en un tubo sellado y calentado a 200 °C durante 24 horas. Estas condiciones condujeron al producto deseado con un rendimiento del 36%.



Esquema 2.3. Ruta sintética para el derivado **2**.

Asimismo, también se desarrolló la síntesis de la molécula **2** a través de una doble arilación intramolecular fotoquímica, utilizando para ello una lámpara de media presión de mercurio y simplemente empleando $t\text{BuOK}$ como base en disolución de dimetilsulfóxido (DMSO) (método B). De esta forma, el producto de la *N*-arilación **1** se transforma en **2** tras 2.5 horas de reacción, con una elevada pureza y un rendimiento del 85%. Así pues, dado que la arilación intramolecular inducida fotoquímicamente - *i*) proporciona un elevado rendimiento; *ii*) se completa en un corto periodo de tiempo y *iii*) no implica la utilización de catalizadores, ni conlleva la utilización de altas temperaturas de reacción - será el protocolo sintético que se efectuará de forma generalizada para la preparación de las sucesivas moléculas-objetivo de esta Tesis Doctoral.

Con la finalidad de corroborar el adecuado progreso de la metodología sintética aplicada, se realizó la caracterización estructural de cada uno de los productos de reacción aislados mediante resonancia magnética nuclear de protón (RMN-¹H) y de carbono (RMN-¹³C y DEPT) y espectrometría de masas. De este modo, pudo confirmarse de manera inequívoca todas las moléculas sintetizadas.

En el espectro de RMN- ^1H de **1**, mostrado en la Figura 2.2, se observan tres dobletes de dobletes asignables a los protones de los anillos de piridina identificados como H_a ($\delta = 8.07$ ppm), H_c ($\delta = 7.54$ ppm) y H_b ($\delta = 6.67$ ppm), resultantes del acoplamiento de cada uno de estos núcleos con los otros dos. De igual forma, aparecen las señales correspondientes a los protones del anillo bencénico *o*-disustituido central, ($\text{H}_e + \text{H}_e'$) y ($\text{H}_d + \text{H}_d'$), cuya multiplicidad puede explicarse sobre la base de que si bien ambos pares de núcleos son químicamente equivalentes, no lo son magnéticamente. En cuanto a la señal del NH de la amina, esta se distingue claramente como un singlete ligeramente ensanchado a un desplazamiento químico de 7.40 ppm (H_f). Por su parte, el espectro de RMN- ^{13}C muestra las ocho señales aromáticas esperables, de las cuales, cinco son atribuibles a los CHs (C_B , C_C , C_E , C_F y C_H) y las tres señales restantes a los tres carbonos cuaternarios (C_A , C_D y C_G), como pudo confirmarse a través de la comparación con los espectros de un experimento DEPT.

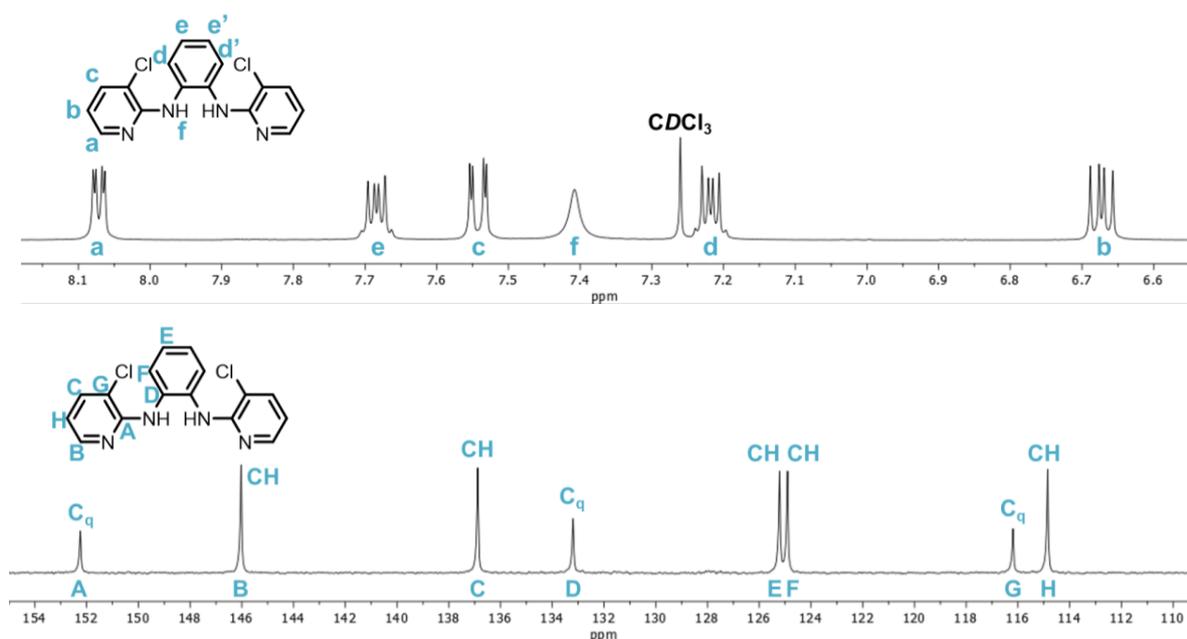


Figura 2.2. Espectros de RMN- ^1H (arriba) y de RMN- ^{13}C (abajo) de *N,N'*-bis(3-cloropiridin-2-il)-1,2-bencenodiamina (**1**).

Por lo que respecta al derivado **2**, la prueba evidente del éxito de la ciclación intramolecular es el desplazamiento hacia campo bajo de la señal correspondiente a los NHs (H_i), cuya detección a $\delta = 11.3$ ppm es fácilmente atribuible a un NH de naturaleza pirrólica (Figura 2.3). Asimismo, la simplicidad de las señales situadas en la zona aromática corrobora que se trata de una molécula simétrica. De nuevo, aparecen los tres dobletes de dobletes correspondientes a los protones de los anillos de piridina, H_c ($\delta = 8.57$ ppm), H_a ($\delta = 8.45$ ppm) y H_b ($\delta = 7.27$ ppm). Otra evidencia de que la segunda etapa ha transcurrido satisfactoriamente es la desaparición del multiplete de segundo orden asociado a H_d y la consiguiente

Capítulo 2

simplificación de la multiplicidad de la señal H_e , que ahora aparece como un singlete situado a $\delta = 8.02$ ppm. En cuanto al espectro de RMN- ^{13}C , se diferencian cuatro CHs asignables a los átomos de carbono C_B , C_C , C_G y C_H , y otras cuatro señales correspondientes a los átomos de carbono cuaternarios (C_A , C_D , C_E y C_F).

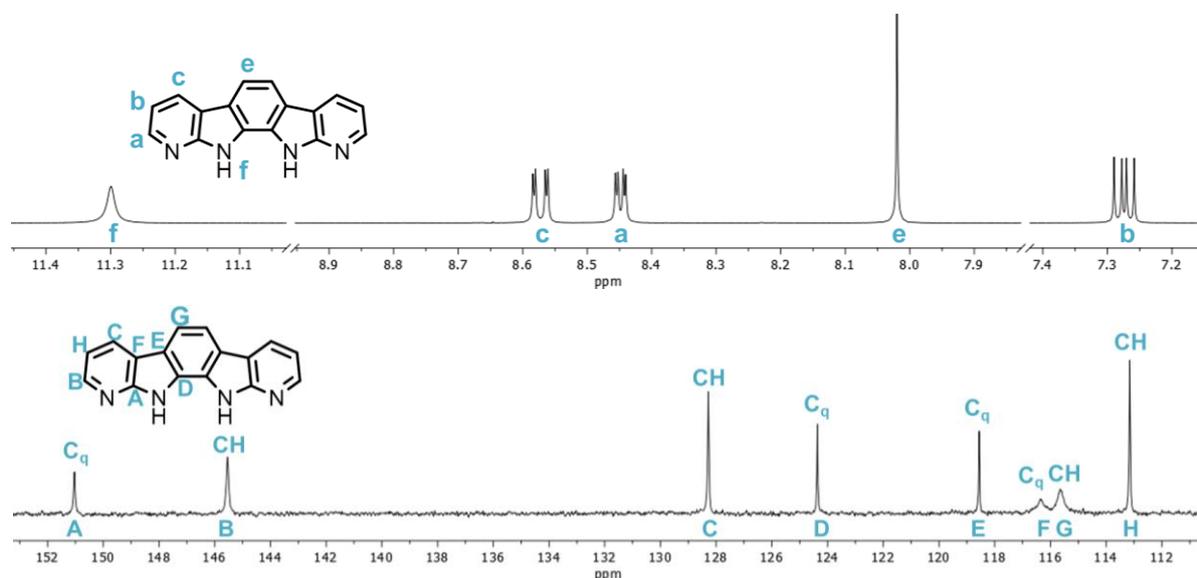
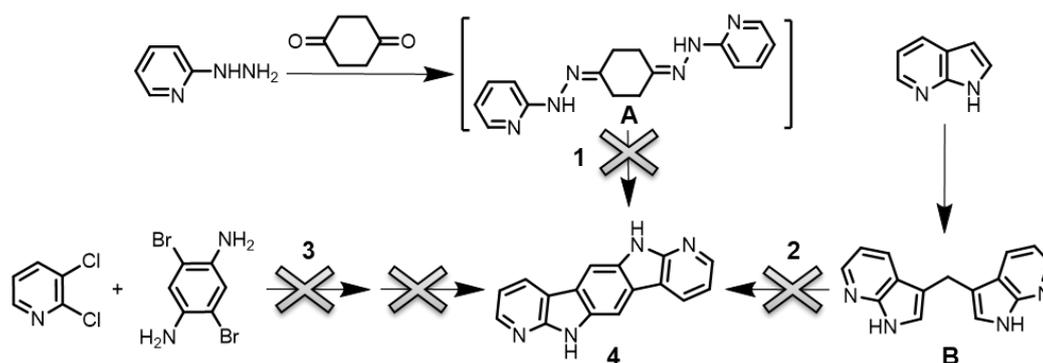


Figura 2.3. Espectros de RMN- 1H (arriba) y de RMN- ^{13}C (abajo) del compuesto **2**.

Tal y como ya se ha introducido anteriormente, con el fin de estudiar el efecto de la isomería sobre las propiedades semiconductoras de sistemas polifusionados que incorporen grupos dadores y aceptores de enlace de hidrógeno capaces de fomentar un proceso de autoensamblaje, se plantea la síntesis del compuesto centrosimétrico **4**, un isómero estructural del derivado **2**.

El principal reto perseguido en el planteamiento de la síntesis del derivado centrosimétrico **4** consiste en el diseño de una ruta regioespecífica, que conduzca únicamente al isómero deseado, y que además implique el menor número de etapas posible. De este modo, tomando como modelo los procedimientos sintéticos previamente descritos para una molécula de simetría equivalente, el derivado indolo[3,2-*b*]carbazol,¹¹ inicialmente se recurrió (del mismo modo que para el compuesto **2**) a una doble indolización de Fischer (Esquema 2.4). Si bien el tratamiento de 1,4-diclohexanodiona con 2-piridilhidrazina a temperatura de reflujo de etanol permitió el aislamiento de la correspondiente hidrazona (A),¹² el posterior calentamiento de la misma en dietilenglicol¹³ o en ácido polifosfórico¹² dio como resultado una mezcla de productos compleja de la que no se pudo identificar el compuesto pentacíclico esperado. Como alternativa a la reacción de indolización de Fischer, se propuso acceder al isómero **4** a través de una reacción de transposición del intermedio 3,3'-bis(7-azaindolil)metano (B). La síntesis de dicho intermedio se llevó a cabo mediante una

condensación entre 7-azaindol y formaldehído empleando para ello un catalizador de iridio ($[\text{Cp}^*\text{IrCl}_2]_2$) en medio básico ($t\text{BuOK}$) y usando metanol simultáneamente como disolvente y reactivo.¹⁴ No obstante, si bien se probaron numerosas condiciones de reacción para transformar el intermedio B en **4**, (como por ejemplo el uso de $\text{CH}(\text{OMe})_3$ (trimetoximetano) en medio ácido utilizando metanol como disolvente,¹⁵ $\text{CH}(\text{OEt})_3$ (trietoxietano), H_2SO_4 o $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ (ácido metanosulfónico) en metanol¹⁶ o I_2 (yodo) en acetonitrilo a reflujo¹⁷) en ninguna de ellas se observó evolución alguna de B hacia el derivado **4**.

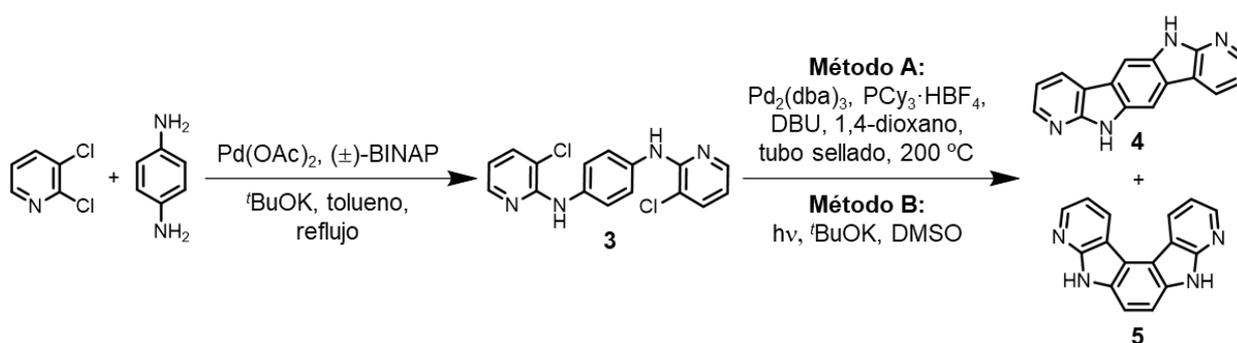


Esquema 2.4. Rutas sintéticas ensayadas para preparar el compuesto **4**. 1) Indolización de Fischer; 2) A través de 3,3'-bis(7-azaindolil)metano; 3) Reacción de *N*-arilación de Buchwald-Hartwig.

Por esta razón, como tercera opción, se decidió recurrir a la secuencia de reacciones constituida por una *N*-arilación de Buchwald-Hartwig, seguida de una arilación intramolecular, utilizando para ello como materiales de partida 1,4-diamino-2,5-dibromobenceno¹⁸ junto con 2,3-dicloropiridina. Sin embargo, mediante las condiciones investigadas, se aisló únicamente el compuesto mono arilado.

Así pues, ante la imposibilidad de sintetizar el derivado **4** de forma regioespecífica a partir de las rutas anteriormente presentadas, se optó por aplicar la misma metodología sintética desarrollada para el compuesto **2**, aunque ello implicara la formación de una mezcla de dos regioisómeros. De esta manera, tal y como refleja el Esquema 2.5, en primer lugar se llevó a cabo una doble *N*-arilación de Buchwald-Hartwig, empleando como reactivos 2,3-dicloropiridina, *p*-fenilendiamina, así como $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ como catalizador, (\pm) -BINAP como ligando de fosfina y $t\text{BuOK}$ como base, lográndose el aislamiento del producto *N,N'*-bis(3-cloropiridin-2-il)-1,4-bencenodiamina, **3**. La siguiente etapa de la ruta consistiría en una doble reacción de cierre de anillo intramolecular que permitiría acceder al esqueleto poliheteroaromático de **4**. No obstante, dependiendo de las posiciones del anillo de benceno central que reaccionasen para producir la ciclación intramolecular, podría obtenerse tanto el compuesto-objetivo **4**, como su regioisómero.

Con la intención de explorar si las condiciones de reacción podrían condicionar la regioquímica de la misma, se ensayaron los dos métodos previamente descritos para el compuesto **2** (Esquema 2.5). De este modo, se realizó el doble acoplamiento arilo-heteroarilo catalizado por paladio siguiendo las condiciones descritas previamente (Método A: Pd₂(dba)₃, PCy₃·HBF₄ y DBU en 1,4-dioxano a 200 °C durante 24 h, 85%). Asimismo, también se evaluó la doble arilación intramolecular activada fotoquímicamente (Método B: ^tBuOK en DMSO durante 2.5 h, 79%). En ambos casos la proporción de regioisómeros, **4:5**, obtenida en el crudo de reacción fue próxima a 1:1, tal y como pudo comprobarse mediante la integración de las correspondientes señales del espectro de RMN-¹H de dicho crudo.⁴



Esquema 2.5. Ruta sintética desarrollada para la síntesis de los regioisómeros **4** y **5**.

El análisis espectroscópico mediante RMN-¹H y RMN-¹³C permitió efectuar la elucidación estructural tanto del intermedio **3** como de los regioisómeros pentacíclicos **4** y **5**.

La Figura 2.4 muestra el espectro de RMN-¹H de **3**, en el que pueden apreciarse los tres dobletes de dobletes atribuidos a los anillos de piridina, H_a ($\delta = 8.11$ ppm), H_c ($\delta = 7.55$ ppm) y H_b ($\delta = 6.67$ ppm), junto con la señal asociada al anillo de benceno central (H_d), que se manifiesta como un singlete a $\delta = 7.59$ ppm con una integración a cuatro protones. Además, la señal correspondiente al NH de la amina (H_e) se muestra como un singlete a $\delta = 6.93$ ppm. Por otro lado, en el espectro de RMN-¹³C se localizan cuatro señales de CHs (C_B, C_C, C_G y C_E), entre las que destaca especialmente la de mayor intensidad perteneciente a los cuatro CHs del anillo de benceno (C_E). También se detectan las tres señales restantes correspondientes a los carbonos cuaternarios (C_A, C_D y C_F).

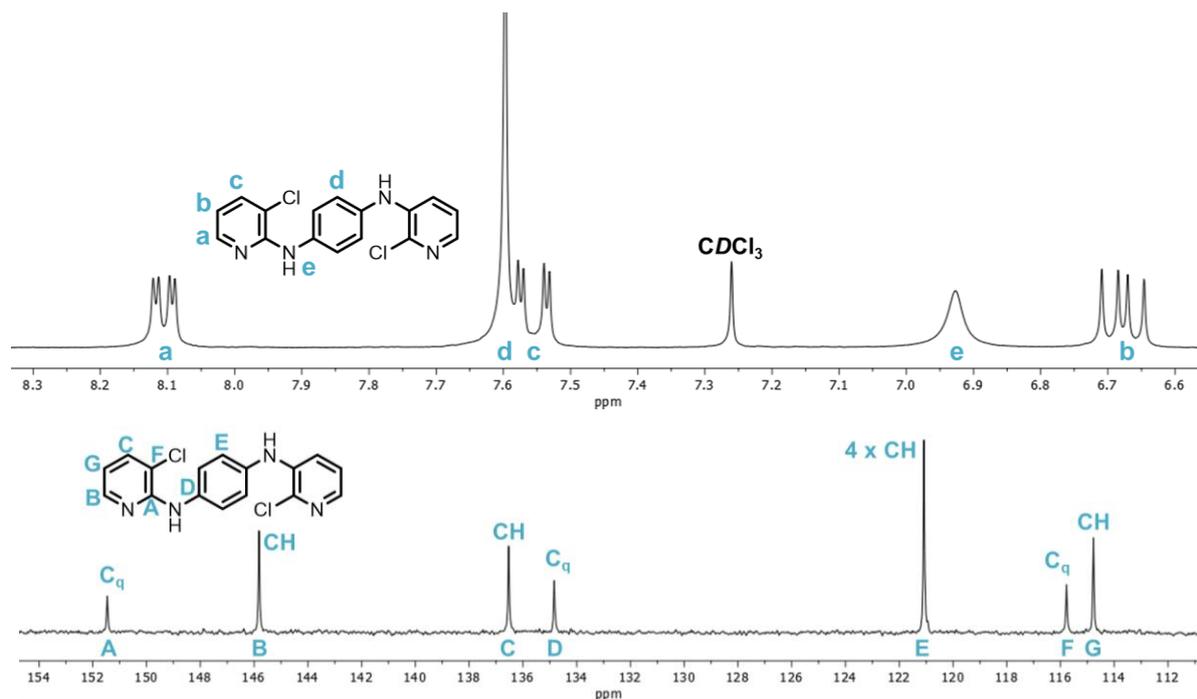


Figura 2.4. Espectros de RMN- ^1H (arriba) y de RMN- ^{13}C (abajo) de *N,N'*-bis(3-cloropiridin-2-il)-1,4-bencenodiamina (3).

Para la caracterización del compuesto **4** como semiconductor orgánico, resulta imprescindible su aislamiento de la mezcla de regioisómeros procedente de ambos métodos. Desafortunadamente, la baja solubilidad de la mezcla no permitió llevar a cabo la separación de los isómeros mediante cromatografía o cristalización. Por este motivo, se decidió recurrir a la sublimación en gradiente de temperatura en condiciones de alto vacío, ya que la diferente estructura molecular podría dar lugar a una diferencia en las presiones de vapor de ambos isómeros y favorecer la purificación. De este modo, se realizaron sucesivas sublimaciones, en las que las fracciones menos volátiles se resublimaron para ir enriqueciendo el sólido sublimado en uno de los isómeros, permitiendo de esta manera su purificación y aislamiento, tal y como puede apreciarse en la evolución de los espectros de RMN- ^1H mostrada en la Figura 2.5.

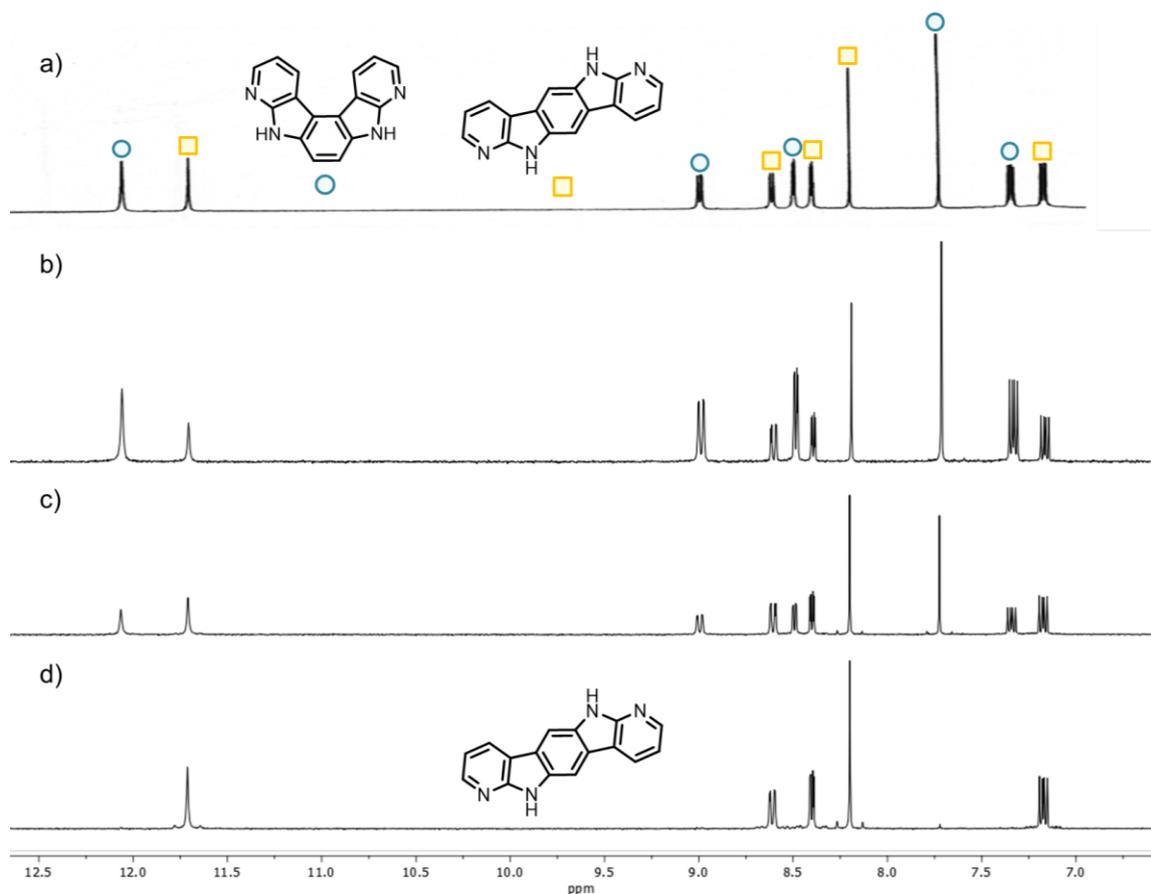


Figura 2.5. Espectros de RMN-¹H de las fracciones aisladas durante la purificación de la mezcla de regioisómeros **4** y **5** mediante sublimación en gradiente de temperatura. a) Crudo de reacción; b) Primera sublimación; c) Segunda sublimación; d) Producto aislado tras sucesivas sublimaciones.

Dado que tanto **4** como **5** exhiben espectros de RMN-¹H y RMN-¹³C muy similares, fue preciso llevar a cabo experimentos de RMN bidimensionales de NOESY (Espectroscopia de efecto nuclear de Overhauser, *Nuclear Overhauser Effect Spectroscopy*) para determinar con total certeza la identidad del esqueleto pentacíclico del regioisómero recogido. A partir de este ensayo, es posible detectar la correlación entre protones que se encuentran próximos en el espacio y pueden manifestar efecto NOE. Así pues, atendiendo a la estructura de ambos isómeros, la señal que mayor información proporciona para la identificación estructural del compuesto aislado es la correspondiente al protón situado en el anillo de benceno central H_d ($\delta = 8.20$ ppm). Dicho átomo mostraría efecto NOE con H_c y H_e en el isómero lineal **4**, mientras que, por el contrario, en el compuesto **5** únicamente presentaría correlación NOE con el protón del anillo de pirrol H_e. De esta forma, si atendemos a las correlaciones observadas en el espectro de NOESY de la Figura 2.6, puede distinguirse claramente que H_d establece efecto NOE con H_e ($\delta = 11.7$ ppm) y H_c ($\delta = 8.60$ ppm) demostrando su proximidad en el espacio. Este hecho confirma, sin lugar a dudas, que las fracciones menos volátiles recogidas durante el procedimiento de purificación por sublimación en gradiente de temperatura de la mezcla de

isómeros correspondían al compuesto **4**, ya que es el único que, por su estructura, puede manifestar simultáneamente las correlaciones detectadas.

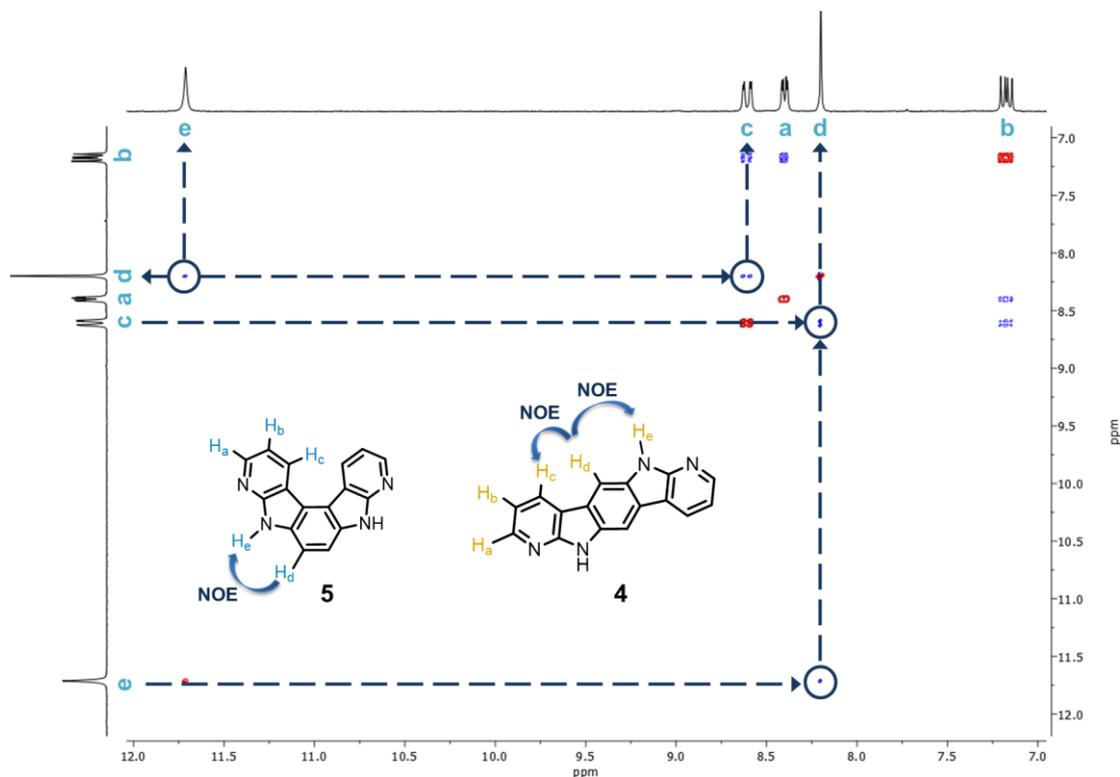


Figura 2.6. Espectro bidimensional de NOESY registrado para el compuesto aislado mediante sublimación. Las señales relacionadas con el efecto NOE se muestran en azul, y las más relevantes se encuentran rodeadas por un círculo azul.

La caracterización estructural de **4** se completó mediante su espectro de RMN-¹³C (Figura 2.7), que presenta las cuatro señales esperables pertenecientes a los CHs (C_B, C_D, C_G y C_H) y otras cuatro atribuidas a los átomos de carbono cuaternarios (C_A, C_C, C_E y C_F).

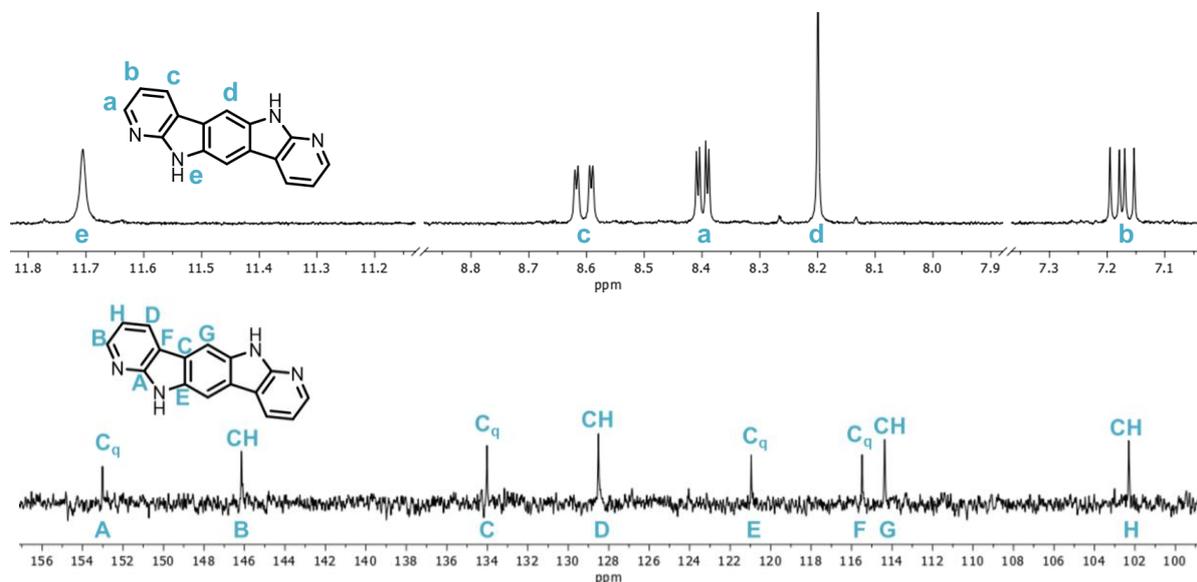
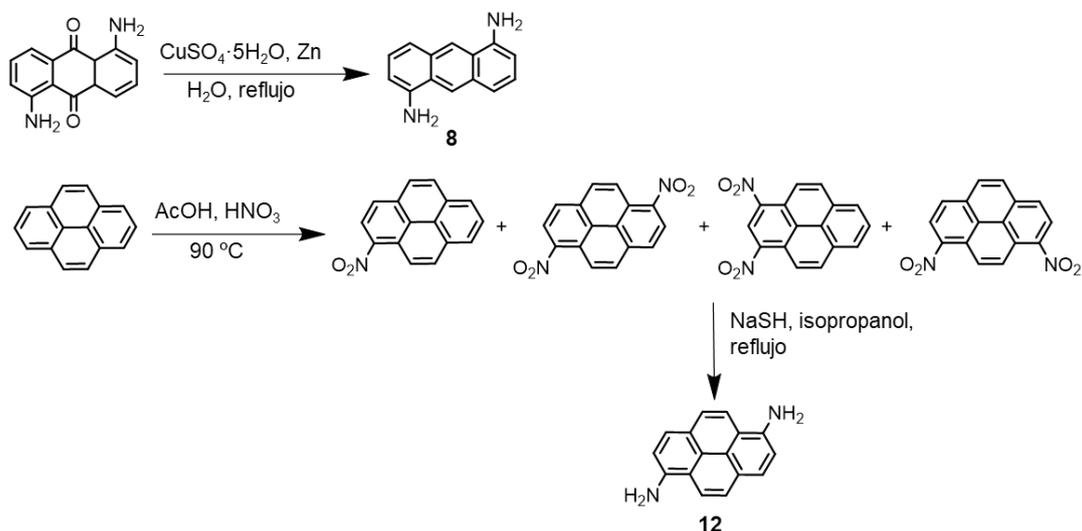


Figura 2.7. Espectros de RMN-¹H (arriba) y de RMN-¹³C (abajo) del derivado centrosimétrico **4**.

2.1.2. Síntesis y caracterización estructural de los derivados autoensamblables con una estructura conjugada expandida

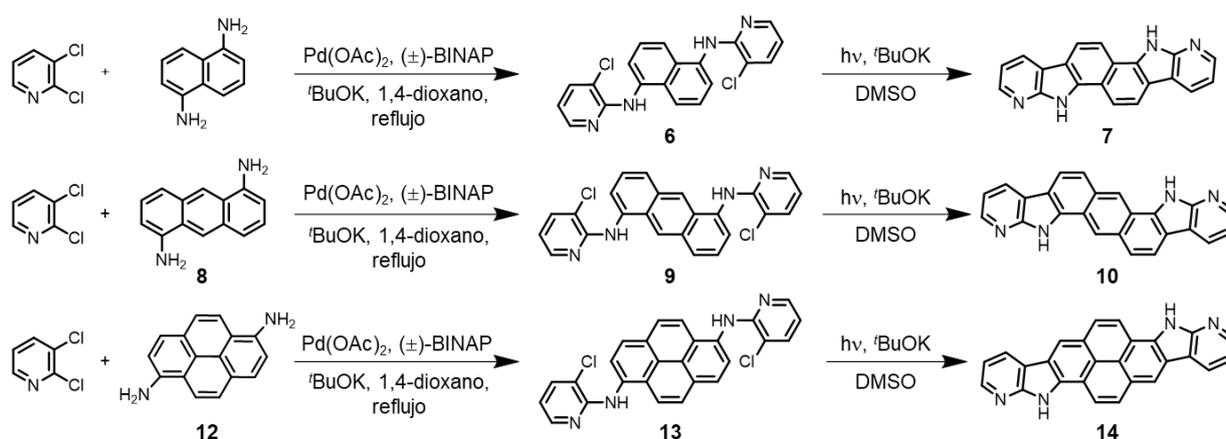
Puesto que uno de los objetivos planteados para esta Tesis Doctoral es evaluar en qué medida repercute la extensión de la superficie π -conjugada del espaciador central en la aptitud como semiconductor orgánico de los sistemas poliheteroaromáticos diseñados, se llevó a cabo la síntesis de tres moléculas centrosimétricas adicionales, que incorporan como núcleo central la estructura de naftaleno, antraceno y pireno, para así obtener los compuestos **7**, **10** y **14**, respectivamente.¹⁹⁻²¹

Del mismo modo que para las moléculas precedentes, la metodología sintética propuesta para acceder a los sistemas fundamentados en las unidades centrales de naftaleno, antraceno y pireno toman como punto de partida sus correspondientes diaminas aromáticas. Dichas aminas son 1,5-diaminonaftaleno, 1,5-diaminoantraceno y 1,6-diaminopireno. Si bien la diamina derivada de naftaleno se encuentra comercialmente disponible, las diaminas de antraceno y pireno hubo que prepararlas siguiendo los protocolos sintéticos descritos en la bibliografía.^{22, 23} Así, la síntesis de 1,5-diaminoantraceno se efectuó mediante la reducción de 1,5-diamino-9,10-antraquinona empleando para ello Zn (zinc) y $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (sulfato de cobre(II)) en medio básico y a temperatura de reflujo (Esquema 2.6). Por su parte, 1,6-diaminopireno se sintetizó en dos etapas llevando a cabo, en primer lugar, la nitración de pireno utilizando, HNO_3 en CH_3COOH (ácido acético) a una temperatura de 90 °C. Esta reacción dio lugar a una mezcla de compuestos nitrados en distintas posiciones del esqueleto de pireno, la cual se sometió, sin proceder a su separación, a una reacción de reducción de los grupos nitro a amino con NaSH (hidrosulfuro de sodio) en isopropanol y a temperatura de reflujo, de cuyo crudo de reacción se pudo aislar mediante cromatografía en columna el isómero deseado sustituido en las posiciones 1 y 6.



Esquema 2.6. Metodología sintética para acceder a las diaminas aromáticas de partida **8** y **12**.

Una vez disponibles todas las diaminas de partida, tal y como muestra el Esquema 2.7, estas se emplearon en la doble reacción de *N*-arilación de Buchwald-Hartwig con 2,3-dicloropiridina, utilizando (\pm)-BINAP, Pd(OAc)₂, ^tBuOK y 1,4-dioxano. A continuación, cada uno de los productos *N*-arilados (**6**, **9** y **13**) experimentaron una doble arilación intramolecular promovida fotoquímicamente durante un periodo de tiempo de 2-3 horas y en presencia de ^tBuOK como base y usando DMSO como disolvente. En todos los casos se obtuvo cada uno de los sistemas poliheteroaromáticos deseados con rendimientos de moderados a altos (65% para **7**, 96% para **10** y 79% para **14**).



Esquema 2.7. Ruta sintética para la preparación de **7**, **10** y **14** mediante una doble *N*-arilación y una doble arilación intramolecular fotoquímica.

La identidad de todos los productos intermedios y finales aislados se verificó mediante resonancia magnética nuclear. Como se puede comprobar en los espectros de RMN-¹H de los tres compuestos intermedios **6** (Figura 2.7), **9** (Figura 2.9) y **13** (Figura 2.10), todos ellos presentan una serie de características espectroscópicas comunes asignadas a los anillos de piridina externos. Así pues, en todos los espectros se detectan tres dobletes de dobletes atribuidos a los tres protones situados en las diferentes posiciones de dichos anillos, en un rango de desplazamiento químico bastante similar en los tres casos. Dichos protones se identifican como H_a (δ = 8.09-8.12 ppm), H_c (δ = 7.64-7.71 ppm) y H_b (δ = 6.73-6.76 ppm). Asimismo, como rasgo estructural común, los tres intermedios poseen dos NHs equivalentes cuya señal es fácilmente identificable como un singlete ancho registrado a un desplazamiento químico de δ = 7.39 ppm para **6**, δ = 7.65 ppm para **9** y δ = 7.57 ppm en el caso de **13**.

Junto a estas señales comunes, para cada intermedio se reconocen las señales propias de los fragmentos aromáticos centrales que los diferencian. En el caso del derivado **6**, se pueden distinguir claramente las tres señales correspondientes a la unidad de naftaleno 1,5-disustituida situadas a un desplazamiento químico δ = 8.13 ppm (H_i), δ = 7.83 ppm (H_d) y

Capítulo 2

$\delta = 7.55$ ppm (H_e) (Figura 2.8). Atendiendo a su espectro de RMN- ^{13}C , este revela seis señales pertenecientes a los CHs y cuatro asociadas a carbonos cuaternarios.

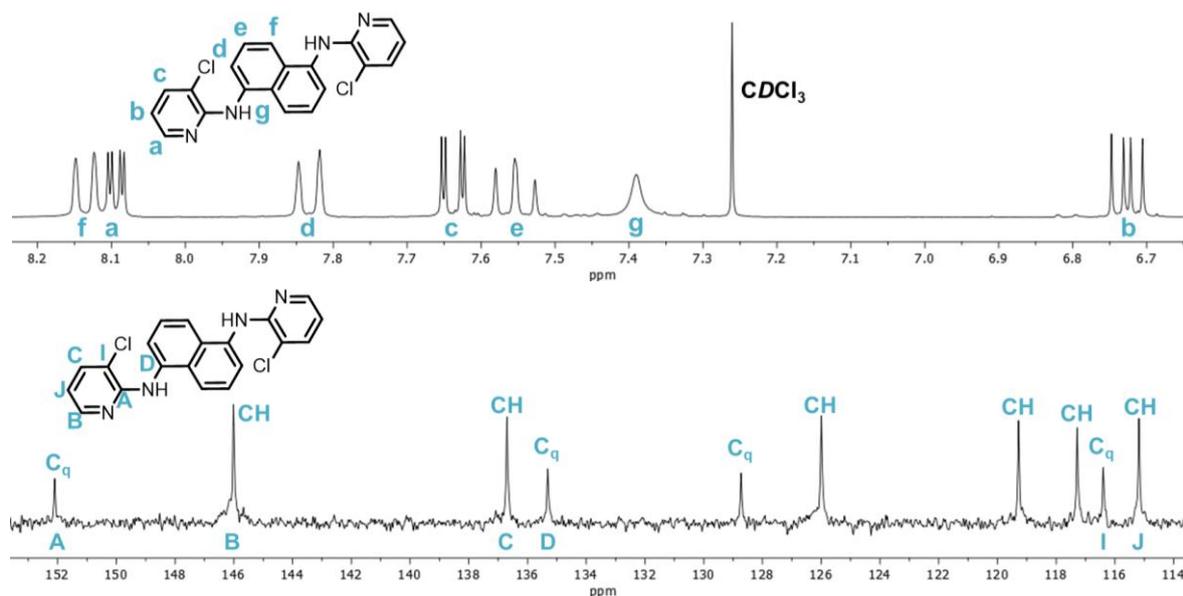


Figura 2.8. Espectros de RMN- 1H (arriba) y de RMN- ^{13}C (abajo) de *N,N'*-bis(3-cloropiridin-2-il)-1,5-naftalenodiamina (**6**).

Por lo que respecta al intermedio **9**, en su espectro de RMN- 1H (Figura 2.9), además de las señales previamente comentadas pertenecientes a los anillos de piridina, también se distinguen aquellas correspondientes al antraceno al que se enlazan las piridinas. La señal más fácilmente asignable es la situada a mayor campo ($\delta = 8.57$ ppm), cuya multiplicidad en forma de singlete permite atribuirle al protón de la posición 9 del anillo de antraceno (H_g). Junto a ellas aparecen dos dobletes de los protones H_f ($\delta = 8.09$ ppm) y H_d ($\delta = 7.86$ ppm), así como el triplete resultante del acoplamiento de H_e ($\delta = 7.51$ ppm) con los núcleos H_d y H_f . Por su parte, el número y desplazamiento químico de las señales del espectro de RMN- ^{13}C coincide plenamente con lo esperado.

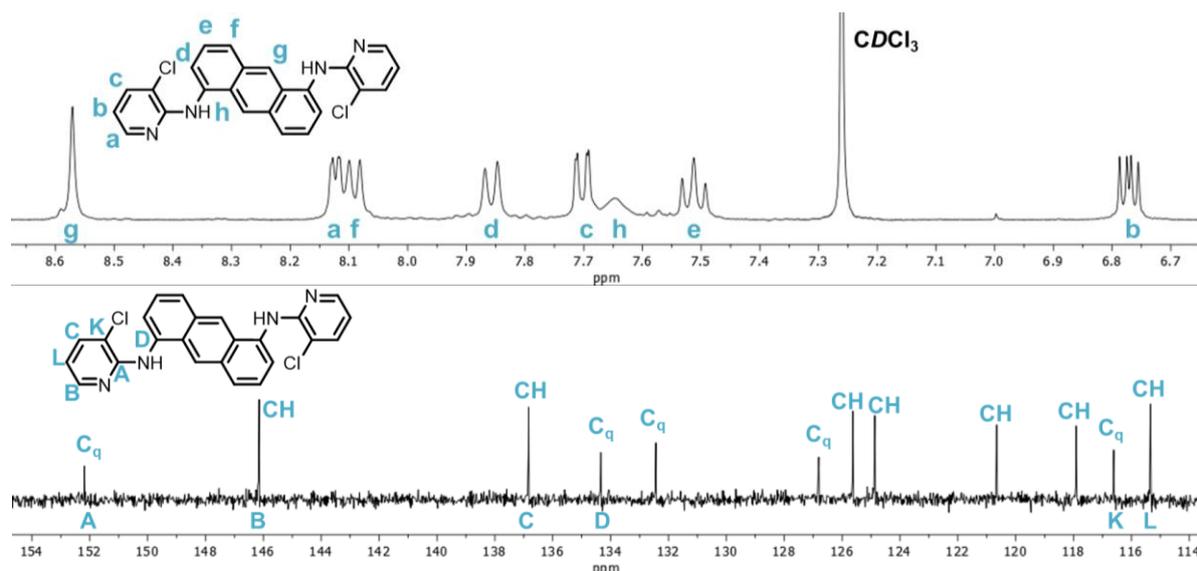


Figura 2.9. Espectros de RMN- ^1H (arriba) y de RMN- ^{13}C (abajo) de *N,N'*-bis(3-cloropiridin-2-il)-1,5-antracenediamina (**9**).

En el espectro de protón de **13** (Figura 2.10), el tercer intermedio sintetizado, también se observan cuatro dobletes atribuibles al espaciador de pireno. La distribución de intensidades de dichos dobletes parece indicar que se produce el acoplamiento mutuo entre H_e ($\delta = 8.52$ ppm) y H_d ($\delta = 8.17$ ppm) y entre H_f ($\delta = 8.13$ ppm) y H_g ($\delta = 8.06$ ppm). Por lo que respecta al espectro de carbono, se distingue con claridad siete CHs y seis carbonos cuaternarios, que se corresponden con el resultado esperado para una molécula con la simetría del compuesto **13**.

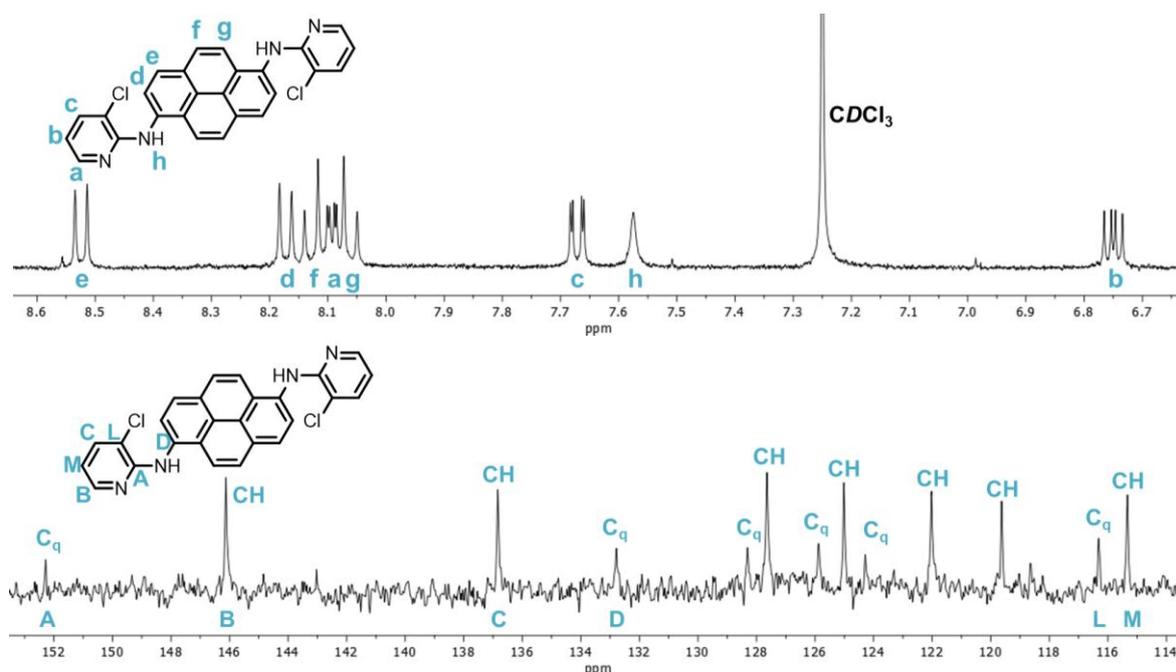


Figura 2.10. Espectros de RMN- ^1H (arriba) y de RMN- ^{13}C (abajo) de *N,N'*-bis(3-cloropiridin-2-il)-1,6-pirenodiamina, **13**.

Del mismo modo a como se ha descrito para los compuestos intermedios de la ruta sintética, los productos finales obtenidos mediante la reacción de ciclación intramolecular presentan unas características estructurales comunes y, en consecuencia, sus espectros de RMN-¹H muestran ciertos rasgos comunes. Entre ellos destacan, en primer lugar, las tres señales atribuidas a los protones de los anillos de piridina (H_c, H_a y H_b). Asimismo, como resultado de la formación de los enlaces C-C de los anillos de pirrol, la señal del protón H_d, perteneciente a los fragmentos aromáticos centrales de los compuestos intermedios **6**, **9** y **13**, ya no aparece en los espectros de sus respectivos compuestos finales **7** (Figura 2.11) **10** (Figura 2.12) y **14** (Figura 2.13). Por otro lado, la prueba evidente de la formación de dichos compuestos es el acusado desplazamiento hacia campo bajo experimentado por la señal de los NHs que, al formar parte de un anillo de pirrol, en los sistemas aromáticos totalmente fusionados se localizan a $\delta = 12.80$ ppm (**7**), $\delta = 12.84$ ppm (**10**) y $\delta = 12.94$ ppm (**14**).

En el caso particular de **7**, además de las señales acabadas de especificar, las señales atribuidas a los núcleos del fragmento de naftaleno H_e y H_f aparecen como dos dobletes de segundo orden situados a un desplazamiento químico de $\delta = 8.43$ ppm y $\delta = 8.38$ ppm, respectivamente (Figura 2.11).

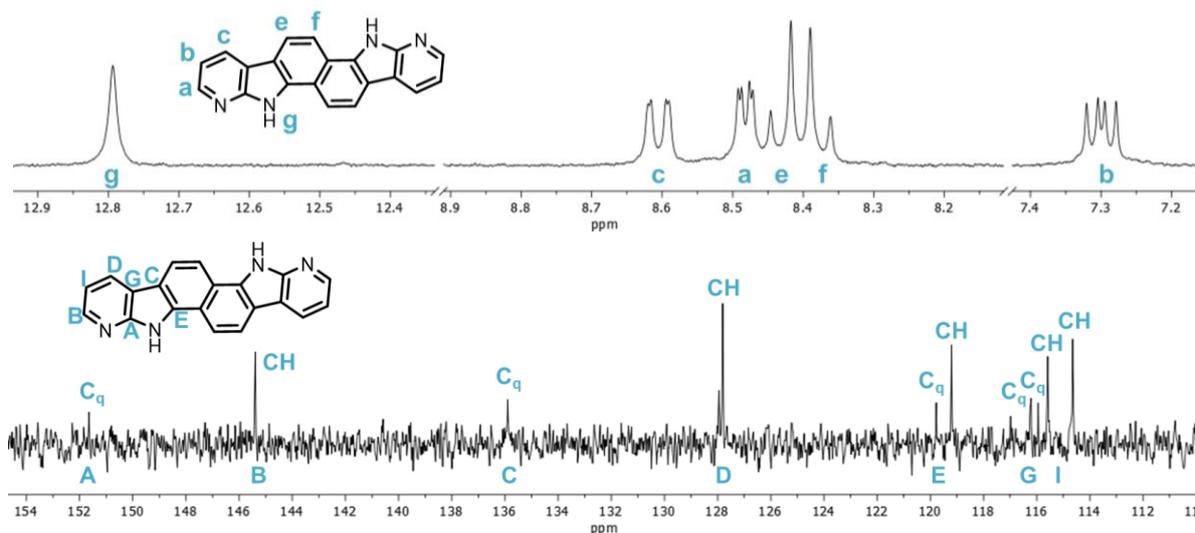


Figura 2.11. Espectros de RMN-¹H (arriba) y de RMN-¹³C (abajo) del compuesto **7**.

En cuanto al espectro de RMN-¹H de **10** (Figura 2.12), junto a las señales de las unidades de 7-azaindol nuevamente pueden asignarse fácilmente los dos dobletes resultantes del acoplamiento entre H_e y H_f, así como el singlete del protón H_g situado en el anillo de benceno central del antraceno. Por su parte, el espectro de RMN-¹³C muestra las seis señales correspondientes a los CHs y las seis de los carbonos cuaternarios.

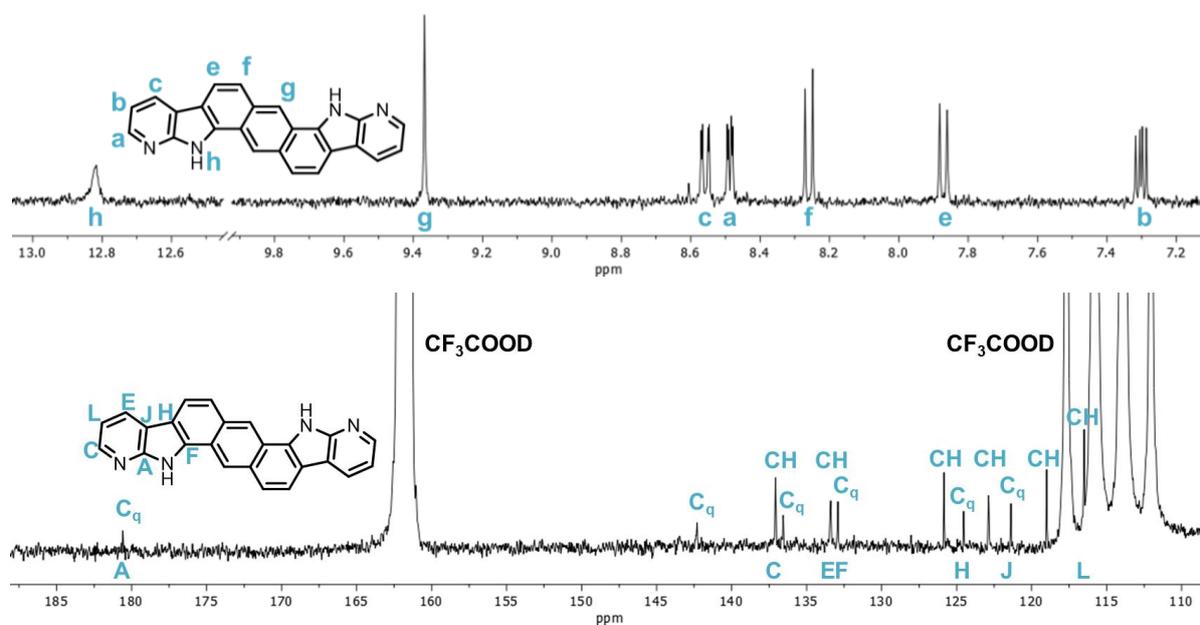


Figura 2.12. Espectros de $\text{RMN-}^1\text{H}$ (arriba) y de $\text{RMN-}^{13}\text{C}$ (abajo) del derivado de antraceno **10**.

Finalmente, además de las señales de los fragmentos de 7-azaindol, en el espectro de **14** se observan las señales asignadas a los protones del núcleo de pireno cuya multiplicidad, tal y como era de esperar, se ha simplificado respecto a las de su predecesor **13** (Figura 2.13). En este sentido, es reseñable la identificación del singlete correspondiente a H_e y de los dos dobletes atribuidos a H_f y H_g . Cabe comentar que la bajísima solubilidad de **14**, poco sorprendente para un sistema poliheteroaromático fusionado de esta naturaleza, impidió la adquisición de su espectro de $\text{RMN-}^{13}\text{C}$.

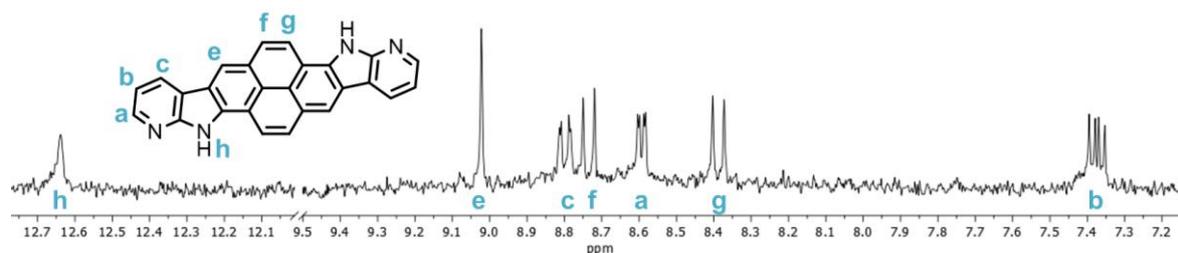


Figura 2.13. Espectro de $\text{RMN-}^1\text{H}$ del derivado de pireno **14**.

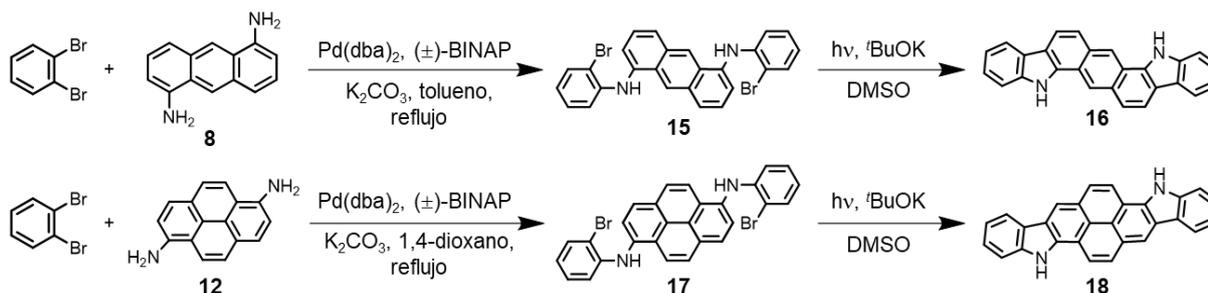
2.1.3. Síntesis y caracterización estructural de derivados no autoensamblables

Dado que uno de los fundamentos en los que se basa esta Tesis Doctoral radica en el diseño de nuevos materiales con una estructura molecular tal que permita inducir cierto control sobre la organización supramolecular de los mismos mediante el establecimiento de enlaces de hidrógeno, y cómo dicha estructuración puede condicionar las propiedades semiconductoras del material, en el caso de los compuesto que resultan especialmente

Capítulo 2

interesantes, será necesario comparar los derivados autoensamblables, descritos a lo largo de los apartados precedentes, con sus análogos estructurales que carecen de la capacidad para autoensamblarse. Para ello se llevó a cabo la síntesis de las moléculas centrosimétricas **16** y **18**²¹ que se correlacionan con el derivado de antraceno **10** y el de pireno **14**, pero en los que los anillos externos de piridina de la unidad de 7-azaindol se han reemplazado por anillos de benceno (Esquema 2.8).

La ruta sintética propuesta para la preparación regioselectiva de los derivados de antraceno **16** y pireno **18** consiste en una adaptación de la metodología sintética previamente presentada.²⁴ Así, los anillos de benceno de los extremos de las moléculas se incorporaron en sus estructuras mediante una reacción de acoplamiento de Buchwald-Hartwig entre *o*-dibromobenceno y las diaminas aromáticas 1,5-diaminoantraceno (**8**) y 1,6-diaminopireno (**12**), respectivamente. A diferencia de las reacciones de *N*-arilación en las que intervenía 2,3-dicloropiridina, en este caso se usó Pd(dba)₂ (bis(dibencilidenacetona)paladio(0)) como catalizador, combinado con (±)-BINAP como ligando de fosfina y K₂CO₃ (carbonato de potasio) como base. Sin embargo, las condiciones más adecuadas para conseguir la formación del intermedio **15** se desarrollaron empleando tolueno como disolvente, mientras que en el caso del intermedio **17** fue 1,4-dioxano el disolvente que ofreció las condiciones más favorables. Una vez más, siguiendo el protocolo optimizado con anterioridad para el resto de sistemas policíclicos, la formación de los enlaces C–C que conducen a la ciclación intramolecular fue realizada fotoquímicamente (^tBuOK, DMSO, 2-4 h) permitiendo el aislamiento con buenos rendimientos de los sistemas poliheteroaromáticos **16** (67%) y **18** (97%).



Esquema 2.8. Ruta sintética seguida para la preparación de los derivados **16** y **18**.

El espectro de RMN-¹H de **15** (Figura 2.14) presenta las señales esperables para una molécula simétrica que posee dos anillos de benceno *orto*-disustituidos enlazados a un núcleo de antraceno central a través de sus NHs situados en posiciones 1 y 5. En este sentido, se distinguen los protones pertenecientes a los anillos de benceno de los extremos, H_d (δ = 7.60 ppm), H_b (δ = 7.10 ppm), H_a (δ = 6.96 ppm) y H_c (δ = 6.75 ppm). Asimismo, se identifican las señales propias de los protones del fragmento de antraceno (H_h, H_g, H_f y H_e), cuyo pico más

fácilmente asignable es el singlete correspondiente al protón ubicado en la posición 9 (H_h) de la unidad de antraceno, que aparece mucho más desapantallado ($\delta = 8.64$ ppm) que el resto de protones. Junto a estas señales, pero situada a menor desplazamiento químico, también se detecta la señal atribuida a las aminas secundarias como un singlete ancho situado a $\delta = 6.52$ ppm. Por su parte, en el espectro de RMN- ^{13}C se detectan ocho señales relacionadas con los CHs y cinco señales a los carbonos cuaternarios.

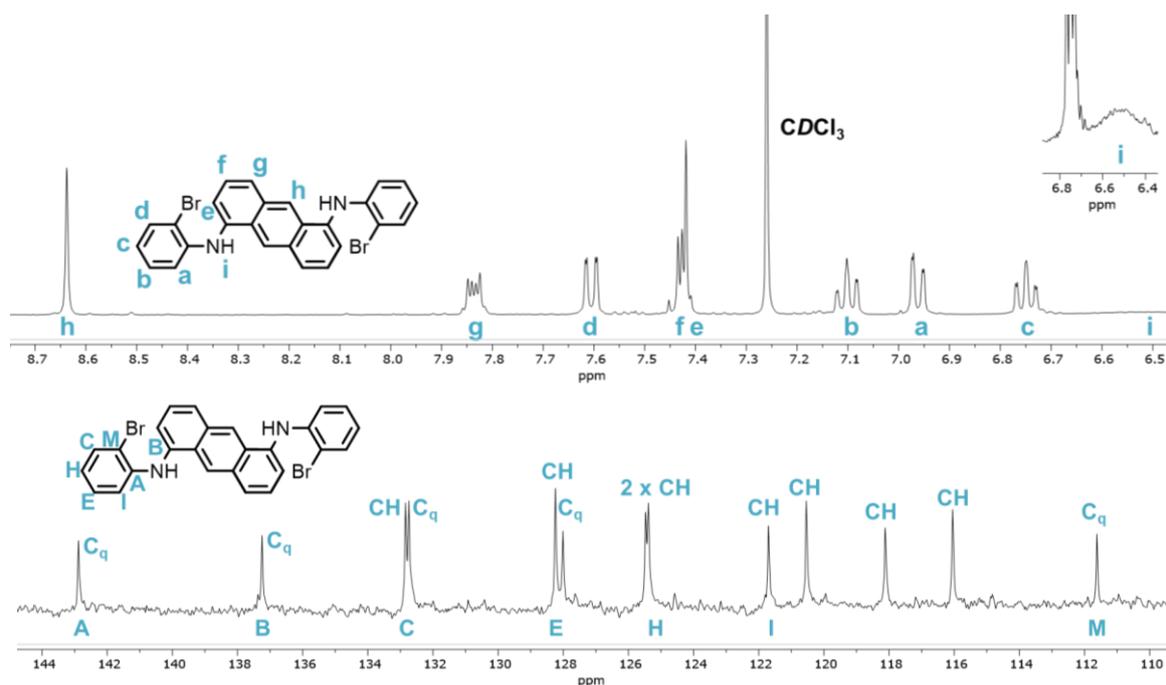


Figura 2.14. Espectros de RMN- 1H (arriba) y RMN- ^{13}C (abajo) del producto *N*-arilado **15**.

La correcta transformación de **15** en el derivado heptacíclico fusionado **16** se pudo confirmar, en primer lugar, por la aparición en el espectro de RMN- 1H (Figura 2.15) de un singlete a un desplazamiento químico $\delta = 12.49$ ppm, atribuible a los NHs pertenecientes a los anillos de pirrol formados tras el cierre intramolecular. Por otro lado, en dicho espectro se visualizan las señales asociadas a los protones de los anillos de benceno periféricos H_d ($\delta = 8.26$ ppm), H_a ($\delta = 7.69$ ppm), H_b ($\delta = 7.41$ ppm) y H_c ($\delta = 7.26$ ppm). Además, como consecuencia de la formación del enlace C-C, se observa también la desaparición de la señal previamente asignada a H_e y la consiguiente simplificación de la multiplicidad de los núcleos H_f y H_g . En lo que concierne al espectro de RMN- ^{13}C , se identifican las siete señales asignadas a los CHs del esqueleto fusionado y seis señales adicionales referidas a los carbonos cuaternarios.

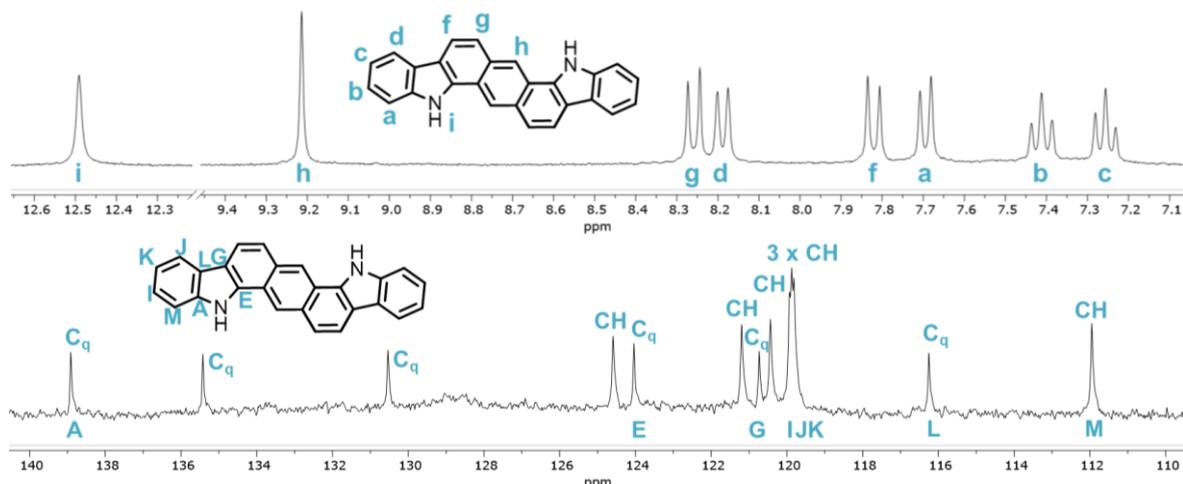


Figura 2.15. Espectros de RMN-¹H (arriba) y RMN-¹³C (abajo) del derivado de antraceno **16**.

Por lo que respecta al producto de *N*-arilación **17**, en su espectro de RMN-¹H (Figura 2.16) se pueden identificar dos grupos de señales situados en un rango de desplazamiento químico bien diferenciado, y que corresponden a los protones de los anillos de benceno periféricos y a los del núcleo de pireno. A menor desplazamiento químico se localizan las señales propias de los protones de los anillos de benceno, H_d ($\delta = 7.60$ ppm), H_b ($\delta = 7.09$ ppm), H_a ($\delta = 6.88$ ppm) y H_c ($\delta = 6.75$ ppm), así como la señal perteneciente a las aminas secundarias, que aparecen como un singlete más apantallado a $\delta = 6.68$ ppm. Por otro lado, situadas a mayor desplazamiento químico se identifican las señales atribuibles al espaciador central de pireno, H_f ($\delta = 8.15$ ppm), H_g ($\delta = 8.14$ ppm), H_e ($\delta = 8.04$ ppm) y H_h ($\delta = 7.97$ ppm). En cuanto al espectro de RMN-¹³C, se pueden apreciar todas las señales esperables para el producto de *N*-arilación **17**.

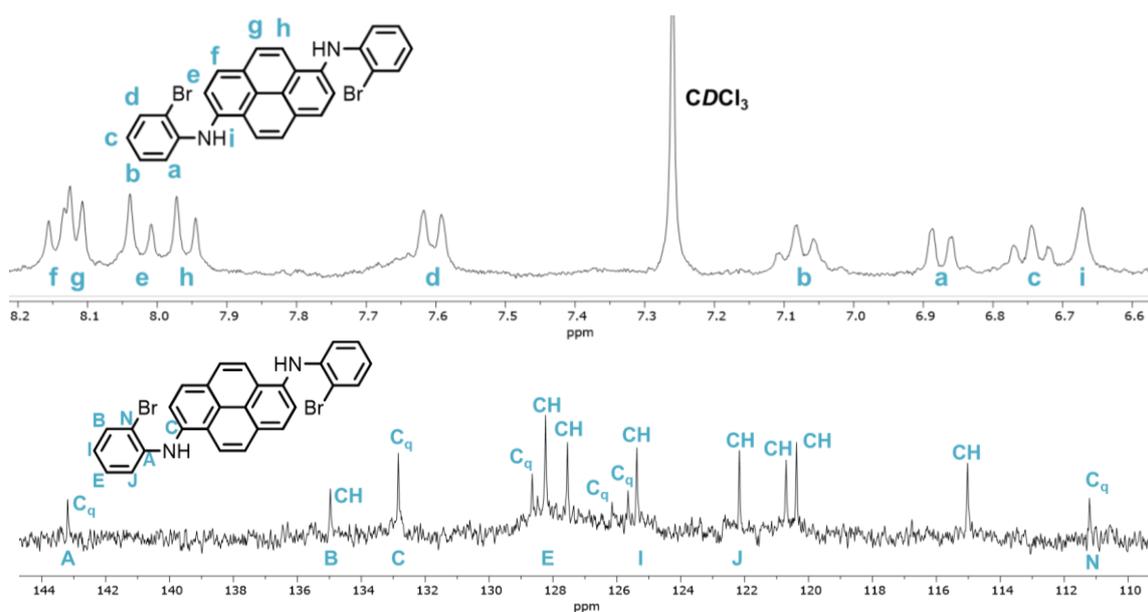


Figura 2.16. Espectros de RMN-¹H (abajo) y RMN-¹³C (abajo) del intermedio *N,N'*-bis(2-bromofenil)-1,6-pirenodiamina (**17**).

De igual manera que para el resto de derivados poliheteroaromáticos fusionados descritos, la prueba inequívoca de la formación del producto final **18**, a partir de su predecesor **17**, es la aparición del singlete a $\delta = 12.32$ ppm en su espectro de RMN- ^1H (Figura 2.17), que integra los dos NHs de naturaleza pirrólica, así como el cambio en la multiplicidad de la señal asignada a H_f de doblete a singlete ($\delta = 9.00$ ppm). Por su parte, en el espectro de RMN- ^{13}C se identifican las siete señales correspondientes los siete CHs inequivalentes de su estructura junto a otras siete señales de los carbonos cuaternarios.

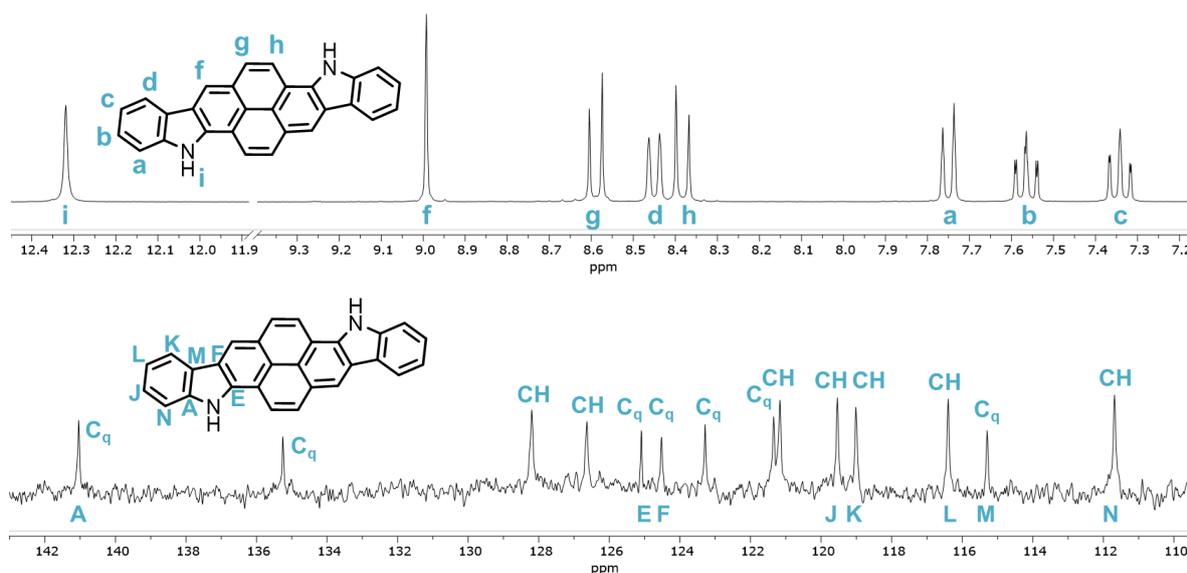


Figura 2.17. Espectros de RMN- ^1H (arriba) y RMN- ^{13}C (abajo) del compuesto **18**.

2.1.4. Estudio del efecto del autoensamblaje mediante espectroscopia infrarroja

Con el propósito de disponer de una primera evidencia experimental que demuestre la validez de la integración de dos unidades de 7-azaindol en el esqueleto π -conjugado para promover un proceso de autoensamblaje dirigido por enlaces de hidrógeno, se midieron los espectros de infrarrojo de las moléculas sintetizadas recurriendo a la técnica de reflectancia total atenuada (*Attenuated Total Reflectance*, ATR). Cada una de las moléculas autoensamblables se comparó con su compuesto análogo que carece de la capacidad de autoensamblarse. Para poder establecer dicha comparación, en el caso de los derivados bencénicos, **2** y **4**, y de naftaleno, **7**, se utilizaron los compuestos indolo[2,3-*a*]carbazol, indolo[3,2-*b*]carbazol y carbazolo[2,1-*a*]carbazol,²⁴ **22**, respectivamente, que habían sido previamente sintetizados en el grupo de investigación en el que se ha desarrollado esta Memoria.

Como puede comprobarse claramente en la Figura 2.18, los espectros de infrarrojo de las moléculas no autoensamblables presentan una banda aguda típica de las vibraciones de tensión de los enlaces N–H situada a un número de onda comprendido entre 3431 cm^{-1} y 3395 cm^{-1} . Comparando estos valores con los de las bandas de absorción resultantes en los derivados **2**, **4**, **7**, **10** y **14**, capaces de experimentar interacciones mediante enlaces de hidrógeno, se observa que estas bandas están afectadas, significativamente, tanto en su forma (ensanchamiento de la señal) como en la posición de dicha banda en el espectro (números de onda comprendidos entre 3329 cm^{-1} y 3095 cm^{-1}). La observación de estos fenómenos indica, claramente, el debilitamiento del enlace N–H como consecuencia de su participación en una interacción no covalente con moléculas adyacentes.

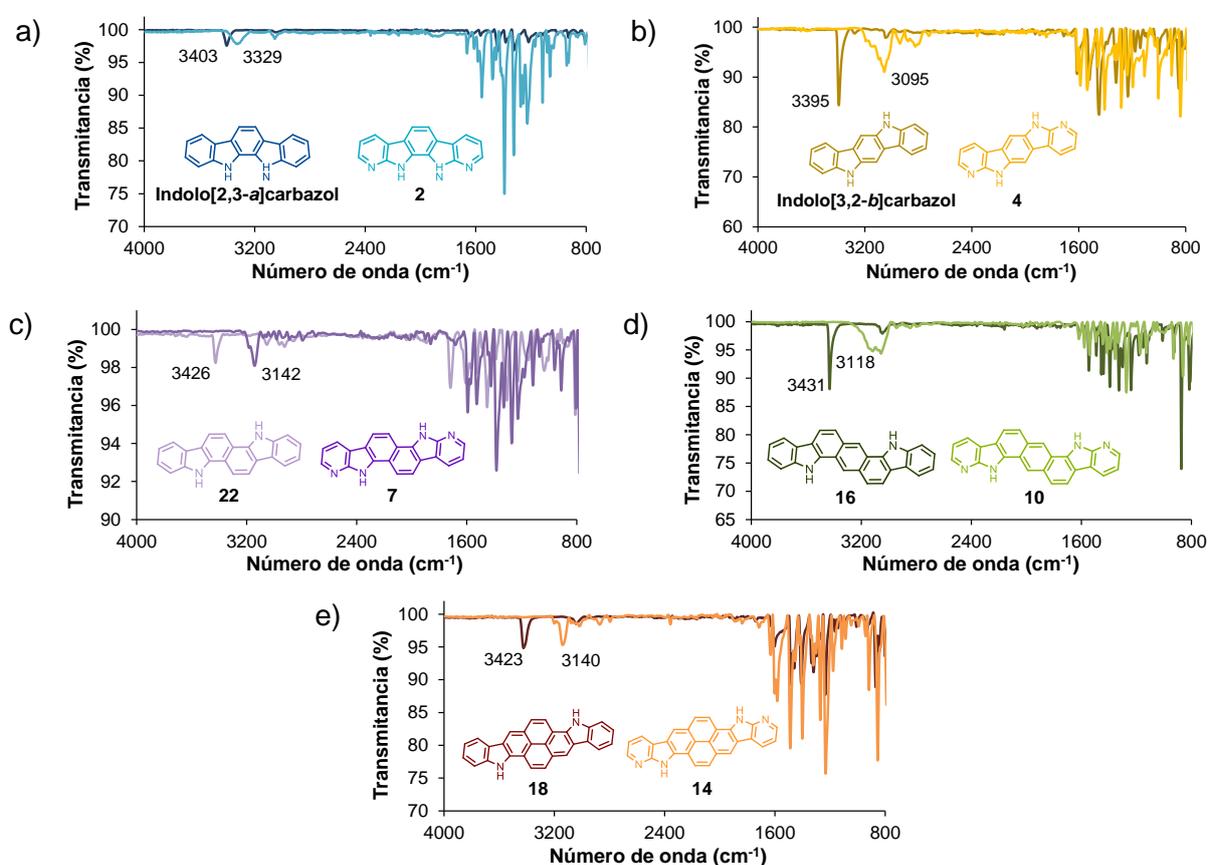


Figura 2.18. Espectros de infrarrojo de los derivados autoensamblables y sus correspondientes análogos no autoensamblables.

Tabla 2.1. Números de onda correspondientes a la vibración de tensión de los enlaces N–H.

	ICZ-a ^a	2	ICZ-b ^a	4	22	7	16	10	18	14
N–H_{tensión} (cm^{-1})	3403	3329	3395	3095	3426	3142	3431	3118	3423	3140

^aIndolo[2,3-a]carbazol. ^bIndolo[2,3-b]carbazol.

2.2. Caracterización de las propiedades térmicas

Los dispositivos optoelectrónicos por los que circula una corriente eléctrica están expuestos a la radiación solar (dispositivos fotovoltaicos) o funcionan como fuentes de luz (OLEDs), y pueden experimentar un aumento de temperatura durante su funcionamiento. Por este motivo, resulta preciso analizar la estabilidad térmica de los compuestos que podrían emplearse para la fabricación de tales dispositivos.

Para ello, se recurrió a las técnicas de análisis termogravimétrico (*Thermogravimetric Analysis*, TGA) y calorimetría de barrido diferencial (*Differential Scanning Calorimetry*, DSC).²⁵ La primera de ellas evalúa el porcentaje de pérdida de masa de la muestra en función de un gradiente de temperatura aplicado (10 °C min^{-1}) bajo atmósfera de nitrógeno. A partir de los termogramas registrados se puede calcular la temperatura de degradación (T_{deg}) de los compuestos examinados. Dicho parámetro corresponde a la temperatura a la cual se ha producido un porcentaje de pérdida de masa del 5% con respecto a la masa inicial. De esta forma, de los termogramas obtenidos para los sistemas heterocíclicos (Figura 2.19), se determinaron las siguientes temperaturas de degradación: **2**: 226 °C < **4**: 373 °C < **7**: 462 °C < **10**: 496 °C < **14**: 534 °C . Como puede percibirse, a medida que aumenta el peso molecular de la muestra, también se incrementa la temperatura de degradación registrada y, por tanto, aumenta su estabilidad térmica. Llama la atención que, en aquellos derivados que incorporan el mismo espaciador central aromático, como es el caso de los compuestos **2** y **4**, la distinta isomería repercute considerablemente en los valores de su T_{deg} . Así, la molécula centrosimétrica **4** parece ofrecer una mayor estabilidad térmica frente a su análogo no centrosimétrico **2**, posiblemente motivado por un mayor grado de ordenamiento de las moléculas en estado sólido favorecido por su estructura centrosimétrica.

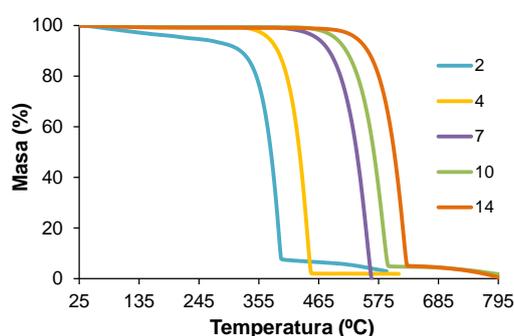


Figura 2.19. Análisis termogravimétrico de los sistemas poliheteroaromáticos.

De igual modo, para evaluar el efecto que tiene sobre las propiedades térmicas la capacidad para establecer un proceso de autoensamblaje mediado por enlaces de hidrógeno, los derivados **10** y **14** se compararon con sus análogos estructurales **16** y **18** que poseen anillos de benceno periféricos y que, por tanto, no pueden establecer dicha interacción no covalente con moléculas adyacentes. De esta manera, como puede apreciarse en la Figura 2.20, los materiales que no se autoensamblan (**16** y **18**) muestran temperaturas de degradación inferiores a sus análogos con unidades de 7-azaindol, con una diferencia notable de unos 90 °C. Así, **16** posee una $T_{deg} = 409$ °C, mientras que **18** presenta una $T_{deg} = 443$ °C. Si bien todos los materiales pueden considerarse muy estables desde el punto de vista térmico cabe resaltar que la mayor temperatura de degradación mostrada por los derivados autoensamblables podría atribuirse a una mayor estabilidad favorecida por la formación de enlaces de hidrógeno.

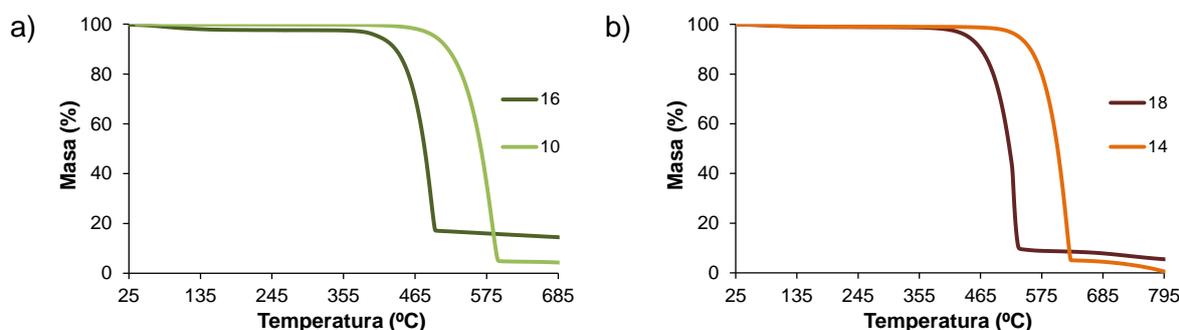


Figura 2.20. Análisis termogravimétrico de los derivados **16**, **10**, **18** y **14**.

Por su parte, la calorimetría de barrido diferencial consiste en la aplicación de ciclos sucesivos de calentamiento y enfriamiento a la muestra analizada que, por comparación con un blanco, permite identificar las transiciones de fase a partir de las medidas de la diferencia de flujos de calor entre la muestra y el blanco.²⁶ Es importante resaltar que los procesos registrados se dividen en exotérmicos ($\Delta H < 0$) y endotérmicos ($\Delta H > 0$), englobando el primer grupo los procesos de cristalización y degradación y, el segundo, los procesos de fusión. De este modo, como se puede ver en la Figura 2.21a, no se detectó ninguna transición para los materiales sintetizados cuando estos fueron sometidos a un incremento o a una disminución gradual de temperatura.

La comparación mostrada en la Figura 2.21b y c revela que los compuestos que no son capaces de autoensamblarse (**16** y **18**) mediante enlaces de hidrógeno tampoco experimentan ninguna transición asociada a procesos de cristalización, fusión o transición vítrea en los experimentos de DSC.

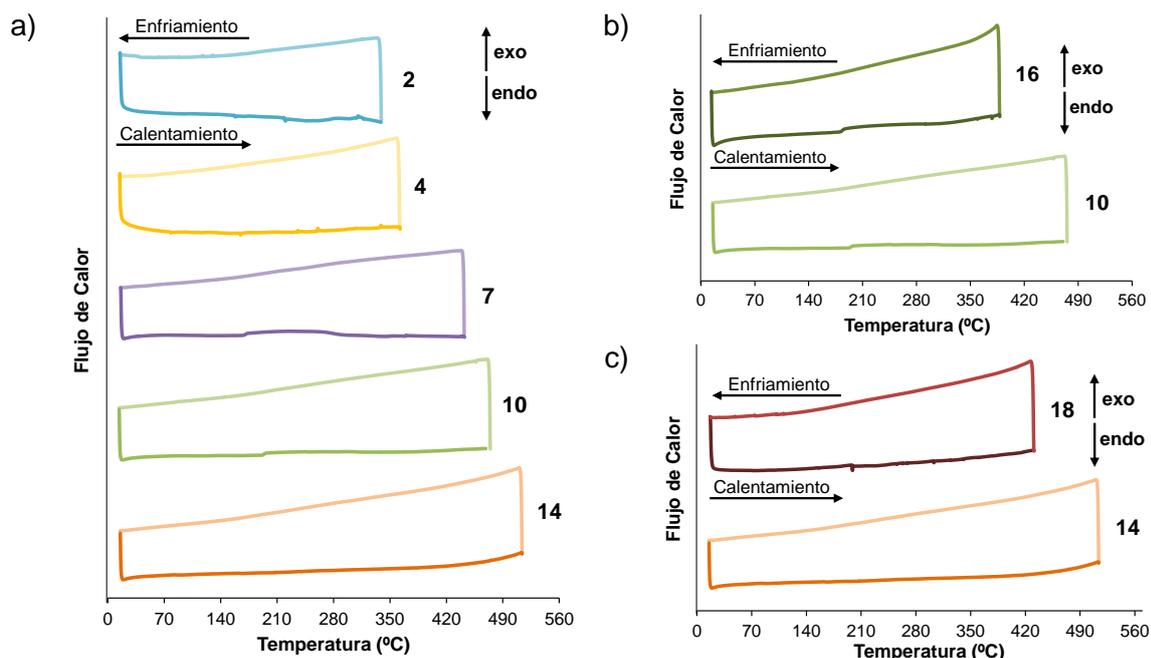


Figura 2.21. Ciclos calentamiento-enfriamiento, DSC. a) Sistemas poliheterocíclicos autoensamblables; b) 10 y 16; c) 18 y 14.

2.3. Caracterización de las propiedades ópticas

La capacidad para absorber o emitir fotones al hacer incidir una radiación electromagnética sobre las moléculas sintetizadas permite identificar las energías (o longitudes de onda) que podrían resultar de interés para su posible aplicación en un dispositivo optoelectrónico.

2.3.1. Espectroscopia de absorción

El estudio de la distribución de los tránsitos electrónicos se efectuó mediante la medida de los espectros de absorción de los compuestos **2**, **4**, **7**, **10**, **14**, **16** y **18**, tanto en disolución (Figura 2.22) como en forma de película fina sólida depositada sobre un sustrato de cuarzo (Figura 2.25), exhibieron una estructura vibracional mayoritariamente definida por una serie de bandas atribuidas a transiciones electrónicas de tipo $\pi \rightarrow \pi^*$.

En general, los espectros de absorción de todos los derivados examinados presentan su banda de absorción de mayor intensidad localizada en la zona del ultravioleta. Además, muestran otras bandas de menor intensidad desplazadas a mayor longitud de onda, justo por debajo del rango visible o en la zona de mayor energía del visible. Esta característica hace que las moléculas sintetizadas sean prácticamente transparentes a la radiación visible, particularidad que aumenta su potencial desde el punto de vista de su aplicación en

dispositivos optoelectrónicos, cuyo funcionamiento está basado en la absorción o emisión de radiación visible por parte de un componente fotoactivo y que precisan, por tanto, que las capas del resto de componentes no interfieran con la luz absorbida o emitida.²⁷

La asignación de las bandas registradas en el espectro de absorción, resultado de la estructura vibracional de las moléculas analizadas, puede explicarse aplicando la teoría de Clar para sistemas poliaromáticos fusionados.²⁸ Atendiendo a esta teoría, los tránsitos de menor energía corresponden a las bandas α y los tránsitos más intensos, localizados a mayor energía, son atribuibles a las bandas ρ .

La Figura 2.22 recoge los espectros de absorción de los compuestos **2**, **4**, **7**, **10** y **14**, correspondientes a una concentración de $2.5 \cdot 10^{-5}$ M en *N,N*-dimetilformamida (DMF). Como se puede apreciar, la banda más intensa se localiza a una longitud de onda muy similar para todas las moléculas sintetizadas, ubicándose a 335 nm para **2**, a 344 nm para **4**, a 343 nm para **7**, a 337 para **10** y a 339 nm para **14**.

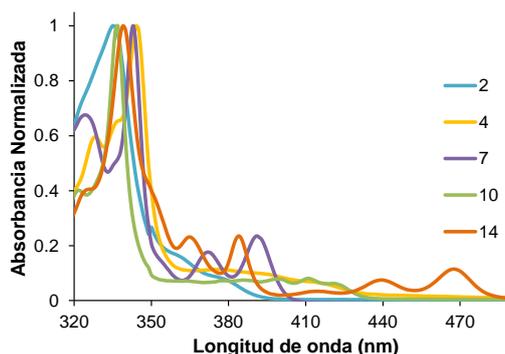


Figura 2.22. Espectros de absorción en *N,N*-dimetilformamida de los sistemas poliheterocíclicos.

Por otra parte, a mayor longitud de onda se aprecian dos bandas u “hombros” de menor intensidad situadas a 363 y 380 nm para **2**, a 370-430 nm para **4**, a 372 y 391 nm para **7**, a 375-430 nm para **10** y a 440 y 468 nm para **14**. Resulta llamativo que el espectro de absorción del derivado centrosimétrico **4** se encuentre ligeramente desplazado hacia mayores longitudes de onda respecto al de su análogo no centrosimétrico **2** (Figura 2.23a). Este hecho tiene como consecuencia que el análisis de la posición de las bandas de dicho compuesto respecto a las del resto de derivados centrosimétricos de la serie no se ajuste a la tendencia esperable, consistente en un desplazamiento batocrómico del espectro de absorción al aumentar la extensión del sistema conjugado, y podría deberse a que presenta una estructura en la que los anillos se fusionan de forma más lineal que en los demás compuestos analizados. Salvando esta excepción, la Figura 2.23b muestra claramente que conforme aumenta la conjugación del espaciador central (naftaleno, **7**, antraceno, **10** y pireno **14**) las bandas de menor energía del espectro de absorción se desplazan hacia mayores longitudes de onda.

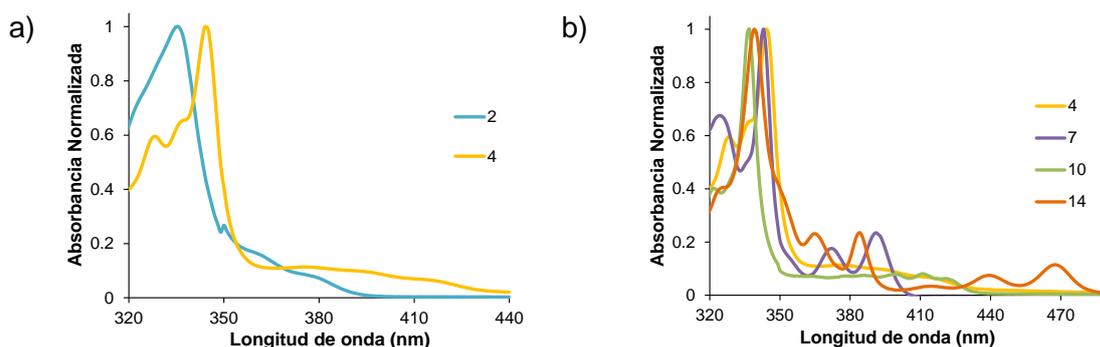


Figura 2.23. Espectros de absorción de los sistemas poliheterocíclicos sintetizados. a) Según la isomería de la molécula; b) Según la expansión del anillo central.

La comparación de los espectros de absorción de los materiales que no pueden autoensamblarse mediante enlaces de hidrógeno **16** y **18**, con sus análogos estructurales autoensamblables **10** y **14**, respectivamente (Figura 2.24), revela una gran similitud en la estructura vibracional y la distribución de las bandas de los espectros medidos en disolución. No obstante, se percibe un ligero desplazamiento hacia longitudes de onda menores en el caso de los compuestos **16** y **18** respecto a **10** y **14**, respectivamente.

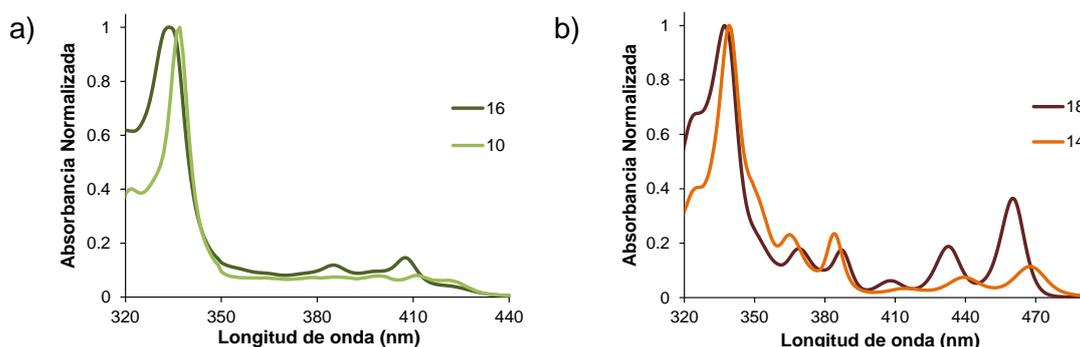


Figura 2.24. Espectros de absorción normalizados registrados en DMF ($2.5 \cdot 10^{-5} M$). a) **16** y **10**; b) **18** y **14**.

Dado que los semiconductores orgánicos empleados en la fabricación de OFETs, OLEDs o células solares se encuentran en forma de película fina, es importante analizar también las propiedades ópticas de los sistemas poliheterocíclicos en estado sólido. De este modo, se prepararon películas finas de cada una de las moléculas de interés mediante sublimación en condiciones de alto vacío sobre sustratos de cuarzo. Como se puede observar en la Figura 2.25, para todos los derivados se produce un ensanchamiento de las bandas y un desplazamiento hacia el rojo de los espectros registrados en forma de película fina respecto a aquellos registrados en disolución, como resultado del mayor número de interacciones intermoleculares que se establecen en estado sólido.^{29, 30}

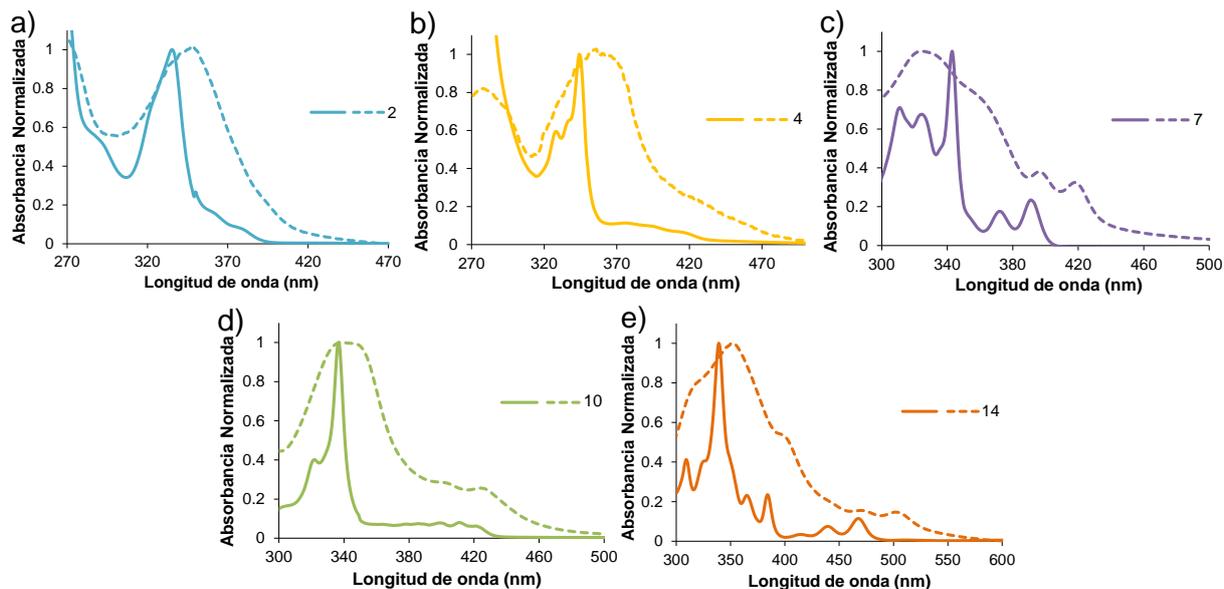


Figura 2.25. Espectros de absorción normalizados de los sistemas poliheteroaromáticos. Trazo continuo: en disolución; Trazo discontinuo: en película fina.

Tal y como cabría esperar, los espectros de las películas finas de los derivados **16** y **18** también presentan un ensanchamiento y un desplazamiento batocrómico respecto a sus respectivas disoluciones (Figura 2.26).

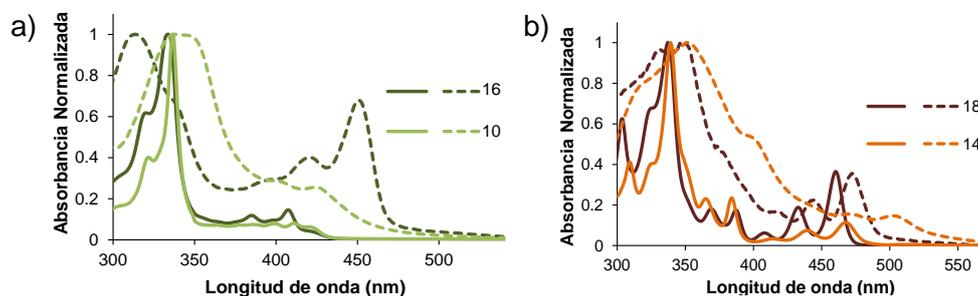


Figura 2.26. Espectros de absorción en disolución (trazo continuo) y en película fina (trazo discontinuo) de los derivados: a) **16** y **10**; b) **18** y **14**.

La espectroscopia de absorción también permite estimar el espaciado óptico ($E_g^{opt.}$) de los materiales. Así, la banda de menor energía suele corresponder al tránsito entre el estado fundamental, S_0 , y el primer estado excitado, S_1 . Puesto que estos suelen presentar una notable contribución de los orbitales HOMO y LUMO, respectivamente, la longitud de onda del tránsito de menor energía puede aproximarse a la diferencia de energía entre los orbitales frontera.³¹

El cálculo del espaciado óptico mediante espectroscopia de absorción se lleva a cabo mediante la extrapolación de la falda de la banda localizada a menor energía hasta su corte con el eje de abscisas. De esta manera, a partir de la longitud de onda obtenida, denominada

λ_{onset} , y aplicando la Ecuación 2.1, se puede estimar el valor de $E_g^{\text{opt.}}$ para todas las moléculas sintetizadas (Tabla 2.2).³²

$$E_g^{\text{opt.}} (\text{eV}) = h \cdot \nu = \frac{h \cdot c}{\lambda_{\text{onset}}} = \frac{1240}{\lambda_{\text{onset}}(\text{nm})} \quad (\text{Ec. 2.1})$$

En esta ecuación h es la constante de Planck ($h = 4.14 \cdot 10^{-15} \text{ eV} \cdot \text{s}$) y c la velocidad de la luz en el vacío ($c = 3 \cdot 10^{17} \text{ nm s}^{-1}$).

Tabla 2.2. Valores de $E_g^{\text{opt.}}$ calculados para los sistemas poliheteroaromáticos en disolución (dis.) y en estado sólido (e.s.).

	$\lambda_{\text{onset}}^{\text{dis.}} (\text{nm})$	$E_g^{\text{dis.}} (\text{eV})$	$\lambda_{\text{onset}}^{\text{e.s.}} (\text{nm})$	$E_g^{\text{e.s.}} (\text{eV})$
2	393	3.16	416	2.98
4	432	2.87	416	2.98
7	403	3.08	440	2.82
10	433	2.86	463	2.68
14	482	2.57	534	2.32
16	437	2.84	471	2.63
18	470	2.64	491	2.53

Como ya se describió en párrafos precedentes, aquellas moléculas que poseen un esqueleto aromático con una conjugación más expandida manifiestan un desplazamiento hacia el rojo de su espectro de absorción y, como consecuencia de ello, el espaciado óptico estimado disminuye.³³ Cabe comentar que los valores de los espaciados energéticos calculados, tanto en disolución como en película fina, podrían clasificarse como relativamente anchos.^{34, 35}

2.3.2. Espectroscopia de emisión

Con la intención de completar el estudio de las propiedades ópticas de los sistemas poliheterocíclicos sintetizados, se analizaron sus propiedades emisivas también en disolución y en estado sólido mediante espectroscopia de fluorescencia.

La espectroscopia de fluorescencia se basa en la emisión radiativa de luz por parte de un material tras su excitación promovida por la absorción de radiación electromagnética de una determinada longitud de onda. Dicha emisión se produce como consecuencia de la desexcitación del material y se asocia a los tránsitos electrónicos que se producen desde el nivel vibracional de menor energía del estado excitado singlete (S_1) hasta diferentes niveles energéticos vibracionales pertenecientes al estado fundamental (S_0). En esta ocasión, los

tránsitos electrónicos son de naturaleza $\pi^* \rightarrow \pi$.³⁶

En primer lugar, se evaluó la capacidad emisiva de los poliheterociclos de interés en *N,N*-dimetilformamida. Los espectros de fluorescencia registrados presentan una banda de emisión relativamente ancha con una estructura vibracional bien definida (Figura 2.27). Del mismo modo a como ocurría en el caso de los espectros de absorción, se observa un desplazamiento batocrómico de los espectros de fluorescencia al aumentar la extensión del sistema π -conjugado, con la excepción del derivado pentacíclico centrosimétrico **4**, cuya emisión está prácticamente solapada con la del derivado heptacíclico **10**. Como en ocasiones anteriores, la estructura pseudolineal de este derivado podría ser la responsable de su comportamiento al margen de la tendencia esperable.

Así, el espectro de fluorescencia de **2** se localiza a longitudes de onda menores que el correspondiente al compuesto **4** y presenta un hombro a 399 nm y un máximo de 415 nm. Por otra parte, el espectro de fluorescencia de **4** posee dos máximos de emisión situados a 435 y 454 nm. Por lo que respecta a los espectros de emisión de los derivados **7**, **10** y **14**, todos exhiben una estructura vibracional muy similar caracterizada por la presencia de dos máximos y un hombro a mayor longitud de onda. Estos se localizan a 401, 422 y 450 nm en el compuesto **7**, a 431, 458 y 490 nm en el caso del derivado **10**, mientras que para el derivado de pireno **14** se identifican a 477, 508 y 552 nm.

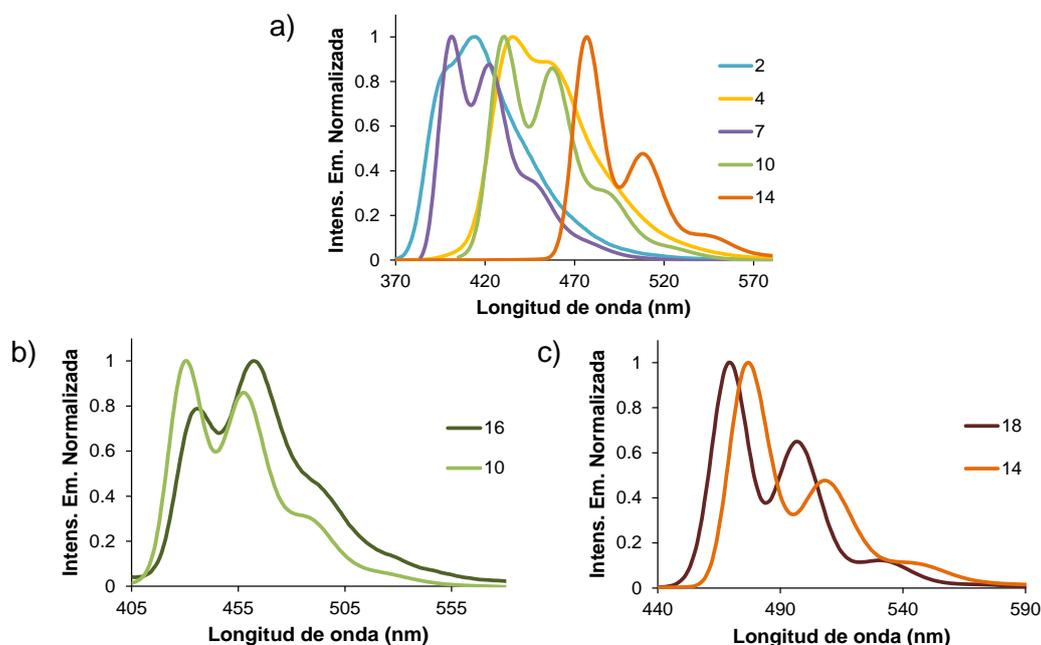


Figura 2.27. Espectros de fluorescencia en disolución de DMF ($2.5 \cdot 10^{-5}$ M). a) Derivados de 7-azaindol; b) **16** y **10**; c) **18** y **14**.

Los espectros de emisión de los compuestos no autoensambables **16** y **18** se asemejan considerablemente a las de sus análogos estructurales que incluyen anillos de piridina periféricos. Dichos espectros muestran dos bandas y un hombro situados a 436, 462 y 493 nm, en el caso del derivado de antraceno **16**, y a 469, 499 y 536 nm para el derivado de pireno **18**.

De forma generalizada, las bandas de menor energía del espectro de absorción y el espectro de fluorescencia son prácticamente imágenes especulares entre sí (Figura 2.28). Esto se debe a la implicación de los mismos estados electrónicos (S_0 y S_1) y niveles vibracionales tanto en el proceso de absorción de radiación electromagnética como en el de emisión radiativa de luz. No obstante, es habitual que no se observe una superposición perfecta de la banda de menor energía del espectro de absorción (asociada al tránsito que acontece desde S_0 a S_1) y la banda de mayor energía del espectro de fluorescencia (atribuida al tránsito desde S_1 a S_0), sino más bien un desplazamiento del máximo del espectro de fluorescencia hacia mayores longitudes de onda respecto al máximo del espectro de absorción. La diferencia entre ambos máximos se denomina *desplazamiento de Stokes* y su valor depende tanto de la estructura de la molécula, como de las propiedades del entorno en el que esta se encuentre (disolvente, pH, temperatura, etc.).^{36, 37}

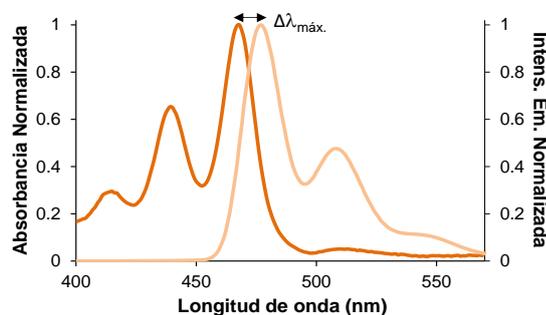


Figura 2.28. Representación conjunta del espectro de absorción (naranja) y de fluorescencia (naranja claro) ampliada en la región de interés para el cálculo del desplazamiento de Stokes tomando como ejemplo **14**.

Atendiendo a los resultados recogidos en la Tabla 2.3 correspondientes a los valores de desplazamiento de Stokes determinados para los diferentes compuestos evaluados, puede establecerse que se trata de valores considerablemente pequeños, comprendidos entre 9 nm y 22 nm, característicos de moléculas rígidas cuya libertad conformacional se encuentra restringida, como es el caso de las moléculas que constituyen esta Memoria. De forma global, se observa una disminución en el desplazamiento de Stokes a medida que aumenta la extensión de la superficie π -conjugada al pasar de los derivados **2** y **4**, con un espaciador central de benceno, a los restantes compuestos que poseen una mayor conjugación. Asimismo, los derivados no autoensambables **16** y **18** presentan valores que guardan una buena correspondencia con sus análogos autoensambables **10** y **14**.

Tabla 2.3. Desplazamientos de Stokes ($\Delta\lambda_{m\acute{a}x.}$) para los sistemas poliheterocíclicos.

	2	4	7	10	14	16	18
$\Delta\lambda_{m\acute{a}x.}$ (nm)	22	19	10	11	9	13	9

Para estudiar las propiedades emisivas de los compuestos sintetizados en estado sólido, se midieron también los espectros de fluorescencia en forma de película fina depositada sobre un sustrato de cuarzo (Figura 2.29). Cabe resaltar que, para todas las moléculas analizadas, se produce un ensanchamiento de las bandas acompañado de una pérdida de estructura vibracional y del correspondiente desplazamiento al rojo respecto al espectro registrado en disolución, fruto de las interacciones intermoleculares establecidas en estado sólido. No obstante, nuevamente llama la atención el comportamiento ligeramente discordante mostrado por el compuesto **4** comparado con el resto de derivados. Así, tal y como puede apreciarse en la Figura 2.29b, el espectro de emisión de la película fina de dicho derivado está hipsocrómicamente desplazado respecto al de disolución y sigue manteniendo su estructura vibracional.

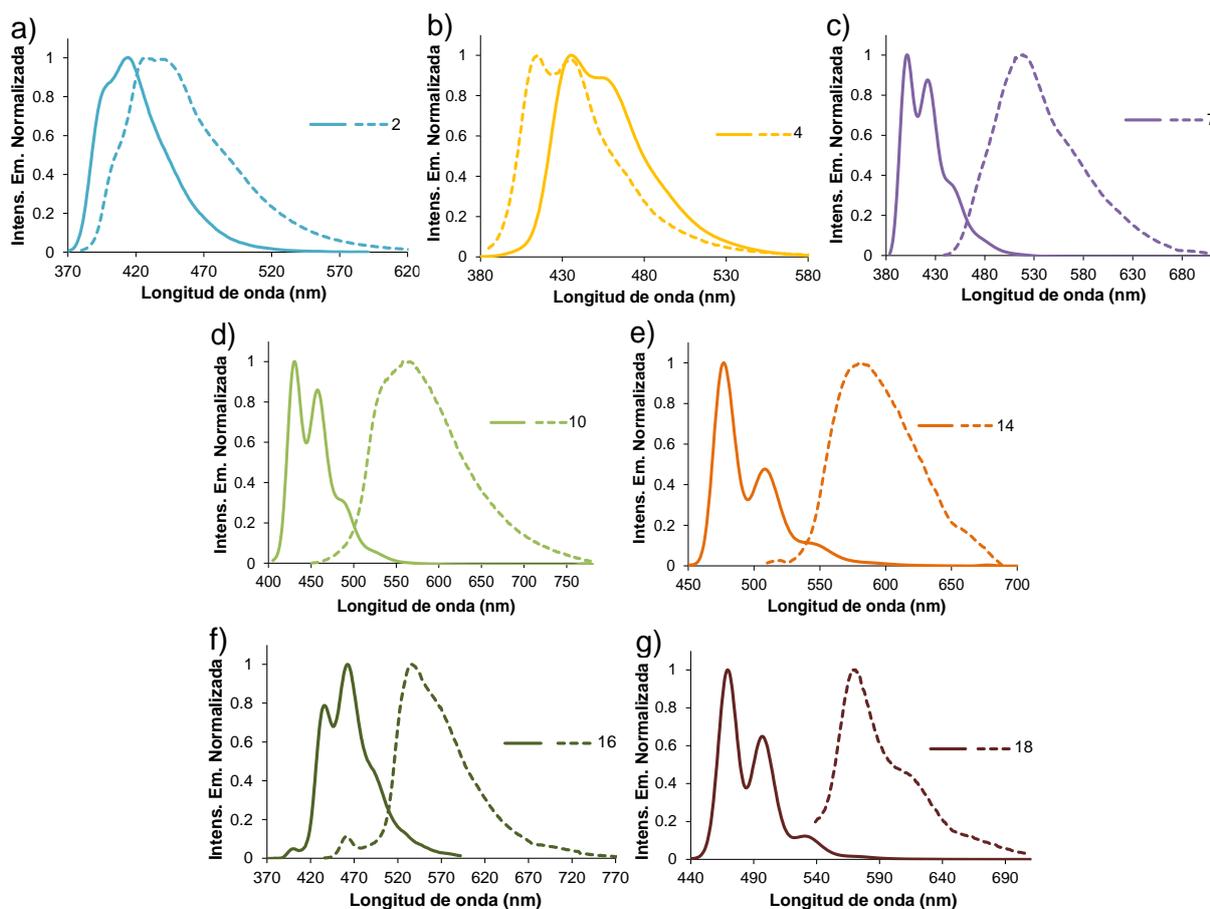


Figura 2.29. Espectros de fluorescencia en disolución (trazo continuo) y en película fina (trazo discontinuo) de todas las moléculas-objetivo.

2.4. Caracterización de las propiedades electroquímicas

Para llevar a cabo el análisis de los procesos de transferencia electrónica, tales como la oxidación y reducción de especies electroactivas, su estabilidad y reversibilidad, resulta especialmente útil la técnica de voltamperometría cíclica.³⁸⁻⁴⁰

Esta consiste en la aplicación de un barrido de potencial (de ida y de retorno) al electrodo de trabajo con respecto a un electrodo de referencia, registrando paralelamente la intensidad de corriente generada. El barrido en sentido creciente del potencial permite analizar procesos de oxidación, mientras que el barrido en sentido decreciente caracterizaría procesos de reducción.⁴¹

Dado que el funcionamiento de los dispositivos optoelectrónicos se fundamenta en la transferencia de carga eléctrica entre los niveles energéticos de los materiales constituyentes, resulta necesario conocer la estructura electrónica de dichos materiales. Teniendo en cuenta que la actividad electródica cíclica implica la sustracción (oxidación) o adición (reducción) de un electrón en la muestra examinada, y que el proceso energéticamente menos costoso se asociaría a la participación de los orbitales HOMO o LUMO, se puede establecer una relación entre el potencial al que empieza a tener lugar el proceso de oxidación con la energía del orbital HOMO, y el potencial al que comienza el proceso de reducción con la energía del orbital LUMO.⁴²⁻⁴⁴

Los voltamperogramas registrados en disolución de *N,N*-dimetilformamida mostrados en la Figura 2.30a revelaron una semionda de oxidación irreversible para todos los sistemas poliheteroaromáticos examinados. Este resultado podría deberse a la formación de cationes radicales de baja estabilidad durante el proceso oxidativo. Conviene comentar que, debido a la amplitud de la ventana de trabajo del disolvente empleado, no fue posible detectar la reducción de los compuestos analizados al aplicar un barrido de potencial hacia valores negativos.

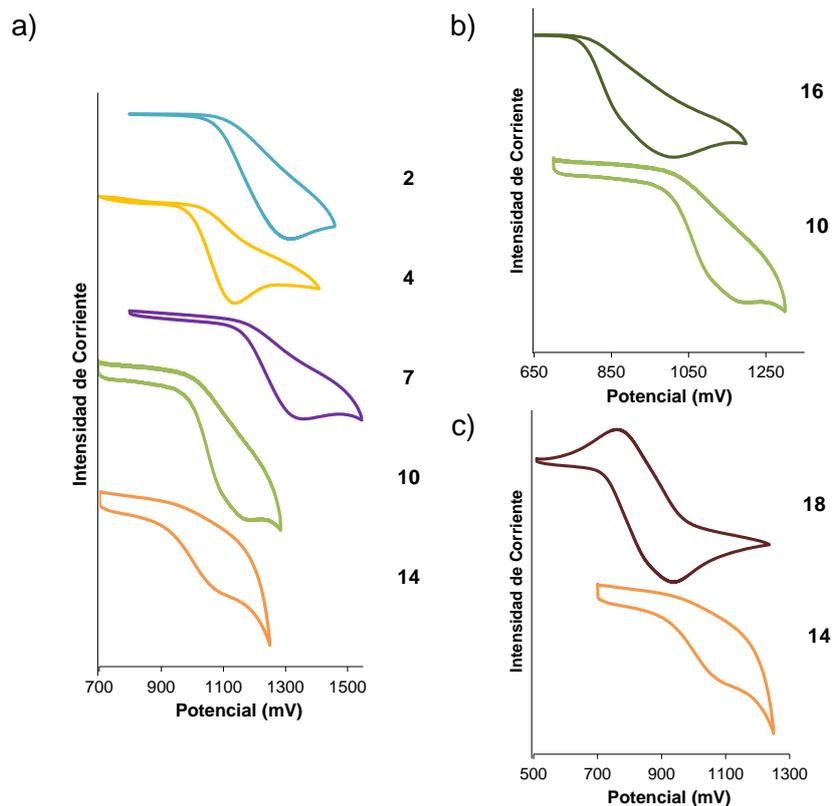


Figura 2.30. Voltamperogramas medidos en disolución de DMF anhidra (10^{-3} M). a) Derivados autoensamblables; b) **16** y **10**; c) **18** y **14**. Electrodo de trabajo: diamante dopado con boro; Electrodo de referencia: Ag/AgCl; Contraelectrodo: platino; Velocidad de barrido: 100 mV s^{-1} ; Electrolito soporte: TBAPF₆ (0.1 M).

En cuanto a los compuestos análogos no autoensamblables, también se obtuvo una semionda de oxidación irreversible para el derivado de antraceno **16** (Figura 2.30b y c). En contraposición, para la molécula basada en un espaciador central de pireno **18** se registró una semionda de oxidación cuasirreversible.

Como cabría esperar, el carácter electrón deficiente de los anillos de piridina incorporados en la estructura de los derivados **10** y **14** dificulta el proceso de oxidación del núcleo poliheteroaromático. Como consecuencia de ello, los voltamperogramas de estos derivados están desplazados hacia mayores potenciales de oxidación respecto a aquellos correspondientes a sus homólogos que poseen anillos de benceno **16** y **18**, respectivamente.

A partir de los voltamperogramas de cada uno de los compuestos que constituyen esta Tesis Doctoral se pudo ampliar su caracterización electrónica mediante la estimación de la energía correspondiente al orbital molecular HOMO. Para ello, se determina primeramente el potencial al cual comienza a producirse el proceso oxidativo ($E^{\text{ox. onset}}$) de la especie de interés a partir de la intersección existente entre recta extrapolada de la línea base y la recta extrapolada del tramo lineal de la semionda de oxidación. De este modo, aplicando la Ecuación 2.2 se puede calcular las respectivas energías del orbital HOMO:^{45, 46}

$$E_{\text{HOMO}}(\text{eV}) = -e \left(E_{\text{onset}}^{\text{ox.}} - E_{\text{onset}}^{\text{Fc/Fc}^+} \right) + E_{\text{HOMO}}^{\text{Fc}} \quad (\text{Ec. 2.2})$$

Siendo $E_{\text{onset}}^{\text{ox.}}$ el potencial al que comienza el proceso de oxidación con respecto al electrodo de referencia utilizado de Ag/AgCl (Tabla 2.4), $E_{\text{onset}}^{\text{Fc/Fc}^+}$ el potencial de oxidación del par redox ferroceno/ferrocinio empleado como referencia interna (cuyo valor también ha sido medido mediante voltamperometría cíclica en las mismas condiciones que la muestra analizada, $E_{\text{onset}}^{\text{Fc/Fc}^+} = 0.43\text{-}0.44$ eV) y $E_{\text{HOMO}}^{\text{Fc}}$ es la energía del HOMO del ferroceno con respecto al nivel de vacío, con un valor de -4.8 eV.⁴⁷

Aunque la energía del orbital LUMO no pudo determinarse directamente mediante voltamperometría cíclica, se puede estimar la energía de dicho orbital de manera indirecta sumando a la energía de HOMO el espaciado óptico previamente determinado mediante espectroscopía de absorción.

$$E_{\text{LUMO}}(\text{eV}) = E_{\text{g}}^{\text{ópt.}} + E_{\text{HOMO}} \quad (\text{Ec. 2.3})$$

La Tabla 2.4 engloba los resultados correspondientes a la caracterización óptica y electroquímica de todas las moléculas sintetizadas. Como se puede comprobar, el HOMO de estos sistemas poliheteroaromáticos podría clasificarse como profundo. La baja energía del HOMO determinada para cada molécula-objetivo proporciona estabilidad al material semiconductor frente a agentes ambientales, tales como el oxígeno atmosférico y la humedad, los cuales podrían provocar el deterioro del dispositivo optoelectrónico en el que se integraran dichos materiales. Asimismo, esta energía se encuentra localizada dentro del rango que les hace aptos para actuar como semiconductores transportadores de huecos.

La tendencia observada en las energías de los orbitales HOMO es la siguiente: **14** > **10** = **4** > **2** > **7**. Según esto, se puede comprobar como el incremento de la conjugación del sistema poliheterocíclico al pasar de naftaleno (**7**) a antraceno (**10**) y pireno (**14**) tiene como resultado el aumento del valor de la energía del HOMO. Este efecto ya ha sido contemplado con anterioridad en otros sistemas poliheteroaromáticos similares descritos en la bibliografía con una fusión angular análoga a la presentada por los derivados **7** y **10**.⁴⁸⁻⁵³ Llama la atención que, pese a la menor extensión de la conjugación del derivado **4**, este muestre un HOMO de igual energía que **10** y superior a la de **7**, posiblemente consecuencia de la pseudolinealidad de su esqueleto conjugado. Curiosamente, el derivado **2** tampoco sigue la tendencia que a priori cabría esperar atendiendo a la extensión del esqueleto conjugado, ya que también posee un HOMO de mayor energía que **7**. Dicha evolución podría atribuirse, en el caso particular de **2**, al diferente ángulo con el que se produce la fusión de las unidades de 7-

azaindol al espaciador aromático central en comparación con el resto de derivados de la serie estudiada.

Es importante comentar que los derivados no autoensamblables **16** y **18** poseen HOMOs menos profundos que sus análogos autoensamblables, como resultado de haber reemplazado los anillos de piridina periféricos por anillos de benceno.

Tabla 2.4. Parámetros correspondientes a la caracterización óptica y electroquímica de los materiales sintetizados.

	$E_g^{\text{ópt.}}$ (eV) ^a	E_{pa} (mV)	$E_{\text{onset}}^{\text{ox.}}$ (mV)	HOMO (eV) ^b	LUMO (eV) ^c
2	3.16	1308	1070	-5.43	-2.27
4	2.87	1135	995	-5.36	-2.49
7	3.08	1363	1170	-5.53	-2.45
10	2.86	1120	1000	-5.36	-2.50
14	2.57	1061	920	-5.29	-2.72
16	2.84	980	776	-5.14	-2.31
18	2.64	885	695	-5.06	-2.42

^aEstimado mediante espectroscopia de absorción en disolución. ^bDeterminado a partir de la Ecuación 2.2.

^cCalculado a partir de la Ecuación 2.3. E_{pa} : potencial de pico anódico.

Por lo que respecta a las energías del orbital molecular LUMO, estimado de forma indirecta haciendo uso de la Ecuación 2.3, todos los derivados evaluados presentan LUMOs que pueden considerarse relativamente altos (Tabla 2.4), pues abarcan valores comprendidos entre -2.27 eV y -2.72 eV. Esta característica permite que los sistemas heterocíclicos diseñados también puedan desempeñar la función de bloquear electrones al integrarse como capas interfaciales en determinados dispositivos optoelectrónicos.

Del mismo modo a como se pudo apreciar para los orbitales HOMO, se corrobora que la expansión de la superficie π -conjugada, de naftaleno a pireno pasando por antraceno, desplaza la posición de los orbitales LUMO hacia valores de energía más profundos. Dicha observación está en consonancia con la reducción de los valores de los espaciados ópticos previamente determinados mediante espectroscopia de absorción.

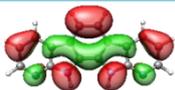
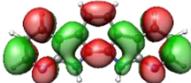
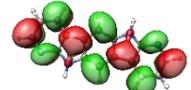
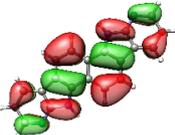
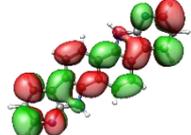
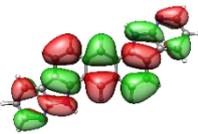
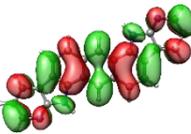
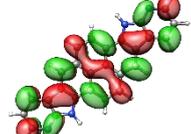
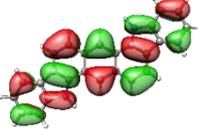
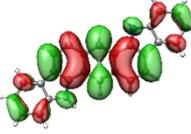
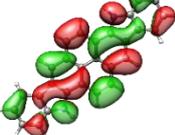
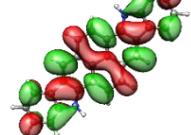
2.5. Cálculos computacionales

El empleo de cálculos computacionales se ha convertido en una herramienta de apoyo de gran utilidad para verificar y comprender con mayor detalle los resultados obtenidos experimentalmente. Con la finalidad de caracterizar más detalladamente la estructura

electrónica de las moléculas sintetizadas se recurrió al uso de cálculos computacionales basados en la Teoría del Funcional de Densidad (*Density Functional Theory*, DFT)⁵⁴ para determinar las energías e isosuperficies de los orbitales moleculares HOMO y LUMO.

Como se puede apreciar en la Tabla 2.5, la topología calculada para los orbitales HOMO y LUMO reveló que ambos se extienden a lo largo de todo el esqueleto π -conjugado de las distintas moléculas-objetivo. En principio, esta distribución expandida en las isosuperficies podría considerarse beneficiosa para propiciar el solapamiento entre orbitales moleculares de moléculas adyacentes, hecho que repercutiría favorablemente sobre la comunicación electrónica intermolecular y favorecería, por ende, los procesos de transferencia de carga.

Tabla 2.5. Isosuperficies de los orbitales moleculares HOMO y LUMO de las moléculas-objetivo determinadas mediante cálculos computacionales DFT. Isovalor: 0.015.

	HOMO	LUMO
2		
4		
7		
10		
14		
16		
18		

Capítulo 2

Además de utilizar los cálculos computacionales DFT para estudiar la topología de los orbitales frontera HOMO y LUMO, también se emplearon para determinar teóricamente las energías de dichos orbitales. De forma general, la representación comparativa de los valores de energía calculados teóricamente con aquellos determinados experimentalmente, ilustrada en la Figura 2.31, muestra la misma tendencia. Es reseñable la buena correspondencia existente entre los valores teóricos y los experimentales en el caso de los orbitales HOMO, para los que se detecta una diferencia de energía máxima de tan solo 0.25 eV. No obstante, se aprecian diferencias mucho más significativas entre las energías teóricas de los orbitales LUMO respecto a los valores experimentales, con una magnitud que oscila entre 0.56 eV y 0.81 eV, consecuencia de la metodología computacional aplicada para el cálculo de un orbital virtual, situándose en todos los casos los valores de energía teóricas por encima de los experimentales.

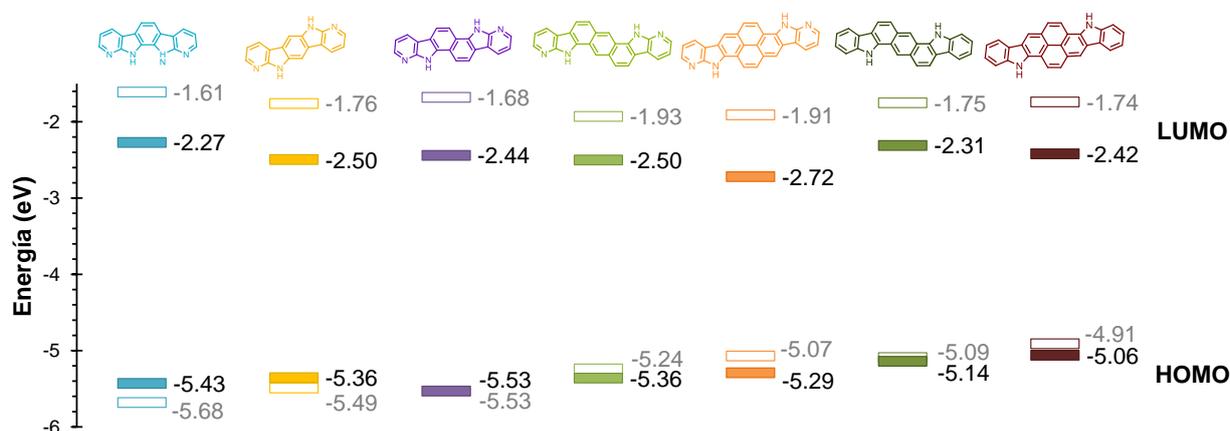


Figura 2.31. Energías de los orbitales frontera HOMO y LUMO de las moléculas-objetivo expresadas en eV. Color oscuro: valor experimental; Color claro: valor teórico.

2.6. Conclusiones

- Se ha diseñado y sintetizado los sistemas poliheteroaromáticos autoensamblables **2**, **4**, **7**, **10** y **14**, constituidos por dos unidades de 7-azaindol periféricas, así como los derivados sin capacidad para autoensamblarse **16** y **18**, que en su lugar incorporan dos fragmentos de indol. Todos ellos se diferencian en la estructura del espaciador aromático central al que están fusionados las unidades de indol y 7-azaindol.
- Los espectros de infrarrojo evidenciaron el establecimiento de enlaces de hidrógeno en aquellos derivados que incorporan las unidades de 7-azaindol, probando la adecuación del diseño molecular para promover procesos de autoensamblaje.
- El análisis térmico de los sistemas poliheterocíclicos reveló una alta estabilidad térmica en todos los casos, siendo esta mayor para los derivados autoensamblables, que manifiestan una mayor robustez.
- De las propiedades ópticas de los compuestos sintetizados se pudo concluir que esencialmente son transparente a la radiación visible.
- Mediante voltamperometría cíclica se determinaron energías correspondientes al orbital HOMO relativamente bajas, que confieren estabilidad a estos materiales frente a la humedad ambiental y el oxígeno al tiempo que los hace aptos para su uso como materiales transportadores de huecos.
- Las isosuperficies calculadas para los orbitales frontera HOMO y LUMO mostraron que ambos se extienden a lo largo de toda la superficie π -conjugada.

2.7. Referencias

1. J. K. Laha, P. Petrou and G. D. Cuny, *J. Org. Chem.*, 2009, **74**, 3152-3155.
2. J. K. Laha, S. M. Barolo, R. A. Rossi and G. D. Cuny, *J. Org. Chem.*, 2011, **76**, 6421-6425.
3. P. Gómez, M. Más-Montoya, I. da Silva, J. P. Cerón-Carrasco, A. Tárraga and D. Curiel, *Cryst. Growth Des.*, 2017, **17**, 3371-3378.
4. P. Gómez, S. Georgakopoulos, J. P. Cerón, I. da Silva, M. Más-Montoya, J. Pérez, A. Tárraga and D. Curiel, *J. Mater. Chem. C*, 2018, **6**, 3968-3975.
5. D. Curiel, A. Cowley and P. D. Beer, *Chem. Commun.*, 2005, 236-238.
6. D. Curiel, M. Más-Montoya, C.-H. Chang, P.-Y. Chen, C.-W. Tai and A. Tárraga, *J. Mater. Chem. C*, 2013, **1**, 3421-3429.
7. D. Curiel, M. Más-Montoya, A. Uruvakili, R. A. Orenes, H. Pallamreddy and P. Molina, *Org. Lett.*, 2010, **12**, 3164-3167.
8. D. Curiel, M. Más-Montoya, M. Hummert, M. Riede and K. Leo, *Org. Electron.*, 2015, **17**, 28-32.
9. M. Más-Montoya, R. P. Ortiz, D. Curiel, A. Espinosa, M. Allain, A. Facchetti and T. J. Marks, *J. Mater. Chem. C*, 2013, **1**, 1959-1969.
10. M. Mineno, M. Sera, T. Ueda, M. Mizuno, M. Yamano, H. Mizufune and A. Zanka, *Tetrahedron*, 2014, **70**, 5550-5557.
11. T. Janosik, A. Rannug, U. Rannug, N. Wahlström, J. Slätt and J. Bergman, *Chem. Rev.*, 2018, **118**, 9058-9128.
12. R. S. Alekseyev, S. R. Amirova and V. I. Terenin, *Chem. Heterocycl. Compd.*, 2017, **53**, 196-206.
13. A. H. Kelly, D. H. McLeod and J. Parrick, *Can. J. Chem.*, 1965, **43**, 296-301.
14. C. Sun, X. Zou and F. Li, *Chem. Eur. J.*, 2013, **19**, 14030-14033.
15. H. K. Panesar, J. Solano and T. G. Minehan, *Org. Biomol. Chem.*, 2015, **13**, 2879-2883.
16. R. Gu, A. Hameurlaine and W. Dehaen, *J. Org. Chem.*, 2007, **72**, 7207-7213.
17. P. Bhuyan and M. Deb, *Synlett*, 2008, **3**, 325-328.
18. M. Moroni, J. Le Moigne, T. A. Pham and J. Y. Bigot, *Macromolecules*, 1997, **30**, 1964-1972.
19. M. Más-Montoya, P. Gómez, D. Curiel, I. da Silva, J. Wang and R. A. J. Janssen, *Chem. Eur. J.*, 2020, **26**, 10276-10282.
20. P. Gómez, J. Cerdá, M. Más-Montoya, S. Georgakopoulos, I. da Silva, A. García, E. Ortí, J. Aragón and D. Curiel, *J. Mater. Chem. C*, 2021, **9**, 10819-10829.

21. P. Gómez, J. Wang, M. Más-Montoya, D. Bautista, C. H. L. Weijtens, D. Curiel and R. A. J. Janssen, *Sol. RRL*, 2021, DOI: 10.1002/solr.202100454.
22. S. Kuster and T. Geiger, *Dyes Pigments*, 2015, **113**, 110-116.
23. Y. Hashimoto and K. Shudo, *Chem. Pharm. Bull.*, 1984, **32**, 1992-1994.
24. M. Más-Montoya, J. P. Cerón-Carrasco, S. Hamao, R. Eguchi, Y. Kubozono, A. Tárraga and D. Curiel, *J. Mater. Chem. C*, 2017, **5**, 7020-7027.
25. M. Wagner, *Thermal Analysis in Practice*, Hanser Publications, 2018.
26. C. Leyva-Porras, P. Cruz-Alcantar, V. Espinosa-Solís, E. Martínez-Guerra, C. I. Piñón Balderrama, I. Compean Martínez and M. Z. Saavedra-Leos, *Polymers*, 2019, **12**, 1-21.
27. P. Samorì and V. Palermo, *Flexible Carbon-based Electronics*, Wiley, 2018.
28. E. Clar, *Polycyclic Hydrocarbons*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1964.
29. M. Más-Montoya, S. Georgakopoulos, J. P. Cerón-Carrasco, J. Pérez, A. Tárraga and D. Curiel, *J. Phys. Chem. C*, 2018, **122**, 11736-11746.
30. M. J. Sung, N. G. An, C. Wang, Y.-H. Kim, J. Y. Kim and S.-K. Kwon, *Dyes Pigments*, 2019, **161**, 419-426.
31. J.-L. Brédas, *Mater. Horiz.*, 2014, **1**, 17-19.
32. J. C. S. Costa, R. J. S. Taveira, C. F. R. A. C. Lima, A. Mendes and L. M. N. B. F. Santos, *Opt. Mater.*, 2016, **58**, 51-60.
33. L. D. S. Yadav, *Organic Spectroscopy*, Springer, 2005.
34. Z. Sun, Q. Ye, C. Chi and J. Wu, *Chem. Soc. Rev.*, 2012, **41**, 7857-7889.
35. P. Cheng and Y. Yang, *Acc. Chem. Res.*, 2020, **53**, 1218-1228.
36. J. R. Lakowicz, *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, Springer, 2006.
37. G. G. Stokes, *Philos. Trans. R. Soc. Lond.*, 1852, **142**, 463-562.
38. A. J. Bard and L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, John Wiley & Sons, Inc, 2001.
39. G. A. Mabbott, *J. Chem. Educ.*, 1983, **60**, 697-702.
40. P. T. Kissinger and W. R. Heineman, *J. Chem. Educ.*, 1983, **60**, 702-706.
41. N. Elgrishi, K. J. Rountree, B. D. McCarthy, E. S. Rountree, T. T. Eisenhart and J. L. Dempsey, *J. Chem. Educ.*, 2018, **95**, 197-206.
42. J. L. Bredas, R. Silbey, D. S. Boudreaux and R. R. Chance, *J. Am. Chem. Soc.*, 1983, **105**, 6555-6559.
43. R. O. Loutfy, *J. Chem. Phys.*, 1977, **66**, 4781-4787.
44. R. Cernini, X. C. Li, G. W. C. Spencer, A. B. Holmes, S. C. Moratti and R. H. Friend, *Synth. Met.*, 1997, **84**, 359-360.
45. L. Pan, B. Hu, X. Zhu, X. Chen, J. Shang, H. Tan, W. Xue, Y. Zhu, G. Liu and R.-W. Li, *J. Mater. Chem. C*, 2013, **1**, 4556-4564.

Capítulo 2

46. A. P. Kulkarni, C. J. Tonzola, A. Babel and S. A. Jenekhe, *Chem. Mater.*, 2004, **16**, 4556-4573.
47. W. Hong, B. Sun, H. Aziz, W.-T. Park, Y.-Y. Noh and Y. Li, *Chem. Commun.*, 2012, **48**, 8413-8415.
48. M. Más-Montoya, S. Georgakopoulos, J. P. Cerón-Carrasco, J. Pérez, A. Tárraga and D. Curiel, *J. Phys. Chem. C*, 2018, **122**, 11736-11746.
49. K. Ivaniuk, V. Cherpak, P. Stakhira, Z. Hotra, B. Minaev, G. Baryshnikov, E. Stromylo, D. Volyniuk, J. V. Grazulevicius, A. Lazauskas, S. Tamulevicius, B. Witulski, M. E. Light, P. Gawrys, R. J. Whitby, G. Wiosna-Salyga and B. Luszczynska, *J. Phys. Chem. C*, 2016, **120**, 6206-6217.
50. K. Hyodo, S. Nishinaga, Y. Sawanaka, T. Ishida, H. Mori and Y. Nishihara, *J. Org. Chem.*, 2019, **84**, 698-709.
51. Y. Yi, L. Zhu and J.-L. Brédas, *J. Phys. Chem. C*, 2012, **116**, 5215-5224.
52. S. Shinamura, I. Osaka, E. Miyazaki, A. Nakao, M. Yamagishi, J. Takeya and K. Takimiya, *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, **133**, 5024-5035.
53. A. Pietrangelo, M. J. MacLachlan, M. O. Wolf and B. O. Patrick, *Org. Lett.*, 2007, **9**, 3571-3573.
54. Y. Zhu, X. Xu, X. Zhang, Y. He, X. Zeng, I. Murtaza and H. Meng, *Org. Electron.*, 2018, **61**, 87-95.

Capítulo 3

Transistores Orgánicos de Efecto Campo

En este capítulo se introduce la temática de los transistores orgánicos de efecto campo a través de la descripción de sus componentes, las distintas arquitecturas que puede adoptar, así como su modo de operación y la interpretación de las curvas I - V características para la obtención de los parámetros de funcionamiento. Teniendo en cuenta la enorme utilidad de estos parámetros para la caracterización del material semiconductor empleado para fabricación del transistor, este capítulo también aborda un estudio de las propiedades semiconductoras de las nuevas moléculas sintetizadas en esta Tesis Doctoral. Este estudio trata de profundizar en el entendimiento de la relación estructura-propiedad, dentro de la serie de moléculas autoensamblables descritas en el capítulo precedente de esta Memoria, combinando el análisis de datos cristalográficos, medidas de movilidad de carga en OFETs y cálculos computacionales.

3.1. Origen y evolución de los transistores de efecto campo

El transistor de efecto campo (*Field-Effect Transistor*, FET) fue originalmente concebido por Julius E. Lilienfeld como prueba el contenido de su patente publicada en 1930,¹ donde se describía la potencial utilidad de un dispositivo compuesto por tres terminales (fuente, colector y puerta) para amplificar una señal eléctrica o modular el paso de corriente controlando el campo inducido en un semiconductor. Sin embargo, esta propuesta no fue experimentalmente desarrollada hasta años después, cuando el trabajo de los científicos William Shockley, John Bardeen, y Walter Brattain condujo a la fabricación del primer transistor de efecto campo de unión (*Junction Field-Effect Transistor*, JFET) en el año 1947, valiéndoles su investigación la concesión del premio Nobel de Física en 1956. Más adelante, el perfeccionamiento del dispositivo se consiguió modulando el paso de corriente a través del semiconductor mediante la incorporación de una capa de óxido aislante entre el contacto y el propio semiconductor, siendo Dawon Kahng y Martin Atalla los responsables de la fabricación del primer transistor de efecto campo metal-óxido-semiconductor basado en silicio (*Metal-Oxide-Semiconductor Field-Effect Transistor*, MOSFET) en 1960.² Esta tecnología fue la que condujo posteriormente (1962-1964) al desarrollo de los circuitos integrados, pudiendo considerarse estos hitos como los desencadenantes de la era de la electrónica. No obstante, no fue hasta 1987 cuando los transistores de efecto campo fundamentados en materiales orgánicos (*Organic Field-Effect Transistor*, OFET) cobraron interés al tener en consideración su potencial utilidad en aplicaciones electrónicas, constituyendo un referente el trabajo realizado por el grupo de Hiroshi Koezuka basado en la utilización de una película delgada de politiofeno como material semiconductor.^{3, 4}

Desde entonces, el desarrollo de los transistores orgánicos de efecto campo ha progresado considerablemente, aproximándose cada vez más a las prestaciones de los transistores tradicionales basados en semiconductores inorgánicos, principalmente silicio. Sirvan como ejemplo las movilidades alcanzadas en transistores fabricados con películas de moléculas pequeñas procesadas a vacío ($>10 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$),⁵ mediante procesamiento en disolución del semiconductor ($>10 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$)⁶ o empleando monocristales como semiconductor orgánico ($15\text{-}40 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$),⁷ en comparación con los rangos de movilidad propios de transistores de silicio amorfo ($0.1\text{-}10 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$)⁸ y silicio policristalino ($>10 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$).⁹

3.2. Arquitectura y componentes de un transistor de efecto campo orgánico

Como se ha comentado anteriormente los componentes básicos de un OFET son: tres electrodos (o contactos) denominados fuente (*Source*, S), colector (*Drain*, D) y puerta (*Gate*, G), un dieléctrico o aislante y un material semiconductor. La distribución de estos componentes admite diferentes arquitecturas, cuya idoneidad vendrá determinada por la aplicación que se pretenda dar al transistor o por las condiciones de procesamiento que requieran los materiales empleados en la fabricación.

Los ejemplos de arquitecturas más comunes en OFETs son: puerta inferior-contacto superior (*bottom gate-top contact*, BG-TC), puerta inferior-contacto inferior (*bottom gate-bottom contact*, BG-BC), puerta superior-contacto superior (*top gate-top contact*, TG-TC) y puerta superior-contacto inferior (*top gate-bottom contact*, TG-BC).¹⁰ Resulta interesante puntualizar que, incluso utilizando idénticos componentes, la arquitectura de un transistor puede condicionar la calidad de su funcionamiento.¹¹

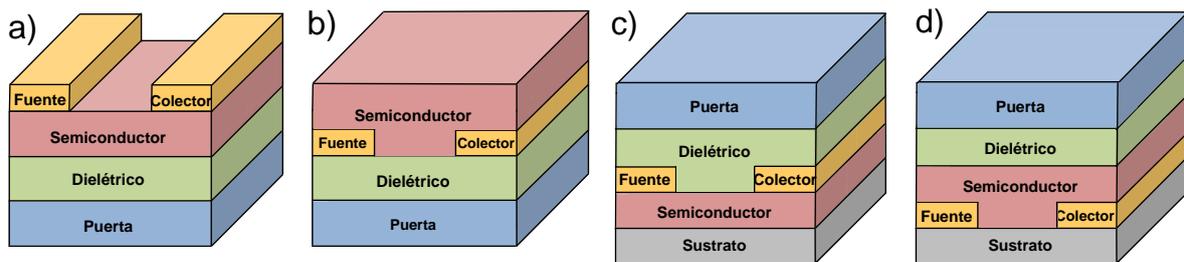


Figura 3.1. Arquitecturas de un OFET. a) Puerta inferior-contacto superior (BG-TC); b) Puerta inferior-contacto inferior (BG-BC); c) Puerta superior-contacto superior (TG-TC); d) Puerta superior-contacto inferior (TG-BC).

3.2.1. Arquitectura de puerta inferior

Este tipo de disposición permite que el material utilizado como electrodo puerta actúe como sustrato, sobre el cual se deposita la secuencia de capas del resto de componentes. Comparando las arquitecturas BG-TC y BG-BC se pone de manifiesto que para esta última existe una mayor superficie de contacto entre los electrodos fuente y colector, y el semiconductor. Esto podría mejorar el proceso de inyección de carga en el transistor. Además, mientras que en la arquitectura BG-BC el semiconductor sería el material depositado en último lugar, en la arquitectura BG-TC los electrodos fuente y colector serán el último componente a depositar sobre la capa de semiconductor, por lo que será necesario adecuar las condiciones de esta etapa de fabricación para no dañar el semiconductor durante el desarrollo de la misma.

3.2.2. Arquitectura de puerta superior

Dado que en esta arquitectura el semiconductor orgánico queda completamente emparedado entre otros componentes del dispositivo, esto permitiría preservar en mayor medida dicho semiconductor. No obstante, esta arquitectura requiere adecuar las condiciones de fabricación del transistor, ya que la capa fina del semiconductor podría verse afectada al depositar el resto de materiales durante la fabricación del dispositivo. De igual modo que en la arquitectura precedente, la disposición TG-BC ofrece una mayor superficie de contacto entre los electrodos y el semiconductor que la disposición TG-TC.

3.2.3. Electrodo puerta

Es el terminal responsable de generar el efecto campo a través del dieléctrico y el semiconductor, e inducir la generación de portadores, por lo que, de forma indirecta también controlará el flujo de corriente entre los electrodos fuente y colector.

Este componente puede ser un metal o un polímero conductor, aunque el empleo de silicio altamente dopado es igualmente común.¹²

3.2.4. Dieléctrico

Entre el semiconductor orgánico y el electrodo puerta se sitúa una capa de un material aislante que desempeña el papel de dieléctrico, es decir, bajo la acción de un campo eléctrico, generado al aplicar un potencial entre los electrodos puerta y fuente (V_G), se polarizará para promover la acumulación de carga en la capa de semiconductor.¹³ Más concretamente, los portadores de carga se acumularán en la sección de la capa de semiconductor más próxima a la interfase con el dieléctrico.

El grosor de la capa de dieléctrico y su constante dieléctrica (k) son dos parámetros de gran importancia para optimizar la densidad de portadores inducidos en el semiconductor empleando un V_G bajo, siendo la situación ideal aquella que aúne capas finas con una k alta.¹⁴

Los óxidos metálicos son los dieléctricos de naturaleza inorgánica más usados, predominando el uso de SiO_2 crecido térmicamente.¹⁵ Otros óxidos comúnmente utilizados son: TiO_2 ,¹⁶ Al_2O_3 ,¹⁷ HfO_2 ¹⁸ o ZrO_2 .¹⁹

Teniendo en cuenta que la sección crítica para el transporte de carga comprende un grosor de unos pocos nanómetros (3-10 nm) en la interfase dieléctrico-semiconductor, la superficie del dieléctrico cobra una importancia primordial en el funcionamiento de los OFETs,

ya que los defectos o grupos funcionales de la misma afectarán al funcionamiento del transistor. Por este motivo, para mejorar la compatibilidad de los dieléctricos inorgánicos con el depósito de un semiconductor orgánico y para atenuar el posible efecto de los dipolos interfaciales, la superficie del dieléctrico suele recubrirse con monocapas autoensambladas (*Self-Assembled Monolayer*, SAM), siendo muy comunes las que integran grupos alquilsilanos, como por ejemplo: octiltriclorosilano (OTS),²⁰ *n*-octadeciltriclorosilano (ODTS)²¹ o hexametildisilazano (HDMS).²²

Además, también existen materiales orgánicos que pueden desempeñar el papel de dieléctrico, destacando la utilización de poliestirenos,²³ polimetilmetacrilato (PMMA),²⁴ polivinilalcohol (PVA),²⁵ parileno²⁶ o poli(perfluoroalquilviniléter) (CYTOP).²⁷

3.2.5. Semiconductor orgánico

La capa del semiconductor orgánico es donde acontece el transporte de portadores de carga (huecos o electrones), transcurriendo este a través de la sección de semiconductor más próxima a la interfase con el dieléctrico, por lo que esta zona cobra una trascendencia crítica para el funcionamiento del dispositivo. Así pues, tal y como se indicó en la introducción de esta Memoria, factores como la estructura molecular, el empaquetamiento cristalino, la morfología de la película o la estructura electrónica del material semiconductor, tienen un efecto determinante sobre la movilidad de carga.²⁸ Esta diversidad de aspectos con repercusión en el transporte de carga, asumiendo un mecanismo *hopping*, hace que sea muy difícil de establecer una relación estructura-propiedad en el diseño de semiconductores orgánicos.

A continuación, se muestran algunos ejemplos representativos de materiales semiconductores orgánicos empleados en la fabricación de OFETs de película delgada, diferenciando entre transportadores de huecos y de electrones. Dado que el interés de nuestra investigación se focaliza en los materiales moleculares, centraremos la discusión en esta familia de compuestos. Como puede apreciarse en los ejemplos, dentro del conjunto de sistemas conjugados comúnmente denominado “moléculas pequeñas”, las estructuras poliaromáticas o poliheteroaromáticas fusionadas son la que mayoritariamente han ofrecido los mejores resultados. Asimismo, otro recurso estructural que de igual forma ha conducido a materiales con buena movilidad de carga es la funcionalización de los sistemas conjugados con cadenas alifáticas largas que, además de intervenir en la estructuración del material mediante el efecto cooperativo de las fuerzas de van der Waals entre numerosas cadenas, también facilita el procesamiento en disolución.²⁹

En lo que concierne a las moléculas pequeñas transportadoras de huecos, destaca sobre todo el uso de pentaceno.³⁰ Su estructura conjugada dotada con una fusión lineal es característica de la familia de los acenos. No obstante, dada su solubilidad, una de las estrategias más frecuentes llevadas a cabo consiste en la implementación de grupos isopropilsililo, como es el caso de TIPS-pentaceno.³¹ Por otro lado, los materiales moleculares con un esqueleto fusionado más angular también representa este tipo de materiales, y se engloban en la categoría de los fenacenos, entre los que cabe resaltar el piceno.³²

Moléculas pequeñas transportadoras de huecos

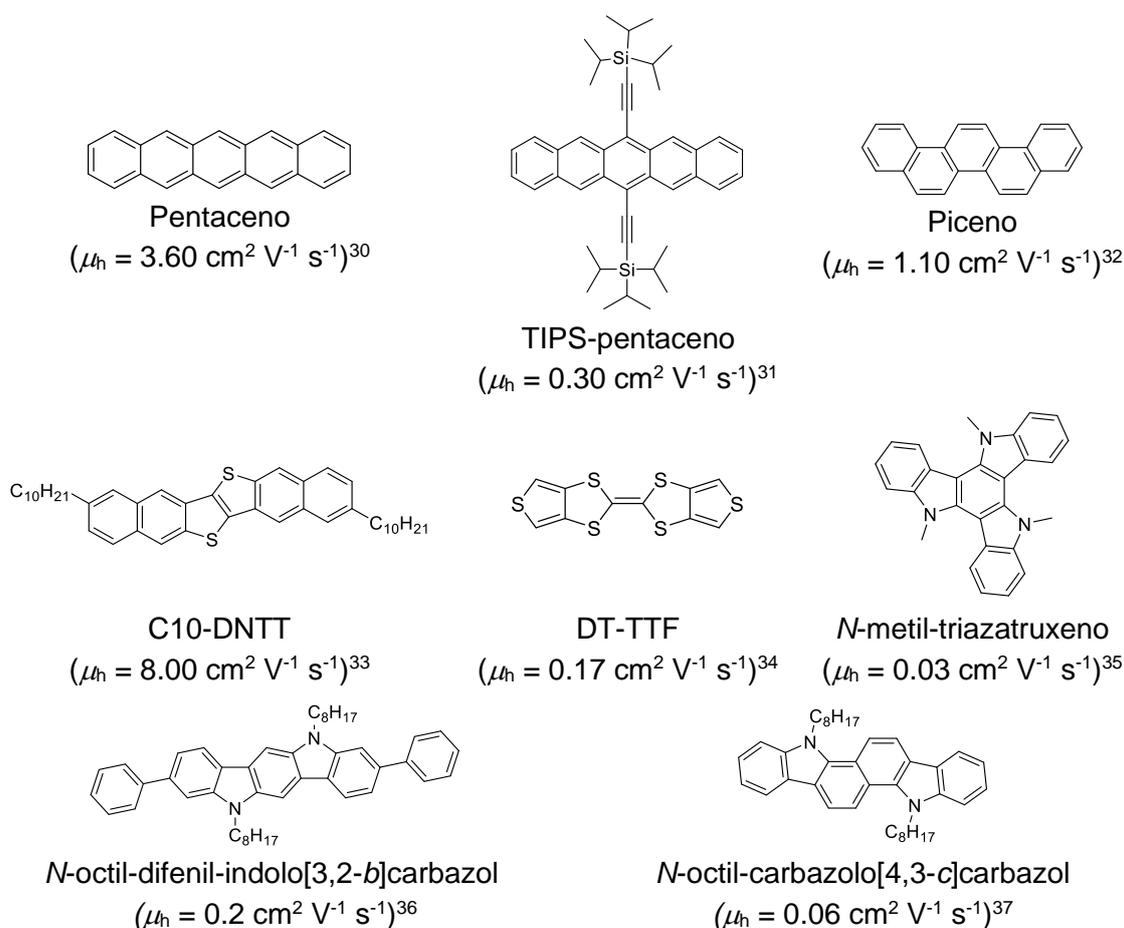


Figura 3.2. Ejemplos de moléculas pequeñas transportadoras de huecos en OFETs de película fina.

Tal y como ilustra la Figura 3.2, también es habitual la incorporación de anillos de tiofeno en el sistema π -conjugado, predominando así tanto las moléculas pequeñas en las que estos anillos heteroaromáticos se encuentran fusionados (C10-DNTT)³³ como los derivados de tetratiofulvaleno (DT-TTF).³⁴ Por su parte, la inclusión de anillos de pirrol ha sido un recurso bastante empleado en el diseño de nuevos materiales moleculares π -conjugados. Dentro de este grupo conviene mencionar los derivados de indolocarbazol (*N*-octil-difenil-indolo[3,2-*b*]carbazol),³⁶ de carbazolocarbazol (*N*-octil-carbazolo[4,3-*c*]carbazol)³⁷ o compuestos con simetría C_{3h} basados en la unidad estructural de truxeno (*N*-metiltriazatruxeno),³⁵ entre otros.

Por lo que respecta a las moléculas pequeñas transportadoras de electrones, estas son menos abundantes que los materiales transportadores de huecos, ya que, la mayor energía de los orbitales LUMO que dan soporte al transporte de electrones motiva que este tipo de materiales sea más sensible a la degradación por efecto de agentes ambientales como el oxígeno o la humedad.³⁸ Además, por idéntico motivo, resulta más complicada la fabricación de transistores con electrodos que posean una función de trabajo baja. Así pues, la estrategia habitual para paliar este problema consiste en modificar estructuralmente los sistemas conjugados mediante la inclusión de grupos electrón-retiradores que provoquen la disminución de la energía del LUMO.

Moléculas pequeñas transportadoras de electrones

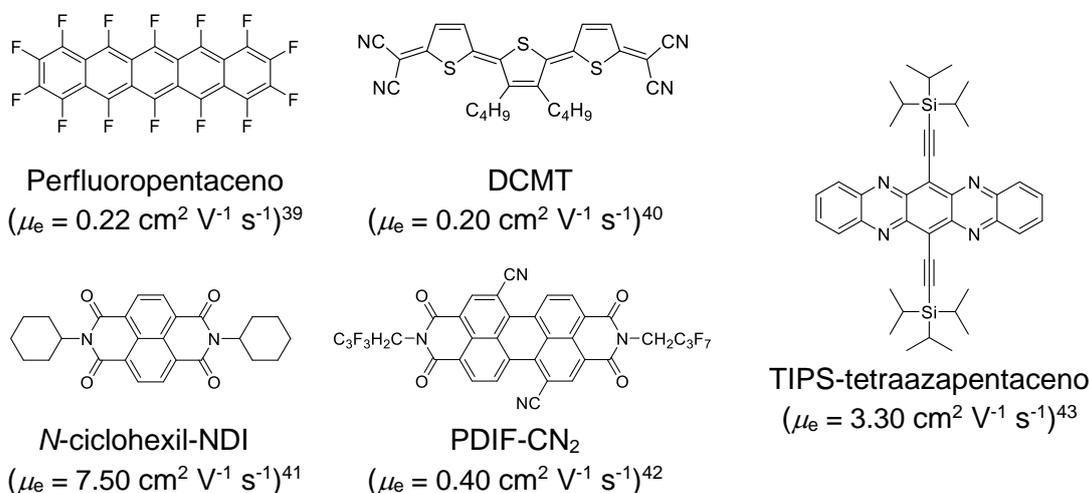


Figura 3.3. Ejemplos de moléculas pequeñas transportadoras de electrones en OFETs de película fina.

Como se puede apreciar en la Figura 3.3, el diseño de materiales moleculares transportadores de electrones se fundamenta esencialmente en el uso de sustituyentes electrón-retiradores en el esqueleto aromático, destacando la incorporación de haluros (perfluoropentaceno)³⁹ o de grupos ciano (DCMT).⁴⁰ Asimismo, dentro de este campo de investigación han sido ampliamente estudiados como semiconductores tipo-n los compuestos basados en fragmentos de naftalendiimidias (N-ciclohexil-NDI)⁴¹ y perilendiimidias (PDIF-CN₂).⁴² Por otro lado, la inclusión de heteroátomos, tales como nitrógeno, en acenos (TIPS-tetraazapentaceno)⁴³ resulta una estrategia prometedora para el desarrollo de materiales adecuados para el transporte de electrones.

3.2.6. Electrodo fuente y colector

Con relación a los contactos fuente y colector, es imprescindible seleccionar el tipo de metal más adecuado para tener una inyección de carga eficiente, minimizando las barreras energéticas que pudieran existir entre los electrodos y el semiconductor, lo que depende de

la naturaleza de los semiconductores orgánicos. Así, resulta necesario mantener un buen alineamiento energético entre el nivel de Fermi de los electrodos metálicos y el orbital HOMO (para semiconductores transportadores de huecos) o LUMO (para semiconductores transportadores de electrones). El nivel de Fermi de un metal está estrechamente relacionado con la función de trabajo, siendo esta la energía mínima necesaria para extraer un electrón desde este nivel hasta el vacío. Por ese motivo, los semiconductores que transportan huecos requieren el uso de metales que posean una función de trabajo alta, siendo muy común la utilización de Au,⁴⁴ aunque otras alternativas igualmente válidas son Pd,⁴⁵ Pt⁴⁶ y Ni⁴⁷ o ITO.⁴⁸

Por otro lado, para favorecer la inyección de electrones se recurre a metales con una función de trabajo baja, como Ca o Ba, pero estos presentan el inconveniente de oxidarse con facilidad.^{49, 50} No obstante, para evitar el uso de estos materiales sensibles se puede recurrir a electrodos con una función de trabajo más alta modificando la superficie de los mismos con dopantes interfaciales o con monocapas autoensambladas para alterar la función de trabajo de los electrodos y aproximarla a los niveles energéticos del material semiconductor. Alternativamente, como ya se ha comentado, mediante la funcionalización del semiconductor con grupos electrón-retiradores se podría modular la energía del LUMO para disminuirla y permitir la inyección de electrones empleando contactos con una función de trabajo más alta.

Aunque el uso de electrodos metálicos es la opción más habitual en la fabricación de OFETs, también cabe la posibilidad de utilizar electrodos basados en polímeros conductores tales como poli(3,4-etilendioxitiofeno)-poli(estireno sulfonato) (PEDOT:PSS)⁵¹ o polianilina (PANI).⁵² Uno de los principales atractivos de este tipo de contactos es que permiten su procesamiento en disolución.

3.3. Funcionamiento del transistor orgánico de efecto campo

Los materiales orgánicos conjugados son considerados semiconductores intrínsecos, por lo que presentan una densidad de portadores de carga muy baja que repercute sobre la calidad del transporte de carga. No obstante, cuando estos materiales son empleados como semiconductores en OFETs, la aplicación de un potencial (V_G) entre los electrodos puerta y fuente genera un campo eléctrico (de ahí la denominación de *efecto campo*) que induce la polarización del dieléctrico y fomenta acumulación de portadores de carga en la sección del semiconductor más próxima a la interfase con el dieléctrico.⁵³ En función del signo del potencial que se aplique a través del electrodo puerta, se produce la acumulación de un portador de carga u otro, siendo positivo ($V_G > 0$) para la generación de electrones y negativo ($V_G < 0$) para la producción de huecos (Figura 3.4b y c).⁵⁴

Cabe señalar que, conforme aumenta V_G , mayor es la densidad de portadores acumulada y mayor es la sección que estos ocupan en el semiconductor. La aplicación de un potencial de puerta (V_G) tiene el efecto de alterar los niveles energéticos asociados a los orbitales frontera HOMO y LUMO. Así, para $V_G > 0$, la acumulación de electrones causa un desplazamiento de dichos orbitales a menor energía promoviendo un alineamiento de la energía de LUMO con el nivel de Fermi de los electrodos fuente y colector (Figura 3.4b).⁵⁵ Opuestamente, para $V_G < 0$, la acumulación de huecos produce un desplazamiento hacia mayor energía que da lugar al alineamiento del HOMO con el nivel de Fermi de los contactos metálicos (Figura 3.4c). En esta situación todavía no existe paso de corriente en el transistor, salvo que se trate de una corriente de fuga asociada a defectos en la fabricación del dispositivo. De modo que, el funcionamiento de un transistor de efecto campo requiere además de la aplicación de un segundo potencial entre los electrodos fuente y colector (V_{SD}) que produce la inyección de portadores en el semiconductor y promueve el transporte de carga, dando lugar a una corriente eléctrica (I_{SD}). Los orbitales LUMO de las moléculas de semiconductor serán los que den soporte al transporte de electrones (Figura 3.4d) a través de un mecanismo *hopping*, mientras que el transporte de huecos tendrá lugar a través de los orbitales HOMO (Figura 3.4e).^{56, 57}

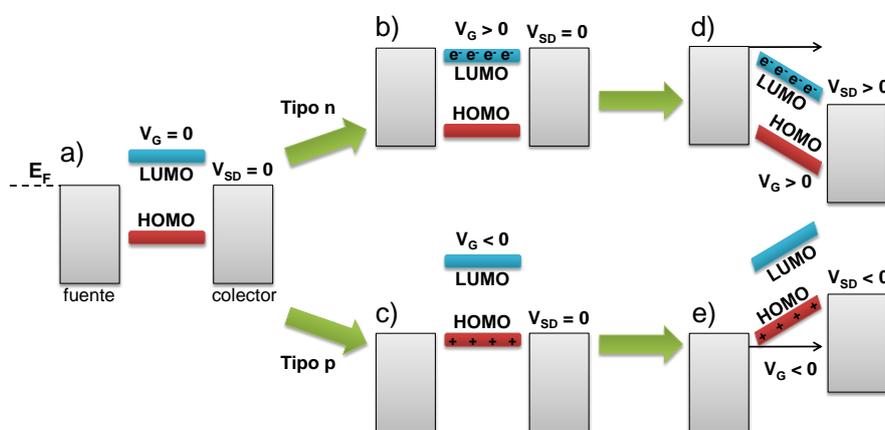


Figura 3.4. Esquema de los niveles energéticos de un OFET y evolución de su alineamiento. a) Estado inicial; b) Acumulación de electrones; c) Acumulación de huecos; d) Transporte de electrones; e) Transporte de huecos. E_F : nivel de Fermi de los electrodos fuente y colector.

Resulta preciso comentar que, incluso cuando se alcanza la condición de alineamiento de niveles energéticos entre los electrodos y el semiconductor al aplicar V_G , no todos los portadores acumulados en la interfase dieléctrico-semiconductor serán susceptibles de desplazarse cuando se aplique V_{SD} , ya que, debido al desorden propio de los materiales orgánicos, a defectos o interacciones en la interfase o a la presencia de impurezas, se pueden generar niveles energéticos con una energía significativamente diferente a la esperable para los orbitales LUMO (transporte de electrones) y HOMO (transporte de huecos) del material

semiconductor. Como ya se comentó en la introducción de esta Memoria, estos niveles energéticos reciben el nombre de *trampas de carga*,⁵⁸ debido a que si un portador de carga se localizase en uno de esos niveles resultaría energéticamente costoso que “saltase” para participar en el proceso de transporte de carga. Así pues, el funcionamiento de un transistor suele requerir de la aplicación de un potencial de puerta determinado que permita el rellenado de los niveles trampa y fomente la acumulación de portadores móviles. Ese potencial de puerta preciso para que el transistor funcione (se encienda) se denomina *potencial umbral*, V_{Th} .⁵⁹ Lógicamente, el funcionamiento de un transistor se considerará tanto mejor cuanto menor sea la magnitud del potencial umbral.

3.4. Extracción de parámetros

El funcionamiento de un transistor, igual que el de cualquier otro dispositivo electrónico, se puede estudiar a través de las curvas intensidad-potencial (I - V) características. La corriente que típicamente se analiza en la caracterización del transistor es la que circula entre los electrodos fuente y colector (I_{SD}).

Así, partiendo de una situación en la que al transistor se le aplica V_G y se induce la acumulación de portadores, definiendo un canal de transporte con una distribución de portadores uniforme, mientras no se aplique un potencial V_{SD} no habrá circulación de corriente entre los electrodos fuente y colector ($I_{SD} = 0$) (Figura 3.5b).

Cuando se aplica un potencial bajo entre los electrodos fuente y colector ($V_{SD} < V_G - V_{Th}$), se origina un flujo de portadores de carga, es decir, una intensidad de corriente (I_{SD}) que es directamente proporcional al potencial V_{SD} , definiendo el *régimen lineal* (Figura 3.5c) que se encuentra regido por la ecuación:

$$I_{SDlin} = \frac{W}{L} \mu_{lin} C_i V_{SD} (V_G - V_{Th}) \quad (Ec. 3.1)$$

Donde W es la anchura del canal del transistor, L es la longitud de dicho canal (Figura 3.6a), μ es la movilidad de carga, C_i es la capacitancia por unidad de área del dieléctrico y V_{Th} es el potencial umbral.

A medida que aumenta V_{SD} , la distribución de portadores en el semiconductor deja de ser uniforme y la curva I - V adquiere una forma cuadrática (Figura 3.5d).

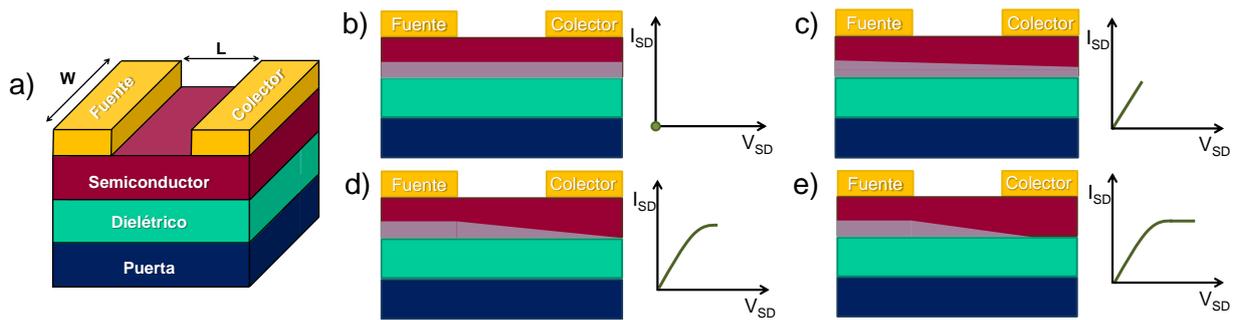


Figura 3.5. a) Esquema de un OFET con arquitectura puerta inferior-contacto superior. W : anchura del canal de conducción; L : longitud del canal de conducción; b-e) Evolución de la curva I - V mostrando los regímenes lineal y de saturación. El área coloreada en azul claro representa la distribución de portadores en el canal de conducción.

Quando se alcanza un valor $V_{SD} = V_G - V_{Th}$, la distribución de portadores es muy diferente entre el electrodo fuente y el electrodo colector, produciéndose el estrangulamiento del canal y generándose el *punto de desabastecimiento* de portadores (Figura 3.5d). A partir de ese momento, al aumentar V_{SD} , el único efecto que tendrá es un desplazamiento del punto de desabastecimiento. Sin embargo, I_{SD} ya no se incrementará, sino que permanecerá constante por haberse alcanzado el *régimen de saturación* (Figura 3.5e), que está regido por la ecuación:

$$I_{SDsat} = \frac{W}{2L} \mu_{sat} C_i (V_G - V_{Th})^2 \quad (Ec. 3.2)$$

La representación de I_{SD} frente V_{SD} muestra claramente los dos regímenes de funcionamiento de un transistor efecto campo. Cuando este gráfico se mide para distintos valores de V_G (permaneciendo este constante) se obtiene un conjunto de gráficas denominadas *curvas de salida (output characteristics)* (Figura 3.6a). En ellas se observa cómo a medida que aumenta el valor de V_G , también aumenta I_{SDsat} y el tramo del régimen lineal se alarga como resultado del incremento de la densidad de portadores en la sección del semiconductor donde acontece el transporte de carga.

Para completar la caracterización de un transistor, se lleva a cabo la representación de I_{SD} frente a V_G , tomando las medidas a un potencial V_{SD} constante ubicado en la zona de saturación de la curva de salida. De este modo se construye la *curva de transferencia (transfer characteristics)* (Figura 3.6b) que puede incluir dos formas de representación: $I_{SD}^{1/2} = f(V_G)$ o $\log I_{SD} = f(V_G)$.⁶⁰

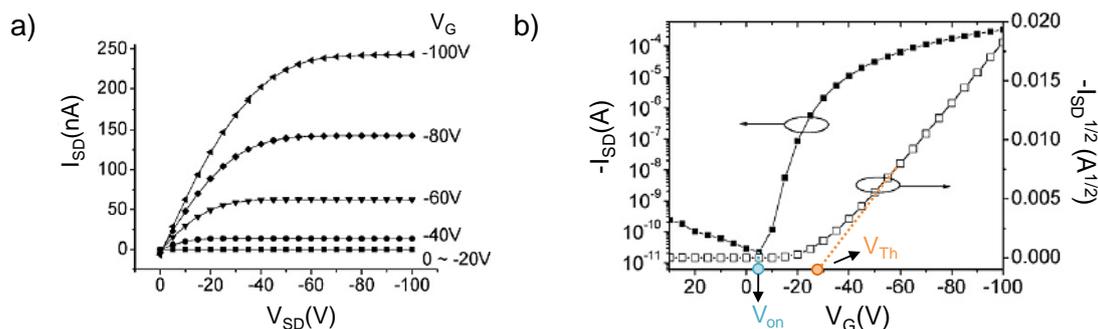


Figura 3.6. Curvas I-V de un OFET. a) Curva de salida y b) Curva de transferencia ($V_{SD} = -100$ V). Datos obtenidos de la referencia 60.

A partir de esta curva se puede calcular los parámetros que caracterizan el funcionamiento del transistor: movilidad de carga (μ), relación de intensidades encendido/apagado (I_{on}/I_{off}), potencial umbral (V_{Th}) y potencial de encendido (V_{on}), entre otros.

- Movilidad de carga, μ : es el parámetro que comúnmente se utiliza para determinar la calidad del transporte de carga en un material semiconductor. De forma simplificada, como ya se indicó en el Capítulo 1, se define como la constante de proporcionalidad entre la velocidad de arrastre y el campo eléctrico aplicado ($v = \mu E$). Para un transistor ya se han presentado las expresiones matemáticas que rigen el régimen lineal y el régimen de saturación. Así pues, cabría esperar dos formas de calcular la movilidad, aunque ambas emplean la representación de la curva de transferencia $I_{SD}^{1/2} = f(V_G)$. En el caso del régimen de saturación, a partir del ajuste del tramo lineal de la curva de transferencia, se obtendrá la correspondiente pendiente cuyo valor se relaciona con la expresión $(W/2L\mu_{sat}C_i)^{1/2}$, de la que se despeja el parámetro μ_{sat} . En el caso del régimen lineal, también se puede calcular la movilidad a partir del valor de la pendiente de la función, $\partial I_{SD}/\partial V_G = W/L\mu_{lin}C_iV_{SD}$.⁶¹ Sin embargo, aunque la movilidad se entiende como un parámetro constante propio de cada material, dentro del ámbito de los semiconductores orgánicos, se ha comprobado la dependencia de la misma con la temperatura, el campo eléctrico y la densidad de portadores.⁶² No obstante, las estimaciones de los valores de movilidad, siempre que se indiquen las condiciones experimentales de la medida, se consideran aptas para la caracterización de materiales orgánicos.

- Relación I_{on}/I_{off} : se define como el cociente entre las corrientes registradas en la zona de acumulación y en la zona de agotamiento, es decir, el cociente entre el valor máximo de corriente medido y el valor de I_{SD} para el cual el dispositivo se encuentra “apagado” (cuando $V_G = 0$) y puede estimarse haciendo uso de la representación $\log I_{SD} = f(V_G)$.²⁹ Idealmente, es conveniente que dicha relación I_{on}/I_{off} posea un valor grande, ya que estaría asociado a un sistema donde el modo encendido y apagado se distinguen claramente. I_{off} puede minimizarse en función del dieléctrico empleado y del diseño del transistor, mientras que I_{on} depende de

Capítulo 3

factores como la movilidad de carga, los potenciales aplicados, la capacitancia del dieléctrico y la densidad y el tipo de trampas en la interfase dieléctrico-semiconductor.

- Potencial umbral, V_{Th} : es el potencial de puerta necesario para conseguir portadores de carga libres (no atrapados) en el semiconductor. Experimentalmente se calcula a partir de la extrapolación del tramo lineal de la curva de transferencia $I_{SD}^{1/2} = f(V_G)$ para obtener un punto de corte con el eje de abscisas. El funcionamiento de un transistor se considera tanto mejor cuanto menor sea V_{Th} , ya que implica un menor atrapamiento de portadores de carga, o lo que es lo mismo, una menor cantidad de defectos o desorden en la interfase dieléctrico-semiconductor.
- Potencial de encendido, V_{on} : se define como el potencial al cual se registra un aumento inequívoco de la corriente eléctrica entre la fuente y el colector, y se estima de la curva $\log I_{SD} = f(V_G)$.^{63,64} Este valor de V_{on} no coincide con V_{Th} debido al efecto de trampas de carga poco profundas.
- *Subthreshold swing*, SS : corresponde a la pendiente del tramo creciente en la representación $\log I_{SD} = f(V_G)$ situado por debajo del potencial umbral (V_{Th}). Se define como la variación del voltaje necesaria para incrementar la corriente I_{SD} en un factor de 10. Es deseable que el *subthreshold swing* sea lo más alto posible para poder pasar del estado apagado al encendido del transistor con la mínima variación de V_G posible. Sus unidades son voltios/décadas.⁶⁵
- Histéresis: comportamiento de un transistor en el que cuando se efectúa un barrido de la curva de transferencia en sentido ascendente de potencial V_G , seguido del barrido en sentido contrario, la curva I - V no es superponible, sino que se aprecia una trayectoria cíclica. En dicha trayectoria se detectan distintos valores de I_{SD} y V_{Th} para los barridos de ida y de vuelta. Este resultado es atribuible a varias causas entre las que cabría destacar el atrapamiento de carga eléctrica, la presencia de iones móviles, la polarización del dieléctrico o la inyección de cargas en el dieléctrico.⁶⁶ La histéresis es un comportamiento útil si el transistor persigue una aplicación en dispositivos de memoria, pero resultaría contraproducente si el transistor se va a integrar en un circuito.⁶⁷

3.5. Estudio de la aptitud transportadora de huecos de los compuestos poliheteroaromáticos autoensamblables

La evaluación de las propiedades semiconductoras de los derivados **2**, **4**, **7**, **10** y **14** se realizó mediante la fabricación y caracterización de transistores orgánicos de efecto campo con arquitectura puerta inferior-contacto superior (Figura 3.7), contruidos sobre sustratos de silicio altamente dopado que desempeña el papel de electrodo puerta y se encuentra recubierto por una capa de óxido de silicio (300 nm), crecida térmicamente, que actúa como dieléctrico. Sobre este se depositó, mediante *spin-coating*, una película fina de poliestireno (30 nm). Esta capa cumple con el propósito de reducir el efecto de dipolos interfaciales, suavizar la rugosidad de la interfase dieléctrico-semiconductor y mejorar el depósito del material orgánico.⁶⁸ Seguidamente, se incorporó el semiconductor orgánico (50 nm) mediante sublimación en condiciones de alto vacío (10^{-7} mbar). Posteriormente, empleando una máscara que deja sólo al descubierto la superficie de los electrodos, se evaporó una capa muy delgada de MoO₃ (9 nm) con la finalidad de beneficiar la inyección de cargas en los orbitales frontera del material orgánico mediante la disminución de la barrera energética entre el nivel de Fermi del Au y el HOMO del semiconductor, minimizando la resistencia de contacto.⁶⁹ En última instancia, se completó la fabricación del transistor con la sublimación de los contactos fuente y colector de Au (25 nm) a través de la misma máscara. De este modo, se prepararon varios transistores cuyos canales tenían 3 mm de anchura y entre 40 y 160 μm de longitud. Es preciso comentar que los transistores se fabricaron sin aplicar ningún tratamiento térmico al sustrato durante la sublimación de las distintas capas de los materiales. Además, la caracterización eléctrica de los transistores se llevó a cabo trabajando al aire y en la oscuridad.

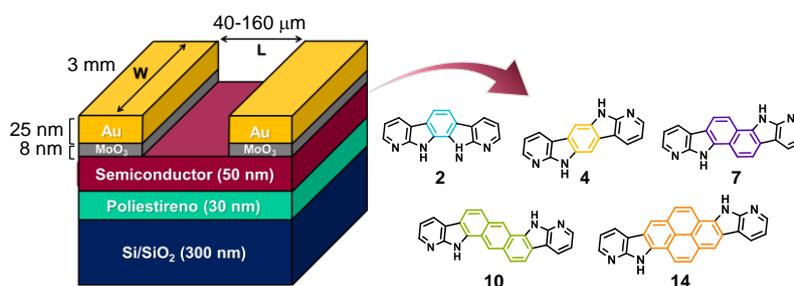


Figura 3.7. Esquema de los OFETs fabricados para el estudio de los compuestos **2**, **4**, **7**, **10** y **14** como semiconductores orgánicos. *W*: anchura del canal del transistor; *L*: longitud del canal del transistor.

Las curvas de salida y transferencia medidas para la serie de OFETs se muestran en la Figura 3.8. Brevemente, cabe resaltar la buena linealidad de las curvas de salida a V_{SD} bajos, indicativa de un buen contacto óhmico entre el semiconductor orgánico y los contactos de Au.¹⁰

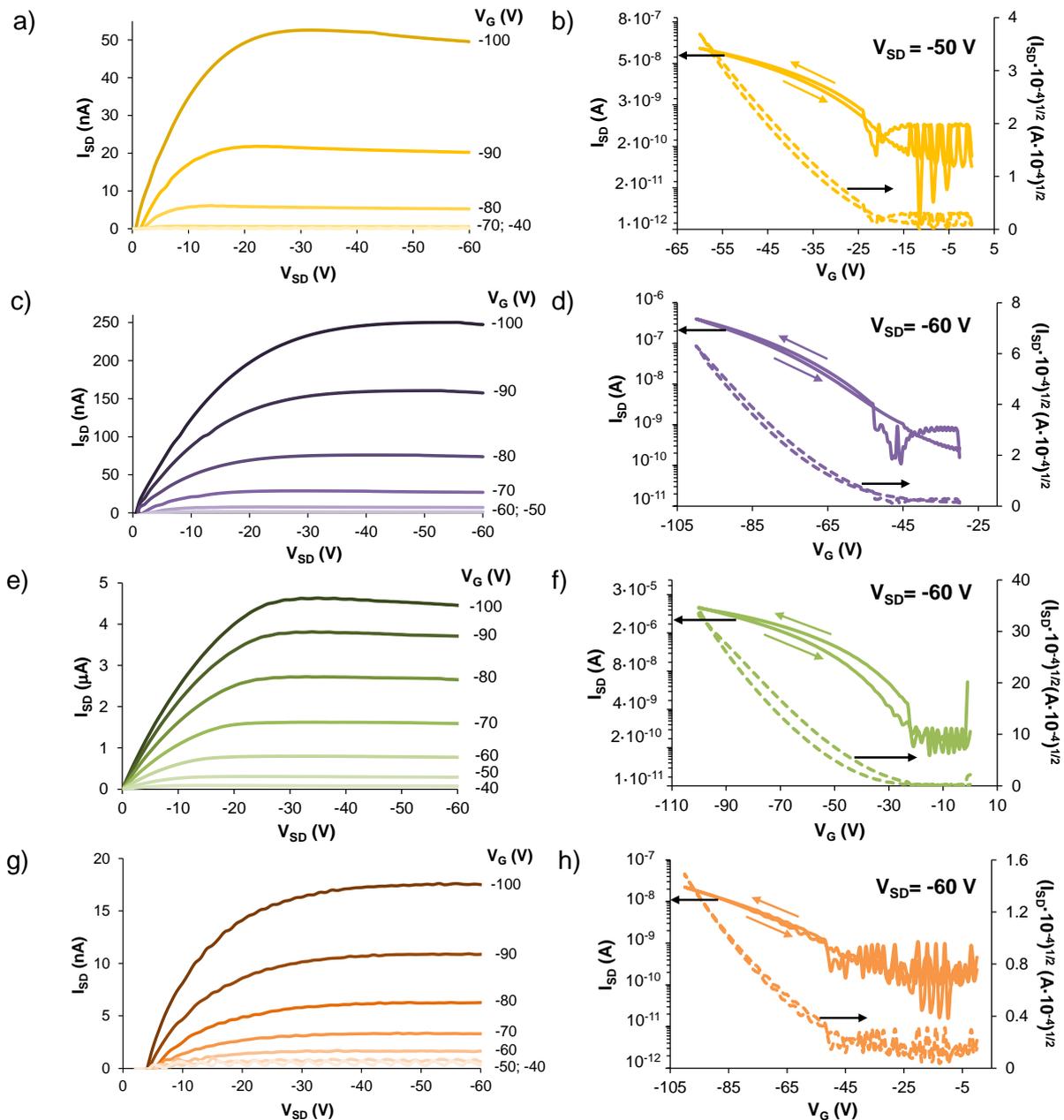


Figura 3.8. Curvas de salida (columna izquierda) y curvas de transferencia (columna derecha) de los compuestos: a) y b) **4**; c) y d) **7**; e) y f) **10**; g) y h) **14**. En las curvas de salida se indica a la derecha el V_G aplicado para cada barrido (en saltos de -10 V). Las curvas de transferencia se midieron aplicando un V_{SD} de -50 o -60 V.

No obstante, la desviación con respecto al origen de la curva de salida del compuesto **14** (Figura 3.8g) puede atribuirse al efecto de una corriente de fuga entre el electrodo puerta y fuente,⁷⁰ siendo esta la corriente medida en el electrodo puerta que ha circulado a través de la capa del dieléctrico y no entre los electrodos fuente y colector. Debido a que la corriente de fuga puede empeorar el funcionamiento del dispositivo, es conveniente minimizarla mediante una adecuada selección y procesamiento del dieléctrico.⁷¹ A modo de ejemplo, en la Figura 3.9 se ilustra la corriente de fuga (I_G) para los transistores fabricados con el compuesto **14**.

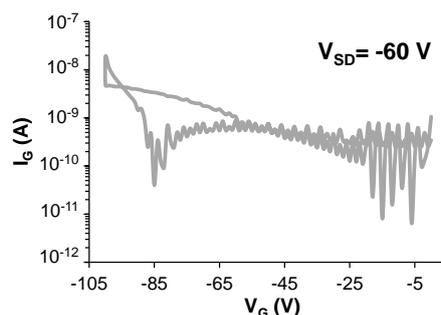


Figura 3.9. Corriente de fuga del OFET fabricado con **14**.

Por otra parte, las curvas de transferencia presentadas en la Figura 3.8 apenas mostraron histéresis, por lo que el funcionamiento de los transistores se puede considerar correcto. A partir de estas curvas se determinaron los parámetros característicos de los transistores: movilidad de carga, potencial de encendido y relación de intensidades encendido/apagado.

Como se puede apreciar en los datos de la Tabla 3.1, la serie de resultados obtenidos muestra una diversidad de comportamientos que pone de manifiesto la enorme relevancia de la estructura molecular en las propiedades transportadoras de carga de un semiconductor orgánico.

Tabla 3.1. Datos extraídos de las curvas características I-V de las moléculas de interés.

Compuesto	$\mu_{\text{máx}} (\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1})$	$\mu_{\text{media}} (\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1})^a$	$V_{\text{on}} (\text{V})$	$I_{\text{on}}/I_{\text{off}}$
2	-	-	-	-
4	$1.3 \cdot 10^{-3}$	$5.1 \cdot 10^{-4} \pm 2.9 \cdot 10^{-4}$	-24	10^3
7	$4.6 \cdot 10^{-3}$	$3.2 \cdot 10^{-3} \pm 0.6 \cdot 10^{-3}$	-52	10^3
10	$2.7 \cdot 10^{-2}$	$2.6 \cdot 10^{-2} \pm 0.1 \cdot 10^{-2}$	-22	$5 \cdot 10^4$
14	$1.4 \cdot 10^{-4}$	$1.2 \cdot 10^{-4} \pm 0.2 \cdot 10^{-4}$	-51	10^2

^a Calculada de los datos de seis dispositivos.

3.5.1. Efecto de la isomería y de la expansión de la superficie π en el transporte de huecos

Es importante tener presente que, las medidas efectuadas corresponden a la caracterización de un material, y parámetros como la movilidad de carga podrían enmarcarse dentro de un estudio a escala macroscópica (dadas las dimensiones del canal del transistor observables a simple vista). Sin embargo, la estructura molecular se encuentra varios órdenes de magnitud por debajo, en la escala nanométrica. Así pues, uno de los principales objetivos de esta Tesis Doctoral consiste en la evaluación de la relación estructura-propiedad, tratando,

en la medida de lo posible, de establecer una conexión entre el diseño molecular y el comportamiento del material integrado en un dispositivo electrónico. Para llevar a cabo esta investigación se recurrirá a la evaluación de las moléculas y las películas fabricadas empleando diferentes técnicas que nos permitan correlacionar las propiedades moleculares y las del material en estado sólido. En este sentido, la difracción de rayos-X, los cálculos computacionales y la microscopia de fuerza atómica aportarán distintas piezas de información que permitirán hacer un estudio comparativo de la caracterización de los materiales sintetizados.

Así, un primer análisis de los datos de la Tabla 3.1 nos indica que el compuesto **2** no funciona adecuadamente como semiconductor, al menos al ser integrado en la arquitectura de un transistor BG-TC de composición $\text{Si}^{++}/\text{SiO}_2/\text{PS}/\mathbf{2}/\text{MoO}_3/\text{Au}$. Por otro lado, se muestra cómo el resto de moléculas sí han funcionado como semiconductores transportadores de huecos, siendo **10** el compuesto que mejores resultados ha dado para todos los parámetros medidos.

Por este motivo, la primera evidencia digna de ser comentada se centra en la geometría de las moléculas estudiadas. De este modo, existe una clara diferencia entre los compuestos **4**, **7**, **10** y **14** con una estructura centrosimétrica y **2** que no posee centro de simetría. Esto no debe interpretarse como una conclusión general, ya que existen numerosos ejemplos de moléculas que no siendo centrosimétricas sí han funcionado como semiconductor en OFETs.⁷²⁻⁷⁴ Sin embargo, en la serie de moléculas analizadas se pone de manifiesto que la centrosimetría puede ser una característica estructural beneficiosa para el diseño de materiales orgánicos destinados a transportar carga eléctrica. No obstante, los diferentes valores de los parámetros medidos para los derivados **4**, **7**, **10** y **14** revelan de manera inequívoca cómo pequeñas variaciones en la geometría de la molécula o en la extensión de la conjugación del espaciador central tienen una notable repercusión sobre el funcionamiento del transistor.⁷⁵ En este sentido, cabe reseñar que los resultados obtenidos para el compuesto **10** han mejorado los descritos para otras moléculas autoensamblables mediante enlaces de hidrógeno, como son la quinacridona⁷⁶ o los derivados de dicetopirrolpirrol,⁷⁷ cuando estos fueron estudiados en condiciones experimentales similares, es decir, empleando Si altamente dopado como electrodo puerta, SiO_2 como dieléctrico, evaporación térmica del material orgánico y sin realizar tratamientos térmicos de las películas finas del semiconductor.

3.5.2. Análisis de la estructura cristalina de los sistemas poliheteroaromáticos

Dado que la organización en estado sólido de los compuestos policíclicos fusionados se encuentra relacionada con la estructura molecular, y dicha organización condiciona el transporte de carga eléctrica, asumiendo un mecanismo *hopping*, resulta muy útil analizar la estructura en estado sólido de cada una de las moléculas-objetivo mediante difracción de rayos-X.

Como se ha mencionado en la introducción de esta Memoria, el desplazamiento de los portadores de carga a través de un material orgánico depende de las interacciones intermoleculares, que determinarán qué transferencias electrónicas resultarán energéticamente favorecidas. En este sentido, al tratar con moléculas poliheteroaromáticas, las interacciones π - π (especialmente las cara-cara) cobran una gran relevancia, ya que condicionarán el grado de solapamiento entre los orbitales moleculares que dan soporte al transporte de carga en los materiales moleculares.^{78, 79} Sin embargo, a pesar de su incuestionable importancia, la baja energía de las interacciones π hace prácticamente imposible que estas puedan modularse siguiendo una estrategia predictiva que parta del propio diseño molecular, y el empaquetamiento vendrá condicionado por factores energéticos muy difícilmente controlables en el caso de estas interacciones, muchas veces alterados por las condiciones experimentales de procesamiento del material.⁸⁰

Por este motivo, la estrategia planteada en esta investigación radica en el uso cooperativo de interacciones no covalentes que, teniendo en cuenta la necesaria intervención de las interacciones π , introduzca la participación de los enlaces de hidrógeno, que son interacciones de mayor energía y cuya direccionalidad permitirá un mayor control del ordenamiento molecular, como así ha sido probado en infinidad de ocasiones dentro de la disciplina de la ingeniería de los cristales.^{81, 82} Para ello, como ya se ha adelantado en la sección de objetivos, optamos por integrar la unidad de 7-azaindol en la estructura poliheteroaromática con la intención de que sus centros dador y aceptor de enlaces de hidrógeno interactúen de forma recíproca para gobernar el ordenamiento de las moléculas sintetizadas.

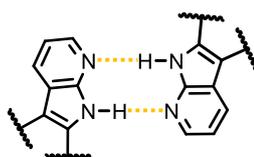


Figura 3.10. Representación del autoensamblaje de la unidad de 7-azaindol a través de enlaces de hidrógeno recíprocos.

Cabe reseñar que, la baja solubilidad de los derivados autoensamblables impidió el crecimiento de monocristales mediante las técnicas habituales de cristalización (evaporación lenta, enfriamiento del disolvente, difusión líquido-líquido, etc.). Así pues, se recurrió a la difracción de rayos-X en polvo mediante radiación de sincrotrón a través de la línea de haz española Spline (BM25A) en el sincrotrón ESRF (Grenoble, Francia) para determinar las estructuras cristalinas de los compuestos sintetizados.

El diseño molecular del compuesto **2**, constituido por dos unidades de 7-azaindol dispuestas hacia el mismo lado de la molécula y espaciadas por un anillo de benceno, se fundamentó en la simulación mediante cálculos DFT de la estructura del trímero autoensamblable mediante enlaces de hidrógeno, como originalmente se pretendía (Figura 3.11).

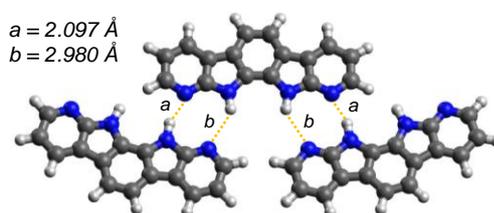


Figura 3.11. Modelo del trímero autoensamblable del compuesto **2**, simulado mediante cálculos DFT. *a*: distancia NH...N; *b*: distancia N...HN.

Sin embargo, los experimentos de difracción de rayos-X revelaron un empaquetamiento muy diferente del esperado (Figura 3.12). Así, aunque la estructura cristalina se puede confirmar que está gobernada por enlaces de hidrógeno, la geometría en forma de arco del compuesto **2** y el corto distanciamiento de los dos centros dadores de enlace de hidrógeno (NH_{pirrol}) motivan que estas interacciones converjan y se refuercen para actuar simultáneamente en la parte central de la molécula, produciendo el autoensamblaje a través del átomo de nitrógeno piridínico (centro aceptor de enlace de hidrógeno, NH...N 2.2 Å) de otra molécula dispuesta casi ortogonalmente (85.4°) (Figura 3.12b). Cuando este tipo de interacción se hace extensivo a un mayor número de moléculas, se aprecia un empaquetamiento cruciforme (Figura 3.12c) donde se observan estructuras columnares deslizadas, constituidas por moléculas apiladas a una distancia de 3.5 Å y con dos orientaciones de ese apilamiento columnar. Cuando la red cristalina se expande, se contempla que cada molécula interactúa con ocho moléculas vecinas donde, además de las interacciones ya descritas, existen enlaces de hidrógeno entre el nitrógeno piridínico no pinzado y el CH del anillo de piridina de una molécula vecina (CH...N 2.7 Å), dando lugar a una red supramolecular extendida en una dimensión, cuya distancia entre planos es de 1.0 Å (Figura 3.12d). Por otra parte, también existen interacciones CH...π (Figura 3.12e) que producen un empaquetamiento de tipo espiga entre columnas de moléculas adyacentes.

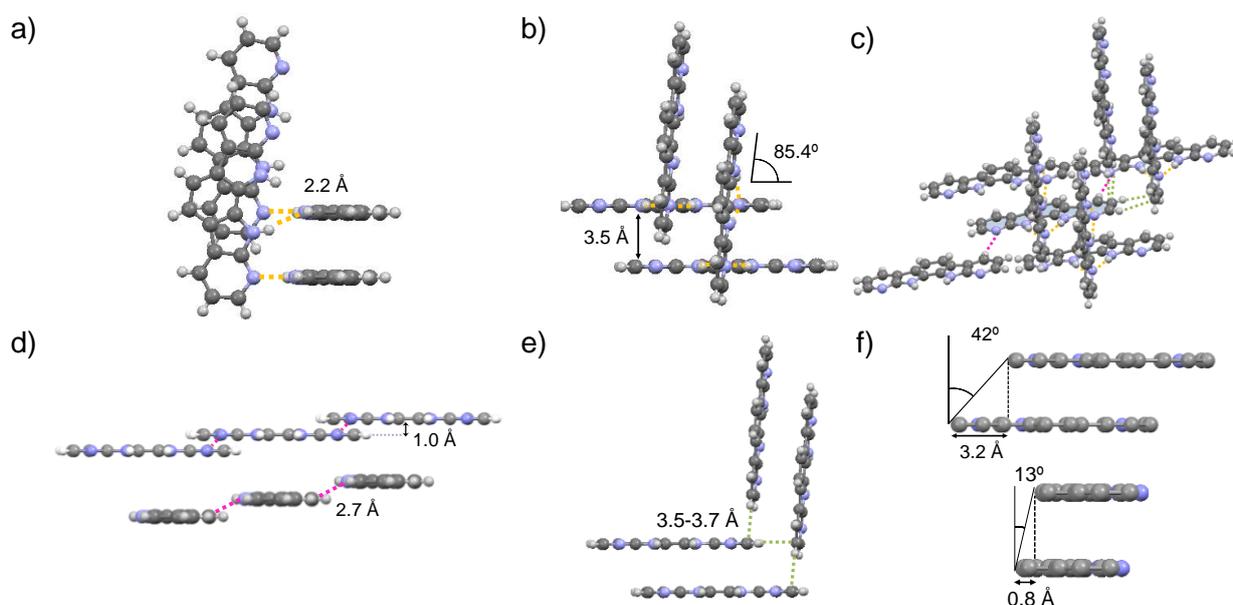


Figura 3.12. Estructura en estado sólido del compuesto no centrosimétrico **2**. a) Vista de las interacciones por enlace de hidrógeno $\text{NH}\cdots\text{N}$; b) Orientación ortogonal; c) Empaquetamiento cruciforme; d) Interacciones $\text{CH}\cdots\text{N}$. Proyección a través del eje corto (arriba) y del eje largo (abajo); e) Interacciones $\text{CH}\cdots\pi$; f) Ángulos y desplazamientos a través del eje corto (*pitch angle* y *pitch shift*; arriba) y del eje largo (*roll angle* y *roll shift*; abajo).

Teniendo en cuenta la importancia de las interacciones π - π , merece la pena examinar con detalle esta disposición en el empaquetamiento cristalino. Es preciso matizar que un apilamiento perfectamente cofacial no resulta energéticamente favorable, ya que generaría repulsiones electrostáticas al enfrentar superficies con una distribución de densidad electrónica que tendrían idéntico signo. Por esta razón, las interacciones π - π cara-cara se establecen entre moléculas deslizadas a lo largo de su eje largo (*pitch shift*) y/o a lo largo de su eje corto (*roll shift*), definiendo una superficie de intersección donde se produciría la interacción entre orbitales moleculares que está relacionada con el transporte de carga (los desplazamientos pueden analizarse a través de los centroides, usando como referencia espacial la diagonal más larga que conecte dos átomos y pase por el centro de la molécula).⁸³ Así, cuanto menores sean estos deslizamientos intermoleculares, mayor sería la superficie de interacción, aunque, como se verá más adelante, una interacción favorable no sólo depende de un buen apilamiento solapado, sino principalmente de la distribución de los orbitales sobre el esqueleto molecular.⁸⁴ En el caso del compuesto **2**, se ha medido un desplazamiento intermolecular mayor a lo largo del eje largo (*pitch shift*: 3.2 Å; *pitch angle*: 42°) que a lo largo del eje corto (*roll shift*: 0.8 Å; *roll angle*: 13°) (Figura 3.12f).

Tal y como se ha puesto de manifiesto en las medidas realizadas en los OFETs, la estructura molecular condiciona de forma decisiva el transporte de carga. La isomería es uno de los aspectos interesantes que puede emplearse como estrategia para estudiar la

optimización del diseño molecular de semiconductores orgánicos.⁸⁵⁻⁸⁷ Por ello, se abordó la caracterización del compuesto **4**, isómero centrosimétrico de la molécula **2**. En esta ocasión, las dos unidades de 7-azaindol también se fusionan a un mismo anillo de benceno, pero se encuentran orientadas en sentidos opuestos. Esta geometría motiva que las interacciones por enlace de hidrógeno den lugar a la formación de estructuras supramoleculares que se expanden unidireccionalmente a modo de cinta (Figura 3.13a). En esta estructura autoensamblada las moléculas no son perfectamente coplanares, sino que se disponen escalonadamente con muy poca diferencia de altura (0.6 Å) para facilitar el empaquetamiento cristalino que se comentará a continuación. Este tipo de empaquetamiento se ha observado anteriormente en un polimorfo de α^1 -quinacridona.⁸⁸ La formación de cintas autoensambladas supone una expansión supramolecular de la superficie π -conjugada que favorece la interacción π - π con cintas que se empaquetan en planos paralelos, dando como resultado un empaquetamiento columnar deslizado (Figura 3.13b). El apilamiento π entre las moléculas de **4** muestra deslizamientos de longitud similar tanto a lo largo del eje largo (*pitch shift*: 1.4 Å; *pitch angle*: 21°), como a lo largo del eje corto (*roll shift*: 1.5 Å; *roll angle*: 22°).

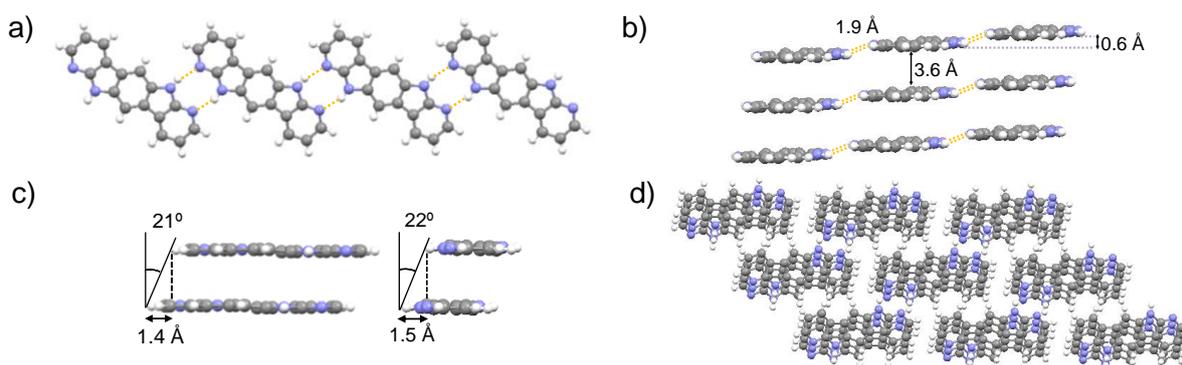


Figura 3.13. Organización en estado sólido del compuesto centrosimétrico **4** (arriba). a) Vista desde arriba del proceso de autoensamblaje a ambos lados de la molécula; b) Empaquetamiento columnar deslizado a través del eje largo; c) Deslizamiento a través del eje corto (izquierda) y largo (derecha) de **4**; d) Expansión de la estructura cristalina.

Aunque en secciones posteriores de esta Memoria se continuará ahondando sobre la relación estructura-propiedad asociada al transporte de carga, no cabe duda que las diferencias observadas en el modo de empaquetamiento de los isómeros **2** y **4** aportan evidencias que podrían explicar el diferente funcionamiento de los OFETs previamente presentado. La adopción de una misma orientación de las moléculas de **4** (Figura 3.13d) contrasta con la disposición cruciforme del empaquetamiento de **2** (Figura 3.12c).

Otro de los aspectos estructurales que juega un papel importante en el transporte de carga es la expansión de la superficie π de las moléculas, ya que podría favorecer las interacciones π - π y mejorar el contacto intermolecular.⁸⁹⁻⁹¹ Siguiendo esta motivación y

fundamentándonos en los resultados del compuesto **4**, nuestro estudio se amplió con la preparación de moléculas centrosimétricas que condensaran dos unidades de 7-azaindol a espaciadores aromáticos de tipo naftaleno, **7**, antraceno, **10**, y pireno, **14**. También se introdujo el matiz estructural de alterar la pseudolinearidad de la fusión de los anillos que se aprecia en **4**, por fusiones ligeramente más angulares como las mostradas para **7** y **10**.

Resulta muy interesante destacar que el diseño molecular basado en moléculas centrosimétricas autoensamblables condujo en todos los casos a patrones de empaquetamiento casi idénticos (Figura 3.14) en los entornos definidos por los contactos de van der Waals de cada molécula. Así pues, nos encontramos ante una serie de resultados que probarían la validez de nuestra estrategia de diseño para controlar el ordenamiento molecular en la nanoescala.

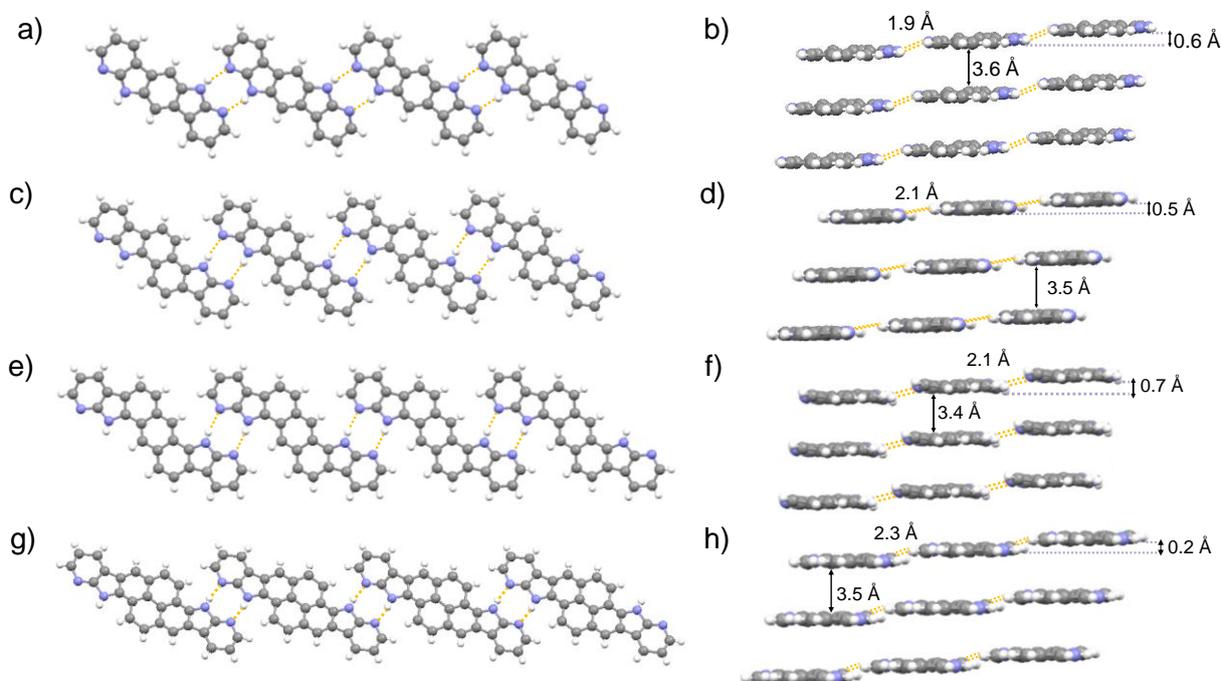


Figura 3.14. Estructura cristalina de los compuestos: a) y b) **4**; c) y d) **7**; e) y f) **10**; g) y h) **14**. Autoensamblaje mediante enlaces de hidrógeno (columna izquierda); Empaquetamiento columnar deslizado. Proyección a través del eje largo (columna derecha).

En la Tabla 3.2 se resumen los parámetros de empaquetamiento más relevantes para realizar un análisis comparativo de la serie de compuestos centrosimétricos. Así, las pequeñas diferencias derivadas en las distancias de enlaces de hidrógeno se atribuyen al efecto estérico que puede presentarse entre los enlaces C–H de los anillos de piridina externa y los enlaces C–H del espaciador aromático central. El escalonamiento intermolecular que se manifiesta en la estructura de cinta autoensamblada es ligeramente menor para el derivado de pireno, **14**, y las distancias de apilamiento π - π son muy parecidas en toda la serie de compuestos (3.4–3.6 Å).

Tabla 3.2. Datos del empaquetamiento cristalino de los compuestos 2, 4, 7, 10 y 14.

	2	4	7	10	14
Sistema cristalino	Monoclínico	Triclínico	Monoclínico	Triclínico	Monoclínico
Densidad (g cm⁻³)	1.397	1.449	1.510	1.467	1.518
Distancia NH...N (Å)	2.2	1.9	2.1	2.1	2.3
Altura escalonamiento	1.0	0.6	0.5	0.7	0.2
Distancia interplanar	3.5	3.6	3.5	3.4	3.5
Ángulo (desplazamiento) través del eje corto	13° (0.8 Å)	21° (1.4 Å)	11° (0.7 Å)	40° (3.0 Å)	9° (0.6 Å)
Ángulo (desplazamiento) través del eje largo	42° (3.2 Å)	22° (1.5 Å)	24° (1.5 Å)	2° (0.1 Å)	24° (1.5 Å)

Sin embargo, en los apilamientos π - π cara-cara sí se aprecian diferencias en lo referente a los deslizamientos intermoleculares (Figura 3.15). Asimismo, cabe recordar que en el compuesto **4** se pusieron de manifiesto deslizamientos muy parecidos a lo largo de los hipotéticos ejes largo y corto de la molécula. De otro modo, los compuestos **7** y **14** revelaron un desplazamiento más acusado a lo largo de su perfil más corto (1.5 Å en ambos casos) y un deslizamiento bastante menos pronunciado a lo largo de su perfil más largo (0.7 Å y 0.6 Å, respectivamente). Por el contrario, la molécula **10** mostraba un desplazamiento *pitch* notable (3.0 Å) y prácticamente no evidenciaba deslizamiento intermolecular a lo largo de su eje corto (0.1 Å). Estos deslizamientos repercutirán sobre los solapamientos orbitálicos, como se verá en secciones posteriores.

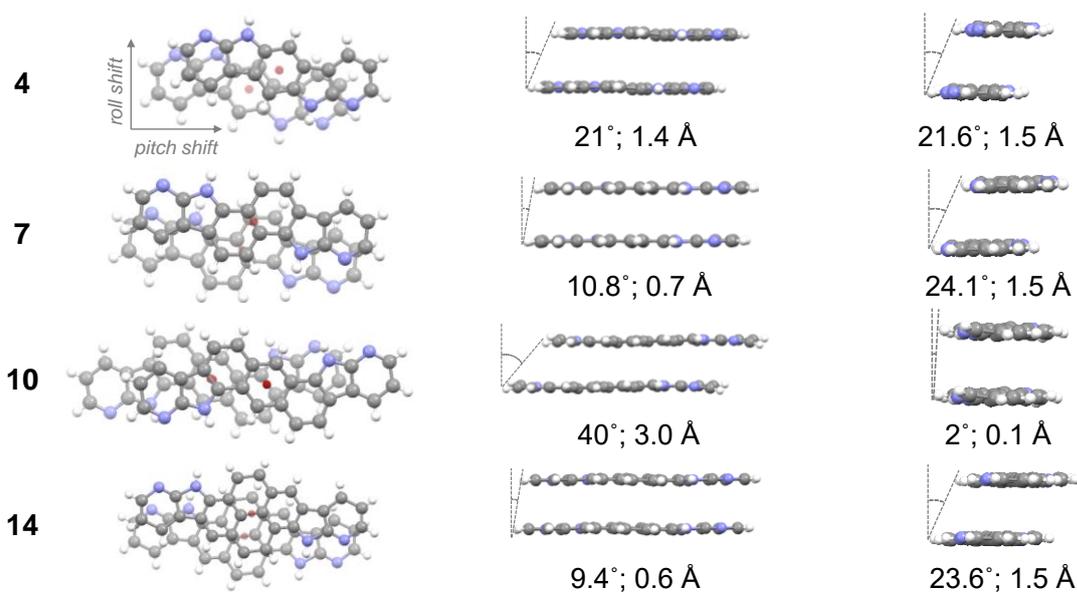


Figura 3.15. Apilamiento π - π cara-cara (columna izquierda); Ángulo y distancia de desplazamiento *pitch*. Proyección a través del eje corto (columna central); Ángulo y distancia de desplazamiento *roll*. Proyección a través del eje largo (columna derecha).

Para profundizar sobre el estudio del ordenamiento molecular, resulta pertinente examinar la red cristalina expandida de diferentes compuestos. De esta manera, puede percibirse cómo el empaquetamiento columnar se mantiene con idéntica orientación en toda la red de los compuestos **4** y **10**. Sin embargo, los compuestos **7** y **14**, aunque también retienen su empaquetamiento columnar, manifiestan distintas orientaciones para bloques de columnas adyacentes pero no conectadas por enlace de hidrógeno, donde se aprecia que las moléculas empaquetadas en columnas con diferente orientación forman ángulos de 49.6° en el caso de **7**, y de 53.2° en el caso de **14** (Figura 3.16).

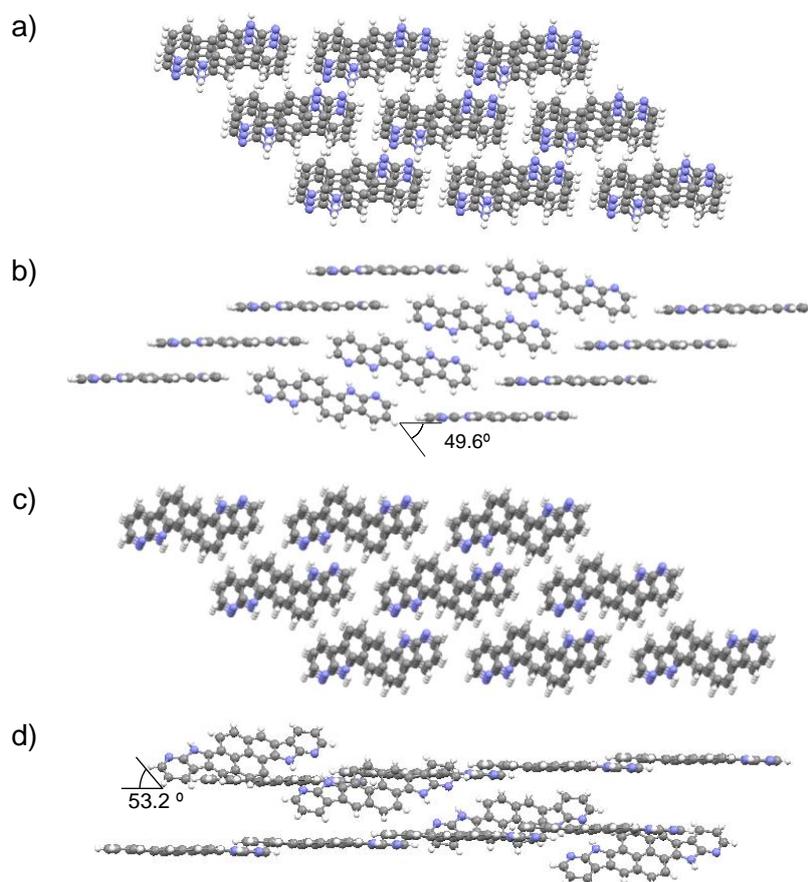


Figura 3.16. Expansión de la red cristalina. a) **4**; b) **7**; c) **10**; d) **14**.

Cabe comentar cómo al analizar los valores de movilidad de huecos medidos en los transistores, el mejor valor del compuesto **10** es seguido por el del compuesto **7**, pero ambos corresponden a patrones de empaquetamiento expandido diferentes, por lo que será necesario profundizar en el estudio de estos materiales para poder esclarecer los motivos de este comportamiento.

Con la finalidad de completar la evaluación del empaquetamiento en estado sólido de los compuestos centrosimétricos, se llevó a cabo el análisis de las superficies de Hirshfeld.⁹² Se trata de isosuperficies que relacionan la densidad electrónica de la molécula con la

densidad electrónica de su entorno, es decir, con la densidad electrónica del cristal. Mediante medidas de las distancias desde la molécula encerrada en el interior de la superficie hasta dicha superficie, $d_{\text{int.}}$, y desde las moléculas externas hasta la superficie, $d_{\text{ext.}}$, se mapea la intensidad de las interacciones no covalentes entre las moléculas empaquetadas mediante un código de colores. Así, las zonas coloreadas en rojo aludirían a los contactos más intensos establecidos a más corta distancia. Las áreas blancas estarían asociadas a interacciones próximas a la separación de van der Waals y las zonas azules se atribuyen a regiones donde apenas existe interacción intermolecular.⁹³

Así pues, como muestra la Figura 3.17, en las superficies de Hirshfeld destacan en rojo intenso las zonas en las que se producen las interacciones por enlaces de hidrógeno (NH...N) característicos de estos sistemas conjugados con dos unidades de 7-azaindol integradas. A su vez, se puede apreciar la presencia de regiones de color blanco por encima y por debajo del esqueleto π conjugado de los compuestos, asociadas a interacciones por apilamiento π - π . Además, como resultado de las interacciones borde-borde que tienen lugar entre moléculas apiladas en columnas adyacentes, se distingue nuevamente zonas de color blanco correspondientes a interacciones de intensidad intermedia en los laterales de las superficies de Hirshfeld. Estas interacciones son algo más intensas en el caso del compuesto **14**, donde se observan una serie de puntos rojos, con una tonalidad tenue, en la periferia de la superficie.

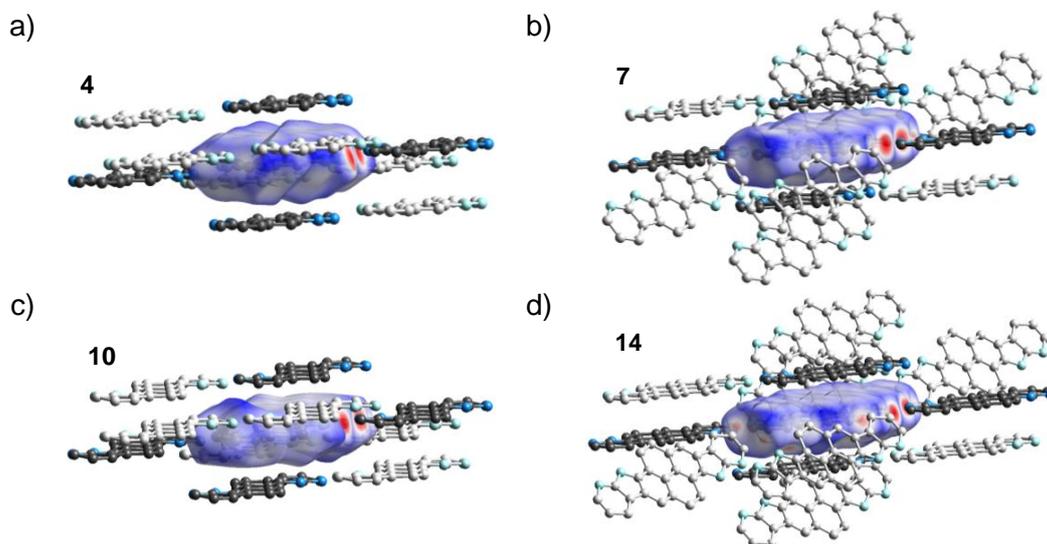


Figura 3.17. Superficies de Hirshfeld de: a) **4**, b) **7**, c) **10**; d) **14**. Las moléculas coloreadas en negro corresponden a los contactos mediante enlaces de hidrógeno e interacciones π - π que establece la molécula central. Las moléculas coloreadas en gris representan el resto de contactos de van der Waals que establece la molécula central.

La representación de las distancias desde la superficie de Hirshfeld hacia los átomos externos ($d_{\text{ext.}}$) e internos ($d_{\text{int.}}$) más cercanos proporciona unas gráficas en dos dimensiones, conocidas como “gráficas de la huella dactilar”.⁹⁴ Estas representaciones permiten estudiar la proporción de puntos de la superficie de Hirshfeld que establecen interacciones intermoleculares en un determinado rango de distancias $d_{\text{int.}}$ y $d_{\text{ext.}}$. Nuevamente, la interpretación de estos mapas bidimensionales cabe hacerla en función de un código de colores. Así, las zonas coloreadas de rojo indican la participación de una fracción alta de puntos que interactúan en ese rango de distancias. El color verde indica una cantidad moderada de puntos interactuando a esas distancias, mientras que el color azul hace referencia a un menor número de puntos asociados a interacciones intermoleculares.

Resulta interesante señalar que las gráficas de huella dactilar permiten también evaluar con más detalle la contribución de un tipo específico de interacción no covalente en la estructura cristalina, por ejemplo, en nuestro caso particular, las interacciones N...H propias de interacciones por enlaces de hidrógeno o C...C relacionadas con el apilamiento π - π .⁹⁴

Por lo que se refiere a las interacciones C...C, los gráficos 2D de la Figura 3.18a muestran cómo estas interacciones se concentran en un rango de distancias de 1.8 a 2.0 Å. Además, se aprecia que la zona de coloración verdosa, indicativa de un número considerable de puntos interactuando, aumenta su superficie al pasar del compuesto **4** al compuesto **14**. Por encontrarse estas interacciones relacionadas con un apilamiento π - π , se interpreta que, al aumentar la superficie conjugada de la molécula (**4** < **7** < **10** < **14**), y sin dejar de tener en cuenta los deslizamientos *pitch* y *roll*, también se incrementa el número de puntos que participan en este tipo de interacción. Las interacciones C...H (Figura 3.18b), abarcan una región más extensa, desde 1.6-1.8 Å a 2.4-2.6 Å y, para las moléculas estudiadas, son interacciones más inespecíficas que pueden tener lugar en muy diversas zonas de la superficie de Hirshfeld. No obstante, la forma diferente de la zona sombreada en azul cuando se comparan las moléculas **7** y **14** con **4** y **10** revela los distintos modos de interacción resultantes de los dos patrones de empaquetamiento anteriormente discutidos para las redes cristalinas expandidas.

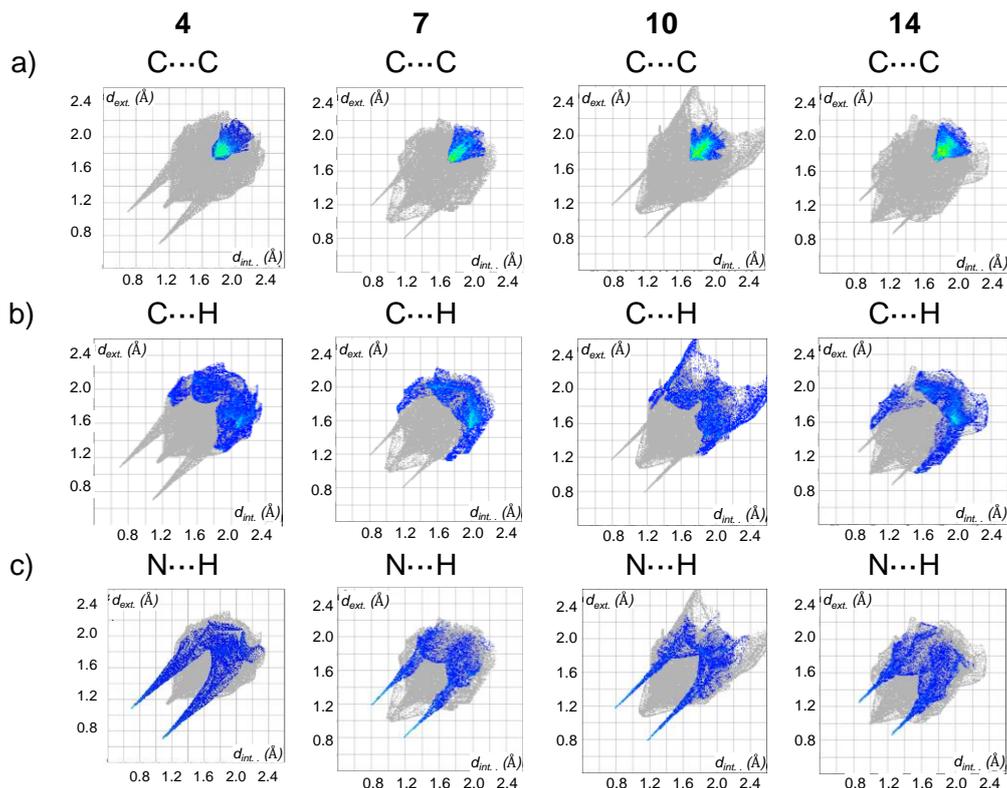


Figura 3.18. Representación bidimensional de las huellas dactilares de las superficies de Hirshfeld normalizadas correspondientes a las interacciones: a) C...C; b) C...H; c) N...H.

La zona de la gráfica 2D de huella dactilar asociada a las interacciones N...H (Figura 3.18c) se asocia a los enlaces de hidrógeno que gobiernan el autoensamblaje en la red cristalina de estos materiales. Las interacciones por enlaces de hidrógeno se reconocen claramente al observarse dos picos puntiagudos dirigidos hacia el origen de los ejes. Se puede apreciar también que para el compuesto **4** la anchura de las zonas azules situadas por debajo de 1.6-1.7 Å es mayor que para el resto de moléculas centrosimétricas. Esto se podría deber a la menor longitud de enlace NH...N que manifiesta **4**, previamente expuesto en la discusión de la estructura cristalina, que promueve la participación de un mayor número de puntos de la superficie de Hirshfeld en las interacciones N...H. Por idéntico motivo, la punta del pico se localiza a menores distancias d_{int} y d_{ext} para el compuesto **4** que para el resto de moléculas.

3.5.3. Estudio del transporte de carga mediante cálculos computacionales

Una vez examinado en detalle el empaquetamiento cristalino que define la posible disposición de las moléculas en las películas semiconductoras, se procedió al análisis de los parámetros de transporte de carga según el modelo semiclásico de Marcus. Para ello, atendiendo al patrón de empaquetamiento descrito, se recurrió a los cálculos computacionales DFT para determinar la energía de reorganización (λ) y las integrales de transferencia (t) entre

moléculas vecinas que, como ya se comentó en el Capítulo 1, son dos parámetros importantes para describir el transporte de carga en semiconductores orgánicos y permiten evaluar los procesos de transferencia electrónica que acontecen en la nanoescala mediante la teoría semiclásica de Marcus.

$$k = \frac{2\pi}{\hbar} t_{ab}^2 \frac{1}{\sqrt{4\pi k_B T}} \exp\left[-\frac{(\Delta E_{ab} + \lambda)^2}{4\pi k_B T}\right] \quad (\text{Ec. 3.3})$$

Por lo que respecta a las energías de reorganización (Tabla 3.3), asociadas al coste energético de la transferencia de carga debido a la modificación estructural que experimenta una molécula cuando cede o acepta un electrón,⁹⁵ es preciso resaltar que el caso más favorable, con una menor energía de reorganización, corresponde al compuesto **10**, siendo este un aspecto que favorecería el transporte de carga en dicho material.

No obstante, las integrales de transferencia son un parámetro con más peso específico en los cálculos del modelo de Marcus. Así, tomando como referencia una molécula de la estructura cristalina, se consideran todas las moléculas próximas que se encuentran en contacto de van der Waals y se enumeran para identificar las posibles parejas de moléculas (incluyendo siempre la molécula tomada como referencia), y llevar a cabo el cálculo computacional de las integrales de transferencia (Figura 3.19).

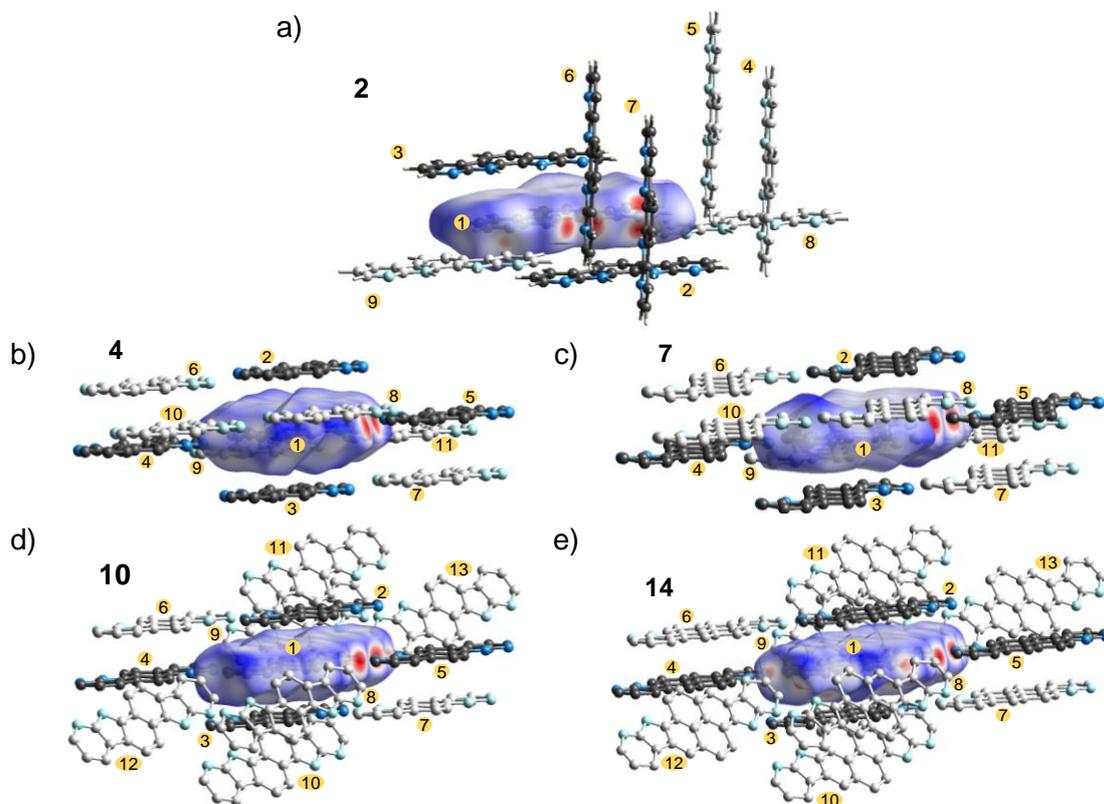


Figura 3.19. Enumeración de las moléculas en contacto de van der Waals según su empaquetamiento cristalino; a) **2**; b) **4**; c) **7**; d); **10**; e) **14**.

El estudio comparativo del compuesto **2**, por exhibir un empaquetamiento diferente, exige la consideración de dímeros en contacto de van der Waals que no guardan una relación estrecha con los analizados para el resto de moléculas que sí tienen un entorno cristalino muy parecido. Aun así, todos los resultados quedan recogidos en la Tabla 3.3 para ofrecer una visión global de los parámetros de transporte, poniéndose de manifiesto que el compuesto **2** únicamente presenta una integral de transferencia con un valor significativo (24 meV) entre las moléculas que interactúan mediante un apilamiento π - π (1-2 y 1-3). El resto de dímeros no poseen una comunicación electrónica adecuada para obtener una buena cinética de transferencia de carga. Teniendo en cuenta estos resultados, las interacciones intermoleculares del compuesto **2** justificarían el mal funcionamiento del transistor fabricado con este material.

Tabla 3.3. Parámetros de transporte de carga.

	2		4	7	10	14
λ (meV)	249	λ (meV)	233	250	182	239
t_{a-b} (meV)		t_{a-b} (meV)				
$t_{1-2} = t_{1-3}$ (apilamiento π - π)	24	$t_{1-2} = t_{1-3}$ (apilamiento π - π)	71.5	56.1	11.1	28.8
$t_{1-4} = t_{1-5}$ (CH... π)	2	$t_{1-4} = t_{1-5}$ (enlace de hidrógeno)	14.2	11.4	8.3	7.2
$t_{1-6} = t_{1-7}$ (enlace de hidrógeno)	1	$t_{1-6} = t_{1-7}$	6.7	19.1	16.8	23.9
$t_{1-8} = t_{1-9}$ (enlace de hidrógeno)	1	$t_{1-8} = t_{1-9}$	9.3	1.5	12.1	1.9
		$t_{1-10} = t_{1-11}$	1.6	1.5	0.4	1.9
		$t_{1-12} = t_{1-13}$	-	0.2	-	0.0

λ : energía de reorganización; t_{a-b} : integral de transferencia calculada para los dímeros en contacto de van der Waals.

Por el contrario, es destacable que las moléculas **4**, **7**, **10** y **14** sí muestran varios pares de moléculas con valores significativos de integrales de transferencia, en otras palabras, existen varias rutas alternativas que podrían favorecer el transporte de carga. También en estos compuestos los valores más elevados de integrales de transferencia se dan entre dímeros apilados mediante interacciones π cara-cara (t_{1-2} y t_{1-3}), exceptuando el caso del compuesto **10** (Tabla 3.3). Sin embargo, resulta llamativo que los valores de integrales de transferencia determinados para esos dímeros no siguen la tendencia que cabría esperar si se contempla la expansión de la superficie π de las moléculas estudiadas.

Por una parte, **4**, la molécula con el espaciador central de benceno, y la de menor superficie conjugada, presenta el mayor valor de integral de transferencia (t_{1-2}) entre dímeros apilados mediante interacciones π - π (71.5 meV), mientras que **10**, la molécula constituida por

un espaciador aromático de antraceno y con una notable superficie de apilamiento π , muestra integrales de transferencia con un valor considerablemente bajo para ese mismo dímero (11.1 meV). Este resultado se debe a la gran dependencia de las integrales de transferencia con el solapamiento de los orbitales moleculares, que a su vez varía con los desplazamientos intermoleculares entre moléculas vecinas.¹¹

Este comportamiento se puede ilustrar mediante una representación bidimensional en la que se muestra la variación de los valores de las integrales de transferencia con el deslizamiento intermolecular entre dímeros apilados en planos paralelos (Figura 3.20). Para ello, se toma como origen la situación correspondiente a la disposición intermolecular extraída de la estructura cristalina ($X = Z = 0 \text{ \AA}$). A partir de dicho posicionamiento se simulan deslizamientos a lo largo de los ejes corto y largo y se calculan las integrales de transferencia ($t_{1-2} = t_{1-3}$) para cada posición relativa. La magnitud de la integral de transferencia vendrá condicionada por el grado de solapamiento entre las funciones de onda relativas a los orbitales moleculares, representándose en color rojo los solapamientos en fase correspondientes a integrales de transferencia con signo positivo y en color azul los solapamientos en antifase con un valor de integral de transferencia negativo.¹¹ En este caso, dado que se analizan las integrales de transferencia asociadas al transporte de huecos, los mapas bidimensionales aluden al solapamiento de los orbitales HOMO entre cada pareja de moléculas. Conviene puntualizar que, en la interpretación de estos mapas 2D, aunque las zonas rojas hacen referencia a valores máximos de integral de transferencia debidos a un hipotético apilamiento π - π perfectamente cofacial, esta disposición no se encontraría energéticamente favorecida, ya que simularía una situación de máxima repulsión electrostática entre zonas con idéntica densidad electrónica en las moléculas apiladas. Así pues, basándonos en las coordenadas (0,0) que simulan el apilamiento observado en la estructura cristalina, en el caso del compuesto **10** (Figura 3.20c), los orbitales HOMO de las moléculas apiladas mediante interacciones π - π no se solapan eficazmente, dando como resultado una integral de transferencia baja ($t_{1-2} = t_{1-3} = 11.1 \text{ eV}$). De forma similar, el derivado de pireno **14**, también posee integrales de transferencia bajas (28.8 meV) para el dímero con apilamiento π . Sin embargo, el empaquetamiento de los compuestos **4** y **7** muestra un mejor solapamiento interorbital entre las moléculas apiladas en planos paralelos.

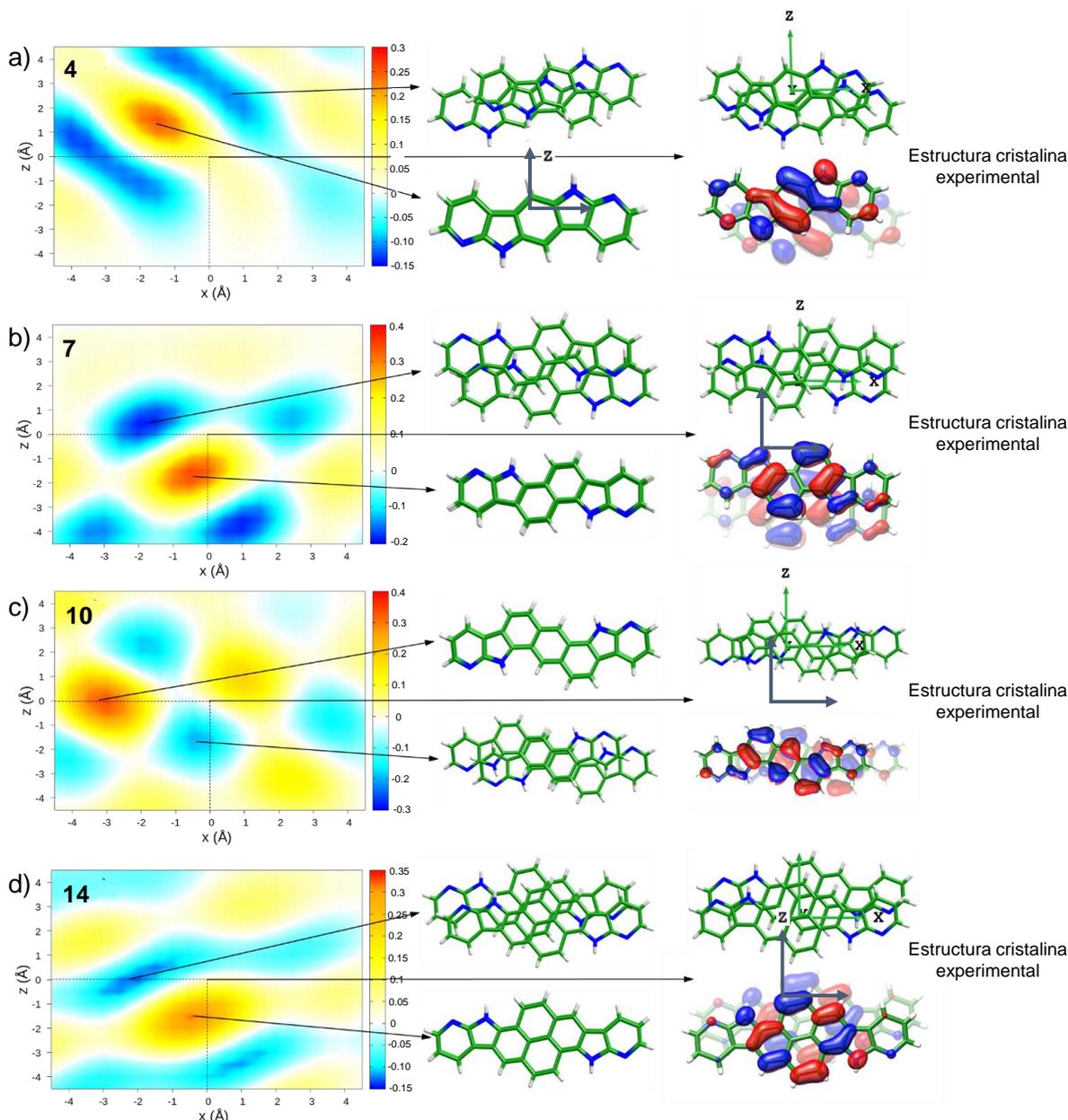


Figura 3.20. Mapas 2D de la variación de las integrales de transferencia ($t_{1-2} = t_{1-3}$) de los dímeros con apilamiento π - π de los compuestos **4**, **7**, **10** y **14** con respecto a su deslizamiento intermolecular. La posición de las moléculas correspondiente a la estructura cristalina se toma como origen ($X = Z = 0 \text{ \AA}$).

Teniendo en cuenta que un adecuado solapamiento π - π suele repercutir favorablemente sobre la movilidad de carga, llama la atención que para la serie de moléculas comparadas no se pone de manifiesto un paralelismo entre la magnitud de la integral de transferencia asociada al apilamiento π cara-cara y la movilidad medida para cada uno de los materiales. Este resultado es indicativo de que en la serie de moléculas autoensamblables deben existir trayectorias alternativas a las del apilamiento π para fomentar el mecanismo *hopping* intermolecular, o bien que el valor de las integrales de transferencia pueda verse

afectado por pequeñas alteraciones en la disposición molecular dentro del material en estado sólido.

La primera de estas circunstancias puede apreciarse en los diferentes valores de la Tabla 3.3 asociados a las integrales de transferencia calculadas para los dímeros interactuando mediante enlaces de hidrógeno ($t_{1-4} = t_{1-5}$), o para dímeros empaquetados diagonalmente en columnas adyacentes ($t_{1-6} = t_{1-7}$ y $t_{1-8} = t_{1-9}$). Por tanto, de acuerdo con los valores de integrales de transferencia calculados para los cuatro sistemas poliheteroaromáticos, se podría plantear un transporte de carga eléctrica bidimensional a través de las moléculas apiladas por interacciones π - π , que, a su vez, se encontraría reforzado por las interacciones borde-borde y las interacciones intercolumnares.

El segundo aspecto se puede apreciar claramente en los mapas de la Figura 3.20, donde muy pequeñas fluctuaciones en la posición relativa de las dos moléculas se traducirían en una alteración significativa del valor de la integral de transferencia. Con la finalidad de estudiar en detalle este efecto, se llevó a cabo la simulación computacional de las variaciones de las integrales de transferencia asociadas al desorden dinámico producido por el movimiento térmico,⁹⁶ recurriendo a experimentos de dinámica molecular.

Cabe reseñar que el desorden dinámico resulta un aspecto de importancia para describir con precisión los procesos de transporte de energía y carga en agregados moleculares y cristales.⁹⁷⁻⁹⁹

Así, basándonos en la ecuación de la constante de velocidad de transferencia electrónica del modelo de Marcus, para tener en cuenta el desorden dinámico, el factor cuadrático de las integrales de transferencia se recalculó según la expresión: $\langle t_{a-b}^2 \rangle = \langle t_{a-b} \rangle^2 + \sigma_t^2$, donde $\langle t_{a-b} \rangle$ y σ_t son el valor promedio de la integral de transferencia y su desviación estándar calculadas a partir de un total de 1000 geometrías diferentes para cada dímero. Sustituyendo la energía de reorganización y las integrales de transferencia, $\langle t_{a-b}^2 \rangle$, en la expresión de Marcus se obtuvieron las constantes de velocidad para cada pareja de dímeros (Tabla 3.4). Resulta destacable cómo, cuando se tiene en consideración el efecto del desorden dinámico que nos aproxima a una situación real, las constantes de velocidad a lo largo de la dirección de apilamiento π son las de mayor magnitud y, además, muestran valores similares ($1.3\text{-}2.2 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}$) para las cuatro moléculas comparadas. Sin embargo, al contemplar otras posibles trayectorias definidas por los dímeros intercolumnares ($1-6 = 1-7$ y $1-8 = 1-9$), las constantes de velocidad pueden diferir en uno o dos órdenes de magnitud en favor del compuesto **10**, lo cual demuestra que esas trayectorias de *hopping* contribuyen al transporte de carga y justifican la mayor movilidad de carga experimentalmente determinada para los

transistores fabricados con dicho compuesto. Los cálculos realizados revelaron una mayor fluctuación para los datos correspondientes a la dirección del apilamiento π - π , puesto que los desplazamientos relativos de una molécula con respecto a otra están menos impedidos en esta disposición.

Tabla 3.4. Parámetros de transporte de carga considerando el desorden dinámico.

Dímero	Propiedad	4	7	10	14
	λ (meV)	233	250	182	239
1-2 = 1-3 (apilamiento π - π)	α (meV)	60.1	63.2	57.8	64.6
	$\langle \ell \rangle$	3612.5	7030.3	3340.8	5702.0
	(meV) ²	$1.3 \cdot 10^{13}$	$2.1 \cdot 10^{13}$	$2.2 \cdot 10^{13}$	$1.9 \cdot 10^{13}$
	k (s ⁻¹)				
1-4 = 1-5 (enlace de hidrógeno)	α (meV)	5.7	3.1	2.6	2.2
	$\langle \ell \rangle$	87.3	55.9	17.0	20.1
	(meV) ²	$3.1 \cdot 10^{11}$	$1.6 \cdot 10^{11}$	$1.1 \cdot 10^{11}$	$7.6 \cdot 10^{10}$
	k (s ⁻¹)				
1-6 = 1-7	α (meV)	4.3	6.7	7.8	4.3
	$\langle \ell \rangle$	32.9	191.3	356.7	63.4
	(meV) ²	$1.2 \cdot 10^{11}$	$5.6 \cdot 10^{11}$	$2.4 \cdot 10^{12}$	$2.1 \cdot 10^{11}$
	k (s ⁻¹)				
1-8 = 1-9	α (meV)	13.9	3.7	6.4	4.6
	$\langle \ell \rangle$	764.4	18.5	194.7	21.4
	(meV) ²	$2.7 \cdot 10^{12}$	$5.5 \cdot 10^{10}$	$1.3 \cdot 10^{12}$	$7.2 \cdot 10^{10}$
	k (s ⁻¹)				

λ : energía de reorganización; α : desviación estándar de las integrales de transferencia; $\langle \ell \rangle$: promedio de las integrales de transferencia al cuadrado; k : constante de velocidad de transferencia electrónica calculada para los dímeros en contacto de van der Waals.

3.5.4. Caracterización morfológica de las películas delgadas de los semiconductores

Una vez analizada la relación estructura-propiedad, referida al transporte de carga en la escala molecular, resulta importante tener presente que, por ser la movilidad de carga un parámetro que se mide a nivel macroscópico, es útil investigar otros aspectos del material que a mayor escala repercuten de forma decisiva sobre la calidad del transporte de carga. Por este motivo, como parte del estudio comparativo de los cuatro semiconductores autoensamblables **4**, **7**, **10** y **14**, también se examinó la morfología y la cristalinidad de las películas delgadas empleadas en la fabricación de dispositivos con estos cuatro materiales. Para el análisis de la morfología se recurrió a la técnica de microscopía de fuerza atómica (*Atomic Force Microscopy*, AFM).

Como se ha discutido previamente, la similitud estructural de los sistemas poliheteroaromáticos examinados ha permitido dirigir su autoensamblaje dando como resultado empaquetamientos cristalinos muy parecidos. Sin embargo, las imágenes de AFM (Figura 3.21) revelaron notables diferencias en la morfología de las películas. Así pues, para el compuesto **4**, se observaron fibras enredadas entre sí que cubren densamente toda la superficie. La película del derivado **7** presentó un aspecto similar, aunque con fibras de mayor grosor. En cambio, el compuesto **10** mostró una morfología completamente distinta, de aspecto granular, con una distribución homogénea de tamaño de grano y un recubrimiento superficial compacto. Asimismo, la película evaporada de la molécula **14** evidenció de nuevo una morfología granular. A la vista de estos resultados, se pone de manifiesto que, una modificación sutil de la estructura molecular puede ocasionar cambios acusados en la escala mesoscópica, como prueban los cambios en la morfología de las películas finas procesadas de idéntica manera para los cuatro materiales comparados.

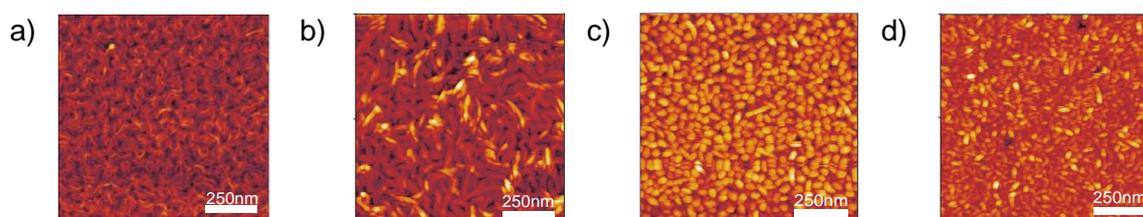


Figura 3.21. Imágenes de AFM ($1 \times 1 \mu\text{m}$) de la película fina evaporada de los compuestos: a) **4**; b) **7**; c) **10**; d) **14**.

Además, se evaluó la cristalinidad de las películas delgadas mediante difracción de rayos-X fuera del plano, apreciándose nuevamente diferencias entre los compuestos estudiados (Figura 3.22). Así, la película evaporada del derivado pentacíclico **4** no reveló una cristalinidad evidente, ya que no se detectó con claridad ningún pico en el difractograma. Por el contrario, los compuestos **7**, **10** y **14** sí que mostraron picos de difracción que confirmaban la cristalinidad de las películas. Cabe destacar que los difractogramas registrados coincidieron en gran medida con los difractogramas simulados de los correspondientes sólidos, evidenciando que el empaquetamiento cristalino no se ve alterado durante el procesamiento de las películas finas de los materiales estudiados. La indexación de estos picos permitió constatar la existencia de picos de segundo orden en los difractogramas **7** y **10**. La periodicidad de los picos detectados es indicativa de la existencia de una fase cristalina en las películas procesadas. Asimismo, los índices $(00l)$ denotan que la orientación preferente de los cristalitos que forman la película dispone el plano cristalino ab paralelo a la superficie del sustrato. Esta orientación es la que, a su vez, determina la disposición de las moléculas en la película fina y condiciona la idoneidad de la misma para promover el transporte de carga.

Capítulo 3

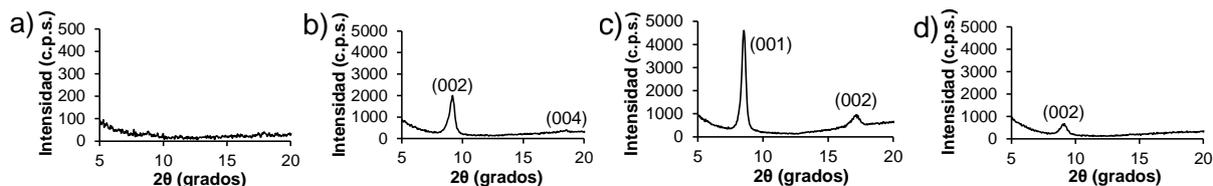


Figura 3.22. Difractogramas de rayos-X de las películas delgadas de: a) **4**; b) **7**; c) **10** y d) **14**.

Asimismo, la extensión de los dominios cristalinos también juega un papel muy importante, puesto que define la amplitud del ordenamiento molecular en los cristalitos que constituyen la película. Teniendo en cuenta los picos del difractograma y su área, parece que el compuesto **10** presenta una mayor cristalinidad. Este hecho pudo cuantificarse mediante el cálculo del tamaño medio de los cristalitos, a partir de los datos de los difractogramas, haciendo uso de la ecuación de Scherrer:^{100, 101}

$$D_{hkl} = \frac{K\lambda}{B_{hkl} \cos \theta} \quad (\text{Ec. 3.4})$$

Donde D_{hkl} es el tamaño del cristal en nanómetros, K es una constante asociada a la forma del cristal, que toma un valor de 0.9, λ es la longitud de onda de la radiación empleada en el análisis expresada en nanómetros, B_{hkl} es la anchura mitad de pico en radianes y θ es el ángulo de Bragg del pico de interés en radianes.

De este modo, se estimó un tamaño de cristalito que reflejaba la siguiente tendencia: 21 nm (**10**) > 18 nm (**7**) > 10 nm (**14**). Esto guarda una excelente correspondencia con los resultados de la movilidad de huecos medida para estas mismas películas. Así pues, resulta evidente que la cristalinidad puede relacionarse con la atenuación del desorden inherente a los semiconductores orgánicos y condiciona de forma decisiva el transporte de carga. En este sentido, también cabe comentar el resultado del compuesto **4**, cuya movilidad podría considerarse destacable para un material sin aparente cristalinidad y que podría atribuirse al ordenamiento inducido por el autoensamblaje que, quizás en dominios de un tamaño no detectable, permita que el mecanismo *hopping* opere de forma efectiva a través de las trayectorias previamente discutidas.

En resumen, atendiendo al estudio comparativo de las propiedades que pueden influir en el transporte de carga, el diseño racional orientado hacia el control del ordenamiento molecular de sistemas conjugados mediante interacciones por enlaces de hidrógeno ha permitido establecer una relación estructura-propiedad tanto en la nanoescala (empaquetamiento molecular, integrales de transferencia y energía de reorganización), como

en la escala mesoscópica (morfología y cristalinidad de las películas), que demuestra el potencial del compuesto **10** para ser utilizado como material transportador de huecos.

3.5.5. Efecto del autoensamblaje en el transporte de huecos

Para completar el estudio de la aptitud semiconductor de los compuestos autoensamblables, tomando como referencia el compuesto **10**, se sintetizó una molécula análoga, **16**, en la que se reemplazaron los anillos externos de piridina por anillos de benceno.¹⁰² De este modo, se suprimieron los centros aceptores de enlaces de hidrógeno para impedir que esta interacción no covalente dirigiera el ordenamiento molecular en estado sólido.

Una de las consecuencias que manifestaba el efecto del autoensamblaje fue la mayor solubilidad de **16** en disolventes orgánicos comunes, lo que facilitó el crecimiento de monocristales (difusión de vapor a partir de una disolución de **16** en tetrahidrofurano y metanol como disolvente precipitante) para su análisis mediante difracción de rayos-X. La resolución de la estructura cristalina corroboró un empaquetamiento de **16** completamente diferente al de su análogo autoensamblable, **10**. Así, se detectó una disposición de las moléculas en forma de espiga (Figura 3.23a), muy común en sistemas poliheteroaromáticos.^{36, 37} Cada molécula de **16** se encuentra en contacto de van der Waals con ocho moléculas vecinas, estableciendo de este modo interacciones borde-cara de tipo CH... π y NH... π y cara-cara de naturaleza π - π . Como se ha comentado previamente, el solapamiento intermolecular juega un papel importante para favorecer el transporte de carga eléctrica. Atendiendo a la Figura 3.23, si se analiza la disposición relativa de las moléculas empaquetadas en planos paralelos, se puede apreciar que el compuesto **16** muestra un deslizamiento a lo largo del eje largo de 1.9 Å, correspondiente a un ángulo *pitch* de 39°, parecido al observado para **10** (Figura 3.23c). Sin embargo, el deslizamiento a lo largo del eje corto es mucho más acusado en el caso de **16** (5.4 Å, ángulo *roll* 66°), reduciendo sensiblemente el área de intersección del solapamiento intermolecular (Figura 3.23b).

Capítulo 3

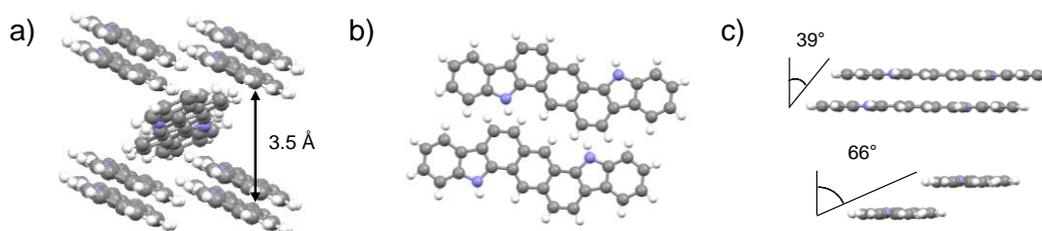


Figura 3.23. a) Empaquetamiento cristalino de **16**; b) Proyección de las moléculas con apilamiento π - π (vista desde arriba) y c) Deslizamiento de las moléculas con apilamiento π - π (arriba: proyección a través del eje corto; abajo: proyección a través del eje largo).

El estudio comparativo de las propiedades semiconductoras del compuesto sin interacciones de enlace de hidrógeno **16** y el compuesto autoensamblable **10** se realizó mediante la fabricación y caracterización de transistores orgánicos de efecto campo con arquitectura puerta inferior-contacto superior (Figura 3.24). La arquitectura de los dispositivos es idéntica a la descrita en casos precedentes de esta Memoria, con la salvedad de que en esta ocasión la capa de dieléctrico (SiO_2) se recubrió con una monocapa autoensamblada de octadeciltrimetoxisilano (OTMS). Este recubrimiento cumple con la finalidad ya comentada de disminuir el efecto de las trampas superficiales y atenuar la rugosidad de la interfase,¹⁰³ pero además, en este caso particular, la capa de OTMS nos permitirá llevar a cabo tratamientos térmicos al dispositivo en un rango de temperaturas más amplio que el que admitiría la capa de poliestireno utilizada en otras ocasiones.¹⁰⁴ Resulta oportuno comentar que las medias de caracterización eléctrica de los transistores se efectuaron en la oscuridad, a temperatura ambiente y al aire.

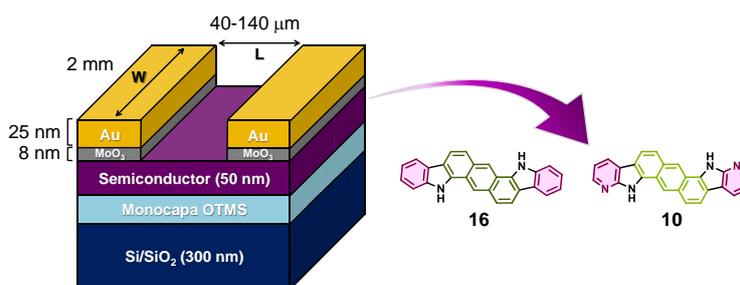


Figura 3.24. Esquema de los OFETs fabricados con los compuestos **16** y **10** para evaluar el efecto del autoensamblaje en semiconductores orgánicos. *W*: anchura del canal del transistor; *L*: longitud del canal del transistor.

Como ilustra la Figura 3.25a y c, las curvas de salida mostraron una buena linealidad en la zona de V_{SD} bajo, lo que indica un buen contacto óhmico entre los electrodos de Au y los semiconductores orgánicos, facilitado por el empleo de la capa de MoO_3 interfacial, y que pone de manifiesto una correcta inyección de huecos en ambos semiconductores orgánicos sin que se vean afectados por las diferencias en la energía de HOMO (HOMO (**10**): -5.36 eV; HOMO (**16**): -5.14 eV). Sin embargo, para idénticos potenciales de trabajo, V_G y V_{SD} , sí se

observa un valor de la intensidad de corriente, I_{SD} , que es dos órdenes de magnitud mayor para el compuesto autoensamblable **10**.

Las curvas de transferencia (Figura 3.25b y d) evidencian además un mejor funcionamiento del transistor fabricado con **10**. Así, el dato más destacable procede de la movilidad de carga medida en el régimen de saturación con un valor 20 veces mayor para el compuesto **10** ($\mu = 8 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$) que para **16** ($\mu = 4 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$). Asimismo, también se determinó un potencial de encendido más favorable para **10** ($V_{on}(\mathbf{10}) = -16 \text{ V}$; $V_{on}(\mathbf{16}) = -48 \text{ V}$). Este menor valor en el potencial de encendido cabría atribuirlo a un menor número de trampas de carga en la interfase entre la capa del dieléctrico y el semiconductor orgánico.⁵⁸ En cuanto a la relación de intensidades encendido-apagado, esta es dos órdenes de magnitud mayor para **10** ($I_{on}/I_{off}(\mathbf{10}) = 2 \cdot 10^4$; $I_{on}/I_{off}(\mathbf{16}) = 5 \cdot 10^2$).

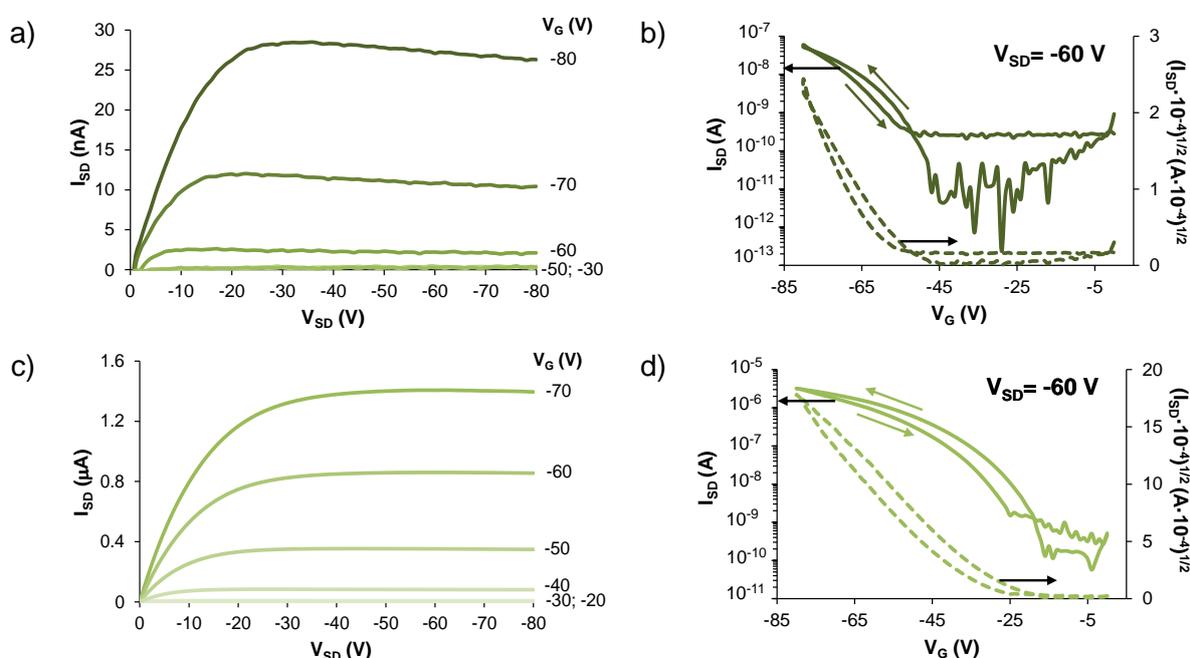


Figura 3.25. Curvas de salida (columna izquierda) y curvas de transferencia (columna derecha) de los compuestos: a) y b) **16**; c) y d) **10**.

Con el propósito de comprender mejor el proceso de transferencia de carga a nivel molecular, tomando el empaquetamiento cristalino como modelo de la disposición relativa de las moléculas, se recurrió a cálculos DFT para determinar las integrales de transferencia entre los diferentes dímeros (Figura 3.26). En el caso del compuesto **16**, destaca la comunicación electrónica entre las moléculas que muestran apilamiento π - π ($t_{2-4} = t_{3-5} = 40 \text{ meV}$), obteniéndose integrales de transferencia claramente menores entre las moléculas con interacciones borde-cara ($t_{1-4} = t_{1-5} = t_{1-6} = t_{1-7} = 14.4 \text{ meV}$; $t_{1-2} = t_{1-3} = t_{1-8} = t_{1-9} = 6.7 \text{ meV}$). Estos valores contrastan con los previamente descritos para el compuesto **10**, que mostraba

un menor valor para la integral de transferencia correspondiente a las moléculas con apilamiento π , pero disponía de un mayor número de trayectorias con probabilidad de participar en un proceso de transferencia de carga.

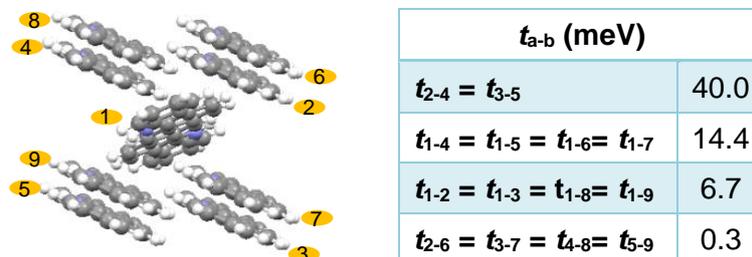


Figura 3.26. Enumeración de las moléculas en contacto de van der Waals según el empaquetamiento cristalino de **16**; t_{ab} : integrales de transferencia calculadas para los dímeros en contacto de van der Waals.

Teniendo en cuenta los resultados precedentes, también en esta ocasión se recurrió a los cálculos computacionales de dinámica molecular para analizar el efecto de los movimientos vibracionales sobre las integrales de transferencia y las constantes de velocidad del modelo de Marcus, se observa que tanto para el compuesto **16**, como para el compuesto **10**, existirán tres posibles trayectorias para el transporte de carga con una constante de velocidad parecida. Sin embargo, como se acaba de comentar, el compuesto **10** ofrece una trayectoria adicional con probabilidad de participar en un mecanismo *hopping*.

Tabla 3.5. Parámetros de transporte de carga considerando el desorden dinámico.

Dímero	16	Dímero	10	Propiedad
	159		182	λ (meV)
2-4 = 2-5	14.5 1631.5 $1.5 \cdot 10^{13}$	1-2 = 1-3	57.8 3340.8 $2.2 \cdot 10^{13}$	σ_t (meV) $\langle t^2 \rangle$ (meV) ² k (s ⁻¹)
1-4 = 1-5 = 1-6 = 1-7	16.9 331.9 $3.0 \cdot 10^{12}$	1-4 = 1-5	2.6 17.0 $1.1 \cdot 10^{11}$	σ_t (meV) $\langle t^2 \rangle$ (meV) ² k (s ⁻¹)
1-2 = 1-3 = 1-8 = 1-9	10.6 178.0 $1.6 \cdot 10^{12}$	1-6 = 1-7	7.8 356.7 $2.4 \cdot 10^{12}$	σ_t (meV) $\langle t^2 \rangle$ (meV) ² k (s ⁻¹)
		1-8 = 1-9	6.4 194.7 $1.3 \cdot 10^{12}$	σ_t (meV) $\langle t^2 \rangle$ (meV) ² k (s ⁻¹)

λ : energía de reorganización; σ : desviación estándar de las integrales de transferencia; $\langle t^2 \rangle$: promedio de las integrales de transferencia al cuadrado; k : constante de velocidad de transferencia electrónica calculada para los dímeros en contacto de van der Waals.

Con la finalidad de profundizar en el estudio del proceso de transporte de carga también se analizó la cristalinidad y la morfología de las películas de semiconductor. Los experimentos de difracción de rayos-X fuera del plano mostraron difractogramas con varios picos que confirmaron la cristalinidad de las películas de **16** y **10** depositadas sobre las monocapas autoensambladas de OTMS. En ambos casos, la indexación de los picos se asignó a los planos (00*l*), reforzando la existencia de una fase cristalina predominante en cada una de las películas de semiconductor. Cuando estos difractogramas se compararon con las simulaciones de los difractogramas procedentes de los experimentos de difracción en polvo o monocristal previamente realizados, se comprobó que la localización de los picos era prácticamente idéntica. Así pues, se podría asumir que la disposición de las moléculas en la película se corresponde con el empaquetamiento anteriormente discutido. De modo que, teniendo en consideración que las moléculas se orientarían manteniendo el plano *ab* de la celda unidad paralelo a la superficie del sustrato en ambos casos, las moléculas adoptarían una orientación *edge-on* con respecto al sustrato, aunque con diferencias notables resultantes de los diferentes patrones de empaquetamiento previamente presentados, como se puede apreciar en la Figura 3.27.

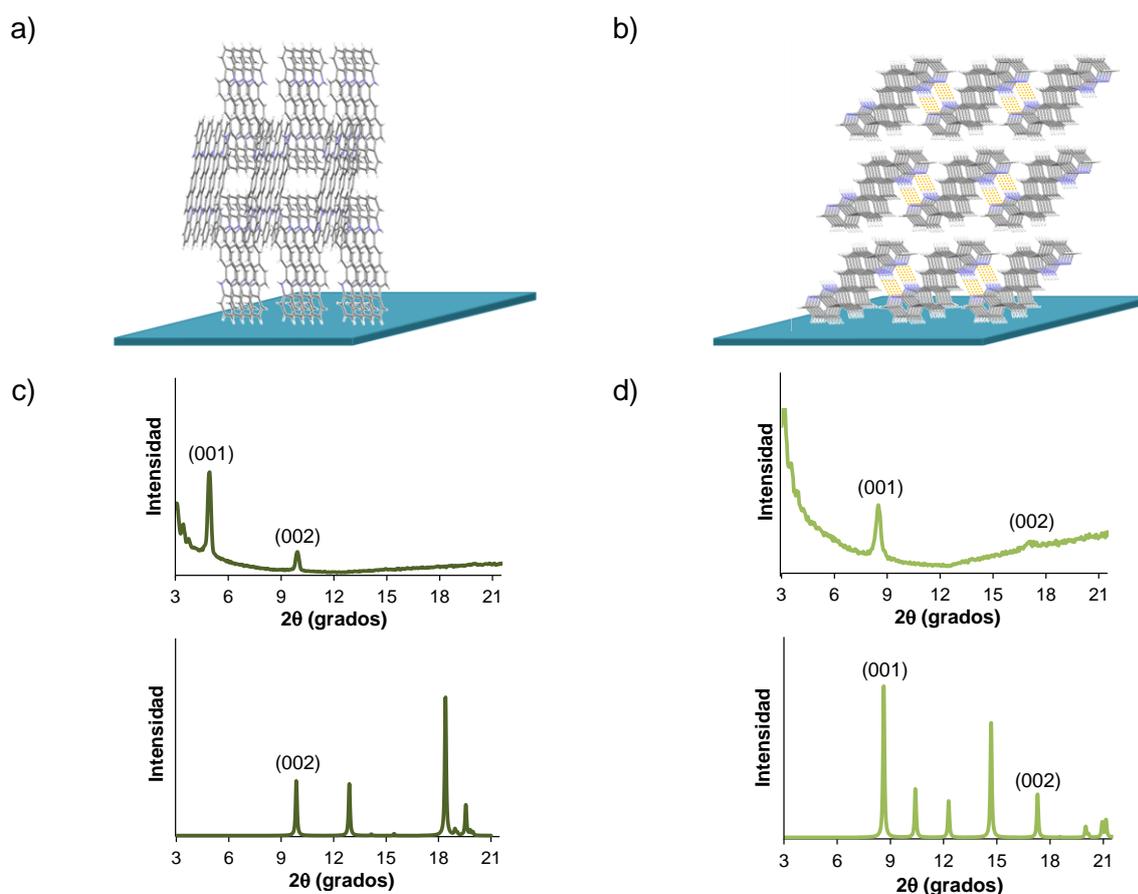


Figura 3.27. Representación idealizada de la organización de las moléculas sobre la superficie de un sustrato de SiO₂-OTMS: a) **16** y b) **10**. Difractogramas de película fina de c) **16** y d) **10** (arriba: experimental; abajo: simulado).

Capítulo 3

Las moléculas de **16** se depositan sobre su borde corto, quedando su eje largo prácticamente perpendicular al plano del sustrato de SiO₂-OTMS. Teniendo en cuenta este empaquetamiento superficial, con las moléculas apiladas en la dirección paralela al sustrato, a priori podría considerarse favorable para el transporte de carga entre los electrodos fuente y colector de un OFET.¹⁰⁵ Empleando los resultados de difracción y aplicando la ley de Bragg, se calculó la distancia interplanar (*d spacing*) para los planos cristalográficos indexados.¹⁰⁶

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (\text{Ec. 3.5})$$

Donde *n* es el orden de difracción, λ es la longitud de onda del haz de incidencia (1.54056 Å) y θ es el ángulo de la radiación incidente. De este modo, se obtiene una distancia interplanar de 17.85 Å ($2\theta = 4.95^\circ$) para el compuesto **16**. Esto concuerda en gran medida con la orientación vertical previamente discutida, ya que posee un valor similar a la longitud de la molécula (16.56 Å). Por otra parte, la distribución del compuesto **10** sobre la superficie del sustrato está condicionada por las interacciones por enlaces de hidrógeno que se establecen entre las unidades de 7-azaindol y, aunque las moléculas igualmente adoptan una disposición *edge-on*, estas se encuentran más inclinadas. Este resultado fue confirmado mediante el cálculo de la distancia interplanar, cuyo valor 5.23 Å ($2\theta = 8.49^\circ$) es notablemente menor que la longitud de la molécula (16.39 Å). Tomando como referencia una línea vertical y perpendicular al sustrato, con una longitud equivalente a la distancia interplanar (*d*), y empleando la longitud de la molécula inclinada (*L*), se puede estimar el ángulo de inclinación (α) de la molécula con respecto a la vertical haciendo uso de la expresión $\alpha = \cos^{-1}(d/L)$.¹⁰⁷ Así, el ángulo descrito por las moléculas del compuesto **10** es de 71.4°, que confirma su mayor inclinación al depositarse sobre el sustrato. En cualquier caso, la disposición de las moléculas en láminas paralelas estabilizadas mediante enlaces de hidrógeno a su vez muestra un buen apilamiento π de las moléculas dentro de cada lámina. Las diferencias observadas en la aproximación al ordenamiento molecular en las películas de los semiconductores **16** y **10** concuerdan con los resultados anteriormente discutidos para la movilidad de huecos, teniendo en cuenta las diferentes trayectorias de *hopping* también existentes en la película cristalina.

Para ahondar en la caracterización de las propiedades macroscópicas de los materiales, se efectuaron experimentos de AFM que evidenciaron diferencias morfológicas significativas entre los compuestos no autoensamblable, **16**, y autoensamblable por enlaces de hidrógeno, **10**. (Figura 3.28). Mientras que **10** exhibe una morfología granular, que se ha detectado con anterioridad en materiales moleculares estructuralmente relacionados que mostraron un buen transporte de carga,³⁷ el compuesto **16** presenta una morfología muy

diferente. Así pues, para el estudio comparativo que nos ocupa, cabría concluir que la estructura molecular y el ordenamiento dirigido por enlaces de hidrógeno repercute sobre las propiedades mesoscópicas del material que afectan al transporte de carga.

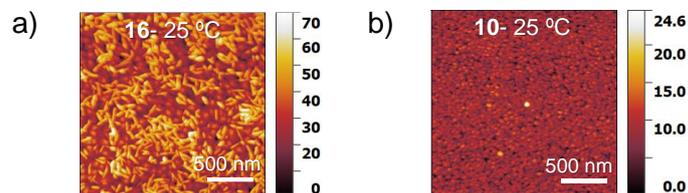


Figura 3.28. Imágenes de AFM ($2 \times 2 \mu\text{m}$) de la película fina evaporada de los compuestos: a) **16** y b) **10** medidas a $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

Con objeto de estudiar el efecto del autoensamblaje sobre la estabilidad del material semiconductor se llevaron a cabo diversos experimentos que mostraron la evolución de la morfología y la cristalinidad de los materiales, así como el funcionamiento de los transistores al someter estos a un calentamiento progresivo entre $25 \text{ }^\circ\text{C}$ y $220 \text{ }^\circ\text{C}$ en condiciones atmosféricas. Para ello, los dispositivos fabricados se calentaron a diferentes temperaturas durante 15-20 minutos, tras los cuales se dejó que recuperasen la temperatura ambiente para realizar los distintos tipos de medida. Así, cuando se compararon las imágenes de AFM para las películas a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ y a $160 \text{ }^\circ\text{C}$ (Figura 3.29) resultaba esclarecedor cómo el compuesto **16** experimentó una evolución de su morfología hacia una microestructura granular. Por el contrario, el compuesto **10** apenas mostró cambios en su morfología, aunque sí se observó un aumento en el tamaño de grano. Este resultado aporta una prueba inequívoca de la robustez que confiere el ensamblaje supramolecular mediante enlaces de hidrógeno al material semiconductor, siendo una propiedad muy destacable para el progreso de los materiales con potencial aplicación en el área de la electrónica orgánica.

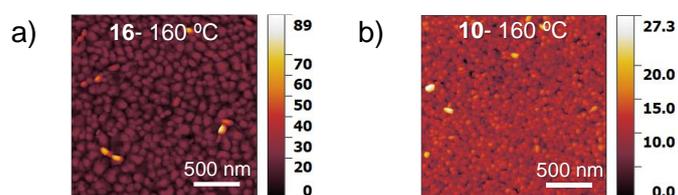


Figura 3.29. Imágenes de AFM ($2 \times 2 \mu\text{m}$) de la película fina evaporada de los compuestos: a) **16** y b) **10** medidas tras un calentamiento a $160 \text{ }^\circ\text{C}$.

Las capas de los semiconductores orgánicos sometidos a tratamiento térmico también se analizaron mediante difracción de rayos-X. Es interesante comentar que, a pesar de los cambios morfológicos detectados, los difractogramas de las películas calentadas a $160 \text{ }^\circ\text{C}$ presentaban una secuencia de picos idéntica a la medida previamente a temperatura ambiente (Figura 3.30). Sí se observa un ligero aumento en la intensidad de los picos y una

agudización de los mismos que podría correlacionarse con una mejora en la cristalinidad de las películas semiconductoras. Sin embargo, los estudios de difracción revelan que el empaquetamiento cristalino permanece inalterado, si bien el tamaño de los dominios cristalinos puede haber aumentado. Estos cambios son más evidentes para el compuesto **16**, no autoensamblable, que para el compuesto autoensamblable **10**, reforzando el argumento previamente discutido sobre el efecto del autoensamblaje sobre la robustez del material.

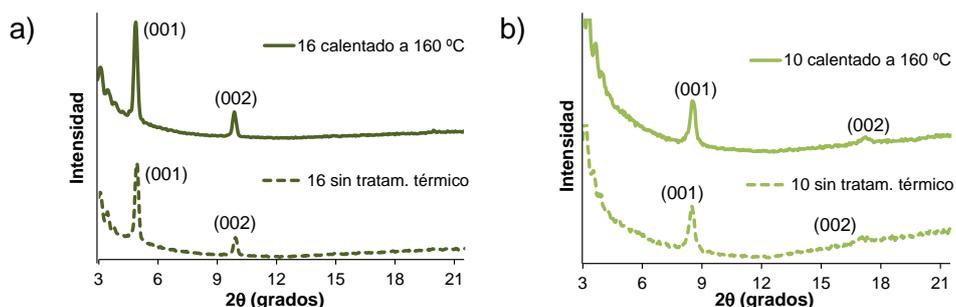


Figura 3.30. Difractogramas de película fina de a) **16** y b) **10** (arriba: con calentamiento a 160 °C; abajo: sin calentamiento).

El seguimiento del tratamiento térmico y su repercusión sobre la evolución del funcionamiento de los transistores se realizó de manera más detallada tomando medidas de las curvas de transferencia a distintos intervalos de temperatura. Como se puede ver en la Figura 3.31, para el compuesto no autoensamblable **16**, la respuesta eléctrica del transistor varía de manera considerable con la temperatura mejorando las prestaciones del dispositivo. De otro modo, las curvas I - V de **10** se alteran escasamente con el aumento de la temperatura, demostrando una vez más la estabilidad del semiconductor autoensamblable.

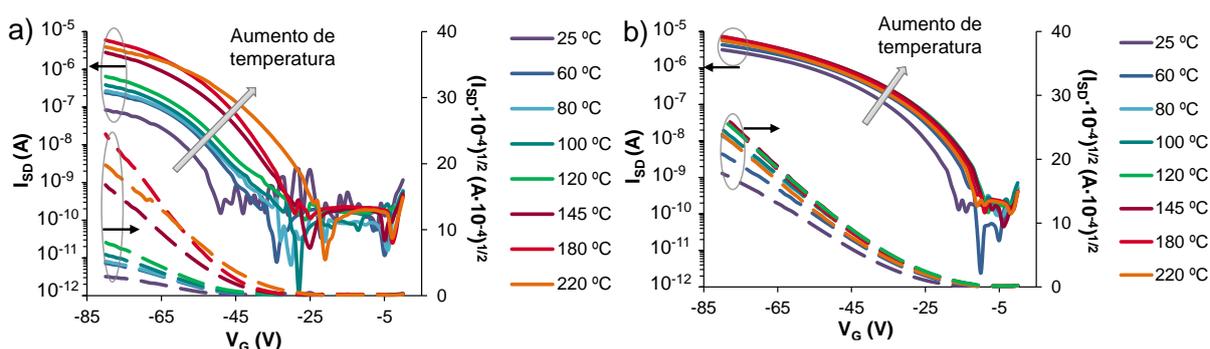


Figura 3.31. Evolución de las curvas de transferencia con el calentamiento de los OFETs (25-220 °C): a) **16** y b) **10**.

En lo que concierne a los valores de los parámetros característicos de transistores orgánicos de efecto campo, es decir, la movilidad de carga, el potencial de encendido y la relación de intensidades encendido-apagado, la Tabla 3.6 muestra su evolución con el tratamiento térmico y en la Figura 3.32 se pueden apreciar las gráficas que ilustran los

cambios detectados. Los transistores fabricados con el compuesto **16** experimentaron una reducción continua del potencial de encendido y un aumento de la movilidad de carga, así como de la relación de intensidades. Estos cambios se encuentran claramente relacionados con la alteración de la morfología descrita con anterioridad.

Tabla 3.6. Evolución de los parámetros característicos de los OFETs con la temperatura.

T (°C)	Compuesto 16			Compuesto 10		
	μ (cm ² V ⁻¹ s ⁻¹) ^a	V_{on} (V) ^a	I_{on}/I_{off}	μ (cm ² V ⁻¹ s ⁻¹) ^a	V_{on} (V) ^a	I_{on}/I_{off}
25	$4.0 \cdot 10^{-4} \pm 1 \cdot 10^{-4}$	-48 ± 1	$5 \cdot 10^2$	$7.9 \cdot 10^{-3} \pm 4 \cdot 10^{-4}$	-16 ± 3	$2 \cdot 10^4$
60	$1.0 \cdot 10^{-3} \pm 2 \cdot 10^{-4}$	-35 ± 4	$3 \cdot 10^4$	$9.0 \cdot 10^{-3} \pm 3 \cdot 10^{-4}$	-5 ± 1	$2 \cdot 10^6$
80	$1.1 \cdot 10^{-3} \pm 1 \cdot 10^{-4}$	-33 ± 4	$4 \cdot 10^4$	$1.0 \cdot 10^{-2} \pm 2 \cdot 10^{-3}$	-9 ± 3	$6 \cdot 10^4$
100	$1.9 \cdot 10^{-3} \pm 5 \cdot 10^{-4}$	-29 ± 3	$3 \cdot 10^5$	$1.2 \cdot 10^{-2} \pm 2 \cdot 10^{-3}$	-8 ± 2	$4 \cdot 10^4$
120	$3.1 \cdot 10^{-3} \pm 3 \cdot 10^{-4}$	-26 ± 3	$6 \cdot 10^3$	$1.3 \cdot 10^{-2} \pm 2 \cdot 10^{-3}$	-7 ± 2	$6 \cdot 10^4$
145	$1.0 \cdot 10^{-2} \pm 2 \cdot 10^{-3}$	-25 ± 3	$2 \cdot 10^5$	$1.5 \cdot 10^{-2} \pm 1 \cdot 10^{-3}$	-8 ± 2	$5 \cdot 10^4$
180	$2.0 \cdot 10^{-2} \pm 3 \cdot 10^{-3}$	-29 ± 3	$5 \cdot 10^4$	$1.6 \cdot 10^{-2} \pm 1 \cdot 10^{-3}$	-10 ± 2	$7 \cdot 10^4$
220	$9.0 \cdot 10^{-3} \pm 1 \cdot 10^{-3}$	-22 ± 2	$4 \cdot 10^5$	$1.1 \cdot 10^{-2} \pm 2 \cdot 10^{-3}$	-9 ± 2	$3 \cdot 10^4$

^a Valores promedio calculados de los datos de seis dispositivos.

En contraposición, los transistores fabricados con el compuesto autoensamblable **10**, solo experimentaron cambios sutiles que se tradujeron en una leve mejora de μ , V_{on} e I_{on}/I_{off} al aumentar la temperatura, siendo la excelente reproducibilidad del funcionamiento del transistor el resultado más destacable de este estudio. Así pues, esta estrategia de autoensamblaje podría hacer prescindible el tratamiento térmico tan comúnmente empleado para la optimización de dispositivos electrónicos basados en materiales orgánicos, representando esto una ventaja desde el punto de vista del coste energético asociado al proceso de fabricación.

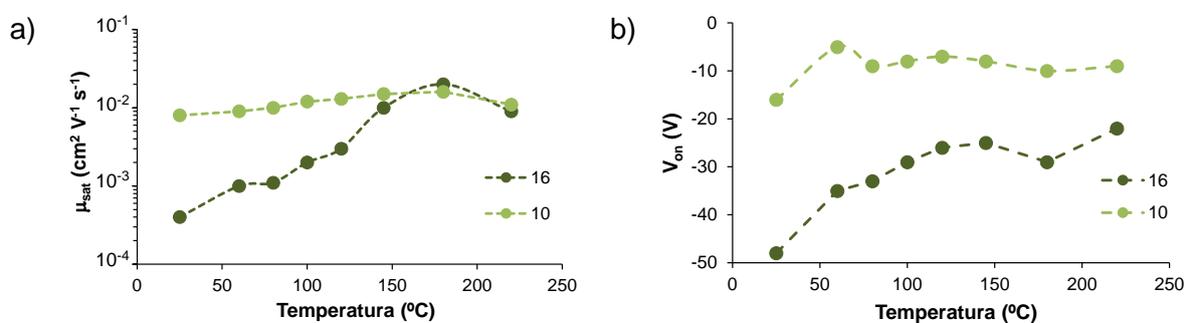


Figura 3.32. Evolución de la movilidad, a), y el potencial de encendido, b), con la temperatura de calentamiento de los OFETs (25-220 °C) fabricados con **16** y **10**.

Capítulo 3

Los cambios percibidos en la movilidad, especialmente para el compuesto **16** hasta alcanzar los valores medidos para el compuesto **10**, pueden estar relacionados con la corrección de defectos en la película sólida,¹⁰⁸ cuya mejoría en la cristalinidad encontraría una buena correlación con la similitud previamente observada en las constantes de velocidad teóricas calculadas a partir del empaquetamiento cristalino.

Por otra parte, la evolución del voltaje de encendido podría relacionarse con la atenuación del efecto de las trampas de carga en la interfase semiconductor-dieléctrico (SiO₂-OTMS).^{109, 110} Así, el mejor ordenamiento de **10**, inducido por los enlaces de hidrógeno, podría reducir el desorden característico de los materiales orgánicos. Además, el menor tamaño de grano detectado en las películas de **10** (diámetro medio de 50 nm) podría permitir la formación de un empaquetamiento más compacto entre granos, así como un mejor contacto con la capa del dieléctrico SiO₂-OTMS.¹¹¹ Sin embargo, el mayor tamaño de grano en las películas del compuesto **16** (diámetro medio de 83 nm), muestra un mayor espacio entre los granos y podría reducir la zona de contacto con el dieléctrico, requiriendo de potenciales más altos para acumular los portadores de carga necesarios para el encendido del transistor. Otro aspecto morfológico que favorece los resultados del compuesto autoensamblable **10**, es la menor rugosidad medida en sus películas, 2.1 nm, frente a los 5.8 nm determinados para el compuesto **16**.

3.6. Conclusiones

- La relación estructura-propiedad resultante de la comparación de la serie de sistemas poliheteroaromáticos autoensamblables **2**, **4**, **7**, **10** y **14** como semiconductores orgánicos transportadores de huecos en OFETs, indica que las estructuras centrosimétricas benefician el transporte de carga. Asimismo, cuando se comparan los compuestos con espaciadores aromáticos lineales, el incremento en la longitud de la conjugación mejora el transporte de carga, siendo la molécula con un espaciador de antraceno, **10**, la que mejores resultados ha ofrecido.
- El autoensamblaje dirigido mediante enlaces de hidrógeno, a través de unidades de 7-azaindol centrosimétricamente dispuestas en sistemas conjugados, ha demostrado ser una herramienta útil para controlar el ordenamiento molecular, como demuestra la similitud del empaquetamiento cristalino observado independientemente del tipo de espaciador.
- Los cálculos computacionales han verificado que las interacciones borde-borde pueden ofrecer una vía de comunicación electrónica útil en materiales semiconductores autoensamblados mediante enlaces de hidrógeno. Además, también han demostrado la importancia de considerar el desorden dinámico para correlacionar de una manera más realista los resultados teóricos y experimentales.
- Las imágenes de AFM de las películas finas mostraron diversas morfologías para cada uno de los compuestos centrosimétricos analizados poniendo de manifiesto que una sutil variación de la estructura molecular puede ocasionar un cambio notable en la morfología a escala mesoscópica.
- El empaquetamiento columnar deslizado de **10**, estabilizado mediante enlaces de hidrógeno, ha mostrado unos parámetros de transporte de carga más favorables. Igualmente, también ha contribuido a una mayor cristalinidad de las películas finas. Por tanto, en la estructura de **10** convergen tanto características nanoscópicas como mesoscópicas que justifican su aptitud como semiconductor transportador de huecos en OFETs.
- La evaluación del efecto del autoensamblaje en materiales semiconductores orgánicos ha permitido comprobar la robustez que esta asociación confiere al compuesto autoensamblable **10**. Además, el efecto del autoensamblaje también ha demostrado tener repercusión a mucha mayor escala, al estabilizar y preservar la morfología de las películas

Capítulo 3

delgadas fabricadas con materiales autoensamblables, contribuyendo a lograr una magnífica reproducibilidad en el funcionamiento de los transistores.

- Todo ello permite confirmar que el diseño de materiales semiconductores orgánicos basado en el autoensamblaje dirigido por enlaces de hidrógeno, en nuestro caso particular a través de la integración de la unidad de 7-azaindol en la estructura conjugada, parece una estrategia válida para controlar el ordenamiento molecular y mejorar la estabilidad de los materiales semiconductores.

3.7. Referencias

1. J. E. Lilienfeld, US Patent 1745175, 1930.
2. D. Kahng and M. Atalla, *IRE Solid-State Devices Research Conference*, Carnegie Institute of Technology, 1960.
3. H. Koezuka, A. Tsumura and T. Ando, *Synth. Met.*, 1987, **18**, 699-704.
4. A. Tsumura, H. Koezuka and T. Ando, *Synth. Met.*, 1988, **25**, 11-23.
5. K. He, S. Zhou, W. Li, H. Tian, Q. Tang, J. Zhang, D. Yan, Y. Geng and F. Wang, *J. Mater. Chem. C*, 2019, **7**, 3656-3664.
6. T. Okamoto, C. P. Yu, C. Mitsui, M. Yamagishi, H. Ishii and J. Takeya, *J. Am. Chem. Soc.*, 2020, **142**, 9083-9096.
7. J. Mei, Y. Diao, A. L. Appleton, L. Fang and Z. Bao, *J. Am. Chem. Soc.*, 2013, **135**, 6724-6746.
8. A. Saeki, Y. Koizumi, A. Takuzo and S. Seki, *Acc. Chem. Res.*, 2012, **45**, 1193-1202.
9. M. Trifunovic, P. M. Sberna, T. Shimoda and R. Ishihara, *npj Flex. Electron.*, 2017, **1**, 12.
10. Z. Bao and J. Locklin, *Organic Field-Effect Transistors*, 2007.
11. H. Dong, X. Fu, J. Liu, Z. Wang and W. Hu, *Adv. Mater.*, 2013, **25**, 6158-6183.
12. J. Seo, S. Nam, J. Jeong, C. Lee, H. Kim and Y. Kim, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2015, **7**, 504-510.
13. H. Sakai, Y. Takahashi and H. Murata, *Appl. Phys. Lett.*, 2007, **91**, 113502.
14. K. H. Yeap and J. Sayago, *Integrated Circuits/Microchips*, 2020.
15. A. Facchetti, M. H. Yoon and T. J. Marks, *Adv. Mater.*, 2005, **17**, 1705-1725.
16. L. A. Majewski, R. Schroeder and M. Grell, *Adv. Funct. Mater.*, 2005, **15**, 1017-1022.
17. J. Peng, Q. Sun, S. Wang, H.-Q. Wang and W. Ma, *Appl. Phys. Lett.*, 2013, **103**, 061603.
18. J. Tardy, M. Erouel, A. L. Deman, A. Gagnaire, V. Teodorescu, M. G. Blanchin, B. Canut, A. Barau and M. Zaharescu, *Microelectron. Reliab.*, 2007, **47**, 372-377.
19. Y. M. Park, A. Desai, A. Salleo and L. Jimison, *Chem. Mater.*, 2013, **25**, 2571-2579.
20. M. Singh, N. Kaur and E. Comini, *J. Mater. Chem. C*, 2020, **8**, 3938-3955.
21. K. Bulgarevich, K. Sakamoto, T. Minari, T. Yasuda, K. Miki and M. Takeuchi, *Adv. Funct. Mater.*, 2019, **29**, 1905365.
22. S. Fabiano, H. Wang, C. Piliago, C. Jaye, D. A. Fischer, Z. Chen, B. Pignataro, A. Facchetti, Y.-L. Loo and M. A. Loi, *Adv. Funct. Mater.*, 2011, **21**, 4479-4486.
23. E. Plunkett, T. S. Kale, Q. Zhang, H. E. Katz and D. H. Reich, *Appl. Phys. Lett.*, 2019, **114**, 023301.
24. J. Li, Z. Sun and F. Yan, *Adv. Mater.*, 2012, **24**, 88-93.

25. Y. Shi, Y. Zheng, J. Wang, R. Zhao, T. Wang, C. Zhao, K.-C. Chang, H. Meng and X. Wang, *Research*, 2020, **2020**, 6587102.
26. X. Li, S. Baek, K. Kim, H. S. Lee and S. H. Kim, *Org. Electron.*, 2019, **69**, 128-134.
27. S. Sun, L. Lan, P. Xiao, Z. Lin, H. Xu, M. Xu and J. Peng, *RSC Adv.*, 2015, **5**, 15695-15699.
28. M. Pejović and M. M. Pejovic, *Different Types of Field-Effect Transistors - Theory and Applications*, IntechOpen, 2017.
29. C. Wang, H. Dong, W. Hu, Y. Liu and D. Zhu, *Chem. Rev.*, 2012, **112**, 2208-2267.
30. X. Sun, L. Zhang, C. A. Di, Y. Wen, Y. Guo, Y. Zhao, G. Yu and Y. Liu, *Adv. Mater.*, 2011, **23**, 3128-3133.
31. A. K. Mahato, V. Raghuvanshi, D. Bharti, I. Varun, N. Prasad, M. S. Roy and S. P. Tiwari, *Synth. Met.*, 2019, **248**, 110-119.
32. N. Kawasaki, W. L. Kalb, T. Mathis, Y. Kaji, R. Mitsuhashi, H. Okamoto, Y. Sugawara, A. Fujiwara, Y. Kubozono and B. Batlogg, *Appl. Phys. Lett.*, 2010, **96**, 113305.
33. M. J. Kang, E. Miyazaki, I. Osaka and K. Takimiya, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2012, **51**, 11PD04.
34. M. Mas-Torrent, S. Masirek, P. Hadley, N. Crivillers, N. S. Oxtoby, P. Reuter, J. Veciana, C. Rovira and A. Tracz, *Org. Electron.*, 2008, **9**, 143-148.
35. M. Reig, J. Puigdollers and D. Velasco, *J. Mater. Chem. C*, 2015, **3**, 506-513.
36. P.-L. T. Boudreault, S. Wakim, N. Blouin, M. Simard, C. Tessier, Y. Tao and M. Leclerc, *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, **129**, 9125-9136.
37. M. Más-Montoya, S. Georgakopoulos, J. P. Cerón-Carrasco, J. Pérez, A. Tárraga and D. Curiel, *J. Phys. Chem. C*, 2018, **122**, 11736-11746.
38. M. Caironi and Y.-Y. Noh, *Large Area and Flexible Electronics*, Wiley-VCH, 2015.
39. Y. Inoue, Y. Sakamoto, T. Suzuki, M. Kobayashi, Y. Gao and S. Tokito, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2005, **44**, 3663-3668.
40. R. J. Chesterfield, C. R. Newman, T. M. Pappenfus, P. C. Ewbank, M. H. Haukaas, K. R. Mann, L. L. Miller and C. D. Frisbie, *Adv. Mater.*, 2003, **15**, 1278-1282.
41. D. Shukla, S. F. Nelson, D. C. Freeman, M. Rajeswaran, W. G. Ahearn, D. M. Meyer and J. T. Carey, *Chem. Mater.*, 2008, **20**, 7486-7491.
42. M. Rapisarda, S. Calvi, M. Barra, F. Chiarella, F. Di Capua, A. Cassinese, A. Aloisio and L. Mariucci, *Org. Electron.*, 2018, **57**, 226-231.
43. Z. Liang, Q. Tang, J. Xu and Q. Miao, *Adv. Mater.*, 2011, **23**, 1535-1539.
44. D. Boudinet, M. Benwadih, Y. Qi, S. Altazin, J.-M. Verilhac, M. Kroger, C. Serbutoviez, R. Gwoziecki, R. Coppard, G. Le Blevenec, A. Kahn and G. Horowitz, *Org. Electron.*, 2010, **11**, 227-237.

45. D. J. Gundlach, L. Zhou, J. A. Nichols and T. N. Jackson, *J. Appl. Phys.*, 2006, **100**, 024509.
46. L. A. Majewski, R. Schroeder and M. Grell, *Appl. Phys. Lett.*, 2004, **85**, 3620-3622.
47. I. N. Hulea, S. Russo, A. Molinari and A. F. Morpurgo, *Appl. Phys. Lett.*, 2006, **88**, 113512.
48. H. Kajii, K. Koiwai, Y. Hirose and Y. Ohmori, *Org. Electron.*, 2010, **11**, 509-513.
49. D. Braga and G. Horowitz, *Adv. Mater.*, 2009, **21**, 1473-1486.
50. J. T. E. Quinn, J. Zhu, X. Li, J. Wang and Y. Li, *J. Mater. Chem. C*, 2017, **5**, 8654-8681.
51. B. Lyu, S. Im, H. Jing, S. Lee, S. H. Kim, J. H. Kim and J. H. Cho, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2020, **12**, 17799-17805.
52. S. Cho, J. S. Lee and H. Joo, *Polymers*, 2019, **11**, 1-17.
53. Z. A. Lampart, H. F. Haneef, S. Anand, M. Waldrip and O. D. Jurchescu, *J. Appl. Phys.*, 2018, **124**, 071101.
54. M. Mas-Torrent and C. Rovira, *Chem. Rev.*, 2011, **111**, 4833-4856.
55. C. R. Newman, C. D. Frisbie, D. A. d. S. Filho, J.-L. Brédas, P. C. Ewbank and K. R. Mann, *Chem. Mater.*, 2004, **16**, 4436-4447.
56. L. Miozzo, A. Yassar and G. Horowitz, *J. Mater. Chem.*, 2010, **20**, 2513-2538.
57. R. Pfattner, C. Rovira and M. Mas-Torrent, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2015, **17**, 26545-26552.
58. H. F. Haneef, A. M. Zeidell and O. D. Jurchescu, *J. Mater. Chem. C*, 2020, **8**, 759-787.
59. G. Horowitz, R. Hajlaoui, H. Bouchriha, R. Bourguiga and M. Hajlaoui, *Adv. Mater.*, 1998, **10**, 923-927.
60. W. Hong, Z. Wei, H. Xi, W. Xu, W. Hu, Q. Wang and D. Zhu, *J. Mater. Chem.*, 2008, **18**, 4814-4820.
61. X. Wu, R. Jia, J. Pan, X. Zhang and J. Jie, *Nanoscale Horiz.*, 2020, **5**, 454-472.
62. W. Kaiser, T. Albes and A. Gagliardi, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2018, **20**, 8897-8908.
63. R. Acharya, B. Peng, P. K. L. Chan, G. Schmitz and H. Klauk, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2019, **11**, 27104-27111.
64. L. Giraudet and O. Simonetti, *Org. Electron.*, 2011, **12**, 219-225.
65. X. Ren, F. Yang, X. Gao, S. Cheng, X. Zhang, H. Dong and W. Hu, *Adv. Energy Mater.*, 2018, **8**, 1801003.
66. X. Wu, S. Feng, J. Shen, W. Huang, C. Li, C. Li, Y. Sui and W. Huang, *Chem. Mater.*, 2020, **32**, 3641-3650.
67. M. Egginger, S. Bauer, R. Schwödianer, H. Neugebauer and N. S. Sariciftci, *Monatsh. Chem.*, 2009, **140**, 735-750.

Capítulo 3

68. K.-J. Baeg, Y.-Y. Noh, J. Ghim, B. Lim and D.-Y. Kim, *Adv. Funct. Mater.*, 2008, **18**, 3678-3685.
69. J. Meyer, S. Hamwi, M. Kröger, W. Kowalsky, T. Riedl and A. Kahn, *Adv. Mater.*, 2012, **24**, 5408-5427.
70. H. Jia, G. K. Pant, E. K. Gross, R. M. Wallace and B. E. Gnade, *Org. Electron.*, 2006, **7**, 16-21.
71. C.-M. Keum, J.-H. Bae, M.-H. Kim, W. Choi and S.-D. Lee, *Org. Electron.*, 2012, **13**, 778-783.
72. S. Vegiraju, G.-Y. He, C. Kim, P. Priyanka, Y.-J. Chiu, C.-W. Liu, C.-Y. Huang, J.-S. Ni, Y.-W. Wu, Z. Chen, G.-H. Lee, S.-H. Tung, C.-L. Liu, M.-C. Chen and A. Facchetti, *Adv. Funct. Mater.*, 2017, **27**, 1606761.
73. Y.-F. Huang, C.-L. Chung, S. P. Prakoso, G.-T. Ciou, C.-K. Wang, Y.-S. Chen, B.-H. Lai, K.-T. Wong and C.-L. Wang, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2020, **12**, 40572-40580.
74. S. Shinamura, I. Osaka, E. Miyazaki, A. Nakao, M. Yamagishi, J. Takeya and K. Takimiya, *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, **133**, 5024-5035.
75. P. Gómez, J. Cerdá, M. Más-Montoya, S. Georgakopoulos, I. da Silva, A. García, E. Ortí, J. Aragón and D. Curiel, *J. Mater. Chem. C*, 2021, **9**, 10819-10829.
76. D. Berg, C. Nielinger, W. Mader and M. Sokolowski, *Synth. Met.*, 2009, **159**, 2599-2602.
77. H. Yanagisawa, J. Mizuguchi, S. Aramaki and Y. Sakai, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2008, **47**, 4728-4731.
78. C. Sutton, C. Risko and J.-L. Brédas, *Chem. Mater.*, 2016, **28**, 3-16.
79. V. Coropceanu, J. Cornil, D. A. da Silva Filho, Y. Olivier, R. Silbey and J.-L. Brédas, *Chem. Rev.*, 2007, **107**, 926-952.
80. Z.-F. Yao, J.-Y. Wang and J. Pei, *Cryst. Growth Des.*, 2018, **18**, 7-15.
81. G. R. Desiraju, *Cryst. Growth Des.*, 2011, **11**, 896-898.
82. T. Steiner, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2002, **41**, 48-76.
83. M. D. Curtis, J. Cao and J. W. Kampf, *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, **126**, 4318-4328.
84. J. L. Brédas, J. P. Calbert, D. A. da Silva Filho and J. Cornil, *PNAS*, 2002, **99**, 5804-5809.
85. H. Jiang, P. Hu, J. Ye, A. Chaturvedi, K. K. Zhang, Y. Li, Y. Long, D. Fichou, C. Kloc and W. Hu, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2018, **57**, 8875-8880.
86. M. Ashizawa, T. Hasegawa, S. Kawachi, H. Masunaga, T. Hikima, H. Sato and H. Matsumoto, *RSC Adv.*, 2016, **6**, 109434-109441.
87. B. Wex, B. R. Kaafarani, K. Kirschbaum and D. C. Neckers, *J. Org. Chem.*, 2005, **70**, 4502-4505.

88. E. F. Paulus, F. J. J. Leusen and M. U. Schmidt, *CrystEngComm*, 2007, **9**, 131-143.
89. H. Okamoto, S. Hamao, R. Eguchi, H. Goto, Y. Takabayashi, P. Y.-H. Yen, L. U. Liang, C.-W. Chou, G. Hoffmann, S. Gohda, H. Sugino, Y.-F. Liao, H. Ishii and Y. Kubozono, *Sci. Rep.*, 2019, **9**, 4009.
90. C. Zhang, Z. Wang, H. Li, J. Lu and Q. Zhang, *Org. Chem. Front.*, 2020, **7**, 3001-3026.
91. K. Niimi, S. Shinamura, I. Osaka, E. Miyazaki and K. Takimiya, *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, **133**, 8732-8739.
92. M. J. Turner, J. J. McKinnon, S. K. Wolff, D. J. Grimwood, P. R. Spackman and D. J. a. M. A. Spackman, *Crystal Explorer 17*, University of Western, Australia, 2007.
93. M. A. Spackman and J. J. McKinnon, *CrystEngComm*, 2002, **4**, 378-392.
94. M. A. Spackman and D. Jayatilaka, *CrystEngComm*, 2009, **11**, 19-32.
95. D. A. da Silva Filho, E.-G. Kim and J.-L. Brédas, *Adv. Mater.*, 2005, **17**, 1072-1076.
96. J. Aragón and A. Troisi, *Adv. Funct. Mater.*, 2016, **26**, 2316-2325.
97. R. P. Fornari, J. Aragón and A. Troisi, *J. Chem. Phys.*, 2015, **142**, 184105.
98. A. Troisi and G. Orlandi, *Phys. Rev. Lett.*, 2006, 086601.
99. J. Aragón and A. Troisi, *Phys. Rev. Lett.*, 2015, **114**, 026402.
100. P. Scherrer, *Gott. Nachr. Math. Phys. Klass.*, 1918, **2**, 98-100.
101. U. Holzwarth and N. Gibson, *Nat. Nanotechnol.*, 2011, **6**, 534-534.
102. P. Gómez, S. Georgakopoulos, M. Más-Montoya, J. Cerdá, J. Pérez, E. Ortí, J. Aragón and D. Curiel, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2021, **13**, 8620-8630.
103. Y. Ito, A. A. Virkar, S. Mannsfeld, J. H. Oh, M. Toney, J. Locklin and Z. Bao, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, **131**, 9396-9404.
104. B. Fan, F. Liu, G. Yang, H. Li, G. Zhang, S. Jiang and Q. Wang, *IET Nanodielectrics*, 2018, **1**, 32-40.
105. K. Tsukamoto, K. Takagi, S. Nagano, M. Hara, Y. Ie, K. Osakada and D. Takeuchi, *J. Mater. Chem. C*, 2019, **7**, 12610-12618.
106. C. G. Pope, *J. Chem. Educ.*, 1997, **74**, 129-131.
107. N. B. Kolhe, R. N. Devi, S. P. Senanayak, B. Jancy, K. S. Narayan and S. K. Asha, *J. Mater. Chem.*, 2012, **22**, 15235-15246.
108. S. J. Cho, M. J. Kim, Z. Wu, J. H. Son, S. Y. Jeong, S. Lee, J. H. Cho and H. Y. Woo, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2020, **12**, 41842-41851.
109. C. S. S. Sangeeth, P. Stadler, S. Schaur, N. S. Sariciftci and R. Menon, *J. Appl. Phys.*, 2010, **108**, 113703.
110. M. Pei, J. Guo, B. Zhang, S. Jiang, Z. Hao, X. Xu and Y. Li, *Advances in Physics: X*, 2020, **5**, 1747945.
111. S. Y. Yang, K. Shin and C. E. Park, *Adv. Funct. Mater.*, 2005, **15**, 1806-1814.

Capítulo 4

Células Solares de Perovskita

En este capítulo se presentan, en primer lugar, los fundamentos de las células solares híbridas de perovskita, comprendiendo desde su definición, componentes, tipos de arquitecturas y modo de operación, hasta la extracción de los parámetros fotovoltaicos característicos. Seguidamente, se discuten los resultados obtenidos del estudio de algunos de los sistemas poliheteroaromáticos sintetizados en esta Tesis Doctoral, como materiales transportadores de huecos, con el fin de examinar la repercusión de la estructura molecular y el efecto del autoensamblaje sobre las propiedades fotovoltaicas del dispositivo. Como parte de este estudio se han fabricado células solares con capas activas de perovskita de plomo y perovskita de plomo-estaño. Asimismo, también se han estudiado dispositivos con arquitectura invertida y convencional.

4.1. Antecedentes

El gran consumo de combustibles fósiles ha motivado que el desarrollo socioeconómico de los países se encuentre ligado a la emisión de CO₂ y otros gases de efecto invernadero altamente perniciosos para el medio ambiente. Las consecuencias nefastas que esto puede conllevar para la vida en nuestro planeta han concienciado a buena parte de la sociedad para promover la búsqueda de alternativas menos perjudiciales e inagotables, como son las energías renovables (eólica, solar, hidroeléctrica, geotérmica, etc.). De entre todas las fuentes de energía renovables, la energía solar fotovoltaica destaca por su innegable potencial pues, permite la obtención en un solo día de $2.9 \cdot 10^{15}$ kW, una cantidad equivalente a 100 veces el consumo global de energía en un año.¹

Desde la primera célula solar basada en silicio cristalino fabricada en los laboratorios Bell en 1954 hasta hoy día, las células solares han evolucionado tanto en los aspectos relacionados con su composición, como en el diseño del propio dispositivo y en los métodos de fabricación. La Figura 4.1 recoge las tres generaciones en las que históricamente se agrupan las células solares desarrolladas hasta la fecha, en función de los materiales semiconductores fotoactivos empleados para la conversión energética. La primera de ellas hace referencia a las células solares basadas en silicio (*Silicon-Based Solar Cells, SSCs*), siendo los paneles de silicio policristalino los que actualmente lideran el mercado de la energía fotovoltaica, con una eficiencia de conversión de potencia (*Power Conversion Efficiency, PCE*) del 20% aproximadamente, y una durabilidad de unos 25 años manteniendo al menos el 80% de su eficiencia original. Asimismo, utilizando monocristales de silicio como material semiconductor se han llegado a alcanzar eficiencias del 26.6%. Más tarde, se desarrollaron las células solares de segunda generación, menos costosas, aunque con eficiencias inferiores y fabricadas con elementos menos abundantes e incluso tóxicos (como el cadmio). Esta categoría engloba a las células solares de silicio amorfo (a-Si), las de Cu(In,Ga)(S,Se)₂ (Cobre Indio Galio Selenio, *Copper Indium Gallium Selenide, CIGS*), y las que contienen CdTe (telururo de cadmio), para las que se han logrado eficiencias con valores del 10.2%, 22.1% y 22.6%, respectivamente.^{2,3}

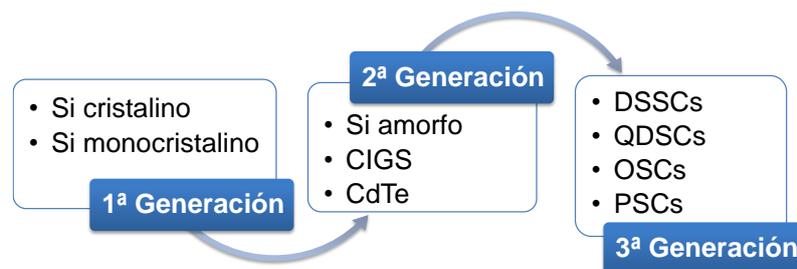


Figura 4.1. Esquema de las diferentes generaciones de células solares.

En los últimos años han surgido los dispositivos fotovoltaicos de tercera generación, entre los que se incluyen las células solares sensibilizadas por colorante (*Dye-Sensitized Solar Cells*, DSSCs), las células solares de puntos cuánticos (*Quantum Dot Solar Cells*, QDSCs), las células solares orgánicas (*Organic Solar Cells*, OSCs) y las células solares de perovskita (*Perovskite Solar Cells*, PSCs).⁴ Esta nueva generación de dispositivos presenta una serie de ventajas respecto a las células solares tradicionales basadas en silicio que las hacen especialmente atractivas. Entre dichas ventajas conviene resaltar el potencial abaratamiento de los costes de producción (asociado a un menor coste energético en la fabricación y una reducción en la cantidad de materia prima empleada), la ligereza de los dispositivos y la posibilidad de fabricarlos sobre sustratos flexibles.⁵ Dentro de esta última categoría de dispositivos fotovoltaicos, llaman particularmente la atención las recientes células solares de perovskita. Estos dispositivos han sorprendido por la vertiginosa evolución de su eficiencia, desde 3.8% en los primeros resultados publicados en 2009,⁶ hasta 25.5% de eficiencia certificada en 2020 (Figura 4.2).⁷ Motivada por el prometedor futuro de esta tecnología, la comunidad investigadora ha redoblado esfuerzos por profundizar en su conocimiento y optimización.

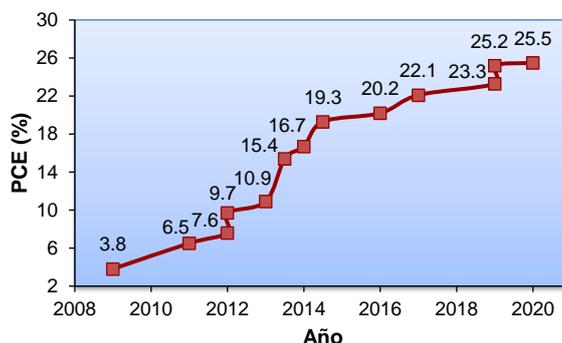


Figura 4.2. Evolución de los valores de PCE para células solares de perovskita desde la primera publicación en 2009 hasta la actualidad.

Esta progresión en la eficiencia de estos dispositivos todavía tendría margen de mejora, ya que los valores obtenidos experimentalmente distan de la máxima eficiencia teórica establecida por el límite de Shockley-Queisser que, en una célula solar de unión p-n, es del 33.7% para una capa fotoactiva con un espaciado óptico de 1.34 eV.⁸ Por este motivo, se continúa innovando en el desarrollo de la tecnología de las células solares de perovskita y, más recientemente, en la tecnología tándem silicio-perovskita.⁹

Sin embargo, a pesar de las eficiencias competitivas alcanzadas, uno de los inconvenientes que los dispositivos fotovoltaicos de perovskita todavía necesitan superar para hacerlos comercialmente viables es su reducida estabilidad a largo plazo,¹⁰ atribuida

principalmente a la degradación de la perovskita por efecto de agentes atmosféricos como la humedad, el oxígeno o la luz UV.¹¹

4.2. Arquitectura y componentes de las células solares de perovskita

El término *perovskita* procede del mineral titanato de calcio, cuya fórmula empírica es CaTiO_3 , pero que agrupa a todos aquellos compuestos con el mismo tipo de empaquetamiento cristalino y fórmula general ABX_3 , bajo la denominación de perovskitas. La identidad de los componentes de la perovskita puede ser muy variada. Sin embargo, en el contexto de los materiales empleados en la investigación sobre células solares, la composición habitual suele corresponderse con A siendo un catión monovalente, tanto de naturaleza inorgánica (Cs^+ o Rb^+), como orgánica (CH_3NH_3^+ , metilamonio, MA^+ ; $\text{CH}(\text{NH}_2)_2^+$, formamidinio, FA^+). Por otro lado, B hace referencia a un catión metálico divalente (Pb^{2+} o Sn^{2+}) y X corresponde a aniones de tipo haluro (Br^- , Cl^- y I^-).¹²

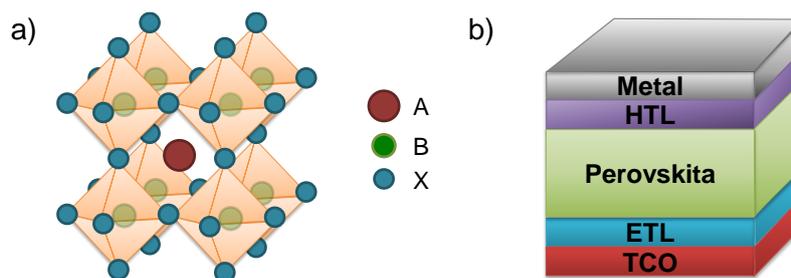


Figura 4.3. a) Estructura cristalina de perovskita con fórmula general ABX_3 , siendo A un catión monovalente, B un catión divalente y X un anión; b) Composición típica de una célula solar de perovskita plana con arquitectura convencional.

La integración de estos materiales en dispositivos fotovoltaicos atiende a una evolución de tecnologías precedentes, como son las células solares sensibilizadas por colorante o las células solares orgánicas, que se caracterizaban por poseer una arquitectura multicapa (Figura 4.3b). Así, el componente fotoactivo es un material de tipo perovskita, que se encuentra emparedado entre un material transportador de huecos (*Hole Transporting Material*, HTM) y un material transportador de electrones (*Electron Transporting Material*, ETM). Además, el dispositivo se completa con las capas externas constituidas por un electrodo metálico y un electrodo transparente fabricado con un óxido conductor (*Transparent-Conducting Oxide*, TCO) depositado sobre un sustrato de vidrio.¹³

La disposición de los diferentes componentes admite dos formas de estructuración interna determinada por la secuencia estratificada del dispositivo: arquitectura convencional (n-i-p) o arquitectura invertida (p-i-n). Este aspecto ha cobrado mucha relevancia en la

investigación de materiales y fundamentos del funcionamiento de las células solares de perovskita.

4.2.1. Tipos de arquitectura

Dependiendo del orden en el que se depositen las capas que forman la estructura de una célula solar, se podrá controlar la polaridad del dispositivo predeterminando hacia qué electrodo se desplazará cada tipo de portador de carga generado en la capa activa.

Teniendo en cuenta que de forma generalizada la secuencia de capas de una célula solar se construye sobre el electrodo transparente que actúa como sustrato, en la arquitectura convencional (n-i-p) se deposita en primer lugar la capa transportadora de electrones (*Electron Transporting Layer*, ETL; de ahí la denominación de capa n). Seguidamente se deposita la capa de perovskita (denominada i por su carácter de semiconductor intrínseco) y, a continuación, la capa transportadora de huecos (*Hole Transporting Layer*, HTL; denominada p por ser la capa responsable de los portadores de carga positiva). Finalmente, la célula solar se completa con el depósito de la capa del electrodo, que por lo general es un metal.

Por el contrario, la arquitectura invertida (p-i-n) se construye depositando sobre el electrodo transparente, en primer lugar, la HTL, seguida de la capa de perovskita, la ETL y el electrodo superior.

Además, dependiendo de las características morfológicas de la capa interfacial depositada sobre el electrodo transparente se pueden subdividir las arquitecturas en mesoporosa y plana (Figura 4.4). Este tipo de distinción es mucho más común en células n-i-p, procedentes de una adaptación de la arquitectura utilizada en las células solares sensibilizadas por colorante.¹⁴ Esta arquitectura se caracteriza por incorporar, sobre una capa compacta de un óxido metálico (generalmente óxido de titanio (TiO_2) u óxido de estaño (SnO_2), entre otros) una capa interfacial adicional de nanopartículas mesoporosas, también de un óxido metálico, típicamente de óxido de titanio, aunque de igual modo se ha recurrido al uso de óxido de aluminio (Al_2O_3), sobre la que se infiltra la perovskita.¹⁵ Es crucial que la perovskita recubra perfectamente las partículas mesoporosas subyacentes para que estas no entren en contacto con la HTL situada sobre la perovskita.¹³ Este tipo de configuración facilita la extracción de electrones disminuyendo la distancia que recorren los portadores, bloquea los huecos y favorece una mayor absorción de la luz debido a un incremento en el área activa de la perovskita. Además de esto, no promueve la recombinación de huecos y electrones en el electrodo transparente, lo que da lugar a un aumento en la eficiencia.¹⁶ Sin embargo, suelen

proporcionar potenciales de circuito abierto y densidades de corriente inferiores a los dispositivos con arquitectura plana.

Por su parte, la arquitectura plana se caracteriza por prescindir de la capa mesoporosa, que se sustituye por láminas delgadas de los materiales que actúan como transportadores selectivos de electrones o de huecos, pudiendo ser estos de naturaleza inorgánica u orgánica, para adaptar el dispositivo tanto a una estructura convencional (n-i-p), como invertida (p-i-n). La fabricación de dispositivos con interfases planas es menos costosa, ya que formación de la capa mesoporosa (comúnmente de TiO_2) se realiza a elevadas temperaturas. Así pues, el hecho de prescindir de aquellas etapas asociadas a una alta temperatura permite la fabricación de dispositivos solares sobre sustratos flexibles y en tándem.¹⁷ En cuanto a sus inconvenientes, pueden dar lugar a pérdidas de potencial debido a una alta densidad de trampas y originar más histéresis que las células solares mesoscópicas.

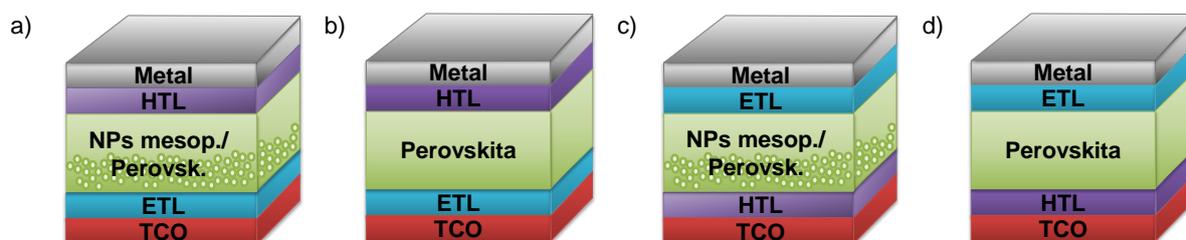


Figura 4.4. Esquema de las diferentes arquitecturas de células solares de perovskita. a) n-i-p mesoscópica; b) n-i-p plana; c) p-i-n mesoscópica; d) p-i-n plana. NPs mesop.: nanopartículas mesoporosas.

Tanto la configuración convencional como la invertida presentan ventajas e inconvenientes, y aunque la arquitectura invertida fue desarrollada con posterioridad, la evolución de las dos opciones ha conducido a excelentes resultados de forma paralela. Si bien la arquitectura convencional ha dado lugar hasta la fecha a las mayores eficiencias alcanzadas por las células solares de perovskita, precisan generalmente del uso de capas mesoporosas que requieren de procesos a alta temperatura e incorporan HTLs dopadas que, debido a la elevada higroscopicidad de los dopantes empleados, reducen considerablemente la estabilidad a largo plazo del dispositivo.¹⁸ Por estos motivos, las células solares de perovskita invertidas (p-i-n) (Figura 4.5b y d) podrían tener un mayor potencial para comercializarlas con un menor coste de fabricación.

4.2.2. Contacto metálico

Dependiendo de la arquitectura de la célula solar, n-i-p (convencional) o p-i-n (invertida), el electrodo metálico se encontrará en contacto con la HTL o ETL respectivamente y, por tanto, recibirá los portadores de carga (huecos o electrones) transportados desde la

capa activa a través de la capa interfacial. Así pues, para que la extracción de los portadores de carga tenga lugar sin barreras energéticas que dificulten el proceso, es preciso que los orbitales frontera de las capas interfaciales (HOMO en el caso de la HTL y LUMO para la ETL) se encuentren alineados con la función de trabajo de los electrodos. Por este motivo, si el electrodo metálico se encuentra en contacto con la HTL, se ha de utilizar metales con una función de trabajo alta, entre los que destacan Au o Ag. Por el contrario, si el electrodo está en contacto directo con la ETL, se suele recurrir a metales con una función de trabajo más baja, como Al. Aunque el uso de electrodos metálicos es la práctica más común en la fabricación de este tipo de dispositivo, es interesante comentar que, como alternativas más económicas, se ha explorado el uso de electrodos de carbono con los que se han alcanzado valores de eficiencia bastante competitivos.¹⁹

4.2.3. Capa transportadora de huecos

La incorporación de capas interfaciales para el transporte selectivo de portadores de carga entre los componentes del dispositivo fotovoltaico ha demostrado contribuir al correcto desarrollo de las células solares de última generación. La función principal de estos semiconductores es facilitar la extracción y transporte de huecos desde la interfase perovskita/HTL hasta el electrodo. Al mismo tiempo, ejercen de barrera energética bloqueadora frente a los electrones que pudieran dirigirse erróneamente hacia el mismo electrodo. Además de esto, desempeñan una función protectora de la capa de perovskita que ayuda a mejorar la estabilidad del dispositivo al aislar dicha capa de la humedad y el oxígeno ambientales que pueden contribuir a su degradación. Por otro lado, en el caso de la arquitectura n-i-p, el material transportador de huecos también evita el contacto directo entre la perovskita y el electrodo metálico, reduciendo de esta forma los posibles daños que pueda ocasionar el proceso de evaporación térmica del electrodo metálico, así como la difusión de los átomos metálicos hacia la perovskita.

En la elección de un material destinado al transporte de huecos es altamente recomendable que este cumpla una serie de requisitos. Así, el compuesto ha de poseer una alta movilidad de carga que permita un transporte de huecos eficiente hacia el electrodo correspondiente. Esta movilidad, preferiblemente, debería ser equiparable a la del transporte de electrones en el otro extremo del dispositivo para evitar la acumulación de cargas en el interior del mismo. Además, sus orbitales frontera han de situarse energéticamente en la posición óptima respecto a la banda de valencia y de conducción de la perovskita. En este sentido, la energía del HOMO de una HTL ha de ser ligeramente superior a la de la banda

valencia de la perovskita para asegurar la extracción de huecos, mientras que la energía del LUMO ha de ser mayor que la energía de la banda de conducción de la perovskita para bloquear el transporte de electrones en el mismo sentido que los huecos. De igual modo, tienen que ser transparentes a la radiación visible para no interferir con la absorción de fotones que deben llegar a la capa fotoactiva. También es importante que, como el resto de componentes, los materiales de las capas interfaciales presenten estabilidad térmica y fotoquímica que eviten su degradación durante el funcionamiento del dispositivo, así como las características adecuadas para favorecer la formación de películas finas homogéneas y ser barato para incrementar su potencial de comercialización.²⁰

Por lo que respecta al procesamiento de las capas interfaciales, si este se lleva a cabo en disolución, dependiendo de la arquitectura de la célula solar, los disolventes empleados no deben afectar a las capas subyacentes.²¹ La problemática en la elección del disolvente no existe cuando las capas interfaciales se depositan mediante evaporación térmica.²²

Atendiendo a la naturaleza de los materiales transportadores de huecos, estos pueden clasificarse de forma general en semiconductores inorgánicos y orgánicos. Dado nuestro interés en estos últimos, únicamente destacaremos dentro de la categoría de HTLs inorgánicas los buenos resultados descritos para tres materiales ampliamente estudiados: NiO,²³ CuI²⁴ o CuSCN.²⁵

En lo que concierne al grupo de los semiconductores orgánicos, el abanico de compuestos estudiados es mucho más amplio, pudiendo diferenciar, como ya se comentó en la introducción de esta Memoria, entre materiales poliméricos y moléculas pequeñas.²⁶ Puesto que todos ellos presentan sus ventajas e inconvenientes, pero resultan igualmente aptos para desempeñar el rol de capa interfacial, teniendo en cuenta la temática de investigación de esta Tesis Doctoral, centraremos nuestra atención en los resultados más relevantes dentro del contexto de los materiales moleculares.

En este punto, resulta pertinente comentar que muchos de los materiales empleados como HTL en células solares de perovskita, requieren de su combinación con compuestos dopantes para mejorar el transporte de carga y obtener dispositivos con unas buenas prestaciones. Este es el caso del material más ampliamente utilizado como HTL en células solares de perovskita con arquitectura n-i-p, Spiro-MeOTAD (2,2',7,7'-tetrakis-(*N,N*-di-*p*-metoxifenilamina)-9,9'-spirobifluoreno), que precisa de su procesamiento junto a bis(trifluorometano)sulfonimida de litio (LiTFSI) y 4-*terc*-butilpiridina (*t*BuPy). Sin embargo, la presencia de estos dopantes, además de complicar la optimización de la composición de la HTL, también puede tener un efecto adverso sobre la estabilidad del dispositivo debido a su

carácter higroscópico. Así, el uso de dopantes adecuados también exige de la búsqueda de alternativas a este tipo de aditivo.²⁷ A pesar de las buenas eficiencias descritas en células solares fabricadas con Spiro-MeOTAD, la ya comentada baja movilidad, la complejidad de su síntesis, unida a su elevado precio son desventajas que requieren del desarrollo de nuevos materiales transportadores de huecos para afrontar la comercialización de esta tecnología.²⁸ Por ello, la investigación sobre HTLs, preferiblemente no dopadas, que mitiguen estos problemas y proporcionen buenas eficiencias, ha contribuido innegablemente al progreso de las células solares de perovskita, y supone uno de los objetivos del presente capítulo. A modo de ejemplo, la Figura 4.5 muestra algunos ejemplos de materiales que podrían convertirse en alternativas útiles para la fabricación de células solares de perovskita.

Muchas de estas estructuras mantienen el fragmento de di(*p*-metoxifenil)amino, presente en Spiro-MeOTAD, para integrar una subestructura de triarilamina como grupo electrón-dador en el esqueleto de la molécula (MeOTTVT²⁹ y MPA-BTTI),³⁰ aunque de igual forma conviene resaltar la inclusión de fragmentos de triarilamina con sustituyentes tipo metilo (*m*-MTDATA).³¹ Además, también es frecuente recurrir a la combinación de grupos electrón-dadores y electrón-aceptores para modular la estructura electrónica de los sistemas conjugados (MPA-BTTI)³⁰. Por otro lado, entre los semiconductores transportadores de huecos llama la atención la incorporación de unidades de carbazol (M129³² y EADR03)³³ o de truxeno (M118),³⁴ así como el empleo de ftalocianinas (CuPc-OBu),³⁵ entre otros.

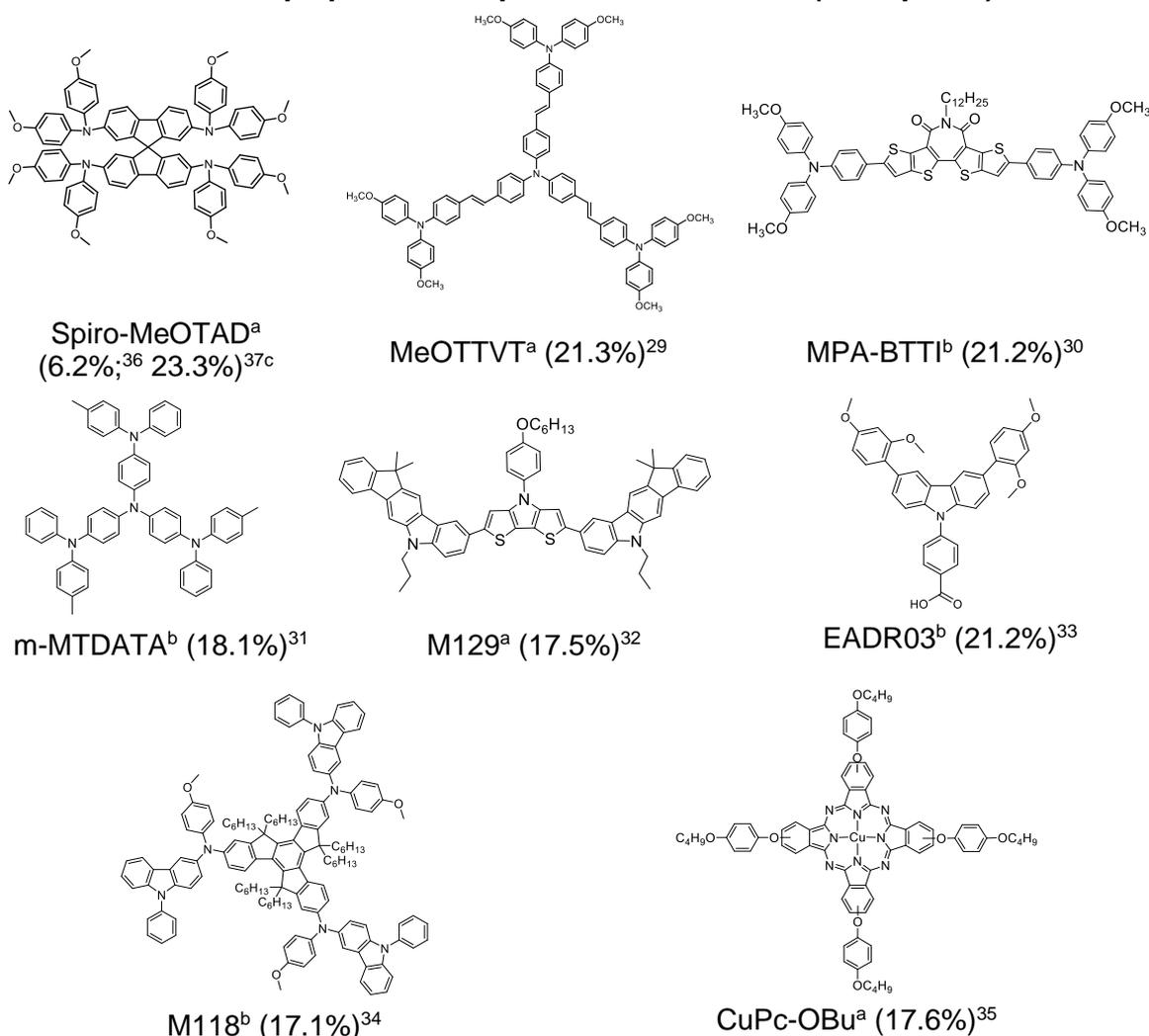
Moléculas pequeñas transportadoras de huecos (no dopadas)

Figura 4.5. Ejemplos de moléculas pequeñas utilizados como semiconductores transportadores de huecos en células solares de perovskita. Los valores de PCE se muestran entre paréntesis. ^aArquitectura *n-i-p*; ^bArquitectura *p-i-n*; ^cValores de PCE correspondientes a Spiro-MeOTAD no dopado y dopado.

4.2.4. Capa de perovskita

La perovskita actúa como capa activa de las células solares, es decir, es el material responsable de la absorción de la radiación solar. En el caso concreto de los complejos metaloorgánicos correspondientes a las perovskitas empleadas en la fabricación de células solares, reúnen una serie de cualidades que los hacen idóneos para actuar como capas activas, ya que presentan elevados coeficientes de absorción³⁸ en un amplio rango de longitudes de onda que abarca desde la zona del visible hasta el infrarrojo cercano.³⁹ Además, son materiales ambipolares, con altas movilidades de electrones y huecos,^{40, 41} que poseen una gran longitud de difusión, tanto del excitón como de los portadores disociados.^{42, 43} En este sentido, cabe comentar que también presentan una baja energía de disociación de

Capítulo 4

excitón y una reducida densidad de trampas de carga.^{44, 45} Así pues, tanto la absorción de la luz solar, como la fotogeneración y transporte de portadores de carga son procesos que se encuentran muy favorecidos y repercuten en beneficio del funcionamiento de la célula solar.

De acuerdo a la fórmula general, ABX_3 , la modificación de la composición, ya sea alterando la identidad o proporción de alguno de los componentes, permite modular las propiedades optoelectrónicas de las perovskitas y, actualmente, representa un campo de investigación muy activo para mejorar las prestaciones de los dispositivos fotovoltaicos.⁴⁶ Resulta especialmente relevante el objetivo de reemplazar el plomo, por su consabida toxicidad. De modo que el estudio de perovskitas basadas en otros metales o combinaciones de metales (Sn, Ge, Sb o Bi) persigue la obtención de eficiencias tan altas como las alcanzadas con perovskitas de plomo.⁴⁷

El procesamiento de la capa de perovskita destaca por su versatilidad, ya que la preparación de esta capa en disolución admite protocolos en un paso (mezclando todos los componentes precursores de la estructura de perovskita en una misma disolución) o en dos pasos (depositando secuencialmente los componentes que formarán la perovskita).^{48, 49} Además, estos componentes también pueden procesarse mediante evaporación térmica (coevaporándolos en las proporciones adecuadas para producir el complejo de perovskita). No obstante, la morfología de la película de perovskita resulta crítica para el correcto funcionamiento de la célula solar, pero la optimización del protocolo de obtención de la perovskita es una tarea compleja, puesto que son muchas las variables que pueden afectar al resultado final. Este hecho, unido a la sensibilidad de la perovskita a la humedad,⁵⁰ hacen que el uso de aditivos⁵¹ e intrincadas mezclas de disolventes, que requieren de un escrupuloso control de las condiciones de trabajo, conviertan la carrera por la mejora de la eficiencia en un desafío difícil e incierto.

4.2.5. Capa transportadora de electrones

Esta capa interfacial desempeña un papel de idéntica importancia al descrito previamente para la capa transportadora de huecos. Así pues, las funciones y requisitos de la capa transportadora de electrones (ETL) también serán los mismos que se han comentado con anterioridad.^{52, 53}

En esta capa también se plantea la posibilidad de emplear materiales inorgánicos u orgánicos. Por lo que respecta a las ETLs de naturaleza inorgánica, el uso de óxidos metálicos es la opción más estudiada, destacando los resultados obtenidos con óxido de titanio (TiO_2),

gracias al conocimiento acumulado sobre el uso de este material en células solares sensibilizadas con colorantes.⁵⁴ Su integración en el dispositivo ha permitido alcanzar elevadas eficiencias gracias a su apropiado espaciado óptico, su alta transmitancia y un buen alineamiento de sus niveles energéticos respecto a la banda de conducción de la perovskita. Sin embargo, el óxido de titanio requiere elevadas temperaturas de procesamiento (> 450 °C), lo que aumenta el coste total de fabricación del dispositivo e impide su procesamiento sobre sustratos plásticos. Además, presenta actividad fotocatalítica inducida por la radiación ultravioleta y los dispositivos fabricados con este material tienden a exhibir una histéresis severa.⁵⁵ Por estos motivos, la exploración de alternativas como el óxido de estaño(IV) (SnO₂)⁵⁶ o el óxido de zinc (ZnO)⁵⁷ también ha aportado logros de investigación relevantes para la mejora de las células solares.

Por otra parte, el uso de ETLs de naturaleza orgánica ofrece la ventaja de poder modular sintéticamente las propiedades de los materiales. Ahora bien, el grado de desarrollo de ETLs orgánicas es notablemente menor al de las HTLs,⁵⁸ debido a la dificultad ya comentada en esta Memoria para obtener materiales transportadores de electrones estables en condiciones atmosféricas.

Aprovechando el conocimiento adquirido en el desarrollo de células solares orgánicas, la utilización de fullereno y sus derivados ([60]PCBM⁵⁹, [60]PCBH⁵⁹ o C5-NCMA⁶⁰) se ha adaptado con éxito a las células solares de perovskita. Sin embargo, la innovación en el ámbito de los materiales transportadores de electrones no fullerénicos ha despertado gran interés en la comunidad científica, ya que han demostrado ser aptos para desarrollar dispositivos altamente eficientes, al tiempo que solventan algunos problemas propios de los materiales basados en fullereno, tales como síntesis costosas, baja solubilidad o dificultad para purificar los productos.⁵² En este sentido, dentro de los materiales moleculares empleados como ETLs destacan los resultados obtenidos para los derivados de sistemas conjugados electrón-aceptores como naftalendiimida (NDI-ID),⁶¹ perilendiimida (PDIN),⁶² indaceno (ITIC⁶³ o IDIC),⁶⁴ o derivados de hexaazatrinaftileno (HATNASOC7-C_s).⁶⁵

Moléculas pequeñas transportadoras de electrones

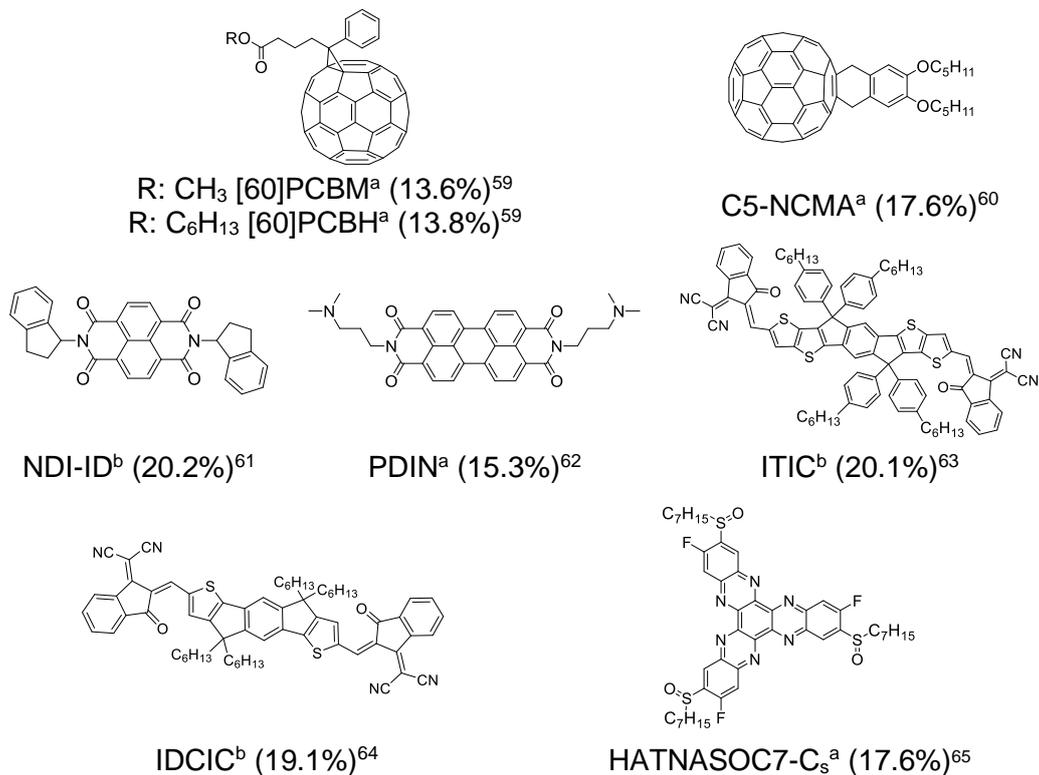


Figura 4.6. Ejemplos de moléculas pequeñas evaluados como materiales transportadores de electrones con los valores correspondientes de PCE entre paréntesis. ^aArquitectura p-i-n; ^bArquitectura n-i-p.

4.2.6. Electrodo transparente

Para concluir con la descripción de los componentes de una célula solar de perovskita, la capa que se sitúa en la base del dispositivo y a través de la cual la radiación solar incidente accede al mismo es la correspondiente al electrodo transparente. Como características más relevantes que dicho electrodo ha de presentar, cabe resaltar una gran conductividad eléctrica y una alta transmitancia en un amplio rango de longitudes de onda para que la máxima cantidad de fotones pueda llegar a la capa activa.⁶⁶ En general se hace uso de óxidos metálicos, destacando especialmente el óxido de indio y estaño (*Indium-Tin Oxide*, ITO), aunque es igualmente frecuente la utilización de óxido de estaño dopado con flúor (*Fluorine-Doped Tin Oxide*, FTO) u óxido de estaño dopado con aluminio (*Aluminum-Doped Tin Oxide*, ATO).⁶⁷ Por lo que respecta al ITO, éste presenta una transmitancia de más del 80% en el rango del visible, un espaciado energético amplio (3.75 eV), así como una función de trabajo elevada (4.3-4.8 eV). Sin embargo, el elemento indio es escaso y, en consecuencia, caro, lo que supone también un encarecimiento del coste total del dispositivo.⁶⁸ De esta forma, con la intención de buscar alternativas al mismo más sostenibles, más baratas y que incluso

permitan la fabricación de células solares flexibles, se ha utilizado PEDOT:PSS⁶⁹ o PANI (polianilina),⁷⁰ entre otras opciones.

4.3. Modo de operación

La generación de una fotocorriente en una célula solar de perovskita tras ser iluminada va precedida de una serie de etapas que permiten entender el funcionamiento de este dispositivo fotovoltaico. Dichas etapas quedan esquemáticamente recogidas en la Figura 4.7. En primer lugar, se hace incidir un haz de luz sobre la capa fotoactiva de perovskita que penetra en el dispositivo a través del electrodo transparente (1). Si la energía de la radiación incidente es igual o superior al espaciado óptico de la perovskita, un electrón de su banda de valencia promociona a la banda de conducción y, como consecuencia, se genera una vacante, un hueco, en su lugar en la banda de valencia (2). Este proceso da lugar a la creación de un par electrón-hueco (excitón) que, debido a la particular baja energía de enlace del excitón en la perovskita y a su elevada constante dieléctrica, inmediatamente se disocia originando cargas eléctricas libres. Seguidamente, estos portadores de carga se transfieren a la capa interfacial correspondiente, esto es, los electrones al LUMO de la ETL y los huecos al HOMO de la HTL (3). Finalmente, las cargas eléctricas se transportan a través de dichos materiales hacia a los correspondientes electrodos para ser recolectadas, originando así una corriente fotoinducida (4).⁷¹

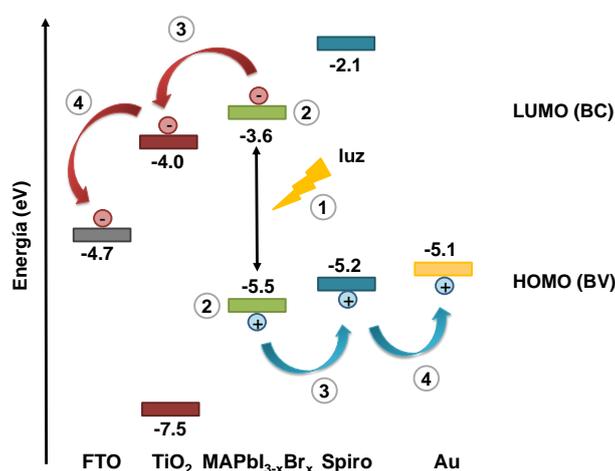


Figura 4.7. Ejemplo de diagrama de energía de una célula solar de perovskita n-i-p. Los valores de energías han sido tomados de la referencia ⁷². De izquierda a derecha se localiza el electrodo transparente, la ETL, la perovskita, la HTL y electrodo metálico. BC: banda de conducción; BV: banda de valencia.

Para que los procesos de transferencia de carga entre los distintos componentes del dispositivo sean favorables desde el punto de vista energético es necesaria la existencia de un buen alineamiento entre los orbitales moleculares HOMO y LUMO de las capas

transportadoras de carga y las bandas de conducción y de valencia de la perovskita.⁷³ En este sentido, es altamente recomendable que la banda de conducción de la perovskita posea una energía mayor que el LUMO de la ETL. Por el contrario, conviene que la banda de valencia de la perovskita tenga una energía menor que la correspondiente al orbital HOMO de la HTL. Asimismo, debe existir una buena correspondencia energética entre dichos orbitales frontera de las capas interfaciales y las funciones de trabajo de los electrodos a los que se transfiere finalmente la carga.

El rendimiento final del dispositivo fotovoltaico viene condicionado por la eficacia con la que ocurran los distintos procesos de transferencia de carga durante su funcionamiento. Por ello, es importante reducir todos aquellos procesos indeseados que dan lugar a la recombinación de las cargas fotogeneradas. De forma simplificada, la recombinación se puede definir como el encuentro entre los huecos y los electrones, que deberían de desplazarse por separado a través de las distintas capas del dispositivo, pero que al encontrarse se combinan e interrumpen sus trayectorias hacia los correspondientes electrodos.⁷⁴ Estos procesos de recombinación pueden tener lugar bien en el seno de la propia perovskita, o en las interfases existentes entre la perovskita y las capas para el transporte selectivo de cargas o entre estas últimas y los electrodos. De ahí la importancia de la correspondencia energética entre los materiales constituyentes del dispositivo.⁷⁵

4.4. Caracterización y extracción de parámetros

La caracterización básica de una célula solar consiste en el registro de la intensidad de corriente resultante de aplicar un barrido de potencial, tanto en la oscuridad, como al irradiar el dispositivo con una lámpara que simula la radiación solar. Cuando el dispositivo no se encuentra iluminado se comporta como un diodo.⁷⁶ Sin embargo, al ser iluminado se genera una fotocorriente (J_{ph}) y, a partir de la curva de densidad de corriente frente a potencial (J - V) registrada bajo condiciones de iluminación, se pueden extraer los parámetros característicos del dispositivo: potencial de circuito abierto (*Open-Circuit Voltage*, V_{OC}), densidad de corriente de cortocircuito (*Short-Circuit Current Density*, J_{SC}), factor de llenado (*Fill Factor*, FF) y eficiencia de conversión de potencia (*Power Conversion Efficiency*, PCE). El V_{OC} es el valor de potencial para el que no circula corriente por el dispositivo y corresponde al punto en el que la curva J - V corta al eje de abscisas, mientras que J_{SC} corresponde al valor de densidad de corriente en el que la gráfica corta al eje de ordenadas y para el cual el potencial es nulo. Se puede estimar también el punto de potencia máxima ($P_{m\acute{a}x}$) como el producto del potencial máximo ($V_{m\acute{a}x}$) y la densidad de corriente máxima ($J_{m\acute{a}x}$).⁷⁷

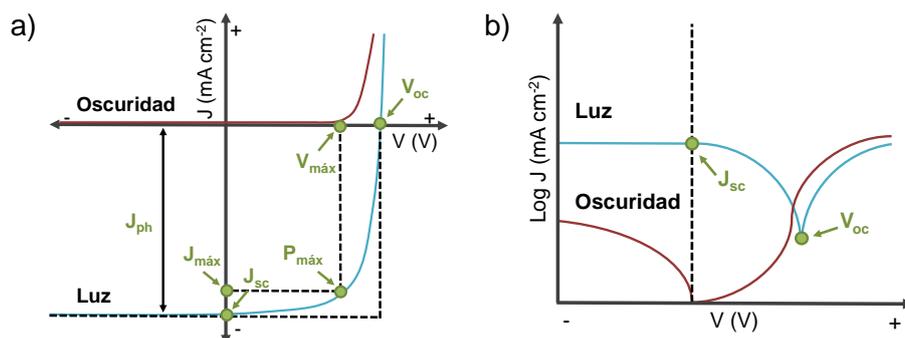


Figura 4.8. Curvas J - V de una célula solar, tanto en la oscuridad como bajo iluminación. a) Representación lineal de J frente a V ; b) Representación semilogarítmica de la densidad de corriente frente al potencial. J_{ph} : fotocorriente; V_{oc} : potencial de circuito abierto; J_{sc} : densidad de corriente de cortocircuito; $J_{máx}$: densidad de corriente máxima; $V_{máx}$: potencial máximo.

El valor de V_{oc} depende, entre otros factores, del espaciado óptico de la perovskita o de la diferencia de energía entre el orbital HOMO de la HTL y la banda de conducción de la perovskita.⁷⁸ Además, su valor puede verse considerablemente afectado por la presencia de procesos de recombinación en el dispositivo.⁷⁹ En lo que respecta a J_{sc} , su valor puede depender del grosor de la capa activa, del rango de longitudes de onda en el que absorbe el componente fotoactivo, así como de su coeficiente de absorción o de la efectividad con la que se produce la recolección de cargas en los electrodos, aunque también del área activa de la célula solar.⁸⁰

Prosiguiendo con la descripción de los parámetros característicos, el factor de llenado (FF) se relaciona con el grado de “cuadratura” que presentan las curvas J - V . Su valor está comprendido entre 0 y 1 ($0 < FF < 1$), siendo la unidad un reflejo de la idealidad del dispositivo y correspondería a una apariencia rectangular de las curvas J - V . No obstante, dicho valor no se llega a alcanzar en la práctica pues, este parámetro depende de las resistencias en serie y en paralelo, de la eficiencia de separación de cargas, los procesos de recombinación, la naturaleza de las interfaces en contacto con los electrodos, así como de la morfología o el grosor de las capas. Se obtiene a partir del cociente entre punto de máxima potencia y el producto de J_{sc} por V_{oc} (Ecuación 4.1).⁷⁷

$$FF = \frac{J_{máx}V_{máx}}{J_{sc}V_{oc}} \quad (Ec. 4.1)$$

En cuanto a la eficiencia de conversión de potencia (PCE o η), esta refleja la ratio entre la máxima potencia generada (P_{out}) y la potencia de la radiación incidente (P_{in}). La PCE depende de factores como la arquitectura del dispositivo y sus componentes, de la intensidad de la radiación incidente, de la temperatura de trabajo o de la eficacia tanto en la generación de electrones y huecos, como en la extracción de estos portadores de carga. Su cálculo viene

Capítulo 4

regido por la siguiente ecuación:⁴⁹

$$\eta = \text{PCE} = \frac{P_{\text{out}}}{P_{\text{in}}} = \frac{J_{\text{máx}}V_{\text{máx}}}{P_{\text{in}}} = \frac{\text{FFV}_{\text{OC}}J_{\text{SC}}}{P_{\text{in}}} \quad (\text{Ec. 4.2})$$

La eficiencia de conversión de potencia puede alterarse en función de las condiciones de medida y, por este motivo, se utilizan unas condiciones comunes estandarizadas, con el propósito de conseguir una mayor reproducibilidad y facilitar una comparativa más rigurosa entre distintas células solares fabricadas en diferentes momentos, tanto en el mismo como en distintos laboratorios. Dichas condiciones estándar consisten en la simulación de una distribución espectral AM1.5G a una temperatura de 25 °C y una potencia por unidad de área de 100 mW cm⁻², condiciones equivalentes a 1 “sol”.⁸¹ El coeficiente AM (del inglés *Air Mass*) indica la distancia relativa que recorre la radiación solar incidente con respecto a la trayectoria más corta, es decir, cuando el sol se encuentra totalmente perpendicular a la superficie de la Tierra. Su valor se determina como la secante del ángulo cénit (ángulo respecto a una posición del sol vertical sobre la Tierra). Dicho parámetro tiene en cuenta la atenuación en la densidad de potencia de la radiación en su recorrido a través de la atmósfera, ocasionadas por la absorción y la dispersión de las partículas presentes en la misma. El coeficiente AM va seguido de la letra G (*Global*) o la letra D (*Direct*) dependiendo de si considera la radiación directa y difusa, AM1.5G, o solo la radiación directa, AM1.5D.

En último lugar, para completar la caracterización de una célula solar también se suele registrar la eficiencia cuántica externa (*External Quantum Efficiency*, EQE) del dispositivo. Este parámetro hace referencia a la relación entre el número de electrones fotogenerados con respecto al número de fotones absorbidos a una longitud de onda específica, es decir, está relacionado con la probabilidad de que un fotón se convierta en un portador de carga libre y, como consecuencia, tenga lugar la generación de una corriente eléctrica.⁷⁷ Además de esto, el espectro de EQE permite identificar qué regiones espectrales contribuyen a la generación de la fotocorriente en el dispositivo. En este sentido resulta interesante comentar que, a partir de la integración del espectro de EQE podría obtenerse un valor más preciso de J_{SC} en las condiciones estándar AM1.5G. Empleando este valor de corriente se puede calcular un valor de PCE corregido por la respuesta espectral. De esta manera se evitan posibles sub o sobrestimaciones en los valores de eficiencia determinados a partir de las curvas *J-V*, debidos a pequeñas desviaciones de la radiación del simulador solar respecto al espectro AM1.5G, que tienen como consecuencia el registro de valores de J_{SC} poco precisos. En general, se suele aceptar una diferencia del 10% entre las densidades de corriente extraídas de la curva *J-V* y de la integración del espectro de EQE.⁸²

4.5. Efecto de la expansión de la superficie π -conjugada y del autoensamblaje en sistemas poliheteroaromáticos evaluados como HTLs en células solares de perovskita

Tal y como se detalló en el Capítulo 2, donde se llevó a cabo la caracterización de la estructura electrónica de los materiales moleculares sintetizados en esta Memoria, todos ellos presentaban un espectro de absorción centrado principalmente en la zona del ultravioleta del espectro electromagnético, con HOMOs de baja energía y LUMOs altos. Dichas características indican que los sistemas fusionados sintetizados reúnen los requisitos necesarios para ser utilizados como capas transportadoras de huecos y, además, serían aptos para bloquear los electrones que se desplacen erróneamente en un dispositivo fotovoltaico.

A lo largo de esta sección se expondrán los resultados correspondientes a la evaluación de los compuestos **7** y **10**⁸³ como materiales transportadores de huecos en células solares de perovskita con arquitectura plana, utilizando $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ como capa activa. El estudio de estos derivados permitirá analizar la influencia de la expansión de la superficie π -conjugada de la HTL en el funcionamiento del dispositivo, comparando un sistema hexacíclico, **7**, con su análogo heptacíclico, **10**. Asimismo, con la intención de examinar si las propiedades fotovoltaicas se pueden ver afectadas por efecto del autoensamblaje por enlaces de hidrógeno en el material que constituye la HTL, estos derivados serán comparados con compuestos estructuralmente relacionados pero no autoensamblables, como son las moléculas **22**⁸⁴ y **16**. Además, se profundizará en el estudio de las propiedades de todos estos materiales como HTLs no dopadas en células solares con arquitectura tanto invertida (p-i-n) como convencional (n-i-p).

Previo a la evaluación de los sistemas poliheteroaromáticos como HTLs en células solares de perovskita, se exploraron las propiedades asociadas al transporte de carga eléctrica en el seno del material mediante la fabricación y caracterización de dispositivos unipolares, empleando el método de corriente limitada por la carga espacial (*Space Charge Limited Current*, SCLC).⁸⁵ Para ello se construye un dispositivo en el que el material semiconductor se empareda entre dos electrodos, de tal manera que uno de ellos presenta una función de trabajo bien alineada con el HOMO (LUMO) para la garantizar la inyección de huecos (electrones), pero el electrodo opuesto tendrá una función de trabajo más baja (alta) que el LUMO (HOMO) del semiconductor para bloquear la inyección electrones (huecos), es decir, del portador del que no se desea medir la movilidad. Cuando se aplica un voltaje al dispositivo, solamente se inyecta un tipo de portador en la película de semiconductor, produciéndose una acumulación de carga en la región próxima al electrodo. Dado un tiempo suficiente (superior al tiempo necesario para que el portador circule entre los dos electrodos),

Capítulo 4

la carga espacial acumulada será tal que podrá disminuir el potencial en el electrodo de inyección y la cantidad de carga en el interior del dispositivo se saturará. A partir de ese momento, solo se podrá inyectar una nueva carga por cada carga extraída en el electrodo opuesto. Si se asume que la movilidad de carga es uniforme, la densidad de corriente estacionaria se rige por la ecuación de Mott-Gurney:⁸⁶

$$J_{\text{SCLC}} = \frac{9}{8} \varepsilon_0 \varepsilon_r \mu_{\text{SCLC}} \frac{V^2}{L^3} \quad (\text{Ec. 4.3})$$

Donde μ es la movilidad de carga, ε_0 es la permitividad del vacío, ε_r es la constante dieléctrica del semiconductor (que en el caso de los materiales orgánicos suele tener un valor próximo a 3), V es el potencial aplicado y L es la distancia recorrida por los portadores de carga entre ambos electrodos (grosor de la película de semiconductor).

Sin embargo, en los semiconductores orgánicos existe una dependencia de la movilidad con el campo eléctrico, $\mu = \mu_0 \exp(\beta E^{1/2})$, donde μ_0 es la movilidad en el límite de campo cero, β es el parámetro que mide la fuerza del efecto dependiente del campo y E es el campo eléctrico ($E = V/L$). Por lo que la anterior expresión se transforma en la ecuación de Murgatroyd (Ecuación 4.4), que permitirá tener en cuenta el efecto de la dependencia de la movilidad con el campo eléctrico.⁸⁷

$$J = \frac{9}{8} \varepsilon_0 \varepsilon_r \mu_0 \frac{V^2}{L^3} \exp\left[0.89\beta\left(\frac{V}{L}\right)^{1/2}\right] \quad (\text{Ec. 4.4})$$

Para estudiar el transporte de carga en los materiales que, a priori, resultaban más interesantes, se fabricaron dispositivos unipolares con las moléculas heptacíclicas **16** y **10**, empleando la arquitectura: ITO/MoO₃ (10 nm)/HTL (120 nm)/MoO₃ (10 nm)/Ag (100 nm) (Figura 4.9a), donde los electrodos elegidos nos permitirían medir selectivamente el transporte de huecos. Las finas capas de óxido de molibdeno (MoO₃) cumplen con la función de mejorar el contacto óhmico entre los electrodos y el semiconductor para favorecer la inyección y recolección de huecos. Del ajuste de las curvas experimentales a la Ecuación 4.4 se calculó la movilidad de huecos (Figura 4.9b). Así, para un campo eléctrico de 10⁵ V cm⁻¹, se obtuvo una movilidad de 1.2·10⁻⁵ cm² V⁻¹ s⁻¹ para el compuesto **16**. Por su parte, en el caso del derivado autoensamblable **10** se determinó una movilidad un orden de magnitud superior, con un valor de 1.1·10⁻⁴ cm² V⁻¹ s⁻¹.

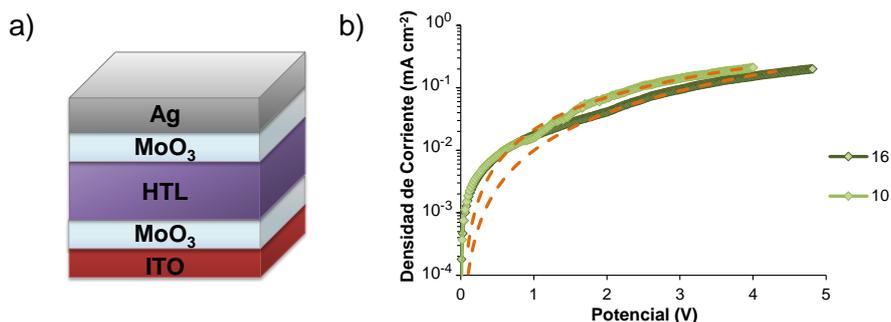


Figura 4.9. a) Representación esquemática de los dispositivos unipolares fabricados; b) Curvas J-V de los dispositivos unipolares. Las líneas discontinuas representan los ajustes de los datos experimentales a la ecuación de Murgatroyd.

Los valores de movilidad resultan aceptables para que ambos sistemas poliheterocíclicos puedan desempeñar el papel de capa transportadora de huecos en una célula solar de perovskita. No obstante, la mayor movilidad registrada para el compuesto autoensamblable **10** podría contribuir a una disminución de la recombinación de portadores de carga en la interfase con la perovskita, así como favorecer la recolección de huecos en el electrodo correspondiente.

Conviene matizar que en las medidas de movilidad realizadas en los dispositivos unipolares se examina el transporte de carga la dirección perpendicular a los electrodos, siendo este estudio aconsejable por analizar el desplazamiento de los portadores de carga en la misma dirección en la que se produce en el dispositivo fotovoltaico en el que se integrarán las HTLs. Las diferencias en la arquitectura del dispositivo y las condiciones experimentales para la generación y transporte de carga, con respecto a las medidas realizadas en los transistores orgánicos de efecto campo descritos en el Capítulo 3 de esta Memoria, motivan que las movilidades determinadas sean distintas en ambos tipos de dispositivos.

Células solares de perovskita con arquitectura invertida

Una vez corroborada la aptitud de los sistemas poliheteroaromáticos sintetizados para funcionar como potenciales HTLs en células solares de perovskita, estos se integraron inicialmente en dispositivos con arquitectura invertida (Figura 4.10). Para realizar la fabricación de estos dispositivos, en primer lugar se depositaron los sistemas fusionados, con un grosor comprendido entre 10 y 20 nm, sobre un sustrato de ITO. La baja solubilidad de estos compuestos hace que la evaporación térmica en condiciones de alto vacío sea la técnica más adecuada para su depósito en forma películas delgadas pero, además, resulta favorable para que la HTL no se vea afectada por el procesamiento en disolución de la capa superior de perovskita. De modo que la capa activa de CH₃NH₃PbI₃ se depositó mediante *spin-coating*, en

un protocolo de un solo paso, empleando una disolución de DMF. Como material transportador de electrones se utilizó el derivado de fullereno [60]PCBM. Finalmente, se completó la fabricación del dispositivo con la evaporación de una lámina muy delgada de fluoruro de litio (LiF, 1 nm), que minimiza la posible barrera energética existente en la interfase ETL/electrodo y facilita así la extracción de los electrones,⁸⁸ seguida del electrodo metálico de aluminio (Al).

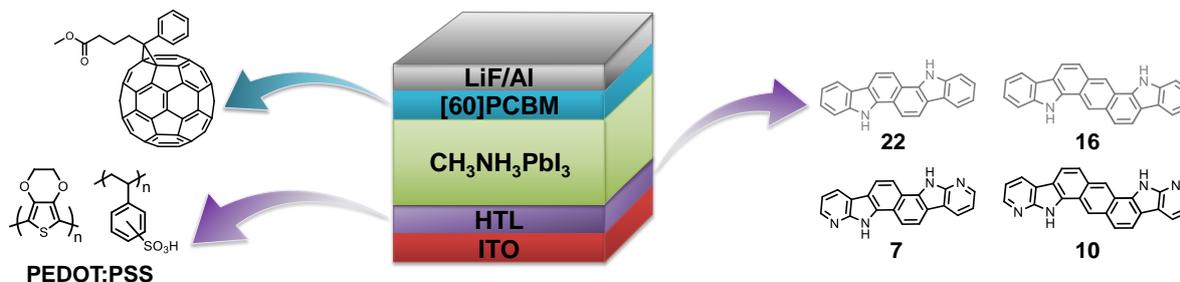


Figura 4.10. Esquema de la célula solar de perovskita con arquitectura invertida y estructura de los distintos materiales que la componen. HTL: capa transportadora de huecos; ITO: óxido de indio y estaño.

Para contrastar el comportamiento de los nuevos materiales ensayados como HTLs, se fabricaron dispositivos de forma idéntica pero utilizando PEDOT:PSS como capa transportadora de huecos de referencia, ya que es uno de los componentes más frecuentemente utilizado en células solares de perovskita p-i-n (Figura 4.10). Este polímero presenta una serie de propiedades interesantes como son su alta conductividad, elevada transmitancia a la radiación visible, bajo coste, facilidad de procesamiento en disolución e insolubilidad en la mayoría de los disolventes orgánicos comúnmente empleados. Sin embargo, también ha demostrado tener serios inconvenientes relacionados con su carácter ácido e higroscópico, que causan la degradación del electrodo sobre el que se deposita y de la perovskita en contacto con él, limitando el tiempo de vida útil del dispositivo.^{89, 90} Por ello, la búsqueda de nuevos materiales que lo sustituyan cobra, si cabe, mayor interés.

Las curvas densidad de corriente-potencial estabilizadas registradas en condiciones estándar de iluminación se muestran en la Figura 4.11a. Por su parte, los parámetros fotovoltaicos característicos de los distintos dispositivos se recogen en la Tabla 4.1.

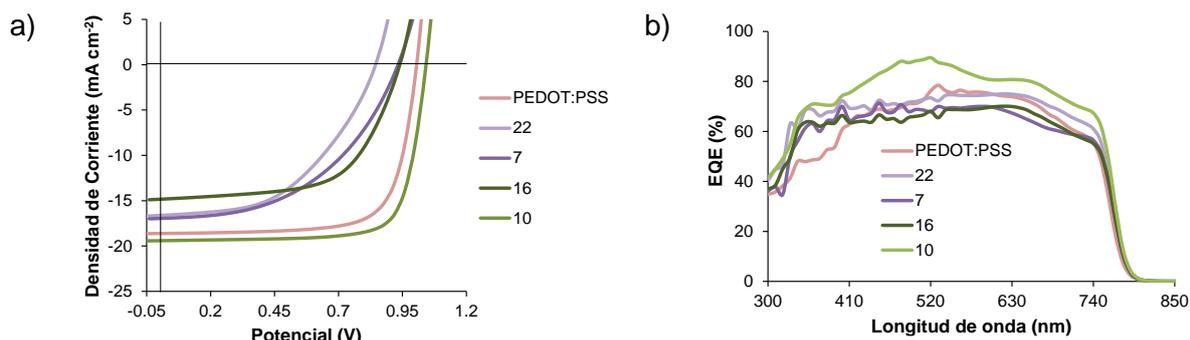


Figura 4.11. a) Curvas J-V estabilizadas (barrido lento) en condiciones de iluminación; b) Espectros de EQE de los dispositivos con arquitectura invertida.

El dispositivo de control fabricado con PEDOT:PSS presentó un valor de J_{SC} de 16.6 mA cm⁻², un V_{OC} de 1.00 V y un FF de 0.73. La combinación de estos parámetros resultó en un valor de eficiencia, PCE, del 13.8%. Al analizar los parámetros fotovoltaicos de los derivados que poseen un espaciador central de naftaleno, **22** y **7**, se pudo comprobar que ambos mostraron un comportamiento similar con eficiencias que en ningún caso superaron a la determinada para el dispositivo de control. Para estos compuestos, los valores de eficiencia alcanzados están principalmente limitados por los reducidos valores de FF, debidos muy posiblemente a la existencia de resistencias elevadas, como queda reflejado en la forma de sus curvas J-V. Por su parte, la expansión de la superficie π -conjugada conseguida al integrar un espaciador de antraceno en la estructura de los compuestos **16** y **10** ofreció, como resultado, una mejora de las prestaciones de los dispositivos en los que estos se integraron como HTL, en comparación con las de aquellos fabricados con sus análogos **22** y **7**, respectivamente. Del análisis global de los datos obtenidos, es interesante enfatizar que los derivados autoensamblables **7** y **10** presentaron valores de voltaje de circuito abierto superiores a los de aquellos sin posibilidad de autoensamblarse, **22** y **16**. Dicha observación podría explicarse teniendo en cuenta que las moléculas autoensamblables presentan HOMOs más profundos que las no autoensamblables, aunque de igual forma podría estar relacionada con una posible reducción de los procesos de recombinación que acontecen durante el funcionamiento del dispositivo fotovoltaico.

Prosiguiendo con la descripción de los derivados de antraceno, la eficiencia alcanzada con el compuesto **16** también era inferior que la del dispositivo fabricado con PEDOT:PSS. Sin embargo, el uso del derivado **10** condujo a un aumento significativo en todos los parámetros del dispositivo con respecto al resto de materiales evaluados, incluida la referencia de PEDOT:PSS. En consecuencia, se registró una corriente J_{SC} de 19.4 mA cm⁻², un V_{OC} de 1.04 V y un FF de 0.77, lográndose una eficiencia del 15.5%.

Capítulo 4

Tabla 4.1. Parámetros característicos extraídos de las curvas J - V estabilizadas bajo condiciones estándar de iluminación.

HTL	J_{sc} (mA cm ⁻²)	J_{sc}^{SR} (mA cm ⁻²) ^a	V_{oc} (V)	FF	PCE (%)	PCE ^{SR} (%) ^b
PEDOT:PSS	18.6	17.0	1.00	0.73	13.8	12.4
22	16.6	17.7	0.84	0.49	6.9	7.3
7	17.0	16.3	0.93	0.49	7.7	7.5
16	14.9	16.3	0.94	0.51	8.5	9.3
10	19.4	19.9	1.04	0.77	15.5	15.9

^a J_{sc}^{SR} : valores obtenidos a partir de la integración del espectro de EQE. ^bPCE^{SR}: determinados a partir de J_{sc}^{SR} . SR: respuesta espectral.

Los valores de corriente de cortocircuito calculados a partir de la integración de los espectros de eficiencia cuántica externa (EQE) representados en la Figura 4.11b, J_{sc}^{SR} , mostraron una buena correspondencia, dentro de los límites aceptados para considerar válida la calibración de la lámpara del simulador solar, con los valores de J_{sc} extraídos de la curva J - V (Tabla 4.1). No obstante, las eficiencias alcanzadas por las distintas HTLs evaluadas se recalcularon utilizando las J_{sc}^{SR} para tener en cuenta la respuesta espectral en sus valores. De esta manera, las PCE^{SR} resultantes fueron del 12.4% para PEDOT:PSS, del 7.3% para **22**, del 7.5% para **7**, del 9.3% para **16** y del 15.9% en el caso del compuesto **10**.

Conviene resaltar que, en consonancia con las mayores fotocorrientes registradas para el derivado autoensamblable **10**, su espectro de EQE también reveló una mayor eficiencia para la conversión de los fotones absorbidos en electrones, en comparación con el resto de materiales estudiados, llegándose a alcanzar un valor máximo del 89.5% a una longitud de onda de 520 nm.

Para evaluar la dependencia de las curvas J - V con el sentido en el que se realiza el barrido de potencial durante la caracterización del dispositivo, estas se registraron variando el voltaje en sentido ascendente (barrido de ida) y en sentido descendente (barrido de vuelta). La representación de los barridos de ida y de vuelta junto a las curvas estabilizadas (Figura 4.12) permite observar fácilmente que los dispositivos menos eficientes, es decir, los fabricados con **22**, **7** y **16**, manifestaban una histéresis algo más acusada, dadas las diferencias entre los trazos registrados en ambos sentidos. Por el contrario, la histéresis en el caso de PEDOT:PSS y del compuesto **10** es mucho menor y prácticamente insignificante, tal y como cabría esperar de acuerdo con sus valores de eficiencia.

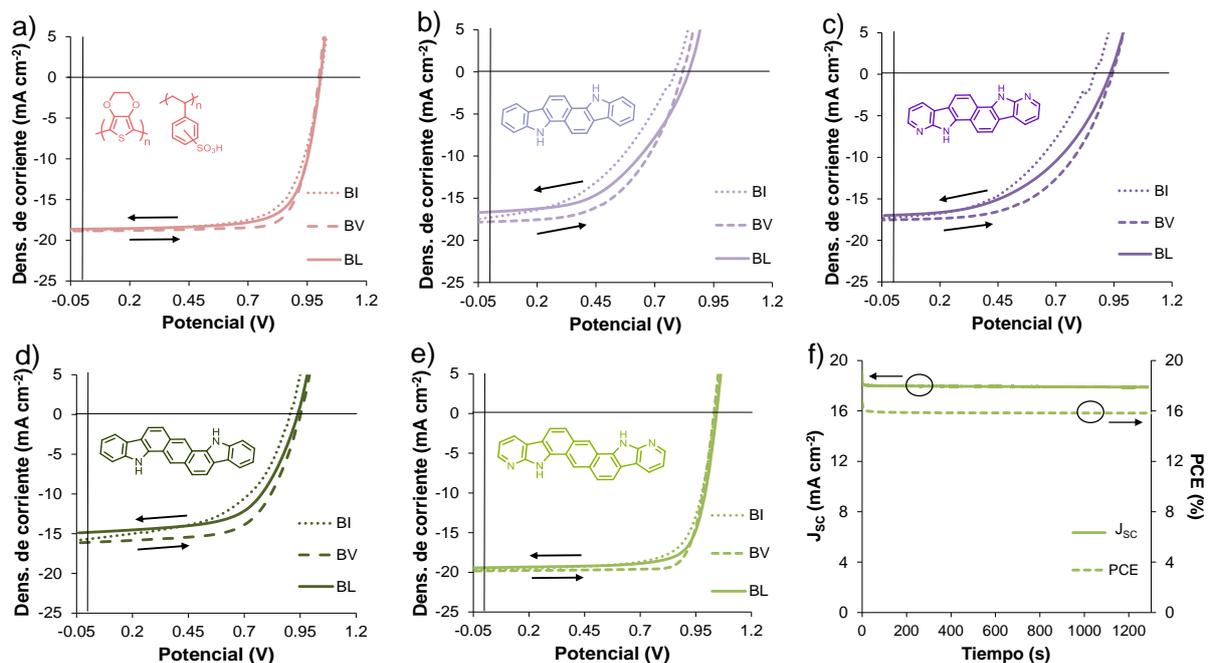


Figura 4.12. Barridos de ida y vuelta y barrido lento de las curvas J-V bajo iluminación. a) PEDOT:PSS; b) **22**; c) **7**; d) **16**; e) **10**. BI: barrido de ida; BV: barrido de vuelta; BL: barrido lento; f) Evolución de la J_{sc} y PCE frente al tiempo bajo iluminación continua en el punto de máxima potencia para **10**.

Asimismo, también se monitorizó la corriente de cortocircuito y la eficiencia del dispositivo que incorpora **10** al aplicar un potencial constante correspondiente al punto de máxima potencia (0.88 V) bajo iluminación continua. Como se puede comprobar en la Figura 4.12f, ambos parámetros permanecieron estables durante más de 1200 s, con una variación inferior al 1% respecto a sus valores iniciales. Esta circunstancia refuerza el potencial de este material como HTL.

Las características morfológicas de la capa activa de perovskita se encuentran entre los factores que en mayor medida repercuten sobre el funcionamiento del dispositivo fotovoltaico.⁹¹ Idealmente, dicha capa ha de encontrarse libre de defectos y poseer una cristalinidad elevada con amplios dominios de grano interconectados que aseguren una buena cobertura de la superficie del sustrato sobre el que se deposita.⁹² La morfología de esta capa puede depender, entre otros muchos aspectos, del método de procesamiento de los precursores que la componen (disolución, evaporación térmica, etc.), de la naturaleza de dichos precursores y de la proporción en la que estos se combinan, de la temperatura escogida para inducir su conversión a la fase fotoactiva, de la utilización de aditivos, de los disolventes empleados e incluso de las características de la superficie sobre la que se deposite.⁹³

Como se ha comentado en los párrafos precedentes, a pesar de la estrecha relación estructural existente entre los sistemas poliheteroaromáticos comparados, estos ofrecen, en

algunos casos, resultados significativamente diferentes en los correspondientes dispositivos fotovoltaicos, por lo que resulta interesante ahondar en el estudio de la relación estructura-propiedad asociada a aspectos morfológicos. Para ello, se recurrió al análisis de la topografía de los materiales transportadores de huecos depositados sobre el electrodo de ITO (Figura 4.13) empleando la técnica de microscopía de fuerza atómica (*Atomic Force Microscopy*, AFM).⁹⁴ En todos los casos se observa la formación de películas uniformes y homogéneas que cubren toda el área del sustrato. No obstante, la morfología de los materiales moleculares, con un aspecto granular compacto, difiere de la obtenida en la película de PEDOT:PSS, que también presenta una rugosidad ligeramente menor.

Cuando se estudia la morfología de la película de perovskita depositada sobre las estas HTLs, las diferencias se hacen más evidentes (Figura 4.13), tal y como revelan las imágenes registradas mediante microscopía electrónica de barrido (*Scanning Electron Microscopy*, SEM). En este sentido, las capas de perovskita crecidas sobre PEDOT:PSS muestran granos cristalinos de distinto tamaño que dejan huecos perceptibles cuando se empaquetan (Figura 4.13f). Por el contrario, las perovskitas depositadas sobre los materiales moleculares forman películas mucho más compactas, con granos cristalinos de mayor tamaño que se fusionan sin dejar espacios vacíos. La reducción de defectos y límites de grano en la capa de perovskita lograda al reemplazar PEDOT:PSS por los restantes materiales evaluados permitiría disminuir la probabilidad de que las cargas fotogeneradas pudieran quedar atrapadas en dichas imperfecciones y, en consecuencia, recombinar.^{95, 96} Este hecho redundaría en una mejora de las prestaciones del dispositivo, como así ha ocurrido en el caso particular del derivado **10**.

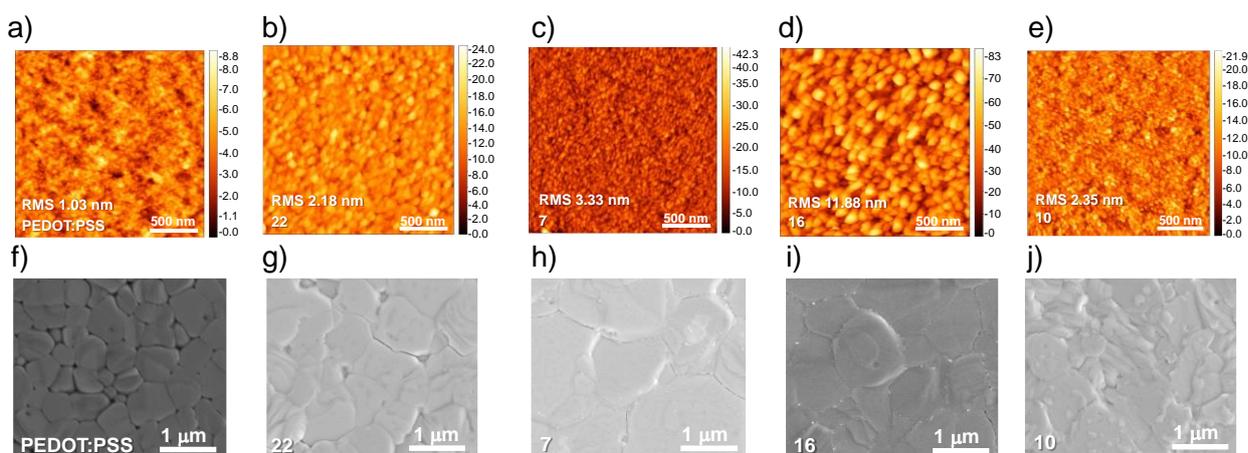


Figura 4.13. (a-e) Imágenes de AFM de las HTLs sobre ITO. Tamaño de la imagen $2\ \mu\text{m} \times 2\ \mu\text{m}$. (f-j) Imágenes de SEM de la superficie de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ depositada sobre las diferentes HTLs. (a, f) PEDOT:PSS; (b, g) **22**; (c, h) **7**; (d, i) **16**; (e, j) **10**.

Con la intención de profundizar en los posibles motivos por los que el compuesto **10** ofreció mejores resultados en las células solares fabricadas, nos centramos en su estudio comparativo con el material de referencia, PEDOT:PSS. Para ello, inicialmente se examinó la dependencia de J_{SC} y V_{OC} con la intensidad de la luz incidente, con objeto de conocer los mecanismos de recombinación de carga dominantes. Teniendo en cuenta que los procesos de recombinación pueden tener lugar en distintas secciones del dispositivo, para poder recabar información sobre la recombinación en la interfase HTL/perovskita o en el seno de la capa activa, se utilizaron LEDs de luz monocromática con dos longitudes de onda diferentes. Así, la irradiación del dispositivo con luz azul, con una longitud de onda de 405 nm, permite explorar los procesos interfaciales, ya que esta es absorbida principalmente en las proximidades de la interfase ITO/HTL/perovskita. Por el contrario, el uso de luz roja, con una longitud de onda de 730 nm, al penetrar en mayor medida en la capa de perovskita facilita el análisis de la recombinación en el seno de la misma.⁹⁷

La dependencia de la densidad de corriente de cortocircuito con la intensidad de la luz, expresada como flujo fotónico (Φ), está gobernada por la siguiente ecuación: $J_{SC} = C\Phi^\alpha$,⁹⁸ donde C es una constante y α el factor exponencial. Las desviaciones del valor de α respecto a la unidad suelen asociarse con una mayor influencia de procesos de recombinación bimolecular entre las cargas libres fotogeneradas o con una extracción de cargas inadecuada.^{99, 100} Como se puede comprobar en la gráfica central de la Figura 4.14a, la representación en escala doblemente logarítmica de J_{SC} frente a Φ es una línea recta cuya pendiente corresponde al valor de α . No obstante, para distinguir con mayor claridad las desviaciones de α con respecto a su valor ideal, sus valores se determinaron como $\alpha = \log(J_{SC}/C)/\log\Phi$, y se representaron en función de Φ . A lo largo de todo el rango de intensidades evaluado, los valores de α para **10** ($\alpha_{405nm} = 0.998$; $\alpha_{730nm} = 1.004$) mantuvieron valores bastante próximos a uno independientemente de la longitud de onda de la radiación incidente. Por el contrario, desviaciones más significativas se detectaron en el caso de PEDOT:PSS ($\alpha_{405nm} = 0.947$; $\alpha_{730nm} = 0.966$). Dicha observación sugiere que en los dispositivos fabricados con **10** la extracción de cargas sucede con una reducida contribución de los procesos de recombinación bimolecular.

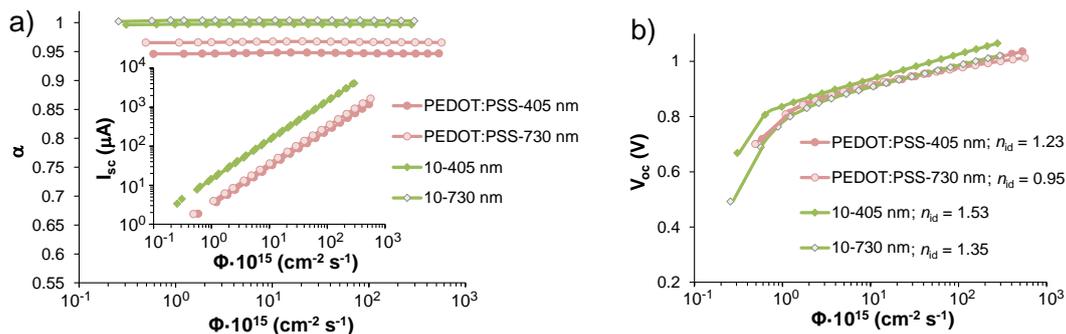


Figura 4.14. a) Dependencia con la intensidad de la luz de I_{sc} (gráfica central) en escala logarítmica y de α en escala semilogarítmica (gráfica externa) para PEDOT:PSS y **10**; b) Dependencia de V_{oc} con la intensidad de la luz en escala semilogarítmica.

Para identificar otros mecanismos de recombinación, se calcularon los factores de idealidad mediante el análisis de la dependencia del potencial de circuito abierto con la intensidad de luz incidente también a 405 nm y a 730 nm. Dicha dependencia viene regida por la ecuación: $V_{OC} = E_g/e - (n_{id}k_B T/e) \ln(\Phi_0/\Phi)$, donde n_{id} hace referencia al factor de idealidad, k_B la constante de Boltzmann, T la temperatura y e la carga elemental. De la pendiente de la representación de V_{OC} frente a Φ en escala semilogarítmica se calculan los valores correspondientes a los factores de idealidad (Figura 4.14b). En general, se contemplan dos posibles escenarios en función de su valor. Así, un factor de idealidad igual a uno suele asociarse a una recombinación radiativa directa banda a banda. Por el contrario, un valor de dos suele atribuirse a una recombinación no radiativa asistida por trampas, conocida como Shockley-Read-Hall (SRH).¹⁰¹ En los dispositivos fabricados con **10** se detectó una contribución de ambos tipos de recombinación, pues los valores de sus factores de idealidad resultaron ser $n_{405\text{nm}} = 1.53$ y $n_{730\text{nm}} = 1.35$ al iluminar con luz azul y roja, respectivamente. Por lo que respecta a los dispositivos con PEDOT:PSS, se extrajeron factores de idealidad más bajos que para el derivado de antraceno **10** ($n_{405\text{nm}} = 1.23$ y $n_{730\text{nm}} = 0.95$). Esta observación no puede asociarse a una reducción de la recombinación asistida por trampas, ya que el dispositivo con PEDOT:PSS presenta un V_{OC} inferior al de **10** (1.00 V frente a 1.04 V). En este caso, tal y como se ha demostrado en otros estudios basados en células solares de perovskita que incorporan PEDOT:PSS,¹⁰²⁻¹⁰⁴ dicha situación puede estar relacionada con la presencia de procesos de recombinación superficiales debidos a un contacto poco selectivo.

También se estudiaron los procesos de recombinación no radiativos, cuya presencia, aunque inevitable, interesa que sea mínima. Este tipo de recombinación se manifiesta en una reducción del voltaje de circuito abierto registrado en la curva J - V con respecto al máximo voltaje que teóricamente debería proporcionar el dispositivo, teniendo en cuenta el

espaciado óptico de la capa activa. Estas pérdidas de voltaje debidas a la recombinación no radiativa ($\Delta V_{OC,nr}$) pueden deberse, entre otros motivos, a la existencia de defectos tanto en el seno de la capa activa de perovskita como en las regiones interfaciales.¹⁰⁵ En este sentido, a partir de la eficiencia cuántica externa de electroluminiscencia (EQE_{EL}) se pueden cuantificar dichas pérdidas no radiativas. Para ello se recurre a la siguiente ecuación:^{106, 107}

$$V_{OC} = V_{OC,rad} - \Delta V_{OC,nr} = V_{OC,rad} - \frac{k_B T}{e} \ln \frac{1}{EQE_{EL}} \quad (Ec. 4.5)$$

Donde $V_{OC,rad}$ es el límite radiativo del potencial de circuito abierto, e es la carga elemental, k_B es la constante de Boltzmann, T la temperatura y EQE_{EL} la eficiencia cuántica externa de electroluminiscencia correspondiente a una corriente de inyección igual a la corriente de cortocircuito.

De la representación de la EQE_{EL} frente a la densidad de corriente (Figura 4.15a) se deduce fácilmente que las pérdidas no radiativas han disminuido al reemplazar PEDOT:PSS por el derivado **10**, ya que el valor de EQE_{EL} registrado en este caso supera en más de un orden de magnitud al correspondiente a PEDOT:PSS. Esta apreciación se corroboró mediante el cálculo de los valores correspondientes a $\Delta V_{OC,nr}$ que resultaron ser de 0.32 V para el sistema poliheteroaromático **10** y de 0.40 V para PEDOT:PSS. Empleando estos datos, y teniendo en cuenta que, para el espaciado óptico de la perovskita de $CH_3NH_3PbI_3$ utilizada como capa activa en estas células solares ($E_g = 1.60$ eV), el límite radiativo es $V_{OC,rad} \approx 1.31$ V,¹⁰⁸ se estimó un V_{OC} teórico de 0.99 V para el compuesto **10** y de 0.91 V para PEDOT:PSS. Los valores de voltaje predichos de esta manera guardan una buena correspondencia con los registrados experimentalmente en las curvas $J-V$ (1.04 V para **10** y 1.00 V para PEDOT:PSS).

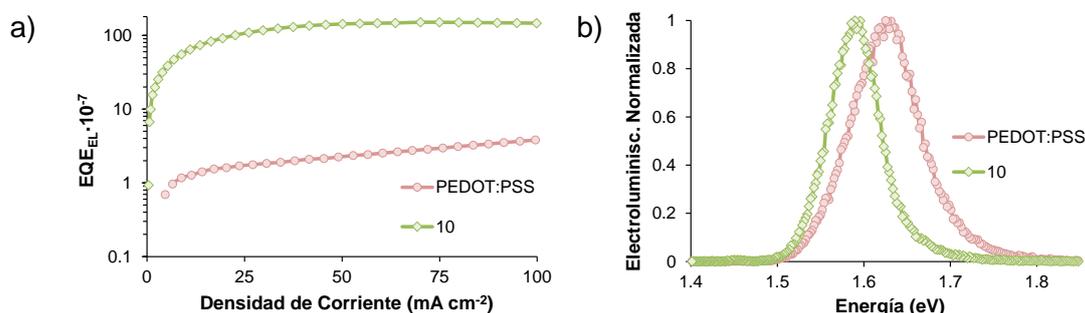


Figura 4.15. a) Eficiencia cuántica externa de electroluminiscencia, EQE_{EL} , en escala semilogarítmica en función de la densidad de corriente de los dispositivos fabricados con PEDOT:PSS y **10** con arquitectura $p-i-n$; b) Espectro de electroluminiscencia medido a 1.2 V.

Además, se realizaron medidas de electroluminiscencia (EL) de los dispositivos tras la aplicación de un voltaje constante (Figura 4.15b). Los espectros obtenidos revelaron que los espaciados ópticos, determinados a partir del máximo de emisión,¹⁰⁹ son ligeramente

inferiores para **10** (1.59 eV) que para PEDOT:PSS (1.63 eV). Este desplazamiento batocrómico podría atribuirse a diferencias en los procesos de cristalización que dan lugar a un mayor tamaño de grano en la capa de perovskita crecida sobre la película de **10**, como así se comprobó en las imágenes de SEM (Figura 4.13f y j).^{110, 111} Asimismo, la anchura del pico a mitad de su altura máxima (*full-width at half-maximum*, FWHM) resultó ser inferior para **10** (67 meV) que para el caso de PEDOT:PSS (90 meV). El estrechamiento del espectro de EL del dispositivo de **10** podría ser indicativo de que la emisión electroluminiscente se origina desde una distribución de estados más ordenada, asociada a un menor número de defectos en la capa de perovskita como resultado de su mayor cristalinidad.

Para completar el estudio comparativo se analizó el efecto de la HTL sobre la estabilidad a largo plazo de los dispositivos almacenados en la oscuridad y bajo atmósfera de nitrógeno. Se pudo comprobar que, realizando el seguimiento de la eficiencia durante un periodo de treinta días (Figura 4.16), la degradación de las células solares fabricadas con **10** era menos acusada, ya que conservaban más del 50% de su eficiencia inicial tras un mes de almacenamiento. Por el contrario, en el mismo periodo de tiempo, se detectó una degradación más rápida de los dispositivos fabricados con PEDOT:PSS.

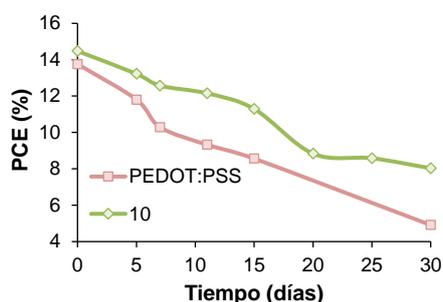


Figura 4.16. Evolución de la eficiencia con el tiempo de las células solares con arquitectura p-i-n.

Células solares de perovskita con arquitectura convencional

Con el fin de realizar una caracterización lo más exhaustiva posible de los sistemas poliheterocíclicos sintetizados en esta Tesis Doctoral, estos también fueron evaluados como capas transportadoras de huecos en células solares de perovskita planas con arquitectura convencional o n-i-p. En esta ocasión, el material transportador de huecos de referencia fue Spiro-MeOTAD que, como ya se indicó en la introducción de este capítulo, es una de las moléculas más ampliamente empleadas como HTL en células solares de perovskita con este tipo de arquitectura, que ha proporcionado excelentes resultados gracias a su procesamiento combinado con aditivos y/o dopantes que incrementan su conductividad y su movilidad de huecos.¹¹²

En la Figura 4.17 se muestran los componentes que constituyen las células solares de perovskita con arquitectura convencional descritas en esta sección. Estos dispositivos constan de una capa de SnO_2 pasivada con [60]PCBM que actúan conjuntamente como capa transportadora de electrones.¹¹³ Sobre esta se localiza el material fotoactivo de perovskita, nuevamente $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$. Posteriormente, se depositaron mediante evaporación térmica los compuestos **22**, **7**, **16** y **10** como transportadores de huecos. Por otra parte, dada la mayor solubilidad de Spiro-MeOTAD, su depósito se llevó a cabo en disolución. En último lugar, el dispositivo se completó mediante la inserción de una fina capa de MoO_3 , como dopante interfacial,¹¹⁴ seguida del electrodo metálico de oro (Au).

Resulta importante destacar que, en el caso de los nuevos compuestos poliheteroaromáticos estudiados no se recurrió a su dopaje ni al uso de aditivos que pudieran modificar sus propiedades semiconductoras. Aun así, las prestaciones de los dispositivos fabricados con ellos fueron comparadas con las de Spiro-MeOTAD tanto sin dopar como dopado con *tert*-butilpiridina, LiTFSI y el complejo de cobalto FK209.

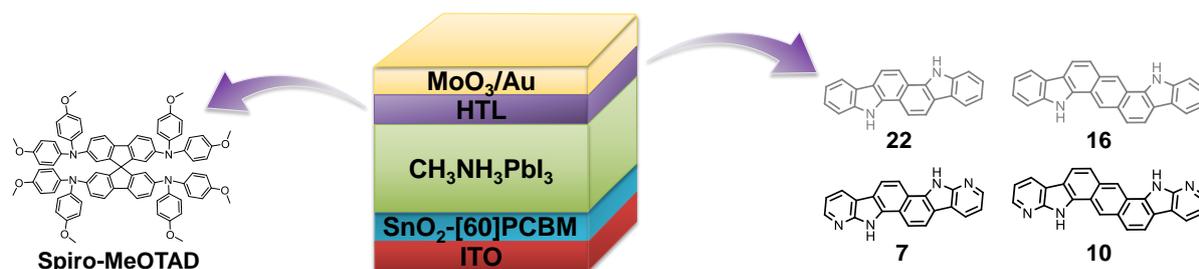


Figura 4.17. Esquema de la célula solar de perovskita con arquitectura convencional o *n-i-p*. HTL: capa transportadora de huecos; ITO: óxido de indio y estaño.

Las curvas densidad de corriente-potencial asociadas a los barridos estabilizados registrados bajo iluminación y sus correspondientes espectros de eficiencia cuántica externa se muestran en la Figura 4.18 y los parámetros característicos se resumen en la Tabla 4.2.

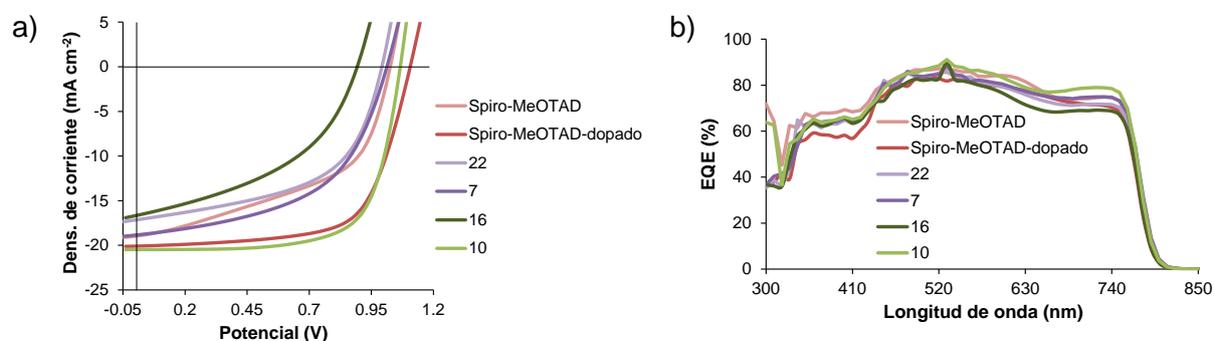


Figura 4.18. a) Curvas J-V estabilizadas (barrido lento) en condiciones de iluminación; b) Espectros de EQE de los dispositivos con arquitectura *n-i-p*.

Capítulo 4

El dispositivo de referencia fabricado con Spiro-MeOTAD no dopado, pese a proporcionar valores de densidad de corriente ($J_{sc}^{SR} = 19.1 \text{ mA cm}^{-2}$) y de voltaje ($V_{oc} = 1.02 \text{ V}$) bastante aceptables, presentaba un FF bajo y, consecuentemente, proporcionó una reducida eficiencia, corregida por la respuesta espectral, del 9.7%. Tal y como cabría esperar, el dopaje de este material mejoró considerablemente todos los parámetros del dispositivo, hecho que se tradujo en un incremento de la eficiencia que, en nuestras condiciones de trabajo, alcanzó el 14.8%. Nuevamente, los compuestos **22**, **7** y **16** ofrecieron resultados inferiores. Los derivados con una unidad central de naftaleno, **22** y **7**, volvieron a mostrar eficiencias muy parecidas que mejoraron las anteriormente presentadas, alcanzando ambos una $PCE^{SR} = 10.4\%$ en el caso de la arquitectura n-i-p. Por su parte, las células solares que incluían **16** presentaron las menores eficiencias, con valores de tan solo el 7.4%. Sin embargo, una vez más, destacó el buen funcionamiento de los dispositivos fabricados con el compuesto autoensamblable **10**, cuya eficiencia del 15.3%, resultado de la combinación de una $J_{sc}^{SR} = 20.5 \text{ mA cm}^{-2}$, un $V_{oc} = 1.07 \text{ V}$ y un $FF = 0.70$, superó incluso a la eficiencia lograda con Spiro-MeOTAD dopado, siendo la mejoría en FF el parámetro más destacable.

Tabla 4.2. Parámetros característicos extraídos de las curvas J-V estabilizadas bajo condiciones estándar de iluminación. SR: respuesta espectral.

HTL	$J_{sc} \text{ (mA cm}^{-2}\text{)}$	$J_{sc}^{SR} \text{ (mA cm}^{-2}\text{)}^a$	$V_{oc} \text{ (V)}$	FF	PCE (%)	$PCE^{SR} \text{ (\%)}^b$
Spiro	19.0	19.1	1.02	0.50	9.7	9.7
Spiro-dopado	20.1	20.2	1.11	0.66	14.8	14.8
22	17.2	19.5	0.99	0.54	9.2	10.4
7	18.9	19.9	1.01	0.52	10.0	10.4
16	16.7	18.8	0.89	0.44	6.6	7.4
10	20.5	20.5	1.07	0.70	15.3	15.3

^a J_{sc}^{SR} : valores obtenidos a partir de la integración del espectro de EQE. ^b PCE^{SR} : determinado a partir de J_{sc}^{SR} . SR: respuesta espectral.

Una evidencia adicional del buen comportamiento del compuesto **10** como HTL en células solares de arquitectura plana convencional es la prácticamente inexistente histéresis en las curvas J-V registradas en sentidos ascendente y descendente (Figura 4.19).

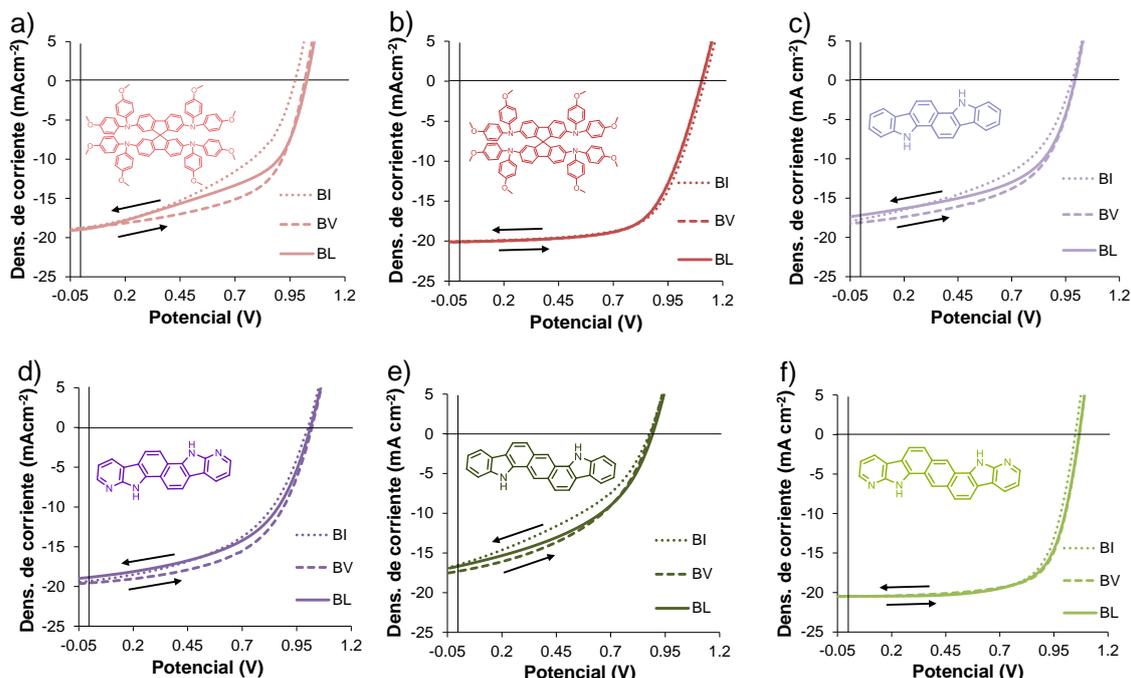


Figura 4.19. Barridos de ida y vuelta y barrido lento de las curvas J-V en condiciones de iluminación. a) Spiro-MeOTAD; b) Spiro-MeOTAD dopado; c) **22**; d) **7**; e) **16**; f) **10**. BI: barrido de ida; BV: barrido de vuelta; BL: barrido lento.

Por lo que respecta al análisis de los mecanismos de recombinación, se recurrió, como en los dispositivos con arquitectura invertida, a la evaluación de los mismos estableciendo una comparación del derivado heptacíclico **10** con el material de referencia dopado Spiro-MeOTAD. Del estudio de la dependencia de la fotocorriente con la intensidad de la luz (Figura 4.20a) se pudo comprobar que, bajo iluminación tanto con luz azul como roja, ambas HTLs mostraron un comportamiento bastante similar con valores de α muy próximos a la unidad (**10**: $\alpha_{405\text{ nm}} = 1.004$; $\alpha_{730\text{ nm}} = 1.001$; Spiro-MeOTAD dopado: $\alpha_{405\text{ nm}} = 0.995$; $\alpha_{730\text{ nm}} = 0.994$). Por tanto, no cabría establecer distinciones en la extensión de la recombinación bimolecular, que puede considerarse mínima en ambos dispositivos.

Por lo que respecta a la dependencia del V_{OC} con la intensidad de la radiación incidente (Figura 4.20b), los factores de idealidad calculados para los dispositivos que incluyen **10** como HTL ($n_{405\text{ nm}} = 1.79$ y $n_{730\text{ nm}} = 1.87$) sugieren la presencia de un mecanismo de recombinación asistido por trampas SRH, combinado con una recombinación banda a banda. Atendiendo a los valores obtenidos para el caso de Spiro-MeOTAD ($n_{405\text{ nm}} = 1.58$ y $n_{730\text{ nm}} = 1.66$) se puede interpretar una situación muy similar.

Capítulo 4

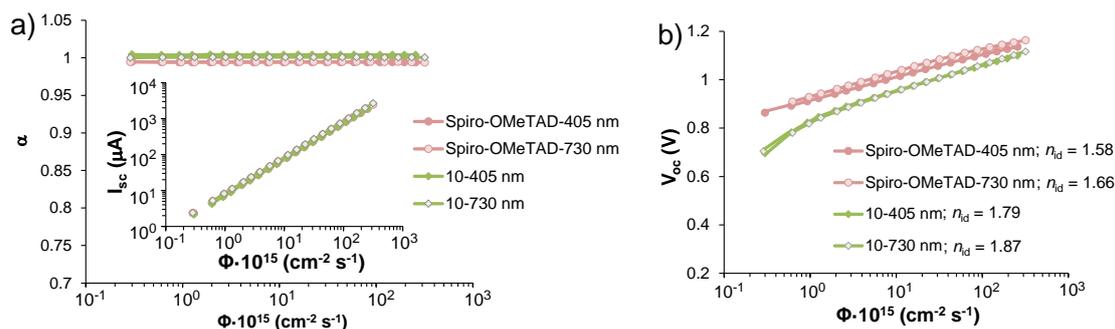


Figura 4.20. a) Dependencia con la intensidad de la luz de I_{sc} (gráfica central) en escala logarítmica y de α en escala semilogarítmica (gráfica externa) para Spiro-MeOTAD y **10**; b) Dependencia de V_{oc} con la intensidad de la luz en escala semilogarítmica.

En lo referente a la estabilidad a largo plazo de los dispositivos con arquitectura convencional, almacenados en la oscuridad y bajo atmósfera de nitrógeno, llama la atención que la eficiencia se mantiene prácticamente inalterada a lo largo de casi treinta días al emplear **10** o Spiro-MeOTAD sin dopar (Figura 4.21). Sin embargo, aquellos dispositivos en los que Spiro-MeOTAD se incorporó como HTL dopada experimentaron una disminución bastante significativa de su eficiencia en el mismo periodo de tiempo. Este hecho pone de manifiesto los claros efectos adversos del uso de dopantes en las capas interfaciales y enfatiza la necesidad de investigar en nuevos materiales transportadores de huecos que alcancen buenas eficiencias sin tener que ser dopados.

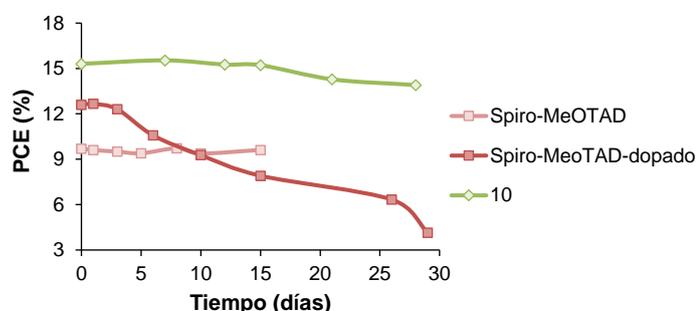


Figura 4.21. Evolución de la eficiencia con el tiempo de las células solares con arquitectura n-i-p.

Cabe resaltar como un resultado excepcional el hecho de que el compuesto **10** conduzca a eficiencias casi idénticas al ser empleado como HTL no dopada tanto en dispositivos con arquitectura invertida como convencional, siendo este un comportamiento raramente observado entre la enorme cantidad de compuestos que han sido evaluados como HTLs en células solares de perovskita,¹¹⁵⁻¹¹⁷ lo cual habla muy en favor del diseño molecular y las propiedades que reúne este nuevo material.

Para concluir con los estudios presentados en esta sección, con el propósito de explorar las diferentes interacciones que pueden tener lugar entre los materiales

transportadores de huecos y la capa de perovskita, y que podrían justificar la mejora en las prestaciones fotovoltaicas cuando se utiliza **10** como HTL, se recurrió a la espectroscopia fotoelectrónica de rayos-X (*X-Ray Photoelectron Spectroscopy*, XPS).¹¹⁸ Esta técnica permite obtener información cualitativa y cuantitativa de los elementos presentes en la muestra al ser irradiada por rayos-X. Para efectuar el experimento se depositó una fina capa de 5 nm de la HTL correspondiente, en este caso **16** y **10**, sobre la capa de perovskita, para examinar exclusivamente las interacciones en la interfase HTL/capa activa. Teniendo en cuenta la composición tanto de la perovskita como de las HTLs, se registraron las señales correspondientes a plomo (Pb) 4f, nitrógeno (N) 1s, yodo (I) 3d y carbono (C) 1s. Primeramente, en el espectro de XPS del nivel 4f del núcleo de Pb (Figura 4.22a) perteneciente a $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ se distinguieron con claridad dos picos simétricos relativos a las líneas $\text{Pb } 4f_{5/2}$ y $\text{Pb } 4f_{7/2}$, con una energía de unión de 138.8 eV y 143.8 eV, respectivamente. Al recubrir la perovskita con una capa del material transportador de huecos, se modifica el entorno en que esta se encuentra y, en consecuencia, las energías de unión de sus elementos constituyentes pueden verse modificadas. En este sentido, se puede comprobar que en los espectros de XPS de la perovskita recubierta con **16** y **10**, los picos del Pb se encuentran desplazados 0.3 eV y 0.6 eV, respectivamente, hacia menores valores de energía. Este mismo efecto se detectó también para nitrógeno, yodo y carbono. De esta forma, el nivel 1s del núcleo de N (Figura 4.22b) de la capa de perovskita dio lugar a un solo pico, situado a 402.7 eV, correspondiente al átomo de nitrógeno del fragmento CH_3NH_3^+ . Como era de esperar, este pico también se observó al recubrirla con el compuesto **16**, aunque desplazado a una energía de unión de 402.4 eV, y ligeramente desplazado hacia un valor algo menor para el caso de **10**, a 399.2 eV. Asimismo, se detectaron las señales correspondientes al nitrógeno de los anillos de pirrol característicos de estos poliheterociclos, así como el pico del nitrógeno perteneciente al anillo de piridina de **10**, situado a menor energía.^{119, 120}

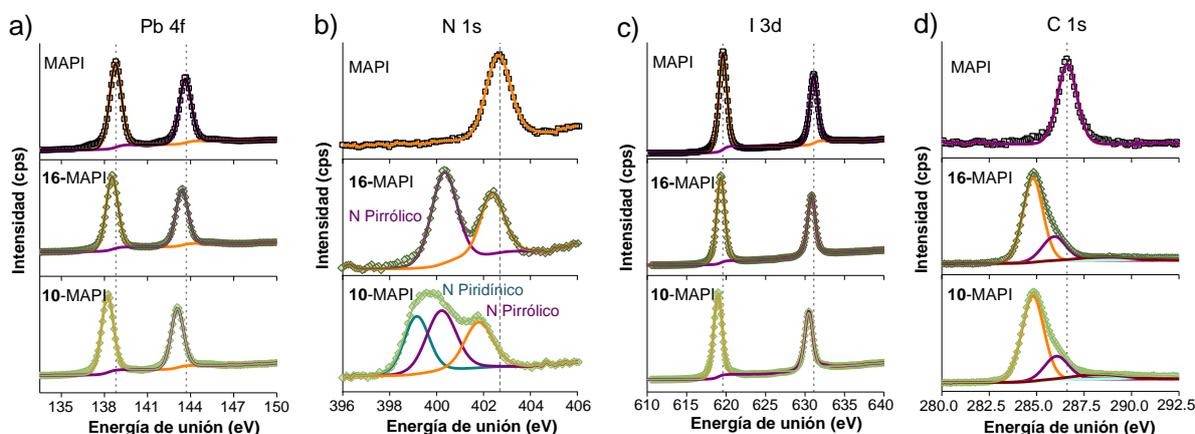


Figura 4.22. Espectros de XPS de la capa de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ y de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ recubierta con **16** y **10**. a) Pb 4f; b) N 1s; c) I 3d; d) C 1s.

En cuanto al espectro del núcleo de I (Figura 4.22c) se detectaron los picos correspondientes a las líneas I 3d_{5/2}, a 619.6 eV, y I 3d_{3/2}, a 631.1 eV. Nuevamente, estas señales experimentaron un ligero desplazamiento hacia menor energía de unión situándose a 619.3 eV y 630.8 eV, para el compuesto no autoensamblable **16**, y a 619.0 eV y 630.5 eV para el compuesto autoensamblable **10**.

Los desplazamientos registrados en los picos de los diferentes elementos de la perovskita al entrar en contacto con **16** y **10** podrían asociarse al establecimiento de distintas interacciones en la interfase perovskita/HTL.¹²¹ En este sentido, la mayor magnitud en los desplazamientos de los picos de XPS observada para el compuesto **10** cabría interpretarla como resultado de una interacción más fuerte de este material con la capa activa. Es conocido que las vacantes en la esfera de coordinación de los cationes Pb²⁺ localizados en la superficie de la capa de perovskita pueden afectar al funcionamiento y durabilidad del dispositivo, de ahí la investigación sobre aditivos para la optimización de las células solares de perovskita. Así, siendo el anillo de piridina el que determina la única diferencia estructural entre **16** y **10**, es probable que el átomo de nitrógeno piridínico pueda coordinar los cationes de plomo interfaciales y esta sea una cualidad adicional de **10** que mejore sus prestaciones como HTL.¹²²

4.6. Efecto del autoensamblaje en derivados de pireno evaluados como HTLs en células solares de perovskita de Pb-Sn

Como se ha demostrado a lo largo de la sección anterior, la estrategia planteada para controlar la nanoestructuración de sistemas conjugados a través del autoensamblaje mediante enlaces de hidrógeno resulta beneficiosa para aplicarla a materiales transportadores de huecos. Motivados por estos resultados, se decidió comprobar la validez de esta estrategia comparando sendos derivados de pireno fusionados con dos unidades periféricas de 7-azaindol, **14**, o dos unidades de indol, **18**,¹²³ como HTLs en células solares de perovskita mixta de plomo y estaño.

El interés por el uso de esta capa activa radica, entre otros aspectos, en que la toxicidad del plomo hace preciso la búsqueda de alternativas que consigan hacer esta tecnología un poco más respetuosa con el medio ambiente, sin comprometer los valores de eficiencia alcanzados con los dispositivos basados en perovskita de plomo.¹²⁴ En este sentido, en los últimos años se ha planteado su sustitución, ya sea parcial o total, por otros elementos de radio iónico similar destacando, entre ellos, el Sn²⁺.¹²⁵ Las células solares constituidas por este elemento poseen características que también proporcionarían eficiencias elevadas, tales

como una absorción más extendida hacia la región del infrarrojo cercano, una energía de enlace de excitón baja y un adecuado transporte de carga eléctrica.¹²⁶ No obstante, el Sn^{2+} tiende a oxidarse con facilidad a Sn^{4+} , dando lugar a un proceso de autodopaje y a la generación de vacantes metálicas en la capa activa que provoca el deterioro de la misma y, consecuentemente, de las prestaciones del dispositivo.¹²⁷ En cualquier caso, la sustitución parcial de Pb^{2+} por Sn^{2+} se ha convertido en una buena alternativa para ampliar el conocimiento sobre este elemento dentro del área de las células solares de perovskita, ya que se reduce el contenido de plomo en el material absorbente, al tiempo que permite disminuir el espaciado óptico hasta 1.2-1.4 eV, considerado como el rango óptimo para dispositivos de heterounión simple de acuerdo con el límite de Shockley-Queisser,¹⁰⁸ aumentando así el potencial de esta capa activa para su incorporación en células solares tándem.¹²⁸ Sin embargo, pese a los prometedores progresos conseguidos hasta la fecha, las células solares de perovskita mixta de Pb-Sn todavía presentan eficiencias inferiores a las basadas en Pb. Llama la atención que la mayoría de los esfuerzos destinados a la mejora del rendimiento de estos dispositivos se hayan centrado principalmente en la ingeniería de la capa activa y apenas se haya investigado sobre materiales interfaciales que reúnan las propiedades adecuadas y presenten un alineamiento de niveles energéticos óptimo para su combinación con esta perovskita mixta. A día de hoy, se sigue recurriendo al uso de PEDOT:PSS como HTL pese a los inconvenientes, ya enumerados con anterioridad en este capítulo, que presenta.¹²⁹ Es precisamente la escasez de materiales transportadores de huecos que sustituyan a PEDOT:PSS en células solares de Pb-Sn invertidas la principal motivación para evaluar los derivados de pireno **14** y **18** en este tipo de dispositivo, y ampliar así el alcance de nuestros estudios sobre materiales semiconductores autoensamblados.¹³⁰⁻¹³⁵

En esta ocasión, previo a la fabricación de las células solares, se comprobó la resistencia de las películas de los derivados de pireno al lavado con *N,N*-dimetilformamida (DMF), ya que este será el disolvente en el que se disolverán los precursores de la perovskita para depositar la capa activa de las células solares. Para ello se recurrió a la técnica de XPS, por ofrecer una visión clara de la composición elemental de la película que facilita el seguimiento de la integridad de la misma al comparar la muestra antes y después del lavado. Para el compuesto no autoensamblable **18**, el espectro de XPS correspondiente al N 1s reveló solamente un pico a 400 eV atribuido a los nitrógenos pirrólicos (Figura 4.23a). En cuanto al compuesto autoensamblable **14** (Figura 4.23b), la deconvolución del pico detectado permitió diferenciar, tal y como cabría esperar, la existencia de dos átomos de nitrógeno de distinta naturaleza, siendo el pico ubicado a 399 eV el correspondiente a los nitrógenos piridínicos y a 400 eV nuevamente se localizó el pico asociado a los nitrógenos pirrólicos. Tras someter

las muestras al lavado con DMF, se pudo comprobar que la intensidad de las señales se atenuó considerablemente en el caso de la molécula no autoensamblable como consecuencia de su arrastre por disolución con el disolvente empleado (Figura 4.23a y c parte superior). Por el contrario, el autoensamblaje de **14** hace que el lavado con DMF no conlleve una pérdida apreciable de las señales de N 1s o C 1s, es decir, la asociación intermolecular mediante enlaces de hidrógeno disminuye la solubilidad del compuesto y confiere mayor resistencia al procesamiento en disolución de la capa superior.

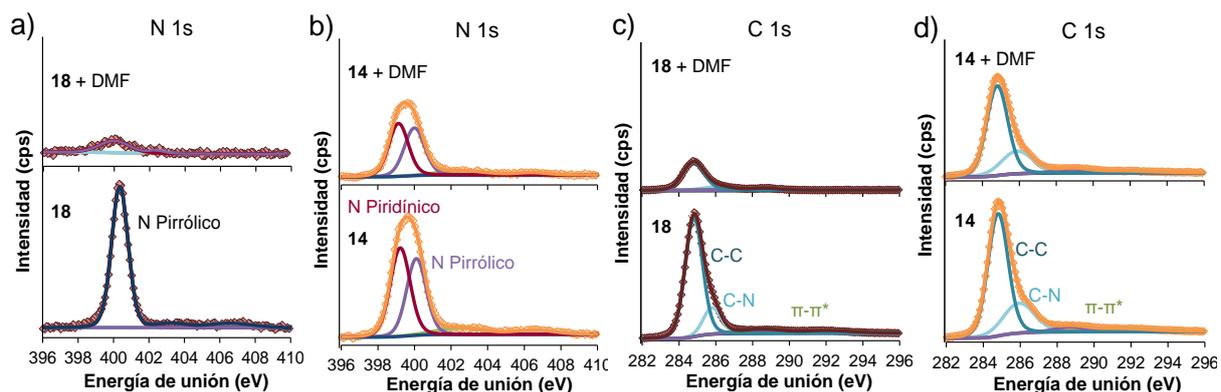


Figura 4.23. Espectros de XPS de N 1s (a, b) y de C 1s (c, d) de las películas finas de **18** (a,c) y **14** (b, d) antes (abajo) y después (arriba) del tratamiento con DMF.

Esta circunstancia se pone de manifiesto en la estructura cristalina de ambos compuestos, donde se observó que **18** (del que se obtuvieron monocristales mediante evaporación lenta de una disolución en tetrahidrofurano) adopta un empaquetamiento en forma de espiga, gobernado por interacciones $\pi-\pi$ cara-cara y borde-cara, que se hace extensivo a toda la red cristalina. Sin embargo, como ya se ha discutido, el compuesto **14** forma estructuras autoensambladas mediante enlaces de hidrógeno que, a su vez, adquieren diferente direccionalidad en la red cristalina y aumentan la robustez de la película sólida.

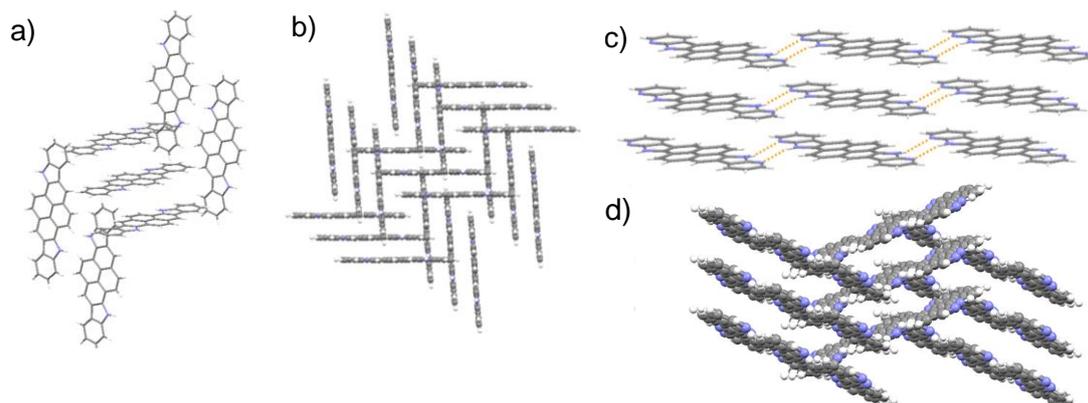


Figura 4.24. Estructura cristalina de **18**. Las moléculas de disolvente se han omitido para una mayor claridad. a) Empaquetamiento de tipo espiga; b) Expansión de la red cristalina de **18**; c) Empaquetamiento de **14** estado sólido; d) Expansión de la red cristalina de **14**. Las líneas naranjas discontinuas indican las interacciones por enlace de hidrógeno.

Nuestro estudio comparativo prosiguió con la fabricación y caracterización de células solares de perovskita de Pb-Sn con arquitectura invertida incorporando los sistemas fusionados **18** y **14** como capas transportadoras de huecos (Figura 4.25). Al igual que las HTLs descritas en el apartado precedente, los compuestos **18** y **14** fueron depositados sobre el electrodo de ITO mediante evaporación térmica a vacío y se empleó PEDOT:PSS como material de referencia, cuyo depósito se realizó por *spin-coating*. En este caso, la perovskita híbrida tenía la siguiente composición: $\text{FA}_{0.66}\text{MA}_{0.34}\text{Pb}_{0.5}\text{Sn}_{0.5}\text{I}_3$, siendo FA el catión formamidinio y MA metilamonio. Para completar el dispositivo, sobre la perovskita se depositó una capa de fullereno (C_{60}) que ejerce de ETL, seguida de una delgada capa de batocuproína (BCP) como capa interfacial catódica, que actúa como bloqueadora de huecos y favorece el contacto entre la ETL y el electrodo metálico superior,¹³⁶ en este caso de plata (Ag). Como detalle destacable relacionado con la ingeniería del dispositivo, comentar que también se incluyó una capa de fluoruro de litio (LiF) en la cara posterior del sustrato de vidrio que contiene el electrodo de ITO a modo de recubrimiento antirreflejante.¹³⁷

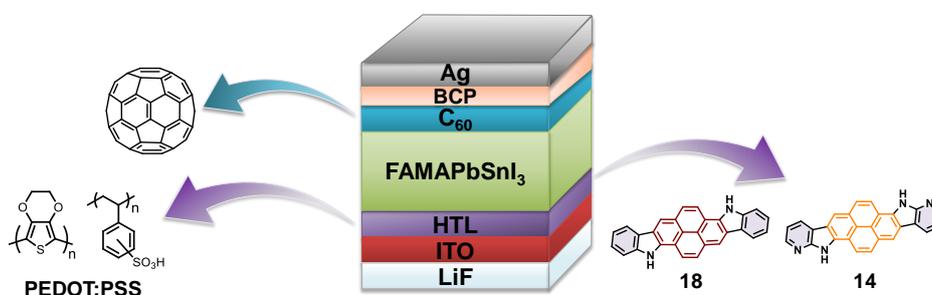


Figura 4.25. Esquema de las células solares de perovskita de Pb-Sn fabricadas y sus componentes. BCP: batocuproína; HTL: capa transportadora de huecos; ITO: óxido de indio y estaño.

Por lo que respecta a la correspondencia de niveles energéticos entre los materiales que integran el dispositivo fotovoltaico, la Figura 4.26 muestra el correcto alineamiento de todos los materiales comparados como HTLs con la banda de valencia de la perovskita, aunque cabe matizar la mayor proximidad a esta de la energía del HOMO del compuesto **14**. Este hecho puede ser favorable desde el punto de vista del transporte de huecos en el seno del dispositivo. Además de esto, las energías de los LUMOs de los derivados de pireno pueden considerarse suficientemente altas como para bloquear satisfactoriamente la transferencia de electrones fotogenerados en la perovskita hacia el electrodo de ITO.

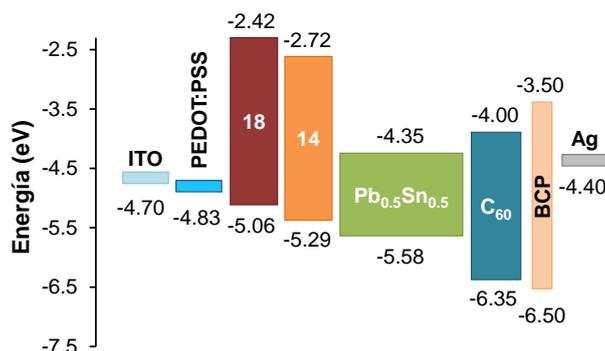


Figura 4.26. Diagrama de niveles energéticos de los materiales constituyentes del dispositivo. Valores de función de trabajo de PEDOT:PSS y de HOMO y LUMO de C₆₀ y batocuproína extraídos de las referencias 104, 138 y 139, respectivamente.

La Figura 4.27 muestra las curvas *J-V* estabilizadas de los dispositivos fabricados con la HTL de referencia y con los derivados **18** y **14**, así como sus correspondientes barridos de ida y vuelta, que denotan una ausencia casi total de histéresis. Asimismo, el mejor rendimiento ofrecido por los dispositivos que incorporan **18** y **14** frente a aquellos con PEDOT:PSS también se pudo confirmar al monitorizar la evolución de los parámetros del dispositivo cuando se aplica, bajo iluminación ininterrumpida, un voltaje constante igual al voltaje máximo (Figura 4.27f). En todos los casos, la PCE no experimentó ninguna variación apreciable respecto a su valor inicial durante el transcurso de la medida. Todos los parámetros característicos se resumen en la Tabla 4.3.

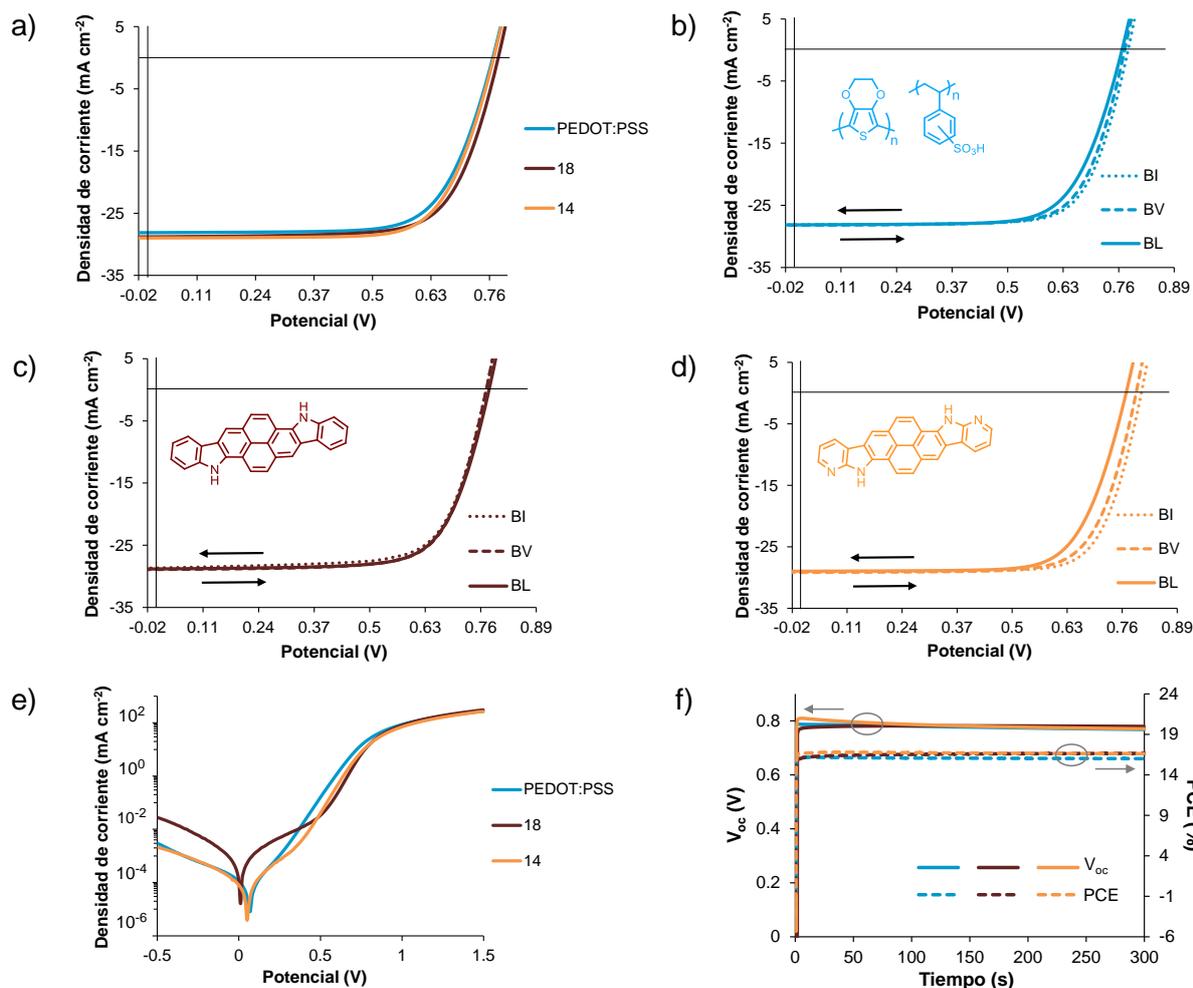


Figura 4.27. a) Curvas J-V estabilizadas de PEDOT:PSS, **18** y **14**. Barridos de ida y vuelta y barrido lento de las curvas J-V en condiciones de iluminación. b) PEDOT:PSS; c) **18**; d) **14**. BI: barrido de ida; BV: barrido de vuelta; BL: barrido lento; e) Curvas J-V registradas en la oscuridad en escala semilogarítmica; f) Evolución del voltaje de circuito abierto y PCE frente al tiempo bajo iluminación continua en el punto de máxima potencia.

El material de referencia, PEDOT:PSS, ofreció una eficiencia, corregida por la respuesta espectral, del 15.1%, con una J_{SC} de 27.6 mA cm⁻², un V_{OC} de 0.77 V y un FF de 0.71. Por su parte, la utilización de los derivados de pireno supuso una mejora de la eficiencia global del dispositivo, principalmente debido a un incremento de la fotocorriente registrada hasta un valor de 29.1 mA cm⁻². Así, en ambos casos se logró una PCE superior a la del dispositivo de control con un valor del 16.1%. No obstante, aunque las células solares tanto de **18** como de **14** dieron lugar a la misma eficiencia, llama la atención la distinta distribución estadística de sus parámetros, detallada en la Tabla 4.3 mediante los valores promedio de los parámetros y su correspondiente desviación estándar procedentes de la medida de cuarenta dispositivos. De esta manera, cabe resaltar la mayor dispersión de los resultados medidos para el derivado no autoensamblable **18**, que presentó una eficiencia media y una desviación estándar de $10.0 \pm 5.5\%$, mientras que el compuesto autoensamblable **14** proporcionó una

dispersión de los datos registrados mucho menor, con un valor medio de $13.8 \pm 2.1\%$. Por tanto, el uso de **14** como HTL mejoró significativamente la reproducibilidad de los dispositivos fabricados muy probablemente como consecuencia de la mayor robustez de este material. Asimismo, esta mayor resistencia sobre el electrodo de ITO también podría ser la responsable de las menores corrientes de fuga detectadas en las curvas densidad de corriente-potencial registradas en la oscuridad (Figura 4.27e) de las células solares que incluyen el compuesto **14**, muy similar a la de los dispositivos que incorporan PEDOT:PSS, frente a las del derivado **18**.

Tabla 4.3. Parámetros característicos extraídos de las curvas J-V estabilizadas bajo condiciones estándar de iluminación.

HTL	J_{sc} (mA cm ⁻²)	J_{sc}^{SR} (mA cm ⁻²) ^a	V_{oc} (V)	FF	PCE (%)	PCE ^{SR} (%) ^b
	28.1	27.6	0.77	0.71	15.3	15.1
PEDOT:PSS	(27.5 ± 0.69)	-	(0.74 ± 0.07)	(0.69 ± 0.07)	(14.2 ± 2.16)	-
	28.8	29.1	0.78	0.71	16.0	16.1
18	(24.29 ± 6.74)	-	(0.64 ± 0.18)	(0.58 ± 0.16)	(10.0 ± 5.49)	-
	29.0	29.1	0.77	0.72	16.0	16.1
14	(28.17 ± 1.01)	-	(0.73 ± 0.05)	(0.67 ± 0.06)	(13.8 ± 2.05)	-

^a J_{sc}^{SR} : valores obtenidos a partir de la integración del espectro de EQE. ^bPCE^{SR}: determinado a partir de J_{sc}^{SR} . Las filas no coloreadas hacen referencia a los valores promedio y las desviaciones estándar; Las filas coloreadas en azul indican los valores máximos. SR: respuesta espectral.

Como se puede comprobar en los espectros de EQE (Figura 4.28a), el aumento en 1.5 mA cm⁻² registrado en la J_{sc}^{SR} de los derivados moleculares respecto a PEDOT:PSS es el resultado de un incremento en la conversión de los fotones incidentes en electrones en las regiones comprendidas entre 300-400 nm, 500-700 nm y 850-950 nm. El hecho de que los derivados **18** y **14** muestren el mismo comportamiento en regiones espectrales específicas contrasta con lo observado para PEDOT:PSS, y podría estar relacionado con un efecto óptico derivado de los diferentes grosores de estas HTLs. Para comprobar esta afirmación se llevó a cabo una simulación de la fracción de fotones absorbidos por la capa activa de perovskita en el dispositivo incorporando una capa de PEDOT:PSS con un grosor de 50 nm o de 5 nm (Figura 4.28b). Estos estudios revelaron que la sustitución de la capa de PEDOT:PSS de 50 nm por una mucho más delgada de 5 nm va asociada a un aumento de la fracción de los fotones absorbidos en regiones espectrales concretas, lo que concuerda con los EQEs

experimentales. Así pues, podría decirse que la presencia de interferencias constructivas y la reducción de la absorción parásita de PEDOT:PSS en la zona del infrarrojo cercano, resultante del uso de una capa más fina de material, contribuye a ese incremento. En consecuencia, la utilización de 10 nm de **18** y **14** frente a los 50 nm de PEDOT:PSS podría ser el factor determinante del aumento de la fotocorriente registrada en sus dispositivos.^{140, 141}

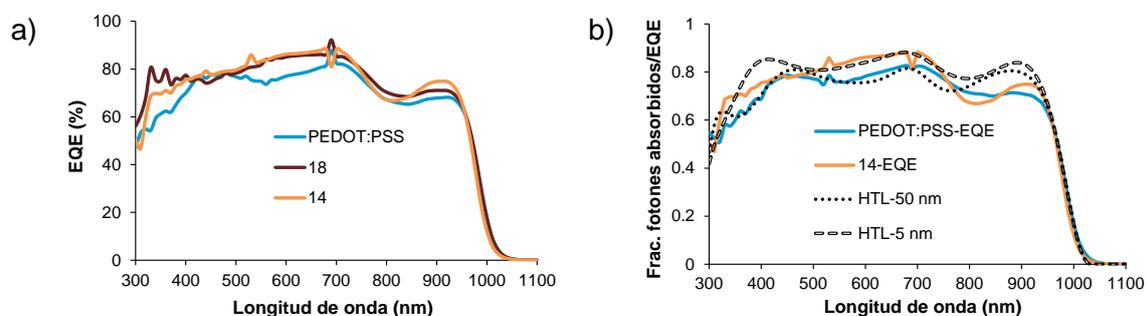


Figura 4.28. a) Espectro de EQE de los dispositivos con PEDOT:PSS y los sistemas poliheteroaromáticos **18** y **14**; b) Comparación de los espectros de EQE de PEDOT:PSS y **14** con la simulación de la fracción de fotones absorbidos en los dispositivos que incorporan una película de PEDOT:PSS de 50 nm y 5 nm (trazos discontinuos). La fracción de fotones absorbidos está multiplicada por 0.95.

Teniendo en cuenta la importancia de la morfología de la capa de perovskita en el funcionamiento de la célula solar, se procedió a la evaluación de la influencia de la HTL subyacente sobre las propiedades de las películas de la capa activa. Para ello, en primer lugar se recurrió a la microscopía electrónica de barrido con la intención de examinar la morfología superficial de dicha capa. Como revela la Figura 4.29, las tres muestras analizadas presentaron una morfología granular muy semejante, con una superficie compacta en la que no se aprecian huecos y cuyos granos tienen un tamaño de alrededor de 450 nm.

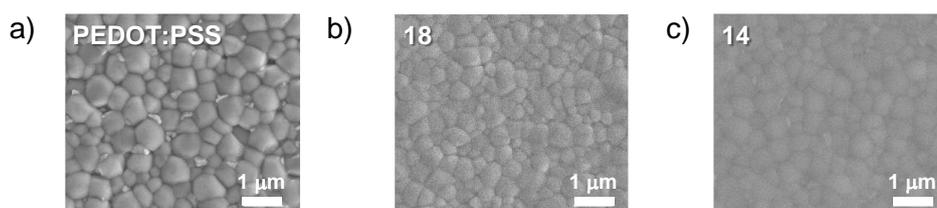


Figura 4.29. Imágenes de SEM de la superficie de la capa activa sobre: a) PEDOT:PSS; b) **18**; c) **14**.

Por otro lado, también se realizaron estudios de espectroscopia de absorción UV-vis-NIR y de difracción de rayos-X de las películas de $\text{FA}_{0.66}\text{MA}_{0.34}\text{Pb}_{0.5}\text{Sn}_{0.5}\text{I}_3$ depositadas sobre las distintas HTLs (Figura 4.30). Los espectros de absorción de dichas películas no presentaron diferencias significativas entre sí, independientemente de la HTL subyacente, y mostraron el onset próximo a 1000 nm, característico de esta capa activa de espaciado óptico estrecho. Por su parte, los difractogramas de las películas (Figura 4.30b) presentaron el mismo set de planos cristalográficos en todos los casos, indicativo de que la perovskita adopta

la misma estructura cúbica y que su cristalinidad no se ve afectada por el material interfacial sobre el que ha crecido.

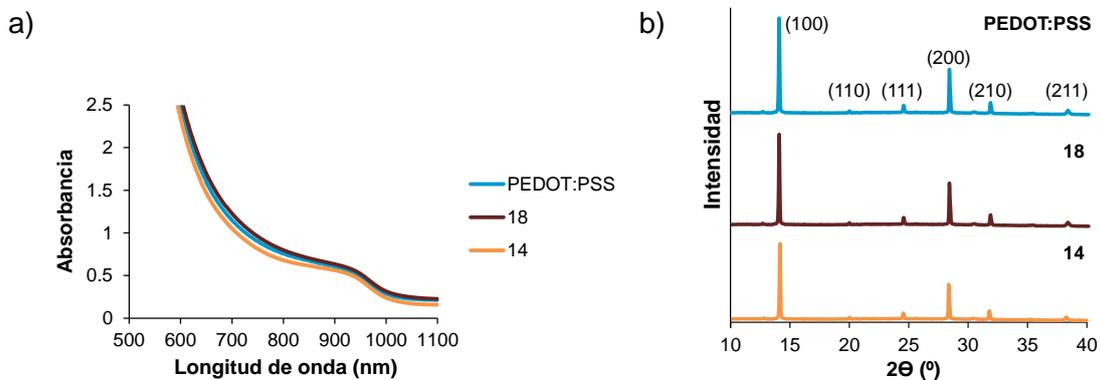


Figura 4.30. a) Espectros de absorción y b) difractogramas de rayos-X de las películas de $FA_{0.66}MA_{0.34}Pb_{0.5}Sn_{0.5}I_3$ sobre PEDOT:PSS, **18** y **14**. Entre paréntesis se indican los planos cristalográficos.

Como experimento adicional para comprobar la calidad de la película de la capa activa crecida sobre las distintas HTLs y la posible presencia de defectos y/o trampas con una energía inferior a la energía del espaciado óptico de la perovskita (1.23 eV) (defectos *intra-gap*), se registraron los espectros de eficiencia cuántica externa de alta sensibilidad de los dispositivos fabricados. Como se puede observar en la Figura 4.31, los espectros de los dispositivos que incluyen tanto PEDOT:PSS como **18** y **14** son prácticamente idénticos y en ningún caso se aprecian transiciones a energías inferiores a ~1.20 eV que permitan establecer diferencias entre los mismos. El grado de desorden energético de las distintas películas se pudo determinar a partir las energías de Urbach (E_U) extraídas del ajuste del tramo final del espectro en la región del *sub-bandgap*.^{142, 143} Dichas energías tuvieron un valor $E_U = 16.2 \pm 0.1$ meV para los dispositivos fabricados con las tres HTLs evaluadas, hecho que sugiere que la calidad de las películas de $FA_{0.66}MA_{0.34}Pb_{0.5}Sn_{0.5}I_3$ no se ve afectada por la naturaleza de la HTL utilizada.

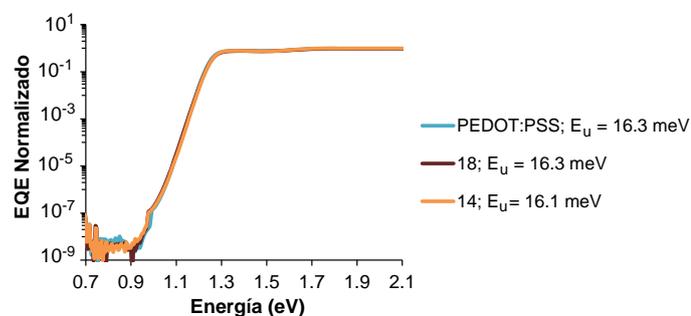


Figura 4.31. Espectros de EQE de alta sensibilidad para los dispositivos fabricados con las distintas HTLs.

A fin de recabar información adicional sobre los procesos de extracción de carga eléctrica se llevaron a cabo experimentos de fotocorriente transitoria (Figura 4.32).¹⁴⁴ Para ello, se monitorizó la respuesta temporal de la fotocorriente tras la aplicación de un pulso cuadrado de excitación con luz monocromática (543 nm) durante 50 μs manteniendo el dispositivo a cortocircuito (0 V). Nuevamente, las células solares fabricadas con las distintas HTLs exhibieron un comportamiento análogo. Así, se aprecia un rápido ascenso y estabilización de la fotocorriente a los pocos microsegundos del inicio de la iluminación que sugiere un rápido llenado de las trampas en el dispositivo.¹⁴⁵ Una vez cesa la iluminación, la fotocorriente medida experimentó un rápido decaimiento comparable para los tres materiales, cuyos tiempos de tránsito fueron de 0.96 μs para PEDOT:PSS y **18**, y de 0.90 μs para **14**. De acuerdo con estos valores, se pudo determinar una movilidad vertical de tránsito de portadores de carga¹⁴⁶ de $2.6 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ para PEDOT:PSS, $2.7 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ para el compuesto no autoensamblable **18** y de $2.9 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ para el derivado autoensamblable **14**, pudiéndose concluir que la extracción de carga no muestra diferencias notables entre la HTL comercial y la de los nuevos materiales moleculares evaluados.

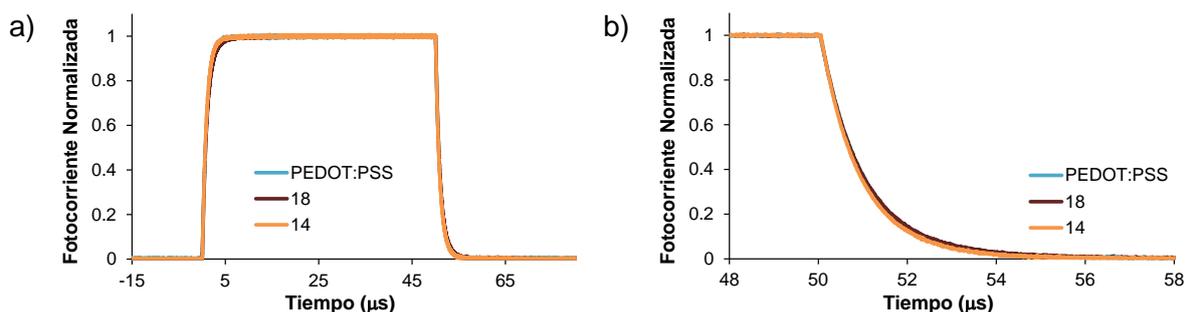


Figura 4.32. a) Respuesta de la fotocorriente tras aplicar un pulso cuadrado de luz monocromática (543 nm) de 50 μs , a 0 V; b) Ampliación de la caída de fotocorriente.

Para identificar el mecanismo de recombinación predominante en la célula solar, también se investigó la evolución de la corriente de cortocircuito y del voltaje de circuito abierto con la intensidad de la luz (Figura 4.33). Del mismo modo a como se ha venido observando en los experimentos descritos en los párrafos precedentes, no se apreciaron apenas diferencias en la dependencia de estos parámetros con la intensidad de la luz. En este sentido, se determinaron valores de α (Figura 4.33a), a partir de la expresión $J_{\text{SC}} = C\Phi^\alpha$, prácticamente iguales a la unidad para PEDOT:PSS ($\alpha = 0.997$), **18** ($\alpha = 1.005$) y **14** ($\alpha = 1.000$), atribuible a una reducida recombinación bimolecular sin la presencia de barreras energéticas o cargas espaciales que limiten los procesos de extracción de carga en los dispositivos.

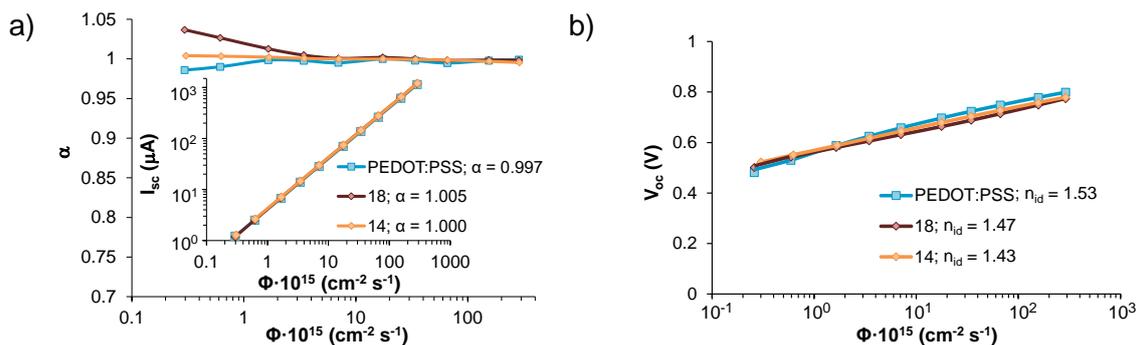


Figura 4.33. a) Dependencia con la intensidad de la luz de I_{sc} (gráfica central) en escala logarítmica y de α en escala semilogarítmica (gráfica externa) para PEDOT:PSS, **18** y **14**; b) Dependencia de V_{oc} con la intensidad de la luz en escala semilogarítmica.

Por lo que respecta a la dependencia del voltaje con la intensidad de la luz (Figura 4.33b), los factores de idealidad (n_{id}), estimados a partir de la pendiente de la gráfica de V_{oc} frente Φ en escala semilogarítmica, fueron de 1.53 para PEDOT:PSS, de 1.47 para la molécula no autoensamblable **18** y de 1.43 para la molécula autoensamblable **14**. Estos valores de n_{id} , parecen indicar que, independientemente de la HTL empleada, en las células solares fabricadas predomina un mecanismo de recombinación SRH mediado por trampas.

El correcto funcionamiento de los dispositivos fotovoltaicos quedó corroborado cuando se hicieron funcionar en modo inverso, como si se tratara de OLEDs, para medir los espectros de electroluminiscencia y la eficiencia cuántica externa de electroluminiscencia, con la finalidad de analizar los posibles efectos de la recombinación no radiativa. En este sentido, para estudiar dichos fenómenos se registraron tanto los espectros de electroluminiscencia (EL) como la eficiencia cuántica externa de electroluminiscencia (EQE_{EL}). Los espectros de EL (Figura 4.34a) no presentan diferencias en la posición de su máximo que, en todos los casos, se localiza a 1.25 eV. De forma análoga, los valores de EQE_{EL} correspondientes a un valor de densidad de corriente de inyección $J = 30 \text{ mA cm}^{-2}$ (similar a los valores de J_{sc} determinados previamente) se encuentran dentro del mismo orden de magnitud para las tres HTLs, siendo estos de $8.6 \cdot 10^{-4}$ para PEDOT:PSS, $3.4 \cdot 10^{-4}$ para **18** y $6.6 \cdot 10^{-4}$ para **14**. A partir de estos datos y utilizando la expresión $V_{oc} = V_{oc,rad} - (k_B T/e) \ln 1/\text{EQE}_{EL}$ (Ecuación 4.5), se estimaron unas pérdidas de voltaje asociadas a los procesos no radiativos, $\Delta V_{oc,nr}$, comprendidas entre 0.19 V y 0.21 V. Así pues, teniendo en cuenta que el límite radiativo del potencial de circuito abierto ($V_{oc,rad}$) es de 0.97 V para un espaciado óptico de 1.23 eV, como el correspondiente a la capa fotoactiva de $\text{FA}_{0.66}\text{MA}_{0.34}\text{Pb}_{0.5}\text{Sn}_{0.5}\text{I}_3$,¹⁰⁸ la diferencia entre $V_{oc,rad}$ y $\Delta V_{oc,nr}$ permitió calcular un V_{oc} teórico de 0.77 ± 0.01 V. Dicho valor presenta una muy buena correspondencia con los resultados experimentales obtenidos a partir de las curvas J - V que se recogen en la Figura 4.3.

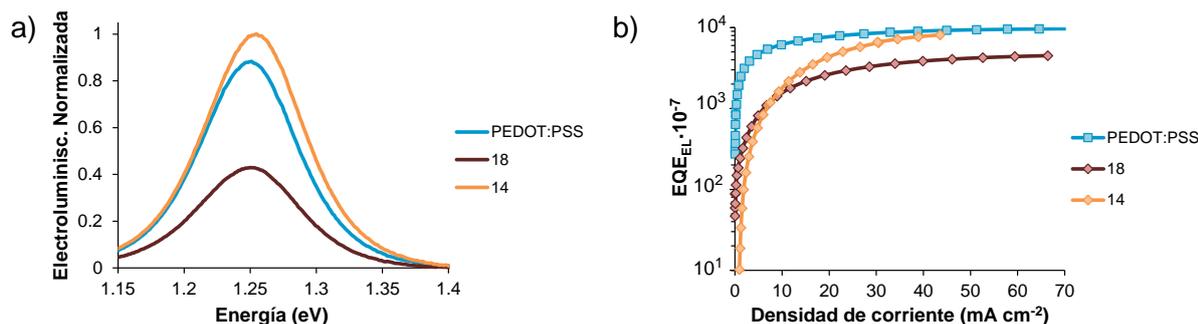


Figura 4.34. a) Espectros de electroluminiscencia; b) Eficiencia cuántica externa de electroluminiscencia frente a la densidad de corriente para los dispositivos con PEDOT:PSS y los derivados **18** y **14**.

Con el propósito de completar el análisis de las células solares fabricadas con los derivados de pireno, se examinó la evolución de su eficiencia con el tiempo tras su almacenamiento en la oscuridad bajo atmósfera de nitrógeno. Como se puede apreciar en la Figura 4.35, los dispositivos que incluyen PEDOT:PSS exhibieron una disminución apreciable de su eficiencia, hecho que podría asociarse a la degradación provocada por dicha HTL en la interfase con la perovskita.¹⁴⁷ Asimismo, llama la atención que la incorporación del derivado **18** como HTL también resultase en un acusado deterioro de la eficiencia del dispositivo. Por el contrario, la eficiencia de las células solares fabricadas con el compuesto autoensamblable **14** no mostró signos de degradación a lo largo del periodo de tiempo evaluado. De acuerdo con lo discutido con anterioridad, la mayor estabilidad de estos dispositivos podría estar relacionada con el efecto protector ejercido por la robusta red de enlaces de hidrógeno establecidos en este material que preserva a la perovskita de la degradación.

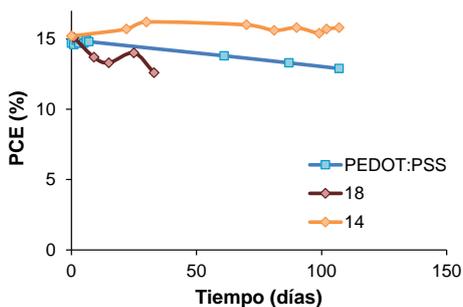


Figura 4.35 Evolución de la eficiencia con el tiempo de las células solares de Pb-Sn con arquitectura invertida.

4.7. Conclusiones

- El estudio comparativo de la serie de moléculas **22**, **7**, **16** y **10** ha permitido determinar que, desde el punto de vista del diseño molecular, la estructura centrosimétrica, en combinación con la ampliación de la superficie π -conjugada y el potencial del autoensamblaje mediante enlaces de hidrógeno recíprocos son características que han resultado ser beneficiosas para el desarrollo de capas transportadoras de huecos que, a su vez, han mejorado la eficiencia y la estabilidad de células solares de perovskita. Todas esas propiedades se han logrado reunir en el compuesto **10**.
- El compuesto **10** ha conducido prácticamente a los mismos valores de eficiencia tanto en dispositivos con arquitectura invertida (p-i-n) como convencional (n-i-p), superando incluso las prestaciones alcanzadas por las HTLs de referencia comerciales. Este comportamiento dual resulta excepcional y no nos consta que haya sido descrito previamente en la bibliografía pese al gran número de HTLs publicadas.
- Las capas transportadoras de huecos fabricadas con **10** no requieren del uso de dopantes y forman películas resistentes con grosores de 10-20 nm que admiten su depósito tanto debajo como encima de la capa fotoactiva de perovskita. Estas cualidades, unidas a una metodología sintética sencilla, permiten reducir los costes asociados a la fabricación de los dispositivos, aumentando su potencial de cara a una posible comercialización.
- La estrategia de diseño de HTLs basada en materiales moleculares autoensamblables con una estructura conjugada expandida se ha aplicado con éxito en células solares de perovskita híbrida Pb-Sn ($\text{FA}_{0.66}\text{MA}_{0.34}\text{Pb}_{0.5}\text{Sn}_{0.5}\text{I}_3$), con arquitectura invertida, como ha demostrado la comparación de los derivados de pireno **14** y **18**.
- El procesamiento de películas ultrafinas estables y sin defectos del compuesto **14** ha favorecido la modificación de las interferencias ópticas, mejorando la corriente fotogenerada para obtener mayores eficiencias que las resultantes de la HTL de PEDOT:PSS empleado como material de referencia.
- El autoensamblaje mediado por enlaces de hidrógeno del compuesto **14** confiere robustez a las películas sólidas de dicho material, mejorando sus prestaciones como capa transportadora de huecos y garantizando una buena reproducibilidad de los parámetros que caracterizan el funcionamiento de una célula solar.
- La sustitución de PEDOT:PSS por **14** mejora la estabilidad de las células solares de perovskita híbrida. Estos resultados ponen nuevamente de manifiesto los beneficios del

uso de materiales autoensamblables como capas interfaciales para el transporte selectivo de carga en dispositivos fotovoltaicos.

4.8. Referencias

1. S. Thomas and A. Thankappan, *Perovskite Photovoltaics. Basic to Advanced Concepts and Implementation*, Academic Press, 2018.
2. S. Yun, Y. Qin, A. R. Uhl, N. Vlachopoulos, M. Yin, D. Li, X. Han and A. Hagfeldt, *Energy Environ. Sci.*, 2018, **11**, 476-526.
3. H. D. Pham, T. C.-J. Yang, S. M. Jain, G. J. Wilson and P. Sonar, *Adv. Energy Mater.*, 2020, **10**, 1903326.
4. T. Ibn-Mohammed, S. C. L. Koh, I. M. Reaney, A. Acquaye, G. Schileo, K. B. Mustapha and R. Greenough, *Renew. Sust. Energ. Rev.*, 2017, **80**, 1321-1344.
5. J. A. Luceño-Sánchez, A. M. Díez-Pascual and R. Peña Capilla, *Int. J. Mol. Sci.*, 2019, **20**, 976.
6. A. Kojima, K. Teshima, Y. Shirai and T. Miyasaka, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, **131**, 6050-6051.
7. National Renewable Energy Laboratory (N.R.E.L.), Best Research-Cell Efficiency Chart. <https://www.nrel.gov/pv/assets/pdfs/cell-pv-eff-emergingpv-rev210726.pdf>, (2021).
8. W. Shockley and H. J. Queisser, *J. Appl. Phys.*, 1961, **32**, 510-519.
9. P. S. C. Schulze, A. J. Bett, M. Bivour, P. Caprioglio, F. M. Gerspacher, Ö. Ş. Kabaklı, A. Richter, M. Stollerfoht, Q. Zhang, D. Neher, M. Hermle, H. Hillebrecht, S. W. Glunz and J. C. Goldschmidt, *Sol. RRL*, 2020, **4**, 2000152.
10. L. Meng, J. You and Y. Yang, *Nat. Commun.*, 2018, **9**, 5265.
11. E. Wei-Guang Diao and P. Chao-Yu Chen, *Perovskite Solar Cells: Principle, Materials and Devices*, World Scientific, 2017.
12. S. R. Raga, Y. Jiang, L. K. Ono and Y. Qi, *Energy Technol.*, 2017, **5**, 1750-1761.
13. I. Mesquita, L. Andrade and A. Mendes, *Renew. Sust. Energ. Rev.*, 2018, **82**, 2471-2489.
14. H.-S. Kim, S. H. Im and N.-G. Park, *J. Phys. Chem. C*, 2014, **118**, 5615-5625.
15. T. Salim, S. Sun, Y. Abe, A. Krishna, A. C. Grimsdale and Y. M. Lam, *J. Mater. Chem, A*, 2015, **3**, 8943-8969.
16. D. Zhou, T. Zhou, Y. Tian, X. Zhu and Y. Tu, *J. Nanomater.*, 2018, **2018**, 1-15.
17. S. Song, R. Hill, K. Choi, K. Wojciechowski, S. Barlow, J. Leisen, H. J. Snaith, S. R. Marder and T. Park, *Nano Energy*, 2018, **49**, 324-332.
18. N.-G. Park, M. Grätzel and T. Miyasaka, *Organic-Inorganic Halide Perovskite Photovoltaics: From Fundamentals to Device Architectures*, Springer International Publishing 2016.

19. X. Jiang, Z. Yu, Y. Zhang, J. Lai, J. Li, G. G. Gurzadyan, X. Yang and L. Sun, *Sci. Rep.*, 2017, **7**, 42564-42573.
20. J. Urieta-Mora, I. García-Benito, A. Molina-Ontoria and N. Martín, *Chem. Soc. Rev.*, 2018, **47**, 8541-8571.
21. S.-K. Kim, H.-J. Seok, D.-H. Kim, D.-H. Choi, S.-J. Nam, S.-C. Kim and H.-K. Kim, *RSC Adv.*, 2020, **10**, 43847-43852.
22. L. Calió, C. Momblona, L. Gil-Escrig, S. Kazim, M. Sessolo, Á. Sastre-Santos, H. J. Bolink and S. Ahmad, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 2017, **163**, 237-241.
23. A. Singh, S. K. Gupta and A. Garg, *Sci. Rep.*, 2017, **7**, 1775-1787.
24. H. Wang, Z. Yu, X. Jiang, J. Li, B. Cai, X. Yang and L. Sun, *Energy Technol.*, 2017, **5**, 1836-1843.
25. I. S. Yang, S. Lee, J. Choi, M. T. Jung, J. Kim and W. I. Lee, *J. Mater. Chem, A*, 2019, **7**, 6028-6037.
26. H. D. Pham, T. C. J. Yang, S. M. Jain, G. J. Wilson and P. Sonar, *Adv. Energy Mater.*, 2020, **10**, 1903326.
27. J. Lu, A. D. Scully, J. Sun, B. Tan, A. S. R. Chesman, S. Ruiz Raga, L. Jiang, X. Lin, N. Pai, W. Huang, Y. B. Cheng, U. Bach and A. N. Simonov, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2019, **10**, 4675-4682.
28. S. Gangala and R. Misra, *J. Mater. Chem, A*, 2018, **6**, 18750-18765.
29. H. Zhu, Z. Shen, L. Pan, J. Han, F. T. Eickemeyer, Y. Ren, X. Li, S. Wang, H. Liu, X. Dong, S. M. Zakeeruddin, A. Hagfeldt, Y. Liu and M. Grätzel, *ACS Energy Lett.*, 2021, **6**, 208-215.
30. Y. Wang, W. Chen, L. Wang, B. Tu, T. Chen, B. Liu, K. Yang, C. W. Koh, X. Zhang, H. Sun, G. Chen, X. Feng, H. Y. Woo, A. B. Djurišić, Z. He and X. Guo, *Adv. Mater.*, 2019, **31**, 1902781.
31. R. Chen, T. Bu, J. Li, W. Li, P. Zhou, X. Liu, Z. Ku, J. Zhong, Y. Peng, F. Huang, Y.-B. Cheng and Z. Fu, *ChemSusChem*, 2018, **11**, 1467-1473.
32. J. Wang, H. Zhang, B. Wu, Z. Wang, Z. Sun, S. Xue, Y. Wu, A. Hagfeldt and M. Liang, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2019, **58**, 15721-15725.
33. E. Aktas, N. Phung, H. Köbler, D. A. González, M. Méndez, I. Kafedjiska, S.-H. Turren-Cruz, R. Wenzsch, I. Laueremann, A. Abate and E. Palomares, *Energy Environ. Sci.*, 2021, **14**, 3976-3985.
34. B. Wang, Q. Zeng, Z. Sun, S. Xue and M. Liang, *Dyes Pigments*, 2019, **165**, 81-89.
35. X. Jiang, D. Wang, Z. Yu, W. Ma, H.-B. Li, X. Yang, F. Liu, A. Hagfeldt and L. Sun, *Adv. Energy Mater.*, 2019, **9**, 1803287.

Capítulo 4

36. J. Liu, Y. Wu, C. Qin, X. Yang, T. Yasuda, A. Islam, K. Zhang, W. Peng, W. Chen and L. Han, *Energy Environ. Sci.*, 2014, **7**, 2963-2967.
37. Q. Jiang, Y. Zhao, X. Zhang, X. Yang, Y. Chen, Z. Chu, Q. Ye, X. Li, Z. Yin and J. You, *Nat. Photon.*, 2019, **13**, 460-466.
38. W.-J. Yin, T. Shi and Y. Yan, *Adv. Mater.*, 2014, **26**, 4653-4658.
39. J. H. Noh, S. H. Im, J. H. Heo, T. N. Mandal and S. I. Seok, *Nano Lett.*, 2013, **13**, 1764-1769.
40. Y.-C. Hsiao, T. Wu, M. Li, Q. Liu, W. Qin and B. Hu, *J. Mater. Chem, A*, 2015, **3**, 15372-15385.
41. C. Wehrenfennig, G. E. Eperon, M. B. Johnston, H. J. Snaith and L. M. Herz, *Adv. Mater.*, 2014, **26**, 1584-1589.
42. S. D. Stranks, G. E. Eperon, G. Grancini, C. Menelaou, M. J. P. Alcocer, T. Leijtens, L. M. Herz, A. Petrozza and H. J. Snaith, *Science*, 2013, **342**, 341.
43. S. Dastidar, S. Li, S. Y. Smolin, J. B. Baxter and A. T. Fafarman, *ACS Energy Lett.*, 2017, **2**, 2239-2244.
44. Z. Song, S. C. Waththage, A. B. Phillips and M. J. Heben, *J. Photon. Energy*, 2016, **6**, 022001-022025.
45. D. Shi, V. Adinolfi, R. Comin, M. Yuan, E. Alarousu, A. Buin, Y. Chen, S. Hoogland, A. Rothenberger, K. Katsiev, Y. Losovyj, X. Zhang, P. A. Dowben, O. F. Mohammed, E. H. Sargent and O. M. Bakr, *Science*, 2015, **347**, 519.
46. M. I. Ahmed, A. Habib and S. S. Javaid, *Int. J. Photoenergy*, 2015, **2015**, 1-13.
47. W. Ke and M. G. Kanatzidis, *Nat. Commun.*, 2019, **10**, 965.
48. M. L. Petrus, J. Schlipf, C. Li, T. P. Gujar, N. Giesbrecht, P. Müller-Buschbaum, M. Thelakkat, T. Bein, S. Hüttner and P. Docampo, *Adv. Energy Mater.*, 2017, **7**, 1700264.
49. F. Enrichi and G. Righini, *Solar Cells and Light Management: Materials, Strategies and Sustainability*, Elsevier, 2020.
50. G. Grancini, C. Roldan-Carmona, I. Zimmermann, E. Mosconi, X. Lee, D. Martineau, S. Narbey, F. Oswald, F. De Angelis, M. Grätzel and M. K. Nazeeruddin, *Nat. Commun.*, 2017, **8**, 15684-15692.
51. A. Mahapatra, D. Prochowicz, M. M. Tavakoli, S. Trivedi, P. Kumar and P. Yadav, *J. Mater. Chem, A*, 2020, **8**, 27-54.
52. S. K. Jung, D. S. Lee, M. H. Ann, S. H. Im, J. H. Kim and O. P. Kwon, *ChemSusChem*, 2018, **11**, 3882-3892.
53. L. Lin, T. W. Jones, T. C.-J. Yang, N. W. Duffy, J. Li, L. Zhao, B. Chi, X. Wang and G. J. Wilson, *Adv. Funct. Mater.*, 2021, **31**, 2008300.

54. H.-H. Wang, Q. Chen, H. Zhou, L. Song, Z. S. Louis, N. D. Marco, Y. Fang, P. Sun, T.-B. Song, H. Chen and Y. Yang, *J. Mater. Chem, A*, 2015, **3**, 9108-9115.
55. P. Zhang, J. Wu, T. Zhang, Y. Wang, D. Liu, H. Chen, L. Ji, C. Liu, W. Ahmad, Z. D. Chen and S. Li, *Adv. Mater.*, 2018, **30**, 1703737.
56. J. Y. Kim, J.-W. Lee, H. S. Jung, H. Shin and N.-G. Park, *Chem. Rev.*, 2020, **120**, 7867-7918.
57. M. A. Green, A. Ho-Baillie and H. J. Snaith, *Nat. Photon.*, 2014, **8**, 506-514.
58. A. A. Said, J. Xie and Q. Zhang, *Small*, 2019, **15**, 1900854.
59. L. Gil-Escrig, C. Momblona, M. Sessolo and H. J. Bolink, *J. Mater. Chem, A*, 2016, **4**, 3667-3672.
60. X. Meng, Y. Bai, S. Xiao, T. Zhang, C. Hu, Y. Yang, X. Zheng and S. Yang, *Nano Energy*, 2016, **30**, 341-346.
61. S.-K. Jung, J. H. Heo, D. W. Lee, S.-C. Lee, S.-H. Lee, W. Yoon, H. Yun, S. H. Im, J. H. Kim and O. P. Kwon, *Adv. Funct. Mater.*, 2018, **28**, 1800346.
62. J. Miao, Z. Hu, M. Liu, M. Umair Ali, O. Goto, W. Lu, T. Yang, Y. Liang and H. Meng, *Org. Electron.*, 2018, **52**, 200-205.
63. J. Jiang, Z. Jin, J. Lei, Q. Wang, X. Zhang, J. Zhang, F. Gao and S. Liu, *J. Mater. Chem, A*, 2017, **5**, 9514-9522.
64. M. Zhang, J. Zhu, K. Liu, G. Zheng, G. Zhao, L. Li, Y. Meng, T. Guo, H. Zhou and X. Zhan, *J. Mater. Chem, A*, 2017, **5**, 24820-24825.
65. D. Zhao, Z. Zhu, M.-Y. Kuo, C.-C. Chueh and A. K. Y. Jen, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2016, **55**, 8999-9003.
66. R. Xu, L. Min, Z. Qi, X. Zhang, J. Jian, Y. Ji, F. Qian, J. Fan, C. Kan, H. Wang, W. Tian, L. Li, W. Li and H. Yang, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2020, **12**, 16462-16468.
67. Y. Zhang, S. W. Ng, X. Lu and Z. Zheng, *Chem. Rev.*, 2020, **120**, 2049-2122.
68. A. I. Hofmann, E. Cloutet and G. Hadziioannou, *Adv. Electron. Mater.*, 2018, **4**, 1700412.
69. K. Sun, P. Li, Y. Xia, J. Chang and J. Ouyang, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2015, **7**, 15314-15320.
70. R. V. Salvatierra, C. E. Cava, L. S. Roman and A. J. G. Zarbin, *Adv. Funct. Mater.*, 2013, **23**, 1490-1499.
71. N. Marinova, S. Valero and J. L. Delgado, *J. Colloid Interface Sci.*, 2017, **488**, 373-389.
72. D. Bae, A. Palmstrom, K. Roelofs, B. Mei, I. Chorkendorff, S. F. Bent and P. C. Vesborg, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2016, **8**, 14301-14306.
73. J. Ali, Y. Li, P. Gao, T. Hao, J. Song, Q. Zhang, L. Zhu, J. Wang, W. Feng, H. Hu and F. Liu, *Nanoscale*, 2020, **12**, 5719-5745.

Capítulo 4

74. T. S. Sherkar, C. Momblona, L. Gil-Escrig, J. Avila, M. Sessolo, H. J. Bolink and L. J. A. Koster, *ACS Energy Lett.*, 2017, **2**, 1214-1222.
75. S. Shao and M. A. Loi, *Adv. Mater. Interfaces*, 2019, **7**, 1901469.
76. V. Fthenakis and P. A. Lynn., *Electricity from Sunlight: Photovoltaic-Systems Integration and Sustainability*, Wiley, 2018.
77. O. Ostroverkhova, *Handbook of Organic Materials for Electronic and Photonic Devices*, Woodhead Publishing, Segunda edn., 2019.
78. S. Ryu, J. H. Noh, N. J. Jeon, Y. Chan Kim, W. S. Yang, J. Seo and S. I. Seok, *Energy Environ. Sci.*, 2014, **7**, 2614-2618.
79. I. Gelmetti, N. F. Montcada, A. Pérez-Rodríguez, E. Barrena, C. Ocal, I. García-Benito, A. Molina-Ontoria, N. Martín, A. Vidal-Ferran and E. Palomares, *Energy Environ. Sci.*, 2019, **12**, 1309-1316.
80. F. Gao, *Advanced Nanomaterials for Solar Cells and Light Emitting Diodes*, Elsevier, 2019.
81. American Society for Testing and Materials (ASTM). G173-03. Standard Tables for Reference Solar Spectral Irradiances: Direct Normal and Hemispherical on 37° Tilted Surface. West Conshohocken, PA, USA, (2012).
82. O. Almora, D. Baran, G. C. Bazan, C. Berger, C. I. Cabrera, K. R. Catchpole, S. Erten-Ela, F. Guo, J. Hauch, A. W. Y. Ho-Baillie, T. J. Jacobsson, R. A. J. Janssen, T. Kirchartz, N. Kopidakis, Y. Li, M. A. Loi, R. R. Lunt, X. Mathew, M. D. McGehee, J. Min, D. B. Mitzi, M. K. Nazeeruddin, J. Nelson, A. F. Nogueira, U. W. Paetzold, N.-G. Park, B. P. Rand, U. Rau, H. J. Snaith, E. Unger, L. Vaillant-Roca, H.-L. Yip and C. J. Brabec, *Adv. Energy Mater.*, 2021, **11**, 2002774.
83. M. Más-Montoya, P. Gómez, D. Curiel, I. da Silva, J. Wang and R. A. J. Janssen, *Chem. Eur. J.*, 2020, **26**, 10276-10282.
84. M. Más-Montoya, J. P. Cerón-Carrasco, S. Hamao, R. Eguchi, Y. Kubozono, A. Tárraga and D. Curiel, *J. Mater. Chem. C*, 2017, **5**, 7020-7027.
85. M. Sajedi Alvar, P. W. M. Blom and G.-J. A. H. Wetzelaer, *Nat. Commun.*, 2020, **11**, 4023.
86. N. F. Mott and R. W. Gurney, *Electronic Processes in Ionic Crystals*, Oxford, 1940.
87. P. N. Murgatroyd, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 1970, **3**, 151-156.
88. J. Seo, S. Park, Y. Chan Kim, N. J. Jeon, J. H. Noh, S. C. Yoon and S. I. Seok, *Energy Environ. Sci.*, 2014, **7**, 2642-2646.
89. T. Liu, K. Chen, Q. Hu, R. Zhu and Q. Gong, *Adv. Energy Mater.*, 2016, **6**, 1600457.
90. T. Liu, F. Jiang, F. Qin, W. Meng, Y. Jiang, S. Xiong, J. Tong, Z. Li, Y. Liu and Y. Zhou, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2016, **8**, 33899-33906.

91. N. K. Tailor, M. Abdi-Jalebi, V. Gupta, H. Hu, M. I. Dar, G. Li and S. Satapathi, *J. Mater. Chem, A*, 2020, **8**, 21356-21386.
92. M. U. Rothmann, W. Li, J. Etheridge and Y.-B. Cheng, *Adv. Energy Mater.*, 2017, **7**, 1700912.
93. F. Wang, S. Bai, W. Tress, A. Hagfeldt and F. Gao, *npj Flex. Electron.*, 2018, **2**, 22.
94. J. Hidalgo, A.-F. Castro-Méndez and J.-P. Correa-Baena, *Adv. Energy Mater.*, 2019, **9**, 1900444.
95. X. Ren, Z. Yang, D. Yang, X. Zhang, D. Cui, Y. Liu, Q. Wei, H. Fan and S. Liu, *Nanoscale*, 2016, **8**, 3816-3822.
96. R. Long, J. Liu and O. V. Prezhdo, *J. Am. Chem. Soc.*, 2016, **138**, 3884-3890.
97. L. Contreras-Bernal, M. Salado, A. Todinova, L. Calio, S. Ahmad, J. Idígoras and J. A. Anta, *J. Phys. Chem. C*, 2017, **121**, 9705-9713.
98. L. J. A. Koster, V. D. Mihailetschi, H. Xie and P. W. M. Blom, *Appl. Phys. Lett.*, 2005, **87**, 203502.
99. G. Lakhwani, A. Rao and R. H. Friend, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 2014, **65**, 557-581.
100. S. R. Cowan, A. Roy and A. J. Heeger, *Phys. Rev. B*, 2010, **82**, 245207.
101. W. Tress, M. Yavari, K. Domanski, P. Yadav, B. Niesen, J. P. Correa Baena, A. Hagfeldt and M. Grätzel, *Energy Environ. Sci.*, 2018, **11**, 151-165.
102. W. Tress, *Adv. Energy Mater.*, 2017, **7**, 1602358.
103. K. Tvingstedt, L. Gil-Escrig, C. Momblona, P. Rieder, D. Kiermasch, M. Sessolo, A. Baumann, H. J. Bolink and V. Dyakonov, *ACS Energy Lett.*, 2017, **2**, 424-430.
104. B. J. Bruijnaers, E. Schiepers, C. H. L. Weijtens, S. C. J. Meskers, M. M. Wienk and R. A. J. Janssen, *J. Mater. Chem, A*, 2018, **6**, 6882-6890.
105. T. Kirchartz, J. A. Márquez, M. Stolterfoht and T. Unold, *Adv. Energy Mater.*, 2020, **10**, 1904134.
106. W. Tress, N. Marinova, O. Inganäs, M. K. Nazeeruddin, S. M. Zakeeruddin and M. Grätzel, *Adv. Energy Mater.*, 2015, **5**, 1400812.
107. S. D. Stranks, *ACS Energy Lett.*, 2017, **2**, 1515-1525.
108. S. Rühle, *Sol. Energy*, 2016, **130**, 139-147.
109. K. Tvingstedt, O. Malinkiewicz, A. Baumann, C. Deibel, H. J. Snaith, V. Dyakonov and H. J. Bolink, *Sci. Rep.*, **14**, 6071.
110. V. D'Innocenzo, A. R. Srimath Kandada, M. De Bastiani, M. Gandini and A. Petrozza, *J. Am. Chem. Soc.*, 2014, **136**, 17730-17733.
111. S. Mastroianni, F. D. Heinz, J. H. Im, W. Veurman, M. Padilla, M. C. Schubert, U. Würfel, M. Grätzel, N. G. Park and A. Hinsch, *Nanoscale*, 2015, **7**, 19653-19662.

Capítulo 4

112. F. Lamberti, T. Gatti, E. Cescon, R. Sorrentino, A. Rizzo, E. Menna, G. Meneghesso, M. Meneghetti, A. Petrozza and L. Franco, *Chem*, 2019, **5**, 1806-1817.
113. J. Wang, K. Datta, C. H. L. Weijtens, M. M. Wienk and R. A. J. Janssen, *Adv. Funct. Mater.*, 2019, **29**, 1905883.
114. B. T. Feleki, S. Chandrashekar, R. K. M. Bouwer, M. M. Wienk and R. A. J. Janssen, *Sol. RRL*, 2020, **4**, 2000385.
115. J.-M. Wang, Z.-K. Wang, M. Li, C.-C. Zhang, L.-L. Jiang, K.-H. Hu, Q.-Q. Ye and L.-S. Liao, *Adv. Energy Mater.*, 2018, **8**, 1701688.
116. W.-L. Tsai, W.-H. Lee, C.-Y. Chen, S.-Y. Hsiao, Y.-J. Shiau, B.-W. Hsu, Y.-C. Lee and H.-W. Lin, *Nano Energy*, 2017, **41**, 681-686.
117. R. Grisorio, R. Iacobellis, A. Listorti, L. De Marco, M. P. Cipolla, M. Manca, A. Rizzo, A. Abate, G. Gigli and G. P. Suranna, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2017, **9**, 24778-24787.
118. S. Béchu, M. Ralairisoa, A. Etcheberry and P. Schulz, *Adv. Energy Mater.*, 2020, **10**, 1904007.
119. R. J. J. Jansen and H. van Bekkum, *Carbon*, 1995, **33**, 1021-1027.
120. P. S. Bagus, F. Illas and J. Casanovas, *Chem. Phys. Lett.*, 1997, **272**, 168-172.
121. D. Y. Osadchii, A. I. Olivos-Suarez, A. V. Bavykina and J. Gascon, *Langmuir*, 2017, **33**, 14278-14285.
122. B. Chen, P. N. Rudd, S. Yang, Y. Yuan and J. Huang, *Chem. Soc. Rev.*, 2019, **48**, 3842-3867.
123. P. Gómez, J. Wang, M. Más-Montoya, D. Bautista, C. H. L. Weijtens, D. Curiel and R. A. J. Janssen, *Sol. RRL*, 2021, DOI: 10.1002/solr.202100454.
124. G. Schileo and G. Grancini, *J. Mater. Chem. C*, 2021, **9**, 67-76.
125. T. Zhu, Y. Yang and X. Gong, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2020, **12**, 26776-26811.
126. G. Nasti and A. Abate, *Adv. Energy Mater.*, 2020, **10**, 1902467.
127. Q. Chen, J. Wu, J. T. Matondo, L. Bai, D. M. Maurice and M. Guli, *Sol. RRL*, 2020, **4**, 2000584.
128. S. Gu, R. Lin, Q. Han, Y. Gao, H. Tan and J. Zhu, *Adv. Mater.*, 2020, **32**, 1907392.
129. J. Werner, T. Moot, T. A. Gossett, I. E. Gould, A. F. Palmstrom, E. J. Wolf, C. C. Boyd, M. F. A. M. van Hest, J. M. Luther, J. J. Berry and M. D. McGehee, *ACS Energy Lett.*, 2020, **5**, 1215-1223.
130. A. M. Igual-Muñoz, A. Castillo, C. Dreessen, P. P. Boix and H. J. Bolink, *ACS Appl. Energy Mater.*, 2020, **3**, 2755-2761.
131. G. Xu, P. Bi, S. Wang, R. Xue, J. Zhang, H. Chen, W. Chen, X. Hao, Y. Li and Y. Li, *Adv. Funct. Mater.*, 2018, **28**, 1804427.

132. H. Tang, Y. Shang, W. Zhou, Z. Peng and Z. Ning, *Sol. RRL*, 2019, **3**, 1800256.
133. S. Shao, Y. Cui, H. Duim, X. Qiu, J. Dong, G. H. ten Brink, G. Portale, R. C. Chiechi, S. Zhang, J. Hou and M. A. Loi, *Adv. Mater.*, 2018, **30**, 1803703.
134. A. M. Igual-Muñoz, J. Ávila, P. P. Boix and H. J. Bolink, *Sol. RRL*, 2020, **4**, 1900283.
135. J. Song, W. Hu, Z. Li, X.-F. Wang and W. Tian, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 2020, **207**, 110351.
136. N. Shibayama, H. Kanda, T. W. Kim, H. Segawa and S. Ito, *APL Materials*, 2019, **7**, 031117.
137. S. Laalioui, K. B. Alaoui, H. A. Dads, K. E. Assali, B. Ikken and A. Outzourhit, *Rev. Adv. Mater. Sci.*, 2020, **59**, 10-25.
138. H. Yoshida, *J. Phys. Chem. C*, 2014, **118**, 24377-24382.
139. H. Yoshida, *J. Phys. Chem. C*, 2015, **119**, 24459-24464.
140. M. E. Calvo, *J. Mater. Chem, A*, 2017, **5**, 20561-20578.
141. M. Koç, W. Soltanpoor, G. Bektaş, H. J. Bolink and S. Yerci, *Adv. Optical Mater.*, 2019, **7**, 1900944.
142. A. Al-Ashouri, A. Magomedov, M. Roß, M. Jošt, M. Talaikis, G. Chistiakova, T. Bertram, J. A. Márquez, E. Köhnen, E. Kasparavičius, S. Levenco, L. Gil-Escrig, C. J. Hages, R. Schlatmann, B. Rech, T. Malinauskas, T. Unold, C. A. Kaufmann, L. Korte, G. Niaura, V. Getautis and S. Albrecht, *Energy Environ. Sci.*, 2019, **12**, 3356-3369.
143. P. Hierrezuelo-Cardet, A. F. Palechor-Ocampo, J. Caram, F. Ventosinos, D. Pérez-del-Rey, H. J. Bolink and J. A. Schmidt, *J. Appl. Phys.*, 2020, **127**, 235501.
144. T. Wang, T. Fang, X. Li, L. Xu and J. Song, *J. Phys. Chem. C*, 2021, **125**, 5475-5484.
145. Z. Li and C. R. McNeill, *J. Appl. Phys.*, 2011, **109**, 074513.
146. Y. Shao, Z. Xiao, C. Bi, Y. Yuan and J. Huang, *Nat. Commun.*, 2014, **5**, 5784.
147. R. Prasanna, T. Leijtens, S. P. Dunfield, J. A. Raiford, E. J. Wolf, S. A. Swifter, J. Werner, G. E. Eperon, C. de Paula, A. F. Palmstrom, C. C. Boyd, M. F. A. M. van Hest, S. F. Bent, G. Teeter, J. J. Berry and M. D. McGehee, *Nat. Energy*, 2019, **4**, 939-947.

Capítulo 5

Autoensamblaje Bidimensional en Superficie

En este capítulo se presentará la síntesis y caracterización estructural de un compuesto tripodal π -expandido, benzotri(7-azaindol), que corresponde a una molécula inédita dentro de la familia de los heterotruxenos. La peculiaridad de esta molécula radica en su simetría C_{3h} y la presencia de seis grupos dadores y aceptores de enlaces de hidrógeno complementarios, incorporados al esqueleto π -conjugado siguiendo la metodología puesta a punto en capítulos precedentes. A través de este innovador diseño se ha estudiado la fisisorción de este derivado con la finalidad de comprobar la utilidad de la estrategia de autoensamblaje supramolecular para la obtención de materiales bidimensionales. La caracterización morfológica de las monocapas depositadas sobre una superficie de Au(111) se ha llevado a cabo mediante difracción de electrones de baja energía (LEED), microscopía de barrido y efecto túnel (STM) y cálculos computacionales. Como resultado de la adsorción de las moléculas, estas adquieren quiralidad superficial, observándose dos enantiómeros que, por efecto del autoensamblaje dirigido a través de enlaces de hidrógeno, forman dominios homoquirales que confirman la capacidad de esta molécula para autoorganizarse estereoespecíficamente, dando lugar a un proceso de resolución espontánea.

5.1. Introducción

El control de la materia en la escala nanométrica para la obtención de materiales y dispositivos funcionales representa la esencia misma de la nanotecnología. Sin embargo, la manipulación de moléculas o átomos en la nanoescala supone un desafío difícilmente accesible.¹ Así pues, el diseño de moléculas adecuadamente funcionalizadas, y la aplicación de los principios de la Química Supramolecular para controlar el autoensamblaje de arquitecturas bidimensionales en superficie podría convertirse en una estrategia idónea para la adquisición de materiales ordenados siguiendo una metodología “bottom-up”.^{2,3} La Química Supramolecular, basada en la modulación de las interacciones no covalentes, ha alcanzado un nivel de desarrollo tan avanzado que ha contribuido a la generación de aplicaciones innovadoras no sólo en el ámbito de la Química, sino también en áreas como la Biología, la Física o la Ciencia de los Materiales, como se pone de manifiesto en la producción de sensores⁴ y biosensores,⁵ fármacos,⁶ materiales semiconductores,⁷ etc. Esta investigación aplicada se ha centrado de forma mayoritaria en estudios realizados en disolución, aunque de igual forma han ido ganando interés los estudios en estado sólido. Sirva como ejemplo la investigación enmarcada en el ámbito de la ingeniería de cristales⁸ o el reciente avance en materiales porosos (*organic frameworks*),⁹ donde los procesos de autoensamblaje cobran una relevancia incuestionable. Asimismo, en los últimos años ha emergido la atracción por el desarrollo de la Química Supramolecular en superficie, puesto que ofrece un entorno único para estudiar los agregados supramoleculares en los que, además de las interacciones molécula-molécula, necesariamente se debe tener en consideración las interacciones molécula-sustrato.¹⁰ El autoensamblaje en superficie puede acontecer mediante un proceso de quimisorción (adsorción a través de la formación de enlaces químicos entre molécula y sustrato) o fisorción (adsorción débil de las moléculas sobre la superficie). Centrando nuestra atención en este último caso, si tenemos en cuenta que las interacciones que prevalecen con el sustrato son de tipo van der Waals,¹¹ las propiedades físicas y químicas inherentes a la superficie pueden condicionar las características de la capa molecular fisorbida. Así, resulta preciso alcanzar un sutil compromiso entre dichas interacciones y aquellas que se establezcan dentro de la monocapa, cuya nanoestructura dependerá del diseño molecular y del tipo de interacción no covalente empleada para inducir el proceso de autoensamblaje espontáneo en superficie. Lógicamente, las condiciones de procesamiento de las monocapas, como pueden ser la temperatura, la presión de vacío o el disolvente, en caso de que el autoensamblaje superficial se analizara a partir de moléculas disueltas, también son aspectos a valorar para la obtención de estructuras bidimensionales altamente ordenadas.

Capítulo 5

En nuestro caso, investigaremos el autoensamblaje superficial en condiciones de alto vacío y, atendiendo a la temática de esta Tesis Doctoral, entre el abanico de posibles interacciones no covalentes disponibles, focalizaremos nuestra atención en el uso de los enlaces de hidrógeno por las ventajas que ofrece su fortaleza, direccionalidad y la variedad de estructuras aptas para diseñar la molécula a autoensamblar.¹² Resulta oportuno comentar que el autoensamblaje dirigido por enlaces de hidrógeno ha sido ampliamente estudiado en superficie, recurriendo normalmente al uso de ácidos carboxílicos.¹³ Asimismo, cabe destacar los resultados descritos para sistemas monomoleculares o multicomponente construidos con derivados de perilenodiimidias,¹⁴ naftalenodiimidias,¹⁵ melamina,¹⁶ ácido cianúrico¹⁷ y compuestos basados en estas unidades u otras.¹⁸

Los materiales bidimensionales fundamentados en sistemas π -conjugados también se han convertido en una temática con mucha actividad investigadora debido a su potencial aplicación en la fabricación de dispositivos optoelectrónicos.^{19, 20} Dado nuestro interés en la búsqueda de materiales semiconductores autoensamblables, la exploración del autoensamblaje superficial nos ofrece una vía alternativa para el desarrollo y estudio de nuevas moléculas cuyo ordenamiento pueda ser controlado mediante enlaces de hidrógeno, y al mismo tiempo restringir el crecimiento de la estructura ordenada dentro de un mismo plano. Los resultados previos sobre sistemas conjugados autoensamblables mediante enlaces de hidrógeno en superficie son bastante escasos. Entre los antecedentes más interesantes, cabe resaltar los estudios realizados con semiconductores ya citados en capítulos precedentes, como son la quinacridona depositada sobre grafito pirolítico altamente ordenado (HOPG),²¹ Ag(111),²² Ag(100) y Cu(111),²³ el índigo depositado sobre Cu(111)²⁴ o los derivados de dicetopirrolpirrol autoensamblables sobre HOPG²⁵ (Figura 5.1).

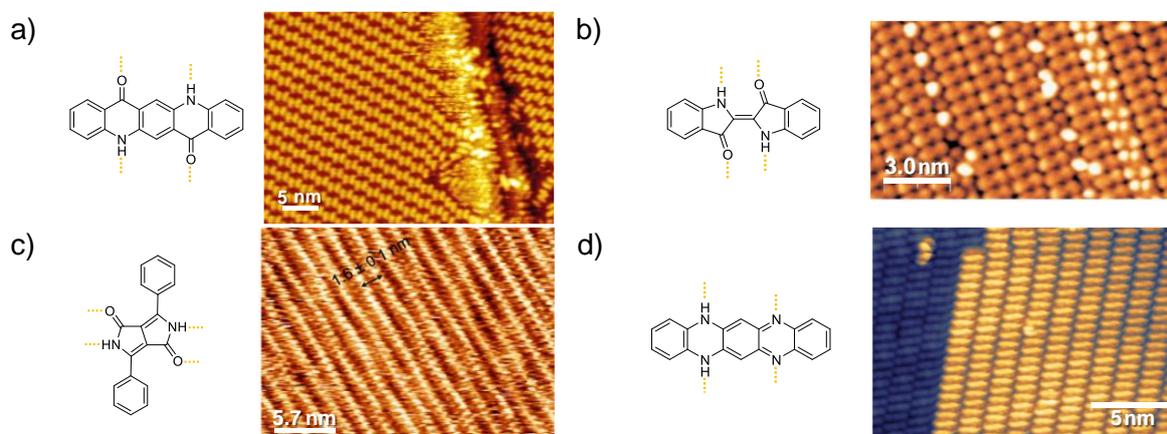


Figura 5.1. Ejemplos de sistemas conjugados autoensamblables. a) Quinacridona sobre Ag(100); b) Índigo sobre Cu(111); c) Difenildicetopirrolpirrol sobre HOPG; d) Dihidotetraazapentaceno sobre Au(111). Las líneas naranjas discontinuas representan los enlaces de hidrógeno.

Como se ha comentado anteriormente, todas estas estructuras comparten la identidad de los centros de autoensamblaje, que consiste en la formación de enlaces de hidrógeno complementarios entre grupos NH y grupos carbonilo. Otro ejemplo de molécula conjugada autoensamblable en superficie es el *N*-heteroaceno dihidrotetraazapentaceno, cuyo ordenamiento mediante interacciones NH...N, a través de los anillos de tipo tetrahidropirazina y pirazina integrados en la estructura pentacíclica, ha sido explorado sobre Au(111)²⁶ y en el plano C del zafiro.²⁷ Todas estas moléculas presentan la particularidad de, una vez adsorbidas sobre el sustrato, formar estructuras lineales (monodimensionales), aunque por efecto del ordenamiento superficial también establecen interacciones laterales débiles que conducen a la generación de dominios de mayor tamaño, produciendo un recubrimiento compacto de la superficie del sustrato. Sin embargo, con la finalidad de obtener materiales que formen monocapas autoensamblables expandidas, sería deseable que la organización de la molécula conjugada se llevase a cabo a través de una red bidimensional de enlaces de hidrógeno. Por este motivo, el presente capítulo aborda el objetivo de diseñar y sintetizar una molécula con una estructura π -expandida que pueda autoensamblarse bidimensionalmente en superficie. Basándonos en nuestro diseño de sistemas poliheteroaromáticos se ha investigado el autoensamblaje de benzotri(7-azaindol), **21**.

La caracterización en superficie del compuesto **21** se realizó mediante las técnicas de microscopía de barrido y efecto túnel (*Scanning Electron Microscopy*, STM) y difracción de electrones de baja energía (*Low Energy Electron Diffraction*, LEED) que, además, fueron complementadas con los correspondientes cálculos computacionales.

La simetría C_{3h} de benzotri(7-azaindol), por efecto del confinamiento 2D impuesto por las interacciones con la superficie que impedirán el volteo de la molécula, da lugar a dos estructuras con una relación de enantiomería superficial (imágenes especulares), cuya configuración dependerá de por cuál de las dos caras se deposite la molécula. En nuestro caso particular, denominaremos a estos isómeros L o R dependiendo del sentido de giro definido por los heteroátomos. Así pues, aparte de la quiralidad definida por elementos tales como centros, ejes o planos quirales que motivan la formación de estructuras estereoisómeras, la limitación de grados de libertad impuesta a una molécula depositada en superficie, podría dar lugar a la generación de quiralidad superficial con moléculas cuya simetría, a priori, no haría que fueran calificadas como quirales (por poseer plano de simetría). Dichas moléculas son consideradas superficialmente proquirales.²⁸ Es más, dentro del ámbito de la estructuración superficial, existe la posibilidad de que incluso moléculas cuya simetría no ocasionaría la generación de enantiómeros superficiales, al organizarse en superficie, la orientación de las moléculas con respecto al sustrato conduzca a la formación de agregados

que sí mantengan entre ellos relación de enantiomería, a pesar de no estar constituidos por moléculas quirales (Figura 5.2b). Como es lógico, este mismo fenómeno de quiralidad inducida en los agregados superficiales puede ponerse también de manifiesto en el autoensamblaje de moléculas superficialmente proquirales que, una vez depositadas, transferirían la quiralidad de la molécula a la formación de agregados quirales (Figura 5.2d).²⁹

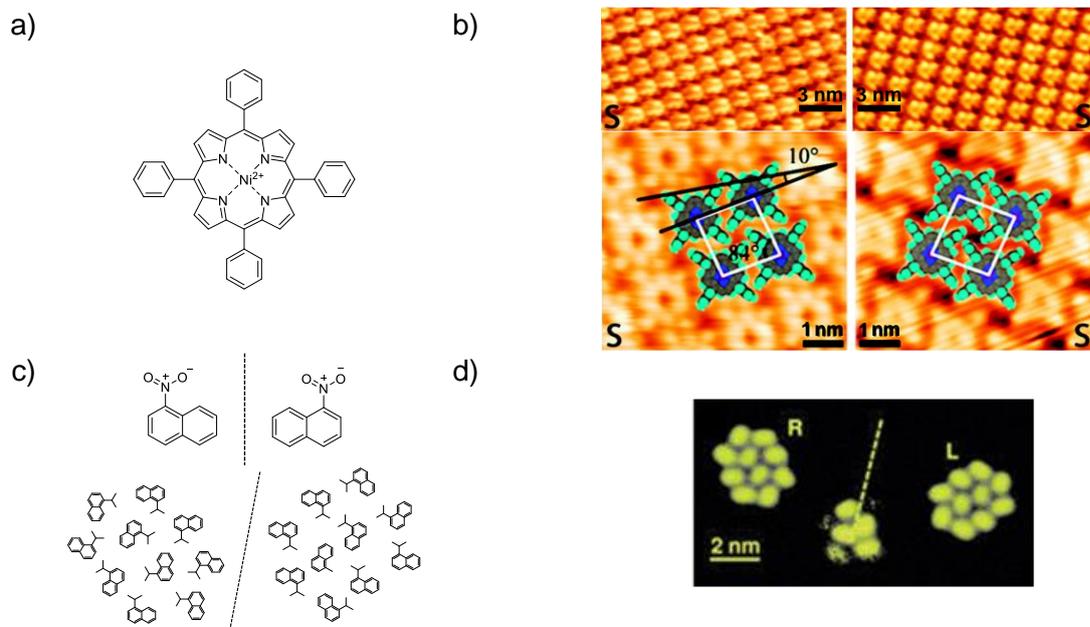


Figura 5.2. Agregado quiral de níquel(II) meso-tetrafenilporfirina sobre una superficie de Au(111). a) Estructura de níquel(II) meso-tetrafenilporfirina; b) Imágenes de STM de los dominios enantioméricos (arriba) y los modelos correspondientes (abajo); Agregados quirales de 1-nitronaftaleno sobre Au(111). c) Imagen especular de 1-nitronaftaleno (arriba) y modelo correspondiente de los agregados R y L; d) Imágenes de STM. Datos obtenidos de las referencias 30 y 29, respectivamente.

En definitiva, el recubrimiento del sustrato se traduciría en la formación de mezclas racémicas superficiales. Estas mezclas podrían implicar la formación de agregados en los que existiera participación de los dos enantiómeros superficiales o, dependiendo de la estructura de la molécula autoensamblable, se podrían formar agregados que dieran lugar a dominios homoquirales. En estas circunstancias se hablaría de un fenómeno de *resolución espontánea*,^{31, 32} que permitiría diferenciar regiones autoorganizadas en superficie, cuyas estructuras estarían formadas por un mismo tipo de enantiómero. La segregación espontánea vendrá determinada por un sutil balance energético en el que influirán tanto las interacciones molécula-sustrato como las interacciones intermoleculares.³³ Así pues, el autoensamblaje dirigido por enlaces de hidrógeno puede contribuir a la resolución de una mezcla racémica fisisorbida sobre un sustrato.^{34, 35}

El escenario en el que acontecen este y otros interesantes fenómenos relacionados con la quiralidad superficial, como podría ser la amplificación de la quiralidad,³⁶⁻³⁸ ha motivado

que el recubrimiento y/o funcionalización quiral de superficies haya adquirido gran relevancia en el desarrollo de la catálisis heterogénea, la resolución superficial de estereoisómeros, la elaboración de fases estacionarias enantioselectivas para ser utilizadas en cromatografía, o el anclaje de biomateriales y sensores biológicos y químicos, entre otros.^{39, 40}

5.2. Síntesis y caracterización del compuesto tripodal

El diseño del compuesto **21**⁴¹ está basado en las moléculas descritas en capítulos anteriores, las cuales se caracterizaban por poseer un espaciador aromático central y grupos dadores y aceptores de enlaces de hidrógeno incorporados al sistema conjugado a través de la inclusión de dos unidades de 7-azaindol. La simetría C_{2h} de estas moléculas nos ha permitido demostrar la utilidad de nuestro diseño estructural para promover el autoensamblaje lineal (monodimensional) dirigido por enlaces de hidrógeno. Con la intención de explorar este método de autoensamblaje para hacerlo extensivo a la formación de estructuras supramoleculares bidimensionales, se planificó la síntesis de una molécula que tuviera simetría C_{3h} . Por este motivo, se tomó como referencia la estructura de truxeno⁴² y triazatruxeno (TAT),⁴³ para llevar a cabo la preparación de benzotri(7-azaindol) (Figura 5.3). Además, teniendo en cuenta nuestro interés en el estudio del transporte de carga, los derivados de truxeno⁴⁴⁻⁴⁶ y triazatruxeno⁴⁷⁻⁴⁹ han sido empleados como materiales transportadores de huecos en diversos dispositivos electrónicos.

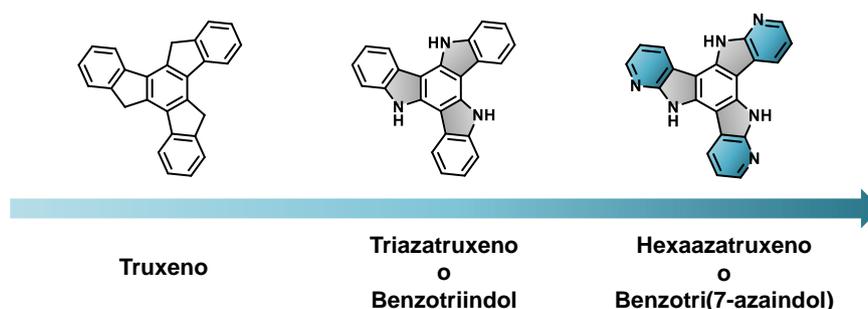
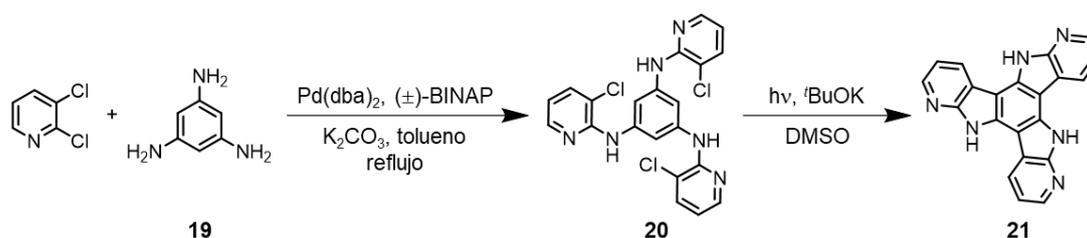


Figura 5.3. Estructura de los compuestos en los que se fundamentó el diseño del derivado autoensamblable **21**.

La estrategia sintética propuesta para la preparación del derivado **21** está basada en la misma metodología utilizada para la incorporación del fragmento de 7-azaindol en los esqueletos poliheteroaromáticos descritos en el Capítulo 2 de esta Memoria. Así pues, para la formación de una estructura tripodal, en primer lugar se realizó una triple reacción de acoplamiento C–N de Buchwald-Hartwig⁵⁰ entre 2,3-dicloropiridina y 1,3,5-triaminobenceno⁵¹ (**19**) (Esquema 5.1). Seguidamente, el producto resultante de la triple *N*-arilación **20** se transformó satisfactoriamente en el derivado **21** a partir de una ciclación intramolecular

radicalaria de los anillos pirrólicos inducida fotoquímicamente que condujo por triplicado a la formación de las unidades de 7-azaindol.⁵²



Esquema 5.1. Síntesis del sistema tripodal **21** mediante un protocolo sintético de dos etapas.

El adecuado progreso de la ruta sintética diseñada se confirmó mediante la elucidación estructural de cada uno de los compuestos aislados, haciendo uso de las técnicas habituales: RMN-¹H, RMN-¹³C y espectrometría de masas.

La sencillez del espectro de RMN-¹H del intermedio **20**, mostrado en la Figura 5.4, es resultado de la simetría de dicha molécula. En él aparecen las señales correspondientes a los protones de los tres anillos de piridina químicamente equivalentes, H_a, H_c y H_b, situadas a un desplazamiento químico de $\delta = 8.17$ ppm, $\delta = 7.58$ ppm y $\delta = 6.72$ ppm, respectivamente. Además, se aprecia con claridad el singlete asignado a los tres protones equivalentes del anillo central de benceno (H_d) a $\delta = 7.80$ ppm. Junto a estas señales también se detecta el singlete perteneciente a las aminas secundarias (H_e) a $\delta = 7.18$ ppm. Por lo que respecta al espectro de RMN-¹³C, se distinguen las cuatro señales de los diferentes CHs, así como los tres carbonos cuaternarios identificables por comparación con un experimento DEPT.

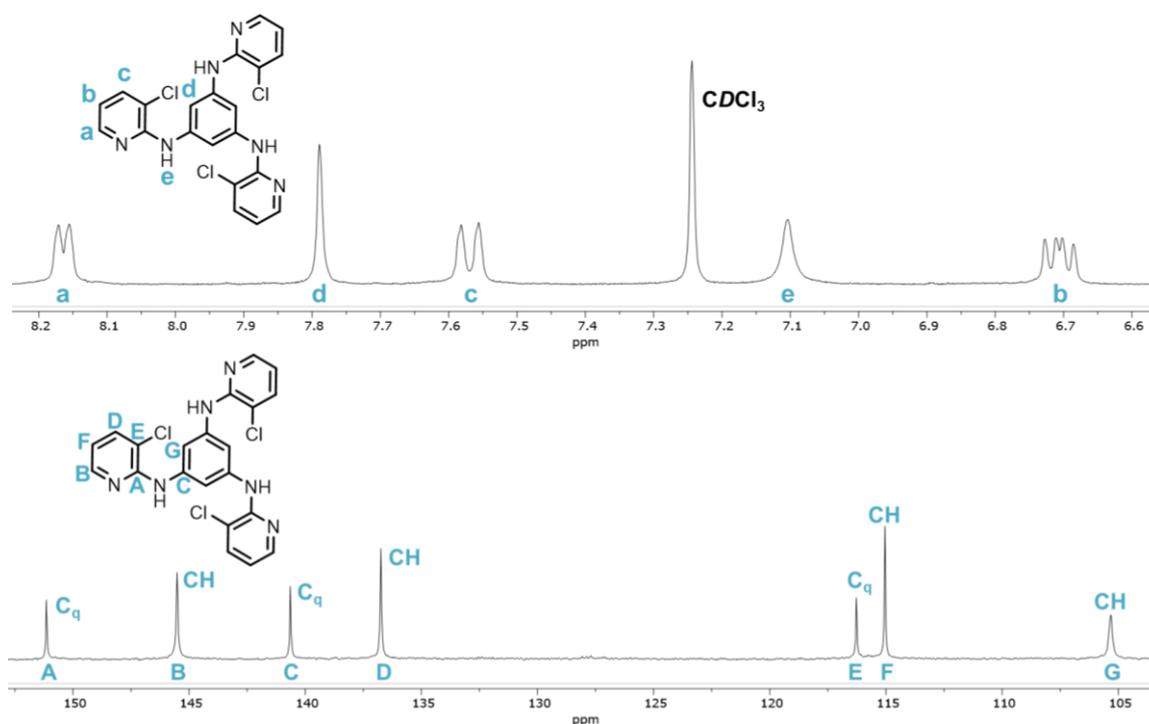


Figura 5.4. Espectros de RMN-¹H (arriba) y RMN-¹³C (abajo) del producto *N*-arilado **20**.

De igual modo, el espectro de RMN-¹H de la Figura 5.5 corrobora la formación del sistema aromático fusionado, **21**. Por una parte, se observan tres dobletes de dobletes a $\delta(H_c) = 9.20$ ppm, $\delta(H_a) = 8.44$ ppm y $\delta(H_b) = 7.35$ ppm, correspondientes a los protones de los anillos de piridina. Además, la ausencia de la señal previamente asignada al protón del núcleo de benceno, identificado como H_d en el derivado **20**, como consecuencia de la formación intramolecular del enlace C-C, así como el notable desplazamiento hacia campo bajo experimentado por la señal antes atribuida a las aminas, como resultado de su transformación en NHs pirrólicos ($\delta = 12.73$ ppm), verifican la identidad del compuesto deseado. El número de señales detectadas en el espectro de RMN-¹³C concuerda plenamente con la estructura tripodal de **21**, constituida por tres CHs y cuatros carbonos cuaternarios.

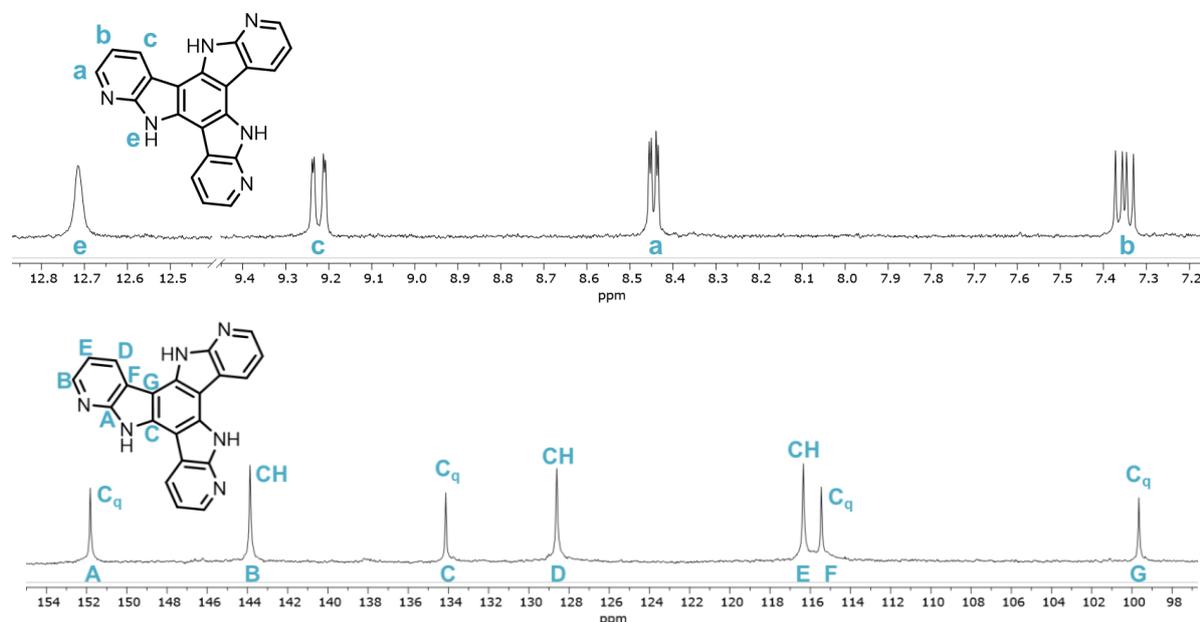


Figura 5.5. Espectros de RMN-¹H (arriba) y RMN-¹³C (abajo) del compuesto ciclado con simetría C_{3h} .

Con el propósito de hacer una comprobación preliminar que evidenciara la participación del compuesto **21** en un proceso de autoensamblaje mediante enlaces de hidrógeno, se registró su espectro de infrarrojo utilizando la técnica de reflectancia total atenuada (*Attenuated Total Reflection*, ATR). Asimismo, este estudio también incluyó la comparación con el espectro de triazatruxeno, es decir, su análogo estructural no autoensamblable con simetría C_{3h} que posee tres anillos de indol con la misma orientación, pero carece del centro aceptor de enlace de hidrógeno. Como se puede ver con claridad en la Figura 5.6, la banda correspondiente a la vibración de tensión del N-H del triazatruxeno se ubica a un número de onda $\nu(N-H_{\text{tensión}}) = 3433$ cm^{-1} . Al contrario, en el espectro de infrarrojo correspondiente al compuesto **21**, dicha banda experimenta un notable ensanchamiento y aparece desplazada hacia menor número de onda, $\nu(N-H_{\text{tensión}}) = 3170$ cm^{-1} . Dicha

observación es un claro indicio de la implicación de los NHs de los anillos de pirrol de **21** en el establecimiento de enlaces de hidrógeno intermoleculares con los átomos de nitrógeno de los anillos de piridina.^{53, 54}

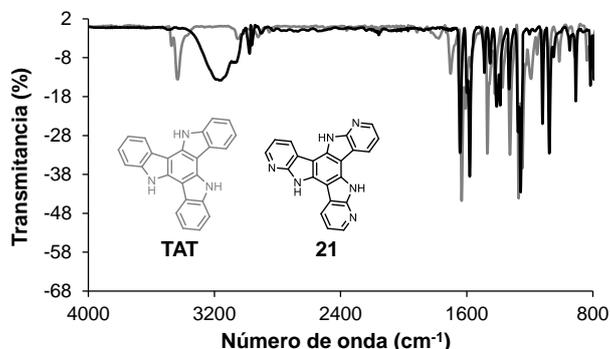


Figura 5.6. Espectros de infrarrojo registrados mediante ATR de triazatruxeno ($N-H_{tensión}$: 3433 cm^{-1}) y el compuesto **21** ($N-H_{tensión}$: 3170 cm^{-1}).

5.2. Estudio del autoensamblaje bidimensional en superficie

Conviene reseñar que, antes de proceder a la caracterización superficial de **21**, este fue sometido a varios ciclos de purificación llevados a cabo mediante la técnica de sublimación en gradiente de temperatura, para obtener de esta manera un material con el mayor grado de pureza posible.

En primera instancia, con el fin de analizar la estructuración bidimensional del compuesto **21**, se recubrió la superficie de un sustrato de Au(111) de forma homogénea con monocapas de dicho material mediante la evaporación del mismo bajo condiciones de ultra alto vacío (*Ultra High Vacuum*, UHV). Tal y como puede observarse en el patrón de difracción obtenido mediante LEED (Figura 5.7a), la simetría hexagonal de las señales dispuestas alrededor del punto (0,0) del sustrato de Au(111) evidencian un alto grado de ordenamiento de la monocapa que recubre la superficie, que podría resultar del autoensamblaje de las moléculas. El análisis de los puntos del patrón de difracción de LEED reveló una superestructura caracterizada por una matriz $\begin{pmatrix} 7 & 2 \\ 5 & 7 \end{pmatrix}$ que corresponde a una supercelda $(\sqrt{39} \times \sqrt{39}) \pm R16.1^\circ$ con un parámetro de red $a = 18.02\text{ \AA}$.

Por otro lado, la simulación del diagrama de LEED (Figura 5.7b) correspondiente a esta superestructura permitió corroborar que dicho patrón es el resultado de la coexistencia sobre el sustrato de Au(111) de dos dominios que son imágenes especulares entre sí. Dichos dominios se pueden diferenciar por el color con el que se representan los puntos, rojo y azul, en la Figura 5.7b. Es destacable la buena correspondencia existente entre el patrón de

difracción experimental y el simulado, tal y como puede comprobarse en la disposición de los ocho puntos incluidos dentro de las regiones delimitadas mediante elipses en las imágenes de ambos diagramas.

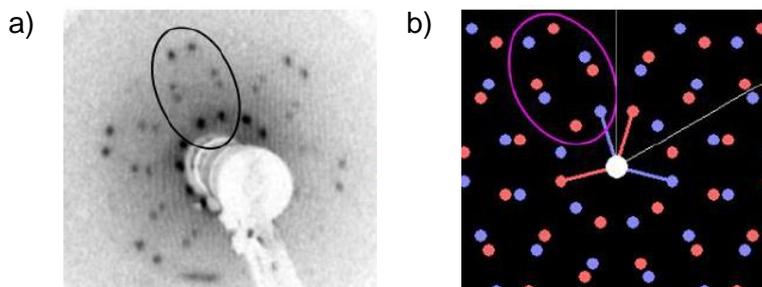


Figura 5.7. a) Difractograma de LEED adquirido para el compuesto **21** depositado sobre Au(111), empleando un haz de electrones con una energía de 14 eV; b) Simulación del patrón de difracción de LEED para la superestructura $(\sqrt{39} \times \sqrt{39}) \pm R16.1^\circ$.

Por su parte, las imágenes de STM obtenidas a temperatura ambiente (Figura 5.8) mostraron que las moléculas de **21** se ordenan como un mosaico de piezas tripodales adsorbidas con la cara del sistema plano conjugado paralela a la superficie del sustrato de Au(111). Así, como se puede visualizar en la imagen a mayor escala de la Figura 5.8a, se diferencian dos zonas formando una terraza (etiquetadas como 1 y 2) en las que se detectan extensos dominios moleculares formados por agrupaciones hexaméricas que definen un hueco central. Asimismo, en esa misma imagen también se pudo apreciar que el ordenamiento sólo se distorsionaba en una región (etiquetada como 3) situada en la parte derecha del dominio 1, en las proximidades del escalón que limita con la zona 2. Si bien las celdas unidad establecidas en cada una de las terrazas (representadas con paralelogramos de color azul y verde) son idénticas en ambos casos, pues presentan un parámetro de red a con un valor de 18.20 Å, estas muestran un ángulo relativo de 32° entre sí, indicativo de que cada terraza de la imagen de STM corresponde a un dominio diferente. Además, como ocurre con otros materiales depositados sobre Au(111), la reconstrucción de la estructura de espiga propia del oro es perceptible bajo la capa de moléculas de **21**, lo que apunta a que estas permanecen fisisorbidas.⁵⁵ De este modo, a partir de esta reconstrucción se pudo llevar a cabo la identificación de los planos de alta simetría del Au(111) para determinar que cada una de las celdas unidad se encuentra girada $\pm 16^\circ$ con respecto a la dirección $[1\bar{1}0]$ del sustrato de oro. Por consiguiente, se puede confirmar que la información estructural extraída a partir de las imágenes de STM concuerda en buena medida con el análisis de los patrones de LEED previamente discutido.

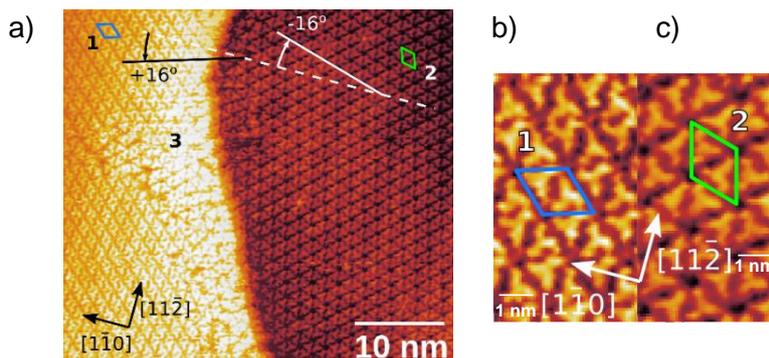


Figura 5.8. Imagen de STM de una monocapa de **21** adsorbida sobre la superficie de Au(111). a) Imagen a gran escala; b) Ampliación de la zona 1; c) Ampliación de la zona 2. La línea blanca discontinua señala la dirección cristalográfica $[1\bar{1}0]$ del sustrato. Los paralelogramos azul y verde aluden a la celda unidad.

La ampliación de la imagen de STM (Figura 5.8b y c) muestra con mayor detalle los dos dominios moleculares identificados a ambos lados de la terraza. En ella se puede visualizar que la celda unidad de cada uno de estos dominios contiene dos moléculas del derivado **21**, y ambas celdas son imágenes especulares.⁵⁶ Asimismo, cada una de estas moléculas se percibe como una unidad estructural de tres brazos, demostrando que las moléculas del sistema poliheteroaromático se disponen prácticamente planas sobre la superficie del sustrato de Au(111) sin mostrar una distorsión apreciable. La simetría de los dominios se engloba dentro del grupo espacial bidimensional $p3$, cuyos ejes de rotación se localizan en el centro de las moléculas de **21** o en la cavidad central que se genera en la disposición hexamérica de las mismas. Además, ambos dominios exhiben una quiralidad supramolecular que guarda un estrecho parecido con sistemas previamente descritos como la melamina⁵⁷ y otras moléculas tripodales.^{58, 59} La quiralidad superficial también se pone de manifiesto en la rotación de cada molécula $\pm(13 \pm 3)^\circ$ con respecto a la línea que une los centros de dos moléculas situadas en lados opuestos del hexámero (Figura 5.9).

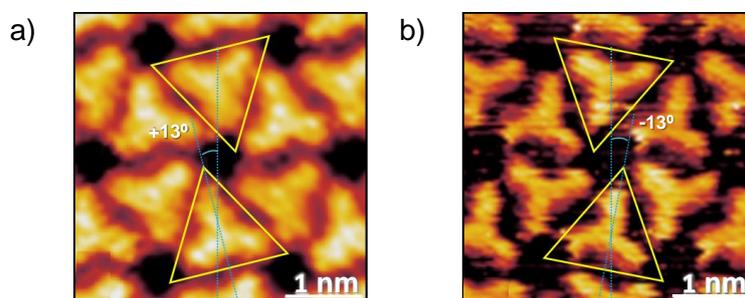


Figura 5.9. Imágenes de STM de los dos dominios constituidos por arquitecturas hexagonales de **21**. $V_{aplic.} = 0.15$ V y 0.40 V, respectivamente; $I_{tuneliz.} = 10$ pA para ambas imágenes.

El origen de la quiralidad del sistema estudiado radica en la simetría C_{3h} de las moléculas de **21**, ya que, al no poseer planos de simetría perpendiculares a la superficie π -conjugada, el compuesto **21** se consideraría proquiral, en tanto en cuanto, una vez depositado

sobre el sustrato de oro, se rompe la simetría especular y se originan dos posibles enantiómeros superficiales dependiendo de cuál sea la cara de la molécula sobre la que esta descansa en la superficie del sustrato (Figura 5.10).⁶⁰ Dado que los tres brazos del compuesto definen un sentido de rotación diferente, según la orientación de los átomos de nitrógeno pertenecientes a los anillos de pirrol y piridina, cada uno de los enantiómeros superficiales puede adoptar una configuración distinta. Así pues, se asigna la configuración L a aquel enantiómero cuyos átomos de nitrógeno siguen un sentido antihorario con respecto a los átomos de carbono situados en el lado opuesto de cada brazo, mientras que la configuración R se atribuye al enantiómero superficial cuyos átomos de nitrógeno se orientan siguiendo el sentido horario. No obstante, puesto que a partir de las imágenes de STM no es posible identificar de forma específica los átomos de nitrógeno de las moléculas, el análisis detallado de la quiralidad superficial exige de estudios complementarios.

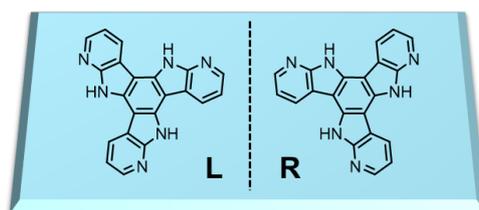


Figura 5.10. Enantiómeros superficiales de benzotri(7-azaindol), **21**.

Por ello, con la intención de profundizar en la caracterización estructural de la monocapa adsorbida, se realizaron cálculos computacionales DFT para las distintas disposiciones supramoleculares que se podrían plantear tomando como punto de partida la información extraída de las imágenes de STM. En primer lugar, se analizaron todas las posibles geometrías para el autoensamblaje de dímeros, considerando una disposición cuasi-plana de la monocapa y colocando dos moléculas del compuesto **21** en la celda unidad $(\sqrt{39} \times \sqrt{39}) \pm R16.1^\circ$ observada experimentalmente. Las tres estructuras metaestables encontradas se muestran en la Figura 5.11. De todas ellas, la más estable (a la que se asignará una energía de referencia $E = 0.0$ eV) corresponde a aquella situación en la que ambas moléculas adoptan la misma configuración, LL, o RR si se contemplase su imagen especular, y se encuentran rotadas una con respecto a la otra para enfrenar las unidades de 7-azaindol de uno de sus brazos (Figura 5.11a). De este modo, tiene lugar el establecimiento de dos enlaces de hidrógeno paralelos de tipo $\text{NH}\cdots\text{N}$, con una longitud de 2.8 \AA que, de forma recíproca, conectan ambas moléculas a través del átomo de nitrógeno del anillo de piridina y el NH del anillo de pirrol. De ahora en adelante, denominaremos a este tipo de agregado con el subíndice NN para indicar que los centros dadores de enlace de hidrógeno son dos grupos NH. De acuerdo con esto, esta primera arquitectura se denominará LL_{NN} o RR_{NN} .

La siguiente estructura metaestable (Figura 5.11b), con una energía ligeramente superior ($E = 0.07$ eV) a la de referencia, implicaría la asociación de dos enantiómeros diferentes (LR o RL), dispuestos de manera pseudo-especular con respecto a la diagonal corta de la celda unidad. En este dímero las moléculas establecerían una interacción $\text{NH}\cdots\text{N}$ (2.6 Å) y otra $\text{CH}\cdots\text{N}$ (2.2 Å). Dado que en esta ocasión los centros dadores de enlace de hidrógeno son los grupos NH y CH, se designa esta estructura como LR_{NC} o RL_{NC} .

En último lugar, la Figura 5.11c muestra la estructura dimérica menos estable ($E = 0.37$ eV), consistente en dos enantiómeros del mismo tipo, LL o RR, que se autoensamblan a través de dos interacciones $\text{CH}\cdots\text{N}$ (2.3 Å). En esta estructura, identificada como LL_{CC} o RR_{CC} , los grupos dadores y aceptores que intervienen en la formación de los enlaces de hidrógeno pertenecen a brazos diferentes de la molécula de **21**.

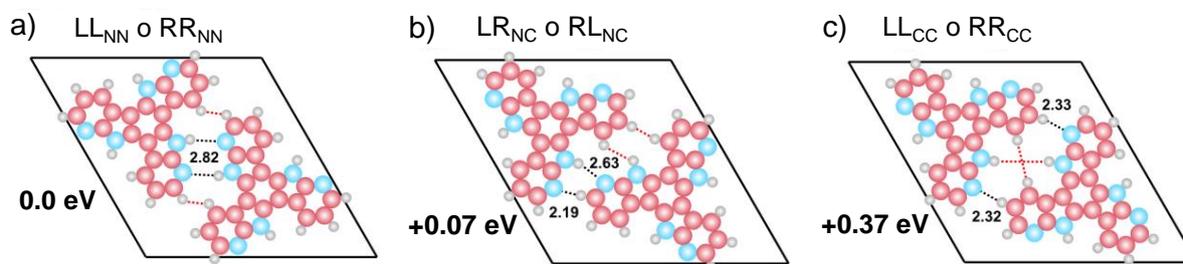


Figura 5.11. Posibles estructuras metaestables para el autoensamblaje coplanar dimérico de **21** en una celda unidad ($\sqrt{39} \times \sqrt{39}$), determinadas mediante cálculos DFT. La identificación de los agregados supramoleculares se realiza atendiendo a la configuración del enantiómero superficial ensamblable (L o R) y a la naturaleza de los centros dadores de enlace de hidrógeno implicados (N para N-H y C para C-H). a) Arquitectura LL_{NN} o RR_{NN} ; b) Arquitectura LR_{NC} o RL_{NC} ; c) Arquitectura LL_{CC} o RR_{CC} . La energía relativa indicada se estimó con respecto a la estructura más estable, LL_{NN} o RR_{NN} . Las líneas negras discontinuas hacen referencia a las interacciones de enlace de hidrógeno $\text{NH}\cdots\text{N}$ y $\text{CH}\cdots\text{N}$, mientras que las líneas rojas aluden a los centros CH/NH enfrentados.

Las energías de agregación, entendidas como la fortaleza del autoensamblaje entre cada par de moléculas, presentaron un valor en torno a 0.48 eV, que correspondería, aproximadamente, a una energía de 0.24 eV por cada enlace de hidrógeno, siendo este un valor comparable al descrito para otras redes supramoleculares superficiales fundamentadas en este tipo de interacción.¹⁶

Las energías relativas de estos agregados ($E(\text{LL}_{\text{NN}}) = 0.0$ eV, $E(\text{LR}_{\text{NC}}) = 0.07$ eV y $E(\text{LL}_{\text{CC}}) = 0.37$ eV) parecen seguir la tendencia esperada, según la cual los enlaces de hidrógeno más polarizados de tipo $\text{NH}\cdots\text{N}$ presentan mayor fortaleza que las interacciones $\text{CH}\cdots\text{N}$. No obstante, teniendo en cuenta la diferente longitud determinada para los enlaces de hidrógeno en estas estructuras, no se puede descartar que la estabilidad relativa de las mismas también pueda verse afectada por las repulsiones $\text{CH}/\text{NH}\cdots\text{HN}/\text{CH}$ entre átomos de hidrógeno próximos entre sí. De hecho, tal y como muestran las líneas rojas discontinuas de

la Figura 5.11, en la estructura LL_{NN} dos grupos CH se enfrentarían lateralmente, en el dímero LR_{NC} el enfrentamiento se produce entre dos centros CH, mientras que en la estructura LL_{CC} se enfrentan linealmente dos grupos CH con dos NH. Así pues, este análisis computacional preliminar sugiere que la organización molecular de la monocapa plana de **21** está gobernada por las interacciones atractivas $NH\cdots N$, establecidas entre dímeros homoquirales.

Además de la quiralidad puntual local, la red de enlaces de hidrógeno da lugar a una quiralidad supramolecular en la monocapa adsorbida. Por ello, para obtener una caracterización más detallada de la estructura autoensamblable se estudiaron los hexámeros que resultarían de cada una de las tres disposiciones bimoleculares descritas con anterioridad (Figura 5.12). En dichas agrupaciones hexaméricas se analizó el giro entre moléculas situadas en lados opuestos del hexámero y se comprobó que, para la asociación más estable (LL_{NN}), el ángulo de rotación ($+14^\circ$) en sentido antihorario con respecto a la línea que une el centro de las dos moléculas es muy parecido al determinado a partir de los datos experimentales ($13 \pm 3^\circ$). Por otra parte, se observa diferencias algo mayores en los ángulos de rotación de los agregados LR_{NC} y LL_{CC} , con valores de -17° y -11° , respectivamente.

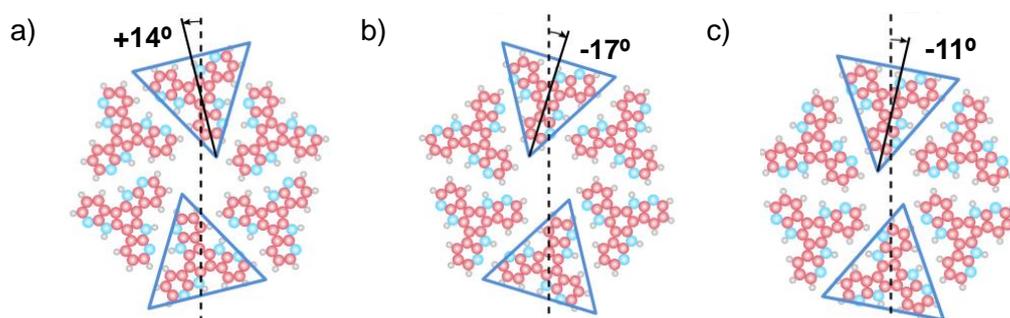


Figura 5.12. Posibles estructuras de los hexámeros autoensamblables basadas en diferentes asociaciones bimoleculares. a) Arquitectura LL_{NN} o RR_{NN} ; b) Arquitectura LR_{NC} o RL_{NC} ; c) Arquitectura LL_{CC} o RR_{CC} .

De acuerdo con este análisis de las interacciones intermoleculares que estabilizan la monocapa adsorbida, todo parece apuntar a que la asociación LL_{NN} es la que preferentemente definiría la estructuración de la monocapa. Sin embargo, es necesario tener en cuenta que la formación de nanoestructuras autoensamblables sobre una superficie concreta depende del balance existente entre las interacciones molécula-molécula y las interacciones molécula-sustrato. Por este motivo, también se efectuaron simulaciones considerando el sustrato de Au(111) y las tres configuraciones intermoleculares presentadas en la Figura 5.12, con el propósito de examinar la geometría de adsorción y la naturaleza de la interacción Au-**21**. Este estudio computacional se ha llevado a cabo contemplando tres clases diferentes de registros de alta simetría para la posición del anillo aromático central con respecto a los sitios de adsorción característicos del sustrato de Au(111),⁶¹ indicados en la Figura 5.13, los cuales

son: sobre el átomo superficial (*top*), cúbica centrada en las caras (ccc) y hexagonal compacta (hc).

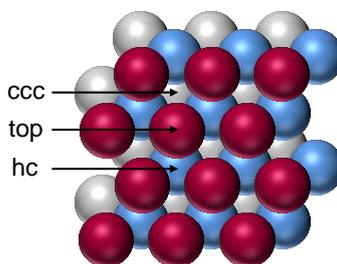


Figura 5.13. Ilustración de las regiones de adsorción del sustrato de Au(111).

Por otro lado, el elemento de inversión de simetría se rompe en presencia de un sustrato, de tal modo que el tratamiento de los correspondientes enantiómeros en cada una de las arquitecturas principales conduciría a estructuras de simetría no equivalentes. Por consiguiente, también se tuvo en cuenta estos tres modelos adicionales, para los que las moléculas se voltearon manteniendo el anillo central ubicado sobre el mismo tipo de sitio de adsorción (*top*, *ccc* y *hc*). Es conveniente aclarar que los modelos mostrados en la Figura 5.14 corresponden siempre al dominio 1, es decir, aquel en el que la supercelda constituida por las moléculas del sistema poliheteroaromático se encuentra girada $+16^\circ$ con respecto a la dirección $[1\bar{1}0]$ del sustrato de Au(111). Los resultados obtenidos indican que la estructura perteneciente al autoensamblaje LL_{NN}^{top} , es la más estable y se le asigna una energía de referencia de 0 meV, mostrándose en la Figura 5.14 las energías para el resto de geometrías calculadas. Como se puede observar para todas las estructuras estudiadas, el modo de adsorción *top* se encuentra favorecido frente a las otras dos localizaciones. Cabe destacar que este exhaustivo estudio teórico corrobora la idoneidad de nuestro diseño molecular, integrando la unidad de 7-azaindol en la estructura de benzotri(7-azaindol) para controlar el autoensamblaje bidimensional de este sistema conjugado a través de enlaces de hidrógeno recíprocos $NH\cdots N$.

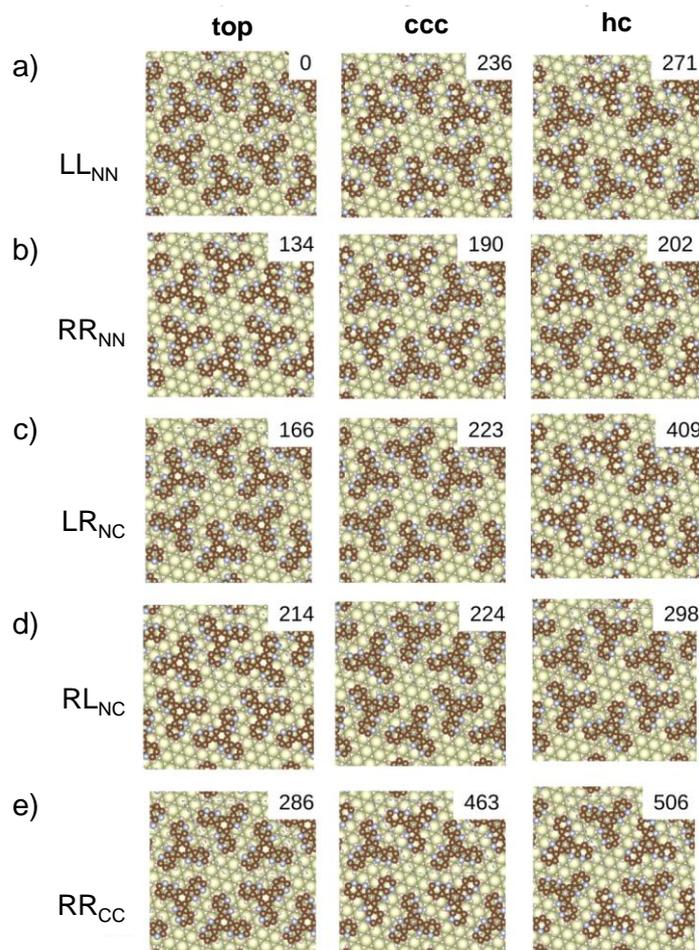


Figura 5.14. Modelos simulados para adsorción de **21** sobre Au(111) según una supercelda $(\sqrt{39} \times \sqrt{39}) \pm R16.1^\circ$. Las filas a) - e) corresponden a diferentes modos de autoensamblaje. Las columnas hacen referencia al sitio de adsorción del anillo central de **21** sobre la superficie de oro. Nótese que las filas b) y d) pertenecen a la configuración opuesta de a) y c) tras voltear cada molécula (si se considerasen sólo las interacciones intermoleculares serían modelos degenerados energéticamente, pero al tener en cuenta la interacción con el sustrato manteniendo la geometría del dominio 1 ya no se cumple esta situación). Los números que aparecen en la esquina superior derecha de cada modelo indican la energía en meV con respecto a LL_{NN}^{op} .

Los cálculos computacionales revelaron que en todas las configuraciones exploradas, la monocapa de moléculas de **21** se sitúa a una distancia de 3 Å sobre la superficie del sustrato, un valor típico para una adsorción mediante fisorción.⁶² Asimismo, cabe subrayar que la interacción con el sustrato apenas afecta a la geometría molecular, ya que únicamente se induce un pandeo de 0.40 Å y una elongación del enlace de tan solo 0.04 Å en la molécula adsorbida, encontrándose los átomos del anillo central ligeramente más elevados y los tres brazos de la molécula curvados hacia la superficie del sustrato. Incluso si se tienen en consideración las correcciones de van der Waals, prácticamente no varían la altura de fisorción (3.33 Å frente a 3.35 Å) o el pandeo, que se reduce tan solo 0.05 Å. Esta observación es indicativa de que la interacción Au-**21** corresponde a un régimen de fisorción fuerte que podría describirse adecuadamente mediante la aproximación de gradiente

generalizada (*Generalized Gradient Approximation*, GGA).⁶³ De hecho, la energía estimada para las interacciones establecidas entre la monocapa autoensamblable y el sustrato resultó ser de 1.7 eV/molécula, un valor mayor que el asociado a la fortaleza de los enlaces de hidrógeno.

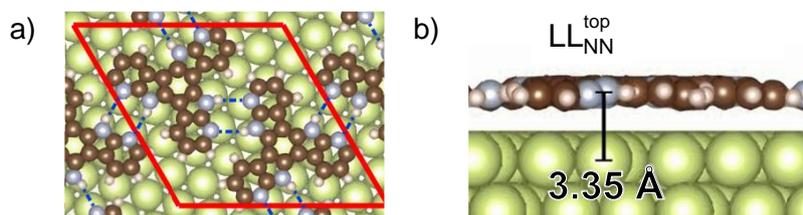


Figura 5.15. Modelo más estable perteneciente a la configuración LL_{NN}^{top} que ilustra la adsorción de **21** sobre el átomo superficial del sustrato de Au(111). a) Vista frontal; b) Vista lateral. Código de colores: carbono, marrón; hidrógeno, blanco; nitrógeno, gris; oro, verde claro.

No obstante, examinando las estabildades relativas de otras configuraciones metaestables mostradas en la Figura 5.14, se puede comprobar que existen estructuras cuya energía difiere en menos de 300 meV con respecto a la disposición más estable LL_{NN}^{top} , es decir, un valor similar a la fortaleza de los enlaces de hidrógeno. Así pues, tomando esta energía como límite superior de la barrera energética encontrada para las moléculas de **21** cuando difunden sobre la superficie del sustrato metálico, se puede concluir que dicho sustrato posee una corrugación reducida, confiriendo libertad de movimiento a las moléculas del derivado **21** a temperatura ambiente para autoensamblarse con otros enantiómeros idénticos, que finalmente adoptarían la estructura de mayor estabilidad LL_{NN} , originando dominios homoquirales. Además, al considerar la interacción de las moléculas con el sustrato, la diferencia de energía estimada entre las configuraciones LL_{NN} y LR_{NC} incrementa su valor desde los 70 meV, calculados en el caso del modelo que contempla sólo las interacciones intermoleculares (Figura 5.11b), hasta 166 meV, indicativo de que la superficie del sustrato promueve una estabilización adicional de la configuración LL_{NN}^{top} frente a LR_{NC}^{top} .

La validez del modelo LL_{NN}^{top} se pudo confirmar a partir de la excelente coincidencia existente entre las imágenes de STM simuladas (Figura 5.16a) y las imágenes de STM obtenidas experimentalmente (Figura 5.16b). La comparación de ambas imágenes a idéntica escala muestra la formación de agregados hexaméricos, en los que las moléculas del compuesto autoensamblable se encuentran giradas 14° en sentido horario. Cabe subrayar que el aspecto de la imagen simulada no se ve afectada por el signo o por el valor del potencial aplicado, del mismo modo que ocurría durante el registro de imágenes de STM. Asimismo, la imagen de STM simulada para la estructura enantiómera (RR_{NN}^{top}) también reproduce la imagen de STM experimental correspondiente al dominio 2, tal y como queda reflejado en el recuadro superior derecho de la Figura 5.16.

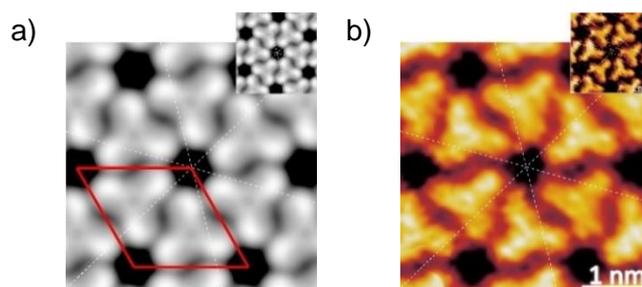


Figura 5.16. a) Imagen de STM simulada para el modelo LL_{NN}^{top} correspondiente al dominio 1 con $V_{aplic.} = 0.40$ V y $I_{tuneliz.} = 1$ nA; b) Imagen de STM experimental del dominio 1. $V_{aplic.} = 0.15$ V y $I_{tuneliz.} = 10$ pA. Las imágenes mostradas en la esquina superior derecha de a) y b) aluden a la simulación de la imagen especular de LL_{NN}^{top} y la imagen experimental de STM del dominio 2, respectivamente. $V_{aplic.} = 0.4$ V y $I_{tuneliz.} = 1$ nA y $V_{aplic.} = 0.5$ V y $I_{tuneliz.} = 10$ pA, respectivamente. Las líneas blancas discontinuas indican los planos especulares del sustrato.

Así, la determinación inequívoca de la estructura atómica del sistema Au(111)-**21** nos ha permitido confirmar que el autoensamblaje dirigido por enlaces de hidrógeno conduce a la formación de dominios homoquirales y favorece la organización supramolecular del modelo LL_{NN} (o su dominio especular RR_{NN}) (Figura 5.17), revelando la capacidad del compuesto **21** para lograr la resolución espontánea de los enantiómeros superficiales.

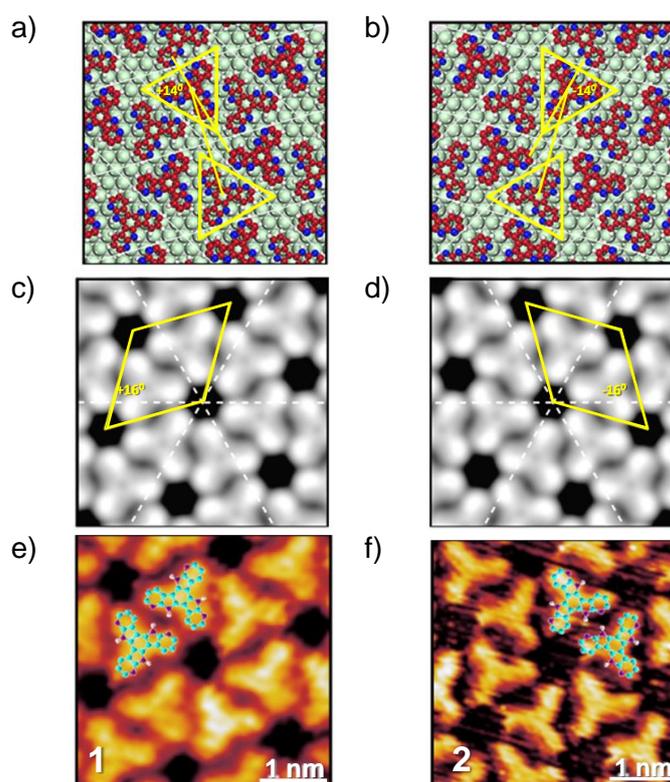


Figura 5.17. Visualización de los dos dominios alineados con el sustrato de Au(111). a) y b) Modelos determinados mediante cálculos DFT de los dominios homoquirales; b) y c) Imágenes de STM simuladas para $V_{aplic.} = 0.40$ V y $I_{tuneliz.} = 1$ nA. Los paralelogramos amarillos representan la celda unidad para cada dominio. Las líneas blancas discontinuas corresponden a los planos del sustrato metálico; e) y f) Imágenes de alta resolución de STM obtenidas experimentalmente pertenecientes a los dominios 1 y 2. $V_{aplic.} = 0.15$ V y $V_{aplic.} = 0.40$ V, respectivamente. $I_{tuneliz.} = 10$ pA para ambas imágenes.

Capítulo 5

Cabe destacar que, aunque la segregación de enantiómeros superficiales es un fenómeno conocido,³⁵ apenas existen precedentes de compuestos con simetría C_{3h} cuya resolución espontánea tenga lugar a temperatura ambiente, como se ha observado para el benzotri(7-azaindol), **21**.

5.4. Conclusiones

- Se ha diseñado, sintetizado y caracterizado una nueva molécula, benzotri(7-azaindol) (**21**), con simetría C_{3h} y una estructura conjugada expandida, dotada de centros dadores y aceptores de enlaces de hidrógeno incorporados en el esqueleto del sistema poliheteroaromático.
- La formación de enlaces de hidrógeno en estado sólido se ha verificado mediante espectroscopia infrarroja.
- El autoensamblaje dirigido por enlaces de hidrógeno ha demostrado ser una herramienta útil para la nanoestructuración de materiales orgánicos en superficie, habiéndose comprobado la formación de monocapas bidimensionales sobre un sustrato de Au(111) mediante las técnicas de STM, LEED y cálculos computacionales.
- La exhaustiva caracterización superficial ha corroborado la idoneidad del diseño de la molécula de benzotri(7-azaindol) para autoensamblarse de forma estereoespecífica a través de la formación de enlaces de hidrógeno recíprocos $NH\cdots N$.
- El autoensamblaje fundamentado en agrupaciones hexámicas ha mostrado preferencia por la adsorción molecular con una localización (*top*) del anillo central del benzotri(7-azaindol) sobre los átomos de oro superficiales.
- La estereoespecificidad del autoensamblaje induce la formación de amplios dominios homoquirales, probando la capacidad de benzotri(7-azaindol) para experimentar una resolución espontánea sobre una superficie de Au(111) a temperatura ambiente.
- Los resultados obtenidos en este capítulo prueban la validez de la estrategia diseñada en esta Tesis Doctoral para conseguir el objetivo de controlar la estructuración molecular a escala nanométrica mediante un autoensamblaje dirigido por enlaces de hidrógeno.

5.5. Referencias

1. G. Velpula, M. Li, Y. Hu, Y. Zagranyski, W. Pisula, K. Müllen, K. S. Mali and S. De Feyter, *Chem. Eur. J.*, 2018, **24**, 12071-12077.
2. L. Sosa-Vargas, E. Kim and A.-J. Attias, *Mater. Horiz.*, 2017, **4**, 570-583.
3. K. S. Mali, N. Pearce, S. De Feyter and N. R. Champness, *Chem. Soc. Rev.*, 2017, **46**, 2520-2542.
4. T. Minami, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 2021, **94**, 24-33.
5. W. A. Alves, P. A. Fiorito, S. I. Córdoba de Torresi and R. M. Torresi, *Biosens. Bioelectron.*, 2006, **22**, 298-305.
6. J. Cheng, D. Amin, J. Latona, E. Heber-Katz and P. B. Messersmith, *ACS Nano*, 2019, **13**, 5493-5501.
7. Z. Guo, X. Zhang, Y. Wang and Z. Li, *Langmuir*, 2019, **35**, 342-358.
8. M. Khan, V. Enkelmann and G. Bruncklaus, *Cryst. Growth Des.*, 2009, **9**, 2354-2362.
9. S. Seth and A. J. Matzger, *Cryst. Growth Des.*, 2017, **17**, 4043-4048.
10. A. Kühnle, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, 2009, **14**, 157-168.
11. T. Tian and C.-J. Shih, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2017, **56**, 10552-10581.
12. A. G. Slater, L. M. A. Perdigão, P. H. Beton and N. R. Champness, *Acc. Chem. Res.*, 2014, **47**, 3417-3427.
13. M. Lackinger and W. M. Heckl, *Langmuir*, 2009, **25**, 11307-11321.
14. A. J. Pollard, E. W. Perkins, N. A. Smith, A. Saywell, G. Goretzki, A. G. Phillips, S. P. Argent, H. Sachdev, F. Müller, S. Hübner, S. Gsell, M. Fischer, M. Schreck, J. Osterwalder, T. Greber, S. Berner, N. R. Champness and P. H. Beton, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2010, **49**, 1794-1799.
15. C. Fu, H.-p. Lin, J. M. Macleod, A. Krayev, F. Rosei and D. F. Perepichka, *Chem. Mater.*, 2016, **28**, 951-961.
16. F. Silly, A. Q. Shaw, M. R. Castell, G. A. D. Briggs, M. Mura, N. Martsinovich and L. Kantorovich, *J. Phys. Chem. C*, 2008, **112**, 11476-11480.
17. V. V. Korolkov, M. Baldoni, K. Watanabe, T. Taniguchi, E. Besley and P. H. Beton, *Nat. Chem.*, 2017, **9**, 1191-1197.
18. A. Llanes-Pallas, M. Matena, T. Jung, M. Prato, M. Stöhr and D. Bonifazi, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2008, **47**, 7726-7730.
19. F. Yang, S. Cheng, X. Zhang, X. Ren, R. Li, H. Dong and W. Hu, *Adv. Mater.*, 2018, **30**, 1702415.
20. M. Gobbi, E. Orgiu and P. Samorì, *Adv. Mater.*, 2018, **30**, 1706103.

21. F. Trixler, T. Markert, M. Lackinger, F. Jamitzky and W. M. Heckl, *Chem. Eur. J.*, 2007, **13**, 7785-7790.
22. T. Wagner, M. Györök, D. Huber, P. Zeppenfeld and E. D. Głowacki, *J. Phys. Chem. C*, 2014, **118**, 10911-10920.
23. N. Humberg, R. Bretel, A. Eslam, E. Le Moal and M. Sokolowski, *J. Phys. Chem. C*, 2020, **124**, 24861-24873.
24. C. J. Villagomez, O. Guillermet, S. Goudeau, F. Ample, H. Xu, C. Coudret, X. Bouju, T. Zambelli and S. Gauthier, *J. Chem. Phys.*, 2010, **132**, 074705.
25. C. Fu, P. J. Beldon and D. F. Perepichka, *Chem. Mater.*, 2017, **29**, 2979-2987.
26. T. Lelaidier, T. Leoni, P. Arumugam, A. Ranguis, C. Becker and O. Siri, *Langmuir*, 2014, **30**, 5700-5704.
27. A. Matković, A. Çiçek, M. Kratzer, B. Kaufmann, A. Thomas, Z. Chen, O. Siri, C. Becker and C. Teichert, *Surf. Sci.*, 2018, **678**, 128-135.
28. D. P. Goronzy, M. Ebrahimi, F. Rosei, Arramel, Y. Fang, S. De Feyter, S. L. Tait, C. Wang, P. H. Beton, A. T. S. Wee, P. S. Weiss and D. F. Perepichka, *ACS Nano*, 2018, **12**, 7445-7481.
29. M. Böhringer, K. Morgenstern, W.-D. Schneider and R. Berndt, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1999, **38**, 821-823.
30. L. G. Teugels, L. G. Avila-Bront and S. J. Sibener, *J. Phys. Chem. C*, 2011, **115**, 2826-2834.
31. S. Dutta and A. J. Gellman, *Chem. Soc. Rev.*, 2017, **46**, 7787-7839.
32. L. Pérez-García and D. B. Amabilino, *Chem. Soc. Rev.*, 2002, **31**, 342-356.
33. P. Szabalski and A. Woszczyk, *Langmuir*, 2012, **28**, 11095-11105.
34. S. Haq, N. Liu, V. Humblot, A. P. Jansen and R. Raval, *Nat. Chem.*, 2009, **1**, 409-414.
35. L. Pérez-García and D. B. Amabilino, *Chem. Soc. Rev.*, 2007, **36**, 941-967.
36. S. De Feyter and F. C. De Schryver, *J. Phys. Chem. B*, 2005, **109**, 4290-4302.
37. T. Chen, W. H. Yang, D. Wang and L. J. Wan, *Nat. Commun.*, 2013, **4**, 1389.
38. H. Cao and S. De Feyter, *Nat. Commun.*, 2018, **9**, 3416.
39. F. Zaera, *Chem. Soc. Rev.*, 2017, **46**, 7374-7398.
40. R. Raval, *Chem. Soc. Rev.*, 2009, **38**, 707-721.
41. L. M. Rodríguez, P. Gómez, M. Más-Montoya, J. Abad, A. Tárraga, J. I. Cerdá, J. Méndez and D. Curiel, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2021, **60**, 1782-1788.
42. F. Goubard and F. Dumur, *RSC Adv.*, 2015, **5**, 3521-3551.
43. X.-C. Li, C.-Y. Wang, W.-Y. Lai and W. Huang, *J. Mater. Chem. C*, 2016, **4**, 10574-10587.
44. B. Wang, Q. Zeng, Z. Sun, S. Xue and M. Liang, *Dyes Pigments*, 2019, **165**, 81-89.

Capítulo 5

45. K. M. Choi, K.-Y. Kim, T.-D. Kim, R. R. Das, B. K. Choi, J. J. Park, J.-M. Kim, K.-S. Lee and K.-S. Lee, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 2010, **10**, 6916-6919.
46. Y. M. Sun, K. Xiao, Y. Q. Liu, J. L. Wang, J. Pei, G. Yu and D. B. Zhu, *Adv. Funct. Mater.*, 2005, **15**, 818-822.
47. A. Connell, Z. Wang, Y.-H. Lin, P. C. Greenwood, A. A. Wiles, E. W. Jones, L. Furnell, R. Anthony, C. P. Kershaw, G. Cooke, H. J. Snaith and P. J. Holliman, *J. Mater. Chem. C*, 2019, **7**, 5235-5243.
48. Y. Zhou, Y. Li, S. Wu, Y. Zhao, T. Yu, W. Su, H. Ma, L. Qian and R. Wang, *Dyes Pigments*, 2021, **188**, 109165.
49. S. Mula, T. Han, T. Heiser, P. Leveque, N. Leclerc, A. P. Srivastava, A. Ruiz-Carretero and G. Ulrich, *Chem. Eur. J.*, 2019, **25**, 8304-8312.
50. J. K. Laha, P. Petrou and G. D. Cuny, *J. Org. Chem.*, 2009, **74**, 3152-3155.
51. I. Takahira, H. Fuchida, S. Tabata, N. Shindo, S. Uchinomiya, I. Hamachi and A. Ojida, *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, 2014, **24**, 2855-2858.
52. J. K. Laha, S. M. Barolo, R. A. Rossi and G. D. Cuny, *J. Org. Chem.*, 2011, **76**, 6421-6425.
53. J. Dreyer, *J. Chem. Phys.*, 2007, **127**, 054309.
54. A. Martinez-Felipe, F. Brebner, D. Zaton, A. Concellon, S. Ahmadi, M. Piñol and L. Oriol, *Molecules*, 2018, **23**, 2278.
55. J. A. Boscoboinik, F. C. Calaza, Z. Habeeb, D. W. Bennett, D. J. Stacchiola, M. A. Purino and W. T. Tysoe, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2010, **12**, 11624-11629.
56. S. M. Barlow and R. Raval, *Surf. Sci. Rep.*, 2003, **50**, 201-341.
57. W. Xu, M. Dong, H. Gersen, E. Rauls, S. Vázquez-Campos, M. Crego-Calama, D. N. Reinhoudt, I. Stensgaard, E. Laegsgaard, T. R. Linderoth and F. Besenbacher, *Small*, 2007, **3**, 854-858.
58. N. Jiang, Y. Wang, Q. Liu, Y. Zhang, Z. Deng, K.-H. Ernst and H.-J. Gao, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2010, **12**, 1318-1322.
59. F. Charra and J. Cousty, *Phys. Rev. Lett.*, 1998, **80**, 1682-1685.
60. K.-H. Ernst, *Phys. Status Solidi B*, 2012, **249**, 2057-2088.
61. S. Izzaouihda, K. Mahjoubi, H. Abou El Makarim, N. Komaha and D. M. Benoit, *Appl. Surf. Sci.*, 2016, **383**, 233-239.
62. J. Brede, J. Sławińska, M. Abadia, C. Rogero, J. E. Ortega, I. Piquero-Zulaica, J. Lobo-Checa, A. Arnau and J. I. Cerdá, *2D Mater.*, 2016, **4**, 015016.
63. V. P. Gupta, *Principles and Applications of Quantum Chemistry*, Academic Press, 2016.

General Conclusions

The research performed in this PhD Thesis led to the following conclusions:

- A straightforward synthetic methodology for the preparation of a new series of polyheteroaromatic molecules incorporating two 7-azaindole has been designed and optimised. Five molecules have been obtained to study the effect of hydrogen bond-directed self-assembly on the structural and electronic properties of the novel materials.
- The thermal, optical and electrochemical characterisation proved that the synthesised molecules were very robust, virtually transparent to the visible light and their electronic structure fulfilled with the requirements to be studied as organic semiconductors for the selective transport of holes.
- X-ray diffraction analysis proved that our molecular design based on the strategic location of hydrogen bond donor and acceptor sites into the π -conjugated system is suitable for controlling the molecular packing, since the centrosymmetric compounds with different aromatic spacers shown very similar arrangement in the solid state.
- Charge transport studies in OFETs confirmed that, among the series of synthesised molecules, anthradi(7-azaindole), **10**, meet the structural, morphological and electronic properties to be considered a promising hole transporting material. This molecule reached a good hole mobility and, more importantly, displayed an excellent consistency and stability in the device performance.
- Computational analysis proved the importance of considering the dynamic disorder when correlating the calculation of theoretical charge transport parameters to experimental results.
- The comparison of hydrogen-bonded molecular materials to structurally related non-hydrogen-bonded materials, as hole transporting layers in perovskite solar cells, has demonstrated that self-assembled molecules produce a better device performance.
- Compound **10** has revealed a rather exceptional behaviour as non-doped hole transporting layer in perovskite solar cells, leading to almost the same efficiency in devices with inverted and conventional architecture. Moreover, compound **10** outperformed control devices fabricated with reference HTLs such as PEDOT:PSS or doped Spiro-MeOTAD.
- The use of π -expanded hydrogen-bonded polyheteroaromatic systems as hole transporting layers in inverted hybrid Pb-Sn perovskite solar cells has proved to be a

General Conclusions

useful alternative to the commonly used PEDOT:PSS, not only in terms of efficiency but, what is more remarkable, regarding the device stability.

- The synthetic methodology has been adapted to the preparation of a tripodal conjugated molecule with C_{3h} symmetry, namely, benzotri(7-azaindole), **21**. This molecule has allowed us to prove the suitability of our molecular design for the development novel two-dimensional materials.
- STM, LEED and computational calculations have demonstrated the ability of **21** to form extended domains of self-organised molecules on Au(111) surface *via* hydrogen bonding. Moreover, the surface prochirality of **21**, in combination with an adequate molecular geometry, has shown its ability to segregate in homochiral domains through a spontaneous resolution process that, interestingly, occurred at room temperature.
- In summary, our research has contributed to unveil that the self-assembly of conjugated systems could be a useful approach to control the molecular arrangement in the solid state and to improve the robustness and stability of organic semiconductors.

Experimental

1. Materials and methods

General.

Commercial reagents and solvents employed for the synthesis, purification, and characterisation of the described compounds were used directly without any additional purification. Toluene and 1,4-dioxane were dried by distillation with a sodium wire and benzophenone as indicator. Column chromatography was carried out with silica gel 60 Å CC 70-200 µm as stationary phase. The final products were purified by gradient sublimation under high vacuum (pressure $\sim 10^{-6}$ mbar). $^1\text{H-NMR}$ and $^{13}\text{C-NMR}$ spectra were measured on a Bruker AV200, Bruker AV300, Bruker AV400 or Bruker AV600 and referenced using the residual solvent peaks of CDCl_3 , $\text{DMSO-}d_6$ or CF_3COOD . Mass spectra were analysed on a HPLC-MS TOF 6220 instrument. Non-corrected melting points were determined on a Reichert instrument. FTIR spectra were recorded in an ATR equipment. Thermogravimetric analysis was carried out using a SDT 2960 analyser from TA Instruments under inert atmosphere at a heating rate of $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$. Differential scanning calorimetry was performed on a DSC 822E Mettler Toledo equipment under a 50 mL min^{-1} nitrogen flow at a heating rate of $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$. The sample was placed in a perforated capsule and the second or third heating-cooling cycle was analysed. UV-vis spectra were acquired on a Cary 5000 spectrophotometer using *N,N*-dimethylformamide solutions with a 1 cm path length cuvette and thin films on quartz substrates. Fluorescence spectra measurements in DMF solution were carried out in a Varian Cary Eclipse spectrophotometer and thin films fluorescence spectra were recorded using a Jobin Yvon Horiba Fluorolog. Cyclic voltammetry was carried out in anhydrous DMF using a BAS CV-50W potentiostat, a boron-doped diamond as working electrode, Pt wire as counter electrode, Ag/AgCl as reference electrode, the ferrocene/ferrocenium (Fc/Fc^+) couple as internal reference, and TBAPF_6 (0.1 M) as supporting electrolyte. The scan rate of the experiments was 100 mV s^{-1} .

X-ray diffraction.

Powder X-ray diffraction. XRD experiments were done using the high-resolution Spanish beamline SpLine (BM25A) at the ESRF synchrotron (Grenoble, France). The borosilicate capillary tubes that contain the samples were mounted on a rotatory goniometric head in order to decrease the effect of possible preferential orientations. The diffraction data were registered at room temperature, employing a wavelength of $0.56523\text{--}0.953892\text{ \AA}$ and carrying out the measurement in a 2θ continuous scan mode, with a $0.004\text{--}0.005^\circ$ effective step. In order to normalise the collected data, the incident X-ray beam (whose horizontal and vertical dimensions were $10 \times 0.5\text{ mm}$, respectively) was monitored considering the primary beam decay in time. A nine analyser crystals array was used for the acquisition of the

Experimental

diffracted beam. Data were collected in a $3\text{-}32^\circ\text{-}2\text{-}36^\circ$ 2θ range, which corresponds to a 1.03-1.25 Å resolution. The structures of the compounds were solved *ab initio* and refined using Rietveld method with Topas Academic 5 program (<http://www.topas-academic.net/>).

Single-crystal X-ray diffraction. X-ray measurements were carried out at 100 K with a Bruker D8Quest Kappa Diffractometer using Cu $K\alpha$ radiation. The structure was solved using direct methods and refined on F2 by full-matrix least-squares method, employing SHELX-2018 software package¹ and expanded using Fourier techniques. All non-hydrogen atoms were refined anisotropically. The H atom linked to the nitrogen atom was situated in a difference Fourier map and refined freely. Other hydrogen atoms were included in a geometrically calculated position and were refined following the riding model.

Thin film X-ray diffraction. For compounds **4**, **7**, **10**, **14**, **16** and **18**, X-ray diffraction analysis of evaporated thin films were analysed on a Bruker D8 Advance instrument or Bruker 2D phaser using a $\theta\text{-}\theta$ mode with Cu $K\alpha$ radiation (with a wavelength of 1.54050-1.54060 Å), 40 kV, 30 mA, and a monodimensional detector with a window of 1° . Primary optics covered a 2° Soller slit, a 1 mm incidence slit, and an air scatter screen. Secondary optics included a 3 mm antiscatter slit, a Ni filter and a 2.5° Soller slit. The compounds were analysed from 3 to 65° in 2θ , with 0.05° stepping intervals, 0.1-1 s per step, and a rotation speed of 30 rpm.

X-ray photoelectron spectroscopy. Perovskite solar cells XPS experiments were acquired by a Thermo Scientific K-Alpha with 180° double-focusing hemispherical analyser and a detector with a 128-channel. Monochromatic Al $K\alpha$ (1486.6 eV) radiation was employed with a spot size of 400 μm .

Computational calculations.

Computational calculations for compound **2** were performed at the supercomputation facility in the University of Murcia using the software Gaussian09 (version Rev.D.01).² Density functional theory (DFT) calculations were performed using the hybrid functional B3LYP and B3LYP/6-311**G(d,p) as basis set.³ The reorganisation energy (λ) was determined by optimising the molecular structure both in its neutral and cationic form using Jaguar.^{4, 5} The reorganisation energy, combined with the data related to the crystal structure, was used to estimate the transfer integrals (t_{a-b}) by means of DFT methods. The CDFT formulation published by Wu and van Voorhis⁶ has been used as executed in the Material Science Suite of Schrödinger.⁷ The transfer integral was computed by using a nine monomer model, which has been designed by including the monomer located at the unit cell and all surrounding

monomers. The graphical data were treated using the software GaussView 5.0⁸ and Maestro 2016-4.⁹

Isosurfaces and theoretical values of the frontier molecular orbitals for compounds **2**, **4**, **7**, **10**, **14**, **16** and **18** were calculated by DFT methods using the Orca (version 4.2.1) software package¹⁰ with B3LYP¹¹-D4¹² as functional, RIJCOSX¹³ as algorithm and def2-TZVPP¹⁴ as basis set. All the calculations were performed taking into account DMF as solvent by using Conductor-like Polarizable Continuum Model (CPCM).¹⁵

Considering the crystal structure of compounds **4**, **7**, **10**, **14** and **16**, transfer integrals (t_{a-b}) were determined by DFT computational calculations at the B3LYP/ 6-31G** level using the methodology reported by Baumeier.¹⁶ Molecular dynamics (MD) simulations were carried out at the GFN-FF level¹⁷ to evaluate the influence of the thermal motions (dynamic disorder) on transfer integrals by using a homemade program. A 5 × 5 × 5 crystal slab was used for the simulations and the molecules were kept frozen. Once an equilibration step is finished (10 ps), a MD simulation (100 ps) was performed and the geometry of the central π -stacked dimer was estimated in 0.1 ps intervals, extracting around 1000 dimer geometry snapshots. The transfer integral was determined for each snapshot and the histogram was fitted to a normal distribution. The internal reorganisation energy (λ_{int}) has been computed at the B3LYP/ 6-31G** level by using the four-point method.

Computational calculations related to STM measurements.

Preparation of the atomic models for the adsorbed molecular layer was carried out by using a commercial software.¹⁸ Structure optimisation was accomplished using Density Functional Theory (DFT) calculations under the Generalised Gradient Approximation (GGA) employing the GREEN code¹⁹ and its interface to the SIESTA DFT-pseudopotential set.²⁰ Apart from a preliminary study of free-standing **21** molecules, all realistic trial structures were modelled considering two adsorbed molecules of **21** on top of a five layer (111) oriented Au slab within a ($\sqrt{39} \times \sqrt{39}$)R16.1° supercell. Atoms were relaxed until forces achieved a value below 0.01 eV Å⁻¹. Double-zeta scheme was used to describe the atomic orbital basis set on each atom, whose confinement energy (energy cutoff) was 100 meV. A fine grid of ~0.05 Å³ was employed to perform the real space integrals (equivalent to a MeshCutoff of 1000 Rydberg) while the Brillouin Zone was sampled with a (4 × 4) k-supercell (equivalent to a (25 × 25) relative to the Au(111) surface). Finally, semi-empirical van der Waals forces²¹ was taking into account to this optimised structure. Nevertheless, it practically produced no change in the adsorption geometry of the self-assembled **21** layer or in its simulated STM image. STM images for the two most favourable structures were computed within the non-equilibrium

Experimental

Green's functions (NEGF) framework employing the GREEN code. For that reason, the Green's function of the semi-infinite Au(111)+**21** surface was generated by coupling the six gold layer slab Hamiltonian to that of the bulk Au(111), inflating the molecules and first substrate layer orbitals with a confinement energy of just 20 meV.²² The tip was modelled by a semi-infinite Au(111) surface with a sharp ended ten atom pyramid attached to its bottom acting as the apex.²³ Topographic STM images were computed for different biases (-0.4, -0.2, +0.2 and +0.4 V) and a fix tunnelling current of 1 nA. Energy integration was carried out using a 20 meV energy grid and freezing the tip electronic structure to that at its Fermi level. The real space resolution in the images was fixed to 0.4 Å².

OFETs fabrication and characterisation.

OFETs were fabricated with a bottom-gate top-contact configuration. P-doped n⁺⁺ silicon wafers covered with 300 nm of thermally grown SiO₂ (Siltronix) were cleaned by means of sonication in water, acetone and isopropanol for 20 min, respectively. Next, if the dielectric SiO₂ layer is covered with polystyrene, a coating layer of atactic polystyrene (PS, MW = 3350 g mol⁻¹) was deposited from toluene solution (1 wt%) by spin-coating (3000 rpm, 30 seconds). The resulting layer had a thickness of 30 ± 2 nm as measured by profilometry (Veeco DekTak 150). In turn, if the SiO₂ dielectric material is covered with a self-assembled monolayer of octadecyltrimethoxysilane, a previously reported methodology was followed.²⁴ Thin films of compounds **2**, **4**, **7**, **10**, **14** and **16** were evaporated under high vacuum (1·10⁻⁷ mbar) on top of the PS-coated or OTMS-coated substrates at a rate of 0.1-0.3 Å s⁻¹, with final thickness of 50 nm. The OFET structures were finished with the incorporation of a 9 nm thick layer of MoO₃ followed by a 25 nm thick layer of Au using a shadow mask by thermal evaporation with a rate of 0.1 Å s⁻¹ and 0.2 Å s⁻¹, respectively. The OFET channels width and length were 2-3 mm and 80-240 μm, respectively, as verified by profilometry. The devices *I*-*V* characteristics were measured with a Keithley 2636A at room temperature and under ambient atmosphere. The field-effect mobility was extracted in the saturation regime from *I*-*V* curves. In the case of the OTMS-based devices, prior to measure, an annealing process was performed in a hot plate at a specific temperature for 15 minutes and after that, devices were allowed to reach room temperature.

Space charge limited current and hole mobility.

Single carrier devices with an architecture of: ITO/MoO₃ (10 nm)/**10** or **16** (120 nm)/MoO₃ (10 nm)/Ag (100 nm) were prepared by thermal evaporation. *J*-*V* curves were measured using a Keithley 2636A SMU. The space charge limited hole mobility was determined by using the Murgatroyd equation: $J = (9/8)\epsilon_0\epsilon_r\mu_0(V^2/L^2)\exp[0.89\beta(V/L)^{1/2}]$, where *J* is the current

density, ϵ_0 the vacuum permittivity (8.85×10^{-14} F cm⁻¹), ϵ_r the relative permittivity of the organic layer, μ_0 the zero-field mobility, L the thickness of the semiconductor layer, and β the field-activation factor. After μ_0 and β were calculated by non-linear fitting, the hole mobility was calculated employing the Poole-Frenkel relationship, $\mu = \mu_0 \exp(\beta E^{1/2})$, at an electric field of 10^5 V cm⁻¹.

Pb- and Pb-Sn-based solar cell fabrication and characterisation.

Pre-patterned ITO substrates (Naranjo) were cleaned by means of sequential sonication in acetone, sodium dodecyl sulfate solution (99%, Acros), deionised water and isopropanol (15 minutes per step). ITO substrates were dried with a nitrogen flow and treated with UV-ozone for 30 minutes before using.

Hole transporting materials for inverted Pb-based PSCs, that is, PEDOT:PSS (as reference material), **22**, **7**, **16**, and **10**, were incorporated on clean ITO substrates. A PEDOT:PSS solution (Heraeus, Clevios PVP Al 4083) was filtered using a 0.45 μ m PVDF filter and deposited by spin-coating under ambient conditions to prepare a thin film (~40 nm). Contrary, organic compounds were deposited by thermal evaporation under high vacuum (10^{-7} - 10^{-8} mbar) until a nominal thickness of ~10-20 nm was reached. For the preparation of the active layer, a one-step protocol was used. PbCl₂ (0.2 M), Pb(CH₃COO)₂ (0.8 M), and CH₃NH₃I (3.0 M) were combined together in anhydrous dimethylformamide in a nitrogen-filled glovebox. After stirring for 30 minutes at ambient temperature, the resulting mixture was heated at 70 °C for another 30 minutes. The solution was placed while still warm on spinning HTL-coated substrates (5700 rpm, 20 seconds), which were previously heated at 100 °C, to form a ~500 nm thick perovskite layer. Later on, the substrates were moved from the glovebox to carry out an annealing step at 100 °C for 8 minutes in air. Immediately after it, the substrates were cooled down by applying a continuous nitrogen flow during one minute. Next, [60]PCBM dissolved in a chloroform/chlorobenzene mixture (1:1 v/v, 20 mg mL⁻¹) was spin coated at 1000 rpm for 40 seconds at room temperature on top of the perovskite active layer (final thickness ~60 nm). Right after it, the substrates were kept in the glovebox antechamber under vacuum. The devices were finished by the thermal evaporation of LiF (1 nm) and Al as electrode (100 nm) under high vacuum conditions ($\sim 3 \times 10^{-7}$ mbar).

For conventional Pb-based PSCs, an aqueous SnO₂ solution (15 wt%, Alfa Aesar) was stirred overnight at room temperature and deposited *via* spin-coating (2800 rpm, 60 seconds) on clean ITO substrates to form a 100-110 nm thick layer. After cleaning the electrode contacts with water, an annealing step was performed at 150 °C for 30 minutes followed by an UV-ozone treatment for 10 minutes. Next, the substrates were transferred to the glovebox

Experimental

to spin coat (2000 rpm, 30 seconds) a solution of [60]PCBM in chlorobenzene (10 mg mL⁻¹) which was stirred overnight at 60 °C. The resulting thin film (~15 nm) was annealed at 100 °C for 30 minutes. The active layer was prepared using a two-step methodology. First, a solution of PbI₂ (0.93 M) in a DMF:DMSO (5:1) mixture, which was stirred overnight at 70 °C, was casted by static spin-coating (2000 rpm, 40 seconds). Subsequently, a CH₃NH₃I solution (0.30 M) in isopropanol, which was stirred overnight at room temperature, was deposited *via* dynamic spin-coating (2000 rpm, 40 seconds). Perovskite thin films (~400 nm) were annealed at 130 °C for 10 minutes. The reference non-doped Spiro-MeOTAD (15 mg mL⁻¹) was dissolved in chlorobenzene and casted (2000 rpm, 50 seconds) atop the perovskite layer. For doped Spiro-MeOTAD, ^tBuPy and LiTFSI (520 mg mL⁻¹ in acetonitrile) were added to a solution of Spiro-MeOTAD (80 mg mL⁻¹) in chlorobenzene and the resulting mixture was stirred overnight at room temperature. Before using it (~1 hour), a solution of the complex FK209 (500 mg mL⁻¹ in acetonitrile) was added and the mixture was stirred at room temperature before its casting (2000 rpm, 50 seconds). On the other hand, the HTLs **22**, **7**, **16** and **10** were deposited by thermal evaporation (10⁻⁷-10⁻⁸ mbar) until a nominal thickness of ~10-20 nm. PSCs with conventional architecture were completed by the sequential thermal evaporation of MoO₃ (10 nm) and Au (110 nm) under high vacuum conditions (~3 × 10⁻⁷ mbar).

For inverted Pb-Sn based PSCs, PEDOT:PSS (reference material) and compounds **18** and **14** were used as HTLs. A PEDOT:PSS aqueous solution (Heraeus, Clevious PVP AI 4083) was spin-coated (3000 rpm, 60 seconds) on pre-cleaned ITO substrates and annealed at 140 °C for 15 min. In contrast, **18** and **14** were deposited by thermal evaporation under high vacuum (10⁻⁷-10⁻⁸ mbar), with a final thickness of ~10 nm. The perovskite layer was prepared by a two-step procedure in a nitrogen filled glovebox. Firstly, a solution of PbI₂:SnI₂ (1.25 M, 1:1) in a mixture of DMF:DMSO (10.1:1) was spin coated (3000 rpm, 30 seconds) and dried at room temperature for 10 min. Afterwards, a HC(NH₂)₂I:CH₃NH₃Br (0.47 M, 0.66:0.34) mixture in isopropanol was spin coated (3000 rpm, 60 seconds) and annealed at 100 °C for 30 min. Once the substrates achieved ambient temperature, a solution of NH₄SCN (1 mg mL⁻¹) in isopropanol was spin coated (5000 rpm, 30 minutes) on top of the perovskite film. To finish the devices, 20 nm of fullerene (C₆₀), 8 nm of bathocuproine and 100 nm of Ag were sequentially deposited by thermal evaporation under a high vacuum (~3 × 10⁻⁷ mbar).

The device area for all perovskite-based devices was estimated by the aperture of a black shadow mask (0.0676 cm² and 0.1296 cm²). *J-V* characteristics were acquired by using a Keithley 2400 source meter under nitrogen atmosphere. The devices were illuminated using a tungsten-halogen lamp (~100 mW cm⁻²) that included a Schott GG385 UV filter and a Hoya

LB120 daylight filter. Fast forward and reverse $J-V$ scans were registered by applying a voltage range between -0.5 V and 1.5 V with a scan rate of 0.25 V s^{-1} . Before each measurement, devices were light soaked at V_{OC} for 5 minutes. The stabilised $J-V$ (slow scan) curves were acquired in reverse direction, from $V_{OC} + 0.02-0.04$ V to $-0.02-0.04$ V, with steps of 0.02 V. The $J-V$ curves were obtained using the final value achieved after registering the current density during 5-10 seconds at every step. External quantum efficiency spectra were measured under nitrogen atmosphere using a high-power LED with a bias light of 530 or 940 nm. The device was irradiated with modulated monochromatic light from a 50 W tungsten-halogen lamp (Osram 64610) and a monochromator (Oriel, Cornerstone 130) using a mechanical chopper. The response was acquired as a voltage from a preamplifier (SR570) based on a lock-in amplifier (SR830). A calibrated silicon cell was employed as reference to determine the corrected values of J_{SC} and PCE. The light intensity dependence measurements were carried out by using a Keithley 2400 SMU and high-power LEDs (Thorlabs) that emitted at 405 nm and 730 nm (1-1000 mA). To carry out the transient photocurrent measurements, the perovskite solar cells were attached to a current amplifier and an oscilloscope and illuminated using a 543 nm LED with 50 μ s square pulse in width at short-circuit conditions. Electroluminescence spectra were recorded on an Edinburgh spectrophotometer FLSP920 with double-monochromator. The signals were corrected for the wavelength dependence of the detector sensitivity. External electroluminescence quantum efficiency (EQE_{EL}) measurements were performed in a nitrogen-filled glovebox using two Keithley 2400 source meters to progressively increase the voltage and then measure the output current with respect to a reference cell (Hamamatsu S2281 Si photodiode). To analyse the steady-state power output tracking, the maximum power point voltage was applied to the devices in order to acquire the output photocurrent and the power conversion efficiency over time.

Morphology.

Atomic Force Microscopy (AFM) images of the evaporated thin films in OFETs were acquired in tapping mode on a NT-MDT microscope (NTEGRA PRIMA) and analysed with Gwyddion V2.47 programm.²⁵ AFM images of the HTLs in Pb-based PSCs were measured in tapping mode with PPP-NCH-50 probes (Nanosensors) on a Veeco MultiMode AFM connected to a Nanoscope III controller. Scanning Electron Microscopy (SEM) was performed on a FEI Quanta 3D FEG equipment, with a 5 kV electron beam and employing the secondary electron (SE) mode for imaging.

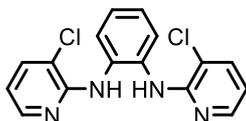
Experimental

LEED and STM experiments.

Compound **21**, as a powder, was incorporated under ultra-high vacuum inside a home-made evaporator that includes a crucible made out of tantalum foil connected to a thermocouple. The evaporation process was performed by Joule effect of an electric current when passing through the foil. Evaporation rate was previously calibrated in a secondary chamber using a quartz crystal microbalance and a mass spectrometer quadrupole (QMS). A commercial Au(111) single crystal made by MaTeK was prepared by several cycles of Ar ion bombardment and annealing, 15 minutes each step, using a beam energy of 1.5 keV at 45° incidence and an annealing temperature of 823 K. The surface of an Au(111) single crystal placed in front of the evaporator at a distance of 30 mm and heating at 528 K for 30-40 minutes provided an homogeneous surface coverage of the Au(111) substrate with molecules of **21**. The grown structures were characterised with LEED (e-gun energy of 14 eV) and STM under ultra-high vacuum conditions. LEED patterns were acquired under UHV employing an Omicron LEED/Auger optics and visualised with LEEDpat. (version 4.2) software.²⁶ STM experiments in UHV were performed using an Omicron VT microscope with tungsten tips, operating at ambient temperature and controlled *via* Nanotec electronics.²⁷

2. Synthetic protocols

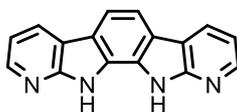
1,5-diaminoanthracene (**8**) was synthesised adapting the synthetic procedure described in literature.²⁸ 1,6-diaminopyrene (**12**)²⁹ and 1,3,5-triaminobenzene (**19**)³⁰ were synthesised according to previously reported protocols.



***N,N'*-Bis(3-chloropyridin-2-yl)benzene-1,2-diamine, 1.**

In a round-bottom flask under a nitrogen atmosphere (\pm)-2,2'-bis(diphenylphosphino)-1,1'-binaphthyl (\pm)BINAP) (0.22 g, 7.5 mol%) and dry toluene (20 mL) were incorporated. The mixture was heated at 100 °C until obtaining a colourless solution. Afterwards, palladium(II) acetate (Pd(OAc)₂) (0.05 g, 5.0 mol%) was added and the resulting reddish mixture was stirred for 15 minutes. In another round-bottom flask under inert atmosphere, *o*-phenylenediamine (0.5 g, 4.62 mmol), 2,3-dichloropyridine (1.57 g, 10.63 mmol), and potassium *tert*-butoxide (1.56 g, 13.87 mmol) were dissolved in toluene (20 mL). The catalyst was transferred *via* a syringe to the reaction flask, and the resulting mixture was heated at

reflux temperature for 24 hours. The reaction was allowed to reach room temperature and then extracted with water (3 × 30 mL). The organic phase was dried over anhydrous sodium sulfate, filtered, and the solvent was removed under reduced pressure. The crude was purified by column chromatography using dichloromethane as eluent to isolate compound **1** (1.02 g, 67%). M.p.: 158–161 °C. ¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃), δ (ppm): 8.07 (dd, *J* = 4.8, 1.6 Hz, 2H), 7.70–7.66 (m, 2H), 7.54 (dd, *J* = 7.8, 1.6 Hz, 2H), 7.40 (s, 2H, NH), 7.24–7.20 (m, 2H), 6.67 (dd, *J* = 7.8, 4.8 Hz, 2H). ¹³C-NMR (50.3 MHz, CDCl₃), δ (ppm): 152.2, 146.0, 136.9, 133.2, 125.2, 124.9, 116.2, 114.9. HRMS-(*m/z*): (C₁₆H₁₃Cl₂N₄); found: 331.0521 (M+H)⁺; calculated: 331.0512.



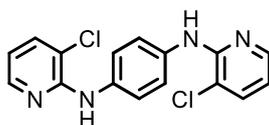
11,12-Dihydrobenzo[1,2-*b*:6,5-*b'*]di(7-azaindole), **2**.

Method A. In a two-neck round-bottom flask under nitrogen atmosphere, tris(dibenzylideneacetone)dipalladium(0) (Pd₂(dba)₃) (0.27 g, 20 mol%), as catalyst, and tricyclohexylphosphine tetrafluoroborate (PCy₃·HBF₄) (0.22 g, 40 mol%), as ligand, were dissolved in distilled 1,4-dioxane (10 mL) and stirred for 15 minutes. The activated catalyst was combined with a solution of *N,N'*-bis(3-chloropyridin-2-yl)benzene-1,2-diamine (0.50 g, 1.51 mmol) and 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene (DBU) (0.9 mL, 6.04 mmol) in distilled dioxane (15 mL). The mixture, incorporated in a sealed tube maintaining the inert atmosphere, was heated at 200 °C for 24 hours. Later on, the reaction was allowed to reach room temperature and was poured into an ice bath (50 mL). The resulting precipitate was filtered and washed with water (3 × 30 mL) and methanol (3 × 30 mL) to isolate the pure product (0.14 g, 36%).

Method B. Using a continuous nitrogen flow in a photochemical reactor, anhydrous dimethyl sulfoxide (160 mL) was added, followed by potassium *tert*-butoxide (0.68 g, 4.53 mmol), and *N,N'*-bis(3-chloropyridin-2-yl)benzene-1,2-diamine (0.50 g, 1.51 mmol). Once the system was degassed for 10–15 minutes, a medium-pressure mercury lamp was switched on for 2.5 hours. The reaction was allowed to reach room temperature and was poured into a saturated solution of ammonium chloride (50 mL). The precipitate was filtered, washed with water (3 × 30 mL) and methanol (3 × 30 mL) to provide a yellow powder (0.23 g, 85%). M.p.: > 300 °C. ¹H-NMR (200 MHz, DMSO-*d*₆), δ (ppm): 11.30 (s, 2H, NH), 8.57 (dd, *J* = 7.6, 1.6 Hz, 2H), 8.45 (dd, *J* = 4.8, 1.6 Hz, 2H), 8.02 (s, 2H), 7.27 (dd, *J* = 7.6, 4.8 Hz, 2H). ¹³C-NMR (50.3 MHz, DMSO-*d*₆), δ (ppm): 151.0, 145.5, 128.3, 124.4, 118.5, 116.4, 115.6, 113.2. HRMS-

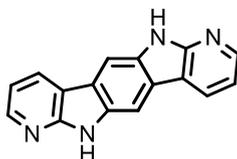
Experimental

(*m/z*): (C₁₆H₁₁N₄); found: 259.0986 (M+H)⁺; calculated: 259.0978.



***N,N'*-Bis(3-chloropyridin-2-yl)benzene-1,4-diamine, 3.**

Following the procedure for compound **1**, (±)-BINAP (0.68 g, 7.5 mol%) was dissolved in distilled toluene (50 mL). Subsequently, Pd(OAc)₂ (0.17 g, 5.0 mol%) was added and the solution was stirred for 15 minutes. In a different round-bottom flask, *p*-phenylenediamine (1.56 g, 14.7 mmol), 2,3-dichloropyridine (5.00 g, 33.8 mmol) and potassium *tert*-butoxide (4.95 g, 44.1 mmol) were dissolved in dry toluene (20 mL). After 24 hours, the reaction was let to cool down to room temperature and the crude was purified by column chromatography employing dichloromethane as eluent to provide the desired compound. Trituration with methanol provided an orange solid (3.19 g, 66%). M.p.: 130–132 °C. ¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃), δ (ppm): 8.11 (dd, *J* = 4.8, 1.6 Hz, 2H), 7.59 (s, 4H), 7.55 (dd, *J* = 7.8, 1.6 Hz, 2H), 6.93 (s, 2H, NH), 6.67 (dd, *J* = 7.8, 4.8 Hz, 2H). ¹³C-NMR (50.3 MHz, CDCl₃), δ (ppm): 151.5, 145.8, 136.5, 134.8, 121.1, 115.8, 114.8. HRMS-(*m/z*): (C₁₆H₁₃Cl₂N₄); found: 331.0519 (M+H)⁺; calculated: 331.0512.



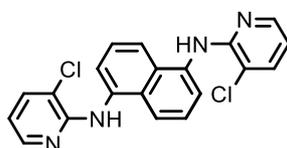
6,12-Dihydrobenzo[1,2-*b*:4,5-*b'*]di(7-azaindole), 4.

Method A. Following the synthetic protocol described for compound **2**, Pd₂(dba)₃ (0.28 g, 20 mol%) and PCy₃·HBF₄ (0.22 g, 40 mol%) were mixed in dry 1,4-dioxane (20 mL) and stirred for around 15 minutes. The resulting mixture was mixed with a solution of *N,N'*-bis(3-chloropyridin-2-yl)benzene-1,4-diamine (0.50 g, 1.51 mmol) and DBU (0.9 mL, 6.04 mmol) in dioxane (20 mL) and heated in a sealed tube at 200 °C for 24 hours. After that time, the crude was poured into an ice bath (50 mL) and the precipitate was filtered, washed with water (3 x 30 mL) and methanol (3 x 30 mL) to collect the final compound (0.33 g, 85%).

Method B. Analogously to the procedure described for compound **2**, anhydrous dimethyl sulfoxide (160 mL), potassium *tert*-butoxide (0.81 g, 4.53 mmol) and compound *N,N'*-bis(3-chloropyridin-2-yl)benzene-1,4-diamine (0.60 g, 1.81 mmol) were used. The reaction was

carried out for 2.5 hours. The obtained precipitate was filtered, washed with water (3 x 30 mL) and methanol (3 x 30 mL) to get the cyclisation product as a yellow solid (0.37 g, 79%).

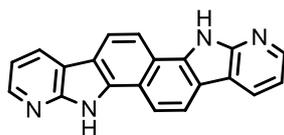
The crude solid (0.6 g) obtained from both methods was purified by gradient sublimation under high vacuum. The less volatile fractions were collected, combined and resublimed until a total of five sublimation experiments to isolate compound **4** as a pure product (0.15 g, 25%). M.p.: > 300 °C. ¹H-NMR (200 MHz, DMSO-*d*₆), δ (ppm): 11.71 (s, 2H, NH), 8.60 (dd, J = 7.7, 1.5 Hz, 2H), 8.40 (dd, J = 4.8, 1.5 Hz, 2H), 8.20 (s, 2H), 7.17 (dd, J = 7.7, 4.8 Hz, 2H). ¹³C-NMR (75.5 MHz, DMSO-*d*₆), δ (ppm): 153.0, 146.1, 134.0, 128.5, 120.9, 115.5, 114.4, 102.3. HRMS-(*m/z*): (C₁₆H₁₁N₄); found: 259.0976 (M+H)⁺; calculated: 259.0978.



***N,N'*-Bis(3-chloropyridin-2-yl)naphthalene-1,5-diamine, 6.**

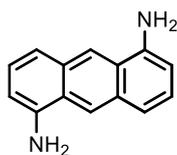
Following the procedure described for compound **1**, (±)BINAP (0.15 g, 7.5 mol%) was dissolved in distilled 1,4-dioxane (20 mL). Then, Pd(OAc)₂ (0.04 g, 5.0 mol%) was added and the obtained reddish solution was stirred for 15-20 minutes. 1,5-diaminonaphthalene (0.50 g, 3.16 mmol), 2,3-dichloropyridine (1.07 g, 7.13 mmol) and potassium *tert*-butoxide (1.06 g, 9.48 mmol) were combined with dioxane (20 mL), giving a dark purple mixture. The catalyst was transferred to the reaction flask which was heated at reflux temperature for 48 hours. Once the evolution of the reaction ceased, as checked by thin layer chromatography, the flask was cooled down to room temperature and the solvent was removed under reduced pressure. The crude was washed with water (3 x 30 mL) and with methanol (3 x 30 mL) to provide a purple solid (0.87 g, 72%). M.p.: 212 °C. ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃), δ (ppm): 8.13 (d, J = 7.5 Hz, 2H), 8.09 (dd, J = 4.8, 1.7 Hz, 2H), 7.83 (d, J = 8.6 Hz, 2H), 7.64 (dd, J = 7.8, 1.7 Hz, 2H), 7.55 (dd, J = 8.6, 7.5 Hz, 2H), 7.39 (s, 2H, NH), 6.73 (dd, J = 4.8, 7.8 Hz, 2H). ¹³C-NMR (75.5 MHz, CDCl₃), δ (ppm): 152.1, 146.0, 136.7, 135.3, 128.7, 126.0, 119.3, 117.3, 116.4, 115.2. HRMS-(*m/z*): (C₂₀H₁₅Cl₂N₄); found: 381.0665 (M+H)⁺; calculated: 381.0668.

Experimental



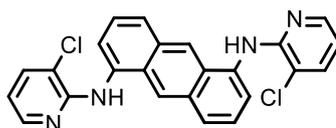
7,14-Dihydronaphtho[1,2-*b*:5,6-*b'*]di(7-azaindole), 7.

Following the detailed protocol for compound **2**, anhydrous dimethyl sulfoxide (160 mL), potassium *tert*-butoxide (0.99 g, 8.84 mmol) and *N,N'*-bis(3-chloropyridin-2-yl)naphthalene-1,5-diamine (0.84 g, 2.21 mmol) were used. The reaction was carried out for 2.5 hours. The final crude was washed with water (3 x 30 mL) and methanol (3 x 30 mL) to obtain the pure compound (0.42 g, 65%). M.p.: > 300 °C. ¹H-NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆), δ (ppm): 12.79 (s, 2H, NH), 8.60 (dd, *J* = 7.5, 1.8 Hz, 2H), 8.47 (dd, *J* = 4.8, 1.8 Hz, 2H), 8.43 (d, *J* = 8.6 Hz, 2H), 8.38 (d, *J* = 8.6 Hz, 2H), 7.30 (dd, *J* = 7.5, 4.8 Hz, 2H). ¹³C-NMR (75.5 MHz, DMSO-*d*₆), δ (ppm): 151.3, 145.4, 135.7, 128.1, 119.5, 119.4, 116.0, 115.7, 115.6, 114.5. HRMS-(*m/z*): (C₂₀H₁₃N₄); found: 309.1127 (M+H)⁺; calculated: 309.1135.



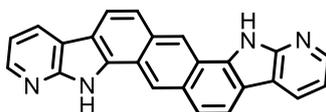
1,5-diaminoanthracene, 8.

In a 100 mL beaker containing a solution of copper sulfate pentahydrate (CuSO₄·5H₂O) (0.21 g, 0.85 mmol) in water (40 mL) zinc dust was added (11.2 g, 170.8 mmol). The supernatant liquid was decanted at least 3 times. This activated zinc powder was placed in a round-bottom flask with 1,5-diamino-9,10-anthraquinone (1.17 g, 4.91 mmol) and a 4N sodium hydroxide solution (20 mL) under inert atmosphere. The reaction (red color) was heated at reflux temperature overnight. Once the reaction finished (green color), the mixture was cooled down to room temperature, filtered through a pad of Celite, washed with a 10 N NaOH (20 mL) solution and washed with water (100 mL). The organic compound was dissolved in ethyl acetate and the solvent was removed under reduced pressure to give a yellowish solid (0.96 g, 94%). Note: the reaction flask was protected from light to prevent the product decomposition due to its light sensitivity. M.p.: 250 °C. ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃), δ (ppm): 8.35 (s, 2H), 7.51 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H), 7.30-7.27 (m, 2H), 6.75 (d, *J* = 6.7 Hz, 2H), 4.30 (s, 4H, NH₂). ¹³C-NMR (75.5 MHz, DMSO-*d*₆), δ (ppm): 144.7, 131.8, 126.4, 123.5, 121.0, 116.5, 105.3. HRMS-(*m/z*): (C₁₄H₁₃N₂); found: 209.1083 (M+H)⁺; calculated: 209.1073.



***N,N'*-Bis(3-chloropyridin-2-yl)anthracene-1,5-diamine, 9.**

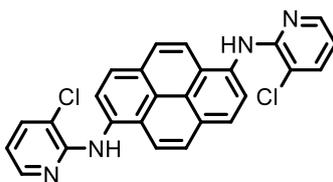
Following the procedure described for compound **1**, under inert atmosphere, (\pm)BINAP (0.19 g, 7.5 mol%) was dissolved in distilled 1,4-dioxane (35 mL). The addition of Pd(OAc)₂ (0.05 g, 5.0 mol%) gave a red solution that was stirred for 20 minutes. In another round-bottom flask, 1,5-diaminoanthracene (0.85 g, 4.09 mmol), 2,3-dichloropyridine (1.39 g, 9.40 mmol) and potassium *tert*-butoxide (1.37 g, 12.3 mmol) were dissolved in anhydrous 1,4-dioxane (40 mL). The crude was heated at 110 °C for 24 hours. Once the progress of the reaction finished, as revealed by thin layer chromatography, the flask was allowed to reach room temperature and the solvent was evaporated under reduced pressure. Hereafter, the crude was washed with water (3 x 30 mL) and methanol (3 x 30 mL) to obtain the desired product (1.20 g, 68%). M.p.: 263 °C. ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃), δ (ppm): 8.57 (s, 2H), 8.12 (dd, J = 4.8, 1.6 Hz, 2H), 8.09 (d, J = 7.8 Hz, 2H), 7.86 (d, J = 7.8 Hz, 2H), 7.71 (dd, J = 7.8, 1.6 Hz, 2H), 7.65 (s, 2H, NH), 7.51 (t, J = 7.8 Hz, 2H), 6.76 (dd, J = 7.8, 4.8 Hz, 2H). ¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃), δ (ppm): 152.1, 146.1, 136.8, 134.3, 132.4, 126.8, 125.6, 124.9, 120.6, 117.9, 116.6, 115.3. HRMS-(m/z): (C₂₄H₁₇Cl₂N₄); found: 431.0832 (M+H)⁺; calculated: 431.0825.



7,15-Dihydroanthra[1,2-*b*:5,6-*b'*]di(7-azaindole), 10.

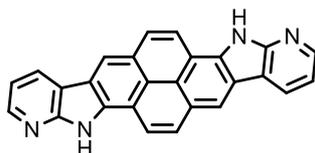
Following the synthetic protocol for compound **2**, anhydrous dimethyl sulfoxide (160 mL), potassium *tert*-butoxide (0.93 g, 8.35 mmol) and *N,N'*-bis(3-chloropyridin-2-yl)anthracene-1,5-diamine (0.90 g, 2.09 mmol) were used. The reaction was completed after 2.5 hours of irradiation. The precipitate was filtered under vacuum, washed with water (3 x 30 mL) and methanol (3 x 30 mL) to afford the final compound (0.72 g, 96%). M.p.: > 300 °C. ¹H-NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆), δ (ppm): 12.84 (s, 2H, NH), 9.37 (s, 2H), 8.56 (dd, J = 7.8, 1.8 Hz, 2H), 8.49 (dd, J = 4.8, 1.8 Hz, 2H), 8.26 (d, J = 8.9 Hz, 2H), 7.87 (d, J = 8.9 Hz, 2H), 7.30 (dd, J = 7.8, 4.8 Hz, 2H). ¹³C-NMR (151 MHz, CDCl₃/Trifluoroacetic acid-*d*₁), δ (ppm): 180.6, 142.3, 137.1, 136.6, 133.4, 132.9, 125.8, 124.5, 122.9, 121.4, 119.0, 116.5. HRMS-(m/z): (C₂₄H₁₅N₄); found: 359.1295 (M+H)⁺; calculated: 359.1297.

Experimental



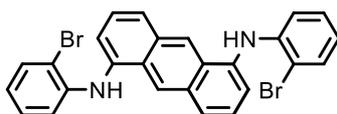
***N,N'*-Bis(3-chloropyridin-2-yl)pyrene-1,6-diamine, 13.**

Following the protocol described for compound **1**, a two-neck round-bottom flask under nitrogen atmosphere containing (\pm)BINAP (0.40 g, 7.5 mol%) in dry 1,4-dioxane (40 mL) was heated until it was totally dissolved. At that point, Pd(OAc)₂ (0.10 g, 5.0 mol%) was added and the mixture was stirred for 15-20 minutes. In a second flask, 1,6-diaminopyrene (2.00 g, 8.62 mmol), 2,3-dichloropyridine (2.93 g, 19.8 mmol) and potassium *tert*-butoxide (3.87 g, 34.5 mmol) were dissolved in 1,4-dioxane (80 mL). The reaction mixture was heated at reflux temperature for 48 hours. After that time, the crude was washed with water (3 x 30 mL) and methanol (3 x 30 mL) to obtain a green solid (2.42 g, 62%). M.p.: 238-240 °C. ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃), δ (ppm): 8.52 (d, J = 8.4, 2H), 8.17 (d, J = 8.4, 2H), 8.13 (d, J = 9.2, 2H), 8.09 (dd, J = 4.8, 1.6 Hz, 2H), 8.06 (d, J = 9.2, 2H), 7.68 (dd, J = 7.8, 1.6 Hz, 2H), 7.57 (s, 2H, NH), 6.76 (dd, J = 7.8, 4.8 Hz, 2H). ¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃), δ (ppm): 152.2, 146.1, 136.8, 132.9, 128.4, 127.7, 125.8, 125.0, 124.5, 122.0, 119.6, 116.4, 115.3. HRMS-(m/z): (C₂₆H₁₇Cl₂N₄); found: 455.0807 (M+H)⁺; calculated: 455.0825.



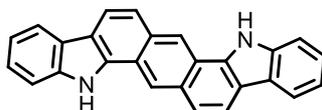
5,13-Dihydropyreno[1,2-*b*:6,7-*b'*]di(7-azaindole), 14.

Following the procedure for compound **2**, in anhydrous dimethyl sulfoxide (160 mL), potassium *tert*-butoxide (0.37 g, 3.33 mmol) and *N,N'*-bis(3-chloropyridin-2-yl)pyrene-1,6-diamine (0.38 g, 0.83 mmol) were added. The reaction was completed 1.8 hours later. The obtained precipitate was filtered under vacuum, washed with water (3 x 30 mL) and methanol (3 x 30 mL) to provide the pyrene-based molecule (0.25 g, 79%). M.p.: > 300 °C. ¹H-NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆), δ (ppm): 12.94 (s, 2H), 9.07 (s, 2H), 8.84 (dd, J = 7.8, 1.8 Hz, 2H), 8.72 (d, J = 9.0 Hz, 2H), 8.60 (d, J = 4.8, 1.8 Hz, 2H), 8.40 (d, J = 9.0 Hz, 2H), 7.40 (dd, J = 7.8, 4.8 Hz, 2H). ¹³C-NMR spectrum couldn't be recorded due to the low solubility of the compound. HRMS-(m/z): (C₂₆H₁₅N₄); found: 383.1296 (M+H)⁺; calculated: 383.1291.



***N,N'*-Bis(2-bromophenyl)anthracene-1,5-diamine, 15.**

In a two-neck round-bottom flask under nitrogen atmosphere, (\pm)-2,2'-bis(diphenylphosphino)-1,1'-binaphthalene ((\pm)BINAP) (0.22 g, 7.5 mol%) was placed with distilled toluene (30 mL). The mixture was heated until it was completely dissolved. Bis(dibenzylideneacetone)palladium(0) (Pd(dba)₂) (0.14 g, 5.0 mol%) was added and the solution was stirred for 15-20 minutes. In another two-neck round-bottom flask under inert atmosphere, 1,5-diaminoanthracene (1.00 g, 4.80 mmol), *o*-dibromobenzene (1.74 mL, 14.4 mmol) and potassium carbonate (3.98 g, 28.8 mmol) were combined with toluene (30 mL). The activated catalyst was transferred *via* a syringe to the reaction flask and heated at reflux temperature for seven days. The progress of the reaction was checked by thin layer chromatography. Then, the reaction was allowed to reach room temperature and the solvent was removed under reduced pressure. The resulting crude was washed with water (3 x 30 mL) and triturated with diethyl ether (3 x 30 mL) to collect the *N*-arylated compound (1.86 g, 37%). M.p.: 233-234 °C. ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃), δ (ppm): 8.64 (s, 2H), 7.84 (dd, *J* = 6.4, 3.2 Hz, 2H), 7.60 (dd, *J* = 8.4, 1.6 Hz, 2H), 7.43 (t, *J* = 6.4 Hz, 2H), 7.43 (t, *J* = 3.2 Hz, 2H), 7.10 (td, *J* = 8.4, 1.2 Hz, 2H), 6.96 (dd, *J* = 8.4, 1.2 Hz, 2H), 6.75 (td, *J* = 8.4, 1.6 Hz, 2H), 6.52 (s, 2H, NH). ¹³C-NMR (50.3 MHz, CDCl₃), δ (ppm): 142.9, 137.3, 132.8, 132.7, 128.2, 128.0, 125.5, 125.4, 121.7, 120.5, 118.1, 116.1, 111.6. HRMS-(*m/z*): (C₂₆H₁₉Br₂N₂); found: 516.9901 (M+H)⁺; calculated: 516.991.

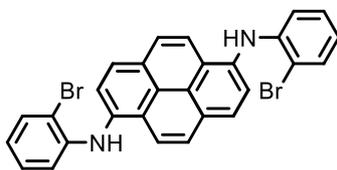


7,15-Dihydroanthra[1,2-*b*:5,6-*b'*]diindole, 16.

Following the detailed procedure for compound **2**, in anhydrous dimethyl sulfoxide (160 mL), potassium *tert*-butoxide (1.34 g, 11.9 mmol) and *N,N'*-bis(2-bromophenyl)anthracene-1,5-diamine (1.41 g, 2.72 mmol) were added. The reaction was carried out for 2.0 hours. The obtained solid was filtered under vacuum, washed with water (3 x 30 mL) and methanol (3 x 30 mL) to afford the desired compound (0.65 g, 67%). M.p.: > 300 °C. ¹H-NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆), δ (ppm): 12.49 (s, 2H, NH), 9.21 (s, 2H), 8.26 (d, *J* = 8.7 Hz, 2H), 8.19 (d, *J* = 7.7 Hz, 2H), 7.82 (d, *J* = 8.7 Hz, 2H), 7.69 (d, *J* = 7.7 Hz, 2H), 7.41 (t, *J* = 7.7 Hz, 2H), 7.26 (t, *J* = 7.7 Hz, 2H). ¹³C-NMR (101 MHz, DMSO-*d*₆), δ (ppm): 138.9, 135.4, 130.5, 124.6, 124.0,

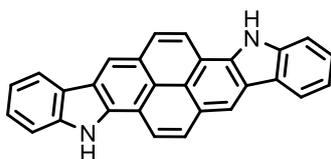
Experimental

121.2, 120.7, 120.4, 119.9, 119.9, 119.8, 116.3, 112.0. HRMS-(m/z): ($C_{26}H_{17}N_2$); found: 355.1251 ($M+H$)⁺; calculated: 355.1241.



***N,N'*-Bis(2-bromophenyl)pyrene-1,6-diamine, 17.**

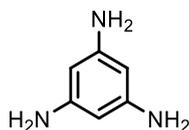
Following the methodology applied to compound **17**, under inert atmosphere, (\pm)-BINAP (0.11 g, 7.5 mol%) was dissolved in dry 1,4-dioxane (20 mL) at 100 °C, and subsequently Pd(dba)₂ (0.07 g, 5.0 mol%) was added. In different round-bottom flask under nitrogen atmosphere, 1,6-diaminopyrene (0.54 g, 2.30 mmol), *o*-dibromobenzene (0.84 mL, 6.98 mmol) and potassium carbonate (1.33 g, 9.66 mmol) were mixed in distilled 1,4-dioxane (30 mL). After combining the content of both flasks, the reaction was heated at 110 °C for 72 hours. The crude was washed with water (3 x 30 mL) and methanol (3 x 30 mL) to isolate a greenish solid (0.96 g, 77%). M.p.: 254 °C. ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃), δ (ppm): 8.15 (d, J = 9.2 Hz, 2H), 8.14 (d, J = 8.3 Hz, 2H), 8.04 (d, J = 9.2 Hz, 2H), 7.97 (d, J = 8.3 Hz, 2H), 7.60 (dd, J = 8.1, 1.4 Hz, 2H), 7.09 (td, J = 8.1, 1.4 Hz, 2H), 6.88 (dd, J = 8.1, 1.5 Hz, 2H), 6.75 (td, J = 8.1, 1.5 Hz, 2H), 6.68 (s, 2H, NH). ¹³C-NMR (75.5 MHz, CDCl₃), δ (ppm): 143.2, 135.0, 132.9, 128.7, 128.2, 127.6, 126.2, 125.7, 125.4, 122.2, 120.7, 120.4, 115.0, 111.2. HRMS-(m/z): ($C_{28}H_{19}Br_2N_2$); found: 540.9769 ($M+H$)⁺; calculated: 540.9915.



5,13-Dihydropyreno[1,2-*b*:6,7-*b'*]diindole, 18.

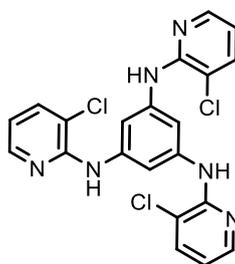
Following the detailed protocol for compound **2**, in anhydrous dimethyl sulfoxide (160 mL), potassium *tert*-butoxide (0.50 g, 4.43 mmol) and *N,N'*-bis(2-bromophenyl)pyrene-1,6-diamine (0.60 g, 1.11 mmol) were added. The reaction was irradiated for 2.0 hours. The precipitate was collected by filtration under vacuum, washed with water (3 x 30 mL) and methanol (3 x 30 mL) to obtain the desired molecule (0.41 g, 97%). M.p.: > 300 °C. ¹H-NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆), δ (ppm): 12.32 (s, 2H, NH), 9.00 (s, 2H), 8.59 (d, J = 9.2 Hz, 2H), 8.45 (dt, J = 8.1, 0.9 Hz, 2H), 8.38 (d, J = 9.2 Hz, 2H), 7.75 (dt, J = 8.1, 0.9 Hz, 2H), 7.57 (td, J = 8.1, 1.2

Hz, 2H), 7.34 (td, $J = 8.1, 1.2$ Hz, 2H). $^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, $\text{DMSO-}d_6$), δ (ppm): 141.0, 135.2, 128.2, 126.6, 125.1, 124.5, 123.3, 121.3, 121.2, 119.5, 119.0, 116.4, 115.3, 111.7. HRMS- (m/z): ($\text{C}_{28}\text{H}_{17}\text{N}_2$); found: 379.1227 (M-H) $^-$; calculated: 379.1241.



1,3,5-triaminobenzene, 19.

A solution of 3,5-dinitroaniline (1.6 g, 8.74 mmol) in methanol (20 mL) was placed with palladium on carbon (Pd/C) (10 wt%, 0.43 g) into a high-pressure reactor. The system was evacuated and filled with hydrogen (4.5 bar). The reaction mixture was stirred at ambient temperature for 6h. The crude was then filtered through Celite, washed with methanol and the solvent removed under reduced pressure to obtain the pure product as an orange solid (1.07 g, 100%). M.p.: 83-85°C. $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, $\text{DMSO-}d_6$), δ (ppm): 5.13 (s, 3H), 4.30 (s, 6H, NH_2). $^{13}\text{C-NMR}$ (50.3 MHz, $\text{DMSO-}d_6$), δ (ppm): 149.8, 91.2. HRMS- (m/z): ($\text{C}_6\text{H}_{10}\text{N}_3$); found: 124.0871 (M+H) $^+$; calculated: 124.0869.

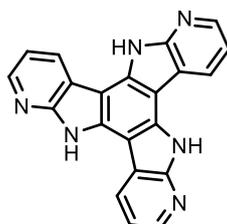


N,N',N''-Tris(3-chloropyridin-2-yl)benzene-1,3,5-triamine, 20:

A round-bottom flask under inert atmosphere was charged with (\pm)-BINAP (0.68 g, 7.5 mol%) and dry toluene (60 mL). This mixture was heated until the ligand was completely dissolved. $\text{Pd}(\text{dba})_2$ (0.17 g, 5.0 mol%) was incorporated and the catalytic mixture was stirred for 15 minutes. In another round-bottom flask under inert atmosphere, 1,3,5-triaminobenzene (0.94 g, 7.60 mmol), 2,3-dichloropyridine (4.16 g, 28.1 mmol), and potassium carbonate (8.40 g, 60.8 mmol) were combined in anhydrous toluene (30 mL). The catalyst was transferred *via* a syringe to the reaction flask, and the resulting mixture was heated at 110 °C for 48 hours. The crude was filtered while still warm through Celite, which was washed with toluene, and the filtrate was evaporated under reduced pressure. Trituration with diethyl ether (3 x 30 mL) provided a light brown solid as the expected *N*-arylated product (2.12 g, 60%). M.p.: 188-

Experimental

190°C. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3), δ (ppm): 8.17 (dd, $J = 4.9, 1.6$ Hz, 3H), 7.80 (s, 3H), 7.58 (dd, $J = 7.7, 1.6$ Hz, 3H), 7.18 (s, 3H, NH), 6.72 (dd, $J = 7.7, 4.9$ Hz, 3H). $^{13}\text{C-NMR}$ (75.50 MHz, CDCl_3), δ (ppm): 151.1, 145.5, 140.6, 136.8, 116.3, 115.0, 105.4. HRMS-(m/z): ($\text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{Cl}_3\text{N}_6$); found: 457.0482 (M+H) $^+$; calculated: 457.0497.



5H,10H,15H-benzo[1,2-*b*:3,4-*b'*:5,6-*b''*]tri(7-azaindole), 21:

Following the procedure described for compound **2**, in anhydrous dimethyl sulfoxide (160 mL), potassium *tert*-butoxide (3.67 g, 32.7 mmol) and *N,N,N'*-tris(3-chloropyridin-2-yl)benzene-1,3,5-triamine (2.50 g, 5.46 mmol) were added. The reaction was performed for 3.0 hours. The resulting solid was collected by filtration under vacuum, washed with water (3 x 30 mL) and methanol (3 x 30 mL) to obtain an ochre powder (1.04 g, 55%). M.p.: > 300 °C. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{DMSO-}d_6$), δ (ppm): 12.73 (s, 3H, NH), 9.20 (dd, $J = 7.7, 1.2$ Hz, 3H), 8.44 (dd, $J = 4.8, 1.2$ Hz, 3H), 7.35 (dd, $J = 7.7, 4.8$ Hz, 3H). $^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, $\text{DMSO-}d_6$), δ (ppm): 151.8, 143.9, 134.1, 128.6, 116.3, 115.4, 99.7. HRMS-(m/z): ($\text{C}_{21}\text{H}_{13}\text{N}_6$); found: 349.1200 (M+H) $^+$; calculated: 349.1196.

3. Purification of the materials

Since these polyheteroaromatic molecules will be incorporated into electronic devices, in which impurities could considerably affect the charge transport processes, high purity materials are extremely required. Accordingly, to purify the synthesised polyheterocycles, the gradient sublimation technique under high vacuum was used. The sublimation conditions for the different derivatives are summarised in Table 1.

Table 1. Sublimation conditions for the different molecules.

Compound	Temperature (°C)	Pressure (mbar)
2	220	$2.8 \cdot 10^{-7}$
4	215	$1.0 \cdot 10^{-6}$
7	300	$6.8 \cdot 10^{-6}$
10	335	$1.0 \cdot 10^{-5}$
14	340	$9.4 \cdot 10^{-6}$
16	310	$1.3 \cdot 10^{-6}$
18	310	$4.9 \cdot 10^{-6}$
21	335	$2.0 \cdot 10^{-6}$

4. References

1. G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. C Struct. Chem.*, 2015, **71**, 3-8.
2. M. J. T. Frisch, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Mennucci, B.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Caricato, M.; Li, X.; Hratchian, H. P.; Izmaylov, A. F.; Bloino, J.; Zheng, G.; Sonnenberg, J. L.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Vreven, T.; Montgomery, Jr., J. A.; Peralta, J. E.; Ogliaro, F.; Bearpark, M.; Heyd, J. J.; Brothers, E.; Kudin, K. N.; Staroverov, V. N.; Kobayashi, R.; Normand, J.; Raghavachari, K.; Rendell, A.; Burant, J. C.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Cossi, M.; Rega, N.; Millam, N. J.; Klene, M.; Knox, J. E.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Martin, R. L.; Morokuma, K.; Zakrzewski, V. G.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Farkas, Ö.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cioslowski, J.; Fox, D. J., *Gaussian 09, R. D.*, 2009.
3. R. G. Parr and Y. Weitao, *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*, Oxford University Press, USA, 1989.
4. A. D. Bochevarov, E. Harder, T. F. Hughes, J. R. Greenwood, D. A. Braden, D. M. Philipp, D. Rinaldo, M. D. Halls, J. Zhang and R. A. Friesner, *Int. J. Quantum Chem.*, 2013, **113**, 2110-2142.
5. *Schrödinger Release 2016-4: Jaguar*, New York, NY, 2016.
6. Q. Wu and T. Van Voorhis, *Phys. Rev. A*, 2005, **72**, 024502.
7. *Materials Science Suite 2016-4*, New York, NY, 2016.
8. R. Dennington, T. Keith and J. Millam, *GaussView. V.*, Shawnee Mission, KS, 2009.
9. *Schrödinger Release 2016-4: Maestro, v.*, New York, NY, 2016.
10. F. Neese, *WIREs Comput. Mol. Sci.*, 2018, **8**, e1327.
11. C. Lee, W. Yang and R. G. Parr, *Phys. Rev. B*, 1988, **37**, 785-789.
12. E. Caldeweyher, S. Ehlert, A. Hansen, H. Neugebauer, S. Spicher, C. Bannwarth and S. Grimme, *J. Chem. Phys.*, 2019, **150**, 154122.
13. F. Neese, F. Wennmohs, A. Hansen and U. Becker, *Chem. Phys.*, 2009, **356**, 98-109.
14. A. Schäfer, H. Horn and R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.*, 1992, **97**, 2571-2577.

15. V. Barone and M. Cossi, *J. Phys. Chem. A*, 1998, **102**, 1995-2001.
16. B. Baumeier, J. Kirkpatrick and D. Andrienko, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2010, **12**, 11103-11113.
17. S. Spicher and S. Grimme, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2020, **59**, 15665-15673.
18. *BIOVIA Material Studio Software*, Accelrys; see also <https://www.addlink.es/productos/materials-studio>, 2016.
19. M. A. Cerdá, P. Van Hove and M. S. Sautet, *Phys. Rev. B*, 1997, **56**, 15885-15899.
20. J. M. Soler, E. Artacho, J. D. Gale, A. García, J. Junquera, P. Ordejón and D. Sánchez-Portal, *J. Phys.: Condens. Matter*, 2002, **14**, 2745-2779.
21. F. Ortman, F. Bechstedt and W. G. Schmidt, *Phys. Rev. B*, 2006, **73**, 205101.
22. E. T. R. Rossen, C. F. J. Flipse and J. I. Cerdá, *Phys. Rev. B*, 2013, **87**, 235412.
23. Z. Li, K. Schouteden, V. Iancu, E. Janssens, P. Lievens, C. Van Haesendonck and J. I. Cerdá, *Nano Research*, 2015, **8**, 2223-2230.
24. Y. Ito, A. A. Virkar, S. Mannsfeld, J. H. Oh, M. Toney, J. Locklin and Z. Bao, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, **131**, 9396-9404.
25. N. David and K. Petr, *Cent. Eur. J. Phys.*, 2012, **10**, 181-188.
26. K. E. Hermann and M. A. V. Hove, *LEEDpat. (Version 4.2)*, Berlin/ Hong Kong; see also <http://www.fhi-berlin.mpg.de/KHsoftware/LEEDpat/index.html>, 2014.
27. I. Horcas, R. Fernández, J. M. Gómez-Rodríguez, J. Colchero, J. Gómez-Herrero and A. M. Baro, *Rev. Sci. Instrum.*, 2007, **78**, 013705.
28. S. Kuster and T. Geiger, *Dyes Pigments*, 2015, **113**, 110-116.
29. Y. Hashimoto and K. Shudo, *Chem. Pharm. Bull.*, 1984, **32**, 1992-1994.
30. I. Takahira, H. Fuchida, S. Tabata, N. Shindo, S. Uchinomiya, I. Hamachi and A. Ojida, *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, 2014, **24**, 2855-2858.

Experimental

PhD Thesis Summary

Synthesis of new self-assembled polyheteroaromatic systems and study of the structure-property relationship in the context of Organic Electronics

PhD Thesis Summary

1. Introduction to organic semiconductors and self-assembled materials in charge transport

The field of Organic Electronics focuses on the research about new semiconductors based on organic materials and their applications as an alternative to traditional inorganic semiconductors. The great interest generated by organic semiconductors in the last decades comes from the innovative properties that these materials can confer to the electronic devices such as lightweight, flexibility and reduced cost. This is favoured by the possibility of processing organic semiconductors as very thin films, deposited on rigid or plastic substrates, either by solution-based techniques or by thermal evaporation.¹ Another important advantage of organic semiconductors is due to the versatility of synthetic methods that offer infinite structural possibilities for the preparation of organic molecules whose physical and chemical properties can be finely tuned.² All these features have led to the development of a new generation of optoelectronic devices among which it is worth highlighting Organic Field-Effect Transistors (OFETs),³ Organic Light-Emitting Diodes (OLEDs)⁴ and Organic Solar Cells (OSCs).⁵

In spite of the promising progress that Organic Electronics has experienced, with devices such as OLEDs reaching the market, in general, optoelectronic devices fabricated with organic semiconductors tend to suffer from low performance compared to those employing inorganic materials.⁶ To a great extent, this is a consequence of the more intricate charge transport in organic materials, motivated by the strong dependence between the charge mobility and the order in the solid state.⁷ Thus, in the case of inorganic semiconductors, they are constituted by covalently bonded atoms that form a kind of “supermolecule” with a highly ordered solid-state structure. Conversely, organic semiconductors are molecular solids and the organisation of molecules in the solid-state is governed by weak non-covalent interactions, which make difficult the formation of extended ordered domains.⁸ This has a critical effect on the charge transport mechanism. In this regard, highly ordered inorganic semiconductors form a continuum of energy levels that result in a band structure⁹ (valence band and conduction band) where charge carriers can move almost freely. In the bandlike model,¹⁰ the charge mobility decreases as temperature increases ($\mu \propto T^{-\alpha}$ with $\alpha > 0$). Contrariwise, the inherent disorder of organic semiconductors imply that the energy levels are located on each molecule.¹¹ Thus, bands are not normally formed (except for certain single crystals at very low temperatures),¹²⁻¹⁴ but a manifold of energy levels will define the environment for charge transport. Accordingly, the charge transport mechanism implies a hopping model,^{15, 16} with charge carriers “jumping” from one molecule to another in the close periphery, which complicates the motion of charges within

the material. In this case, the charge mobility is thermally activated and increases with the temperature ($\mu \propto \exp(-\Delta G/k_B T)$). In an attempt to set an analogy between inorganic and organic materials, the valence band could be correlated to the manifold of HOMO levels, where hole transport takes place, and the conduction band would be correlated to the LUMO levels, where electron transport occurs.¹⁷

The difficulty in the investigation of charge transport in organic materials makes that, even nowadays, this is a topic which is not fully understood. Nevertheless, the great research effort to disentangle the fundamentals of charge transport in disordered materials has been historically based on two complementary theoretical models, namely, the Miller-Abrahams model¹⁸ and the Marcus electron transfer theory.¹⁹ Since, in this PhD thesis we will study some useful parameters coming from the Marcus theory, we will briefly define them in this summary. The semiclassical model of the Marcus theory defines the intermolecular electron transfer rate as:

$$k = \frac{|t_{ab}|^2}{\hbar} \sqrt{\frac{\pi}{\lambda k_B T}} \exp\left(-\frac{\lambda}{4k_B T}\right) \quad (\text{Eq. 1})$$

where k_B is the Boltzmann constant, T is the temperature, λ is the reorganisation energy and t_{ab} is the transfer integral. These two last parameters are very important for the analysis of charge transport in organic semiconductors. The reorganisation energy is attributed to the energy cost related to the structural changes (bond lengths and angles) that occur in the molecule upon accepting or releasing an electron during an electron transfer process. Ideally, the reorganisation should be as low as possible.²⁰ The transfer integral or electronic coupling is associated to the overlap between the molecular orbitals of the couple of molecules involved in the electron transfer. Thus, the higher this parameter is, the larger the probability is for electron transfer to occur.²¹ These two parameters are closely associated to the molecular structure and the solid-state packing. Therefore, they are useful for the characterisation of novel organic semiconductors.

In this regard, it is worth recalling the connection between charge transport, molecular organisation and molecular structure.²² The arrangement of the molecules in an organic semiconductor is significantly conditioned by the non-covalent interactions²³ established between them in the solid state. Considering that organic semiconductors are basically constituted by π -conjugated molecules, π - π interactions prevail in the crystal structure and, depending on the relative orientation of the molecules, they would lead to face-to-face or edge-to-face contacts.²⁴ Although, crystal packing is still rather unpredictable, some common patterns have been observed when analysing the crystal structures of small conjugated

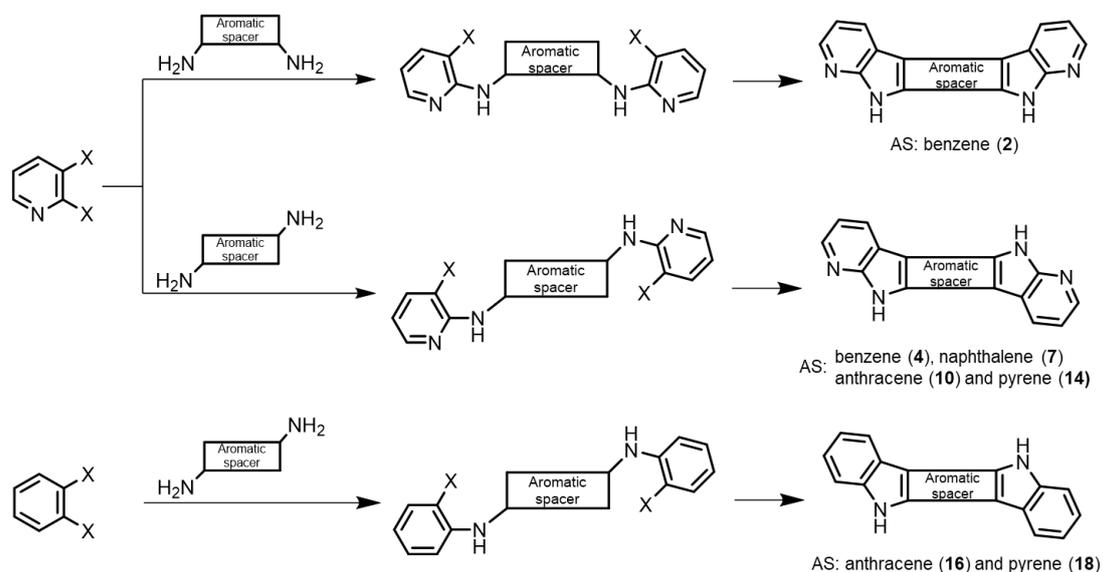
molecules: herringbone, columnar, slipped stack and brick layer.²⁵ Despite the difficulty in studying the structure-property relationship when it comes to charge transport in organic semiconductors, the accumulated results in this topic point out that π - π interactions, and particularly face-to-face π -interactions, benefit the charge transfer between neighbour molecules because, in general, they enhance transfer integral values defining a preferential direction for charge transport.²⁶

Nevertheless, even considering the indispensable role that π - π interactions play in the charge transport of conjugated systems,²⁷ their weakness makes them very difficult to control and, consequently, it would be complicated to purposely direct the solid-state arrangement through π interactions. Therefore, with the objective of getting certain control on the molecular organisation of π -conjugated molecules, this PhD aims at the target of exploring the synthesis of polyheteroaromatic systems that cooperatively combine the required π - π interactions with a stronger non-covalent interaction such as hydrogen bonding. In this way, the molecular design would enable some control over the intermolecular self-assembly.²⁸ Hydrogen bonds are one of the strongest non-covalent interactions, possess a directional character and a large variety of functional groups and building blocks could be adapted to work as hydrogen bond donor or acceptor sites.^{29, 30} It is worth recalling that hydrogen-bond directed self-assembly is ubiquitous in biological systems and determines the structure of biomolecules such as DNA or proteins.³¹ Thus, inspired by nature, hydrogen bonding has recently been explored in Organic Electronics using to natural dyes whose conjugated structure is suitable for their potential use as organic semiconductors. In this regard, it is worth highlighting the results reported for indigo,³² quinacridone,³³ epindolidione,³⁴ diketopyrrolopyrroles³⁵ or perylenediimides³⁶ in OFETs. These molecules share the structural feature of having NH groups and carbonyl groups that play the role of hydrogen bond donor and acceptor (N-H...O=C), respectively. Therefore, hydrogen-bond interactions conditioned the molecular arrangement of these π -conjugated systems and the resulting self-assembled structures led, in some cases, to remarkable charge mobilities.³⁷

Hence, as it could be inferred from the title of this PhD: "Synthesis of new self-assembled polyheteroaromatic systems and study of the structure-property relationship in the context of Organic Electronics", the content of the thesis is organised in five chapters and will initially deal with the fundamentals of Organic Electronics. Accordingly, Chapter 1 describes what it has been summarised in this brief introduction about semiconducting materials and the particular interest of organic semiconductors, as well as the different models that have been applied to the investigation of charge transport in organic materials.

Moreover, the introduction also discusses some significant aspects about self-assembly processes related to the topic of Organic Electronics.

Then, the objectives of the research project are presented and the synthesis and characterisation of the proposed molecules is described in detail in Chapter 2. In this regard, the first objective of this PhD is the preparation of a series of polyheteroaromatic systems that incorporate hydrogen bond donor and acceptor sites into the fused π -conjugated skeleton itself without disturbing the conjugation of the molecules (Scheme 1). Therefore, our molecular design explores an alternative approach to the common peripheral functionalisation with hydrogen bonding functional groups and works with fully conjugated structures that differentiate from some of the above-mentioned examples. Additionally, our proposal focuses on the self-assembly governed by N-H...N hydrogen-bond interactions, that have not been explored much in self-assembled organic semiconductors. To accomplish that target, we will use 7-azaindole as building block and a synthetic methodology is optimised to easily fuse that substructure to different aromatic spacers (benzene, naphthalene, anthracene or pyrene). The suitable orientation of the pyrrole ring (N-H donor site) and the pyridine ring (N acceptor site) in the 7-azaindole unit makes this an optimum structure to direct the supramolecular self-assembly. The series of synthesised molecules aims the study of the effect of isomerism, molecular geometry and π -conjugation length on the charge transporting ability of these materials.



Scheme 1. General protocol for the synthesis of polyheteroaromatic systems.

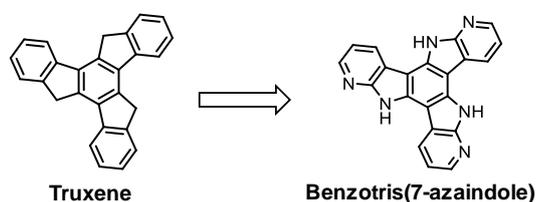
To get a deep understanding of these structure-property relationship a comprehensive comparative study is performed in terms of the electronic structure, thermal stability, solid-state packing, thin film morphology and electronic applications. All the

experimental work is additionally supported by the corresponding theoretical investigation of the novel materials.

Chapter 3 is about the study of the polyheteroaromatic systems as organic semiconductors in OFETs. A detailed description of the crystal structure and the theoretical calculation of reorganisation energies and transfer integrals explain the trend observed in the measured hole mobilities. Furthermore, in order to evaluate the effect of the self-assembly on the performance of the most promising material within the series of synthesised molecules, a very interesting study is performed by comparing the self-assembled material with an analogous molecule synthesised to avoid the self-assembly by incorporating an indole unit instead of the 7-azaindole building block.

Once the hole transporting properties of the novel molecules had been investigated, Chapter 4 deals with their incorporation as undoped hole transporting layers in perovskite solar cells. Again, the comparison of self-assembled vs. non-self-assembled materials is explored in devices with different architectures. Additionally, some of the polyheteroaromatic systems are also compared to standard hole transporting materials.

Lastly, following the same strategy for the molecular design, Chapter 5 describes the synthesis and characterisation of a tripodal molecule with C_{3h} symmetry inspired in the truxene core, namely, benzotris(7-azaindole) (Scheme 2). With this molecule we expand the self-assembly process towards the development of conjugated two-dimensional materials. The self-organisation of this molecule is characterised by scanning tunnelling microscopy (STM), low-energy electron diffraction (LEED) and computational studies. The monolayers display a self-assembled structure where molecules form self-resolved homochiral domains, demonstrating the potential of our supramolecular approach for the development of new molecular materials that can contribute to the progress of Organic Electronics.

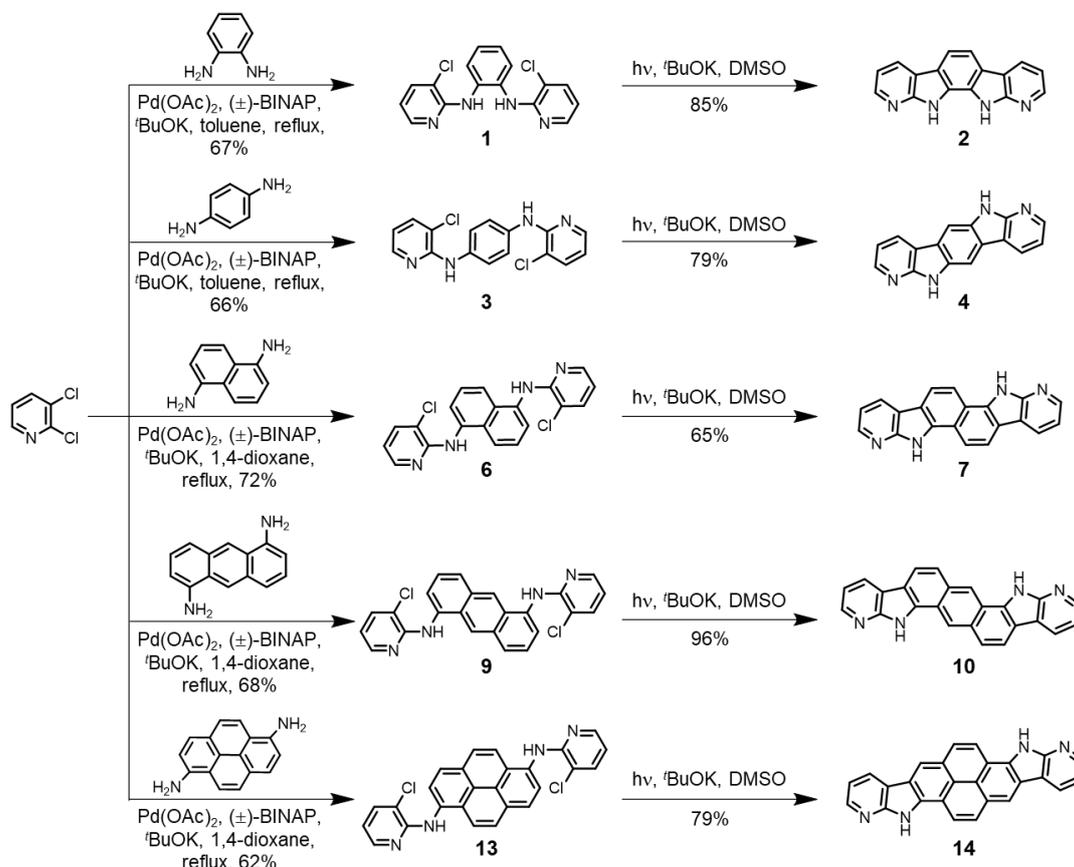


Scheme 2. Molecular structure of conjugated tripodal systems.

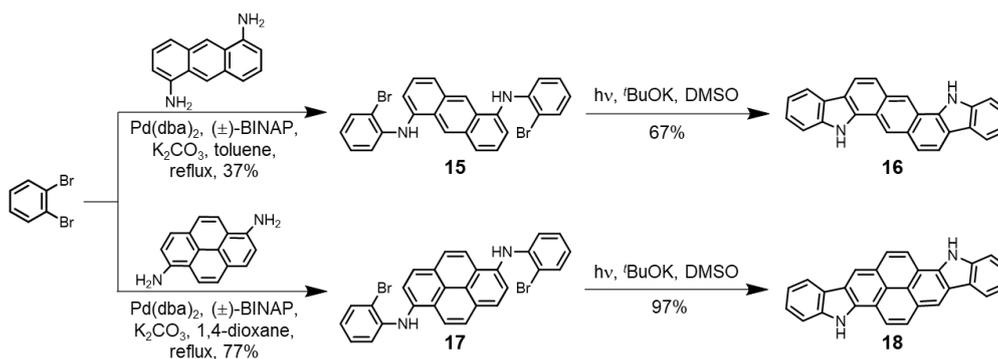
2. Synthesis and structural, thermal, optical and electrochemical characterisation of self-assembled azapolyheteroaromatic molecules

Chapter 2 essentially focuses on the optimisation of a general synthetic protocol that can be adapted to the preparation of fused polyheteroaromatic systems incorporating two 7-azaindol units. Moreover, this chapter also describes the structural, thermal, optical and electrochemical characterisation of the synthesised molecules.

The synthesis of the molecules consisted of a two-step methodology. Firstly, a double Buchwald-Hartwig *N*-arylation,³⁸ catalysed by palladium, was accomplished between the corresponding aromatic diamine (*o*-phenylenediamine, *p*-phenylenediamine, 1,5-diaminonaphthalene, 1,5-diaminoanthracene³⁹ and 1,6-diaminopyrene⁴⁰) and a dihaloarene. In this regard, 2,3-dichloropyridine, which regioselectively reacted through position 2 of the pyridine ring, was used for the synthesis of the compounds with two 7-azaindol substructures (Scheme 3), and *o*-dichlorobenzene was used for those cases pursuing the synthesis of the analogous indole-ended derivatives (Scheme 4). Secondly, the *N*-arylated intermediates (**1**, **3**, **6**, **9**, **13**, **15** and **17**) took part in a photochemically induced radical cyclisation⁴¹ that led to the desired polyheteroaromatic products (**2**,⁴² **4**, **7**, **10**, **14**, **16** and **18**).



Scheme 3. Synthetic route for polyheteroaromatic molecules incorporating the 7-azaindol building block.



Scheme 4. Synthetic route for polyheteroaromatic molecules incorporating the indole building block.

All the intermediate and final products were characterised by nuclear magnetic resonance spectroscopy ($^1\text{H-NMR}$ and $^{13}\text{C-NMR}$) and high-resolution mass spectrometry to unequivocally elucidate their structures.

Since optoelectronic devices can heat up during its operation, the thermal stability of the materials used for the fabrication of those devices is a requirement. To this purpose, thermogravimetric analysis (TGA) and differential scanning calorimetry (DSC) were performed. The TGA analysis⁴³ (Figure 1a) is useful to determine the degradation temperature (T_{deg}), corresponding to a 5% mass loss with respect to the initial mass. Thus, the measured thermograms for the self-assembled derivatives showed the following trend in the degradation temperatures: **2**: 226 °C < **4**: 373 °C < **7**: 462 °C < **10**: 496 °C < **14**: 534 °C. It is evidenced that, within the series of analysed molecules, the degradation temperature increases with the molecular mass. Concerning the molecules that cannot self-assemble by hydrogen bonding, they showed the following degradation temperatures: **16**, $T_{\text{deg}} = 409$ °C and **18**, $T_{\text{deg}} = 443$ °C. When compared analogous molecules (**10** vs. **16** and **14** vs. **18**) (Figure 1b and 1c), it can be concluded that those molecules that can self-assemble display a higher thermal stability or, in other words, the hydrogen bond-directed self-assembly of conjugated small molecules bestows a significant improvement in the thermal robustness of these materials.

On the other hand, DSC analysis⁴⁴ was carried out to examine of any possible phase transition related to melting, crystallisation or glass transition. Nevertheless, no transition could be detected when the tested compounds were treated in successive heating and cooling cycles.

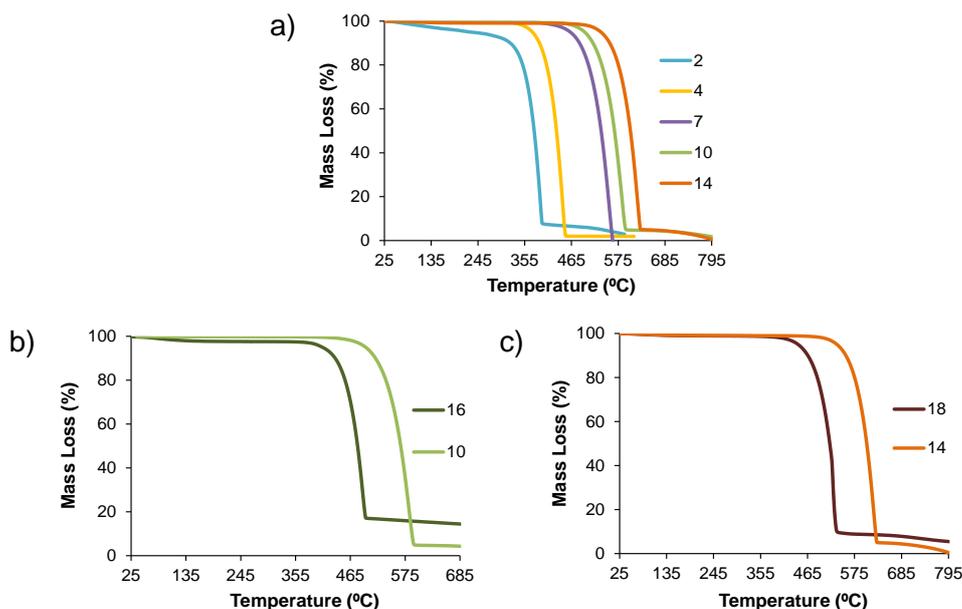


Figure 1. Thermogravimetric analysis of: a) **2**, **4**, **7**, **10** and **14**; b) Anthracene-based derivatives **16** and **10** and c) Pyrene-based derivatives **18** and **14**.

The measurement of the absorption spectra of the conjugated systems in *N,N*-dimethylformamide (DMF) solution shows similar spectral features with two absorption regions corresponding to $\pi \rightarrow \pi^*$ electronic transitions typical of polyheteroaromatic molecules (Figure 2). The low energy bands are normally ascribed to the $S_0 \rightarrow S_1$ transition and their onset (λ_{onset}) is related to the HOMO-LUMO energy gap.⁴⁵ These bands reveal a clear sensitivity to the molecular structure, showing a redshifted wavelength upon extending the conjugated length of the molecule. Additionally, the effect of molecular geometry is also manifested in these bands, with the pseudolinear molecule **4** showing a narrower HOMO-LUMO gap than that expected for a shorter molecule. Since the organic materials will be integrated as thin films in optoelectronic devices, absorption spectra were also measured for solid thin films deposited on quartz substrates. Generally speaking, all the compounds displayed similar spectra in solution and in the solid state. In the latter case, broader bands were obtained and the whole spectrum was redshifted as a result of the more significant intermolecular interactions in the solid state.^{46, 47} Interestingly, when comparing the absorption spectra of the self-assembled compounds (**10** and **14**) with their non-self-assembled analogues (**16** and **18**), they are quite similar (Figures 2c and 2d). Given the utility of the HOMO-LUMO energy gap for the determination of the electronic structure, the differences in the molecular structures led to the following trend in the HOMO-LUMO gaps determined from λ_{onset} : (**14**) 2.57 eV < (**10**) 2.86 eV < (**4**) 2.87 eV < (**7**) 3.08 eV < (**2**) 3.16 eV for the azaindole-ended series and (**18**) 2.64 eV < (**16**) 2.84 eV for the indole-ended series. Overall, it can be concluded that, according to their UV-vis spectra, all the synthesised molecules are virtually transparent to the visible radiation, which is an interesting property

considering the potential integration of these materials in optoelectronic devices where they should not interfere with the absorption of visible light.⁴⁸

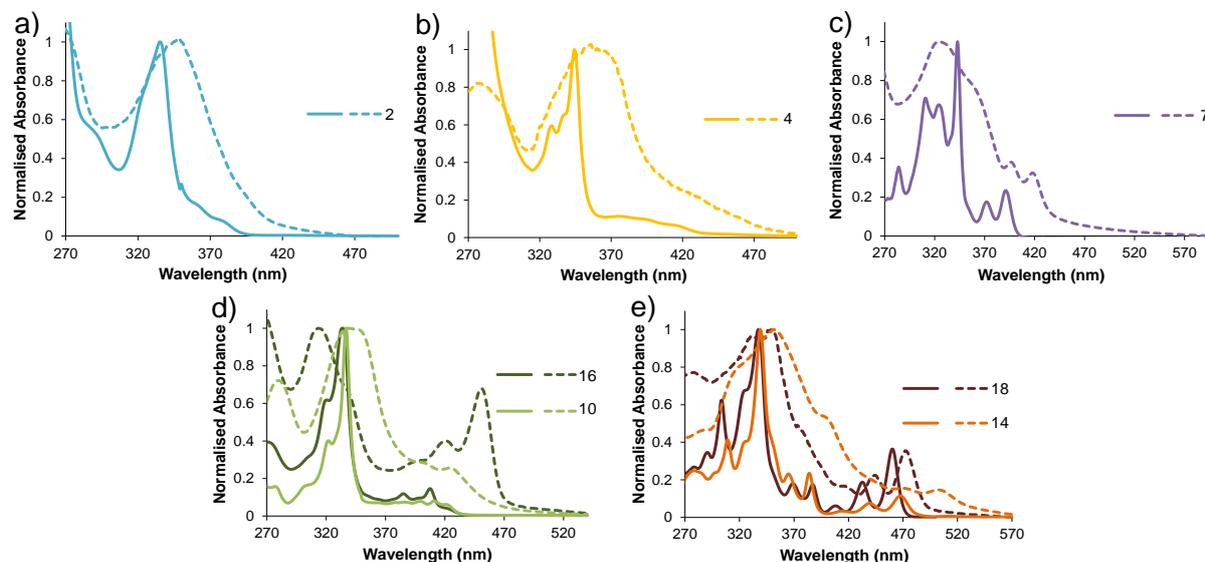


Figure 2. Absorption spectra ($2.5 \cdot 10^{-5}$ M in DMF) of the polyheteroaromatic systems in solution (continuous line) and thin film (dashed line). a) **2**; b) **4**; c) **7**; d) **16** and **10** and e) **18** and **14**.

The electrochemical characterisation permits the estimation of the HOMO (LUMO) energies from the oxidation (reduction) potentials of the molecule that is characterised as organic semiconductor.⁴⁹ This data is indispensable, since the frontier molecular orbitals are the energy levels mainly involved in the charge transport process.⁵⁰ Cyclic voltammetry experiments were performed and, as it is shown in Figure 3a, all the molecules belonging to the 7-azaindole series exhibit irreversible voltammograms. The potential at which the oxidation process begins ($E_{\text{onset}}^{\text{ox}}$) evidences that electron transfer is occurring between the molecule and the electrode. Since the first electron is released from the HOMO orbital, the $E_{\text{onset}}^{\text{ox}}$ could be related to the HOMO energy according to the following equation:^{51, 52}

$$E_{\text{HOMO}}(\text{eV}) = -e \left(E_{\text{onset}}^{\text{ox}} - E_{\text{onset}}^{\text{Fc/Fc}^+} \right) + E_{\text{HOMO}}^{\text{Fc}}$$

where $E_{\text{onset}}^{\text{ox}}$ is the oxidation onset with respect to the reference electrode, $E_{\text{onset}}^{\text{Fc/Fc}^+}$ is the oxidation potential of ferrocene and $E_{\text{HOMO}}^{\text{Fc}}$ is the HOMO energy of ferrocene with respect to vacuum (-4.8 eV).⁵³ As for the non-self-assembled analogues (Figure 3b), the anthracene derivative **16** also revealed an irreversible oxidation. In contrast, the pyrene-based compound **18** displayed a quasi-irreversible behaviour and anodic and cathodic peaks were detected in the voltammogram.

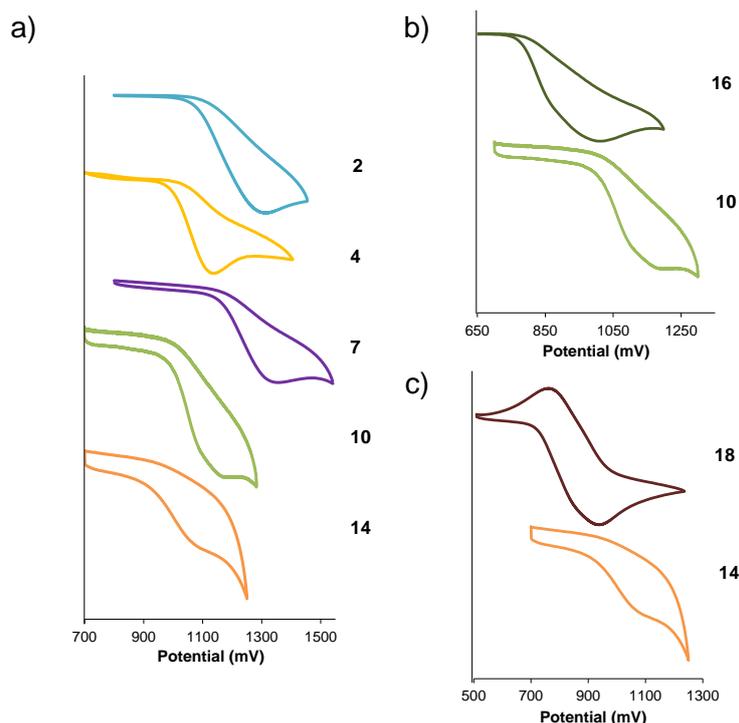


Figure 3. Cyclic voltammograms measured in DMF solution (10^{-3} M). a) Self-assembled molecules **2**, **4**, **7**, **10** and **14**; b) Compounds **16** and **10**; c) Compounds **18** and **14**. Working electrode: boron-doped diamond; Reference electrode: Ag/AgCl; Counter electrode: platinum; Scan rate: 100 mV s^{-1} ; Supporting electrolyte: TBAPF₆ (0.1 M).

The estimated HOMO energies (Figure 4) show that upon extending the π -conjugated length of the molecule, by changing the aromatic spacer, the HOMO energy slightly increases from **7** < **10** < **14**. It is noteworthy that compound **4**, with a benzene spacer, exhibits the same HOMO energy as **10**, with an anthracene spacer, and a higher value than **7**, with a naphthalene spacer. The previous tendency could be associated to the pseudolinear structure of **4**, compared to the more angular geometry of the other molecules. This effect has been previously observed for other compounds.⁵⁴⁻⁵⁹ Moreover, the non-self-assembled derivatives, **16** and **18**, possess shallower HOMOs than their self-assembled analogues as a result of the greater difficulty to oxidise the molecules with two electron deficient pyridine rings. In general, the measured HOMO energies make these materials stable under environmental conditions and suitable to be investigated as hole transporting semiconductors.

Since the reduction process could not be detected within the limit of the electrochemical window, the energy of the LUMO orbital could not be determined by electrochemical methods. Therefore, the LUMO energy was indirectly determined by the combination of the optical HOMO-LUMO energy gap and the HOMO energy ($E_{\text{LUMO}} \text{ (eV)} = E_{\text{g}} + E_{\text{HOMO}}$). The LUMO energies for all the tested compounds could be considered relatively high, ranging from -2.27 eV to -2.72 eV (Figure 4). This feature would allow the

synthesised materials to play the role of electron blocking layer in certain optoelectronic devices.

Computational calculations based on Density Functional Theory were performed to confirm the obtained experimental results.⁶⁰ A good match was observed between the theoretically calculated HOMO energies and those experimentally determined. Conversely, a more noticeable difference was detected for the LUMO energies due to the virtual nature of the LUMO orbital in the context of theoretical calculations. In any case, it is worth highlighting that both experimental and theoretical results nicely reproduced the same trend in the HOMO and LUMO energies for the series of synthesised molecules.

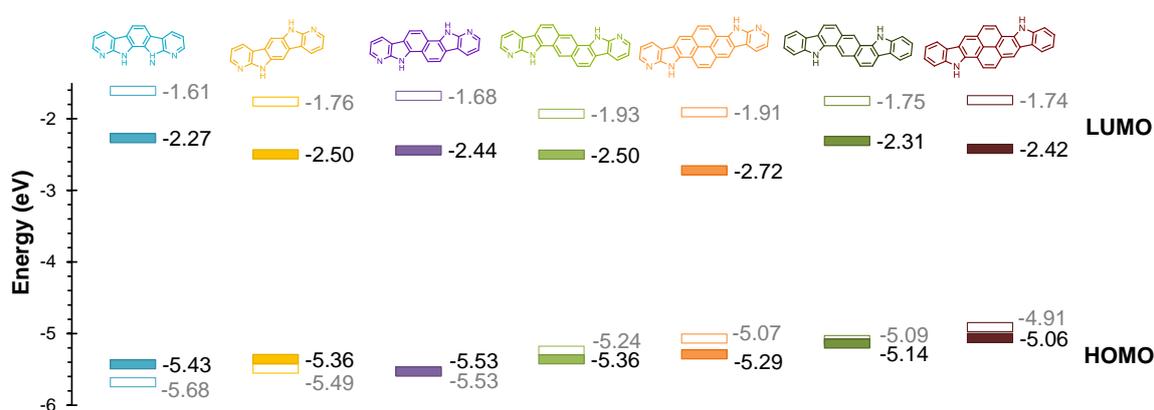


Figure 4. Representation of the HOMO and LUMO molecular orbital energies of the polyheterocyclic systems calculated at the $\text{CPCM}_{\text{DMF}}\text{-RIJCOSX-B3LYP-D4/def2-TZVPP}$ level and the corresponding experimental values. Light colour: theoretical energies; Dark colour: experimental energies.

3. Organic field-effect transistors: effect of the molecular geometry, π -conjugated surface and self-assembly on the performance of azapolyheteroaromatic molecules as organic semiconductors

Chapter 3 introduces the topic of organic field-effect transistors, its components, architectures, the operation mode and the extraction of the most relevant parameters. Afterwards, all the results related to the characterisation of organic field-effect transistors fabricated with the polyheteroaromatic systems as hole transporting materials are presented. The study about the structure-property relationship is divided into two parts: the first one focuses on the effect of the geometry and the expansion of the π -conjugated surface of the self-assembled organic semiconductors on the OFET performance, and the second part is about the evaluation of the impact of the self-assembly on the device performance.

To give a brief introduction about how organic field-effect transistors work, it is worth recalling that a thin-film transistor is basically constituted by three electrodes (source (S),

drain (D) and gate (G)), a dielectric or insulator and the semiconductor material (Figure 5).⁶¹ Initially, a voltage is applied between the source and gate electrodes (V_G). This bias polarises the dielectric and induces charge carriers on the semiconductor. Depending on the sign of V_G , holes ($V_G < 0$) or electrons ($V_G > 0$) are generated at the dielectric/semiconductor interface. Subsequently, another voltage is applied between the source and drain electrodes (V_{SD}).^{62, 63} Upon increasing the magnitude of this potential, the motion of charge carriers is triggered and I - V curves can be measured for the characterisation of the OFET.⁶⁴

The evaluation of the hole transporting ability of the self-assembled molecules was accomplished by the fabrication of organic field-effect transistors with bottom gate-top contact architecture (Figure 5). It has to be mentioned that the dielectric layer (silicon oxide, SiO_2) was covered with a thin film of polystyrene to reduce the effect of interfacial dipoles, smooth the roughness at the dielectric/semiconductor interface and improve the deposition of the organic material.^{65, 66} Thus, strictly speaking the combination of SiO_2 and polystyrene could be interpreted as a kind of hybrid dielectric.⁶⁷ Compounds **2**, **4**,⁶⁸ **7**, **10** and **14** were incorporated by vacuum sublimation and no dopants were used. In addition, it should be noted that the transistors were fabricated without any thermal treatment at all and the electrical characterisation of the transistors was performed in air and in the dark.

The OFETs characterisation was carried out by measuring the I - V curves, output and transfer characteristics (Figure 6). Briefly, output curves are obtained by sweeping of V_{SD} at a constant V_G value and measuring the current circulating between source and drain, I_{SD} . They are usually defined by a linear (at low V_{SD} values) and saturation regime (at higher V_{SD} values).⁶¹ As far as transfer curves are concerned, the measurement consists of sweeping V_G at a particular V_{SD} (set at the saturation regime of the output curve) and measuring the corresponding I_{SD} . The representation of the transfer curves often admits two formats: $I_{SD}^{1/2} = f(V_G)$ or $\log I_{SD} = f(V_G)$.⁶⁹

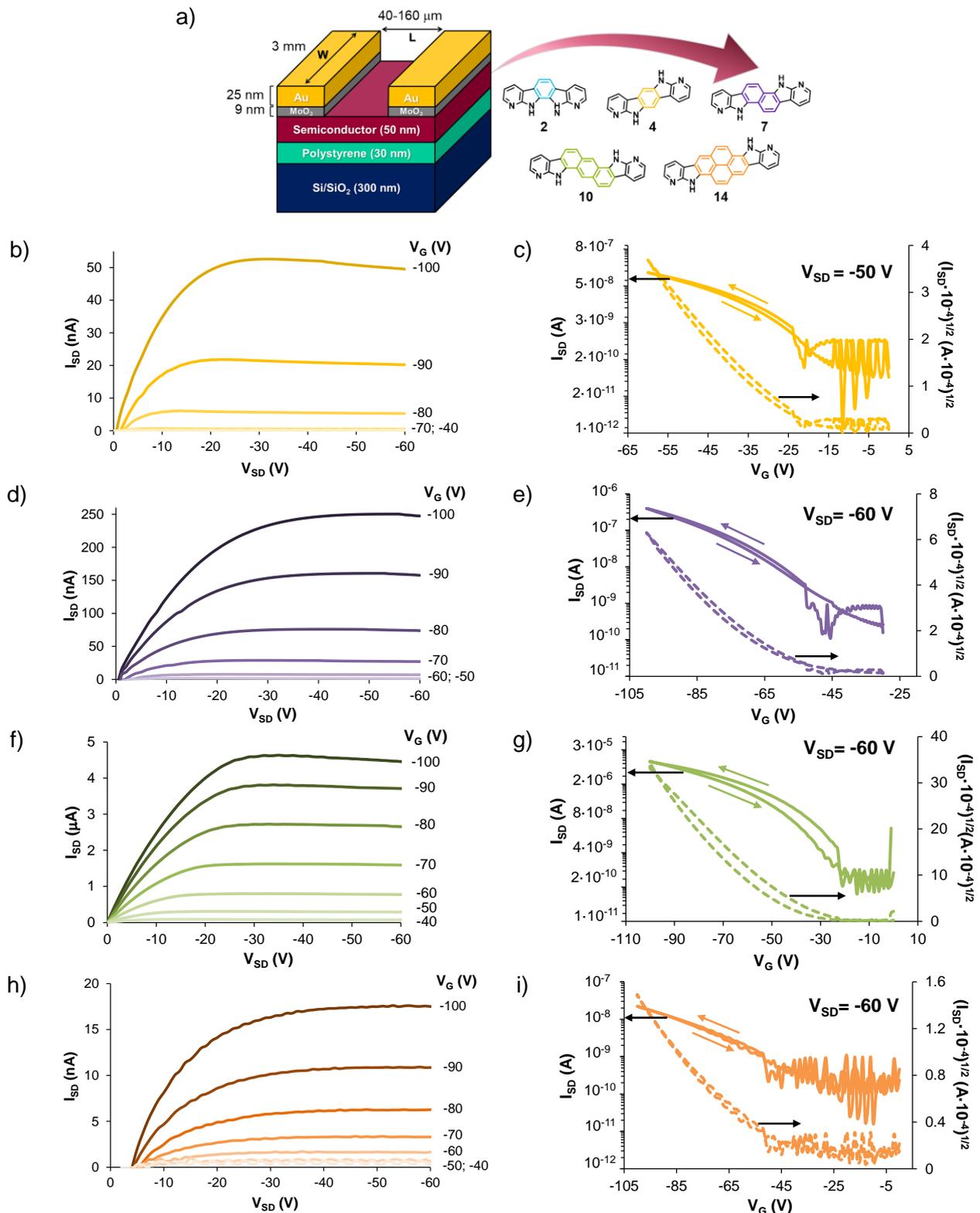


Figure 5. a) Architecture of the OFETs fabricated with **2**, **4**, **7**, **10** and **14** as organic semiconductors. *W*: channel width; *L*: channel length. *I*-*V* curves of the OFETs fabricated with **4**, **7**, **10** and **14**. b), d), f) and h) Output characteristics measured at different V_G (in -10 V steps); c), e), g) and i) Transfer characteristics.

The linearity of the output curves at low V_{SD} , is indicative of good ohmic contact⁷⁰ between the organic semiconductor and the top electrodes, as it was intended with the incorporation of a thin interlayer of MoO_3 ⁷¹ between the semiconductor and the Au contact.

Additionally, the most important parameters of the fabricated transistors: the turn-on voltage (V_{on}), the on/off current ratio (I_{on}/I_{off}) and the charge mobility (μ), were determined from the transfer characteristics and are summarised in Table 1.

Table 1. OFET parameters. Maximum ($\mu_{max.}$) and average ($\mu_{avg.}$) mobility, switch-on voltage (V_{on}) and I_{on}/I_{off} ratio.

Compound	$\mu_{max.}$ ($\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$)	$\mu_{avg.}$ ($\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$)	V_{on} (V)	I_{on}/I_{off}
2	-	-	-	-
4	$1.3 \cdot 10^{-3}$	$5.1 \cdot 10^{-4} \pm 2.9 \cdot 10^{-4}$	-24	10^3
7	$4.6 \cdot 10^{-3}$	$3.2 \cdot 10^{-3} \pm 0.6 \cdot 10^{-3}$	-52	10^3
10	$2.7 \cdot 10^{-2}$	$2.6 \cdot 10^{-2} \pm 0.1 \cdot 10^{-2}$	-22	$5 \cdot 10^4$
14	$1.4 \cdot 10^{-4}$	$1.2 \cdot 10^{-4} \pm 0.2 \cdot 10^{-4}$	-51	10^2

The transistors fabricated with compound **2** did not work, at least when integrated in an OFET with bottom gate-top contact architecture and $\text{Si}^{++}/\text{SiO}_2/\text{PS}/\mathbf{2}/\text{MoO}_3/\text{Au}$ composition. Thus, looking at the series of synthesised molecules, it is quite evident that the centrosymmetric structure is an important feature for the design of self-assembled organic semiconductors, according to our structural approach. The differences between the parameters determined for the materials **4**, **7**, **10** and **14** revealed that little alterations in the molecular structure can have a significant effect on the charge transport ability.⁷²

Since the organisation of the fused polyheterocycles in the solid state significantly depends on the molecular design and it affects the electric charge transport, it is crucial to analyse the solid-state structure of the synthesised molecules by X-ray diffraction.

Compound **2**, shows a very different crystal packing than the other centrosymmetric molecules. In this case, the orientation of N-H converges to establish hydrogen bonds with the nitrogen atom of the pyridine ring in a neighbour molecule. This leads to an orthogonal arrangement of the hydrogen-bonded molecules. Then, π -stacking is detected in both orthogonal directions, resulting in a cruciform network for compound **2**.

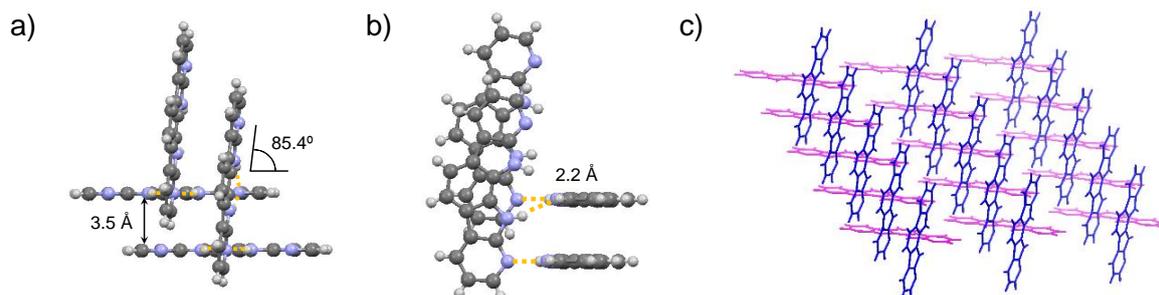


Figure 6. Crystal structure of compound **2**. a) Orthogonal orientation; b) Side view of $\text{NH}\cdots\text{N}$ hydrogen bonding; c) Cruciform packing.

As for the centrosymmetric molecules, very similar solid-state packing is observed. This molecular geometry determines the formation of reciprocal hydrogen-bond interactions at both sides of the polyheteroaromatic system, leading to a supramolecular ribbon-like structure (Figure 7a, c, e and g). This expansion of the π -conjugated surface by self-assembly facilitates the π - π interactions between ribbons packed in parallel planes, which promotes the formation of a slipped columnar packing (Figure 7b and f). This result demonstrates the adequacy of our molecular design to induce certain control of the solid-state arrangement through hydrogen bond-directed self-assembly. Anyhow, when the crystal network is extended, two packing patterns are detected. Whereas compounds **4** and **10** maintain the columnar orientation throughout the whole network (Figure 8b and 8f), compounds **7** and **14** show two different orientation for the stacked columns (Figure 7d and 8h).

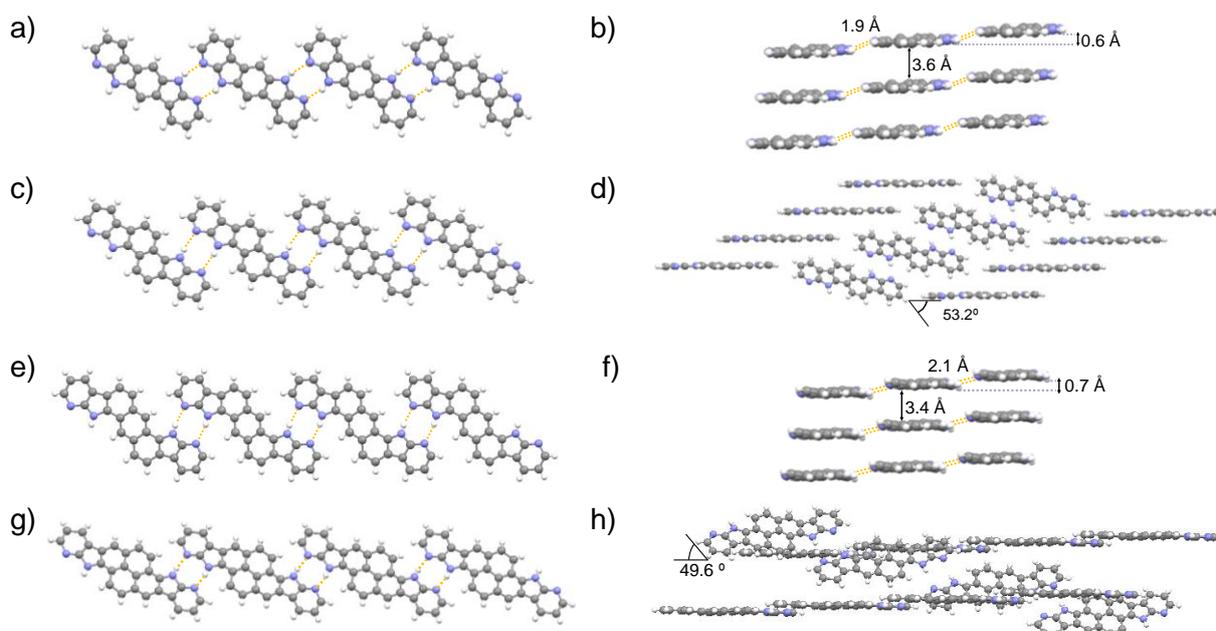


Figure 7. Molecular packing of **4**, **7**, **10** and **14**. a), c), e) and g) Top view of hydrogen-bonded ribbons; b) and f) Slipped columnar staking; d) and h) Expanded crystal network of **7** and **14**.

It is worth highlighting how noticeable differences were observed for the relative intermolecular shifts⁷³ between π -stacked molecules that might condition the orbital overlap (Figure 8).

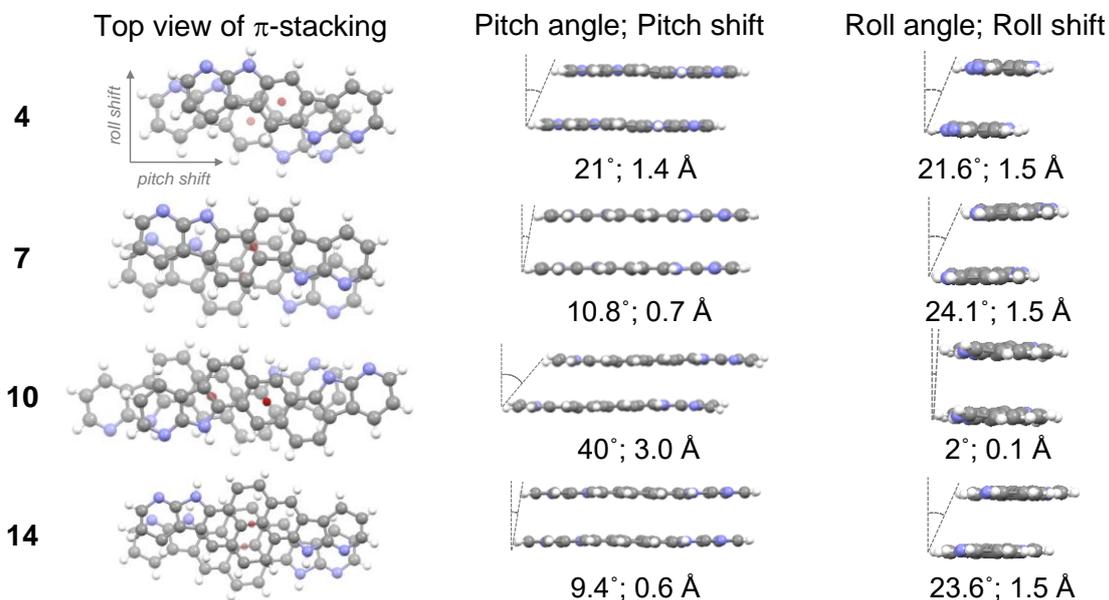


Figure 8. Pitch and roll angles and shifts between adjacent π -stacked molecules.

Taking into account the molecular packing and using a central molecule as a reference, several pairs of neighbour molecules in van der Waals contact can be defined (Figure 9). Then, the transfer integral between each couple is calculated by DFT experiments to evaluate the likelihood of charge transfer in different directions according to the Marcus semiclassical model. Additionally, the reorganisation energy is also calculated for each of the synthesised molecules (Table 2).

Table 2. Transfer integrals (t_{a-b}) and reorganisation energies (λ) calculated for dimers in van der Waals contact at the B3LYP/6-31G** level.

	2		4	7	10	14
λ (meV)	249	λ (meV)	233	250	182	239
t_{a-b} (meV)		t_{a-b} (meV)				
$t_{1-2} = t_{1-3}$ (π - π stacking)	24	$t_{1-2} = t_{1-3}$ (π - π stacking)	71.5	56.1	11.1	28.8
$t_{1-4} = t_{1-5}$ (CH... π)	2	$t_{1-4} = t_{1-5}$ (hydrogen bond)	14.2	11.4	8.3	7.2
$t_{1-6} = t_{1-7}$ (hydrogen bond)	1	$t_{1-6} = t_{1-7}$	6.7	19.1	16.8	23.9
$t_{1-8} = t_{1-9}$ (hydrogen bond)	1	$t_{1-8} = t_{1-9}$	9.3	1.5	12.1	1.9
		$t_{1-10} = t_{1-11}$	1.6	1.5	0.4	1.9
		$t_{1-12} = t_{1-13}$	-	0.2	-	0.0

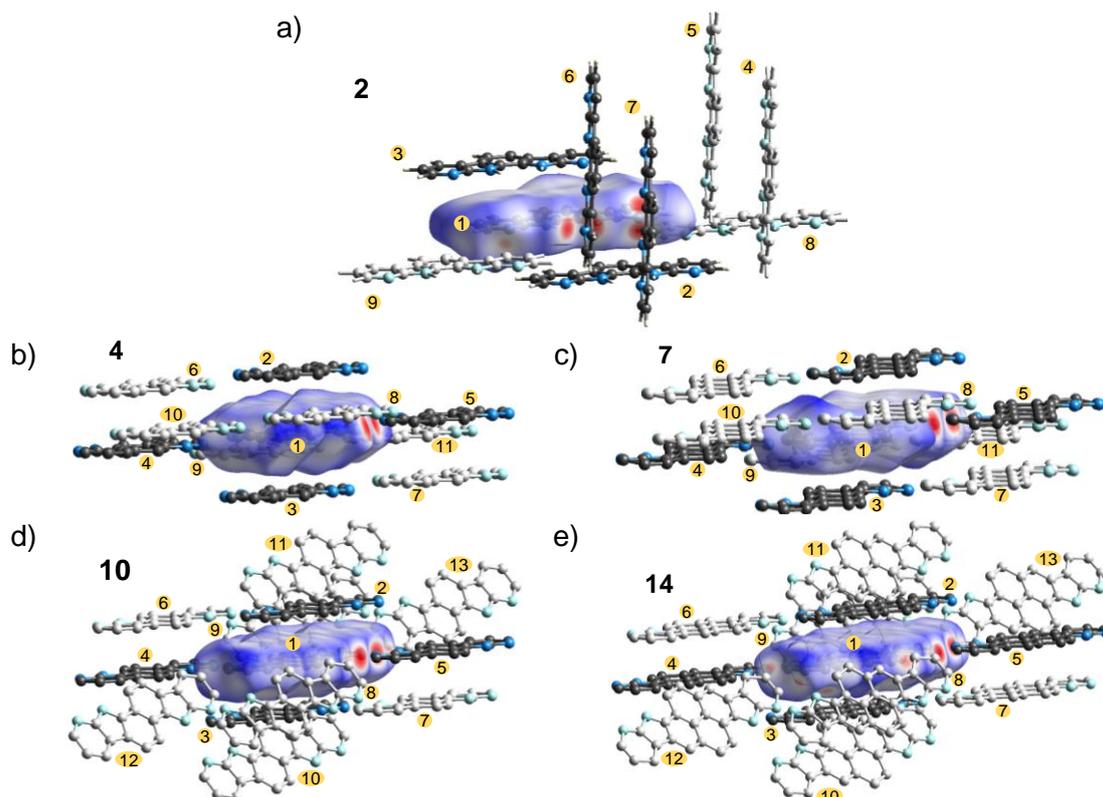


Figure 9. Close contacts for each of the centrosymmetric molecules (**2**, a); **4**, b); **7**, c); **10**, d) and **14**, e)). Transfer integrals were calculated at a B3LYP/6-31G** computational level. Black Molecules refer to contacts associated with hydrogen bonds and π - π interactions. Gray molecules correspond to secondary contacts established by the reference molecule. Numbers are incorporated to identify the molecular pairs for which transfer integrals are estimated.

The cruciform packing of compound **2** only shows a significant (but not high) transfer integral for π - π stacked molecules (24 meV). Thus, charge transport through a hopping mechanism would be highly restricted within this material and could justify the impossibility of detecting any current in the transistor fabricated with **2**.

For the rest of the polyheterocyclic systems, the most favourable direction for charge transport seems to be that correlated to π - π stacking, since most of the centrosymmetric molecules (**4**, **7** and **14**) exhibit the highest values of transfer integrals between π -stacked dimers ($t_{1-2} = t_{1-3}$). However, the observed trend does not precisely match the experimental mobilities. Nevertheless, depending on the structure of the studied molecule, there are some other pathways related to hydrogen-bonded dimers ($t_{1-4} = t_{1-5}$) and intercolumnar dimers ($t_{1-6} = t_{1-7}$ and $t_{1-8} = t_{1-9}$) that could certainly contribute to the charge transport, as it is indicated by the magnitude of the transfer integrals. Therefore, given the high sensitivity of transfer integral values to small intermolecular shifts,⁷⁴ we performed a deeper computational analysis that combined DFT and molecular dynamics. The fluctuations due to the dynamic disorder⁷⁵ were considered according to the average squared transfer integral of the Marcus

model (Table 3). The results confirmed that the preferential direction for charge transfer was ascribed to π - π stacking, with all the molecules showing charge transfer rates within the same order of magnitude. However, the consideration of dynamic disorder also revealed that there are secondary charge transport pathways that should also be taken into account, according to the calculated charge transfer rates. These, in combination with a lower reorganisation energy, explains the better hole mobility measured for the self-assembled material **10**.

Table 3. Charge transfer rates (k), standard deviation of transfer integral (σ_t), average squared transfer integrals ($\langle t^2 \rangle$) and reorganisation energy (λ) determined for different packed dimers.

Dimer	Property	4	7	10	14
	λ (meV)	233	250	182	239
1-2 = 1-3	σ_t (meV)	60.1	63.2	57.8	64.6
	$\langle t^2 \rangle$ (meV) ²	3612.5	7030.3	3340.8	5702.0
	k (s ⁻¹)	$1.3 \cdot 10^{13}$	$2.1 \cdot 10^{13}$	$2.2 \cdot 10^{13}$	$1.9 \cdot 10^{13}$
1-4 = 1-5	σ_t (meV)	5.7	3.1	2.6	2.2
	$\langle t^2 \rangle$ (meV) ²	87.3	55.9	17.0	20.1
	k (s ⁻¹)	$3.1 \cdot 10^{11}$	$1.6 \cdot 10^{11}$	$1.1 \cdot 10^{11}$	$7.6 \cdot 10^{10}$
1-6 = 1-7	σ_t (meV)	4.3	6.7	7.8	4.3
	$\langle t^2 \rangle$ (meV) ²	32.9	191.3	356.7	63.4
	k (s ⁻¹)	$1.2 \cdot 10^{11}$	$5.6 \cdot 10^{11}$	$2.4 \cdot 10^{12}$	$2.1 \cdot 10^{11}$
1-8 = 1-9	σ_t (meV)	13.9	3.7	6.4	4.6
	$\langle t^2 \rangle$ (meV) ²	764.4	18.5	194.7	21.4
	k (s ⁻¹)	$2.7 \cdot 10^{12}$	$5.5 \cdot 10^{10}$	$1.3 \cdot 10^{12}$	$7.2 \cdot 10^{10}$

Once we had completed the study at the molecular level, with the aim of getting further experimental evidences about the different aspects related to charge transport, we moved to a higher scale to study the morphology and crystallinity of the evaporated thin films. Atomic Force Microscopy (AFM) showed noticeable differences in the morphology (Figure 10), with compounds **4** and **7** forming entangled fibres and compounds **10** and **14** exhibiting a granular microstructure. These results highlight how the morphology of thin-films processed under identical conditions can be affected even by subtle modifications of structurally related molecules.

The crystallinity of the sublimated thin films was examined by X-ray diffraction. The diffractogram of compound **4** did not show an evident crystallinity, which could explain the mobility measured in OFETs. Nevertheless, based on this apparent lack of crystallinity, the hole mobility reached by **4** is remarkable and it could be justified by the abovementioned charge transport parameters. Concerning compounds **7**, **10** and **14**, the observed diffraction peaks confirmed the crystallinity of their respective thin films. In this regard, the estimation of

the average crystallite size was carried out by applying the Scherrer equation,^{76, 77} showing different sizes: 21 nm (**10**) > 18 nm (**7**) > 10 nm (**14**). This trend proves that the extension of the molecular order in the semiconducting material plays a critical role in the charge transport and reinforces the previously discussed hole mobility in OFETs, emphasising the performance of compound **10** within the series of self-assembled materials.

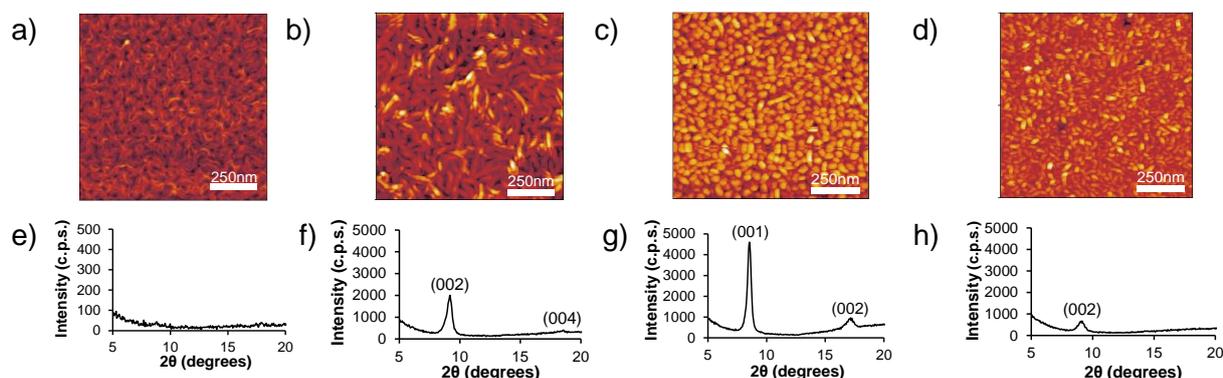


Figure 10. AFM images ($1 \times 1 \mu\text{m}$) and X-ray diffractograms of the evaporated thin films: a) **4**; b) **7**; c) **10** and d) **14**.

To complete the study about self-assembled organic semiconductors, we analysed the effect of self-assembly itself by comparing our best performing material, *i.e.*, compound **10**, with an analogous molecule that could not self-assemble (**16**).⁷⁸ Thus, the latter was synthesised with the objective of replacing the pyridine rings at both ends of the molecule by benzene rings to remove the hydrogen bond acceptor sites in the π -conjugated structure. It is worth recalling that both **10** and **16** had a similar electronic structure, with **10** showing a slightly deeper HOMO energy due to the presence of pyridine rings.

To complete the characterisation of **16** X-ray, diffraction was used to examine the solid-state structure. As it could be expected, a completely different molecular packing was observed for the non-self-assembled compound (Figure 11). Thus, **16** presents a herringbone packing and establishes edge-to-face ($\text{C-H}\cdots\pi$ and $\text{N-H}\cdots\pi$) and face-to-face interactions (π - π , 3.5 Å). Moreover, larger intermolecular shifts were measured for the π -stacked molecules, as it is revealed by the pitch and roll angles (39° and 66° , respectively).

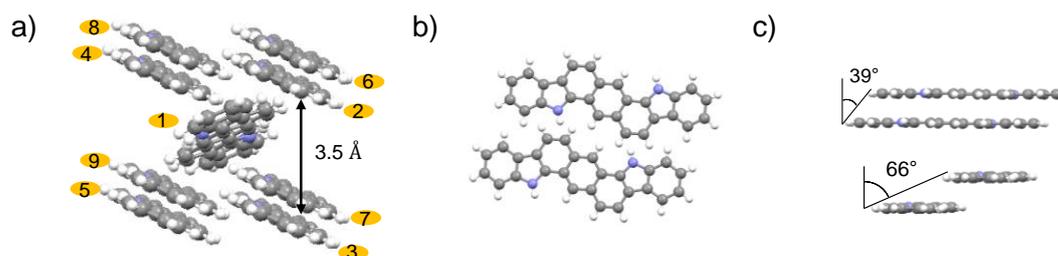


Figure 11. Crystal packing of compound **16**. a) Herringbone packing; b) Top view of π -stacked molecules. c) Pitch and roll angles in π -stacked molecules.

Both molecules were used in the fabrication of organic field-effect transistors with bottom gate-top contact architecture (Figure 12a). In this case, the insulator at the dielectric interface was a self-assembled monolayer of octadecyltrimethoxysilane (OTMS), since this will allow us to perform annealing process on the fabricated devices at higher temperatures than the formerly used polystyrene.⁷⁹

Output and transfer characteristics are shown in Figure 12b and 12c. Output curves revealed a perfect linearity at low values of V_{SD} , as a result of a good ohmic contact between the gold electrodes and the semiconductor layer. On the other hand, transfer characteristics showed significant differences between both materials. The hydrogen-bonded material displayed a mobility that was one order of magnitude higher (μ (**10**) = $8 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$; μ (**16**) = $4 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$). The V_{on} was considerably reduced for OFETs incorporating **10** (-16 V) compared to **16**-based devices (-48 V). This result could be attributed to the presence of a lower density of charge traps in the case of the molecule that can establish hydrogen-bond interactions.¹⁷ In addition, a better I_{on}/I_{off} current ratio was also obtained for **10** ($2 \cdot 10^4$) in comparison to **16** ($5 \cdot 10^2$).

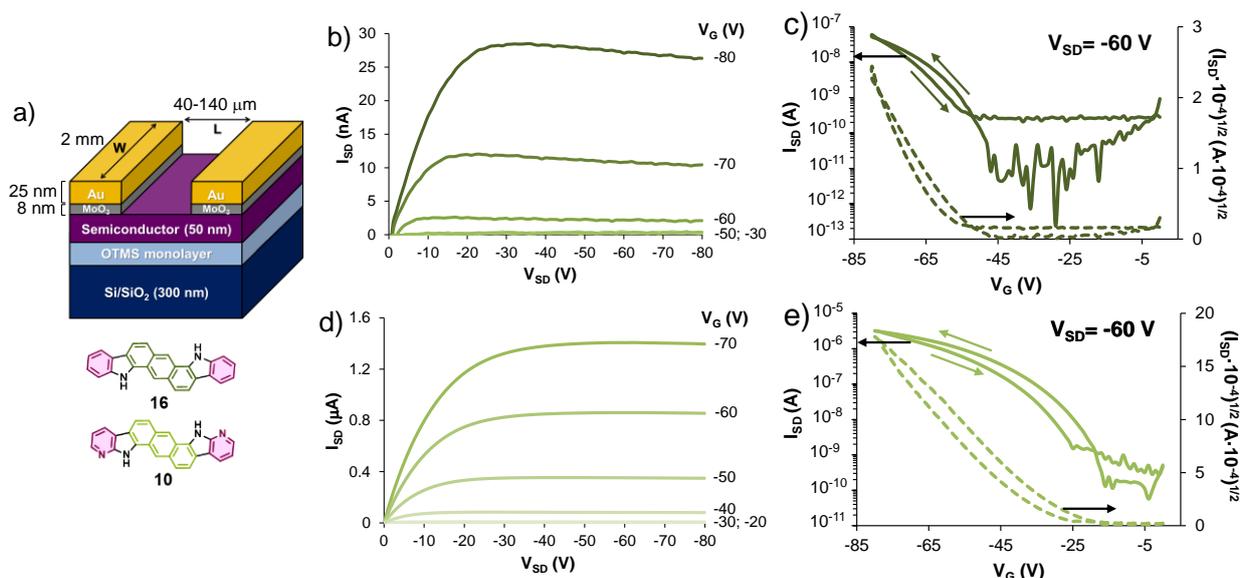


Figure 12. a) Architecture of the OFETs fabricated with **16** and **10**. b) and d) Output characteristics; c) and e) Transfer characteristics for compounds **16**, b) and c), and **10**, d) and e).

With the purpose of getting a better understanding of the electronic transfer processes at the molecular level, DFT computational calculations, based on the crystal structures, were performed to estimate the transfer integrals and the reorganisation energies. As it has been discussed before, the dynamic disorder related to molecular vibrations was taken into consideration and the average squared transfer integrals were calculated and substituted in the Marcus model to determine the charge transfer rate in different directions (Table 4). Interestingly, although the crystal packing evidenced that intermolecular contacts

were not identical in both materials, **10** and **16** displayed similar transfer rates in different directions. Nevertheless, the self-assembled molecule presented more alternative pathways for the charge hopping to occur, which could explain the better mobility observed in OFETs.

Table 4. Charge transfer rate constants (k) determined for the most relevant dimers of **16** and **10**. σ_t : transfer integrals standard deviation; $\langle t^2 \rangle$: average squared transfer integrals; λ : reorganisation energy.

Dimer	16	Dimer	10	Property
	159		182	λ (meV)
2-4 = 3-5	14.5 1631.5 $1.5 \cdot 10^{13}$	1-2 = 1-3	57.8 3340.8 $2.2 \cdot 10^{13}$	σ_t (meV) $\langle t^2 \rangle$ (meV) ² k (s ⁻¹)
1-4 = 1-5 = 1-6 = 1-7	16.9 331.9 $3.0 \cdot 10^{12}$	1-4 = 1-5	2.6 17.0 $1.1 \cdot 10^{11}$	σ_t (meV) $\langle t^2 \rangle$ (meV) ² k (s ⁻¹)
1-2 = 1-3 = 1-8 = 1-9	10.6 178.0 $1.6 \cdot 10^{12}$	1-6 = 1-7	7.8 356.7 $2.4 \cdot 10^{12}$	σ_t (meV) $\langle t^2 \rangle$ (meV) ² k (s ⁻¹)
		1-8 = 1-9	6.4 194.7 $1.3 \cdot 10^{12}$	σ_t (meV) $\langle t^2 \rangle$ (meV) ² k (s ⁻¹)

The morphology and crystallinity of the thin films, characterised by AFM and XRD, showed that both materials formed crystalline films but had a different morphology when measured in the devices fabricated without any thermal treatment. Since the thermal stability of the organic materials is one of the crucial aspects that has to be considered when incorporating them into optoelectronic devices, we studied the thermal robustness of the synthesised polyheterocyclic systems by applying different temperatures to the devices and following the evolution of the thin-film morphologies (Figure 13a and 13b) and the electrical response of the OFETs (Figures 14a and 14b). Firstly, it is worth noticing that, despite the change in the semiconductor coating with OTMS, **10** showed the same diffractogram as that previously measured on polystyrene. This molecule showed a granular morphology that contrasts the tangled turnings observed for **16**. Annealing of the devices from 25 °C to 220 °C caused a noticeable change in the morphology of **16** thin films that evolved to a granular microstructure. Conversely, the thin films of **10** remained practically unchanged, with a slight increase in the grain size. This demonstrates the high thermal robustness of the self-assembled material. Despite the morphological changes, the diffractograms did not reveal any change in the location of the peaks, but evidenced an improvement in the crystallinity, as proved by the detection of sharper peaks.

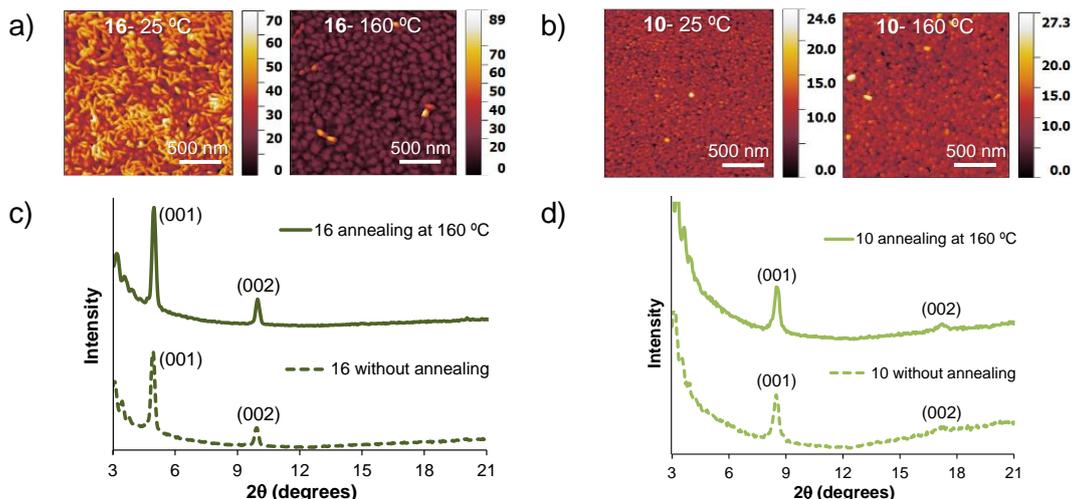


Figure 13. Above: AFM images ($1 \times 1 \mu\text{m}$) of evaporated thin films. a) Compound **16** at 25 °C and 160 °C; b) Compound **10** at 25 °C and 160 °C. Below: X-ray diffractograms of films with (above) and without annealing (below). c) Compound **16**; d) Compound **10**.

This evolution of the thin films is manifested in the OFET performance. Transfer characteristics measured for the transistors fabricated with **16** revealed an improvement in the performance up to 180 °C. On the other hand, the devices fabricated with **10** showed a very consistent performance with a slight improvement detected upon heating. This is easily monitored by measuring the hole mobility and switch-on voltage at different annealing temperatures. The OFETs fabricated with compound **10** also showed a remarkable consistency in the V_{on} , indicating that charge trapping is reduced in these devices.

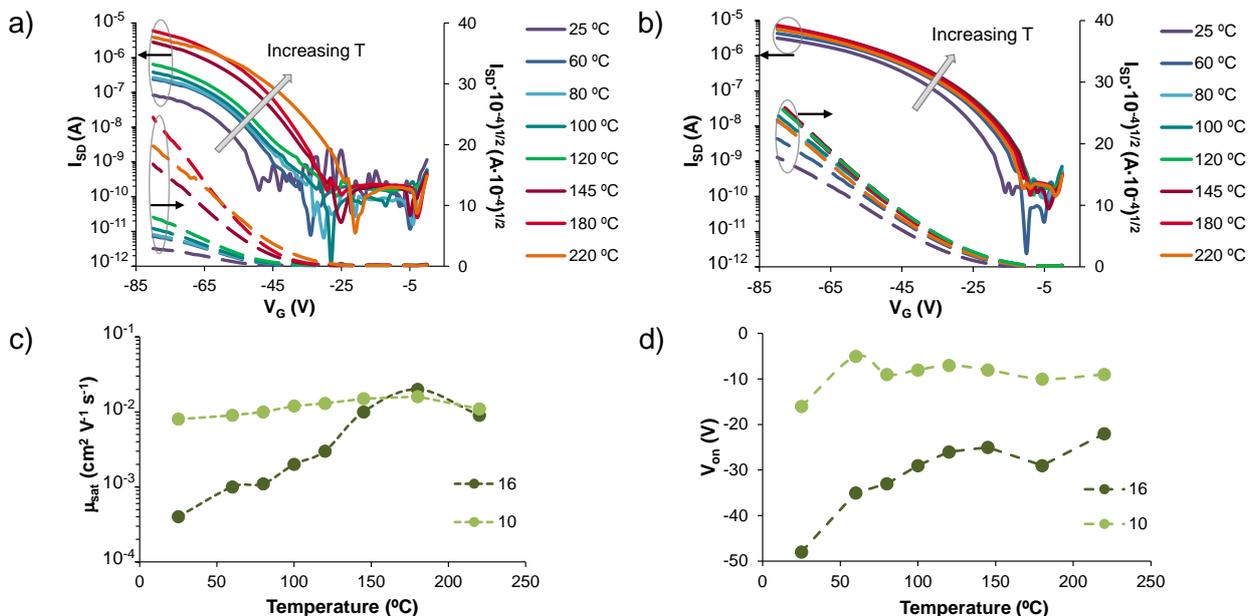


Figure 14. Transfer characteristics acquired at different annealing temperatures for **16**, a), and **10**, b). Influence of the annealing temperature on the saturated hole mobility (μ_{sat}), c), and the switch-on voltage (V_{on}), d), parameters.

To conclude, the strategy of hydrogen bond-directed self-assembly seems to be a valid approach for the design of organic semiconductors. It enables certain control of the molecular packing and significantly improves the robustness of the thin films making the device performance quite consistent.

4. Perovskite solar cells: effect of the π -conjugated surface and self-assembly on the performance of azapolyheteroaromatic molecules as hole transporting layers

In Chapter 4, the basic aspects of perovskite solar cells are presented, comprising the description of its main components, the working principle and the J - V characteristics from which photovoltaics parameters are extracted, namely, short-circuit current density (J_{SC}), open-circuit voltage (V_{OC}), fill factor (FF) and power conversion efficiency (PCE). Besides, in this chapter we study some of the synthesised polyheteroaromatic systems as hole transporting layers (HTLs) in perovskite solar cells with the aim of analysing the impact of the extension of the π -conjugated surface and the effect of self-assembly of the HTL on the photovoltaic performance.

Perovskites are a type of coordination complexes that present the general formula ABX_3 , where A normally is a monovalent cation such as $CH_3NH_3^+$ (methylammonium, MA^+) or $CH(NH_2)_2^+$ (formamidinium, FA^+), B is a divalent cation such as Pb^{2+} or Sn^{2+} and, X corresponds to halide anions.⁸⁰ The interesting properties of perovskites have contributed to the development of a new generation of solar cells which have offered excellent results in a short time frame. Perovskites act as light harvesting materials whose electronic properties can be tuned varying its composition, they have an intense absorption of solar radiation, possess high electron and hole mobilities, and large exciton diffusion lengths.^{81, 82}

In brief, a perovskite solar cell is a multilayer device comprised by a top contact (usually a metal), a hole transporting layer (HTL), a perovskite layer, an electron transporting layer (ETL) and a transparent-conducting oxide (TCO) electrode on a glass substrate.⁸³ Depending of the relative position of the electron and hole transporting layers with respect to the electrodes, two main architectures can be defined. So, in the p-i-n or inverted configuration, the HTL is placed atop the semitransparent electrode and underneath the perovskite layer, with the ETL located between the perovskite and the top contact.⁸⁴ In contrast, in the n-i-p or regular configuration, the ETL and HTL exchange their location, *i.e.*, the ETL is deposited between the TCO and the perovskite layer, while HTL is between the perovskite layer and top contact.⁸⁵

In this PhD, we have carried out a comparative study with four structurally related molecules: naphthodi-7-azaindole (**7**), naphthodiindole (**22**), anthradi-7-azaindole (**10**) and anthradiindole (**16**). Our objective is to analyse the structure-property relationship concerning the effect of π -conjugation length and hydrogen bond-directed self-assembly on their performance as HTLs in inverted (p-i-n) and conventional (n-i-p) methylammonium lead iodide ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$) perovskite solar cells.

As far as the inverted solar cells are concerned, the device stack combined the following layers: ITO (indium tin oxide)/HTL/ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ /[60]PCBM/LiF/Al (Figure 15). The performance of the devices incorporating the novel HTLs were also compared to a reference device with PEDOT:PSS (poly(3,4-ethylenedioxythiophene) polystyrene sulfonate) as HTL (Table 5). This reference solar cell achieved a power conversion efficiency of 12.4%. Whereas the hexacyclic **22** and **7** systems led to lower PCEs (7.3% and 7.5%, respectively), mainly due to reduced fill factor values associated to high resistances,⁸⁶ the solar cells including the larger π -conjugated derivatives showed better results. Although, **16** still showed a modest efficiency of 9.3%, limited by a reduced FF, compound **10** considerably outperformed all the evaluated materials, including the PEDOT:PSS reference. All the device parameters were enhanced attaining an overall PCE of 15.9%. The comparison of all the molecular materials, revealed that the pyridine-based HTLs (**7** and **10**) exhibited higher open-circuit voltages than the benzene-based ones (**22** and **16**). This observation might be correlated to the deeper HOMO energy of the former ones and/or to the reduction of the recombination⁸⁷ within the device.

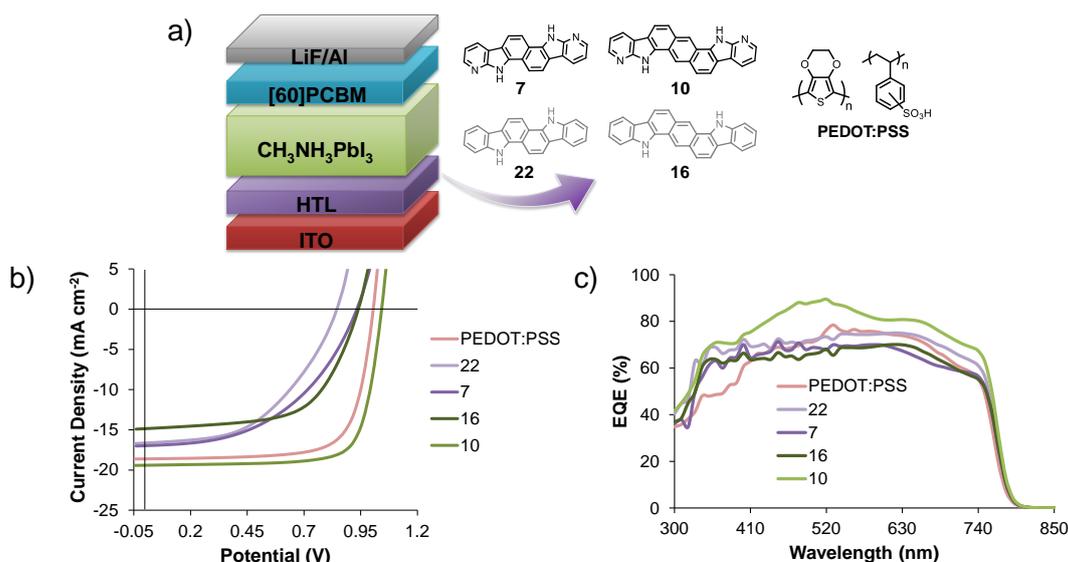


Figure 15. Device stack, a), stabilised J-V characteristics, b), and External Quantum Efficiency (EQE) spectra, c), of the solar cells with inverted architecture.

Table 5. Solar cells parameters under standard 1.5AMG illumination for devices with p-i-n architecture.

HTL	J_{sc} (mA cm ⁻²)	J_{sc}^{SR} (mA cm ⁻²) ^a	V_{oc} (V)	FF	PCE (%)	PCE ^{SR} (%) ^b
PEDOT:PSS	18.6	17.0	1.00	0.73	13.8	12.4
22	16.6	17.7	0.84	0.49	6.9	7.3
7	17.0	16.3	0.93	0.49	7.7	7.5
16	14.9	16.3	0.94	0.51	8.5	9.3
10	19.4	19.9	1.04	0.77	15.5	15.9

^a J_{sc}^{SR} calculated by integration of the spectral response from the EQE spectra. ^bPCE^{SR} calculated from J_{sc}^{SR} .

To gain a deeper insight into the performances of the different materials, the morphology of the HTLs and the perovskite layers was characterised by atomic force microscopy (AFM) and scanning electron microscopy (SEM). The HTLs deposited onto ITO substrates exhibited similar morphological features with small round-shaped grains homogeneously covering the entire substrate surface, which contrast to the featureless morphology of the PEDOT:PSS layer (Figure 16a-e). As can be seen in the SEM images (Figure 16f-j), these differences affect the morphology of the perovskite grown onto the HTL. In this regard, the perovskite grown on PEDOT:PSS showed granular domains with different sizes and some voids (Figure 16f). On the other hand, those perovskite layers with the different small molecular HTLs (Figure 16 g-j) exhibited a compact surface morphology with fused large crystalline domains. Accordingly, the granular-like morphology of the HTLs seems to be beneficial for the enlargement of the perovskite domains and hence, the reduction of the film defects.^{88, 89}

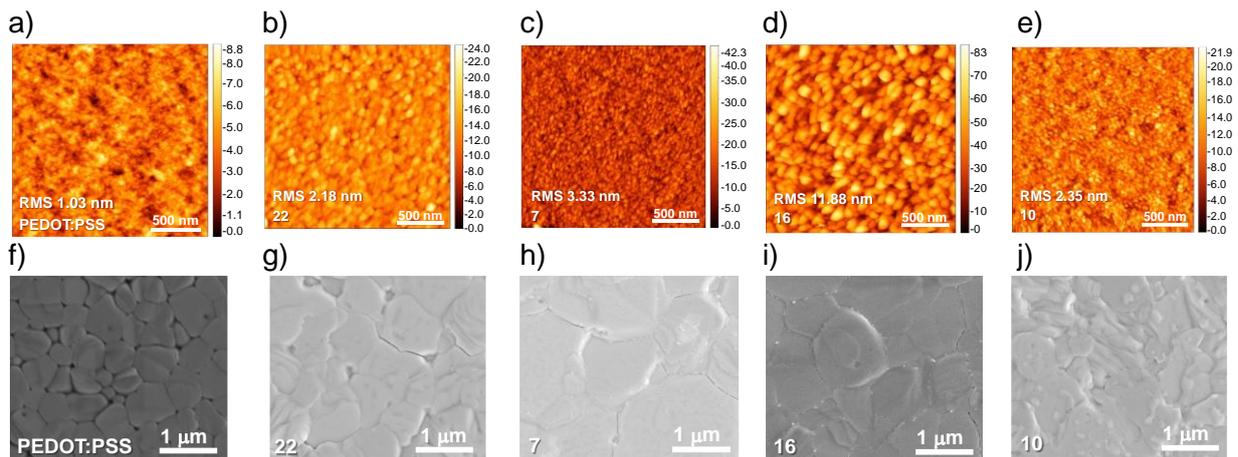


Figure 16. a-e): AFM images (2 μm × 2 μm) of the tested HTLs on ITO substrates. f-j) Top-view scanning electron microscopy images of the perovskite layer deposited on top of each HTL.

To understand the possible reasons behind the better performance shown by **10**, the analysis of the recombination processes⁸⁷ was carried out by investigating the dependence of the J_{sc} with the incident light intensity (Φ), $J_{sc} = C\Phi^\alpha$, after illuminating the device with

both red light ($\lambda = 730$ nm), that is absorbed deeper into the bulk of the perovskite layer, and blue light ($\lambda = 405$ nm) that reaches a shallower region located at the perovskite/HTL interface (Figure 17). In this regard, exponential factors (α), determined as $\log(J_{SC}/C)/\log \Phi$ from the I_{SC} vs. Φ experiments, revealed values very close to unity for **10**, indicating a better charge extraction with a reduced bimolecular recombination^{90, 91} compared to PEDOT:PSS. Besides, a higher external electroluminescence quantum efficiency (EQE_{EL}) was measured for the devices fabricated with **10** than those containing PEDOT:PSS (Figure 17c). These results suggested a reduction of the non-radiative losses when **10** was used as HTL. In fact, lower voltage losses associated to non-radiative recombination ($\Delta V_{OC,nr}$) were estimated for **10** (0.32 V) than for PEDOT:PSS (0.40 V).

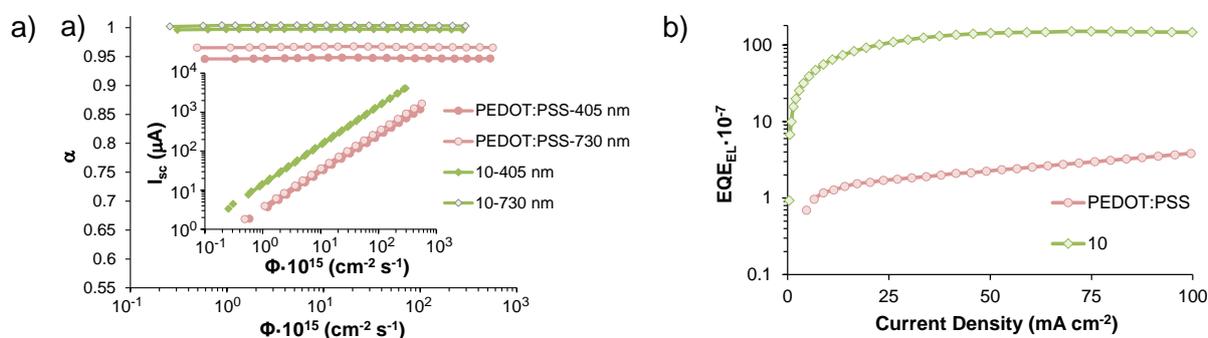


Figure 17. a) Evolution of short-circuit current (inset) and α (main graph) as a function of the photon flux (Φ); b) External electroluminescence quantum efficiency (EQE_{EL}) as function of current density.

Regarding the conventional architecture, the fabricated devices consisted on the stack ITO/ SnO_2 /[60]PCBM/ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ /HTL/ MoO_3 /Au. In this device configuration, the efficiencies achieved by the HTLs were compared to Spiro-MeOTAD (2,2',7,7'-tetrakis-(*N,N*-di-4-methoxyphenylamino)-9,9'-spirobifluorene), both non-doped and doped with LiTFSI (lithium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide), *tert*-butylpyridine and the cobalt complex FK209.⁹² It is worth remarking that the small molecules evaluated as HTLs did not contain any dopants or additives. The reference non-doped Spiro-MeOTAD, despite of reaching quite decent J_{SC} and V_{OC} values, suffered from a low FF which, consequently, led to a reduced PCE value of 9.7%. As expected, doping Spiro-MeOTAD, considerably improved all the device parameters, reaching a PCE of 14.8%. The same situation as for the non-doped reference HTL was observed in the case of **22** (PCE = 10.4%), **7** (PCE = 10.4%) and **16** (PCE = 7.4%), whose efficiency was also conditioned by the moderate FF values. Nevertheless, a very interesting result was observed for the solar cells fabricated with **10**, since it basically reproduced the device metrics previously described for the p-i-n configuration. Thus, the combination of a J_{SC} of 20.5 mA cm^{-2} , a V_{OC} of 1.07 V, and a FF of 0.70, led to an efficiency of 15.3%, noticeably improving the reference Spiro-MeOTAD.

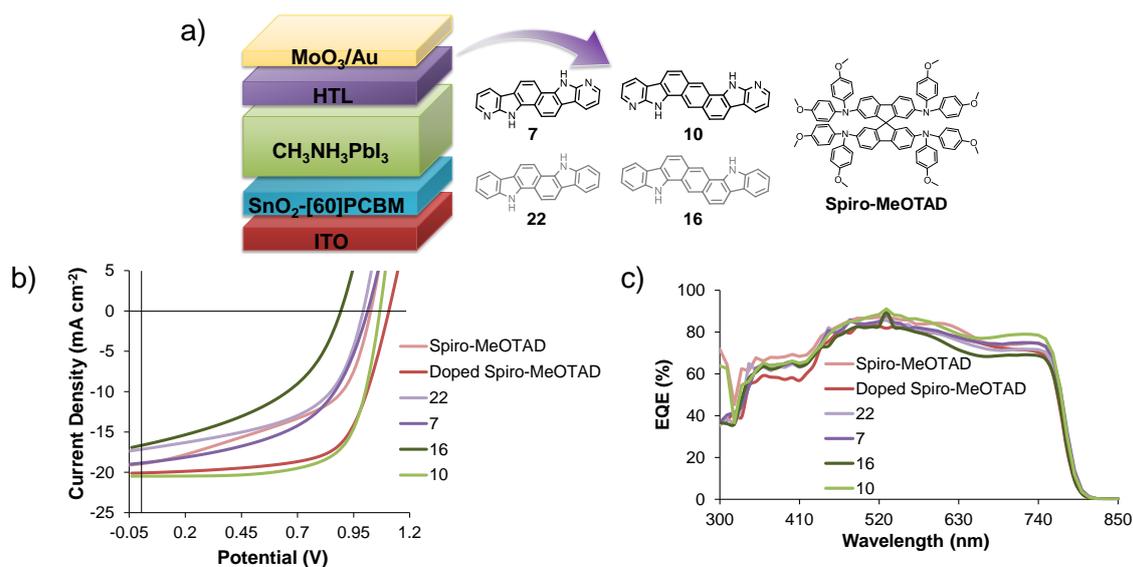


Figure 18. Device stack, a), stabilised J - V characteristics, b), and External Quantum Efficiency (EQE) spectra, c), of the solar cells with conventional architecture.

Table 6. Solar cells parameters under standard 1.5AMG illumination for devices with n - i - p architecture.

HTL	J_{sc} (mA cm ⁻²)	J_{sc}^{SR} (mA cm ⁻²) ^a	V_{oc} (V)	FF	PCE (%)	PCE ^{SR} (%) ^b
Non-doped Spiro-MeOTAD	19.0	19.1	1.02	0.50	9.7	9.7
Spiro-MeOTAD	20.1	20.2	1.11	0.66	14.8	14.8
22	17.2	19.5	0.99	0.54	9.2	10.4
7	18.9	19.9	1.01	0.52	10.0	10.4
16	16.7	18.8	0.89	0.44	6.6	7.4
10	20.5	20.5	1.07	0.70	15.3	15.3

^a J_{sc}^{SR} calculated by integration of the spectral response from the EQE spectra. ^bPCE^{SR} calculated from J_{sc}^{SR} .

To identify possible interactions between the HTLs and the photoactive CH₃NH₃PbI₃ that could be related to the significant performance induced by **10**, X-ray photoelectron spectroscopy (XPS)⁹³ experiments were carried out (Figure 19). The XPS spectra were measured for a perovskite film, used as a reference, as well as for perovskite samples covered by the corresponding HTL (5 nm thick) to analyse just the interfacial contact between both materials. The spectra of the Pb 4f core level of the perovskite were shifted towards lower binding energy values in the samples coated with **16** and to a greater extent in the case of **10**. A similar situation was detected for the rest of probed atoms, namely, nitrogen (N), iodine (I), and carbon (C). These changes in the perovskite signals are likely to be caused by the interfacial interactions with the deposited layers of **16** and **10**.⁹⁴ Among these interactions, considering the structure of the HTLs, it could be expected to have hydrogen bonds between the iodide anions and the pyrrole NHs of both HTMs. Additionally, hydrogen bonding could also exist between the CH₃NH₃⁺ moieties and the pyridine rings of

10. However, the more relevant interaction, where **10** could make a difference through the nitrogen atoms in its pyridine rings,^{95, 96} is related to the completion of the coordination sphere of lead cations at the surface of the perovskite layer, which could complete their coordination vacancies. Thus, the multiple binding sites present in the structure of **10** could help to passivate defects in $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ films by different types of interactions, improving the performance of the solar cells incorporating this hole transporting material.

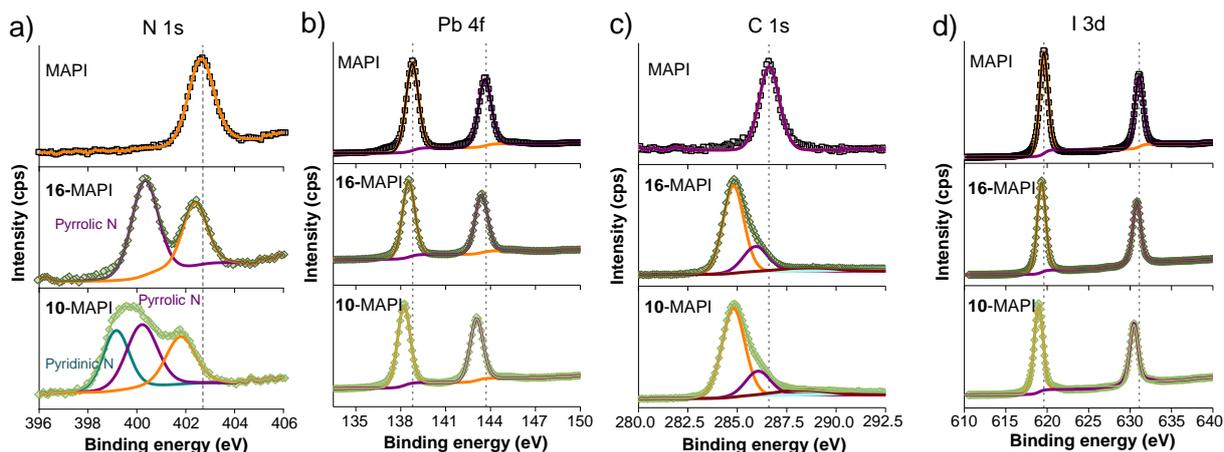


Figure 19. XPS of: a) Pb 4f; b) N 1s; c) C 1s and d) I 3d core level spectra of pristine $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ (top) and $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ coated with **16** (middle) and **10** (bottom).

These results highlight the unprecedented performance of **10** as dual HTL that, without any dopant or additive, works equally well in devices with n-i-p or p-i-n architecture.

In view of these results, the molecular design strategy based on the incorporation of an extended aromatic spacer condensed with 7-azaindole units, which can reciprocally self-assemble, was further explored in the second part of Chapter 4. Accordingly, two pyrene-based derivatives, compounds **18** and **14**, were also implemented as HTLs in perovskite solar cells with inverted architecture to continue with our evaluation about the effect of self-assembled materials.⁹⁷ Moreover, with the objective of expanding our investigation into other perovskite solar cells where HTLs are still underexplored, this study focused on mixed narrow-bandgap photoactive layer based on Pb and Sn perovskites. Again, devices fabricated with PEDOT:PSS were used as reference for comparative purposes.

In this case, we initially examined the effect of self-assembly on the robustness of the HTLs deposited on ITO towards the solution processing of the perovskite active layer. Thus, HTLs of **18** and **14** were analysed by X-ray photoelectron spectroscopy before and after washing with *N,N*-dimethylformamide (DMF). As illustrated in Figure 20, the intensity of the signals corresponding to **18** were considerably reduced after spin-coating with neat DMF. Conversely, the hydrogen-bonded derivative **14** is mostly retained on the ITO substrate after the DMF wash. Interestingly, the material self-assembly can be used as a design tool for

decreasing the solubility of the HTL and improving its robustness towards solution processing.

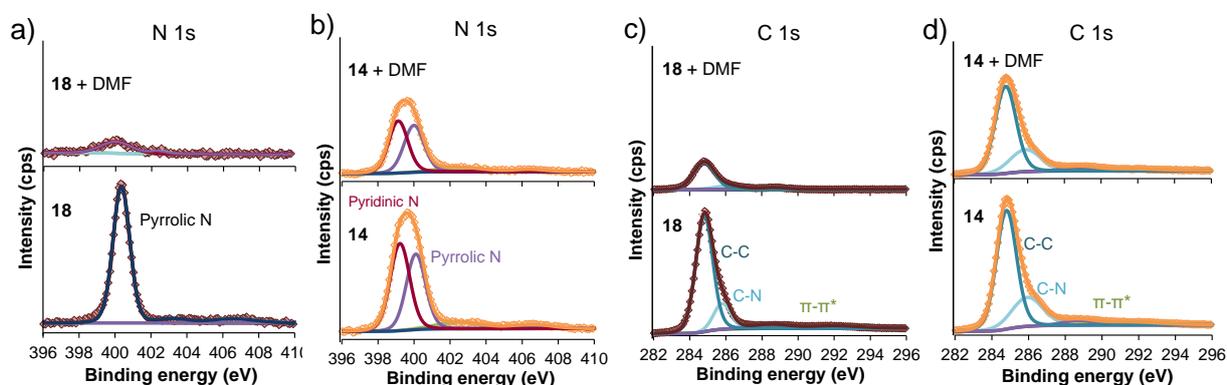


Figure 20. XPS spectra of: a) and b): N 1s; c) and d): C 1s core levels for **18**, a) and c), and **14**, b) and d), thin films atop ITO before (below) and after (above) washing with DMF.

The evaluation of **18** and **14** as hole transporting materials was accomplished by the fabrication and characterisation of inverted Pb-Sn perovskite solar cells with the following architecture: LiF/glass/ITO/HTL/FA_{0.66}MA_{0.34}Pb_{0.5}Sn_{0.5}I₃/C₆₀/BCP (bathocuproine)/Ag (Figure 21a). Pyrene-based molecules were incorporated into the devices by vacuum sublimation and no dopants were used during the fabrication. It has to be emphasised that the HOMO energy levels of **18** (-5.06 eV) and **14** (-5.29 eV) exhibit a good energy alignment with the valence band of the perovskite layer (-5.58 eV). Besides, since the LUMO energy level for **18** and **14** is relatively high (-2.42 eV and -2.72 eV, respectively) compared to the conduction band edge of the Pb-Sn perovskite layer (-4.35 eV), these materials could efficiently block the wrongly directed electrons to the electrode.

The stabilised *J-V* curves are depicted in Figure 21b and the corresponding device parameters are summarised in Table 7. The control device using PEDOT:PSS reached a PCE of 15.1%, with a J_{SC} of 27.6 mA cm⁻², a V_{OC} of 0.77 V, and a FF of 0.71. Regarding the devices fabricated with **18** and **14**, they showed V_{OC} and FF values similar to PEDOT:PSS, but an improvement in the J_{SC} (29.1 mA cm⁻²) was observed. Consequently, the devices fabricated with both HTLs showed higher PCEs (16.1%) than the reference solar cell. As can be seen in the EQE spectra, the improvement in the J_{SC} by 1.5 mA cm⁻² was mainly a consequence of the increased spectral response in the 300-400 nm, 500-700 nm, and 850-950 nm regions, possibly associated to changes of the optical interference and the reduction of the parasitic absorption from the PEDOT:PSS layer.^{98, 99}

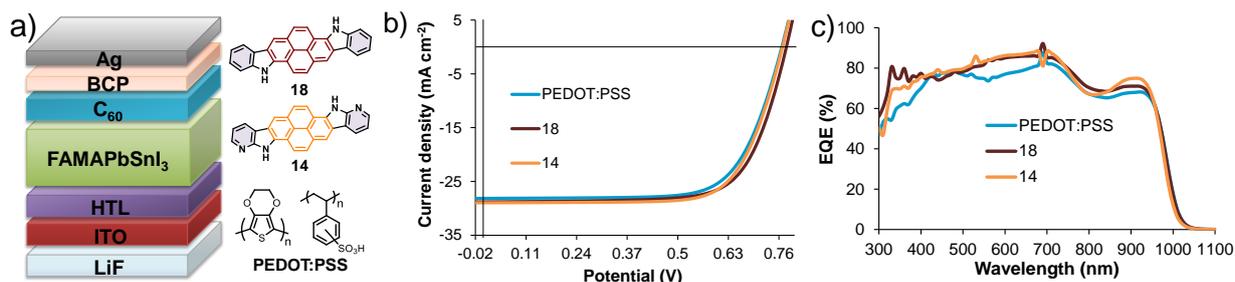


Figure 21. a) Schematic representation of the inverted Pb-Sn perovskite solar cells. b) Stabilised J-V characteristics for PEDOT:PSS, **18** and **14**; c) External quantum efficiency spectra.

Despite the virtually identical results of the best performing devices fabricated with **18** and **14**, it is very worth mentioning the differences detected on the statistical distributions related to the performance of a batch of solar cells. In this regard, PEDOT:PSS-based devices displayed an average PCE of $14.2\% \pm 2.2\%$. Conversely, the use of **18** as HTL led to a lower PCE reproducibility ($10.0\% \pm 5.5\%$), possibly attributed to its inferior robustness against the perovskite processing conditions. In contrast, the devices fabricated with the more robust HTL, **14**, exhibited more consistent results with an average PCE of $13.8 \pm 2.1\%$.

Table 7. Photovoltaic parameters of the narrow-bandgap perovskite solar cells.

HTL	J_{sc} (mA cm^{-2})	V_{oc} (V)	FF	PCE (%)	J_{sc}^{SR} (mA m^{-2})	PCE^{SRa} (%)
PEDOT:PSS	28.1	0.77	0.71	15.3	27.6	15.1
	27.5 ± 0.69	0.74 ± 0.07	0.69 ± 0.07	14.2 ± 2.2		
18	28.8	0.78	0.71	16.0	29.1	16.1
	24.29 ± 6.74	0.64 ± 0.18	0.58 ± 0.16	10.0 ± 5.5		
14	29.0	0.77	0.72	16.0	29.1	16.1
	28.17 ± 1.01	0.73 ± 0.05	0.67 ± 0.06	13.8 ± 2.1		

^aCorrected PCE obtained using the J_{sc} integrated from the EQE spectrum. Blue rows refer to the maximum values; White rows denote the average values and the standard deviations.

Curiously, the growth of the perovskite layer was barely affected by the nature of the underlying HTM. In this way, as it can be seen in the SEM images (Figure 21a) the perovskite deposited on top of PEDOT:PSS, **18** and **14** had a compact morphology with grain sizes of ~ 450 nm and without noticeable surface defects. Additionally, the X-ray diffraction experiments of the perovskite films showed the same set of crystallographic planes in all the cases, which is indicative of the formation of the same crystalline structure.

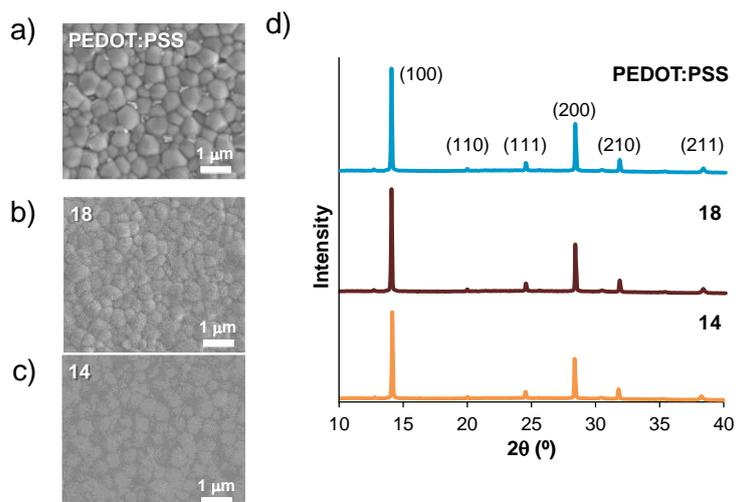


Figure 22. Scanning electron microscopy images of $FA_{0.66}MA_{0.34}Pb_{0.5}Sn_{0.5}I_3$ films grown on top of: a) PEDOT:PSS; b) **18** and c) **14**. d) X-ray diffractograms of perovskite films atop the evaluated HTLs.

Finally, the stability of the fabricated Pb-Sn solar cells was investigated by monitoring the evolution of the PCE for devices stored in nitrogen atmosphere and in the dark over a long period of time (Figure 23). A remarkably high stability of the perovskite solar cells incorporating the hydrogen-bonded compound **14** contrasted with the significant PCE decay of those devices implementing the non-self-assembled molecule and the commercial PEDOT:PSS. The minor degradation of the **14**-based devices could be attributed to the toughness conferred by the supramolecular hydrogen-bonded structure that enhance the durability of the solar cell.

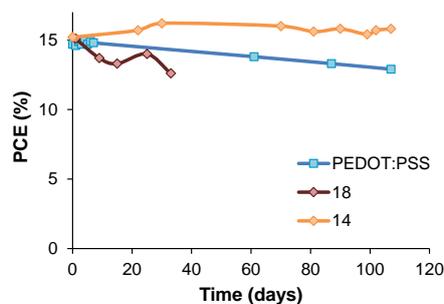


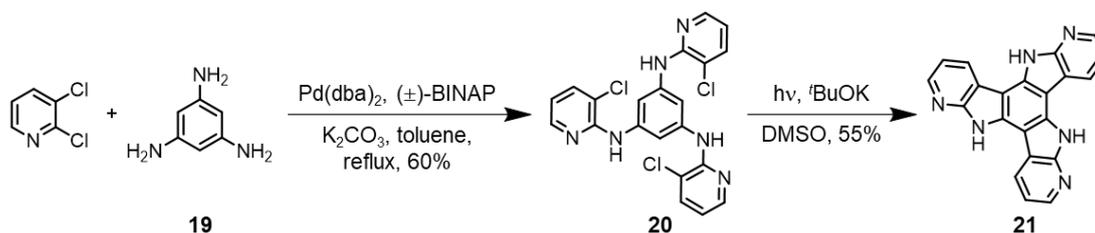
Figure 23. Evolution of the PCE of unencapsulated devices with different HTLs (PEDOT:PSS, **18** and **14**).

5. Two-dimensional self-assembly of a tripodal π -conjugated molecule on Au(111) surface

Based on our molecular design for the hydrogen bond-directed self-assembly of π -conjugated molecules, Chapter 5 describes the extension of this approach for two-dimensional materials. After demonstrating that centrosymmetric molecules with strategically located 7-azaindole units can linearly self-assemble to form ribbon-like supramolecular structures, the objective of this chapter is the design and synthesis of a molecule that can self-assemble to form supramolecular planes. To this end, the 7-azaindole substructure will be part of a π -expanded molecule with C_{3h} symmetry. This molecule will be deposited on Au(111) to characterise its surface self-assembly by scanning tunnelling microscopy (STM) and low-energy electron diffraction (LEED). Moreover, the experimental measurements are complemented by computational calculations.

Briefly, STM^{100, 101} provides high resolution images at the atomic scale that are useful for the characterisation of monolayers deposited on surfaces. Additionally, LEED¹⁰² is used for the study of the surface geometry by generating a diffraction pattern of elastically backscattered electrons.

Adapting the previously described synthetic methodology, a regiospecific two-step route was performed. Firstly, a triple Buchwald-Hartwig *N*-arylation,³⁸ catalysed by palladium, was accomplished between 1,3,5-triaminobenzene¹⁰³ and 2,3-dichloropyridine, affording the desired intermediate **20** with a good yield. Then, a photochemically induced triple radical aromatic substitution⁴¹ afforded the product with C_{3h} symmetry, namely, benzotris(7-azaindole). The structure was unequivocally elucidated by ¹H-NMR, ¹³C-NMR and high-resolution mass spectrometry.



Scheme 5. Synthetic route for benzotris(7-azaindole), **21**.

In order to carry out the morphological characterisation of benzotris(7-azaindole), **21**,¹⁰⁴ this molecule was evaporated under ultra-high vacuum conditions (UHV) to grow a homogeneous monolayer onto a gold substrate, Au(111).

The LEED experiments (Figure 24a) showed a pattern with a hexagonal symmetry that proves the formation of a highly ordered molecular arrangement on the Au(111) surface.

The diffraction data are ascribed to a superstructure defined by a $\begin{pmatrix} 7 & 2 \\ 5 & 7 \end{pmatrix}$ matrix and a $(\sqrt{39} \times \sqrt{39}) \pm R16.1^\circ$ supercell with a lattice parameter of $a = 18.02 \text{ \AA}$. The LEED results are in good agreement with the STM images that show extended domains of physisorbed molecules forming hexagonal motifs. Two domains can be distinguished (areas 1 and 2 in Figure 24b) with identical unit cells. However, these are rotated $\pm 16^\circ$ with respect to the $[1\bar{1}0]$ direction of the gold substrate (blue and green parallelograms), evidencing that the domains are mirror-symmetric.

When the STM images are zoomed in molecules are seen as three-bladed structures lying flat on the gold surface (Figure 24c). Moreover, the domains manifest supramolecular chirality, since molecules located at opposite sides of the self-assembled hexamer are rotated $\pm(13 \pm 3)^\circ$ with respect to the line connecting them. It is worth bearing in mind that the C_{3h} symmetry confers compound **21** a prochiral character, since the adsorption of the molecule on the Au(111) substrate promotes the symmetry breaking¹⁰⁵ and, therefore, two different surface enantiomers can be formed depending on the side facing the metal surface.¹⁰⁶ R and L descriptors are ascribed to the enantiomers whose N-H bonds define a clockwise and counterclockwise handedness, respectively.

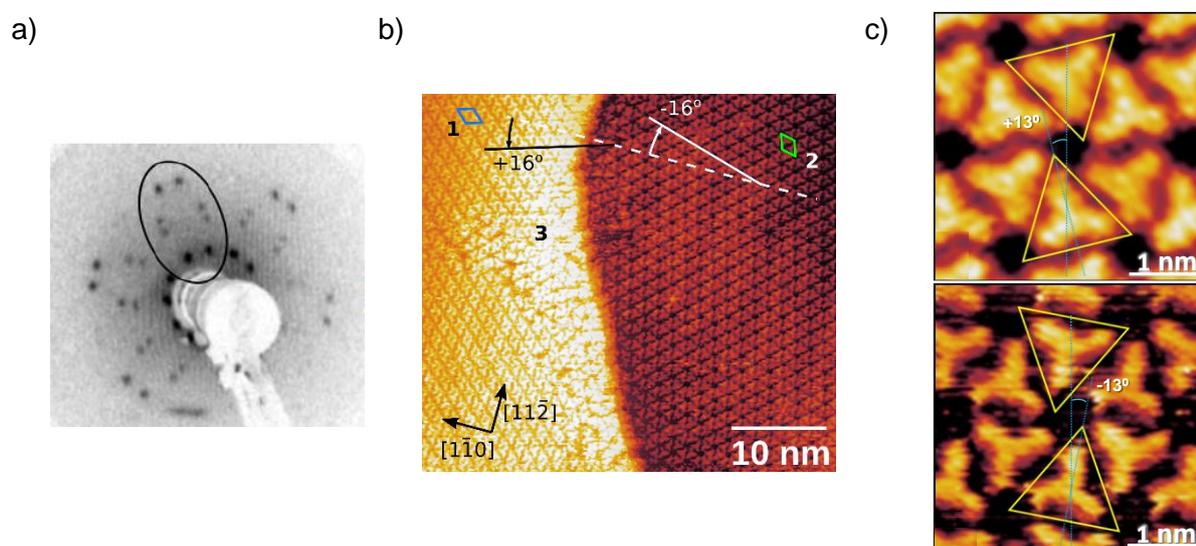


Figure 24. a) LEED pattern of an evaporated monolayer of **21** on a gold substrate (electron beam energy: 14 eV); b) Large scale STM image of a monolayer of **21** showing two homochiral domains 1 and 2, respectively; c) Expanded STM images of both domains. $V_b = 0.15 \text{ V}$ and 0.40 V , respectively. $I_t = 10 \text{ pA}$ for each image.

With the purpose of analysing the molecular chirality and the bonding geometry for the physisorbed molecules of **21** on Au(111), DFT computational calculations were initially performed for different supramolecular dimers that fit to the experimental unit cell $(\sqrt{39} \times \sqrt{39}) \pm R16.1$. Three metastable hydrogen-bonded architectures were found that will be referenced using the chiral descriptor for each the self-assembled enantiomers and a

subscript (N or C) corresponding to the hydrogen bond donor sites (N-H or C-H). Thus, Figure 25 shows the three examined dimers: LL_{NN} , LR_{NC} or LL_{CC} (it is worth recalling that each dimer would show the opposite configurations RR_{NN} , RL_{CN} or RR_{CC} in a mirror domain). The calculations indicate the LL_{NN} (or RR_{NN}) arrangement, resulting from the self-assembly through reciprocal $NH\cdots N$ hydrogen bonds between homochiral molecules, is more stable than the other metastable dimers. Figure 25 also shows the possible repulsive interactions ($CH/NH\cdots HN/CH$, represented by red dotted lines) that might also affect the energy of the dimers. Additionally, the supramolecular hexamers that could be formed by the three possible dimers were also modelled to study the supramolecular chirality. Again, the hexagonal motif formed by the LL_{NN} self-assembly shows an intermolecular rotation (14°) very close to the experimental result ($13 \pm 3^\circ$), reinforcing the suitability of this binding disposition.

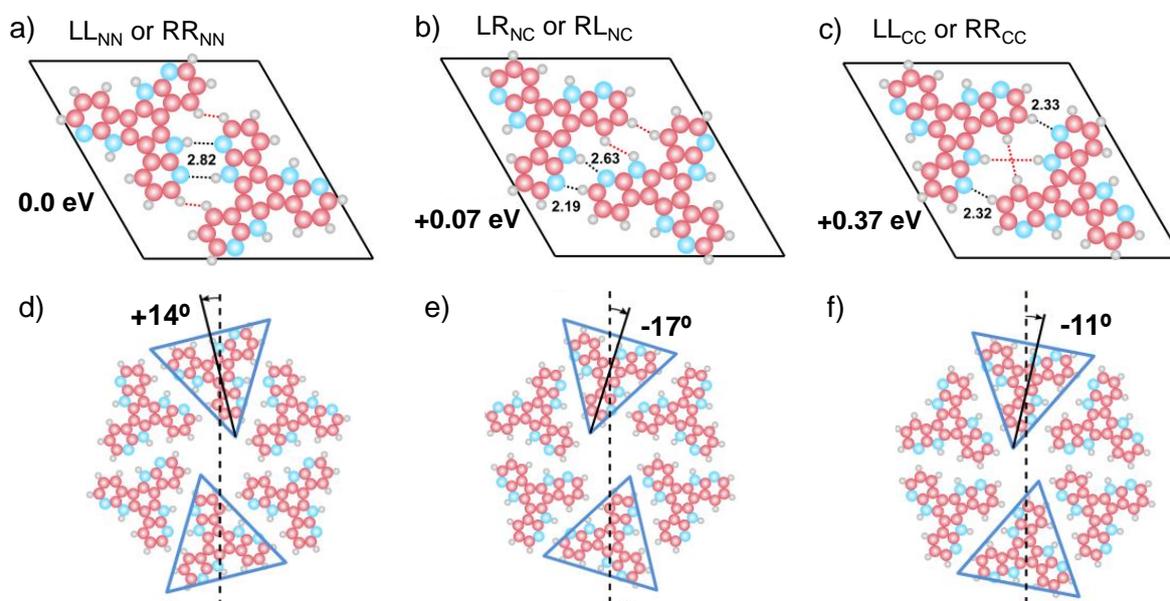


Figure 25. DFT structures calculated for metastable assemblies of two benzotris(7-azaindole) molecules. The type of enantiomer (L or R) as well as the nature of the hydrogen bond donor sites (N for NH or C for CH) are indicated in each architecture. a) LL_{NN} (or RR_{NN}) assembly; b) LR_{NC} (or RL_{NC}) assembly; c) LL_{CC} (or RR_{CC}) assembly. Energies are referred to the most stable structure. Dashed black lines correspond to $NH\cdots N$ and $CH\cdots N$ hydrogen bonds and dashed red lines correspond to CH or NH centres facing each other.

Apart from the theoretical analysis based on free-standing molecules where only molecule-molecule interactions are considered, the formation of self-organised structures in adsorbed monolayers also depends on molecule-substrate interactions.¹⁰⁷ Therefore the Au(111) substrate was included in the simulation of the three possible hexamers with three possible configurations each: *top*, *fcc* and *hcp*, referred to the central ring of each molecule.¹⁰⁸ The computational models calculated for one of the domains ($+16^\circ$ with respect to the $[1\bar{1}0]$ direction of the gold substrate) show that the most stable arrangement is

consistent with the LL_{NN}^{top} configuration. Additionally, the calculated energies indicate that the substrate has a reduced corrugation that enables the physisorbed molecules to diffuse across the surface leading to the formation of the energetically favoured homochiral domains.¹⁰⁹ The self-assembled structure resulting from the LL_{NN}^{top} configuration was finally validated by the perfect agreement between the simulated STM images and the experimental results. This was also corroborated for the domain with the opposite chirality.

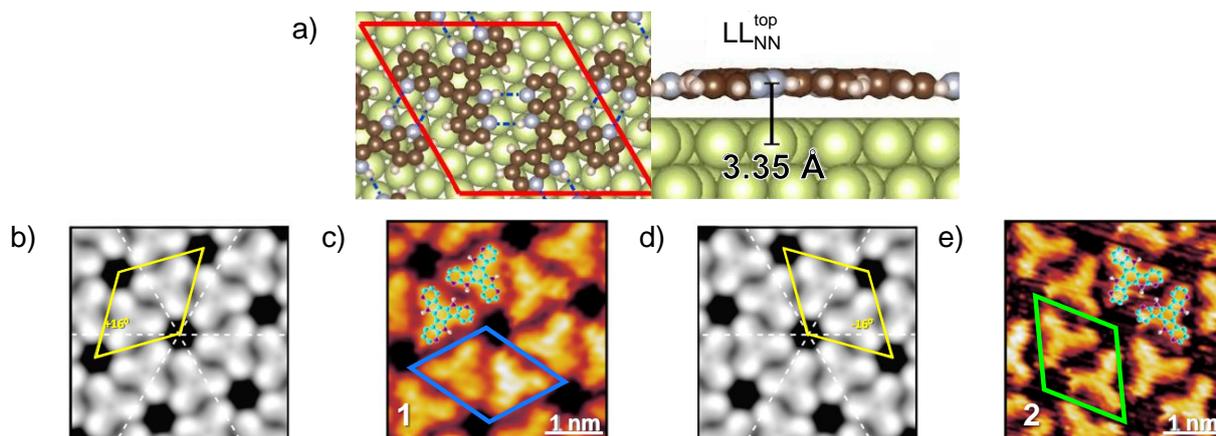


Figure 26. a) Top- and side-views of the LL_{NN}^{top} structure for the $Au(111)-(\sqrt{39} \times \sqrt{39})R16.1^\circ-2-21$ system. C, N, Au and H atoms are illustrated in the figure as brown, grey, green and white spheres, respectively. Hydrogen bonds are denoted by dashed blue lines. View of the two domains on gold substrate; b) and d) Simulation of the STM images using $V_b = 0.4$ V and $I_t = 1$ nA. Unit cells indicated in yellow are rotated $+16^\circ$ and -16° , respectively, considering the Au directions indicated as white dashed lines; c) and e) Acquired STM images from terraces 1 and 2. $V_b = 0.15$ V and $V_b = 0.50$ V, respectively. $I_t = 10$ pA for both STM images.

These results demonstrate the adequacy of our molecular design to achieve the objective of controlling, to a certain extent, the molecular organisation at the nanoscale. The tripodal C_{3h} symmetry, along with the favourable $NH\cdots N$ interactions of benzotris(7-azaindole), **21**, and the adlattice match between the hydrogen-bonded hexamers and the gold surface proved to be suitable to achieve spontaneous resolution and form homochiral domains on Au(111) substrates.¹¹⁰ It is worth emphasising that compound **21** represents one of the few examples¹¹¹ that achieves self-segregation of surface enantiomers at room temperature.

6. Conclusions

- A series of new polyheteroaromatic molecules incorporating the 7-azaindole unit as a building block to induce self-assembly has been rationally designed, synthesised and characterised.
- The electronic structure of the novel molecules is suitable for their application as hole transporting materials.
- The crystal structures of the centrosymmetric polyheteroaromatic molecules incorporating two 7-azaindole units have revealed similar packing patterns, validating our hypothesis about the possibility of inducing certain control in the solid state by hydrogen bond-directed self-assembly.
- The characterisation of the series of synthesised molecules as organic semiconductors in OFETs has proved the suitability of our molecular design to modulate the charge transport ability. Besides, it has been demonstrated that the commonly negligible contribution of edge-to-edge interactions in a charge hopping mechanism can gain relevance through the formation of well oriented hydrogen-bonded supramolecular structures.
- 7,15-Dihydroanthra[1,2-*b*:5,6-*b'*]di(7-azaindole), *i.e.*, compound **10**, has evidenced that hydrogen-bonded π -conjugated molecules become robust materials that offer a consistent performance of optoelectronic devices such as OFETs and perovskite solar cells.
- Compound **10** has also revealed an unprecedented performance as non-doped HTL in perovskite solar cells, showing virtually the same characteristic parameters in devices with p-i-n and n-i-p architecture and outperforming standard hole transporting materials.
- Self-assembled materials, such as compound **14**, has demonstrated the benefits of hydrogen-bonded HTLs as robust materials that enhance the stability of hybrid Pb-Sn perovskite solar cells.
- Hydrogen bond directed self-assembly based on the 7-azaindole building block has proved to be a useful approach for the development of self-organised two-dimensional organic materials.

7. References

1. L. Flora M., N. Arokia, W. Yiliang and O. Beng S., *Organic Thin Film Transistor Integration: A Hybrid Approach*, 2011.
2. C. Yumusak, N. S. Sariciftci and M. Irimia-Vladu, *Mater. Chem. Front.*, 2020, **4**, 3678-3689.
3. C. Xu, J. Zhang, W. Xu and H. Tian, *Mater. Chem. Front.*, 2021, **5**, 1060-1075.
4. Y. Murat, K. Petersons, D. Lanka, L. Lindvold, L. Yde, J. Stensborg and M. Gerken, *Mater. Adv.*, 2020, **1**, 2755-2762.
5. T. Albes, L. Xu, J. Wang, J. W. P. Hsu and A. Gagliardi, *J. Phys. Chem. C*, 2018, **122**, 15140-15148.
6. D. L. Cheung and A. Troisi, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2008, **10**, 5941-5952.
7. W. Kaiser, T. Albes and A. Gagliardi, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2018, **20**, 8897-8908.
8. M. Klues and G. Witte, *CrystEngComm*, 2018, **20**, 63-74.
9. A. Riverola, A. Vossier and D. Chemisana, *Nanomaterials for Solar Cell Applications*, Elsevier, 2019.
10. G. Schweicher, Y. Olivier, V. Lemaure and Y. H. Geerts, *Isr. J. Chem.*, 2014, **54**, 595-620.
11. O. Marinov, M. J. Deen, J. A. Jiménez-Tejada and C. H. Chen, *Phys. Rep.*, 2020, **844**, 1-105.
12. J. Tsurumi, H. Matsui, T. Kubo, R. Häusermann, C. Mitsui, T. Okamoto, S. Watanabe and J. Takeya, *Nat. Phys.*, 2017, **13**, 994-998.
13. V. Podzorov, E. Menard, J. A. Rogers and M. E. Gershenson, *Phys. Rev. Lett.*, 2005, **95**, 226601.
14. N. A. Minder, S. Ono, Z. Chen, A. Facchetti and A. F. Morpurgo, *Adv. Mater.*, 2012, **24**, 503-508.
15. A. V. Nenashev, J. O. Oelerich and S. D. Baranovskii, *J. Phys.: Condens. Matter*, 2015, **27**, 093201.
16. V. Coropceanu, J. Cornil, D. A. da Silva Filho, Y. Olivier, R. Silbey and J.-L. Brédas, *Chem. Rev.*, 2007, **107**, 926-952.
17. H. F. Haneef, A. M. Zeidell and O. D. Jurchescu, *J. Mater. Chem. C*, 2020, **8**, 759-787.
18. A. Miller and E. Abrahams, *Phys. Rev.*, 1960, **120**, 745-755.
19. N. Lu, L. Li, W. Banerjee, P. Sun, N. Gao and M. Liu, *J. Appl. Phys.*, 2015, **118**, 045701.

20. L. Wang, G. Nan, X. Yang, Q. Peng, Q. Li and Z. Shuai, *Chem. Soc. Rev.*, 2010, **39**, 423-434.
21. I. Yavuz, B. N. Martin, J. Park and K. N. Houk, *J. Am. Chem. Soc.*, 2015, **137**, 2856-2866.
22. Y.-T. Tao, S. Pola, S. Kumar and M. M. Islam, *J. Org. Chem.*, 2017, **82**, 8067-8071.
23. C. Sutton, C. Risko and J.-L. Brédas, *Chem. Mater.*, 2016, **28**, 3-16.
24. R. Thakuria, N. K. Nath and B. K. Saha, *Cryst. Growth Des.*, 2019, **19**, 523-528.
25. C. Wang, H. Dong, L. Jiang and W. Hu, *Chem. Soc. Rev.*, 2018, **47**, 422-500.
26. Z.-F. Yao, J.-Y. Wang and J. Pei, *Cryst. Growth Des.*, 2018, **18**, 7-15.
27. S. Kumar and Y.-T. Tao, *Org. Lett.*, 2018, **20**, 2320-2323.
28. H. T. Black and D. F. Perepichka, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2014, **53**, 2138-2142.
29. D. Philp and J. F. Stoddart, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1996, **35**, 1154-1196.
30. D. González-Rodríguez and A. P. H. J. Schenning, *Chem. Mater.*, 2011, **23**, 310-325.
31. E. D. Głowacki, M. Irimia-Vladu, S. Bauer and N. S. Sariciftci, *J. Mater. Chem. B*, 2013, **1**, 3742-3753.
32. E. D. Głowacki, G. Voss and N. S. Sariciftci, *Adv. Mater.*, 2013, **25**, 6783-6800.
33. Y. Kanbur, H. Coskun, E. D. Głowacki, M. Irimia-Vladu, N. S. Sariciftci and C. Yumusak, *Org. Electron.*, 2019, **66**, 53-57.
34. E. D. Głowacki, G. Romanazzi, C. Yumusak, H. Coskun, U. Monkowius, G. Voss, M. Burian, R. T. Lechner, N. Demitri, G. J. Redhammer, N. Sünger, G. P. Suranna and S. Sariciftci, *Adv. Funct. Mater.*, 2015, **25**, 776-787.
35. A. Ruiz-Carretero, N. R. Ávila Rovelo, S. Militzer and P. J. Mésini, *J. Mater. Chem, A*, 2019, **7**, 23451-23475.
36. M. Gsänger, D. Bialas, L. Huang, M. Stolte and F. Würthner, *Adv. Mater.*, 2016, **28**, 3615-3645.
37. E. D. Głowacki, M. Irimia-Vladu, M. Kaltenbrunner, J. Gsiorowski, M. S. White, U. Monkowius, G. Romanazzi, G. P. Suranna, P. Mastroilli, T. Sekitani, S. Bauer, T. Someya, L. Torsi and N. S. Sariciftci, *Adv. Mater.*, 2013, **25**, 1563-1569.
38. J. K. Laha, P. Petrou and G. D. Cuny, *J. Org. Chem.*, 2009, **74**, 3152-3155.
39. S. Kuster and T. Geiger, *Dyes Pigments*, 2015, **113**, 110-116.
40. Y. Hashimoto and K. Shudo, *Chem. Pharm. Bull.*, 1984, **32**, 1992-1994.
41. J. K. Laha, S. M. Barolo, R. A. Rossi and G. D. Cuny, *J. Org. Chem.*, 2011, **76**, 6421-6425.
42. P. Gómez, M. Más-Montoya, I. da Silva, J. P. Cerón-Carrasco, A. Tárraga and D. Curiel, *Cryst. Growth Des.*, 2017, **17**, 3371-3378.
43. M. Wagner, *Thermal Analysis in Practice*, Hanser Publications, 2018.

44. C. Leyva-Porras, P. Cruz-Alcantar, V. Espinosa-Solís, E. Martínez-Guerra, C. I. Piñón Balderrama, I. Compean Martínez and M. Z. Saavedra-Leos, *Polymers*, 2019, **12**, 1-21.
45. J. C. S. Costa, R. J. S. Taveira, C. F. R. A. C. Lima, A. Mendes and L. M. N. B. F. Santos, *Opt. Mater.*, 2016, **58**, 51-60.
46. M. Más-Montoya, S. Georgakopoulos, J. P. Cerón-Carrasco, J. Pérez, A. Tárraga and D. Curiel, *J. Phys. Chem. C*, 2018, **122**, 11736-11746.
47. M. J. Sung, N. G. An, C. Wang, Y.-H. Kim, J. Y. Kim and S.-K. Kwon, *Dyes Pigments*, 2019, **161**, 419-426.
48. P. Samorì and V. Palermo, *Flexible Carbon-based Electronics*, Wiley, 2018.
49. R. Cernini, X. C. Li, G. W. C. Spencer, A. B. Holmes, S. C. Moratti and R. H. Friend, *Synth. Met.*, 1997, **84**, 359-360.
50. J. L. Bredas, R. Silbey, D. S. Boudreaux and R. R. Chance, *J. Am. Chem. Soc.*, 1983, **105**, 6555-6559.
51. L. Pan, B. Hu, X. Zhu, X. Chen, J. Shang, H. Tan, W. Xue, Y. Zhu, G. Liu and R.-W. Li, *J. Mater. Chem. C*, 2013, **1**, 4556-4564.
52. A. P. Kulkarni, C. J. Tonzola, A. Babel and S. A. Jenekhe, *Chem. Mater.*, 2004, **16**, 4556-4573.
53. W. Hong, B. Sun, H. Aziz, W.-T. Park, Y.-Y. Noh and Y. Li, *Chem. Commun.*, 2012, **48**, 8413-8415.
54. M. Más-Montoya, S. Georgakopoulos, J. P. Cerón-Carrasco, J. Pérez, A. Tárraga and D. Curiel, *J. Phys. Chem. C*, 2018, **122**, 11736-11746.
55. K. Ivaniuk, V. Cherpak, P. Stakhira, Z. Hotra, B. Minaev, G. Baryshnikov, E. Stromylo, D. Volyniuk, J. V. Grazulevicius, A. Lazauskas, S. Tamulevicius, B. Witulski, M. E. Light, P. Gawrys, R. J. Whitby, G. Wiosna-Salyga and B. Luszczynska, *J. Phys. Chem. C*, 2016, **120**, 6206-6217.
56. K. Hyodo, S. Nishinaga, Y. Sawanaka, T. Ishida, H. Mori and Y. Nishihara, *J. Org. Chem.*, 2019, **84**, 698-709.
57. Y. Yi, L. Zhu and J.-L. Brédas, *J. Phys. Chem. C*, 2012, **116**, 5215-5224.
58. S. Shinamura, I. Osaka, E. Miyazaki, A. Nakao, M. Yamagishi, J. Takeya and K. Takimiya, *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, **133**, 5024-5035.
59. A. Pietrangelo, M. J. MacLachlan, M. O. Wolf and B. O. Patrick, *Org. Lett.*, 2007, **9**, 3571-3573.
60. Y. Zhu, X. Xu, X. Zhang, Y. He, X. Zeng, I. Murtaza and H. Meng, *Org. Electron.*, 2018, **61**, 87-95.
61. D. Braga and G. Horowitz, *Adv. Mater.*, 2009, **21**, 1473-1486.

62. C. R. Newman, C. D. Frisbie, D. A. d. S. Filho, J.-L. Brédas, P. C. Ewbank and K. R. Mann, *Chem. Mater.*, 2004, **16**, 4436-4447.
63. L. Miozzo, A. Yassar and G. Horowitz, *J. Mater. Chem.*, 2010, **20**, 2513-2538.
64. Z. A. Lamport, H. F. Haneef, S. Anand, M. Waldrip and O. D. Jurchescu, *J. Appl. Phys.*, 2018, **124**, 071101.
65. K.-J. Baeg, Y.-Y. Noh, J. Ghim, B. Lim and D.-Y. Kim, *Adv. Funct. Mater.*, 2008, **18**, 3678-3685.
66. X. Wu, R. Jia, J. Pan, X. Zhang and J. Jie, *Nanoscale Horiz.*, 2020, **5**, 454-472.
67. Y. Wang, X. Huang, T. Li, L. Li, X. Guo and P. Jiang, *Chem. Mater.*, 2019, **31**, 2212-2240.
68. P. Gómez, S. Georgakopoulos, J. P. Cerón, I. da Silva, M. Más-Montoya, J. Pérez, A. Tárraga and D. Curiel, *J. Mater. Chem. C*, 2018, **6**, 3968-3975.
69. W. Hong, Z. Wei, H. Xi, W. Xu, W. Hu, Q. Wang and D. Zhu, *J. Mater. Chem.*, 2008, **18**, 4814-4820.
70. Z. Bao and J. Locklin, *Organic Field-Effect Transistors*, 2007.
71. J. Meyer, S. Hamwi, M. Kröger, W. Kowalsky, T. Riedl and A. Kahn, *Adv. Mater.*, 2012, **24**, 5408-5427.
72. P. Gómez, J. Cerdá, M. Más-Montoya, S. Georgakopoulos, I. da Silva, A. García, E. Ortí, J. Aragón and D. Curiel, *J. Mater. Chem. C*, 2021, **9**, 10819-10829.
73. M. D. Curtis, J. Cao and J. W. Kampf, *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, **126**, 4318-4328.
74. H. Dong, X. Fu, J. Liu, Z. Wang and W. Hu, *Adv. Mater.*, 2013, **25**, 6158-6183.
75. A. Troisi and G. Orlandi, *Phys. Rev. Lett.*, 2006, 086601.
76. P. Scherrer, *Gott. Nachr. Math. Phys. Klass.*, 1918, **2**, 98-100.
77. U. Holzwarth and N. Gibson, *Nat. Nanotechnol.*, 2011, **6**, 534-534.
78. P. Gómez, S. Georgakopoulos, M. Más-Montoya, J. Cerdá, J. Pérez, E. Ortí, J. Aragón and D. Curiel, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2021, **13**, 8620-8630.
79. B. Fan, F. Liu, G. Yang, H. Li, G. Zhang, S. Jiang and Q. Wang, *IET Nanodielectrics*, 2018, **1**, 32-40.
80. S. A. Olaleru, J. K. Kirui, D. Wamwangi, K. T. Roro and B. Mwakikunga, *Sol. Energy*, 2020, **196**, 295-309.
81. H. D. Pham, L. Xianqiang, W. Li, S. Manzhos, A. K. K. Kyaw and P. Sonar, *Energy Environ. Sci.*, 2019, **12**, 1177-1209.
82. S. Shao and M. A. Loi, *Adv. Mater. Interfaces*, 2019, **7**, 1901469.
83. J. Ali, Y. Li, P. Gao, T. Hao, J. Song, Q. Zhang, L. Zhu, J. Wang, W. Feng, H. Hu and F. Liu, *Nanoscale*, 2020, **12**, 5719-5745.

84. N.-G. Park, M. Grätzel and T. Miyasaka, *Organic-Inorganic Halide Perovskite Photovoltaics: From Fundamentals to Device Architectures*, Springer International Publishing 2016.
85. W.-L. Tsai, W.-H. Lee, C.-Y. Chen, S.-Y. Hsiao, Y.-J. Shiau, B.-W. Hsu, Y.-C. Lee and H.-W. Lin, *Nano Energy*, 2017, **41**, 681-686.
86. W. Liu, Y. Ma, Z. Wang, M. Zhu, J. Wang, M. Khalil, H. Wang, W. Gao, W. J. Fan, W.-S. Li and Q. Zhang, *ACS Appl. Energy Mater.*, 2020, **3**, 9600-9609.
87. T. S. Sherkar, C. Momblona, L. Gil-Escrig, J. Avila, M. Sessolo, H. J. Bolink and L. J. A. Koster, *ACS Energy Lett.*, 2017, **2**, 1214-1222.
88. X. Ren, Z. Yang, D. Yang, X. Zhang, D. Cui, Y. Liu, Q. Wei, H. Fan and S. Liu, *Nanoscale*, 2016, **8**, 3816-3822.
89. R. Long, J. Liu and O. V. Prezhdo, *J. Am. Chem. Soc.*, 2016, **138**, 3884-3890.
90. G. Lakhwani, A. Rao and R. H. Friend, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 2014, **65**, 557-581.
91. S. R. Cowan, A. Roy and A. J. Heeger, *Phys. Rev. B*, 2010, **82**, 245207.
92. T. H. Schloemer, J. A. Christians, J. M. Luther and A. Sellinger, *Chem. Sci.*, 2019, **10**, 1904-1935.
93. S. Béchu, M. Ralailarisoa, A. Etcheberry and P. Schulz, *Adv. Energy Mater.*, 2020, **10**, 1904007.
94. D. Y. Osadchii, A. I. Olivos-Suarez, A. V. Bavykina and J. Gascon, *Langmuir*, 2017, **33**, 14278-14285.
95. P. S. Bagus, F. Illas and J. Casanovas, *Chem. Phys. Lett.*, 1997, **272**, 168-172.
96. R. J. J. Jansen and H. van Bekkum, *Carbon*, 1995, **33**, 1021-1027.
97. P. Gómez, J. Wang, M. Más-Montoya, D. Bautista, C. H. L. Weijtens, D. Curiel and R. A. J. Janssen, *Sol. RRL*, 2021, DOI: 10.1002/solr.202100454.
98. M. E. Calvo, *J. Mater. Chem, A*, 2017, **5**, 20561-20578.
99. M. Koç, W. Soltanpoor, G. Bektaş, H. J. Bolink and S. Yerci, *Adv. Optical Mater.*, 2019, **7**, 1900944.
100. V. L. Mironov, *Fundamentals of Scanning Probe Microscopy*, 2004.
101. H. F. Leanna C. Giancarlo, Luis Avila, Leonard W. Fine, and George W. Flynn, *J. Chem. Educ.*, 2000, **77**, 66.
102. K. Heinz and L. Hammer, *J. Phys. Chem. B*, 2004, **108**, 14579-14584.
103. I. Takahira, H. Fuchida, S. Tabata, N. Shindo, S. Uchinomiya, I. Hamachi and A. Ojida, *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, 2014, **24**, 2855-2858.
104. L. M. Rodríguez, P. Gómez, M. Más-Montoya, J. Abad, A. Tárraga, J. I. Cerdá, J. Méndez and D. Curiel, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2021, **60**, 1782-1788.

PhD Thesis Summary

105. S. Haq, N. Liu, V. Humblot, A. P. Jansen and R. Raval, *Nat. Chem.*, 2009, **1**, 409-414.
106. K.-H. Ernst, *Phys. Status Solidi B*, 2012, **249**, 2057-2088.
107. A. Kühnle, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, 2009, **14**, 157-168.
108. S. Izzaouihda, K. Mahjoubi, H. Abou El Makarim, N. Komihha and D. M. Benoit, *Appl. Surf. Sci.*, 2016, **383**, 233-239.
109. L. Pérez-García and D. B. Amabilino, *Chem. Soc. Rev.*, 2002, **31**, 342-356.
110. L. Pérez-García and D. B. Amabilino, *Chem. Soc. Rev.*, 2007, **36**, 941-967.
111. J. M. MacLeod, O. Ivasenko, C. Fu, T. Taerum, F. Rosei and D. F. Perepichka, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, **131**, 16844-16850.