



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO.

INSTITUTO DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA

**CENTRO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES
Y METALURGÍA.**

**"Nuevas moléculas conjugadas de tipo fenilenvinilideno
portadores de quinolinas. Síntesis convencional y mecanosíntesis,
caracterización y elaboración de nanopelículas para el desarrollo
de diodos semiconductores."**

T E S I S

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

P R E S E N T A:

ALBA REBECA GUTIÉRREZ MELÉNDEZ

ASESOR: DRA. ROSA ANGELES VÁZQUEZ GARCÍA.

DRA. IVANA MOGGIO.

DR. HÉCTOR BARRIENTOS RODRÍGUEZ.

PACHUCA, HIDALGO. JUNIO 2007.

ÍNDICE

Lista de Figuras y Tablas	...I
Abreviaturas y Simbología.....	VI
Resumen.....	X

Capítulo 1: Antecedentes

1.1	Introducción	1
1.2	Conducción eléctrica : Materiales semiconductores tradicionales y materiales orgánicos conjugados.....	4
1.3	Diodos semiconductores	11
1.4	Diodos electroluminiscentes orgánicos (OLED's)	14
1.5	Los fenilenvinilidenos como materiales emisores en OLED's	17
1.6	Las quinolinas como materiales inyectores de electrones en OLED's	17
1.7	Rutas de síntesis de fenilen-vinilidenos.....	18
1.8	Mecanosíntesis	19
1.9	Referencias.....	21

Capítulo 2 : Enfoque de la Tesis

2.1	Hipótesis	23
2.2	Objetivo general.....	23
2.3	Objetivos específicos	23

Capítulo 3 : Procedimiento Experimental

3.1	Síntesis convencional Knoevenagel	25
3.1.1	2,2'-(1,4-fenilendivinilen)bisquinolinas (M1)	25
3.1.2	2,2'-[2,5-bis(octiloxi)-1,4-(fenilendivinilen)]bisquinolina M1A.....	26
3.2	Mecanosíntesis	29
3.2.1	2,2'-(1,4-fenilenviniliden)-bisquinolina (M1Mec).....	29
3.2.2	2,2'-[2,5-bis(octiloxi)-1,4-fenilendivinilen)]bisquinolina (M1AMec).....	31

ÍNDICE

3.3	Cálculo del rendimiento de reacción	34
3.4	Caracterización química	34
3.5	Caracterización óptica en solución.....	36
3.6	Elaboración de las nanopelículas	38
3.6.1	Preparación de los sustratos.....	38
3.6.2	Elaboración de las nanopelículas por spin-coating	38
3.7	Caracterización óptica y morfológica en película	39
3.7.1	Caracterización óptica por espectroscopia UV-Vis y Fluorescencia ..	39
3.7.2	Fotoluminiscencia.....	40
3.8	Caracterización Morfológica	44
3.8.1	Microscopía Óptica de Luz Polarizada (MOLP)	44
3.8.2	Microscopía Láser Confocal de Barrido (MLCB).....	45
3.8.3	Microscopía de Fuerza Atómica (MFA).....	45
3.8.4.	Perfilometría.....	46
3.9	Elaboración de los diodos.....	47
3.9.1	Litografías de los sustratos.....	47
3.9.2.	Deposición de la película emisora	49
3.9.3.	Evaporación del cátodo de aluminio	49
3.10	Caracterización eléctrica de los diodos	50
3.11	Referencias.....	51

Capítulo 4 : Resultados y Discusión

4.1	Síntesis y caracterización química.....	52
4.1.1	Espectroscopía IR-FT.....	55
4.1.2	Espectroscopía por RMN- ¹ H y ¹³ C.....	57
4.2	Caracterización óptica en solución mediante espectroscopia UV-Vis y Fluorescencia.....	66
4.3.	<u>Caracterización óptica y morfológica en película.....</u>	69
4.4.	Caracterización eléctrica de los diodos	79

ÍNDICE

4.5	Referencias.....	81
-----	------------------	----

Capítulo 5: Conclusiones y trabajo a futuro

5.1	Conclusiones	83
5.2	Trabajo a futuro.....	85

LISTA DE FIGURAS Y TABLAS

Figura 1 : Moléculas conjugadas utilizadas en OLED's. De izquierda a derecha; a) poli(p-fenilen-vinilideno) (PPV), b) tris (8-oxiquinolato) aluminio (Alq3), c) bis(10-oxibenzo[h]quinolato berilio (Bebq2).

Figura 2. Moléculas de estudio en esta tesis, a) M1 y b) M1A.

Figura 3. Intervalos de conductividad eléctrica para materiales en estado sólido.

Figura 4. Niveles discretos de energía en un átomo.

Figura 5. Representación esquemática de las bandas de valencia y de conducción para materiales: a) aislantes, b) semiconductores y c) conductores.

Figura 6. Semiconductor tipo “n” en donde un átomo dopante se une a la estructura y dona un electrón extra.

Figura 7. Semiconductor tipo “p” en donde la ausencia de un electrón de valencia produce un hueco electrónico.

Figura 8. Gráfica de energía potencial E en función de la diferencia de la longitud del enlace, mostrando las formas iso-energéticas (A y B) y de un solitón (C) del *trans*-poli(acetileno).

Figura 9. a) gráfica de energía potencial en función de la diferencia de la longitud. A la derecha, b) representación de un bipolarón en el poli(pirrol).

Figura 10. Esquema de un excitón para el caso del poli(fenilen-vinilideno).

Figura 11. Unión p - n sin polarización.

Figura 12. Curva característica de un diodo rectificador.

Figura 13. Partes principales de un diodo emisor de luz.

LISTA DE FIGURAS Y TABLAS

Figura 14. Etapas básicas del fenómeno de electroluminiscencia en materiales orgánicos : a) Inyección de portadores de carga mediante los electrodos, b) transporte de portadores de carga a través del material orgánico, c) formación de excitones, d) emisión de luz.

Figura 15. Técnica de Centrifugado a) Depositación de la solución en la superficie del sustrato, b) Esparcimiento de la solución y c) Centrifugado (evaporación del solvente por fuerza centrífuga a altas revoluciones por minuto y formación de la película).

Figura 16. Síntesis de CN-PPV por condensación de Knoevenagel.

Figura 17. Sistema de calentamiento a reflujo para la síntesis convencional de Knoevenagel de M1 y M1A.

Figura 18. Molino SPEX 8000D con doble mezcladora (a) y contenedores de acero grado herramienta D2 con balines de acero al carbón cementado (b).

Figura 19. Equipo de Resonancia Magnética Nuclear “JEOL” de 300 MHz.

Figura 20. Espectrofotómetro IR-FT “Nicolet Magna 550”.

Figura 21. Espectrofotómetro UV-Vis “SHIMADZU 2401PC”.

Figura 22. Espectrofluorímetro “PERKIN ELMER LS50B”.

Figura 23. Equipo para la elaboración de nanopelículas por spin-coating.

Figura 24. Dispositivo para el análisis del rendimiento cuántico de fotoluminiscencia.

Figura 25. Montaje de la película en la esfera integradora.

Figura 26. Posición “b” y “c” de la película dentro de la esfera integradora.

Figura 27. Espectro en la condición “a”.

Figura 28. Espectro en la condición “b”.

Figura 29. Espectro en la condición “c”.

Figura 30. Microscopio óptico OLIYMPUS BX60.

Figura 31. Microscopio CARL-ZEISS LSCM PASCAL 5.

Figura 32. Microscopio DIGITAL INSTRUMENTS 3100.

Figura 33. Perfilometro VEECO DEKTAK 6M.

Figura 34. Revelado de la litografía.

Figura 35. Ataque químico y eliminación del PR.

Figura 36. Evaporadora de alto vacío INTERCOVAMEX TE18P.

Figura 37. a) Electrómetro KEITHLEY 6517A, a) arreglo de conexiones dentro de la campana de vacío para los diodos (recuadro), b) esquema del circuito utilizado en las pruebas eléctricas de los diodos.

Figura 38. Síntesis y mecano-síntesis de las moléculas fenilen-viniliden-bisquinolinas

M1 y M1A.

Figura 39. Mecanismo de Reacción para la formación de compuestos insaturados de tipo fenilen-viniliden-bisquinolinas.

Figura 40. Espectro de IR-FT de los compuestos M1 y M1mec.

Figura 41. Espectros IR-FT de M1A y M1Amec.

Figura 42. Espectros de RMN de ^1H de los compuestos M1mec (a) y M1 (b). Como puede observarse los espectros son iguales independientemente del método empleado para su síntesis.

Figura 43. Espectros de ^{13}C RMN (1a y 1b), APT (2a y 2b) Y DEPT (3a y 3b) de las moléculas conjugadas M1 y M1mec.

Figura 44. Espectros ^1H -RMN de los compuestos M1A (abajo) y M1Amec (arriba).

Figura 45. Espectros de ^{13}C RMN (1a y 1b), APT (2a y 2b) Y DEPT (3a y 3b) de las moléculas conjugadas M1A y M1Amec.

Figura 46. Espectros UV-Vis de las moléculas M1, M1Mec, M1A y M1AMec en cloroformo grado espectroscópico.

Figura 47. Espectros de fluorescencia de las moléculas M1, M1Mec, M1A y M1AMec en cloroformo grado espectroscópico.

Figura 48. Espectros UV-Vis de las películas de M1A y M1AMec depositadas en sustratos de cuarzo.

Figura 49. Espectros de emisión de M1A y M1AMec sobre sustratos de cuarzo.

Figura 50. Espectros de fotoluminiscencia de M1A y M1Amec sobre sustratos de vidrio. El espesor fue de 93 nm y 111 nm para las películas de M1A y M1AMec respectivamente.

Figura 51: Micrografía de la película M1AMec; a) canal de reflexión en el Microscopio confocal, b) Microscopio de Luz polarizada (5X) y c) imagen tridimensional (derecha) por AFM $3 \times 3 \mu\text{m}^2$.

LISTA DE FIGURAS Y TABLAS

Figura 52. Micrografía de la película M1A; a) canal de reflexión en el Microscopio confocal, b) Microscopio de Luz polarizada (5X) y c) imagen tridimensional (derecha) por AFM $3 \times 3 \mu\text{m}^2$.

Figura 53. Micrografía de la película a) M1A en el canal de reflexión en el microscopio confocal (izquierda), imagen tridimensional (derecha) por AFM $3 \times 3 \mu\text{m}^2$ y b) M1AMec en el canal de reflexión en el microscopio confocal (izquierda), imagen tridimensional (derecha) por AFM $3 \times 3 \mu\text{m}^2$.

Figura 54. Micrografía de la película M1A (a) y M1AMec (b). Para ambas imágenes canal de fluorescencia (izquierda) y canal de reflexión (derecha).

Figura 55. Imágenes confocal de fluorescencia de la película M1AMec. a) filtro rojo, b) filtro verde.

Figura 56. Imagen a) bidimensional y b) tridimensional por AFM $3 \times 3 \mu\text{m}^2$ para la película M1AMec

Figura 57. Perfil de densidad de corriente-voltaje para el diodo M1A.

Tabla 1. Ventajas que presenta pantallas LCD en comparación con las OLED's .

Tabla 2. Propiedades ópticas de las moléculas M1, M1Mec, M1A y M1AMec en CHCl_3 .

Tabla 3. Propiedades ópticas en película de M1A y M1AMec.

ABREVIATURAS Y SIMBOLOGIA

Al_2O_3 : Alúmina.

MFA : microscopía por fuerza atómica (AFM, Atomic Force Microscopy).

CDCl_3 : Cloroformo deuterado.

CH_2Cl_2 : Cloruro de metileno.

CHCl_3 : Cloroformo.

FeCr : Acero cementado.

HCPE (polietileno de alta cloración.

HOMO: Highest Occupied Molecular Orbital, Orbital molecular mas alto ocupado.

ITO: Indium-Tin oxide, Óxido de indio-estaño.

CPF cromatografía en placa fina.

IR. Espectroscopia infrarroja.

LED: Light Emitting Diode, Diodo Emisor de Luz.

LUMO: Lowest Unoccupied Molecular Orbital, Orbital molecular mas bajo ocupado.

LSCM: Laser Scanning Confocal Microscopy, Microscopía Láser Confocal de Barrido.

MS : Mecanosíntesis.

M1 : 2,2'-(1,4-fenilenviniliden)bisquinolina (síntesis convencional).

M1mec : 2,2'-(1,4-fenilenviniliden)bisquinolina (mecanosíntesis).

M1A : 2,2'-(2,5-bisocetilo-1,4-fenilendivinilen)bisquinolina (síntesis convencional).

M1Amec : 2,2'-(2,5-bisocetilo-1,4-fenilendivinilen)bisquinolina (Mecanosíntesis).

MHz : Megahertz.

OLED: Organic Light-Emitting Diode, Diodo emisor de luz orgánico.

OPV: Oligófenilvinilideno.

PPV: Poli(para-fenilvinilideno).

PPV (CN-PPV) : Poli(para-fenilvinilideno) (ciano-para-fenilvinilideno).

ppm : Partes por millón.

RMN- ^1H : Resonancia Magnética Nuclear de Protón.

RMN- ^{13}C : Resonancia Magnética Nuclear de Carbono 13.

ABREVIATURAS Y SIMBOLOGIA

SC : Spin-Coating (Técnica de depositación de película por centrifugación).

A_{muestra} = Absorbancia de la muestra.

A_{standar} = Absorbancia del estándar.

A = Peso del aldehído (gr).

B = Peso de la quinaldina (gr).

° C : Grados centígrados.

g : Gramos.

KBr : Bromuro de potasio.

H₂SO₄ : Ácido sulfúrico.

F_{muestra} = Fluorescencia de la muestra.

F_{std} = Fluorescencia del estándar.

f_{em} : Cantidad de fotones emitidos por la muestra.

f_{abs} Cantidad de fotones absorbidos por la muestra.

J-resolved-¹H : Espectroscopia ¹H-RMN resuelta en constante de acoplamiento.

La = Área bajo los espectros de dispersión del láser.

Lc y Lb = Área bajo los espectros de dispersión del láser.

mg : Miligramos.

ml : Mililitros.

nm : Nanometros.

Posición “b”: El láser no pega sobre la película.

Posición “c”: El sustrato se encuentra en un ángulo de 135° con respecto al haz del láser.

PR : Photoresist S-1813.

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

R : Posición de la referencia.

rpm : Revoluciones por minuto.

ϕ : Rendimiento cuántico.

Φ : Función de trabajo.

$\phi_{\lambda \text{ exc (nm)}}$: Rendimiento cuántico a una longitud de onda.

Φ_{muestra} : Rendimiento cuántico de la muestra.

Φ_{std} : Rendimiento cuántico del estándar.

ν : Frecuencia (Hz).

η : Rendimiento cuántico de fotoluminiscencia en película.

λ : Longitud de onda.

$\lambda_{\text{Absmáx}}$: Longitud de onda de absorción máxima.

$\lambda_{\text{Emismáx}}$: Longitud de onda máxima de emisión.

λ_1 y λ_2 = Límites de integración para Pb y Pc.

l : Litro.

Å : Amnstrong.

Torr : torriceli

J : Constante de acoplamiento.

Eg: Banda de energía en electronvolts.

eV : Electronvolts.

ε : Coeficiente de extinción molar.

ΔE : Diferencia de energía entre los estados α y β .

h : Constante de Planck.

H_o : Intensidad del campo magnético externo.

γ : Relación giromagnética 26.753 seg⁻¹ gauss⁻¹ para un protón.

A = Absorbancia.

I_0 = Intensidad de referencia.

I = Intensidad del haz de la muestra.

d = Longitud del paso óptico.

ABREVIATURAS Y SIMBOLOGIA

V_u : voltaje de umbral.

V_s : voltaje de saturación.

V_E : Voltaje estático.

I_E : Corriente estática.

V_F : Voltaje de falla.

I : Corriente.

V : Voltaje.

V_R : Valor de ruptura.

RESUMEN

En este trabajo de tesis se reporta *por primera vez hasta donde sabemos* la preparación por mecanosíntesis de moléculas conjugadas del tipo fenilenvinilidenquinolinas por reacción de Knoevenagel entre el tereftaldehído o el bis(octiloxi)tereftaldehído y la quinaldina. Como moléculas de comparación, también se llevaron a cabo las mismas reacciones por síntesis química convencional. Con ambas rutas se obtiene la misma molécula en conformación trans. Es decir que no hay un efecto de la ruta de síntesis en la estructura química de las moléculas de condensación. Las reacciones por mecanosíntesis sin embargo dieron *mayores rendimientos en menores tiempos* además que no fue necesario utilizar atmósfera inerte. Todos los productos se caracterizaron por espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear de ^1H y ^{13}C y espectroscopía Infrarroja comprobando su estructura y pureza. El estudio espectroscópico en solución por espectroscopía Ultravioleta-visible y Fluorescencia indicó que la ruta de síntesis no afecta las propiedades ópticas intrínsecas de las moléculas. Las moléculas obtenidas a partir del tereftaldehído no fueron suficientemente solubles para poder elaborar las películas. Por el contrario, al utilizar el tereftaldehído sustituido se pudieron obtener moléculas con elevada solubilidad (hasta 20 g/L) en cloroformo que se pudieron depositar en sustratos de cuarzo, vidrio e óxido de indio-estaño por la técnica de spin-coating. Las películas se caracterizaron ópticamente por espectroscopía Ultravioleta-visible, Fluorescencia y Fotoluminiscencia así como en su morfología por microscopia óptica en luz polarizada, microscopia láser confocal y de Fuerza Atómica. A partir de los resultados de estos estudio, se determinó que la ruta de síntesis influye en la organización molecular y supramolecular en estado sólido ya que las películas de la molécula sintetizada por mecanosíntesis presentan una morfología esferulítica mientras que la superficie de las de la molécula obtenida por síntesis convencional

RESUMEN

está compuesta por una mezcla de cristales fibrilares con una película amorfa. El mayor grado de cristalinidad de las películas de mecano-síntesis,

Posiblemente favorecido por la presión que se imparte al sistema de reacción, parece favorecer las propiedades de fotoluminiscencia puesto que para esta molécula se midió un rendimiento cuántico de 0.40. Pruebas preliminares de diodos electroluminiscentes dieron resultados interesantes para la molécula obtenida por mecano-síntesis al presentar el comportamiento eléctrico de un diodo rectificador.

CAPÍTULO 1. ANTECEDENTES

1.1.-INTRODUCCIÓN

Los polímeros y oligómeros conjugados son materiales orgánicos con una elevada deslocalización de electrones π en su cadena principal, lo que origina que tengan propiedades electrónicas y ópticas inusuales que se pueden aprovechar en la fabricación de dispositivos optoelectrónicos^[1]. La conjugación que exhiben dichos materiales permite que presenten propiedades eléctricas semejantes a las de los materiales inorgánicos semiconductores tales como el Galio, Germanio y Silicio, con la ventaja además de poder ser moldeados y procesados para cubrir grandes superficies^[2].

Entre las aplicaciones de mayor interés de los materiales orgánicos conjugados en optoelectrónica se encuentran los diodos electroluminiscentes orgánicos (OLEDs) con aplicaciones en pantallas planas de teléfonos celulares, televisores, calculadoras etc. Si bien, el mercado de pantallas planas se encuentra aún dominado por las pantallas de cristal líquido (LCD, Liquid Cristal Display), la tecnología de OLEDs emerge como una alternativa viable y competitiva al presentar una gran cantidad de ventajas con respecto a los LCD (Tabla 1)^[3].

Tabla 1. Ventajas que presentan pantallas LCD en comparación con las OLED's .

CARACTERISTICA	LCD	OLED's
Tiempo de respuesta.	30 / 10000 s.	1 / 1000000 s.
Gama de colores..	4096 colores.	Toda la gama de colores.
Consumo de energía	Alto consumo debido a la luz de fondo.	Muy bajo consumo.
T de operación.	0°C-65°C.	-30°C- 80°C.
Ángulo visual.	Restringido.	170°
Costo.	Alto.	Bajo.

De forma general, un OLED es un dispositivo en el cual la recombinación de cargas (electrones y huecos) inyectadas mediante dos electrodos en una capa de un material conjugado, da lugar a su excitación y sucesiva emisión de luz (electroluminiscencia). A partir del descubrimiento de la electroluminiscencia en nanopelículas del poli (p-fenilen-vinilideno) (PPV)^[4], los fenilen-vinilidenos han sido los materiales conjugados mas estudiados entre los materiales emisores en OLEDs. Sin embargo, para incrementar la eficiencia de un OLED se pueden depositar entre los electrodos y la película de material emisor capas de moléculas fotomoduladoras, inyectoras de huecos (del lado del ánodo) o de electrones (del lado del cátodo) en diodos multicapas. Entre las moléculas más utilizadas para la inyección de electrones se encuentran derivados de la quinolina (figura 1).

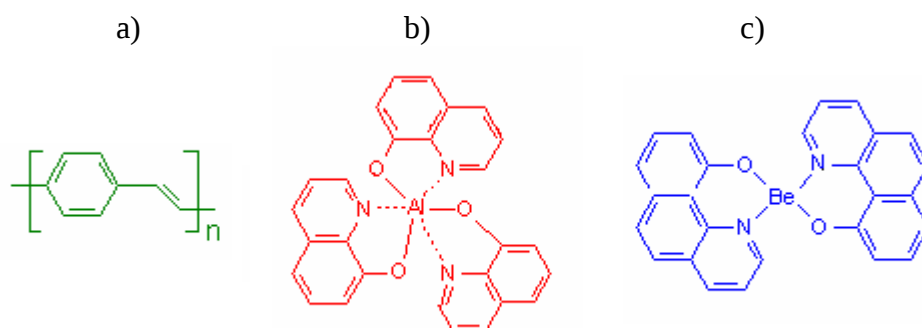


Figura 1 : Moléculas conjugadas utilizadas en OLED's. De izquierda a derecha; a) poli(p-fenilen-vinilideno) (PPV), b) tris (8-oxiquinolato) aluminio (Alq3), c) bis(10-oxibenzo[h]quinolato berilio (Bebq2).

Por ende, la combinación de estructuras del tipo fenilen-vinilideno con quinolinas en una sola molécula permite suponer una elevada eficiencia o rendimiento en los diodos. Un trabajo previo de Lixiang Wang y col.^[5], quienes sintetizaron moléculas conjugadas de tipo fenilen-divinilen-bisquinolinas soporta esta hipótesis ya que estos investigadores reportan que estas moléculas se comportan como materiales semiconductores, presentando un alto potencial para ser empleados en la construcción de OLED's.

A partir de estos resultados y debido a la importancia de obtener nuevos materiales conjugados con alto potencial de aplicación en optoelectrónica, el presente trabajo aborda la síntesis de una familia de moléculas conjugadas de tipo fenilen-vinilidenos portadores de quinolinas en los cuales el anillo central es sustituido y no sustituido con grupos octiloxi (figura 2), de manera que se pueda realizar una evaluación de la influencia de las cadenas alifáticas del anillo central en las propiedades fisicoquímicas y solubilidad de estos materiales en disolventes orgánicos y se facilite su procesamiento a partir de soluciones, evitando el empleo de métodos complicados y costosos como lo es la evaporación térmica^[6].

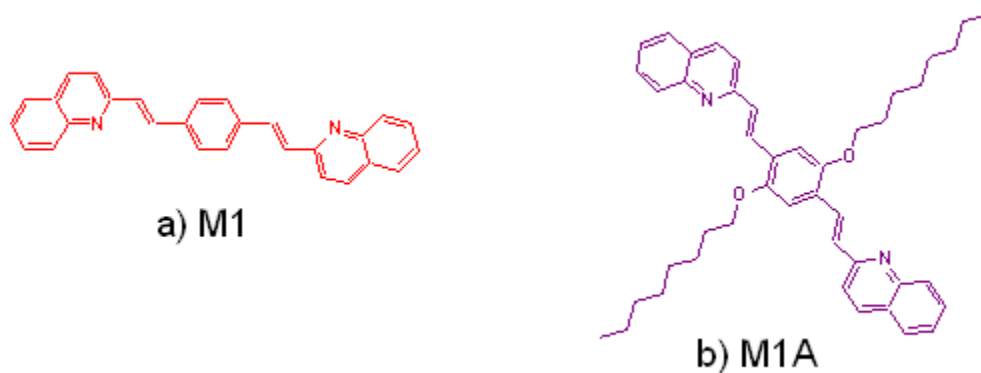


Figura 2. Moléculas de estudio en esta tesis, a) M1 y b) M1A.

Así mismo, es importante enfatizar la importancia de los métodos de obtención de estos materiales, debido a que en este trabajo *por primera vez* se empleó la mecanosíntesis en la síntesis de moléculas conjugadas. Las dos moléculas de la figura 2 se sintetizaron por síntesis convencional y mecanosíntesis obteniendo con este último método *mayores rendimientos y menores tiempos de reacción evitando el empleo de atmósfera inerte en comparación con los métodos tradicionales de la química orgánica*. Además como se discutirá, la mecanosíntesis imparte *mejores propiedades optoelectrónicas* a las películas con respecto a los productos de la síntesis convencional.

1.2.- CONDUCTIVIDAD ELÉCTRICA:

MATERIALES SEMICONDUCTORES TRADICIONALES Y MATERIALES ORGÁNICOS CONJUGADOS

Dependiendo de la facilidad para conducir corriente, los materiales se distinguen en conductores, aislantes y semiconductores (figura 3).

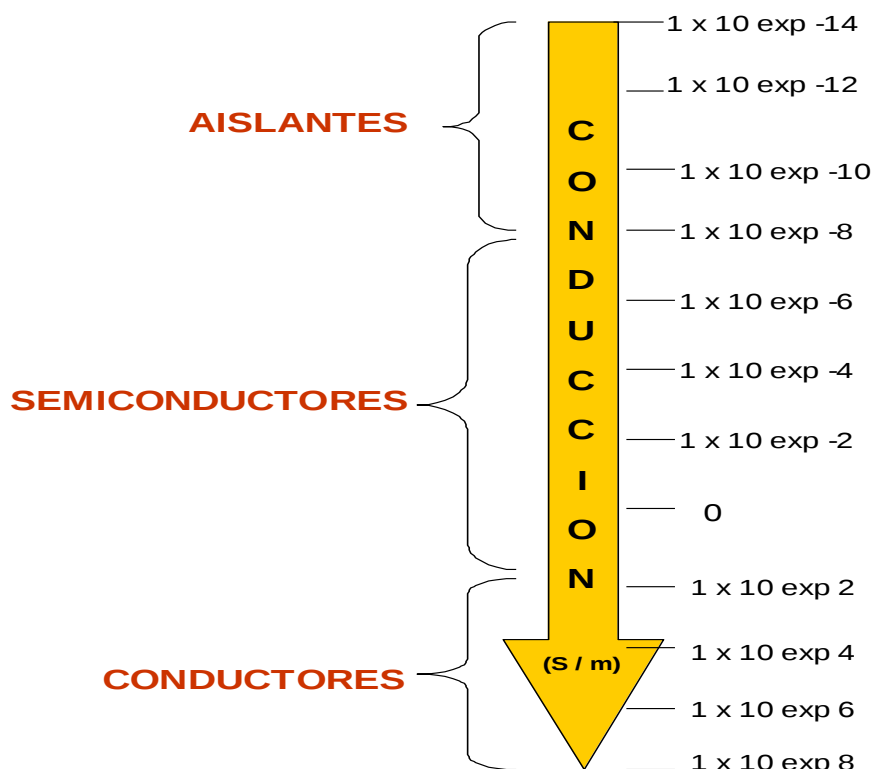


Figura 3. Intervalos de conductividad eléctrica para materiales en estado sólido.

La conducción eléctrica depende de la concentración de carga (electrones y huecos) así como de su movilidad (facilidad con la que un portador de carga se mueve dentro de un material). Los polímeros se comportan tradicionalmente como materiales aislantes con un valor de conductividad eléctrica por debajo de $1 \times 10^{-10} S/m$, esto se debe a la baja concentración de portadores de carga^[7].

En la estructura atómica existen niveles de energía individuales (discretos) asociados con cada electrón en una órbita (figura 4). Mientras mas distante se encuentre el electrón del núcleo, mayor es el estado de energía.

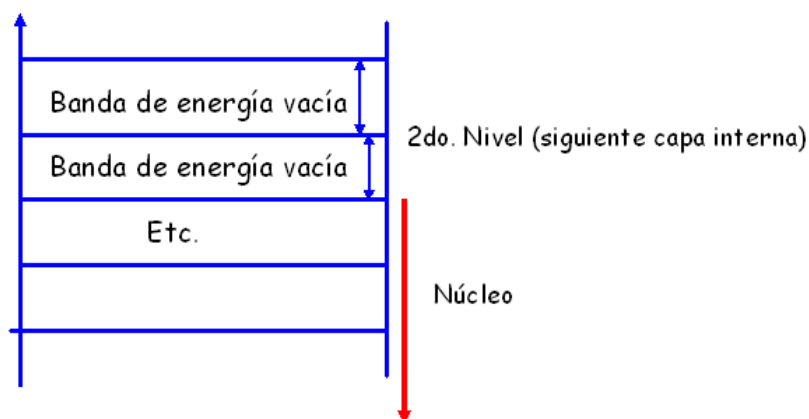


Figura 4. Niveles discretos de energía en un átomo.

El flujo de corriente eléctrica proviene del movimiento de electrones a través de estados discretos de energía, las cuales se conocen como bandas (figura 5). La banda de valencia (HOMO; Highest Occupied Molecular Orbital;) alberga a los electrones cuyos niveles de energía se encuentran en los estados energéticos de mínima energía o basales. La banda de conducción (LUMO; Lowest Unoccupied Molecular Orbital), presenta niveles de alta energía que se encuentran vacíos. Sin embargo, los electrones pueden ser excitados y pasar a estos niveles energéticos lo cual da lugar a las propiedades de conductividad. Estas bandas se encuentran separadas por una región de energías prohibidas denominadas brecha energética^[8].

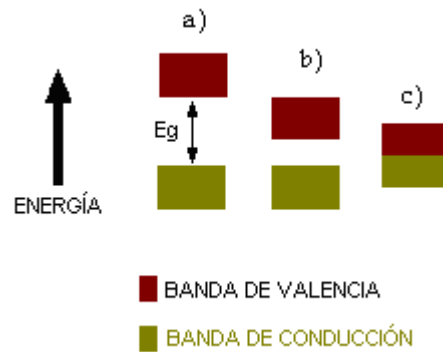


Figura 5. Representación esquemática de las bandas de valencia y de conducción para materiales: a) aislantes, b) semiconductores y c) conductores.

En el caso de un material conductor, la banda de valencia y de conducción es de magnitud "cero". para los materiales aislantes y semiconductores, los tipos de bandas son similares, en ambos casos todos los estados en la banda de valencia están completamente llenos con electrones y la banda de conducción se encuentra vacía, lo que causa un espacio entre bandas. la diferencia entre los dos tipos de estructuras se encuentra en el valor de la magnitud del espacio entre las bandas, para los materiales aislantes el espacio es grande, de tal modo que los electrones de valencia no se pueden mover por lo tanto no conducen la corriente. para los materiales semiconductores el espacio es mas pequeño en comparación con los materiales aislantes, favoreciendo la migración de los electrones de valencia a la banda de conducción.

La conductividad eléctrica en los semiconductores no es tan alta como la de los metales; sin embargo, tienen algunas características que los hacen especialmente útiles. los semiconductores se dividen en dos categorías: los semiconductores intrínsecos, los cuales son aquellos cuyo comportamiento eléctrico se basa en la estructura electrónica inherente al material puro. y los semiconductores extrínsecos, cuyas características eléctricas se encuentran determinadas por átomos de impurezas^[7].

Un material aislante en estado sólido se puede transformar en un material semiconductor agregando (no necesariamente) “impurezas” a su estructura, a este proceso se le conoce como dopaje, el dopante debe de tener un número mayor o menor de electrones de valencia en comparación con su matriz^[7].

Existen 2 tipos de dopaje:

- 1) Cuando el material aislante sea dopado con otro material que posea la característica de un mayor número de electrones de valencia, del cual se obtiene un semiconductor tipo-*n* en donde la corriente eléctrica se transporta por cargas negativas (electrones) debido a que los electrones extra (no apareados) se pueden mover libremente^[7] (Figura 6).

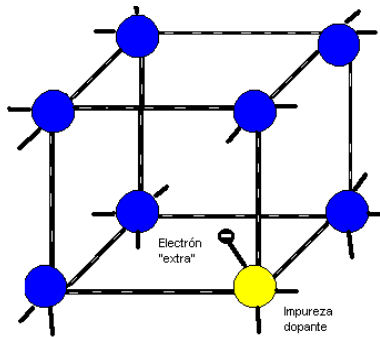


Figura 6. Semiconductor tipo “*n*” en donde un átomo dopante se une a la estructura y dona un electrón extra.

- 2) Cuando se dopa con un material que posea átomos con un número menor de electrones de valencia, del cual se obtiene un semiconductor tipo-*p*, aquí la corriente se genera por vacancias electrónicas o huecos con cargas positivas (figura 7). En este caso, los electrones vecinos son atraídos por el potencial positivo (hueco), en donde los electrones cercanos a ellos se mueven y llenan los espacios vacíos de tal modo que cada vez que los

electrones se mueven en un sentido se generan huecos en el sentido opuesto^[7].

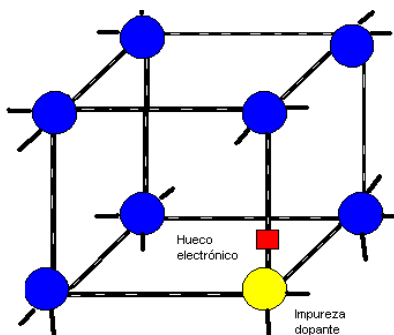


Figura 7. Semiconductor tipo “p” en donde la ausencia de un electrón de valencia produce un hueco electrónico.

Este modelo de semiconductores de tipo p y n describe de forma apropiada las propiedades eléctricas de los semiconductores inorgánicos tradicionales como son Silicio, Galio y Arsénico en donde el dopaje solamente perturba la densidad de cargas pero no modifica la estructura del material. En el caso de los polímeros y oligómeros conjugados las propiedades eléctricas no se pueden describir con este modelo ya que el dopaje (o así mismo la excitación con un voltaje o fotones de alta energía) produce una redistribución de la carga aunado a una modificación en la estructura química. Para explicar estos conceptos, se necesita tomar en cuenta un modelo teórico denominado SSH^[8]. De acuerdo a esta teoría, los polímeros conjugados se dividen en dos categorías. Los polímeros como el *trans* poli(acetileno) se definen como polímeros conjugados con estado electrónico fundamental degenerado, es decir, su estructura se puede representar en dos formas energéticamente equivalentes A y B (Figura 8).

El máximo energético entre estas dos formas corresponde a una conformación en donde todos los enlaces presentan la misma longitud ($\Delta r=0$). Esta corresponde al

estado excitado con estructura intermedia entre A y B y se llama solitón (C en la Figura 8), en este caso, la densidad del espín no está localizada en un sólo átomo de carbono, sino deslocalizada en toda la cadena. Ya que el solitón representa un punto intermedio entre A y B no sólo en términos de distancias de enlace entre los átomos de carbono sino también en cuanto a las cargas, este es neutro.

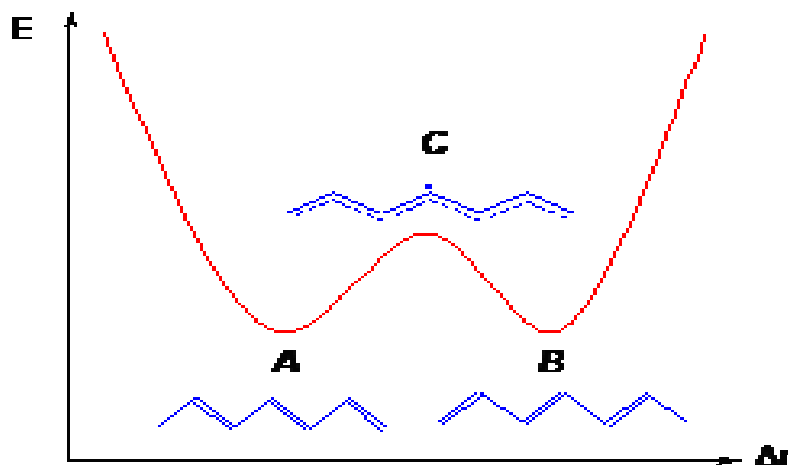


Figura 8. Gráfica de energía potencial E en función de la diferencia de la longitud del enlace, mostrando las formas iso-energéticas (A y B) y de un solitón (C) del *trans*-poli(acetileno).

Por otra parte, polímeros como el poli(pirrol), poli(tiofeno), poli(p-fenilen-vinilideno), poli(p-fenilen-etinileno) se denominan polímeros con estados electrónicos basales no-degenerados, en cuanto a los dos mínimos de energía no sean equivalentes. En la Figura 9 se muestra el caso del poli(pirrol). Para estos polímeros, la barrera energética, que aún corresponde al máximo para pasar de la forma A a B, es en términos de distancias de enlace un híbrido entre un sistema aromático y uno quinoide. Como consecuencia también, es un estado excitado con carga. Se denomina polarón (Figura 9, izquierda) o bipolarón (Figura 9, derecha) dependiendo que tenga una o dos cargas, ya sea positiva o negativa^[9].

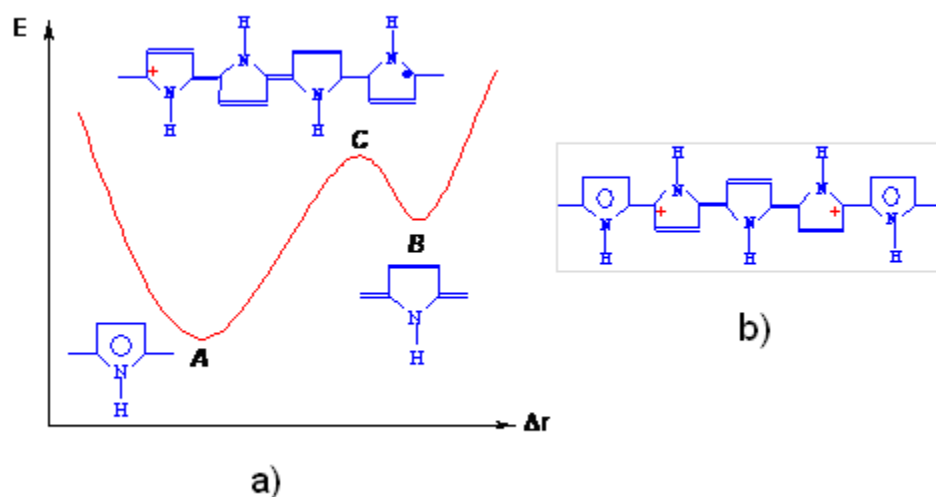


Figura 9. a) gráfica de energía potencial en función de la diferencia de la longitud. A la derecha, b) representación de un bipolarón en el poli(pirrol).

En polímeros altamente ordenados y estados fundamentales no-degenerados, pueden observarse especies excitadas neutras formadas por la recombinación de electrones y huecos a través de interacciones coulómbicas. Tales especies se denominan “excitones” (Figura 10) y como se reportará más adelante son directamente responsables del fenómeno de electroluminiscencia en materiales orgánicos. Los excitones pueden clasificarse como “singuletes”, cuando los espines de los electrones en la molécula son opuestos ($S = +1/2 -1/2 = 0$: estado no-magnético), o como “tripletes”, cuando los espines son paralelos ($S = +1/2 +1/2 = 1$: estado paramagnético)^[10].

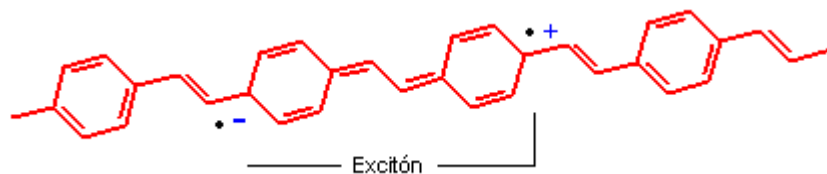


Figura 10. Esquema de un excitón para el caso del poli(fenilen-vinilideno).

Finalmente, entonces la conductividad eléctrica en polímeros conjugados se debe a que la excitación no solo afecta la densidad de carga sino también la estructura de la molécula. La formación de los estados excitados de solitones, polarones, bipolarones o excitones implica que existe uno (para el solitón y excitón) y dos (bipolarones) o tres (polarones) niveles energéticos entre la banda de valencia y la banda de conducción (es decir en la brecha energética) los cuales son óptimamente accesibles. Es decir que pueden presentarse transiciones electrónicas de la banda de valencia hacia estos niveles (o desde estos niveles hacia la banda de conducción) produciendo nuevas bandas de absorción. A este fenómeno por ejemplo se puede atribuir la aparición de bandas excitónicas en los espectros UV-Vis o de fluorescencia de moléculas conjugadas altamente ordenadas.

Un polímero conjugado, cuando es altamente dopado, puede convertirse de semiconductor a conductor; se afirma que está en un régimen metálico y en estas condiciones las propiedades eléctricas se describen apropiadamente con la teoría clásica de bandas.

1.3.- DIODOS SEMICONDUCTORES

Un diodo semiconductor en polarización directa o de conducción se construye a partir de la combinación de materiales semiconductores tipo-p y tipo-n (unión p-n), en donde la terminal positiva es el tipo-p y la terminal negativa el tipo-n, este sistema se conecta a una fuente de voltaje, ahí, los electrones son atraídos al potencial positivo y los huecos fluyen en sentido opuesto hacia el potencial negativo^[11,12]. Así también, los electrones y los huecos en la región de la unión se combinan, dando por resultado una falta de portadores en la región cercana a la unión (a esta unión de iones positivos y negativos se le llama región de agotamiento, debido al agotamiento de portadores en esta región, figura 11).

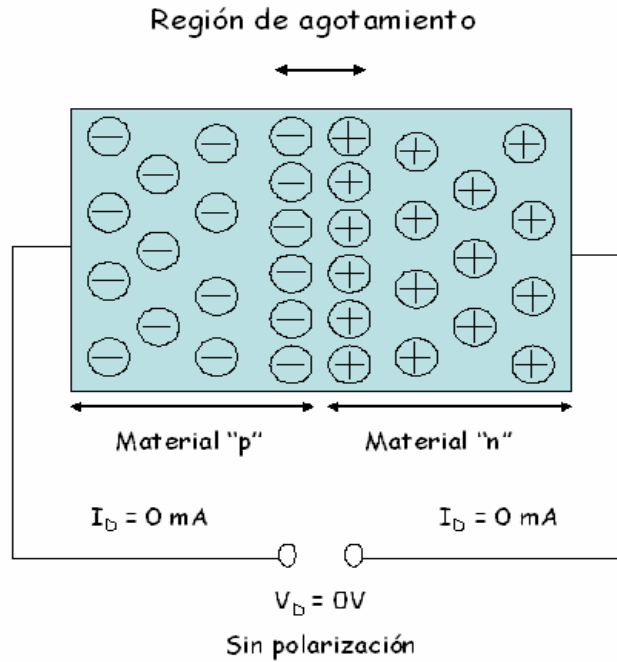


Figura 11. Unión *p-n* sin polarización.

Comúnmente un diodo semiconductor no satisface la ley de Ohm, puesto que la intensidad de corriente aumenta exponencialmente en función del voltaje que es aplicado, es decir, las fuerzas eléctricas presentes se deben vencer para que el proceso de flujo de corriente se lleve a cabo.

Actualmente existen diferentes tipos de diodos semiconductores, los cuales permiten una amplia variedad de aplicaciones, sin embargo, para discusión de este trabajo sólo se mencionará al diodo rectificador y al diodo electroluminiscente.

El funcionamiento de un diodo rectificador, a grandes rasgos es el siguiente:

En la zona de polarización directa se puede considerar como un generador de tensión continua (0.5-0.7 V para el Silicio y 0.2-0.4 V para el Germanio). Cuando se polariza en la zona inversa se puede considerar como un circuito abierto. Cuando se alcanza la zona inversa se produce un aumento drástico de la corriente que

puede llegar a destruir al dispositivo, en otras palabras, si hacemos circular corriente alterna a través de un diodo rectificador, ésta solo lo hará en la mitad de los semiciclos, aquellos que polaricen directamente el diodo, por lo que a la salida del mismo obtenemos una señal de tipo pulsatoria pero continua¹ (figura 12).

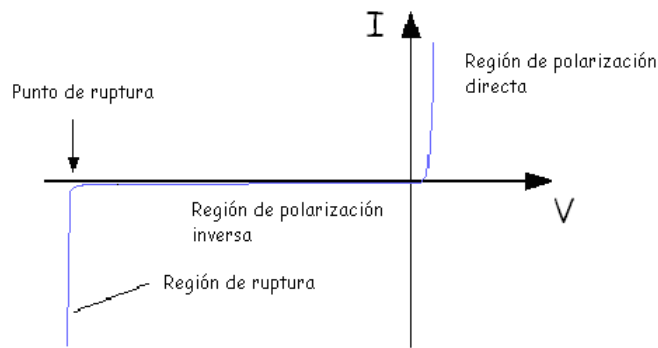


Figura 12. Curva característica de un diodo rectificador.

Este diodo tiene un amplio rango de aplicaciones: circuitos rectificadores, limitadores, fijadores de nivel, protección contra cortocircuitos, demoduladores, mezcladores, osciladores, bloqueo y bypass en instalaciones fotovoltaicas, etc..

Un diodo electroluminiscente (LED; del inglés, Light Emitting Diode) por el contrario es un diodo semiconductor en donde la corriente pasa en las dos polarizaciones a partir de un voltaje específico llamado voltaje de umbral. Además, a cierto voltaje característico se obtiene la iluminación del dispositivo o encendido. Entre los diodos inorgánicos el arseniuro de galio y el arseniuro de fósforo emiten luz en el rango visible mientras que el fosfuro de galio emite luz en el rango del infrarrojo^[13].

¹Se conoce por señal o tensión continua aquella que no varía su polaridad

1.4.- DIODOS ELECTROLUMINISCENTES ORGÁNICOS (OLED's)

En un aspecto general, un dispositivo electroluminiscente orgánico (Figura 13) se constituye fundamentalmente por 4 elementos básicos:

1. Un sustrato que puede ser de vidrio o un polímero flexible.
2. Un ánodo generalmente de ITO (óxido de indio-estaño) que presenta transparencia óptica, estabilidad química, buena conducción eléctrica y alta función de trabajo ($\Phi = 4.5-4.1$ eV) que se encuentra muy cerca al nivel HOMO de los polímeros conjugados.
3. Una película en el orden de nanómetros fabricada a partir del material conjugado.
4. Un cátodo metálico con baja función de trabajo por ejemplo, el Aluminio ($\Phi=4.3$ eV), Calcio ($\Phi=2.9$ eV) o Magnesio ($\Phi=3.6-3.8$ eV). Para decidir sobre el material que se va a utilizar se toma en cuenta el valor de la función del trabajo que sea similar al nivel LUMO de la molécula conjugada.

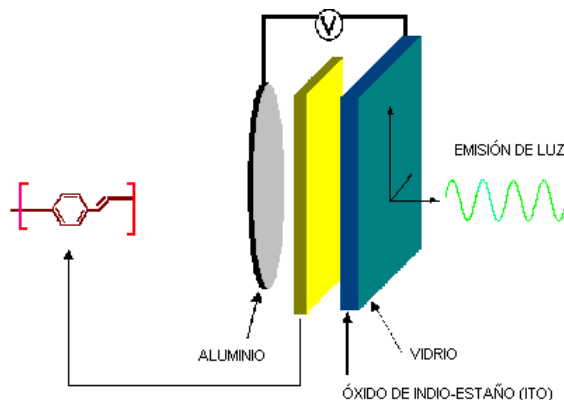


Figura 13. Partes principales de un diodo emisor de luz.

El proceso responsable de la respuesta electroluminiscente en los materiales orgánicos semiconductores requiere de la inyección de electrones y huecos al material, de la captura de portadores de carga con la consecuente deformación de

la molécula y redistribución de la carga eléctrica generando estados excitados de excitón de singlete y su des-excitación al estado electrónico basal emitiendo fotones, Figura 14.

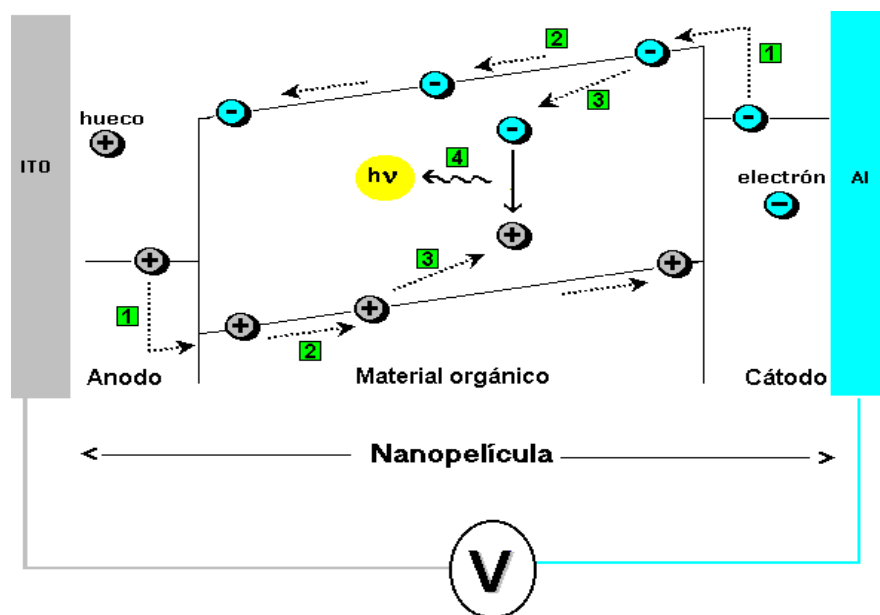


Figura 14. Etapas básicas del fenómeno de electroluminiscencia en materiales orgánicos :
a) Inyección de portadores de carga mediante los electrodos, b) transporte de portadores de carga a través del material orgánico, c) formación de excitones, d) emisión de luz.

Existen 2 tipos de configuración para diodos emisores de luz, la primera y más simple es la configuración monocapa (single layer), que consiste en una sola película del material orgánico emisor. El segundo, con mayor complejidad, es el diodo multicapa pues en este tipo de dispositivo se emplean capas de materiales inyectores de electrones o huecos entre los electrodos y la capa emisora. Esto con la finalidad de facilitar la inyección de cargas de los electrodos a la capa emisora y de esta forma incrementar la eficiencia del dispositivo.

Para la fabricación de la película emisora y eventualmente de las capas inyectoras de electrones o huecos se pueden emplear distintas técnicas de depositación (spin-coating, autoensamblaje, evaporación en vacío, Langmuir-Blodgett)^[14]. Si bien cada

técnica presenta ventajas y desventajas, para la depositación de la película emisora normalmente se utiliza el spin-coating ya que es una técnica muy sencilla, económica y permite obtener películas homogéneas con los espesores deseados (alrededor de 100 nm) para la aplicación.

En esta técnica se emplea la fuerza centrífuga para que esta forme una película sobre un sustrato^[15], el proceso consiste (figura 15):

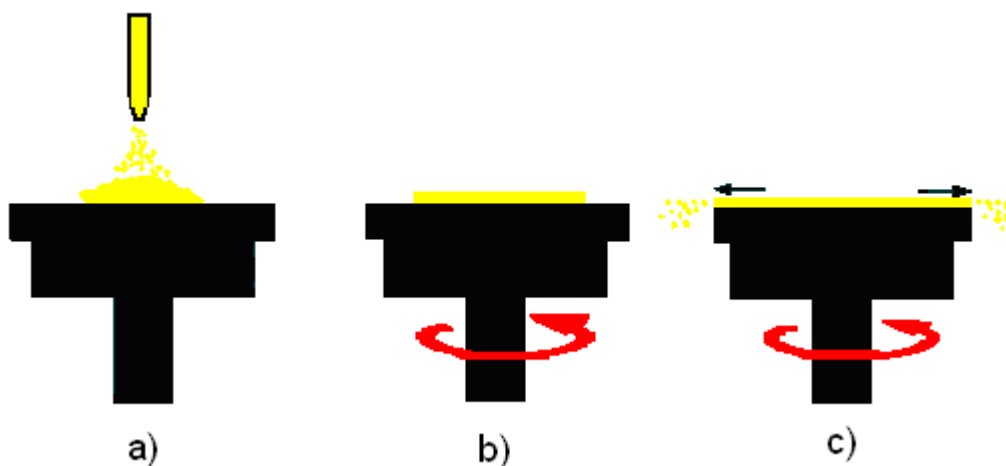


Figura 15. Técnica de Centrifugado a) Depositación de la solución en la superficie del sustrato, b) Esparcimiento de la solución y c) Centrifugado (evaporación del solvente por fuerza centrífuga a altas revoluciones por minuto y formación de la película).

Las propiedades morfológicas de la película dependen del tipo de solvente y concentración de la solución empleada, así como de la velocidad de centrifugado.

Para la depositación del cátodo metálico sobre la película emisora se prefiere utilizar la evaporación en alto vacío ya que permite obtener películas con espesores muy controlados y homogéneos en un ambiente ultra limpio. Por otra parte esta técnica no se puede utilizar en materiales orgánicos de alto peso molecular por lo que raramente se utiliza para la depositación de la película emisora.

1.5.- LOS FENILEN-VINILIDENOS COMO MATERIALES EMISORES EN OLEDs

En 1989 en el Canvendish Laboratory de Cambridge (Inglaterra), algunos investigadores estudiaron las propiedades del poli(para-fenilen-vinilideno) observando que al aplicar un voltaje a una delgada capa construida a base de este material resplandecía una luz verdosa^[16].

A partir de este descubrimiento, la investigación en moléculas conjugadas electroluminiscentes se incrementó notablemente. A la fecha, los PPV son los materiales más empleados en diodos, inclusive en 2000 ha salido al mercado un rastrillo eléctrico de la Philips como el primer producto tecnológico con pantalla a base de OLED de PPV^[17].

1.6.- LAS QUINOLINAS COMO MATERIALES INYECTORES DE ELECTRONES EN OLED's.

Como se mencionó anteriormente, los diodos mas sencillos son los "single layer". Sin embargo en este caso, la eficiencia del dispositivo se ve muchas veces afectadas por reacciones (químicas o electroquímicas) que pueden ocurrir en las interfaces entre la capa emisora y los electrodos. Así mismo, si bien las funciones de trabajo de los electrodos son cercanas a los niveles HOMO-LUMO del material orgánico, las barreras energéticas para la inyección de las cargas² pueden ser relativamente altas^[18]. Por estas razones, se puede optar por fabricar diodos multicapas depositando entre la película emisora y los electrodos, capas de materiales inyectores de electrones o de huecos.

² Estas se definen como la diferencia energética entre los valores de función de trabajo del ánodo (cátodo) y el nivel HOMO (LUMO) del material orgánico para la inyección de huecos y electrones respectivamente.

Entre los materiales inyectores de huecos un buen candidato es la poli(anilina) mientras que entre los inyectores de electrones se encuentra el poli(quinolinas)^[19]. Si bien la incorporación de capas fotomoduladoras en diodos multicapa puede incrementar la eficiencia del dispositivo hasta de 40 veces^[20], se requiere una mayor complejidad de fabricación del dispositivo al tener que depositar varias capas de diferentes materiales y cuidando los problemas posibles en las diferentes interfaces. Por lo tanto, una alternativa atractiva es la de incorporar en una sola molécula las dos unidades emisora e inyectora de electrones como es el caso de las moléculas propuestas en esta tesis.

1.7.- RUTAS DE SÍNTESIS DE FENILEN-VINILIDENOS.

Los poli(fenilen-vinilenos) presentan una estructura intermedia entre los poli(acetilenos) y los poli(fenilenos). En la literatura se han reportado diferentes métodos de síntesis^[21, 22, 23].

Los primeros trabajos utilizaban reacciones de deshidrohalogenación o reacciones de Wittig, sin embargo se obtenían oligómeros insolubles. La ruta de síntesis más utilizada actualmente es la que parte de un precursor soluble en agua (método de Wessling-Zimmermann)^[24].

Otra ruta de síntesis utilizada comúnmente para obtener el derivado ciano del PPV (CN-PPV) consiste en una reacción de condensación de Knoevenagel entre un diacetonitrilo y un dialdehído (figura 16)^[25].

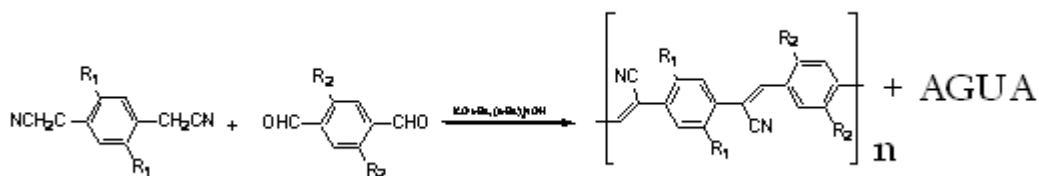


Figura 16. Síntesis de CN-PPV por condensación de Knoevenagel.

Se puede utilizar también en la síntesis de ciano polímeros con heterociclos como en el caso del ciano (tiofenilen-vinilideno).

Debido a la versatilidad de esta reacción, la condensación de Knoevenagel constituye un método adecuado para la síntesis de polímeros y oligómeros conjugados, es por esta razón que este tipo de reacción será empleada en el presente trabajo de investigación para la obtención de moléculas conjugadas de tipo fenilen-viniliden-quinolinas.

Para la síntesis por la ruta química convencional se empleará la metodología reportada por Lixiang Want y colaboradores^[2].

Sin embargo en este trabajo la condensación de Knoevenagel también se llevará a cabo empleando un nuevo método de síntesis conocido como mecanosíntesis.

1.8.- MECANOSÍNTESIS

A principios del siglo pasado W. Nernst clasificó los diferentes campos de la química dependiendo el tipo de energía suministrada al sistema: termoquímica, electroquímica, fotoquímica, etcétera. El nombre de mecanoquímica fue aplicado para el campo donde las reacciones son causadas por energía mecánica^[26]. Este es un proceso viejo, con la primera publicación fechada en 1894^[27].

Por esta técnica se producen una gran variedad de reacciones químicas y transformaciones de fase como son:

- a) Reducción de las partículas a un tamaño muy pequeño.
- b) La generación de superficies grandes.
- c) La formación de dislocaciones y defectos en la estructura cristalina.
- d) Transformaciones de fase en materiales polimórficos.
- e) Reacciones químicas: descomposición, intercambio iónico, oxidación-reducción, formación de complejos, etc.

Cuando la mecanoquímica es empleada para producir una reacción química, entonces se habla de mecanosíntesis. La mecanosíntesis (MS) es una técnica que emplea un medio mecánico y la presión para inducir una reacción química entre dos o más elementos en estado sólido, o bien, entre un sólido-gas o líquido-gas. Esta técnica ha sido ampliamente utilizada en la metalurgia de polvos, sin embargo el campo de la mecanosíntesis aplicada en la química orgánica es innovadora y existen pocos trabajos reportados en la literatura, tales como la obtención de nuevos productos derivados de la reacción de fullereno con ftalazina^[28], y la modificación estructural de HCPE (polietileno de alta cloración)^[29]. Sin embargo, no existen reportes sobre su empleo en la síntesis de poli (p-fenilen-vinilidenos). En el presente trabajo de investigación, se estudiará la viabilidad de efectuar la reacción de Knoevenagel por la técnica de mecanosíntesis de moléculas conjugadas y se compara las propiedades químicas y fisicoquímicas de los productos obtenidos con aquéllas observadas en los compuestos sintetizados por la síntesis orgánica convencional. Así mismo se analizarán las condiciones empleadas en ambos métodos de tal manera que se establezcan las ventajas y desventajas de ambos métodos en factores como: rendimiento de los productos, tiempos de reacción, economía y propiedades físicas y químicas observadas.

1.9.- REFERENCIAS

- 1.- H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, C. K. Chiang and A. J. Heeger, *J. Chem. Soc. Chem Comm.* (1997) 579.
- 2.- F. Liang, J. Chen, Y. Cheng, L. Wang, M. Dongge, X. Jing and F. Wang, *J. Mater. Chem.* 13 (2003) 1392.
- 3.- J. H. Burroughes, D. D. C. Brafley, A. R. Brown, R. N. Marks, K. Mackay, R. H. Friend, P. L. Burns and A. B. Holmes, *Nature* 347 (1990) 539.
- 4.- a) X. Jiang, R.A. Register, K.A. Killeen, M.E. Thompson, F. Pschenitzka and J.C. Sturm, *Chem. Mater.*, 12 (2000) 2542. b) X. Jiang, R.A. Register, K.A. Killeen, M.E. Thompson, F. Pschenitzka, T.R. Hebner and J.C. Sturm, *J. Appl. Phys.*, 91 (2002) 6717.
- 5.- Z. G. Yu, *Phys. Rev. Lett.* 84 (2000) 721.
- 6.- Thierry Maillou, "Synthèse et étude de polymères et d'oligomères à motifs phénylène-éthynilène pour l'électroluminiscence et l'émission stimulée". Ph. D. Thesis Université Louis Pasteur De Strasbourg, France (2000).
- 7.- William D. Callister, J. "Ciencia e ingeniería en Ingeniería de los materiales". Vol. 2, 2000, Barcelona, editorial Reverte.
- 8.- T. Vahlenkamp, G. Wegner, *Macromol. Chem. Phys.* 195 (1994) 1933.
- 9.- W-P Su, J. R. Shrieffer, A. J. Heeger, *Phys. Rev. B* 22 (1980) 2099.
- 10.-Héctor Barrientos Rodríguez: "Nuevos oligómeros y polímeros 2,5-Bis(Alcoxi)Arilenetilenos para aplicaciones en optoelectrónica. Un estudio desde la caracterización fisicoquímica hasta la elaboración de diodos electroluminiscentes." Tesis Doctoral, Centro de Investigaciones en Química Aplicada, México (2005).
- 11.- P. E. Tippens. "Física: Conceptos y aplicaciones", 2^{da} Ed. McGraw Hill, México (1989).
- 12.- L. Robert Bopyestad, L. Nashelsky: "Electrónica; teoría de circuitos", 6^{ta} Ed., Pearson Educación (2002), pp. 1-21.

- 13.- D. R. Vij. "Handbook of Electroluminescent Materials". Departament of Physics, Kurukshetra University, India 10P, Publishing 13 (2004) 533-582.
- 14.- J. A. Venables, Introduction to Surface and Thin Film Processes, Cambridge University Press, Reino Unido (2001), pp. 47-52.
- 15.- I. Moggio, J. Le Moigne, A. Thierry, D. Comoretto, E. Arias-Marin, G. Dellepiane, C. Cuniberti, *Synth. Met.* 124 (2001) 233.
- 16.- Kungl Vetenskapsakademien. "The nobel prize in chemistry 2000. Conductive polymers". The Royal Swedish Academy of Science. Stockholm. Sweden. Web site: www.kva.se.
- 17.- J. P. McKelvey, Física del Estado Sólido y Semiconductores, Limusa, México (1980).
- 18.-G.J. Zerza, *Phys. Chem B* 105 (2001) 4099.
- 19.- a) C. W. Tang and S . A. Van Slyke, *Appl. Phys. Lett.* 51 (1987) 913. b) A. K.-Y Jen, X. M. Wu and H. Ma. *Chem, Mater.* 10 (1998) 471.
- 20.- N. C. Greenham, S. C. Moratti, D. D. C. Bradley, R. H. Friend, A. B. Holmes, *Nature* 365 (1993) 628.
- 21.- V. G. Drefal, R Kuhms Fedt, H. Oswald, H.H. Hornold, *Macromol. Chem.* 131 (1970) 89.
- 22.- K. D. Gourley, C. P. Hillya, J. R. Raynolds, J.C. W. Chen, *Macromolecules* 17 (1984) 1025.
- 23.- M. Kanbe, M. Okawara, *J. Polymer Soc.* 6 (1968) 1058.
- 24.- R. A.Wessling, R.G. Zammeman. U. S. Patent 340, 1152, 1968, 3706677, 1972.
- 25.- a) W. B. Liang, M.A. Masse, B.B. Karaw, *Polymer* 33 (1992) 3101. b) SC. Moratti, A.B. Holmes, D.R. Barel, R.H. Friend, N.C. Greenham, J. Gruper, *Polymer. Synth. Met.* 71 (1995) 2127.
- 26.- J. F. Fernández-Bertran, Mechanochemistry: an overview, Centro de Química Farmacéutica, La Habana, Cuba, *Pure Appl. Chem.* 71 (1999) 581-586.

- 27.- A. Suryanarayana, E. Ivanov, V. V. Blbdyrev, *Mat. Sci. Eng.*, USA and Russia (2001) 151.
- 28.- a) Y. Murata, N. Kato, K. Kornatsu, *J. Org. Chem.* 66, No.22 (2001) 7235-7239. b) V. P. Balema, J. W. Wiench, M. Pruski and V. K. Pecharsky, *J. Am. Chem. Soc.* 124, No. 22 (2002) 6244-6245.
- 29.- J. Zhao, Y. Fena, X. Chen, *Polym.-Plast. Technol. Eng.* 41 (2002) 723.

CAPÍTULO 2. ENFOQUE DE LA TESIS

2.1. HIPÓTESIS

La combinación de estructuras del tipo fenilen-vinilideno con quinolinas en una sola molécula, da lugar a nuevos materiales conjugados con propiedades ópticas y eléctricas de interés en dispositivos optoelectrónicos. Dichas propiedades varían en dependencia del método empleado para su síntesis (síntesis convencional y mecano-síntesis orgánica).

2.2. OBJETIVO GENERAL

Estudio de las propiedades químicas y fisicoquímicas de nuevas moléculas conjugadas del tipo fenilen-divinilen-bisquinolinas, sintetizadas a través de la síntesis orgánica convencional y de la técnica de mecano-síntesis.

2.3 OBJETIVOS ESPECIFICOS

1. Síntesis orgánica convencional de las moléculas conjugadas 2,2'-(1,4-fenilendivinilen)bisquinolina (**M1**) y 2,2'-(2,5-bisocetilo-xi-1,4-fenilendivinilen)bisquinolina (**M1A**), y caracterización química mediante las espectroscopias de Resonancia Magnética Nuclear de Protón y Carbono 13 e Infrarroja.
2. Mecano-síntesis de la 2,2'-(1,4-fenilendivinilen)bisquinolina (**M1Mec**) y 2,2'-(2,5-bisocetilo-xi-1,4-fenilendivinilen)bisquinolina (**M1AMec**), y caracterización química mediante las espectroscopias de Resonancia Magnética Nuclear de Protón y Carbono 13 e Infrarroja.

3. Caracterización de las propiedades ópticas en solución y en película de las moléculas mediante UV-Vis y Fluorescencia.
4. Caracterización de las propiedades morfológicas de las películas mediante Microscopia Óptica en Luz Polarizada, Microscopia Láser Confocal de Barrido y Microscopia por Fuerza Atómica.
5. Elaboración de diodos semiconductores y caracterización de sus propiedades eléctricas mediante las gráficas de densidad de corriente en función del voltaje.

CAPÍTULO 3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

3.1.- SÍNTESIS CONVENCIONAL DE KNOEVENAGEL³

3.1.1.- 2,2'-(1,4-fenilendivinilen)bisquinolina (M1)^[1].

Reactivos

- 1.- Tereftaldehído, marca ALDRICH, pureza 98%.
- 2.- Quinaldina, marca ALDRICH, pureza 98%.
- 3.- Anhídrido Acético, marca ALDRICH. 99%.

Procedimiento general

En un matraz balón de 250 ml se adicionan 2.68 g (18.741 mmol) de quinaldina y 1.34 g (9.99 mmol) de tereftaldehído a 10 ml de anhídrido acético. La mezcla de reacción se mantiene en agitación durante 40 h a 125 °C bajo atmósfera inerte^[1] (sistema de calentamiento a reflujo, figura 17). La reacción es seguida por Cromatografía en placa fina CPF empleando placas de Al₂O₃. El compuesto se purifica de acuerdo a la metodología siguiente.

Purificación

La mezcla de reacción resultante se adiciona en un recipiente que contiene hielo, se deja en agitación durante 24 horas a fin de quitar el anhídrido acético empleado como catalizador y disolvente. El producto sólido que se obtiene se filtra (con

³ Emil Knoevenagel, nace en Linden (Hannover), el 18 de junio de 1865, y muere en Berlín, el 11 de agosto de 1921. Knoevenagel trabajó en las áreas de fisicoquímica, química inorgánica y química orgánica, especializándose en el estudio de 1,5-dicetonas. La síntesis que lleva su nombre consiste en la condensación de ácido malónico con aldehídos y cetonas para dar productos intermedios de carácter aldólico, de los cuales por pérdida de agua se forman diácidos carboxílicos insaturados.

vacío) empleando un embudo Buchner, un matraz Kitasato y papel Whatman No. 42. Al producto filtrado se le realizan diversos lavados con agua destilada fría para eliminar los restos de anhídrido acético que pudiera tener el producto, finalmente el compuesto se seca completamente empleando un liofilizador para su posterior caracterización química y fisicoquímica.

Datos espectroscópicos y analíticos

Sólido: amarillo

Formula: $C_{28}H_{20}N_2$

PM: 384 g/mol

Rendimiento: 3.37 g, 88 %

Pf: 244 °C

IR (KBr): ν (CH aromático) 3009, 3031; ν (C=C) 1612 y 1592 cm^{-1} .

UV-Vis ($CHCl_3$): 380 nm

Fluorescencia ($CHCl_3$): 420 nm

RMN- 1H (25° C, $CDCl_3$, 300 MHz), δ [ppm]: 8.14 (d, 2H, J = 8.00 Hz, 8-posición de la quinolina), 8.10 (d, 2H, J = 8.00, 4-posición de la quinolina), 7.79 (d, 2H, J = 8.0 Hz, Ar-H), 7.72 (d, 2H, J = 16.0 Hz, trans-olefinico), 7.65-7.72 (m, 8H, Ar-H), 7.52 (d, 2H, J = 8.0 Hz, Ar-H), 7.46 (d, 2H, J = 16.0 Hz, trans-olefinico).

RMN- ^{13}C (25° C, $CDCl_3$, 75.5 MHz), δ [ppm]: 199.47, 126.39, 127.47, 127.62, 127.86, 129.17, 129.93, 134.09, 136.62, 136.96, 151.57, 155.85.

3.1.2.- 2,2'-[2,5-bis(octiloxi)-1,4-(fenilendivinilen)]bisquinolina (M1A).

Reactivos

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

2.- Quinaldina, marca ALDRICH, pureza 98%.

3.- Anhídrido Acético, marca ALDRICH. 99%.

Procedimiento experimental

En un matraz balón de 50 ml se adicionan 0.715 g (4.99 mmol) de quinaldina, 0.1 g (0.256 mmol) de 2,5-bis(octiloxi)tereftaldehído y 2.5 ml de anhídrido acético. La mezcla de reacción se mantiene en agitación durante 40 h a 125 °C bajo atmósfera inerte^[1] (sistema de calentamiento a reflujo, figura 17). La reacción es seguida por cromatografía en placa fina, una vez concluida el compuesto se aísla y purifica de acuerdo a la metodología siguiente.

Purificación

Se adicionan 50 ml de CHCl₃ y H₂O a la mezcla de reacción resultante con la finalidad de disolver los compuestos orgánicos con el CHCl₃ y de extraer el anhídrido acético con el H₂O, este procedimiento se repite tres veces. La fase orgánica se concentra y el producto se purifica en columna cromatográfica empleando alúmina neutra (Al₂O₃) como fase estacionaria y CHCl₃ como fase móvil.

Datos espectroscópicos y analíticos

Sólido: amarillo.

Formula: C₄₄H₃₇N₂O₂

PM: 640 g/mol

Rendimiento: 0.08298 g, 50.6 %

Pf: 125 °C

IR (KBr): ν (CH aromático) 3055; ν (CH alifático) 2924 y 2854; ν (C=C) 1610 cm⁻¹.

UV-Vis (CHCl₃): 420 nm

Fluorescencia (CHCl₃): 480 nm

RMN-¹H (25° C, CDCl₃, 300 MHz), δ[ppm]: 8.07 (d, 2H, *J* = 8.00, 8-posición de la quinolina), 8.06 (d, 2H, *J* = 8.00, 4-posición de la quinolina), 8.00 (d, 2H, *J* = 16.0 Hz, *trans*-olefinico), 7.75 (d, 4H, *J* = 8.0 Hz, 5 y 7-posición de la quinolina), 7.68 (t, 2H, *J* = 8.0 Hz, 6-posición de la quinolina), 7.46 (d, 2H, *J* = 16.0 Hz, *trans*-olefinico), 7.45 (d, 2H, *J* = 8.0 Hz, 3-posición de la quinolina), 7.29 (s, 2H, Ar-H), 4.08 (t, 4H, *J* = 6.60 Hz, CH₂α-O), 1.92 (q, 4H, *J* = 6.60 Hz, CH₂β-O), 1.57 (m, 4H, CH₂γ-O), 1.45-1.2 (m, 16H, CH₂), 0.88 (s, 6H, CH₃).

RMN-¹³C (25° C, CDCl₃, 75.5 MHz), δ[ppm]: 156.68, 151.49, 148.32, 136.45, 129.90, 129.14, 129.03, 128.91, 127.61, 127.37, 127.07, 126.28, 118.68, 110.55, 69.47, 31.97, 29.82, 29.56, 29.47, 26.26, 22.81, 14.25.

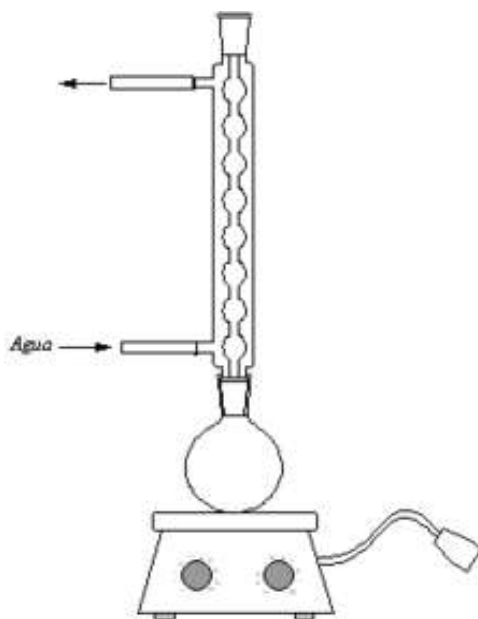


Figura 17. Sistema de calentamiento a reflujo para la síntesis convencional de Knoevenagel de M1 y M1A.

3.2.- MECANOSINTESIS

3.2.1.- 2,2'-(1,4-fenilendivinilen)bisquinolina (M1mec).

Reactivos

- 1.- Tereftaldehído, marca ALDRICH, pureza 98%.
- 2.- Quinaldina, marca ALDRICH, pureza 98%.
- 3.- Anhídrido Acético, marca ALDRICH. 99%.

Equipo

- 1.- Molino Spex marca 8000D vertical (figura 18).
- 2.- Balines de acero cementado (FeCr),
- 3.- Contenedores de acero al carbón grado herramienta (capacidad = 10 gr).

El espex tiene 5 grados de libertad: 2 sentidos corresponden, uno al desplazamiento horizontal y el otro al desplazamiento vertical, y los 3 restantes son los ejes en que gira ("x", "y", "z"). Para decir que la molienda dentro del Spex es eficiente se toma en cuenta la relación adecuada (relación peso balines/peso muestra), para materiales orgánicos la densidad de los reactivos es baja, por lo que se utilizan relaciones altas, es decir, 40:1 y 50:1 (peso balines:peso total de los reactivos).

Relación peso balines/peso muestra = 17.412

Velocidad de rotación = 1725 rpm.

Capítulo 3: Procedimiento experimental.

Procedimiento general

En un vial de acero grado herramienta provisto de 6 balines de acero con un peso de 8.3 g cada uno de ellos, se adicionaron 2.68 g (18.71 mmol) de quinaldina y 1.34 g (9.99 mmol) de tereftaldehído a 10 ml de anhídrido acético. La mezcla se metió a reacción mecánica durante 90 min. en un molino SPEX 8000D (figura 18). Al término de la reacción; se enfría el contenedor y se sigue la evolución de la reacción por cromatografía en placa fina (CPF) empleando placas de Al_2O_3 .

Purificación

Al término del tiempo establecido para que ocurra la reacción se remueve el contenedor del equipo y se deja enfriar a temperatura ambiente antes de abrirlo. La mezcla de reacción se extrae del contenedor empleando CH_2Cl_2 , esta solución se traslada a un embudo de separación en donde se le realizan lavados con agua destilada fría para eliminar el anhídrido acético que fue empleado como catalizador y disolvente, esta acción se realiza tres veces. La fase orgánica se concentra y se purifica mediante cromatografía en columna empleando alúmina neutra (Al_2O_3) como fase estacionaria y CHCl_3 como fase móvil. El producto puro se seca por 12 horas en un liofilizador para su posterior caracterización química y fisicoquímica.

Datos espectroscópicos y analíticos

Sólido: amarillo

Formula: $\text{C}_{28}\text{H}_{20}\text{N}_2$

PM: 384 g/mol

Rendimiento: 3.5 g, 91.25 %

Pf: 244 °C

IR (KBr): $\nu(\text{CH aromático})$ 3009, 3031; $\nu(\text{C}=\text{C})$ 1612 y 1592 cm^{-1} .

UV-Vis (CHCl_3): 380 nm

Fluorescencia (CHCl_3): 420 nm

RMN- ^1H (25°C , CDCl_3 , 300 MHz), $\delta[\text{ppm}]$: 8.14 (d, 2H, $J = 8.00 \text{ Hz}$, 8-posición de la quinolina), 8.10 (d, 2H, $J = 8.00$, 4-posición de la quinolina), 7.79 (d, 2H, $J = 8.0 \text{ Hz}$, Ar-H), 7.72 (d, 2H, $J = 16.0 \text{ Hz}$, trans-olefinico), 7.65-7.72 (m, 8H, Ar-H), 7.52 (d, 2H, $J = 8.0 \text{ Hz}$, Ar-H), 7.46 (d, 2H, $J = 16.0 \text{ Hz}$, trans-olefinico).

RMN- ^{13}C (25°C , CDCl_3 , 75.5 MHz), $\delta[\text{ppm}]$: 199.47, 126.39, 127.47, 127.62, 127.86, 129.17, 129.93, 134.09, 136.62, 136.96, 151.57, 155.85.

3.2.2.- 2,2'-[2,5-bis(octiloxi)-1,4-fenilendivinilen]bisquinolina (M1Amec).

Reactivos

- 1.- 2,5-Bis(octiloxi)tereftaldehído, marca ALDRICH, pureza 98%.
- 2.- Quinaldina, marca ALDRICH, pureza 98%.
- 3.- Anhídrido Acético, marca ALDRICH. 99%.

Equipo

- 1.- Molino Spex marca 8000D vertical (figura 18).
- 2.- Balines de acero cementado (FeCr),
- 3.- Contenedores de acero al carbón grado herramienta (capacidad = 10 gr).

El espex tiene 5 grados de libertad: 2 sentidos corresponden, uno al desplazamiento horizontal y el otro al desplazamiento vertical, y los 3 restantes son los ejes en que gira ("x", "y", "z"). Para decir que la molienda dentro del Spex es eficiente se toma en cuenta la relación adecuada (relación peso balines/peso muestra), para materiales orgánicos la densidad de los reactivos es baja, por lo que se utilizan relaciones altas, es decir, 40:1 y 50:1 (peso balines:peso total de los reactivos).

Relación peso balines/ peso muestra = 17.412

Velocidad de rotación = 1725 rpm.

Procedimiento general

En un vial de acero grado herramienta provisto de 6 balines de acero con un peso de 8.3 g cada uno de ellos, se adicionaron 0.715 g (4.99 mmoles) de quinaldina, 0.1 g (0.256 mmoles) de 2,5-Bis(octiloxi)tereftaldehído a 2.5 ml de anhídrido acético. La mezcla se metió a reacción mecánica durante 90 min. en un molino SPEX 8000D (figura 18). Al término de la reacción; conocida como tiempo de molienda, se enfría el contenedor y se sigue la evolución de la reacción por cromatografía en placa fina (CPF) empleando placas de Al_2O_3 .

Purificación

Al término del tiempo establecido para que ocurra la reacción se remueve el contenedor del equipo y se deja enfriar a temperatura ambiente antes de abrirlo. La mezcla de reacción se extrae del contenedor empleando CH_2Cl_2 , esta solución se traslada a un embudo de separación en donde se le realizan lavados con agua destilada fría para eliminar el anhídrido acético que fue empleado como catalizador y disolvente, esta acción se realiza tres veces. La fase orgánica se concentra y se purifica mediante cromatografía en columna empleando alúmina neutra (Al_2O_3) como fase estacionaria y CHCl_3 como fase móvil. El producto puro se seca por 12 horas en un liofilizador para su posterior caracterización química y fisicoquímica.

Datos espectroscópicos y analíticos

Sólido: amarillo

Formula: $C_{44}H_{37}N_2O_2$

PM: 640 g/mol

Rendimiento: 0.121 g, 74%

Pf: 135 °C

IR (KBr): ν (CH aromático) 3053; ν (CH alifático) 2858; ν (C=C) 1611 cm^{-1} .

UV-Vis ($CHCl_3$): 420 nm

Fluorescencia ($CHCl_3$): 480 nm

RMN- 1H (25° C, $CDCl_3$, 300 MHz), δ [ppm]: 8.07 (d, 2H, J = 8.00, 8-posición de la quinolina), 8.06 (d, 2H, J = 8.00, 4-posición de la quinolina), 8.00 (d, 2H, J = 16.0 Hz, trans-olefinico), 7.75 (d, 4H, J = 8.0 Hz, 5 y 7-posición de la quinolina), 7.68 (t, 2H, J = 8.0 Hz, 6-posición de la quinolina), 7.46 (d, 2H, J = 16.0 Hz, trans-olefinico), 7.45 (d, 2H, J = 8.0 Hz, 3-posición de la quinolina), 7.29 (s, 2H, Ar-H), 4.08 (t, 4H, J = 6.60 Hz, $CH_2\alpha-O$), 1.92 (q, 4H, J = 6.60 Hz, $CH_2\beta-O$), 1.57 (m, 4H, $CH_2\gamma-O$), 1.45-1.2 (m, 16H, $CH_2\alpha-O$), 0.88 (s, 6H, CH_3).

RMN- ^{13}C (25° C, $CDCl_3$, 75.5 MHz), δ [ppm]: 156.68, 151.49, 148.32, 136.45, 129.90, 129.14, 129.03, 128.91, 127.61, 127.37, 127.07, 126.28, 118.68, 110.55, 69.47, 31.97, 29.82, 29.56, 29.47, 26.26, 22.81, 14.25.

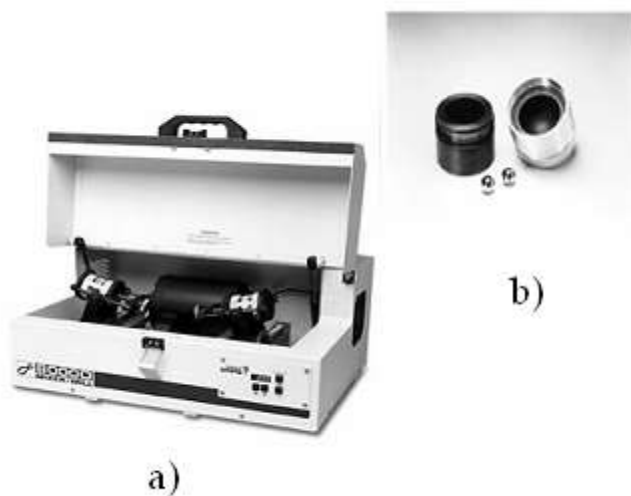


Figura 18. Molino SPEX 8000D con doble mezcladora (a) y contenedores de acero grado herramienta D2 con balines de acero al carbón cementado (b).

3.3.- CÁLCULO DEL RENDIMIENTO DE LA REACCIÓN.

Para el cálculo del rendimiento de reacción se utilizó la siguiente ecuación:

$$\text{Rendimiento experimental} = \left[\frac{\text{Peso experimental del producto}}{\text{Peso teórico del producto}} \right] (100) = \left[\frac{\text{Peso experimental del producto}}{\left(\frac{(\text{Peso experimental bisoctil})(PM_{\text{producto}})}{(PM_{\text{bisoctil}})} \right)} \right]$$

3.4.- CARACTERIZACIÓN QUÍMICA

Para la caracterización química de las fenilen-viniliden-quinolinas mediante espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear (RMN) de Protón y de Carbono 13, se utilizó un equipo “JEOL” de 300 MHz (figura 19).

Capítulo 3: Procedimiento experimental.

Para efectuar el análisis, la muestra se coloca en un tubo especial para RMN cerca de 1 ml (20 mg de muestra en 1 ml de disolvente deuterado), la muestra debe ser pura y estar completamente seca.



Figura 19. Equipo de Resonancia Magnética Nuclear “JEOL” de 300 MHz.

Los espectros de infrarrojo se obtuvieron mediante un espectrofotómetro IR-FT “Nicolet Magna -550” (figura 20), la muestra se depositó en forma de película en ventana de KBr.



Figura 20. Espectrofotómetro IR-FT “Nicolet Magna 550”.

Equipo de Apoyo

Liofilizador Freeze Dry System/Freezone 4.5.

Rotaevaporador Buchi.

Rotaevaporador SEV.

Aparato Electrothermal 9100 (determinación de puntos de fusión).

3.5.- CARACTERIZACIÓN ÓPTICA EN SOLUCIÓN

Los espectros de absorción UV-Vis de las moléculas en solución fueron adquiridos mediante un espectrofotómetro UV-Vis “SHIMADZU 2401PC” (figura 21), empleando como solvente CHCl_3 grado espectroscópico, los espectros se obtuvieron en un intervalo de 250 a 700 nm.



Figura 21. Espectrofotómetro UV-Vis “SHIMADZU 2401PC”.

Los espectros de emisión se obtuvieron empleando un espectrofluorímetro “PERKIN ELMER LS50B” (figura 22) en CHCl_3 grado espectroscópico, utilizando una longitud de onda de excitación de 10 nm por debajo de la longitud de onda del pico máximo de absorción.



Figura 22. Espectrofluorimetro “PERKIN ELMER LS50B”.

Con este mismo equipo se obtuvieron los espectros para calcular el rendimiento cuántico^[2] ϕ que se define como la cantidad de fotones emitidos (f_{em}) entre la cantidad de fotones absorbidos (f_{abs}) por una muestra.

$$\phi = \frac{f_{em}}{f_{abs}}$$

Por lo tanto un valor de ϕ igual a 0 corresponde a un material que no fluoresce y viceversa cuanto mas este valor se aproxima a 1 el material mas es fluorescente. Como ejemplo el sulfato de quinina presenta un Φ de 0.54.

De forma resumida, se preparan soluciones diluidas con absorbancia a la longitud de onda máxima menor de 0.1 ya sea de las moléculas o estudio que de una solución de sulfato de quinina en H_2SO_4 0.1 N como estándar. En estas condiciones de absorbancias, la fluorescencia es directamente proporcional a la absorbancia y el valor del rendimiento cuántico en solución se puede calcular mediante la siguiente fórmula:

$$\phi_{muestra} = (\phi_{std}) \left[\frac{(A_{std} \times F_{muestra})}{(A_{muestra} \times F_{std})} \right] \left(\frac{\eta_{muestra}}{\eta_{std}} \right)^2$$

En donde:

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

Φ_{std} = Rendimiento cuántico del estándar.

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

A_{std} = Absorbancia del estándar.

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

F_{std} = Fluorescencia del estándar.

$\eta_{muestra}$ = índice de refracción del solvente utilizado para la muestra (CHCl_3).

η_{std} = índice de refracción del solvente utilizado para el estándar (H_2SO_4 1 N).

La fluorescencia se calcula a partir de los espectros como área integrada bajo la curva.

3.6.- ELABORACIÓN DE LAS NANOPELÍCULAS

3.6.1.-Preparación de los sustratos

Para la elaboración de las nanopelículas, se emplearon sustratos de cuarzo con dimensiones de 2.5x2.5 cm² y de vidrio con dimensiones de 2.0x2.5 cm² con un espesor de 2 mm para ambos casos. Los sustratos antes de la depositación de la película se someten a una limpieza, esto con la finalidad de evitar contaminación

ya sea de grasa o material que puedan alterar las propiedades de las moléculas. Para ello, primero se sumergen en mezcla crómica durante 12 horas. Al término de este tiempo, los sustratos se lavan en ultrasonido con agua destilada en un tiempo de 15 minutos, finalmente se secan en estufa^[3].

3.6.2.-Elaboración de las nanopelículas por spin-coating

Se preparan soluciones con concentraciones conocidas de cada una de las moléculas y se depositan con un equipo spin-coating “Clay Adams” (figura 23).



Figura 23. Equipo para la elaboración de nanopelículas por spin-coating.

3.7.- CARACTERIZACIÓN ÓPTICA Y MORFOLOGICA EN PELÍCULA

3.7.1.- Caracterización óptica por espectroscopia UV-Vis y Fluorescencia

Para la caracterización óptica en película se utilizaron los mismos equipos que en la caracterización óptica en solución, resumiendo el procedimiento, éste consiste en: obtener la línea base del sustrato previamente limpio en un rango de 250 a 700 nm y luego su espectro UV-Vis. Para los espectros de fluorescencia, se excita con una longitud de onda de 10 nm por abajo del pico máximo de absorción. En ambos casos se utilizan aditamentos especiales para películas.

3.7.2.- Fotoluminiscencia

Para el análisis del rendimiento cuántico de fotoluminiscencia se emplea un espectrómetro NEWPORT modelo DSM - 400 - UV-Vis, un láser de 405 nm, software OSA Analyst y una esfera integradora que se esquematiza en la figura 24.

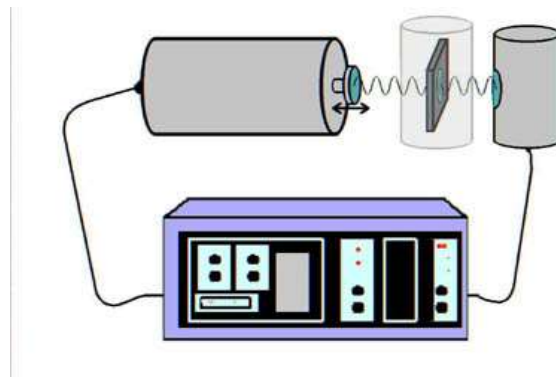


Figura 24. Dispositivo para el análisis del rendimiento cuántico de fotoluminiscencia.

Para poder calcular el rendimiento cuántico en película ^[4] es necesario realizar tres mediciones, una sin película para determinar la luz dispersada por la esfera integradora (posición R), una medición con la película adentro de la esfera pero en una posición tal que el láser no la excita directamente (posición b). En este caso, parte de la luz emitida por el láser se dispersa y en parte logra excitar la muestra de forma indirecta. Posteriormente se pone la muestra en un ángulo de 135 grados con respecto al láser (posición c), posición en la cual este excita directamente la muestra. Como consecuencia, hay una menor contribución de luz dispersa y mayor de emisión con respecto al caso anterior. A continuación se muestran los montajes experimentales y espectros típicos que se obtienen en cada posición.

Montaje de la película en la esfera integradora.

Capítulo 3: Procedimiento experimental.

- Se calibra la posición del sustrato respecto a la posición de la referencia (R).
Figura 25.

- La tapa se gira en las posiciones “b” y “c”, según sea el caso.

Posición “b”: El láser no pega en la película.

Posición “c”: El sustrato se encuentra en un ángulo de 135° con respecto al haz del láser. Figura 26.

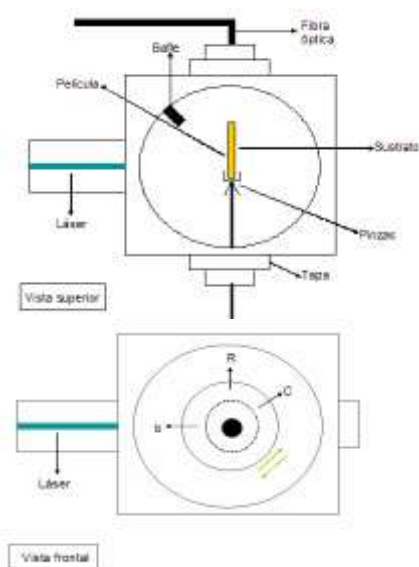


Figura 25. Montaje de la película en la esfera integradora.

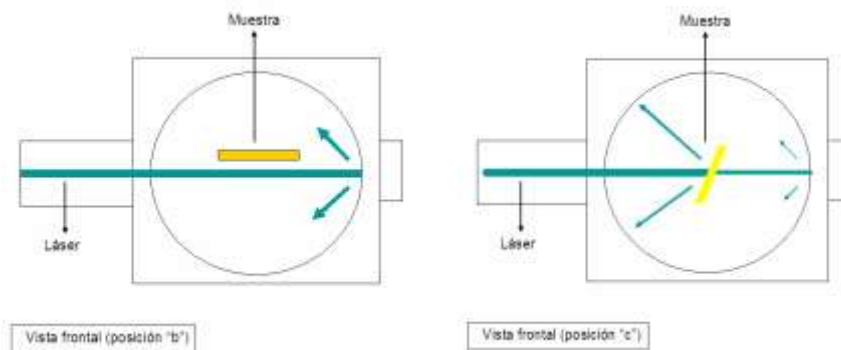


Figura 26. Posición “b” y “c” de la película dentro de la esfera integradora.

Recolección de datos.

Los cálculos del rendimiento cuántico de fotoluminiscencia en película se realizan de acuerdo a la fórmula siguiente:

$$\eta = \left\{ \frac{[Pc - (1 - A) \times Pb]}{(La \times A)} \right\}$$

En donde:

η = Rendimiento cuántico de fotoluminiscencia en película.

Pb, Pc = Áreas de los espectros de fotoluminiscencia de la película.

La = Área bajo los espectros de dispersión del láser.

A = Fracción de la luz incidente absorbida por la muestra. La cual se obtiene con la formula:

$$A = \left[1 - \left(\frac{Lc}{Lb} \right) \right]$$

En donde:

Lc y Lb = Área bajo los espectros de dispersión del láser en la posición b y c respectivamente.

Los valores de La, Lb, Lc, Pb y Pc se obtienen de los espectros en las diferentes posiciones de montaje de la película. Ver como ejemplo los espectros a continuación.

Nota: Los valores que van de 402-408 nm, son los valores entre los que se calcula para calibrar al equipo.

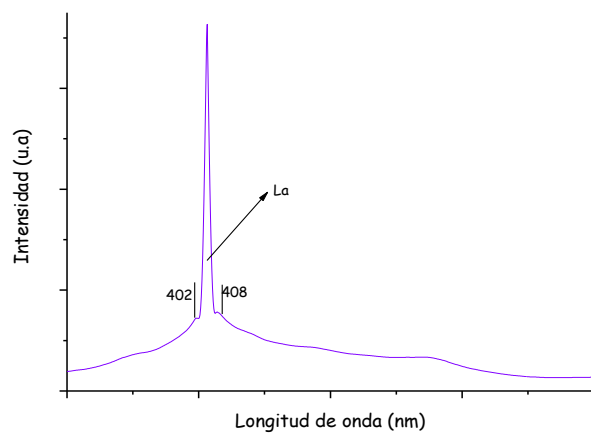


Figura 27. Espectro en la condición "a".

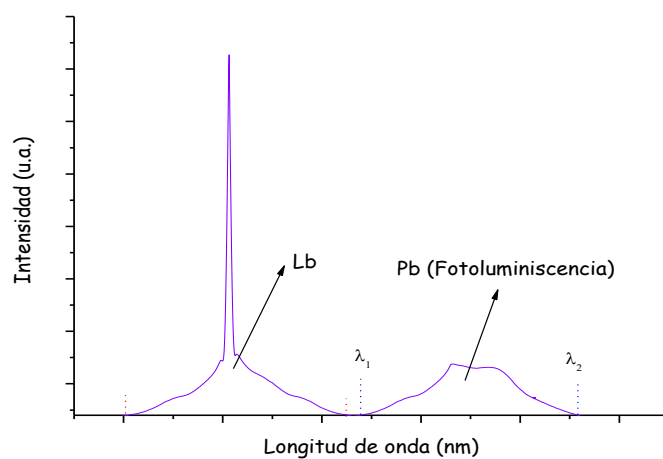


Figura 28. Espectro en la condición "b".

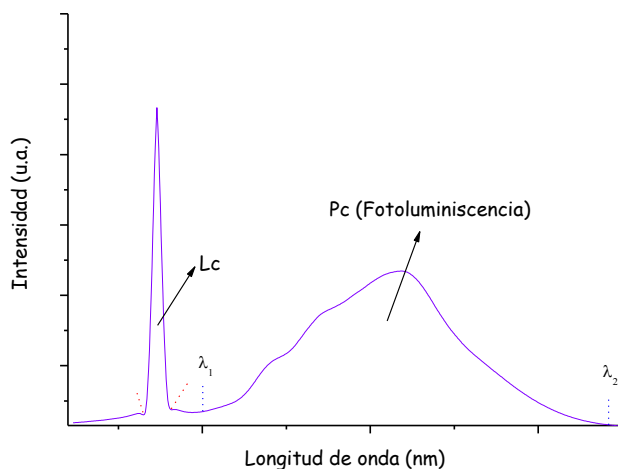


Figura 29. Espectro en la condición “c”.

En donde:

λ_1 y λ_2 = Límites de integración para Pb y Pc.

3.8.- CARACTERIZACIÓN MORFOLÓGICA

3.8.1.- Microscopía Óptica de Luz Polarizada (MOLP)

Se emplea un equipo óptico OLYMPUS BX60 acoplado a un video cámara y un filtro de luz polarizada (figura 30).



Figura 30. Microscopio óptico OLYMPUS BX60.

3.8.2.- Microscopía Láser Confocal de Barrido (MLCB)

Se emplea un microscopio CARL-ZEISS LSCM PASCAL 5 (figura 31), utilizado en dos configuraciones de filtros, una en fluorescencia y la otra en reflexión de luz.

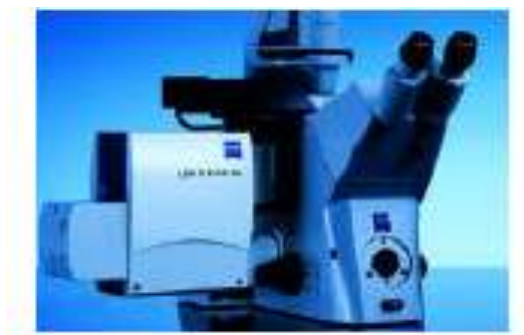


Figura 31. Microscopio CARL-ZEISS LSCM PASCAL 5.

3.8.3.- Microscopía de Fuerza Atómica (MFA)

Se emplea un microscopio DIGITAL INSTRUMENTS 3100 (figura 32) en modo tapping con una velocidad de barrido de 0.3 MHz.



Figura 32. Microscopio DIGITAL INSTRUMENTS 3100.

3.8.4.-Perfilometría

El espesor de las nanopelículas se determinó mediante un perfilómetro Veeco Dektak 6M (figura 33) con una punta de 12.5 micras de radio a una fuerza de 2mg. Para ello se realizó un corte con bisturí en las películas y se midió el altura del escalón en varios puntos de la película.



Figura 33. Perfilómetro VEECO DEKTAK 6M.

3.9.- ELABORACIÓN DE LOS DIODOS

Los sustratos que se utilizan en esta etapa son láminas de vidrio con un recubrimiento de ITO de espesor de 200 nm, marca ALDRICH.

3.9.1.-Litografía de los sustratos

Material

Sustratos de ITO con dimensiones de 2.5x2.5 cm, detergente en polvo común, ALCONOX, agua destilada, baño de ultrasonido, recipientes de vidrio, Photoresist (PR) S-1813, centrifuga, pipetas Pasteur, estufa de secado, lámpara Uv-Vis (115 volts), máscara, revelador MF-319, agua desionizada, ácido nítrico al 65%, ácido clorhídrico al 37%, placa de calentamiento, removedor 1165 [5].

Procedimiento general

1.- Limpieza

Las láminas de ITO se limpian de acuerdo a la metodología reportada en *limpieza de los sustratos, parte 3, procedimiento experimental*.

2.- Recubrimiento de los sustratos con Fotoresist (PR).

El recubrimiento se realiza por spin coating bajo condiciones de luz tenue o amarilla, porque el PR es muy sensible a la luz ultravioleta. Se prepara la película como antes se ha mencionado a 2000 rpm en un tiempo de 30 segundos. Posteriormente los sustratos se dejan en la estufa previamente estabilizada a 90 °C

por un tiempo de 30 minutos. Finalmente se sacan cuidando que no les incida luz hasta el siguiente paso.

3.- Revelado

Se coloca arriba del sustrato la máscara para litografía en condiciones de luz amarilla o tenue y enseguida, se irradia con luz ultravioleta durante 5 minutos (figura 34). Al término de este tiempo, cada lámina se sumerge en el revelador durante 1 minuto y después en otro recipiente que contiene agua destilada, se le hace una agitación suave para eliminar el PR. Se lavan los sustratos y se secan con aire comprimido, inmediatamente se colocan en la estufa por 30 minutos a 90 °C, después de transcurrido este tiempo se almacenan para el siguiente paso.

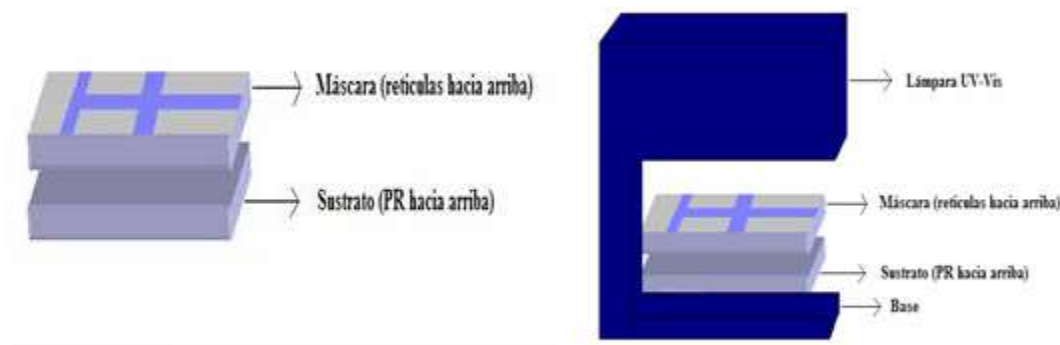


Figura 34. Revelado de la litografía.

4.- Ataque químico

Se prepara una mezcla para el ataque químico (65% ácido nítrico: 37% ácido clorhídrico, porcentaje en volumen) la mezcla anterior se coloca en un vaso de precipitados y en seguida en placa de calentamiento a 50 °C. Cada uno de los sustratos se sumerge en la mezcla durante 3 minutos dándole una agitación suave, se retira el sustrato y se lava con agua destilada, al término de los lavados los sustratos se secan con aire comprimido y se confirma la eliminación del ITO con el óhmetro (Figura 35).

5.- Eliminación del PR

En un vaso de precipitado de 50 ml, se coloca el removedor de tal modo que el volumen cubra totalmente al sustrato, este se obtiene y se coloca en un recipiente de vidrio durante 1 minuto cuidando que no haya fricción entre ellos, se obtiene nuevamente el sustrato y se lava con agua destilada y se seca con aire comprimido (Figura 35).

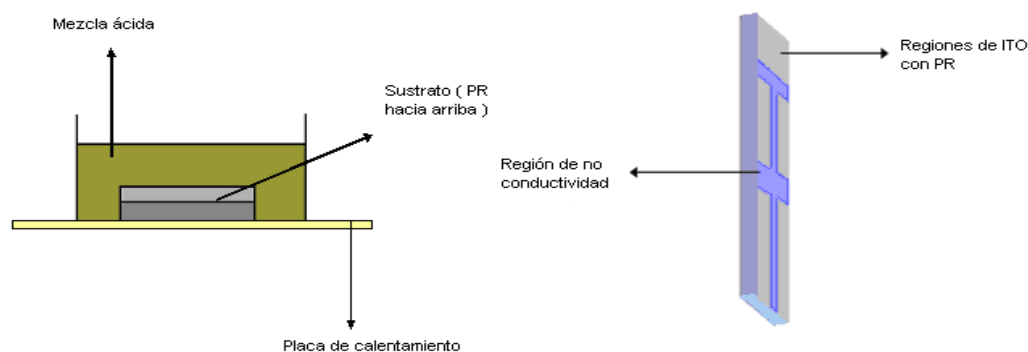


Figura 35. Ataque químico y eliminación del PR.

3.9.2.- Depositación de la película emisora

Las películas se depositaron sobre los sustratos de vidrio recubierto de ITO, previamente sometido a litografía mediante la técnica de spin-coating a 2000 rpm en un tiempo de 20 segundos a partir de soluciones en cloroformo espectroscópico de 10 y 20 g/l [6].

3.9.3. Evaporación del cátodo de aluminio

Para la evaporación del aluminio se utilizan pellets marca LESTER con 99.99% de pureza, se emplea una evaporadora de alto vacío INTERCOVAMEX TE18P (figura

36), con una velocidad de vacío de 2 Å/segundo con un vacío de 2×10^{-5} torr. El espesor de la película de aluminio fue de 100 nm.



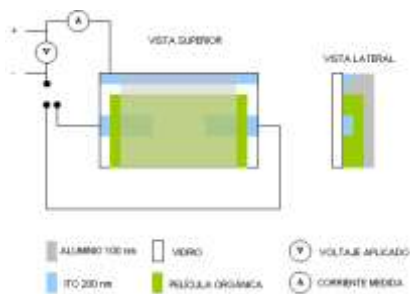
Figura 36. Evaporadora de alto vacío INTERCOVAMEX TE18P.

3.10.- CARACTERIZACIÓN ELÉCTRICA DE LOS DIODOS

Para la caracterización eléctrica se emplea una campana de vacío con conexiones para una fuente de poder KETHLEY 2400 y un electrómetro KEITHLEY 6517^a (figura 37).



a)



b)

Figura 37. a) Electrómetro KEITHLEY 6517A, a) arreglo de conexiones dentro de la campana de vacío para los diodos (recuadro), b) esquema del circuito utilizado en las pruebas eléctricas de los diodos.

Las curvas de la corriente en función del voltaje^[7] se construyen a partir de los datos obtenidos a voltajes de 0 a 3 volts en polarización directa y de 0 a -1.4 volts en polarización inversa.

3.11.-REFERENCIAS

1. F. Liang, J. Chen, Y. Cheng, L. Wang, D. Ma, X. Jing and F. Wang. *J. Mater. Chem.* 13 (2003) 1392.
2. H. Li, Y. Zhang, Y. Hu, D. Ma, L. Wang, X. Jing, F. Wang. *Macromol. Chem. Phys.*, 205 (2004) 247.
3. C. Espinosa, I. Moggio, E. Arias, J. Romero, R. Cruz, J. Le Moigne, J. Ortiz, *Synth. Met.* 139 (2003) 155.
- 4.- A. J. Hudson and M. S. Weaver, Organic Electroluminescence, En: "Functional Organic and Polymeric Materials", Edit. por T. H. Richardson, John Wiley & Sons (2000), pp. 365-398.
5. J. A. Venables, Introduction to Surface and Thin Film Processes, Cambridge University Press, Reino Unido (2001) 47-52.
6. R. L. Boylestad y L. Nashelsky. Electrónica y Teoría de Circuitos, 6ta edición, Pearson Educación, México (2002) 10-21.
- 7- Hectór Barrientos Rodríguez: "Nuevos oligómeros y polímeros 2,5-bis(alcoxi)arilenetilenos para aplicaciones en optoelectrónica. Un estudio desde la caracterización fisicoquímica hasta la elaboración de diodos electroluminiscentes." Tesis Doctoral, Centro de Investigaciones en Química Aplicada, México (2005).

CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1.-SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN QUÍMICA

En este trabajo de investigación se obtuvieron las moléculas fenilen-viniliden-bisquinolinas por medio de la condensación de Knoevenagel de acuerdo a la reacción esquematizada en figura 38 y adaptando el procedimiento descrito por Lixiang Wang y col.^[1], como una variante al método de síntesis convencional y para poder estudiar el efecto de la ruta de síntesis en las propiedades químicas y optoelectrónicas de las molécula. También se realizó la condensación por mecanosíntesis.

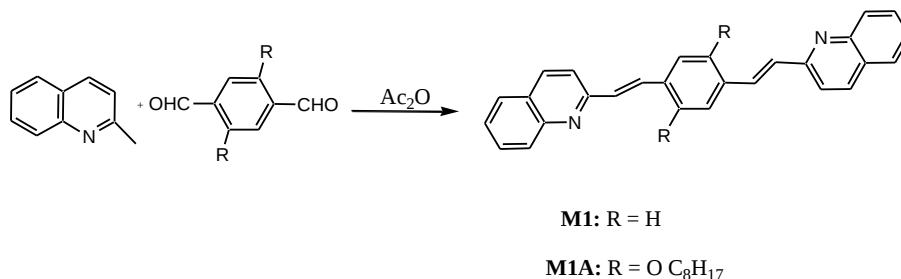


Figura 38. Síntesis y mecanosíntesis de las moléculas fenilen-viniliden-bisquinolinas **M1** y **M1A**.

La reacción de Knoevenagel puede considerarse una variante de la condensación aldólica. Consiste básicamente en una condensación de aldehídos y cetonas, que no contengan hidrógenos enolizables. El proceso se lleva a cabo en presencia de una base que actúa como catalizador, una vez formado el compuesto de adición y tras

la pérdida de una molécula de agua, el producto de la reacción es un derivado α,β -insaturado con un grupo R como sustituyente del nuevo enlace^[2].

Para el caso de las fenilen-viniliden-bisquinolinas la reacción de condensación ocurre entre dialdehídos y quinaldinas con la correspondiente eliminación de agua^[2].

El mecanismo de reacción para la síntesis de M1 y M1A puede ser entendido a partir del mecanismo general propuesto en la figura 39. En el primer paso, uno de los hidrógenos del grupo metilo es extraído por la molécula de anhídrido acético, generando un carbanión que reacciona nucleofílicamente con el centro positivo de una molécula de aldehído (tereftaldehído y 2,5-bis(octiloxi)tereftaldehído para este caso particular de síntesis) (paso 2), el grupo alcoholóxico generado se estabiliza con la molécula de anhídrido acético protonada (paso 3) formando el alcohol correspondiente, bajo las condiciones adecuadas el alcohol se deshidrata para formar un compuesto carbonílico α, β -insaturado (paso 4, 5 y 6).

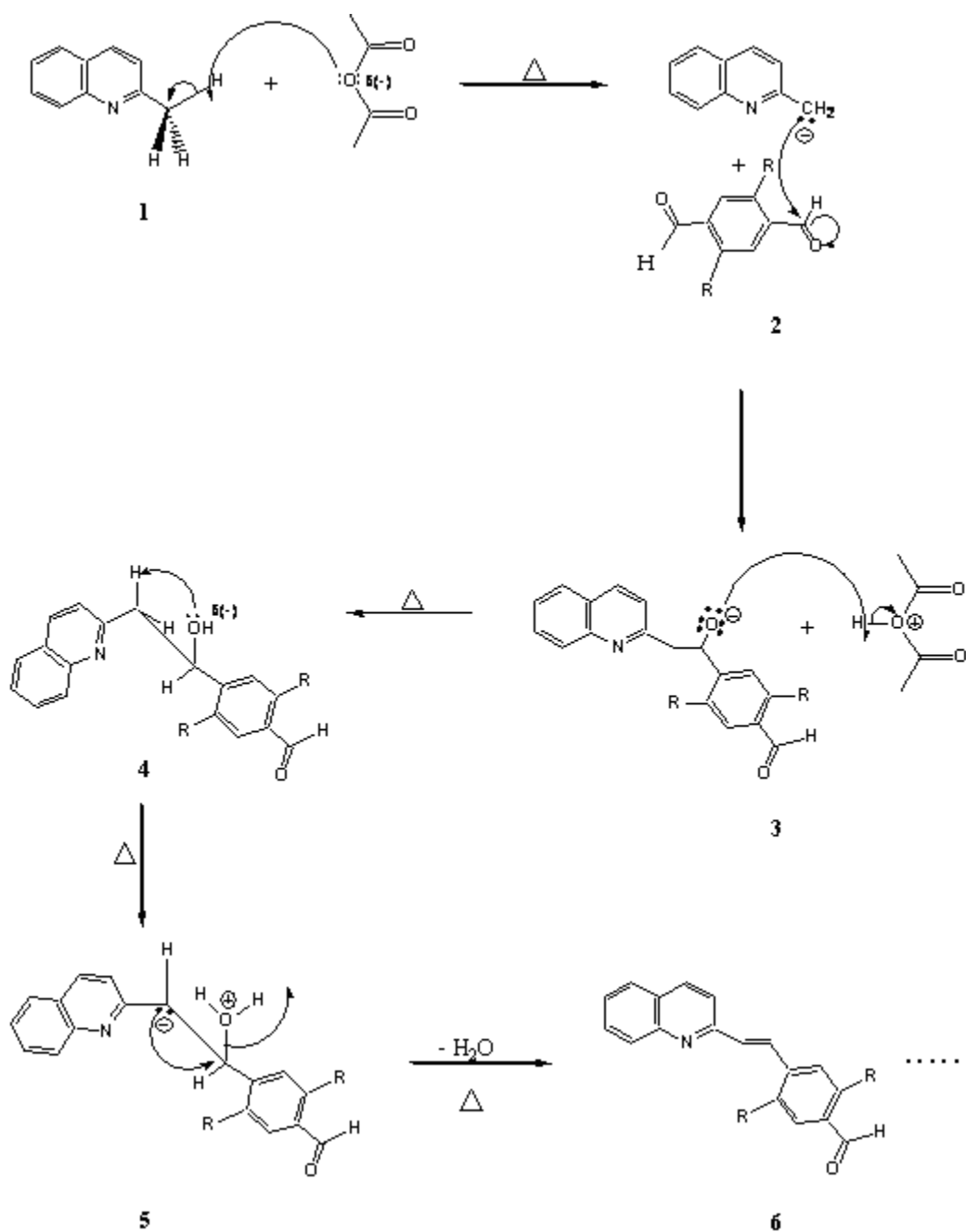


Figura 39. Mecanismo de Reacción para la formación de compuestos insaturados de tipo fenilen-viniliden-bisquinolinas.

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

Las reacciones de condensación para la obtención de M1 y M1A se efectuaron por reacción de 1 equivalente de tereftaldehído (M1) o 2,5-bis(octiloxi)tereftaldehído (M1A) con 2 equivalentes de quinaldina empleando anhídrido acético como catalizador y como medio de reacción.

La reacción por el método convencional se llevó acabo de acuerdo al método reportado en la literatura^[1] y que ha sido descrito en la sección de desarrollo experimental, los productos M1 y M1A aislados se obtuvieron después de 40 y 24 h de reacción respectivamente con un rendimiento de 3.37 g (88 %) para M1 y 0.08298 g (50.6 %) para M1A, empleando una temperatura de 125 °C y atmósfera de Nitrógeno.

La mecanosíntesis se realizó por adición de los reactivos en un contenedor de acero (grado herramienta) empleando 6 balines de acero. La evolución de cada reacción fue seguida por cromatografía en placa fina CPF, el análisis cromatográfico de la reacción mostró la formación de los productos M1mec y M1Amec, que se aíslan como compuestos sólidos de color amarillo en rendimientos de 3.5 g (91.25 %) y de 0.121 g (74%) respectivamente. La estructura de cada compuesto se estableció por estudios espectroscópicos.

4.1.1.-Espectroscopia IR-FT.

Los espectros IR-FT de los productos M1 y M1mec (Figura 40), muestran una banda ancha en 3046 cm⁻¹ para M1 que corresponde al estiramiento C-H de los grupos aromáticos, para el caso de M1mec esta banda es más ancha extendiéndose de 3049 a 2836 cm⁻¹ posiblemente debido a las interacciones π - π podría ser mayor en la molécula obtenida por mecanosíntesis. Esta diferencia también se observa en la región de 3375 cm⁻¹ en donde para M1mec esta banda es más pronunciada. En el espectro de infrarrojo también se observa una banda fina para ambos compuestos en 1612 y 1595 cm⁻¹ que corresponde a la vibración (C=C) de los grupos aromáticos y vinílicos.

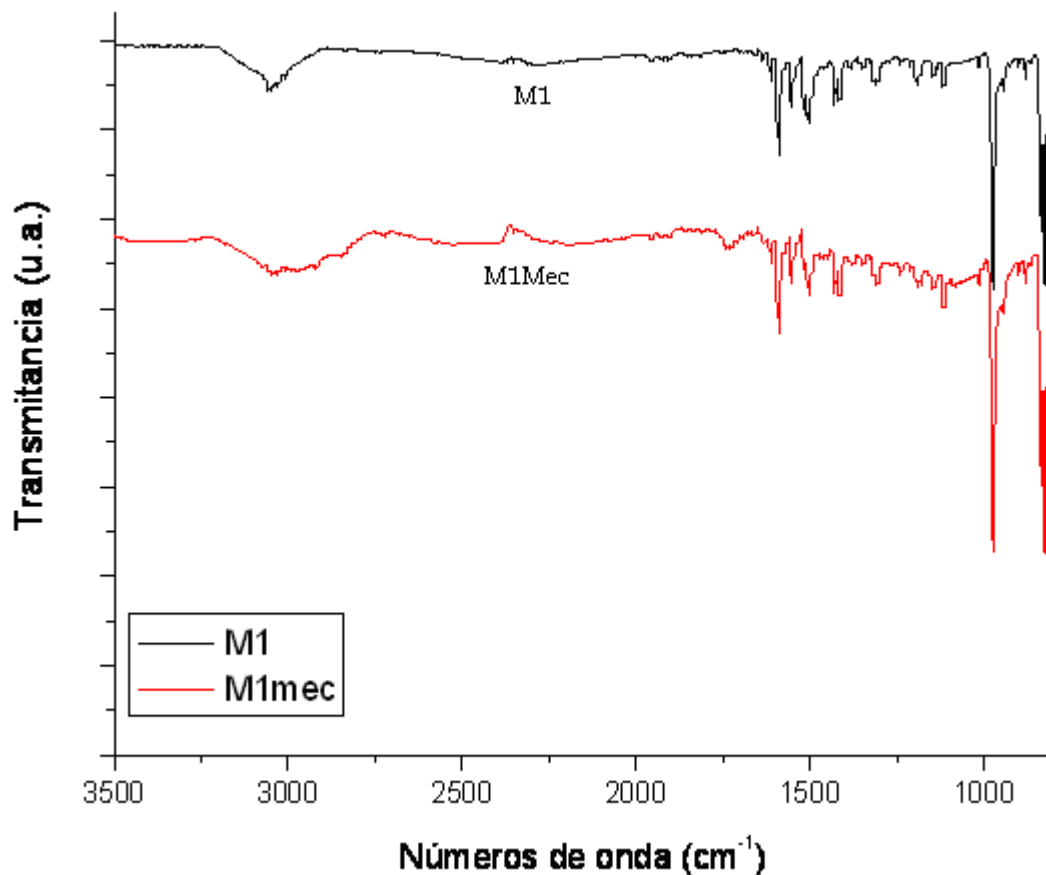


Figura 40. Espectro de IR-FT de los compuestos M1 y M1mec.

Los espectros IR-FT de los productos M1A y M1Amec (Figura 41), muestran una banda a 3055 cm⁻¹ que corresponde al estiramiento C-H de los grupos aromáticos, se observan dos bandas a 2924 y 2854 cm⁻¹ debidas a la vibración (C-H) de los grupos alifáticos. Las dos bandas finas a 1610 y 1595 cm⁻¹ se atribuyen a las señales de vibración (C=C) de los grupos aromáticos y vinílicos. En la región de 3400 cm⁻¹ se observan bandas de absorción anchas para ambos compuestos, siendo más pronunciada esta banda para M1Amec.

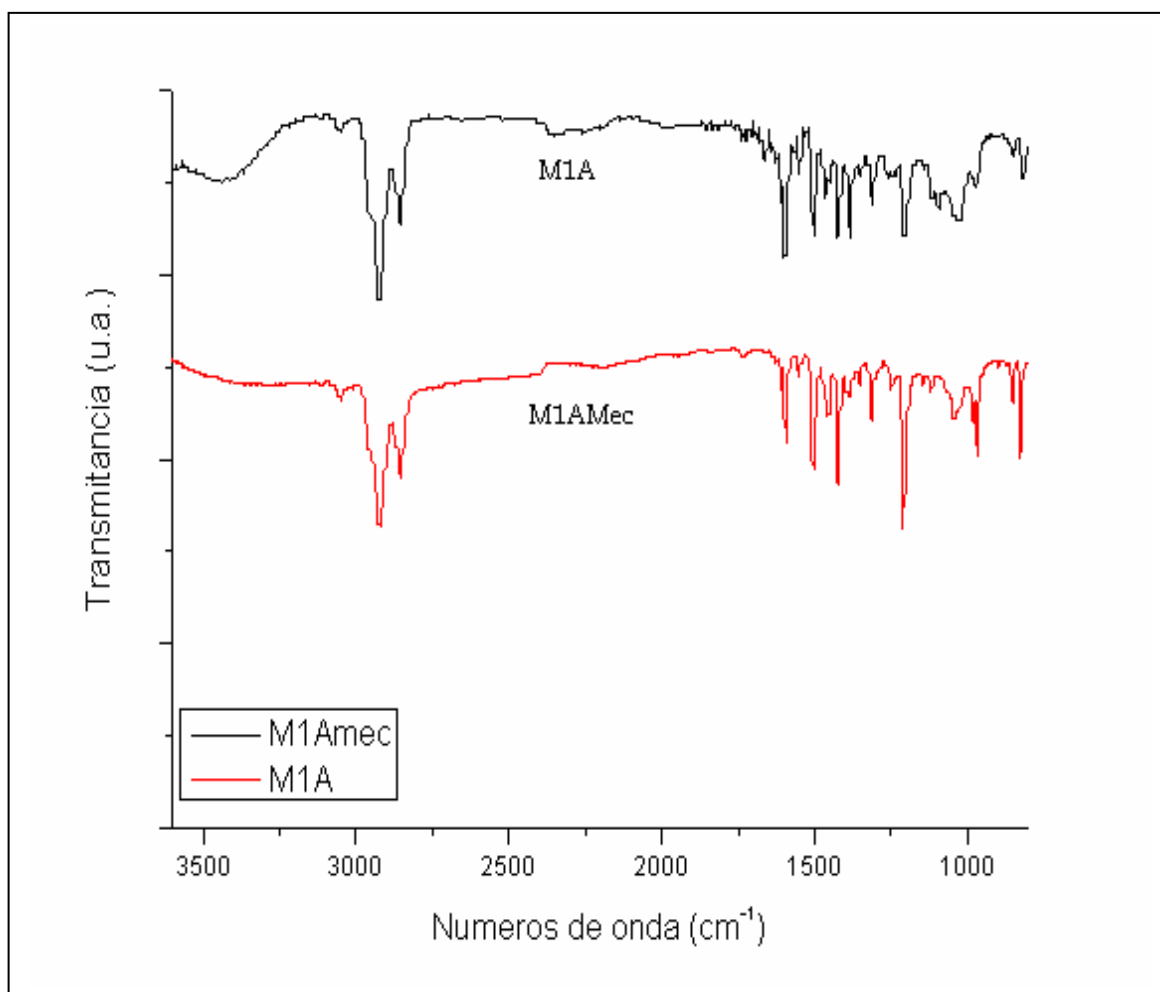


Figura 41. Espectros IR-FT de M1A y M1Amec.

4.1.2.-Espectroscopia RMN-¹H Y ¹³C

Los espectros de RMN de ¹H de los compuestos M1mec (a) y M1 (b) se muestran en la figura 42. De forma general, los espectros de RMN-¹H muestran las mismas señales para ambas moléculas conjugadas sin embargo las señales correspondientes a M1mec son ligeramente más anchas que aquellas observadas para M1.

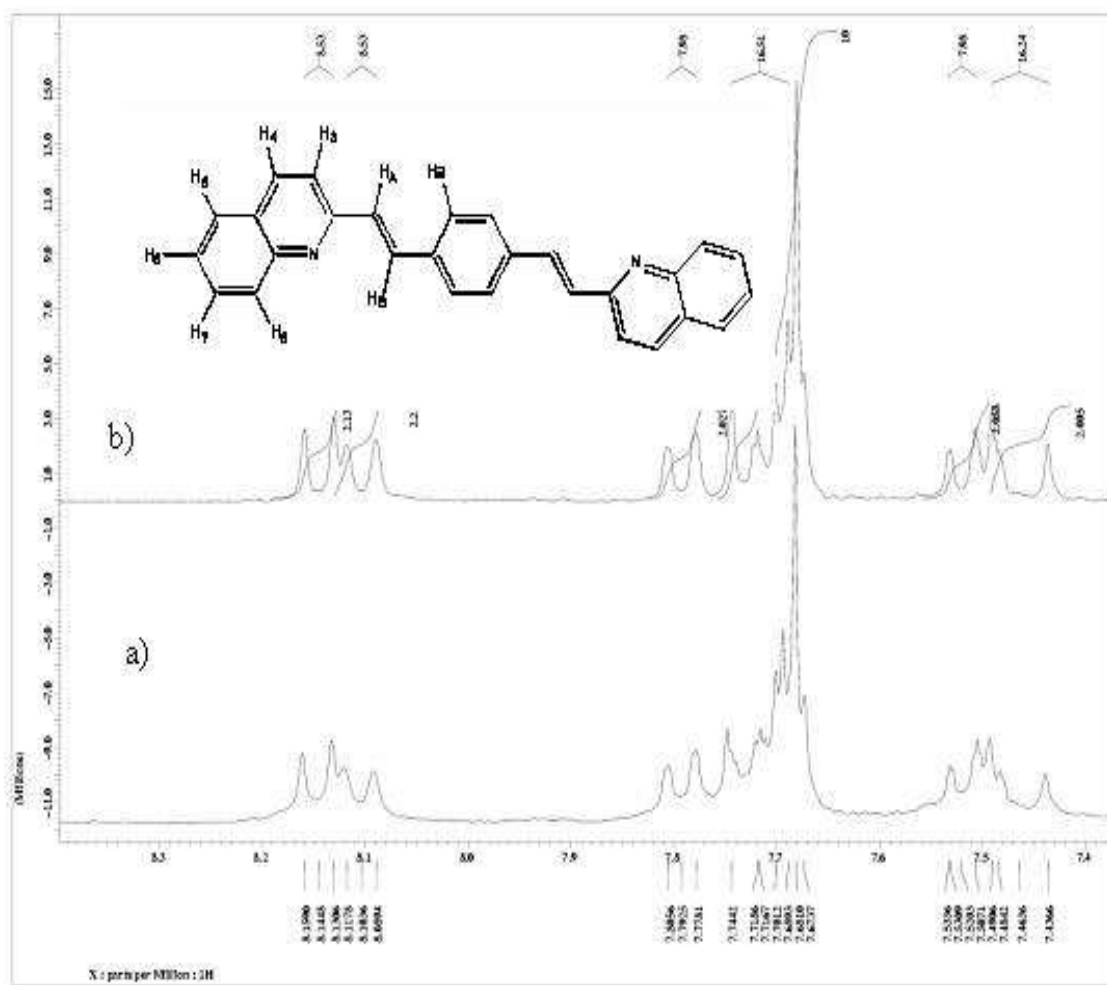


Figura 42. Espectros de RMN de ^1H de los compuestos M1mec (a) y M1 (b). Como puede observarse los espectros son iguales independientemente del método empleado para su síntesis.

Se observa una señal doble en 8.14 ppm que tiene una constante de acoplamiento $J = 8.00$ Hz e integra para 2 protones, esta señal fue asignada a los protones de la posición 8 (H_8) de la quinolina que son los protones más desplazados debido a la desprotección que tienen por el efecto inductivo del átomo nitrógeno y por efecto de resonancia; en 8.10 ppm se observa otra señal doble que presenta una constante de acoplamiento $J = 8.00$ Hz que integra para 2 protones, esta señal fue asignada a los protones de la posición 4 de la quinolina (H_4); la señal doble que se observa en 7.79 ppm se asignó a los protones de la posición 5 de la quinolina (H_5), esta señal

presenta una constante de acoplamiento $J = 8.00$ Hz e integra para 2 protones; en la región que va de 7.74 a 7.67 ppm se observa un multiplete que integra para 10 protones que corresponden a los 4 protones aromáticos (**H_a**) del anillo fenilo central; a los 4 protones de las posiciones 7 y 6 de la quinolina (**H₇** y **H₆**) y finalmente a los 2 protones vínlicos (**H_B**) del sistema conjugado; la señal de estos protones vínlicos (**H_B**) se observa como una señal doble en 7.71 ppm la cual se encuentra traslapada por lo que no es posible su integración individual. Sin embargo la constante de acoplamiento trans olefinica $J_{trans} = 16.0$ Hz sí puede ser medida; la señal doble observada en 7.52 ppm fue asignada a los protones de la posición 3 de la quinolina (**H₃**); esta señal doble presenta una constante de acoplamiento $J = 8.00$ Hz que integra para 2 protones; finalmente se observa en 7.46 ppm una señal doble que tiene una constante de acoplamiento trans olefinica $J_{trans} = 16.0$ Hz asignada a los protones vínlicos (**H_A**) del sistema conjugado.

En los espectros de RMN de ^{13}C de los compuestos M1 (1a) y M1mec (1b), Figura 43, las señales en 155.85 y 148.04 se asignan a los carbonos ipso de la posición 2 (**C₂**) y de la posición 9 (**C₉**) de la quinolina mientras que la señal a 136.99 ppm se atribuye a los carbonos ipso de la posición 11 del anillo fenílico central (**C₁₁**). También se observa una señal en 136.77 ppm asignada a los carbonos de la posición 4 de la quinolina (**C₄**) y una señal en 134.26 ppm asignada a los carbonos vínlicos de la posición B del sistema conjugado (**C_B**). Las señales en 130.11, 129.87 ppm y 129.10 ppm se asocian con los carbonos de la posición 7 (**C₇**), 8 (**C₈**) y 5 (**C₅**), respectivamente, de la quinolina. De la misma forma, se observa una señal en 127.94 ppm asignada a los carbonos de la posición 6 de la quinolina (**C₆**) y en 127.68 ppm de los carbonos ipso de la posición 10 de la quinolina (**C₁₀**). La señal en 127.36 ppm se atribuye a los carbonos aromáticos de la posición 12 del anillo fenílico central (**C₁₂**); mientras que la señal en 126.39 ppm se asigna a los carbonos vínlicos de la posición A (**C_A**); finalmente se observa una señal en 119.40 ppm debida a los carbonos de la posición 3 de la quinolina (**C₃**).

Las señales fueron asignadas con ayuda de los espectros de RMN de tipo APT y DEPT que se muestran en la Figura 43. En los espectros APT de M1 (2a) y M1mec (2b) se observan las señales de carbonos acoplados al Hidrógeno, es decir carbonos de tipo **CH**. Estas señales aparecen con amplitudes negativas mientras que las señales debidas a los carbonos cuaternarios **C** pueden ser vistas con amplitudes positivas. En los espectros DEPT M1 (3a) y M1mec (3b) las señales debidas a carbonos cuaternarios no son observadas debido a que este tipo de resonancia se efectúa por transferencia de polarización por acoplamiento **CH**, por lo que este tipo de espectro nos permite asignar las posiciones en forma más precisa de los carbonos cuaternarios ipso presentes en los anillos, así como de los diferentes tipos de carbonos **CH** presentes en la molécula conjugada. Como puede observarse en el espectro de ^{13}C -RMN de M1mec las señales son anchas, sin embargo los espectros de tipo APT y DEPT muestran señales más finas debido a que para su obtención se empleó un “Probe” de gradientes lo que hace más sensible este tipo de experimentos.

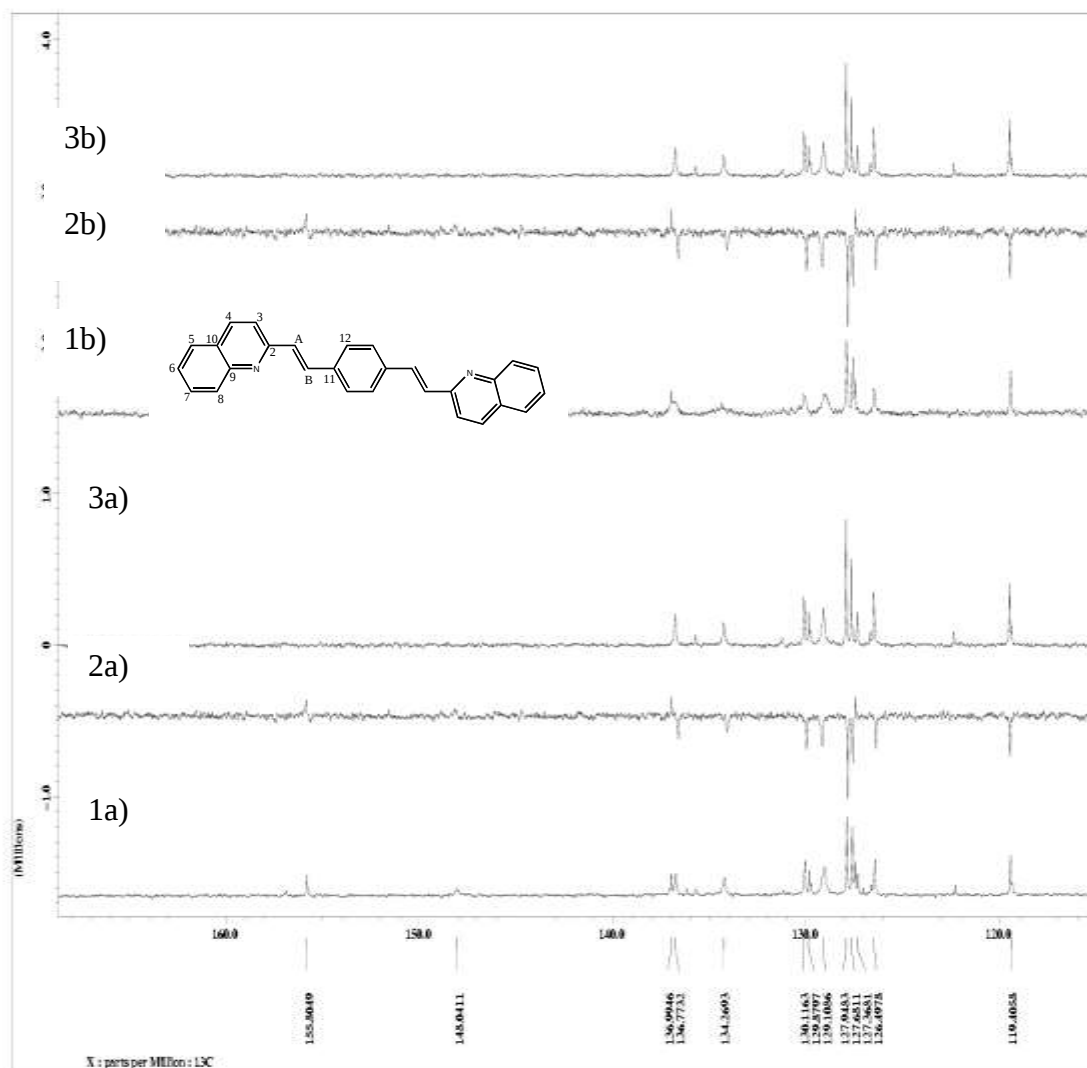


Figura 43. Espectros de ^{13}C RMN (1a y 1b), APT (2a y 2b) Y DEPT (3a y 3b) de las moléculas conjugadas M1 y M1mec.

En los espectros de RMN de ^1H de los compuestos M1A (a) y M1Amec (b) (Figura 44), se observa una señal doble en 8.07 ppm con una constante de acoplamiento $J = 8.00$ Hz que integra para 2 protones, esta señal se asignó a los protones de la posición 8 de la quinolina (H_8); que son los protones más desplazados debido a la desprotección que tienen por el efecto inductivo del átomo nitrógeno y por efecto de resonancia del sistema conjugado; en 8.06 ppm se observa otra señal doble que presenta una constante de acoplamiento $J = 8.00$ Hz que integra para 2 protones,

esta señal se asignó a los protones de la posición 4 de la quinolina (**H₄**); la señal doble que se observa en 8.00 ppm se asignó a los protones vínilicos (**H_B**) del sistema conjugado, esta señal integra para 2 protones y tiene una constante de acoplamiento $J_{trans} = 16.0$ Hz; una señal pseudodoble puede ser observada en 7.75 ppm, esta señal integra para 4 protones y presenta una constante de acoplamiento $J = 8.00$ Hz; asignada a los protones de la posición 5 y 7 de la quinolina (**H₅** y **H₇**), las señales se encuentran traslapadas y solo pudieron ser asignadas con ayuda de experimentos especiales como J-resolved-¹H y ¹H-COSY, que serán mencionados más adelante, de esta forma se pudo determinar que las constantes de acoplamiento para ambas señales son de $J = 8.00$ Hz; en 7.68 ppm se observa una señal pseudotriple que integra para 2 protones que corresponden a los protones de las posición 6 de la quinolina (**H₆**), esta señal presenta una constante de acoplamiento $J = 8.00$ Hz; la señal doble observada en 7.46 ppm fue asignada a los protones vínilicos (**H_A**) del sistema conjugado, esta señal tiene una constante de acoplamiento trans olefínica $J_{trans} = 16.0$ Hz y se encuentra traslapada con una señal doble observada en 7.45 ppm asignada a los protones de la posición 3 de la quinolina (**H₃**); esta señal doble presenta una constante de acoplamiento $J = 8.00$ Hz; las señales traslapadas integran para 4 protones; también se observa en 7.29 ppm una señal simple que integra para 2 protones, asignada a los protones aromáticos (**H_a**) del anillo aromático central; en 4.08 ppm se observa una señal triple con $J = 6.60$ Hz que integra para 4 protones, esta señal es asignada a los metilenos α al átomo de oxígeno (**CH₂ α -O**); también se observa una señal quintuple en 1.92 ppm que integra para 4 protones con $J = 6.60$ Hz asignada a los metilenos β al átomo de oxígeno (**CH₂ β -O**); la señal de tipo pseudoquintuplete observada en 1.57 ppm integra para 4 protones y se asignó a los metilenos γ al átomo de oxígeno (**CH₂ γ -O**); en la región que va de 1.45 a 1.2 ppm se observa un multiplete, esta señal es ancha e integra para 16 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 ancha que integra para 6 protones

que corresponden a los protones de los grupos metilo terminales de las cadenas alifáticas presentes en el anillo central de la molécula conjugada (CH_3c). Los espectros de ^1H -RMN muestran las mismas señales para ambas moléculas conjugadas independientemente del método de síntesis.

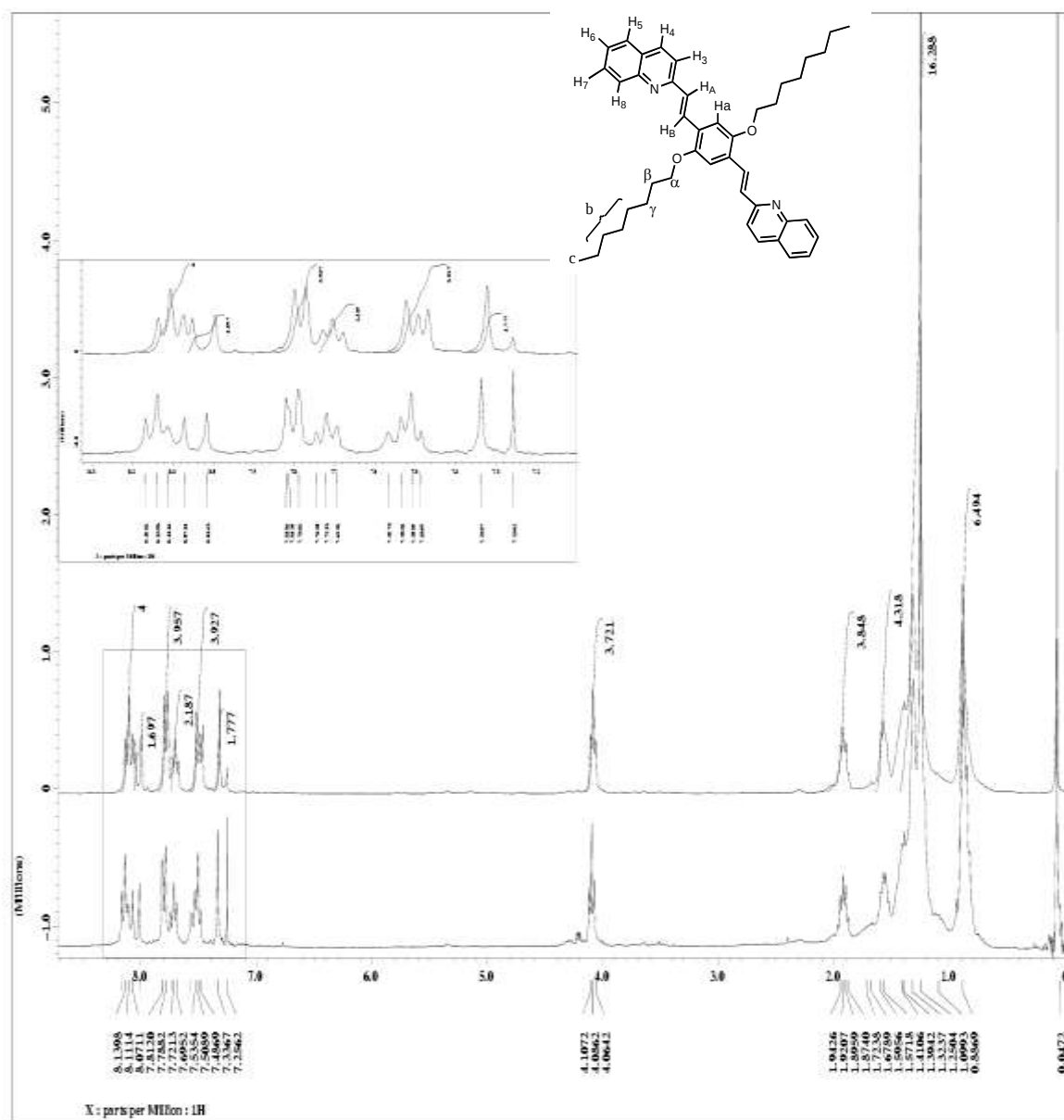


Figura 44. Espectros ^1H -RMN de los compuestos M1A (abajo) y M1Amec (arriba).

En los espectros de RMN de ^{13}C de los compuestos M1A (1a) y M1Amec (1b) (Figura 47), las señales en 156.68, 151.49, 148.32 y 136.45 ppm se asignan a los carbonos ipso de la posición 2 (C_2) de la quinolina; 13 del anillo aromático central (C_{13}), 9 (C_9) y 4 de la quinolina (C_4). También se observa una señal en 129.90 ppm asignada a los carbonos vinílicos de la posición B del sistema conjugado (C_B); las señales en 129.14 y 129.03 ppm asignadas a los carbonos de la posición 7 (C_7) y 8 de la quinolina (C_8); también se observa una señal en 128.91 ppm son asignada a los carbonos vinílicos de la posición A (C_A). Las señales debidas a los carbonos ipso en posición 5 (C_5), 10 (C_{10}) de la quinolina y 11 del anillo aromático central (C_{11}) aparecen en 127.61, 127.37 y 127.07 ppm respectivamente. También se observan las señales en 126.28 y 118.68 ppm asignadas a los carbonos de la posición 6 (C_6) y 3 de la quinolina (C_3). En 110.55 ppm se encuentra la señal correspondiente a los carbonos aromáticos de la posición 12 del anillo fenílico central (C_{12}), los carbonos alifáticos de la cadena lateral del anillo central son observados a campos altos, de esta forma se observa que la señal debida a los carbonos de los grupos metileno α al oxígeno ($\text{CH}_2\alpha\text{-O}$) se localizan a 69.47 ppm; mientras que la señal debida a los carbonos de los grupos metileno de la posición **b3** ($\text{CH}_2\text{b3}$) aparecen en 31.97 ppm; la señal en 29.82 ppm es asignada a los carbonos de los grupos metileno β al oxígeno ($\text{CH}_2\beta\text{-O}$); mientras que las señales observadas en 29.56 y 29.47 ppm son atribuidas a los carbonos de la posición **b1** ($\text{CH}_2\text{b1}$) y **b2** ($\text{CH}_2\text{b2}$) respectivamente; la señal en 26.26 ppm es asignada a los carbonos de los grupos metileno γ al oxígeno ($\text{CH}_2\gamma\text{-O}$); en 22.81 ppm se observa la señal que corresponde a los carbonos de la posición **b4** ($\text{CH}_2\text{b4}$) y finalmente en 14.25 ppm se localiza la señal de los carbonos de los grupos metilo **c** (CH_2c).

La asignación de las señales se comprobó con ayuda de los espectros de RMN de tipo APT y DEPT que se muestran en la Figura 45. En los espectros APT M1A(2a) y M1Amec (2b) se observan las señales de carbonos acoplados a hidrógeno, es decir, carbonos de tipo **CH** y **CH₃** estas señales aparecen con amplitudes negativas

mientras que las señales debidas a los carbonos cuaternarios **C** y **CH₂** pueden ser vistas con amplitudes positivas. En los espectros DEPT M1(3a) y M1mec (3b) las señales debidas a carbonos cuaternarios no son observadas, debido a que este tipo de resonancia se efectúa por transferencia de polarización por acoplamiento **CH**, por lo que este tipo de espectro nos permite asignar las posiciones en forma más precisa de los carbonos cuaternarios ipso presentes en los anillos, así como de los diferentes tipos de carbonos **CH** presentes en la molécula conjugada. Los espectros fueron obtenidos por empleo de un “Probe” de gradientes lo que hace más sensible este tipo de experimentos.

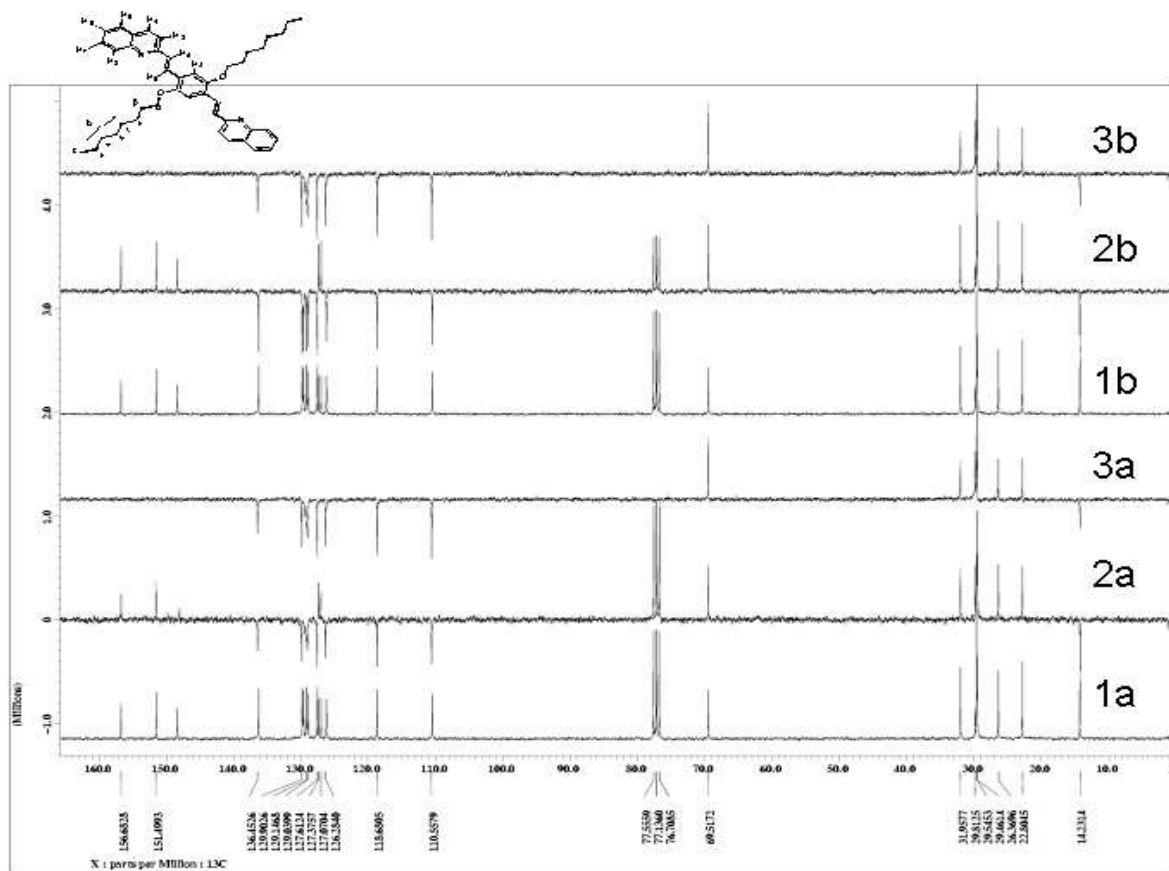


Figura 45. Espectros de ^{13}C RMN (1a y 1b), APT (2a y 2b) Y DEPT (3a y 3b) de las moléculas conjugadas M1A y M1Amec.

4.2.- CARACTERIZACIÓN ÓPTICA EN SOLUCIÓN MEDIANTE ESPECTROSCOPIA UV-VIS Y FLUORESCENCIA

Los resultados reportados se obtuvieron de acuerdo al análisis de los picos máximos y de sus réplicas vibrónicas de cada una de las molécula, sin tomar en cuenta al ancho de bandas de los espectros tanto de absorción como de emisión, de ahí que se obtienen los valores máximos de los picos.

En la Figura 46 se reportan los espectros UV-Visible de las moléculas de estudio en CHCl_3 grado espectroscópico.

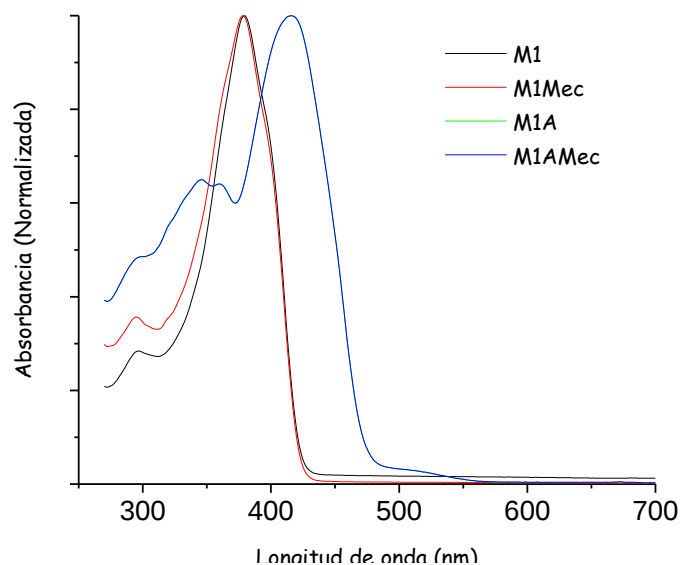


Figura 46. Espectros UV-Vis de las moléculas M1, M1Mec, M1A y M1AMec en cloroformo grado espectroscópico.

Los espectros de las moléculas M1 y M1Mec presentan un pico principal a 380 nm, el cual se atribuye a las transiciones electrónicas $\pi-\pi^*$ debidas al esqueleto conjugado. Además para ambas moléculas se aprecia la presencia de un segundo pico a 290 nm que se puede asignar a los electrones π del anillo bencénico central de acuerdo al espectro del monómero correspondiente.

Al funcionalizar el anillo aromático central con las cadenas octiloxi se observa un cambio notable en la forma y longitud de onda del pico máximo en comparación con las moléculas no sustituidas. El espectro presenta de hecho el aspecto típico de un espectro excitónico con un pico principal (excitón) y varias espaldas a menor longitud de onda (réplicas vibrónicas). Cabe señalar que la presencia de un espectro excitónico indica una estructura ordenada la cual a su vez es una característica prometedora para aplicaciones en dispositivos optoelectrónicos^[3].

Los valores de la brecha energética o brecha energética se encuentran en el intervalo de los materiales semiconductores^[4] y disminuyen con la sustitución de acuerdo al efecto electrón-donador de las cadenas octiloxi.

Resultados similares se obtienen en las propiedades ópticas de emisión (figura 49). El espectro de fluorescencia de las moléculas M1 y M1Mec presentan una banda ancha con máximo a aproximadamente 420 nm mientras que los espectros de emisión de las moléculas sustituidas muestran una mejor definición con un pico máximo neto a 480 nm y una espalda a mayor longitud de onda de acuerdo a las características de un espectro excitónico. El desplazamiento batocrómico al pasar de M1 y M1Mec a M1A y M1AMec es de aproximadamente 60 nm, confirmando los resultados de absorción UV-Vis.

El desplazamiento “Stokes’ Shift”^[5] entre el máximo de absorción y de emisión es de 40 nm para las moléculas no sustituidas y de 60 nm para las moléculas que llevan los grupos octiloxi como sustituyentes, encontrándose en el intervalo de valores normalmente obtenidos para soluciones de moléculas orgánicas conjugadas.

El valor del rendimiento cuántico es en general muy elevado pasando de 0.73 para las moléculas no sustituidas a 0.84 para M1A y M1AMec, esto indica que las moléculas presentan un alto potencial para aplicaciones en diodos semiconductores electroluminiscentes, sin embargo, es necesario elaborar y caracterizar las películas, ya que éstas son el elemento esencial del dispositivo y las propiedades ópticas pueden verse afectadas por la morfología en estado sólido.

Finalmente, a partir de los datos de la caracterización óptica, los resultados se resumen en la Tabla 2, mediante la cual se puede deducir que las propiedades ópticas intrínsecas de las moléculas no cambian con la ruta de síntesis utilizada de acuerdo a los resultados de caracterización química.

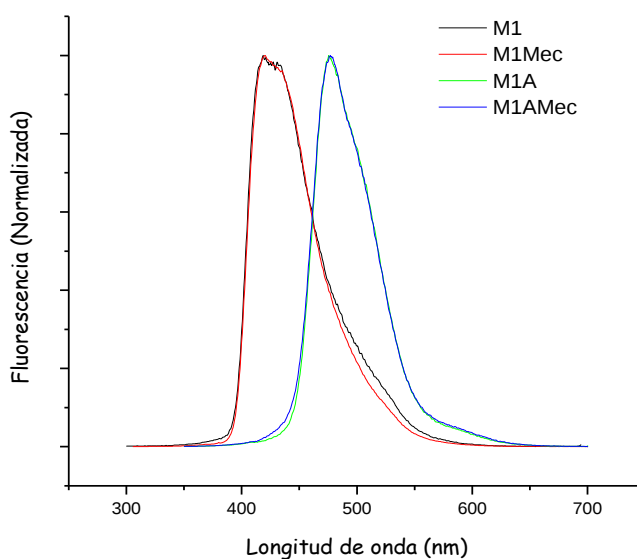


Figura 47. Espectros de fluorescencia de las moléculas M1, M1Mec, M1A y M1AMec en cloroformo grado espectroscópico.

Tabla 2. Propiedades ópticas de las moléculas M1, M1Mec, M1A y M1AMec en CHCl₃.

Molécula	$\lambda_{Absm\acute{a}x}$ (nm)	E_g (eV)	$\lambda_{Emism\acute{a}x}$ (nm)	$\phi_{\lambda exc}$ (nm)	Stokes' Shift (nm)
M1	380	2.89	420	0.73	40
M1Mec	380	2.89	420	0.73	40
M1A	420	2.58	480	0.84	60
M1AMec	420	2.58	480	0.84	60

4.3. PROPIEDADES ÓPTICAS Y MORFOLÓGICAS EN PELÍCULA

El estudio de las propiedades ópticas y morfológicas en película de las moléculas M1 y M1Mec no se realizó, puesto que al evaluar las propiedades ópticas en solución se observó una pobre solubilidad de las moléculas, tal característica nos da como consecuencia una mala calidad de las películas tanto en propiedades ópticas como en las morfológicas.

Para las moléculas M1A y M1AMec se pudo preparar películas por la técnica de spin-coating a partir de soluciones concentradas en cloroformo sobre láminas de cuarzo con superficie hidrófila, según se describió en la parte experimental (Ver capítulo 3).

En la figura 48 se observan los espectros UV-Vis de las películas M1A y M1AMec. En los dos casos se encuentra un pico máximo debido a la presencia de la banda excitónica y el pico a menor longitud de onda a sus réplicas vibrónicas, estas características se encuentran en sistemas altamente ordenados^[5]. Las longitudes de onda del excitón se encuentran en ambos casos a 430 nm; para la película M1AMec, se observa otro pico a 464 nm, el origen del cual se explicará después del análisis morfológico. La línea base del espectro de la molécula M1AMec en comparación con la molécula M1A es mucho más marcada, ésto se le atribuye a una mayor contribución de la dispersión de luz por la presencia de cristales de acuerdo al estudio morfológico.

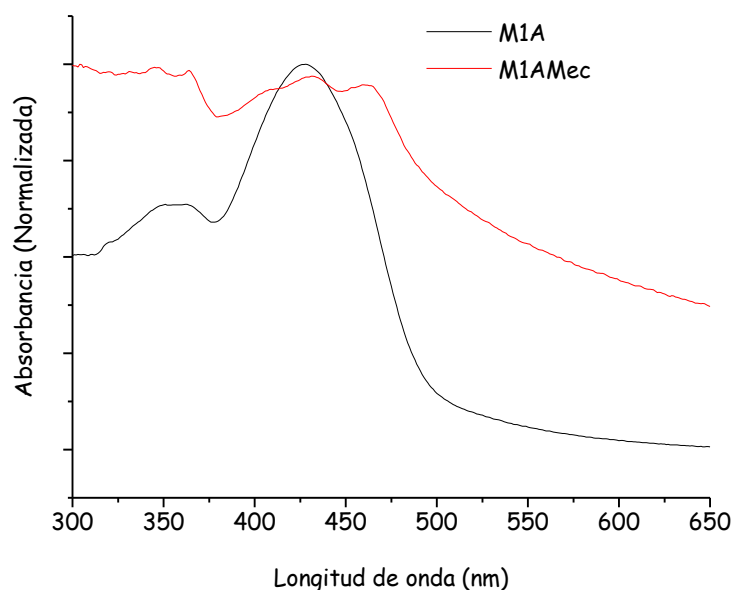


Figura 48. Espectros UV-Vis de las películas de M1A y M1AMec depositadas en sustratos de cuarzo.

En la figura 49 se reportan los espectros de emisión de M1A y M1AMec; para ambos casos, se observa una banda de emisión a 500 nm atribuida a un pico excitónico con su réplica a 460 nm. Además, para la película M1AMec es evidente una banda intensa a 580 nm que solamente se puede apreciar como una espalda para la película M1A. Este nuevo pico implica la coexistencia de dos estado excitados de singulete. El pico a menor longitud de onda y de tipo excitónico se puede asociar con la banda UV-Vis a 430 nm que era de tipo excitónico, mientras que el segundo pico a mayor longitud de onda (que no es de tipo excitónico) se relaciona con el pico de absorción a 464 nm.

El desplazamiento de Stokes (Stokes' Shift) es de 70 nm tanto para M1A y M1AMec, estos resultados concuerdan con los valores reportados para películas de otras moléculas orgánicas.

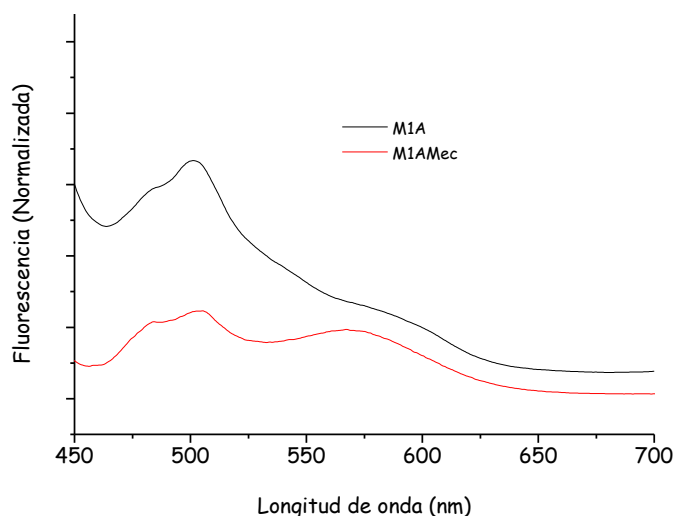


Figura 49. Espectros de emisión de M1A y M1AMec sobre sustratos de cuarzo.

En la figura 50, se reportan los espectros de fotoluminiscencia de las películas de M1A y M1AMec. Para la película de M1A, la resolución del espectro es muy baja por lo que solamente se puede apreciar la presencia de dos picos alrededor de 480 y 600 nm. Para la película de M1AMec la intensidad de emisión es mucho más alta por lo que el espectro resulta más definido con un pico principal a 600 nm y otro menos intenso a 505 nm. De acuerdo con los resultados obtenidos en fluorescencia, los dos picos de fotoluminiscencia se atribuyen a la emisión de dos estados excitados de singulete. Contrariamente a cuanto se realiza en fluorescencia, donde se puede excitar afuera de la absorción de las muestras, el equipo de fotoluminiscencia tiene un láser a 405 nm por lo que no se puede evitar la reabsorción al primer pico UV-Vis. Tomando en cuenta esta limitante, es evidente que la intensidad del espectro de fotoluminiscencia es mayor para la emisión del segundo pico (asociado con la absorción a 464 nm). A partir de los espectros de fotoluminiscencia se calcula un rendimiento cuántico de 0.40 para M1AMec medido en varios puntos de la película. Por el contrario, para la película de M1A se obtiene un valor de 0.29 en un punto. En otro punto no se pudo detectar. Estos resultados concuerdan con lo antes discutido sobre la reabsorción sugiriendo que para M1AMec se tiene una mayor contribución del estado electrónico responsable

de la emisión en el rojo con respecto a la de M1A. Además esta caracterización implica que la película de M1AMec es homogénea a diferencia de la de M1A. Para poder dar una mejor explicación de estos resultados necesitamos considerar las propiedades morfológicas que se describen en la continuación. Es importante subrayar que el valor de rendimiento cuántico obtenido para la película de M1AMec es muy alto; esta característica hace de este material un buen candidato para la construcción de diodos electroluminiscentes^[6].

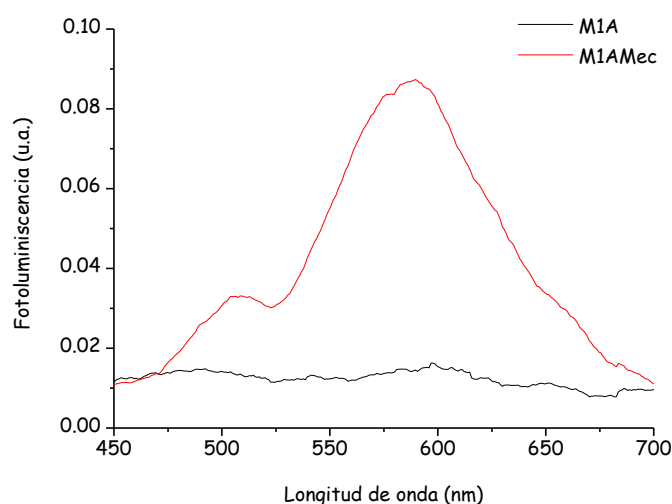


Figura 50. Espectros de fotoluminiscencia de M1A y M1AMec sobre sustratos de vidrio. El espesor fue de 93 nm y 111 nm para las películas de M1A y M1AMec respectivamente.

En la tabla 3 se resumen las propiedades ópticas en película de las moléculas M1A y M1AMec.

Tabla 3. Propiedades ópticas en película de M1A y M1AMec.

Molécula	$\lambda_{\text{absmáx}}$ (nm)	$\lambda_{\text{emismáx}}$ (nm)	$\phi_{\text{fotoluminiscencia}}$ (u.a.)	ϵ (10^4nm^{-1})	Stokes' Shift (nm)
M1A	430	500	0.29/N.D. Puntos detectables al azar.	1.80	70
M1AMec	430	500	0.40 VARIOS PUNTOS	4.70	70

N.D. No detectable

En la figura 51 se muestran las micrografías de la película M1AMec (a) en el Microscopio de Luz polarizada (5X). Imagen tridimensional (b) AFM $3 \times 3 \mu\text{m}^2$ para la película de M1AMec, en las cuales, debido a que el oligómero M1AMec se sometió a fuerzas de corte y/o a presiones altas, las moléculas se encuentran asociadas o agrupadas creando embriones desde el estado líquido, por lo que la velocidad de nucleación es demasiado alta. A partir de un núcleo común crecen agrupamientos de láminas, sin embargo, la orientación de estas difieren de un agrupamiento a otro. Conforme estos agrupamientos crecen la mayoría de ellos la hacen en forma de abanico (dendritas) que están compuestos por muchos agrupamientos individuales de láminas o laminillas con orientación diferente, no se conocen las causas de esta simetría, pero parece estar relacionada con la manera en que las cadenas se asocian ^[12].

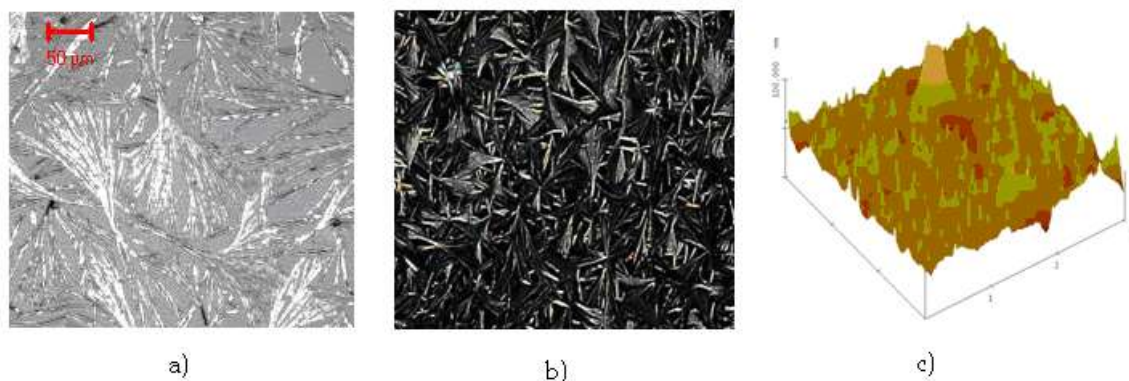


Figura 51: Micrografía de la película M1AMec; a) canal de reflexión en el Microscopio confocal, b) Microscopio de Luz polarizada (5X) y c) imagen tridimensional (derecha) por AFM 3x3 μm^2 .

Por el contrario el oligómero M1A, no se sometió a tales esfuerzos y presiones durante su síntesis, por lo que los embriones se forman cuando se está evaporando el solvente, de esta manera la velocidad de nucleación es débil, aquí, las cadenas de las moléculas se alinean muy cerca unas de otras a lo largo de distancias largas. La molécula crece en cristales con forma de fibras, la zona entre cada una de las fibras contiene cadenas de oligómeros distribuidas en forma aleatoria (figura 52).

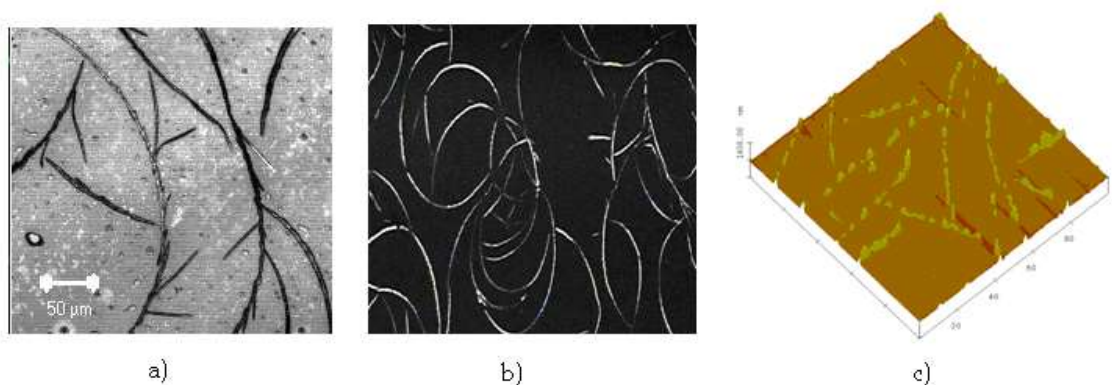


Figura 52. Micrografía de la película M1A; a) canal de reflexión en el Microscopio confocal, b) Microscopio de Luz polarizada (5X) y c) imagen tridimensional (derecha) por AFM 3x3 μm^2 .

Los factores que pueden provocar la variación en las propiedades morfológicas de los materiales producidos por síntesis convencional como por mecano-síntesis son:

- La diferencia de concentraciones.
- El tipo de sustrato.
- Las velocidades de evaporación.

Se descartan estos tres factores para ambas películas como causa de la diferencia en el valor de fotoluminiscencia y propiedades morfológicas debido a que en ambos casos se utilizaron con las mismas concentraciones, el mismo sustrato y la misma velocidad de evaporación (temperatura a la cuál se produjeron las películas. Por lo que la única explicación que quedaría sería que en la solución producida para M1AMec existía un gran número de embriones los cuales produjeron una alta velocidad de nucleación, lo que se corroboraría con el mucho menor tamaño de los cristales producidos en la película de M1AMec, comparados con los tamaños observados en la película de M1A.

Sin embargo, para ambos casos, la complejidad de las cadenas del oligómero puede ser tan grande, que no se forma un sólido cristalino, sino más bien, cuando ocurre la solidificación, la cristalización del oligómero no es completa, quedan regiones amorfas entre fibras individuales o entre agrupamientos de laminillas (abanicos). Las regiones cristalinas observadas en las imágenes de microscopía de fuerza atómica tienen alturas mayores a 1000 nm para M1A y menores a 100 nm para la M1AMec. De esta manera se cree que la propiedad morfológica así como el valor de fotoluminiscencia encontrado, siendo la misma molécula y el mismo sustrato sea diferente como se puede comprobar en las imágenes obtenidas en el canal de reflexión en el microscopio de luz polarizada para las moléculas (figura 53).

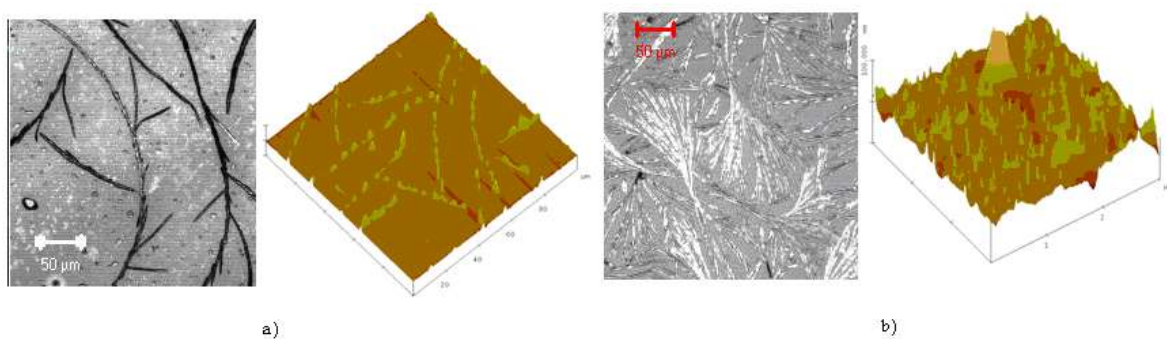


Figura 53. Micrografía de la película a) M1A en el canal de reflexión en el microscopio confocal (izquierda), imagen tridimensional (derecha) por AFM $3 \times 3 \mu\text{m}^2$ y b) M1AMec en el canal de reflexión en el microscopio confocal (izquierda), imagen tridimensional (derecha) por AFM $3 \times 3 \mu\text{m}^2$.

En la figura 54 se muestran las micrografías obtenidas por Microscopía Láser Confocal de Barrido para las moléculas M1A (figura 54a) y M1AMec (figura 54b).

Ambas figuras se componen de dos micrografías. La de la izquierda corresponde a la imagen producida por la fluorescencia del material mientras que la de la derecha es la imagen de reflexión, en este caso se observa toda la muestra, fluorescente o no. Para ambas muestras, la imagen de reflexión indica la coexistencia de una película amorfa con cristales, de tipo fibrilar para M1A y de abanico para M1AMec, de acuerdo con los resultados de microscopía óptica. Sin embargo como se puede observar en las imágenes de fluorescencia, la emisión proviene de los cristales. Esto concuerda con los resultados de fotoluminiscencia en donde se observaba un rendimiento cuántico mayor para M1AMec de acuerdo con la mayor densidad de cristales.

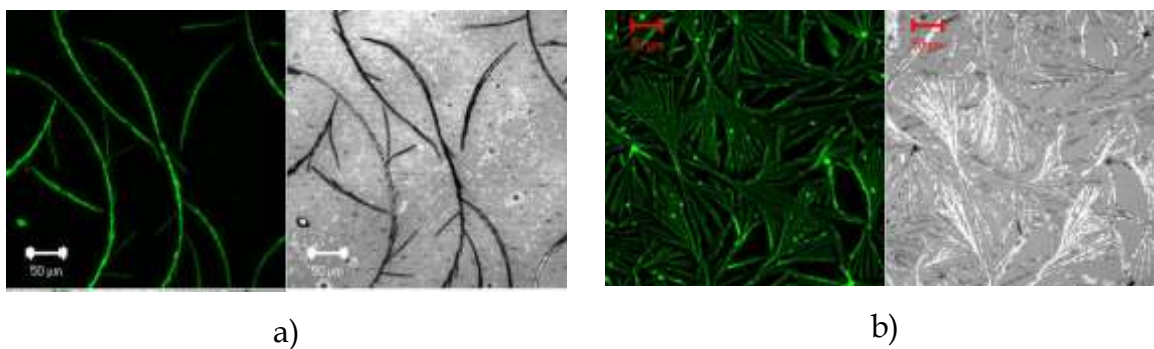


Figura 54. Micrografía de la película M1A (a) y M1AMec (b). Para ambas imágenes canal de fluorescencia (izquierda) y canal de reflexión (derecha).

Cabe mencionar que para la película de M1A la imagen de fluorescencia se obtiene solamente con el filtro verde. Por el contrario, para la película de M1AMec se observa la imagen ya sea con el filtro de emisión verde y el rojo (figura 55). Inclusive la intensidad de emisión es mayor con el filtro rojo. Estos resultados concuerdan con la caracterización óptica de emisión en la cual se encontró bandas de fluorescencia en el verde y rojo para M1AMec y solamente en el verde para M1A.

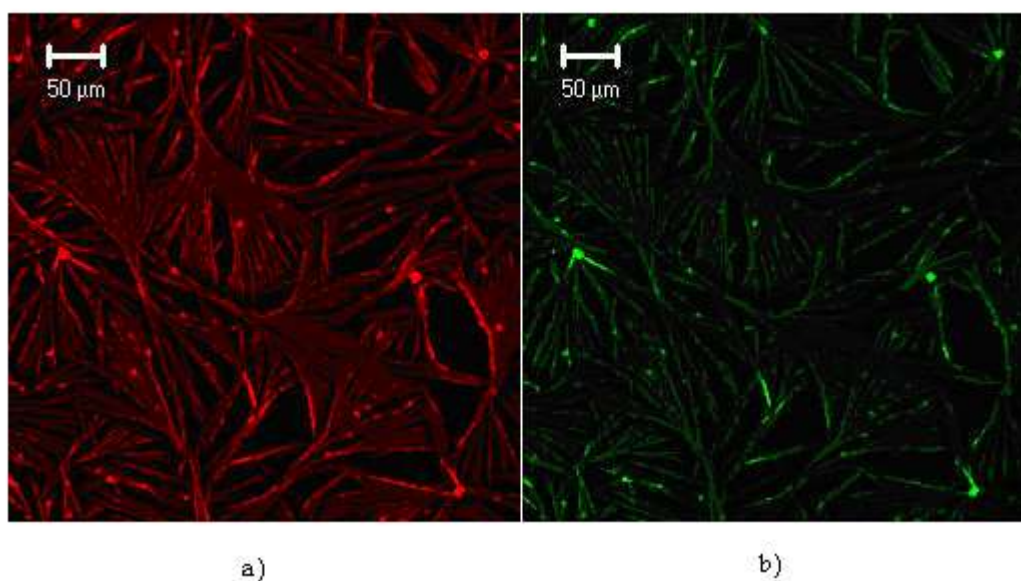


Figura 55. Imágenes confocal de fluorescencia de la película M1AMec. a) filtro rojo, b) filtro verde.

La figura 56 muestra el análisis en barridos de $3 \times 3 \mu\text{m}^2$ en donde se puede apreciar con mayor detalle la distribución homogénea de los granos para esta película y dimensiones de 20 nm de alto. Estos resultados implican que inclusive en la parte amorfa, las películas de M1AMec son más homogéneas de las de M1A.

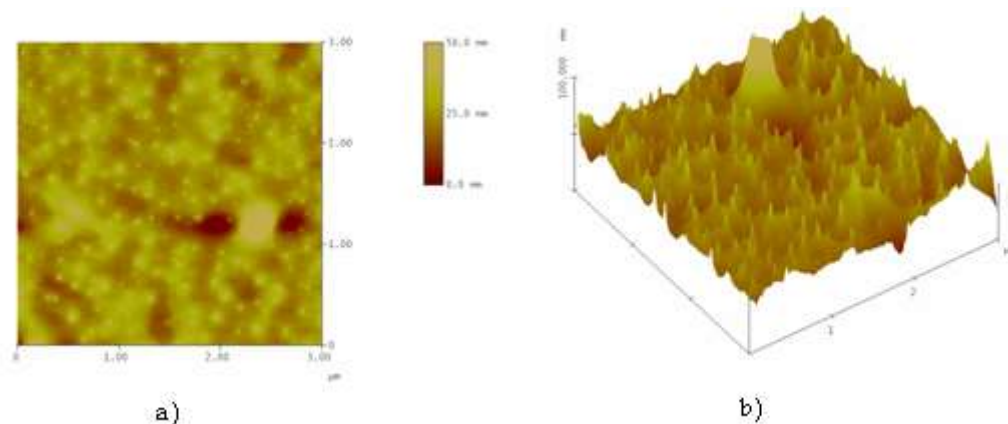


Figura 56. Imagen a) bidimensional y b) tridimensional por AFM $3 \times 3 \mu\text{m}^2$ para la película M1AMec.

Con base en los resultados morfológicos podemos concluir que el pico de absorción a 464 nm para la película de M1AMec (figura 50) es debido a la formación de los abanicos y el otro pico a 430 nm que es común a las películas de ambas moléculas se asocia con la película amorfa. Para la película de M1A los cristales son en menor cantidad con respecto a M1AMec y distribuidos al azar por lo que posiblemente su absorción se traslapa con la banda principal de la película amorfa. También es importante subrayar que la película amorfa aún cuando no presenta un orden en las tres dimensiones típico de un cristal, corresponde a material con orden molecular ya que da lugar a un espectro excitónico.

Con base en los resultados de caracterización óptica y morfológica en película, podemos concluir que la ruta de síntesis, si bien no afecta a la pureza y estructura química de la molécula de acuerdo a los espectros RMN ni a las propiedades

ópticas en solución, tiene un efecto en el estado de asociación/agrupamiento en fase líquida.

De acuerdo a este estudio queda evidente que la molécula M1AMec es la más prometedora para aplicaciones en diodos electroluminiscentes.

4.4.- CARACTERIZACIÓN ELÉCTRICA DE LOS DIODOS

La caracterización eléctrica de los diodos, como se mencionó anteriormente depende de los parámetros intrínsecos de las moléculas empleadas para la elaboración de estos dispositivos. Con este hecho, la actual tecnología del silicio, tal vez en un futuro muy próximo, pueda ser sustituida por la tecnología a base de los materiales orgánicos^[9].

Se estudiaron las propiedades eléctricas en polarización directa y polarización inversa con una configuración monocapa ITO/Película orgánica/Al, lo cual se describió en el procedimiento experimental.

La Figura 57 muestra la gráfica corriente-voltaje para el diodo ITO/M1A/Al en polarización directa e inversa. Puede observarse que no aparece el intervalo de inducción típico de un diodo semiconductor sino más bien hay un comportamiento de un dispositivo conductor (ver anexo) donde el voltaje es directamente proporcional a la densidad de corriente en el intervalo de voltajes entre -0.5 y +1.0 eV. Se piensa que este comportamiento es el resultado de la combinación directa entre los electrodos (ITO y aluminio). De acuerdo al estudio morfológico la película no es discontinua es decir no hay hoyos, sin embargo la coexistencia de los cristales con la parte amorfa da lugar a mucha variación en el espesor por lo que probablemente en ciertos puntos de la película esta sea demasiado delgada y permita una penetración del aluminio al momento de su evaporación con consecuente contacto directo con el ánodo. Como comentarios finales, el punto de

saturación no se presentó hasta los 100V y 49.2 mA/cm² y no se apreciaron propiedades de electroluminiscencia.

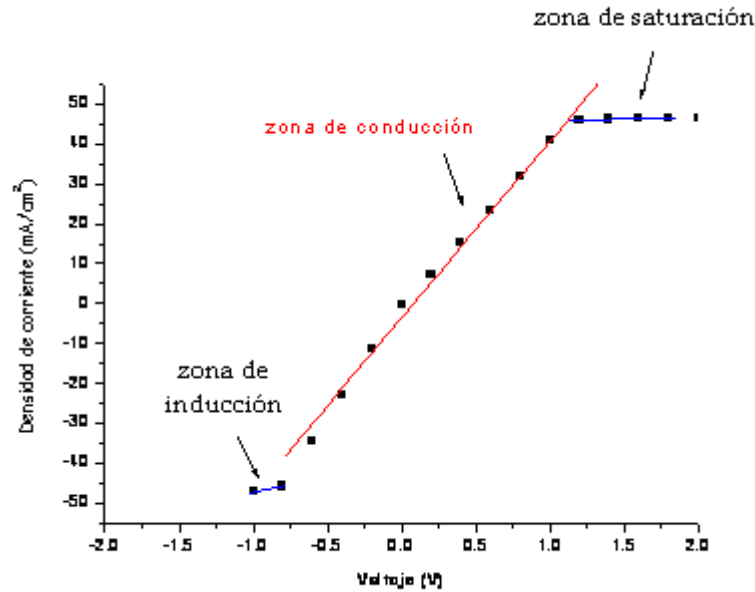


Figura 57. Perfil de densidad de corriente-voltaje para el diodo M1A.

La Figura 59 muestra la gráfica corriente-voltaje para el diodo monocapa ITO/M1AMec/Al en polarización directa. Este dispositivo muestra un comportamiento típico de un diodo semiconductor pues presenta los tres intervalos característicos (ver anexo): intervalo de inducción que va de 0-1.7V, intervalo estático de 1.7-3V y un intervalo de saturación que comienza a los 3V. La falla del dispositivo ocurrió por saturación con un voltaje de 20V y una corriente de 47.2 mA/cm².

Por su parte, en polarización inversa, el dispositivo ITO/M1AMec/Al alcanza rápidamente la saturación de corriente la cual no cambia con el aumento del voltaje negativo hasta que aparece su punto de falla (-1.4 V y 0.32 mA/cm²).

Aunque no se apreciaron propiedades electroluminiscentes, es notorio que la respuesta en polarización directa e inversa señala que el comportamiento eléctrico de ITO/M1AMec/Al se asemeja al de un diodo rectificador^[10].

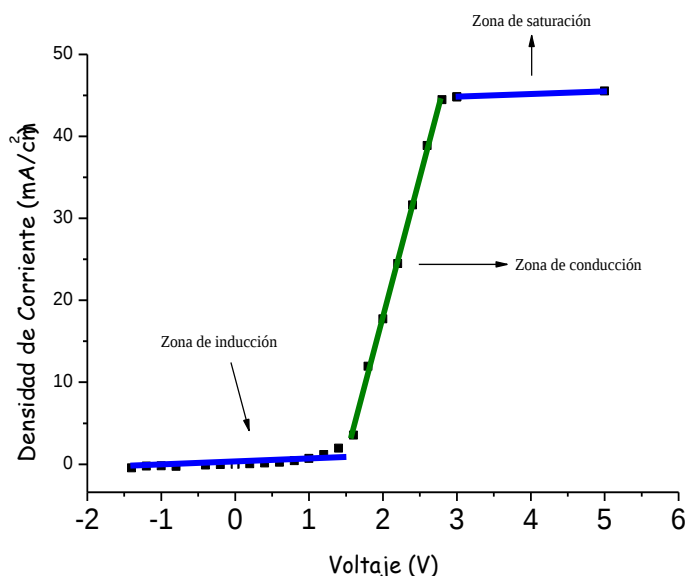


Figura 58. Gráficas densidad de corriente-voltaje para el diodo M1AMec.

4.5.- REFERENCIAS

- 1.-F. Liang, J. Chen, Y. Cheng, L. Wang, D. Ma, X. Jing and F. Wang, *J. Mater. Chem.* 13 (2003) 1392.
- 2.-a) F. Cherioux and P. Audebert, *Chem. Mater.*, 10 (1998) 1984. b) A.J. Attias, C. Cavalli, B. Bloch, N. Guillou and C. Noël, *Chem. Mater.*, 11 (1999) 2057.
- 3.-Hectór Barrientos Rodríguez Tesis Doctoral: "Nuevos oligómeros y polímeros 2,5-Bis(Alcoxi)Arilenetinilenos para aplicaciones en optoelectrónica, un estudio desde la caracterización fisicoquímica hasta la elaboración de diodos electroluminiscentes." Centro de Investigaciones en Química Aplicada, Saltillo, Coahuila (2005).
- 4.- D. R. Askeland, *La Ciencia e Ingeniería de los Materiales*, Editorial Iberoamérica. México (1997), pp. 399-433.

- 5.- J. R. Lakowicz, *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, 2da. edición, Kluwer Academic Plenum Publishers, E. U. A. (1999), pp. 1-8, 185-198.
- 6.- E. Arias, J. Le Moigne, T. Maillou, D. Guillon, I. Moggio, B. Geffroy, *Macromolecules* 36 (2003) 3570.
- 7.- A. J. Hudson y M. S. Weaver, *Organic Electroluminescence*, en: "Functional Organic and Polymeric Materials", Edit. por T. H. Richardson, John Wiley & Sons (2000) pp. 365-398.
- 8.- William C. Noffatt, George W. Pearsall, John Wulf; "Introducción a la ciencia de los materiales". Volumen I. Estructura , Capítulo 6: Formas y distribuciones de las fases en los sólidos. pp. 125-147.
- 9.- W. Brütting, S. Berleb, A. G. Mückl, *Organic Electronics* 2 (2001) 1.
- 10.- R. L. Boylestad y L. Nashelsky, *Electrónica: teoría de circuitos*, 6^{ta}. Ed. Pearson Education, Mexico (2002).

CAPITULO 5: CONCLUSIONES Y TRABAJO A FUTURO

5.1.- CONCLUSIONES

- En este proyecto de tesis se logró obtener las moléculas conjugadas nombradas **2,2'-(1,4-fenilendivinilen)bisquinolina** y **2,2'-(2,5-bis(octiloxi)-1,4-fenilendivinilen)bisquinolina** por síntesis convencional (M1 y M1A) y por mecanosíntesis (M1Mec y M1AMec), mediante la reacción de condensación de Knoevenagel entre el tereftaldehído y la quinaldina para el caso de M1 y M1Mec y entre el 2,5-bis(octiloxi)tereftaldehído y la quinaldina para el caso de M1A y M1AMec.
- Por mecanosíntesis se obtienen en ambos pares de reacciones los mejores rendimientos, con menor tiempo de reacción y sin el empleo de atmósfera inerte.
- Las propiedades ópticas intrínsecas de las moléculas analizadas por espectroscopia UV-Vis y fluorescencia en solución de cloroformo no se ven afectadas por la ruta de síntesis utilizadas siendo iguales las de M1 a las de M1Mec así como las de M1A a las de M1AMec (evaluando solo el pico máximo de absorción y emisión).
- Los espectros UV-Vis en solución presentan una banda debida a las transiciones π de la conjugación con máximo a 380 nm para M1 y M1Mec y a 420 nm para M1A y M1AMec. El desplazamiento de 40 nm se atribuye al efecto electrón-donador de las cadenas alifáticas en el anillo fenilenvinilenico de las moléculas M1A y M1AMec. Cabe resaltar que para estas últimas el espectro presenta un aspecto típicamente excitónico que indica un elevado grado de orden molecular. Todas las moléculas emiten, con máximo a 420 nm para las moléculas no sustituidas y a 480 nm para M1A y M1AMec. El rendimiento cuántico es muy elevado para todas las moléculas con un mayor valor para las sustituidas que resultan ser las más atractivas para una posible aplicación en diodos electroluminiscentes.

- Las moléculas M1 y M1Mec, con el anillo fenilenvinilidenico no sustituido presentan baja solubilidad lo cual lleva a películas de bajo espesor y no homogéneas a simple ojo por lo que sus propiedades ópticas y morfológicas no se analizaron.
- La introducción de las largas cadenas alifáticas en el anillo central fenilenvinilidenico permite incrementar la solubilidad de las moléculas hasta 20 mg/ml permitiendo elaborar nanopelículas con el espesor adecuado para la construcción de diodos electroluminiscentes (alrededor de 100 nm).
- La caracterización óptica y morfológica de las películas de M1A y M1AMec demuestra que, si bien la ruta de síntesis no influye en las propiedades intrínsecas en solución, tiene un efecto en el acomodo supramolecular de las moléculas en estado sólido. De acuerdo al análisis por microscopia óptica en luz polarizada y AFM, la película de M1AMec presenta una morfología cristalina de tipo esferulítico con las esferulitas homogéneamente distribuidas en toda la superficie. Por el contrario, la muestra de M1A presenta una combinación de cristales fibrilares con una película amorfa. La caracterización por microscopia confocal en modo de fluorescencia nos indica que la emisión se debe principalmente a los cristales. Como consecuencia, obtenemos un elevado rendimiento cuántico de fotoluminiscencia de hasta 0.40 para la película de M1AMec medido en varios puntos mientras que para la muestra de M1A se obtiene 0.24 en un punto (posiblemente donde se concentran los cristales) y nulo en otro (parte amorfa).
- De acuerdo al análisis de las propiedades eléctricas de las moléculas, el oligómero M1A muestra un comportamiento semejante al de un dispositivo conductor debido posiblemente a que existe una combinación directa entre los electrodos por la baja homogeneidad de la muestra, sin embargo la respuesta del dispositivo elaborado a partir del oligómero M1AMec, es de

gran interés debido a que su comportamiento es semejante al de un diodo semiconductor rectificador.

Finalmente, en este trabajo de tesis se reporta por primera vez la síntesis por *mecanosíntesis* de moléculas orgánicas conjugadas altamente fluorescentes por la combinación de la unidad fenilenvinilidenica con las quinolinas las cuales tienen alto potencial de aplicación en diodos semiconductores eletroluminiscentes. Los resultados arrojados en este trabajo demuestran que si bien la ruta de síntesis no afecta la pureza y estructura química de las moléculas (lo cual da lugar a las mismas propiedades ópticas en solución para las moléculas sintetizadas por mecanosíntesis y por síntesis convencional), ésta tiene efecto en las propiedades en estado sólido llevando a una mayor cristalinidad en el caso de las películas de la molécula M1AMec lo cual favorece el rendimiento cuántico de las muestras. Se puede afirmar por lo tanto que por lo menos para las moléculas bis(fenilenviniliden)quinolinas estudiadas en este trabajo, *la mecanosíntesis resulta ser un método sintético mas ventajoso a dar los productos con mayor rendimiento, con menor tiempo de reacción, sin atmósfera inerte y con propiedades en estado sólido mas atractivas para la aplicación en optoelectrónica.*

5.2.- TRABAJO A FUTURO

Como se mencionó anteriormente la mecanosíntesis lleva a películas con mayor grado de cristalinidad lo cual suponemos se deba a diferente acomodo molecular y supramolecular en estado sólido con respecto a la molécula M1A sintetizada por método convencional. Sin embargo en esta tesis, con el afán de llegar a un dispositivo optoelectrónico, no se llevó a cabo la caracterización fisicoquímica en estado sólido por lo que entre las actividades futuras a realizar es necesario considerar;

- DSC, TGA y rayos X de las moléculas y con base a estos resultados plantear un modelo molecular.

Así mismo las pruebas de diodos fueron preliminares, se realizaron en condiciones de laboratorio (y no de atmósfera controlada), ni se buscaron los electrodos ideales ya que no se conocían los valores HOMO-LUMO de las moléculas. De allí que otras actividades que se llevaran a cabo en la continuación del trabajo son;

- Estudio de las propiedades electroquímicas por voltametría cíclica para determinar los valores HOMO-LUMO.
- Con base a esto, evaluar la posibilidad de construir diodos con otros electrodos con función de trabajo más afines a los niveles HOMO-LUMO o bien construir diodos multicapas y de esta forma favorecer la electroluminiscencia.
- Tomar en cuenta la posibilidad de elaborar las películas de M1 y M1Mec, que son poco solubles, por evaporación térmica y desarrollar de esta forma los diodos de estos materiales.
- Realizar la síntesis de una familia de moléculas homologas a las M1A por ejemplo pentámero, heptámero etc. para estudiar el efecto de la conjugación en el desempeño del dispositivo así como confirmar las propiedades en estado sólido que parece impartir la mecano-síntesis.