



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO

INSTITUTO DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA

**ÁREA ACADÉMICA DE CIENCIAS DE LA TIERRA
Y MATERIALES**

**“Síntesis y caracterización de una familia de oligo(*p*-fenilenvinilidenos)
portadores de quinolinas para el desarrollo de prototipos de diodos
emisores de luz orgánicos”**

TESIS

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
INGENIERO EN CIENCIAS DE LOS MATERIALES**

PRESENTA:

Justo Fabian Montiel Hernández

DIRECTORES

**Dra. Rosa Ángeles Vázquez García
AACTyM-UAEH**

**Dr. José Luis Maldonado Rivera
CIO**

MINERAL DE LA REFORMA HIDALGO, DICIEMBRE 2010



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO
 INSTITUTO DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA
 LICENCIATURA EN INGENIERIA EN CIENCIA DE MATERIALES

M. EN C. JULIO CESAR LEINES MEDÉCIGO
 DIRECTOR DE CONTROL ESCOLAR
 DE LA U.A.E.H.,
 PRESENTE

Por este conducto le comunico que el Jurado asignado a la pasante de la Licenciatura en Ingeniería en Ciencia de Materiales *Justo Fabian Montiel Hernández*, revisó el trabajo en reunión de Sinodales, y 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:	M.T.P. María Teresa Méndez Bautista	
PRIMER VOCAL:	Dra. Rosa Angeles Vázquez García	
SEGUNDO VOCAL:	Dr. José Luis Maldonado Rivera	
TERCER VOCAL:	M. en C. Alberto Arenas Flores	
SECRETARIO:	Dr. Juan Coreño Alonso	
PRIMER SUPLENTE:	Dr. Oscar Coreño Alonso	
SEGUNDO SUPLENTE:	Dra. Ma. Isabel Reyes Valderrama	

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

ATENTAMENTE
 "AMOR, ORDEN Y PROGRESO"
 Mineral de la Reforma Hgo., a 8 de Diciembre de 2010.

M.T.P. MARÍA TERESA MÉNDEZ BAUTISTA
 COORD. DE LA LIC. EN
 ING. EN CIENCIA DE MATERIALES



C.c.p. Archivo

El presente trabajo se llevó a cabo en el Laboratorio de Polímeros del Área Académica de Ciencia de la Tierra y Materiales de la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo (UAEH) bajo la dirección de la **Dra. Rosa Ángeles Vázquez García** y en los laboratorios de Materiales y Espectroscopía de la División de Fotónica del Centro de Investigaciones en Óptica A. C. (CIO) bajo la dirección del **Dr. José Luis Maldonado Rivera**. Con el apoyo financiero de los proyectos CONACYT CB-2007/84586 y CB-2007/55250; registro becario 14490.

Cogito ergo sum

René Descartes

DEDICATORIA

A Dios, porque me ha cuidado en cada paso que he dado y se ha vuelto un compañero en mi vida, y nunca me ha dado más ni menos de lo que pueda soportar, porque siempre has sido justo conmigo, porque me ha dado sufrimiento y gozo por igual.

A mi madre, María Huga Hernández Hernández, ejemplo de mujer que desde niño me enseñó el valor del amor sincero y verdadero, que con gran sabiduría me ha apoyado en esta larga jornada que es mi vida, a ella le debo todo lo bueno que soy. En serio madre, este trabajo es para ti, porque quisiera que este logro pudiera retribuir tan solo una milésima parte de lo mucho que me has dado; espero de todo corazón que te sientas tan orgullosa de mí, como yo lo estoy de ti madre.

A mi padre, Justo Montiel González, que me brindó consejo, conocimiento y amor, que contribuyeron en mi formación como ser humano, porque en él encontré a un amigo, pero principalmente por enseñarme que la semilla del trabajo arduo y duro produce frutos dulces y gratos.

A mi hermana, Fabiola Montiel Hernández, por tanto cariño que me has dado, porque desde que yo era un pequeño cuidaste y te preocupaste por mí. Que si hemos tenido diferencias, es común entre todos los hermanos, pero lo mejor es que siempre salimos adelante; por regalarme la dicha de ser tío de una preciosa niña de nombre Angie Fabiola Trejo Montiel. Siempre te he querido y admirado hermanita.

A mi hermana, Angie Guadalupe Montiel Hernández, por tantas vivencias que hemos tenido juntos; me llena de orgullo el equilibrio que le das a tu vida y me encanta que me preguntes tus dudas porque incentivas en mí el espíritu de aprender las cosas que no sé. Te quiero mucho hija.

DEDICATORIA

A Elizabeth Santana Suárez, por ser el amor de mi vida, eres la parte que me faltaba, llegaste a equilibrar mi mundo; por tantos momentos de felicidad que me has regalado, has tenido conmigo mucha paciencia, confianza y cariño, porque me has alentado a cumplir mis objetivos y metas y por querer seguir apoyándome a lo largo y ancho de mi vida hasta el fin de los tiempos amor.

A Mario Oscar Ordaz Oliver, en ti siempre he encontrado a un hermano y un gran apoyo, por tu sincera y objetiva amistad, por tantas peripecias que pasamos juntos, por tu apoyo incondicional en tantas cosas.

A mi cuñado, Álvaro Trejo Pérez, has sido un buen amigo y me has apoyado muchas veces y esas cosas son de gran valor para mí.

AGRADECIMIENTOS

A la Dra. Rosa Ángeles Vázquez García, porque a pesar de no haberme dado clases me permitió trabajar con usted y compartirme muchos de sus conocimientos y experiencias, por apoyarme y motivarme para seguir adelante, por todos sus buenos consejos sin los cuales este proyecto no habría sido realizado.

Al Dr. José Luis Maldonado Rivera, porque a pesar de que fue poco el tiempo de convivencia, logró transmitirme mucha de su sabiduría e ideas, porque me dio su confianza y apoyo; y me abrió un amplio panorama en el campo de la investigación.

Al Ingeniero Armando Irvin Martínez Pérez, por la infinita e incondicional ayuda y asesoría, por su paciencia para conmigo, por el valioso tiempo brindado, por su total apoyo, pero sobre todo por su amistad, gracias por ser pieza importante en la culminación de este trabajo.

A todos los catedráticos que tuve a lo largo de mi formación profesional, les agradezco infinitamente todos los conocimientos que me ayudaron a adquirir.

A mis compañeros de laboratorio, Isabel, Paola, Nubia, Moisés, Antonio, Fernando, Pedro, Abraham, con los cuales compartí gratos momentos y aprendí mucho.

A mis compañeros con quienes compartí clases, principalmente Marco y Harold con quienes viví gratas experiencias.

A la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, mi Alma Máter, por ser el vehículo para mi formación profesional, y de manera especial al laboratorio de polímeros del Área Académica de Ciencias de la Tierra y Metalurgia, por permitir en sus instalaciones el desarrollo de este proyecto. Al Centro de Investigaciones

AGRADECIMIENTOS

en Óptica A. C. (CIO) por el uso de los laboratorios de Materiales y Espectroscopía de la División de Fotónica.

A los proyectos CONACYT CB-2007/84586 y CB-2007/55250; por la beca otorgada para este proyecto de tesis, con registro de becario 14490.

Finalmente, y no menos importante, a todos y cada uno de las personas que de manera indirecta contribuyeron en este proyecto, a todos los hombres y mujeres de ciencia, que de cualquier forma aportaron un tanto a este documento, por medio de sus publicaciones.

RESUMEN

En el presente trabajo se reporta la síntesis y caracterización de los compuestos conjugados: 2,2'-(2,5-bis(octiloxi)-1,4-fenilendivinileno)bis-8-acetoxiquinolina (**TrimQ1-8H**), 2,2'-(2,5-bis(octiloxi)-1,4-fenilendivinileno)bis(8-acetoxi-5,7-dicloro)quinolina (**TrimQ2-Cl**) y 2,2'-(2,5-bis(octiloxi)-1,4-fenilendivinileno)bis-6-bromoquinolina (**TrimQnBr₂**). Dichos compuestos fueron sintetizados a través de una reacción de condensación de tipo Knoevenagel a partir de los compuestos metilenoactivos 8-hidroxiquinolina, 5,7-dicloro-2-metil-8-quinolinol, 6-bromo-2-metilquinolina y el dialdehído aromático 2,5-bis(octiloxi)tereftaldehído respectivamente. Los compuestos se caracterizaron químicamente empleando las técnicas espectroscópicas de absorción infrarroja y resonancia magnética nuclear. Las propiedades ópticas fueron evaluadas mediante espectroscopia UV-vis y de fluorescencia, el valor del rendimiento cuántico calculado, empleando como estándar el sulfato de quinina, fue de 5% para el compuesto (**TrimQ1-8H**), 75% para el (**TrimQ2-Cl**) y finalmente de 21% para el (**TrimQnBr₂**). Mediante la técnica de spin-coat películas nanométricas fueron elaboradas y depositadas sobre sustratos de vidrio recubiertos de ITO, y sus propiedades ópticas fueron evaluadas mediante espectroscopia UV-vis y de Fluorescencia encontrando valores que coinciden con los encontrados en solución. La caracterización morfológica y determinación del espesor de las películas de los compuestos, se realizó mediante microscopía de fuerza atómica. Se elaboraron dispositivos prototipo de diodos con una configuración ITO/Película orgánica/In-Ga, de los cuales se obtuvo el correspondiente perfil corriente-voltaje, los dispositivos mostraron electroluminiscencia a valores de 8 V y 4 mA, estos valores fueron los mismos para las películas de los tres compuestos. El estudio de las propiedades ópticas y eléctricas de los nuevos materiales, indica un alto potencial para su aplicación en dispositivos optoelectrónicos.

ABSTRACT

The present work reports the synthesis and characterization of the conjugated compounds: 2,2'-(2,5-bis(octyloxy)-1,4-phenylenedivinylene)bis-8-acetoxyquinoline (**TrimQ1-8H**), 2,2'-(2,5-bis(octyloxy)-1,4-phenylenedivinylene)bis(8-acetoxy-5,7-dichloro)quinoline (**TrimQ2-Cl**) and 2,2'-(2,5-bis(octyloxy)-1,4-phenylenedivinylene)bis-6-bromoquinoline (**TrimQnBr₂**). These compounds were synthesized by a Knoevenagel condensation reaction from the methylenactive compounds 8-hydroxyquinaldine, 5,7-dichloro-2-methyl-8-quinolinol, 6-bromo-2-methylquinoline and the aromatic dialdehyde 2,5-bis(octyloxy)terephthalaldehyde respectively. The compounds were chemically characterized using spectroscopical techniques such as infrared absorption and nuclear magnetic resonance. Optical properties were evaluated by UV-vis and fluorescence spectroscopy, the calculated quantum yield value was 5% for (**TrimQ1-8H**), 75% for (**TrimQ2-Cl**) and 21% for (**TrimQnBr₂**) employed quinoline sulfate as standard. Nanometric films were developed and deposited on ITO glass substrates by spin-coat technique and their optical properties were evaluated by UV-vis and fluorescence spectroscopy, finding values which match with those obtained in solution. Morphological characterization of the compounds was carried out by using atomic force microscopy. Diode prototype devices were elaborated with an ITO/organic film/In-Ga configuration, from which were obtained the corresponding voltage/current profile, devices showed electroluminescence at values of 8 V and 4 mA, these values were the same for the three compounds films. The results obtained from the optical and electric properties of these new materials indicate a high potential for their application in optoelectronics devices.

ÍNDICE

Abreviaturas y simbología	V
Índice de figuras, tablas y ecuaciones	VIII
Introducción	XIV

Capítulo 1: MARCO TEÓRICO

1.1. Luminiscencia	1
1.2. Conductividad eléctrica	2
1.3. Materiales semiconductores	4
1.4. Materiales semiconductores orgánicos	7
1.4.1. <i>Polímeros conjugados</i>	8
1.4.2. <i>Oligómeros conjugados</i>	10
1.4.3. <i>Materiales de bajo peso molecular</i>	12
1.5. Diodos emisores de luz (LEDs)	13
1.6. Diodos emisores de luz orgánicos (OLEDs)	16
1.7. Referencias	19

CAPÍTULO 2: ANTECEDENTES

2. Antecedentes	22
2.2. Objetivo general	32
2.2.1. <i>Objetivos específicos</i>	32
2.3. Justificación	34
2.4. Referencias	35

Capítulo 3: DESARROLLO EXPERIMENTAL

3.1. Síntesis de tipo Knoevenagel	39
3.1.1. <i>Síntesis del 2,2'-(2,5-bisoxtiloxi-1,4-fenilendivinilen)bis-8-acetoxiquinolina (TrimQ1-8H)</i>	39
3.1.2. <i>Síntesis del 2,2'-(2,5-bisoxtiloxi-1,4-fenilendivinilen)bis (8-acetoxi-5,7-dicloro)quinolina (TrimQ2-Cl)</i>	42
3.1.3. <i>Síntesis del 2,2'-(2,5-bisoxtiloxi-1,4-fenilendivinilen)bis-6-bromoquinolina (TrimQnBr₂)</i>	44
3.2. Caracterización química	46
3.3. Caracterización óptica en solución	47
3.3.1. <i>Cálculo del rendimiento cuántico</i>	49
3.3.2. <i>Cálculo de la brecha energética óptica</i>	50
3.4. Elaboración de las películas	51
3.4.1. <i>Preparación de los substratos</i>	51
3.4.2. <i>Elaboración de las películas por spin-coating</i>	52

ÍNDICE

3.5. Caracterización óptica en película	53
3.5.1. <i>Caracterización óptica por espectroscopia absorción lineal UV-vis y fluorescencia</i>	53
3.6. Caracterización morfológica en película	53
3.6.1. <i>Microscopio óptico</i>	53
3.6.2. <i>Microscopía de Fuerza Atómica</i>	54
3.7. Elaboración del OLED	54
3.7.1. <i>Limpieza del ITO</i>	55
3.7.2. <i>Deposición de la película emisora</i>	55
3.7.3. <i>Deposición del cátodo (In-Ga)</i>	55
3.8. Caracterización eléctrica de los diodos	56
3.9. Referencias	57

Capítulo 4: RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1. Síntesis química	59
4.1.1. <i>Síntesis del 2,2'-(2,5-bisocetiloxi-1,4-fenilendivinilen)bis-8-acetoxiquinolina (TrimQ1-8H)</i>	59
4.1.2. <i>Síntesis del 2,2'-(2,5-bisocetiloxi-1,4-fenilendivinilen)bis(8-acetoxi-5,7-dicloro)quinolina (TrimQ2-Cl)</i>	60
4.1.3. <i>Síntesis del 2,2'-(2,5-bisocetiloxi-1,4-fenilendivinilen)bis-6-bromoquinolina (TrimQnBr₂)</i>	61
4.1.4. <i>Síntesis de tipo Knoevenagel</i>	62

ÍNDICE

4.2. Caracterización química	65
4.2.1. <i>Espectroscopia IR-FT</i>	65
4.2.2. <i>Espectroscopia RMN-¹H</i>	68
4.3. Caracterización óptica en solución	74
4.4. Caracterización óptica en película	78
4.5. Caracterización morfológica en película	82
4.6. Caracterización eléctrica de los OLEDs	86
4.7. Referencias	89
CONCLUSIONES	90
TRABAJO A FUTURO	92
GLOSARIO	93

ABREVIATURAS Y SIMBOLOGÍA

AFM: Atomic force microscopy (Microscopía de fuerza atómica).

Ag: Plata.

Al: Aluminio.

Al₂O₃: Alúmina.

A: Ampers.

Ar: Argón.

Br₂: Bromo.

°C: Grados centígrados.

Ca: Calcio.

CDCl₃: Cloroformo deuterado.

CHCl₃: Cloroformo.

CH₂Cl₂: Cloruro de metileno.

CH₃OH: Metanol.

Cl₂: Cloro.

Eg: Energy gap (brecha energética).

eV: electronvolts.

FT-IR: Espectroscopia infrarroja por transformada de furier.

ABREVIATURAS Y SIMBOLOGÍA

g: gramos.

Ga: Galio.

Hz: Hertz.

I₂: Yodo.

In: Indio.

J: constante de acoplamiento.

KBr: Bromuro de potasio.

λ : Longitud de onda.

Li: Litio.

m: Metros.

mm: milímetros.

mA: miliampers

Mg: Magnesio.

mg: miligramos.

MHz: MegaHertz.

mL: Mililitros.

mmol: milimoles.

MOP: Microscopía óptica de luz polarizada

nm: nanómetros.

ABREVIATURAS Y SIMBOLOGÍA

P. M.: peso molecular.

ppm: partes por millón.

PS: Poliestireno.

RMN-¹H: Resonancia magnética nuclear de protón.

rpm: revoluciones por minuto.

Sb: Antimonio.

Si: Silicio.

Tc: Temperatura crítica.

UV-vis: Rango del espectro en ultravioleta-visible.

V: Volts.

ÍNDICE DE FIGURAS, TABLAS Y ECUACIONES

Figura 1.2.1. Intervalos en de conductividad eléctrica de los materiales en estado sólido medidos en S/m (siemens sobre metro).	3
Figura 1.2.2. Diagrama de estructura de bandas de los materiales a) aislantes, b) semiconductores y c) conductores.	4
Figura 1.3.1. Esquema que muestra la configuración electrónica de un material semiconductor del tipo “N”. En este ejemplo el silicio (Si) es dopado con antimonio (Sb), lo que le confiere mayor cantidad de cargas negativas.	5
Figura 1.3.2. Esquema que muestra la configuración electrónica de un material semiconductor del tipo “P”. En este ejemplo el silicio (Si) es dopado con aluminio (Al), lo que le confiere mayor cantidad de cargas positivas.	6
Figura 1.3.3. Tipos de dopaje en materiales semiconductores tradicionales.	7
Figura 1.4.1.1. Principales polímeros semiconductores.	8
Figura 1.4.1.2. Variantes del compuesto PPV.	9
Figura 1.4.1.3. Estructura energética de un polímero conjugado.	10
Figura 1.4.2.1. OPPVs con sustituyentes de tipo a) alcóxi. b) Alquilo.	11
Figura 1.4.2.2. Estructura energética de un oligómero semiconductor.	12
Figura 1.4.3.1. Estructura de los principales materiales de bajo peso molecular empleados en OLEDs.	13

Figura 1.5.1. Movimiento de los electrones y huecos en un diodo del tipo combinado “ <i>P-N</i> ”.	14
Figura 1.5.2. Dirección del movimiento de los electrones y los huecos.	14
Figura 1.5.3. Caída de un electrón libre hacia un hueco, con un nivel de energía inferior.	15
Figura 1.5.4. Emisión de un fotón.	15
Figura. 1.6.1. Elementos que constituyen un OLED.	16
Figura. 1.6.2. Mecanismo básico de la electroluminiscencia en una estructura de banda de un OLED operando en polarización directa.	17
Figura 2.1. Estructura química de la anilina.	22
Figura 2.2. Estructura química del pirrol.	23
Figura 2.3. Estructura química del antraceno.	24
Figura 2.4. Compuestos caracterizados para 1967.	24
Figura 2.5. Compuestos que formaron el primer material molecular conductor, la flecha representa la trayectoria de las cargas.	25
Figura 2.6. Tipos de poliacetileno.	25
Figura 2.7. Primer polímero que Heeger y McDiarmind estudiaron.	26
Figura 2.8. Compuestos que formaban las capas orgánicas de los OLEDs de Tang y Van Slyke.	27
Figura 2.9. Acomodo del OLED diseñado por Tang y Van Slyke.	28

ÍNDICE DE FIGURAS, TABLAS Y ECUACIONES

Figura 2.10. Polímero estudiado por el profesor Friend y sus colaboradores.	29
Figura 2.11. Desarrollo de nuevas familias de polímeros aromáticos y heteroaromáticos. a) Introducción de heterociclos. b) Introducción de cadenas hidrocarbonadas laterales.	29
Figura 2.12. Estrategias más utilizadas para mejorar la baja solubilidad y la tendencia a formar agregados. a) introducir cadenas alquílicas más largas en los anillos arílicos. b) sintetizar oligómeros en vez de polímeros.	30
Figura 3.2.1. Equipo de Resonancia Magnética Nuclear “VARIAN 400 MHz”.	46
Figura 3.2.2. Espectrofotómetro IR-FT “Perkin Elmer Spectrum GX”.	47
Figura 3.3.1. a) Espectrofotómetro “Perkin Elmer Lambda 900 UV/vis”. b) Equipo “Perkin Elmer de UV-vis Lambda XLS”.	48
Figura 3.3.2. a) Espectrómetro “OPCEAN OPTICS”. b) Espectrofluorímetro “LS55 Perkin Elmer”.	48
Figura 3.4.1.1. Equipo de ultrasonido para el lavado de los substratos.	52
Figura 3.4.2.1. Dispositivo y Técnica de spin-coating. Una porción de material orgánico en solución se coloca sobre un substrato a recubrir, rotándose para obtener una película delgada y uniforme.	52
Figura 3.6.1. Microscopio Óptico “Leica DM EP” utilizado para observar la superficie de las películas orgánicas depositadas sobre el sustrato de vidrio.	53

ÍNDICE DE FIGURAS, TABLAS Y ECUACIONES

Figura 3.6.2. Microscopio de Fuerza Atómica (AFM) “Easy sean 2 AFM. Versión 1.6”. Para determinar la morfología y el espesor de las películas depositadas sobre el sustrato.	54
Figura 3.7.3. Apariencia física de la aleación Indio-Galio eutéctico, utilizado como cátodo para el OLED.	56
Figura. 3.8.1. Fuente de poder “Source Meter”. a) Arreglo experimental usado para la medición de curvas I-V. b) Colocación del OLED.	56
Figura 4.1.1. Síntesis química del trímero TrimQ1-8H .	60
Figura 4.1.2. Síntesis química del trímero TrimQ2-Cl .	61
Figura 4.1.3. Síntesis química del trímero TrimQnBr₂ .	62
Figura 4.1.4. Mecanismo de reacción para la formación de los compuestos sintetizados por condensación de tipo Knoevenagel.	64
Figura 4.2.1.1. Espectro IR-FT del TrimQ1-8H .	65
Figura 4.2.1.2. Espectro IR-FT del TrimQ2-Cl .	66
Figura 4.2.1.3. Espectro IR-FT del TrimQnBr₂ .	67
Figura 4.2.2.1. Espectro de RMN- ¹ H del TrimQ1-8H .	69
Figura 4.2.2.2. Espectro de RMN ¹ -H del TrimQ2-Cl .	71
Figura 4.2.2.3. Espectro de RMN- ¹ H del TrimQnBr₂ .	73
Figura 4.3.1. Espectros de absorción lineal en solución de los compuestos TrimQ1-8H (—), TrimQ2-Cl (----) y TrimQnBr₂ (-♦-).	74
Figura 4.3.2. Espectros de emisión en solución de los compuestos TrimQ1-8H (—), TrimQ2-Cl (----) y TrimQnBr₂ (-♦-), utilizado para el cálculo del Band Gap óptico.	75

Figura 4.3.3. Espectros de emisión en solución de los compuestos TrimQ1-8H (—), TrimQ2-Cl (----) y TrimQnBr₂ (-♦-).	76
Figura 4.3.4. Emisión en solución de los compuestos a) TrimQ1-8H , b) TrimQ2-Cl y c) TrimQnBr₂ , al exponerlos a una lámpara de luz UV con una longitud de onda de 365 nm.	76
Figura 4.4.1. Espectros de absorción lineal en película de los compuestos TrimQ1-8H (—), TrimQ2-Cl (----) y TrimQnBr₂ (-♦-).	79
Figura 4.4.2. Espectros de emisión en película de los compuestos TrimQ1-8H (—), TrimQ2-Cl (----) y TrimQnBr₂ (-♦-).	80
Figura 4.4.3. Emisión en película de los compuestos a) TrimQ1-8H , b) TrimQ2-Cl y c) TrimQnBr₂ , al exponerlos a una lámpara de luz UV con una longitud de onda de 365 nm.	81
Figura 4.5.1. Morfología de las películas con un área de 5x5 μm ² a) TrimQ1-8H en 2D, b) TrimQ1-8H en 3D.	82
Figura 4.5.1. Morfología de las películas con un área de 5x5 μm ² c) TrimQ2-Cl en 2D, d) TrimQ2-Cl en 3D, e) TrimQnBr₂ en 2D y f) TrimQnBr₂ en 3D.	83
Figura 4.5.2. Determinación del espesor de la película del TrimQ1-8H con un área de 5x5 μm ² a) Vista del corte en 2D, b) Vista del corte en 3D y c) Gráfico del corte.	84
Figura 4.5.3. Determinación del espesor de la película del TrimQ2-Cl con un área de 5x5 μm ² d) Vista del corte en 2D, e) Vista del corte en 3D y f) Gráfico del corte.	85
Figura 4.5.4. Determinación del espesor de la película del TrimQnBr₂ con un área de 5x5 μm ² g) Vista del corte 2D, h) Vista del corte 3D e i) Gráfico del corte.	85

ÍNDICE DE FIGURAS, TABLAS Y ECUACIONES

Figura 4.6.1. Arquitectura del OLED TrimQ1-8H .	87
Figura 4.6.2. Curva J-V del OLED TrimQ1-8H (—), OLED TrimQ2-CI (----) y OLED TrimQnBr₂ (-♦-).	87
Figura 4.6.3. Vista trasera del acomodo del OLED TrimQ1-8H previo a la aplicación de la diferencia de potencial y la corriente eléctrica necesarias para la emisión de luz, emisión de color verde.	88
Tabla 1.1. Clasificación de la luminiscencia.	2
Tabla 4.3. Propiedades ópticas en solución del TrimQ1-8H , TrimQ2-CI y TrimQnBr₂ .	77
Tabla 4.4. Propiedades ópticas en película del TrimQ1-8H , TrimQ2-CI y TrimQnBr₂ .	81
Tabla 4.5. Espesores de las películas depositadas sobre un sustrato de vidrio de los compuestos TrimQ1-8H , TrimQ2-CI y TrimQnBr₂ .	86
Ecuación 1. Conductividad eléctrica.	3
Ecuación 2. Rendimiento cuántico.	49
Ecuación 3. Rendimiento cuántico de la muestra.	49
Ecuación 4. Band Gap óptico.	50

INTRODUCCIÓN

El hombre a lo largo de la historia ha utilizado un sinnúmero de materiales para hacer más cómoda su vida, para desarrollarse y crecer como sociedad, y poco a poco ha obtenido un avance significativo en la ciencia y tecnología de materiales, ya que no se limitó a su obtención y manufactura de manera simple. Los materiales que se establecieron en primera instancia como la materia prima más completa en cuanto a características y propiedades fueron los de tipo metálico, que durante gran parte reinaron en el ámbito científico, tecnológico e industrial y, si bien se convirtieron en el soporte de la economía, hoy en día muchos de estos materiales han sido relegados por los polímeros.

Se dice que hoy en día vivimos en la era de los polímeros ya que estos han llegado a sustituir y ocupar las funciones de otros tipos de materiales, gracias a sus excelentes propiedades físicas, químicas, mecánicas, ópticas, eléctricas, etc.

Si bien los polímeros han sido tradicionalmente considerados como materiales con propiedades eléctricas aislantes, (de hecho una de las aplicaciones convencionales es la de recubrimientos de seguridad en elementos conductores) gracias a las investigaciones y estudios que se han venido dando en cuanto a sus propiedades ópticas y eléctricas, se ha llegado a demostrar que los polímeros conjugados presentan un comportamiento de tipo semiconductor.^[1]

Los avances en los semiconductores orgánicos de tipo conjugado y el conocimiento de sus correspondientes propiedades físicas y químicas conducen al desarrollo de aplicaciones optoelectrónicas de bajo costo, tales como diodos emisores de luz (OLEDs),^[2-8] dispositivos orgánicos fotovoltaicos (OPPVs) para celdas solares,^[9-16] dispositivos de memoria,^[17-24] dispositivos fotosensores,^[25-29] sensores de vapor,^[30-32] sensores biológicos y químicos^[33-43] y transistores orgánicos de efecto de campo (OFETs).^[44-47]

INTRODUCCIÓN

Todo esto ha llevado al desarrollo de una nueva rama de la ciencia comúnmente conocida como “electrónica molecular” la cual ha probado ser, por naturaleza, altamente interdisciplinaria.^[1]

Actualmente está en pleno desarrollo la “tercera generación” de polímeros conductores: sistemas poliméricos basados en la funcionalización específica de los anillos aromáticos o en la introducción de otras unidades como dobles y triples enlaces entre las unidades cíclicas, obteniéndose una mayor modulación de la movilidad electrónica.^[48] Es evidente que se puede hacer uso de la versatilidad de la química orgánica para diseñar nuevos sistemas π -conjugados.

Es por ello que este trabajo de investigación tiene como finalidad el sintetizar, caracterizar y elaborar un prototipo de diodo emisor de luz a base de tres oligómeros de tipo OPPV-Qn (oligo-*p*-fenilenvinilidenos portadores de quinolinas) con sustituyentes de tipo cloro, bromo y acetato.

REFERENCIAS

- [1] G. Hadziioannou, P.F. van Hutten, Eds., *Semiconducting Polymers, Chemistry, Physics and Engineering*, Wiley-VCH, Weinheim, **(2000)**.
- [2] C. W. Tang, S. A. Van Slyke, *Appl. Phys. Lett.*, **51 (1987)**, 913.
- [3] J. H. Burroughes, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, R. N. Marks, K. Mackay, R. H. Friend, P. L. Burns, A. B. Holmes, *Nature*, **347 (1990)**, 539.
- [4] A. Kraft, A. C. Grimsdale, A. B. Holmes, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **37 (1998)**, 402.
- [5] M. A. Baldo, M. E. Thompson, S. R. Forrest, *Nature*, **403 (2000)**, 750.
- [6] I. D. Rees, K. L. Robinson, A. B. Holmes, C. R. Towns, R. O'Dell, *MRS Bull.*, **(2002)**, 451.
- [7] S. R. Forrest, *Nature*, **428 (2004)**, 911.
- [8] J. G. C. Veinot, T. J. Marks, *Acc. Chem. Res.*, **38 (2005)**, 632.
- [9] N. S. Sariciftci, L. Smilowitz, A. J. Heeger, F. Wudl, *Science*, **258 (1992)**, 1474.
- [10] J. Xue, S. Uchida, B. P. Rand, S. R. Forrest, *Appl. Phys. Lett.*, **85 (2004)**, 5757.
- [11] J. Xue, S. Uchida, B. P. Rand, S. R. Forrest, *Appl. Phys. Lett.*, **84 (2004)**, 3013.

INTRODUCCIÓN

[12] J. Xue, B. P. Rand, S. Uchida, S. R. Forrest, *Adv. Mater. (Weinheim, Ger.)*, **17 (2005)**, 66.

[13] J. K. J. van Duren, X. Yang, J. Loos, C. W. T. Bulle-Lieuwma, A. B. Sieval, J. C. Hummelen, R. A. Janssen, *Adv. Funct. Mater.*, **14 (2004)**, 425.

[14] V. D. Mihailetschi, L. J. A. Koster, P. W. M. Blom, C. Melzer, B. de Boer, J. K. J. van Duren, R. A. J. Janssen, *Adv. Funct. Mater.*, **15 (2005)**, 795.

[15] T. Erb, U. Zhokhavets, G. Gobsch, S. Raleva, B. Stühn, P. Schilinsky, C. Waldauf, C. J. Brabec, *Adv. Funct. Mater.*, **15 (2005)**, 1193.

[16] H. Hoppe, N. S. Sariciftci, *J. Mater. Chem.*, **16 (2006)**, 45.

[17] L. P. Ma, J. Liu, Y. Yang, *Appl. Phys. Lett.*, **80 (2002)**, 2997.

[18] L. P. Ma, S. Pyo, J. Ouyang, Q. F. Xu, Y. Yang, *Appl. Phys. Lett.*, **82 (2003)**, 1419.

[19] S. Möller, C. Perlov, W. Jackson, C. Taussig, S. R. Forrest, *Nature*, **426 (2003)**, 166.

[20] S. Möller, S. R. Forrest, C. Perlov, W. Jackson, C. Taussig, *J. Appl. Phys.*, **94 (2003)**, 7811.

[21] L. D. Bozano, B. W. Kean, V. R. Deline, J. R. Salem, J. C. Scott, *Appl. Phys. Lett.*, **84 (2004)**, 607.

[22] J. Ouyang, C. W. Chu, C. Szmanda, L. Ma, Y. Yang, *Nat. Mater.*, **3 (2004)**, 918.

- [23] Y. Yang, L. Ma, J. Wu, *MRS Bull.* **(2004)**, 833.
- [24] C. C. Chih, J. Ouyang, J. H. Tseng, Y. Yang, *Adv. Mater. (Weinheim, Ger.)*, **17 (2005)**, 1440.
- [25] P. Peumans, V. Bulovic, S. R. Forrest, *Appl. Phys. Lett.*, **76 (2000)**, 3855.
- [26] K. S. Narayan, N. Kumar, *Appl. Phys. Lett.*, **79 (2001)**, 1891.
- [27] B. P. Rand, J. Xue, M. Lange, S. R. Forrest, *IEEE Photonics Technol. Lett.*, **15 (2003)**, 1279.
- [28] P. Peumans, A. Yakimov, S. R. Forrest, *J. Appl. Phys. Lett.*, **93 (2003)**, 3693.
- [29] D. Kabra, Th. B. Singh, K. S. Narayan, *Appl. Phys. Lett.*, **85 (2004)**, 5073.
- [30] B. Crone, A. Dodabalapur, A. Galperin, L. Torsi, H. E. Katz, A. J. Lovinger, Z. Bao, *Appl. Phys. Lett.*, **78 (2001)**, 2229.
- [31] L. Torsi, A. J. Lovinger, B. Crone, T. Someya, A. Dodabalapur, H. E. Katz, A. Galperin, *J. Phys. Chem. B*, **106 (2002)**, 12563.
- [32] T. Someya, H. E. Katz, A. Galperin, A. J. Lovinger, A. Dodabalapur, *Appl. Phys. Lett.*, **81 (2002)**, 3079.
- [33] L. Torsi, A. Dodabalapur, L. Sabbatini, P. G. Zambonin, *Sens. Actuators, B*, **67 (2000)**, 312.
- [34] L. Torsi, A. Dodabalapur, N. Cioffi, L. Sabbatini, P. G. Zambonin, *Sens. Actuators B*, **77 (2001)**, 7.

INTRODUCCIÓN

- [35] L. Torsi, M. C. Tanese, N. Cioffi, M. C. Gallazzi, L. Sabbatici, P. G. Zambonin, G. Raos, S. V. Meille, M. M. Giangregorio, *J. Phys. Chem. B*, **107** (2003), 7589.
- [36] L. Torsi, A. Tafuri, N. Cioffi, M. C. Gallazzi, A. Sassella, L. Sabbatici, P. G. Zambonin, *Sens. Actuators, B*, **93** (2003), 257.
- [37] C. Bartic, A. Campitelli, G. Borghi, *Appl. Phys. Lett.*, **82** (2003), 475.
- [38] Z. T. Zhu, J. T. Mabeck, C. Zhu, N. C. Cady, A. C. Batt, G. G. Malliaras, *Chem. Commun.*, **13** (2004), 1556.
- [39] L. Torsi, M. C. Tanese, N. Cioffi, M. C. Gallazzi, L. Sabbatici, P. G. Zambonin, *Sens. Actuators B*, **98** (2004), 204.
- [40] L. Torsi, A. Dodabalapur, *Anal. Chem.*, **77** (2005), 380A.
- [41] M. C. Tanese, D. Fine, A. Dodabalapur, L. Torsi, *Biosens. Bioelectron.*, **21** (2005), 782.
- [42] L. Wang, D. Fine, D. Sharma, L. Torsi, A. Dodabalapur, *Anal. Bioanal. Chem.*, **384** (2006), 310.
- [43] C. Bartic, G. Borghs, *Anal. Bioanal. Chem.*, **384** (2006), 354.
- [44] C. D. Dimitrakopoulos, D. Mascoro, *IBM J. Res. Dev.*, **45** (2001), 11.
- [45] C. D. Dimitrakopoulos, P. R. L. Malenfant, *Adv. Mater. (Weinheim, Ger.)*, **14** (2002), 99.
- [46] H. Sirringhaus, *Adv. Mater. (Weinheim, Ger.)*, **17** (2005), 2411.

INTRODUCCIÓN

[47] T. P. I. Saragi, T. Spehr, A. Siebert, T. Fuhrmann-Lieker, J. Salbeck, "Spiro Compounds for Organic Optoelectronics", *Chem. Rev.*, 107 (**2007**), 1011.

[48] (a) D.D. Graf, R.G. Duan, J.P. Campbell, L.L. Miller, K.R. Mann, *J. Am. Chem. Soc.*, 119 (**1997**), 5888. (b) T.F. Otero, S. Villanueva, E. Brillas, J. Carrasco, *J. Acta Polymerica.*, 49 (**1998**), 433

Capítulo

1

MARCO TEÓRICO

1.1. LUMINISCENCIA

El fenómeno de luminiscencia es el nombre dado, generalmente, a la emisión de luz por parte de un material como consecuencia de su absorción de energía. Existen distintos tipos de luminiscencia que se pueden clasificar de acuerdo a su fuente de excitación, que posibilita su posterior emisión de radiación luminosa (Tabla 1.1.) y para nombrarlos se coloca primero como prefijo el nombre de la fuente de excitación y al final la terminación luminiscencia, por ejemplo la electroluminiscencia usa una entrada de energía eléctrica, la fotoluminiscencia usa fotones o luz, frecuentemente UV, para promover la excitación, la catodoluminiscencia usa rayos catódicos o electrones para proveer la energía, la quimioluminiscencia usa la energía liberada de una reacción química y la bioluminiscencia utiliza la energía de las reacciones bioquímicas.^[1]

CAPÍTULO 1. MARCO TEÓRICO

Tabla 1.1. Clasificación de la luminiscencia.

Tipo de luminiscencia	Fuente de excitación	Aplicación
Electroluminiscencia	Campo eléctrico	LEDs, dispositivos electroluminiscentes
Fotoluminiscencia	Fotones (UV)	Lámparas fluorescentes
Catodoluminiscencia	Electrones	Televisiones, monitores
Quimioluminiscencia	Energía de reacciones químicas	Química analítica
Bioluminiscencia	Energía de reacciones bioquímicas	Química analítica

Se pueden distinguir dos tipos de fotoluminiscencia. Para pequeños lapsos de $t \leq 10^{-8}$ segundos, entre excitación y emisión, el proceso es conocido como fluorescencia. La fluorescencia cesa tan pronto como la fuente de excitación es retirada. Para un tiempo de decaimiento mucho más largo, el proceso es conocido como fosforescencia. Este proceso puede continuar un lapso de tiempo largo después de que la fuente de excitación es removida.^[1]

1.2. CONDUCTIVIDAD ELÉCTRICA

Se puede decir que la conductividad eléctrica, definida como “ σ ”, es la capacidad que caracteriza a cada material para permitir el paso de la corriente eléctrica a

CAPÍTULO 1. MARCO TEÓRICO

través de él. Cuando se trata de semiconductores se habla de la facilidad con la que los electrones y huecos pueden moverse a través de éste, varía con la temperatura y es definida como el inverso de la resistividad, “ ρ ”, y su unidad es el S/m (siemens sobre metro).^[2]

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \quad \dots\dots\dots \text{Ec. 1.}$$

A partir de la conductividad eléctrica los materiales pueden clasificarse en tres tipos básicos: Los materiales conductores que presentan óptima conducción, los materiales semiconductores que pueden comportarse como conductores o como aislantes de acuerdo a distintas condiciones (temperatura, corriente eléctrica, agentes dopantes, luz) y los materiales aislantes que no conducen la corriente eléctrica (Figura 1.2.1.).

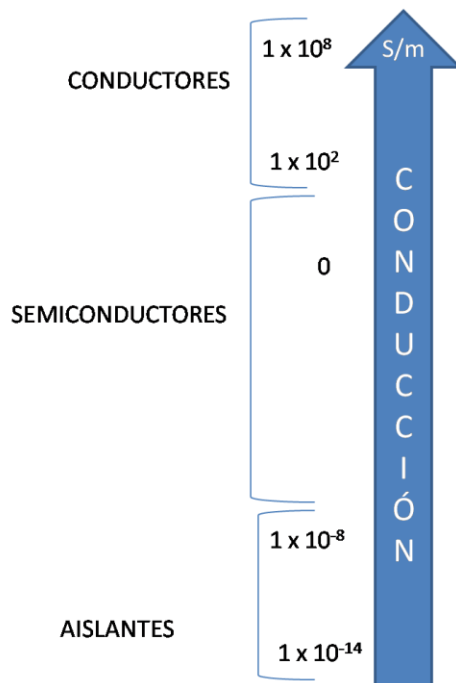


Figura 1.2.1. Intervalos de conductividad eléctrica de los materiales en estado sólido medidos en S/m (siemens sobre metro).

La principal diferencia en cuanto a la conductividad eléctrica en un material, se encuentra en la brecha energética que existe entre su banda de conducción (E_C) y su banda de valencia (E_V). La energía entre estas dos bandas es lo que se conoce como brecha energética (E_g). Entre más separadas están las bandas mayor es la energía, por lo tanto más aislante es el material, de manera inversa entre menor es la distancia de separación la energía disminuye y el material presenta una buena conductividad.^[2]

Como se observa en la Figura 1.2.2., Los materiales aislantes tienen una brecha energética con un valor grande (mayor de 4 eV), los semiconductores tienen un valor de brecha energética intermedio (0.05 - 4 eV), y para los materiales conductores el valor del brecha energética es de 0.

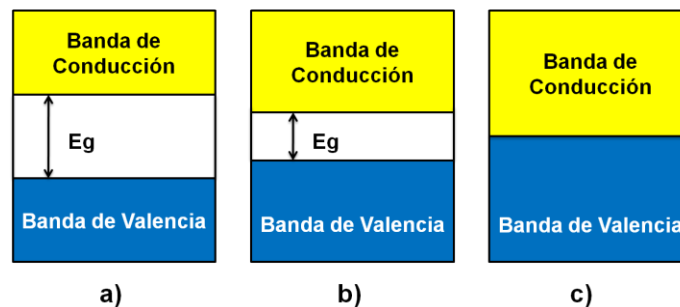


Figura 1.2.2. Diagrama de estructura de bandas de los materiales
a) aislantes, b) semiconductores y c) conductores.

1.3. MATERIALES SEMICONDUCTORES INORGÁNICOS

Se puede decir que un semiconductor es un material con propiedades variantes ante la conducción de la corriente eléctrica. La mayoría de los semiconductores están hechos de un material que presenta baja conductividad, dentro de los semiconductores más importantes están el silicio, germanio, galio; como por ejemplo el silicio, al cual se le añaden impurezas (átomos de otro material que mejoran sus propiedades eléctricas). El proceso de agregar impurezas se

CAPÍTULO 1. MARCO TEÓRICO

denomina dopaje. En el silicio puro todos sus átomos encajan uno con otro de manera perfecta, dejándose a sí mismo sin electrones libres (partículas cargadas negativamente) para conducir corriente eléctrica.

En el silicio dopado los átomos adicionales cambian el balance, también se pueden agregar electrones o formar huecos donde los electrones pueden acomodarse. Cualquiera de las adiciones, aumentan la conductividad del material.^[3]

Un material semiconductor con exceso de electrones se denomina material *tipo "N"*, dado que tiene más partículas cargadas negativamente. En este tipo de material semiconductor los electrones libres se mueven de un área cargada negativamente a una cargada positivamente (Figura 1.3.1.).^[3]

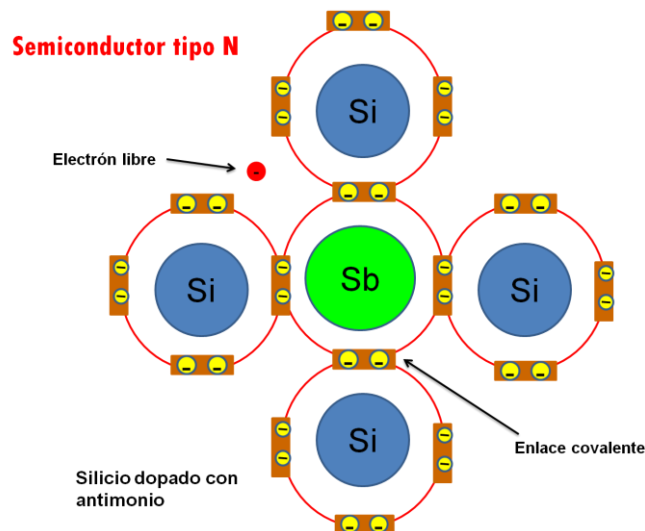


Figura 1.3.1. Esquema que muestra la configuración electrónica de un material semiconductor del tipo "N". En este ejemplo el silicio (Si) es dopado con antimonio (Sb), lo que le confiere mayor cantidad de cargas negativas.^[3]

Un semiconductor con huecos en exceso es denominado material *tipo "P"*, dado que tiene un mayor número de cargas positivas. Los electrones pueden pasar de hueco en hueco, moviéndose de un área cargada negativamente a una cargada

positivamente, como resultado los mismos huecos parecen moverse de un área cargada positivamente a una cargada negativamente (Figura 1.3.2).^[3]

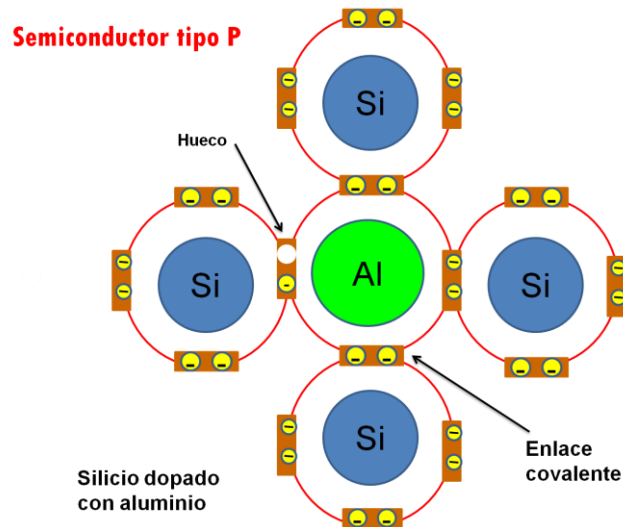


Figura 1.3.2. Esquema que muestra la configuración electrónica de un material semiconductor del tipo “P”. En este ejemplo el silicio (Si) es dopado con aluminio (Al), lo que le confiere mayor cantidad de cargas positivas.^[3]

En un semiconductor con átomos donadores de cargas, el nivel dador se encuentra justo por debajo de la banda de conducción, entonces los electrones (cargas negativas) son trasladados fácilmente a la banda de conducción, en tal caso el semiconductor es de tipo “N”. En un semiconductor con átomos aceptores de cargas, el nivel aceptor se encuentra justo por encima de la banda de valencia y los electrones son trasladados fácilmente al nivel aceptor dejando huecos (cargas positivas) en la banda de valencia, en este caso el semiconductor es de tipo “P” (Figura 1.3.3).^[4]

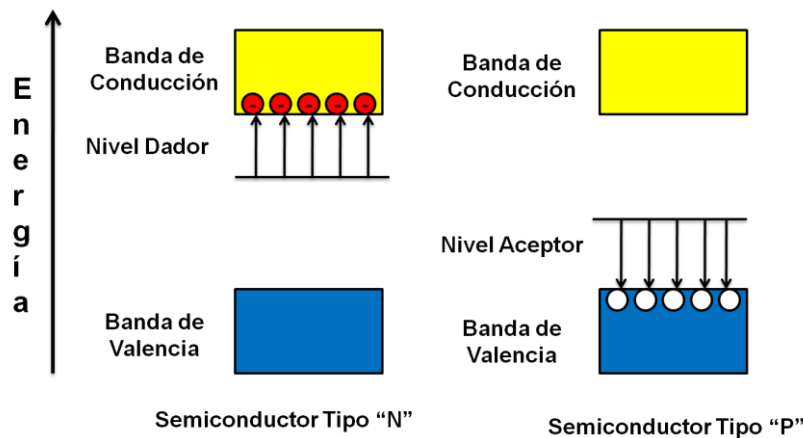


Figura 1.3.3. Tipos de dopaje en materiales semiconductores tradicionales. ^[3]

1.4. MATERIALES SEMICONDUCTORES ORGÁNICOS CONJUGADOS

Los materiales orgánicos empleados en la fabricación de OLEDs, pueden clasificarse en tres grupos distintos de acuerdo a su estructura: polímeros conjugados, oligómeros conjugados y materiales de bajo peso molecular.

Existen diferentes formas de preparar un OLED las cuales dependen del tipo de capa emisora que se utilice. Cuando el material es un polímero se utiliza el proceso de spin-coating para depositar las capas de material, mientras los oligómeros pueden depositarse por la técnica Langmuir-Blodgett; para materiales de bajo peso molecular los dispositivos se obtienen depositando las moléculas mediante evaporación al vacío o en una matriz polimérica.^[5] La principal ventaja de los dispositivos electroluminiscentes poliméricos es el fácil procesado de grandes áreas, así como el no requerir de equipo sofisticado y costoso.

Los más recientes esfuerzos en el desarrollo de nuevos materiales para aplicaciones con OLEDs o POLEDs (*Polymer Organic Light-Emitting Diode*) se han enfocado en la mejora de la eficiencia de los dispositivos, principalmente

aquellos que puedan emitir luz blanca como una combinación de luz roja, verde y azul, la eficiencia se relaciona directamente con la inyección de cargas (mediante el cátodo principalmente),^[6] con el espesor de las capas y su morfología.^[7] Otra de las características que debe mejorarse en la fabricación de dispositivos es el tiempo de vida del OLED para con ello ampliar y mejorar su calidad en aplicaciones comerciales.

1.4.1. Polímeros conjugados

Los dispositivos fabricados con polímeros conjugados se conocen como POLEDs. Un polímero conjugado es aquel que presenta una alternancia de enlaces dobles y simples a lo largo de la cadena principal y presenta también orbitales moleculares “ π ” deslocalizados. Diferentes polímeros conjugados tales como el poliacetileno (PA), poli-*p*-fenileno (PPP), poli-*p*-fenilenvinilideno (PPV), polianilina (PAni), polipirrol (PPy), poli[*N*-vinilcarbazol] (PVK) y politiofeno (PT).^[5, 7, 8] han sido desarrollados e investigados como elementos principales en la fabricación de POLEDs. En la Figura 1.4.1.1., se presentan las estructuras de dichos polímeros.

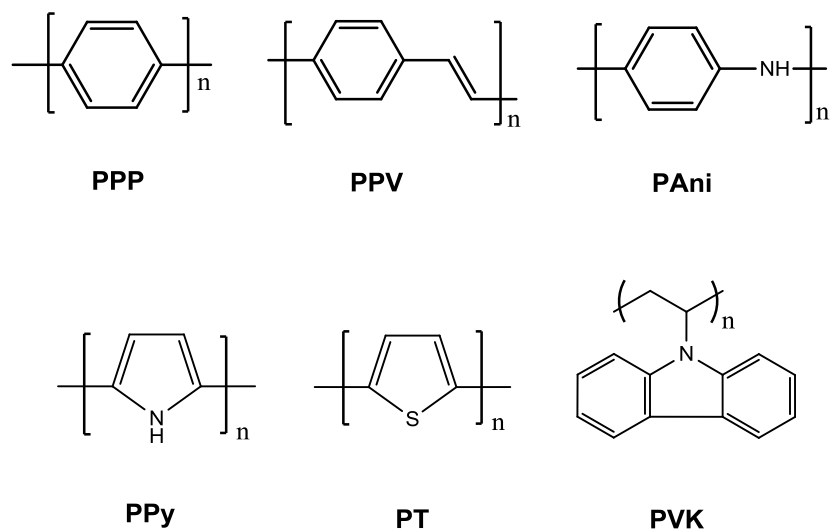


Figura 1.4.1.1. Principales polímeros semiconductores.

De los anteriores materiales orgánicos el PPV ha sido el más estudiado y fue el primer material empleado en la fabricación de dispositivos luminiscentes, sin embargo el PPV es muy difícil de manejar por ser muy poco soluble, de ahí que para depositarse en forma de capas se empleen matrices poliméricas para la formación de películas homogéneas mediante tratamiento térmico. Para mejorar las propiedades electrónicas y de solubilidad del PPV se han realizado diferentes procesos de reacción para modificar su cadena principal y entre las variantes más importantes de los compuestos del tipo PPV están el ciano-PPV y el poli[2-metoxi-5-(2-etiletoxi)-*p*-fenilenvinilideno] (MEH-PPV),^[9] las estructuras de dichos compuestos se pueden ver en la Figura 1.4.1.2.

El PPV y sus derivados funcionan como portadores de electrones y huecos en un OLED, sin embargo, se ha observado que en general OLEDs de diferentes capas de material orgánico presentan mejores resultados, en cuanto a eficiencia luminosa y tiempos de vida, así por ejemplo se han reportado dispositivos con configuraciones del tipo (ITO/PAni/MEH-PPV/Ca),^[10] los cuales mejoran la eficiencia con respecto al dispositivo con MEH-PPV como única capa orgánica.

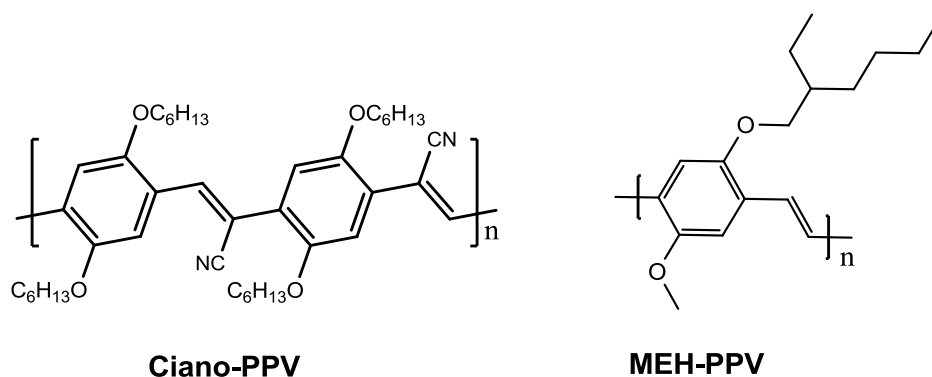


Figura 1.4.1.2. Variantes del compuesto PPV.

En la Figura 1.4.2.2., se muestra un ejemplo del diagrama de energía de un polímero semiconductor (en este caso el PPV). Las bandas de energía de los

polímeros semiconductores están bien definidas y los niveles de energía HOMO y LUMO, pueden considerarse como niveles no discretos (se puede referir a estos como bandas de valencia y bandas de conducción), debido a que los polímeros están constituidos por grandes cantidades de átomos; por último, cabe señalar que los únicos niveles de energía que contribuyen a la conducción en los polímeros conjugados son los niveles energéticos de los enlaces “ π ”.^[11]

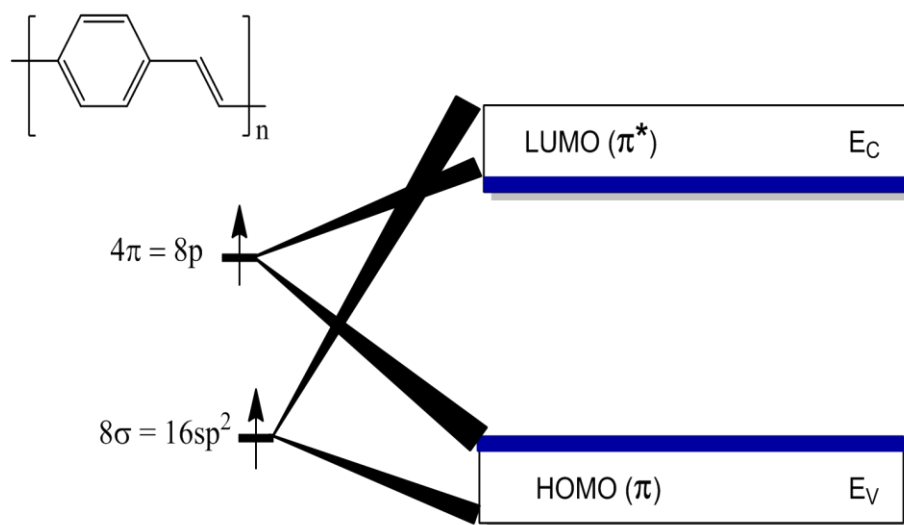


Figura 1.4.1.3. Estructura energética de un polímero conjugado.

1.4.2. Oligómeros conjugados

Los oligómeros conjugados presentan ciertas ventajas sobre los polímeros empleados en la fabricación de OLEDs, las cuales tienen que ver con un mejor control sobre los defectos que origina la cadena polimérica.

El desarrollo de oligómeros con enlaces π -conjugados bien definidos ha sido sujeto de intensa búsqueda para aplicaciones en la optoelectrónica, particularmente en diodos emisores de luz (LEDs),^[12-16] debido a: (i) su estructura

química precisa y su alto nivel de conjugación definido por sus propiedades funcionales, (ii) son capaces de dar películas de alta pureza,^[17, 18] (iii) pueden servir como sistemas modelo para el entendimiento de la relación entre las propiedades del material en volumen y las estructuras moleculares en los polímeros semejantes.^[19] Recientemente, se ha enfatizado el interés en la modificación de la cadena principal conjugada ya sea por cambio de los núcleos centrales de las moléculas conjugadas o cambiando los grupos donadores y/o aceptores de electrones, para investigar la influencia de la estructura en las propiedades de los LEDs.^[20]

Estos compuestos se pueden depositar como una capa delgada mediante una solución precursora o por sublimación con un soporte de matriz polimérica. Los oligo-*p*-fenilvinilidenos (OPPVs) con cadenas sustituyentes del tipo alcoxi (Figura 1.4.2.1a.) o alquilo (Figura 1.4.2.1b.), son los principales compuestos utilizados en la fabricación de OLEDs basados en oligómeros.^[21, 22, 23]

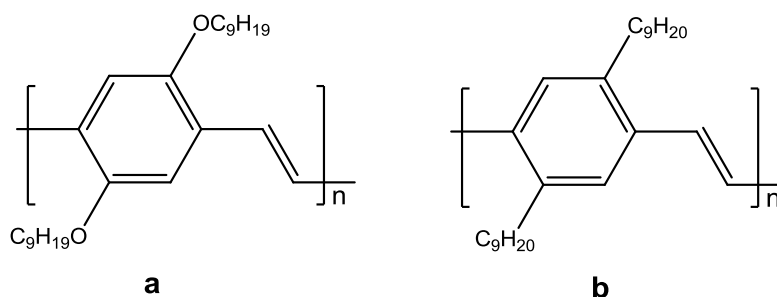


Figura 1.4.2.1. OPPVs con sustituyentes de tipo a) alcoxi y b) alquilo.

En la Figura 1.4.2.2., se muestra un ejemplo de un diagrama energético de un oligómero semiconductor (en este caso un anillo bencénico). En este tipo de compuestos la estructura de las bandas es muy reducida debido a las pequeñas cantidades de átomos que los constituyen y por lo tanto los niveles energéticos HOMO Y LUMO se consideran solo de tipo discretos. Al igual que en los polímeros

semiconductores, los niveles energéticos de los enlaces “ π ” son los únicos que contribuyen a la conducción.^[11]

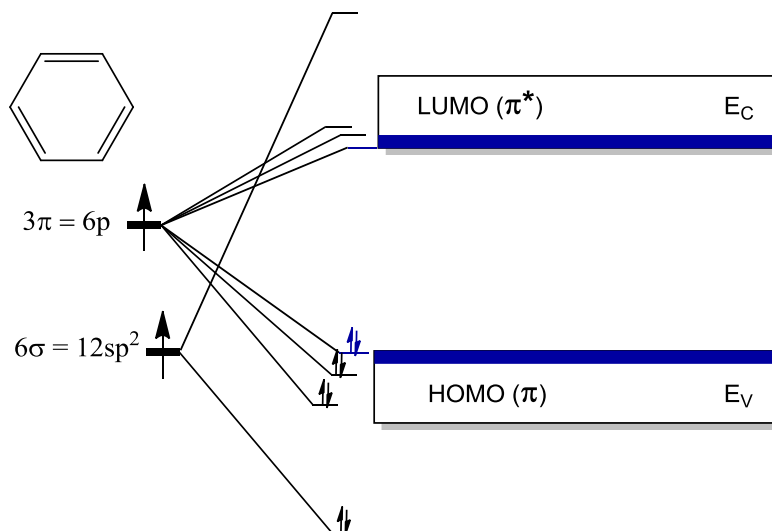


Figura 1.4.2.2. Estructura energética de un oligómero semiconductor.

1.4.3. Materiales de bajo peso molecular

Entre los principales materiales de bajo peso molecular utilizados para la fabricación de OLEDs se encuentran la sal 8-hidroxiquinolina aluminio (Alq_3), pura o dopada, la cual es un material típicamente utilizado para el transporte de electrones y como capa de recombinación,^[7, 24, 25] el [*N-p*-metoxifenil-*N*-fenil]-*p*-metoxifenilestirilamina (SA), difenil-*p*-[*t*-butilfenil-1,3,4-oxadiazol] (PBD), 4-dicianometileno-2-metil-6-[*p*-dimetilaminoestiril]-4H-piran (DCM), *N,N'*-bis[3-metilfenil]-*N,N'*-difenilbenzilidieno (TPD) entre otros.^[7, 8, 25] Las estructuras de los materiales mencionados se presentan en la Figura 1.4.3.1.

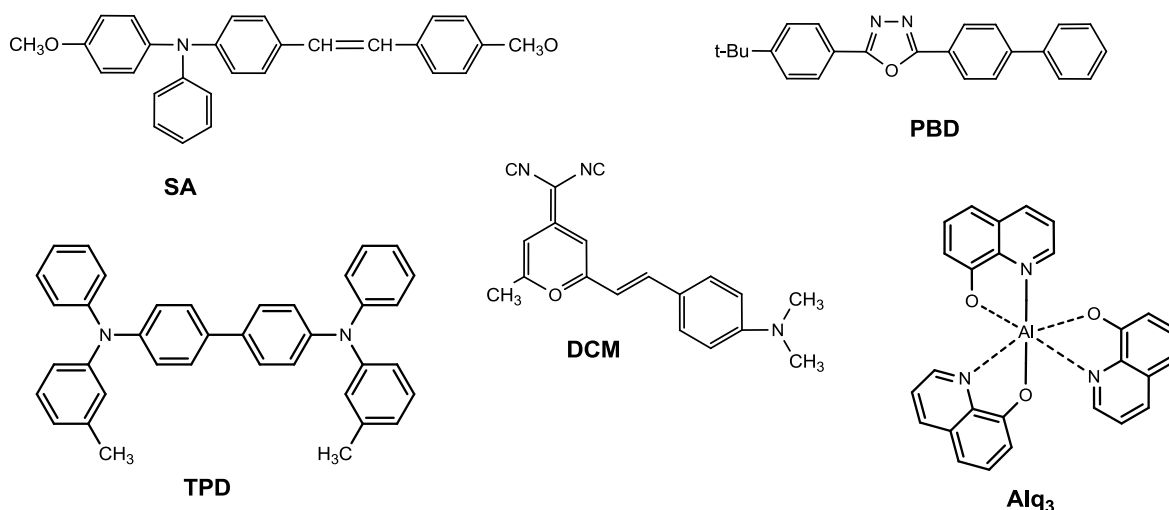


Figura 1.4.3.1. Estructura de los principales materiales de bajo peso molecular empleados en OLEDs.

El diagrama de energía de bandas para estos materiales es el mismo que el de un oligómero semiconductor y al igual que en los dos compuestos anteriores (polímeros y oligómeros conjugados) solo los niveles energéticos de los enlaces “ π ” son los que contribuyen a la conducción.^[11]

1.5. DIODOS EMISORES DE LUZ (LEDs)

Básicamente los diodos emisores de luz, mejor conocidos como LEDs (Light-Emitting Diode) son dispositivos que transforman en luz la energía eléctrica. Dichos dispositivos están fabricados a base de materiales semiconductores inorgánicos tales como el silicio o el germanio, los cuales se encuentran dopados con otros elementos.^[26]

La corriente eléctrica que se aplica sobre el diodo provoca que los electrones del semiconductor lleguen a su nivel de excitación, los electrones al regresar a su nivel de energía basal (el cual es más estable) liberan energía en forma de luz (emisión de fotones).

CAPÍTULO 1. MARCO TEÓRICO

Un LED comprende una sección de material *tipo "N"* unida con una de material *tipo "P"*, con un electrodo en cada extremo. Este arreglo conduce electricidad en una dirección solamente. Cuando se le aplica un voltaje al LED, los electrones del material *tipo "N"* llenan los huecos del material *tipo "P"*, a lo largo del semiconductor (Figura 1.5.1.).^[3]

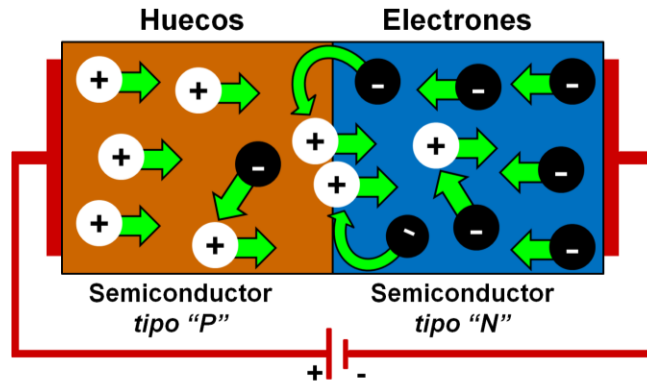


Figura 1.5.1. Movimiento de los electrones y huecos en un diodo del tipo combinado "P-N".^[3]

Cuando la corriente fluye a través de un LED, los electrones (carga negativa) se mueven en una dirección y los huecos (carga positiva) hacia la dirección contraria (Figura 1.5.2.).

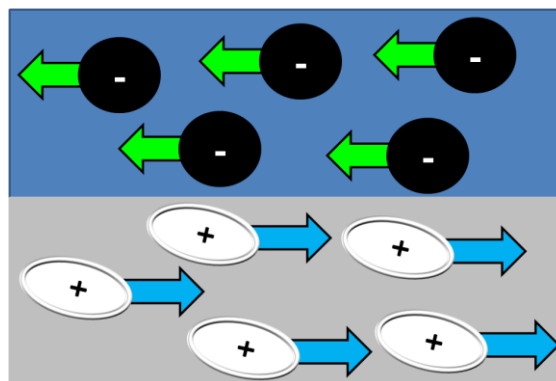


Figura 1.5.2. Dirección del movimiento de los electrones y los huecos.^[3]

Los huecos existen en un nivel de energía menor que el de los electrones que se encuentran libres, de tal manera que cuando un electrón libre se desplaza hacia un nivel inferior pierde su energía (Figura 1.5.3.).

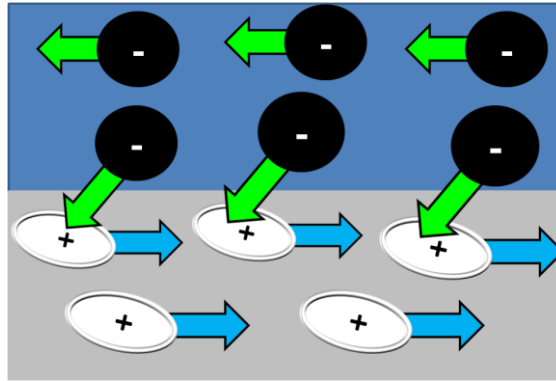


Figura 1.5.3. Caída de un electrón libre hacia un hueco, con un nivel de energía inferior. ^[3]

La energía es emitida en forma de un fotón (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 y por consecuencia luz de alta frecuencia (Figura 1.5.4.).

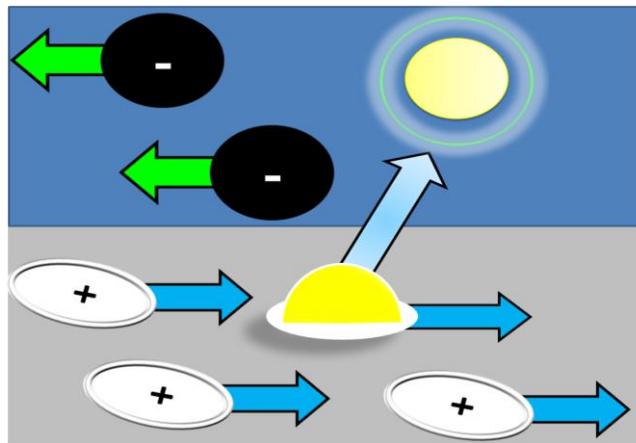


Figura 1.5.4. Emisión de un fotón. ^[3]

En resumen un LED es un semiconductor del tipo combinado “*P-N*” que emite fotones cuando se polariza directamente. El efecto de emitir luz es llamado

inyección de electroluminiscencia, y sucede cuando los portadores de un lado se recombinan con los del lado opuesto en la banda del diodo. La longitud de onda de la luz emitida varía principalmente debido al material semiconductor usado, dado que la brecha energética varía con el semiconductor.^[3]

1.6. DIODOS EMISORES DE LUZ ORGÁNICOS (OLEDs)

Un diodo emisor de luz orgánico, llamado OLED (*Organic Light-Emitting Diode*), es un dispositivo que se basa en un arreglo tipo sándwich, con un sustrato donde se deposita el ánodo, una o varias capas de compuesto orgánico que cumplen la función de ser donadoras y/o aceptoras de electrones o huecos y finalmente el cátodo (Figura 1.6.1.). 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.

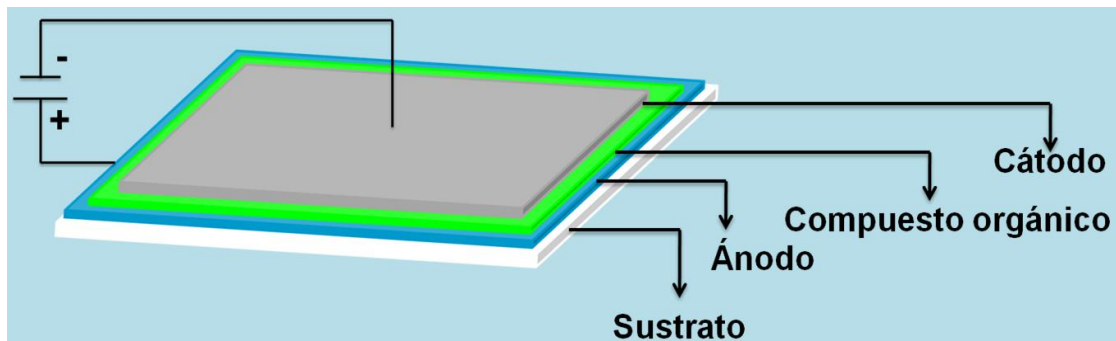


Figura. 1.6.1. Elementos que constituyen un OLED.

El sustrato puede ser un vidrio de alta transparencia óptica o un sustrato flexible (plástico), el ánodo que se deposita en el sustrato es un material con buena estabilidad química, transparencia, conductividad eléctrica, por el cual se puedan inyectar huecos y que se polarice positivamente al aplicarle voltaje al OLED, cumpliendo con todas estas características se emplea comúnmente Óxido de

Indio-Estaño, llamado comúnmente ITO (Indium-Tin Oxide). La capa de compuesto orgánico electroluminiscente es de tamaño nanométrica y debe presentar la propiedad de ser intrínsecamente fotoluminiscente. Finalmente, el cátodo es un elemento metálico con una baja función de trabajo (W_f) que se deposita sobre la capa de compuesto orgánico. Se han empleado con buenos resultados aleaciones de Mg-Ag, Al-Li o In-Ga. En este aspecto, la elección del cátodo depende de la función de trabajo más acorde al nivel de conducción del material emisor.

Ahora bien, los pasos que sigue la estructura de banda de un OLED que opera en polarización directa son los siguientes: 1) inyección de los portadores de carga, 2) transporte de los portadores de carga 3) formación del excitón, 4) decaimiento del excitón radioactivo.^[27, 28]

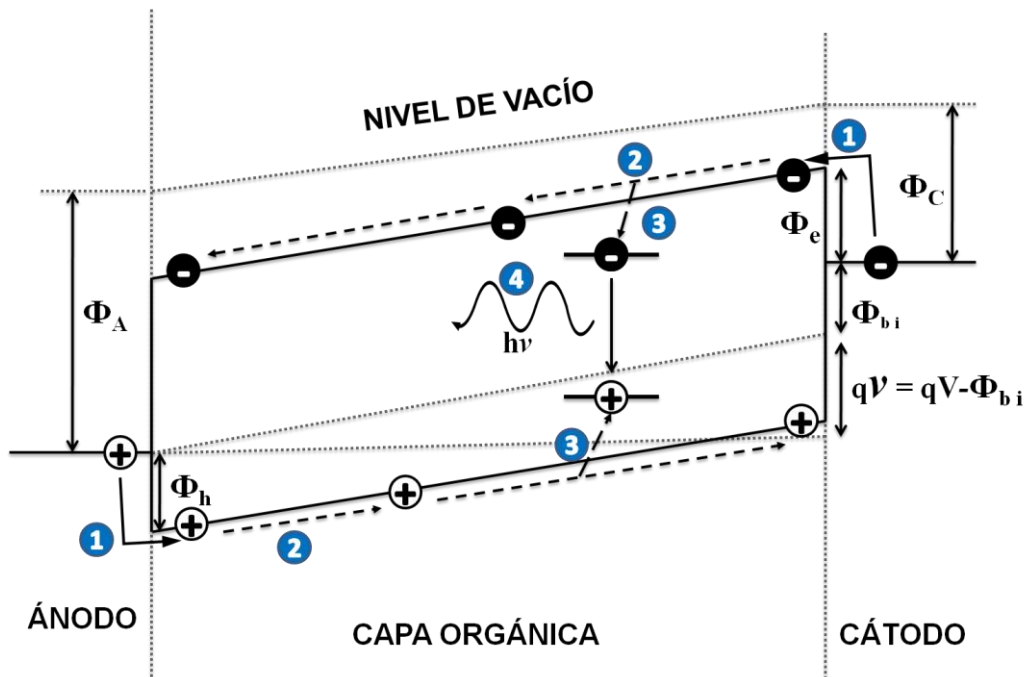


Figura. 1.6.2. Mecanismo básico de la electroluminiscencia en una estructura de banda de un OLED operando en polarización directa.^[27, 28]

CAPÍTULO 1. MARCO TEÓRICO

En la Figura 1.6.2., se muestran los elementos que integran el mecanismo de la 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_{bi} : voltaje integrado, v : voltaje efectivo a través de la capa orgánica, q : carga elemental).^[27]

El color en el que emiten los OLEDs depende de la brecha energética (HOMO-LUMO) del material emisor utilizado^[29] y el mecanismo de electroluminiscencia puede ser explicado siguiendo los pasos mostrados en la Figura 1.6.2. En este esquema, los portadores de cargas positivas son inyectados por el ánodo y dicha inyección depende, en primera aproximación, de la diferencia de energía entre la función de trabajo del ánodo y el nivel HOMO del material orgánico. Por otro lado, los portadores de cargas negativas son inyectados por el cátodo y dependen de la diferencia de energía entre la función de trabajo y el nivel LUMO. 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), o se relajan creando un excitón singulete (3). En el caso de los excitones singuletes, pueden subsecuentemente decaer emitiendo luz (4).^[28]

1.7. REFERENCIAS

[1] <http://ciencia-ahora.cl/Revista17/14Luminiscencia.pdf>, *LUMINISCENCIA*. Dr. José Francisco Acuña Elgueta. Profesor de Química. Facultad de Agronomía Universidad de Concepción, MSc. Luis Seminario Salas. Docente de agroindustrias. Universidad de Concepción y Sandra Williams Pinto. Profesora de Química. Colegio Instituto de Humanidades. Alfredo Silva Santiago (Concepción). Consultado por última vez Diciembre de 2010.

[2] http://upcommons.upc.edu/pfc/bitstream/2099.1/4887/4/03_Memoria.pdf, *Síntesis electroquímica de nuevos polímeros conductores heterocíclicos. Estudio experimental de generación y propiedades físicas de polímeros conductores*. Consultado por última vez Diciembre de 2010.

[3] OPTOELECTRONICA. CURSO OPTOELECTRONICA. Ing. Alfonso Pérez García. Instituto Tecnológico De San Luis Potosí.

[4] <http://www.4.ujaen.es/~egimenez/FUNDAMENTOSFISICOS/semiconductores.pdf>, *Los Semiconductores y sus Aplicaciones*. Pontificia Universidad Católica de Chile. Facultad de Física. Física de Sólidos. Alumno: Jorge Pinochet I. Profesor: Dr. Guido Tarrach Santiago, Diciembre 2001.

[5] U. Mitschke, P. Bauerle, *J. Matter. Chem.*, **10 (2000)**, 1471.

[6] M. Stobel, J. Staudigel, F. Steuber, J. Blassing, J. Simmerer, A. Winnacker, H. Neuner, D. Metzdorf, H. H. Johannes, W. Kowalsky, *Synthetic Metals*. **19 (2000)**, 111.

[7] L. Zugang, H. Nazare, *Synthetic Metals.*, **47 (2000)**, 111.

- [8] R. Freudenmann, B. Behnisch, F. Lange, M. Hanack, *Synthetic Metals*. **441 (2000)**, 111.
- [9] D. Braun, A. J. Heeger, *Appl. Phys. Lett.*, **58 (1991)**, 1982.
- [10] G. Yu, *Synih. Met.*, **80 (1996)**, 143.
- [11] Luis Guillermo Durango Mercado: “Electrónica orgánica.” Trabajo de grado para optar al título de Ingeniero Electrónico, Universidad Pontificia Bolivariana, Medellín Colombia (2005).
- [12] F. Hide, M. A. Díaz-García, B. J. Scharzt, A. J. Heeger, *Acc. Chem. Res.*, **30 (1997)**, 430.
- [13] S. A. Jenekhe, *Adv. Mater.*, **7 (1995)**, 309.
- [14] A. Kraft, A. C. Grimsdale, A. B. Holmes, *Angew. Chem.*, **37 (1998)**, 402.
- [15] J.L. Brédas, *Science*, **263 (1994)**, 487.
- [16] F. Liang, J. Chen, Y. Cheng, L. Wang, D. Ma, X. Jing and F. Wang, *J. Mater. Chem.*, **13 (2003)**, 1392-1399.
- [17] C. Hosokawa, H. Higashi, T. Kusumoto, *Appl. Phys. Lett.*, **62 (1993)**, 3228.
- [18] C. Adachi, Tsutsui, S. Saito, *Appl. Phys. Lett.*, **56 (1990)**, 799.
- [19] T. Maddux, W. Li, Yu, *J. Am. Chem. Soc.*, **119 (1997)**, 844.
- [20] H. S. Joshi, R. Jamshidi, Y. Tor, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **38 (1999)**, 2722.

CAPÍTULO 1. MARCO TEÓRICO

- [21] M. Halim, J. N. G. Pillow, I. D. Samual, P. L. Burn, *Adv. Mater.*, **11 (1999)**, 371.
- [22] J. L. Segura, N. Martín, M. Hanack, *Eur. J. Org. Chem.*, **(1999)**, 643.
- [23] F. Meghdadi, G. Leising, W. Fischer, F. Stelzer, *Synth. Met.*, **76 (1996)**, 643.
- [24] C. W. Tang, S. A. Van Slyke, C. H. Chen, *J. Appl. Phys.*, **65 (1989)**, 3610.
- [25] W. L. Li, Z. Q. Gao, Z. Y. Hong, C. S. Lee, S. T. Lee, *Synthetic Metals.*, **53 (2000)**, 111.
- [26] P. Chamorro-Posada, J. Martín-Gil, P. Martín-Ramos, L. M. Navas-Gracia. "FUNDAMENTOS DE LA TECNOLOGÍA OLED". Ed., Universidad de Valladolid, España 2008.
- [27] W. Brutting, S. Berleb, A. G. Muckl, *Org. Electron.*, **2 (2001)**, 1.
- [28] Alexandre Mantovani Nardes: "On the conductivity of PEDOT:PSS thin films." Ph. D. Thesis, University of São Paulo, São Paulo, Brazil and at the University of Technology, in Eindhoven, Netherlands, (2007).
- [29] R. H. Friend, R. W. Gymer, A. B. Holmes, J. H. Burroughes, R. N. Marks, C. Taliani, D. D. C. Bradley, D. A. dos Santos, J. L. Brédas, M. Logdlund, R. Salaneck, *Nature*, **397 (1999)**, 121.

ANTECEDENTES

Los primeros trabajos sobre polímeros conjugados semiconductores aparecen en la segunda mitad del Siglo XIX, aunque aún no se conocía que los materiales sintetizados eran polímeros.

En 1862 el químico Henry Letheby, describió que el producto de la oxidación anódica de la anilina (Figura 2.1.) en una disolución acuosa de ácido sulfúrico, sobre un electrodo de platino, era un precipitado verde oscuro.

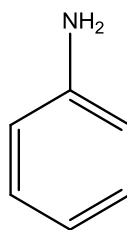


Figura 2.1. Estructura química de la anilina.

A principios del siglo XX, varios químicos alemanes descubrieron un compuesto al cual llamaron "pirrol negro" y los utilizaron industrialmente (Figura 2.2.), pero fue hasta 1911, cuando los investigadores H. N. MacCoy y W. C. Moore del Laboratorio Químico Kent, en la Universidad de Chicago, apuntaban la posibilidad de obtener materiales compuestos por radicales orgánicos que presentaran propiedades eléctricas.^[1]

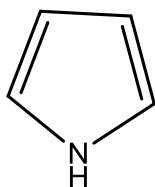


Figura 2.2. Estructura química del pirrol.

Tuvieron que pasar más de cuarenta años para que, en 1958, Ziegler y Natta sintetizaran poliacetileno mediante la polimerización de acetileno en hexano, usando como catalizador $\text{Et}_3\text{Al/Ti}(\text{OPr})_4$ ^[2] el cual consiste en aluminios alquílicos junto con haluros de titanio. Sin embargo, el material sintetizado, a pesar de ser altamente cristalino y de poseer una estructura regular, resultó ser un polvo oscuro, insoluble e inestable el cual se descomponía fácilmente en presencia de oxígeno. La polimerización utilizando este catalizador (llamado Ziegler-Natta) permite la preparación de polímeros con un cierto grado de regularidad, pero como los centros activos se encontraban en entornos distintos, la catálisis daba lugar a velocidades diferentes de polimerización (propagación y terminación); entonces, se producían polímeros con una gran variedad de pesos moleculares.

En 1962 Pope y Walmsley estudiaron la dependencia con la longitud de cadena de los estados electrónicos en oligómeros^[3] y observaron por primera vez que los monocristales de antraceno emitían luz al aplicarles un campo eléctrico (el antraceno es un compuesto aromático policíclico, (Figura 2.3.)). Este fenómeno dio origen al estudio de la electroluminiscencia y al desarrollo de dispositivos emisores de luz. En esta misma época se realizaron estudios sobre la oxidación electroquímica de monómeros aromáticos, bajo el nombre de “preparaciones electro-orgánicas” y “electro-oxidaciones”.

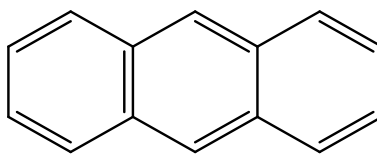


Figura 2.3. Estructura química del antraceno.

Para 1967 se caracterizaron los polímeros conjugados obtenidos a partir del pirrol, tiofeno y furano y se describió la conductividad eléctrica de la polianilina (Figura 2.4.). Para esta época se llega a un momento importante en cuanto al estudio de los materiales orgánicos con propiedades semiconductoras de la electricidad.^[3]

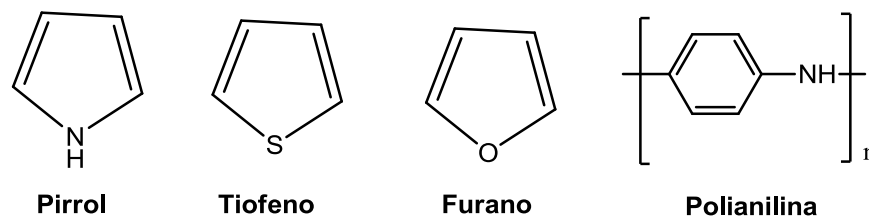


Figura 2.4. Compuestos caracterizados para 1967.

Pero realmente no fue hasta inicios de la década de los años 70, cuando comenzó la verdadera revolución científica en el área de los materiales orgánicos conductores. Así se descubrió, en 1973, el primer material molecular con conductividad metálica (con un valor máximo de 10^4 S/cm, a 59 K) formado por el compuesto de transferencia de carga entre el aceptor electrónico tetraciano-*p*-quinodimetano (TCNQ) y el dador tetratrafalvaleno (TTF)^[4] (ver el esquema de la Figura 2.5.). En ese mismo año Pugh fue el primero en discutir los estados excitados empleando el término de excitones.^[5]

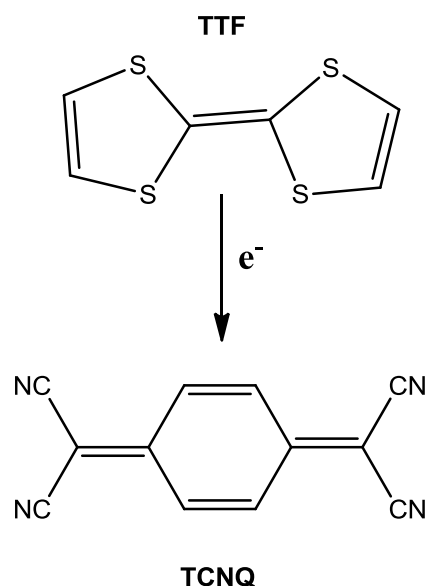


Figura 2.5. Compuestos que formaron el primer material molecular conductor, la flecha representa la trayectoria de las cargas.

En 1974, en el Instituto Tecnológico de Tokio, un estudiante del laboratorio del químico japonés Hideki Shirakawa añadió por error un exceso de catalizador de tipo Ziegler-Natta a un experimento de síntesis de poliacetileno, el resultado de este error fue la obtención de láminas de aspecto metálico, flexibles y plateadas (*trans*-poliacetileno) y de color cobre (*cis*-poliacetileno).^[6]

La conductividad que se midió fue de 10^{-10} - 10^{-9} S/cm para el isómero *cis* y de 10^{-5} - 10^{-4} S/cm para la forma *trans*, termodinámicamente más estable a temperatura ambiente (Figura 2.6.).

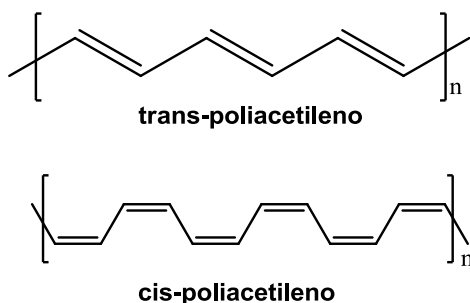


Figura 2.6. Tipos de poliacetileno.

CAPÍTULO 2. ANTECEDENTES

A partir de esto, Shirakawa creó el método de síntesis directa que consiste en recubrir la pared interna de un recipiente de vidrio con un catalizador de tipo Ziegler-Natta y hacer pasar una corriente de acetileno dentro del recipiente para obtener una película brillante y plateada de poliacetileno, debido al exceso de catalizador de Ziegler-Natta. No obstante, pese a su apariencia metálica, este poliacetileno no era un material conductor, sino semiconductor.

En 1975 Alan Heeger y Alan MacDiarmid estudiaban las posibles propiedades metálicas del polímero polisulfuronitrilo (SN)_x (Figura 2.7.), compuesto que resultó ser un superconductor a temperaturas extremadamente bajas (T_c = 0.26 K),^[7] pero después de conocer a Shirakawa se interesaron por el poliacetileno.

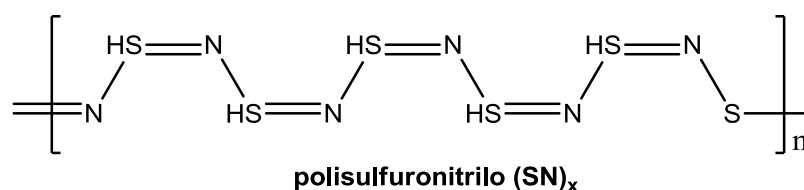


Figura 2.7. Primer polímero que Heeger y McDiarmid estudiaron.

Posteriormente, en 1977, en la Universidad de Pensilvania, Shirakawa, MacDiarmid y Alan Heeger, oxidaron las láminas de poliacetileno con vapores de I₂, Br₂ y Cl₂.^[8] Como consecuencia de esta oxidación, las láminas, que inicialmente eran plateadas, se transformaron en láminas doradas. Este compuesto podía considerarse, ahora sí, “conductor intrínseco”; por lo que en este mismo año reportaron la alta conductividad del oxi-poliacetileno dopado con yodo.

Considerando la baja densidad del polímero y la alta densidad de los metales, si se compara en igualdad de masas, se llega a la conclusión de que el poliacetileno dopado superaba con creces la conductividad específica de los metales. Finalmente y debido al enorme interés científico suscitado a nivel mundial a raíz de este hecho, en el año 2000 Shirakawa, MacDiarmid y Heeger se hicieron

CAPÍTULO 2. ANTECEDENTES

acreedores Premio Nobel de Química, “por el descubrimiento y desarrollo de los polímeros conductores”.^[9]

Paralelamente a los trabajos de Shirakawa, MacDiarmid y Heeger, en 1987 los investigadores C. W. Tang y S. A. Van Slyke informaron sobre una estructura orgánica bicapa capaz de emitir luz de manera eficiente mientras se le aplicaran bajos voltajes al dispositivo.^[10] Una capa de ITO sirvió como el ánodo, la cual se depositó en la parte superior de un substrato de vidrio. El primer material orgánico en ser establecido en la estructura fue una capa de diamina aromática (TPD). La segunda capa de material orgánico fue hecha a partir de la sal 8-hidrixquinolina aluminio (Alq₃), la cual sirvió como la película electroluminiscente (Figura 2.8.).

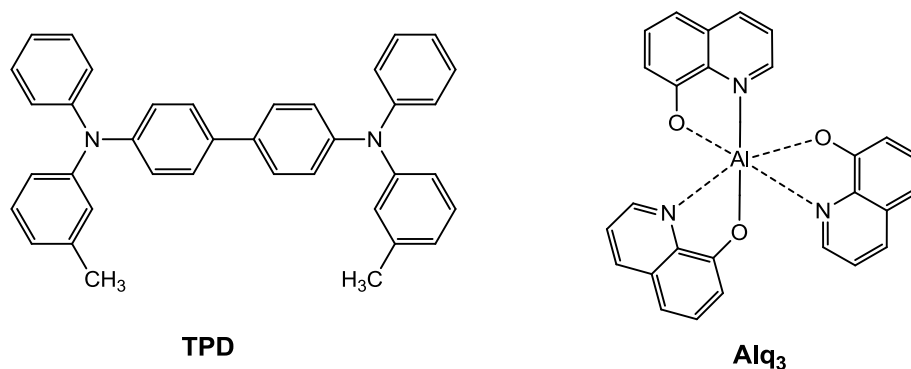


Figura 2.8. Compuestos que formaban las capas orgánicas de los OLEDs de Tang y Van Slyke.

La capa de la diamina llamada *N,N'*-bis[3-metilfenil]-*N,N'*-difenilbenzilidieno (TPD) tiene una alta movilidad de huecos y una baja movilidad de electrones, mientras que la capa de Alq₃ tiene una baja movilidad de huecos y una alta movilidad de electrones, por lo tanto, la recombinación de huecos y electrones es confinada eficientemente a la interfaz de TPD/Alq₃. Mediante el uso de la microscopía electrónica de transmisión, Tang y Van Slyke determinaron que una interfaz suave y continua entre las dos capas orgánicas es necesaria para la emisión eficiente de luz.^[10]

CAPÍTULO 2. ANTECEDENTES

Finalmente, la parte superior de la estructura del OLED consistió en un metal fácil de trabajar para servir como cátodo. En el caso de Tang y Van Slyke, una aleación de 90%Mg-10%Ag, se utilizó como cátodo. La composición utilizada fue elegida tratando de reducir la oxidación atmosférica del Mg, así como aumentar el coeficiente de adherencia de la aleación a la capa orgánica de Alq₃.

La estructura bicapa del OLED se muestra a continuación en la figura 2.9.^[10]

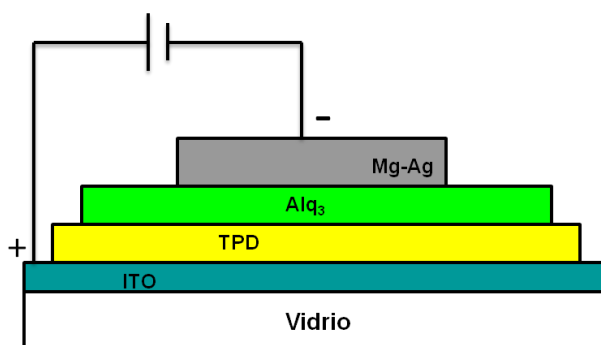


Figura 2.9. Acomodo del OLED diseñado por Tang y Van Slyke.^[10]

El trabajo de Tang y Van Slyke fue un gran paso hacia adelante en el ámbito de los OLEDs, desde que fabricaron un OLED con una eficiencia cuántica de 1% y una eficiencia de conversión de energía de 0.46%, comparable con los LEDs disponibles comercialmente en su tiempo.^[10]

Hoy en día Tang y Van Slyke se han dedicado a la investigación para mejorar sus diseños originales de OLEDs bicapa.^[10, 11]

Gracias al gran interés suscitado por los trabajos de Tang y Van Slyke en el área de los materiales orgánicos conjugados y el desarrollo de los OLEDs, alrededor de 1990 aconteció un hito importante en este campo, cuando el profesor Richard Friend y su grupo de trabajo observaron electroluminiscencia al aplicar un voltaje a una fina lámina de poli-*p*-fenilenvinilideno (PPV).^[12] Este descubrimiento abrió un nuevo camino para la aplicación de polímeros conjugados en electrónica como materiales emisores de luz (Figura 2.10.).

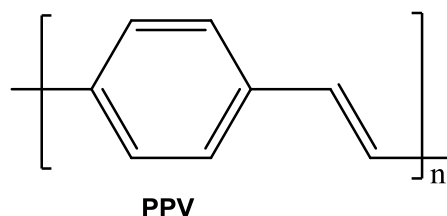


Figura 2.10. Polímero estudiado por el profesor Friend y sus colaboradores.

Por otro lado, cuando se iniciaron los estudios de conductividad en el poliacetileno, se tuvo dificultad en su procesamiento, consecuencia directa de la rigidez estructural del sistema “ π ”. Así mismo, su inestabilidad ambiental limitaba sus aplicaciones, lo que impulsó el desarrollo de nuevas familias de polímeros aromáticos y heteroaromáticos. Los nuevos compuestos desarrollados presentan una alta estabilidad ambiental debido a la introducción de heterociclos en la cadena principal de la estructura polimérica^[13-16] (Figura 2.11a.). Por otro lado, se consiguieron mejoras en su procesamiento, al incluir cadenas hidrocarbonadas laterales en el esqueleto polimérico, mejorando la solubilidad^[17-19] (Figura 2.11b.).

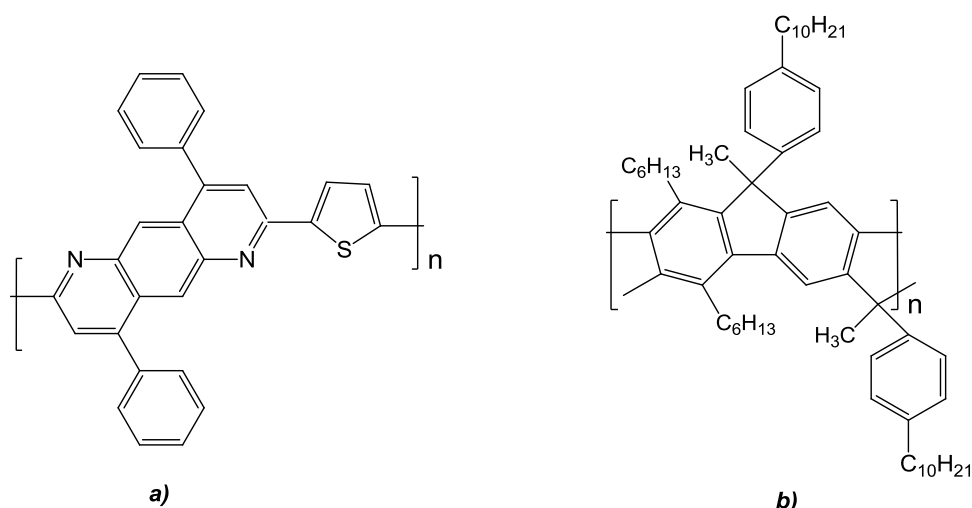


Figura 2.11. Desarrollo de nuevas familias de polímeros aromáticos y heteroaromáticos. a) Introducción de heterociclos. b) Introducción de cadenas hidrocarbonadas laterales.

CAPÍTULO 2. ANTECEDENTES

Sin embargo, los polímeros conjugados usualmente presentan baja solubilidad y tendencia a formar agregados debido a la alta interacción “ π - π ” de sus centros deslocalizados en su esqueleto, lo cual se ve reflejado en la morfología no homogénea de las películas, los bajos rendimientos cuánticos o el corto circuito de corriente en los dispositivos. Algunas de las estrategias que más comúnmente se utilizan para mejorar este problema son *i*) introducir cadenas alquílicas más largas en los anillos arílicos (Figura 2.12a.) o *ii*) sintetizar oligómeros conductores en vez de polímeros (Figura 2.12b.). Los oligómeros conductores son materiales que tienen propiedades ópticas y eléctricas puras, ya que son monodispersos y sus propiedades ópticas pueden ser moduladas mediante el control de la longitud de la cadena. Además, las propiedades ópticas que los oligómeros poseen a partir de siete unidades monoméricas compiten con aquellas de sus homólogos polímeros^[20, 21].

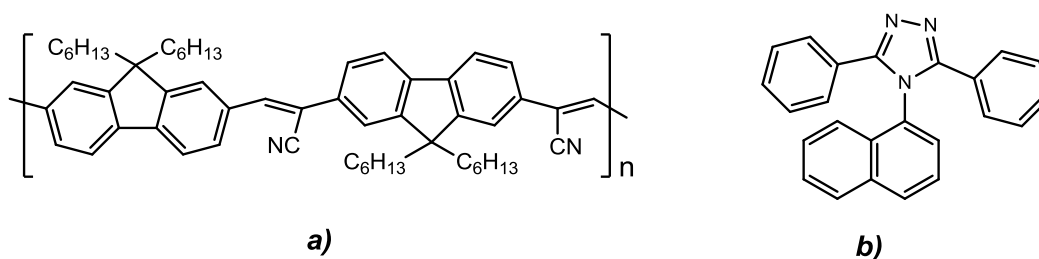


Figura 2.12. Estrategias más utilizadas para mejorar la baja solubilidad y la tendencia a formar agregados. a) introducir cadenas alquílicas más largas en los anillos arílicos. b) sintetizar oligómeros en vez de polímeros.

Los oligo-*p*-fenilenvinilidenos (OPPV) han atraído considerablemente la atención en los últimos años,^[22] gracias a sus propiedades electrónicas especiales, que los hacen materiales prometedores para su aplicación en diodos emisores de luz orgánicos (OLEDs)^[23] y celdas fotovoltaicas.^[24, 25] En estos dispositivos, la homogeneidad en la morfología de la película orgánica desempeña un papel fundamental en sus características funcionales,^[26] además la comprensión de las interacciones entre los grupos cromóforos en muestras sólidas se ha vuelto una tarea importante.^[26, 27]

CAPÍTULO 2. ANTECEDENTES

Hoy en día, la atención se centra cada vez más en la modificación de moléculas conjugadas cambiando sus núcleos centrales, a fin de investigar la influencia estructural sobre las propiedades de los OLEDs.^[28] En este contexto, el profesor Fushung Liang y sus colaboradores han puesto a prueba oligo-*p*-fenilenvinilidenos que contienen quinolinas sustituidas.^[29-31]

En base a lo antes mencionado, el presente trabajo tiene el objetivo de investigar las propiedades ópticas y eléctricas de una serie de oligómeros de tipo OPPV-Qn (oligo-*p*-fenilenvinilidenos portadores de quinolinas) con sustituyentes de tipo cloro, bromo y acetato para evaluar su función en el incremento o decremento de la emisión de los compuestos conjugados. Así mismo, se emplea un centro con sustituyentes oxi-alquilados para conferir solubilidad a las moléculas facilitando su procesamiento.

Por tales motivos, se sintetizaron en el Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales (AACTyM), de la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo (UAEH), los oligómeros conjugados del tipo OPPV-Qn y se realizó el prototipo de diodo en el Centro de Investigaciones en Óptica A.C. (CIO) en León, Guanajuato.

2.2. OBJETIVO GENERAL

Sintetizar tres oligo-*p*-fenilenvinilidenos portadores de quinolinas (OPP_V-Q_n), mediante una reacción de tipo Knoevenagel y realizar su caracterización química, optoelectrónica y morfológica, para el diseño de prototipos de diodos emisores de luz orgánicos (OLEDs).

2.2.1. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- ◆ Síntesis de los compuestos conjugados 2,2'-(2,5-bis(octiloxi)-1,4-fenilendivinilen)bis-8-acetoxiquinolina (**TrimQ1-8H**), 2,2'-(2,5-bis(octiloxi)-1,4-fenilenviniliden)bis(8-acetoxi-5,7-dicloro)quinolina (**TrimQ2-Cl**) y 2,2'-(2,5-bis(octiloxi)-1,4-fenilendivinilen)bis-6-bromoquinolina (**TrimQnBr₂**), mediante una reacción de condensación de tipo Knoevenagel a partir de los compuestos metilénactivos 8-hidroxiquinaldina, 5,7-dicloro-2-metil-8-quinolinol, 6-bromo-2-metilquinolina y el dialdehído aromático 2,5-bis(octiloxi)tereftaldehído, respectivamente.
- ◆ Caracterización química mediante las espectroscopías de resonancia magnética nuclear de Protón (RMN-¹H), infrarrojo (FT-IR) y análisis elemental.
- ◆ Preparación de películas orgánicas mediante la técnica de “spin coating”, utilizando soluciones de los oligo-*p*-fenilenvinilidenos (OPP_V-Q_n) sintetizados.
- ◆ Caracterización óptica de los oligo-*p*-fenilenvinilidenos (OPP_V-Q_n) por espectroscopía UV-vis y fluorescencia en solución y en película, para determinar el rendimiento cuántico.

CAPÍTULO 2. ANTECEDENTES

- ◆ Caracterización morfológica de las películas por la técnica de microscopía de fuerza atómica, dichas películas fueron preparadas con la técnica de spin coating, utilizando soluciones de los oligo-*p*-fenilenvinilidenos (OPPV-Qn) sintetizados, utilizando como cátodo una mezcla de in-Ga.
- ◆ Fabricación de prototipos de dispositivos optoelectrónicos del tipo OLED a partir de los oligo-*p*-fenilenvinilidenos (OPPV-Qn) sintetizados.
- ◆ Caracterización eléctrica en película mediante la medición de las curvas corriente-voltaje (I-V), de los dispositivos optoelectrónicos del tipo OLED a partir de los oligo-*p*-fenilenvinilidenos (OPPV-Qn) sintetizados.

2.3. JUSTIFICACIÓN

La electroluminiscencia no es un fenómeno exclusivo de los materiales semiconductores inorgánicos ya que diversas moléculas orgánicas también lo presentan.

Entre las ventajas que los OLEDs presentan sobre los LEDs se pueden mencionar entre otras: su muy bajo costo de fabricación, además los OLEDs ofrecen la posibilidad de fabricar dispositivos flexibles lo cual es una ventaja importante para futuras aplicaciones, los OLEDs también manejan voltajes menores que los LEDs o las pantallas de cristal líquido (LCDs) así como un menor consumo de potencia, otra ventaja es la capacidad de iluminar en forma uniforme grandes áreas y finalmente, se puede decir que la tecnología con la que se fabrican los LEDs es mucho más compleja que la que se utiliza para fabricar OLEDs.

Para la obtención de compuestos orgánicos que sirvan para el desarrollo de estos OLEDs, se ha propuesto el desarrollo de nuevos oligo-*p*-fenilenvinilidenos (OPPV) que contienen quinolinas y grupos funcionales sustituidos. La razón para usar quinolinas es que presentan excelentes propiedades para el transporte de electrones.

2.4. REFERENCIAS

- [1] H.N. Mc Coy, W.C. Moore, *J. Am. Chem. Soc.*, **33 (1911)**, 273.
- [2] G. Natta, G. Mazzanti, P. Corradini, *Atti. Acad. Naz. Lincei Cl. Sci. Fis. Mat. Nat. Rend.*, **25 (1958)**, 3.
- [3] (a) J.A. Pope, S.H. Walmsley, *Trans. Faraday Soc.*, **58 (1962)**, 441; (b) J.A. Pope and S. H. Walmsley, *Mol. Phys.*, **5 (1962)**, 15.
- [4] J. Ferraris, D.O. Cowan, V.V. Walatka, J.H. Perlstein, *J. Am. Chem. Soc.*, **95 (1973)**, 948.
- [5] P. Pugh, *Mol. Phys.*, **26 (1973)**, 1297.
- [6] H. Shirakawa, S. Ikeda, *J. Polym. Sci. Polym. Chem., Ed.*, **12 (1974)**, 11.
- [7] R.L. Greene, G.B. Street, L.J. Suter, *Phys. Rev. Lett.*, **34 (1975)**, 577.
- [8] H. Shirakawa, E.J. Louis, A.G. MacDiarmid, C.K. Chiang, A.J. Heeger, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **(1977)**, 578.
- [9] (a) H. Shirakawa, *Synth. Met.*, **125 (2002)**, 3; (b) A.G. MacDiarmid, *Synth. Met.*, **125 (2002)**, 11; (c) A.J. Heeger, *Synth. Met.*, **125 (2002)**, 23.
- [10] C. W. Tang, S. A. Van Slyke, *Appl. Phys. Lett.*, **51 (1987)**, 913.
- [11] Michael Kochanek, MS&E 542 – Flexible Electronics, May 19, 2006
- [12] J.H. Burroughes, D.D.C. Bradley, A.R. Brown, R.N. Marks, K. MacKay, R.H. Friend, P.L. Burns, A.B.Holmes, *Nature*, **347 (1990)**, 539.

CAPÍTULO 2. ANTECEDENTES

[13] (a) A.F. Díaz, K. Kanazawa, F.P. Gardini, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **(1979)**, 635; (b) K. Kanazawa, A. F. Díaz, R. H. Weiss, W. D. Gill, J. F. Kwack, J.A. Logan, J.F. Rabolt, G.B. Street, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **(1979)**, 854.

[14] (a) A.F. Díaz, J.I. Crowley, J. Bargon, G.P. Gardini, J.B. Torrance, *J. Electroanal. Chem.*, **121 (1981)**, 355; (b) G. Tourillon, F. Garnier, *J. Electroanal. Chem.*, **135 (1981)**, 173.

[15] M. Kobayashi, J. Chen, T.C. Chung, F. Maredo, A.J. Heeger, F. Wudl, *Synth. Met.*, **9 (1984)**, 77.

[16] A.G. MacDiarmid, J.C. Chiang, M. Halpern, S.L. Mu, N.D.L. Somasiri, W. Wu, S.I. Yaniger, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **121 (1985)**, 173.

[17] (a) R.L. Elsembaumer, K.Y. Jen, R. Oboodi, *Synth. Met.*, **15 (1986)**, 169; (b) M. Sato, S. Tanaka, K. Kaeriyama, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **(1986)**, 873.

[18] S. Hotta, S. Rughooputh, A. J. Heeger, F. Wudl, *Macromolecules*, **20 (1987)**, 212.

[19] D.D. Cunningham, L. Lagurren-Davidson, H.B. Mark, C.V. Pham, H. Zimmer, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **(1987)**, 1021.

[20] (a) E. Arias Marin, J. C. Arnault, D. Guillon, T. Maillou, J. Le Moigne, B. Geffroy, J. M. Nunzi, *Langmuir*, **16 (2000)**, 4309; (b) H. Barrientos, E. Arias, I. moggio, J. Romero, O. Rodriguez, E. Giorgetti, T. Del Rosso, *Synth. Met.*, **147 (2004)**, 267.

[21] J. G. Dominguez-Chávez, I. Lijanová, I. Moggio, E. Arias, R. A. Vazquez-García, Ma. I. Reyes-Valderrama, T. Kilmova, M. Gutierrez-Nava, M. Martínez-García, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, Vol. 7 No. 7 **(2007)**, 1.

CAPÍTULO 2. ANTECEDENTES

[22] (a) K. Müllen, G. Wegner, *Electronic Materials: The oligomer Approach*; Wiley-VCH: Weinheim., **1998**. (b) L. Yu.; Z. Bao, *Adv. Mater.*, **6 (1994)**, 156; J. M. Tour, *Chem. Rev.*, **96 (1996)**, 537. R. E. Martin.; F. Diederich, *Angew. Chem., Int., Ed., Engl.*, **38 (1999)**, 1350. P. F. Van Hutten.; V. V. Krasnikov.; G. Hadziioannou, *Acc. Chem. Res.*, **32 (1999)**, 257. J. L. Segura.; N. Martin, *J. Mater. Chem.*, **10 (2000)**, 2403. U. H. F. Bunz, *Chem. Rev.*, **100 (2000)**, 1605.

[23] (a) A. Kraft.; A. C. Grimsdale.; A. B. Holmes, *Angew Chem., Int., Ed., Engl.*, **37 (1998)**, 402 and references therein. (b) Y. Shirota, *J. Mater. Chem.*, **10 (2000)**, 1. (c) U. Mitschke.; P. Bäuerle, *J. Mater. Chem.*, **10 (2000)**, 1471. (d) M. T. Bernius.; M. Insbasekaran.; J. O'Brien, W. Wu, *Adv. Mater.*, **12 (1994)**, 1737.

[24] (a) G. Yu.; J. Gao.; J. C. Hummelen.; F. Wudl, A. J. Heeger, *Science*, **270 (1995)**, 1789. (b) M. Granström.; K. Petrisch.; A. C. Arias.; A. Lux.; M. R. Anderson.; R. H. Friend, *Nature*, **395 (1998)**, 257.

[25] (a) J.-F. Nierengarten.; J.-F. Eckert.; J.-F. Nicoud.; L. Ouali.; V. Krasnikov.; G. Hadziioannou, *Chem. Commun.*, **(1999)**, 617. (b) J.-F. Eckert.; J.-F. Nicoud.; J.-F. Nierengarten.; S.-G. Lui.; L. Echegoyen.; F. Barigelletti.; N. Armaroli.; V. Krasnikov.; G. Hadziioannou, *J. Am. Chem. Soc.*, **122 (2000)**, 7467.

[26] (a) L. Ouali.; V. Krasnikov.; U. Stalmach.; G. Hadziioannou, *Adv. Mater.*, **11 (1999)**, 1515. (b) L. S. Roman.; M. R. Andersson.; T. Yohannes.; O. Inganäs, *Adv. Mater.*, **9 (1997)**, 1164. (c) A. Sakamoto.; O. Nakamura.; G. Yoshimoto.; M. Tasumi, *J. Phys. Chem., A* **104 (2000)**, 4198. (d) G. Padmanaban.; S. Ramakrishnan, *J. Am. Chem. Soc.*, **122 (2000)**, 2244. (e) T.-Q. Nguyen.; I. B. Martini.; J. Lui.; B. J. Schwartz, *J. Phys. Chem., B* **104 (2000)**, 237 and references therein.

[27] T. Gu, P. Ceroni, G. Marconi, N. Armaroli, J.-F. Nierengarten. *J. Org. Chem.*, **66 (2001)**, 6432.

CAPÍTULO 2. ANTECEDENTES

[28] A. J. Attias, P. Hapiot, V. Wintgens, P. Volat, *Chem. Mater.*, 12 (2000), 461

[29] F. Liang, Z. Xie, L. Wang, X. Jing, F. Wang, *Tetrahedron Lett.*, 43 (2002), 3427

[30] F. Liang, J. Chen, Y. Cheng, L. Wang, D. Ma, X. Jing, F. Wang, *J. Mater. Chem.*, 13 (2003), 1392

[31] B. Bachowska, G. Matusiak, *Chemistry Heterocyclic compounds*, Vol. 45, No.1 (2009), 80.

DESARROLLO EXPERIMENTAL

3.1. SÍNTESIS DE TIPO KNOEVENAGEL

3.1.1. Síntesis del 2,2'-(2,5-bisoctiloxi-1,4-fenilendivinilen)bis-8-acetoxiquinolina (TrimQ1-8H).

Reactivos

1) 2,5-Bis(octiloxi)tereftaldehído, marca ALDRICH, pureza 98%.

- Fórmula química: $C_{24}H_{38}O_4$
- P. M.: 390.56 g/mol

2) 8-Hidroxiquinaldina, marca ALDRICH, pureza 98%.

- Fórmula química: $C_{10}H_9NO$
- P. M.: 159.19 g/mol

3) Anhídrido Acético, marca ALDRICH, pureza 99%.

- Fórmula química: $C_4H_6O_3$
- P. M.: 102.09 g/mol

Procedimiento general

Se agregaron 0.1 g (0.256 mmol) de 2,5-bis(octiloxi)tereftaldehído, 0.08 g (0.512 mmol) de 8-hidroxiquinaldina y 10 mL de anhídrido acético, en un matraz balón de 250 mL. La reacción se llevó a un sistema de calentamiento a reflujo (125 °C) y agitación durante 48 horas, bajo atmósfera inerte (Ar).^[1] Fue monitoreada por cromatografía en placa fina (CPF), empleando placas de Al₂O₃ Fluka-Indicador Fluorescente 254 nm, de 0.2 mm de espesor. Las placas se revelaron en una lámpara ultravioleta Spectroline modelo ENF-240C. La purificación del compuesto obtenido mediante esta síntesis se describe a continuación.

Purificación

La mezcla de reacción se colocó en hielo en un vaso de precipitados de 150 mL y se agita durante 24 horas; pasado este tiempo se realizaron 3 extracciones con CH₂Cl₂ y agua destilada, para eliminar el anhídrido acético. El producto se concentró por eliminación del disolvente por rotaevaporación a vacío y se precipitó en CH₃OH y se centrifuga. Finalmente, el compuesto se secó y se caracterizó completamente.

Datos espectroscópicos y analíticos

Sólido: anaranjado.

Fórmula química: $C_{48}H_{56}N_2O_6$

P. M.: 756.97 g/mol

Rendimiento: 79.8 mg (41%)

UV-vis ($CHCl_3$): 400 nm

Fluorescencia ($CHCl_3$): 495 nm

IR (KBr): ν (CH_{Ar}) 3061 y 3027; ν (CH_{Alif}) 2957, 2919 y 2850; ν (C=O) 1732; ν (C=N) y ν (C=C) 1618 cm^{-1} .

RMN- 1H (25 °C, $CDCl_3$, 400 MHz), δ (ppm): 8.1-7.2 (m, 12H, H_{-Ar} y H_{-Qn}), 8.02 (d, 2H, H_{-vin} , $J=16.70$ Hz, H_A), 7.43 (d, 2H, H_{-vin} , $J=16.70$ Hz, H_B), 4.0 (t, 4H, $J=6.57$ Hz, $CH_2\alpha-O$), 2.7 (t, 4H, $-CO-CH_3-$), 2.1 (m, 4H, $J=6.70$ Hz, $CH_2\beta-O$), 1.65 (m, 4H, $CH_2\gamma-O$), 1.50-1.0 (m, 16H, CH-b), 0.8 (t, 6H, $J=6.67$ Hz, CH_3-c).

3.1.2. Síntesis del 2,2'-(2,5-bis(octiloxi)-1,4-fenilendivinilen)bis(8-acetoxi-5,7-dicloro)quinolina (TrimQ2-Cl)

Reactivos

1) 2,5-Bis(octiloxi)tereftaldehído, marca ALDRICH, pureza 98%.

- Fórmula química: $C_{24}H_{38}O_4$
- P. M.: 390.56 g/mol

2) 5,7-Dicloro-2-metil-8-quinolinol, marca ALDRICH, pureza 98%.

- Fórmula química: $C_{10}H_7Cl_2NO$
- P. M.: 228.07 g/mol

3) Anhídrido Acético, marca ALDRICH, pureza 99%.

- Fórmula química: $C_4H_6O_3$
- P. M.: 102.09 g/mol

Procedimiento general

Se agregaron 0.05 g (0.128 mmol) de 2,5-bis(octiloxi)tereftaldehído, 0.117 g (0.512 mmol) de 5,7-dicloro-2-metil-8-quinolinol y 10 mL de anhídrido acético, en un matraz balón de 250 mL. La reacción se llevó a un sistema de calentamiento a reflujo (125 °C) y agitación durante 48 horas, bajo atmósfera inerte (Ar).^[1] Fue monitoreada por cromatografía en placa fina (CPF), empleando placas de Al_2O_3 Fluka-Indicador Fluorescente 254 nm, de 0.2 mm de espesor. Las placas se revelaron en una lámpara ultravioleta Spectroline modelo ENF-240C. La purificación del compuesto obtenido mediante esta síntesis se describe a continuación.

Purificación

La mezcla de reacción se colocó en hielo en un vaso de precipitados de 150 mL y se agita durante 24 horas; pasado este tiempo se realizaron 3 extracciones con CH_2Cl_2 y agua destilada, para eliminar el anhídrido acético. El producto se concentró por eliminación del disolvente por rotaevaporación a vacío y se precipitó en CH_3OH y se centrifuga. Finalmente, el compuesto se secó y se caracterizó completamente.

Datos espectroscópicos y analíticos

Sólido: anaranjado.

Fórmula química: $\text{C}_{48}\text{H}_{52}\text{Cl}_4\text{N}_2\text{O}_6$

P. M.: 894.75 g/mol

Rendimiento: 36.2 mg (32%)

UV-Vis (CHCl_3): 433 nm

Fluorescencia (CHCl_3): 502 nm

IR (KBr): ν (CH_{Ar}) 3107 y 3078; ν (CH_{Alif}) 2952, 2922 y 2854; ν (C=O) 1760; ν (C=N) 1633; ν (C=C) 1588 cm^{-1} .

RMN- ^1H (25 °C, CDCl_3 , 400 MHz), δ (ppm): 8.42 (d, 2H, $J=8.8$ Hz, H_1), 8.09 (d, 2H, $J=16.41$ Hz, H_A), 7.74 (d, 2H, $J=8.8$ Hz, H_2), 7.59 (s, 2H, H_3), 7.35 (d, 2H, $J=16.41$ Hz, H_B), 7.21 (s, 2H, H_4), 4.09 (t, 4H, $J=6.68$ Hz, $\text{CH}_2\alpha\text{-O}$), 2.60 (s, 6H, $-\text{CO}-\text{CH}_3^-$), 1.92 (q, 4H, $J=6.73$ Hz, $\text{CH}_2\beta\text{-O}$), 1.60 (m, 4H, $\text{CH}_2\gamma\text{-O}$), 1.42-1.24 (m, 16H, $\text{CH}_2\text{-b}$), 0.88 (t, 6H, $J=6.94$ Hz, $\text{CH}_3\text{-c}$).

3.1.3. Síntesis del 2,2'-(2,5-bis(octiloxi)-1,4-fenilendivinilen)bis-6-bromoquinolina (TrimQnBr₂)

Reactivos

1) 2,5-Bis(octiloxi)tereftaldehído, marca ALDRICH, pureza 98%.

- Fórmula química: C₂₄H₃₈O₄
- P. M.: 222.08 g/mol

2.- 6-Bromo-2-metilquinolina, marca ALDRICH, pureza 97%.

- Fórmula química: C₁₀H₈BrN
- P. M.: 228.07 g/mol

3) Anhídrido Acético, marca ALDRICH, pureza 99%.

- Fórmula química: C₄H₆O₃
- P. M.: 102.09 g/mol

Procedimiento general

Se agregaron 0.1 g (0.256 mmol) de 2,5-bis(octiloxi)tereftaldehído, 0.227 g (0.512 mmol) de 6-bromo-2-metilquinolina y 10 mL de anhídrido acético, en un matraz balón de 250 mL. La reacción se llevó a sistema de calentamiento a reflujo (125 °C) y con agitación durante 48 horas, bajo atmósfera inerte (Ar).^[1] Fue monitoreada por cromatografía en placa fina (CPF), empleando placas de Al₂O₃ Fluka-Indicador Fluorescente 254 nm, de 0.2 mm de espesor. Las placas se revelaron en una lámpara ultravioleta Spectroline modelo ENF-240C. La purificación del compuesto obtenido mediante esta síntesis se describe a continuación.

Purificación

La mezcla de reacción se colocó en hielo en un vaso de precipitados de 150 mL y se agita durante 24 horas; pasado este tiempo se realizaron 3 extracciones con CH_2Cl_2 y agua destilada, para eliminar el anhídrido acético. El producto se concentró por eliminación del disolvente por rotaevaporación a vacío y se precipitó en CH_3OH y se centrifuga. Finalmente, el compuesto se secó y se caracterizó completamente.

Datos espectroscópicos y analíticos

Sólido: amarillo.

Fórmula química: $\text{C}_{44}\text{H}_{50}\text{Br}_2\text{N}_2\text{O}_2$

P. M.: 798.69 g/mol

Rendimiento: 100 mg (49%)

UV-Vis (CHCl_3): 407 nm

Fluorescencia (CHCl_3): 517 nm

IR (KBr): ν (CH_{Ar}) 3046; ν (CH_{Alif}) 2932 y 2854; ν (C=O) 1627; ν (C=N) 1627; ν (C=C) 1593 cm^{-1} .

RMN- ^1H (25 °C, CDCl_3 , 400 MHz), δ (ppm): 8.00 (d, 2H, $J=16.48$ Hz, H_A), 8.05 (s, 2H, H_4), 7.94 (d, 2H, $J=8.79$ Hz, H_6), 7.91 (d, 2H, $J=8.79$ Hz, H_5), 7.76 (d, 2H, $J=8.79$ Hz, H_3), 7.74 (d, 2H, $J=8.79$ Hz, H_2), 7.72 (d, 2H, $J=16.48$ Hz, H_B), 4.07 (t, 4H, $\text{CH}_2\alpha\text{-O}$), 1.90 (m, 4H, $J=6.60$ Hz, $\text{CH}_2\beta\text{-O}$), 1.55 (m, 4H, $\text{CH}_2\gamma\text{-O}$), 1.48-1.26 (m, 16H, CH-b), 0.88 (s, 6H, $\text{CH}_3\text{-c}$).

3.2. CARACTERIZACIÓN QUÍMICA

La caracterización química de los compuestos, (TrimQ1-8H, TrimQ2-Cl₂ y TrimQnBr₂), se dividió en dos técnicas: Espectroscopia de resonancia magnética nuclear de protón e infrarrojo.

La RMN-¹H se realizó en un equipo “VARIAN 400” (400 MHz), como el que se aprecia en la Figura 3.2.1. Para realizar el análisis, cada muestra por separado se colocó en un tubo especial para RMN con 30 mg de compuesto puro y seco en 1 mL de disolvente deuterado (CDCl₃).



Figura 3.2.1. Equipo de Resonancia Magnética Nuclear “VARIAN 400 MHz”.

Para la caracterización química vía infrarrojo se empleó un espectrofotómetro IR-FT “Perkin Elmer Spectrum GX” (Figura 3.2.2.). La preparación de las muestras consistió de la depositación del compuesto en forma de pastilla sobre una matriz de KBr.



Figura 3.2.2. Espectrofotómetro IR-FT “Perkin Elmer Spectrum GX”

3.3. CARACTERIZACIÓN ÓPTICA EN SOLUCIÓN

La caracterización óptica en solución de los compuestos, (TrimQ1-8H, TrimQ2-Cl₂ y TrimQnBr₂), se dividió en dos técnicas: absorción lineal (UV-vis) y emisión (fluorescencia).

Los espectros de absorción lineal en solución (UV-vis) se obtuvieron mediante un espectrofotómetro “Perkin Elmer Lambda 900 UV/Vis” (Figura 3.3.1a.) y un equipo “Perkin Elmer de UV-vis Lambda XLS” (Figura 3.3.1b.), las muestras se diluyeron en CHCl₃ grado espectroscópico y realizando un barrido en un intervalo de 250 a 700 nm.



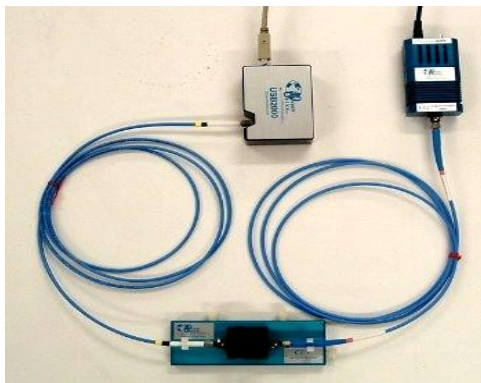
a)



b)

Figura 3.3.1. a) Espectrofotómetro “Perkin Elmer Lambda 900 UV/vis”. b) Equipo “Perkin Elmer de UV-vis Lambda XLS”.

Los espectros de emisión (fluorescencia) se obtuvieron empleando un espectrómetro “OPCEAN OPTICS” (Figura 3.3.2a.) y un espectrofluorímetro “LS55 Perkin Elmer” (Figura 3.3.2b.), las muestras se diluyeron en CHCl_3 grado espectroscópico utilizando una longitud de onda de excitación de 347 nm.



a)



b)

Figura 3.3.2. a) Espectrómetro “OPCEAN OPTICS”. b) Espectrofluorímetro “LS55 Perkin Elmer”.

3.3.1. Cálculo del rendimiento cuántico

El rendimiento cuántico^[2] (Φ) se define como la relación entre la cantidad de fotones emitidos ($f_{emitidos}$) y la cantidad de fotones absorbidos ($f_{absorbidos}$) por una muestra y se expresa en %.

$$\Phi = \frac{f_{emitidos}}{f_{absorbidos}} \dots\dots\dots Ec .2.$$

Los materiales que tienen valores de $\Phi = 0$ no presentan fluorescencia, mientras que aquellos con valores cercanos o iguales a 1 tienen muy buena fluorescencia. La fórmula para el cálculo del rendimiento cuántico se muestra a continuación.

$$\Phi_{Muestra} = \Phi_{Estándar} \left[\frac{(A_{Estándar})(F_{Muestra})}{(A_{Muestra})(F_{Estándar})} \right] \left(\frac{\eta_{Muestra}}{\eta_{Estándar}} \right)^2 \dots\dots\dots Ec .3.$$

Donde:

$\Phi_{Muestra}$ = Rendimiento cuántico de la muestra.

$\Phi_{Estándar}$ = Rendimiento cuántico del estándar.

$A_{Muestra}$ = Absorbancia de la muestra.

$A_{Estándar}$ = Absorbancia del estándar

$F_{Muestra}$ = Fluorescencia de la muestra.

$F_{Estándar}$ = Fluorescencia del estándar.

$\eta_{Muestra}$ = Índice de refracción del solvente utilizando para la muestra (CHCl_3).

$\eta_{Estándar}$ = Índice de refracción del solvente utilizando para el estándar (H_2SO_4).

Los valores de fluorescencia ($F_{Muestra}$ y $F_{Estándar}$) son obtenidos a partir de las áreas bajo la curva de los espectros de emisión y los valores de las absorbancias ($A_{Muestra}$ y $A_{Estándar}$) se obtienen de los espectros de UV-vis a la longitud de onda a la cual se excitan. Cabe destacar que las absorbancias deben ser aproximadas al 0.1.

Todos los compuestos fueron diluidos en CHCl_3 grado espectroscópico, el cual presenta un $\eta_{Muestra} = 1.4476$.

Como estándar se utilizó sulfato de quinina, el cual muestra un $\phi_{Estándar} = 0.54$, el solvente en el que se diluyó fue H_2SO_4 con una concentración 0.1 M, el cual tiene un $\eta_{Estándar} = 1.23$.^[3]

3.3.2. Cálculo de la brecha energética óptica

La brecha energética óptica se calculó utilizando la ecuación de Planck, la cual se muestra a continuación.

$$E_g = \frac{hc}{\lambda} \dots\dots\dots Ec .4.$$

Donde:

E_g = Brecha energética óptica.

h = Constante de Planck.

c = Velocidad de la luz en el vacío.

λ = Longitud de onda.

La brecha energética óptica (E_g) es la energía entre la banda de conducción y la banda de valencia y se expresa en eV, (h) es la constante de Planck que equivale a 4.14×10^{-15} eV·s, (c) es la velocidad de la luz en el vacío que presenta un valor aproximado de 3×10^8 m/s, y finalmente la longitud de onda (λ) expresada en m.

λ es el valor donde cruza una línea tangente trazada con respecto al eje de longitud de onda en el espectro de absorción de la muestra en solución; dicha tangente se construye trazando una línea recta horizontal al 10% de la absorbancia del espectro; posteriormente, a partir de esta línea horizontal se dibuja una línea tangente a la curva de absorbancia.^[4]

3.4. ELABORACIÓN DE LAS PELÍCULAS

3.4.1. Preparación de los substratos

Para la elaboración de las películas, se emplearon substratos de vidrio con dimensiones de 2.0×2.5 cm² y un espesor de 1 mm. Los substratos antes de la depositación de la película se someten a una limpieza, esto con la finalidad de evitar contaminación ya sea de grasa corporal o de algún material que pueda alterar las propiedades de los compuestos. Para ello, los substratos se lavan en ultrasonido tres veces primero con agua destilada y jabón, seguido de agua destilada y finalmente con C₂H₅OH, en un tiempo de 30 minutos para cada lavado, finalmente se secan con nitrógeno^[5] (Figura 3.4.1.1)



Figura 3.4.1.1. Equipo de ultrasonido para el lavado de los sustratos.

3.4.2. Elaboración de las películas por spin-coating

Se preparan soluciones con concentraciones conocidas de cada uno de los compuestos: (4 mg de TrimQ1-8H con 4 mg de PS en 2 mL de CHCl_3), (4 mg de TrimQ2-Cl con 4 mg de PS en 2 mL de CHCl_3) (4 mg de TrimQnBr₂ con 4 mg de PS en 2 mL de CHCl_3) y se depositan con un equipo spin-coating “Chematech Technology Spin Coater RW-4A” (Figura 3.4.2.1.), de 800-900 rpm durante 12 segundos.^[6]



Figura 3.4.2.1. Dispositivo y técnica de spin-coating. Una porción de material orgánico en solución se coloca sobre un sustrato a recubrir, rotándose para obtener una película delgada y uniforme.

3.5. CARACTERIZACIÓN ÓPTICA EN PELÍCULA

3.5.1. Caracterización óptica por espectroscopía absorción lineal UV-vis y fluorescencia

En substratos de vidrio limpios se depositaron las películas; en esta técnica de caracterización se utilizó el mismo equipo que en la caracterización en solución, agregando aditamentos especiales para la medición de las películas. Los espectros de absorción se obtuvieron en un rango de 250 a 700 nm, mientras que los espectros de emisión se obtuvieron utilizando una longitud de onda de excitación de 347 nm.

3.6. CARACTERIZACIÓN MORFOLÓGICA EN PELÍCULA

3.6.1. Microscopio óptico

Se empleó un microscopio óptico “Leica DM EP” a 10X. (Figura 3.6.1.).



Figura 3.6.1. Microscopio óptico “Leica DM EP” utilizado para observar la superficie de las películas orgánicas depositadas sobre el sustrato de vidrio.

3.6.2. Microscopía de fuerza atómica

Se emplea un microscopio “Easy Sean 2 AFM. Versión 1.6”. Se determina la morfología y el espesor de las películas depositadas sobre el sustrato de vidrio.

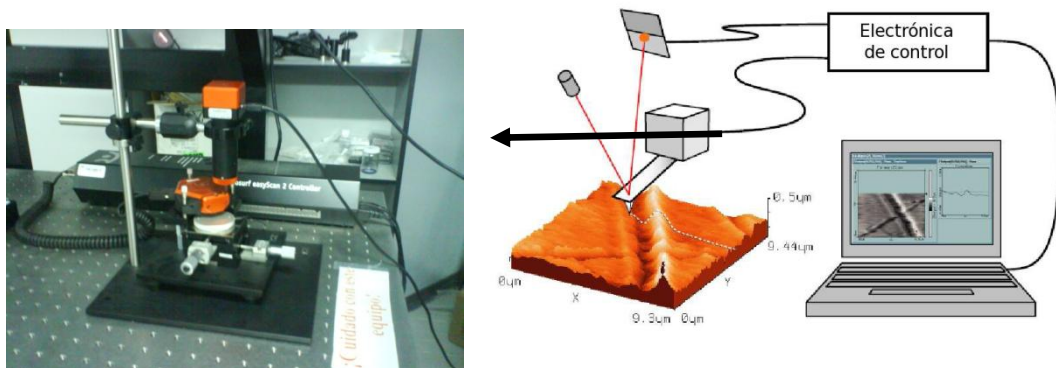


Figura 3.6.2. Microscopio de Fuerza Atómica (AFM) “Easy sean 2 AFM. Versión 1.6”. Para determinar la morfología y el espesor de las películas depositadas sobre el sustrato.

3.7. ELABORACIÓN DEL OLED

Los sustratos que se utilizaron en esta etapa son láminas de vidrio con dimensiones de $2.0 \times 2.5 \text{ cm}^2$ y un espesor de 1 mm y con un recubrimiento de ITO (ánodo) película de 200 nm.

El ánodo generalmente consiste en una capa de ITO depositada sobre un sustrato de vidrio de alta calidad óptica. Las propiedades que justifican el amplio uso de sustratos con ITO en la elaboración de OLEDs son: transparencia, conductividad eléctrica, baja rugosidad y disponibilidad comercial,^[7-9] además de una alta función de trabajo fotoeléctrico (W_f) (en el orden de 4.2-5.2 eV, dependiendo del fabricante) con un valor cercano al nivel HOMO de los polímeros conjugados semiconductores, lo que favorece la inyección de huecos hacia el material orgánico.^[9]

3.7.1. Limpieza del ITO

Las láminas de ITO se limpian de acuerdo a la metodología reportada en limpieza de los substratos de vidrio.^[10]

3.7.2. Deposición de la película emisora

Las películas se depositaron sobre los substratos de vidrio recubierto de ITO, previamente sometido a limpieza, mediante la técnica de spin-coating a 850 rpm, durante 30 segundos y con un tiempo de subida de tres segundos a partir de soluciones en CHCl_3 grado espectroscópico de:

- a) 10 mg (80% Q1-8H con 20% PS) en 2 ml de CHCl_3
- b) 10 mg (80% Q2-Cl con 20% PS) en 2 ml de CHCl_3
- c) 10 mg (80% TrimQnBr₂ con 20% PS) en 2 ml de CHCl_3

3.7.3. Deposición del cátodo (In-Ga)

El cátodo es preferentemente un metal o una aleación de dos metales con baja actividad o baja función de trabajo (W_f), que permite una eficiente inyección de electrones al interior del material orgánico. Para este caso, sobre la película emisora se colocaron pequeños puntos de In-Ga que funcionan como cátodo para el OLED^[10] (Figura 3.7.3.).



Figura 3.7.3. Apariencia física de la aleación Indio-Galio eutéctico, utilizado como cátodo para el OLED.

3.8. CARACTERIZACIÓN ELÉCTRICA DE LOS DIODOS

Para la caracterización eléctrica se emplea una fuente de poder “Source Meter”. Las curvas de la corriente en función del voltaje se construyeron a partir de los datos obtenidos con el “Source-Meter 2400” a voltajes de 0 a 12 volts^[10] (Figura 3.8.1.).

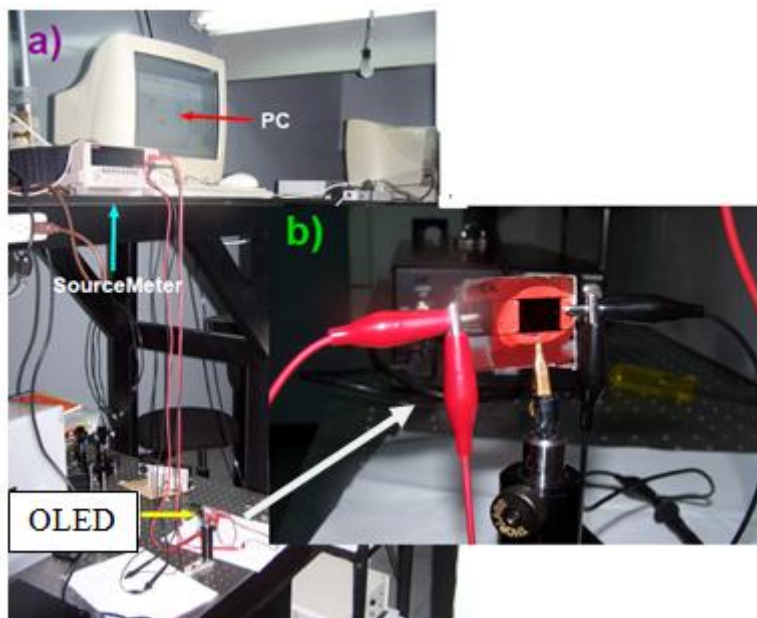


Figura 3.8.1. Fuente de poder “Source Meter”. a) Arreglo experimental usado para la medición de curvas I-V. b) Colocación del OLED.

3.9. REFERENCIAS

[1] F. Liang, J. Chen, Y. Cheng, L. Wang, D. Ma, X. Jing, F. Wang, *J. Mater Chem.*, 13 (2003), 1392.

[2] A. T. R. Williams, S. A. Winfield, J. N. Miller, *Analyst Vol.*, 108 (1983), 1067.

[3] <http://cienytech.com/tablas/Tabla-indices-refrac.pdf>, Índices de refracción de algunos de los disolventes más comunes en cromatografía. Consultado por última vez Diciembre de 2010.

[4] H. Li, Y. Zhang, Y. Hu, D. Ma, L. Wang, X. Jing, F. Wang, *Macromol. Chem. Phys.*, 205 (2004), 247.

[5] C. Espinosa, I. Moggio, E. Arias, J. Romero, R. Cruz, J. Le Moigne, J. Ortiz, *Synth. Met.*, 139 (2003), 155.

[6] J. L. Maldonado, M. L. Miranda M, S. Vázquez-Córdova, M. A. Meneses-Nava, O. Barbosa-García, M. Ortiz-Gutiérrez, *Two examples organic opto-electronic devices: Light emitting diodes and solar cells*, *Am. J. Phys.*, 76 (2008), 1130.

[7] J. H. Burroughes, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, R. N. Marks, K. Mackay, R. H. Friend, P. L. Burns y A. B. Holmes, *Nature*, 347 (1990), 539.

[8] A. J. Hudson, M. S. Weaver, *Organic Electroluminescence: "Functional Organic and Polymeric Materials"*, Edit., T. H. Richardson, John Wiley & Sons, 2000, pp. 365-398.

[9] J. Campbell y G. G. Malliaras, *The Chemistry, Physics and Engineering of Organic Light-Emitting Diodes: "Conjugated Polymers"*, Edit., G. Hadziioannou, P. F. Van Hutten, Wiley-VCH, New York, (1999).

CAPÍTULO 3. DESARROLLO EXPERIMENTAL

[10] S. Vázquez-Córdova, G. Ramos-Ortiz, J. L. Maldonado, M. A. Meneses-Nava, O. Barbosa-García, *Simple assembling of organic light-emitting diodes for teaching purposes in undergraduate labs.*, *Revista Mexicana de Física*, 54 (2008), 146.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1. SÍNTESIS QUÍMICA

En este trabajo se obtuvo la síntesis de tres oligómeros de tipo OPPV-Qn (oligo-*p*-fenilenvinilideno portador de quinolinas), resultando en nuevos materiales orgánicos conjugados con interesantes propiedades ópticas y eléctricas para el desarrollo de diodos electroluminiscentes (OLEDs).

4.1.1. Síntesis del 2,2'-(2,5-bis(octiloxi)-1,4-fenilendivinilen)bis-8-acetoxiquinolina (TrimQ1-8H).

La primera síntesis que se llevó a cabo fue la del trímero **TrimQ1-8H**, mediante una reacción de condensación de tipo Knoevenagel a partir de los reactivos 2,5-bis(octiloxi)tereftaldehído y 8-hidroxiquinaldina, de acuerdo a la reacción esquematizada en la Figura 4.1.1.

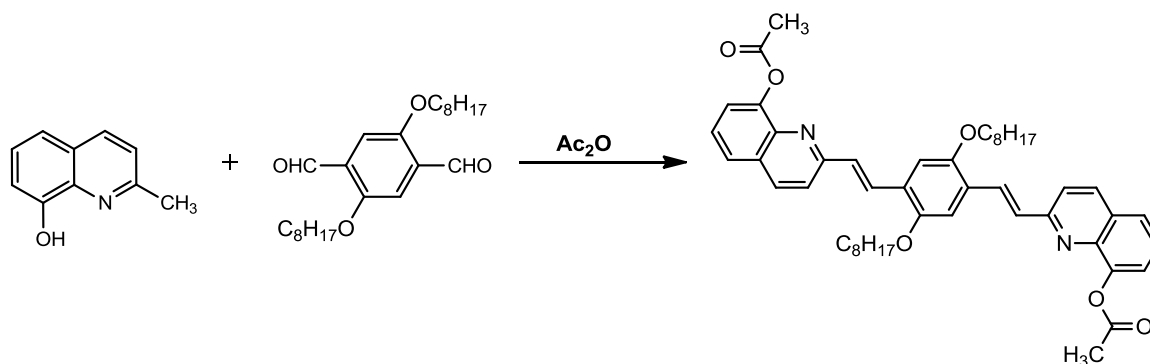


Figura 4.1.1. Síntesis química del trímero **TrimQ1-8H**.

La reacción de tipo Knoevenagel para la obtención del **TrimQ1-8H** se efectuó por reacción de 1 equivalente del dialdehído 2,5-bis(octiloxi)tereftaldehído con 4 equivalentes de la quinolina 8-hidroxiquinaldina, empleando anhídrido acético como catalizador y medio de reacción.

La reacción se llevó a cabo de acuerdo a la metodología reportada en la literatura.^[1]

La evolución de la reacción fue seguida por cromatografía en placa fina (CPF). El análisis cromatográfico de la reacción mostró la formación del compuesto **TrimQ1-8H**, que se aisló como un sólido de color anaranjado. Su estructura se estableció por estudios espectroscópicos.

4.1.2. Síntesis del 2,2'-(2,5-bis(octiloxi)-1,4-fenilendivinilen)bis(8-acetoxi-5,7-dicloro)quinolina (TrimQ2-Cl**)**

La segunda síntesis que se llevó a cabo fue la del trímero **TrimQ2-Cl**, mediante una reacción de condensación de tipo Knoevenagel a partir de los reactivos 2,5-bis(octiloxi)tereftaldehído y 5,7-dicloro-2-metil-8-quinolinol, de acuerdo a la reacción esquematizada en la Figura 4.1.2.

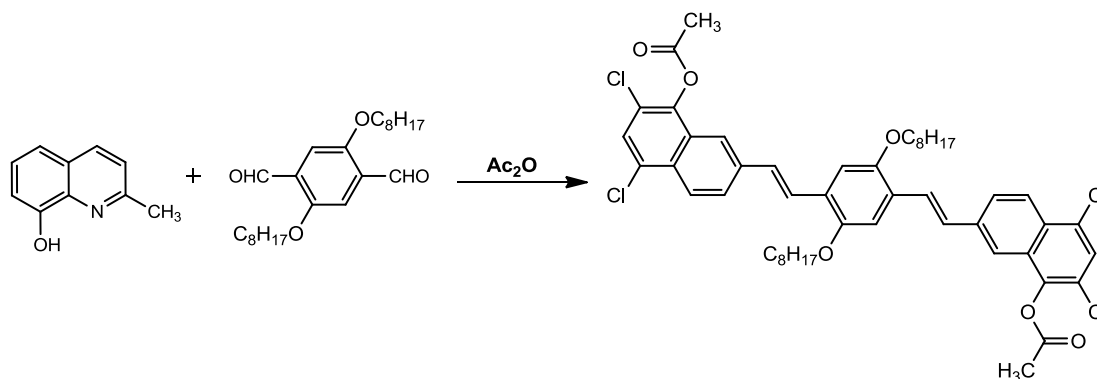


Figura 4.1.2. Síntesis química del trímero **TrimQ2-Cl**.

La reacción de tipo Knoevenagel para la obtención del **TrimQ2-Cl** se efectuó por reacción de 1 equivalente del dialdehído 2,5-bis(octiloxi)tereftaldehído con 4 equivalentes de la quinolina 5,7-dicloro-2-metil-8-quinlinol, empleando anhídrido acético como catalizador y medio de reacción.

La reacción se llevó a cabo de acuerdo a la metodología reportada en la literatura.^[1]

La evolución de la reacción fue seguida por cromatografía en placa fina (CPF). El análisis cromatográfico de la reacción mostró la formación del compuesto **TrimQ2-Cl**, que se aisló como un sólido de color anaranjado. Su estructura se estableció por estudios espectroscópicos.

4.1.3. Síntesis del 2,2'-(2,5-bis(octiloxi)-1,4-fenilendivinilen)bis-6-bromoquinolina (**TrimQnBr₂**)

La tercera y última síntesis que se llevó a cabo fue la del trímero **TrimQnBr₂**, mediante una reacción de condensación de tipo Knoevenagel a partir de los reactivos 2,5-bis(octiloxi)tereftaldehído y 6-bromo-2-metilquinolina, de acuerdo a la reacción esquematizada en la Figura 4.1.3.

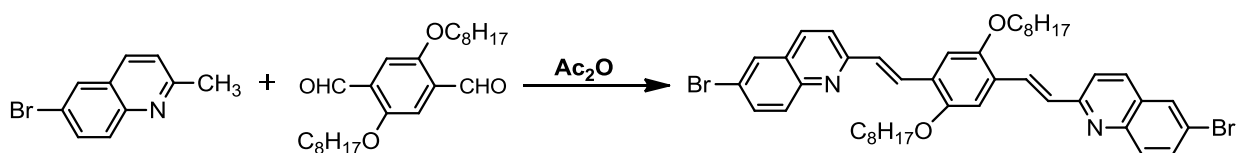


Figura 4.1.3. Síntesis química del trímero **TrimQnBr₂**.

La reacción de tipo Knoevenagel para la obtención del **TrimQnBr₂** se efectuó por reacción de 1 equivalente del dialdehído 2,5-bis(octiloxi)tereftaldehído con 4 equivalentes de la quinolina 6-bromo-2-metilquinolina, empleando anhídrido acético como catalizador y medio de reacción.

La reacción se llevó a cabo de acuerdo a la metodología reportada en la literatura.^[1]

La evolución de la reacción fue seguida por cromatografía en placa fina (CPF). El análisis cromatográfico de la reacción mostró la formación del compuesto **TrimQnBr₂**, que se aisló como un sólido de color amarillo. Su estructura se estableció por estudios espectroscópicos.

4.1.4. Síntesis de tipo Knoevenagel

Para el caso de los trímeros sintetizados la reacción de condensación ocurre entre dialdehídos y quinolinas con la correspondiente eliminación de agua.

El mecanismo de reacción para la síntesis de estos compuestos es entendido a partir del mecanismo general propuesto en la Figura 4.1.4. A continuación se da una breve explicación sobre este mecanismo:

CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

1.- Uno de los hidrógenos del grupo metilo es extraído por la molécula del anhídrido acético.

2.- Lo anterior genera un carbanión que reacciona nucleofílicamente con el centro carbonílico (positivo) de la molécula del 2,5-bis(octiloxi)tereftaldehído.

3.- El grupo alcoxi generado se estabiliza con la molécula del anhídrido acético protonada.

4, 5 y 6.- Se forma el alcohol correspondiente, bajo las condiciones adecuadas el alcohol se hidrata para formar un compuesto carbonílico α, β – insaturado.

El hecho de que se pueda realizar mono ó bicondensación mediante la reacción de Knoevenagel depende de la proporción de los reactantes presentes, de su naturaleza y de las condiciones de reacción.

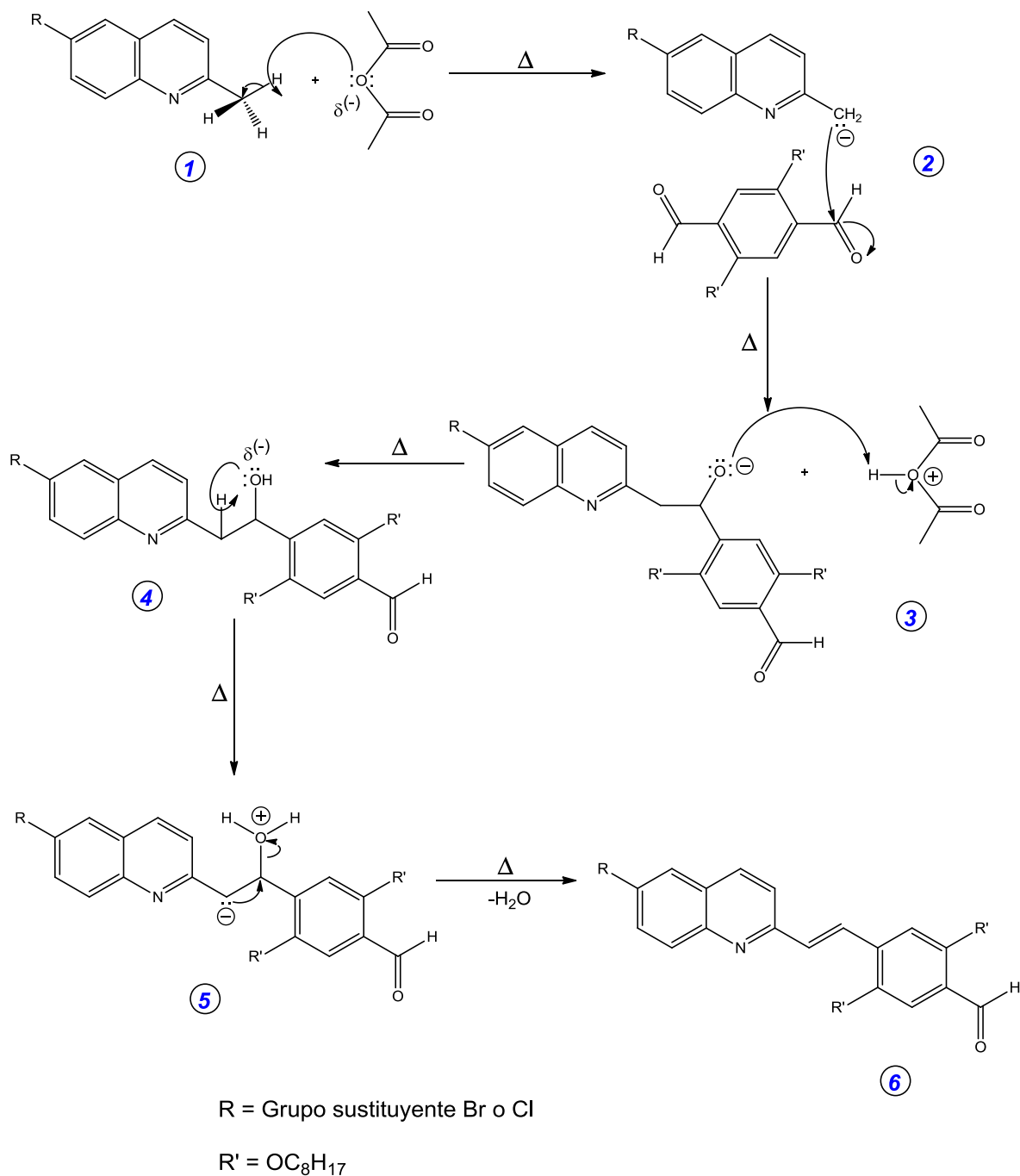


Figura 4.1.4. Mecanismo de reacción para la formación de los compuestos sintetizados por condensación de tipo Knoevenagel.

4.2. CARACTERIZACIÓN QUÍMICA

4.2.1. Espectroscopía IR-FT

El espectro IR del producto **TrimQ1-8H** (Figura 4.2.1.1.), muestra dos bandas de vibración a 3061 y 3027 cm^{-1} correspondientes a las vibraciones (C–H) de los grupos aromáticos; se observan tres bandas a 2957, 2919 y 2850 cm^{-1} debidas a la vibración (C–H) de los grupos alifáticos. Se encuentra una banda a 1732 cm^{-1} que corresponde a la vibración (C=O) de los grupos acetoxi; la banda que se observa a 1618 cm^{-1} corresponde a las vibraciones (C=N) y (C=C) de los grupos aromáticos, quinolínicos y vinílicos.

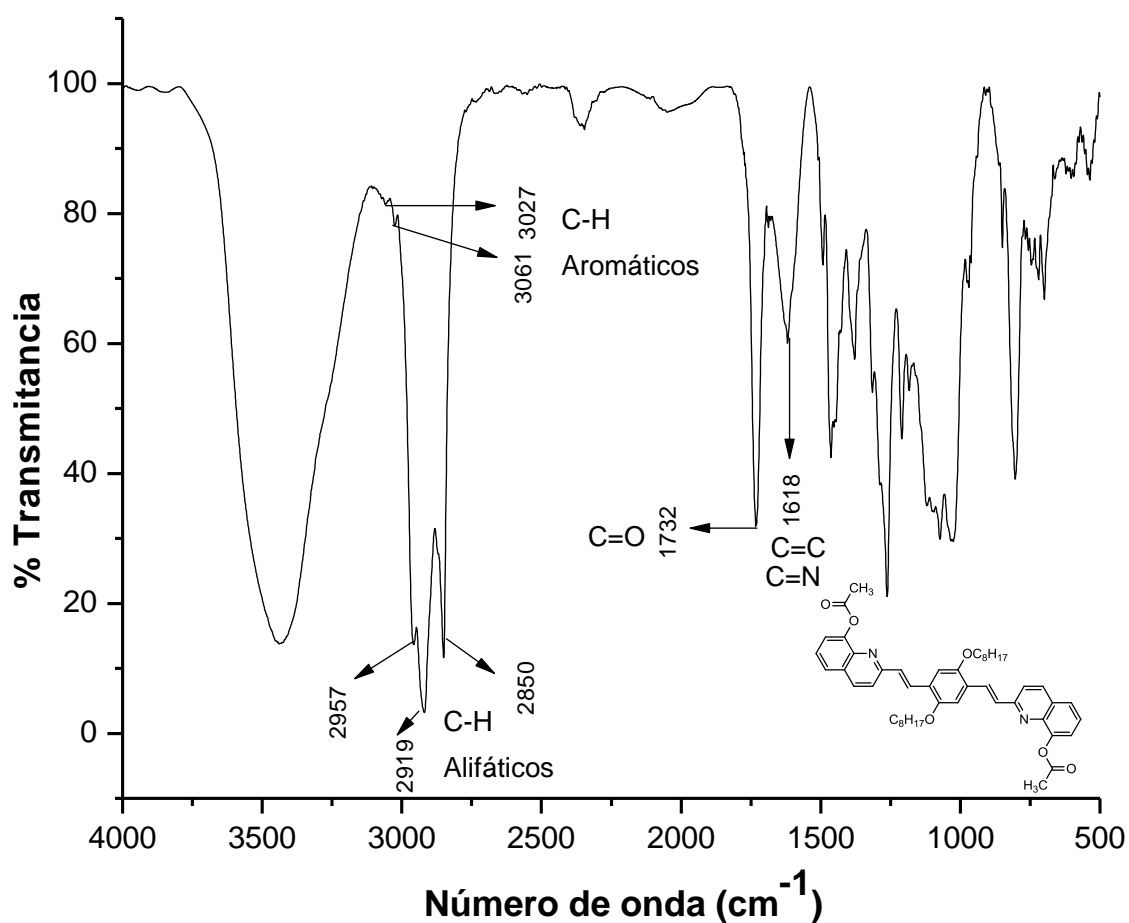


Figura 4.2.1.1. Espectro IR-FT del TrimQ1-8H.

CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El espectro IR del producto **TrimQ2-Cl** (Figura 4.2.1.2.), muestra dos bandas a 3107 y 3078 cm^{-1} que corresponden a la vibración (C-H) de los grupos aromáticos; se observan tres bandas a 2952, 2922 y 2854 cm^{-1} debidas a la vibración (C-H) de los grupos alifáticos. Se encuentra una banda a 1760 cm^{-1} que corresponde a la vibración (C=O) de los grupos acetoxi; la banda que se observa a 1633 cm^{-1} corresponde a la vibración (C=N) en los anillos quinolínicos y finalmente la banda observada a 1588 cm^{-1} se atribuye a las vibraciones (C=C) de los grupos aromáticos, quinolínicos y vinílicos.

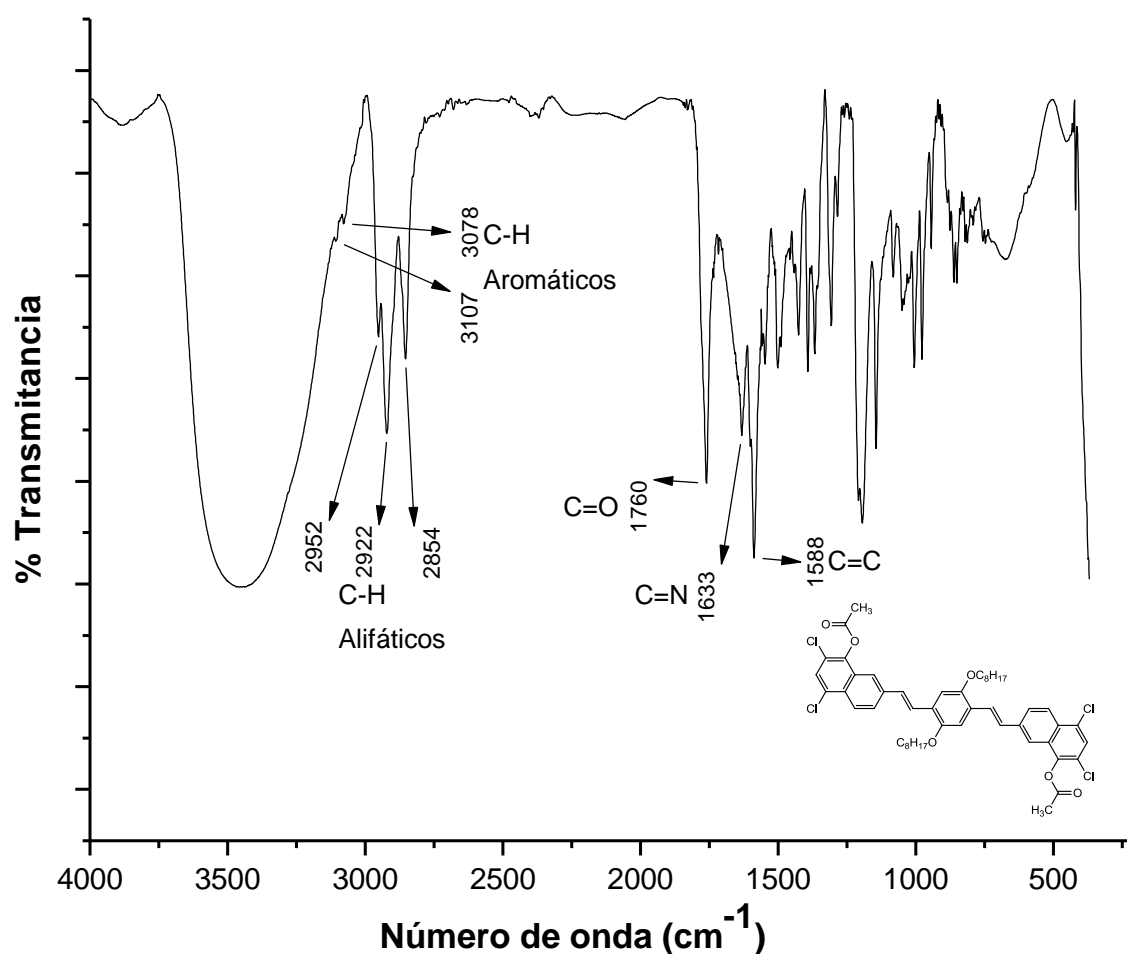


Figura 4.2.1.2. Espectro IR-FT del TrimQ2-Cl.

CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El espectro IR del producto **TrimQnBr₂** (figura 4.2.1.3.), muestra una banda a 3046 cm⁻¹ que corresponde al estiramiento (C-H) de los grupos aromáticos; se observan dos bandas a 2932 y 2854 cm⁻¹ debidas a la vibración (C-H) de los grupos alifáticos. La banda que se observa a 1627cm⁻¹ corresponde a la vibración (C=N) en los anillos quinolínicos y la banda observada a 1593 cm⁻¹ se atribuye a las vibraciones (C=C) de los grupos aromáticos, quinolínicos y vinílicos.

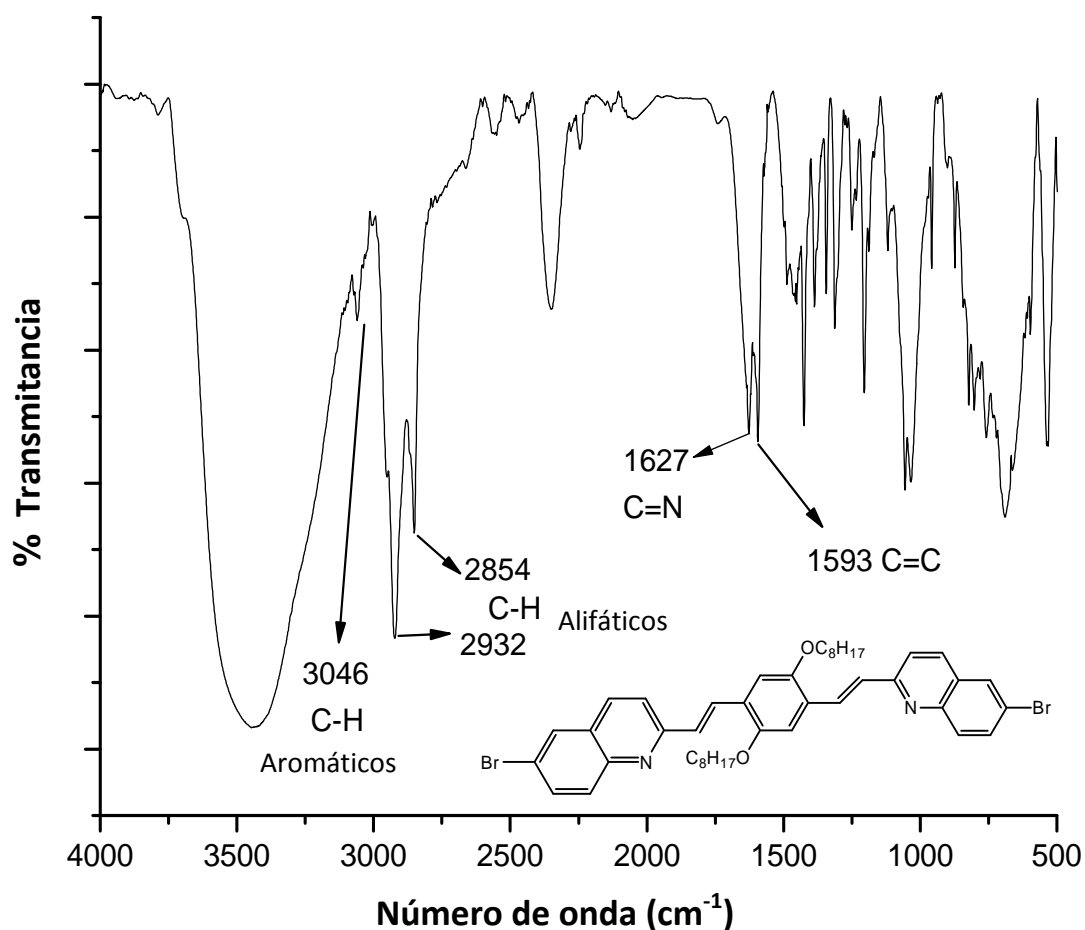


Figura 4.2.1.3. Espectro IR-FT del **TrimQnBr₂**.

4.2.2. Espectroscopia RMN-¹H

En el espectro de RMN-¹H del trímero **TrimQ1-8H** (figura 4.2.2.1.), se observan en la región que va de 8.1 a 7.2 ppm, señales anchas que corresponden a los protones aromáticos de tipo quinolínico y fenílico; en 8.02 ppm, se observa una señal doble asignada a los protones (**H_A**) del grupo vinílico, que integra para dos protones y presenta una constante de acoplamiento $J=16.70$ Hz; en la región de 7.43 ppm, se observa una señal doble asignada a los protones vinílicos (**H_B**), con una constante de acoplamiento $J=16.70$ Hz, que integra para dos protones; la señal triple que se observa a 4.0 ppm, corresponde a los protones metilenos α al átomo oxígeno (**CH₂ α -O**) y presenta una constante de acoplamiento $J=6.57$ Hz e integra para cuatro protones; los protones metilo (**CH₃**) del grupo acetoxi se observan a 2.7 ppm, e integra para seis; también se observa una señal múltiple en 2.1 ppm, con una constante de acoplamiento $J=6.70$ Hz que integra para cuatro protones asignada a los protones metilenos β al átomo de oxígeno (**CH₂ β -O**); la señal múltiple observada en 1.65 ppm, integra para cuatro protones y se asigna a los protones metilenos γ al átomo de oxígeno (**CH₂ γ -O**); en la región que va de 1.50 a 1.0 ppm, se observa un multiplete, esta señal es ancha e integra para dieciséis protones identificados como (**CH₂**b****) que corresponden al resto de los grupos metilenos de las cadenas alquiloxi; finalmente a 0.8 ppm se encuentran los protones de los grupos metilo terminales de las cadenas alquiloxi (**CH₃**c****), la cual es una señal triple que integra para seis protones y tiene una constante de acoplamiento $J=6.67$ Hz.

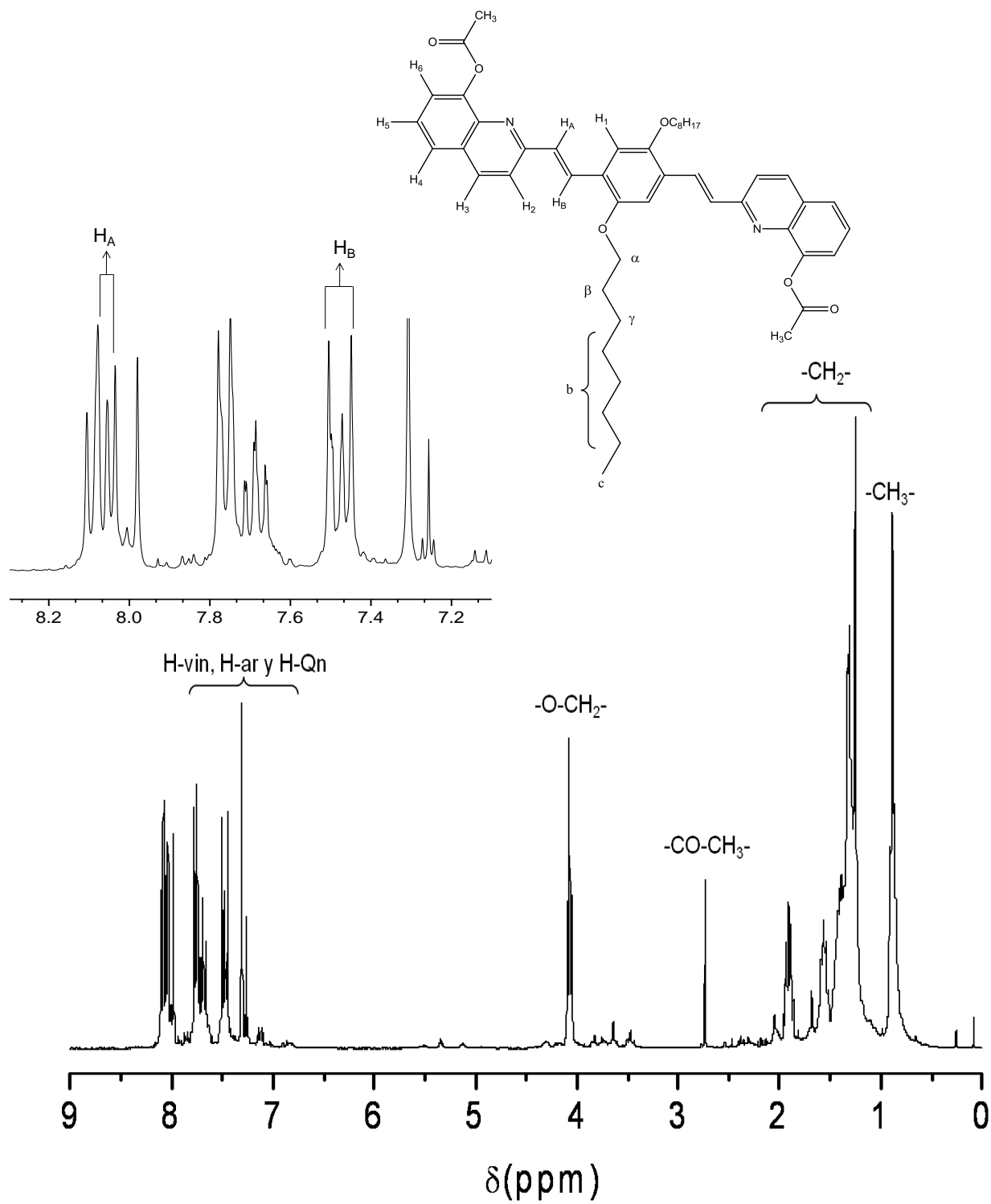


Figura 4.2.2.1. Espectro de RMN- ^1H del TrimQ1-8H.

CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En el espectro de RMN- ^1H del compuesto **TrimQ2-Cl** (Figura 4.2.2.2.), se observa a 8.42 ppm, una señal doble con una constante de acoplamiento $J=8.8$ Hz asignada a los protones (**H₁**), que integra para dos protones. En 8.09 ppm, se observa una señal doble asignada a los protones (**H_A**) del sistema conjugado, que integra para dos protones y presenta una constante de acoplamiento $J=16.41$ Hz; a 7.74 ppm, se observa una señal doble con constante de acoplamiento $J=8.8$ Hz, asignada a los protones (**H₂**), que integra para dos protones; en 7.59 ppm, se observa una señal simple asignada a los protones (**H₃**) que integra para dos protones; en la región de 7.35 ppm, se observa una señal doble con una constante de acoplamiento $J=16.41$ Hz asignados a los protones vinílicos de la posición (**H_B**) del sistema conjugado que integra para dos protones; a 7.21 ppm, se observa una señal simple asignada a los protones aromáticos (**H₄**) del anillo aromático central; en 4.09 ppm, se observa una señal triple con una constante de acoplamiento $J=6.68$ Hz que integra para cuatro protones, asignada a los protones metilenos α al átomo de oxígeno (**CH₂ α -O**); a 2.60 ppm, se presenta una señal simple correspondiente a los protones metilo (**CH₃**) del grupo acetoxi que integra para seis protones; también se observa una señal quintuple en 1.92 ppm, con una constante de acoplamiento $J=6.73$ Hz que integra para cuatro protones asignada a los protones metilenos β al átomo de oxígeno (**CH₂ β -O**); la señal múltiple observada en 1.60 ppm, integra para cuatro protones y se asigna a los protones metilenos γ al átomo de oxígeno (**CH₂ γ -O**); en la región que va de a 1.42 a 1.24 ppm se observa un multiplete, esta señal es ancha e integra para dieciséis protones identificados como (**CH₂b**) que corresponden al resto de los grupos metilenos de las cadenas alquiloxi; finalmente en 0.88 ppm se observa una señal triple que integra para seis protones con una constante de acoplamiento $J=6.94$ Hz que corresponden a los protones de los grupos metilo terminales de las cadenas alquiloxi (**CH₃c**).

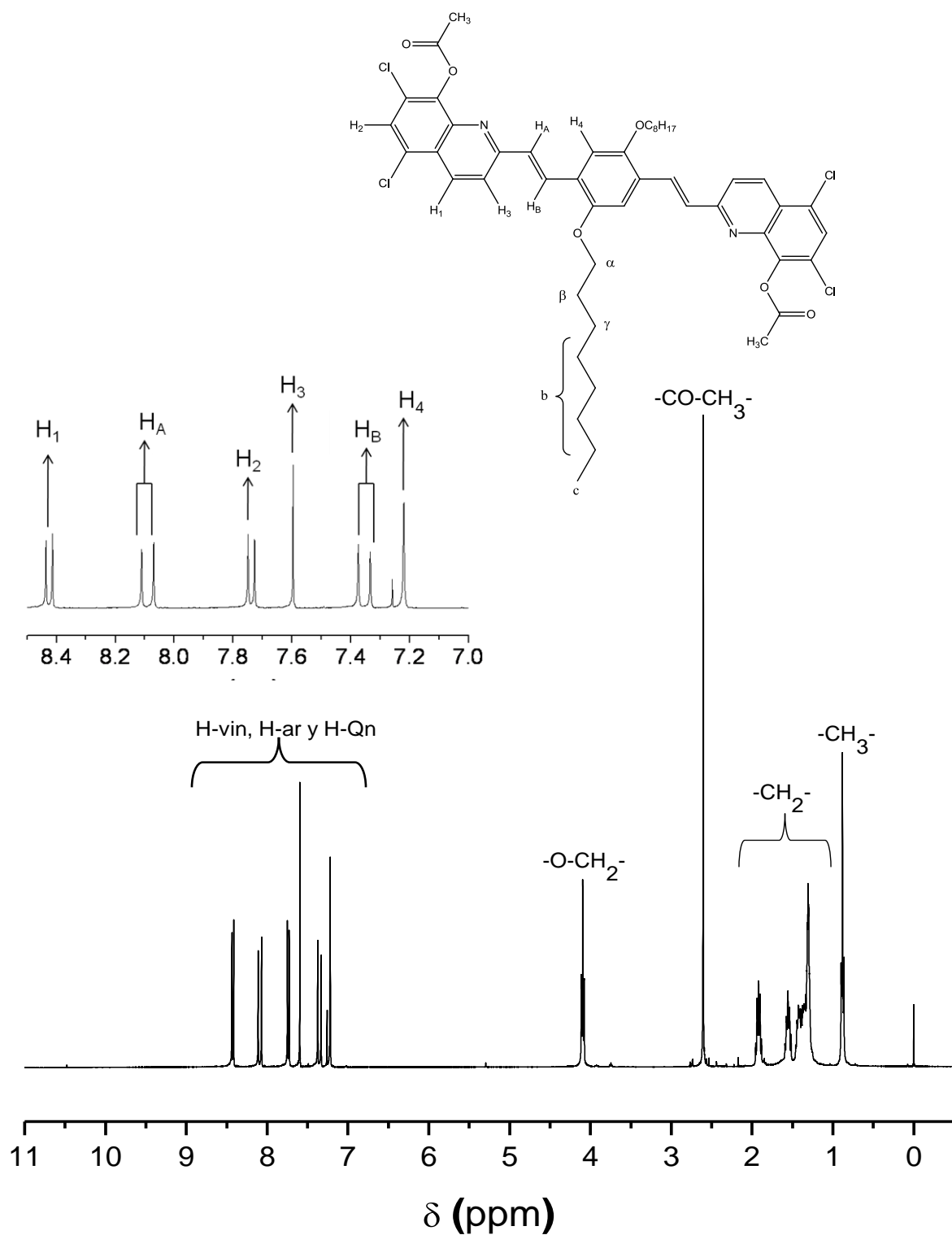


Figura 4.2.2.2. Espectro de RMN¹-H del TrimQ2-Cl.

CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En el espectro de RMN-¹H del compuesto **TrimQnBr₂** (Figura 4.2.2.3.), se observa a 8.0 ppm una señal doble, con una constante de acoplamiento $J=16.48$ Hz asignada a los protones (**H_A**) del sistema conjugado, que integra para dos protones. Traslapada a 8.05 ppm se observa una señal simple asignada a los protones (**H₄**) que integra para 2 protones; a 7.94 ppm se observa una señal doble con constante de acoplamiento $J=8.79$ Hz asignada a los protones (**H₆**), que integra para dos protones; también en 7.91 ppm se observa una señal doble con una constante de acoplamiento $J=8.94$ Hz asignada a los protones (**H₅**) que integra para dos protones; se observa en 7.76 ppm una señal doble con una constante de acoplamiento $J=8.79$ Hz asignada a los protones de la posición (**H₃**) que integra para dos protones; se observa en 7.74 ppm una señal doble con una constante de acoplamiento $J=8.79$ Hz asignada a los protones de la posición (**H₂**) e integra para dos protones; en la región de 7.42 ppm se observa una señal doble con una constante de acoplamiento $J=16.48$ Hz asignada a los protones vinílicos de la posición (**H_B**) del sistema conjugado, que integra para dos protones; a 7.28 ppm se observa una señal simple asignada a los protones aromáticos (**H₁**) del anillo aromático central; en 4.07 ppm se observa una señal triple con una constante de acoplamiento $J=6.59$ Hz que integra para cuatro protones, esta señal es asignada a los protones metilenos α al átomo de oxígeno (**CH₂ α -O**); también se observa una señal múltiple en 1.90 ppm con una constante de acoplamiento $J=7.32$ Hz que integra para 4 protones asignada a los metilenos β al átomo de oxígeno (**CH₂ β -O**); la señal observada en 1.55 ppm integra para cuatro protones y se asigna a los protones metilenos γ al átomo de oxígeno (**CH₂ γ -O**); en la región que va de 1.48 a 1.26 ppm se observa un multiplete, esta señal es ancha e integra para dieciséis protones identificados como (**CH₂b**) que corresponden al resto de los grupos metilenos de las cadenas alifáticas; finalmente en 0.88 ppm se observa una señal que integra para seis protones que corresponden a los protones de los grupos metilo terminales de las cadenas alifáticas (**CH₃c**).

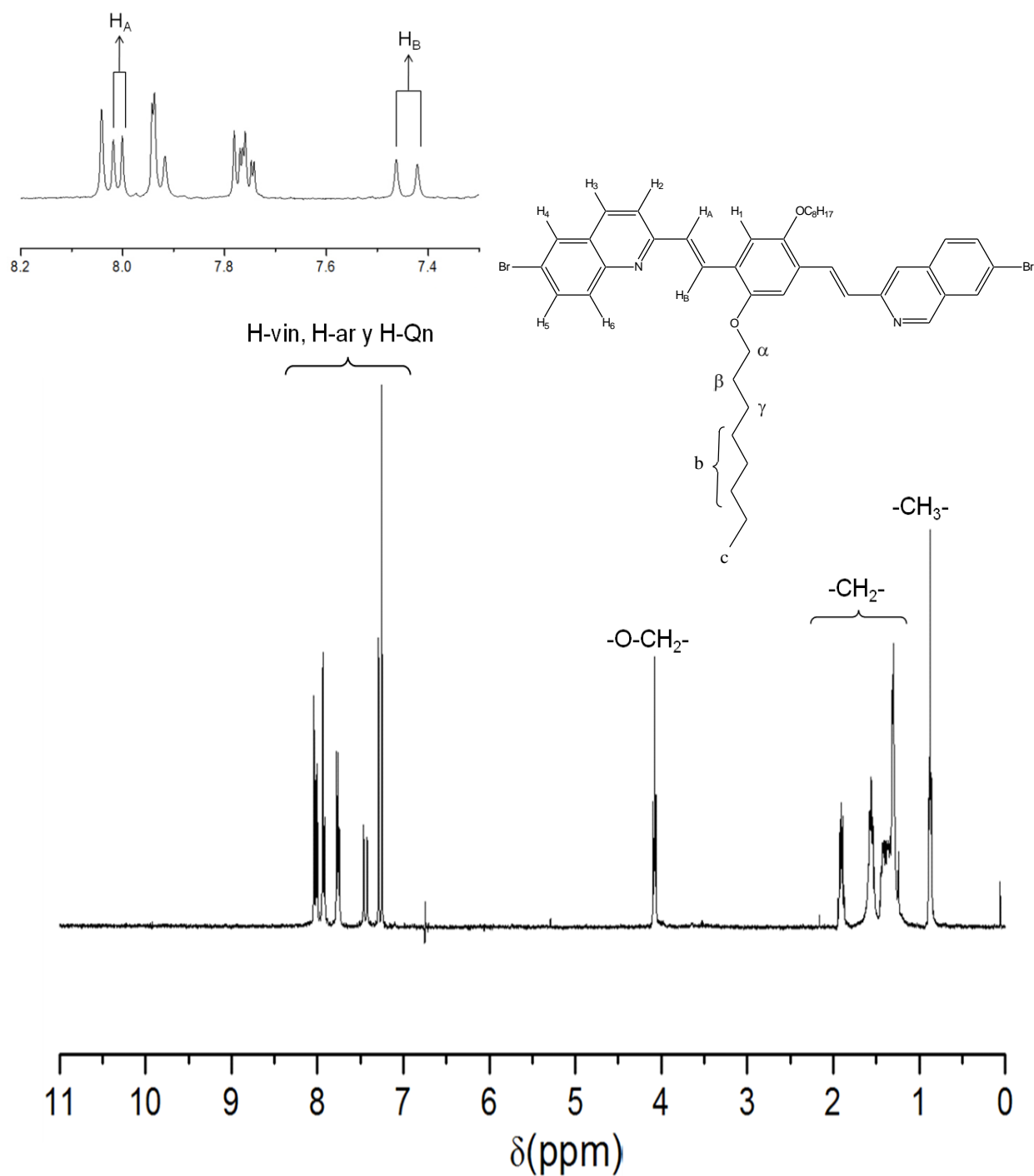


Figura 4.2.2.3. Espectro de RMN- ^1H del TrimQnBr₂.

4.3. CARACTERIZACIÓN ÓPTICA EN SOLUCIÓN

Los resultados de absorción y emisión reportados se obtuvieron de acuerdo al análisis de los picos máximos y las réplicas vibrónicas de cada uno de los compuestos obtenidos.

En la figura 4.3.1., se muestran los espectros de absorción lineal en solución de los compuestos sintetizados, el solvente utilizado fue CHCl_3 grado espectroscópico.

Los espectros de absorción lineal del **TrimQ1-8H**, **TrimQ2-Cl** y **TrimQnBr₂** presentan un pico principal a 400, 433 y 407 nm, respectivamente, los cuales corresponden a las transiciones electrónicas $\pi-\pi^*$ del esqueleto conjugado. Además, para el **TrimQnBr₂** se aprecia la presencia de un segundo pico a 330 nm que se puede asignar a los electrones π del anillo bencénico central.

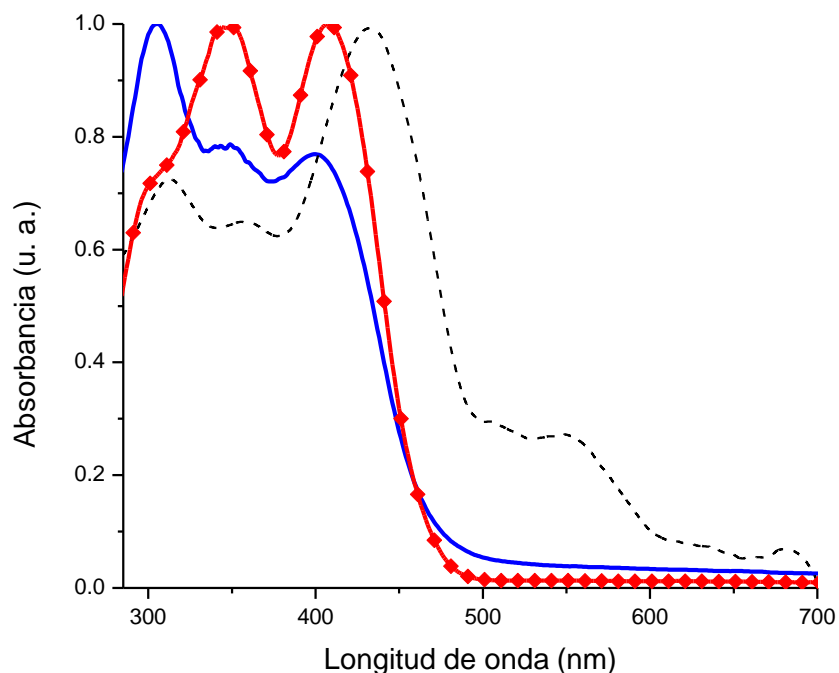


Figura 4.3.1. Espectros de absorción lineal en solución de los compuestos **TrimQ1-8H** (—), **TrimQ2-Cl** (----) y **TrimQnBr₂** (-♦-).

CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la figura 4.3.2., se esquematiza, como obtener el valor de “ λ ” de los compuestos sintetizados para calcular su brecha energética óptica a partir de su espectro de absorción.

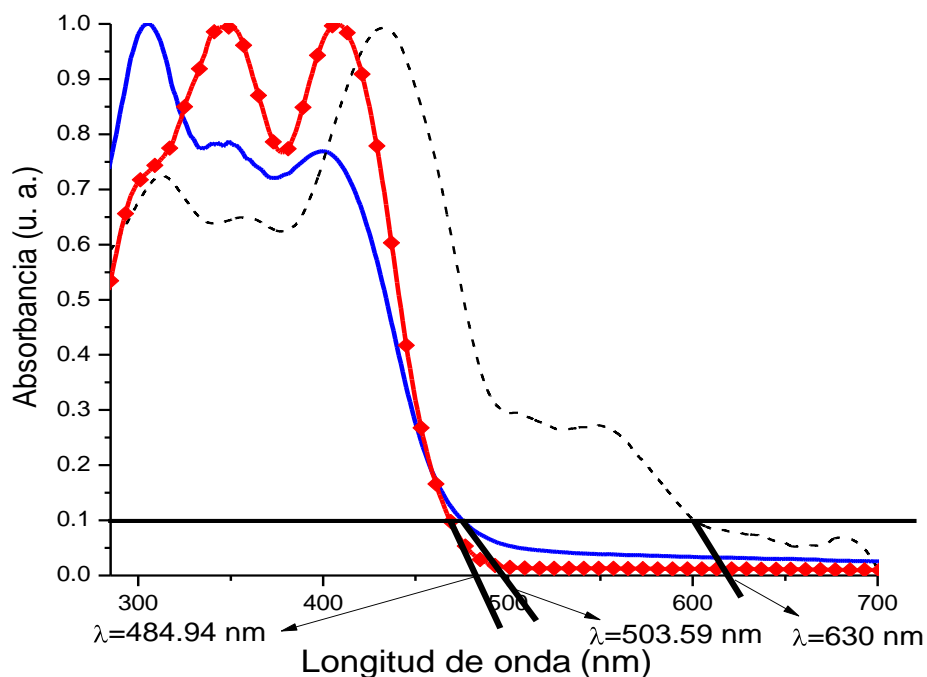


Figura 4.3.2. Espectros de emisión en solución de los compuestos **TrimQ1-8H** (—), **TrimQ2-Cl** (----) y **TrimQnBr₂** (—♦—), utilizados para el cálculo de la brecha energética óptica (Ver capítulo 3).

En la figura 4.3.3., se muestran los espectros de emisión en solución de los compuestos sintetizados, el solvente utilizado fue CHCl_3 grado espectroscópico.

El espectro de emisión del **TrimQ1-8H** presenta un pico máximo a 495 nm, el cual corresponde a la región del color azul verdoso del espectro electromagnético, mientras que los espectros de emisión del **TrimQ2-Cl** y **TrimQnBr₂** presentan picos máximos a 502 y 517 nm respectivamente, que corresponden a la región del color verde del espectro electromagnético para ambos compuestos.

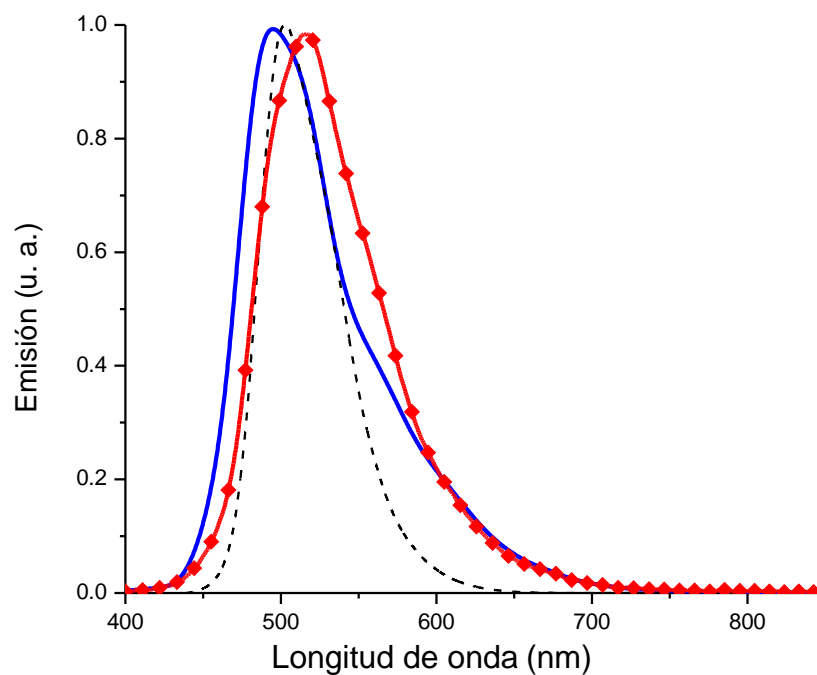


Figura 4.3.3. Espectros de emisión en solución de los compuestos **TrimQ1-8H** (—), **TrimQ2-Cl** (----) y **TrimQnBr₂** (—♦—).

La figura 4.3.4., muestra la emisión de las soluciones a) **TrimQ1-8H** color azul verdoso, b) **TrimQ2-Cl** color verde y c) **TrimQnBr₂** color verde, al exponerlas con una lámpara de luz UV con una longitud de onda de 365 nm.

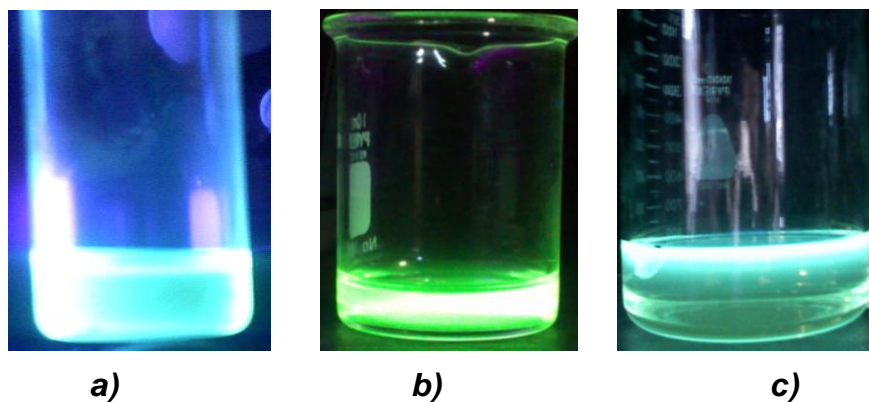


Figura 4.3.4. Emisión en solución de los compuestos a) **TrimQ1-8H**, b) **TrimQ2-Cl** y c) **TrimQnBr₂**, al exponerlos a una lámpara de luz UV con una longitud de onda de 365 nm.

CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El cálculo del rendimiento cuántico^[2] y de la brecha energética óptica^[3] de los compuestos obtenidos se llevó a cabo de acuerdo a lo reportado en la parte experimental (Ver capítulo 3).

Finalmente, a partir de los datos obtenidos por la caracterización óptica en solución, los resultados se resumen en la tabla 4.3.

Tabla 4.3. Propiedades ópticas en solución del **TrimQ1-8H**, **TrimQ2-Cl** y **TrimQnBr₂**.

COMPUESTO	$\lambda_{Abs}^{Máx}$ (nm)	$\lambda_{Emi}^{Máx}$ (nm)	E_g (eV)	Stokes' Shift (nm)	Φ (%)
TrimQ1-8H	400	495	2.3	95	5
TrimQ2-Cl	433	502	2.1	70	75
TrimQnBr ₂	407	517	2.5	110	21

El **TrimQ1-8H** presentó un valor de brecha energética óptica de 2.3 eV, el **TrimQ2-Cl** de 2.1 eV y el **TrimQnBr₂** de 2.5 eV, por lo que todos los compuestos se encuentran en el rango de los materiales semiconductores.^[4]

El desplazamiento “Stokes' Shift”^[5] entre el máximo de absorción y de emisión fue de 95 nm para el **TrimQ1-8H**, 70 nm para el **TrimQ2-Cl** y 110 nm para el **TrimQnBr₂**, encontrándose todos los compuestos en el intervalo de valores normalmente obtenidos para soluciones de moléculas orgánicas conjugadas.

El valor del rendimiento cuántico fue de 5% para el **TrimQ1-8H**, 75% para el **TrimQ2-Cl** y 21% para el **TrimQnBr₂**, esto indica que el compuesto más

prometedor es el **TrimQ2-Cl**, ya que presenta un alto potencial para su aplicación en diodos orgánicos electroluminiscentes; sin embargo, es necesario elaborar y caracterizar las películas, ya que éstas son el elemento esencial del dispositivo y las propiedades ópticas y eléctricas pueden verse afectadas por la morfología en el estado sólido.

4.4. CARACTERIZACIÓN ÓPTICA EN PELÍCULA

Con los compuestos **TrimQ1-8H**, **TrimQ2-Cl** y **TrimQnBr₂** se prepararon películas orgánicas mediante la técnica de spin-coating, a partir de soluciones concentradas en CHCl₃ grado espectroscópico que después fueron depositadas sobre sustratos de vidrio recubiertos con ITO, como se describió en la parte experimental (Ver capítulo 3).

En la figura 4.4.1., se muestran los espectros de absorción lineal en película de los compuestos sintetizados, el solvente utilizado para su preparación fue CHCl₃ grado espectroscópico.

Los espectros de absorción lineal de las películas de **TrimQ1-8H**, **TrimQ2-Cl** y **TrimQnBr₂** presentan un pico principal a 399, 513 y 409 nm respectivamente, los cuales corresponden a las transiciones electrónicas $\pi-\pi^*$ del esqueleto conjugado.

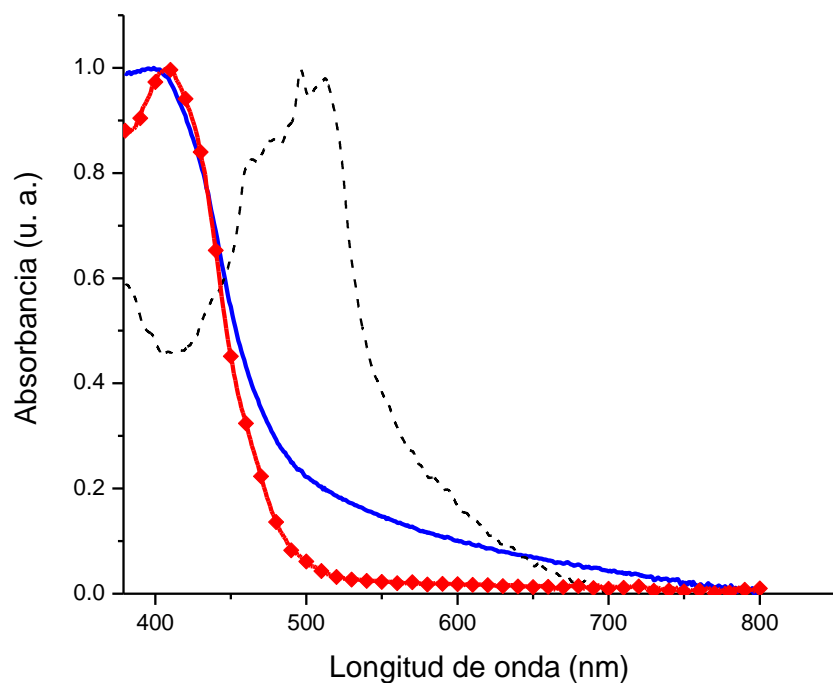


Figura 4.4.1. Espectros de absorción lineal en película de los compuestos **TrimQ1-8H** (—), **TrimQ2-Cl** (----) y **TrimQnBr₂** (—♦—).

En la figura 4.4.2., se muestran los espectros de emisión en película de los compuestos sintetizados, el solvente utilizado para su preparación fue CHCl_3 grado espectroscópico.

El espectro de emisión del **TrimQ2-Cl** presenta una banda angosta con un pico máximo a 530 nm, el cual corresponde a la región del color amarillo-verde del espectro electromagnético, el **TrimQ1-8H** presenta una banda ancha con un pico máximo a 508 nm, mientras que el **TrimQnBr₂** presenta un pico máximo en 517 nm, estos valores sitúan a ambos en la región del color verde del espectro electromagnético.

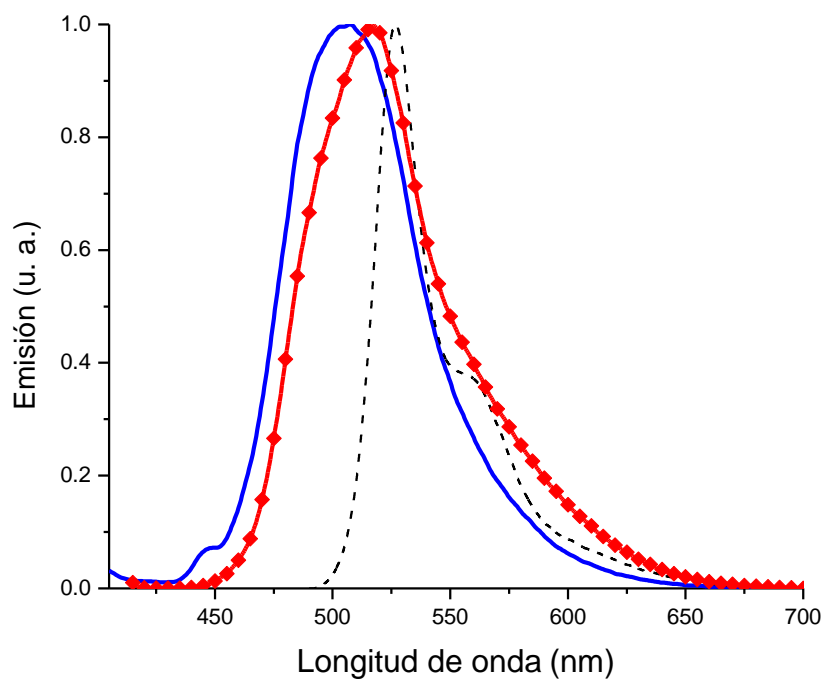


Figura 4.4.2. Espectros de emisión en película de los compuestos **TrimQ1-8H** (—), **TrimQ2-Cl** (----) y **TrimQnBr₂** (-♦-).

La figura 4.4.3., muestra la emisión de las películas de a) **TrimQ1-8H** color verde, b) **TrimQ2-Cl** color anaranjado y c) **TrimQnBr₂** color verde, al exponerlas a una lámpara de luz UV con una longitud de onda de 365 nm.

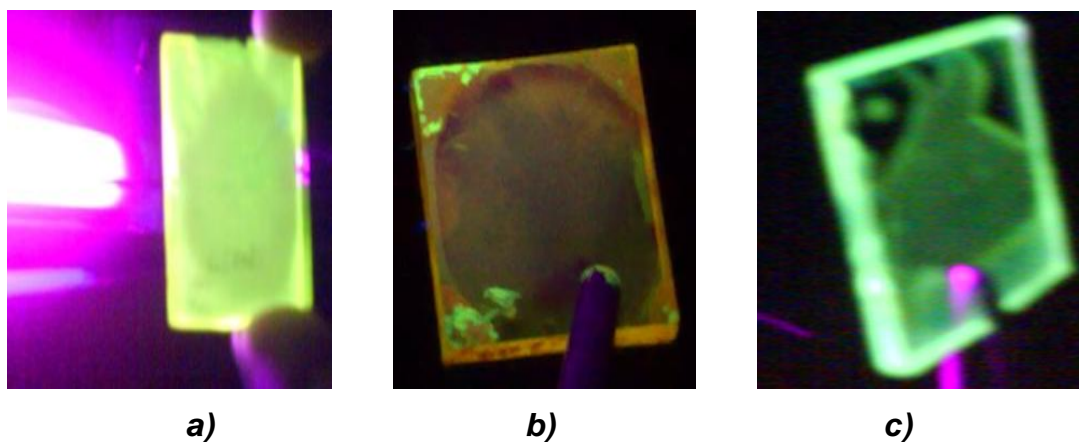


Figura 4.4.3. Emisión en película de los compuestos a) **TrimQ1-8H**, b) **TrimQ2-Cl** y c) **TrimQnBr₂**, al exponerlos a una lámpara de luz UV con una longitud de onda de 365 nm.

Finalmente, a partir de los datos obtenidos por la caracterización óptica en película, los resultados se resumen en la tabla 4.4.

Tabla 4.4. Propiedades ópticas en película del **TrimQ1-8H**, **TrimQ2-Cl** y **TrimQnBr₂**.

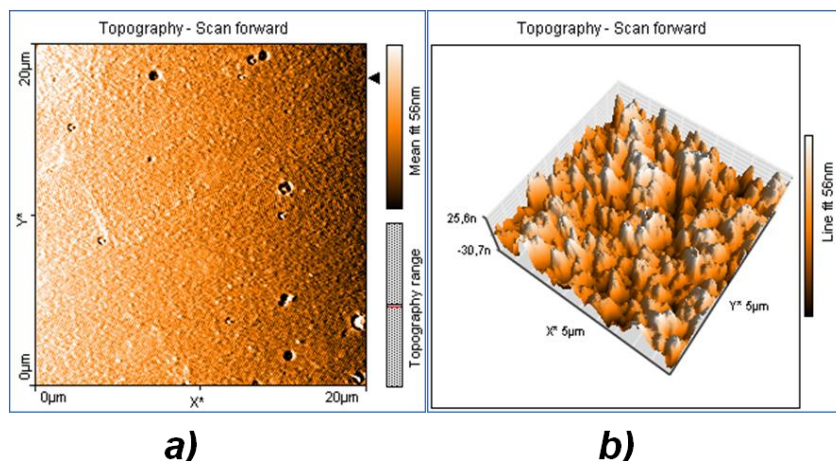
COMPUESTO	$\lambda_{\text{Abs}}^{\text{Máx}}$ (nm)	$\lambda_{\text{Emi}}^{\text{Máx}}$ (nm)	Stokes' Shift (nm)
TrimQ1-8H	399	508	109
TrimQ2-Cl	513	530	17
TrimQnBr ₂	409	517	110

El desplazamiento “Stokes’ Shift”^[5] entre el máximo de absorción y de emisión de los compuestos en película fue de 109 nm para el **TrimQ1-8H**, 17 nm para el **TrimQ2-Cl** y 110 nm para el **TrimQnBr₂**, estos resultados concuerdan con los valores reportados para películas de moléculas orgánicas conjugadas.

4.5. CARACTERIZACIÓN MORFOLÓGICA EN PELÍCULA

Para poder dar una mejor explicación de los resultados obtenidos en la caracterización óptica en película, necesitamos considerar las propiedades morfológicas, las cuales se describen a continuación.

Mediante la técnica de AFM se lograron obtener las micrografías de las películas de los compuestos **TrimQ1-8H**, **TrimQ2-Cl** y **TrimQnBr₂**, el área de superficie fue de $5 \times 5 \mu\text{m}^2$. En la figura 4.5.1., se muestran las micrografías de la superficie de la película y su disposición en tres dimensiones, donde se puede observar la uniformidad que tienen.



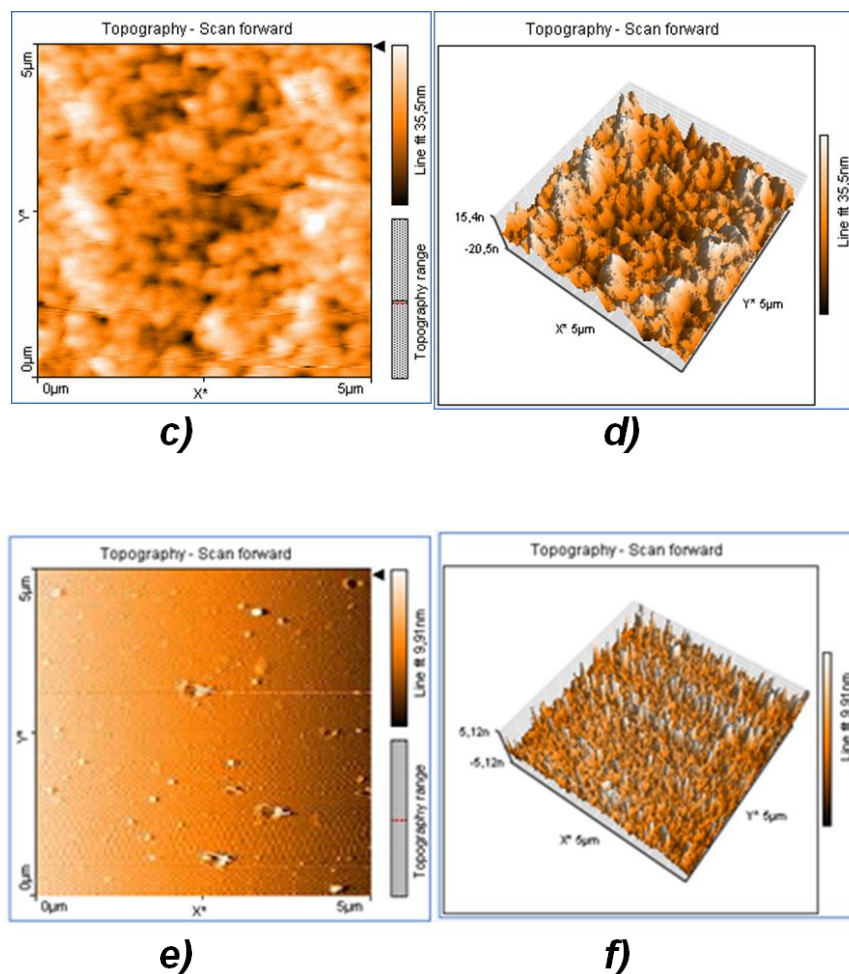


Figura 4.5.1. Morfología de las películas con un área de $5 \times 5 \mu\text{m}^2$
 a) TrimQ1-8H en 2D, b) TrimQ1-8H en 3D, c) TrimQ2-Cl en 2D,
 d) TrimQ2-Cl en 3D, e) TrimQnBr₂ en 2D y f) TrimQnBr₂ en 3D.

La morfología de cada una de las películas es diferente a pesar de que los compuestos sintetizados son muy parecidos. Entre los factores que pudieran provocar dicha variación se encuentran:

- El tipo de sustrato.
- La velocidad de evaporación.
- La diferencia de concentraciones.
- Error humano.

CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Se descartan estos tres factores para todas las películas debido a que se trabajó con el mismo sustrato, la misma velocidad de evaporación (temperatura a la cual se produjeron las películas) y las mismas concentraciones (4 mg de PS + 4 mg del compuesto sintetizado en 2ml de CHCl_3), se utilizó PS como matriz para darle rigidez a los compuestos y poder depositarse sobre el sustrato de vidrio, el PS fue empleado debido a que no afecta las propiedades químicas de los compuestos. Por lo que la única explicación para que exista la variación morfológica de las películas es el error humano al momento de hacer la deposición de los compuestos en solución, pues no hay homogeneidad al no ser un proceso automatizado.

Igualmente por medio de AFM se determinaron los espesores, esto fue mediante un corte en la película. En la figura 4.5.2., 4.5.3. y 4.5.4., se muestran las micrografías de la vista de corte, vista de corte en 3D y el gráfico de corte de las películas de los compuestos **TrimQ1-8H**, **TrimQ2-Cl** y **TrimQnBr₂**, respectivamente, en las que nuevamente se puede observar que la uniformidad de las películas varía debido a la forma manual en que se depositaron sobre el sustrato las soluciones de los compuestos sintetizados para formar las películas.

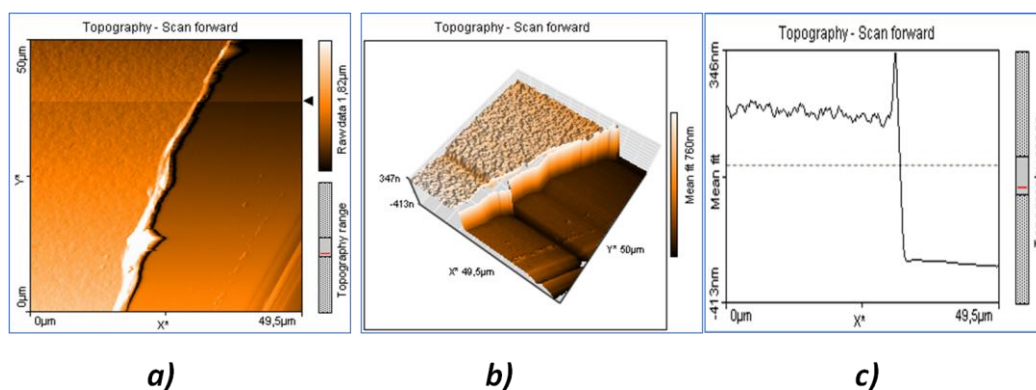


Figura 4.5.2. Determinación del espesor de la película del **TrimQ1-8H** con un área de $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ a) Vista del corte en 2D, b) Vista del corte en 3D y c) Gráfico del corte.

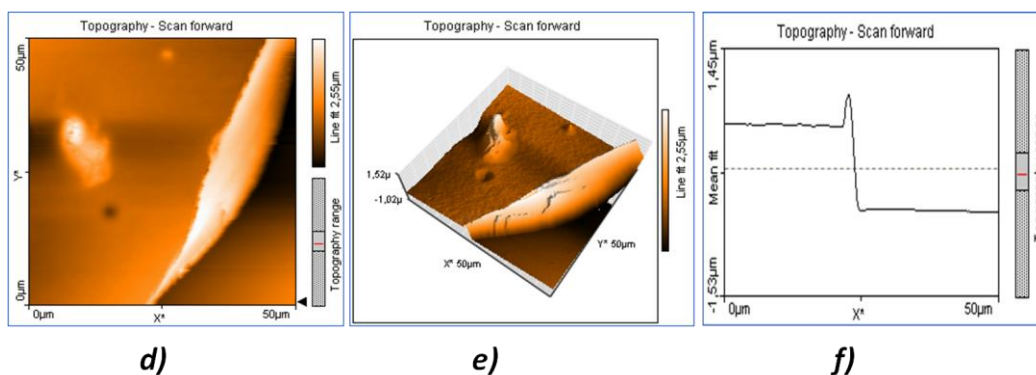


Figura 4.5.3. Determinación del espesor de la película del **TrimQ2-Cl** con un área de $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ d) Vista del corte en 2D, e) Vista del corte en 3D y f) Gráfico del corte.

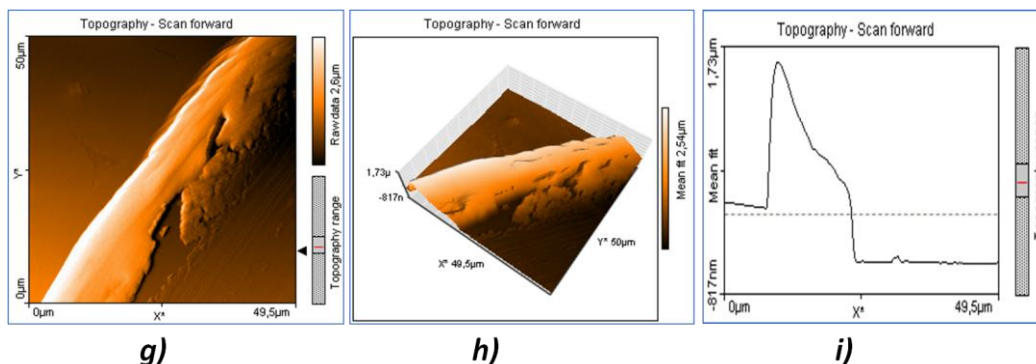


Figura 4.5.4. Determinación del espesor de la película del **TrimQnBr₂** con un área de $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ g) Vista del corte en 2D, h) Vista del corte en 3D e i) Gráfico del corte.

En la tabla 4.5., se registran los espesores obtenidos de cada una de las películas de los compuestos sintetizados, los valores se encuentran en el rango de los espesores que los hace factibles para aplicaciones en OLEDs.

Tabla 4.5. Espesores de las películas depositadas sobre un sustrato de vidrio de los compuestos **TrimQ1-8H**, **TrimQ2-Cl** y **TrimQnBr₂**.

COMPUESTO	ESPESOR DE LA PELÍCULA (nm)
TrimQ1-8H	430
TrimQ2-Cl	971
TrimQnBr ₂	416

4.6. CARACTERIZACIÓN ELÉCTRICA DE LOS OLEDs

La caracterización eléctrica de los diodos, depende de los parámetros intrínsecos de los compuestos empleados para la elaboración de estos dispositivos.^[6] Se estudiaron las propiedades eléctricas con una configuración ITO/Película orgánica/In-Ga, lo cual se describió en el procedimiento experimental (Ver capítulo 3).

Se elaboraron tres OLEDs, cada uno fabricado a partir de las películas de los compuestos sintetizados con un arreglo de la siguiente forma:

- **OLED TrimQ1-8H:** ITO/película de **TrimQ1-8H**/In-Ga.
- **OLED TrimQ2-Cl:** ITO/película de **TrimQ2-Cl**/In-Ga.
- **OLED TrimQnBr₂:** ITO/película de **TrimQnBr₂** /In-Ga.

La figura 4.6.1., muestra la arquitectura del **OLED TrimQ1-8H**, el diseño fue el mismo para los tres OLEDs fabricados, la única variante fue la capa orgánica.

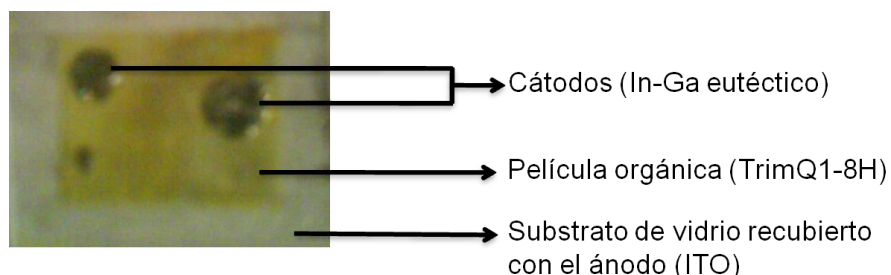


Figura 4.6.1. Arquitectura del **OLED TrimQ1-8H**.

Después de la elaboración de los OLEDs se procedió a su caracterización eléctrica, la cual consistió en someterlos a una corriente eléctrica y determinar la diferencia de potencial y los rangos a los cuales se presenta el fenómeno de emisión de luz.

La Figura 4.6.2., muestra las gráficas de densidad de corriente-voltaje (J-V) para los diodos elaborados.

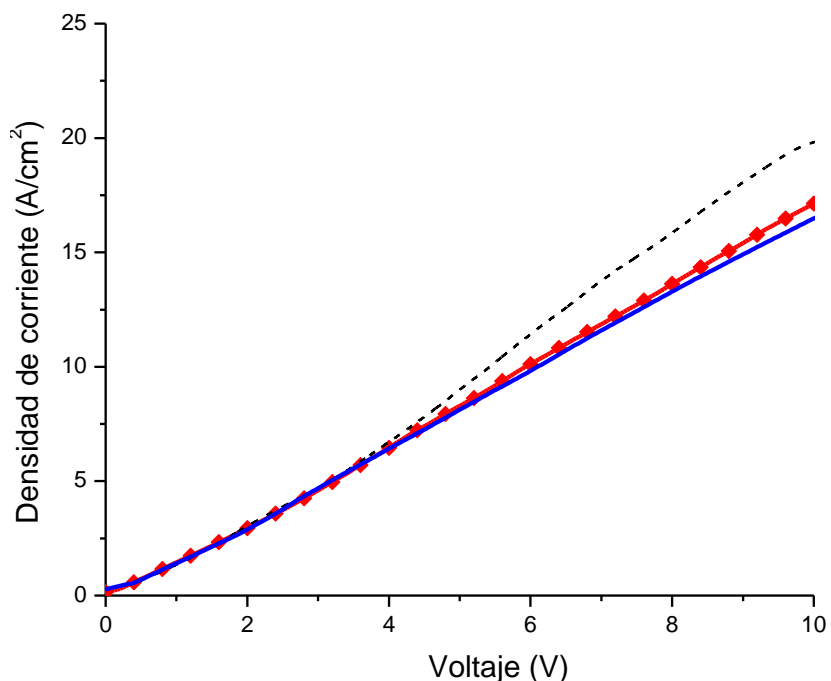


Figura 4.6.2. Curva J-V del **OLED TrimQ1-8H** (—), **OLED TrimQ2-CI** (----) y **OLED TrimQnBr₂** (-♦-).

CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Puede observarse que no presentan el intervalo de inducción típico de un diodo semiconductor, sino más bien hay un comportamiento de un dispositivo conductor, donde el voltaje es directamente proporcional a la densidad de corriente en el intervalo de 0 a 10 volts.^[7] De acuerdo al estudio morfológico, la película no es discontinua, es decir, no hay huecos; sin embargo, la coexistencia de los cristales con la parte amorfa da lugar a mucha variación en el espesor, por lo que probablemente ciertos puntos de la película son demasiado delgados y permiten una penetración del In-Ga, por lo que consecuentemente se tenga contacto directo con el ánodo.

Todos los OLEDs fabricados emitieron al aplicarles una diferencia de potencial de 8 V y una corriente eléctrica de 4 mA. En la figura 4.6.3., se aprecia cómo es la disposición de un OLED previo a la aplicación de la energía eléctrica y la parte de abajo muestra la emisión de color verde correspondiente del espectro electromagnético al aplicarle la corriente eléctrica. Cabe destacar que los tres OLEDs emitieron en el mismo color.

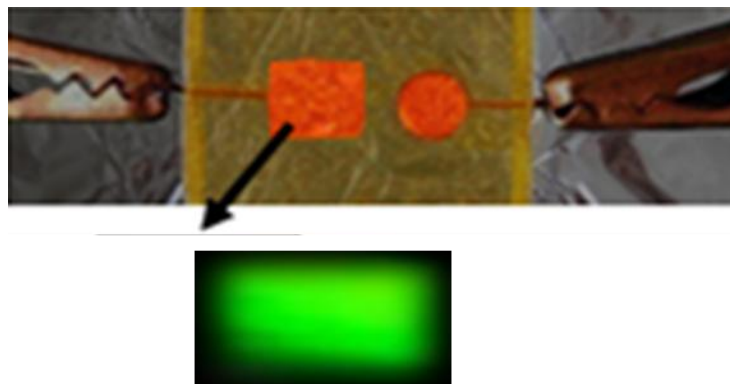


Figura 4.6.3. Vista trasera del acomodo del **OLED TrimQ1-8H** previo a la aplicación de la diferencia de potencial y la corriente eléctrica necesarias para la emisión de luz, emisión de color verde.

4.7. REFERENCIAS

- [1] F. Liang, J. Chen, Y. Cheng, L. Wang, D. Ma, X. Jing, F. Wang, *J. Mater Chem.*, 13 (2003) 1392.
- [2] A. T. R. Williams, S. A. Winfield, J. N. Miller, *Analyst Vol.*, 108 (1983)1067.
- [3] H. Li, Y. Zhang, Y. Hu, D. Ma, L. Wang, X. Jing, F. Wang, *Macromol. Chem. Phys.*, 205 (2004) 247.
- [4] D. R. Askeland, "La Ciencia e Ingeniería de los Materiales", Ed., Iberoamérica. México (1997)..
- [5] J. R. Lakowicz, "Principles of Fluorescence Spectroscopy", 2da. Edición, Kluwer Academic Plenum Publishers, E. U. A. (1999).
- [6] W. Brütting, S. Berleb, A. G. Mückl, *Organic Electronics*, 2 (2001) 1.
- [7] P. Chamorro-Posada, J. Martín-Gil, P. Martín-Ramos, L. M. Navas-Gracia. "FUNDAMENTOS DE LA TECNOLOGÍA OLED". Ed., Universidad de Valladolid, España (2008).

CONCLUSIONES

- ◆ En este proyecto de tesis se logró obtener una nueva familia de tres compuestos del tipo OPPV-Qn (oligo-*p*-fenilenvinilidenos portadores de quinolinas), dos de ellos con grupos sustituyentes Br y Cl; dichos compuestos son el 2,2'-(2,5-bis(octiloxi)-1,4-fenilendivinilen)bis-8-acetoxiquinolina (TrimQ1-8H), 2,2'-(2,5-bis(octiloxi)-1,4-fenilenviniliden)bis(8-acetoxi-5,7-dicloro)quinolona (TrimQ2-Cl) y 2,2'-(2,5-bis(octiloxi)-1,4-fenilendivinilen)bis-6-bromoquinolona (TrimQnBr₂), todos estos mediante reacciones de condensación de tipo Knoevenagel a partir de los compuestos metilenactivos 8-hidroxiquinolona, 5,7-dicloro-2-metil-8-quinolinol, 6-bromo-2-metilquinolona y el dialdehído aromático 2,5-bis(octiloxi)tereftaldehído respectivamente.
- ◆ Todos los compuestos fueron caracterizados por técnicas de FT-IR, RMN-¹H, UV-vis y fluorescencia.
- ◆ Los espectros de absorción lineal en solución presentan una banda de absorción con un máximo a 400 nm para el TrimQ1-8H, 433 nm para el TrimQ2-Cl y 407 nm para el TrimQnBr₂; por otro lado, los espectros de emisión de estos compuestos muestran valores máximos de 495 nm para el primero, 502 nm para el segundo y 517 nm para el tercero. El valor del rendimiento cuántico es de 5% para el TrimQ1-8H, 75% para el TrimQ2-Cl y 21% para el TrimQnBr₂, esto indica que el compuesto con mayor potencial para aplicaciones en diodos emisores de luz orgánicos es el TrimQ2-Cl.

CONCLUSIONES

- ◆ La presencia de las largas cadenas alifáticas en el anillo central permite elaborar películas con el espesor adecuado para la construcción de diodos electroluminiscentes (alrededor de 100 nm).
- ◆ Los espectros de absorción lineal en película presentan una banda de absorción con un máximo a 399 nm para el TrimQ1-8H, 513 nm para el TrimQ2-Cl y 409 nm para el TrimQnBr₂; por otro lado, los espectros de emisión de estos compuestos muestran valores máximos de 508 nm para el primero, 530 nm para el segundo y 517 nm para el tercero. El valor del rendimiento cuántico es de 5% para el TrimQ1-Cl, 75% para el TrimQ2-Cl y 21% para el TrimQnBr₂, que corresponde a emisiones en la región del color verde en el espectro electromagnético para el primero y tercero, y en la región del amarillo-verde del espectro electromagnético para el segundo.
- ◆ Para la fabricación de los OLEDs se utilizó como base un sustrato de vidrio, recubierto con el ánodo (ITO), la película orgánica (TrimQ1-8H, TrimQ2-Cl ó TrimQnBr₂) y finalmente el cátodo (In-Ga). Las pruebas preliminares de diodos electroluminiscentes dieron resultados interesantes para los tres compuestos, observándose emisión de luz verdosa a una diferencia de potencial de 8 V y una corriente eléctrica de 4 mA.

Finalmente, en este trabajo de tesis se reporta la síntesis, caracterización y desarrollo de diodos electroluminiscentes, a partir de tres nuevos compuestos orgánicos conjugados altamente fluorescentes.

TRABAJO A FUTURO

Caracterización fisicoquímica en estado sólido:

- ◆ Caracterización de los compuestos sintetizados mediante las técnicas de DSC, MOP, TGA y rayos X, para analizar su posible comportamiento como cristales líquidos.
- ◆ Estudio de las propiedades electroquímicas por voltametría cíclica para determinar los valores de HOMO y LUMO.
- ◆ Realizar la síntesis de una familia de moléculas homologas a los trímeros por ejemplo pentámero, heptámero, etc., para estudiar el efecto del tamaño en las propiedades y desempeño de los dispositivos electroluminiscentes.

GLOSARIO

Absorbancia (A)

También llamada densidad óptica de un elemento óptico para una longitud de onda determinada es:

$$A_{\lambda} = -\log_{10}\left(\frac{I}{I_0}\right)$$

donde I es la intensidad de la luz con una longitud de onda (λ) específica que es pasada por una muestra (intensidad de la luz transmitida) e I_0 es la intensidad de la luz antes que entre a la muestra (intensidad de la luz incidente).

Aislante

Este tipo de material ofrece un nivel muy bajo de conductividad bajo la presión de una fuente de voltaje aplicada.

Banda de conducción

Conjunto de niveles electrónicos muy poco separados, vacante u ocupado parcialmente, resultante de un grupo ordenado de un gran número de átomos que forman un sistema en el cual los electrones pueden moverse con libertad total o casi total. Este término se utiliza habitualmente para describir las propiedades de los metales y semiconductores.

Banda gap (Eg)

Diferencia de energía entre la base de la banda de conducción y la parte superior de la banda de valencia de un semiconductor o de un aislante.

Banda de valencia

El conjunto de mayor energía de los niveles energéticos de un semiconductor que está completamente ocupado por electrones a 0 K.

Compuesto

Sustancia formada por la unión de dos o más elementos de la tabla periódica, en una razón fija. Una característica esencial es que tiene una fórmula química. Está formado por moléculas o iones con enlaces estables y no obedece a una selección humana arbitraria. Los elementos de un compuesto no se pueden dividir o separar por procesos físicos (decantación, filtración, destilación, etcétera), sino sólo mediante procesos químicos.

Conductor

Material que soporta un flujo generoso de carga, cuando una fuente de voltaje de magnitud limitada se aplica a través de sus terminales.

Conjugación

Alternancia entre enlaces sencillos y dobles o triples a lo largo de la cadena molecular.

Configuración (configuración electrónica)

Distribución de los electrones de un átomo o de una entidad molecular en un conjunto de funciones de onda de un electrón denominado orbital, de acuerdo con el principio de Pauli. De una configuración pueden resultar varios estados con diferentes multiplicidades.

Cromóforo

Aquella parte de una entidad molecular, consistente en un átomo o grupo de átomos, en la cual se localiza, aproximadamente, la transición electrónica responsable de una determinada banda espectral.

Deslocalización

Movimiento de electrones π en sistemas conjugados debido al solapamiento de los orbitales p.

Desplazamiento de Stokes

La existencia de los procesos no-radiativos hacen que no toda la radiación absorbida sea emitida. El desplazamiento de Stokes es la diferencia entre las posiciones espectrales de los máximos de las bandas (o de sus orígenes) de absorción y de emisión que proceden de la misma transición electrónica.

Dipolo

Sistema de dos cargas de signo opuesto e igual magnitud separadas por una distancia.

Dopaje

Cuando a un material aislante en estado sólido se le transforma en un material semiconductor agregando “impurezas”.

Efecto fotoeléctrico

Expulsión de un electrón desde un sólido o un líquido provocada por un fotón.

Emisión

Desactivación radiante de un estado excitado; transferencia de energía de una entidad molecular a un campo electromagnético.

Espectro de Absorción

Todos los átomos y moléculas absorben radiación de ciertas frecuencias características correspondientes a las transiciones de sus electrones a estados excitados. La representación de estas frecuencias características de absorción es lo que se llama espectro de absorción.

Espectro de Emisión

El decaimiento de los electrones a niveles de energía inferior como consecuencia de la desexcitación lleva consigo la emisión de radiación de determinadas

frecuencias correspondientes a dichas transiciones. Estas frecuencias conforman el espectro de emisión.

Estado electrónico

Conjunto de configuraciones de los electrones en un átomo o molécula, que a su vez determina la distribución de la carga negativa (electrones) en la molécula y la geometría molecular. Cuando un átomo o molécula absorbe energía, ocurre una transición electrónica desde un estado fundamental a un estado excitado, con una nueva configuración electrónica. Cuando una molécula es excitada, los electrones pueden acceder a orbitales moleculares desocupados de más alta energía, y de acuerdo a las diferentes configuraciones posibles, diversos estados excitados pueden ser formados.

Estado excitado

Estado de mayor energía que el estado fundamental de una entidad química.

Estado fundamental

Estado de menor energía de una entidad química.

Estado $\pi \rightarrow \pi^*$

Estado excitado conectado con el estado fundamental por una transición $\pi \rightarrow \pi^*$.

Excitón

En algunas aplicaciones es útil considerar la excitación electrónica como una cuasipartícula capaz de desplazarse. En materiales orgánicos se usan dos modelos: el modelo de banda o de onda (baja temperatura, elevado orden cristalino) y el modelo de saltos (alta temperatura, bajo orden cristalino o estado amorfo). La transferencia de energía en el límite del modelo de saltos es idéntica a la migración de energía.

Fluorescencia

Emisión espontánea de radiación (luminiscencia) desde una entidad molecular excitada sin modificar su multiplicidad de spin.

Fosforescencia

Desde el punto de vista fenomenológico el término se ha utilizado para describir la luminiscencia de larga duración.

Fotón

Cuanto de energía electromagnética de una frecuencia determinada. Esta energía, $E = h\nu$, es el producto de la constante de Planck (h) por la frecuencia de la radiación (ν).

Función de trabajo

Mínima energía necesaria para liberar a un electrón del átomo.

HOMO

Acrónimo para orbital molecular más alto ocupado (*highest occupied molecular orbital*). Es el último orbital que se encuentra doblemente ocupado. Indica donde se encuentra el par de electrones más fácilmente removibles de la molécula. El HOMO es el equivalente a la banda de valencia, en los semiconductores orgánicos.

Ley de Lambert

La fracción de luz absorbida por un sistema es independiente de la potencia radiante espectral incidente.

Ley de Lambert-Beer

La *absorbancia* de un haz de radiación monocromática colimado en un medio isotrópico homogéneo es proporcional al camino de la absorción, l , y a la concentración, c , o —en fase gaseosa— a la presión de las especies que

absorben. Esta ley se cumple sólo bajo las limitaciones de la *ley de Lambert* y para las especies que absorben sin formar agregados dependientes de la concentración o de la presión.

Longitud de onda

Distancia entre dos puntos correspondientes de dos ondas adyacentes, medida a lo largo de la línea de propagación. La longitud de onda depende del medio en el cual se propaga la onda.

Luminiscencia

Emisión espontánea de radiación desde una especie excitada electrónica o vibracionalmente y que no está en equilibrio térmico con su entorno.

LUMO

Acrónimo para orbital molecular más bajo sin ocupar (*lowest unoccupied molecular orbital*). Es el primer orbital que se encuentra vacío. Indica el lugar donde más fácilmente la molécula podría aceptar un par de electrones. El HOMO es el equivalente a la banda de conducción, en los semiconductores orgánicos.

Material

En ingeniería material es una sustancia (compuesto químico) con una propiedad útil, ya sea mecánica, eléctrica, óptica, térmica o magnética; para su aplicación práctica.

Molécula

Parte más pequeña de una sustancia que presenta todas sus propiedades físicas y químicas, y se encuentra formada por uno o más átomos. En el caso de aquella que presenta más de un átomo estos pueden ser iguales o distintos.

Monómero

Es una molécula de bajo peso molecular capaz de unirse a otros monómeros, a veces cientos o miles, por medio de enlaces químicos, para formar moléculas de alto peso molecular llamadas polímeros.

Oligómero

Monómero que se repite pocas veces.

Optoelectrónica

La optoelectrónica es el nexo de unión entre los sistemas ópticos y los sistemas electrónicos. Los componentes optoelectrónicos son aquellos cuyo funcionamiento está relacionado directamente con la luz.

Orbital (atómico o molecular)

Función de onda que depende explícitamente de las coordenadas espaciales de un solo electrón.

Poliestireno

Es un plástico económico y resistente que se obtiene por un proceso denominado *polimerización*, que consiste en la unión de muchas moléculas pequeñas para lograr moléculas muy grandes. La sustancia obtenida es un *polímero* y los compuestos sencillos de los que se obtienen se llaman *monómeros*. Es un sólido vítreo por debajo de 100 °C; por encima de esta temperatura es procesable y puede dársele múltiples formas.

Polímero

Compuesto orgánico de origen natural o sintético de alto peso molecular, formado por la repetición de hasta millones de unidades constitutivas de bajo peso molecular provenientes de monómeros; al retirar o agregar una unidad monoméricas no afecta sus propiedades químicas y mecánicas de manera considerable.

Polarización

Ordenamiento de los dipolos positivos y negativos de un material, por la acción de un campo eléctrico externo, dichos dipolos se alinean con respecto a la dirección del campo aplicado; esto produce que la carga eléctrica total del material sea distinta de cero, lo que le da la propiedad de atraer o repeler otros objetos. En algunos materiales este fenómeno es permanente y en otros sólo dura mientras se le aplica el campo eléctrico.

Polímeros conjugados

Material orgánico que presenta electrones π deslocalizados en su cadena principal.

Reacción de Knoevenagel

Es una reacción, en el que intervienen los aldehídos y cetonas por una parte, y por la otra, enlaces metilénactivos, influenciados por la participación de enlaces débiles. Esta reacción se relaciona con la adición aldólica, condensación de Claisen.

Rendimiento Cuántico

Medida cuantitativa de la eficiencia de la emisión (fluorescencia), el rendimiento cuántico de un fluorocromo es expresado como la relación que existe entre el número de fotones emitidos y el número de fotones absorbidos. En otras palabras, el rendimiento cuántico representa la probabilidad de que un fluoroforo produzca la emisión de un fotón.

Semiconductores

Material que posee un nivel de conductividad entre los extremos de un aislante y un conductor.

Semiconductor intrínseco

Es un semiconductor puro, cuando se le aplica una tensión externa los electrones libres fluyen hacia el terminal positivo de la batería y los huecos hacia el terminal negativo de la batería. Las propiedades eléctricas dependen de la estructura electrónica del material; la brecha energética es generalmente muy pequeña (aproximadamente 1 eV) de manera que la activación térmica puede fomentar el movimiento de los electrones de valencia hacia la banda de conducción.

Semiconductor extrínseco

Aquel semiconductor que por sí mismo actúa como aislante, por lo que se le dopa con otro elemento, entonces sus propiedades eléctricas dependen de las propiedades de los átomos de los agentes dopantes. Así estos se clasifican en dos grupos; los “*semiconductores tipo n*” que están dopados con átomos que donan electrones (cargas negativas) al sólido que tiene energías cercanas a las energías en la banda de conducción; los “*semiconductores tipo p*” que se encuentran dopados con átomos que crean huecos (cargas positivas) cercanos a los niveles más altos de energía dentro de la banda de valencia.

Singulete y Triplete

Cuando un átomo o molécula absorbe energía, ocurre una transición electrónica desde un estado fundamental a un estado excitado, con una nueva configuración electrónica. Cuando una molécula es excitada, los electrones pueden acceder a orbitales moleculares desocupados de más alta energía, y de acuerdo a las diferentes configuraciones posibles, diversos estados excitados pueden ser formados. Si los electrones toman la misma orientación del spin como en el estado fundamental, el spin resultante es cero y el estado excitado es llamado *singulete*. Si el spin tiene un valor total igual a uno, el estado excitado se denomina *triplete*.

Spin

Cuando el momento angular del electrón implica un flujo de corriente alrededor del electrón generando un momento magnético.

Superconductividad

Propiedad de un material que cuando es enfriado por debajo de una temperatura crítica pierde toda resistencia eléctrica.

Temperatura crítica

Temperatura debajo de la cual se enfría un material y presenta nula resistencia eléctrica.

Transición $\pi \rightarrow \pi^*$

Transición electrónica descrita aproximadamente como el salto de un electrón desde un *orbital* π “de enlace” a un orbital π “de antienlace” designado como π^* .