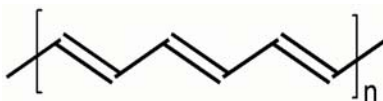


Oligotiofenos en electrónica y fotónica orgánica. Técnicas Químico-Físicas y establecimiento de relaciones estructura-propiedad

Resumen: Hemos descrito cuatro clases de nuevos oligotiofenos con aplicaciones en optoelectrónica orgánica. En primer lugar, los oligotiofenos quinoides destacan por su comportamiento redox anfotérico relacionado con su excelente movilidad de electrones y con su carácter semiconductor ambipolar en transistores de efecto de campo. Además hemos descubierto actividad magnética debida a la presencia de estados tripletes birradicalarios muy bajos en energía. Se ha analizado la posibilidad de convertirlos en emisores de luz. Finalmente, se han descrito los conceptos básicos para su aplicación en células solares. En todo momento se han establecido relaciones entre la estructura molecular y la función deseada.

Introducción

Hace casi 30 años del descubrimiento por Heeger, McDiarmid y Shirakawa (Premios Nobel de Química en 2000) de que los polímeros orgánicos conjugados, tras ser dopados (oxidados o reducidos en terminología química), podían presentar conductividades eléctricas hasta del orden del régimen metálico. El Esquema 1 muestra el caso prototípico de poliacetileno.^[1]



Esquema 1. Estructura conjugada de poliacetileno.

Desde entonces, el campo de los oligómeros y polímeros conjugados ha experimentado una evolución inimaginable en 1977, convirtiendo lo que eran sistemas meramente exóticos en productos hoy día de mercado. El interés actual en el campo de la electrónica y optoelectrónica molecular basadas en sistemas orgánicos conjugados va desde la producción de plásticos conductores transparentes hasta la explotación de sus propiedades ópticas no lineales (de segundo y tercer orden) y semiconductoras, por ejemplo, en transistores de efecto de campo (OFET), diodos emisores de luz (OLED), láseres de estado sólido o células fotovoltaicas. Estos nuevos semiconductores de base orgánica están formados por ensamblados de moléculas unidas entre sí por fuerzas de van der Waals lo que implica que las propiedades del sólido están gobernadas directamente por las características de las moléculas individuales. Esto supone una ventaja fundamental respecto a sus homólogos inorgánicos (aún dominantes en la tecnología actual) dado que podemos controlar sus estructuras mediante ingeniería molecular (síntesis orgánica) lo que posibilita una enorme versatilidad y capacidad de modulación de sus propiedades electrónicas, las cuales pueden ser pre-diseñadas y obtenidas *ad hoc* para ofrecer materiales *a la carta*, perfectamente adaptados a la función requerida. Más ventajas derivadas del uso de moléculas orgánicas son el desarrollo de dispositivos ultraligeros y/o portátiles, la necesidad de bajas potencias de uso y temperaturas de procesamiento (menor consumo energético), o la compa-

Departamento de Química Física, Universidad de Málaga,
Campus de Teatinos s/n,
29071 Málaga,
C-e: casado@uma.es



Juan Casado



Víctor Hernández

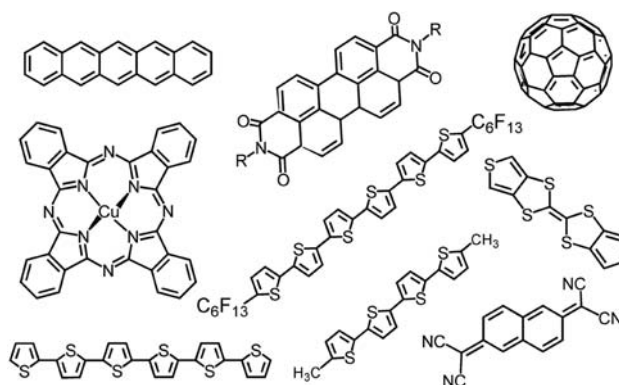


Juan T. López Navarrete

tibilidad funcional con sustratos poliméricos baratos y ligeros. Para el caso de dispositivos OLED, entre otras destacan la capacidad de obtener pantallas flexibles, más brillantes y con amplios ángulos de visión, etc.

Moléculas discretas: oligotiofenos

La actividad de nuestro grupo de investigación se ha centrado en los últimos años en el estudio, fundamentalmente, de oligómeros conjugados derivados de tiofeno u oligotiofenos. Dos razones principales justifican el extraordinario desarrollo de estos sistemas oligoméricos o discretos: i) la posibilidad de obtenerlos con un elevado grado de pureza y ii) la mayor capacidad de control de las propiedades de estado sólido. Ambos requisitos son críticos en electrónica y optoelectrónica. El Esquema 2 muestra algunos de los ejemplos más representativos usados en electrónica molecular.^[2]



Esquema 2. Ejemplos de sistemas discretos implementados en electrónica molecular.

En el caso de los oligotiofenos, el sextitiofeno (SxT) y sus derivados alquilados han sido los sistemas pioneros. En concreto el sextitiofeno fue de los primeros oligómeros conjugados incorporados como componente semiconductor en dispositivos FET.^[3] Desde un punto de vista químico la propiedad más llamativa de SxT es la presencia de 23 enlaces C=C/C-C π -conjugados, rasgo que le confiere una alta capacidad dadora de electrones, como así lo refleja su voltamperometría cíclica en la Figura 1 consistente en procesos únicamente de oxidación a potenciales redox relativamente bajos.

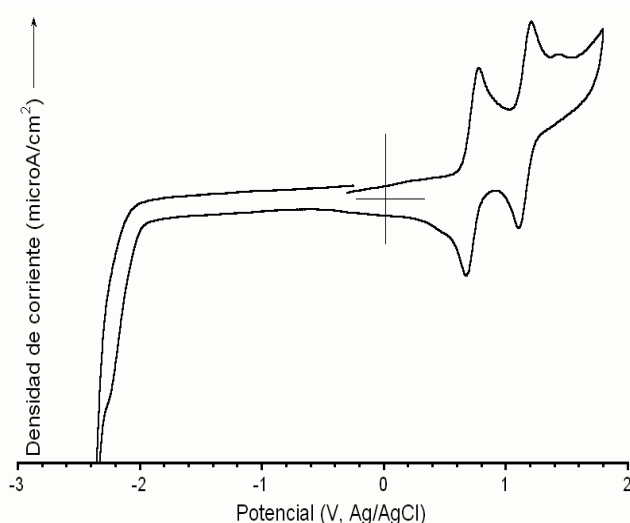
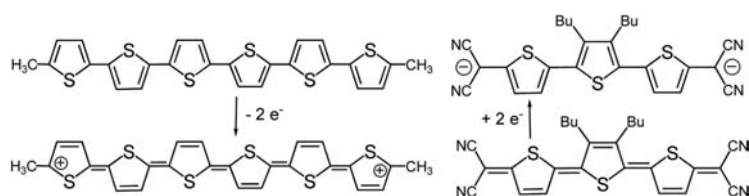


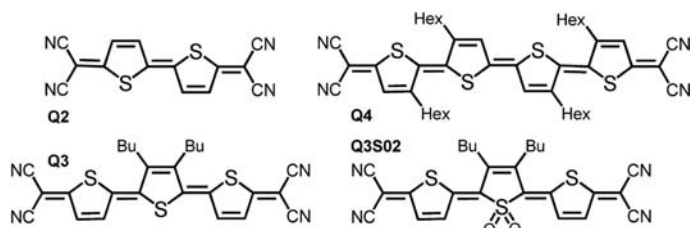
Figura 1. Voltamperometría cíclica de SxT.

La consecuencia macroscópica de esta propiedad molecular es su comportamiento como un semiconductor transportador de huecos. La gran capacidad para estabilizar cationes es promovida por la deslocalización de la carga en toda la molécula gracias a la formación de una estructura igualmente conjugada, pero en este caso heteroquinoides (véase Esquema 3). Podemos establecer, por tanto, que estructuras heteroaromáticas conjugadas estabilizan cargas positivas debido a que se quinoidizan lo que se traduce en transportadores de huecos o semiconductores tipo *p*.

Sin embargo, el desarrollo último de semiconductores orgánicos requiere que estos, como sus homólogos inorgánicos, puedan transportar tanto huecos como electrones, es decir, actúen como semiconductores ambipolares, *p* y *n*. Para este fin, en el campo de los oligotiofenos, una de las primeras estrategias fue la sustitución de los núcleos heteroaromáticos con grupos fuertemente aceptores de electrones (grupos perfluorados^[3], ciano^[4], etc.), consiguiéndose, de esta forma, la inversión del tipo de portador (de *p* a *n*) pero no la ambipolaridad. Nuestra aproximación para conseguir sistemas ambipolares es partir de la hipótesis complementaria a la expuesta anteriormente, es decir, diseñar oligotiofenos neu-



Esquema 3. Izquierda: estructura química de sextiofeno (derivado con grupos metilo) y su reacción de electro-oxidación. Derecha: estructura química del tetrifeno quinoides y su reacción de electro-reducción.



Esquema 4. Estructura química y nomenclatura de los oligotiofenos quinoides estudiados en este trabajo.

ros con estructura quinoides que puedan estabilizar fácilmente cargas negativas (semiconductores *n*) dado que se aromatizan (Esquema 3).

Este artículo, por tanto, describe cuatro ejemplos de oligotiofenos quinoides y pseudoquinoides (véase Esquema 4) obtenidos mediante la tetracyano o hexacyano sustitución de sus posiciones α -terminales. En primer lugar, se expone la utilización de estos derivados en electrónica molecular como eficientes conductores *n* y ambipolares. A continuación, se describen sus propiedades magnéticas y el concepto de materiales funcionales. El tercer ejemplo trata la potencialidad de los oligotiofenos quinoides en sistemas emisores de luz, foto o electroluminiscentes. Finalmente, enfatizaremos el caso de oligotiofenos diseñados para células fotovoltaicas. Este trabajo hace uso de diferentes técnicas químico físicas como la electroquímica, la espectroscopia, o la química cuántica. Dada la extensión que ocuparía una descripción detallada de estos fenómenos, sólo resaltaremos relaciones estructura-propiedad mientras que una visión del uso de técnicas espectroscópicas en este campo, especialmente de la espectroscopia Raman, se hará en un número próximo de Anales de Química.

Oligotiofenos Quinoides en Electrónica

La Figura 2 muestra la voltamperometría cíclica de Q3 comparada con la de sextiofeno. Como cabría esperar Q3 presenta procesos de reducción a muy bajos potenciales redox (presencia de grupos ciano fuertemente aceptores), pero inesperadamente también muestra procesos oxidativos reversibles a valores sorprendentemente bajos.^[5]

Hemos llevado a cabo cálculos químico cuánticos para indagar en la naturaleza molecular última de este comportamiento redox anfotérico. El Esquema 5 muestra las estructuras que se deducen de las geometrías optimizadas teóricas para los casos típicos del catión radical y dianión de Q3 (nótese que la reducción es un proceso bielectrónico). Para la especie aniónica se observa que las cargas negativas se sitúan en los grupos nitrilo deficientes de electrones, mientras que el esqueleto tiofénico se aromatiza. Esta doble contribución justifica los valores tan bajos del potencial de reducción. En el caso del catión radical, la carga positiva se localiza sobre los

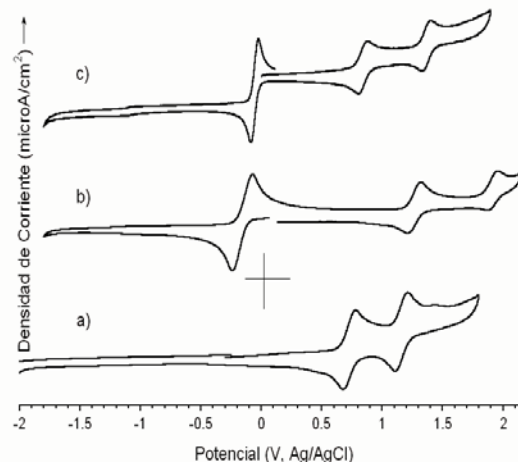
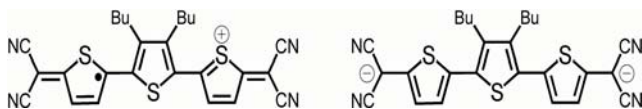


Figura 2. Voltamperometrías cíclicas de a) SxT, b) Q3 y c) Q4.

Oligotiofenos en electrónica y fotónica orgánica

azufres y el tiofeno más interno se aromatiza igualmente. Esta aromatización localizada es, por tanto, la responsable de la existencia de procesos oxidativos estables. También en la Figura 2 se presenta la CV de Q4, pudiéndose observar como los procesos de oxidación se afectan (se estabilizan) notablemente con el aumento del número de tiofenos quinoides de acuerdo con la localización exclusiva del catión en la parte tiofénica de la molécula. En el otro extremo, la cadena tiofénica en Q2 es demasiado corta para estabilizar cargas positivas.



Esquema 5. Estructuras optimizadas DFT//B3LYP/6-31G** del catión radical y dianión de Q3.

Las Figuras 3 y 4 muestran, respectivamente, la configuración del FET utilizando Q3 como elemento semiconductor y su comportamiento eléctrico. Se observa que a valores positivos y mayores del voltaje entre los electrodos sumidero y fuente aumenta la corriente en el semiconductor, indicando que actúa como transportador de electrones (tipo *n*) con movilidades de 0.005 cm²/Vs. Estos valores se encuentran a un orden de magnitud de las mejores movilidades tipo *n* encontradas en semiconductores orgánicos. Más recientemente, se ha descrito el comportamiento ambipolar de Q3 en dispositivos tipo FET^[6].

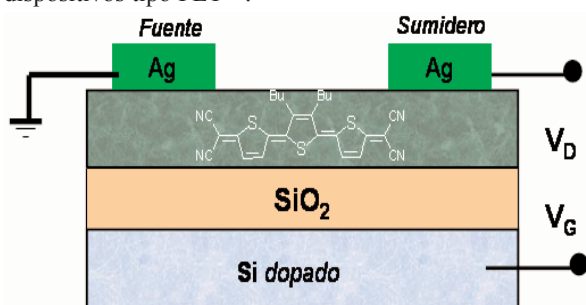


Figura 3. Configuración utilizada en el dispositivo FET construido con Q3.

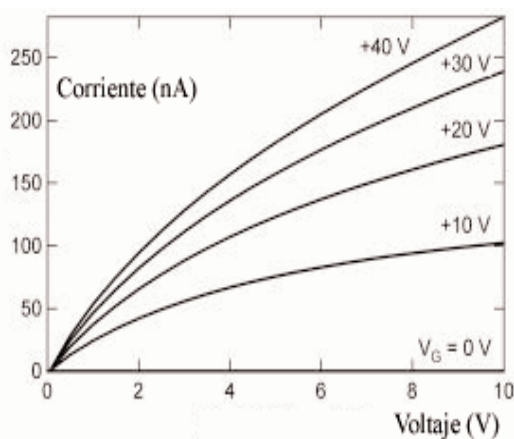


Figura 4. Representación de la corriente fuente-sumidero frente al voltaje entre ambos en un FET construido con Q3.

Por tanto, la facilidad en la reducción electroquímica se relaciona directamente con el comportamiento semiconductor tipo *n*, mientras que la ambipolaridad se relaciona con la oxidación y reducción reversibles. Hay que indicar que Q3 presenta una estructura molecular totalmente coplanar y que cristaliza formando apilamientos π con disposición cara a

cara muy cercana entre moléculas vecinas. No vamos a profundizar más en el papel de la estructura cristalina en las propiedades de transporte, aunque hay que indicar que también juega un papel decisivo en el comportamiento eléctrico final del semiconductor orgánico.

Oligotiofenos Quinoides: Propiedades magnéticas

Esta sección se origina con el descubrimiento de un resultado espectroscópico muy poco frecuente consistente en el cambio drástico que sufre el espectro Raman de Q4 en función de la temperatura (véase Figura 5)^[7]. Dicho cambio, además, es reversible por lo que se descartan fenómenos de degradación química.

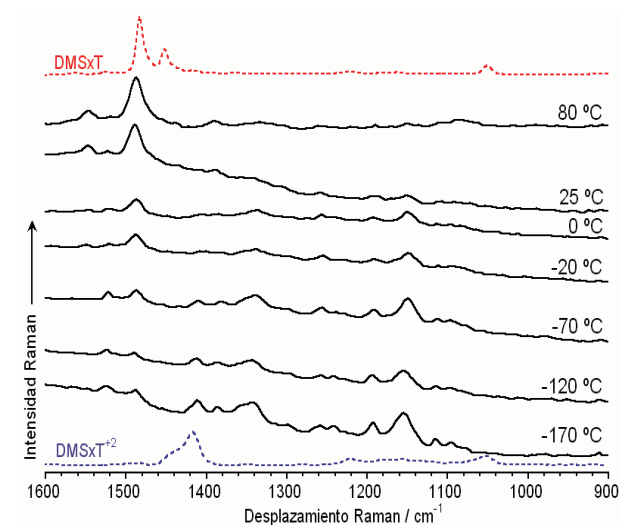
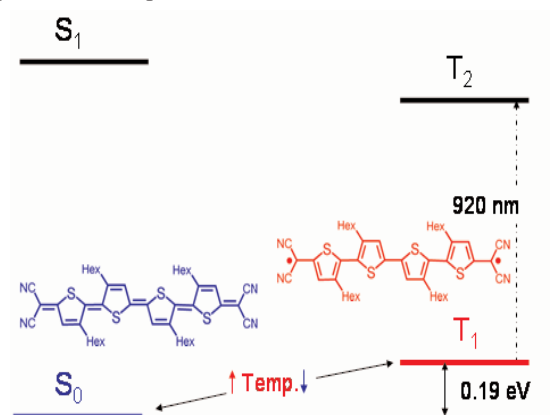


Figura 5. Espectros Raman de Q4 a distintas temperaturas. Espectros en azul y rojo corresponden a las especie neutra (aromática, véase Esquema 1) y dicatiónica (quinoides) de dimetilsexitiofeno.

Normalmente, los espectros Raman de oligotiofenos aromáticos cambian mínimamente con la temperatura^[8]. En cambio el espectro de Q4 a 80 °C es sorprendentemente muy similar al de un oligotiofeno aromático (véase comparación con SxT), mientras que el espectro a -170 °C, como cabría esperar, es típico de oligotiofenos quinoides^[9]. Este comportamiento tiene varias características adicionales: i) es exclusivo de Q4 dado que no se detecta ni en dímeros ni trímeros quinoides, ii) no se observa en el caso de los espectros infrarrojos a temperatura variable por lo que está asociado a la longitud de onda del láser utilizado como fuente excitatriz en el experimento Raman, y iii) no lo podemos asociar a ningún efecto químico reversible o desproporción dado que el gap redox es de 0.9 V derivándose una constante de desproporción despreciable. Teniendo en cuenta todos estos factores, decidimos llevar a cabo cálculos teóricos de la estructura electrónica de Q4 encontrando que, sorprendentemente, el primer estado excitado triplete (T_1) está sólo 0.19 eV por encima del estado electrónico fundamental (véase Esquema 6). Este hecho sería irrelevante si no fuera porque la estructura molecular optimizada de T_1 corresponde a una estructura heteroaromática (Esquema 7), mientras que la de S_0 es, obviamente, heteroquinoides.

Esto nos permitió proponer la siguiente hipótesis: *existe un equilibrio térmico $S_0 \rightleftharpoons T_1$ en el cual T_1 se puebla a costa de*

S_0 al aumentar la temperatura. Si asumimos un mecanismo de esta naturaleza, la ley de Boltzman nos indica que la poblaci3n de T_1 en el intervalo de temperaturas analizadas es relativamente pequeña en comparaci3n con el cambio drástico del espectro Raman el cual a 80  C es exclusivamente de tipo aromático o emergente del hipotético estado T_1 . Sin embargo, los mismos cálculos químico cuánticos nos indicaron que la diferencia energética entre los niveles T_1 y T_2 era de únicamente 920 nm, por lo que dichos estados pueden estar fuertemente acoplados por la radiaci3n excitatriz del láser utilizado en el experimento Raman ($\lambda_{exc}=1064$ nm). En tales condiciones (Resonancia Raman), la señal Raman del estado aromático triplete puede intensificarse en hasta 10^6 3rdenes de magnitud, lo que justificaría la detecci3n de un espectro tipo aromático "puro".



Esquema 6. Distribuci3n de estados y geometrías te3ricas a nivel B3LYP/6-31G** de Q4 en sus estados S_0 y T_1 .

La prueba que establece la validez de esta hip3tesis la proporcion3 la detecci3n de la actividad magnética asociada al carácter birradicalario del estado triplete. Los espectros ESR de Q4 a varias temperaturas (véase Figura 6) mostraron que, efectivamente, la muestra s3lida presenta actividad magnética, algo anormal en sustancias orgánicas neutras (es t pica de aniones y cationes radicales). Más aún este comportamiento paramagnético depende con la temperatura en modo similar a la señal Raman.

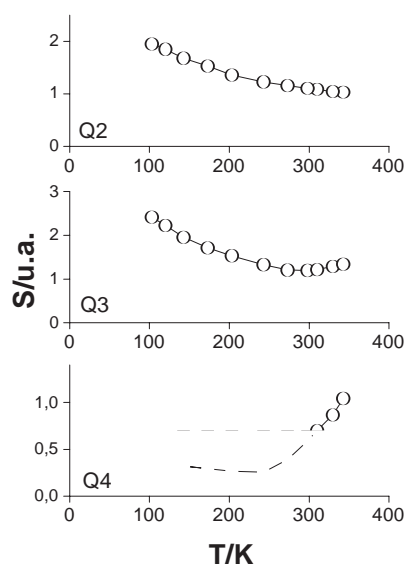
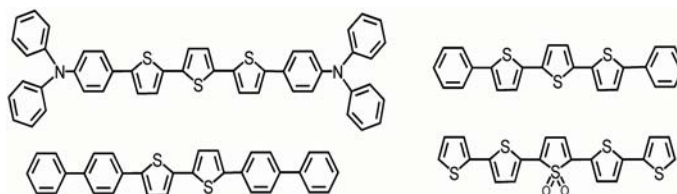


Figura 6. Intensidad ESR en funci3n de la temperatura para Q4.

Oligotiofenos quinoides para fotogr nica: estimulaci3n de la emisi3n de luz

Pocos oligotiofenos *puros* han sido utilizados directamente en OLEDs o láseres. En cambio, su papel principal en fotogr nica es el de fragmentos moleculares con los que modular la longitud de onda de la emisi3n (color) dada la facilidad de conjugaci3n entre anillos (baja aromaticidad de tiofeno). Aunque no son deficientes emisores de luz, normalmente la emisi3n final se optimiza con la incorporaci3n de grupos fuertemente fluorescentes (véase Esquema 7).^[10]



Esquema 7. Oligotiofenos convencionales en OLED y láseres.

El material ideal para su aplicaci3n en OLEDs debe presentar dos requisitos: i) balance de carga 3ptimo, o transporte en régimen similar de huecos y electrones (ambipolaridad) y ii) emisor eficiente de luz. Así pues, el principal defecto de los oligotiofenos heteroaromáticos es que son o excelentes conductores de huecos o de electrones, pero no de ambos. De hecho, este impedimento se compensa mediante la incorporaci3n en el sustrato activo de diferentes capas (específicas para la conducci3n de cargas de un signo u otro) lo que conlleva que la ingeniería del dispositivo sea más compleja. Sería por tanto ideal poder disponer de un único material que actúe como semiconductor ambipolar. Los oligotiofenos quinoides cumplen ejemplarmente esta condici3n, por lo que debemos preocuparnos de analizar c3mo estimular la emisi3n de luz en este tipo de moléculas.^[11] Desafortunadamente, Q3 presenta un rendimiento cuántico de fluorescencia (Φ) prácticamente nulo (véase Figura 7).

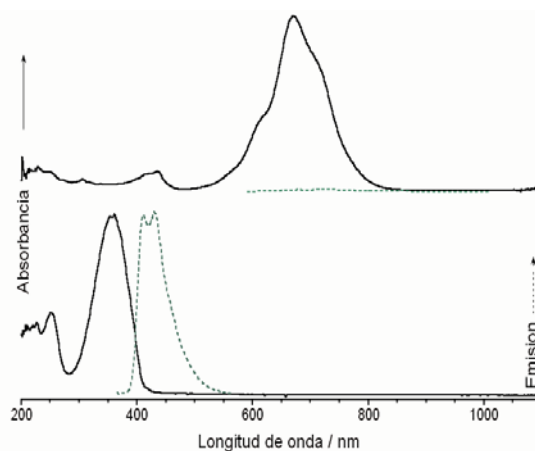


Figura 7. Espectros de absorpci3n y emisi3n en diclorometano de tiofeno aromático (abajo) y Q3 (arriba).

Debido a ello, nos propusimos la síntesis y el estudio del sistema Q302 (véase esquema 4) ya que está demostrado que la oxidaci3n del azufre de los oligotiofenos conlleva un aumento de la eficiencia fotoluminiscente, especialmente en estado s3lido.^[12] Existen dos mecanismos principales de

Oligotiofenos en electrónica y fotónica orgánica

desactivación de la fluorescencia en oligotiofenos: i) conversión interna ($S_1 \rightarrow S_0$), proceso que está controlado fundamentalmente por el gap óptico y que es particularmente eficiente en sistemas con bajo gap, y ii) cruce intersistémico, que a su vez tiene dos componentes: a) diferencia de energía entre el estado fluorescente emisor (S_1) y los estados tripletes accesibles, y b) acoplamiento espín-órbita controlado, en el caso de oligotiofenos, por el efecto de átomo pesado (azufre). La Figura 8 presenta la distribución de estados singletes y tripletes de Q3 y Q302 así como de su análogo aromático tertiofeno (3T).

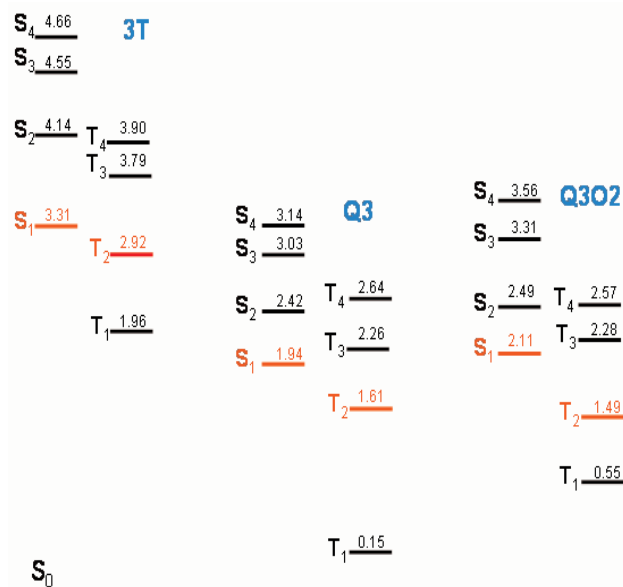


Figura 8. Distribución de estados singlete y triplete obtenidas con cálculos teóricos DFT//B3LYP/6-31G** para 3T, Q3 y Q302.

La quinoidización de 3T en Q3 conlleva la desactivación total de la fluorescencia causada, mayoritariamente, por la conversión interna debida a la reducción importante del gap óptico de 350 nm en 3T a 670 nm en Q3. En cambio, tras la sulfonación de Q3, tanto el gap óptico como la diferencia de energía S_1 - T_2 aumentan, aunque esto no se traduce en un incremento significativo de Φ . Esto nos indica que existe un factor adicional a los ya considerados y que controla la desactivación de la fluorescencia a través del acoplamiento espín-órbita, y con ello, la probabilidad de cruce intersistémico en oligotiofenos. Este nuevo factor está relacionado con la estructura molecular del estado S_1 fluorescente. En el caso de conformaciones planas y rígidas, el acoplamiento mediante mecanismo de dipolo eléctrico con el estado fundamental es muy fuerte. Al contrario, estructuras flexibles van a favorecer la relajación a estados tripletes no fluorescentes. La Figura 9 representa las topologías de los orbitales HOMO y LUMO de 3T y Q3 como estructuras representativas del estado fundamental S_0 (HOMO) y del primer excitado S_1 (LUMO).

3T presenta una emisión fluorescente media (Φ) de 0.065 (en CH_2Cl_2) debido probablemente a la rigidificación impuesta por la interacción enlazante entre los anillos de tiofeno lo que provoca la planarización de la estructura del estado S_1 . En cambio, en Q3 el estado emisor fluorescente está caracterizado principalmente por su flexibilidad (véase LUMO de Q3) dada la interacción antienlazante sobre los enlaces CC entre anillos. Como consecuencia, y unido al bajo gap óptico,

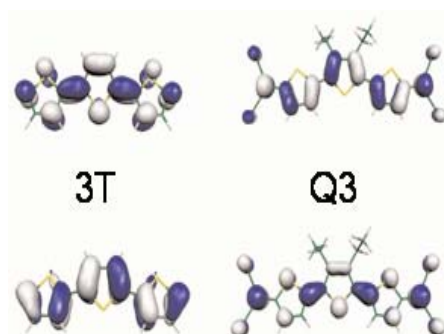
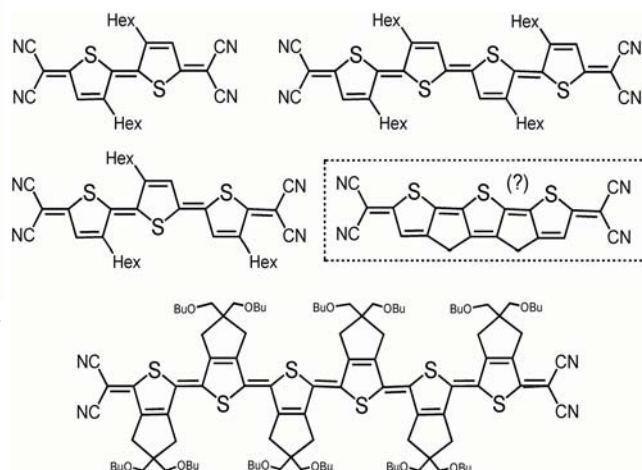


Figura 9. Topologías calculadas con metodología DFT//B3LYP/6-31G** del HOMO y LUMO de 3T (izquierda) y Q3 (derecha).

encontramos que las propiedades fotofísicas de Q3 están determinadas por la desactivación total de la fluorescencia. De acuerdo con esta descripción, hemos encontrado que oligotiofenos quinoides con las posiciones β sustituidas con grupos voluminosos (véase Esquema 8) presentan mayor actividad luminiscente debido a que el impedimento estérico impide el giro entorno a los enlaces entre anillos.



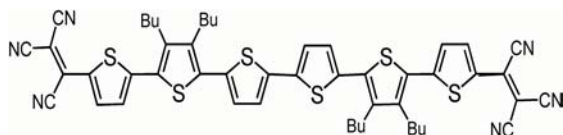
Esquema 8. Oligotiofenos quinoides con rotación entre anillos impedida, y oligotiofenos extendidos.

En este sentido, la síntesis de un oligotiofeno quinoides (véase recuadro en esquema 8) con las posiciones β de los anillos de tiofeno contiguos conectadas entre si covalentemente (para impedir las conformaciones flexibles y el cruce intersistémico) y que tuviera parte de los azufres en forma de sulfonas (para disminuir la conversión interna $S_1 \rightarrow S_0$) podría representar un candidato ideal para diodos electroluminiscentes con emisión normal o amplificada. Una línea de investigación actual en nuestro grupo desarrolla este concepto además de la modulación de estas propiedades en oligómeros de hasta seis unidades heteroquinoides (véase Esquema 8).

Oligotiofenos sustituidos con grupos nitrilo para fotónica: células solares.

Finalmente vamos a completar esta revisión sobre materiales oligotiofénicos en electrónica y fotónica con la descripción breve de un último grupo de moléculas que, aunque no poseen estructuras quinoides tal cual, si desarrollan el concepto de la sustitución con grupos nitrilo. Recientemente el grupo del profesor Peter Bäuerle en Alemania (New Ulm) ha sido capaz

de implementar oligotiofenos sustituidos con grupos dicianovinil nicos en células solares con eficiencias de conversión de hasta el 4-4.5%^[13]. En nuestro caso describiremos el caso similar de oligotiofenos sustituidos con grupos tricivanilnicos como se representa en el Esquema 9^[14].



Esquema 9. Oligotiofenos tricivanilnicos (TCV6T).

De algún modo la aplicación de estos compuestos en sistemas capaces de convertir luz en energía eléctrica requiere de propiedades complementarias al caso de los OLEDs. Mientras que la necesidad de que sean sistemas ambipolares se mantiene, en el caso de las células fotovoltaicas óptimas es importante que se bloquee la emisión de luz tras la absorpci n. Si al mismo tiempo se generan estados excitados de separación de cargas se alcanzan condiciones ideales para que la energía lumínica absorbida se transforme en corriente eléctrica.

Respecto al caso de TCV6T, éste presenta un comportamiento rédox anfotérico (Figura 10) cuyas reducciones, a diferencia de los sistemas quinoides, aparecen a potenciales más energéticos ya que en este caso la estabilización de los aniones por aromatización del esqueleto tiofénico desaparece. Las oxidaciones en cambio se hacen ligeramente más estables.

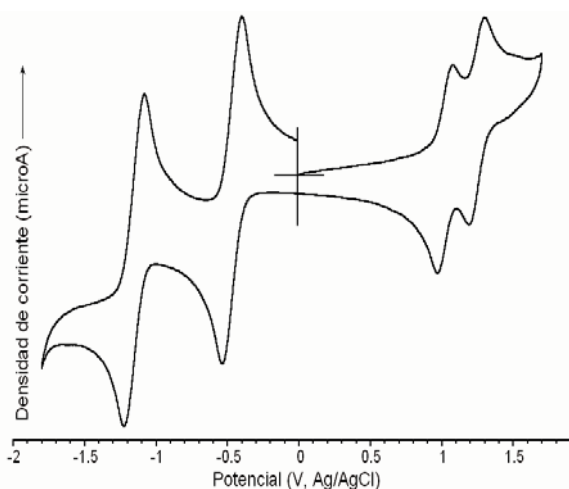


Figura 10. Voltamperometría cíclica de TCV6T.

La Figura 11 representa los orbitales HOMO y LUMO de TCV6T. Dado que la banda UV-Vis de menor energía corresponde a una excitación monoeléctrica HOMO→LUMO, podemos decir que dicha absorpci n conlleva un estado de separación de cargas pues la densidad eléctrica en el HOMO está localizada principalmente en la cadena de tiofenos mientras que en el LUMO dicha densidad se redistribuye hacia los grupos aceptores externos.

Por otro lado, TCV6T muestra una desactivación total de la fluorescencia (Figura 12). Aunque este efecto tiene varias contribuciones, como acabamos de indicar tras la absorpci n de luz se generan estados de separación de carga que no relajan mediante emisión de luz lo que puede dar lugar a estados excitados que se desactiven mediante la difusión de las fotocargas inducidas si aplicamos un campo eléctrico externo.

Si logramos que otros fenómenos no radiativos no reduzcan

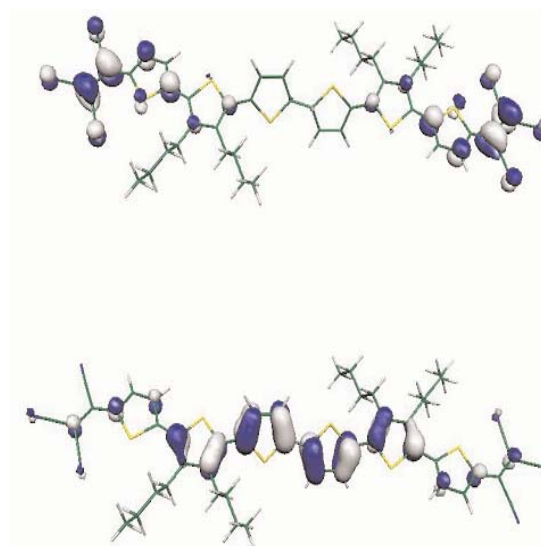


Figura 11. Orbitales moleculares HOMO (abajo) y LUMO (arriba) de TCV6T a nivel DFT//B3LYP/6-31G**.

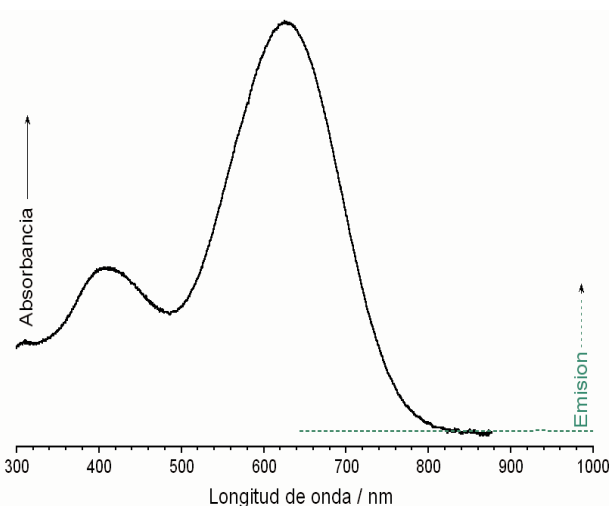


Figura 12. Espectros de absorpci n y emisión en diclorometano de TCV6T.

la eficacia de este proceso de producción y migración de cargas nos encontramos con sistemas moleculares potencialmente válidos para la construcción de células fotovoltaicas como se ha descrito para los oligotiofenos análogos dicianovinil nicos.

Conclusiones

En este artículo hemos decidido responder a la invitación en Anales de Química presentado cuatro ejemplos de nuestros trabajos más recientes en oligotiofenos, en concreto sobre derivados quinoides y sustituidos con grupos nitrilo. En primer lugar hemos asociado la presencia de comportamiento rédox anfotérico con el comportamiento eléctrico bipolar en semiconductores orgánicos para electrónica molecular. Además estos sistemas presentan estados tripletes accesibles lo que les confiere interesantes propiedades magnéticas, además de las semiconductoras (conductores magnéticos). Desde otro punto de vista, la interconversión reversible entre estados diamagnéticos y paramagnéticos nos sugiere su utilización en sistemas de memorias magnéticas para almacenamiento de información. Hemos descrito la idea de inducir

emisión de luz para aprovechar el carácter semiconductor ambipolar y obtener materiales potencialmente utilizables en diodos emisores de luz o láseres. Finalmente, hemos mostrado un ejemplo de oligotiofenos para células fotovoltaicas. En todos los casos hemos intentado establecer relaciones entre la estructura química y la función que se requiere.

Agradecimientos

J.C. agradece al MEC por la concesión de un contrato del programa Ramón y Cajal, convertido a profesor I3 en la Universidad de Málaga. Parte de estas investigaciones han sido realizadas en la Universidad de Valencia por el grupo del profesor Enrique Ortí y en la Universidad de Minnesota en los grupos del profesor Larry L. Miller y Daniel C. Frisbie. Los autores desean expresar su agradecimiento a los miembros del grupo de investigación, R. Ponce Ortiz, Dr. M.C. Ruiz Delgado, R. Malavé Osuna y M. Moreno Oliva. Agradecemos también al MEC y a la Junta de Andalucía por la financiación recibida.

Referencias

- [1] Electrical Conductivity in Doped Polyacetylene, C. K. Chiang, C. R. Fincher, Jr., Y.W. Park, A.J. Heeger, H. Shirakawa, E. J. Louis, S. C. Gau and A. G. MacDiarmid, *Phys. Rev. Lett.* **1977**, *39*, 1098.
- [2] Un par de revisiones excelentes en diferentes épocas de los tipos de materiales orgánicos y sus aplicaciones en electrónica molecular pueden consultarse en: C. R. Newman, C. D. Frisbie, D. A. Da Silva Filho, J. L. Bredas, P. C. Ewbank, K. R. Mann, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 4436 y G. Horowitz, *Adv. Mater.* **1998**, *10*, 365. Para el caso de derivados de tetratriafulvaleno véase: M. Mas-Torrent, P. Hadley, S. T. Bromley, X. Ribas, J. Tarrés, M. Mas, E. Molins, J. Veciana, C. Rovira, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, *126*, 8546.
- [3] D. Fichou, G. Horowitz, Y. Nishikitani, F. Garnier, *Chemtronics* **1988**, *3*, 176; G. Horowitz, D. Fichou, X. Peng, Z. Xu, F. Garnier, *Solid State Commun.* **1989**, *72*, 381; F. Garnier, A. Yassar, R. Hajlaoui, G. Horowitz, F. Deloffre, B. Servet, S. Ries, P. Alnot, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 8761; S. Hotta, K. Waragai, *Adv. Mater.* **1993**, *5*, 896; A. Fachetti, Y. Deng, A. Wang, Y. Koide, H. Sirringhaus, T. J. Marks, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2000**, *39*, 4547; A. Fachetti, M. Mushrush, H.E. Katz, T. J. Marks, *Adv. Mater.*, **2003**, *15*, 33.
- [4] F. Demanze, A. Yassar, D. Fichou, *Synth. Met.* **1999**, *101*, 620.
- [5] T. M. Pappenfus, R. J. Chesterfield, C. D. Frisbie, K. R. Mann, J. Casado, J. D. Raff, L.L. Miller, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, *124*, 4184; J. Casado, L.L. Miller, K. R. Mann, T. M. Pappenfus, H. Higuchi, E. Ortí, B. Milián, R. P. Amerigo, V. Hernández, J.T. López Navarrete, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, *124*, 12380; T. M. Pappenfus, J. D. Raff, E. J. Hukkanen, J. R. Burney, J. Casado, S. M. Drew, L.L. Miller, K. R. Mann, *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 6015. D. E. Jansen, M. W. Burand, P.C. Ewbank, T. M. Pappenfus, H. Higuchi, D. da Silva Filho, V. G. Young, J. L. Bredas, K. R. Mann, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, *126*, 15295.
- [6] R. J. Chesterfield, C. R. Newman, T. M. Pappenfus, P. C. Ewbank, M. H. Haukaas, K. R. Mann, L.L. Miller, C. D. Frisbie, *Adv. Mater.*, **2003**, *15*, 1278.
- [7] R. Ponce Ortiz, J. Casado, V. Hernández, J. T. López Navarrete, E. Ortí, P. M. Viruela, B. Milián, S. Hotta, G. Zotti, S. Zecchin, B. Vercelli, *Adv. Funct. Mater.* **2006**, *16*, 531. G. Zotti, S. Zecchin, B. Vercelli, A. Berlin, J. Casado, V. Hernández, R. P. Ortiz, J. T. López Navarrete, E. Ortí, P. M. Viruela, B. Milián, *Chem. Mater.*, **2006**, *18*, 1539.
- [8] M. C. Ruiz Delgado, V. Hernández, J. Casado, J. T. López Navarrete, J.-M. Raimundo, P. Blanchard, J. Roncali, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 3670.
- [9] J. Casado, V. Hernández, S. Hotta, J. T. López Navarrete, *Adv. Mater.* **1998**, *10*, 1458.
- [10] D. Fichou, S. Delysse, J. M. Nunzi, *Adv. Mater.* **1997**, *9*, 1178; Y. Shirota, *J. Mater. Chem.* **2000**, *10*, 1; F. Geiger, M. Stoldt, H. Schweizer, P. Bäuerle, E. Umbach, *Adv. Mater.*, **1993**, *5*, 922; G. Horowitz, P. Delannoy, H. Bouchriha, F. Deloffre, J.-L. Fave, F. Garnier, R. Hajlaoui, M. Heyman, F. Kouki, P. Valat, V. Wintgens, A. Yassar, *Adv. Mater.*, **1994**, *6*, 752; T. Noda, H. Ogawa, N. Noma, Y. Shirota, *Appl. Phys. Lett.*, **1997**, *70*, 699; U. Mitschke, P. Bäuerle, *J. Mater. Chem.*, **2000**, *7*, 1471; L. Antolini, E. Tedesco, G. Barbarella, L. Favaretto, G. Sotgiu, M. Zambianchi, D. Casarini, G. Gigli, R. Cingolani, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, *122*, 9006; H. Yanagi, T. Morikawa, S. Hotta, K. Yase, *Adv. Mater.*, **2001**, *13*, 313; H. Yanagi, T. Ohara, T. Morikawa, *Adv. Mater.*, **2001**, *13*, 1452; H. Yanagi, T. Morikawa, *App. Phys. Lett.*, **1999**, *75*, 187; M. Nagawa, R. Hibino, S. Hotta, H. Yanagi, M. Ichikawa, T. Koyama, Y. Tanigushi, *App. Phys. Lett.*, **2002**, *80*, 544; F. Cicoira, C. Santato, M. Melucci, L. Favaretto, M. Gazzano, M. Muccini, G. Barbarella, *Adv. Mater.*, **2006**, *18*, 169.
- [11] J. Casado, M. Z. Zgierski, P. C. Ewbank, M. W. Burand, D. E. Janzen, K. R. Mann, T. M. Pappenfus, A. Berlin, E. Pérez-Inestrosa, R. Ponce Ortiz, J. T. López Navarrete, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, *128*, 10131.
- [12] G. Barbarella, L. Favaretto, M. Zambianchi, O. Pudova, G. Arbizzani, A. Bongini, M. Mastragostino, *Adv. Mater.*, **1998**, *10*, 551.
- [13] P. Bäuerle, resultado presentado en el VII -Functional Electron Systems Conference en Osaka (Japón) en mayo de 2006.
- [14] J. Casado, M. C. Ruiz Delgado, M. C. Rey Merchán, V. Hernández, J. T. López Navarrete, T. M. Pappenfus, N. Williams, W. J. Stegner, J. C. Johnson, B. A. Edlund, D. E. Janzen, K. R. Mann, J. Orduna, B. Villacampa, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 5458.