

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA.



***“SÍNTESIS DE DOS POLÍMEROS LUMINISCENTES
Y SU APLICACIÓN EN LA CONSTRUCCIÓN DE
OLED´S”***

TESIS

**PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRO EN CIENCIAS DE LA INGENIERÍA MECÁNICA
CON ESPECIALIDAD EN MATERIALES**

PRESENTA:

L.Q.I. REYNALDO ESQUIVEL GONZÁLEZ.

SAN NICOLÁS DE LOS GARZA N.L.

ENERO 2009

FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO

Los miembros del comité de tesis recomendamos que la tesis “*SÍNTESIS DE DOS POLÍMEROS LUMINISCENTES Y SU APLICACIÓN EN LA CONSTRUCCIÓN DE OLED’S*” realizada por el alumno REYNALDO ESQUIVEL GONZÁLEZ, con número de matrícula 1100527, sea aceptada para su defensa como opción al grado Maestro en Ciencias de la Ingeniería Mecánica con Especialidad en Materiales.

El Comité de Tesis

Asesor

Dr. Virgilio Ángel González González

Asesor Externo

Dr. Eduardo Manuel Arias Marín

Revisor

Dr. Antonio García Loera

Vo.Bo.

Subdirector de la División de Estudios de Posgrado

San Nicolás de los Garza, N.L. Enero 2009

INDICE

| | |
|--|-----|
| Lista de figuras..... | iii |
| Lista de tablas..... | vi |
| Resumen..... | 1 |
| 1 Introducción | |
| 1.1 Antecedentes..... | 5 |
| 1.2 Luminiscencia en los materiales poliméricos..... | 11 |
| 1.3 Conducción Eléctrica en los materiales..... | 14 |
| 1.4 Espín del electrón..... | 20 |
| 1.5 Estados excitados singulete/triplete..... | 21 |
| 1.6 Funcionamiento de los Diodos Orgánicos Luminiscentes | 22 |
| 1.7 Condensación aldólica..... | 26 |
| 1.8 Intercambio halógeno-litio..... | 27 |
| 1.9 Adición de carbonílo..... | 30 |
| 1.9.1 Estado del Arte..... | 31 |
| 2 Enfoque de la tesis. | |
| 2.1 Objetivo general..... | 32 |
| 2.2 Objetivos específicos..... | 32 |
| 2.3 Hipótesis..... | 33 |
| 3 Metodología experimental. | |
| 3.1..Material, equipo y reactivos..... | 35 |
| 3.1.1 Disolventes..... | 36 |
| 3.1.2 Material utilizado..... | 37 |

| | |
|--|----|
| 3.2. Procedimiento experimental..... | 38 |
| 3.2.1. Síntesis del monómero 9,9-dihexil-2,7-fluorenodialdehído..... | 38 |
| 3.2.2. Síntesis del poli (4-metil-1-(9,9-dihexil-7-metil-9H-fluoren-2-il) penta-1,4-dien-ona)..... | 39 |
| 3.2.3. Síntesis del poli(4-metil-1-fenil-1,4-dien-ona)..... | 39 |
| 3.3 Caracterización | |
| 3.3.1. Caracterización Estructural..... | 40 |
| 3.3.2. Caracterización óptica..... | 43 |
| 3.3.3. Caracterización electroquímica..... | 44 |
| 3.3.4. Construcción de los Diodos orgánicos luminiscentes..... | 47 |
| | |
| 4 Resultados y discusiones. | |
| 4.1.1. Caracterización estructural..... | 50 |
| 4.1.2. Caracterización óptica..... | 60 |
| 4.1.3. Caracterización electroquímica..... | 66 |
| 4.1.4. Construcción de los Diodos orgánicos luminiscentes..... | 85 |
| | |
| 5 Conclusiones y trabajo a futuro. | |
| 5.1 Conclusiones..... | 88 |
| 5.2 Trabajo a futuro..... | 90 |
| | |
| 6 Bibliografía. | |
| 6.1 Referencias..... | 92 |

Lista de figuras.

| | |
|---|----|
| Figura 1. Estructura química del antraceno..... | 3 |
| Figura 2. Configuración de la celda y estructuras moleculares..... | 4 |
| Figura 3. Reacción de síntesis del poli(3,3'-bicarbazil-N,N')octano..... | 6 |
| Figura 4. Espectros de emisión de monomero a) y polímero b) sintetizado | |
| Figura 5. Síntesis del poli(p-feniletileno)-alt-(m-feniletileno)..... | 7 |
| Figura 6. Espectros de emisión correspondientes al poli(p-feniletileno -alt-(m-feniletileno) a diferentes concentraciones en THF..... | 7 |
| Figura 7. Estructura Química del poli[1-fenil-5-(a-naftoxy)penteno]..... | 8 |
| Figura 8. Espectros de fotoluminiscencia y Electrolumiscencia del PFNP...8 | |
| Figura 9. Reacción de Polimerización del polifluoreno..... | 9 |
| Figura 10. a) Estructura del oligómero obtenido por condensación aldólica del 2,5- bis-(octiloxi) tereftaldehído con la acetona, b) fotoluminiscencia oligómero, (excitación con luz de 350 nm)..... | 11 |
| Figura 11. Bandas de Conducción y de valencia características de los materiales..... | 12 |
| Figura 12. Mecanismo de emisión de los materiales..... | 12 |
| Figura 13. Esquema de valores de conductividad de los materiales..... | 14 |
| Figura 14. Esquema de un electrón antes y después de saltar de la banda de valencia a la banda de conducción..... | 17 |
| Figura 15. Estructura de un semiconductor tipo N y P..... | 20 |
| Figura 16. Configuración de un OLED de doble capa..... | 22 |
| Figura 17. a) Configuración de OLED HC emisivo b) configuración OLED EC emisivo..... | 23 |
| Figura 18. Mecanismo de Electroluminiscencia en un material polimérico...25 | |
| Figura 19. Mecanismo de la reacción de condensación aldólica..... | 27 |

| | |
|--|----|
| Figura 20. Reacción de intercambio halógeno-litio..... | 27 |
| Figura 21. Posible mecanismo de reacción de intercambio halógeno -litio..... | 29 |
| Figura 22. Mecanismo de sustitución sugerido..... | 30 |
| Figura 23. Reacción de adición de carbonilo..... | 30 |
| Figura 24. Tipos de estiramientos en el grupo metilo..... | 40 |
| Figura 25. Trazo de la tangente para el cálculo del band gap óptico..... | 43 |
| Figura 26. Sistema limpieza de los sustratos..... | 48 |
| Figura 27. Spin coating utilizado para la deposición polimérica..... | 49 |
| Figura 28. Diodo Orgánico terminado..... | 49 |
| Figura 29. Espectro de infrarrojo correspondiente al poli(4-metil-1-fenil penta-1,4-dien-ona)..... | 50 |
| Figura 30. Espectro de Infrarrojo correspondiente al poli (4-metil-1- (9,9-dihexil-7-metil-9H-fluoren-2-il) penta-1,4-dien-ona)..... | 52 |
| Figura 31. Espectro de resonancia magnética nuclear del monómero..... | 54 |
| Figura 32. Espectro 1HRMN de <i>poli (4-metil-1-(9,9-dihexil-7-metil-9H- fluoren-2-il) penta-1,4-dien-ona)</i> | 56 |
| Figura 33. Espectro ¹ H RMN del poli(4-metil-1-fenilpenta-1,4-dien- ona)..... | 57 |
| Figura 34. Estructura propuesta para el poli(4-metil-1-fenilpenta-1,4- dien-ona)..... | 58 |
| Figura 35. Espectro de RMN ¹³ C del poli(4-metil-1-fenilpenta-1,4-dien -ona)..... | 59 |
| Figura 36. Espectro de RMN ¹³ C derivado del <i>poli (4-metil-1-(9,9-dihexi l-7-metil-9H-fluoren-2-il) penta-1,4-dien-ona)</i> | 60 |
| Figura 37. Espectro de UV-Vis del <i>poli (4-metil-1-(9,9-dihexil-7-metil- 9H-fluoren-2-il) penta-1,4-dien-ona)</i> | 62 |
| Figura 38. Espectro de UV-Visible correspondiente al poli(4-metil-1-fenil penta-1,4-dien-ona)..... | 63 |
| Figura 39. Desplazamiento Stokes del poli(4-metil-1-fenilpenta-1,4-dien -ona)..... | 65 |

| | |
|--|----|
| Figura 40. Desplazamiento Stokes del poli (4-metil-1-(9,9-dihexil-7-metil-9H-fluoren-2-il) penta-1,4-dien-ona)..... | 65 |
| Figura 41. Voltagrama del poli(4-metil-1-fenilpenta-1,4-dien-ona)..... | 67 |
| Figura 42. Voltagrama cíclico correspondiente al poli (4-metil-1-(9,9-dihexil-7-metil-9H-fluoren-2-il) penta-1,4-dien-ona)..... | 68 |
| Figura 43. Cromatograma de los reactivos y del producto PBT ₁ | 70 |
| Figura 44. Cromatogramas correspondientes al diseño BTt..... | 74 |
| Figura 45. Cromatogramas correspondientes al diseño BTv..... | 78 |
| Figura 46. Cromatogramas correspondientes al diseño FBD..... | 81 |
| Figura 47. Cromatogramas correspondientes al diseño FBv..... | 83 |
| Figura 48 a. Perfil I vs V del poli(4-metil-1-fenilpenta-1,4-dien-ona)..... | 85 |
| Figura 48 b. Perfil I vs V del polifluoreno..... | 86 |

Lista de tablas.

| | |
|--|----|
| Tabla 1. Valores de K de equilibrio para el Ph-I con diversos organo lítios..... | 28 |
| Tabla 2. Reactivos utilizados..... | 35 |
| Tabla 3. Disolventes utilizados en el presente trabajo..... | 36 |
| Tabla 4. Bandas de absorción en el infrarrojo..... | 51 |
| Tabla 5. Bandas de absorción en el infrarrojo..... | 52 |
| Tabla 6. Bandas de Absorción en el infrarrojo..... | 63 |
| Tabla 7. Valores calculados a partir de UV-Vis..... | 69 |
| Tabla 8. Valores electroquímicos calculados..... | 71 |
| Tabla 9. Valores de M_w y polidispersidad de PB ₁ | 72 |
| Tabla 10. Diseño experimental para la variable tiempo de reacción..... | 73 |
| Tabla 11a. Valores de M_w y polidispersidad del diseño BTt..... | 75 |
| Tabla 11b. Valores de unidad repetitiva calculados..... | 76 |
| Tabla 12. Diseño de experimentos BTv..... | 76 |
| Tabla 13a. Valores de M_w y polidispersidad para el diseño BTv..... | 78 |
| Tabla 13 b Valores de unidad repetitiva calculados..... | 79 |
| Tabla 14. Diseño experimentos BFD..... | 80 |
| Tabla 15a. Valores de M_w y polidispersidad para el diseño BFD..... | 81 |
| Tabla 15b. Valores calculados de unidades repetitivas..... | 82 |
| Tabla 16. Diseño experimentos FBv..... | 82 |
| Tabla 17a. Valores de M_w y polidispersidad obtenidos en el diseño BFv..... | 84 |
| Tabla 17b. Valores calculados de unidades repetitivas..... | 84 |
| Tabla 18. Valores de conductividad calculados..... | 87 |

Resumen

La síntesis de polímeros que presentan el fenómeno de EL (electroluminiscencia) han captado la atención de la comunidad científica dentro de la última década. Y es por esta razón que se han diseñado un sinnúmero de reacciones y rutas orgánicas para la obtención de estas novedosas moléculas. La principal aplicación de los polímeros radica en la construcción de OLED's (Diodos Orgánicos Luminiscentes , celdas fotovoltaicas y resistores. El considerable desarrollo logrado en años recientes se ha enfocado en la búsqueda de nuevas configuraciones para la construcción de diodos orgánicos luminiscentes (OLED's) y en la aplicación de una gran variedad de rutas sintéticas para la obtención de novedosos aductos orgánicos que además de presentar buenas propiedades ópticas, estos deben ser capaces de emitir fotones del rango energético 1.5 a 3.5 eV como resultados de sus procesos Oxido/ Reducción. Una de las principales ventajas de este tipo de moléculas, es su buena solubilidad en disolventes comunes (THF, DMSO, CHCl₃), lo cual implica un fácil procesamiento de este tipo de materiales , así como la capacidad de construir sistemas dispositivos en sustratos flexibles. En la última década se han desarrollado diversas rutas de síntesis orgánica para la obtención de estos aductos, siendo una de las más novedosas la reacción de condensación aldólica catalizada en medio básico. En el presente trabajo se realizó la síntesis de un polímero y de un co-polímero con la finalidad de conocer su aplicabilidad en la construcción de dispositivos orgánicos luminiscentes.

Capítulo 1.

1.Introducción

Fue a principios del siglo 20 cuando se dio la aparición del tubo de rayos catódicos,(Cathode Ray Tubes), permitiendo así el desarrollo de nuevos inventos que llevaron a la creación de televisores y pantallas visuales .El uso de estos sistemas electrónicos tuvo un fuerte impacto en el mercado internacional , creándose así un nicho industrial importante. El avance tecnológico se considero lento a principios de los años 90,esto, frente a la gran demanda de pantallas de menores tamaños y de menores necesidades energéticas, lo que dio lugar a la creación de pantallas LCD (Liquid Crystal Display) y de Plasma. Sin embargo el periodo de vida de estas pantallas se considera relativamente corto. En la actualidad se han desarrollado sistemas emisores de luz,llamados OLED's (Diodos Orgánicos Luminescentes), estos sistemas utilizan 2 electrodos los cuales inyectarán huecos y electrones necesarios para una recombinación electrónica la cual se dará en un polímero orgánico y finalmente la liberación de un fotón en alguna de las regiones del espectro visible.

Periodos de vida largos, buen rendimiento cuántico y bajas demandas energéticas para su funcionamiento, son solo algunas de las características de un OLED. Los polímeros orgánicos que se utilizan para la construcción de diodos orgánicos

Introducción

deben de poseer una alta conjugación dentro de sus estructura molecular, es decir un alto número de dobles enlaces y anillos aromáticos, para favorecer el fenómeno de luminiscencia.

El fenómeno de electroluminiscencia en una molécula orgánica, fue observado por primera vez en el año de 1962 por el investigador y profesor M.Pope. et col.¹. Con esta investigación demostró la luminiscencia en cristales de Antraceno con pequeñas impurezas de tetraceno (10^{-1} % mol). Los cristales fueron preparados por métodos de sublimación ó desde una solución de la moléculas y el tamaño de los cristales fue del orden de 10-20 mm. La configuración de las celdas utilizadas para los ensayos de luminiscencia consistieron en dos electrodos de pasta de plata (base epóxica) y una segunda configuración fue realizada con soluciones de 0.1 M de NaCl como electrodos. Los resultados demuestran la aplicación de voltajes superiores a los 400 V para que la molécula presentara electroluminiscencia en el vacío.

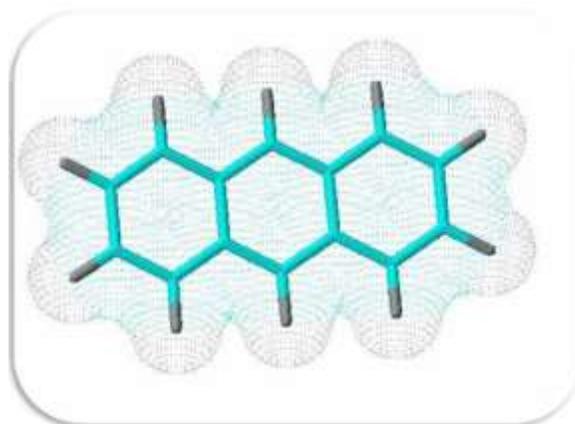


Figura 1 Estructura química del antraceno

Introducción

Durante la década de los setenta se realizaron numerosos trabajos en los cuales se buscó reducir los voltajes aplicados en sistemas electroluminiscentes ^{2,3 y 4}. Pero el resultado fue la aplicación de voltajes cerca a los 100 V. Y fue necesario esperar hasta 1982 para que Dresner y col.⁵ utilizaran diversos materiales en forma de película obtenidas mediante evaporación, y lograr voltajes por debajo de los 30 V, sin embargo el rendimiento cuántico fue de solamente 0.05 %, debido posiblemente a la ineficiente inyección electrónica. Este avance estimuló el interés industrial en este tipo de tecnologías y la compañía Kodak Company describió el funcionamiento del primer diodo que demandaba solamente 5 V para su funcionamiento. ⁶. La compañía Kodak reportó la síntesis y aplicación de un complejo organo-metálico, el cual presentó propiedades superiores de electroluminiscencia. Este fenómeno pudo ser conducido utilizando bajas voltajes dc para obtener altas intensidades. El sistema consiste en dos capas orgánicas y un material conductor monopolar.

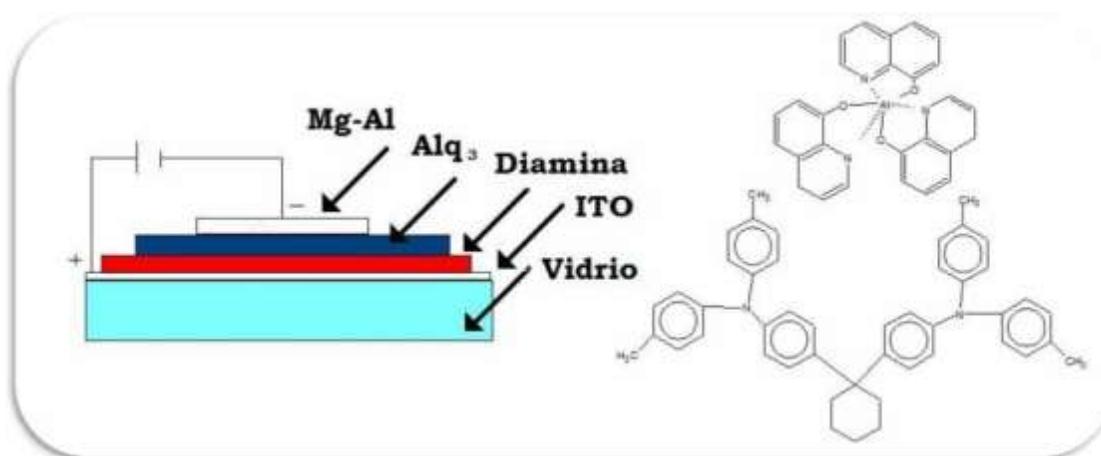


Figura 2 . Configuración de la celda y estructuras moleculares.

Antecedentes.

La primer capa tiene un espesor aproximado de 750 Å, y se trata de una diamina aromática, después se deposita una capa de 600 Å de la hidroxiquinolina aluminio y finalmente en la parte superior una aleación de Mg-Ag con una relación de radio atómico de 10:1. La aleación se depositó a vacío 10^{-5} Torr.

El diodo pudo ser operado en continuo dc, las curvas de I vs V demuestran que el funcionamiento del diodo es independiente del espesor de la capa de la diamina, pero total mente dependiente del espesor del Alq₃, lo cual sugiere que el bias voltaje ocurre en su mayor parte en la capa de Alq₃. El diodo puede ser dirigido a intensidades muy altas con voltajes de 10 V. La eficiencia cuántica externa fue de 1 % y el espectro de Electroluminscencia mostro emisión máxima a 550 nm correspondiente al color verde.

1.1 Antecedentes

La síntesis de polímeros con propiedades opto-eletrónicas fue motivo de un premio Nobel en química en el año de 2000 para los investigadores Alan J. Heeger de la Universidad de California, Alan G. MacDiarmid de la Universidad de Pennsylvania y Hideki Shirakawa de la Universidad de Tsukuba por su dedicada investigación en estas moléculas orgánicas, es por eso que se considera una línea de investigación bastante novedosa.

Antecedentes.

Se reportó la síntesis de una molécula polimérica en el año de **2002 por E. Cloutet y col.**⁵ este polímero se sintetizó a partir del monómero α - ω -bis-N-(carbazolil)octano utilizando una reacción de condensación en presencia de tricloruro de hierro y un agente terminador. El polímero resultante fue el poli(3,3'-bicarbazil-N,N')octano, soluble en los disolventes comunes y con una gran capacidad de formar películas de dimensiones nanométricas.

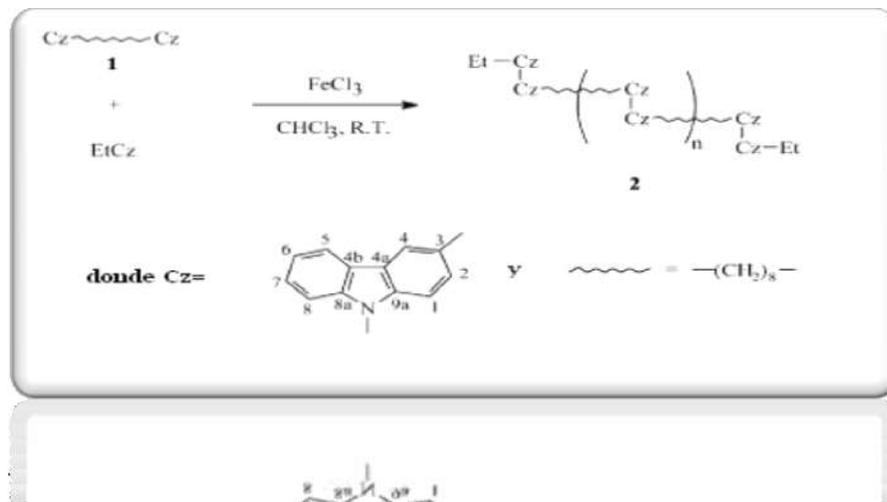


Fig. 3 Reacción de síntesis del poli(3,3'-bicarbazil-N,N')octano.

Los espectros de luminiscencia de emisión revelan longitudes de onda máxima alrededor de 450 nm correspondiente al color azul, se realizó una comparación entre el monómero y el polímero y se aprecia una diferencia de 150 nanómetros. Este polímero se considera para la construcción de OLED's ya que con facilidad se pueden construir películas nanométricas sobre sustratos de vidrio recubiertos con ITO.

Antecedentes.

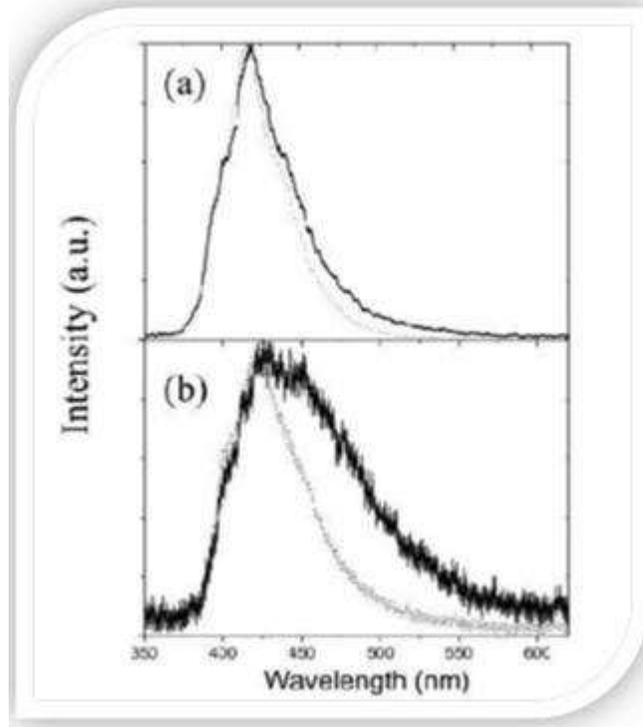


Fig. 4 Espectros de emision de monomero a) y polímero b) sintetizado.

En el año de 2004 J. Li y col. realizaron la síntesis vía acoplamiento de Heck y evaluación de propiedades ópticas del polímero poli(p-feniletileno)-alt-(m-feniletileno)⁶, el cual en su estructura cuenta con 2 tipos de grupos cromóforos.

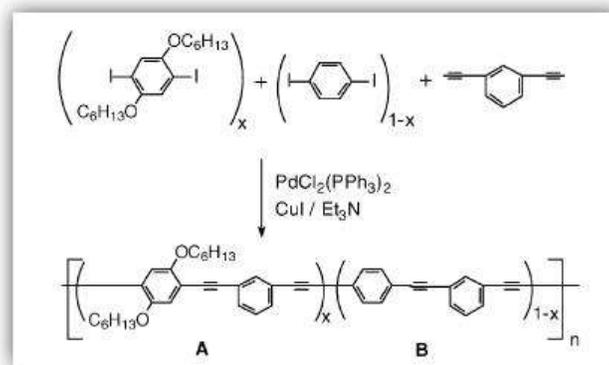


Fig. 5 Síntesis del poli(p-feniletileno)-alt-(m-feniletileno).

Antecedentes.

El espectro óptico demuestra picos de emisión correspondientes a grupos cromóforos de baja energía a 450 nm, esto debido a la transferencia de energía intramolecular, además de un pico muy débil de emisión ubicado a 350 nm.

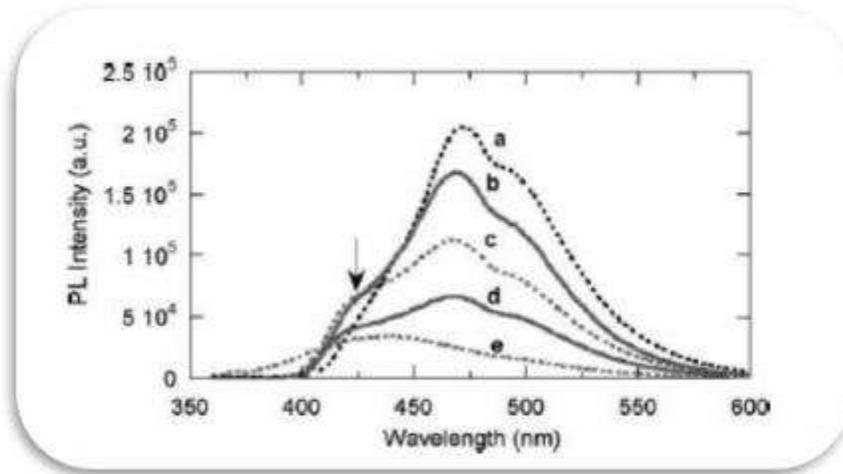


Fig. 6 Espectros de emisión correspondientes al poli(p-feniletileno)-alt-(m-feniletileno) a diferentes concentraciones en THF.

En el año de 2002 Z. Xie y col.⁷ lograron la síntesis de un poliacetileno sustituido con grupos cromóforos naftaleno, el poli[1-fenil-5-(a-naftoxy)penteno].

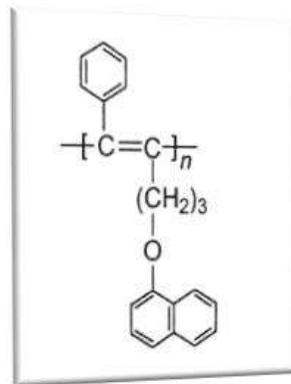


Fig.7 Estructura Química del poli[1-fenil-5-(a-naftoxy)penteno].

Antecedentes.

En soluciones diluidas de THF emite a 460 nm correspondiente al color azul, su rendimiento cuántico es de 0.1%, este resultado puede ser comparado con el del poli(1-fenil-1-octeno), su eficiencia de corriente fue de 0.038 cd/A y 30 cd/m², por su buen rendimiento cuántico el PFNP fue evaluado como diodo orgánico luminiscente, su configuración fue: ITO/(1):PFNP/bathocuproine/Alq3/LiF/Al. El espesor de la película polimérica utilizada fue del rango de 20-41 nm, la cual se construyó por “spin coating”.

La longitud de onda de emisión del diodo orgánico estuvo alrededor de 468 nm correspondiente también al color azul, dado que los espectros de electroluminiscencia y fotoluminiscencia fueron prácticamente los mismos.

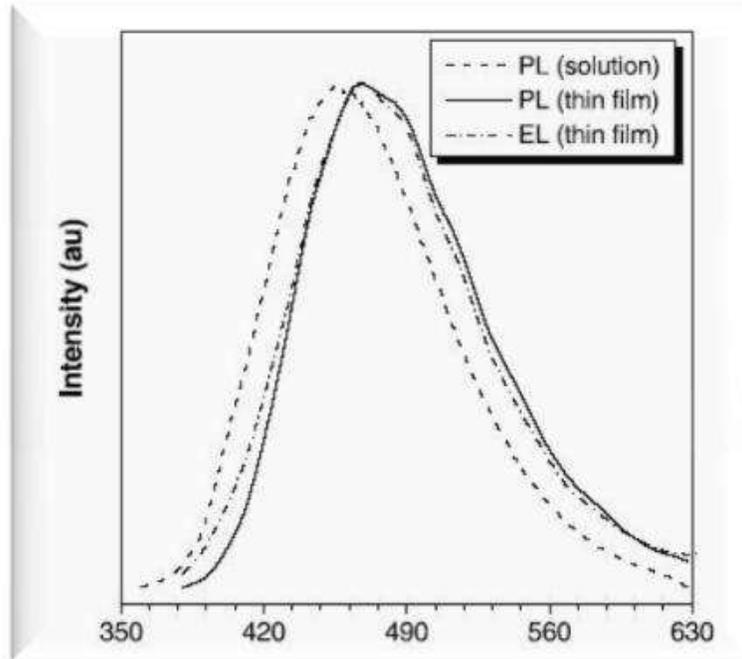


Fig. 8 Espectros de fotoluminiscencia y Electroluminiscencia del PFNP

Antecedentes.

Finalmente en las curvas densidad de corriente vs. Voltaje se detectan incrementos considerables de la densidad de corriente al orden de 24 V esto tal vez debido al largo tiempo de exposición de la muestra.

En el año de 2002 A. Charas y col.⁸ publicaron la síntesis de un polifluoreno con segmentos de fenileno y tiofeno vía polimerización de Suzuki, la molécula fue caracterizada óptica y electroquímicamente con el fin de observar su posible aplicación en la construcción de dispositivos electroluminiscentes.

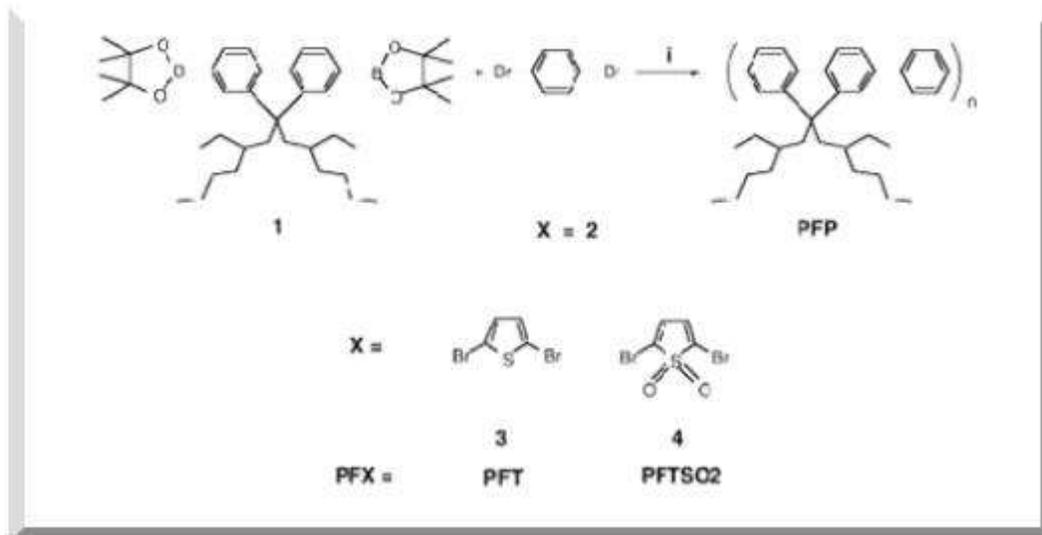


Fig. 9 Reacción de Polimerización del polifluoreno.

Se realizó la construcción y evaluación de sistemas luminiscentes utilizando configuraciones ITO/polímero/Ca la eficiencia del diodo estuvo alrededor de 0.012 % además de mostrar buena resistencia óptica. **En el año de 2003 R. Cabriales y col.⁹** llevaron a cabo la síntesis de un polímero que destaca por su gran luminiscencia, en esta reacción se partió inicialmente del tereftaldehído y acetona,

Antecedentes.

pero el compuesto que se obtuvo no fue soluble en los solventes comunes, por lo cual también se llevó a cabo la reacción con un tereftaldehído sustituido, el 2,5-bis-(octiloxi)-tereftaldehído.

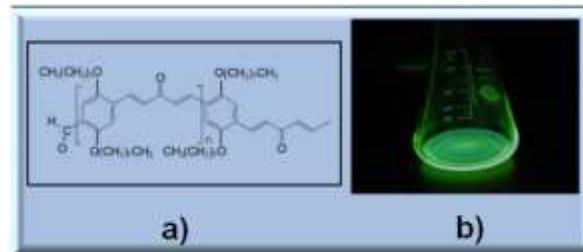


Fig. 10 a) Estructura del oligómero obtenido por condensación aldólica del 2,5-bis-(octiloxi) tereftaldehído con la acetona, b) fotoluminiscencia oligómero, (excitación con luz de 350 nm).

1.2 Luminiscencia en los materiales poliméricos

Los polímeros orgánicos que dentro de su estructura química presentan insaturaciones covalentes alternadas se denominan *polímeros orgánicos conjugados*, por otro lado, el fenómeno de *luminiscencia* se puede definir como un proceso en el cual los electrones de valencia de un determinado material, son promovidos a niveles superiores como resultado de una excitación electrónica, y después a su regreso a un estado basal ocurre un proceso de emisión en alguna de las regiones del espectro visible¹⁰. Los fenómenos electroquímicos en este tipo de moléculas pueden generar cambios en las propiedades eléctricas, como consecuencia del movimiento electrónico en los orbitales HOMO y LUMO¹¹, los cuales pueden ser comparados fácilmente con las bandas de conducción y de valencia (ver figura 11), que están presentes en todos los materiales.

Antecedentes.

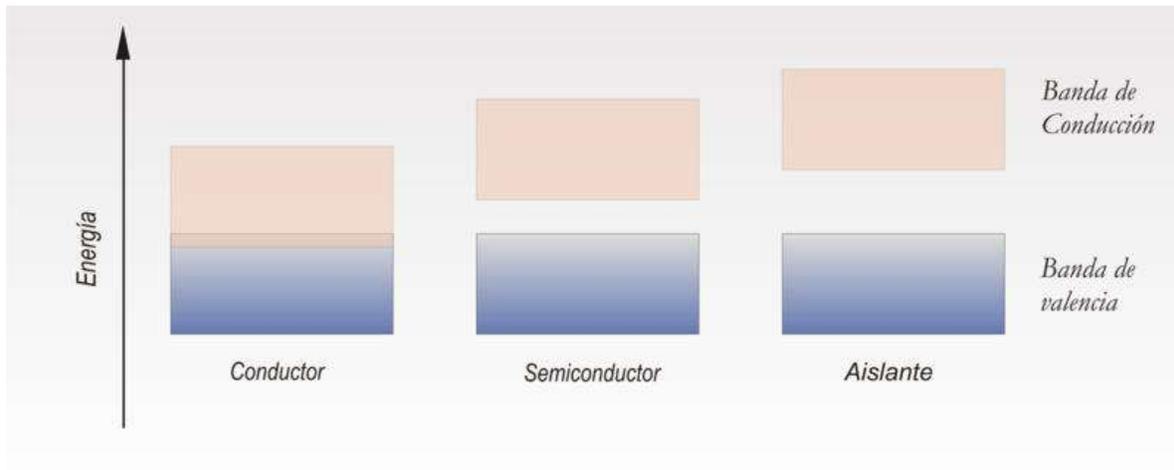


Fig. 11 Bandas de Conducción y de valencia características de los materiales.

El mecanismo de las estructuras de las bandas se ve afectado por el movimiento electrónico, la primera etapa se trata de la estabilidad de los niveles energéticos en el estado basal, después estos niveles energéticos se cargan positiva ó negativamente seguido de una oxidación/reducción electroquímica, el decaimiento de estos niveles excitados provoca un fenómeno de emisión el cual se debe a la desexcitación en el estado excitado *singulete*¹². Figura.12

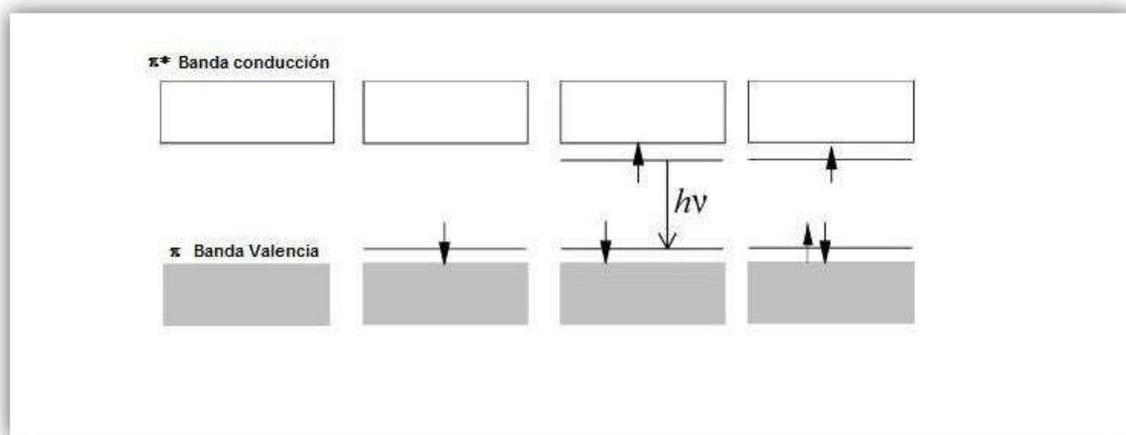


Fig. 12 Mecanismo de emisión de los materiales

Antecedentes.

Este fenómeno existe de igual manera en los polímeros orgánicos conjugados, y para tratar de explicar el proceso, es conveniente comenzar con la estructura del poli(acetileno)¹³, ya que de hecho se trata de un sistema relativamente sencillo, además que fue uno de los primeros polímeros que llamaron la atención de la comunidad científica en el campo de los materiales electroactivos.

El poliacetileno puede existir en una de sus dos formas *isoméricas*, *cis-transoid* ó *trans-transoid*, a los cuales se les llama comúnmente *cis* y *trans poli(acetileno)*. La estructura química del poli(acetileno), puede ser comparada con la del grafito, ya que ambos presentan una hibridación sp^2 . Aún así existe una gran diferencia entre los átomos de carbono enlazados covalentemente de el grafito y los que pertenecen al poli (acetileno). La diferencia radica en que los enlaces covalente del poli (acetileno) no son equivalentes, es decir, los enlaces son cortos y algunos otros son largos alternadamente. La característica mencionada con anterioridad produce un importante efecto en las propiedades eléctricas del polímero, abriendo un Band Gap entre el HOMO, correspondiente al orbital π^* ocupado (banda de valencia) y el LUMO que es el orbital π^* desocupado (banda de conducción). En principio el valor del Band Gap óptico puede ser modificado, teniendo en cuenta una funcionalización de la cadena principal, es decir, si se logra una apropiada combinación de grupos donadores y aceptores de electrones se puede obtener un *semiconductor*.

1.3 Conducción Eléctrica en los materiales.

Al hablar de los materiales, podemos encontrar una clasificación de acuerdo a su conductividad eléctrica, la cual sus unidades se ven expresan en S/m. En primer lugar se considera a los metales los cuales tienen un gran número de electrones en su banda de valencia y dentro de ésta clasificación se encuentran los materiales metálicos, ejemplo. Oro, Plata, Cobre, etc. El valor de conductividad que poseen este tipo de materiales son del orden de 10^7 S/m. Figura 13.

Un segundo caso es el de los materiales semiconductores, los cuales cuentan con valores de conductividad de carácter intermedio, y normalmente estos valores oscilan entre 10^{-6} a 10^4 S/m, los ejemplos que se pueden dar son Silicio, Germanio ,y Arseniuro de Galio.

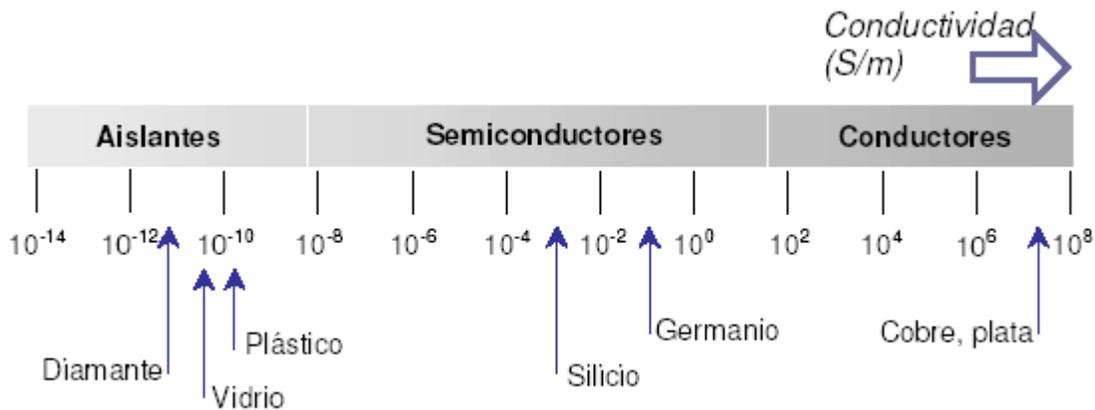


Figura 13. Esquema de valores de conductividad de los materiales.

Y finalmente los aislantes, estos materiales presentan valores de conductividad

Antecedentes.

electrónica demasiado bajos, es decir estos valores van de 10^{-10} a 10^{-20} S/m. Como ejemplos se pueden mencionar el diamante, vidrio y algunos polímeros¹⁴.

La estructura de las bandas electrónicas de cualquier material y la forma en la que la banda de conducción es llenada son de suma importancia para sus propiedades eléctricas. Es decir, si las bandas de conducción y de valencia están demasiado cerca (traslapadas) se puede decir que el material tendrá un comportamiento de conductor, Para el caso de aislantes y semiconductores los tipos de bandas de energía son similares: en ambos casos todos los estados en las bandas de valencia están completamente llenos con electrones; sin embargo, no existe solapamiento entre ésta y la banda de conducción vacía; esto origina un intervalo prohibido de energía entre ambas. La diferencia entre los dos tipos de estructura de bandas reside en la magnitud del intervalo prohibido; para los materiales aislantes, el intervalo prohibido es relativamente ancho, de modo que los electrones de valencia son incapaces de desplazarse y no conducen corriente.

Mientras que para los materiales semiconductores el intervalo prohibido es estrecho, lo cual puede llegar a facilitar el movimiento de los electrones.

Dentro de la clasificación de semiconductor, se puede encontrar dos tipos de semiconductores, tal es el caso de los semiconductores intrínsecos y extrínsecos, de los cuales se dará una breve explicación.

Semiconductores intrínsecos.

Antecedentes.

Cuando un cristal de silicio (estructura tetrahédrica), se encuentra a temperatura ambiente sus electrones que se encuentran en la banda de valencia pueden “saltar” a la banda de conducción, dejando un hueco en la banda de valencia

Es lógico pensar que el proceso inverso también puede suceder, es decir el decaimiento de electrones de la banda energética de conducción hacia un hueco presente en la banda de valencia, a este fenómeno se le conoce como recombinación electrónica. Si el fenómeno ocurre a una sola temperatura, las velocidades de formación de pares electrón-hueco y de recombinación se igualarán. Y por lo tanto la concentración de electrones y huecos permanecerá invariable, y por lo tanto se cumple que:

Ecuación 1

$$n_i = n = p$$

Siendo n_i la concentración intrínseca del semiconductor, función exclusiva de la temperatura. Si se somete el cristal a una diferencia de tensión, se producen dos corrientes eléctricas. Por un lado la debida al movimiento de los electrones libres de la banda de conducción, y por otro, la debida al desplazamiento de los electrones en la banda de valencia, que tenderán a *saltar* a los huecos próximos, originando una corriente de huecos en la dirección contraria al campo eléctrico cuya velocidad y magnitud es muy inferior a la de la banda de conducción.

Antecedentes.

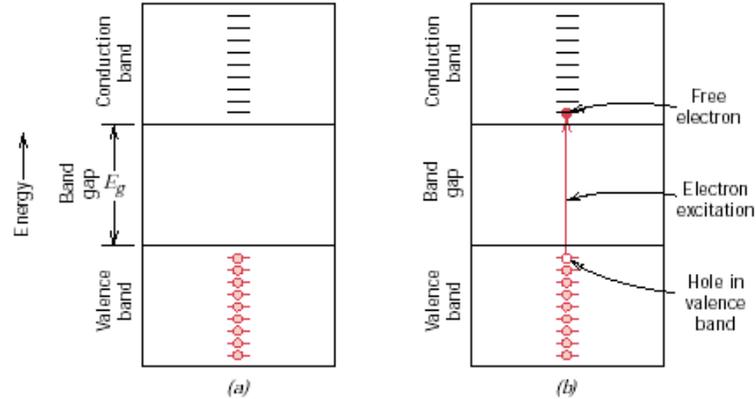


Figura 14. Esquema de un electrón antes y después de saltar de la banda de valencia a la banda de conducción.

Semiconductores extrínsecos.

Si a un semiconductor intrínseco, como el anterior, se le añade un pequeño porcentaje de impurezas, es decir, elementos trivalentes o pentavalentes, el semiconductor se denomina extrínseco, y se dice que está dopado. Evidentemente, las impurezas deberán formar parte de la estructura cristalina sustituyendo al correspondiente átomo de silicio.

Semiconductores tipo N

Un Semiconductor tipo N se obtiene llevando a cabo un proceso de dopado añadiendo un cierto tipo de átomos al **semiconductor** para poder aumentar el número de portadores de carga libres (en este caso negativas o *electrones*).

Cuando el material dopante es añadido, éste aporta sus electrones más débilmente vinculados a los átomos del semiconductor. Este tipo de agente

Antecedentes.

dopante es también conocido como *material donante* ya que da algunos de sus electrones.

El propósito del dopaje tipo n es el de producir abundancia de electrones portadores en el material. Para ayudar a entender como se produce el dopaje tipo n considérese el caso del silicio (Si). Los átomos del silicio tienen una valencia atómica de cuatro, por lo que se forma un enlace covalente con cada uno de los átomos de silicio adyacentes. Si un átomo con cinco electrones de valencia, tales como los del grupo VA de la tabla periódica (ej. fósforo (P), arsénico (As) o antimonio (Sb)), se incorpora a la red cristalina en el lugar de un átomo de silicio, entonces ese átomo tendrá cuatro enlaces covalentes y un electrón no enlazado. Este electrón extra da como resultado la formación de "electrones libres", el número de electrones en el material supera ampliamente el número de huecos, en ese caso los electrones son los *portadores mayoritarios* y los huecos son los *portadores minoritarios*. A causa de que los átomos con cinco electrones de valencia tienen un electrón extra que "dar", son llamados átomos donadores.

Semiconductor tipo P

Un semiconductor tipo P se obtiene llevando a cabo un proceso de dopado, añadiendo un cierto tipo de átomos al semiconductor para poder aumentar el número de portadores de carga libres (en este caso positivos o huecos).

Antecedentes.

Cuando el material dopante es añadido, éste libera los electrones más débilmente vinculados de los átomos del semiconductor. Este agente dopante es también conocido como material aceptor y los átomos del semiconductor que han perdido un electrón son conocidos como huecos.

El propósito del dopaje tipo P es el de crear abundancia de huecos. En el caso del silicio, un átomo trivalente (típicamente del grupo IIIA de la tabla periódica) de los átomos vecinos se le une completando así sus cuatro enlaces. Así los dopantes crean los "huecos". Cada hueco está asociado con un ion cercano cargado negativamente, por lo que el semiconductor se mantiene eléctricamente neutro en general. No obstante, cuando cada hueco se ha desplazado por la red, un protón del átomo situado en la posición del hueco se ve "expuesto" y en breve se ve equilibrado por un electrón. Por esta razón un hueco se comporta como una cierta carga positiva. Cuando un número suficiente de aceptores son añadidos, los huecos superan ampliamente la excitación térmica de los electrones. Así, los huecos son los portadores mayoritarios, mientras que los electrones son los portadores minoritarios en los materiales tipo P. Los diamantes azules (tipo IIb), que contienen impurezas de boro (B), son un ejemplo de un semiconductor tipo P que se produce de manera natural.

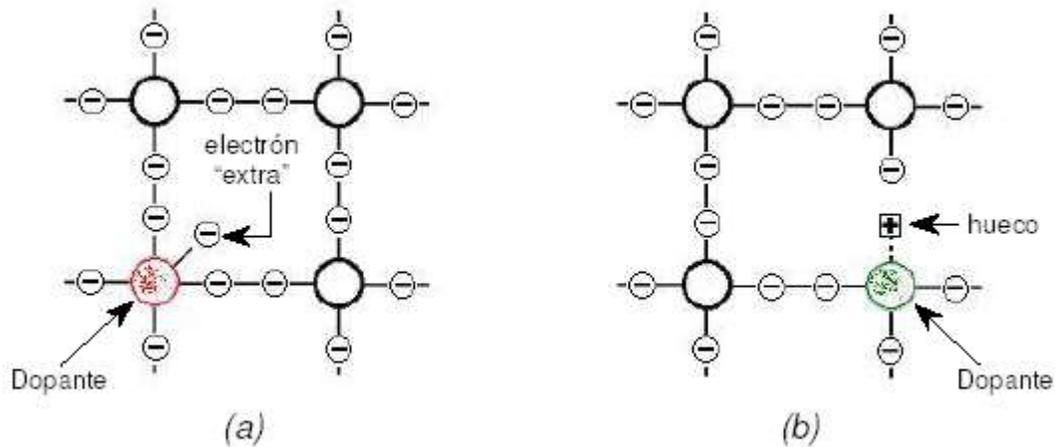


Figura 15. Estructura de un semiconductor tipo N y P.

1.4 Espín del electrón

El fenómeno de la luminiscencia se clasifica con el tiempo de vida de las especies excitadas (fosforescencia y fluorescencia), sin embargo para comprender las diferencias entre una y otra se requiere retomar el concepto de *espín del electrón* y de los estados excitados *singlete* y *triplete*¹⁵.

El principio de Exclusión de Pauli establece que en un átomo no puede haber dos electrones con los cuatro números cuánticos iguales. Esta restricción limita a que no existan más de dos electrones por nivel suborbital, debiendo tener sus espines opuestos. Cuando esto ocurre se dice que sus espines están *apareados*, a este apareamiento se debe que algunas especies no presenten un momento magnético neto, son *diamagnéticas*, es decir no son atraídas ni repelidas por campos magnéticos permanentes. Por otro lado, los radicales libres, que contienen

Antecedentes.

electrones desapareados, tienen un momento magnético y consecuentemente son atraídos cuando interactúan con un campo magnético, por ellos se dice que los radicales libres son *paramagnéticos*.

1.5 Estados excitados singulete/triplete

Un estado electrónico molecular en el cual los espines de los electrones están apareados se les llama estado *singulete* y cuando la molécula se expone a un campo magnético no se produce un desdoblamiento de niveles de energía. Por el contrario el estado fundamental para un radical libre, es un estado doblete, por que el electrón impar puede tomar dos orientaciones en un campo magnético.

Cuando uno de los electrones de una molécula es excitado a un nivel de energía superior, se forma un estado singulete ó triplete. En el estado excitado el electrón sigue apareado con el electrón del estado basal, esto no sucede en el caso del triplete excitado.

Las propiedades de una molécula en el estado triplete excitado difieren significativamente de las del estado singulete excitado¹⁶. Por ejemplo, una molécula es paramagnética en el estado triplete y diamagnética en el singulete. Una transición de desexcitación triplete/singulete es un suceso menos probable que la correspondiente a singulete/singulete. Como consecuencia, en el primer caso el tiempo de vida media de un estado excitado puede oscilar desde 10^{-4} a varios segundos y el fenómeno de emisión de luz se conoce como fosforescencia,

Antecedentes.

mientras que el tiempo de vida media para la transición singulete/singulete es de 10^{-8} a 10^{-5} segundos, y se conoce como fluorescencia

1.6 Funcionamiento de los Diodos Orgánicos Luminiscentes (OLED's)

Estructura de un OLED.

El diseño de un OLED consiste en un sistema formado por 2 capas orgánicas, una de ella deberá de ser una capa conductora de huecos ó cargas positivas (HC), y la segunda capa deberá de ser conductora de electrones (EC). A este sistema se añade la presencia de un ánodo de ITO, y finalmente un cátodo metálico (Ag, Cu ,etc.).

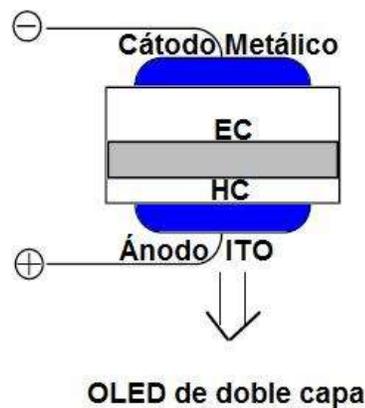


Figura. 16 Configuración de un OLED de doble capa.

- ❖ La HC cumple la función de transportar los huecos inyectados desde la capa de ITO a través de los granos de las 2 capas, mientras que la EC se

Antecedentes.

encarga de asistir la inyección de electrones desde el cátodo metálico. Después de esto ocurre un fenómeno llamado *recombinación*, esto sucede en los límites de grano de las capas orgánicas. Cuando la recombinación electrón-hueco se lleva a cabo dentro de la EC, se dice que la EC se convierte en una capa emisora¹⁷. Por otro lado, si la recombinación sucede en la HC, esta se comportará como una capa emisora. Y es por esta razón que las configuraciones de los OLED's pueden ser:

❖ **Cátodo metálico/EC(emisora)/HC/ITO** Figura. 17 a

❖ **Cátodo metálico/EC/HC(emisora)/ITO** Figura. 17 b

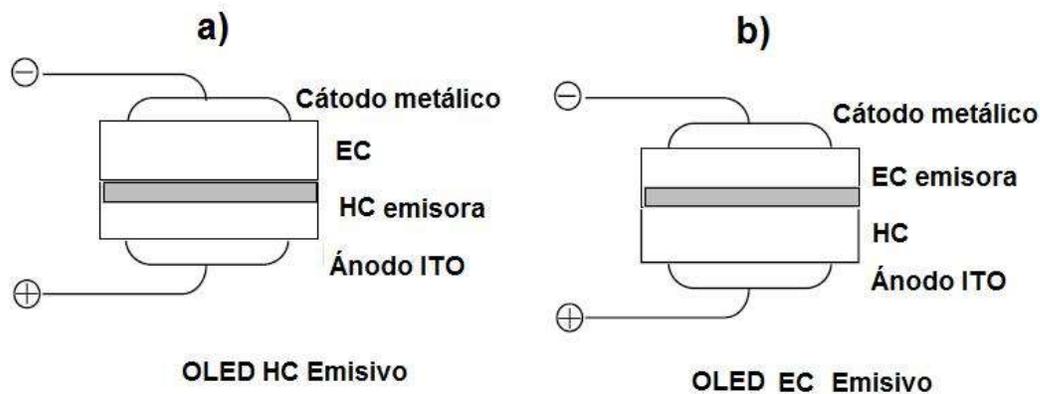


Figura 17 a) Configuración de OLED HC emisivo b) configuración OLED EC emisivo.

Antecedentes.

En el proceso de inyección de huecos suele existir una interacción química entre la nanocapa de ITO y la capa orgánica adyacente a esta (HC). Y como resultado se tiene una posible degradación química del sistema. Es por eso que se ha optado por introducir una nanopaca buffer, entre la capa de ITO y el HC. Disminuyendo el voltaje de trabajo y aumentando el tiempo de vida medio del diodo.

Existe un criterio para la selección de materiales orgánicos conductores electrón/hueco, esto es para procurar una eficiencia del diodo.

1. Los materiales deben de ser morfológicamente estables y capaces de formas películas al ser sublimados.
2. Tener bajos valores de potencial de ionización en el estado sólido cristalino.
3. Deben tener una alta movilidad de electrón/hueco.
4. Tener baja afinidad electrón/hueco.

Una vez seleccionados se sugiere preparar películas desde soluciones de baja concentración del polímero precursor, las técnicas que se pueden aplicar son spin coating ó dipping.

Operación de un OLED

1. *Inyección de cargas:* los huecos son inyectados desde el ánodo y los electrones son inyectados por el cátodo a la película emisora

Antecedentes.

2. *Movilidad de cargas*: los huecos y los electrones se mueven a través de la película bajo la influencia del campo aplicado.
3. *Formación de excitones*: los huecos y los electrones se recombinan en la capa emisora formando un excitón, el cual es una especie neutra excitada (LUMO). El espín del excitón que se forma por la unión de las dos cargas electrónicas $-1/2$ puede ser *singlete* para los espines opuestos ($S=0$), o *tripletes* para los espines idénticos ($S=1$).¹⁸

Emisión de luz: La fotoluminiscencia tiene lugar cuando los excitones *singletes* regresan a su estado fundamental (HOMO). Por su parte, los *tripletes* no presentan emisión fotónica, sino más bien calorífica y en este último caso los materiales tienen bajos rendimientos de fotoluminiscencia.

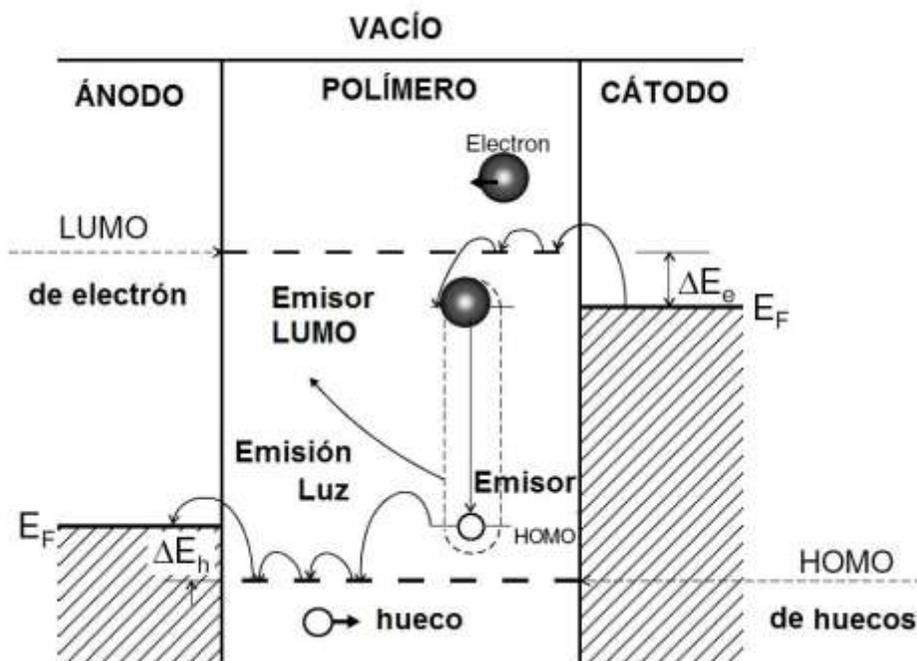


Figura 18. Mecanismo de Electroluminiscencia en un material polimérico.

1.7 Condensación aldólica.

La reacción de condensación aldólica es una ruta de síntesis orgánica de gran importancia a nivel industrial debido a sus condiciones de reacción y la obtención de aldehídos α,β -insaturados, especies que son fotoactivas y precursoras para la síntesis de moléculas sencillas y macromoléculas.

La Condensación aldólica¹⁹ es una reacción que sucede entre una especie que en su estructura química tenga Hidrógenos en posición α respecto a un grupo desprotector (cetonas, alquenos etc.) y otra especie con un centro cargado positivamente (aldehídos y cetonas). Esta reacción puede ser catalizada en medio ácido ó básico para dar lugar a la formación de un ión Enolato el cual será el atacante al centro deficiente de electrones (carbono carbónílico). El producto resultante es una β -Hidroxicetona y como se sabe, al existir conjugación en una estructura de este tipo se favorece la reacción de deshidratación dando lugar finalmente al aldehído α,β -insaturado.

La principal desventaja de estos productos es la obtención de especies con una solubilidad baja en disolventes comunes, por lo que se han diseñado reacciones que incluyan reactivos con grupos laterales como los alcóxidos para así incrementar de manera controlada la capacidad de estas especies para solubilizarse. En el caso de la condensación aldólica catalizada en medio básico, los Hidrógenos α son sustraídos del aldehído o alqueno mediante una reacción ácido-base, dando lugar a la formación del ion enolato el cual es estabilizado por

Antecedentes.

resonancia. Si se desea controlar algunas de las propiedades del polímero existe la posibilidad de lograrlo mediante la obtención de un copolímero en el cual existen dos o más tipos de unidades repetitivas, tan solo un ejemplo sería la adición de grupos tiofenos ó alcóxidos para incrementar de forma relativa la luminiscencia en estas moléculas orgánicas

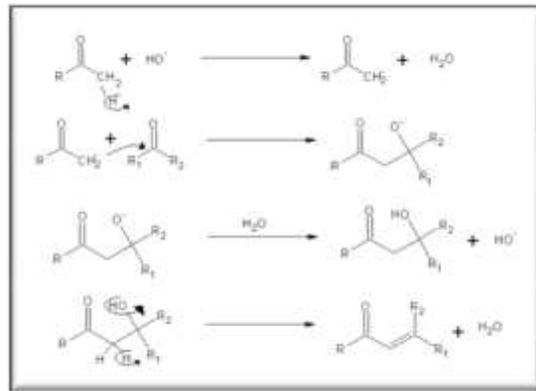


Figura 19. Mecanismo de la reacción de condensación aldólica.

1.8 Intercambio halógeno-litio.

Los reactivos organo-litio son preparados mediante una reacción de un halogenuro de alquilo ó halogenuro de arilo y una especie órgano-litio en específico (n-Butil, s-butil, t-butil)²⁰ Figura 20. La reacción se encuentra en equilibrio, y esta será exitosa si el carbanión formado es más estable que la especie inicial.



Figura 20. Reacción de intercambio halógeno-litio.

Antecedentes.

Este método es usado comúnmente en la preparación de agentes tipo aril-litio ó alquil-litio. En tabla 1 se muestran las constantes de equilibrio correspondientes a la reacción entre el Ph-I y varias especies órgano-litio. Una característica de las especies organolitio es que se encuentran muy polarizadas, esto se debe a que el átomo de litio es muy electropositivo, lo que lo hace capaz de comportarse como un nucleófilo. Los compuestos tipo órgano-litio pueden ser comparados con los reactivos de Grignard, aunque los segundos son mucho más reactivos y fáciles de preparar. Es por esta razón que los productos de este equilibrio son incompatibles con moléculas de agua y CO₂, por lo cual deben de manejarse cuidadosamente bajo atmósfera de nitrógeno.

Tabla 1. Valores de K de equilibrio para el Ph-I con diversos organolitios.

| Organolitio | K equilibrio | pKa |
|---|---------------------|------|
|  | 0.004 | 36.5 |
|  | 1 | 37 |
|  | 10 | 39 |
|  | 3000 | 42 |
|  | 7500 | 42 |
|  | 4 x 10 ⁴ | 42 |

El mecanismo de esta reacción²¹ aun no ha sido del todo determinado, por lo cual existen 2 propuestas para este mecanismo. El primero es la formación de un estado de transición, en el cual existe un reacomodo de enlaces. Figura 21.

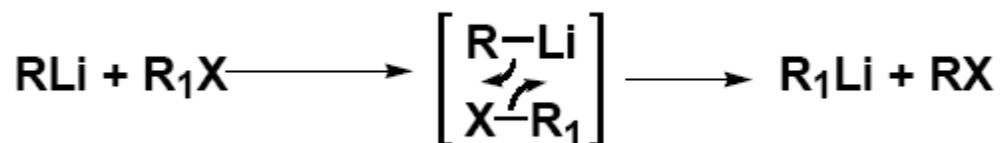


Figura 21. Posible mecanismo de reacción de intercambio halógeno-litio.

El mecanismo sugiere un reacomodo electrónico, el par de electrones que enlazan al radical y al litio son removidos para formar un nuevo enlace entre el radical y el halogenuro. El segundo movimiento implica el desplazamiento del par de electrones que une al halogenuro de alquilo/arilo para formar un nuevo enlace entre el R_1 y el átomo de litio.

El segundo mecanismo²² propone un ataque de tipo nucleofílico de parte del halogenuro sobre el compuesto órgano-litio, el resultado de este ataque (Figura 22) es el desplazamiento del grupo halógeno por ser un buen grupo saliente, y la formación de un nuevo enlace entre la cadena alquílica/arílica y el átomo de litio. La velocidad de la reacción dependerá del halógeno unido a la cadena R, aunque cabe mencionar que se suele utilizar Br y I.

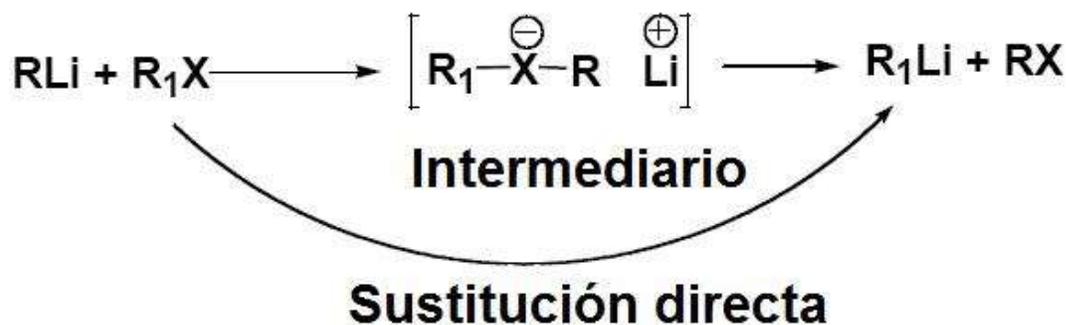


Figura 22. Mecanismo de sustitución sugerido.

Un paso importante en este mecanismo es la formación de un intermediario de reacción en el cual el litio estará parcialmente unido al radical R y cargado positivamente.

1.9 Adición de carbonilo.

Los agentes organolitio son utilizados en la síntesis de aldehído y cetonas específicas²³. Una de las reacciones conocidas es la obtención de cetonas a partir de un agente organolitio y una amida disustituída. Figura 23



Figura 23. Reacción de adición de carbonilo.

1.9.1 Estado del Arte

Fundamentado en este mecanismo, en el año de 2003 se llevó a cabo la síntesis de un polímero que destaca por su gran luminiscencia²⁴⁻²⁶, en esta reacción se partió inicialmente del tereftaldehído y acetona, pero el compuesto que se obtuvo no fue soluble en los solventes comunes, por lo cual también se llevó a cabo la reacción con un tereftaldehído sustituido, el 2,5-bis-(octiloxi)-tereftaldehído, el cual fue soluble en disolventes comunes (THF, Cloroformo, DMSO), por lo cual es un buen candidato para la construcción y diseño de OLED's por su gran facilidad de formar películas sobre sustratos de vidrio. Fue entonces que se inició la búsqueda de reactivos (aldehídos y cetonas), que siguiendo con este mecanismo de condensación aldólica y las mismas condiciones de reacción, se lograron obtener moléculas de bajo peso molecular, oligómeros o también polímeros. Dentro de la misma línea de investigación se continuó con la síntesis de una molécula tomando como precursores al tereftaldehído y la ciclohexanona, la molécula presentó emisión máxima a 620 nm, perteneciendo a la región del rojo del espectro visible, pero insoluble en disolventes comunes, por lo que también se optó en cambiar de tipo de aldehído, por uno que tuviera cadenas laterales en su estructura química. La molécula obtenida también mostró buenas propiedades ópticas y de solubilidad. Lo cual la hace buen candidato para la construcción de dispositivos luminiscentes.

Capítulo 2.

2. Enfoque de la tesis.

2.1 Objetivo General

En el presente trabajo se pretende realizar la síntesis y caracterización de un novedoso polímero con un alto grado de conjugación, que sea útil para en la preparación de películas delgadas, además que sus propiedades lo hagan un buen candidato en la construcción de dispositivos luminiscentes, así como la obtención de un co-polímero que también sea útil en la construcción de dispositivos luminiscentes.

2.2 Objetivos específicos.

Para lograr los anteriores objetivos es necesario cumplir con estos objetivos específicos.

- Sintetizar un polímero vía condensación aldólica entre la 2-butanona y el tereftaldehído en condiciones básicas.
- Sintetizar el monómero *9,9-dihexil-2,7-fluorenodialdehído* utilizando una reacción de intercambio halógeno-litio como primera etapa, y después realizar una adición del grupo carbonilo partiendo del *9,9-dihexil-2,7-fluorenodibromo*.

Enfoque de la tesis.

- Sintetizar un co-polímero vía condensación aldólica utilizando el *,9-dihexil-2,7-fluorenodialdehído*, y la 2-butanona en condiciones alcalinas.
- Obtener los espectros de UV-Vis para la determinación del “band gap” óptico mediante el método de la pendiente.
- Obtener los espectros de fluorescencia para conocer las longitudes de onda de excitación para obtener fotoluminiscencia.
- Determinar los grupos funcionales orgánicos de cada molécula utilizando la espectroscopia de infrarrojo.
- Determinar el “band gap” electroquímico mediante la voltametría cíclica.
- Obtener la estructura química de los compuestos aplicando las técnicas de resonancia magnética nuclear de ^1H y de ^{13}C .
- Obtener el peso molecular de cada especie utilizando la cromatografía de permeación en gel
- Realizar un estudio en el cual se tomaran en cuenta como factores la temperatura de reacción, el tiempo de reacción y el volumen de co-solvente, tomando en cuenta el peso molecular como propiedad a medir.
- Realizar ensayos de solubilidad y pruebas para la formación de películas.
- Construir dispositivos luminiscentes y celdas solares.

Enfoque de la tesis.

- Realizar los perfiles de I vs V de cada especie para fotoluminiscencia y celdas solares.

2.3 Hipótesis

Es posible obtener especies de bajo peso molecular, oligómeros y polímeros a partir de reacción de condensación aldólica , los cuales podrán ser utilizados para la construcción de diodos orgánicos luminiscentes.

Capítulo 3

Metodología Experimental.

3.1.1 Material, equipo y reactivos.

En la siguiente tabla 2 se muestran los reactivos utilizados en el presente trabajo para llevar a cabo la síntesis de oligómeros y polímeros. Se realizó la síntesis de un monómero esto se logro mediante una reacción de funcionalización.

Tabla 2. Reactivos utilizados.

| Nombre | Fórmula | P.M (gr/mol) | Punto de Ebullición °C | Punto de Fusión °C | Densidad Gr/mL |
|------------------------------------|--|-----------------|---------------------------|-----------------------|-------------------|
| Tereftaldehído | C ₈ H ₆ O ₂ | 134.13 | -245-248 °C | 114- 116 °C | - |
| Hidróxido de Sodio | NaOH | 40.00 | 1390 | 318 | 2.1 |
| 9,9-dihexil-2,7-fluorenodialdehído | CHO | 390.55 | - | - | - |
| 9,9-dihexil-2,7-fluorenodibromo | CHO | 492.33 | - | - | - |
| 2-butanona | C ₄ H ₈ O | | 80 °C - | -87 °C(| 0.805 - |

Metodología experimental.

3.1.2 Disolventes

En la tabla 3 se han escrito los disolventes utilizados en las reacciones involucradas en el presente trabajo.

Tabla 3. Disolventes utilizados en el presente trabajo.

| Nombre | Fórmula | P.M (gr/mol) | Punto de Ebullición °C | Punto de Fusión °C | Densidad gr/mL |
|-----------------------|---|-----------------|---------------------------|-----------------------|-------------------|
| Alcohol etílico | C ₂ H ₅ OH | 46.07 | 78.4 | -114 | 0.789 |
| Agua destilada | H ₂ O | 18.00 | 100.0 | 1 | 1.000 |
| Éter etílico | (CH ₃ CH ₂) ₂ O | 74.12 | 34.6 °C | -116 °C | 0.706 |
| Tetrahidrofurano | C ₄ H ₈ O | 72.11 | 65.0-67.0 | -108 | 0.889 |
| Cloroformo | CHCl ₃ | 119.38 | 60.5-61.5 | -63 | 1.492 |
| Sulfóxido de dimetilo | (CH ₃) ₂ SO | 78.13 | 189 °C | 16-19 °C | 1.10 |
| DMF | O=CN(C)C | 73,09 g/mol | 153 °C | -61 °C | 0.944 |

3.1.3. Material utilizado.

- Matraz bola de 2 bocas
- Condensador
- Agitador magnético
- Bureta con salida para manguera (fondo bola)
- Cánula
- Jeringa metálica
- Jeringa de plástico
- Pipeta volumétrica 10 mL
- Pro-pipeta
- Tapón de hule
- Sistema de vacío
- Termo Dewar (5 y 10 litros)
- Pinza metálica
- Estructura de soportes.
- Juntas cónicas 90 °

- Pipeta precisión

3.2 Procedimiento experimental.

3.2.1 Síntesis del monómero *9,9-dihexil-2,7-fluorenodialdehído*.

El 9,9-dihexil-2,7-fluorenodialdehído fue sintetizado mediante una reacción de intercambio halógeno-litio. En la cual se pesaron 0.5 gramos (0.00155 moles) de 9,9-dihexil-2,7-fluorenodibromo y se disolvieron en 12 mL de éter de petróleo, todo esto en una matraz bola fondo plano de 3 bocas, unido a una bureta de 50 mL con salidas para gases. El sistema fue montado en atmosfera inerte y vacío. Se añadieron 0.16 mL de n-butil litio mediante una canula. El tiempo de reacción fue de 6 horas.

La siguiente reacción es la adición del grupo carbonilo, para esto se añadió un segundo matraz al sistema en el cual se colocaron 0.12 mL (0.00155 moles) de DMF y se colocaron en la mezcla de reacción vía canula. El tiempo de reacción fue de 12 horas a temperatura ambiente en condiciones de vacío. Se realizaron 3 extracción utilizando éter de petróleo y agua, después de las extracciones se recuperó el producto utilizando un sistema rotavapor.

3.2.2 Síntesis del poli (4-metil-1-(9,9-dihexil-7-metil-9H-fluoren-2-il) penta-1,4-dien-ona)

Se pesaron 0.100 g (0.000256 moles) de 9,9-dihexil-2,7-fluorenodibromo y se disolvieron en 5 mL de THF. Después se añadieron 0.0015 g (0.0000377 moles) de NaOH a 10 mL de una disolución Etanol/H₂O. 1:1. El siguiente paso fue añadir las disoluciones en un matraz bola fondo plano e iniciar agitación magnética. Se preparó otra disolución de 0.072 mL de 2-butanona en 2 mL de Etanol. A continuación se vertió la disolución a la mezcla de reacción, el tiempo de reacción fue de 30 minutos a temperatura ambiente y condiciones de vacío.

Finalmente se añadieron 5 mL (0.137 moles) de HCl a la mezcla de reacción, y el sólido se lavó 5 veces con etanol.

3.2.3 Síntesis del poli(4-metil-1-fenil-1,4-dien-ona)

El polímero fue sintetizado mediante el procedimiento típico de una condensación aldólica disolviendo 0.9381 g (6.99 mmol) de tereftaldehído en una mezcla de 30 mL Etanol/H₂O 1:1, después se añadieron 0.334 g (8.35 mmol) de NaOH con agitación y se comenzó el sistema de vacío, para después adicionar 0.250 g (0.31 mol) de 2-butanona en 3 mL de etanol. El color de la mezcla de reacción se tornó verde oscuro. Se añadieron lentamente 15 mL (0.2820 mol) de HCl, el sólido se lavó 5 veces con etanol .El compuesto es soluble en disolventes comunes.

3.3 Caracterización

3.3.1. Caracterización estructural.

Espectroscopía de Infrarrojo.

Con la técnica de espectroscopia de infrarrojo se pretende dar a conocer los diversos grupos funcionales presentes en la estructura química. Esto se logra gracias a las vibraciones (simétricas y ásimetricas) características de los enlaces de los átomos (Figura 24).



Figura 24. Tipos de estiramientos en el grupo metilo.

Para obtener los espectros de infrarrojo fue necesario que la muestra estuviera libre de humedad, por lo cual se colocaron en un horno de vacío por espacio de 3 horas. Después de eliminar la humedad, se pesaron 5 mg de cada muestra y se trituraron con la ayuda de un mortero. Finalmente se obtuvo el espectro de infrarrojo en un equipo Perkin Elmer spectrum-100 FT-IR.

Resonancia magnética nuclear ^{13}C y ^1H .

La espectroscopia de resonancia magnética nuclear es una técnica cuyo principal aplicación, es para elucidación estructural de moléculas de tipo orgánico e inorgánico.²⁷

Algunos núcleos atómicos sometidos a un campo magnético externo absorben radiación electromagnética en la región de las frecuencias de radio o radiofrecuencias. Como la frecuencia exacta de esta absorción depende del entorno de estos núcleos, se puede emplear para determinar la estructura de la molécula en donde se encuentran éstos.

Para que se pueda emplear la técnica los núcleos deben tener un *momento magnético* distinto de cero. Esta condición no la cumplen los núcleos con número másico y número atómico par (como el ^{12}C , ^{16}O , ^{32}S). Los núcleos más importantes en química orgánica son: ^1H , ^{13}C , ^{31}P , ^{19}F y ^{15}N . Otros núcleos importantes: ^7Li , ^{11}B , ^{27}Al , ^{29}Si , ^{77}Se , ^{117}Sn , ^{195}Pt , ^{199}Hg , ^{203}Tl , ^{205}Tl , ^{207}Pb .

Para la obtención de los espectros de resonancia magnética nuclear, se pesaron 10 mg en el caso de la RMN ^1H y 40 mg para el ^{13}C , esto es debido a que el isótopo de ^{13}C está en mucho menor cantidad. Después se disolvieron en 1 mL de DMSO y se colocaron en un tubo para RMN. Finalmente se obtuvo el espectro y se comparó con las tablas reportadas en literatura.

Cromatografía de permeación en gel.

La cromatografía de exclusión, también llamada de filtración en gel ó cromatografía de permeación en gel, se basa en la diferencia de penetración de las moléculas en los poros de la fase estacionaria debido a que la separación obtenida depende del tamaño de la molécula. El tiempo de elución es proporcional al peso molecular de los mismos, por lo que no es muy usada con los compuestos de alto peso molecular. Este tipo de separación por tamaño difiere de las demás técnicas de cromatografía en que no existen interacciones físicas o químicas entre el analito y la fase estacionaria. Es una técnica reproducible, escalable y rápida.

La fase fija está formada por partículas poliméricas o de sílice que contienen una red uniforme de poros por los que pueden penetrar las moléculas de pequeño tamaño. Las moléculas de tamaño grande se excluyen totalmente y son eluidas en primer lugar, mientras que las de pequeño tamaño tienen acceso a todo el volumen poroso y son las últimas que se eluyen; de esto se deduce que el volumen disponible para las moléculas pequeñas es mayor que para las grandes. Por lo tanto las moléculas se eluyen por su tamaño decreciente. En resumen los factores que determinan la separación de las moléculas son el tamaño del poro, el tamaño de la partícula y el flujo de elución.

Se tomaron 5 mg de cada muestra y se disolvieron en THF, se filtró cada solución con membranas de 10 μm . Y finalmente se inyectó la muestra en el equipo de cromatografía de permeación en gel.

3.3.2. Caracterización óptica.

UV-Vis (solución).

Los espectros de UV-Vis fueron obtenidos utilizando un espectrómetro UV-Vis de la marca Perkin Elmer. Los barridos se realizaron de 200 a 700nm, utilizando THF como disolvente. Para cada análisis se prepararon soluciones de 5 mg/ml y se colocaron en celdas de cuarzo.

Para el cálculo de la banda energética o band gap óptico, se utilizó la ecuación de Plank (ecuación 3.1), donde la longitud de onda λ se obtiene al proyectar una recta tangente en la curva de UV-vis representativa del inicio de la absorción del polímero.

$$E_g = \frac{hc}{\lambda}$$

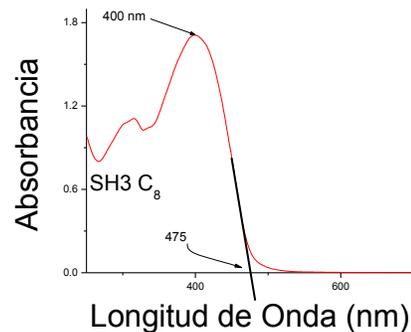


Figura 25. Trazo de la tangente para el cálculo del band gap óptico.

Espectroscopia de fluorescencia

Metodología experimental.

Las moléculas tienen diferentes estados llamados niveles de energía. La espectrometría de fluorescencia se refiere principalmente a estados vibracionales y electrónicos. En general, las especies objeto de examen tendrán un estado electrónico basal (un estado de baja energía) de interés, y un estado electrónico excitado de mayor energía. Dentro de cada uno de estos estados electrónicos hay diferentes estados vibracionales.

En la espectroscopia de fluorescencia, primero se excita la muestra mediante la absorción de un fotón de luz, desde su estado electrónico basal a uno de los distintos estados vibracionales del estado electrónico excitado. Las colisiones con otras moléculas causan que la molécula excitada pierda energía vibracional hasta que alcanza el estado vibracional más bajo del estado electrónico excitado.

La molécula desciende luego a uno de los distintos niveles de vibración del estado electrónico basal, emitiendo un fotón en el proceso. Como las moléculas pueden caer a cualquiera de los diferentes niveles de vibración en el estado basal, los fotones emitidos tendrán diferentes energías y, por lo tanto, frecuencias. Así pues, mediante el análisis de las diferentes frecuencias de luz emitida por espectrometría de fluorescencia, junto con sus intensidades relativas, se puede determinar la estructura de los diferentes niveles de vibración. Se tomaron 10 mg de cada muestra y se colocaron en un porta muestras, se realizaron barrido de excitación y de emisión de 200 a 900 nm.

3.3.3 Caracterización electroquímica.

Voltametría cíclica.

Esta técnica resulta de gran importancia en el campo de la electroquímica, especialmente para estudios de procesos redox, mecanismos de reacción, propiedades electrocatalíticas, etc. estudio de intermediarios de reacción, etc. No tiene igual relevancia para determinaciones cuantitativas, sin embargo mediante ensayos relativamente sencillos y rápidos es posible obtener un importante conjunto de informaciones.

se basa en aplicar un barrido de potencial al electrodo de trabajo tanto en el sentido directo como en el inverso, es decir realizando lo que se denomina barrido triangular de potencial, como lo muestra la figura. Este programa de potencial se inicia en un valor inicial E_i hasta un valor de corte denominado E_f .

Para analizar que sucede con la corriente que circula por el sistema a medida que se modifica el potencial del electrodo, es necesario emplear un sistema de tres electrodos, uno de trabajo, uno de referencia y uno auxiliar. Como fue mencionado antes, se desea analizar la variación de la corriente con el tiempo, pero, dado que el potencial cambia continuamente con el tiempo, es mas ilustrativo analizar cómo es la respuesta en un gráfico corriente-potencial

Tratamiento sustratos.

Metodología experimental.

1. Cortar sustratos de vidrio en 0.88 X 1.8 cms, después secar el sustrato con aire a presión.
2. Limpiar el sustrato con cloroformo y secar con un papel, sumergir el sustrato en hexano y después llevar al ultrasonido por 10 minutos, secar y sumergir en Metanol llevar a ultrasonido por 10 minutos secar en el horno a 60 ° C.

Deposición de películas.

Preparar soluciones de la muestra de 10 mg/mL, encender el spin coating, comenzar el sistema de vacío si se requiere trabajar en dinámico se inicia el spin a 2000 rev/min, se deja caer una gota de la solución y se detiene.

Secar el lado no recubierto con THF y disolver una parte de la película para manipulación del sustrato.

Tratamiento electrolito.

1. Eliminar humedad añadiendo Sílica gel, destilar en presencia de hidruro de calcio.

En el matraz de reacción se coloca el puente salino, electrodo de trabajo y electrodo auxiliar.

La otra extremidad del puente salido va a un matraz de 2 bocas en el cual hay solución saturada de KCl y el electrodo de referencia.

Funcionamiento de la celda

1. Conectar el sustrato de ITO al electrodo de trabajo de tal suerte que la película pueda ser observada para cualquier cambio de coloración.
2. Purgar el sistema con N_2 , llenar el matraz reactor con acetonitrilo procurando siempre atmósfera inerte.
3. Conectar el puente salido en ambos matraces.

Realizar barridos de -3000 v a 3000 v, un ciclo completo.

3.3.4 Construcción de los Diodos Orgánicos luminiscentes.

Para la construcción de los diodos luminiscentes fue necesario cortar laminillas de vidrio recubiertas con ITO, y aplicar un procedimiento de limpieza para dejar libre de impurezas que pudieran afectar las mediciones el procedimiento fue el siguiente.

Procedimiento de Limpieza:

1. Proteger la superficie de ITO identificándola con la ayuda de un multímetro.
2. Realizar un ataque con Zn^0/HCl .
3. Remover los restos con Agua destilada y secar con una corriente de aire.

Metodología experimental.

4. Colocar las laminillas en un porta-muestras (figura 26) y sumergirlas en H₂O destilada, aplicar ultrasonido por espacio de 10 minutos.
5. Repetir paso 4 con isopropanol y acetona.
6. Secar y colocar bajo corriente de Ozono por media hora.
7. Secar en horno a vacío por 1 hora.



Figura 26. Sistema limpieza de los sustratos.

El siguiente paso fue realizar la depositación de una película de PEDOT, el cual se lo cual se logró colocando 15 μ l de PEDOT sobre la película de ITO. Después se accionó el spin coating por 30 segundos a 1000 rev/min.

Después se preparó la película de la capa polimérica, esto se realizó en una caja de guantes, en la cual había condiciones de vacío. La técnica de depositación fue el spin coating utilizando 10 μ l de una solución polimérica de 20mg/ml.



Figura 27. Spin coating utilizado para la deposición polimérica.

En la misma caja de guantes se realizó la evaporación de Al utilizando una máscara para mantener la forma de los contactos. Por último se realizaron los perfiles I vs V. (Figura 28). Cabe mencionar que se realizaron 3 diodos de cada especie, con la finalidad de confirmar el comportamiento de los perfiles I vs V.28



Figura 28. Diodo Orgánico terminado.

Capítulo 4

4 Resultados y discusiones.

4.1.1. Caracterización estructural.

Espectroscopia de infrarrojo.

La técnica nos ayuda a reconocer la presencia de grupos funcionales de interés ,en este caso, la formación de dobles enlaces producto de una deshidratación de alcoholes. En la figura 29 se aprecia el espectro de infrarrojo correspondiente y a continuación se muestra la tabla 5 donde se explican las principales bandas de interés.

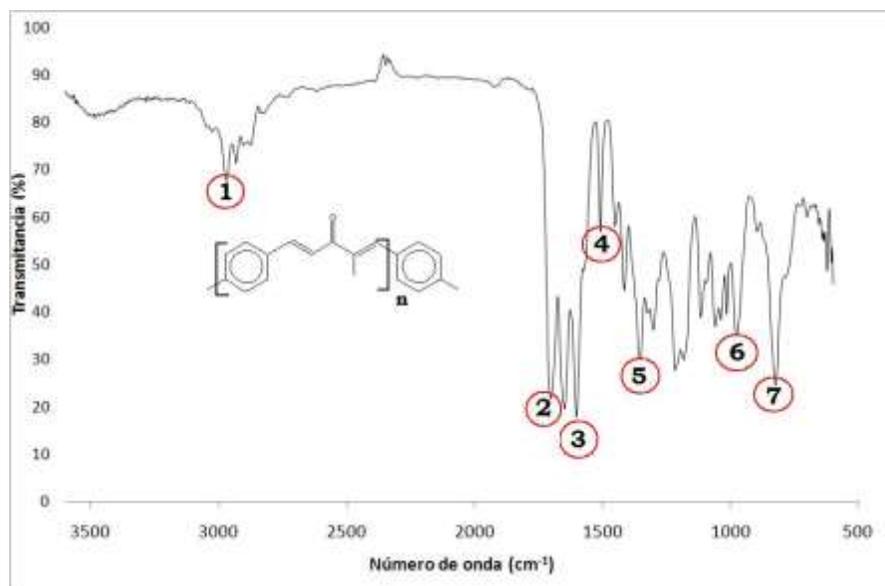


Figura 29. Espectro de infrarrojo correspondiente al poli(4-metil-1-fenilpenta-1,4-dien-ona).

Resultados y discusiones.

Tabla 5. Bandas de absorción en el infrarrojo.

| Señal | Tipo señal | | Número de onda (cm^{-1}) |
|-------|------------------|-----|-------------------------------------|
| 1 | Alcano | C-H | 3100 |
| 2 | Carbonilo | C=O | 1720 |
| 3 | Alqueno | C=C | 1600 |
| 4 | Anillo aromático | | 1500 |
| 5 | Alcanos | C-C | 1320 |
| 6 | Alquenos | C=C | 1000 |
| 7 | Anillo aromático | | 800 |

En la figura 29 se observa la presencia del grupo alqueno, en las señales número **3** (1600 cm^{-1}), y la número **6** (1000 cm^{-1}). Estas señales sugieren un la formación de un doble enlace producto de una deshidratación, lo cual se espera en la segunda etapa de la reacción de condensación aldólica.

A continuación se muestra en la figura 30 el espectro de infrarrojo correspondiente al poli (4-metil-1-(9,9-dihexil-7-metil-9H-fluoren-2-il) penta-1,4-dien-ona) en el cual se observan las señales esperadas para este co-polímero. Las bandas de mayor importancia son las que pertenecen al grupo de los alquenos, ya que esto nos ayuda a comprobar que se llevo a cabo la reacción de

Resultados y discusiones.

deshidratación de un alcohol. En la tabla 6 se hace mención a cada una de las bandas observadas en el espectro.

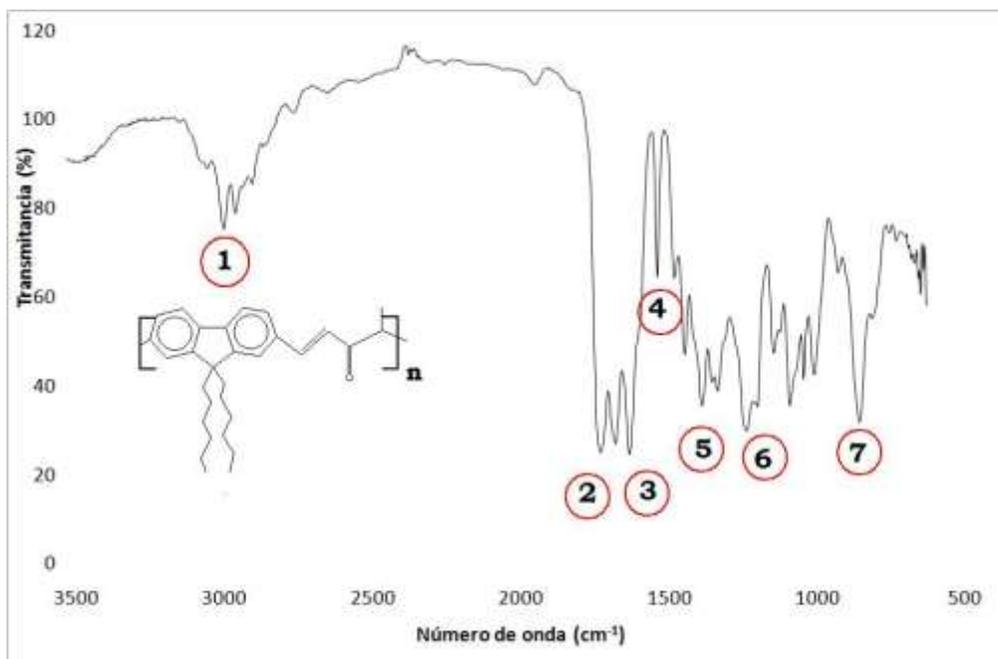


Figura 30. Espectro de Infrarrojo correspondiente al poli (4-metil-1-(9,9-dihexil-7-metil-9H-fluoren-2-il) penta-1,4-dien-ona).

Tabla 6. Bandas de Absorción en el infrarrojo.

| Señal | Tipo señal | | Número de onda (cm ⁻¹) |
|-------|------------------|-----|------------------------------------|
| 1 | Alcano | C-H | 3200 |
| 2 | Carbonilo | C=O | 1760 |
| 3 | Alqueno | C=C | 1580 |
| 4 | Anillo aromático | | 1510 |

Resultados y discusiones.

| | | | |
|---|------------------|-----|------|
| 5 | Alcanos | C-C | 1350 |
| 6 | Alquenos | C=C | 1025 |
| 7 | Anillo aromático | | 800 |

Resonancia Magnética Nuclear ^1H

El espectro de resonancia magnética nuclear ^1H (véase figura 31) del monómero **9,9-dihexil-2,7-fluorenodialdehído** nos muestra los desplazamientos químicos prácticos. En el espectro se aprecia la presencia de un singulete, el cual corresponde al protón perteneciente al grupo aldehído (señal α), y cabe mencionar la ausencia de señales correspondientes a protones afectados por la presencia de un halógeno. Tal es el caso de la estructura del precursor utilizado para sintetizar el monómero. El multiplete observado en la señal β se debe a la resonancia causada por los 3 protones aromáticos de cada anillo, por lo tanto, la señal integra para 6 protones. Cabe mencionar que la señal de los protones aromáticos se ve un poco afectada por la cercanía del grupo carbonilo. Otra de las señales de interés aparece a 1 ppm, en la cual se manifiestan 10 protones de tipo metileno, estos protones según la estructura propuesta, comprueban la presencia de las dos cadenas las cuales contienen un total de 20 protones metilénicos. Y finalmente la estructura la estructura propuesta propone 6 protones de tipo metílicos, los cuales

Resultados y discusiones.

según el espectro obtenido para el monómero se encuentran a 0.9 ppm, esto corresponde a la señal ϵ .

Por lo anterior se puede afirmar que la reacción de funcionalización fue llevada a cabo, esto se comprueba por la ausencia de los protones afectados por la presencia de halógenos ($\delta= 2.5-3$ ppm), y por la presencia de los 2 protones pertenecientes a los grupos carbonílos terminales.

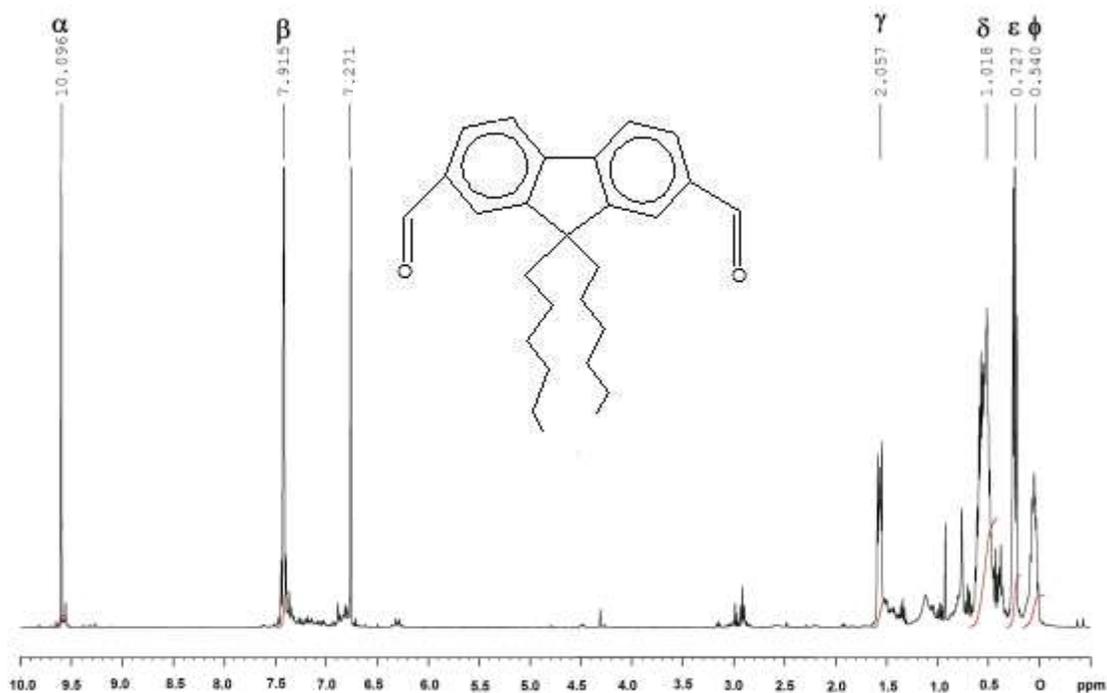


Figura 31. Espectro de resonancia magnética nuclear del monómero.

En la figura 32 se presenta el espectro de resonancia magnética nuclear del producto de la condensación aldólica en condiciones alcalinas entre el 9,9-dihexil-2,7-fluorenodialdehído y la 2-butanona. Un punto importante es la presencia de

Resultados y discusiones.

señales un poco más anchas, posiblemente debido a un notable incremento en el peso molecular de la especie después de la reacción. Resulta interesante resaltar la ausencia de los protones afectados por un grupo carbonílico, esto se debe a que según el mecanismo, los carbonílos deberán reaccionar con el ion enolato formado por cada molécula de 2-butanona, y que solo deberán existir los protones terminales, los cuales estarán en mucho menor proporción que cualquier parte de la estructura.

La señal α es debido a la resonancia generada por los protones aromáticos del fluoreno, una de las señales de mayor importancia es la que comprueba la presencia de protones olefínicos, esto es típico de los productos de condensación aldólica (señal β). El singulete que se aprecia a campo bajo **1.4 ppm** integra para 3 protones, los cuales se ubican al final de cada unidad monomérica (metilo terminal). Es necesario conocer el espectro de ^{13}C para llegar a conclusiones más precisas sobre la elucidación estructural.

Resultados y discusiones.

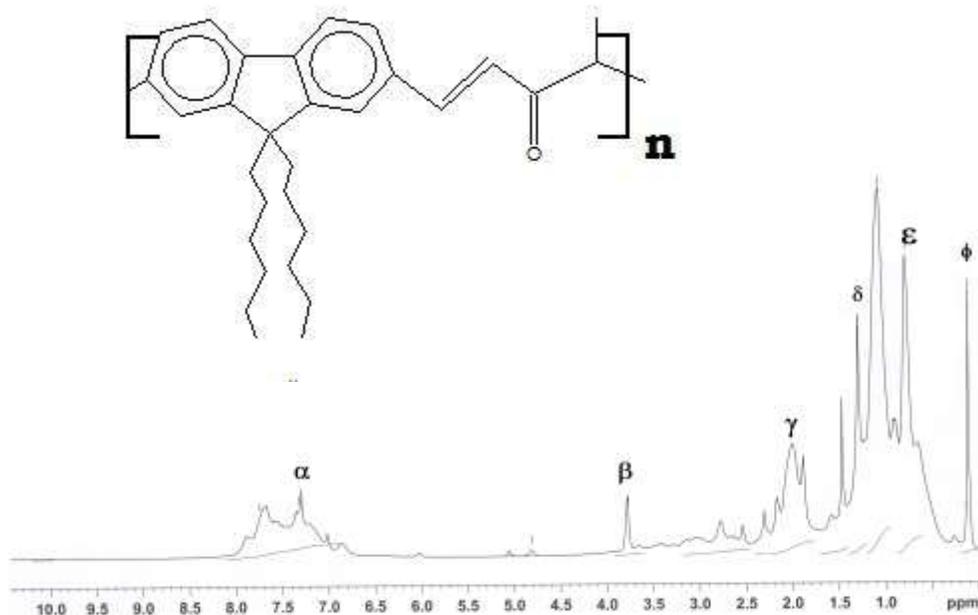


Figura 32. Espectro ^1H RMN de *poli (4-metil-1-(9,9-dihexil-7-metil-9H-fluoren-2-il) penta-1,4-dien-ona)*

La estructura del poli(4-metil-1-fenilpenta-1,4-dien-ona) se puede confirmar gracias a su espectro de resonancia de protón (figura 33).

Los protones aromáticos se ubican a 7.5 ppm α , esta señal integra para 2 protones, la señal es considerablemente ancha, esto podría deberse a que gran parte de la masa molar del polímero, podría ser aportado por sistemas aromáticos.

Una señal clave es la que se ubica a campo alto (**señal γ**), ya que esta pertenece a un protón que está en posición α respecto al carbonilo cetónico , y en adición, se

Resultados y discusiones.

presenta nuevamente el protón metílico terminal en la señal δ , esta última señal integra para tres protones.

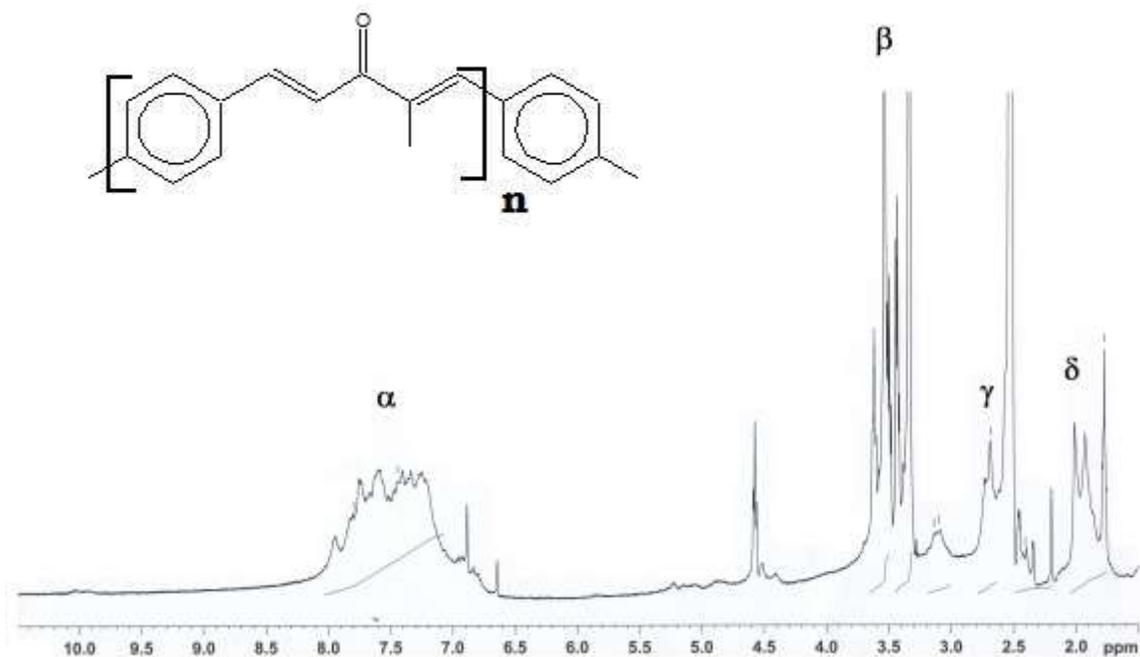


Figura 33. Espectro ^1H RMN del poli(4-metil-1-fenilpenta-1,4-dien-ona).

Resonancia magnética ^{13}C .

La resonancia magnética ^{13}C se realizó con la finalidad de comprobar con mayor certeza las estructuras químicas de los polímeros sintetizados. Y como se sabe, la cantidad de muestra por análisis debe de ser mayor, por lo menos deben prepararse soluciones de 50 mg/mL.

Resultados y discusiones.

La figura 35 nos revela el espectro magnético ^{13}C , y se hace notoria la presencia de un carbono de tipo carbonílico (cetónico), esto se comprueba con la señal α , la cual se encuentra a **200 ppm**, y cabe mencionar la ausencia de carbono carbonílico perteneciente a un grupo aldehído. Los carbonos olefinicos están situados en la señal β a **140 ppm**. Por otra parte los carbonos de los anillos aromáticos se encuentran a **130 ppm**, reflejados en la señal γ . Si observamos el espectro de resonancia, en la señal η , esta es la correspondiente al carbono metílico que proviene de la 2-butanona. Y finalmente a **45 ppm** aparece la señal de un carbono terciario.

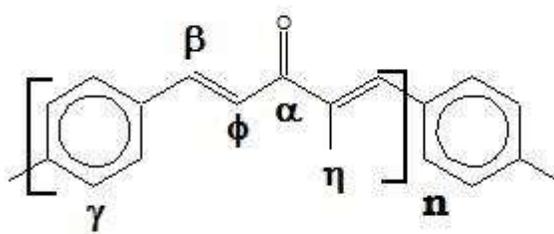


Figura 34. Estructura propuesta para el poli(4-metil-1-fenilpenta-1,4-dien-ona).

Resultados y discusiones.

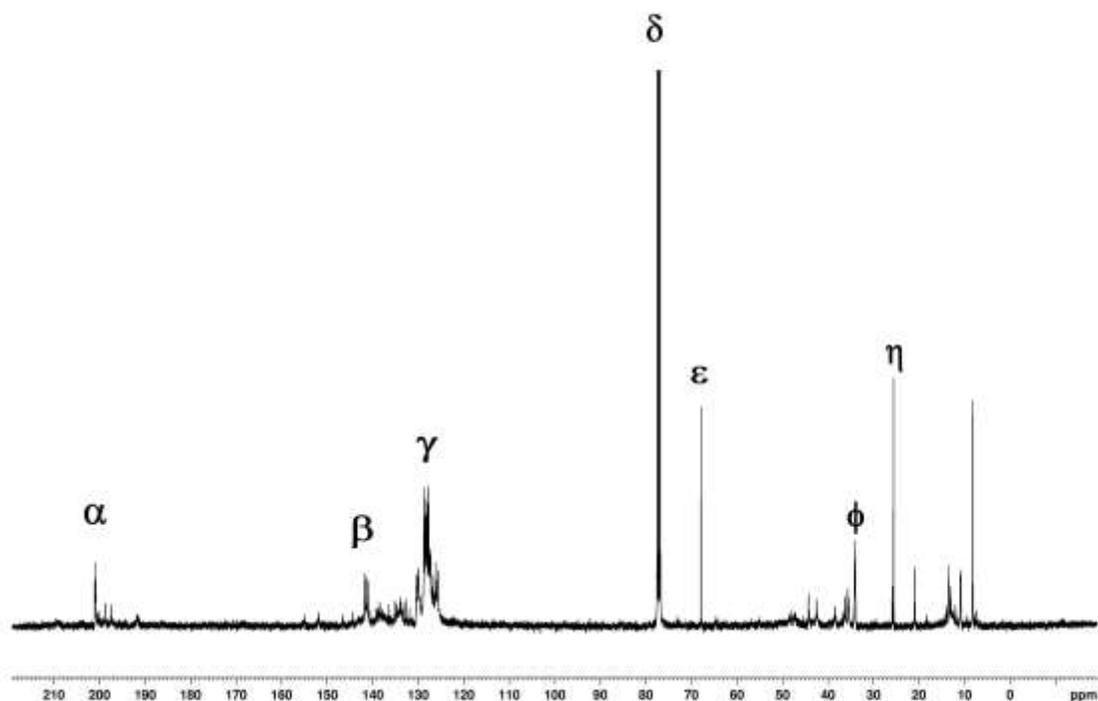


Figura 35. Espectro de RMN ^{13}C del poli(4-metil-1-fenilpenta-1,4-dien-ona).

El espectro de resonancia magnética ^{13}C para el poli (4-metil-1-(9,9-dihexil-7-metil-9H-fluoren-2-il) penta-1,4-dien-ona) se muestra en la figura 36. Y aquí aparecen señales que sugieren la presencia de un carbono carbonílico a 165 ppm (señal α), perteneciente a un grupo ceto, el cual podría estar influido por la cercanía a dos anillos aromáticos. La señal β corrobora a los carbonos olefínicos a 140 ppm. Los dobles anillos aromáticos se reflejan en la señal γ , aquí es de interés observar que la señal ya mencionada, se desdobra en un multiplete. Posiblemente debido a que la señal integra a 6 carbonos pertenecientes a los 2 anillos aromáticos por unidad

Resultados y discusiones.

repetitiva. Las demás señales son para carbonos metálicos η . Los carbonos de las cadenas hexílicas aparecen en 15 ppm cabe mencionar que la señal es una de las más intensas.

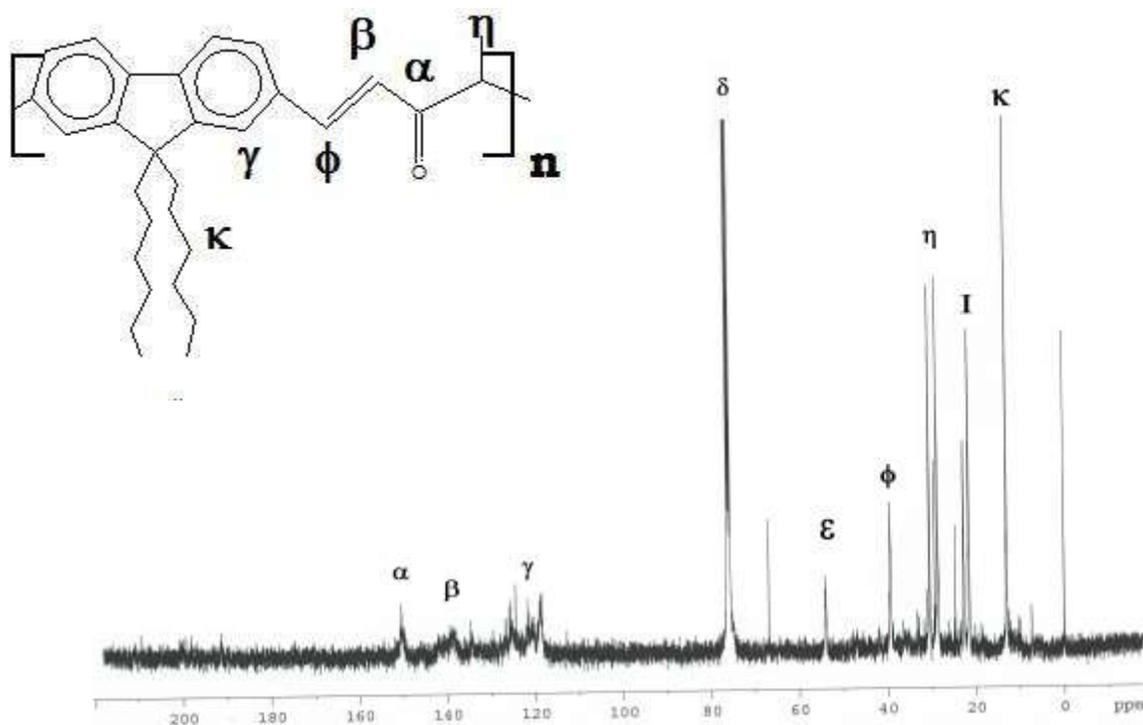


Figura 36. Espectro de RMN ^{13}C derivado del *poli (4-metil-1-(9,9-dihexil-7-metil-9H-fluoren-2-il) penta-1,4-dien-ona)*.

4.1.2. Caracterización óptica.

Las longitudes de onda absorbidas por una molécula se determinan por las diferencias de energía electrónicas entre los orbitales de la molécula. Los enlaces sigma son muy estables y los electrones de los enlaces sigma no son afectados por radiaciones con longitudes de onda superiores a 200 nm. Los

Resultados y discusiones.

enlaces π tienen electrones que pueden ser excitados más fácilmente y promovidos a orbitales de energía más altos. Los sistemas conjugados normalmente tienen orbitales vacantes de energía, por lo que las transiciones electrónicas hacia estos orbitales dan lugar a absorciones características en la región UV o en el rango visible

UV-Vis (solución).

El espectro de UV-Visible del poli (4-metil-1-(9,9-dihexil-7-metil-9H-fluoren-2-il) penta-1,4-dien-ona), se muestra en la figura 37, en el cual el polímero presenta una absorción máxima en 365 nm y una pequeña banda de absorción en un rango de 500 a 600 nm, posiblemente puede deberse a las transiciones de las cadenas laterales.

La banda principal, de los polímeros indica que hay un alto grado de deslocalización de electrones a través de los enlaces $\pi \rightarrow \pi^*$ tanto de la función arilnetileno como de la función vinil-ona de todo el sistema conjugado.

Resultados y discusiones.

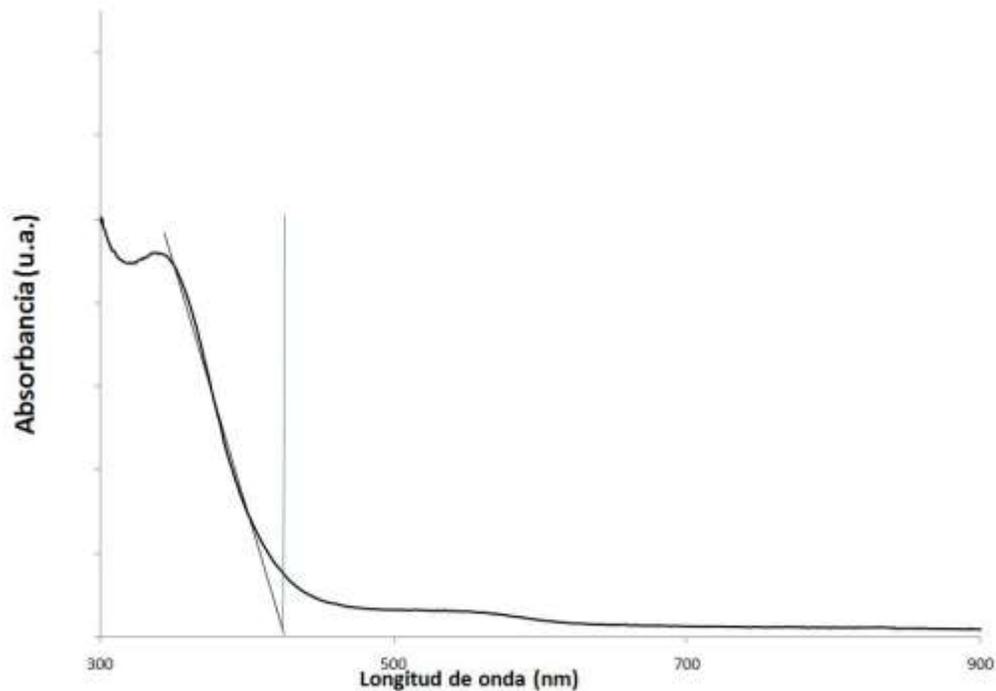


Figura 37 Espectro de UV-Vis del *poli (4-metil-1-(9,9-dihexil-7-metil-9H-fluoren-2-il) penta-1,4-dien-ona)*.

En la figura 38 aparece el espectro de UV-Vis para el poli(4-metil-1-fenilpenta-1,4-dien-ona). En el espectro aparece una banda muy delgada, la cual se atribuye a las transiciones de los anillos aromáticos. La absorción máxima aparece a 406 nm. Los valores de absorción máxima de los dos espectros fueron tomados para después realizar el espectro de fluorescencia. Es decir, se excitó la muestra 10 nm por encima del valor de absorción máxima.

Resultados y discusiones.

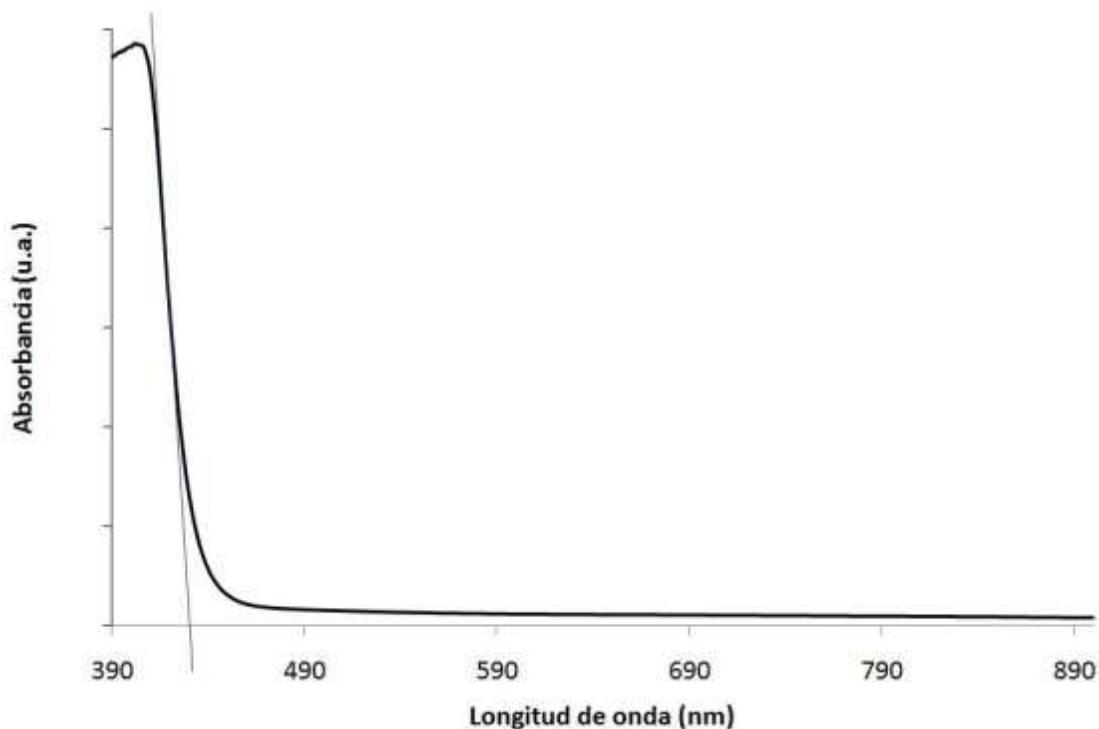


Figura 38. Espectro de UV-Visible correspondiente al poli(4-metil-1-fenilpenta-1,4-dien-ona)

En la tabla 7 se muestran los valores calculados de band gap y λ máxima de absorción para el polímero y el copolímero.

Tabla 7. Valores calculados a partir de UV-Vis

| Polímero | E_g | λ absorción |
|---|-------|---------------------|
| <i>poli (4-metil-1-(9,9-dihexil-7-metil-9H-fluoren-2-il)penta-1,4-dien-ona)</i> | 2.95 | 390 |
| poli(4-metil-1-fenilpenta-1,4-dien-ona) | 2.75 | 410 |

Resultados y discusiones.

Cuando los grupos cromóforos absorben la energía radiante, pasan a estados energéticos mayores, para posteriormente desexcitarse y emitir energía en forma de fotones en alguna de las regiones del espectro visible. Es por eso que existe un desplazamiento si comparamos un espectro de absorción de UV-Vis y un espectro de excitación. El nombre de este fenómeno se le conoce como desplazamiento **Stokes**. Para obtener buenos rendimientos de emisión, es recomendable obtener valores de desplazamiento Stokes relativamente grandes. Los valores pequeños de desplazamiento Stokes normalmente van acompañados de fenómenos de reabsorción de fotones por parte de alguno de los grupos cromóforos de la estructura química. Para el caso del **poli(4-metil-1-fenilpenta-1,4-dien-ona)** figura 39 se aprecia un valor de desplazamiento Stokes de 90, y cabe mencionar que el área de solapamiento es mínima, aunque no se descarta la posibilidad de formación de agregados, lo que podría explicar este valor alto de Stokes. Por otra parte el valor de Stokes para el poli (4-metil-1-(9,9-dihexil-7-metil-9H-fluoren-2-il) penta-1,4-dien-ona) figura 40 muestra un valor mayor, es decir, se espera un rendimiento cuántico mayor para esta molécula polimérica.

Resultados y discusiones.

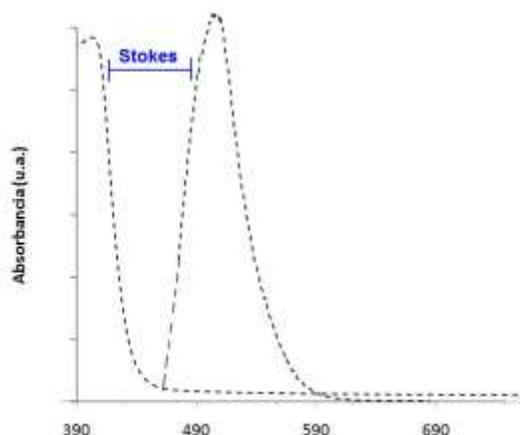


Figura 39. Desplazamiento Stokes del poli(4-metil-1-fenilpenta-1,4-dien-ona)

Con los valores de desplazamiento Stokes se puede predecir cualitativamente el comportamiento cuántico de los polímeros bajo estudio. Es decir, se espera que el **poli(4-metil-1-fenilpenta-1,4-dien-ona)** tenga una mejor actividad óptica, aunque también será un punto importante de discusión la formación de aglomerados de alto peso molecular durante la polimerización.

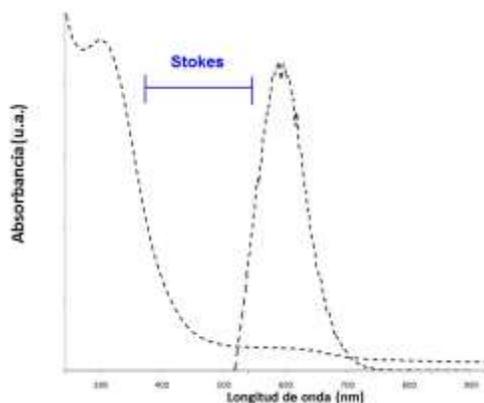


Figura 40. Desplazamiento Stokes del poli (4-metil-1-(9,9-dihexil-7-metil-9H-fluoren-2-il)penta-1,4-dien-ona).

4.1.3. Caracterización electroquímica.

La mayoría de los polímeros que han sido estudiados bajo la voltametría cíclica, exhiben la aparición de dos picos al realizar los barridos de potencial. Estos picos se suelen llamar, pico de oxidación, y este punto indica el potencial que se requiere para remover un electrón del sistema y así la posterior formación de una especie llamada polarón. Y el segundo pico indica el potencial que se necesita para la formación de un bipolaron. Otros estudios han relacionado el número de picos de potencial con el número de grupos funcionales presentes en la molécula, no obstante, la naturaleza de las bandas de potencial en los voltagramas y su relación con la estructura molecular, requiere de estudios electroquímicos un poco más profundizados, lo cual se propone como trabajo a futuro en el presente proyecto de investigación.

El voltagrama que pertenece al **poli(4-metil-1-fenilpenta-1,4-dien-ona)** aparece en la figura 41, y a primera instancia se puede identificar un pico de oxidación a 2100 V y de su correspondiente pico de reducción a -2000 V, cabe mencionar que al momento de realizar el barrido de potencial, la película adherida mostró un comportamiento electrocrómico, es decir, que al paso de un potencial la película cambio de color de transparente a color azul, y al invertir el ciclo, esta volvió a su color inicial, sin embargo después del tercer ciclo hubo signos de degradación y desprendimiento de la película orgánica. Por lo cual resultaría interesante dedicar

Resultados y discusiones.

un estudio especializado sobre estas propiedades electrocrómicas y en una optimación de los métodos para la preparación de las películas de polímero.

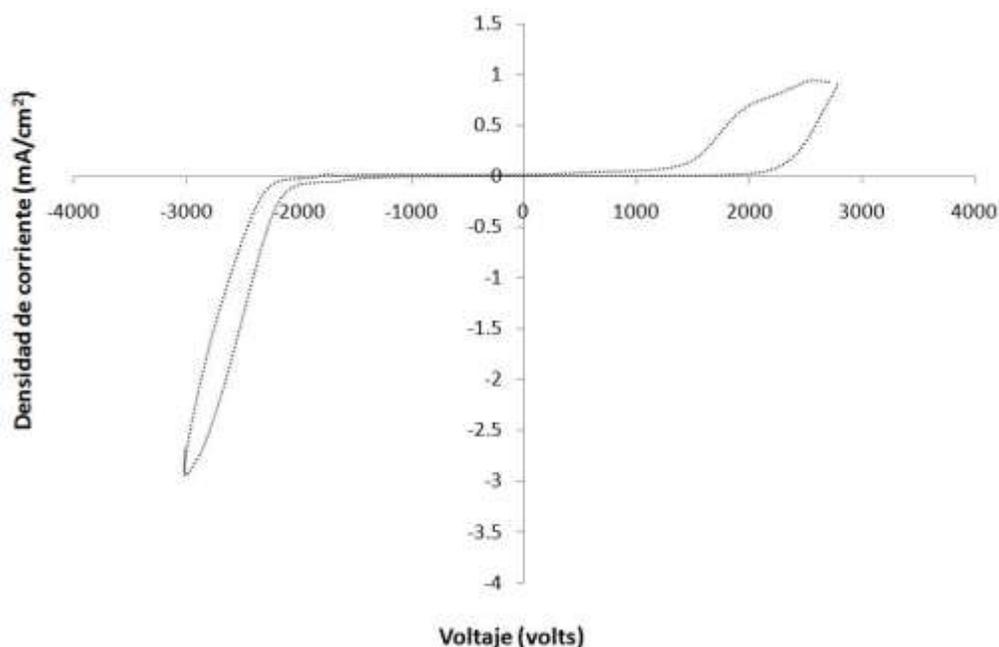


Figura 41. Voltagrama del poli(4-metil-1-fenilpenta-1,4-dien-ona)

A continuación se presenta el Voltagrama cíclico para el poli (4-metil-1-(9,9-dihexil-7-metil-9H-fluoren-2-il) penta-1,4-dien-ona) Figura 42, en el cual se pueden localizar dos picos de oxidación, el primero de ellos se localiza a **900 V**, el cual podría atribuirse a la presencia del carbonilo cetónico. El segundo pico en el sentido de la oxidación aparece a **2100 V**, el cual se debe seguramente por la contribución de los anillos aromáticos. Aún así, la asignación de los picos resulta ser difícil, ya que en se requieren diferentes técnicas para poder argumentar cada

Resultados y discusiones.

aseveración (voltametría por pulsos), y es por esta razón solamente se han calculado los valores del band gap electroquímico. das para

La asignación de las bandas para confirmar la formación de polarones y bipolarones se incluirá en la sección de trabajo a futuro.

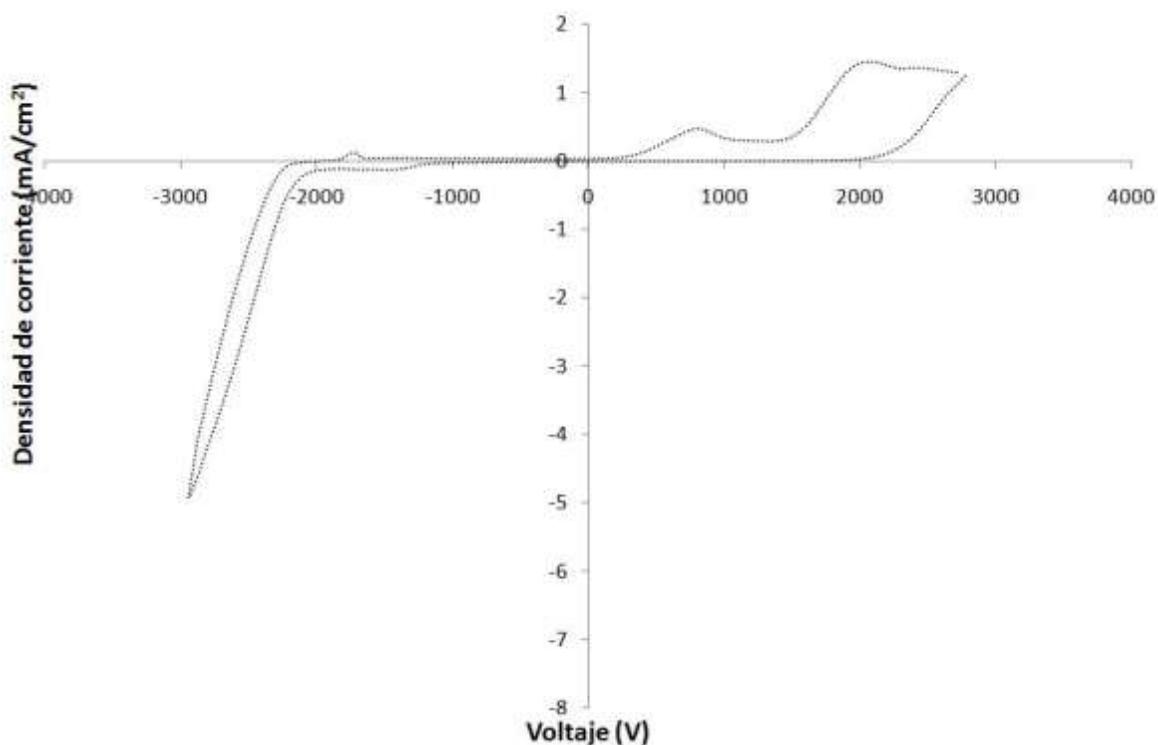


Figura 42. Voltagrama cíclico correspondiente al poli (4-metil-1-(9,9-dihexil-7-metil-9H-fluoren-2-il) penta-1,4-dien-ona).

Band gap electroquímico.

En base a los voltagramas cíclicos se han determinado las propiedades electroquímicas, como el valor de HOMO-LUMO, los cuales se calcularon a partir

Resultados y discusiones.

de los potenciales oxidación/reducción del polímero y del co-polímero, utilizando la siguiente ecuación 3.

Ecuación 3:

$$HOMO = -e(E_{ox} + 4.4) \text{ eV}$$

$$LUMO = -e(E_{red} + 4.4) \text{ eV}$$

Los valores electroquímicos obtenidos se muestran en la siguiente tabla 8.

Tabla 8. Valores electroquímicos calculados.

| Polímero | HOMO | LUMO | Band gap |
|---|--------|--------|--------------|
| poli(4-metil-1-fenilpenta-1,4-dien-ona) | 5.442 | 3.2336 | 2.392 |
| poli (4-metil-1-(9,9-dihexil-7-metil-9H-fluoren-2-il) penta-1,4-dien-ona) | 5.6291 | 3.5967 | 2.217 |

4.1.4. Cromatografía de permeación en gel.

Después de realizar la caracterización de la estructura y la actividad óptica de las moléculas poliméricas, se hizo un estudio en el cual se busca optimizar una de las propiedades que está más relacionada con las características ópticas.

Esta propiedad es el peso molecular, como se sabe, las grandes cadenas

Resultados y discusiones.

conjugadas tienden a favorecer los procesos de recombinación electrón hueco. A continuación se muestran los pesos moleculares de la reacción con las condiciones iniciales.

El procedimiento para llevar a cabo esta síntesis es el mencionado en la **sección 3.2.3** y en la figura 43 se presentan los cromatogramas de permeación en gel correspondientes al producto con las condiciones de partida, y de los reactivos utilizados.

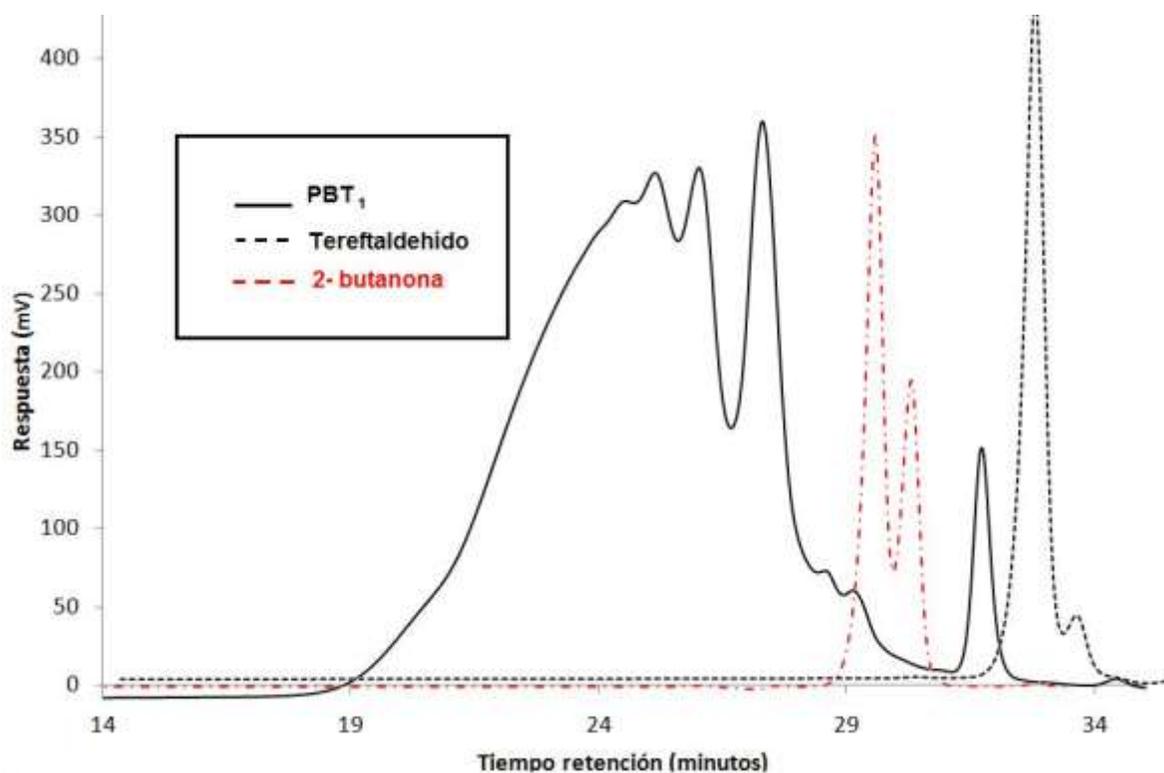


Figura 43. Cromatograma de los reactivos y del producto PBT₁.

Resultados y discusiones.

En la grafica se observa el notable incremento en el peso molecular, cabe mencionar que el sistema es típico en una reacción por policondensación, al encontrar una población de 3 especies y una polidispersidad de 1.4. El peso molecular del sintético fue de **3,200 g/mol** y dado que el peso molecular por unidad monomérica es de 186.25 g/mol, se puede conocer el número de unidad repetitivas ($n=x$).

Tabla 9. Valores de Mw y polidispersidad de PB₁.

| Muestra | M_w (g/mol) | Polidispersidad |
|-----------------------|------------------------------|------------------------|
| PB₁ | 3,200 | 1.4 |

Dado que cada incremento en unidad repetitiva traerá un aumento de 186.23 g/mol se puede deducir la siguiente ecuación.

$$186.23 + 186.23(x-1) = M_w$$

Entonces se tiene un valor de unidad repetitiva de **n=17** para el producto **BT₁**.

Para tratar de optimizar la respuesta del peso molecular, se buscó modificar los valores de algunas variables que se cree tendrán un efecto en esta propiedad, la primer variable modificada fue el tiempo de reacción, y en la tabla 10 se muestran los valores dados en cada ensayo.

Resultados y discusiones.

Para cada experimento realizado se mantuvieron constantes las demás variables del sistema, tales como temperatura de reacción, tipo de co.solvente y volumen de co-solvente. Para fines prácticos se asignó una nomenclatura para cada producto de reacción, en la cual se incluye las iniciales de sus reactivos y de la variable que fue modificada.

Un ejemplo es la asignada **BTt₁**, en la cual se entiende que sus reactivos son la 2-butanona, tereftaldehído y la variable modificada fue el tiempo.

Tabla 10 Diseño experimental para la variable tiempo de reacción.

| Muestra | Tiempo | M _w (g/mol) | Polidispersidad |
|------------------------|-----------|------------------------|-----------------|
| BTt₁ | 0.5 horas | | |
| BTt₂ | 1 hora | | |

Resultados y discusiones.

BTt₃ 2 horas

BTt₄ 4 horas

BTt₅ 8 horas

En la figura 44 aparece el cromatograma correspondiente a los productos del diseño de experimentos en el cual se modificó el tiempo de reacción de 0.5 a 8 horas de reacción, en la grafica también se incluyen los cromatogramas de los reactivos con el fin de comparar el cambio de M_w para cada especie.

Resultados y discusiones.

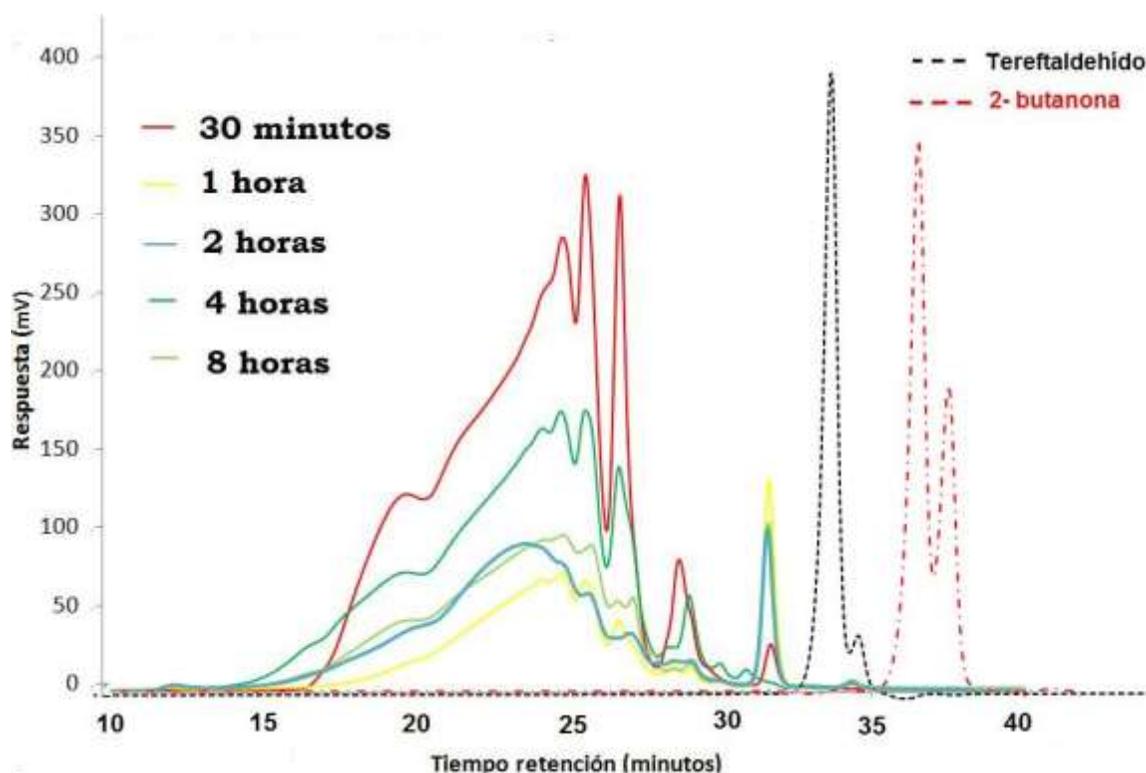


Figura 44. Cromatogramas correspondientes al diseño BTt.

En los cromatogramas se puede observar un notable incremento en el peso molecular de la especie, así como una disminución en la cantidad de monómero, esto al incrementar el tiempo de reacción en cada experimento.

Otro punto importante es la disminución del número de pobladores en la mezcla de reacción, esto se hace notable para el experimento **BTt₅**, en el cual según el cromatograma se observa un sistema con una polidispersidad menor que a tiempos menores de reacción. Esto se atribuye a que las cadenas poliméricas podrían seguir reaccionando entre sí, hasta formar cadenas de mayor masa molar de un solo tipo. En la tabla 11a se muestran los valores de M_w y polidispersidad

Resultados y discusiones.

para cada uno de los experimentos, y en la tabla 11b se aparecen los valores de n calculados.

Tabla 11a. Valores de M_w y polidispersidad del diseño BTt.

| Muestra | Tiempo | M_w (g/mol) | Polidispersidad |
|------------------------|-----------|---------------|-----------------|
| BTt₁ | 0.5 horas | 15 162 | 1.26 |
| BTt₂ | 1 hora | 27 196 | 2.30 |
| BTt₃ | 2 horas | 11 548 | 1.15 |
| BTt₄ | 4 horas | 27 210 | 2.31 |
| BTt₅ | 8 horas | 20 491 | 1.81 |

Resultados y discusiones.

Tabla 11b. Valores de unidad repetitiva calculados.

| Muestra | BTt ₁ | BTt ₂ | BTt ₃ | BTt ₄ | BTt ₅ |
|---------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| n | 81 | 145 | 61 | 145 | 110 |

El número de unidades repetitivas va desde **81 hasta 110** para este diseño, por lo cual, se puede confirmar la obtención de polímeros al modificar el tiempo de la reacción, además de la disminución del valor de polidispersidad en la cual se obtienen sistemas menos complejos a tiempos mayores de reacción. La siguiente variable tomada en cuenta fue el volumen de co-solvente (THF), y a continuación se muestra el diseño correspondiente.

Tabla 12. Diseño de experimentos BTv.

| Muestra | Volumen | M _w (g/mol) | Polidispersidad |
|------------------|---------|------------------------|-----------------|
| BTv ₁ | 10 mL | | |
| BTv ₂ | 15 mL | | |

Resultados y discusiones.

BTv₃ 20 mL

Es importante tomar en cuenta que el tiempo de reacción será de **1 hora** ya que según el diseño de experimentos anterior se tiene que a este tiempo de reacción se obtuvo un mayor peso molecular.

Los cromatogramas de cada experiencia son mostrados en la figura 45, y se aprecia el incremento del peso molecular al incrementar el volumen de co-solvente, lo cual puede relacionarse a la solubilidad de las cadenas, ya que al existir una mayor cantidad de co-solvente, estas cadenas de alto peso molecular permanecerán en solución y tendrán la posibilidad de seguir reaccionando hasta rebasar el límite de solubilidad en el THF.

Resultados y discusiones.

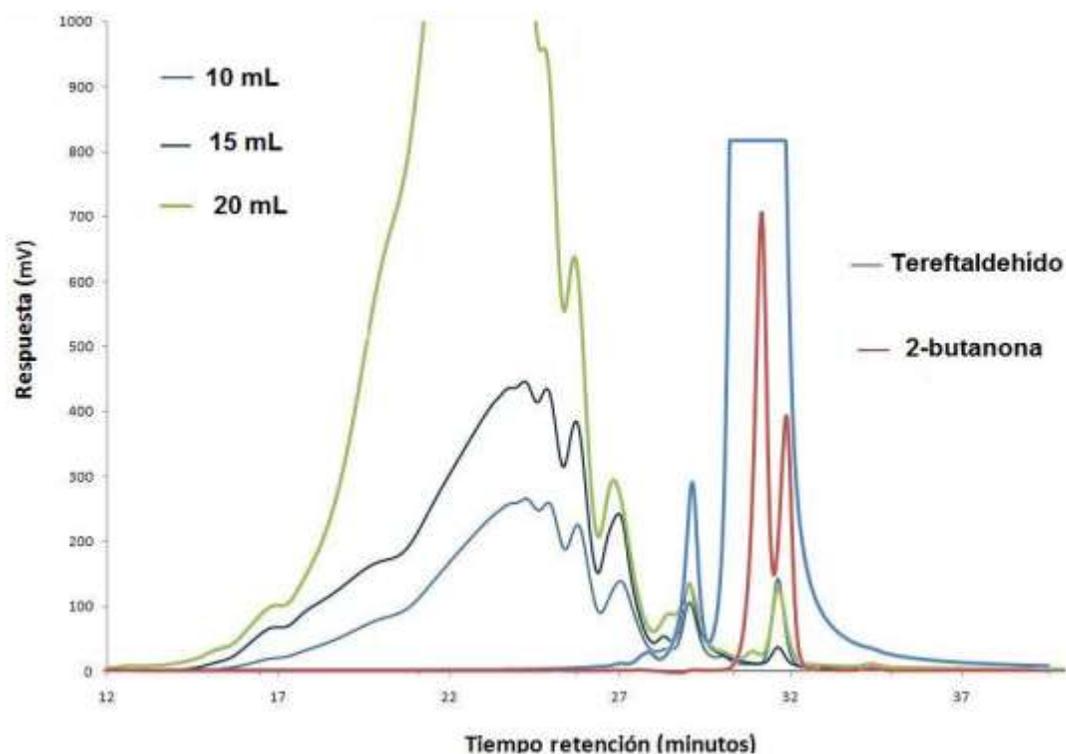


Figura 45. Cromatogramas correspondientes al diseño BTv.

En la tabla 13a aparecen los valores de M_w de cada experimento, en el cual se obtuvo una mayor masa molar para el experimento con 20 mL de co-solvente, y también se redujo el valor de polidispersidad.

Tabla 13a. Valores de M_w y polidispersidad para el diseño BTv.

| Muestra | Volumen | M_w (g/mol) | Polidispersidad |
|------------------|---------|---------------|-----------------|
| BTv ₁ | 10 mL | 22 285 | 1.88 |

Resultados y discusiones.

| | | | |
|------------------------|-------|--------|------|
| BTv₂ | 15 mL | 28 330 | 1.11 |
| BTv₃ | 20 mL | 32 200 | 1.31 |

Los valores de unidades repetitivas se muestran a continuación en la tabla 13 b.

Tabla 13b. Valores calculados de unidades repetitivas.

| Muestra | BTv₁ | BTv₂ | BTv₃ |
|----------------|------------------------|------------------------|------------------------|
| n | 120 | 152 | 172 |

El valor de Mw del experimento BTv₃ resulto ser el mejor de este diseño, por lo cual se sugiere utilizar estas condiciones de reacción para obtener polímeros de elevado peso molecular.

La siguiente reacción a optimizar es la reacción de condensación aldólica entre un derivado de fluoreno y la 2-butanona, el procedimiento inicial es el mostrado en la **sección 3.3.2.**

El primer factor que se tomó en cuenta para llevar a cabo la optimación, fue el tipo de co-solvente, ya que se pretende mantener en solución el mayor tiempo posible

Resultados y discusiones.

a las cadenas poliméricas para una posterior etapa de precipitación. En la tabla 14 se muestran el diseño de experimentos para esta variable.

Tabla 14. Diseño experimentos BFD

| Muestra | Volumen | M_w (g/mol) | Polidispersidad |
|------------------------|----------------|------------------------------|------------------------|
| BFD₁ | THF | | |
| BFD₂ | DMSO | | |

Los resultados de los cromatogramas para los dos experimentos se muestran a continuación en la figura 46. En la grafica se observa un notable incremento en el peso molecular 10 veces mayor en DMSO.

Resultados y discusiones.

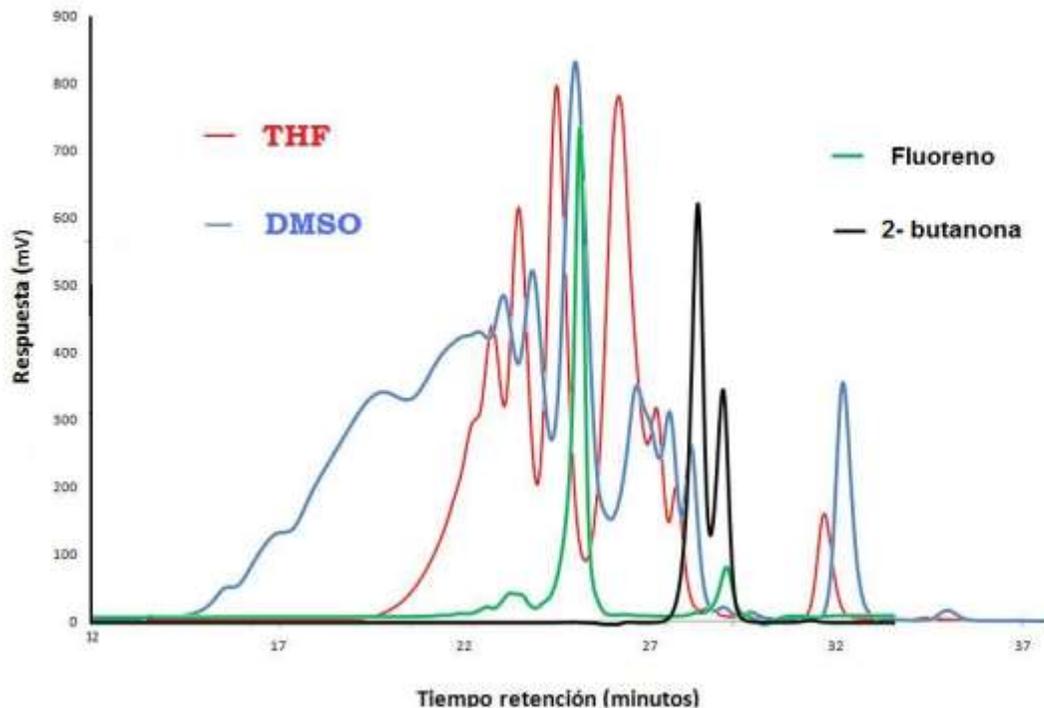


Figura 46. Cromatogramas correspondientes al diseño FBD

En la tabla 15a aparecen los valores de M_w y polidispersidad para cada experimento.

Tabla 15a. Valores de M_w y polidispersidad para el diseño BFD

| Muestra | Volumen | M_w (g/mol) | Polidispersidad |
|------------------|---------|---------------|-----------------|
| BFD ₁ | THF | 4010 | 1.26 |
| BFD ₂ | DMSO | 24 806 | 1.69 |

Resultados y discusiones.

Tabla 15b. Valores calculados de unidades repetitivas.

| Muestra | BFD ₁ | BFD ₂ |
|---------|------------------|------------------|
| n | 9 | 56 |

La siguiente variables que se tomó en cuenta es el volumen de co-solvente , el cual se modificó de los 10 hasta los 20 mL.

En la tabla 16 se muestra el diseño de experimentos utilizado para ver el efecto de esta variable sobre el sistema.

Tabla 16. Diseño experimentos FBv

| Muestra | Volumen | M _w (g/mol) | Polidispersidad |
|------------------|---------|------------------------|-----------------|
| BFv ₁ | 5 mL | | |
| BFv ₂ | 10 mL | | |
| BFv ₃ | 15 mL | | |

Resultados y discusiones.

Los cromatogramas obtenidos de cada producto se muestran en la figura 47.

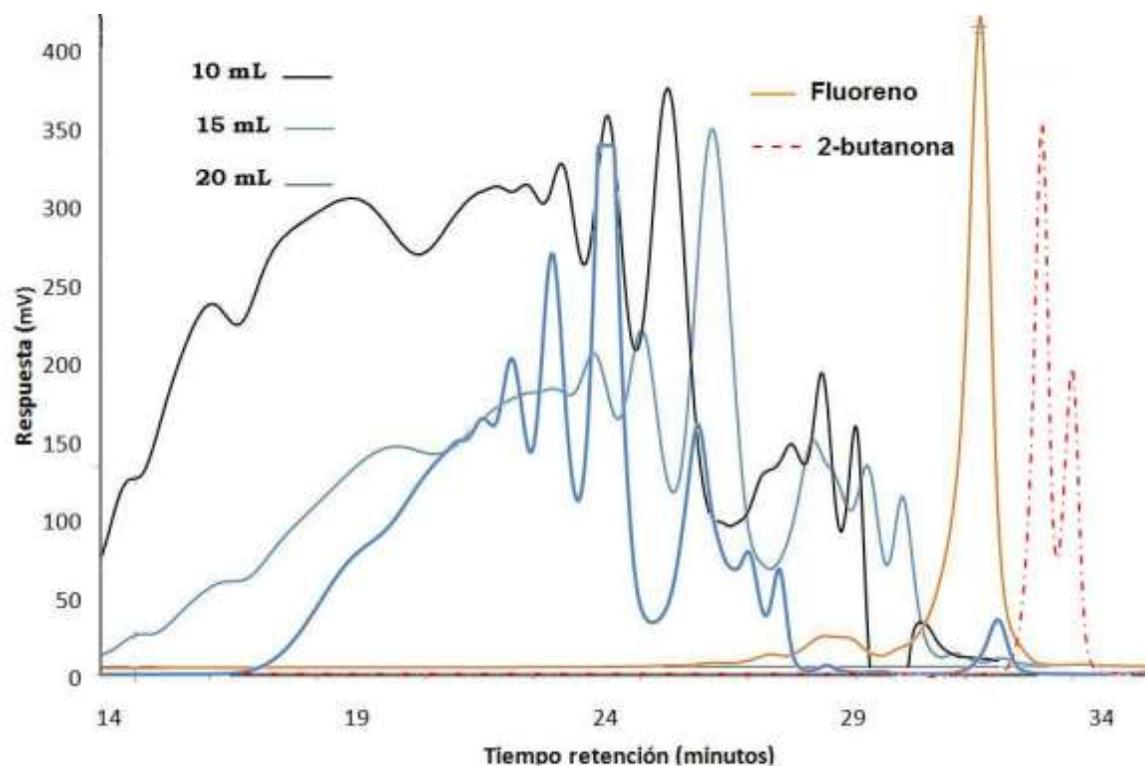


Figura 47. Cromatogramas correspondientes al diseño FBv.

En los cromatogramas se aprecia el mayor peso molecular para el experimento que utilizó 10 mL de co-solvente, aunque el pico correspondiente a esa especie es claro, se puede sugerir la presencia de agregados de alto peso molecular.

A continuación se muestra en la tabla 17a los valores de M_w obtenidos.

Resultados y discusiones.

Tabla 17a Valores de M_w y polidispersidad obtenidos en el diseño BFv

| Muestra | Volumen | M_w (g/mol) | Polidispersidad |
|------------------------|---------|---------------|-----------------|
| BFv₁ | 5 mL | 22 015 | 1.69 |
| BFv₂ | 10 mL | 157 944 | 1.60 |
| BFv₃ | 15 mL | 6000 | 1.23 |

En la tabla 17 b aparecen los valores de unidades repetitivas calculados.

Tabla 17b. Valores de n calculados.

| Muestra | BFv ₁ | BFv ₂ | BFv ₃ |
|---------|------------------|------------------|------------------|
| n | 49 | 356 | 13 |

4.1.5. Caracterización de los diodos.

Se llevo a cabo la construcción de 2 diodos en configuración de monocapa, siguiendo rigurosamente el procedimiendo señalado con anterioridad, en la cual se estima el ancho de la capa orgánica sea de 100 nm. En el presente apartado se muestran los perfiles I vs V (ver figura 48 a), de las dos especies orgánicas obtenidas en la presente investigación. El comportamiento para el diodo del polímero es el típico de un semiconductor, esto puede afirmarse por la curva I vs V en forma de “S”²⁸, más delante en la tabla 6 se dan a conocer los valores de conductividad calculado para las dos especie. El comportamiento de cada especie es muy similar, ya que ambos son semiconductores, pero la principal diferencia son las cadenas laterales del co-polímero.

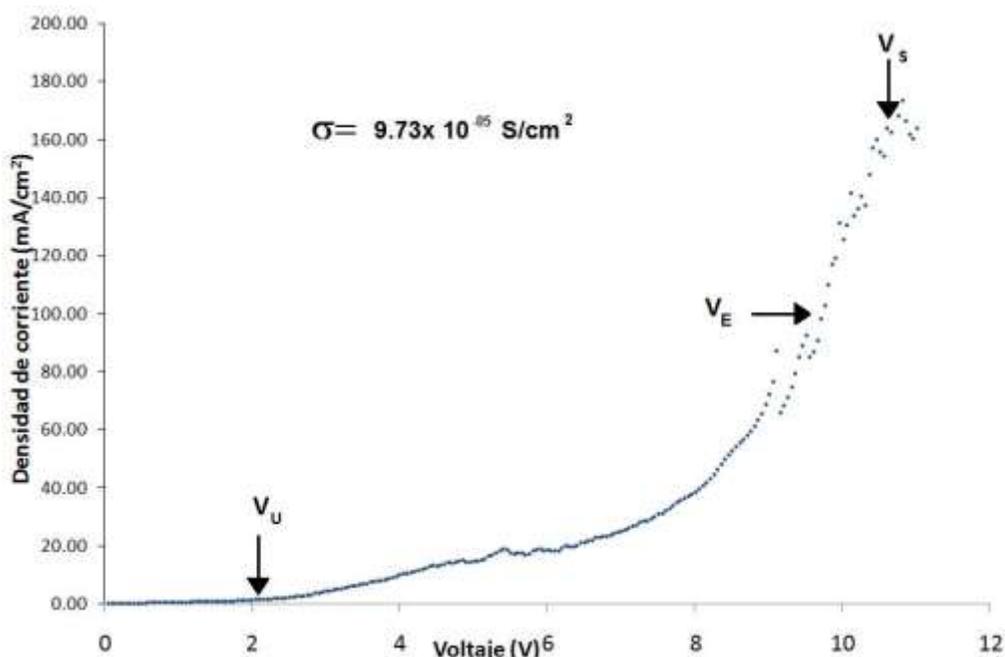
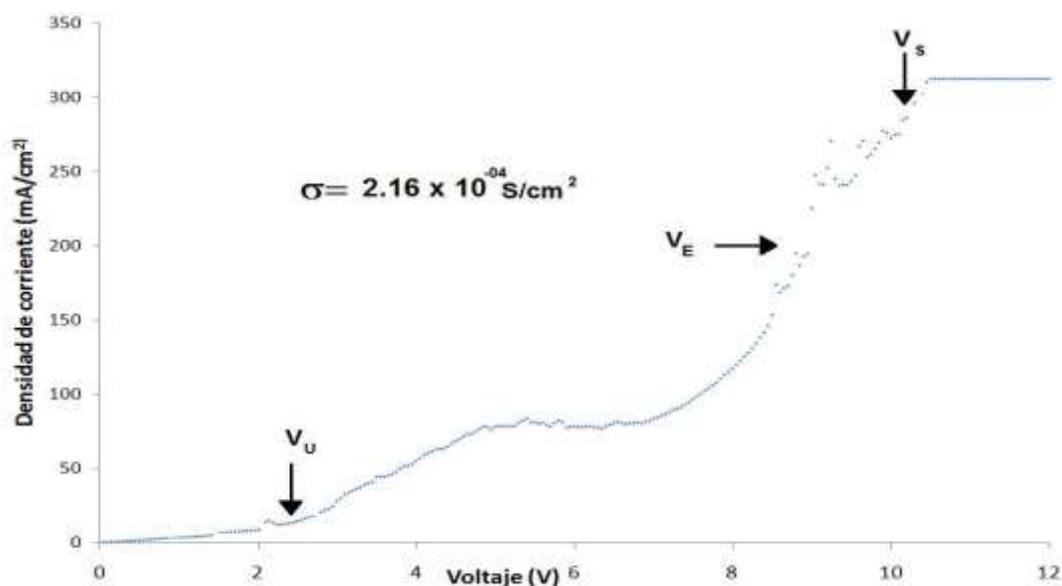


Figura 48 a. Perfil I vs V del poli(4-metil-1-fenilpenta-1,4-dien-ona).

Resultados y discusiones.

Cabe mencionar que los valores de conductividad fueron calculados para un área activa de 0.16 cm^2 . El voltaje estático resulto ser un poco alto, en comparación del segundo polímero, esto se atribuye a la ausencia de cadenas laterales, lo cual logra un efecto plastificante entre las nubes de electrones π . Por lo tanto, las cadenas laterales tienden a limitar las recombinaciones electrón-hueco. El valor obtenido de conductividad está dentro del rango de los semiconductores, y cabe mencionar que esta bastante cerca de los conductores. La figura 48 b muestra el comportamiento de los perfiles I vs V del co-polímero sintetizado vía condensación aldólica. El co-polímero se comporta como un semiconductor, aunque en la grafica se aprecia la presencia de una banda a 4.5 volts, lo cual puede justificarse por el efecto plastificante de las cadenas laterales hexílicas. El valor calculado de conductividad también sugiere un comportamiendo de semiconductor cercano a los conductores.



Resultados y discusiones.

Figura 48 b. Perfil I vs V del polifluoreno

Cabe mencionar que los dos diodos encendieron aproximadamente a 6 volts, el fotodetector pudo captar señales de 0.01 a 0.2, lo cual se considera una iluminación bastante baja, pero puede ser mejorada al incrementar la concentración de la solución de polímero. La iluminación fue en forma de puntos ó “estrellas”, las cuales iluminaban en el color azul del espectro visible. En trabajo a futuro se plantea una posible modificación estructural para incrementar el rendimiento cuántico de los polímeros. En la tabla 18 aparecen los valores calculados de conductividad para los dos diodos. Se realizaron 3 ensayos por muestra.

Tabla 18. Valores de conductividad calculados.

| Diodo | d (nm) | V_E | I_E (mA) | σ_E (S/cm) |
|---|----------|-------|---------------|-------------------|
| poli(4-metil-1-fenilpenta-1,4-dien-ona). | 100 | 9.75 | 16.44 | 9.72E-05 |
| poli (fluoreno) | 100 | 8.9 | 30.84 | 2.16E-04 |

Capítulo 5

5 Conclusiones y trabajo a futuro.

5.3 Conclusiones

- En el presente trabajo se logró sintetizar un monómero a partir de un derivado del fluoreno, la síntesis se llevó a cabo mediante una primera etapa de intercambio halógeno-Litio y una segunda etapa de adición de grupo carbonilo. El producto de reacción fue el 9,9-dihexil-2,7-fluorenodialdehído, el cual a su vez se hizo reaccionar con la 2-butanona en condiciones básicas (condensación aldólica). El producto obtenido fue el poli(4-metil-1-(9,9-dihexil-7-metil-9H-fluoren-2-il) penta-1,4-dien-ona), una especie de elevado peso molecular, esta propiedad fue optimizada gracias a un diseño de experimentos.
- Dentro del mismo trabajo también se logró la síntesis del poli(4-metil-1-fenilpenta-1,4-dien-ona) a partir de el Tereftaldehído y la 2-butanona en condiciones básicas (condensación aldólica). El producto inicial obtuvo un peso molecular de 3200 g/mol, por lo cual también se realizó un diseño de experimentos para optimizar esta propiedad.

Conclusiones y trabajo a futuro

- La espectroscopía de Infrarrojo demostró la presencia de los principales grupos funcionales típicos en una reacción de condensación aldólica.
- Se utilizaron técnicas de resonancia magnética ^{13}C y ^1H para determinar las estructuras químicas con exactitud para el polímero y el co-polímero.
- Se determinaron el número de unidades repetitivas de cada una de las especies mediante la GPC y resulta evidente el aumento en el peso molecular dentro del diseño de experimentos, en el cual resultaron ser las mejores condiciones de reacción **1 hora de reacción y 20 mL de THF** en el caso del poli(4-metil-1-fenilpenta-1,4-dien-ona). En el caso del diseño de experimentos correspondiente al poli (4-metil-1-(9,9-dihexil-7-metil-9H-fluoren-2-il) penta-1,4-dien-ona) mostró que las mejores condiciones de reacción son **DMSO como co-solvente y 10 mL de co-solvente**.
- La espectroscopía de fluorescencia muestra la longitud de onda de emisión para el polímero y el co-polímero, las cuales corresponden al color azul y amarillo respectivamente.
- Mediante la espectroscopía de UV-Vis se pudo determinar el valor del “band gap” óptico por el método gráfico de la tangente.
- Se determinó el desplazamiento de Stokes, el cual nos puede decir un poco a cerca del comportamiento cuántico en forma cualitativa.

Conclusiones y trabajo a futuro

- La voltametría cíclica reveló los valores de HOMO y LUMO de cada uno de los materiales obtenidos, estos valores nos permitieron obtener el band gap electroquímico de los polímeros bajo estudio, el cual resultó estar dentro del rango de los materiales semiconductores.
- Los dispositivos orgánicos construidos mostraron un buen comportamiento al realizar los perfiles I vs V, en los cuales se encontró un comportamiento típico de un semiconductor, además de que se realizaron los cálculos para conocer el valor de la conductividad del polímero y del co-polímero y este valor está dentro de los semiconductores.
- El desempeño de los dispositivos luminiscentes se puede considerar bueno desde el punto de vista de funcionalidad del sistema. El comportamiento pudo ser afectado por la presencia de los grupos carbonílos, los cuales pueden actuar como trampas electrónicas.

5.4 Trabajo a futuro.

Dentro del trabajo a futuro se pretende hacer un poco de ingeniería molecular, esto es, modificar la estructura química de los monómeros, para de alguna forma modificar el comportamiento de los dispositivos luminiscentes.

Se sugiere aumentar el número de anillos aromáticos en la estructura química del polímero, para así aumentar el rendimiento cuántico y así evitar una reabsorción de los fotones emitidos.

Conclusiones y trabajo a futuro

También se propone hacer un diseño experimental para la evaluación de los dispositivos luminiscentes en el cual se incluyan factores tales como tipo de disolvente, concentración del polímero y configuración del dispositivo.

6 Referencias

1. M. Pope, H.P. Kallman, P. Magnante, *J. Chem. Phys*, **1963**,38, 2042.
2. J. Dresner, *R.C.A. Rev*, **1962**, 30, 322.
3. W. Helfrich, G. Schneider, *Phys. Rev. Lett.*, **1965**, 14, 229.
4. W. Helfrich, G. Schneider, *Chem. Phys.*, **1965**, 14, 2902.
5. E. Cloutet, C. Oliveiro, D. Ades, *Polymer*,**2002**, 43,3489-3495.
6. J. Li, Y. Pang,*Synthetic Metals*,**2004**, 104,43-48.
7. Z. Xie, J. Lam,*Optical Materials*,**2002**,21,231-234.
8. A. Charas,J. Morgado,*Polymer*,**2003**,44,1843-1850.
9. Cabriales Gómez R; "Nuevos Materiales Orgánicos Luminiscentes Via Condensación Aldólica"; M.C. Tesis, FIME, **1993**,Universidad Autónoma de Nuevo León.
10. William D. Callister, J., *Ciencia e Ingeniería de los Materiales. Vol. 2.* **2000**
Barcelona: Editorial Reverté.
11. León, G.C.d., *Síntesis y Caracterización por Resonancia Magnética Nuclear de Materiales p-Conjugados del Tipo Benzoato de Colesteril*

Referencias

- Etileno. **2005**, Centro de Investigación en Química Aplicada: Saltillo, Coahuila. p. 104.
12. Pope, M., *Electronic Processes in Organic Crystals and Polymers*. 2nd ed. **1999** New York: Oxford Science Publications, Oxford University Press.
13. Adam P., *Progress in polymer science*, **2002**, 27135-190.
14. <http://www.ifent.org/lecciones/teoriaatomica/ta15.asp>
15. Lakowicz, J.R., *Principles of Fluorescence Spectroscopy* second ed. **1999**: Plenum Pub Corp. 698
16. Skoog D. A, "Análisis Instrumental" Ed. Interamericana, Segunda Edición, New York **2000**, pp 220-293.
17. Tetsuo T., *Organic electroluminescence*, Primera Edición, **2001**, 21.
18. <http://www.ewh.ieee.org/soc/cpmt/presentations/cpmt0401a.pdf>.
19. Morrison R; R. Boyd, *Química Orgánica*, Addison-Wesley iberoamericana, Quinta Edición, **1992**, 757-758
20. Brandma L. *Preparative Polar Organometallic Chemistry*, **1986**, Springer-Verlag, Ed. Wiley.
21. Ward H., *Journal American Chemical Society*, **89**, 1967, 5517.
22. Bryce-Smith D., *Journal Chemical Society*, **1956**, 1603.
23. Solovyanov A.. *Russ Chem. Rev.*, **56**, **1987**, 465-476.

Referencias

24. Cabriaes Gómez R; "Nuevos Materiales Orgánicos Luminiscentes Via Condensación Aldólica"; **1993** M.C. Tesis, FIME, Universidad Autónoma de Nuevo León .
25. Cabriaes Gómez R; González V; Moggio I; Arias E, "Nuevo Material Orgánico Luminiscente para Dispositivos Optoelectrónicos", *Ingenierías*, V7(24), **2004**, 6-11.
26. González V; Cabriaes R; Moggio I; Arias E., "β-Aldol Condensation as a new Synthetic Approach for the Preparation of Luminescent Oligomers". *Polymer Bull*, **2004**, Publicado en línea,.
27. Fundamentos de Química Orgánica, versión en línea, www.sinorg.uji.es.
28. Khalifa M. ,Hirch L.,*Eur Phys J. Appl. Phys*,41,**2008**,29-32.