



**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE
HIDALGO**

INSTITUTO DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍAS

ÁREA ACADÉMICA DE CIENCIAS DE LA TIERRA Y MATERIALES

**SÍNTESIS DE OLIGÓMEROS QUINOLÍNICOS LUMINISCENTES
CON TERMINACIONES BROMO Y ACETAL PARA EL DISEÑO DE
DIODOS ORGÁNICOS EMISORES DE LUZ (OLEDs)**

TESIS

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

P R E S E N T A

Q. ISAURA FELIX SERRANO

DIRECTORES DE TESIS

DRA. ROSA ÁNGELES VÁZQUEZ GARCÍA (AACTyM-UAEH)

DR. EDUARDO ARIAS MARÍN (CIQA)

Mineral de la Reforma, Hidalgo, Noviembre 2011



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO
 INSTITUTO DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA
 ÁREA ACADÉMICA DE CIENCIAS DE LA TIERRA Y MATERIALES

M. en A. JULIO CESAR LEINES MEDÉCIGO
 DIRECTOR DE ADMINISTRACIÓN ESCOLAR
 UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO
 P R E S E N T E

Por este conducto le comunico que el jurado asignado a la pasante de Maestría en Ciencias de los Materiales **Isaura Felix Serrano**, quien presenta el trabajo de titulación **“Síntesis de oligómeros quinolínicos luminiscentes con terminaciones bromo y acetal para el diseño de diodos orgánicos emisores de luz (OLEDs)”** para la obtención del grado de Maestro, después de revisar el trabajo en reunión de Sinodales ha decidido autorizar la impresión del mismo, hechas las correcciones que fueron acordadas.

A continuación se anotan las firmas de conformidad de los integrantes del Jurado:

PRESIDENTE:	Dr. Eduardo Arias Marín	
SECRETARIO	Dr. Juan Coreño Alonso	
VOCAL	Dra. Rosa Ángeles Vázquez García	
SUPLLENTE	Dra. Ana María Herrera González	

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

ATENTAMENTE
 "Amor, Orden y Progreso"
 Mineral de la Reforma, Hgo., a 01 de Noviembre de 2011.




Dr. Eduardo Avila Pozos
 Director del ICBI

Ciudad Universitaria Carretera Pachuca-Tulancingo Km. 4.5 C. P. 42184
 Col. Carboneras, Mineral de la Reforma, Hgo.
 Tel. 017717172000 Ext. 2281

El presente trabajo fue realizado en el laboratorio de Polímeros del Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales (AACTyM) de la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo y en el departamento de Materiales Avanzados del Centro de Investigaciones en Química Aplicada (CIQA), bajo la dirección de la Dra. Rosa Ángeles Vázquez García (AACTyM-UAEH) y del Dr. Eduardo Arias Marín (CIQA).

DEDICO ESTA TESIS

A Dios

A mis papitos Sara Serrano Cruz y Gregorio Felix por el incondicional apoyo en todas mis decisiones, así como sus valiosos y oportunos consejos que me han brindado en cada paso de mi vida.

A mis hermanas Erika y Laura por el cariño que siempre me han brindado y por darme la bendición de ser tía.

A mis pequeños y hermosos sobrinos: Vanessa, Valeria, Sarita, Alín, Beto y Ángel por todos los momentos de alegría brindados.

A mi primo Genaro y mi cuñado Tomas por ser parte de mi familia y por el soporte dado.

A todos ellos les agradezco su amor y cariño así como sus enseñanzas, platicas, convivencias y mucho más...

Gracias de corazón

AGRADECIMIENTOS

- Por medio de la presente le expreso mi más sincero reconocimiento a la Dra. Rosa Ángeles Vázquez García, por las enseñanzas, vivencias y observaciones realizadas durante el presente trabajo de investigación.
- Al Dr. Eduardo Arias Marín y la Dra. Ivana Moggio por su invaluable tiempo dedicado a mi aprendizaje durante mi estancia de Investigación en CIQA.
- A la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo donde realicé mis estudios de Maestría en Ciencias de los Materiales.
- Al Centro de Investigaciones en Química Aplicada (CIQA) por las facilidades brindadas durante mi estancia de Investigación. Proyecto 98513R.
- Al Área Académica de Ciencia de la Tierra y Materiales por otorgarme las facilidades para llevar a buen termino el presente trabajo de investigación.
- Al Fondo Mixto de Fomento a la Investigación Científica y Tecnológica CONACYT Gobierno del Estado de Hidalgo para la consolidación de la Maestría en Ciencias de los Materiales de la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo clave “97425”
- Al Proyecto CONACyT “Oligómeros y polímeros conjugados para el desarrollo de diodos electroluminiscentes: mecanosíntesis, caracterización química, fisicoquímica y estudio de sus propiedades optoelectrónicas” CONACYT-SEP/CB-2007 84586. Becario 16246.

- Al Programa Nacional de Movilidad Estudiantil, Espacio Común de Educación Superior (ECOES), Santander Universidades 2010.
- A mis sinodales: Dr. Juan Coreño Alonso, Dra. Ana María Herrera González, Dr. Eduardo Arias Marín y Dra. Rosa Ángeles Vázquez García.
- Al coordinador del programa de Maestría Dr. Jaime Guerrero Paz, por su apoyo brindado.
- A mis amigos y compañeros: Ricardo Martínez, Fabián Mata Muños, Norma Isabel Pérez Rosas, Mayra Cortez, Jazmín Daniel, Finicandra Valdez y Gabriela Lozano por su gran amistad.
- A cada una de las personas que directa e indirectamente contribuyeron a que se llevara acabo el presente proyecto de investigación.

ÍNDICE DE CONTENIDO

Índice de contenido	i
Acrónimos y simbología	v
Índice de compuestos	vii
Índice de figuras y esquemas	viii
Índice de tablas	xi
Resumen	xii
INTRODUCCIÓN	1
CAPÍTULO 1. ANTECEDENTES	
1.1 Polímeros y oligómeros conjugados	5
1.2 Orbitales moleculares de polímeros y oligómeros conjugados	8
1.3 Teoría de bandas	11
1.4 Fenómeno de fotoluminiscencia	12
1.5 Fluorescencia	16
1.6 Diodos Emisores de Luz (LEDs)	17
1.7 Diodos Orgánicos Emisores de Luz OLEDs	18
1.8 Funcionamiento de un OLED	20
1.9 Características de películas orgánicas para un OLED	21
1.10 Técnicas de depositación de películas	22
1.11 Moléculas orgánicas para OLEDs	24
1.12 Hipótesis	29
1.13 Objetivo	29
1.13.1 Objetivos específicos	29

1.14	Justificación	30
1.15	Referencias	32

CAPÍTULO 2. DESARROLLO EXPERIMENTAL

2.1	Material y equipo	35
2.2	Reactivos y disolventes	37
2.3	Síntesis de oligómeros Pen-Br y Hep-Ac	38
2.3.1	Síntesis de 4-(6-bromoquinolin-2-viniliden)benzaldehído	39
2.3.2	Síntesis de 4-(6-bromoquinolin-2-viniliden)estireno	40
2.3.3	Síntesis de 1,4-bis(6-bromoquinolin-2-divinil)-2,5-bisdodecilo-xibenceno (Pen-Br)	41
2.3.4	4-(1,3-dioxolan-2-il)benzaldehído	42
2.3.5	4-(1,3-dioxolan-2-il)estireno	42
2.3.6	Síntesis de Hep-Ac	43
2.4	Métodos de caracterización	44
2.4.1	Caracterización química	44
2.4.2	Caracterización óptica	45
2.4.2.1	Determinación de epsilon (ϵ)	45
2.4.2.2	Determinación de la brecha energética óptica	45
2.4.2.3	Desplazamiento Stokes	46

2.4.2.4	Determinación del rendimiento cuántico de fluorescencia en solución	46
2.5	Elaboración y caracterización de películas	47
2.5.1	Tratamiento superficial de sustratos de cuarzo e ITO	47
2.5.2	Deposición de la película orgánica por centrifugado	48
2.5.3	Caracterización morfológica	48
2.6	Caracterización electroquímica	50
2.7	Elaboración y caracterización de diodos	51
2.7.1	Elaboración de OLEDs	51
2.7.2	Caracterización de OLEDs	53
2.8	Referencias	54

CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1	Síntesis de oligómeros	55
3.1.1	Rutas de síntesis	55
3.1.2	Mecanismos de reacción	57
3.1.2.1	Síntesis Knoevenagel	57
3.1.2.2	Síntesis Wittig	59
3.1.2.3	Acoplamiento Heck	60
3.1.2.4	Adición nucleofílica de alcoholes; síntesis de acetales	63
3.2	Caracterización química	65
3.2.1	Caracterización por Resonancia Magnética Nuclear de protón	65
3.2.1.1	1,4-bis(6-bromoquinolin-2-divinil)-2,5-bisdodeciloxibenceno (Pen-Br)	65

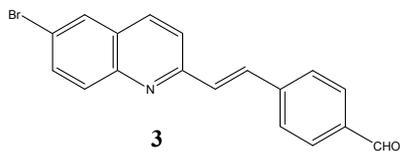
3.2.1.2	1,4-bis[6-(1,3-dioxolan-2-il)bromoquinolin-2-divinil]-2,5-bisdodeciloxibenceno (Hep-Ac)	68
3.3	Caracterización en solución	71
3.3.1	Caracterización óptica en solución mediante espectroscopia de absorción (UV-VIS) y emisión (Fluorescencia)	71
3.3.2	Caracterización electroquímica en solución	75
3.4	Caracterización en películas	78
3.4.1	Caracterización óptica en película mediante espectroscopia de absorción (UV-VIS) y emisión (Fluorescencia)	80
3.4.2	Caracterización morfológica en película	82
3.5	Caracterización eléctrica de un OLED	85
3.6	Referencias	88
	CONCLUSIONES	90
	TRABAJO A FUTURO	92
	ANEXOS	93

ACRÓNIMOS Y SÍMBOLOGIA

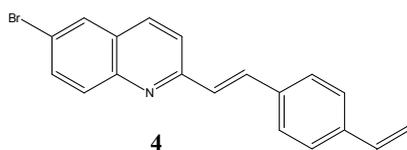
ϕ	Rendimiento cuántico
ε	Coefficiente de extinción molar
$\lambda_{\text{abs}_{\text{max}}}$	Longitud de onda de absorción máxima
$\lambda_{\text{em}_{\text{max}}}$	Longitud de onda de emisión máxima
$^{\circ}\text{C}$	Grados Celsius
<i>Abs</i>	Absorbancia
AFM	Microscopía de Fuerza Atómica (<i>Atomic Force Microscopy</i>)
Al_2O_3	Alúmina
<i>b</i>	Longitud del paso óptico en la ecuación de Lambert-Beer
<i>C</i>	Concentración
<i>c</i>	Velocidad de la luz en el vacío
CDCl_3	Cloroformo deuterado
CH_2Cl_2	Cloruro de metileno
CHCl_3	Cloroformo
CPF	Cromatografía en placa fina
<i>d</i>	Doble
<i>dd</i>	Doble de doble
E_g	Banda <i>gap</i> (brecha energética entre la banda de valencia y la banda de conducción)
E_g óptico	Banda <i>gap</i> óptico
E_g elect	Banda <i>gap</i> electroquímica
E_{ox}	Potencial de oxidación
E_{red}	Potencial de reducción
eV	Electronvolts
F_{muestra}	Fluorescencia de la muestra
F_{std}	Fluorescencia del estándar
<i>g</i>	Gramos

HOMO	Orbital molecular más alto ocupado (<i>Highest Occupied Molecular Orbital</i>)
Hz	Hertz
Hep-Ac	Heptámero con terminaciones acetal
IR	Espectroscopia infrarroja
ITO	Óxido de indio-estaño (<i>Indium-Tin Oxide</i>)
<i>J</i>	Constante de acoplamiento
LED	Diodo emisor de luz (<i>Light-Emitting Diode</i>)
LSCM	Microscopía Láser Confocal de Barrido (<i>Laser Scanning Confocal Microscopy</i>)
LUMO	Orbital molecular más bajo no ocupado (<i>Lowest Unoccupied Molecular Orbital</i>)
m	Múltiple
mg	Miligramos
mL	Mililitros
nm	Nanómetros
OLED	Diodo emisor de luz orgánico (<i>Organic Light-Emitting Diode</i>)
Pen-Br	Pentámero con terminaciones bromo
Ph	Fenilo (C ₆ H ₅)
RMN- ¹ H	Resonancia Magnética Nuclear de Protón
rpm	Revoluciones por minuto
SC	Recubrimiento por centrifugado (<i>Spin-coating</i>)
s	Simple
THF	Tetrahidrofurano
UV-Vis	Ultravioleta-visible
V	Voltaje eléctrico
λ	Longitud de onda
ϕ muestra	Rendimiento cuántico de la muestra
ϕ std	Rendimiento cuántico del estándar

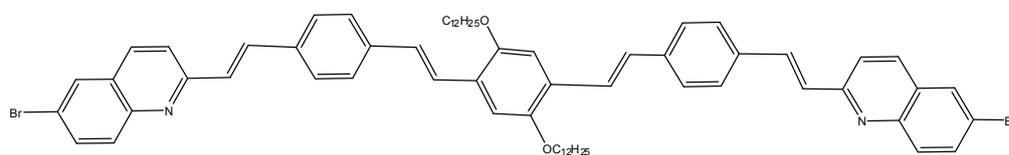
ÍNDICE DE COMPUESTOS



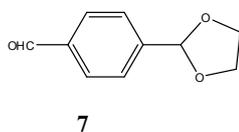
39



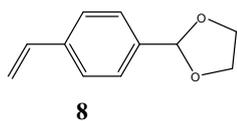
40



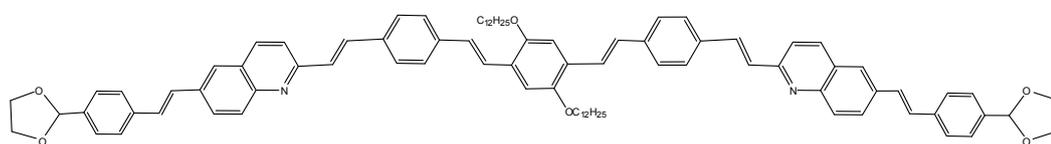
41



42



42



43

ÍNDICE DE FIGURAS Y ESQUEMAS

Figura 1.1 Estructuras químicas de algunos oligómeros y polímeros conjugados.	7
Figura 1.2 Hibridación de un orbital s con los tres orbitales p , para dar cuatro orbitales híbridos sp^3 con geometría tetraédrica y ángulos de enlace de 109.5° .	9
Figura 1.3 Orbitales moleculares HOMO-LUMO.	10
Figura 1.4 Teoría de bandas.	11
Figura 1.5 Diagrama de procesos en fotoluminiscencia.	13
Figura 1.6 Diagrama de Jablonski.	15
Figura 1.7 Estructuras de compuestos fluorescentes de uso común.	17
Figura 1.8 Componentes que constituyen un OLED.	19
Figura 1.9 Mecanismo de electroluminiscencia de un OLED operando en polarización directa.	21
Figura 1.10 Estructuras de materiales de bajo peso molecular empleados en OLEDs.	24
Figura 1.11 Transportadores de huecos (electro atractores, TPBI y TAZ) y transportadores de huecos (electro donadores, CBP y CDBP).	25
Figura 1.12 Dopante fluorescente en el verde.	26
Figura 1.13 Dopante fluorescente en el rojo con configuración <i>Push-Pull</i> .	26
Figura 1.14 Dopantes fluorescentes en el azul.	27
Figura 1.15 OPVs con sustituyentes de tipo a) alcóxi b) Alquilo.	28

Figura 2.1 Esquema de desplazamiento Stokes.	46
Figura 2.2 Depositación de la película orgánica por centrifugado.	48
Figura 2.3 Perfilómetro <i>Tencor Alpha Step 200</i> .	49
Figura 2.4 Microscopio Digital Instruments 3100.	49
Figura 2.5 a)Potenciostato/Galvanostato <i>ACM Gill</i> y b)Celda de trabajo.	50
Figura 2.6 Elaboración y diseño de los dispositivos OLEDs.	52
Figura 2.7 Electrómetro Keithley 6517 A.	53
Figura 3.1 Mecanismo de reacción para la reacción Knoevenagel.	58
Figura 3.2 Mecanismo de reacción para la reacción Wittig.	60
Figura 3.3 Mecanismo de reacción para la reacción de acoplamiento Heck.	62
Figura 3.4 Mecanismo de reacción para la síntesis de acetales.	64
Figura 3.5 Espectro de RMN ¹ H del oligómero Pen-Br a 400 MHz en CDCl ₃ .	67
Figura 3.6 Espectros de RMN ¹ H de Hep-Ac a 400 MHz en CDCl ₃ .	70
Figura 3.7 Espectros de absorción UV-Vis (curvas negras) y de excitación (curvas rojas) de las moléculas Pen-Br (líneas segmentadas) y Hep-Ac (líneas continuas) en cloroformo. En la figura insertada se muestran sus correspondientes espectros de fluorescencia.	71
Figura 3.8 Espectros de emisión a diferente longitud de onda de excitación para Pen-Br (izquierda) y Hep-Ac (derecha).	72
Figura 3.9 Diagrama de Jablonski.	74
Figura 3.10 Voltamperogramas de los compuestos sintetizados en solución: a) Pen-Br (línea segmentada) y b)Hep-Ac (línea continua).	76

Figura 3.11 Imágenes de las películas de a) Pen-Br y b) Hep-Ac depositadas por <i>spin coating</i> .	79
Figura 3.12 Espectros de absorción de las moléculas Pen-Br (línea segmentada) y Hep-Ac (línea continua) en película.	80
Figura 3.13 Esquematización de la formación de un agregado J y deslocalización de los electrones.	81
Figura 3.14 Espectros de emisión de las moléculas Pen-Br (línea segmentada) y Hep-Ac (línea continua) en película.	82
Figura 3.15 Micrográficas LSCM de Pen-Br (izquierda) y Hep-Ac (derecha) a 100 μm . Arriba izquierda, fluorescencia. Arriba derecha, reflexión y abajo, fluorescencia y reflexión.	83
Figura 3.16 Imágenes por AFM de la película elaborada con Pen-Br en áreas de a) 50 μm^2 y b) 25 μm^2 .	84
Figura 3.17 Imágenes obtenidas por AFM del Hep-Ac en un área de 5 μm^2 en a) vista en 2D y en b) 1.0 μm^2 en 3D.	85
Figura 3.18 Configuración de un diodo simple ITO/PEDOT/Hep-Ac/Al.	86
Figura 3.19 Perfil corriente-voltaje del diodo ITO / PEDOT / Hep-Ac / Al.	87
Figura 3.20 Diagrama de energías para el diodo elaborado con el oligómeros Hep-Ac.	87
Esquema 3.1 Reacciones precursoras para la formación de las moléculas conjugadas Pen-Br y Hep-Ac . (i) anhídrido acético/reflujo, (ii) bromuro de metiltrifenilfosfina/terbutoxido de potasio/THF, 0°C, (iii) acetato de paladio/triortotolilfosfina/Et ₃ N/THF/reflujo, (iv) tolueno/ácido <i>p</i> -toluensulfónico/reflujo.	56

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1.1 Hibridación y geometría.	9
Tabla 2.1 Reactivos empleados para el desarrollo de la etapa experimental.	37
Tabla 2.2 Disolventes empleados para el desarrollo de la etapa experimental.	38
Tabla 3.1 Propiedades ópticas en solución del Pen-Br y Hep-Ac.	75
Tabla 3.2 Propiedades electroquímicas en solución de los compuestos Pen Br y Hep-Ac determinados de los voltagramas en solución.	77
Tabla 3.3 Defectos presentados en películas mediante el método de deposición de <i>spin coating</i> .	79

RESUMEN

El presente trabajo reporta la síntesis selectiva paso a paso de los oligómeros conjugados de tipo fenilvinilideno portadores de quinolinas OPV-Qn con terminación acetal y bromo. Las reacciones empleadas para la formación de los productos fueron de tipo condensación de Knoevenagel, Wittig y acoplamiento tipo Heck. Los productos sintetizados fueron caracterizados químicamente para su elucidación estructural por la técnica espectroscópica de ^1H -RMN. Las propiedades ópticas fueron analizadas mediante espectroscopía UV-vis y fluorescencia, los espectros de absorción en cloroformo presentan un desplazamiento hacia el rojo conforme crece el tamaño del oligómero de acuerdo al incremento en la conjugación. Sin embargo los espectros de emisión mostraron el mismo valor debido a la influencia de los grupos terminales. Los altos valores de rendimiento cuántico de fluorescencia sugieren que este tipo de materiales poseen un gran potencial para su aplicación en dispositivos optoelectrónicos OLEDs (*Organic Light-Emitting Diode*). Los resultados de la caracterización electroquímica muestran que los materiales sintetizados son semiconductores, preferentemente transportadores de electrones. La elaboración de películas de estos materiales se realizó mediante *spin-coating*, los estudios morfológicos mostraron que el compuesto pentámero con terminaciones bromo Pen-Br, no forma películas homogéneas, al contrario cuando se empleó el oligómero con terminaciones acetal Hep-Ac, se observó la formación de películas homogéneas con aglomerados de tamaños menores de 200 nm. La elaboración del dispositivo OLED se realizó empleando el compuesto Hep-Ac en un arreglo tipo sandwich ITO/PEDOT/Hep-Ac/Al, tomando en consideración para el diseño, los datos de energía LUMO y HOMO obtenidos. Se realizaron mediciones eléctricas para la construcción de una curva de corriente vs voltaje, en donde se observa que el diodo presenta una corriente de umbral cercana a 1.45 V, lo que significa que requiere una corriente muy baja para encender.

Este trabajo de tesis será presentado en tres capítulos. En una sección previa al primer capítulo se presenta una introducción, que tiene como objetivo explicar a grandes rasgos las ventajas que presenta la tecnología OLED en comparación con otras tecnologías así como las tendencias de pantallas OLED en el mercado global. En el capítulo 1 se presentan los antecedentes; en este capítulo se hace énfasis del fundamento, composición y características que se deben cumplir para la elaboración y funcionamiento de un dispositivo optoelectrónico OLED, asimismo las características, estructura y evolución de las moléculas que se han utilizado en el diseño de OLEDs, al finalizar el capítulo se presenta la hipótesis, objetivo y justificación del presente trabajo de tesis, dentro del cual se hace énfasis en el menor consumo de energía requerido para la tecnología OLED. En el capítulo 2 se presenta el desarrollo experimental de la síntesis de los precursores y de los oligómeros Pen-Br y Hep-Ac. Asimismo, se explica la caracterización química, óptica y electroquímica de ambos oligómeros; finalmente, en este capítulo se muestra la elaboración del dispositivo OLED y cómo se llevó a cabo su caracterización eléctrica. El capítulo 3 de discusión y resultados, muestra los mecanismos de reacción de las reacciones Knoevenagel, Wittig, acoplamiento de tipo Heck y formación de acetales, también la caracterización química óptica y electroquímica en solución y en película así como los resultados de la caracterización eléctrica del OLED de los productos sintetizados. Posteriormente se tiene una sección dedicada a las conclusiones basadas en los resultados obtenidos así como el posible trabajo complementario a futuro. Finalmente se presenta una sección de anexos donde se encuentran los espectros de ^1H RMN de cada uno de los compuestos sintetizados.

INTRODUCCIÓN

Los diodos orgánicos emisores de luz, OLEDs (*Organic Light-Emitting Diode*) son dispositivos multicapa que presentan aplicaciones en sistemas monocromáticos y multicolores. Son utilizados en computadoras, monitores de televisores, paneles luminiscentes, celulares, cámaras fotográficas, etc. Actualmente han generado cierta atención debido a la potencial aplicación en paneles luminiscentes. La luz que emiten los dispositivos OLEDs presenta ciertas ventajas al comparar con la generada en fuentes existentes. Los OLEDs operan a voltajes bajos del orden de 3 a 5 V. Otra ventaja de los OLEDs es que tienen la habilidad de cambiar el color de luz de emisión por la luz deseada, esto puede lograrse seleccionando un emisor o mezcla de emisores apropiados y mezclando la luz de dos o más fuentes. Además, los OLEDs pueden construirse empleando cualquier sustrato como vidrio, metal, sustratos flexibles como pueden ser hojas delgadas de plásticos etc., lo que les da gran versatilidad de aplicaciones.

La fabricación de un OLED es barata y presenta tiempos de vida amplios (número de horas de funcionamiento con respecto a la intensidad de luz, tiempo en que la intensidad alcanza el 50%). Estudios recientes muestran que en el mercado el costo de producir un metro cuadrado de OLED es del orden de 50 dólares, presentando tiempo de vida de 20,000 horas. Esta comparación cualitativa muestra que los dispositivos OLEDs pueden capturar y dominar el mercado de la iluminación. En base a los últimos estudios, los paneles luminiscentes multicolores basados en la tecnología OLED presentan mejores propiedades en comparación con otras tecnologías como las mostradas en la **tabla I.**¹

Tabla I. Comparación cuantitativa de pantallas.

Característica	Tubo de rayos catódicos	Pantalla panel de plasma	Pantalla cristal Líquido	OLED
Alta resolución	R	M	B	B
Luminiscencia	B	M	M	B
Brillo	B	M	B	R
Contraste oscuro	R	B	R	B
Ángulo de visión	R	R	R	B
Consumo de energía	M	R	R	R
Peso	M	R	B	E
Espesor	M	R	B	E

M-Mala, R-regular, B-buena, E-excelente.

Situación de los OLED en el mercado

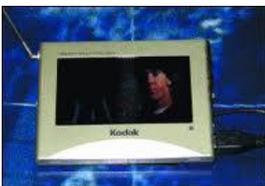
El mercado de los OLEDs se encuentra en constante transformación, tecnológicamente se están proponiendo nuevas arquitecturas, nuevos materiales procesables, mejor calidad de imagen y tiempos de vida adecuados para dar paso a aplicaciones más amplias en dispositivos portátiles como celulares, reproductores MP3, etc. Se espera que en 5 años, los OLEDs sean la tecnología dominante en la elaboración de pequeñas pantallas. De hecho, los excelentes tiempos de respuesta y el bajo consumo energético de los OLEDs hacen que sean la solución para la construcción de dispositivos portátiles de video. Algunos

fabricantes están explorando la aplicación de los OLEDs en el mercado de televisores, debido a la alta calidad de imagen lograda y la posibilidad de fabricar pantallas flexibles de grandes dimensiones.

Pantallas OLEDs

Las pantallas OLED, están consiguiendo un importante crecimiento en el mercado, que supera el medio billón de dólares (miles de millones de dólares U.S.), ahora bien en base a un estudio de mercado en pantallas realizado en abril de 2008, se previó que las ventas de pantallas OLEDs aumentarían en más de un 69% (hasta más de 826.5 millones de dólares) durante ese año, continuando con esta tendencia en 2009 (en un 83%) y en 2010 (en un 53%), hasta alcanzar los 3.1 billones de dólares en el año 2012. La mayoría de estas pantallas son destinadas a teléfonos móviles, cámaras digitales, marcos de fotos digitales y televisores pequeños (**Tabla II**).

Tabla II. Ejemplos de aplicación de pantallas OLED.

<p>N93i de Nokia con pantalla OLED externa de 128x36</p>	<p>Clix GEN2 8GB, de irriver con pantalla OLED de</p>	
<p>ROKR U9, U3 y W5, de Motorola, con pantalla OLED de 1.4"</p>	<p>ELITE Vision KTEL-30W de Kodak con pantalla OLED de 3"</p>	
<p>SPINN de irriver con pantalla OLED de 3.2"</p>	<p>EasyShare LS633 de Kodak con pantalla OLED de 2.2"</p>	

Televisores basados en tecnología OLED

En diciembre de 2007 Sony® comenzó a comercializar la XEL-1, una televisión de 11" basada en tecnología OLED a un precio extremadamente alto, lo que representó en ese entonces pérdidas para esta empresa. No obstante, Sony® sigue claramente comprometida con la tecnología OLED en la que ven a futuro un gran negocio de televisores. Asimismo, en 2009 mostró un prototipo de mayor tamaño denominado CES 2008, que tiene más eficiencia que el primer modelo y presentó menor costo de producción. Por otro lado, Samsung®, igualmente centrada en la tecnología OLED, desde el año 2007 comercializa más de 2.5 millones de pantallas basadas en esta tecnología. Empresas como Universal Display Corporation®, Sumitomo Chemical Company®, Cambridge Display Technology®, Toshiba®, Epson®, LG® y Canon® han presentado prototipos de televisiones con tecnología OLED.²

Referencias

1. Godlewski y Obarowska M., *Opto-Electron*, **2007**, 15, No. 4, 179-183.
2. Chamorro P. P., Martín G. J., Martín R. P. y Navas Gracia L. M., *Fundamentos de la tecnología OLED*, Universidad de Valladolid, **2008**.

3 ANTECEDENTES

3.1 Polímeros y oligómeros conjugados

La electroluminiscencia se define como la des-exitación de un átomo o molécula por emisión de fotones, su estudio surge en la década de los años 60, en base a las observaciones de Pope y sus colaboradores¹ en monocristales de antraceno, quienes observaron la emisión de una luz azul brillante al aplicarle un campo eléctrico (voltajes relativamente altos > 100 V). Sin embargo, también observaron que el alto voltaje aplicado degradaba al compuesto; esto, aunado a la dificultad de obtener un monocristal, limitó la aplicación práctica de este descubrimiento. Posteriormente, el estudio de los polímeros como materiales semiconductores da un cambio radical a principio de los años 70, cuando un estudiante de Hideki Shirakawa, trabajando con poliacetileno, obtiene una película lustrosa, plegadiza con una conductividad eléctrica inusual. A partir de ese momento, el estudio de los polímeros conductores llamó la atención de investigadores como Shirakawa, Heeger y MacDiarmid, quienes en sus trabajos con poliacetileno expuesto a vapores de cloro, bromo y yodo, lograron aumentar su conductividad mil millones de veces, razón por lo que concluyeron que los polímeros pueden ser dopados mediante la adición de pequeñas cantidades de ciertos átomos que modifican sus propiedades físicas.² La gran contribución de los investigadores Shirakawa, Heeger y MacDiarmid les valió la asignación del premio Nobel 2000 como reconocimiento a sus estudios de las propiedades semiconductoras de polímeros y oligómeros conjugados³, los cuales son materiales con una elevada deslocalización de electrones en su cadena principal, lo que origina que tengan propiedades electrónicas y ópticas inusuales que se pueden aprovechar en la fabricación de dispositivos optoelectrónicos. Ejemplos de aplicación hay muchos, por ejemplo, destaca el trabajo de Friend y colaboradores⁴ de la Universidad de Cambridge, quienes a principio de los años 90, prepararon películas nanométricas con polímeros conjugados del tipo poli(*p*-fenilvinilideno) (PFV), ellos encontraron

que estos materiales son intrínsecamente electroluminiscentes, con la ventaja de poder ser moldeados y procesados, lo que permite la fabricación de paneles luminosos con áreas superficiales de gran tamaño, a bajos costos y de gran interés para la industria electrónica y en particular en la fabricación de pantallas planas de televisiones, de teléfonos celulares, de computadoras, y otros dispositivos electrónicos. Así, la síntesis de sistemas π -conjugados despertó gran interés en la comunidad científica. Se tienen trabajos reportados donde estas moléculas conjugadas están conformadas por carbonos con hibridación sp^2 como los poli(acetileno), con carbonos con hibridación sp como los poli(fenilenedinilenos), con anillos aromáticos como los poli(*p*-fenilenos), con heterociclos aromáticos como tiofenos, pirroles, furanos, quinolinas, quinaldinas, anilinas, etc., del mismo modo la combinación entre ellos alternando moléculas de pirrol, benceno, anilina, tiofeno, etc. (**Figura 1.1**).⁵ Entre las moléculas conjugadas de más relevancia encontramos a los poli(*p*-fenilenvinilidenos) (PFVs), poli(arilenedinilenos) (PAE) y los poli(*p*-fenilenos) (PPF). A grandes rasgos estos estudios se enfocan principalmente a la síntesis de compuestos con una estructura y propiedades electrónicas definidas para posibles aplicaciones específicas.

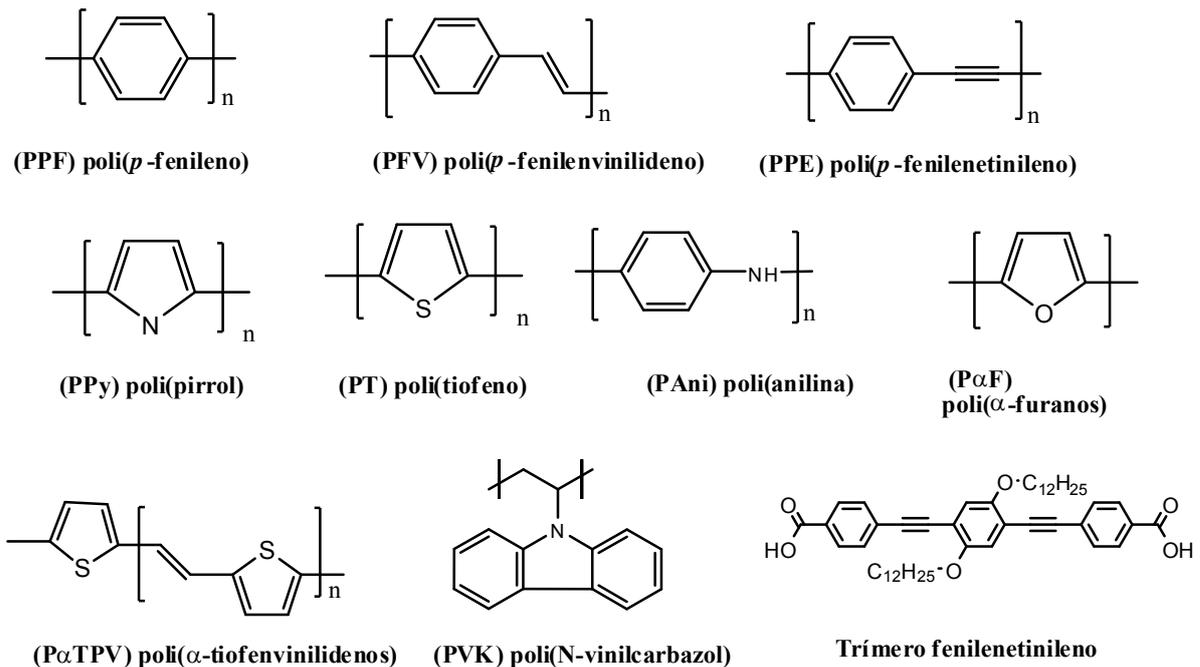


Figura 1.6 Estructuras químicas de algunos oligómeros y polímeros conjugados.

Los polímeros son moléculas de alto peso molecular. Ahora bien, un polímero conjugado se define como un material orgánico cuya estructura tiene enlaces dobles y/o triples alternados con enlaces sencillos a lo largo de su cadena principal. Los polímeros PPF, PFV y PPE presentan poca solubilidad y movilidad debido a la fuerte interacción π - π intermolecular, fenómeno que provoca la formación de agregados y por consecuencia una mala calidad morfológica y estructural de las películas utilizadas en dispositivos OLEDs. Este problema se ha solucionado parcialmente, mediante la introducción de cadenas alifáticas en el esqueleto principal para mejorar sus solubilidad o bien utilizando oligómeros de tamaño bien definido. Algunas ventajas de los oligómeros con respecto a sus polímeros homólogos son:

- ^ Los oligómeros son materiales monodispersos, esta característica los hace ser materiales más puros desde el punto de vista de sus propiedades electro-ópticas.⁶
- ^ Los oligómeros presentan una amplia gama de emisión de colores e incluso la conjugación de una molécula con siete unidades repetitivas compite con las de un polímero.
- ^ Presentan buena solubilidad sin formar agregados moleculares en solventes como cloroformo, cloruro de metileno o tetrahidrofurano.
- ^ Su síntesis aun cuando a veces es más laboriosa que la de los correspondientes polímeros, da productos con propiedades químicas y fisicoquímicas reproducibles. En el caso de los polímeros existen varios casos en la literatura, en los cuales las propiedades ópticas, macromoleculares y fisicoquímicas de un polímero varían de un artículo a otro, aun cuando en principio se usan las mismas condiciones de reacción.^{6,7}

3.2 Orbitales moleculares de polímeros y oligómeros conjugados

El átomo de carbono en estado basal presenta una configuración electrónica $1s^2 2s^2 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^0$ (valencia 2^+), donde se puede observar que hay un orbital $2p_z$ desocupado, dos orbitales externos $2p_x$ y $2p_y$ parcialmente ocupados y un orbital $2s$ totalmente lleno, así que, un electrón del orbital $2s$ pasa al orbital $2p_z$ libre logrando tener 4 orbitales atómicos híbridos sp^3 con la misma energía, conformados por la hibridación del orbital s con los tres orbitales p , presentando un arreglo tetraédrico (**Figura 1.2**).

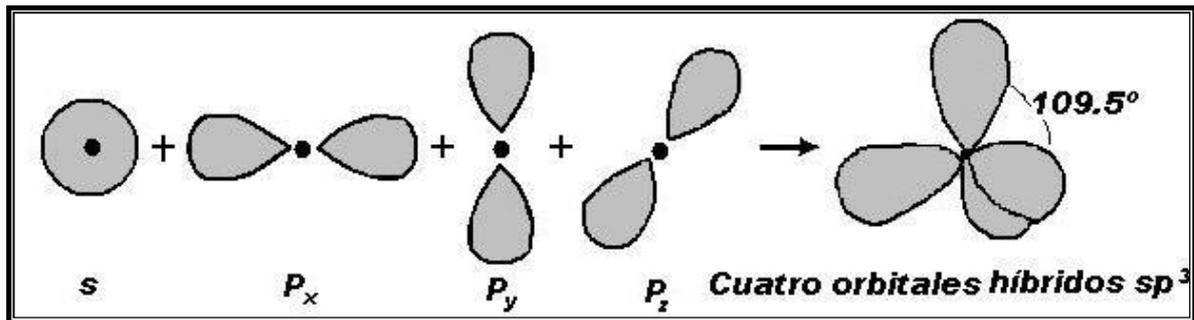


Figura 1.7 Hibridación de un orbital s con los tres orbitales p , para dar cuatro orbitales híbridos sp^3 con geometría tetraédrica y ángulos de enlace de 109.5° .

El átomo de carbono puede presentar tres hibridaciones características, basada en la participación del orbital molecular s con los orbitales p , dando como resultado tres geometrías mostradas en la **tabla 1.1**. Cuando se combinan dos átomos de carbono con hibridación sp^3 se tiene un enlace σ , o se producen dos orbitales moleculares: uno de enlace (baja energía) y otro de antienlace (alta energía). Ahora bien el átomo de carbono con forma trigonal plana (hibridación sp^2) en presencia de otro átomo de enlace π , creado por el acercamiento de dos orbitales p adicional al enlace σ constituyendo de esta manera un doble enlace.⁸

Tabla 1.2 Hibridación y geometría.

Orbitales híbridos	Hibridación	Geometría	Ángulos aproximados de enlace
2	$s+p=sp$	lineal	180°
3	$s+p+p=sp^2$	trigonal	120°
4	$s+p+p+p=sp^3$	tetraédrica	109.5°

Los oligómeros conjugados están constituidos por cadenas de carbono y por elementos aromáticos con enlaces simples, dobles o triples alternados a lo largo de una columna principal, característica principal para que estos materiales presenten un carácter semiconductor, cuyos electrones- π , se encuentran deslocalizados a lo largo de su cadena principal como una nube de electrones. Un gran número de orbitales atómicos conduce a un conjunto de orbitales moleculares, que al estar tan cercanos entre sí, forman una banda ocupada con electrones, denominada banda de valencia, conceptualmente similar al orbital HOMO (orbital molecular ocupado más alto en energía) además la primera banda que contenga subniveles de energía vacíos se le denomina banda de conducción, análogo al orbital LUMO (orbital molecular desocupado más bajo en energía), (Figura 1.3).

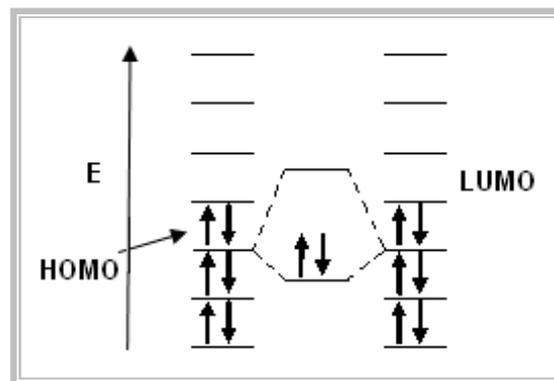


Figura 1.8 Orbitales moleculares HOMO-LUMO

3.3 Teoría de bandas

La diferencia energética entre la banda de valencia HOMO y la banda de conducción LUMO, se denomina “gap”, cuando los electrones de la banda de valencia pueden sobrepasar esta brecha energética y llegar a la banda de conducción, el material es, semiconductor (**Figura 1.4**). Un material aislante presenta un gap grande o una brecha energética mayor a 5 eV, dificultando el movimiento electrónico entre bandas. En un material semiconductor las bandas de valencia y conducción están separadas por una diferencia de 0.05 a 5.0 eV, diferencia relativamente pequeña por lo que un aporte adicional de energía (potencial eléctrico, diferencia de potencial, radiación, etc.), permitirá que algunos electrones de la banda de valencia sean promovidos a la banda de conducción, transportando así la corriente eléctrica. Un material conductor no presenta gap entre las bandas de valencia y de conducción por lo que el movimiento electrónico entre las bandas es máximo.⁹

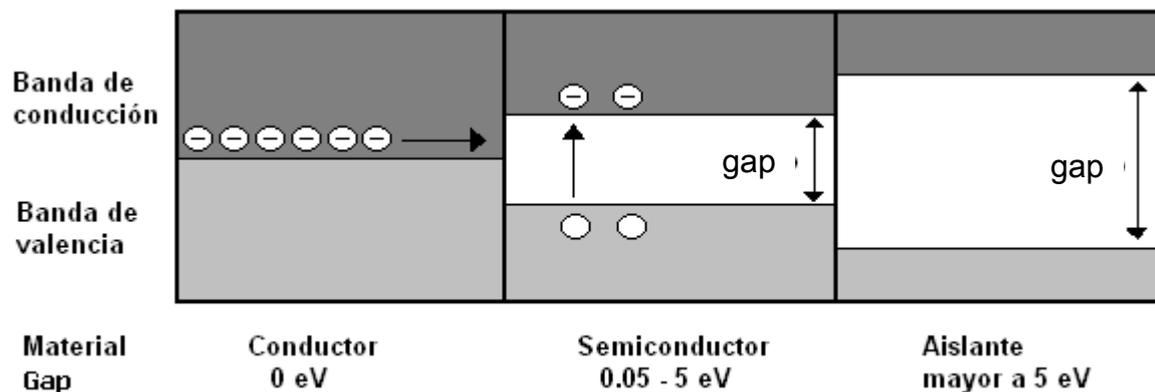


Figura 1.9 Teoría de bandas

En términos de conductividad, se produce un hueco, si a una molécula se le proporciona la energía suficiente para remover un electrón del orbital HOMO dejando a la molécula como un catión (proceso de oxidación), por el contrario si en un proceso de reducción se le añade un electrón al orbital LUMO se obtendrá una molécula cargada negativamente (anión).

3.4 Fenómeno de fotoluminiscencia

Una molécula que previamente absorbió energía, presenta el fenómeno denominado luminiscencia que es la emisión de luz durante su des-exitación. Se clasifica con base en el origen o fuente de excitación. Por ejemplo, la fotoluminiscencia es el fenómeno de promover un electrón del orbital HOMO al LUMO (**figura 1.5**) utilizando fotones de baja energía para excitarlo por ejemplo luz visible, ultravioleta o láser. Otra clasificación de la luminiscencia es con base en la duración de la emisión, ésta se divide en dos categorías fluorescencia que presenta emisiones de subnanosegundos a milisegundos y en milisegundos a segundos o hasta más tiempo de emisión encontramos a la fosforescencia. Estos dos fenómenos dependen del estado electrónico excitado. El estado electrónico excitado singulete es aquel donde el electrón removido tiene la misma orientación del spin que en el estado fundamental, teniendo un spin resultante de cero (**figura 1.5**). Ahora bien, en el estado electrónico excitado triplete, el spin resultante presenta un valor de uno, debido a que el electrón removido tiene diferente orientación del spin que en el estado fundamental.¹⁰ En la fluorescencia un fluoróforo puede tener un tiempo de vida de subnanosegundos a milisegundo, tiempo que tarda el electrón en pasar de un estado excitado singulete a su estado basal. Este tiempo es tan rápido que la medida de la emisión de fluorescencia requiere equipo óptico y electrónico muy sofisticado. Por otra parte, la fosforescencia es la emisión de luz dada al pasar de un estado excitado triplete al estado fundamental y presenta tiempos de emisión de milisegundos a segundos o incluso más tiempo; este fenómeno se puede observar en diferentes dispositivos, recubrimientos y juguetes al exponerlos por cierto tiempo a la luz.

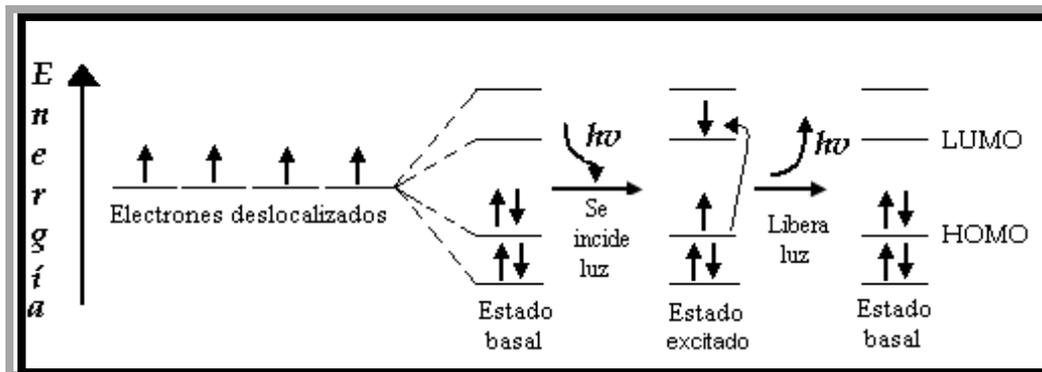


Figura 1.10 Diagrama de procesos en fotoluminiscencia

En el diagrama de energía de bandas de oligómeros y polímeros semiconductores, solo los niveles energéticos de los enlaces π son los que contribuyen a la conducción.¹¹

Ahora bien, retomando que ocurren transiciones electrónicas desde un estado basal HOMO a un estado excitado LUMO formando estados excitados singulete o triplete (fluorescencia y fosforescencia) pueden darse procesos de competencia e inhibición de la fluorescencia este tipo de procesos son explicados mediante el diagrama de Jablonski, **figura 1.6**, en el cual el estado basal está representado como S_0 y, el primer y segundo estado excitado S_1 y S_2 respectivamente. Ahora bien el fluoróforo puede existir en cada uno de estos niveles electrónicos, así como también en un determinado número de niveles de energía vibracional denotados por los número 0, 1, 2, etc. Durante el proceso de absorción, un fotón de cierta energía en estado basal S_0 promueve un electrón hacia algún nivel vibracional de más alta energía S_1 ó S_2 , ocurriendo tres posibles mecanismos de decaimiento: en el primero el electrón localizado en el estado excitado S_2 relaja rápidamente al nivel vibracional más bajo S_1 , proceso llamado conversión interna IC, que generalmente se completa antes de la fluorescencia. El segundo mecanismo es cuando el electrón localizado en estado excitado S_1 se relaja hacia el estado basal S_0 emitiendo luz (fluorescencia) a una frecuencia menor (mayor longitud de onda) que la frecuencia de absorción, siempre y cuando quede

satisfecha la orientación opuesta del espín de los electrones involucrados tal y como se describió anteriormente. Finalmente el tercer mecanismo es cuando el electrón localizado en estado excitado S_1 experimenta la conversión del espín al estado triplete T_1 que se le conoce como *intersystem crossing*, ISC. La transición de T_1 al estado basal deriva en la emisión por fosforescencia que generalmente es desplazada a mayor longitud de onda en relación a la fluorescencia. Estos mecanismos de decaimiento compiten fuertemente con la fluorescencia y frecuentemente son catalogados como uno de los principales responsables de la reducción del rendimiento cuántico de fluorescencia, que se define como la cantidad de fotones emitidos en relación al número de fotones absorbidos. Esta propiedad óptica intrínseca de cada molécula aporta información muy valiosa que permite hacer inferencias acerca del comportamiento fotoluminiscente que mostrará el material en estado sólido y que repercutirá al momento de su aplicación en un dispositivo de naturaleza optoelectrónica como lo es un diodo electroluminiscente orgánico.^{15,24}

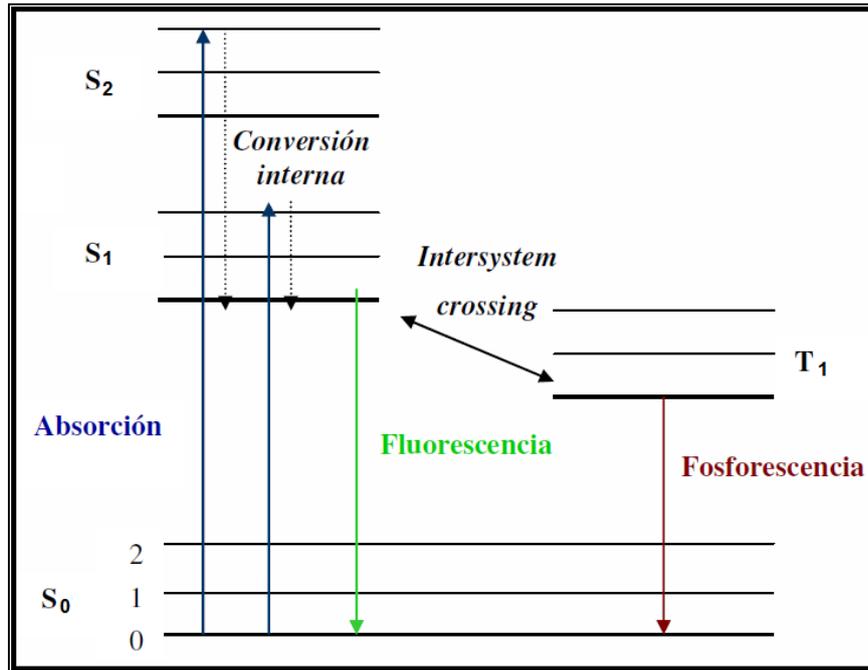


Figura 1.6 Diagrama de Jablonski (15).

Por otro lado, la excitación de dos fotones es un proceso óptico no lineal que está basado en la idea de que dos fotones de baja energía pueden excitar a un fluoróforo y hacer que éste emita un fotón típicamente a una energía más alta que cualquiera de los dos fluoróforos que causaron la excitación.^{12,13} La probabilidad de absorción casi simultánea de dos fotones es extremadamente baja por lo que se requiere de un alto flujo de electrones de excitación, generalmente de un láser de femtosegundo.

Se ha encontrado que moléculas compuestas por un sistema conjugado extendido portadora de dos grupos, uno fuertemente aceptor y otro fuertemente donador de electrones, pueden presentar el fenómeno de absorción de dos fotones (TPA por sus siglas en inglés).¹⁴ Se cree que estos grupos inducen la no linealidad en el sistema e incrementan el potencial de transferencia de carga.

3.5 Fluorescencia

El fenómeno de fluorescencia generalmente ocurre en moléculas aromáticas como las mostradas en la **figura 1.6**, dentro de estos fluoróforos se encuentra la quinina, presente en el agua tónica; si se observa bajo la luz del sol, se ve una solución clara y transparente, mientras que bajo luz ultravioleta a 450 nm se observa una emisión de luz azul; observación reportada por primera vez por Sir John Federick William Herschel en 1845, este suceso dio pie a los primeros estudios para la construcción de un espectrofluorímetro que apareció en los años 1950s, durante la Segunda Guerra Mundial al estudiar fármacos con quinina para monitorear la malaria. Ejemplos de fluoróforos utilizados en la vida diaria se muestran en la **figura 1.7**. El color verde o rojo-naranja observado en los anticongelantes es dado por trazas de fluoróforos como la rodamina y fluoresceína, por otro lado, los núcleos poliaromáticos fluorescentes como el antraceno y perileno son utilizados durante monitoreos ambientales. Moléculas orgánicas aromáticas con heteroátomos en su estructura son fluorescentes como el 1,4-bis(5-feniloxazol-2-il)benceno (POPOP) y son utilizadas en ciertos objetos coloridos y brillantes, la acridina naranja es utilizada como marcador DNA, la piridina 1 y rodamina son frecuentemente utilizadas para teñir dispositivos láser. Ahora bien, a diferencia de las moléculas orgánicas aromáticas, los átomos en estado gaseoso no presentan fluorescencia, una excepción a esta aseveración la presentan los lantánidos, la fluorescencia dada de los iones de europio y terbio es debido a las transiciones electrónicas entre los orbitales f .¹⁵

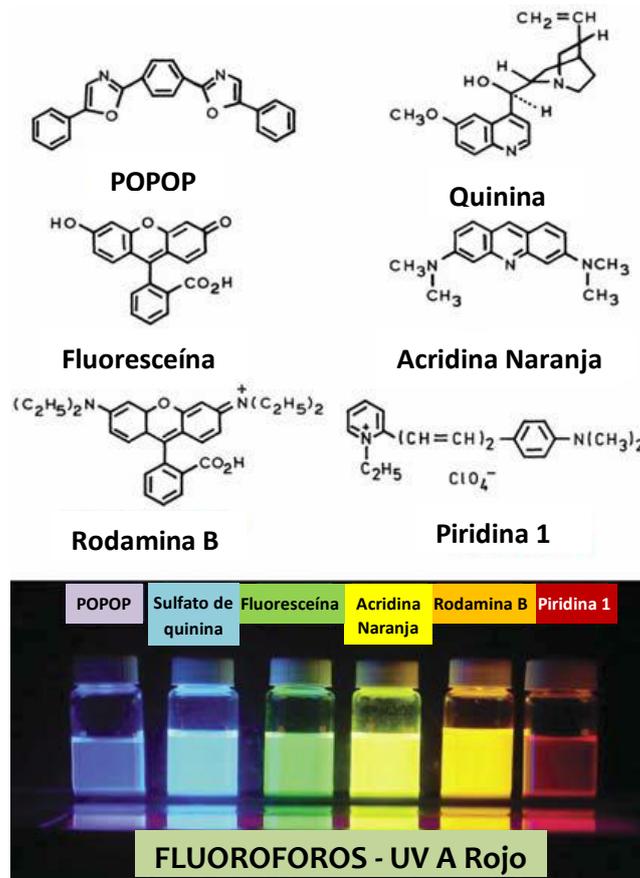


Figura 1.7 Estructuras de compuestos fluorescentes de uso común.¹⁵

3.6 Diodos Emisores de Luz (LEDs)

Los Diodos Emisores de Luz, LEDs (*Light-Emitting Diode*) son dispositivos que transforman la energía eléctrica en luz. Están fabricados a base de materiales semiconductores inorgánicos de silicio o germanio, dopados con otros elementos. Al aplicar un flujo de electrones sobre el diodo se provoca la excitación de los electrones del semiconductor, y éstos al regresar a su nivel de energía inicial (más estable) emiten fotones. Un LED es un semiconductor del tipo combinado $p-n$

(hueco-electrón) que emite fotones cuando se polariza directamente haciendo que los electrones (carga negativa) se muevan en una dirección y los huecos (carga positiva) hacia la dirección contraria, de manera que cuando un electrón libre se desplaza hacia un hueco (cae), pierde su energía y ésta es emitida en forma de un fotón de luz. El tamaño de la “caída” del electrón designa el nivel de energía, lo cual determina el color. Una caída mayor produce un fotón de alta energía, por consecuencia, luz de alta frecuencia.¹⁶

3.7 Diodos Orgánicos Emisores de Luz OLEDs

Los OLEDs (*Organic Light-Emitting Diode*), son dispositivos orgánicos que transforman la corriente eléctrica en luz. Se basan en un arreglo tipo sandwich como se ve en la **figura 2.8**. La recombinación de las cargas positivas y negativas debido a la aplicación de una corriente eléctrica sobre el dispositivo conlleva a la generación y emisión de luz por sí mismo y para entender el proceso de construcción y funcionamiento de este dispositivo electroluminiscente es necesario definir sus componentes:^{6,7}

- ✓ Sustrato rígido generalmente es de vidrio, cuarzo o un polímero flexible como el poli(carbonato) o el poli(etilentereftalato) de alta transparencia óptica, en él se deposita el ánodo (óxido de Indio-Estaño).
- ✓ Ánodo o electrodo transparente, conductor del tipo óxido de Indio-Estaño ITO (*Indium-Tin Oxide*) por el cual se inyectan huecos, polarizándose positivamente cuando el diodo se pone bajo tensión eléctrica. Es un material con buena estabilidad química, transparencia y conductividad eléctrica con una alta actividad o alta función de trabajo (W_f de 4.5 – 5.3 eV), valores que son muy cercanos a los niveles HOMO de los polímeros y oligómeros conjugados semiconductores. Además, se moldea fácilmente usando técnicas litográficas para definir y diseñar diferentes regiones de emisión en un sustrato.^{4,17,18}

- ✓ Cátodo es un elemento metálico con una baja función de trabajo (W_f) que permiten una eficiente inyección de electrones al interior del material orgánico, constituido normalmente por un metal (magnesio (W_f de 3.7 eV), el calcio (2.6 eV) y el aluminio (4.2 eV) o aleaciones de Mg-Ag , Al-Li o In-Ga. Se depositan sobre la película emisora por evaporación a alto vacío, debido a que son muy reactivos a condiciones atmosféricas requieren de un proceso de encapsulación rigurosa después de ser depositados en la película.¹⁷ La elección del cátodo depende de la función de trabajo más acorde al nivel de conducción del material emisor.¹⁸
- ✓ Película, constituida por una o varias capas nanométricas de material orgánico semiconductor-fotoluminiscente, dichas capas tienen la función de ser donadoras y/o aceptoras de electrones o huecos. Es la parte medular del dispositivo, ya que el color que emiten los OLEDs depende del Band gap (HOMO-LUMO) del material orgánico.¹⁹

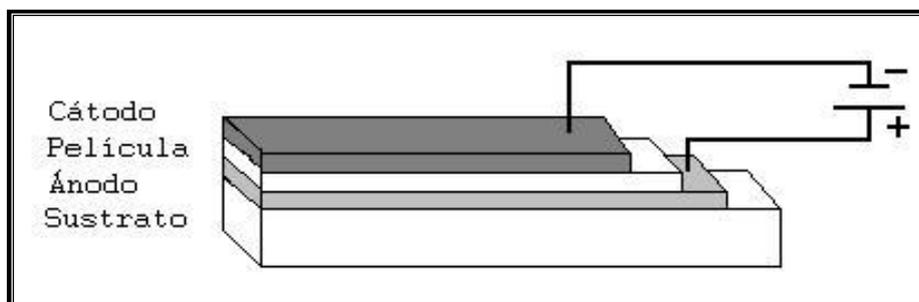


Figura 1.8 Componentes que constituyen un OLED.

3.8 Funcionamiento de un OLED

En la **figura 1.9** se puede observar la operación de un dispositivo OLED en polarización directa, en ella se enumeran los pasos a seguir del fenómeno de electroluminiscencia: 1) inyección de los portadores de carga, 2) transporte de los portadores de carga 3) formación del excitón y 4) decaimiento del excitón. Por otro lado se muestran los elementos que integran el mecanismo de electroluminiscencia: ϕ_A : función de trabajo del ánodo, ϕ_C : función de trabajo del cátodo, ϕ_h : barrera de inyección de huecos, ϕ_e : barrera de inyección de electrones, ϕ_b : V voltaje integrado, V voltaje efectivo a través de la capa orgánica, q : carga elemental. Ahora bien, el funcionamiento de un dispositivo OLED se da cuando es sometido a una polarización donde portadores positivos son inyectados por el ánodo [1] y dicha inyección depende de la diferencia de energía entre la función de trabajo del ánodo [ϕ_A] y el nivel HOMO del material orgánico. Por otro lado, los portadores negativos son inyectados por el cátodo [1] y dependen de la diferencia de energía entre la función de trabajo del cátodo [ϕ_C] y el nivel LUMO del material orgánico. Una vez que los portadores son inyectados en el material orgánico son transportados por la aplicación de un campo eléctrico hacia el electrodo contrario [2], en el momento de encontrarse hueco-electrón, catión-anión se relajan creando un excitón singulete [3] y posteriormente se da un decaimiento energético provocando una emisión de luz [4].^{4,17,19, 20}

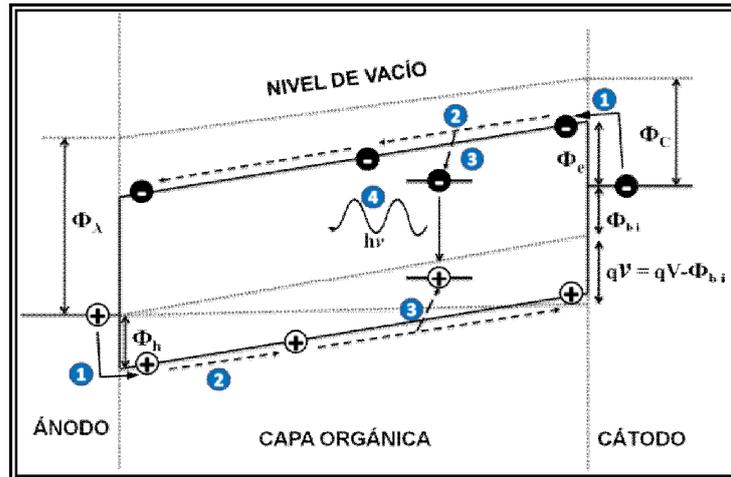


Figura 1.9 Mecanismo de electroluminiscencia de un OLED operando en polarización directa.²¹

3.9 Características de películas orgánicas para un OLED

Las películas orgánicas pueden presentar ciertas características con base en los requerimientos necesarios para la fabricación de un dispositivo OLED, a continuación se enlistan estas características:²²

- 1.- Espesor nanométrico entre 50-150 nm, con una topografía homogénea de baja rugosidad. Películas con espesores menores resultan irregulares en la superficie, favoreciendo cortos circuitos por la presencia de hoyos en la topografía. Por otro lado, películas muy gruesas, benefician fenómenos de re-absorción de luz dentro de la película.
- 2.- Buena estabilidad termomecánica. Es necesario que la película conserve sus propiedades morfológicas después del proceso de evaporación del cátodo.
- 3.- Transparente o semitransparente. En todo el interior de la película ocurren recombinaciones de cargas y emisión de fotones, si la película es opaca, los fotones producidos en el interior de la película serán re-absorbidos.

4.- Libre de defectos cristalinos. La presencia de defectos cristalinos puede reducir la movilidad de cargas, así como favorecer fenómenos de dispersión de luz dentro de la película.

5.- Orientación molecular adecuada. La movilidad de cargas en polímeros semiconductores se lleva a cabo por el flujo de cargas a lo largo de la cadena y por el salto de electrones entre cadenas. Idealmente, el flujo electrónico debe estar orientado en dirección perpendicular a los electrodos, de tal forma que la recombinación de huecos y electrones sea más probable.^{22,23}

3.10 Técnicas de depositación de películas.

Con la finalidad de obtener películas delgadas de escala nanométrica, se han desarrollado diversas técnicas que permiten la depositación del compuesto orgánico sobre un sustrato predeterminado, mediante las cuales es posible obtener películas uniformes, homogéneas, de espesor controlado y con buena calidad óptica. Entre las técnicas existentes para la formación de estas películas encontramos: *Spin coating*, evaporación a alto vacío, *Langmuir-Blodgett* y/o Inmersión o auto ensamblaje por adsorción.^{6,17}

Spin coating o recubrimiento por centrifugación. Consiste en depositar gotas de una solución conteniendo el material sobre el sustrato y someter a una rotación controlada para conseguir un revestimiento fino y homogéneo sobre el sustrato. Esta técnica generalmente es la más sencilla y rápida de llevar a cabo, obteniendo películas nanométricas de morfología bastante plana, esta técnica depende principalmente del disolvente utilizado, la concentración del material y de las revoluciones a las cuales gire el equipo. Su principal inconveniente es que los materiales forman agregados insolubles, característica que es muy común con los sistemas conjugados aromáticos y rígidos.

Evaporación al alto vacío. La técnica consiste en transformar el material en estado sólido a fase de vapor empleando temperaturas muy elevadas, estas moléculas de vapor atraviesan el espacio existente entre la fuente y el sustrato depositándose en este último por condensación y formándose una película de espesor controlado. Esta técnica es ideal para películas monomoleculares que requieren una excelente organización molecular.

Langmuir-Blodgett. Esta técnica permite formar nanopelículas capa por capa manipulando las moléculas casi individualmente permitiendo el control sobre su espesor y orientación molecular. El principio de elaboración de películas por esta técnica consiste, inicialmente, en la depositación de un compuesto anfifílico (previamente disuelto en un solvente volátil) sobre una fase acuosa, posteriormente, cuando el solvente se ha evaporado, las moléculas orgánicas son “comprimidas” para formar una película, la cual es transferida a un sustrato. Por esta técnica es posible obtener diferentes conformaciones multicapa, dependiendo de las interacciones entre la parte polar y no-polar de las moléculas, así como de la naturaleza del enlace entre la primera capa y la superficie del sustrato. Con ello pueden elaborarse películas con un alto ordenamiento molecular a partir de la depositación sucesiva de monocapas del material.

Inmersión o técnica de auto ensamblaje. Esta técnica se basa en la atracción iónica, la reactividad y/o afinidad que poseen los grupos funcionales por la composición química del sustrato para la formación de capas monomoleculares formadas sobre un sustrato, a partir de la inmersión de éste en una solución del material orgánico que puede ser un polielectrólito que favorecería la formación de películas multicapas.²⁵

3.11 Moléculas orgánicas para OLEDs

El uso de moléculas orgánicas de bajo peso molecular como la 8-hidroxiquinolina aluminio (Alq_3), pura o dopada, la [*N*-*p*-metoxifenil-*N*-fenil]-*p*-metoxifenilestirilamina (SA), difenil-*p*-[*t*-butilfenil-1,3,4-oxadiazol] (PBD), (4-(dicianometileno)-2-metil-6-[*p*-(dimetilamino)estiril]-4H-pirano) (DCM), *N,N'*-bis[3-metilfenil]-*N,N'*-difenilbenzilidieno (TPD) (figura 1.10) muestra que es posible elaborar películas delgadas con la finalidad de construir diodos electroluminiscentes de mayor eficiencia y con bajos voltajes de operación.^{15,17}

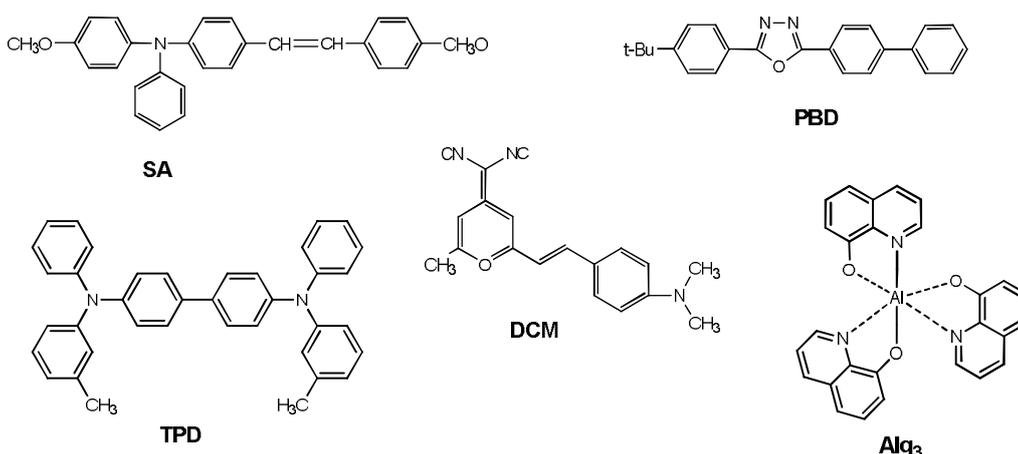


Figura 1.10 Estructuras de materiales de bajo peso molecular empleados en OLEDs.

En 1977 se descubrieron los polímeros semiconductores y a principios de los 1990 se reportó que a partir de los polímeros conjugados de tipo poli(*p*-fenilenvinilideno) era posible la elaboración de dispositivos electroluminiscentes que emplean voltajes de operación menores de 10V. Las moléculas de pequeño peso molecular también han experimentado grandes avances.

Estos materiales no poliméricos, como por ejemplo el 1,3,5-tris(*N*-fenilbencimidazol-2-il)benzeno (TPBI) y el 3-fenil-4-(1'-naftil)-5-fenil-1,2,4-triazol (TAZ) se han empleado como transportadores (atractores) de electrones. Estas moléculas presentan un *gap* de 3.5-4.0 eV, y emiten en la región del rojo y el verde. Por otra parte, se han usado como transportadores de huecos (donación de electrones con la consiguiente formación de cationes) moléculas como 4,4'-bis(9-carbazolil)-bifenil (CBP) y el 4,4'-bis(9-carbazolil)-2,2'-dimetil-bifenil (CDBP), **figura 1.11.**¹⁵

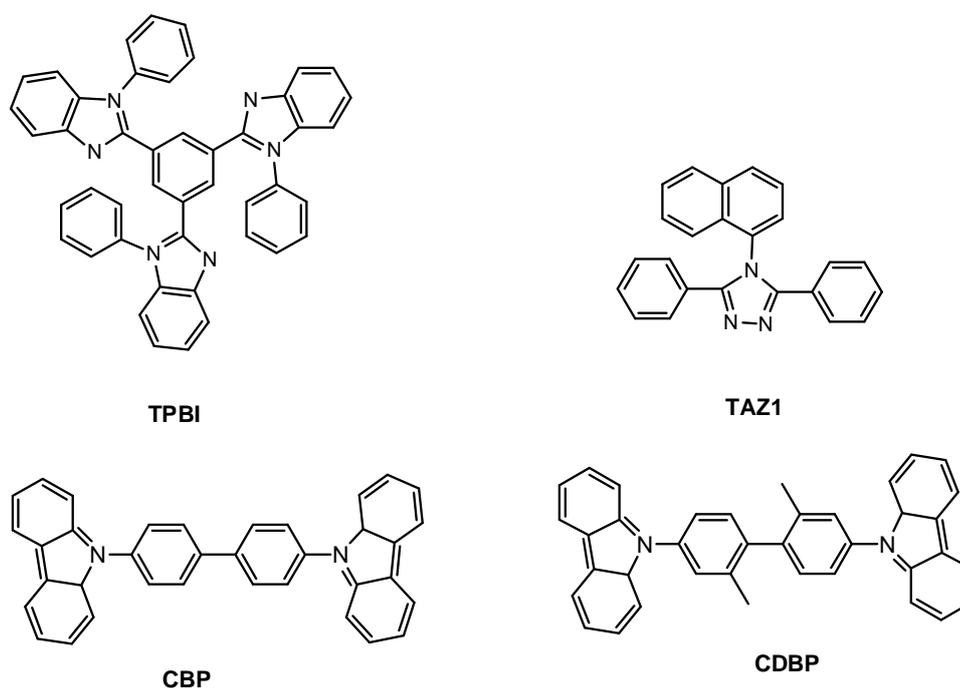


Figura 1.11 Transportadores de huecos (electro atractores, TPBI y TAZ) y transportadores de huecos (electro donadores, CBP y CDBP).

Como dopantes fluorescentes en la región del verde se han usado quinacridonas como la DMQA (las patentes de los derivados de estos compuestos pertenecen a Kodak®) y compuestos de diaminoantraceno, **figura 1.12**.

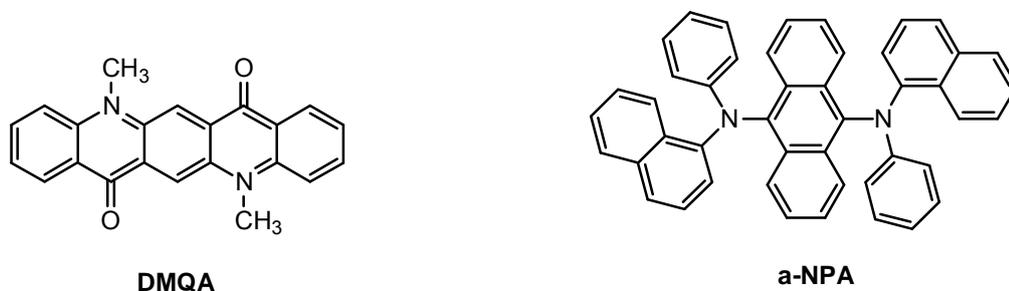


Figura 1.12 Dopantes fluorescentes en el verde.

Como dopantes fluorescentes en la región del rojo se han usado compuestos piranoides, poliacetilenos, quelatos metálicos y emisores del tipo *push-pull* como el bis-estirilnaftaleno-1, 10-diciano-sustituido, BSN, **figura 1.13**.

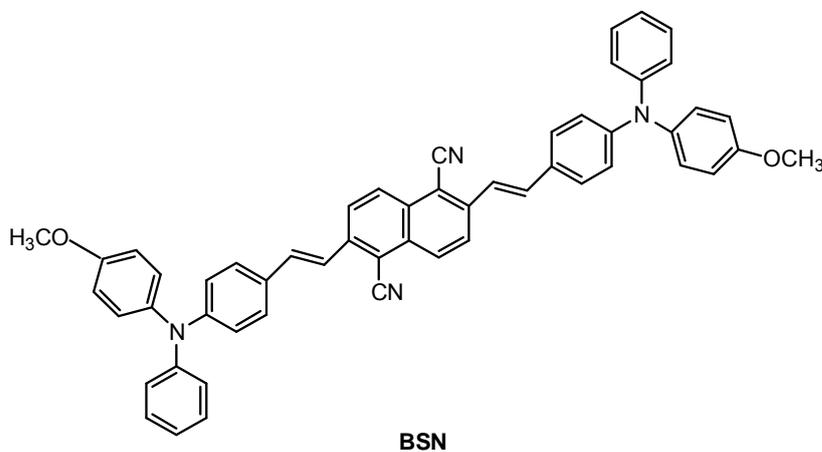


Figura 1.13 Dopante fluorescente en el rojo con configuración *Push-Pull*.

Se han usado derivados de antraceno como el perileno y su derivado TBP como emisores fluorescentes en la región del azul debido a su excelente estabilidad y pureza de color; otros compuestos usados son fenantrolinas, como la BCP y algunos quelatos metálicos como el compuesto de boro 5,5'-bis(dimesitilboril)-2,2'-bitiofeno, BMB-2T, **figura 1.14.**¹⁵

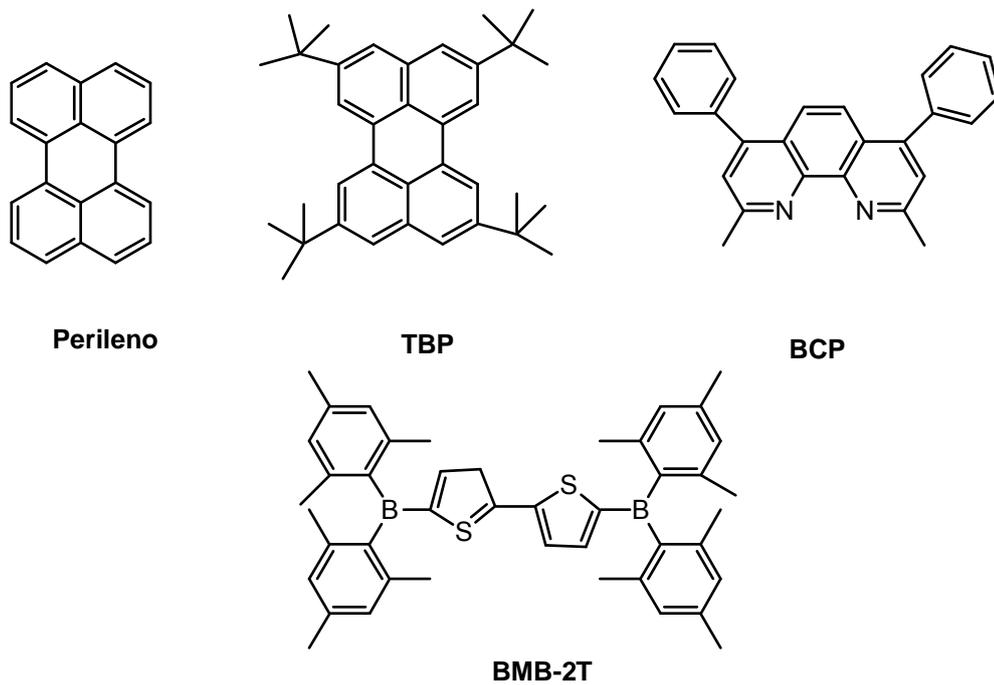


Figura 1.14 Dopantes fluorescentes en el azul.

De igual manera se han utilizado películas nanométrica de oligómeros de tipo oligo-*p*-fenilenvinilidenos (OPVs) con sustituyentes del tipo alcóxi o alquilo (**Figura 1.15 a y b**) depositadas como una capa delgada mediante una solución precursora o por sublimación.

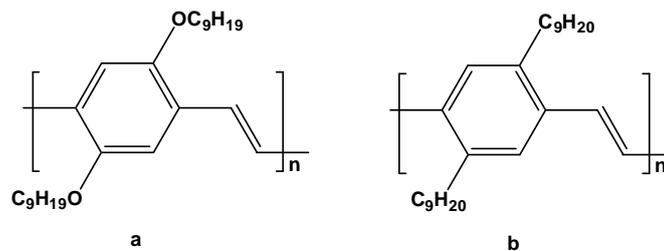


Figura 1.15 OPVs con sustituyentes de tipo a) alcóxi b) alquilo.

En algunas moléculas, oligómeros y polímeros conjugados depositadas con alto grado de orden molecular (películas delgadas homogéneas) el hueco y el electrón están localizados en la misma molécula, por lo que pueden recombinarse formando especies neutras excitadas llamadas excitones que son responsables de la emisión de luz cuando regresan a su estado basal.

Por otro lado, recientemente D.P. Medialdea y colaboradores²⁶ han reportado estudios utilizando PEDOT [(Poli(3,4-etilenodioxitiofeno) poli(estirenosulfonato))] como un material inyector de huecos en OLEDs. Para analizar la alineación de las capas de dos cristales líquidos (Chisso 4001 que es una mezcla antiferroeléctrica y K15 o CB5 que es un cristal nemático) se vió una marcada asimetría en su respuesta electroóptica, así como la posibilidad de ser un material que remplace al ITO como inyector de huecos, aplicado a materiales de plástico o cuarzo con la finalidad de obtener materiales de bajo costo. Por otro lado en el mismo año 2009 Guang-Feng Wang y colaboradores, realizan estudios utilizando PEDOT modificado con dimetilsulfóxido en PET logrando un aumento considerable en la conductividad eléctrica y presentando un alto rendimiento comparado con los OLEDs a base de ITO.²⁷

3.12 Hipótesis

Los oligómeros del tipo fenilenvinilideno portadores de quinolinas son materiales semiconductores, los cuales en función de la longitud de la cadena conjugada se puede modular la longitud de onda de emisión. La terminación del grupo funcional bromo o acetal es de gran importancia para la formación de nanopelículas con buena calidad óptica; requisito indispensable para el desarrollo de Diodos electroluminiscentes. La voltimetría cíclica permite determinar los valores HOMO y LUMO de los materiales, los cuales son indispensables para plantear un diagrama de energías, necesario para explicar el desempeño de los materiales en los dispositivos optoelectrónicos.

3.13 Objetivo

3.13.1 Objetivo general

Sintetizar moléculas conjugadas de tipo (*p*-fenilenvinilideno) portadoras de quinolinas con terminaciones bromo y acetal e investigar sus propiedades ópticas, eléctricas y electroquímicas con la finalidad de desarrollar diodos emisores de luz.

3.13.2 Objetivos específicos

- Sintetizar moléculas conjugadas de tipo (*p*-fenilenvinilideno) portadoras de quinolinas Pen-Br y Hep-Ac con terminaciones bromo y acetal, mediante reacciones de condensación Knoevenagel, Wittig y de acoplamiento tipo Heck.
- Caracterizar químicamente mediante resonancia magnética nuclear de protón y carbono, espectroscopía Infrarroja y análisis elemental.
- Caracterizar ópticamente el pentámero (Pen-Br) y heptámero (Hep-Ac) por espectroscopía UV-Vis y fluorescencia en solución y en película.

- Caracterizar morfológicamente las películas elaboradas con el Pen-Br y Hep-Ac por microscopía de fuerza atómica y microscopía confocal de barrido.
- Elaborar diodos semiconductores con los compuestos Pen-Br y Hep-Ac y caracterizar sus propiedades eléctricas mediante las gráficas de densidad de corriente en función del voltaje.

3.14 Justificación

Dispositivos optoelectrónicos como transistores, sensores, celdas solares y diodos electroluminiscentes son algunas de las potenciales aplicaciones que presentan los polímeros y oligómeros conjugados, y se han convertido en tema de estudio debido a sus propiedades de conducción y emisión de luz, por lo que varios investigadores se han dado a la tarea de sintetizar nuevas moléculas conjugadas y realizar los estudios correspondientes de las propiedades optoelectrónicas con la finalidad de mejorar sus propiedades químicas, físicas, ópticas y electrónicas. Los diodos electroluminiscentes orgánicos (OLED)s, constituyen una clase de dispositivo especialmente importante debido a su factibilidad de ser parte activa de paneles luminosos multicolores para pantallas planas de despliegue visual (pantallas de televisores), así como aquellos que son de tipo portátil como cámaras digitales, teléfonos celulares, computadoras, etc., campo que actualmente está ocupado por la tecnología de cristales líquidos no emisores. La tecnología basada en OLEDs muestra colores más brillantes, mayor contraste, exhibe amplios ángulos de visión, menor consumo de energía y flexibilidad mecánica comparada con otras tecnologías, por lo que la implementación de OLEDs en artículos comerciales ofrece, además de las características ya mencionadas, atractivas ventajas al simplificar el proceso y reducir los costos de manufactura mediante el reemplazo de la fuente de iluminación, asimismo, con la incorporación de un OLED linealmente polarizado se eliminarían los polarizadores, por lo que la eficiencia, brillo y resolución sería

mejorada. Cabe mencionar que el principal obstáculo que hay que superar para la aplicación comercial de los OLEDs consiste en la optimización de la recombinación radiativa y las características de transporte de carga para alcanzar altas eficiencias de electroluminiscencia y largos tiempos de vida.

Por otro, lado la incorporación de capas fotomoduladoras en diodos multicapas puede incrementar la eficiencia del dispositivo hasta 40 veces, se requiere una mayor complejidad de fabricación del dispositivo al tener que depositar varias capas de diferentes materiales y evitar los problemas posibles en las diferentes interfaces. Por lo tanto, una alternativa es incorporar en una sola molécula las dos unidades (emisora e inyectora) de electrones. Por lo que el presente trabajo propone la síntesis de dos nuevas moléculas conjugadas que puedan combinar estructuras del tipo fenilenvinilideno con quinolinas lo que mejora sus propiedades de transporte de electrones debido a que moléculas derivadas de quinolinas, poli(quinolinas), son utilizadas en la inyección de electrones y al combinarlas con estructuras del tipo fenilenvinilidenos en una sola molécula permitirá una elevada eficiencia de los diodos El incorporar quinolinas en moléculas fenilenvinilideno que son los materiales más empleados en diodos, con la ventaja de poder ser moldeados y procesados a bajos costos, para ello, aparte de la síntesis de estos nuevos materiales se requiere identificar las características optoelectrónicas inherentes al sistema y establecer un vínculo entre la estructura y las propiedades de semiconducción que exhiben.

3.15 Referencias

1. Pope M., Kallmann H.P., Magnate P., *J.Chem. Phys.*, **1963**, 38, 2042-2043.
2. Shirakawa H., Louis E. J., MacDiarmid A. G., Chiang C. K. y Heeger A. J., *J.C.S. Chem. Comm*, **1977**, 578-580.
3. Tinoco, Mauricio D. Carbajal, **2001**, *Vol. 20*, 43-46.
4. Burroughes J. H, Bradley D. D. C., Brown A. R., Marks R. N., Mackay K., Friend R. H., Burns P. L., Holmes A. B., *Nature*, **1990**, 347, 539-541.
- 5 a) Hudson A. J. y Weaver M. S., John Wiley & Sons, **2000**, 365-398. b) Campbell J. y Malliaras G. G., *Wiley-VCH*, **1999**, 411-461. c) Greiner A., *Polym. Adv. Technol.*, **1998**, 9, 371. d) Mitschke U. y Bäuerle P., *J. Mater. Chem.*, **2000**, 10, 1471. f) Rees I. D., Robinson K. L., Holmes A. B., Towns C. R. y O'Dell R., *MRS Bulletin*, 2002, 451-455. g) Reyes V. I., *UAEH*, **2007**, Tesis de doctorado.
6. Arias E., Moggio I., Navarro D., Romero J., Larios L., Le Moigne J., Guillon D, Maillou T., Gonzalez V. y Geffroy B, *Revista de la Sociedad de Quimica de México*, **2002**, *Vol. 46*, 1, 23-31.
7. Bautista M. M. T., CIQA, **2006**, Tesis Maestría.
8. Wade L. G., *Quimica Orgánica*, Prentice-Hall, **1993**.
9. Tappens P.E., *Física: Conceptos y aplicaciones*, McGraw-Hill, **1989**.
10. Cabriales G. R. C., *Ingenierías*, **2004**, Vol. VII, 23, 12-16.
11. Durango L. G., *Electrónica orgánica*, Medellín Colombia : Universidad Pontificia Bolivariana , **2005**.

12. Castro-Beltrán R., Ramos-Ortiz G., Jim C.K.W., Maldonado J.L., Haubler M., Peralta-Doínguez D., Meneses-Nava M.A., Barbosa-García O., y Tang B.Z. *Appl. Phys*, **2009**, 97, 489-496.
13. Marder R.J., *Chem*, **2009**, 19, 7392-7393.
14. http://www.phys.lsu.edu/jarrell/COURSES/ELECTRODYNAMICS/Student_Projects/soy/song.pdf.
15. Lakowicz, Joseph R, *Pinciples of Fluorescence Spectroscopy*, Springer, University of Maryland School of Medicine Baltimore, **2006**, MD 21201.
16. a) García P. A., *Curso optoelectrónico*, Instituto Tecnológico de San Luis Potosí. b) De-wei Z., Shu-fang S., Su-LING Z. y Zheng X., *Optoelectronics*, **2007**, Vol. 3, No.2, 99-102.
17. a)Chamorro P. P., Gil J. M., Martín R. P. y Navas G. L. M., *Fundamentos de la tecnología OLED*, Universidad de Valladolid, **2008**. b) Godlewski J.y Obarowska M., *Opto-Electron.*, 2007, *Rev. 15*, No. 4, 179-183.
18. a)Yu. G., Zhang C. y Heeger J., *Appl. Phys. Lett.*, **1995**, 64, 1540. b) Yu G., Gao J., Hummelen J. C., Wuld F. Y., *Science*, **1995**, 270, 1789
19. Friend R. H., Gymer R. W., Holmes A. B., Burroughes J. H., Marks R. N., Taliani C., Bradley D. D. C., Dos Santos D. A., Brédas J. L., Logdlund M., Salaneck R., *Nature*, **1999**, 397, 121.
20. Gu T., Ceroni P., Marconi G., Armaroli N., Nierengarten J-F., *J. Org. Chem.*, **2001**, 66, 6432-6439.
21. Abhishek P. Kulkarni, Christopher J. Tonzola, Amit Babel y Samson A. Jenekhe, *Chem Mater.*, **2004**, 16, 4556-4573.

-
22. Hudson A. J. y Weaver M. S. *Organic Electroluminescence, Functional Organic and Polymeric Materials.*, John Wiley & Sons, **2000**, 365-398.
23. Greiner A., *Polym. Adv. Technol.*, **1998**, 9, 371.
24. Castruita de León G., CIQA, **2010**, Tesis Doctorado.
- 25 a) Petty M. C., *Organic Thin-Film Deposition Techniques*, En: “Functional Organic and Polymeric Materials”, John Wiley & Sons, E.U.A., **2000**, 7-30. b) García B. P., UAEH, **2010**, Tesis de licenciatura.
- 26 Medialdea D.P., Bennis N., Cerrolaza B., Quintana X., Otón J.M., Arredondo B., Romero B. y Geday M.A., *Opto Electron.*, **2009**, 17, No. 1, 78–83.
- 27 Guang-Feng W., Xiao-Ming T., Xin J. H. y Fei B., *Nanoscale Res*, **2009**, 4, 613–617.

2. DESARROLLO EXPERIMENTAL

Este capítulo se encuentra dividido en 6 secciones principales. En la sección **2.1** se muestra una lista del material empleado durante la parte experimental de esta investigación, de igual manera se hace una descripción de los equipos utilizados para realizar la caracterización química, óptica, electroquímica y morfológica de los compuestos de estudio. Las propiedades físicas de los reactivos y los solventes ocupados durante la síntesis química, la caracterización y la elaboración del dispositivo optoelectrónico OLED se presenta en la sección **2.2**. Ahora bien, el procedimiento que se siguió para la síntesis de cada uno de los compuestos, así como los resultados obtenidos en la caracterización química, y propiedades físicas se detalla en la sección **2.3**. Se describen las actividades realizadas para la caracterización química, óptica, electroquímica en solución de los compuestos de estudio en el apartado **2.4**. En la parte **2.5** se describe el procedimiento para realizar y caracterizar las películas realizadas de los compuestos sintetizados. Por último, en la sección **2.6** se denota paso a paso la elaboración y caracterización del dispositivo optoelectrónico OLED.

2.1 Material y equipo

Material

Agitador magnético	Matraz aforado de 10 y 50 mL
Canúlas	Matraz balón de dos bocas de 100 mL
Columna para cromatografía	Matraz balón de una boca de 100 y 250 mL
Embudo de separación de 250 mL	Matraz Erlenmeyer de 125 y 250 mL
Embudo de talle largo	Parrilla de agitación
Gradilla	Pesa-muestra
Jeringa de vidrio de 5 mL	Pipetas Pasteur

Equipo

- Centrifuga Biohazard Cole Parmer 2624.
- Electrómetro *Keithley 651*.
- Espectrofluorímetro *Perkin Elmer LS50B*, equipado con polarizadores de excitación y emisión. Los espectros de emisión de los compuestos de estudio fueron obtenidos en solución y película empleando cloroformo como solvente y empleando longitudes de onda de excitación de 10 nm por abajo y por arriba de la longitud de onda del pico máximo de absorción.
- Espectrofotómetro UV-Vis *Shimadzu 2401PC*, con un rango de detección de 190 a 800 nm equipado con un portamuestras para líquidos y para películas.
- Espectrómetro de RMN ^1H y ^{13}C Varian 400. En la obtención de los espectros de resonancia magnética se utilizó como disolvente cloroformo- d_7 y, como referencia interna, tetrametilsilano (TMS, $\delta= 0$ ppm).
- Perkin Elmer 2000 FT-IR
- Evaporadora Intercovamex TE18P, utilizada para la depositación del cátodo (aluminio).
- Fusiómetro Mel-Temp 1877081153430.
- Lámpara UV-Vis spectroline1439067.
- Microscopio *Digital Instruments* (Microscopía de fuerza atómica (AFM)), 3100 en la modalidad *tapping*, a una velocidad de barrido de 0.3 Hz.
- Microscopio Laser Confocal de Barrido Carl-Zeiss LSM Pascal 5.
- Perfilómetro *Tencor Instruments Alpha Step 200* a una velocidad de barrido de 50 $\mu\text{m/s}$ y una fuerza del estilete de 5 mg, proporcionando datos con una precisión de ± 5 nm, equipo utilizado para la determinación del espesor de las películas depositadas sobre sustratos de vidrio por SC.

- Potenciostato/Galvanostato *ACM Gill AC* con un electrodo de referencia de calomel *Accumet*, provisto de un sistema de tres electrodos: un electrodo de referencia de calomel saturado (Ag/AgCl), un electrodo auxiliar de platino y un electrodo de trabajo de grafito y como electrolito Hexafluorofosfato de tetrabutilamonio (Fluka 86879).
- Rotavapor SEV D402-2.
- *Spin-coating*, (SC) Lite, modelo WS-400B-6 NPP/Lite. Las películas se obtuvieron empleando una velocidad de centrifugado de 2000 rpm por 20 segundos.

2.2 Reactivos y disolventes

Los reactivos fueron empleados tal y como se recibieron, sin realizar alguna purificación adicional.

Tabla 2.1 Reactivos empleados para el desarrollo de la etapa experimental.

Reactivo	Fórmula Química	Peso molecular g/mol	Marca	Pureza %
6-bromo-2-metilquinolina	C ₁₀ H ₈ BrN	222.8	Aldrich	97
Acetato de paladio II	(C ₂ H ₃ O ₂) ₂ Pd	224.49	Aldrich	99.9
Anhídrido acético	(CH ₃ COO) ₂ O	100.09	Analytyka	99.4
Bromuro de metiltrifenilfosfina	CH ₃ P(C ₆ H ₅) ₃ Br	357.24	Aldrich	98
Etilenglicol	OHCH ₂ CH ₂ OH	62.07	Analytyka	98.5
Hexafluorofosfato de tetrabutilamonio	C ₁₆ H ₃₆ F ₆ NP	387.43	Fluka	----
Tereftaldicarboxaldehído	C ₈ H ₆ O ₂	134.13	Analytyka	99
Terbutóxido de potasio	C ₄ H ₉ KO	112.22	Analytyka	95
Triortotolilfosfina	C ₂₁ H ₂₁ P	304.38	Analytyka	97
Ácido <i>p</i> -toluensulfónico	C ₇ H ₈ O ₃ S	172.2	Aldrich	----

Los disolventes fueron adquiridos grado técnico. El THF y el tolueno fueron secados con Na/benzofenona, la trietilamina fue secada con KOH, todos bajo atmósfera de argón.

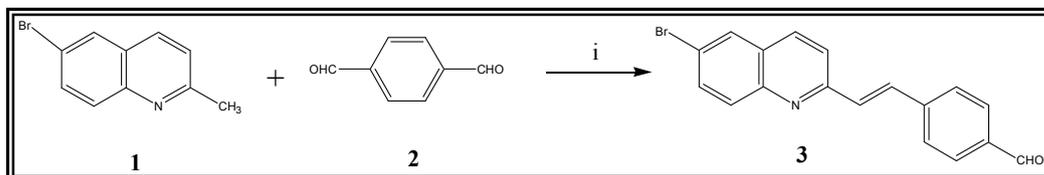
Tabla 2.2 Disolventes empleados para el desarrollo de la etapa experimental.

Disolvente	Fórmula Química	Peso molecular g/mol	Punto de ebullición ° C
Cloroformo	CHCl ₃	119.38	61
Diclorometano	CH ₂ Cl ₂	84.93	41
Hexano	C ₆ H ₁₄	86.18	69
Metanol	CH ₃ OH	32.04	65
Tetrahidrofurano	C ₄ H ₈ O	72.11	65
Tolueno	C ₆ H ₅ CH ₃	92.14	111
Trietilamina	C ₆ H ₁₅ N	101.19	90

2.3 Síntesis de oligómeros Pen-Br y Hep-Ac

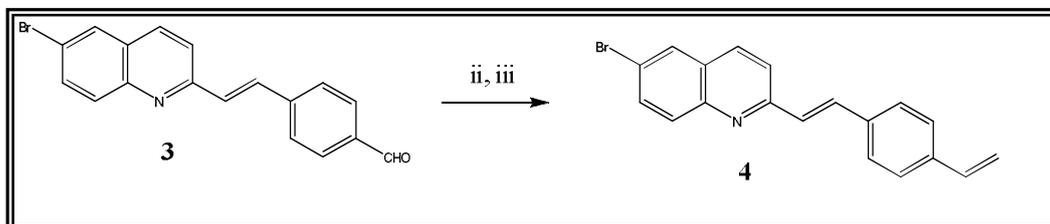
En el presente trabajo se reporta la síntesis selectiva paso a paso de compuestos conjugados de tipo fenilvinilideno portadores de quinolinas OPV-Qn con terminaciones de tipo bromo (Pen-Br) y acetal (Hep-Ac). Las reacciones involucradas para la formación de los productos fueron de tipo condensación de Knoevenagel, Wittig y de acoplamiento tipo Heck.¹⁻³ Cada una de las reacciones se describen a detalle en esta sección, así como algunas propiedades físicas de los compuestos obtenidos.

2.3.1 Síntesis de 4-(6-bromoquinolin-2-viniliden)benzaldehído



A un matraz balón de 100 mL se le colocó un refrigerante con la finalidad de condensar el disolvente al mantener la reacción en reflujo, se disolvieron 1.0000 g (0.0045 mol) de 6-bromo-2-metilquinolina (**1**), 2.4100 g (1.0180 mol) de tereftaldicarboxaldehído (**2**) en 5 mL de anhídrido acético (i). La reacción se dejó bajo calentamiento, a reflujo (120-130 °C) y agitación durante 4 h. Posteriormente, se dejó que la mezcla alcanzara la temperatura ambiente y se adicionó en hielo con la finalidad de retirar el anhídrido acético. Se filtró y lavó con metanol frío. Se obtuvieron 1.52 g (79.3 %) de un polvo color crema con un punto de fusión (**p.f.**) de 198 °C. **FT-IR** (KBr) [cm^{-1}]: $\nu(\text{C-H, aromáticos})$ 3055; $\nu(\text{CHO})$ 1694; $\nu(\text{C=C, aromáticos})$ 1601. **$^1\text{H RMN}$** (400 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 10.24(s, 1H, CHO), 8.05(d, $J=8.58$, 2H₇), 7.65(d, $J=8.58$, 2H₅), 7.47(d, $J=16.26$, H₄), 7.75(d, $J=17.47$, H₃), 7.76(d, $J=7.98$, H₂), 7.78(d, $J=8.89$, H₁), 7.95(s, H₆), 7.91(d, $J=8.17$, H₈), 7.94(d, $J=7.18$, H₉). **Anexos 1.**

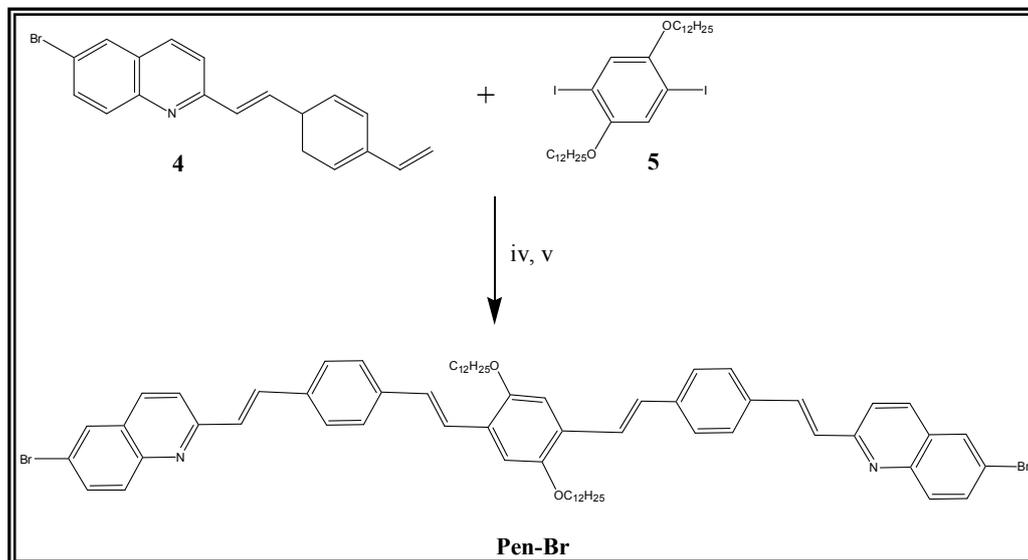
2.3.2 Síntesis de 4-(6-bromoquinolin-2-viniliden)estireno



En un matraz balón de 100 mL, se disolvieron 0.2000 g (0.0006 mol) de 4-(6-bromoquinolin-2-viniliden)benzaldehído (**3**) y 0.2112 g (0.0006 moles) de bromuro de metiltrifenilfosfina (**ii**) con 30 mL de tetrahidrofurano seco (THF) en atmósfera de argón. Se dejó durante 15 min la solución en hielo y agitación. Posteriormente se adicionó 0.1327 g (0.0012 mol) de terbutóxido de potasio (**iii**), cambiando la solución de coloración de amarilla a café. Se dejó el sistema en atmósfera de argón y agitación por 24 h a temperatura ambiente. Al término, la mezcla de reacción se filtró y evaporó el disolvente. El residuo se lavó tres veces con agua destilada y diclorometano, la fase orgánica se evaporó y el producto obtenido fue purificado por cromatografía en columna empacada con alúmina, utilizando como eluyente una mezcla de hexano (C₆H₁₄):cloroformo(CHCl₃) (9:1). Se obtuvieron 0.2017 g (100 %) con un **p.f.** 164 °C. **FT-IR** (KBr) [cm⁻¹]: ν(C-H, aromáticos) 3037; ν(C=C, aromáticos) 1615. **¹H RMN** (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 8.05(d, *J*=8.58, 2H₇), 7.65(d, *J*=8.58, 2H₅), 7.47(d, *J*=16.26, H₄), 7.75(d, *J*=17.47, H₃), 7.76(d, *J*=7.98, H₂), 7.78(d, *J*=8.89, H₁), 7.95(s, H₆), 7.91(d, *J*=8.17, H₈), 7.94(d, *J*=7.18, H₉), 6.73 (dd, *J*=17.61, H₁₀), 5.81(dd, *J*=17.60, H₁₁), 5.29(dd, *J*=10.91, H₁₂) .

Anexos 2.

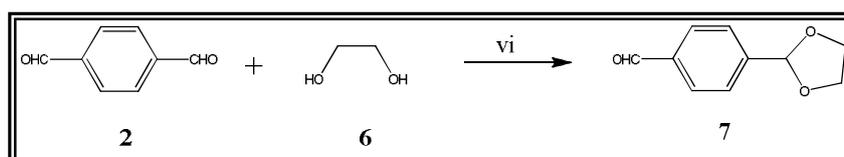
2.3.3 Síntesis de 1,4-bis(6-bromoquinolin-2-divinil)-2,5-bisdodeciloxibenceno (Pen-Br)



En un matraz balón de dos bocas de 100 mL se disolvieron 0.0519 g (0.0743 mmol) de 2,5-bisdodeciloxi-1,4-diyodobenceno (**5**), 0.0028 g (0.0003 mol) de acetato de paladio II (**iv**) y 0.0180 g (0.0003 mol) de triortotolilfosfina (**v**) en trietilamina Et₃N/THF 9:1 (25 ml) con agitación y atmósfera de argón a reflujo por 1 h (130 °C). En un matraz balón de 50 mL, se disolvieron 0.10 g (0.0003 mol) de 4-(6-bromoquinolin-2-viniliden)estireno (**4**), con 10 mL de THF en atmósfera de argón. Se paso gota a gota la solución de 4-(6-bromoquinolin-2-viniliden)estireno con ayuda de una cánula al matraz balón de dos bocas. Se dejó la mezcla de reacción en atmósfera de argón, agitación y reflujo por 48 h. El producto se precipitó con metanol y fue purificado por columna cromatográfica utilizando como fase estacionaria alúmina neutra y como eluente una mezcla de C₆H₁₄:CH₂Cl₂ (6:4), obteniéndose 0.0555 g (67%) de un polvo anaranjado con un **p.f.** de 207 °C. UV-vis (CHCl₃) 429 nm. Emisión (CHCl₃) 508 nm. **FT-IR** (KBr) [cm⁻¹]: ν(C-H, aromáticos) 3514; ν(C-H, alifáticos) 2959, 2931, 2873; ν(C=C, aromáticos) 1622. **¹H RMN** (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 8.05(d, *J*=8.58 2H₁), 7.95(s, 2H₃), 7.95(d, *J*=8.85, 2H₄), 7.78(d, *J*=8.92, 2H₂), 7.78(d, *J*=8.81, 2H₅), 7.72(d, *J*=15.95, 2H₇), 7.39(d, *J*=16.26, 2H₁₀), 7.66(d, *J*=17.01 2H₁₁), 7.58(d, *J*=7.67, 4H₈), 7.67(d,

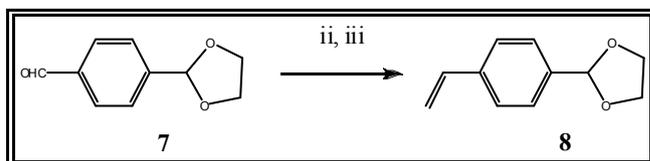
$J=8.71$, $4H_9$), $7.56(d, J=15.94, 2H_6)$, $7.28(s, 2H_{12})$, $4.08(t, J=6.48, 4H_{13})$, $1.91(q, J=6.97, 4H_{14})$, $1.58(m, J=9.50, 4H_{16})$, $1.24(m, 32H_{15})$, $0.87(t, J=6.74, 6H_{17})$.
 Espectro en discusión y resultados.

2.3.4 4-(1,3-dioxolan-2-il)benzaldehido



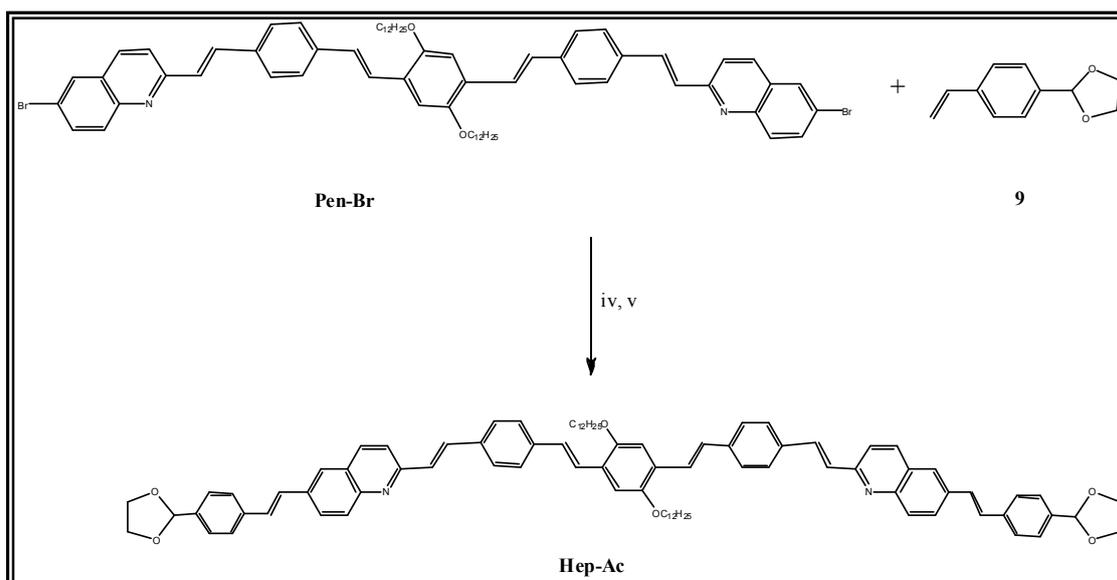
En un matraz balón de una boca de 100 mL se disolvieron 1.0000 g (0.0075 mol) de tereftaldicarboxaldehído (**2**), 0.4149 mL (0.0074 mol) de etilenglicol (**6**) y 0.0100 g (0.06 mmol) de ácido *p*-toluensulfónico (**vi**) en tolueno seco (50 ml). La mezcla de reacción se dejó en agitación bajo atmósfera de argón a reflujo por 48 h (140 °C). El producto se purificó a través de cromatografía flash empleando alúmina como fase estacionaria y hexano (C₆H₁₄) como eluyente. Obteniéndose 0.7819 g (59%) de un aceite amarillo. **FT-IR** (KBr) [cm⁻¹]: ν (C-H, aromáticos) 3054; ν (C-H, alifáticos) 2972, 2937, 2879; ν (CHO)1668; ν (C=C, aromáticos) 1612; ν (C-O) 1225. **¹H RMN** (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 9.96(s, H₁), 7.70(dd, $J=8.41$ 4H_{2,3}), 5.79(s, H₄), 4.00(m, 4H₅). **Anexos 3**

2.3.5 4-(1,3-dioxolan-2-il)estireno



En un matraz balón de 100 mL, se disolvieron 0.5000 g (0.0028 mol) de 4-(1,3-dioxolan-2-il)benzaldehído (**7**) y 1.0031 g (0.0028 moles) de bromuro de metiltrifenilfosfina (**ii**) con 30 mL de THF. La mezcla de reacción se dejó durante 15 min en agitación a 0 ° C. Posteriormente se adicionó 0.7878 g (0.0070 mol) de terbutóxido de potasio (**iii**). Se dejó el sistema en agitación por 24 h a temperatura ambiente bajo atmósfera de argón. Al término de la reacción se evaporó el disolvente y el residuo se disolvió en CHCl₃ y se lavó tres veces con agua destilada, el disolvente se evaporó y el producto obtenido fue purificado por cromatografía flash empleando alúmina como fase estacionaria y CH₂Cl₂ como eluyente. Obteniéndose 0.4928 g (100%) de un sólido ligeramente amarillo con un **p.f.** 138 °C. **FT-IR** (KBr) [cm⁻¹]: ν(C-H, aromáticos) 3055; ν(C=C, vinílico) 1715; ν(C-O) 1120. **¹H RMN** (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm): **RMN¹H** (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm) 7.70(dd, *J*=7.68 4H_{1,2}), 7.25(dd, *J*=17.95, H₃), 5.79(S, H₄), 5.73(d, *J*=16.76, H₅), 5.21 (d, *J*=10.14, H₆), 4.00(m, 4H₇). **Anexos 4**

2.3.6 Síntesis 1,4-bis[6-(1,3-dioxolan-2-il)quinolin-2-divinil]-2,5-bisdodeciloxibenceno (Hep-Ac)



En un matraz balón de dos bocas de 100 mL se disolvieron 0.3000 g (0.0017 mol) de 4-(1,3-dioxan-2-il)estireno (**9**), 0.4754 g (0.0004 mol) de Pen-Br, 0.0160 g (0.0017 mol) de acetato de paladio II (**iv**) y 0.1029 g (0.0017 mol) de triortotolilfosfina (**v**) en una mezcla de Et₃N/THF 8:2 (30 mL). Se dejó la mezcla en atmósfera de argón, agitación y reflujo por 48 h. El producto se disolvió en CH₂Cl₂ y se lavó tres veces con agua destilada, la fase orgánica se separó, evaporó y precipitó con metanol. Se obtuvieron 0.3898 g (75 %) de un sólido con un **p.f.** 198 °C UV-vis (CHCl₃) 438 nm. Emisión (CHCl₃) 508 nm. **FT-IR** (KBr) [cm⁻¹]: ν(C-H, aromáticos) 2931; ν(C-H, alifáticos) 2873; ν(C=C, aromáticos) 1720. **¹H RMN** (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 8.03(d, *J*=8.65 2H₁), 7.95(s, 2H₃), 7.95(d, *J*=8.85, 2H₄), 7.78(d, *J*=8.89, 2H₂), 7.78(d, *J*=8.81, 2H₅), 7.71(d, *J*=16.71, 2H₇), 7.38(d, *J*=16.25, 2H₁₀), 7.65(d, *J*=15.59 2H₁₁), 7.58(d, *J*=7.26, 4H₈), 7.67(d, *J*=8.71, 4H₉), 7.55(d, *J*=16.32, 2H₆), 7.43(d, *J*=16.40, 2H₁₈), 7.41(d, *J*=7.43, 4H₂₀), 7.32(d, *J*=7.43, 4H₂₁), 7.28(s, 2H₁₂), 7.16(d, *J*=16.98, 2H₁₉), 4.08(t, *J*=6.48, 4H₁₃), 1.91(q, *J*=6.97, 4H₁₄), 1.58(m, *J*=9.50, 4H₁₆), 1.24(m, 32H₁₅), 0.87(t, *J*=6.74, 6H₁₇). Espectro en discusión y resultados.

2.4 Métodos de caracterización

2.4.1 Caracterización química

La elucidación de la estructura de los compuestos sintetizados se llevó a cabo en un espectrómetro de RMN ¹H Varian 400. En la obtención de los espectros de resonancia magnética nuclear se utilizó como disolvente cloroformo-*d*₁ y como referencia interna tetrametilsilano (TMS, δ= 0 ppm). Los espectros de absorción UV-Vis en solución y en película se realizaron en un espectrofotómetro Shimadzu 2401. Los espectros de fluorescencia en solución y en película se realizaron en un equipo fluorímetro Perkin Elmer LS50B, excitando generalmente a 10 nm por debajo de la longitud máxima de absorción. Para las soluciones se empleó CHCl₃

y celdas de cuarzo. Películas nanométricas fueron preparadas mediante *spin coating* empleando sustratos de cuarzo.

2.4.2 Caracterización óptica

2.4.2.1 Determinación de epsilon (ϵ)

La determinación de ϵ , el cual relaciona el número de cromóforos formados con respecto a la conjugación, se calculó mediante la ley de Lambert-Beer, **ecuación 2.1**, la cual relaciona la intensidad de luz entrante en un medio con la intensidad saliente después de que en dicho medio se produzca absorción.

$$\epsilon = \frac{A}{c b} \quad \text{Ecuación 2.1}$$

Donde: A es la absorbancia dada del compuesto, c es la concentración de la solución del compuesto de estudio y b es la longitud atravesada por la luz en el medio (celda 1 cm).

2.4.2.2 Determinación de la brecha energética óptica

La brecha energética óptica se calculó a partir del inicio de las transiciones electrónicas mediante el trazo de una tangente en el espectro de absorción del material aplicando la **ecuación de Planck 2.2**

$$E_g \text{ óptico} = \frac{hc}{\lambda} \quad \text{Ecuación 2.2}$$

Donde la banda gap ($E_g \text{ óptico}$) representa la brecha energética entre los niveles HOMO y LUMO, h es la constante de Planck equivalente a $4.14 \times 10^{-15} \text{ eV*s}$, c es la velocidad de la luz en el vacío igual a $3 \times 10^8 \text{ m/s}$ y λ corresponde a la longitud

de onda en metros que se identifica al inicio del espectro de absorción al trazar una tangente curva-longitud de onda.⁴

2.4.2.3 Desplazamiento Stokes

El desplazamiento Stokes, **figura 2.1** se calcula con la finalidad de determinar la pérdida de energía no radioactiva durante la conversión interna, se calcula a través del inverso de la absorción menos el inverso de la emisión convirtiendo todo en cm^{-1} .

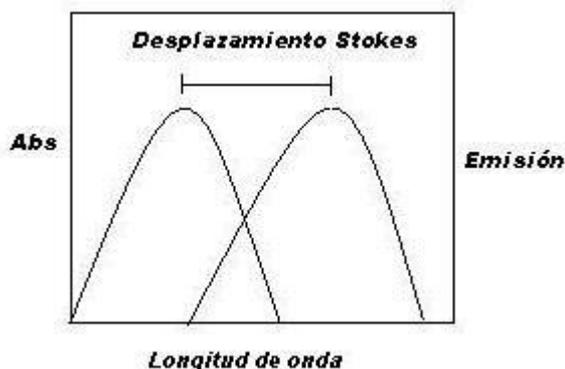


Figura 2.1 Esquema de desplazamiento Stokes

2.4.2.3 Determinación del rendimiento cuántico de fluorescencia en solución

Para calcular el rendimiento cuántico se empleó el método comparativo con sulfato de quinina en solución. El método involucra el uso de sulfato de quinina en H_2SO_4 0.1 M como estándar que presenta un $\phi_{\text{std}} = 0.546$. Por otro lado, se prepararon disoluciones en cloroformo de cada uno de los compuestos a evaluar procurando que la absorbancia a la longitud de onda máxima fuese menor a 0.1. Los espectros de fluorescencia se obtuvieron excitando a 347 nm para el estándar, así como a 10 nm por debajo del pico de máxima absorción para los materiales de estudio con una apertura de *slit* de excitación de 15 y de emisión de 2.5. La temperatura se mantuvo a 25 ± 0.2 °C empleando un baño de recirculación de agua. El rendimiento cuántico se determinó mediante la relación

de las áreas de fluorescencia del estándar y la muestra así como por sus respectivas absorbancias usando la ecuación 2.3.⁵

$$\phi_{\text{muestra}} = \phi_{\text{std}} \frac{F_{\text{muestra}} \cdot \text{Abs}_{\text{std}}}{F_{\text{std}} \cdot \text{Abs}_{\text{muestra}}}$$

Ecuación 2.3

Donde:

ϕ_{muestra} = rendimiento cuántico de la muestra.

ϕ_{std} = rendimiento cuántico del estándar.

$\text{Abs}_{\text{muestra}}$ =Absorbancia de la muestra.

Abs_{std} =Absorbancia del estándar.

F_{muestra} =Fluorescencia de la muestra.

F_{std} =Absorbancia del estándar.

η_{muestra} =índice de refracción del disolvente utilizado para la muestra $\text{CHCl}_3 = 1.4476$

η_{std} = índice de refracción del disolvente utilizado para el estándar $\text{H}_2\text{SO}_4 = 1.3342$.

2.5 Elaboración y caracterización de películas

2.5.1 Tratamiento superficial de sustratos de cuarzo e ITO

Con la finalidad de prever contaminaciones y mejorar el carácter hidrofílico de la película-sustrato se procedió a lavar los sustratos, lo cual consiste en sumergir los sustratos de cuarzo en una mezcla sulfo-crómica por 24 h, posteriormente se lavaron con abundante agua desionizada y se colocaron en un baño de ultrasonido por 5 min. Finalmente, los sustratos se secaron con aire y se colocaron en una estufa por 30 min a 60 °C.

Para el caso de sustratos de óxido de indio estaño (ITO) se limpiaron mediante lavados con hexano, diclorometano y metanol en ultrasonido con ciclos de 5 min con cada disolvente y posteriormente se dejaron secar en una estufa a 60 °C por 1h.

2.5.2 Depositación de la película orgánica por centrifugado

La deposición preliminar de las películas orgánicas por “*spin coating*” (SC) sobre cuarzo se realizó a partir de las soluciones de Pen-Br y Hep-Ac en cloroformo empleando concentraciones de 10 g/L, aplicando una velocidad de centrifugado de 2,000 rpm en un tiempo de centrifugado de 20 segundos. **Figura 2.2**

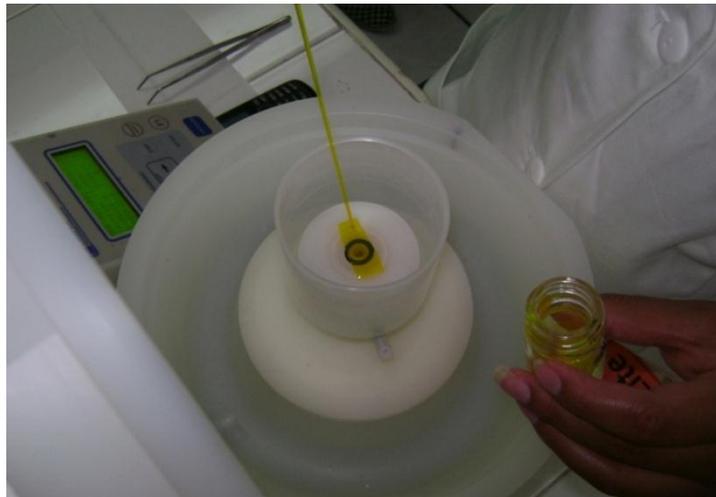


Figura 2.2 Depositación de la película orgánica por centrifugado.

2.5.3 Caracterización morfológica

Se midió el espesor de las películas depositadas por SC utilizando un Perfilómetro *Tencor Instruments Alpha Step 200* **figura 2.3**. Con un bisturí se hace una hendidura sobre la película en forma de cruz y se hacen cuatro barridos pasando por dicha hendidura. El espesor se determina calculando el promedio entre los valores de alturas obtenidos para las diferentes mediciones.

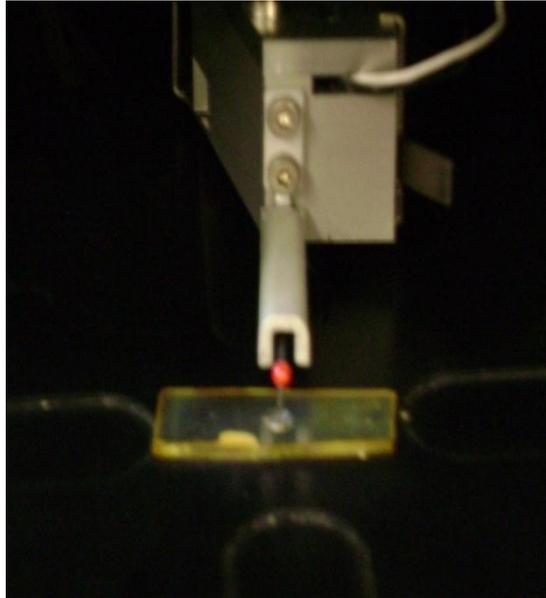


Figura 2.3 Perfilómetro *Tencor Alpha Step 200*.

Mediante microscopia de fuerza atómica se analizaron las películas depositadas sobre cuarzo utilizando un microscopio digital instruments 3100 en modalidad tapping a una velocidad de barrido de 0.2 Hz. De igual manera se utilizó un microscopio laser confocal de barrido Carl-Zeiss LSM con la finalidad de observar la morfología de las películas.



Figura 2.4 Microscopio digital instruments 3100.

2.6 Caracterización electroquímica

La caracterización electroquímica se llevó a cabo en un equipo Potenciostato/Galvanostato *ACM Gill A*, provisto de un sistema de tres electrodos: 1.- electrodo de referencia de calomel saturado (Ag/AgCl), 2.- electrodo contador de platino y 3.- electrodo de grafito en atmósfera inerte **figura 2.5**. Se colocaron los electrodos en una solución 0.1 M del compuesto en estudio y del electrolito (Hexafluorofosfato de tetrabutilamonio) en diclorometano, posteriormente se evaluó su potencial de oxidación-reducción de 3000 a -2000 mV.



Figura 2.5 a)Potenciostato/Galvanostato *ACM Gill* y b)Celda de trabajo.

El cálculo de la banda gab electroquímica ($E_{g_{elec}}$) se calculó por medio de los potenciales de oxidación y reducción de acuerdo con la **ecuación 2.4**.

$$E_{g_{elec}} = E_{red} - E_{ox}$$

Ecuación 2.4

Los niveles energéticos HOMO y LUMO se calcularon a partir de los potenciales de reducción y oxidación de los compuestos de estudio, utilizando como estándar el nivel de energía del ferroceno en el vacío 4.8 eV. **Ecuaciones 2.5.**⁶

$$E_{\text{HOMO}} = -E_{\text{ox}} + 4.8 \text{ eV}$$

$$E_{\text{LUMO}} = -E_{\text{red}} + 4.8 \text{ eV}$$

Ecuaciones 2.5

2.7 Elaboración y caracterización de diodos

2.7.1 Elaboración de OLEDs

La elaboración y diseño de los dispositivos OLEDs es de gran importancia y requirió de gran cuidado, con la finalidad de evitar un corto circuito y medir con mayor facilidad la respuesta del dispositivo. Previamente se hizo una litografía sobre los substratos de ITO, se protegió las áreas de interés con cinta canela y se eliminó el ITO de las áreas no deseadas por introducción de los sustratos en una solución ácida de HNO₃:HCl:H₂O, por repetidas ocasiones (máximo tres minutos) e inmediatamente después se lavó con abundante agua desionizada. Posteriormente, se desprende la cinta y se procede a realizar el lavado descrito en el punto 6.5.1. Se depositó una capa de poli(3,4-etilenedioxitiofeno) poli(estirensulfonato), (PEDOT:PSS) mediante *spin-coating* a 2000 rpm y consecutivamente se dejó secar a 60 °C por 1h. El material orgánico se depositó sobre la película de PEDOT:PSS por SC, y se dejó secar. Se procedió a limpiar con un hisopo y agua la superficie de la película de ITO. Finalmente se depositó aluminio como cátodo mediante una evaporadora marca Intercovamex TE18P a una velocidad de evaporación de 3 Å/s, y deteniendo la evaporación en 100 nm.

Figura 2.6

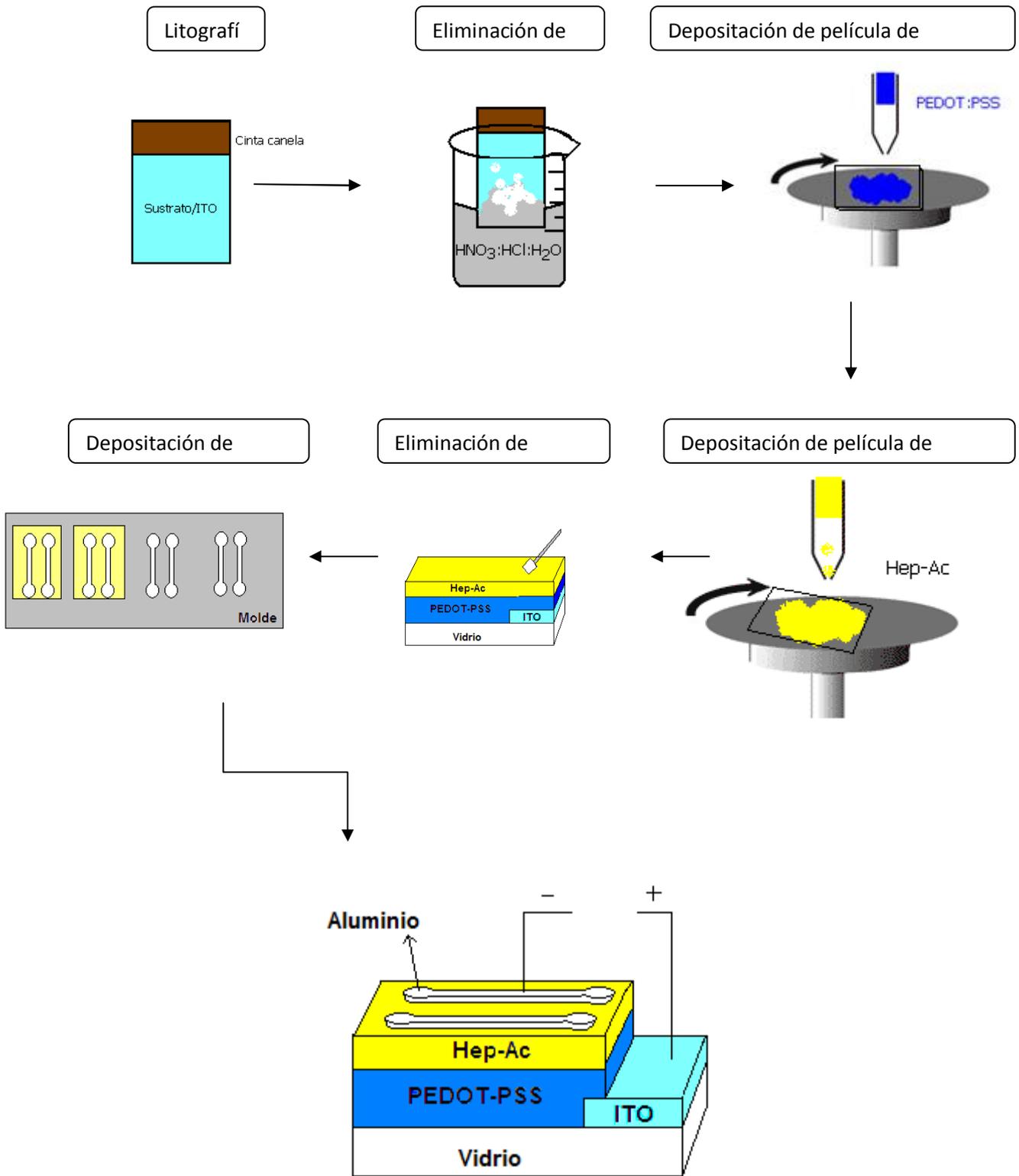


Figura 2.6 Elaboración y diseño de los dispositivos OLEDs.

2.7.2 Caracterización de OLEDs

La caracterización del dispositivo se llevó a cabo empleando un electrómetro Keithley 6517 A (**Figura 2.7**), encargado de suministrarle al diodo un potencial de 0 a 25 V en intervalos de 0.2 V con lo cual se obtuvo el perfil de corriente-voltaje (I vs V), con la finalidad de obtener el voltaje de encendido para evaluar el desempeño que muestra el dispositivo. Todas estas mediciones se llevaron a cabo en una cámara de humedad y atmósfera controlada.



Figura 2.7 Electrómetro Keithley 6517 A

2.8 Referencias

1. Bachowska B., Matusiak G., *Chemistry of Heterocyclic Compounds*, **2009**, Vol. 45, No. 1, 80-84.
2. Liang F., Chen J., Cheng Y., Wang L., Dongge Ma., Jing X. y Wang F., *J. Mater.Chem.*, **2003**, 13, 1392-1399.
3. Qu B., Chen Z., Xiao L., Luo F. y Gong Q., *Optoelectron*, **2009**, 2(1), 92-102.
4. De-wei Z., Shu-fang S., Su-Ling Z. y Zheng X., *Optoelectronics*, **2007**, Vol. 3, No.2, 99-102.
5. Godlewski J. y Obarowska M., *Opto-Electron*, **2007**, 15, No. 4, 179-183.
6. Chamorro P. P., Gil M. J., Martín R. P. y Navas G. L. M., *Fundamentos de la tecnología OLED*, Universidad de Valladolid, **2008**.

3. RESULTADOS Y DISCUSIONES

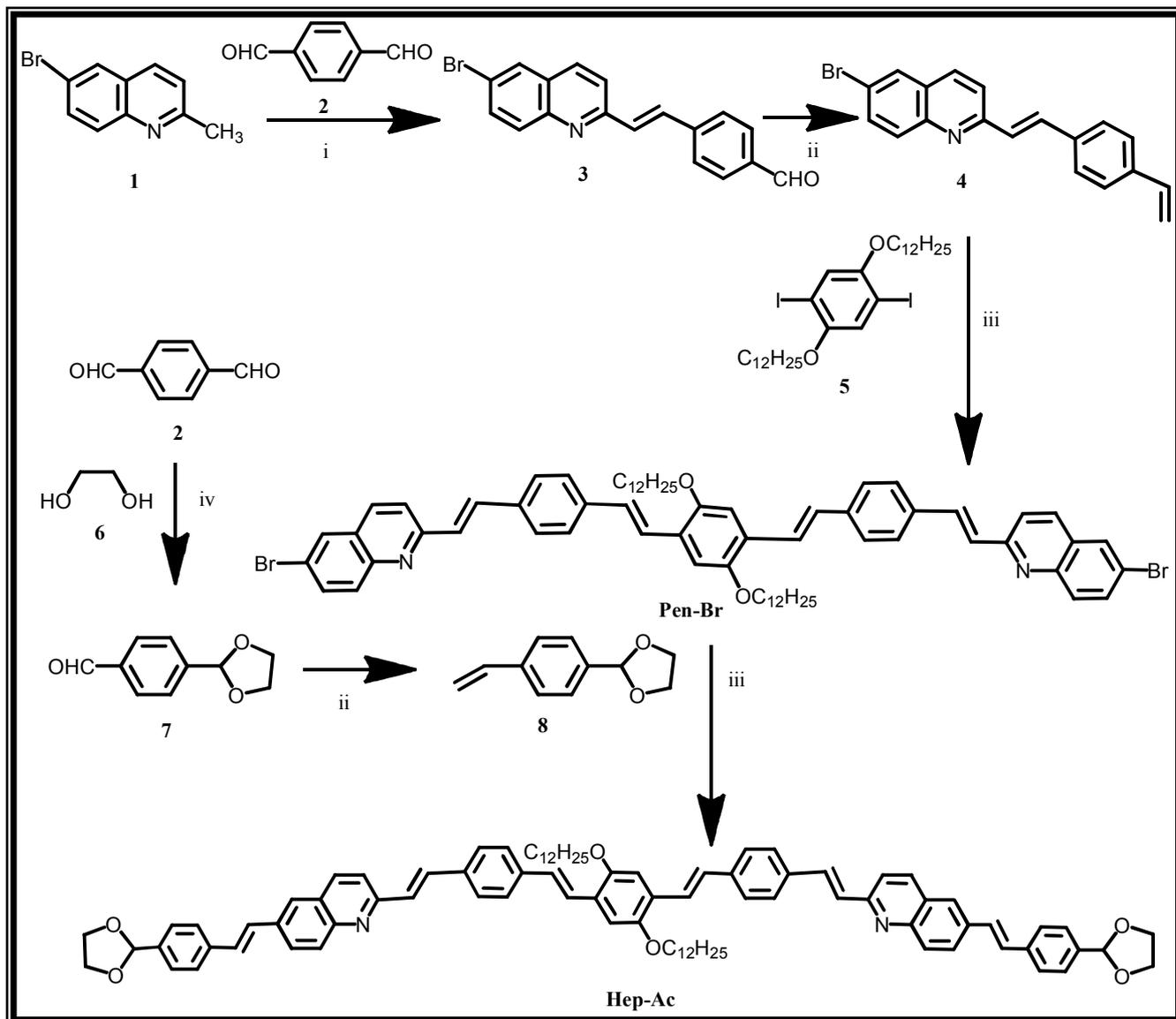
3.1 Síntesis de oligómeros

3.1.1 Rutas de síntesis

Las rutas de síntesis necesarias para preparar los oligómeros de tipo fenilenvinilideno con quinolinas, denominados, **Pen-Br** y **Hep- Ac**, se muestran en el esquema **3.1**. Los mecanismos de reacción correspondientes a cada etapa se encuentran descritos en la sección **3.1.2**.

La ruta de síntesis del compuesto conjugado **Pen-Br** se presenta en el **esquema 3.1** e inicia con la reacción de condensación de la 6-bromo-2-metilquinolina **1** y tereftaldicarboxaldehído **2**, formándose el 4-(6-bromoquinolin-2-viniliden)benzaldehído **3**, reacción a la que se le conoce como condensación de tipo Knoevenagel. Posteriormente mediante una reacción Wittig, el compuesto **3** se hace reaccionar con una fosfina terciaria y una base fuerte con la finalidad de obtener el compuesto **4**. Por último, mediante un acoplamiento tipo Heck se obtiene el compuesto **Pen-Br** a partir de los compuestos **4** y **5**.

En el **esquema 3.1** también se muestra la ruta de síntesis del oligómero **Hep-Ac**. La síntesis de esta molécula comienza a partir de la protección de un aldehído del tereftaldicarboxaldehído **2** con etilenglicol **6** con la finalidad de obtener 4-(1,3-dioxolan-2-il)benzaldehído **7**. A este último compuesto se le hace una reacción de tipo Wittig y se obtiene 4-(1,3-dioxan-2-il)estireno **8**. Ahora bien, el compuesto obtenido se somete a un acoplamiento tipo Heck con el **Pen-Br** para obtener **Hep-Ac**.



Esquema 3.1. Reacciones precursoras para la formación de las moléculas conjugadas **Pen-Br** y **Hep-Ac**. (i) anhídrido acético/reflujo, (ii) bromuro de metiltrifenilfosfina/terbutoxido de potasio/THF, 0°C, (iii) acetato de paladio/triortotolilfosfina/Et₃N/THF/reflujo, (iv) tolueno/ácido *p*-toluensulfónico/reflujo.

3.1.1 Mecanismos de reacción

3.1.1.1 Síntesis Knoevenagel

La adición de un anión enolato al grupo carbonilo de un aldehído o cetona seguida de una protonación, constituye una reacción conocida como condensación aldólica, dentro de este tipo de reacciones encontramos la reacción Knoevenagel que es una variante de la condensación aldólica. Ahora bien, la reacción de tipo Knoevenagel se lleva a cabo a partir de un compuesto carbonílico que pueden deshidratarse para dar un compuesto α,β -insaturado. Aunque este paso de deshidratación es reversible, energéticamente es favorable a la obtención del producto conjugado. La reacción de deshidratación catalizada por una base empieza con la formación de un anión enolato y una eliminación posterior del ion hidroxilo. Ahora bien, en este trabajo se utilizó 6-bromo-2-metilquinolina, debido a que presenta un metileno activo, dado por la presencia del nitrógeno quinolínico y el mecanismo propuesto de reacción para obtener el compuesto **3** es mostrado en la **Figura 3.1**. En el paso 1 uno de los hidrógenos del grupo metilo es extraído por la molécula del anhídrido acético, generando un carbanión, el cual reacciona nucleofílicamente en uno de los carbonos de los carbonilos del tereftaldicarboxaldehído, paso 2, posteriormente el oxígeno con carga formal negativa ataca el protón del anhídrido acético protonado, paso 3, posteriormente los electrones libres del ion hidroxilo formado, atacan al protón alfa, paso 4, y finalmente en el paso 5 se muestra la deshidratación para formar el compuesto α,β – insaturado, 4-(6-bromoquinolin-2-viniliden)benzaldehído.

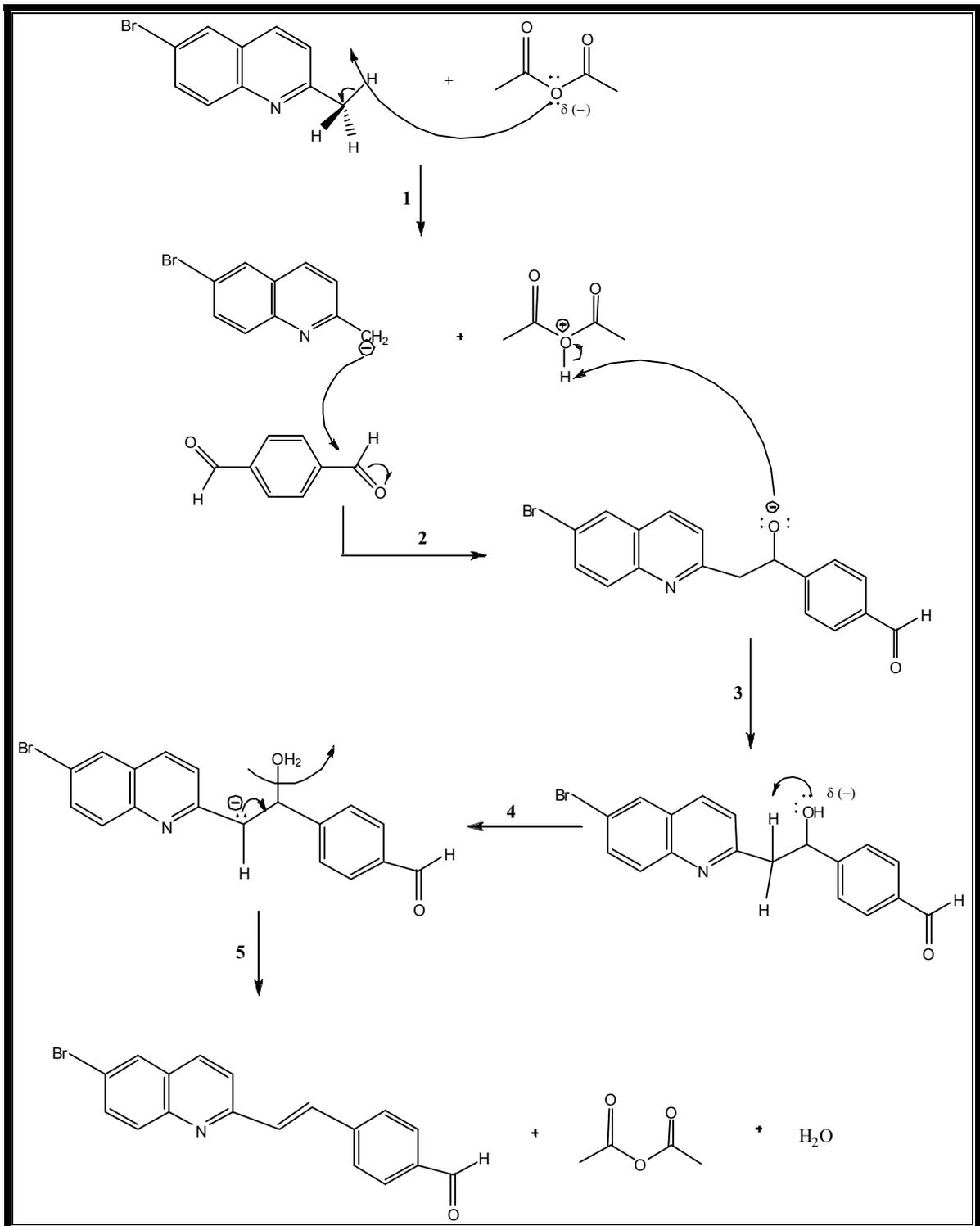


Figura 3.11 Mecanismo de reacción para la reacción Knoevenagel.

3.1.2.2 Síntesis Wittig

La utilidad más importante de la reacción de Wittig, reside en la facilidad con que transcurre la reacción en condiciones suaves y no existen ambigüedades en lo referente a la localización del doble enlace en el producto pero no es tan fácil de predecir la estequiometría del producto olefínico. La reacción Wittig consiste en poner a reaccionar una fosfina terciaria (usualmente trifenilfosfina) con un haluro de alquilo para dar una sal de fosfonio (en nuestro caso se usó bromuro de metiltrifenilfosfina) en el cual los enlaces alfa C-H son lo suficientemente ácidos para ser eliminados con una base fuerte (terbutóxido de potasio) y formar el iluro que se estabiliza por solapamiento entre los orbitales p del carbono y uno de los orbitales del átomo de fósforo. La reacción siguiente de los iluros con aldehídos o cetonas ofrece un camino de síntesis útil para olefinas. En el presente trabajo se utilizó la síntesis Wittig para obtener los 4-(6-bromoquinolin-2-vinilideno)estireno (**4**) y 4-(1,3-dioxan-2-il)estireno (**8**) y el mecanismo general de reacción es mostrado en la **figura 3.2**, donde se observa el ataque nucleofílico por el iluro sobre el carbonilo, paso 1, formando un intermediario betaínico. Se supone que la descomposición posterior del intermediario betaínico para dar la olefina y el óxido de la fosfina terciaria, se realiza a través del estado de transición cíclico con cuatro centros, paso 2. Finalmente el intermediario betaínico se rompe formando un alqueno y óxido de trifenilfosfina, paso 3. Dependiendo de la estructura del compuesto carbonílico y del iluro, la formación de la betaína o su descomposición posterior que puede ser el paso limitante de la velocidad del proceso global. Por otro lado la acidez de los enlaces C-H de las sales de fosfonio, se ve disminuida por la presencia de un sustituyente alfa como en este caso es el $-C_6H_5$, que tiende

a estabilizar la carga, la cual no reacciona rápidamente con el oxígeno (iluros que no contienen sustituyentes alfa estabilizantes, reaccionan rápidamente con oxígeno) pero si con el agua ya que todos los iluros se hidrolizan, condición que nos indica la necesidad de prepararlos y usarlos en una atmosfera inerte.

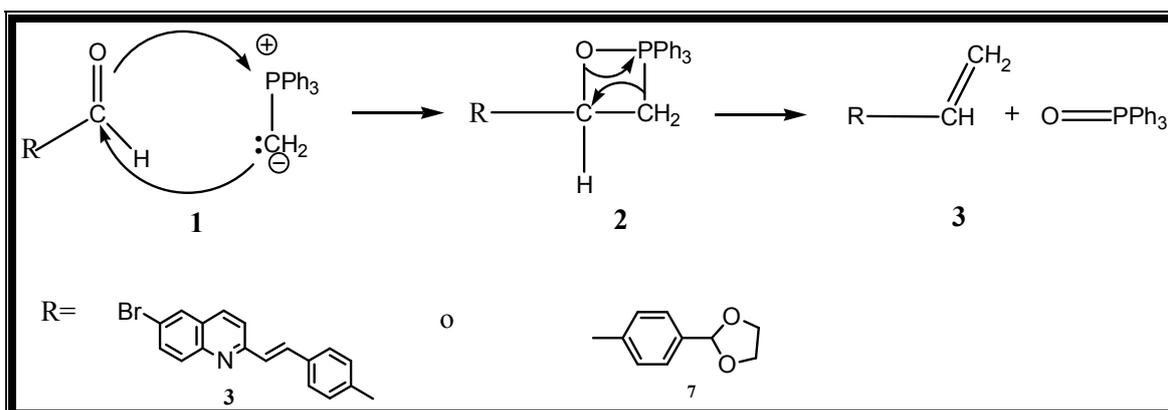


Figura 3. 2 Mecanismo de reacción para la reacción Wittig.

3.1.2.3 Acoplamiento Heck

La reacción de Heck es una de las más importantes reacciones catalíticas, que se emplea para reacciones de acoplamiento C-C entre haluros con alquenos, catalizadas por complejos de paladio (Pd). En este trabajo se utilizó esta síntesis para obtener los oligómeros designados como **Pen-Br** y **Hep-Ac**, ahora bien, el mecanismo de reacción general, se muestra en la **figura 3.3**. Se muestra que al inicio de la reacción, tiene lugar una preactivación del acetato de paladio el cual es empleado como catalizador en la reacción. La preactivación se realiza empleando tri-*o*-tolilfosfina, la cual permite un cambio del estado de oxidación de la especie Pd (II) a la especie de Pd (0) (Paso 1). Dentro del ciclo catalítico, se produce en

primer lugar una adición oxidativa por parte del 2,5-bisdodeciloxi-1,4-diyodobenceno, regresando nuevamente a la especie Pd (II), (paso 2), (se esquematiza este proceso en el inciso a). Posteriormente, se produce la coordinación de la olefina al complejo de Pd ²⁺ (paso 3), ahora bien una vez coordinada la olefina, el par de electrones del fósforo perteneciente a la tri-*o*-tolilfosfina entra al complejo de paladio propiciando una migración de los compuestos alifáticos (paso 4), dando como resultado una rotación interna que permite la eliminación reductora del compuesto vinílico y la formación del complejo η , (paso 5). Finalmente el complejo η se descompone al romperse el enlace entre el hidrógeno y el Pd, por acción de una base, en nuestro caso trietilamina regenerando el complejo de paladio cerovalente y cerrando el ciclo catalítico. (Paso 6).

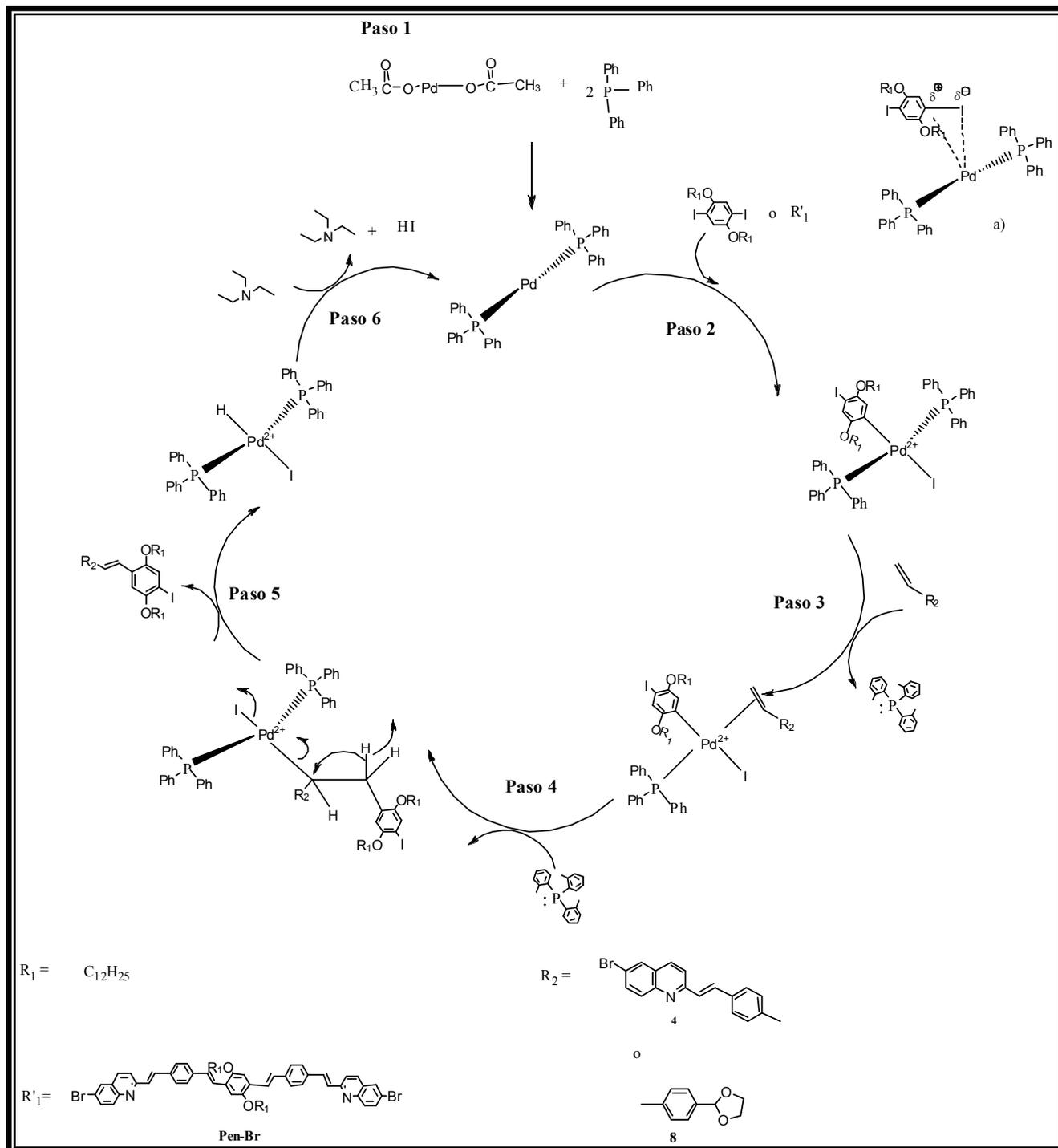


Figura 3.3 Mecanismo de reacción para la reacción de acoplamiento Heck.

3.1.2.4 Adición nucleofílica de alcoholes; síntesis de acetales

Los alcoholes y los aldehídos reaccionan para formar acetales. En la formación de un acetal, se agregan dos moléculas de un alcohol o una molécula de un diol al grupo carbonilo y se elimina una molécula de agua. En este caso se utilizó el aldehído tereftaldicarboxaldehído, con etilenglicol. La reacción es catalizada por ácido *p*-toluensulfónico, con la finalidad de obtener el acetal cíclico, 4-(1,3-dioxolan-2-il)benzaldehído (**7**). En la **figura 3.4** se muestra el mecanismo de reacción para obtener el compuesto 4-(1,3-dioxolan-2-il)benzaldehído (**7**). En el primer paso se muestra una adición al grupo carbonilo catalizada por el ácido *p*-toluensulfónico, donde el catalizador protona al grupo carbonilo, posteriormente en el paso 2 el etilenglicol que es un nucleófilo débil ataca al carbonilo protonado y activado. La pérdida de un protón del intermediario cargado positivamente origina el hemiacetal, paso 3. La mayoría de los hemiacetales son demasiado inestables para poder aislarse y purificarse la reacción continua con la protonación del grupo hidroxilo paso 4, seguida por la pérdida de agua, paso 5, dando un carbocatión estabilizado por resonancia, paso 6. El ataque del oxígeno del ion hidroxilo del extremo del etilenglicol al carbocatión, paso 7, seguido de la pérdida de un protón paso 8, da el dimetilacetal o 4-(1,3-dioxolan-2-il)benzaldehído (**7**).

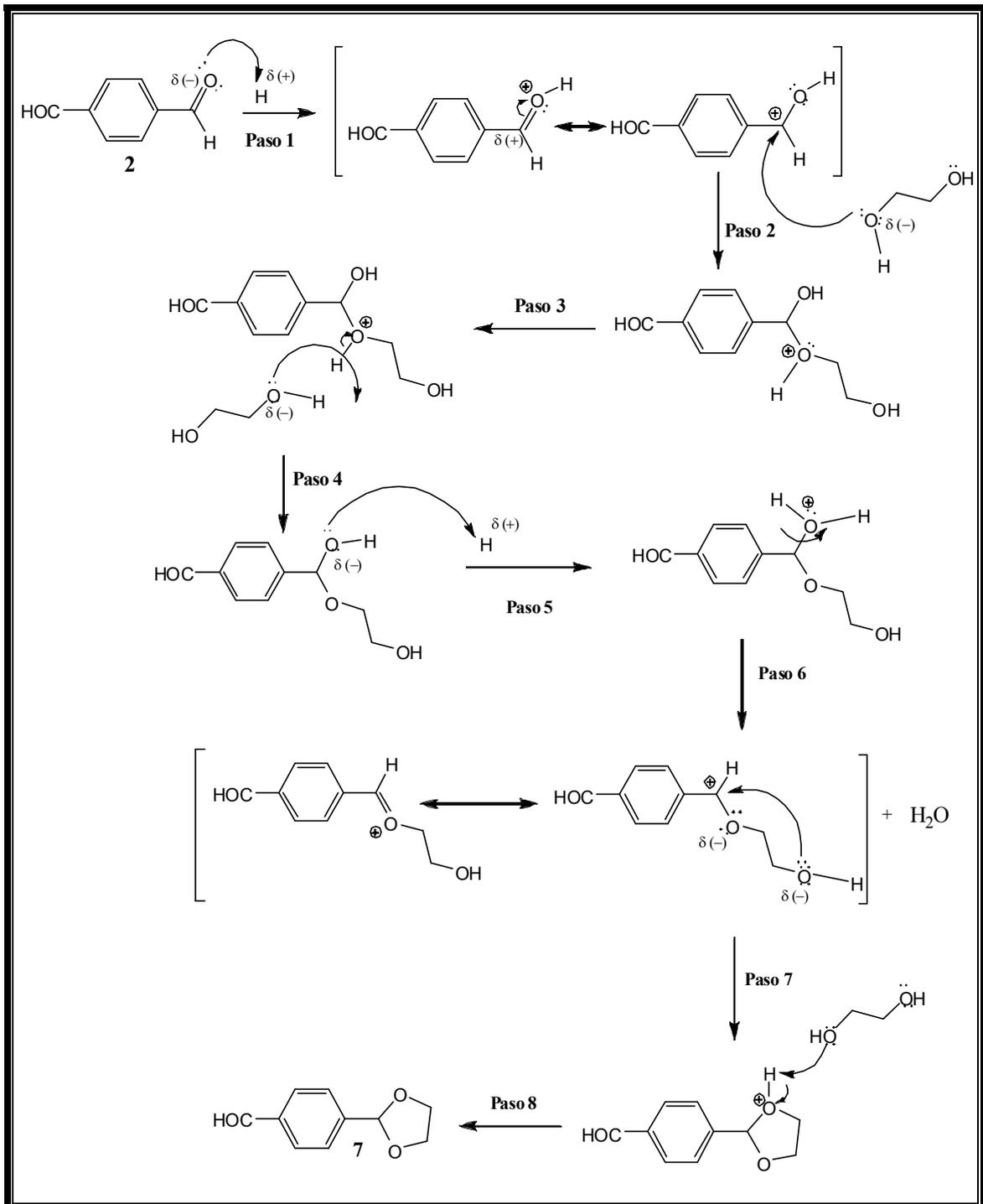


Figura 3.4 Mecanismo de reacción para la síntesis de acetales.

3.2 Caracterización química

3.2.1 Caracterización por resonancia magnética nuclear de protón

En el presente apartado se discuten los espectros de resonancia magnética nuclear de protón de los oligómeros Pen-Br y Hep-Ac, por otro lado, cabe destacar que la técnica espectroscópica de resonancia magnética nuclear de protón fue de gran utilidad para corroborar las estructuras químicas de los compuestos sintetizados en el laboratorio, que son precursores de los oligómeros lineales, sus desplazamientos son mostrados en la parte experimental y sus espectros de RMN¹H se muestran en anexos.

3.2.1.1 *1,4-bis(6-bromoquinolin-2-divinil)-2,5-bisdodeciloxibenceno* o Pen-Br

En el espectro de RMN de ¹H del compuesto **Pen-Br** (Figura 3.5), se observa a 8.05 ppm una señal doble con una constante de acoplamiento $J = 8.58$ Hz asignada a los protones (**H₁**) del sistema conjugado que integra para dos protones.

En el rango de 7.97 a 7.30 ppm se observan señales traslapadas asignadas a los protones (**H₃**) y (**H₄**) que integran para cuatro protones; la región de 7.8 a 7.5 ppm se observan las señales asignadas a los protones (**H₂**), (**H₉**), (**H₅**) y (**H₈**), así como, las señales de los protones vinílicos (**H₇**) y (**H₁₁**) con constantes de acoplamiento $J_{trans} = 15.95$ Hz y $J_{trans} = 15.94$ Hz respectivamente. La integración total de dicha región es para 16 protones. En la región de 7.39 ppm se observa una señal doble con una constante de acoplamiento $J_{trans} = 16.26$ Hz asignados a los protones vinílicos de la posición (**H₆**) del sistema conjugado que integra para dos protones; en la región de 7.15 ppm se observa una señal doble con una constante de acoplamiento $J_{trans} = 17.16$ Hz, asignada a los protones vinílicos de la posición (**H₁₀**) del sistema conjugado. Esta señal integra para cuatro protones

debido a que la señal correspondiente a los protones (**H₁₂**) se encuentra traslapada en esta región. A 4.08 ppm se observa una señal triple con una constante de acoplamiento $J = 6.48$ Hz que integra para 4 protones, esta señal es asignada a los protones de los grupos metilenos α al átomo de oxígeno (**H₁₃**); también se observa una señal quintuple en 1.91 ppm con una constante de acoplamiento $J = 6.97$ Hz que integra para 4 protones asignada a los protones de los grupos metilenos β al átomo de oxígeno (**H₁₄**); la señal observada en 1.41 ppm integra para 4 protones y se asignó a los protones de los grupos metilenos γ al átomo de oxígeno (**H₁₅**); en la región que va de 1.58 a 1.24 ppm se observa una señal ancha que integra para 32 protones que corresponden a los protones de los grupos metilenos restantes (**H₁₆₋₂₃**); finalmente en 0.87 ppm se observa una señal ancha que integra para 6 protones que corresponden a los protones de los grupos metilo (**H₂₄**).

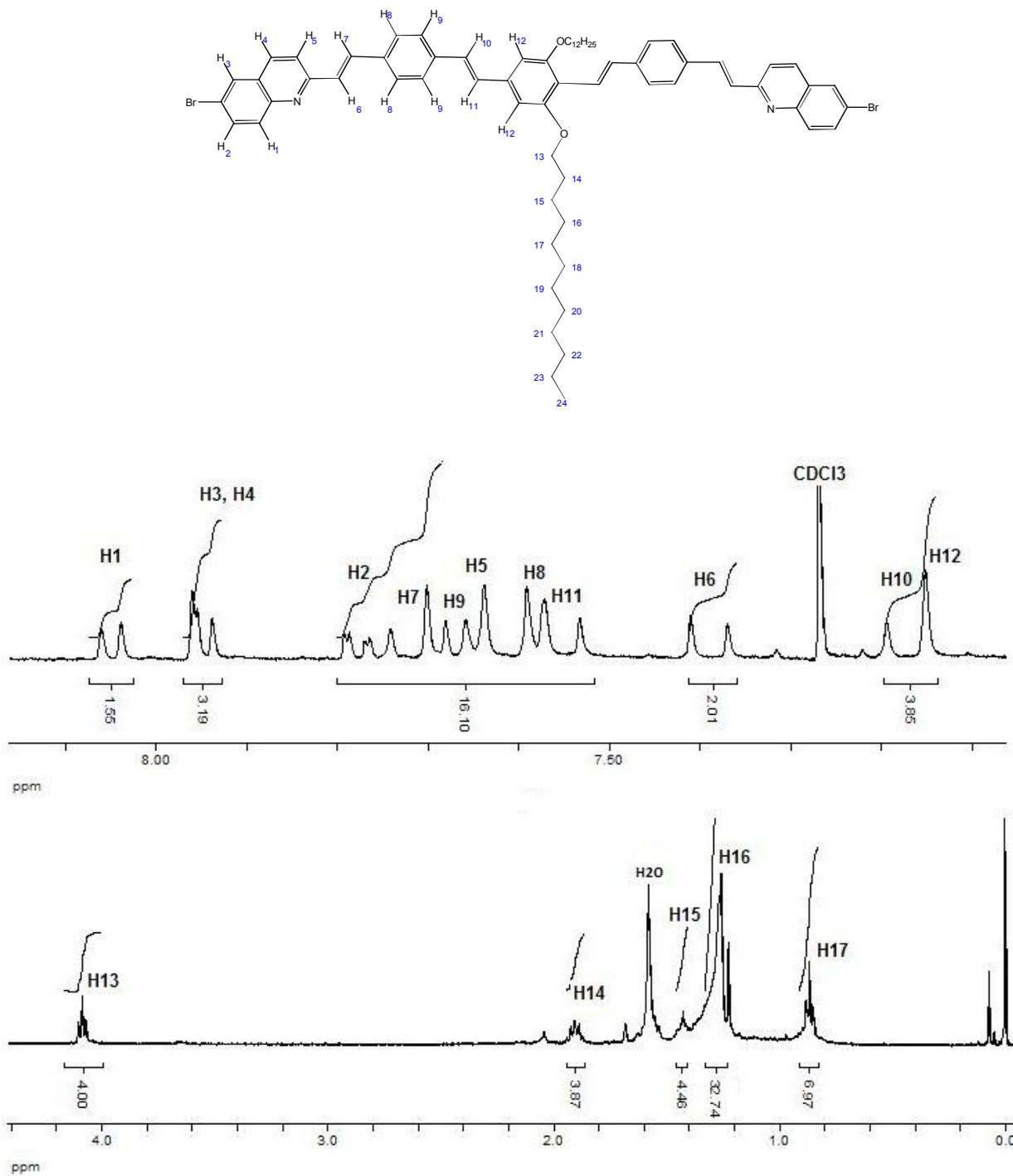


Figura 3.5 Espectro de RMN ^1H del oligómero Pen-Br a 400 MHz en CDCl_3 .

3.2.1.2 1,4-bis[6-(1,3-dioxolan-2-il)quinolin-2-divinil]-2,5-bisdodeciloxibenceno o Hep-Ac

El espectro de RMN ^1H del oligómero **Hep-Ac** (Figura 3.6) muestra en el rango de 7.99 a 7.26 ppm señales traslapadas correspondientes a los protones aromáticos de tipo fenilo y quinolínicos en esta región también se encuentran los protones vinílicos *trans* (**H₆**) a 7.71 ppm con $J = 16.71$ Hz, (**H₇**) a 7.65 ppm con $J = 15.95$ Hz, (**H₁₃**) a 7.55 ppm con $J = 16.32$ Hz, (**H₁₄**) a 7.38 ppm con $J = 16.25$ Hz, (**H₁₇**) a 7.16 ppm con $J = 16.98$ Hz, (**H₁₈**) a 7.12 ppm con $J = 15.68$ Hz, la integración total es de 40 protones que corresponden a 28 aromáticos y quinolínicos y 12 vinílicos, la elucidación de cada tipo de proton así como sus acoplamientos se realizará posteriormente mediante estudios especiales de RMN de 2D, a 5.84 ppm se observa una señal simple que integra para dos protones asignada al protón del grupo acetal (**H₃**), a 4.26 ppm se observan dos señales dobles traslapadas con una constante de acoplamiento $J = 5.59$ Hz que corresponden a los protones (**H₁₋₂**) e integran para ocho protones, a 4.08 ppm se observa una señal triple con una constante de acoplamiento $J = 6.48$ Hz que integra para 4 protones, esta señal es asignada a los protones de los grupos metilenos α al átomo de oxígeno (**H₂₀**); también se observa una señal quintuple en 1.91 ppm con una constante de acoplamiento $J = 6.97$ Hz que integra para 4 protones asignada a los protones de los grupos metilenos β al átomo de oxígeno (**H₂₁**); la señal observada en 1.41 ppm integra para 4 protones y se asignó a los protones de los grupos metilenos γ al átomo de oxígeno (**H₂₂**); en la región que va de 1.58 a 1.24 ppm se observa una señal ancha que corresponde a los protones de los grupos metilenos restantes (**H₂₃₋₃₀**); finalmente en 0.87 ppm se observa una señal ancha que corresponde a los protones de los grupos metilo (**H₃₁**).

Cabe destacar que el espectro correspondiente a **Hep-Ac** muestra señales correspondientes al grupo acetal a diferencia de **Pen-Br** y ambos compuestos presentan desplazamientos a frecuencias altas correspondientes a los protones quinolínicos, aromáticos y vinílicos y a frecuencias bajas muestran desplazamientos correspondientes a los protones alifáticos, cada una de las señales es asignada en base a sus constantes de acoplamiento, multiplicidad correspondiente e integración, la integración se ve afectada en la región de los protones alifáticos debido al disolvente hexano retenido, el cuál para los estudios ópticos fue removido mediante liofilización.

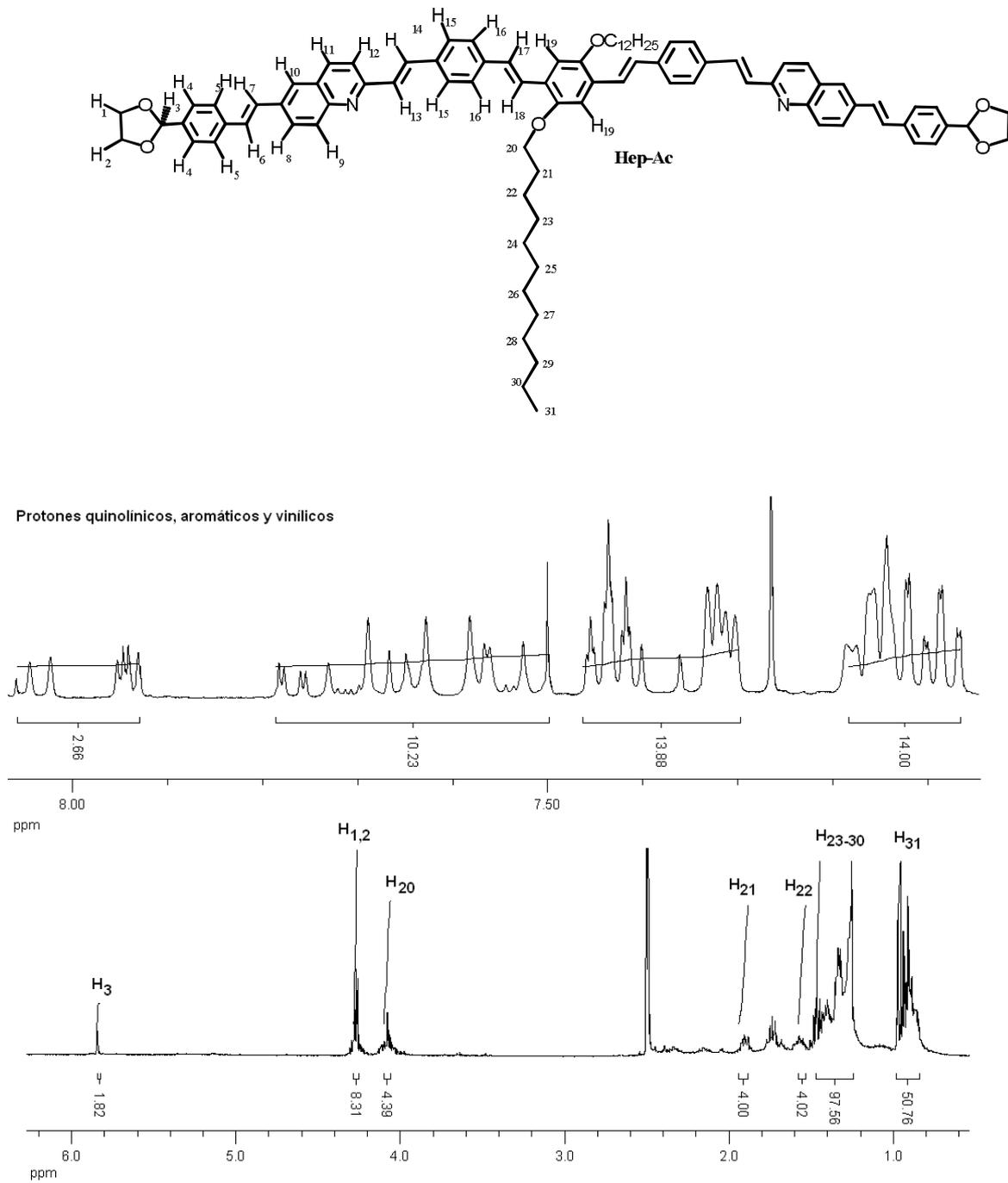


Figura 3.6 Espectros de RMN¹H de Hep-Ac a 400 MHz en CDCl₃.

3.3 Caracterización en solución

3.3.1 Caracterización óptica en solución mediante espectroscopía de absorción (UV-Vis) y emisión (Fluorescencia)

Los espectros de absorción UV-Vis, fluorescencia y de excitación de las moléculas Pen-Br y Hep-Ac en cloroformo se muestran en la **figura 3.7**

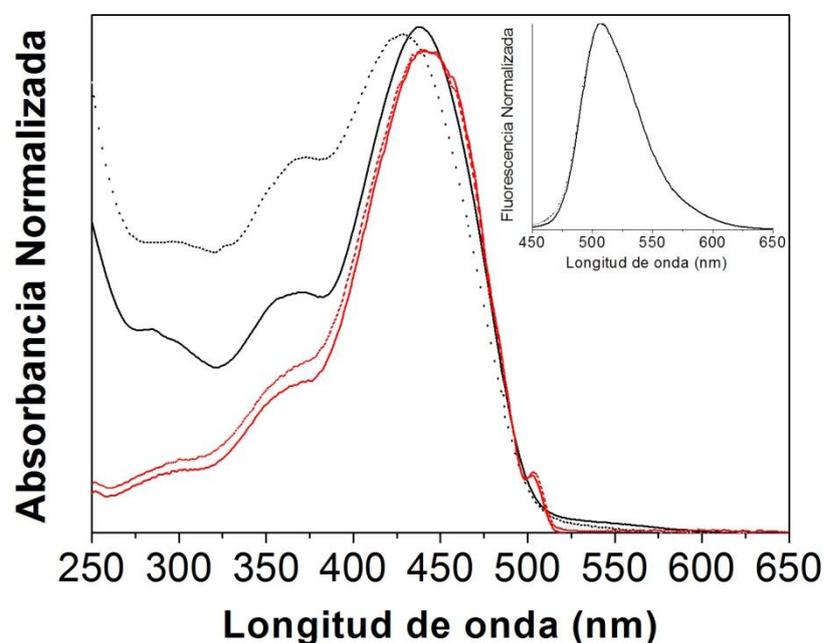


Figura 3.7 Espectros de absorción UV-Vis (curvas negras) y de excitación (curvas rojas) de las moléculas Pen-Br (líneas segmentadas) y Hep-Ac (líneas continuas) en cloroformo. En la figura insertada se muestran sus correspondientes espectros de fluorescencia.

El espectro UV-Vis de ambos materiales presenta un pico máximo alrededor de 400 nm (429 nm para Pent-Br y 438 nm para Hep-Ac) atribuido a las transiciones electrónicas $\pi-\pi^*$ de la parte conjugada (transición HOMO-LUMO) y bandas poco definidas alrededor de 290 nm asignadas a las absorciones del octiloxibenceno. Adicionalmente se observa un hombro alrededor de 350 nm. Para poder asignar esta absorción, hay que tomar en cuenta los siguientes aspectos: 1) el espectro de fluorescencia no cambia si se excita al pico máximo o al hombro (**Figura 3.7**) 2) que el espectro de excitación coincide en forma con el espectro de absorción (**Figura 3.8**). Estos dos resultados indican que la absorción a 350 nm se debe al mismo cromóforo que da lugar a la absorción a 428-437 nm, es decir puede estar relacionada con transiciones HOMO-1 o HOMO-2 hacia el LUMO o bien a una replica vibrónica del pico principal que en este caso sería el excitón. Cabe mencionar que un espectro excitónico es indicativo de un elevado grado de orden, requisito importante para aplicaciones en optoelectrónica.^{1,2}

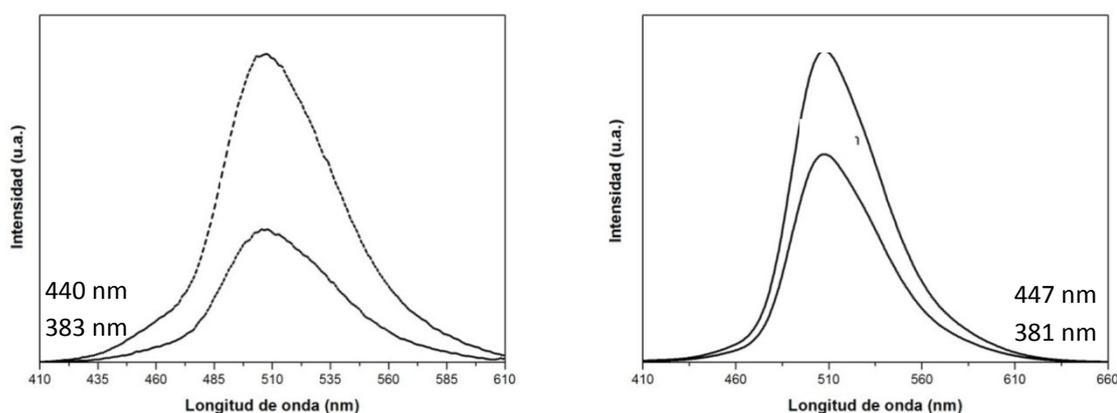


Figura 3.8 Espectros de emisión a diferente longitud de onda de excitación para Pen-Br (izquierda) y Hep-Ac (derecha).

Un aspecto importante a señalar es que mientras se observa un desplazamiento del pico de absorción hacia el rojo en acuerdo con el incremento de la conjugación al pasar de Pen-Br a Hep-Ac, los máximos de emisión y excitación coinciden en ambas moléculas. Atribuimos este resultado al efecto electrón donador del grupo acetal del Hep-Ac que probablemente afecta más en el estado excitado que en el estado basal. A pesar de esto, el aumento en la conjugación y por ende en el número de cromóforos/fluoróforos se comprueba por el incremento en el valor de coeficiente de absorción molar ϵ y del rendimiento cuántico ϕ (**tabla 3.1**). Este último es un factor importante para la aplicación en diodos electro luminiscente. En general, la desviación del 100% del valor de rendimiento cuántico implica que se pierdan fotones de excitación en algún proceso diferente a la fluorescencia. Tomando en cuenta el diagrama de Jablonski de la **Figura 3.9**, por efecto de la excitación, la molécula absorbe energía que permite la transición de electrones del estado basal denominado S_0 a un cierto estado excitado (en la figura se propone S_2 ; segundo estado excitado). El estado excitado en el que ocurre la fluorescencia siempre es el primer estado excitado S_1 , por ende parte de la energía absorbida se pierde en un proceso conocido como conversión interna que corresponde a la pérdida de energía por colisiones moleculares es decir energía térmica. Esta pérdida energética se puede cuantificar por medio del desplazamiento de Stokes es decir la diferencia entre los máximos de absorción y de emisión (en cm^{-1} , **Tabla 3.1**). Entre mayor sea este valor, mayor es la pérdida de energía por conversión interna. Pen-Br es la molécula que presenta mayores valores de desplazamiento de Stokes, lo cual explica su menor valor de rendimiento cuántico. Adicionalmente, cuando hay una interacción espín-orbital (por ejemplo por la presencia de átomos pesados como halógenos), puede pasar que el estado excitado de singulete se cruce con el de triplete (*“intersystem crossing”*) y en este caso la emisión se genera a partir de este estado de forma más lenta que la fluorescencia. Este fenómeno radiativo es la fosforescencia. El rendimiento cuántico de fosforescencia se puede obtener realizando espectroscopía de emisión a baja temperatura, lo cual está fuera del alcance de esta tesis. Sin embargo, para el Pen-Br la presencia de los átomos de bromo

terminales pueden sugerir una mayor contribución de este fenómeno y contribuir adicionalmente a su menor valor de ϕ .

De acuerdo a la caracterización espectroscópica en solución, Hep-Ac es la molécula más promisoría para aplicaciones en diodos electroluminiscentes por su mayor coeficiente de extinción molar y de rendimiento cuántico. Sin embargo, en la eficiencia de un dispositivo intervienen otros factores relacionados con efectos de estado sólido en las propiedades ópticas, cuestiones de procesamiento y valores energéticos de los niveles HOMO-LUMO con respecto a las funciones de trabajo de los electrodos. Estos últimos se obtienen por medio de voltametría cíclica.

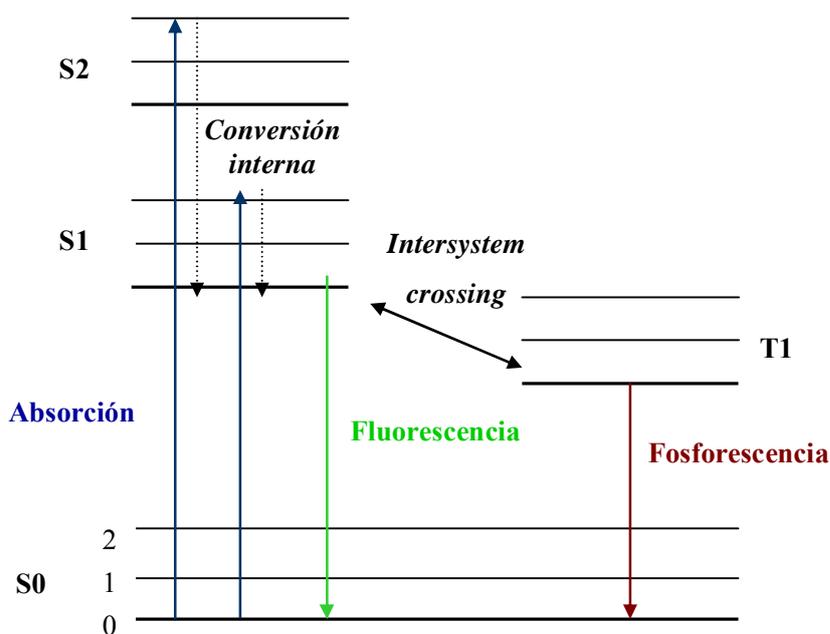


Figura 3.9 Diagrama de Jablonski.

Tabla 3.1 Propiedades ópticas en solución del Pen-Br y Hep-Ac.

Compuesto	$\lambda_{\text{Absmáx}}$ (nm)	$\lambda_{\text{Emismáx}}$ (nm)	$\epsilon \times 10^4$ ($\text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)	Desplazamiento Stokes (cm^{-1})	Φ (%)
Pen-Br	429	508	3.5	3625	35±0.02
Hep-Ac	438	508	6.0	3146	53±0.03

3.3.2 Caracterización electroquímica en solución

Con la finalidad de calcular los niveles de energía de los orbitales frontera HOMO y LUMO, así como la brecha energética existente entre ellos denominada banda gap electroquímica ($E_{\text{g}_{\text{elect}}}$) se realizó voltametría cíclica en solución que es un método electroquímico que mide la transferencia de electrones durante una reacción de oxidación-reducción en base a sus potenciales de oxidación (E_{ox}) y de reducción (E_{red}) equivalentes a las transiciones electrónicas que ocurren durante la excitación de una molécula conjugada.^{5,6} Durante la etapa de reducción, un electrón se añade al nivel LUMO, mientras que al oxidarse un electrón es removido del nivel HOMO. El estudio de voltametría se realizó en solución, evaluándose por separado y en conjunto el potencial de oxidación y de reducción. En la **figura 3.10** se muestran los voltamperogramas donde se gráfica corriente (mA) vs Voltaje (mV) de los compuestos Pen-Br y Hep-Ac, los cuales mostraron procesos reversibles en ambos compuestos. El ciclo oxidativo en potencial positivo denotó un solo pico anódico para Pen-Br a 2.3 mV y a 2.6 mV para Hep-Ac correspondiente, como ya se mencionó, a la remoción de un electrón de la cadena conjugada y dando lugar a la formación de un polarón, es decir a la formación de un solo radical dentro de la estructura conjugada de las moléculas. En potencial negativo se observa para ambas moléculas la presencia de un pico máximo a -1.1 mV para Pen-Br y de -1.0 mV para Hep-Ac; es decir hay un ligero desplazamiento entre ambas moléculas debido a: i) el incremento en la longitud

de la cadena conjugada, ii) a que el Hep-Ac se comporta como un mejor aceptor de electrones en comparación con el compuesto Pen-Br,^{2,7,8} iii), sin embargo se requiere de mucho potencial (1.0 V) para reducir ambos materiales, además se debe de notar que la intensidad del pico de reducción con respecto al de oxidación es mucho muy pequeño, lo que sugiere que son materiales preferentemente transportadores de electrones y no de huecos.

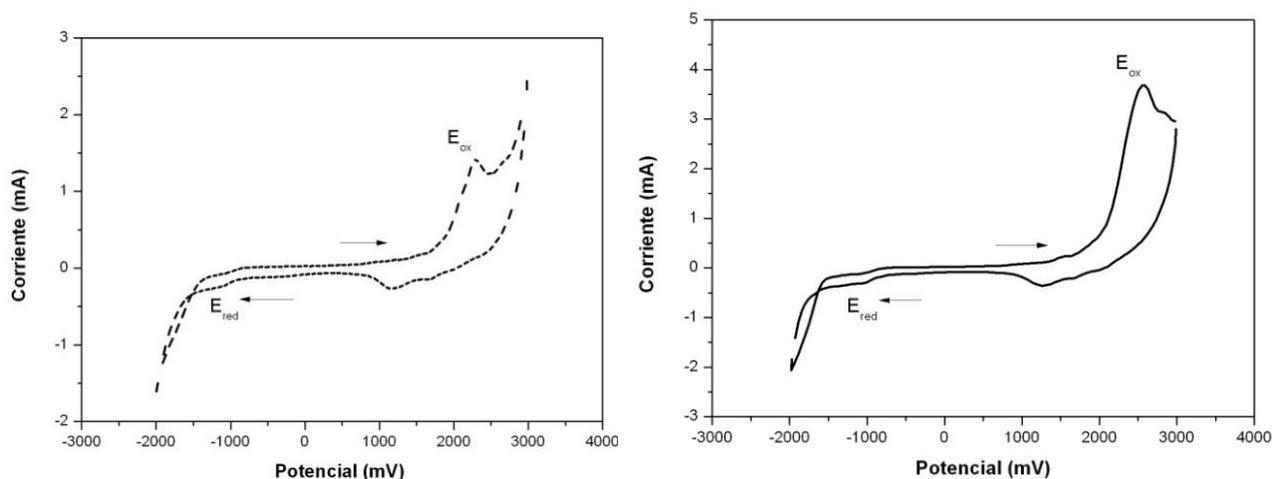


Figura 3.10 Voltamperogramas de los compuestos sintetizados en solución:
a) Pen-Br (línea segmentada) y b) Hep-Ac (línea continua).

En la **tabla 3.2** se resumen los diferentes parámetros electroquímicos determinados a los materiales en estudio, como son los potenciales de oxidación y reducción, las energías de los orbitales frontera HOMO y LUMO y de la banda gap. Al comparar la banda gap óptica con la electroquímica podemos observar que los valores de la electroquímica son mayores, ya que la banda óptica no toma en cuenta la energía de disociación del excitón, es decir la $E_{g \text{ óptica}}$, solo cuantifica la energía necesaria entre las transiciones electrónicas entre los orbitales moleculares HOMO-LUMO sin contemplar la energía necesaria de *binding* o de disociación y que esta relacionadá con la formación y destrucción de los radicales de la molécula cuya magnitud oscila entre 0.1 - 1.0 eV.²

Tabla 3.2 Propiedades electroquímicas en solución de los compuestos Pen-Br y Hep-Ac determinados de los voltagramas en solución.

Molécula	E_{ox} (V)	E_{red} (V)	HOMO (eV)	LUMO (eV)	$E_{g\ elect}$ (eV)	$E_{g\ óptico}$ (eV)
Pen-Br	2.3	-1.1	-7.1	-3.7	3.4	2.38
Hep-Ac	2.6	-1.0	-7.4	-3.8	3.6	2.37

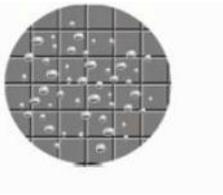
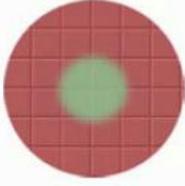
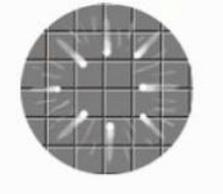
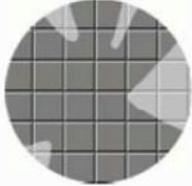
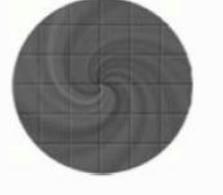
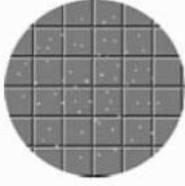
Hay dos características importantes a resaltar de los valores de esta tabla: 1) la banda gap $E_{g\ elect}$ para Pen-Br es de 3.4 eV y de 3.6 eV para Hep-Ac, por lo que los materiales están dentro de la clasificación de los semiconductores, 2) que conforme aumenta la longitud de la cadena conjugada aumenta la banda gap, este comportamiento no concuerda con lo reportado en la bibliografía para materiales semiconductores conjugados cuyo efecto es más bien el contrario.^{1,2} Es de resaltar que ambas moléculas son muy diferentes estructuralmente aunque Pen-Br tiene solo 5 unidades arilos y el Hep-Ac 7; sin embargo, el efecto electrónico de los bromos es muy significativo en la conjugación efectiva de la molécula, por lo tanto ambas no son representativas para hacer un estudio comparativo entre ellas, para este caso.

En resumen, el valor del orbital HOMO para Pen-Br es -7.1 eV y de -7.4 eV para Hep-Ac; valores que son un poco lejanos con respecto a la función de trabajo del ITO que es de 4.2 – 5.2 eV. Mientras que los valores obtenidos de LUMO son de -3.7 y -3.8 V para Pen-Br y Hep-Ac, respectivamente; valores cercanos a la función de trabajo del aluminio que es de -4.3 eV, lo cual garantiza la inyección de electrones hacia la película orgánica y que se discutirá más adelante.

3.4 Caracterización en películas

Para realizar el dispositivo OLED es necesaria la deposición de la capa orgánica emisora sobre el sustrato, para esto existen diferentes técnicas mencionadas en el capítulo de antecedentes, dentro de las cuales encontramos la técnica de centrifugado o *spin coating*. Por esta técnica normalmente se obtienen películas con una buena calidad morfológica y homogeneidad topográfica, aunque es típico encontrar defectos como los mostrados en la **Tabla 3.3**^{1,6,9}, no obstante, sigue siendo una técnica sencilla y rápida de llevar a cabo. En nuestro caso se llevó a cabo la deposición en vidrio de ambos oligómeros, realizando pruebas hasta encontrar la concentración que dio el espesor cercano a 100 nm. Es de resaltar que para Pen-Br se observó la formación de aglomerados y defectos de tipo cometa o rayas en la película (**Figura 3.11 a**) de acuerdo con la tabla antes mencionada, mientras que para la película del Hep-Ac se observó homogeneidad y se alcanzó un espesor de 84 nm. (**Figura 3.11 b**)

Tabla 3.3 Defectos presentados en películas mediante el método de deposición de *spin coating*.

Burbujas de aire		Círculo centrado	
Cometa y rayas		Áreas sin compuesto	
Forma de torbellino		Hoyos de tamaño cabeza de alfiler	

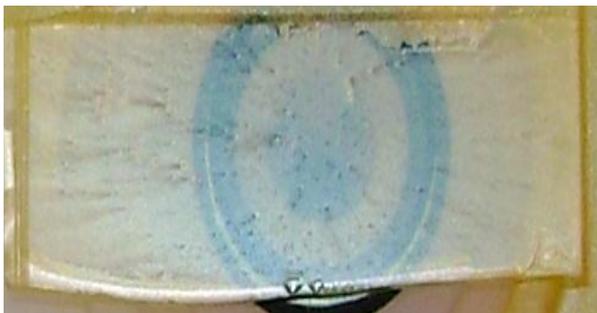


Figura 3.11 Imágenes de las películas de a) Pen-Br y b) Hep-Ac depositadas por *spin coating*.

3.4.1 Caracterización óptica en película mediante espectroscopía de absorción (UV-Vis) y emisión (Fluorescencia)

En la **figura 3.12** se presentan los espectros de absorción UV-Vis en película de los compuestos Pen-Br y Hep-Ac.

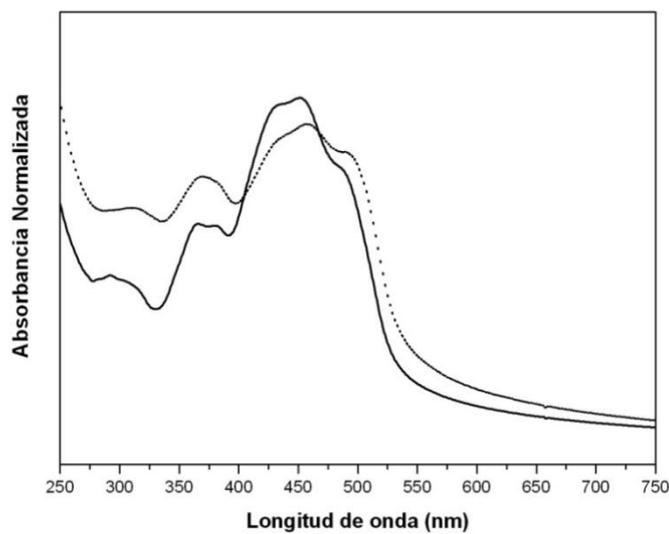


Figura 3.12 Espectros de absorción de las moléculas Pen-Br (línea segmentada) y Hep-Ac (línea continua) en película.

Se puede observar para ambos espectros un pico principal intenso alrededor de 450 nm y hombros a menor longitud de onda; absorciones que están asociadas a las transiciones electrónicas $\pi-\pi^*$ de la cadena conjugada, de forma similar a lo observado en solución, aunque a mayores longitudes de onda por efectos de estado sólido. Estas bandas se traslapan con una absorción alrededor de 490 nm, la cual probablemente es debida a la formación de agregados J, típicos de estructuras de tipo PPV (poli(*p*-fenilenvinileno)) y derivados de interacciones intermoleculares que promueve el salto de electrones entre una cadena conjugada y otra (**ver figura 3.13**).

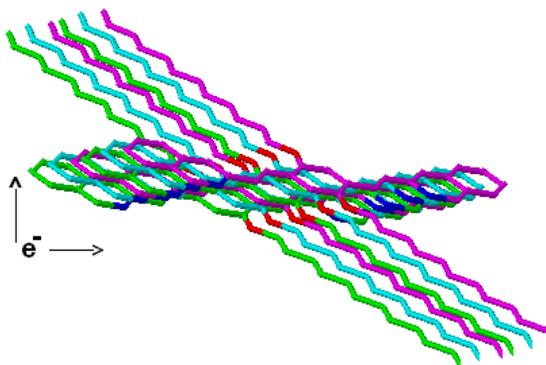


Figura 3.13 Esquemmatización de la formación de un agregado J y deslocalización de los electrones.

Finalmente, las bandas que aparecen alrededor de 300 nm se deben a las absorciones del anillo octiloxi sustituido.

Los espectros de fluorescencia (**Figura 3.14**) muestran un pico principal alrededor de 525 nm con un hombro a 560 nm. La presencia de este hombro podría sugerir la formación de un espectro excitónico, contrariamente al espectro no resuelto observado en solución. Esto implicaría que las moléculas asumen un arreglo más ordenado en estado sólido mientras que en solución se promueve cierta libertad de rotación conformacional. Por otra parte no se puede excluir que el hombro de emisión a 560 nm sea debido a la formación de exímeros, es decir, agregados en estado excitado que se originen a partir de los agregados J observados en la espectroscopía UV. En este aspecto, el estudio morfológico que se reporta a continuación da más soporte a esta última asignación.

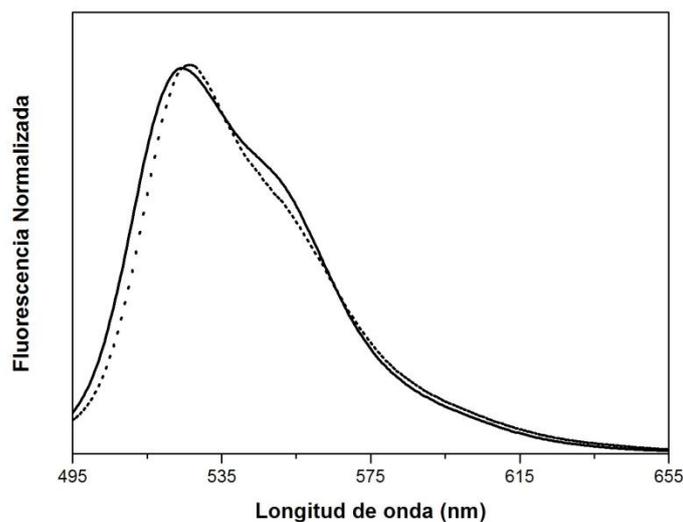


Figura 3.14 Espectros de emisión de las moléculas Pen-Br (línea segmentada) y Hep-Ac (línea continua) en película.

3.4.2 Caracterización morfológica en película

La morfología de la capa activa es un parámetro muy importante para el buen funcionamiento de un material en diodos electroluminiscentes orgánicos. La calidad morfológica de la capa activa fue analizada a macroescala por medio de microscopía láser confocal de barrido (LSCM de sus siglas en inglés) y a microescala por medio de microscopía de fuerza atómica (AFM de sus siglas en inglés). La microscopía óptica convencional presenta limitaciones cuando las muestras de análisis son translúcidas, fluorescentes o con una superficie irregular, debido a la interacción de la luz fuera del plano de enfoque mientras que la microscopía confocal se basa en eliminar la luz reflejada o fluorescente, procedente de los planos fuera del foco, obteniendo imágenes con mayor nitidez y contraste, así como la posibilidad de obtener “secciones ópticas” y su posterior reconstrucción tridimensional. Ahora bien, se realizó el estudio de LSCM con modo de dos canales, las imágenes a la izquierda son de fluorescencia, la de derecha de reflexión, la inferior la suma de las dos. Quiere decir que la imagen de fluorescencia muestra solo las regiones de la muestra que emiten mientras que la de reflexión muestra todo el material. Así la imagen suma, es la combinación de

las dos imágenes anteriores. La **figura 3.15** muestra las micrografías de LSCM de Pen-Br (izquierda) y Hep-Ac (derecha). Se puede observar para ambos materiales la presencia de aglomerados fluorescentes que respaldan lo observado en las propiedades ópticas. Estos son de forma irregular y diámetro entre 100 y 300 micras en el caso de Pen-Br mientras que para Hep-Ac tienen un diámetro entre 20 y 30 micras y son de forma más regular y esférica, así como homogéneamente distribuidos en toda la superficie. Un resultado importante de este análisis es que mientras toda la superficie de la película de Hep-Ac emite, la película de Pen-Br presenta regiones oscuras que no fluorescen. Si tomamos en cuenta que el único depósito corresponde al material en estudio, este resultado sugiere que el recubrimiento de Pen-Br no es una película continua sino presenta fracturas o regiones donde el sustrato no está recubierto.^{2,6,10}

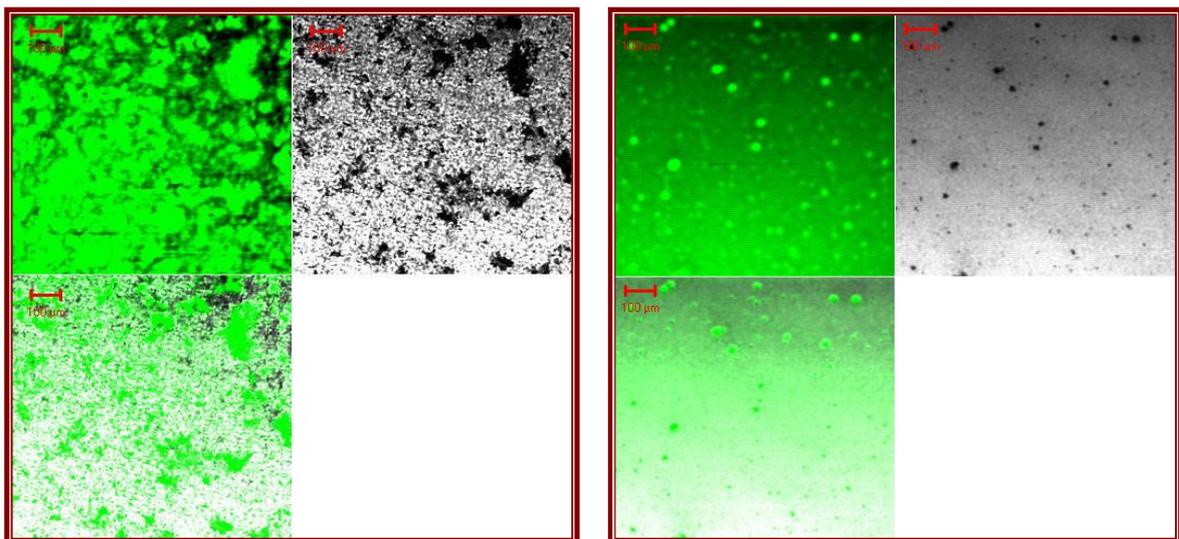


Figura 3.15 Micrografías LSCM de Pen-Br (izquierda) y Hep-Ac (derecha) a 100 μm. Arriba izquierda, fluorescencia. Arriba derecha, reflexión y abajo, fluorescencia y reflexión.

El estudio morfológico a menor escala por AFM, muestra para Pen-Br (**Figura 3.16**) una superficie constituida por una capa donde coexisten aglomerados en forma de ovillos que coalescen formando aglomerados de hasta 2 micras. Todos estos defectos a macro y microescala indican que la molécula de Pen-Br forma películas no continuas, no homogéneas y que por ende no, es adecuada para aplicaciones en diodos electroluminiscentes ya que las grietas y aglomerados podrían provocar cortos circuitos en el dispositivo. Por el contrario, la muestra de Hep-Ac (**Figura 5.17**), muestra la presencia de pocos aglomerados de menor tamaño (diámetros menores de 200 nm) por lo que se concluye que el compuesto Hep-Ac es un potencial candidato para la elaboración del dispositivo OLED.

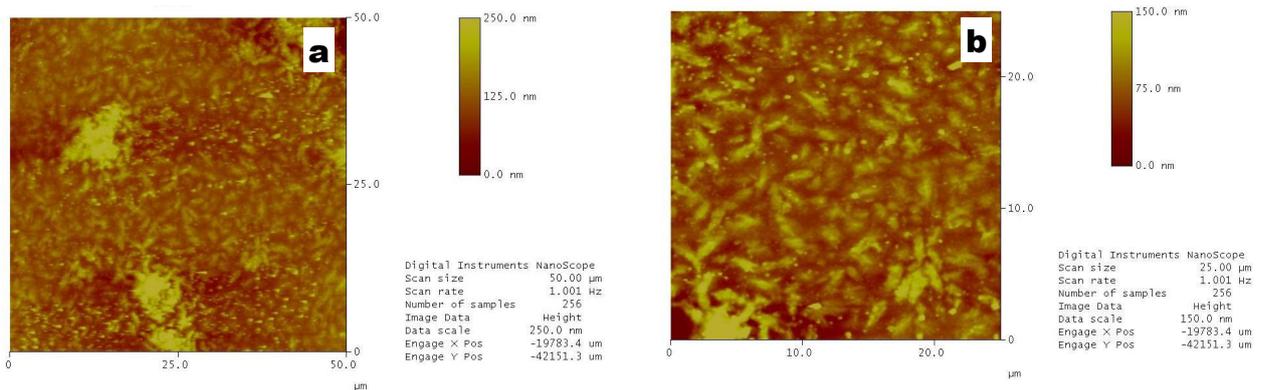
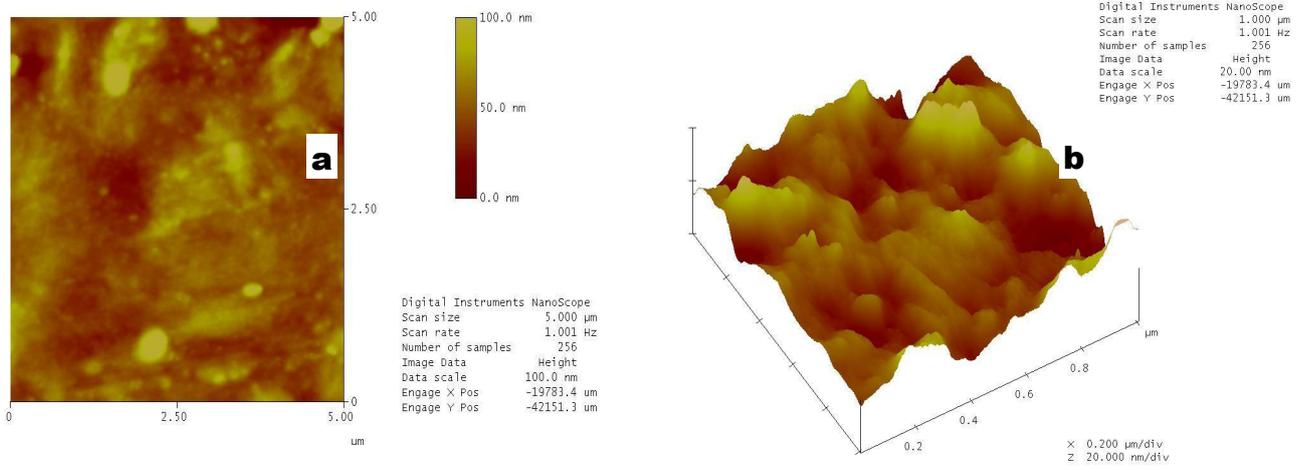


Figura 3.16 Imágenes por AFM de la película elaborada con Pen-Br en áreas de a) $50 \mu\text{m}^2$ y b) $25 \mu\text{m}^2$.



a

b

Figura 3.17 Imágenes obtenidas por AFM del Hep-Ac en un área de 5 μm^2 en a) vista en 2D y en b) 1.0 μm^2 en 3D.

3.5 Caracterización eléctrica de un OLED

Como se mencionó en los antecedentes, un OLED está constituido por un ánodo que inyecta huecos, una capa del material emisor y un cátodo que inyecta electrones. Ahora bien, el dispositivo evaluado en este trabajo de tesis se fabricó siguiendo el procedimiento descrito en la sección experimental cuyo diseño se muestra en la **figura 5.18**. Cabe mencionar que se empleó una capa de PEDOT que actuó como una capa moduladora de huecos y protectora de la capa activa para evitar reacciones electroquímicas y fotoquímicas.¹¹

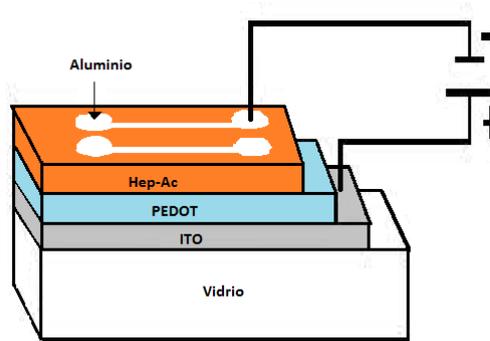


Figura 3.18 Configuración de un diodo simple ITO/PEDOT/Hep-Ac/Al.

El comportamiento eléctrico del dispositivo OLED se determinó al obtener la curva densidad de corriente-voltaje. **Figura 3.19** En el gráfico se observan dos regiones: i) la de inducción entre 0 y 1.45 V, que es donde se orientan todos los dipolos de las molécula hacia la dirección del paso de corriente, ii) la región de umbral desde 1.45 V, que es donde la corriente empieza a pasar através de la película, hasta 10.8 V y finalmente, iii) la región de saturación, en esta última región no fue posible asignar un valor determinado ya que la corriente siguió aumentando proporcionalmente al voltaje aplicado. En esta región, la corriente es proporcional al voltaje y la luminiscencia se esperaba que aumentara de manera gradual al voltaje (estudio que por el momento no está a nuestro alcance). Finalmente cuando los huecos se encuentran llenos por electrones se alcanza una saturación, produciéndose un estado estacionario de corriente de carga al que se denomina régimen de saturación no presentado en el material de estudio, debido a que tal vez el material haya presentado comienzos de degradación, cabe mencionar que se requieren de estudios más detallados para explicar el comportamiento.^{2,7}

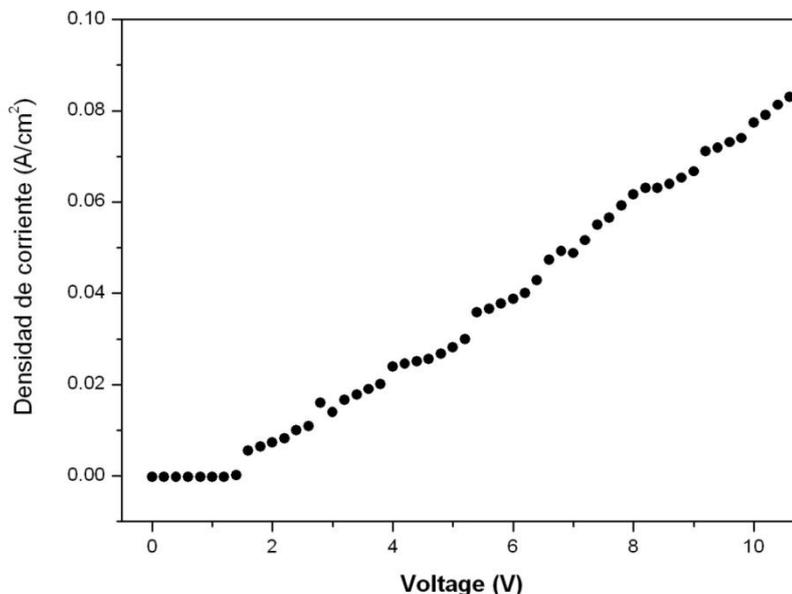


Figura 3.19 Perfil corriente-voltaje del diodo ITO / PEDOT / Hep-Ac / Al.

Con los valores de los niveles HOMO y LUMO para el Hep-Ac se puede plantear el siguiente nivel de energías del diodo. **Figura 3.20**

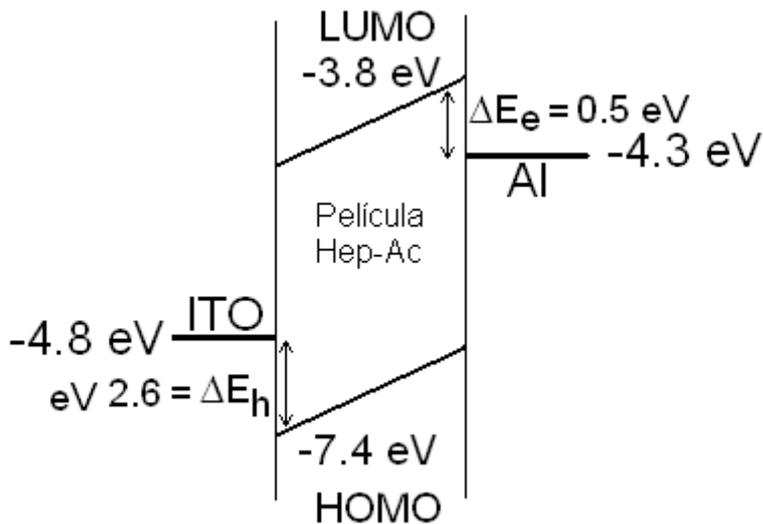


Figura 3.20. Diagrama de energías para el diodo elaborado con el oligómeros Hep-Ac.

Lo ideal es que el valor HOMO del Hep-Ac fuera cercano a la función de trabajo del ITO, sin embargo hay una barrera bastante alta de 2.6 eV, lo que demanda de mucha corriente para que se puedan inyectar los huecos a la película, para solucionar este problema se añadió una capa de PEDOT:PSS, la cual presenta una función de trabajo de -5.2 eV, es decir la barrera es ahora de 2.2 eV. Por otro lado, el valor LUMO del Hep-Ac es muy cercano a la función de trabajo del aluminio, lo que hace que la inyección de electrones venza fácilmente la barrera que es de solo 0.5 eV. Con estas características, encontramos, de acuerdo a la curva corriente vs voltaje, que el diodo presenta una corriente de umbral muy baja de cerca de 1.45 V, lo que significa que requiere una corriente muy baja para encender el dispositivo, sin embargo como ya se mencionó es necesario determinar la luminosidad del diodo y eficientarlo en cuanto a añadirle otras capas moduladoras de huecos e incluso de electrones.

3.6 Referencias

1. Arias E., Moggio I., Navarro D., Romero J., Larios L., Le Moigne J., Guillon D., Maillou T., Gonzalez V. y Geffroy B., *Revista de la Sociedad de Química de México*, **2002**, 1, Vol. 46, 23-31.
2. Castruita de León G., CIQA, **2010**, Tesis Doctorado.
3. Qu B., Chen Z., Xiao L., Luo F. y Gong Q., *Optoelectron*, **2009**, 2(1), 92-102.
4. De-wei Z., Shu-fang S., Su-Ling Z. y Zheng X., *Optoelectronics*, **2007**, Vol. 3, No.2, 99-102.
5. Godlewski J. y Obarowska M., *Opto-Electron*, **2007**, 15, No. 4, 179-183.

6. a) Roncali J., *Chemical Reviews*, **1992**, Vol 92, No. 4, 711-738. b) Lijanova I. V., Moggio I., Arias E., Vazquez-Garcia R. y Martínez-García M., *J. Nanosci. Nanotechnol*, **2007**, Vol. 7, No.12, 1-8. c) Dominguez-Chávez J. G., Lijanova I., Moggio I., Arias E., Vazquez-Garcia R. A., Reyes-Valderrama I., Klimova Ma, T., Gutierrez-Nava M. y Martínez-García M., *J. Nanosci. Nanotechnol*, **2007**, Vol. 7, No.7, 1-9.
7. Lakowicz, Joseph R, University of Maryland School of Medicine Baltimore, *Springer*, **2006**, MD 21201.
8. Hudson A. J. y Weaver M. S., *John Wiley & Sons*, **2000**, 365-398.
9. Campbell J. y Malliaras G. G., *Wiley-VCH*, New York, **1999**, 411-461.
10. Castro-Beltrán R., Ramos-Ortiz G., Jim C.K.W., Maldonado J.L., Haubler M., Peralta-Doínguez D., Meneses-Nava M.A., Barbosa-García O., y Tang B.Z. *Appl. Phys*, **2009**, 97, 489-496.
11. Medialdea D.P., Bennis N., Cerrolaza B., X. Quintana, J.M. Otón, Arredondo B., Romero B. y Geday M.A., *Opto Electron.*, **2009**, 17, No. 1, 78–83.

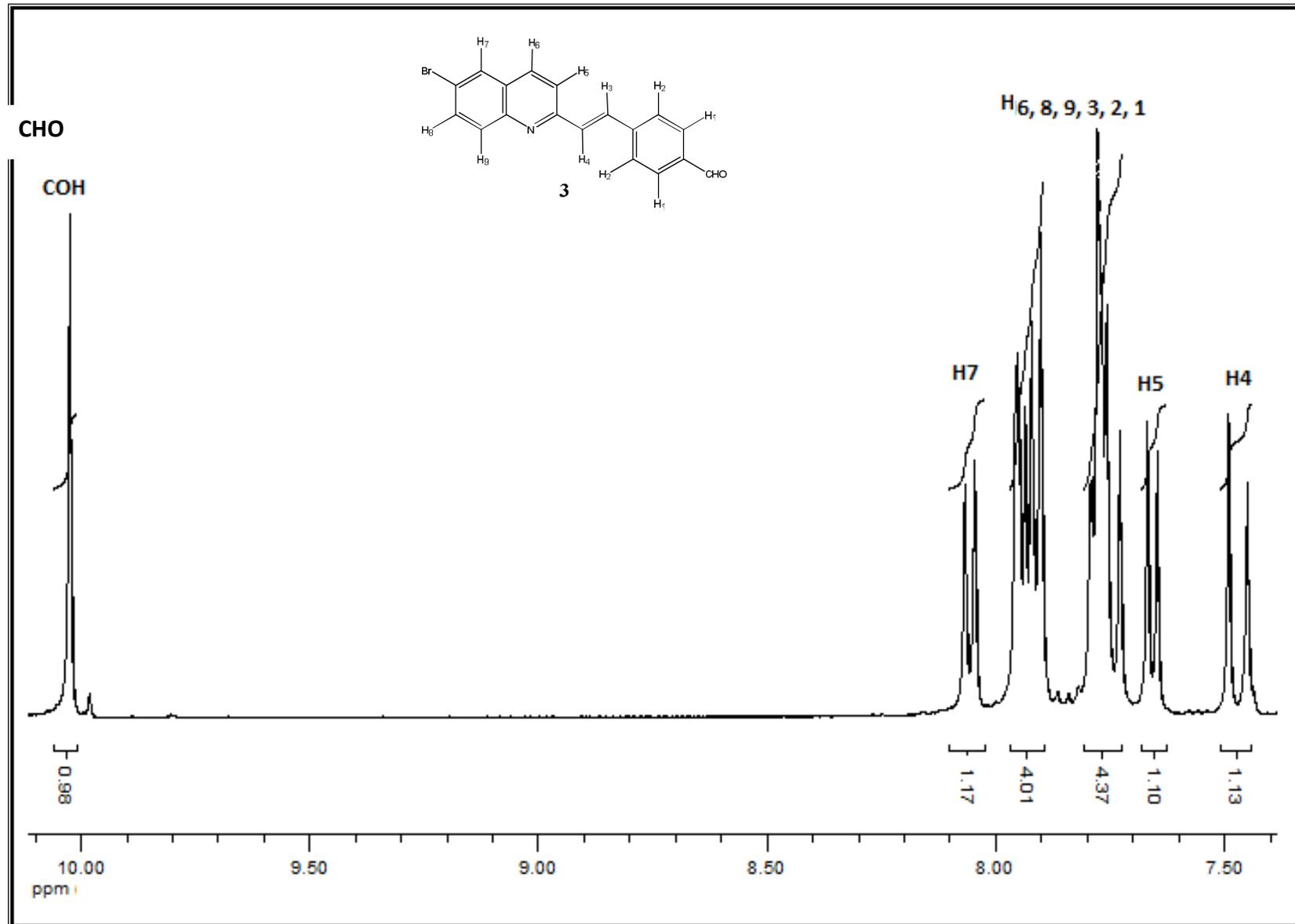
CONCLUSIONES

- Se realizó la síntesis selectiva paso a paso de compuestos conjugados de tipo fenilvinilideno portadores de quinolinas OPV-Qn con terminación acetal (Hep-Ac) y bromo (Pen-Br).
- Las propiedades ópticas en solución y en película de los oligómeros Pen-Br y Hep-Ac muestran que ambos materiales absorben en la región del amarillo; con picos máximos alrededor de 430 nm en solución y a 450 nm en película. Por otro lado, presentan emisiones en la región del verde en solución a 500 nm y en película a 525 nm, mostrando un mayor desplazamiento en película por efecto de estado sólido así como la formación de agregados de tipo J.
- Los altos valores de rendimiento cuántico ϕ que presentan los oligómeros Pen-Br 35% y Hep-Ac 53% sugieren que estos materiales poseen un gran potencial para su aplicación en dispositivos optoelectrónicos OLEDs (*Organic Light-Emitting Diode*).
- Los resultados de la caracterización electroquímica muestran valores de brecha energética electroquímica para Pen-Br de 3.4 eV y para Hep-Ac de 3.6 eV indicando que son materiales semiconductores, así mismo es de notar que estos materiales son preferentemente transportadores de electrones.

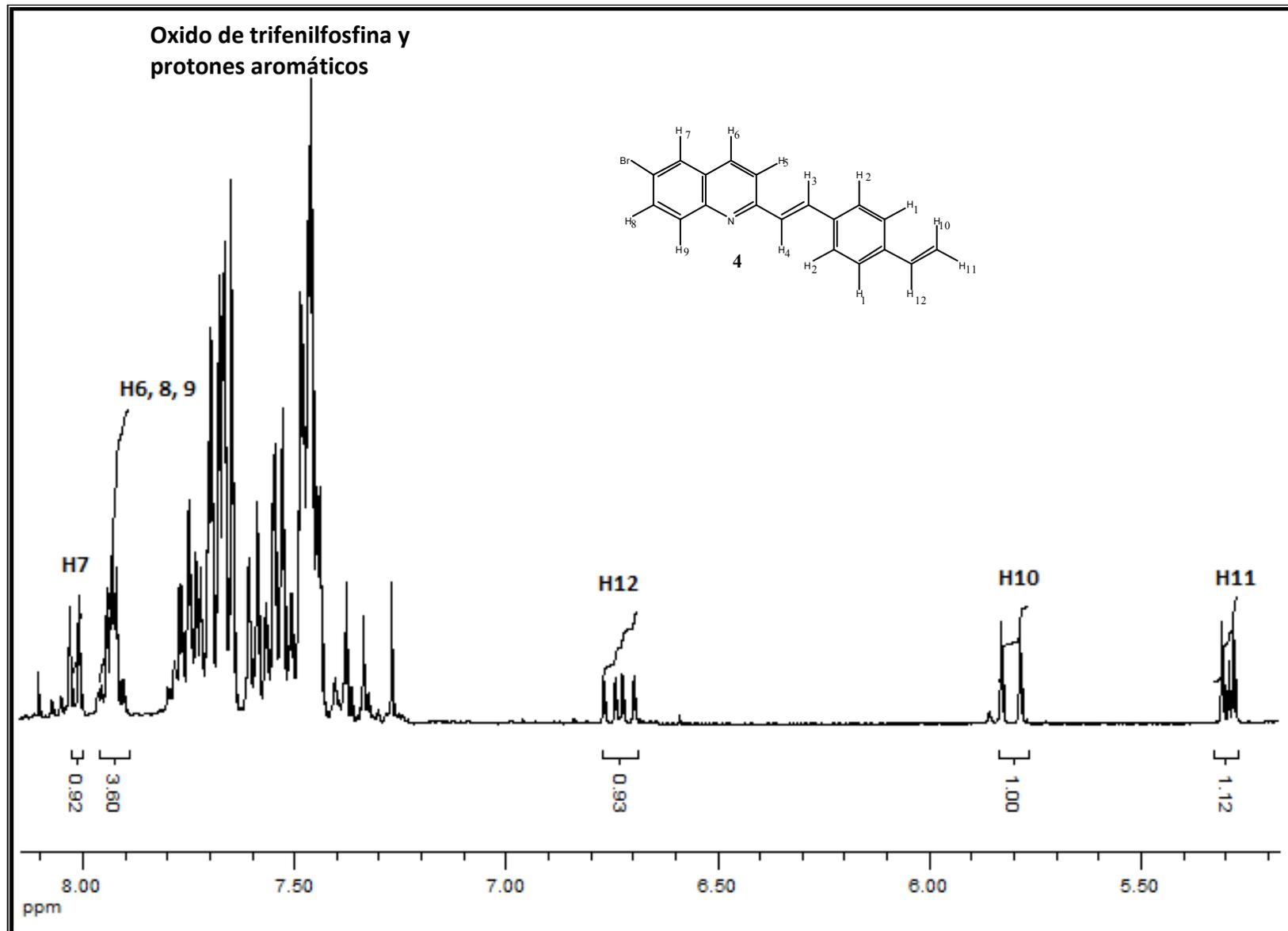
- Los estudios morfológicos mostraron que el pentámero con terminaciones bromo (Pen-Br), no forma películas homogéneas mientras que el oligómero con terminaciones acetal Hep-Ac forma películas homogéneas con aglomerados de tamaños menores de 200 nm.
- La elaboración del dispositivo OLED, se realizó empleando el compuesto Hep-Ac, en un arreglo tipo sandwich ITO/PEDOT/Hep-Ac/Al, tomando en consideración para el diseño los datos obtenidos de los orbitales LUMO y HOMO (-3.8 y -7.4 eV respectivamente).
- Se realizaron mediciones eléctricas para la construcción de una curva de corriente vs voltaje, en donde se observa que el diodo presenta una corriente de umbral aproximada de 1.45 V, lo que significa que se requiere una corriente muy baja para encender el dispositivo.

TRABAJO A FUTURO

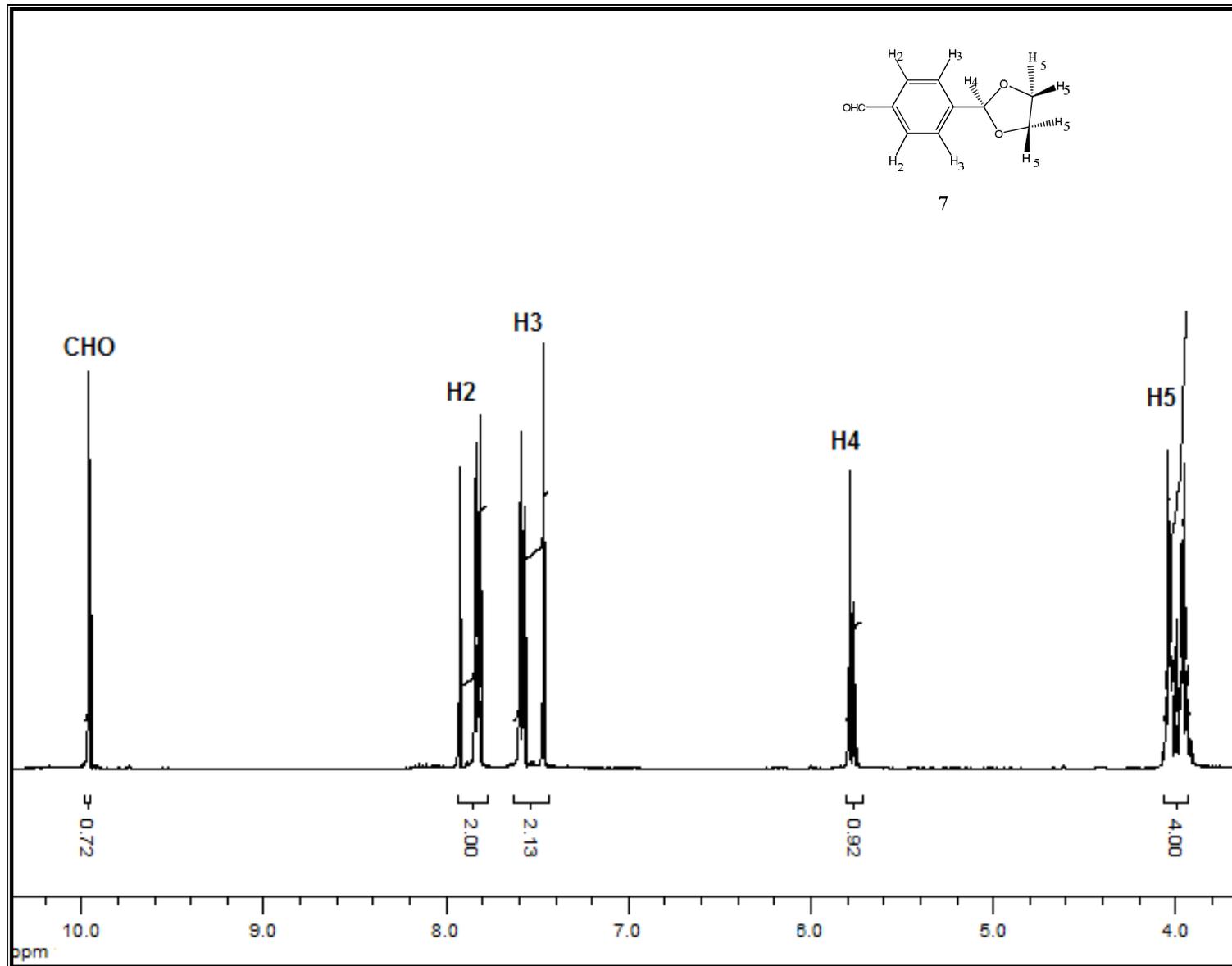
- Sintetizar una serie de compuestos que presenten la misma longitud de cadena conjugada con terminación diversa, con la finalidad de evaluar sus propiedades y cómo se modifican al presentar terminaciones de grupos aceptores y donadores. De igual manera se podrían sintetizar compuestos con la misma terminación pero diferente longitud de esqueleto conjugado.
- De igual manera se podrían hacer estudios de DSC, TGA y rayos X de los oligómeros sintetizados con la finalidad estudiar su comportamiento térmico.
- Caracterización completa del dispositivo emisor OLED por medio de la medición de la luminancia así como la medición del tiempo de vida del dispositivo OLED. Cabe destacar que es necesario realizar la caracterización electroluminiscente completa para determinar el voltaje de encendido, el pico electroluminiscente y la eficiencia de luminancia, los cuales se consiguen a través de los siguientes registros: primero E_I vs λ , luminancia vs voltaje y densidad de corriente vs voltaje.



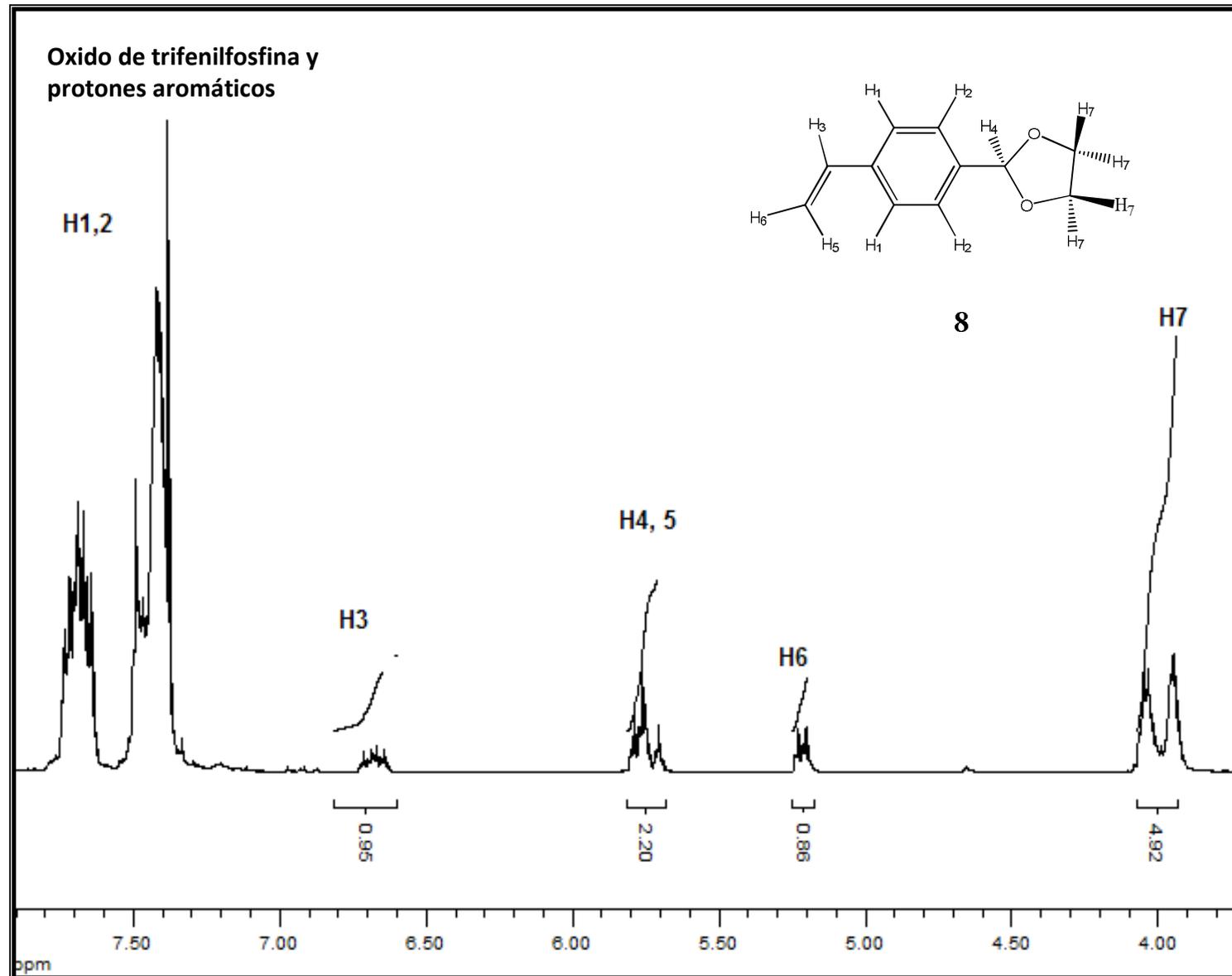
Anexo 1. Espectro de RMN DE ¹H de 4-(6-bromoquinolin-2-viniliden)benzaldehído a 400 MHz en CDCl₃.



Anexo 2. Espectro de RMN DE ^1H de 4-(6-bromoquinolin-2-ylidene)estireno a 400 MHz en CDCl_3 .



Anexo 3. Espectro de RMN DE ^1H de 4-(1,3-dioxolan-2-il)benzaldehído a 400 MHz en CDCl_3 .



Anexo 4. Espectro de RMN DE ^1H de 4-(1,3-dioxolan-2-il)estireno a 400 MHz en CDCl_3 .



SINTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE OLIGÓMEROS CONJUGADOS QUINOLINICOS FLUORESCENTES VIA KNOEVENAGEL-WITTING-HECK.

I. Félix Serrano^a, J. Cornejo Alonso^a, R. A. Vázquez García^a, E. Arias Marín^b, I. Moggio^b, A. Ledezma^b

^a Centro de Investigaciones en Ciencias de la Tierra y Materiales, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Carretera Pachuca-Tulancingo Km 4.5, Col. Carboneras C.P. 42184 Pachuca Hgo, México. e-mail isa1105a@yahoo.com.mx

^b Centro de Investigación en Química Aplicada, Blvd. Enrique Reyna 140, 25253, Saltillo, Coah.

RESUMEN

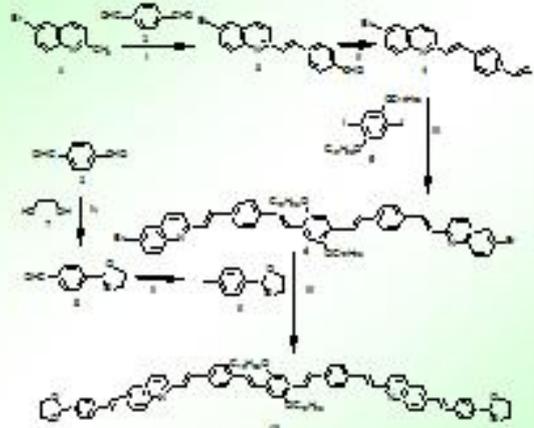
En el presente trabajo se reporta la síntesis selectiva paso a paso de conjugados conjugados de tipo *fluorenilideno* portadores de quinolinas OPV-Qn con terminaciones de tipo acetal y bromo. Las reacciones involucradas para la formación de los productos fueron de tipo condensación de Knoevenagel, Wittig y de acoplamiento de tipo Heck. Los productos sintetizados fueron caracterizados por técnicas espectroscópicas de ¹H-RMN y FT-IR para su elucidación estructural. Los espectros de absorción y emisión en cloroformo presentan un desplazamiento hacia el rojo conforme crece el tamaño del oligómero de acuerdo al incremento en la conjugación. Los buenos valores de rendimiento cuántico de fluorescencia sugieren que este tipo de materiales poseen un gran potencial para su aplicación en dispositivos optoelectrónicos.

INTRODUCCIÓN

En la actualidad se ha prestado gran atención a moléculas orgánicas conjugadas con la finalidad de investigar la influencia estructural en sus propiedades físicas, ópticas y eléctricas. El estudio de estas propiedades ha estimulado el desarrollo de un gran número de aplicaciones en circuitos electrónicos, fotodiodos, células solares, diodos emisores de luz, baterías ligeras, dispositivos electrocrómicos y en biosensores [1-3].



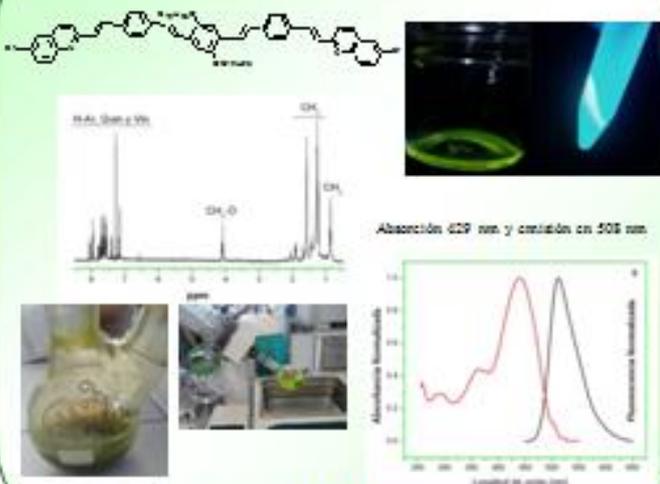
METODOLOGÍA



Esquema 1. Reacciones químicas para la formación de las moléculas conjugadas 6 y 10.
 (1) acetilbromo acetato de litio, (2) bromuro de metileno/óxido de cobre(II) de grado T967 2 °C
 (3) acetato de potasio/Trietilamina/DMF/T967 a 80°C, (4) Trietilamina/óxido de cobre(II) de grado T967.

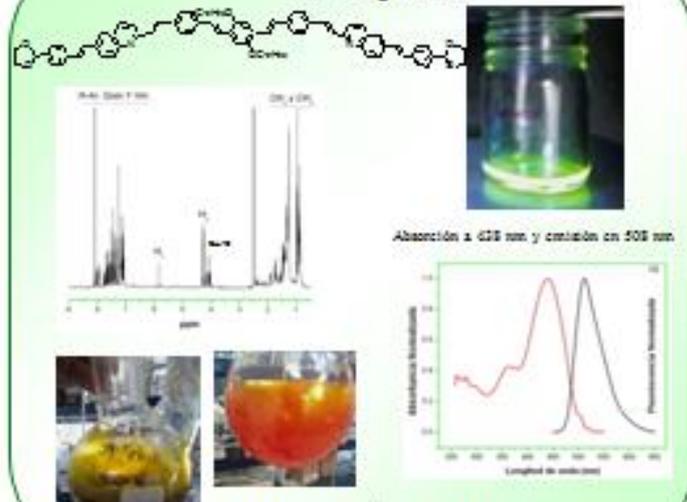
RESULTADOS

OPV-Qn 6



Rendimiento cuántico de 35 %

OPV-Qn 10



Rendimiento cuántico de 53%

CONCLUSIONES

- ✓ Síntesis de dos nuevas moléculas conjugadas de tipo *Oligofluorenilidenoquinolinas*.
- ✓ Los datos obtenidos por espectroscopia UV-vis y fluorescencia de OPV-Qn 6 y OPV-Qn 10, muestran absorciones en la región amarilla y emisión en el verde respectivamente.
- ✓ Se obtienen rendimientos cuánticos de 35 y 53% para los conjugados OPV-Qn 6 y OPV-Qn 10 respectivamente, los resultados indican que estos conjugados son candidatos para su empleo en el diseño de OLEDs (*Organic Light-Emitting Diode*).

BIBLIOGRAFÍA

1. S. Wang, J. Chen, Y. Cheng, S. Wang, D. Ma, X. Jing, y Z. Wang, "Synthesis, characterization, photoluminescence and electrochromism properties of new conjugated 2,2'-biphenylquinoline derivatives", *Synthetic Metals*, 2002.
2. J. J. Sanchez, D. D. C. Bradley, A. S. Davar, S. H. Lim, N. Mead, S. H. Park, A. S. Holmes, *Nature*, 397, 121 (2000).
3. S. Scharnberg, C. W. Macosko, Synthesis of new conjugated 2,2'-biphenylquinoline derivatives and their use as emitting layers and photoluminescence materials, *Chemistry of Heterocyclic Compounds*, Vol. 45, No. 1, 2000.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a Fondo Estatal de Fomento a la Investigación Científica y Tecnológica CONACYT Gobierno del Estado de Hidalgo para el subsidio de la Maestría en Ciencias de Ingeniería de la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo y al Proyecto CONACYT 022001-64126.