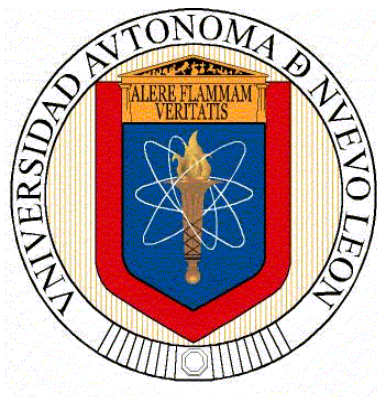


**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS**



TESIS

**DISEÑO Y FABRICACIÓN DE OLEDs BASADOS EN NUEVOS
DERIVADOS DE OXADIAZOLES SIMÉTRICOS LUMINISCENTES**

PRESENTA

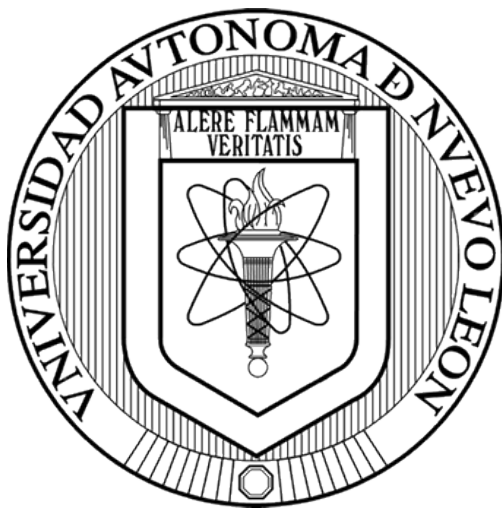
M.C. MIGUEL ANGEL AZTATZI MENDOZA

**COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL GRADO DE
DOCTORADO EN CIENCIAS CON ORIENTACIÓN
EN QUÍMICA DE LOS MATERIALES**

ABRIL 2024

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS



DISEÑO Y FABRICACIÓN DE OLEDs BASADOS EN
NUEVOS DERIVADOS DE OXADIAZOLES SIMÉTRICOS
LUMINISCENTES

Por

M.C. MIGUEL ANGEL AZTATZI MENDOZA

Director de Tesis

Dr. Israel Alejandro López Hernández

Codirector de Tesis

Dr. Eugenio Hernández Fernández

DISEÑO Y FABRICACIÓN DE OLED BASADOS EN NUEVOS DERIVADOS DE
OXADIAZOLES SIMÉTRICOS LUMINISCENTES

Aprobación de la Tesis

DR. ISRAEL ALEJANDRO LÓPEZ HERNÁNDEZ
Presidente

DRA. Thelma Elizabeth Serrano Quezada
Secretario

DR. Eduardo Maximiano Sánchez Cervantes
Vocal

DR. Miguel Angel Reyes González
Vocal

DR. Arián Espinoza Roa
Vocal

DRA. MARÍA ELENA CANTÚ CÁRDENAS
Sub-Directora de Posgrado

DISEÑO Y FABRICACIÓN DE OLED BASADOS EN NUEVOS DERIVADOS DE
OXADIAZOLES SIMÉTRICOS LUMINISCENTES

Revisión de la Tesis

DR. ISRAEL ALEJANDRO LÓPEZ HERNÁNDEZ
Director de tesis
Presidente

DR. EUGENIO HERNÁNDEZ FERNÁNDEZ
Co-Director de tesis

DRA. Thelma Elizabeth Serrano Quezada
Secretario

DR. Eduardo Maximiano Sánchez Cervantes
Vocal

DR. Miguel Angel Reyes González
Vocal

DR. Arián Espinoza Roa
Vocal

DRA. MARÍA ELENA CANTÚ CÁRDENAS
Sub-Directora de Posgrado

RESUMEN

Miguel Angel Aztatzi Mendoza

Fecha de graduación: Abril 2024

Universidad Autónoma de
Nuevo León Facultad de Ciencias Químicas

Título del Estudio: DISEÑO Y FABRICACIÓN DE OLED BASADOS EN NUEVOS DERIVADOS DE OXADIAZOLES SIMÉTRICOS LUMINISCENTES

Número de páginas: 145

**Candidato para el Grado de Doctor en
Ciencias en Química de los Materiales**

Área de Estudio: Materiales Funcionales.

Propósito y Método del Estudio: El presente trabajo se enfocó en la obtención de OLED utilizando dentro de la capa emisora nuevas moléculas derivadas de oxadiazol. Estos materiales fueron sintetizados inicialmente en tres etapas, la primera consistió en preparar los ésteres α,β -insaturados, los cuales una vez aislados y caracterizados estos se hidrolizaron utilizando una base para obtener sus correspondientes ácidos carboxílicos α,β -insaturados. Estos ácidos se hicieron reaccionar con tereftalohidrazida, previamente sintetizada a partir de PET, utilizando POCl_3 y asistida por irradiación de microondas, obteniéndose de esta forma los oxadiazoles **OX1-7**. El análisis de las propiedades fotofísicas demostró que la luminiscencia incrementa en todos los casos con respecto a los materiales de partida. Los OLED formados se diseñaron en primera instancia utilizando Fields metal como cátodo, con la finalidad de seleccionar a los compuestos con mejor desempeño para su posterior evaluación con cátodos evaporados.

Contribuciones y conclusiones: Nuevos compuestos luminiscentes con rendimientos cuánticos de fluorescencia entre 36-48% en solución fueron obtenidos. Los oxadiazoles presentan voltajes de operación por debajo de 100 mA/cm² a 12 volts y con luminancias entre 2800-6500 cd/m².

Firma del asesor:

DR. ISRAEL ALEJANDRO LÓPEZ HERNÁNDEZ

DR. EUGENIO HERNÁNDEZ FERNÁNDEZ

DISEÑO Y FABRICACIÓN DE OLED BASADOS EN NUEVOS DERIVADOS DE OXADIAZOLES SIMÉTRICOS LUMINISCENTES

Presentado por:

Miguel Angel Aztatzi Mendoza

El presente trabajo de investigación se realizó en el Laboratorio de Química Industrial, del Centro de Laboratorios Especializados (CELAES) de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Autónoma de Nuevo León y en el Centro de Investigaciones en Óptica (CIO) León Guanajuato, bajo la dirección del Dr. Israel Alejandro López Hernández, la co-dirección del Dr. Eugenio Hernández Fernández y la asesoría del Dr. José Luis Maldonado García. Este trabajo de tesis fue financiado con recursos otorgados por el Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT).

Agradecimientos.

A Dios por permitirme llegar a este momento y poder concluir esta etapa en mi vida, enseñarme que con esfuerzo y dedicación todo es posible, porque si estoy en este momento aquí es por Dios. Quiero expresar mi agradecimiento a mi esposa Abigail Carrera Martínez por su apoyo incondicional y por esos ánimos cuando sentía que ya no podía continuar, ya que gran parte del mérito de este trabajo también es suyo. A mis padres Miguel Aztatzi Mendoza y Leticia Mendoza Mendoza por enseñarme que el estudio era la prioridad en todo momento. A mis hermanos Sergio y María Eugenia, que con sus consejos y ejemplos mostraron que con esfuerzo todo se puede lograr. A todas estas personas les agradezco por estar conmigo y apoyarme en el tiempo que estuve estudiando. Agradezco a los directores de tesis al Dr. Israel Alejandro López Hernández por haber confiado en mí para la elaboración de este proyecto, al Dr. Eugenio Hernández Fernández quien desde el momento que cruce plática con él me brindó su apoyo y orientación. A los asesores agradezco por el tiempo invertido en la realización del proyecto, por su paciencia, por todo el conocimiento compartido y por todo lo aprendido en el laboratorio. Agradezco al Consejo Nacional de Humanidades, Ciencias y Tecnologías (CONAHCyT), por la beca otorgada, a la Universidad Autónoma de Nuevo León por las instalaciones y la beca otorgada durante mis estudios. Al Dr. José Luis Maldonado Rivera por la facilidad del uso de las instalaciones, equipos, insumos y reactivos otorgados del Centro de Investigaciones en Ópticas (CIO) León, Guanajuato.

Agradezco a todos los amigos del laboratorio Anthony, Juanny, Diana, Diana Maricarmen y Dr. Arturo. Especialmente aquellos que de forma directa me apoyaron en la parte experimental para la realización del proyecto: Wilson por la todas las ocasiones que trabajamos hasta madrugada, Nicasio por las pruebas electroquímicas, Martín Olmos por el apoyo en el CIO.

Tabla de contenido

Índice de tablas	v
Índice de figuras	vi
Índice de esquemas	ix
Índice de estructuras	x
CAPÍTULO 1	1
INTRODUCCIÓN	1
1.1 Definición y funcionamiento de un OLED	3
1.2 Materiales luminiscentes.....	6
1.3 Materiales orgánicos fluorescentes	8
1.4 Materiales orgánicos electroluminiscentes	9
CAPÍTULO 2	11
ANTECEDENTES	11
2.1 Ésteres.....	11
2.1.1 Síntesis de ésteres α,β -insaturados	12
2.2 Ácidos carboxílicos	18
2.2.1 Síntesis de ácidos carboxílicos α,β -insaturados	18
2.3 Oxadiazoles.....	21
2.3.1 Síntesis de 1,3,4-oxadiazoles	22

2.4 Tecnología OLED: diseño, uso y avance tecnológico.	25
2.5 Hipótesis.....	28
2.6 Objetivo general	28
2.7 Objetivos específicos	28
CAPÍTULO 3	30
MATERIALES Y MÉTODOS	30
3.1 Metodología experimental.....	32
3.2 Metodología general para la síntesis de ésteres α,β -insaturados.....	32
3.3 Metodología general para la síntesis de ácidos cinámicos α,β -insaturados	33
3.4 Síntesis de tereftalohidrazida H1	33
3.5 Metodología general para la síntesis de oxadiazoles α,β -insaturados	34
3.6 Manufactura del dispositivo OLED.....	35
3.6.1 Limpieza del ánodo ITO.....	35
3.7 Deposito de la capa HTL del OLED	36
3.8 Deposito de la capa EML del OLED	37
3.9 Deposito de la capa ETL del OLED	37
3.10 Deposito del cátodo empleado en OLED.....	37
3.11 Encendido del OLED	38
CAPÍTULO 4	39
RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	39

4.1 Síntesis y caracterización del compuesto E1.....	39
4.2 Síntesis y caracterización del compuesto E3.....	45
4.3 Síntesis y caracterización del compuesto E4.....	49
4.4 Síntesis y caracterización del compuesto E5.....	52
4.5 Síntesis y caracterización del compuesto E6.....	56
4.6 Síntesis y caracterización del compuesto E7.....	59
4.7 Síntesis y caracterización de los ácidos carboxílicos A1-7.....	63
4.8 Síntesis y caracterización del compuesto A3.....	63
4.9 Síntesis del oxadiazol OX7	70
4.10 Resumen de la síntesis de los oxadiazoles	75
4.5 Propiedades fotofísicas	76
4.5.1 Propiedades fluorescentes de los compuestos E1-7.....	76
4.5.2 Propiedades fluorescentes de los compuestos A1-7.....	78
4.5.3 Propiedades fluorescentes de los compuestos OX1-8.....	80
4.5.4 Selección de compuestos para OLED	82
4.6 Morfología de películas depositadas por <i>spin-couting</i>	84
4.7 Determinación de los niveles Homo-Lumo.....	86
4.8 Caracterización de OLED.....	89
4.8.1 Caracterización de OLED cátodo fm.....	89
4.8.2 Caracterización de OLED con cátodo evaporado.....	95

CAPÍTULO 5	101
CONCLUSIONES.....	101
Trabajo a futuro	103
APÉNDICE	104
REFERENCIAS.....	113

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Equipos utilizados en el proyecto.....	30
Tabla 2. Reactivos empleados en el proyecto.	31
Tabla 3. Datos de RMN de ^1H del compuesto E1	43
Tabla 4. Datos de RMN de ^{13}C del compuesto E1	45
Tabla 5. Datos de RMN de ^1H del compuesto E3	48
Tabla 6. Datos de RMN de ^1H del compuesto A3 ¡Error! Marcador no definido.	
Tabla 7. Datos de RMN de ^{13}C del compuesto A3	68
Tabla 8. Propiedades fotofísicas de los compuestos OX1-7 en solución.....	82
Tabla 9. Desempeño de OLED con cátodo FM.	93
Tabla 10. Desempeño de OLED con cátodo evaporado.....	99

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Estructura de un OLED	4
Figura 2. Esquema del funcionamiento de un OLED.....	6
Figura 3. Diagrama de Jablonski.....	7
Figura 4. Mecanismo de emisión de luz en un OLED.....	10
Figura 5. Ejemplo de la estructura de un éster α,β -insaturado.....	12
Figura 6. Ejemplo de la estructura de un ácido carboxílico.....	18
Figura 7. Ejemplo de la estructura de un oxadiazol.....	22
Figura 8. Evolución de la tecnología basada en OLED.....	26
Figura 9. Representación esquemática de evaluación del desempeño J-V-L de los OLED obtenidos.....	38
Figura 10. Cromatografía en capa fina del compuesto E1	40
Figura 11. Espectro de RMN de ^1H del compuesto E1	42
Figura 12. Espectro de RMN de ^{13}C del compuesto E1	44
Figura 13. Espectro de RMN de ^1H del compuesto E3	47
Figura 14. Espectro de RMN de ^{13}C del compuesto E3	49
Figura 15. Espectro de RMN de ^1H del compuesto E4	51
Figura 16. Espectro de RMN de ^{13}C del compuesto E4	52
Figura 17. Espectro de RMN ^1H para el compuesto E5	54
Figura 18. Espectro de RMN ^{13}C para el compuesto E5	55
Figura 19. Espectro de RMN ^1H para el compuesto E6	58
Figura 20. Espectro de RMN ^{13}C para el compuesto E6	59

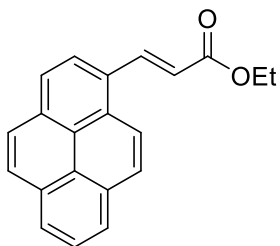
Figura 21. Espectro de RMN ^1H para el compuesto E7	61
Figura 22. Espectro de RMN ^{13}C para el compuesto E7	62
Figura 23. Cromatografía en capa fina para el compuesto A3	64
Figura 24. Espectro de RMN de ^1H del compuesto A3	66
Figura 25. Espectro de RMN de ^{13}C del compuesto A3	68
Figura 26. Cromatografía en capa fina del compuesto OX7	72
Figura 27. Espectro de RMN de ^1H del compuesto OX7	73
Figura 28. Espectro de RMN de ^{13}C del compuesto OX7	74
Figura 29. a) Espectro de absorción y b) espectro de emisión, de los compuestos E1-7 en solución.....	77
Figura 30. Soluciones de los compuestos E1-6 bajo luz ultravioleta de 365 nm. .	78
Figura 31. a) Espectro de absorción y b) espectro de emisión, de los compuestos A1-7 en solución.	79
Figura 32. Espectros de a) absorción, b) emisión, c) soluciones bajo irradiación de luz ultravioleta de 365 nm a una concentración 1×10^{-6} M en cloroformo.....	81
Figura 33. a) soluciones de los compuestos sintetizados en diferentes disolventes orgánicos y b) película de los compuestos que presentaron fluorescencia en sólido bajo luz ultravioleta de 365 nm.....	83
Figura 34. Espectro de a) absorción y b) emisión en estado sólido de los compuestos seleccionados para OLED.	84
Figura 35. Micrografía de la capa HTL.	85
Figura 36. Micrografía de la EML del OLED OX3	85
Figura 37. Niveles HOMO-LUMO de los compuestos E3 , A3 y OX3	87

Figura 38. a) Voltamperograma cíclico, b) determinación del potencial de oxidación c) determinación del potencial de reducción del compuesto OX3	88
Figura 39. Espectro de absorción (línea negra), fotoluminiscencia (línea roja) y electroluminiscencia (línea azul) del OLED OX3	90
Figura 40. a) Curvas J-V-L y b) diagrama de energía del OLED OX3	91
Figura 41. Espectros de absorción (línea negra), fotoluminiscencia (línea azul) y electroluminiscencia (línea roja) para el OLED OX3	96
Figura 42. curvas J-V-L del OLED OX3 con cátodo evaporado.	97
Figura 43. Diagrama de energía del OLED OX3 con cátodo evaporado.....	98
Figura 44. Espectro de Masas de alta resolución del compuesto E1	104
Figura 45. Espectro de Masas de alta resolución del compuesto E3	104
Figura 46. Espectro de Masas de alta resolución del compuesto E4	104
Figura 47. Espectro de Masas de alta resolución del compuesto E5	105
Figura 48. Espectro de Masas de alta resolución del compuesto E6	105
Figura 49. Espectro de Masas de alta resolución del compuesto A1	106
Figura 50. Estructura de la molécula A3 obtenida por difracción de rayos X. ...	107
Figura 51. Espectro de RMN de ^1H del compuesto A4	108
Figura 52. Espectro de RMN de ^{13}C del compuesto A4	109
Figura 53. Espectro de Masas de alta resolución del compuesto A4	109
Figura 54. Espectro de RMN de ^1H del compuesto A5	110
Figura 55. Espectro de RMN de ^{13}C del compuesto A5	111
Figura 56. Espectro de Masas de alta resolución del compuesto A4	111
Figura 57. Espectro de Masas de alta resolución del compuesto A7	112
Figura 58. Espectro de Masas de alta resolución del compuesto OX7	112

ÍNDICE DE ESQUEMAS

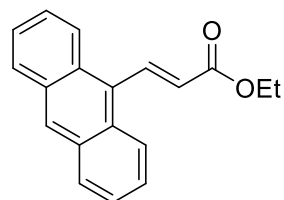
Esquema 1. Rutas de síntesis reportadas para ésteres α,β -insaturados.	13
Esquema 2. Síntesis de reportada por Matias y col.	15
Esquema 3. Síntesis de compuestos conjugados reportada por Zhao y col.	16
Esquema 4. Síntesis del éster reportada por Fujii y col.	17
Esquema 5. Rutas de síntesis de ácidos carboxílicos α,β -insaturados.	19
Esquema 6. Síntesis del ácido carboxílico α,β -insaturado derivado de carbazol.	20
Esquema 7. Síntesis de ácidos carboxílicos α,β -insaturados.	20
Esquema 8. Rutas de síntesis reportadas para 1,3,4-oxadiazoles.	23
Esquema 9. Síntesis del oxadiazol simétrico reportada por Zhe y col.	23
Esquema 10. Síntesis de oxadiazol simétrico reportada por Li y col.	25
Esquema 11. Ruta de síntesis utilizada para la preparación de oxadiazoles simétricos.	35
Esquema 12. Síntesis del compuesto E1	39
Esquema 13. Síntesis del compuesto A3	64
Esquema 14. Síntesis del oxadiazoles OX7	70

ÍNDICE DE ESTRUCTURAS



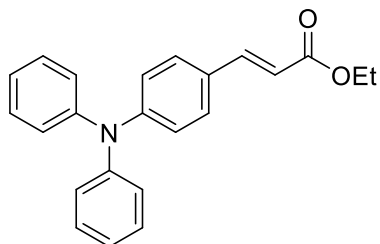
(*E*)-3-(píren-2-il) acrilato de etilo

E1



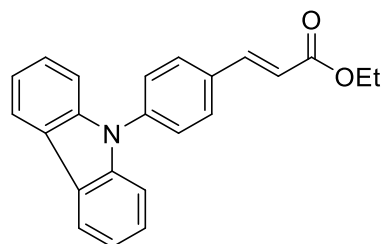
(*E*)-3-(antraceno-9-il) acrilato de etilo

E2



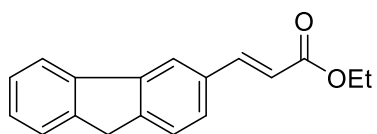
(*E*)-3-(4-(difenilamino) fenil) acrilato de etilo

E3



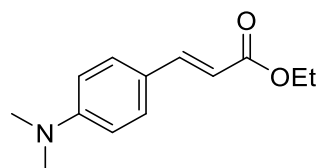
(*E*)-3-(4-(9H-carbazol-9-il) fenil) acrilato de etilo

E4



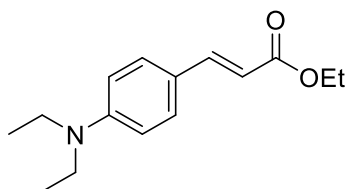
(*E*)-3-(9H-fluoren-3-il) acrilato de etilo

E5



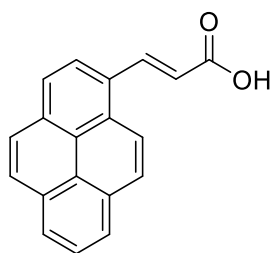
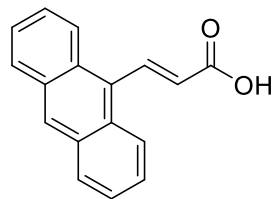
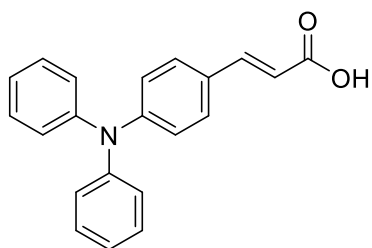
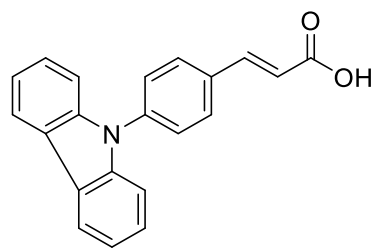
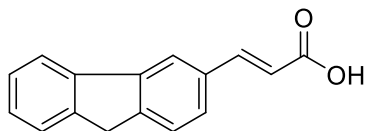
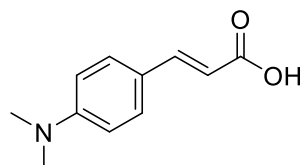
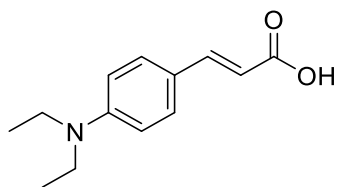
(*E*)-3-(4-(dimetilamino) fenil) acrilato de etilo

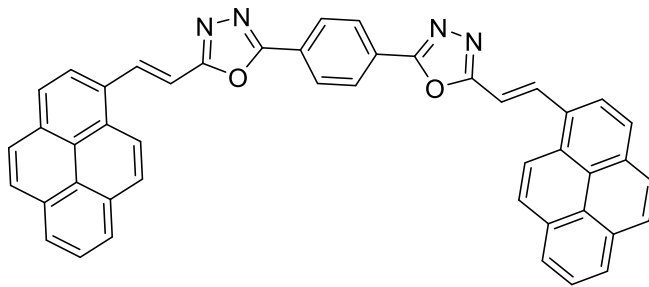
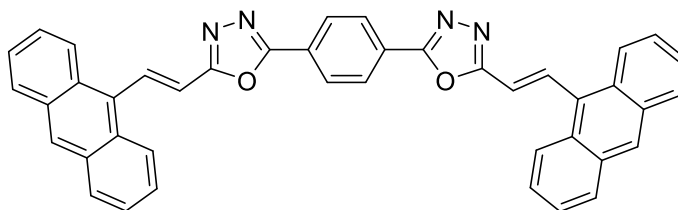
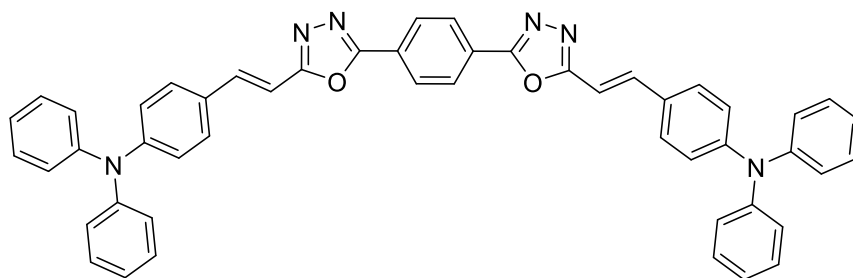
E6

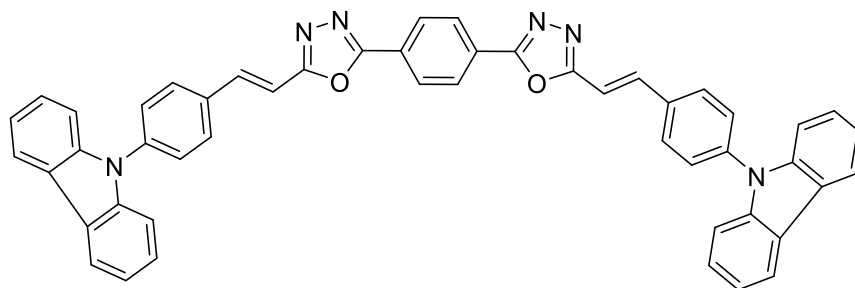
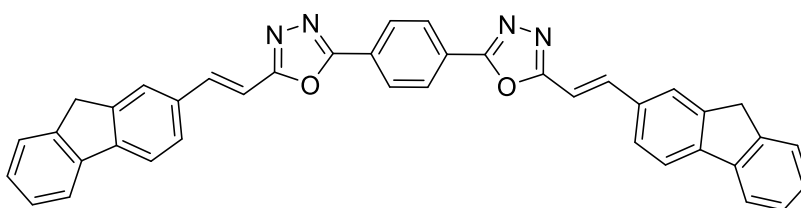
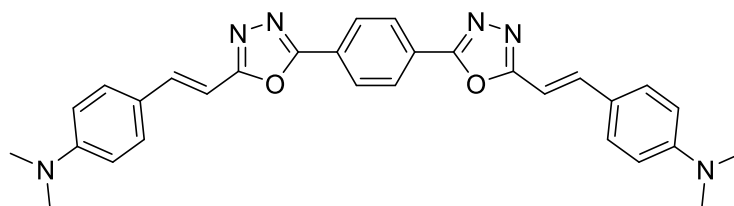
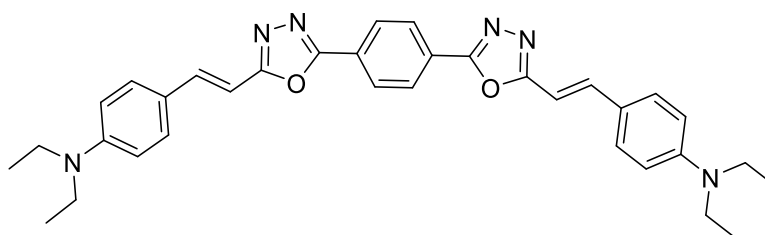


(*E*)-3-(4 (dietilamino) fenil) acrilato de etilo

E7

ácido (*E*)-3-(pireno-2-il) acrílico**A1**ácido (*E*)-3-(antraceno-9-il) acrílico**A2**ácido (*E*)-3-(4-(difenilamino) fenil) acrílico**A3**ácido (*E*)-3-(4-(9H-carbazol-9-il) fenil) acrílico**A4**Ácido (*E*)-3-(9H-fluoren-3-il) acrílico**A5**Ácido (*E*)-3-(4-(dimetilamino) fenil) acrílico**A6**ácido (*E*)-3-(4-(dietilamino) fenil) acrílico**A7**

**OX1****OX2****OX3**

**OX4****OX5****OX6****OX7**

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

El ahorro de energía ha destacado ampliamente por su enfoque en reducir los efectos del calentamiento global debido a la emisión de gases de efecto invernadero hacia la atmosfera. Debido a esto, en las últimas décadas grupos de investigación docente e industrial ha sumado esfuerzos para cambiar y optimizar hacia tecnologías donde se involucren energías renovables y autosustentables brindando una gran variedad de dispositivos lumínicos y tecnológicos altamente eficientes.[1,2]

De acuerdo con el Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente (PNUMA), el 30% de las emisiones de dióxido de carbono (CO₂) están asociadas a la producción de energía eléctrica.[3] Ante dicho problema, este organismo declaró el 2015 como el año internacional de la luz y las tecnologías verdes basadas en luz y su consumo. Por lo tanto, el reemplazar los aparatos electrónicos antiguos por nuevos con tecnología OLED (Organic Light Emitting Diodes – OLED por sus siglas en inglés), puede tener un gran impacto en el consumo mundial de energía y en la huella de carbono que deja la quema de los combustibles fósiles y los efectos ambientales que se obtiene por la generación de energía eléctrica, debido a que cerca del 20% de toda la producción a nivel mundial de energía es utilizada en iluminación.[4] La innovación continua en dispositivos electrónicos que emplean tecnología OLED actualmente tiene gran importancia debido a su aplicación en iluminación en estado sólido, por su bajo consumo de energía, aumento de brillo, nitidez en cada color y tiempo de vida útil, ante esta demanda grupos de

investigación de todo el mundo siguen en busca de diseñar, fabricar y optimizar dispositivos OLED con nuevas moléculas orgánicas.[5][6]

En el panorama socioeconómico de minimizar el uso de recursos no renovables y aumentar el uso de energías renovables, adquieren un papel importante las tecnologías que disminuyen y optimizan el consumo de energía eléctrica en todas los ámbitos donde se utilizan, cumpliendo e incluso mejorando los estándares de calidad establecidos.[7] Debido a esto, la tecnología OLED es en la actualidad una alternativa empleada en dispositivos lumínicos altamente eficientes y que ofrece colores cada vez más brillantes.[8] La tecnología OLED, en la última década ha tenido grandes avances en todas sus aplicaciones principalmente por disminuir el voltaje de encendido y el aumento de tiempo de vida útil, destacando notablemente al ser comparados con dispositivos que no utilizan esta tecnología.[9] La iluminación OLED se encuentra presente en casi todos los dispositivos electrónicos modernos y su aplicación principal está centrada en los aparatos electrónicos portátiles como teléfonos inteligentes, reproductores de música, tabletas electrónicas, relojes, computadoras portátiles, televisores, focos, lámparas, paneles, faros y tableros de autos, entre otros más.[10–13]

Desde el descubrimiento de la conductividad en moléculas orgánicas por Chiang *et al.*,[14] diversos grupos de investigación han enfocado sus estudios en la síntesis de nuevas moléculas orgánicas con propiedades fluorescentes, debido a su versatilidad en aplicaciones en el área médica y tecnológica.[15][16] Actualmente, las moléculas empleadas como capa emisora en OLED son principalmente polímeros y compuestos metalorgánicos, esto se debe principalmente a la alta solubilidad en disolventes orgánicos a concentraciones superiores a 20 mg/mL; sin

embargo, presentan ciertas desventajas debido a que la síntesis de este tipo de compuestos han sido reportada con tiempos prolongados de reacción en su mayoría >20 h, baja reproducibilidad en la síntesis y el uso de catalizadores para acelerar la reacción, por lo tanto, la suma de estos factores involucra un aumento en el costo de preparación de este tipo de moléculas fluorescentes.[17]

A continuación, se detallan algunas de las principales características físicas, químicas y mecánicas con las que deben contar las moléculas orgánicas fluorescentes para su incorporación como capa activa en OLED.[18]

1.1 Definición y funcionamiento de un OLED

La tecnología OLED se caracteriza principalmente por el uso único de moléculas orgánicas dentro de la capa activa, o EML (Emission Molecular Layer por sus siglas en inglés), la característica principal de esta película se basa en la emisión de luz al ser excitada por energía eléctrica.[19] La tecnología OLED se encuentra clasificada de acuerdo al origen de la molécula que es responsable de dar la emisión de luz en el dispositivo; por ejemplo, los (SMOLED) son dispositivos donde la molécula electroluminiscente es una molécula de baja masa molecular, los (POLED), en estos dispositivos la emisión es producida por un polímero altamente conjugado y para el caso de los (TOLED) pueden contener cualquiera de las dos moléculas antes mencionadas, destacando principalmente porque el ánodo y cátodo son transparentes.[20] La arquitectura típica de un OLED se encuentra basada en forma de un sándwich, el funcionamiento se basa que al inyectar huecos y electrones por el ánodo y cátodo respectivamente es capaz de emitir luz en el espectro

electromagnético visible. En la Figura 1, se representa esquemáticamente la arquitectura que puede tener un dispositivo OLED.[21]

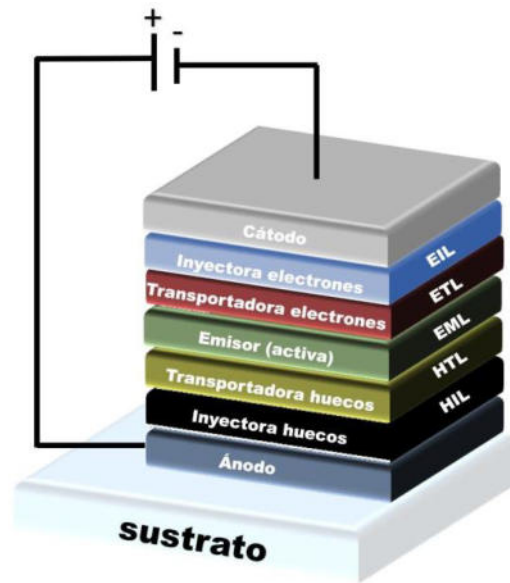


Figura 1. Estructura de un OLED

El esquema de funcionamiento de un OLED se basa en la estimulación con corriente eléctrica, donde las cargas positivas (huecos) son inyectados a través del ánodo y su contraparte negativa (electrones) son inyectados desde cátodo haciendo que los portadores de carga se muevan a través de las capas que integran el OLED, este mecanismo es conocido comúnmente como (*hopping*) ambas cargas se recombinan en la EML al mismo tiempo para excitar a la molécula y producir la emisión de luz con un color característico para cada molécula.[22,23] Con el fin de obtener un dispositivo eficiente, cada capa que compone un OLED debe cumplir diversas características, las cuales se mencionan a continuación.[24]

- (HIL hole injection layer por sus siglas en inglés) su función es facilitar la inyección de huecos carga positiva (+) provenientes el ánodo a la capa (HTL Hole transportation layer por sus siglas en inglés).[25] Esto es posible seleccionando el nivel energético del orbital molecular más alto ocupado (HOMO) de manera que el valor energético se encuentre entre el HOMO de la HTL y el potencial de ionización del ánodo.[26]
- La (HTL) debe tener alta movilidad de huecos y al mismo tiempo tener la función de bloquear a los electrones cargas negativas (-) procedentes del cátodo.[27]
- La (EML). Es la capa que adquiere principal importancia debido que es la encargada de la emisión de luz, esta emisión es el resultado de la recombinación que ocurre al formarse un par electrón-hueco, dando un color de emisión característico para cada molécula.
- La capa ETL (Electron Transporting Layer, por sus siglas en inglés) y la capa EIL (Electron Injection Layer) podrían formar parte o no del OLED debido a que la EML en algunas ocasiones puede cumplir con la misma función de estas capas. Por otra parte, el ánodo más empleado en OLED es el óxido de estaño dopado con indio (ITO) debido a su alta resistividad 4.7Ω y la facilidad de extraer luz sin ser absorbida.[28] La contraparte negativa cátodo debe ser un metal (Ag, Mg) y/o LiF debido al potencial de trabajo bajo.[29] Dentro de la arquitectura al menos uno de los electrodos debe ser transparente para lograr una alta eficiencia de extracción de la luz.[30] En la Figura 2 se representa esquemáticamente el funcionamiento de un dispositivo OLED.[31]

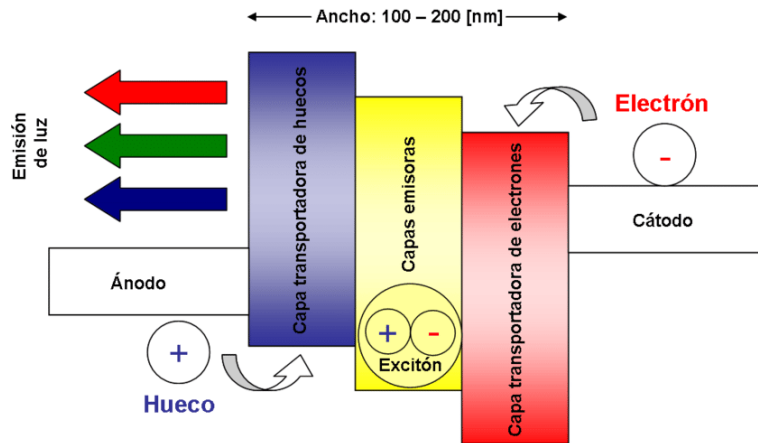


Figura 2. Esquema del funcionamiento de un OLED.

Los OLED actuales se caracterizan por tener menos capas de las que se presentan en la Figura 1. Esto se debe principalmente a que los materiales orgánicos empleados como EML son capaces de cumplir con ciertas funciones; por ejemplo, el transporte-inyección de huecos y el transporte-inyección de electrones, el contar con alguna de estas características ayuda a la disminución en la cantidad de capas que conforman el dispositivo final, teniendo como resultado una molécula eficiente y una disminución notable en el costo de fabricación en los OLED.[32]

1.2 Materiales luminiscentes

El fenómeno de luminiscencia se encuentra asociado a la recombinación radiativa, la cual puede dar origen a una emisión fluorescente o fosforescente. Para el caso de la fluorescencia el material debe ser excitado con una fuente externa y al momento de retirar esa energía de excitación el material deja de emitir, presentando

tiempos de vida que oscilan entre $10^{-9} - 10^{-7}$ s. Por otro lado, la fosforescencia se trata de una emisión menos común debido a su peculiar característica de seguir emitiendo luz aun en ausencia de la fuente de irradiación con una duración alrededor de 10^{-4} a 10^4 s.[33] Estos procesos de emisión y relajación se representan esquemáticamente en el diagrama de Jablonski, Figura 3.

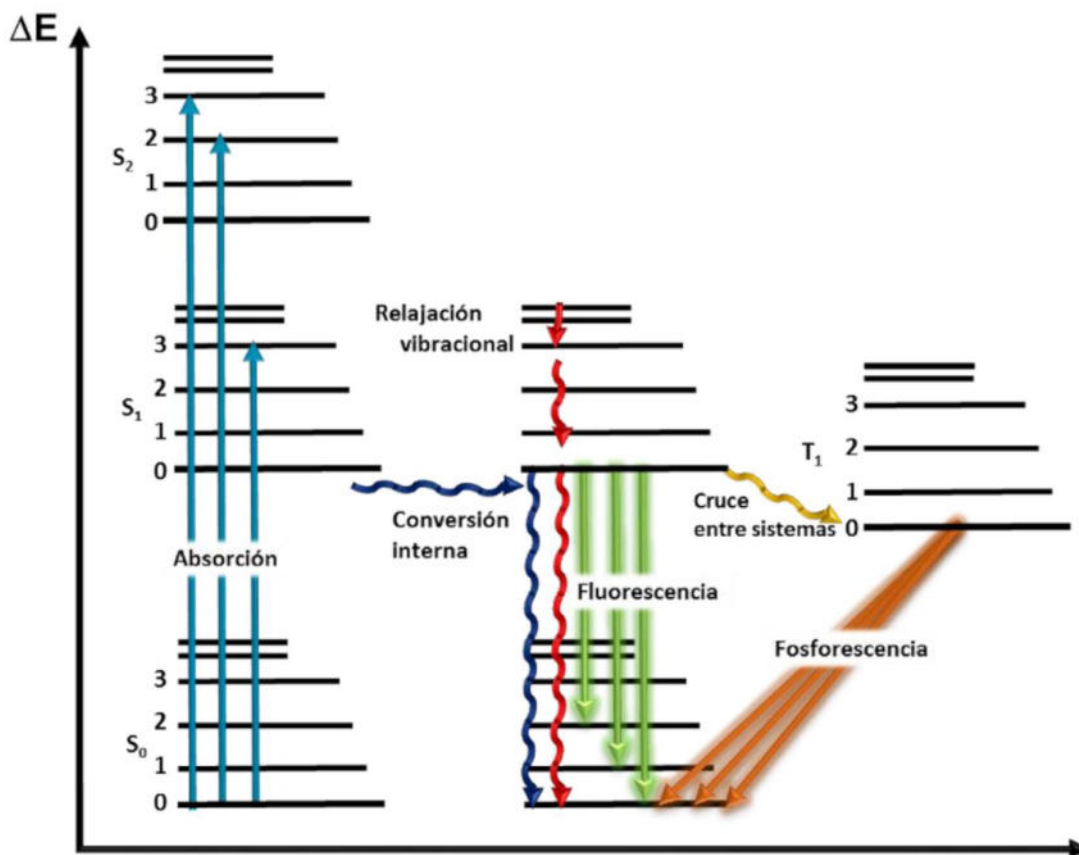


Figura 3. Diagrama de Jablonski.

1.3 Materiales orgánicos fluorescentes

En un dispositivo OLED, la capa activa es donde se centra la principal atención debido a que este material será el encargado de la calidad del brillo y el color de la emisión,[34] esta emisión en su mayoría esta generada por la combinación de dos o más materiales emisores, donde comúnmente se utilizan polímeros debido a que este tipo de materiales pueden servir como anfitriones.[35] Es notable que el uso de matrices poliméricas o dopantes de color son ampliamente utilizados en OLED; sin embargo, la EML debe ser capaz de recombinar los huecos y electrones eficazmente.[36] La capa EML por ser la encargada de la emisión de luz debe ser capaz de transportar la carga para que los huecos y electrones tengan un alta movilidad de cargas (+) y (-) y recombinarse al mismo tiempo, una vez realizado este mecanismo la molécula pasa de su estado fundamental a un estado excitado y en su proceso de relajación emita luz de un color en específico.[37] En general, este proceso debe ser eficiente evitando la perdida de energía en forma de calor o generando densidades de corriente altas $>400 \text{ mA/cm}^2$. [38] Los materiales orgánicos fluorescentes se caracterizan por la versatilidad estructural de los grupos D- π -A, D- π -A-D, A-D- π -A, D-A, entre otros. [39–42] La disposición de los grupos (Donador-Aceptor), fluoroforos y la alternancia de dobles enlaces en las moléculas, son las principales herramientas para potencializar la fluorescencia de cada molécula.[43] La emisión fluorescente (colección de longitudes de onda con su respectiva intensidad) de una molécula orgánica aromática se encuentra influenciada por los sustituyentes en el anillo aromático. Existen reportes que describen que el incorporar sustituyentes halogenados en la estructura de

compuestos fluorescentes, tiene como resultado la disminución de la fluorescencia, debido a que estos átomos inducen a la probabilidad que se produzca un efecto de quenching en la intensidad de fluorescencia.[44]

Los materiales orgánicos fluorescentes y los compuestos con sistemas D- π -A donador de electrones (D) y aceptor de electrones (A), se han investigado intensamente y se les han encontrado aplicaciones en varios campos incluyendo la medicina como marcadores fluorescentes, tecnologías fotovoltaicas, celdas solares sensibilizadas con colorante y dispositivos OLED.[45]

1.4 Materiales orgánicos electroluminiscentes

El fenómeno de electroluminiscencia consiste en obtener una emisión de luz visible al excitar una molécula con energía eléctrica, esta emisión se encuentra directamente relacionada con la función de trabajo, este parámetro definirá el funcionamiento y la eficiencia del dispositivo OLED diseñado. Para poder lograr un correcto funcionamiento y un alto desempeño en términos de eficacia, es necesario que las capas que integran el dispositivo se encuentren acopladas con respecto a sus niveles HOMO-LUMO logrando una inyección correcta de cargas positivas por medio del ánodo y al mismo tiempo la inyección de cargas negativas provenientes del cátodo, que al recombinarse dentro del material emisor se forme un excitón dando origen a una emisión a un voltaje determinado. En la Figura 4 se muestra el mecanismo ideal de inyección de cargas en un material electroluminiscente.

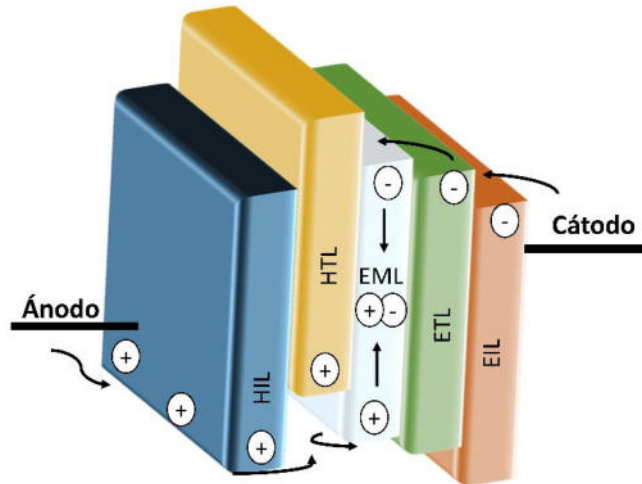


Figura 4. Mecanismo de emisión de luz en un OLED.

Actualmente existen líneas de investigación enfocadas en la síntesis de nuevos materiales con potencial aplicación como material emisor en la capa activa de un OLED, a la par se diseñan arquitecturas de OLED con moléculas fluorescentes ya reportadas; sin embargo, el desafío más importante sigue siendo el obtener emisiones de color azul debido a que se tienen reportes con valores menores al 70% con respecto a los colores primarios rojo y verde en términos de eficiencia, tiempo de vida y pureza de color.

CAPÍTULO 2

ANTECEDENTES

En este capítulo se citan los principales trabajos de investigación de interés que dieron pauta para la síntesis de los compuestos fluorescentes. Los antecedentes se encuentran divididos en tres etapas: síntesis de ésteres, síntesis de ácidos carboxílicos y síntesis de 1,3,4-oxadiazoles, así como el diseño, arquitectura y funcionamiento de dispositivos OLED.

2.1 Ésteres

Desde su descubrimiento, la reacción de Horner-Wadsworth-Emmons (HWE) ha demostrado ser una herramienta valiosa para la síntesis de compuestos carbonílicos α,β -insaturados. Actualmente existen diversas modificaciones a las condiciones originalmente reportadas por Wadsworth y sus colaboradores. Esta metodología ha permitido la síntesis de ésteres, amidas, ácidos carboxílicos, cetonas y aldehídos α,β -insaturados con excelente estereoselectividad (*E* y *Z*), obteniendo en la síntesis rendimientos químicos $>80\%$.^[46] En la Figura 5 se puede observar el ejemplo de la estructura de un éster.

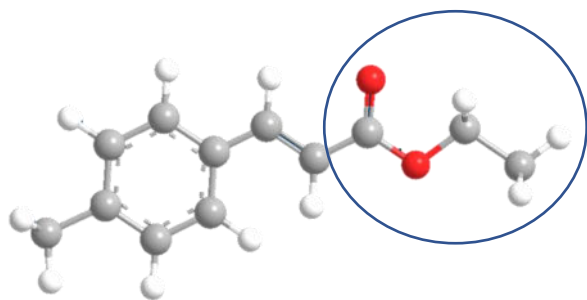
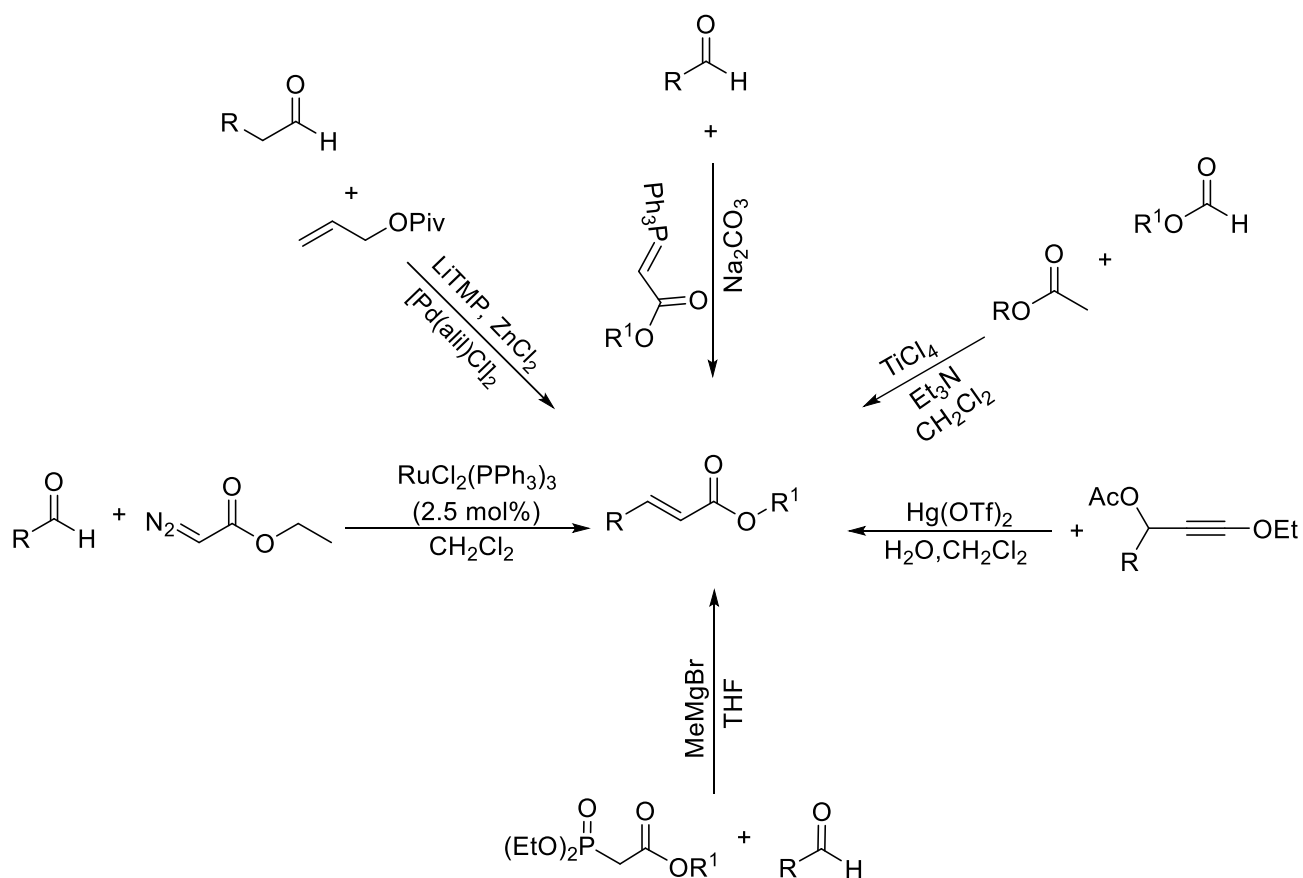


Figura 5. Ejemplo de la estructura de un éster α,β -insaturado.

2.1.1 Síntesis de ésteres α,β -insaturados

Debido a la importancia que presenta la síntesis de nuevos compuestos en forma de ésteres α,β -insaturados, en el Esquema 1 se muestran gráficamente algunas rutas de síntesis reportadas para la obtención de este tipo de compuestos. La principal variante en este tipo de reacciones en la mayoría de los casos es la disponibilidad de los recursos y materias primas para llevar a cabo cada reacción.

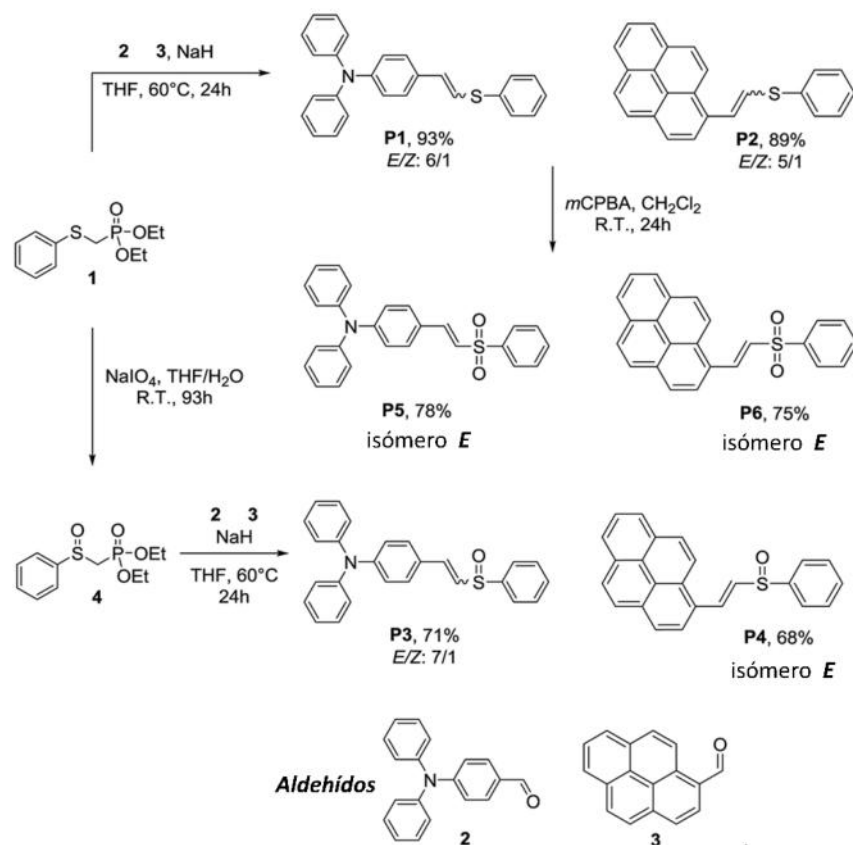


Esquema 1. Rutas de síntesis reportadas para ésteres α,β -insaturados.

Matías y col. [47] reportaron la síntesis de nuevos sulfuros y sulfóxidos de vinilo con estructuras D- π -A por medio de una reacción HWE. Los autores mencionan que el uso de cromóforos voluminosos como el difenil amino y el pireno suelen ser buenos orientadores a emisiones en el color azul, los cuales se obtuvieron con rendimientos químicos del 68-93% después de su purificación. Los autores reportan que en tiempos prolongados de reacción es posible llevar a cabo la selectividad a la formación del isómero *E*, debido a que para tiempos de reacción menores a 30 h se obtenían los dos posibles isómeros *E* y *Z*; no obstante, con tiempos de reacción de

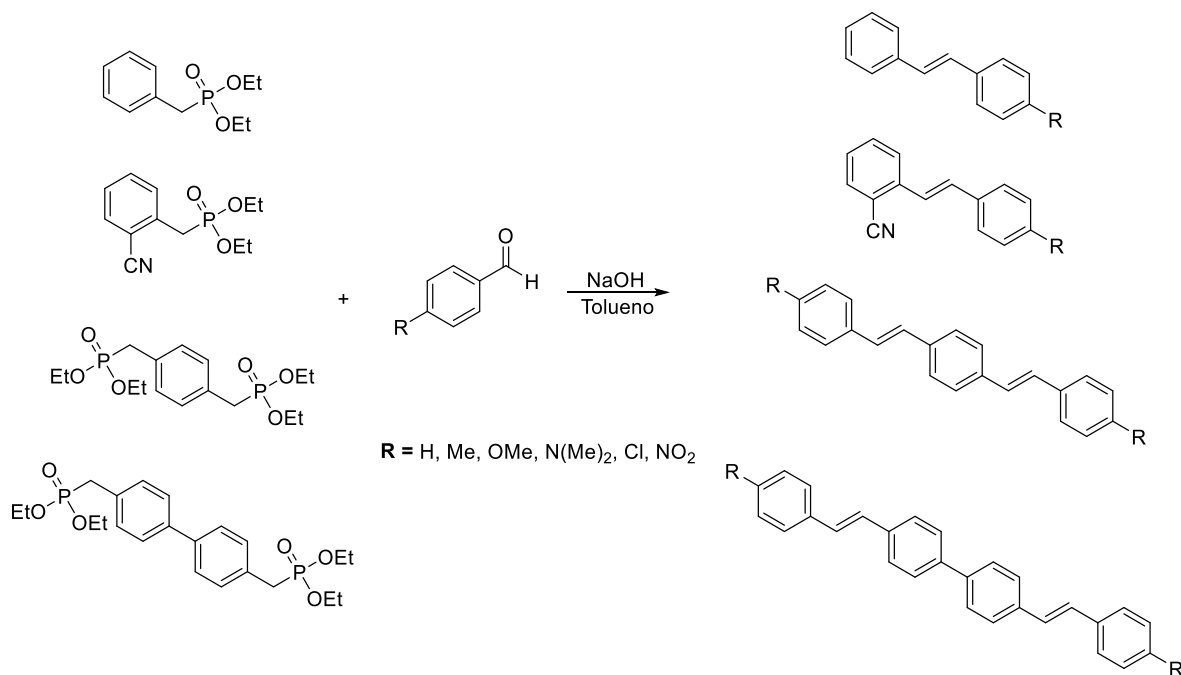
hasta 93 h se encontró una selectividad del 100% para la formación del isómero *E*, excepto para el compuesto P4, con rendimientos químicos 68-78%.

Para la evaluación de las propiedades fotofísicas fue necesario utilizar diferentes disolventes orgánicos, debido a que los compuestos presentaron un ligero comportamiento solvatocrómico, obteniéndose valores de rendimientos cuánticos en solución del 16-48%, este antecedente brinda información relevante debido a que en el presente trabajo de investigación se pretende en primera instancia sintetizar ésteres con selectividad en la formación del isómero *E*, además de poder estudiar a detalle las propiedades de solvatocromismo que pudieran llegar a presentar las moléculas planteadas en este proyecto. La ruta de síntesis reportada por Matías y col., se muestra en el Esquema 2.



Esquema 2. Síntesis reportada por Matías y col.

Zhao y col.[48] reportaron la preparación de compuestos conjugados utilizando la reacción HWE, con la finalidad de evaluar el efecto de los sustituyentes donadores y atractores de electrones sobre la reactividad de los aldehídos. Se demostró que los aldehídos con sustituyentes donadores de electrones favorecen los rendimientos químicos, obteniéndose valores mayores al 90%, y con una alta selectividad en la formación del isómero *E*. Estos compuestos al ser fluorescentes tienen una gran variedad de aplicaciones como: materiales absorbentes de fotones,[49] fármacos,[50] sensores moleculares[51], marcadores fluorescentes[52] y OLED[53]. En el Esquema 3 se muestra la ruta de síntesis para este tipo de compuestos reportada por Zhao y col.

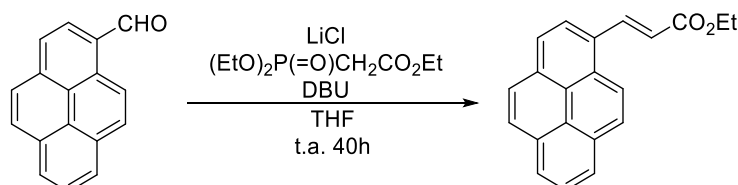


Esquema 3. Síntesis de compuestos conjugados reportada por Zhao y col.

Este reporte aporta información relevante en la síntesis de nuevos compuestos con sistemas π -conjugados, así como las condiciones de síntesis para favorecer la selectividad *E* y el aumento de rendimiento químico en cada reacción.

Algunos estudios importantes para este proyecto fueron descritos por Fujii[26] y Piotrowicz,[54] en estos reportes se sintetizaron ésteres insaturados incorporando al grupo pireno como cromóforo y evaluaron sus propiedades fotofísicas, obteniendo valores de rendimiento cuántico en solución mayores al 30% en diferentes disolventes orgánicos. Cabe resaltar que dentro de los compuestos sintetizados se encuentra el compuesto **E1** que se obtuvo después de 40 h de reacción con un rendimiento químico de 73% y con rendimiento cuántico en solución de 41% en cloroformo. Este antecedente confirma que las estructuras propuestas

para los derivados de pireno cuentan con propiedades fotofísicas prometedoras para su potencial aplicación en dispositivos optoelectrónicos. La ruta de síntesis descrita por los autores se muestra en el Esquema 4.



Esquema 4. Síntesis del éster reportada por Fujii y col.

Aztatzi y col.[42], reportaron la síntesis de ésteres α,β -insaturados empleando la reacción HWE utilizando una metodología alterna a la convencional, los autores demostraron que la síntesis asistida por microondas ofrece ventajas importantes en este tipo de reacción debido a la disminución drástica en los tiempos de reacción, obteniendo un ahorro energético comparado con los reportados, además de la disminución del uso de disolventes tóxicos en la síntesis. Los autores encontraron que el uso de cromóforos como el difenilamino favorece el aumento del rendimiento cuántico de fluorescencia con un valor del 18% en solución, además de encontrar que este tipo de moléculas presentan la propiedad de solvatocromismo. Este antecedente permitirá llevar a cabo un método de síntesis alterno al convencional disminuyendo tiempos de reacción.

2.2 Ácidos carboxílicos

Por otra parte, los ácidos carboxílicos son ampliamente utilizados en síntesis orgánica, debido a sus aplicaciones como agentes antitumorales, sensores moleculares y removedor de iones metálicos.[55] Debido a esta variedad de aplicaciones, las rutas de síntesis son ampliamente estudiadas con el fin de optimizar el proceso de síntesis de esos compuestos. En la Figura 6 se muestra un ejemplo de la estructura de un ácido carboxílico.

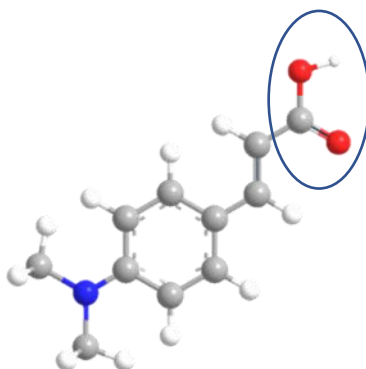
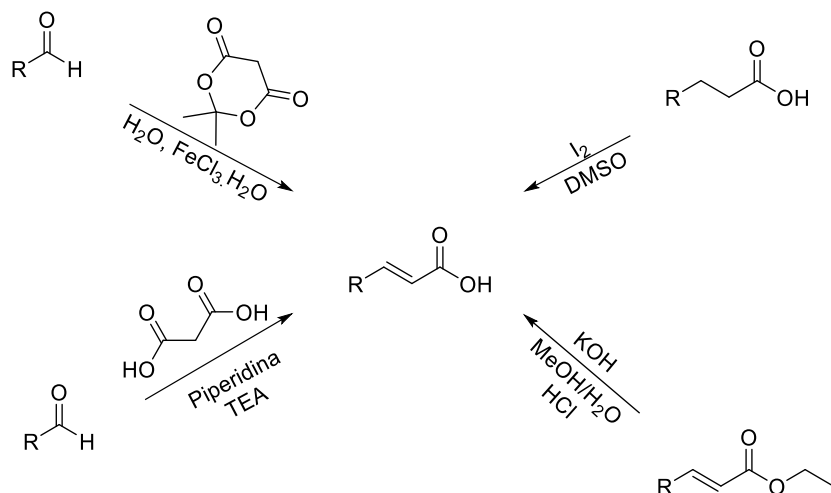


Figura 6. Ejemplo de la estructura de un ácido carboxílico.

2.2.1 Síntesis de ácidos carboxílicos α,β -insaturados

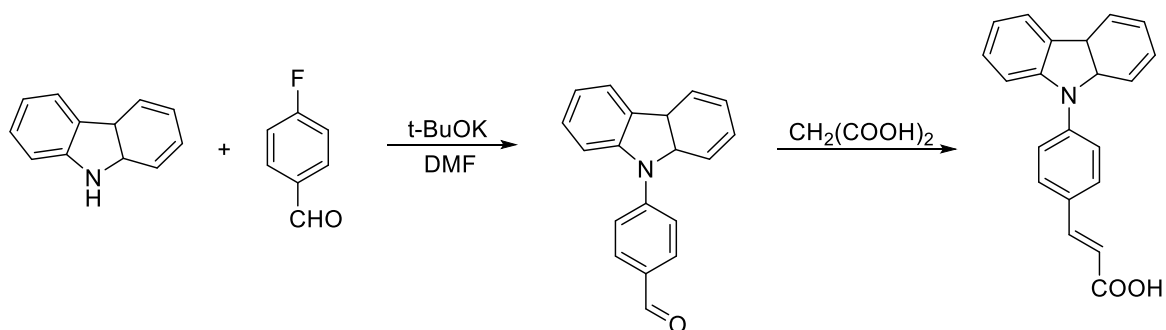
Debido a la importancia que representa la síntesis de ácidos carboxílicos α,β -insaturados, existen diversas metodologías para la obtención de este tipo de compuestos. En el Esquema 5 se muestran algunas rutas de síntesis reportadas en la literatura.



Esquema 5. Rutas de síntesis de ácidos carboxílicos α,β -insaturados.

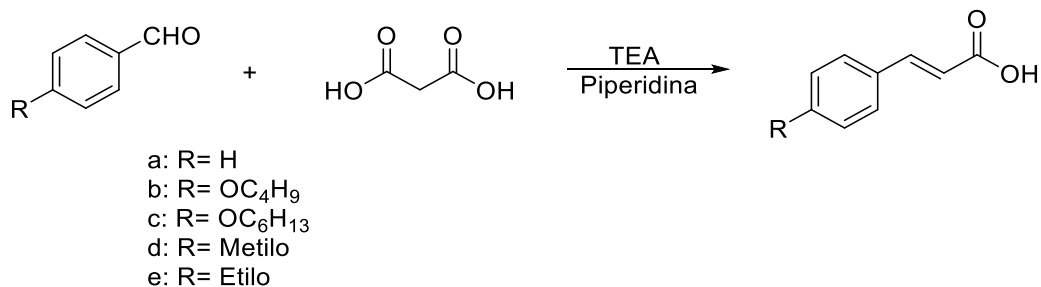
Ruan y col.[56] reportaron un método de síntesis para obtención de ácidos carboxílicos insaturados donde se incorpora el grupo carbazol, este grupo es ampliamente utilizado como cromóforo y orientador en el azul; debido a estas características, la síntesis de moléculas que contenga este sustituyente son de gran interés por sus diversas aplicaciones, en este reporte se sintetizó un ácido carboxílico insaturado el cual sirvió como materia prima para la formación de una serie de complejos metálicos al ser un compuesto intermediario. Los autores no profundizaron en la caracterización de las propiedades fotofísicas de este compuesto, lo que involucra un campo de estudio debido a que el compuesto obtenido cuenta con propiedades fluorescentes prometedoras para diferentes aplicaciones como material emisor en la capa activa de OLED y como sensor molecular, este reporte aporta información importante útil para la síntesis de uno de los compuestos a preparar en el presente proyecto, con la aportación adicional del

estudio a profundidad de su potencial aplicación en OLED. En el Esquema 6 se muestra la ruta de síntesis reportada.



Esquema 6. Síntesis del ácido carboxílico α,β -insaturado derivado de carbazol.

Un método tradicional para síntesis de ácidos carboxílicos es utilizar la condensación de Knoevenagel, para muestra de esto Pawar y col.[57], reportaron la síntesis de una serie de diversos derivados de ácido carboxílico α,β -insaturados los cuales se obtienen entre la condensación de un aldehído aromático y ácido malónico, obteniendo de esta forma los compuestos de interés en un solo paso de reacción (Esquema 7).



Esquema 7. Síntesis de ácidos carboxílicos α,β -insaturados.

El presente reporte aporta información importante debido a que se puede utilizar la metodología para la preparación de los compuestos propuestos en esta investigación, acortando los pasos de reacción de la ruta de síntesis planteada inicialmente.

2.3 OXADIAZOLES

Otro grupo de compuestos de interés en síntesis orgánica son los derivados de oxadiazol, los cuales han sido ampliamente estudiados en el campo de química de los materiales debido a su elevada estabilidad térmica y química.[58] Los derivados de oxadiazol destacan principalmente por tener rendimientos cuánticos de fluorescencia mayores a 30% en solución, además diversos estudios han demostrado su uso como materiales de transporte de electrones y como capa activa en OLED.[59] La incorporación de heteroátomos como nitrógeno, oxígeno y azufre modifica las propiedades químicas o físicas que a menudo no se observan en los anillos análogos de carbono.[60] A manera de ejemplo, en la Figura 7 se muestra la estructura de un oxadiazol.

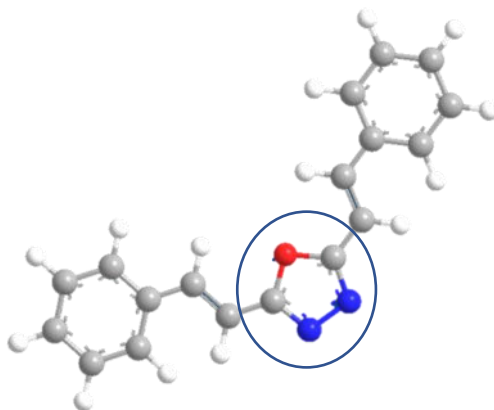
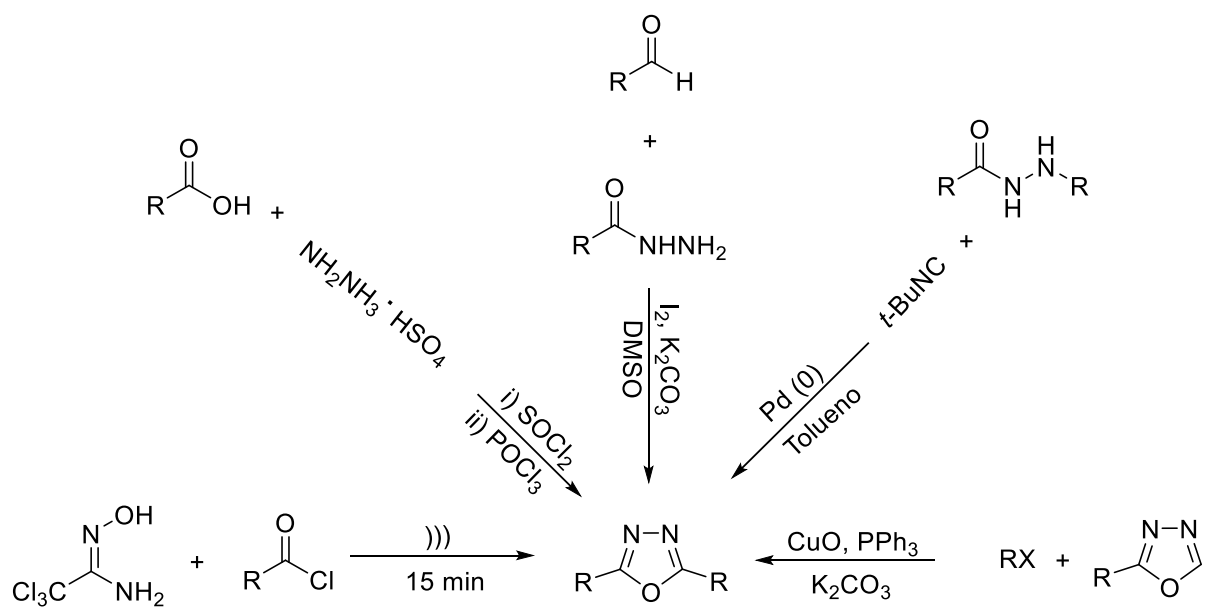


Figura 7. Ejemplo de la estructura de un oxadiazol.

2.3.1 Síntesis de 1,3,4-oxadiazoles

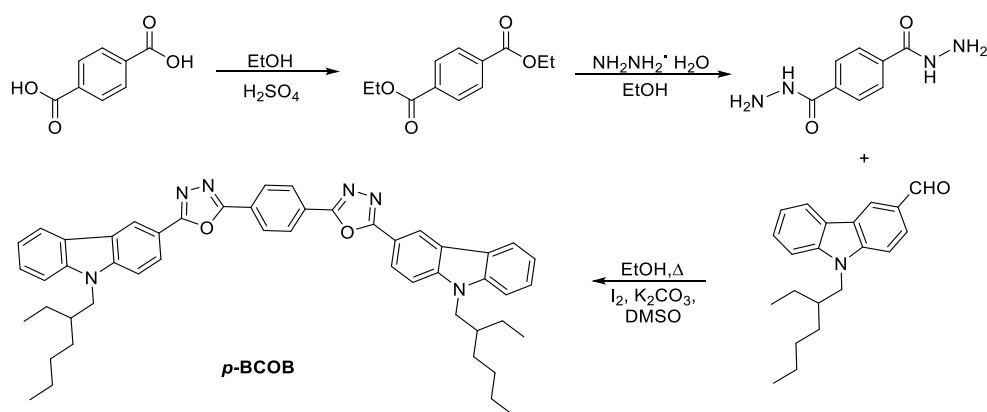
Debido a la demanda de nuevos materiales que puedan ser incorporados a la capa activa de un OLED, se han buscado alternativas para la síntesis de nuevos derivados de oxadiazol, en el Esquema 8 se muestran algunas de las rutas de síntesis reportadas.



Esquema 8. Rutas de síntesis reportadas para 1,3,4-oxadiazoles.

Zhe y col.[61] reportaron la síntesis de tres nuevos oxadiazoles con sustituyentes en diferentes posiciones (*orto*, *meta*, *para*). Para esta síntesis, la reacción se llevó a cabo mediante calentamiento convencional con tiempos de reacción de hasta 48

h. La ruta de síntesis se muestra en el Esquema 9.

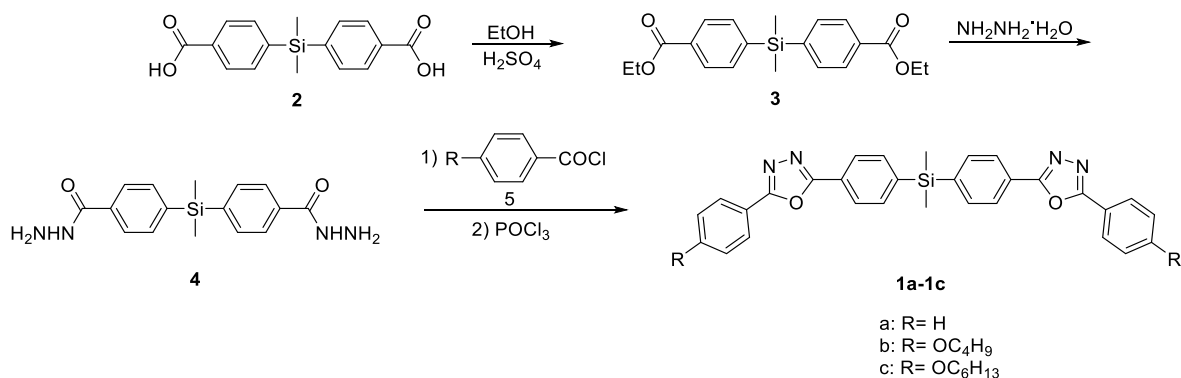


Esquema 9. Síntesis del oxadiazol simétrico reportada por Zhe y col.

Los autores mencionan que la posición de los sustituyentes afecta directamente en las propiedades fotofísicas de cada compuesto y esto puede ser estudiado directamente en los dispositivos formados con estas moléculas. Además, tomando en cuenta que el cambio de los sustituyentes en la estructura del compuesto puede afectar su solubilidad y con ello la elección de las metodologías para la deposición del material en la preparación de películas, generalmente es necesario elegir el método más adecuado, siendo *spin-coating* una de las técnicas comúnmente utilizada para el depósito de la capa activa. El estudio de las propiedades térmicas (TG-DTA) muestra que los materiales sintetizados no presentan diferencias significativas en la estabilidad térmica al cambio de la posición del sustituyente con respecto al anillo aromático, presentando una estabilidad térmica debajo de 390 °C, este valor permite conocer el límite de temperatura para la fabricación y operación del dispositivo.

El antecedente anteriormente mencionado permitió proponer una ruta de síntesis amigable con el medio ambiente (reacciones asistidas por irradiación de microondas) para la generación de nuevos oxadiazoles simétricos α,β -insaturados que presenten propiedades fotofísicas y mecánicas adecuadas para su uso como EML en un OLED.

Li y col.[62] reportaron la síntesis de oxadiazoles utilizando calentamiento convencional, empleando oxicloruro de fósforo (POCl_3). La ruta de síntesis reportada por los autores se muestra en el Esquema 10.



Esquema 10. Síntesis de oxadiazoles simétricos reportada por Li y col.

En este reporte se describe que los oxadiazoles con estructuras altamente conjugadas presentan propiedades luminiscentes con rendimientos cuánticos entre 68-80%; estos valores de rendimiento cuántico son atribuidos a la incorporación de grupos donadores de electrones incorporados en posición *para* con respecto al anillo aromático. Este trabajo da pauta para preparar nuevos oxadiazoles simétricos que presenten propiedades fotofísicas prometedoras para su potencial aplicación en la preparación de un OLED.

2.4 TECNOLOGÍA OLED: DISEÑO, USO Y AVANCE TECNOLÓGICO.

El uso de tecnología basada en OLED ha evolucionado a grandes pasos en las últimas tres décadas, desde el descubrimiento de conductividad en materiales orgánicos hasta la fecha, pasando por varias generaciones hasta llegar a materiales que ofrecen colores altamente eficientes en grandes áreas debido a la característica de emisión por área a diferencia de los análogos LED, donde la emisión se encuentra relacionada a emisiones puntuales por pixeles. Actualmente la tecnología

OLED domina por completo el área de iluminación debido a características que hacen únicos a los dispositivos donde se emplea esta tecnología gracias a la baja o nula pérdida de energía en forma de calor. En general el desarrollo de nuevos materiales emisores en la capa activa de OLED sigue mostrando gran interés por parte de académicos e industrias debido a la gran demanda por el mercado actual. En la Figura 8 se representan gráficamente algunos de los avances más significativos con el paso del tiempo basados en tecnología OLED.[63]

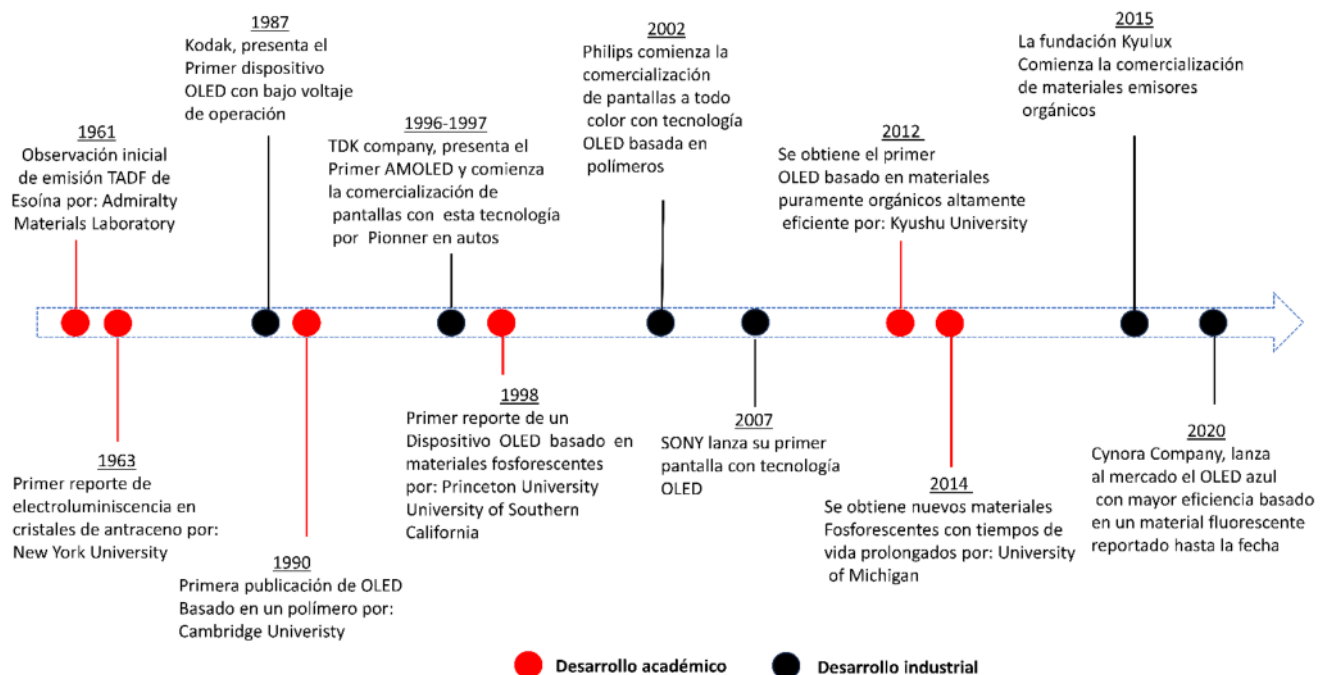


Figura 8. Evolución de la tecnología basada en OLED.

De acuerdo con lo reportado en la literatura, actualmente los oxadiazoles son estudiados debido a la versatilidad de su síntesis y la facilidad para incorporar diversos cromóforos en su estructura. Estos materiales al ser utilizados como capa

activa en OLED han reportado desempeños aceptables de EQE (external quantum efficiency, por sus siglas en ingles), debido a las propiedades de funcionar como portadores de carga, estructura molecular perfectamente definida, alta pureza, gran capacidad de formación de películas delgadas por recubrimiento, estabilidad térmica y electroquímica, estos factores favorecen un aumento significativo en la eficiencia de operación de dispositivos OLED[64–69].

Existe una gran cantidad de arquitecturas reportadas para OLED basadas en moléculas orgánicas; sin embargo, en su mayoría la capa activa se deposita utilizando técnicas de deposición a vacío debido a la baja solubilidad de los compuestos en disolventes orgánicos; no obstante, en el grupo de investigación y colaboración se ha logrado obtener OLED basados en moléculas orgánicas fluorescentes por Spin coating con diferentes arquitecturas, utilizando cátodos alternativos como el FM (fields metal) en primera instancia para su posterior potencialización de emisión utilizando cátodos evaporados como los son el fluoruro de litio y aluminio, calcio y plata.[24,70,71] en base a los antecedentes antes mencionados se decido llevar a cabo la síntesis de nuevos oxadiazoles con propiedades fluorescentes con aplicación en optoelectrónica.

2.5 HIPÓTESIS

Los oxadiazoles simétricos **OX1-7** presentan propiedades electroluminiscentes, lo que permite su incorporación como capa emisora en OLED.

2.6 OBJETIVO GENERAL

Fabricar y evaluar el desempeño de OLED utilizado dentro de la capa emisora los oxadiazoles simétricos sintetizados.

2.7 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Sintetizar ésteres y ácidos carboxílicos para su posterior uso en la síntesis de oxadiazoles simétricos **OX1-7**.
- Caracterizar estructuralmente las moléculas obtenidas por medio de resonancia magnética nuclear de protón y carbono trece (RMN ^1H y ^{13}C); y espectrometría de masas (EM).

- Evaluar las propiedades fotoluminiscentes de los compuestos obtenidos por espectrofotometrías de UV-Vis y fluorescencia respectivamente.
- Determinar los niveles HOMO y LUMO de los compuestos mediante voltamperometría cíclica (VC); y compararlos con los valores teóricos calculados por simulación.
- Diseñar la estructura de OLED utilizando los oxadiazoles seleccionados, en función de sus niveles HOMO y LUMO.
- Determinar la morfología y el espesor de las capas que conforman el dispositivo mediante perfilometría óptica y microscopía de fuerza atómica (AFM).
- Fabricar los OLED diseñados, utilizando dentro de la capa emisora los oxadiazoles seleccionados.
- Evaluar el desempeño de los dispositivos OLED.

CAPÍTULO 3

MATERIALES Y MÉTODOS

Para llevar a cabo la síntesis de las moléculas propuestas, en el presente proyecto se utilizó material de vidrio convencional, el cual se encuentra disponible en los laboratorios de química industrial y materiales I de la FCQ, UANL. La caracterización de los materiales obtenidos y la evaluación de los dispositivos OLED, se utilizaron los equipos enlistados en la Tabla 1, asimismo los reactivos empleados se enlistan en la Tabla 2.

Tabla 1. Equipos utilizados en el proyecto

Equipo	Ubicación
Reactor de microondas	Laboratorio de química industrial
Espectrofotómetro de UV-Vis	Laboratorio de materiales I
Espectrofotómetro de fluorescencia	Laboratorio de materiales I
AFM	Laboratorio de materiales I
Potenciostato/galvanostato	Laboratorio de materiales I
Espectrómetro de resonancia magnética nuclear	Centro de investigaciones químicas-Mérida
Espectrómetro de masas	Centro de investigaciones químicas-Mérida
Baño de ultrasonido	Laboratorio de materiales I
<i>Spin-coating</i>	Laboratorio de materiales I
Fuente de poder de corriente directa	Laboratorio de materiales I

Tabla 2. Reactivos empleados en el proyecto.

Reactivo	Proveedor
1-Pirencarboxaldehído 99%	Sigma-Aldrich
9-Antracencarboxaldehído 97%	Sigma-Aldrich
2-Fluorencarboxaldehído 99%	Sigma-Aldrich
4-Difenilaminobenzaldehído 97%	Sigma-Aldrich
4-Formilfenilcarbazol 97%	Sigma-Aldrich
4-Nitrobenzaldehído 98%	Sigma-Aldrich
4-Dimetilanimobenzaldehído 98%	Sigma-Aldrich
4-Dietiloanimobenzaldehído 99%	Sigma-Aldrich
Na ₂ SO ₄	DEQ
KOH	DEQ
K ₂ CO ₃	DEQ
POCl ₃	Sigma Aldrich
Fosfonoacetato de trietilo	Sigma Aldrich
PEDOT:PSS	Sigma Aldrich
FM (Filds metal)	Sigma Aldrich
Bphen	Sigma Aldrich
ITO	Sigma Aldrich
Disolventes orgánicos	DEQ

3.1 Metodología experimental

La síntesis de los precursores, así como la de los oxadiazoles simétricos se describen en el siguiente apartado.

3.2 Metodología general para la síntesis de ésteres α,β -insaturados

Para la obtención de los ésteres α,β -insaturados **E1-7** se siguió una metodología similar a la reportada por Aztatzi y col.[72] En un vial para microondas de 10 mL provisto de agitador magnético se agregaron (1 Eq) de fosfonoacetato de etilo **1**, (0.7 Eq) del aldehído a utilizar en cada caso **2**, (1 Eq) de K_2CO_3 **3**, y 3 mL de etanol como disolvente. El vial se introdujo dentro del reactor de microondas y se ajustaron parámetros: agitación (500 rpm), temperatura (140 °C), tiempo (20 min) y potencia (50 watts) con el fin de obtener el mayor porcentaje de rendimiento químico para cada reacción. Se realizó cromatografía en capa fina para comprobar la formación del producto de interés utilizando como eluyente una mezcla de AcOEt:Hex (4:6, v/v). Terminada la reacción, el crudo se filtró y lavó con etanol frío para separar materias primas remanentes, después se lavó con acetato de etilo para separar el K_2CO_3 del producto, el licor madre se concentró por evaporación a presión reducida para su posterior purificación por cromatografía en columna utilizando un sistema de disolventes Hex:AcOEt (6:4, v/v) como fase móvil. Los compuestos obtenidos

fueron caracterizados estructuralmente por RMN ^1H , ^{13}C y EM. Los datos obtenidos de los estudios realizados comprobaron la presencia de los compuestos de interés.

3.3 Metodología general para la síntesis de ácidos cinámicos α,β -insaturados

La síntesis de ácidos cinámicos α,β -insaturados **A1-7** se realizó mediante una reacción de hidrólisis básica. En un matraz de 250 mL provisto de agitador magnético se agregaron (1 Eq) del éster a emplear, (2 Eq) de base (LiOH o KOH), y 50 mL de una mezcla MeOH:H₂O (8:2, v/v). La mezcla de reacción se dejó en agitación a temperatura ambiente por 24 h, transcurrido el tiempo, a la mezcla resultante se agregó HCl al 20% hasta obtener una solución con un valor aproximado de pH 2. El crudo de reacción se agitó por 15 min más, y el sólido resultante se filtró a vacío para retirar las sales formadas. A la fase orgánica se le agregaron 10 mL de AcOEt, y se realizaron extracciones (3 x 30 mL). La fase orgánica se evaporó y el sólido obtenido se lavó con hexano y dietil éter para eliminar las materias primas remanentes. Los compuestos obtenidos fueron caracterizados estructuralmente por RMN ^1H , ^{13}C , y EM.

3.4 Síntesis de tereftalohidrazida H1

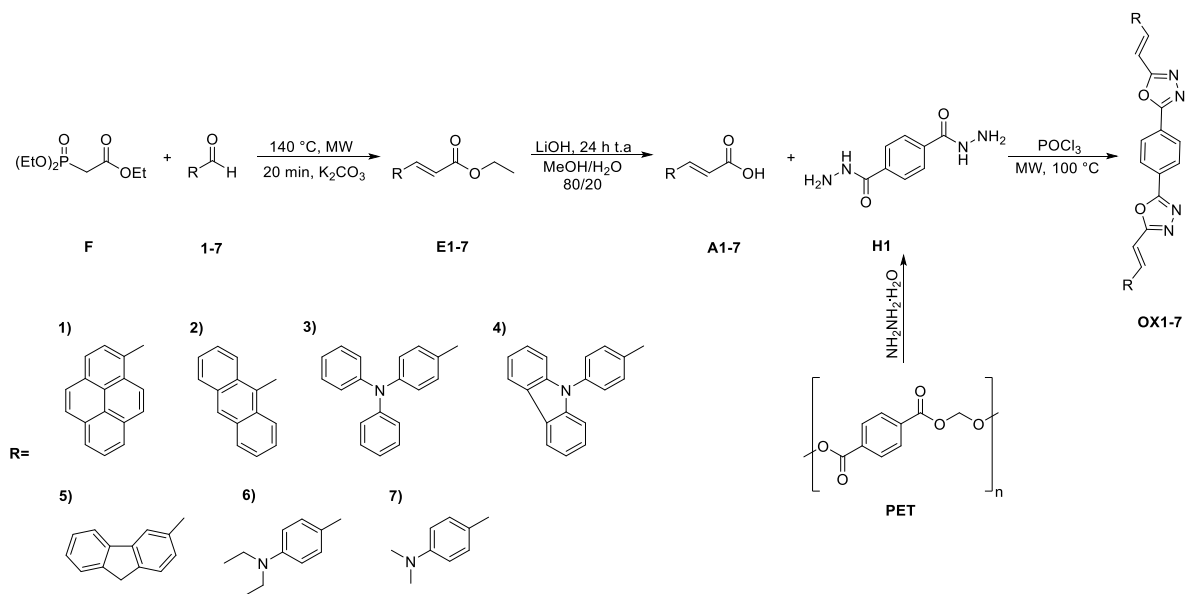
Para la síntesis de la tereftalohidrazida **H1** se utilizó un matraz de 500 mL donde se colocaron pellets de PET reciclado (1 Eq) e hidrazina (10 Eq), la mezcla de reacción se dejó a reflujo por 1 hora, transcurrido el tiempo el sólido se filtró y lavó con

metanol, el sólido resultante se secó a 80 °C por 24 h para su posterior caracterización estructural por RMN ¹H, ¹³C y masas.

3.5 Metodología general para la síntesis de oxadiazoles α,β -insaturados

En un matraz de 50 mL provisto de un agitador magnético se adicionó (0.5 Eq) de tereftalohidrazida **1**, (2 Eq) del ácido α,β -insaturado a utilizar y 5 mL de POCl₃. La mezcla de reacción se colocó dentro de un reactor de microondas, ajustando los parámetros: agitación (500 rpm), temperatura (100 °C), tiempo (60 min) y potencia (70 watts). Terminado el tiempo, la reacción se neutralizó con una solución de agua fría con NaHCO₃, el crudo de reacción se adiciono gota a gota para evitar que se derramara debido a la efervescencia. Terminada la adición, se realizaron extracciones utilizando acetato de etilo (3 x 30 mL). La fase orgánica se concentró para su posterior purificación por cromatografía en columna utilizando una mezcla de disolventes CH₂Cl₂:Hex:AcOEt (8:1:1, v/v). con el fin de eliminar la mayor cantidad de subproductos, terminada la purificación por coluna se adicionaron 10 mL de metanol grado reactivo y se colocó en sonicación por 15 minutos, pasado el tiempo del sólido se lavó y filtró a vacío con metanol, el sólido obtenido se dejó secar en una estufa a 80 °C por 24 h, los compuestos obtenidos se caracterizaron por RMN ¹H, ¹³C y EM.

En el Esquema 11 se muestra los pasos de síntesis para la obtención de los oxadiazoles propuestos en el presente proyecto.



Esquema 11. Ruta de síntesis utilizada para la preparación de oxadiazoles simétricos.

3.6 Manufactura del dispositivo OLED.

Los OLED diseñados cuentan con diferentes capas utilizando ITO-vidrio como ánodo transparente y posteriormente se depositaron las capas HTL, EML, ETL y el cátodo, para su posterior evaluación y desempeño electroluminiscente.

3.6.1 Limpieza del ánodo ITO.

Para poder iniciar con el depósito de las capas por *spin coating*, primero se aseguró que los sustratos se encontraran perfectamente limpios y libres de impurezas, la metodología empleada para este proceso se describe a continuación.

1. Una vez cortados los sustratos, estos se lavaron con jabón líquido, agua destilada y se sonicaron por 30 min.
2. Terminado el tiempo se repitió la misma metodología utilizando alcohol etílico absoluto.
3. Después de enjuagar con EtOH, se utilizó alcohol isopropílico y se repitió el mismo procedimiento.
4. Los sustratos limpios se secaron con aire a presión, para su posterior resguardo dentro de cajas Petri y se almacenaron en una estufa a 70 °C por 24 h.
5. Por último, los sustratos fueron tratados con plasma por 5 min, para ionizar la superficie con la finalidad de que al momento de depositar los materiales puedan tener mejor adherencia con el sustrato.

3.7 Deposito de la capa HTL del OLED

El material utilizado como HTL fue el, poli(3,4-etilendioxitiofeno) poli(estirensulfonato) (PEDOT:PSS), éste se coló en un baño de ultrasonido por 40 minutos, con la finalidad de poder disolver las pequeñas aglomeraciones que se forman con el paso del tiempo hasta su uso, terminado este proceso el PEDOT:PSS se filtró empleando un atrampa de algodón sobre una pipeta pasteur, el material filtrado se depositó a 2,500 rpm/min., y cada sustrato obtenido se le dio un tratamiento térmico a 70 °C por 15 minutos en una plancha de calentamiento.

3.8 Deposito de la capa EML del OLED

Para la deposición de la capa emisora, se disolvieron 30 mg del compuesto a utilizar en 1 mL de diferentes disolventes (clorobenceno, cloroformo, diclorobenceno, THF). La selección del disolvente dependió de la solubilidad que presentó cada compuesto, así como la calidad de película que formó el material. Una vez depositado el material emisor el sustrato fue sometido a un tratamiento térmico con ayuda de una plancha de calentamiento por 15 minutos a 70 °C, terminado este proceso los sustratos se encontraban listos para el depósito de la siguiente capa.

3.9 Deposito de la capa ETL del OLED

Como prueba preliminar se empleó PFN (Poli[(9,9-bis(3'-((*N,N*-dimetil)-*N*-etilamonio)-propil)-2,7-fluoreno)-alt-2,7-(9,9-dioctilfluoreno)]) como capa transportadora de electrones a 4,500 rpm/min. Terminado el depósito, el sustrato se sometió a un tratamiento térmico por 15 minutos en una plancha de calentamiento a 60°C. Terminado el tiempo de curado, los sustratos se encontraban listos para recibir una cinta con perforaciones con un área de 0.09 cm² con el fin de delimitar el área donde se depositará el cátodo.

3.10 Deposito del cátodo empleado en OLED.

El cátodo utilizado en primera instancia fue filds metal (FM), esto con la finalidad de conocer y evaluar las propiedades electroluminiscentes de los compuestos con esta

arquitectura. Una vez analizado el desempeño de los dispositivos, se seleccionaron los más prometedores con el fin de potencializar su eficiencia utilizando cátodos depositados por evaporación térmica a vacío utilizando Ca-Ag como contacto metálico.

3.11 Encendido del OLED

Para determinar el voltaje de encendido y el desempeño de los OLED formados, éstos fueron caracterizados por las curvas J-V-L a una distancia determinada. En la Figura 9 se representa esquemáticamente el método por el cual se caracterizaron los dispositivos OLED con cátodos depositados por goteo y depositados por evaporación térmica a vacío.

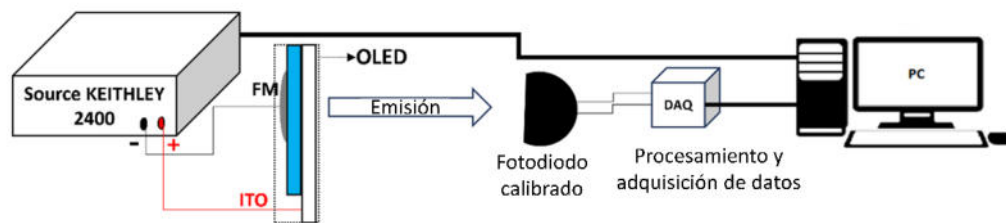


Figura 9. Representación esquemática de evaluación del desempeño J-V-L de los OLED obtenidos.

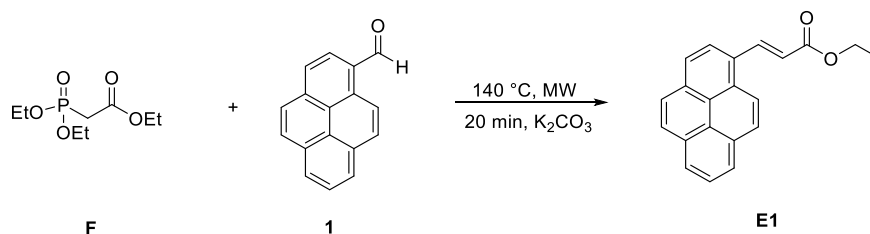
CAPÍTULO 4

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Este apartado se enfoca en la discusión de los datos obtenidos de la síntesis, caracterización química, selección y desempeño de los compuestos utilizados en los OLED fabricados.

4.1 Síntesis y caracterización del compuesto E1.

El primer paso consistió en obtener el compuesto **E1**, el cual se obtuvo al hacer reaccionar el fosfonoacetato de trietilo (1 Eq), pirencarboxibenzaldehído **1** (0.7 Eq), carbonato de potasio (1 Eq) y etanol como disolvente, la reacción fue asistida por irradiación de microondas, las condiciones de reacción se muestran en el Esquema 12.



Esquema 12. Síntesis del compuesto E1.

El crudo de reacción se purificó por cromatografía en columna y se utilizó una mezcla de Hex: AcOEt (8:2, v/v) como fase móvil, obteniendo un sólido amarillo con

un rendimiento químico del 81%, y con un factor de retención de 0.65 en cromatografía en capa fina, bajo esas condiciones. En la Figura 10 se puede observar la placa cromatográfica del compuesto **E1**.

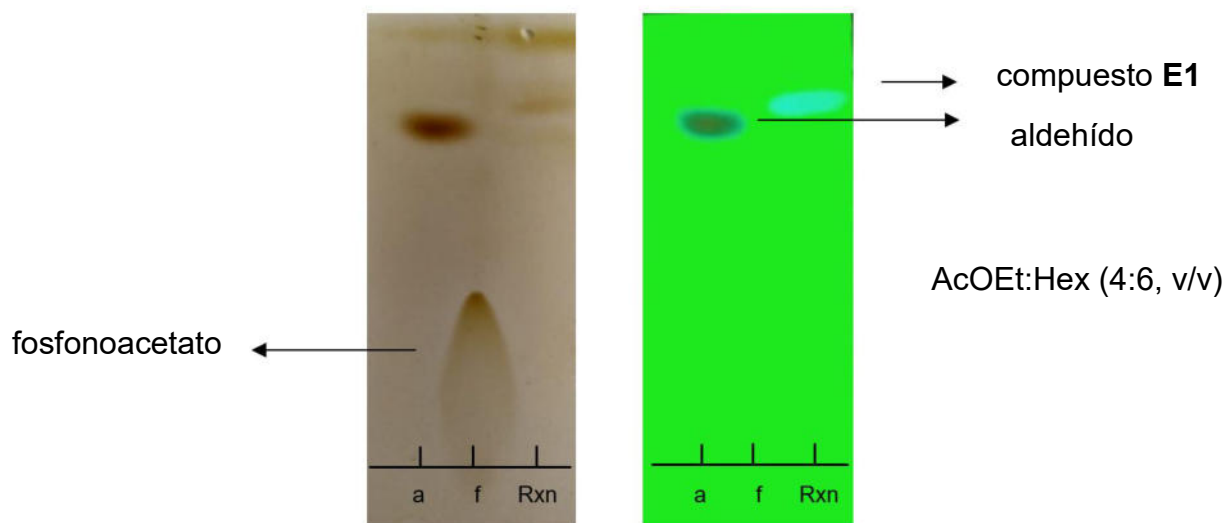
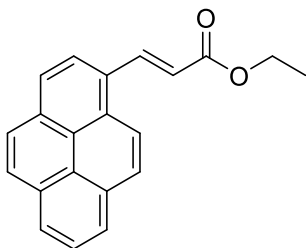


Figura 10. Cromatografía en capa fina del compuesto **E1**.

La cromofotografía en capa fina permitió saber en qué momento la reacción se había completado debido a la aparición de una nueva mancha que revela bajo luz ultravioleta de 365 nm. Esta nueva mancha daba indicios de la formación de un compuesto nuevo que corría de forma diferente a la de las materias primas.

El compuesto **E1** se caracterizó estructuralmente del por medio de RMN de ^1H , ^{13}C y EM. La multiplicidad y desplazamientos de las señales de RMN para el compuesto **E1** se muestran a continuación.



Sólido amarillo cristalino, 81%. **RMN ¹H** (400 MHz, CDCl₃): δ 1.46 (t, *J* = 7.1 Hz, 3H, (OCH₂CH₃), 4.41 (c, *J* = 7.1 Hz, 2H, (OCH₂CH₃), 6.72 (d, *J* = 15.7 Hz, 1H, CHC=O), 8.01-8.25 (m, 8H, H_{arom}), 8.4 (d, *J* = 9.3 Hz, 1H, H_{arom}), 8.83 (d, *J* = 15.7 Hz, 1H, CHC₆H₄)

RMN ¹³C (100 MHz, CDCl₃): δ 14.6 (CH₃CH₂O), 60.8 (CH₃CH₂O), 120.28, 122.44, 124.10, 124.58, 124.83, 125.00, 125.74, 125.93, 126.22, 127.31, 128.22, 128.49, 129.60, 130.66, 131.22, 132.60, 141.29, 167.14 (C=O). HRMS (ESI⁺) *m/z* calculado C₂₁H₁₆O₂ [M + H]⁺ 301.1150, encontrado 301.1202.

El espectro obtenido para el compuesto **E1** se puede observar en la Figura 11, los desplazamientos químicos se discuten a continuación.

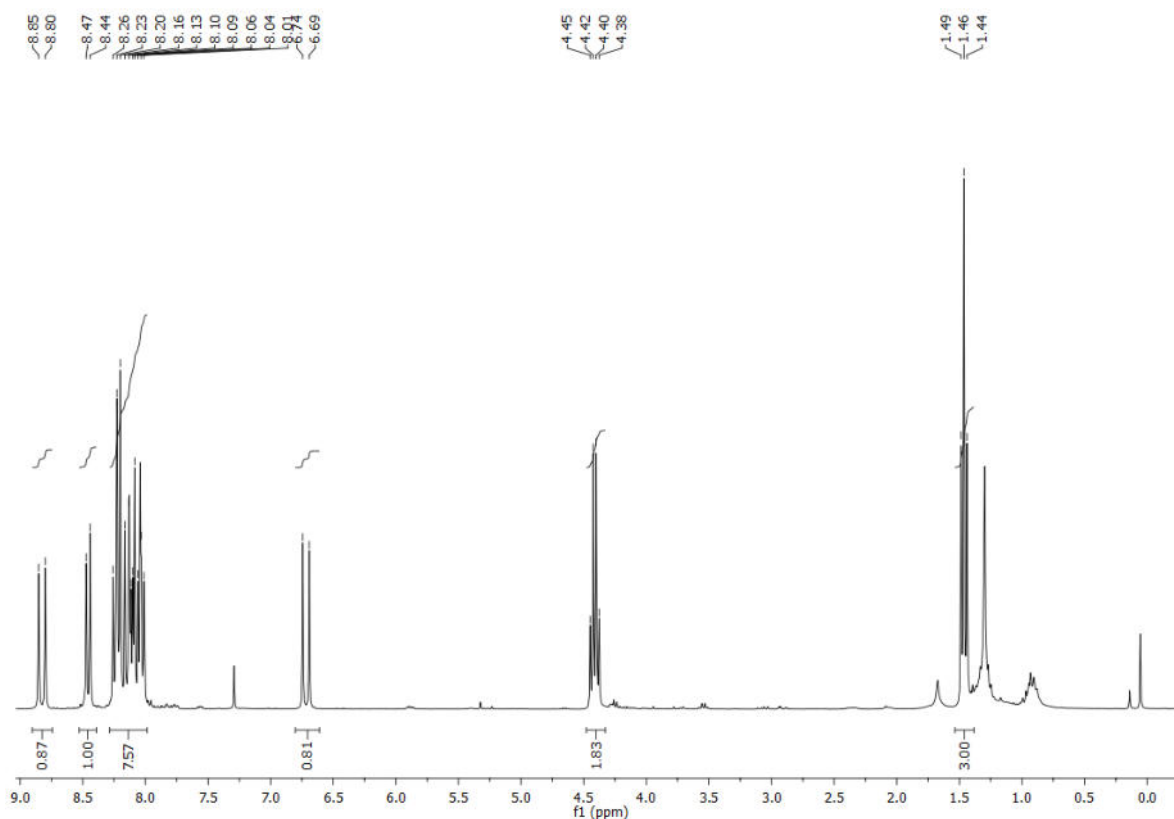


Figura 11. Espectro de RMN de ^1H del compuesto **E1**.

El análisis por RMN de ^1H del compuesto **E1** en primera instancia muestra una señal triple a 1.46 ppm que integra para tres protones los cuales pertenecen al grupo metilo (OCH_2CH_3) presente en la estructura de la molécula, a campos más bajos se encuentra una señal en forma de cuarteto con un desplazamiento químico a 4.41 ppm, esta señal integra para dos protones y se encuentra asignada al grupo metileno (OCH_2CH_3), las dos señales dobles a 6.72 y 8.83 ppm se encuentran asignadas a la insaturación ($\text{CH}=\text{CHC}=\text{O}$), teniendo una constante de acoplamiento de 15.7 Hz para cada una, el valor de la constante de acoplamiento indica un acoplamiento H-H en posición *trans*. Finalmente, las señales de 8.01-8.46 ppm corresponden a los protones aromáticos del grupo pireno. De acuerdo con los

resultados obtenidos por RMN de ^1H para el compuesto **E1**, se encontró que es posible reducir considerablemente los tiempos de reacción reportados en la literatura, tal como se mencionó en el apartado de antecedentes donde sintetizan este intermediario después de 40 h de reacción con un rendimiento químico del 73%. Los desplazamientos químicos y multiplicidades se resumen Tabla 3.

Tabla 3. Datos de RMN de ^1H del compuesto **E1**.

$\delta(\text{ppm})$	Señal	Integral	J (Hz)	Asignación
1.46	t	3H	7.1	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$
4.41	c	2H	7.1	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$
6.72	d	1H	15.7	$\text{CH}=\text{CH}$
8.01-8.25	m	8H	-----	H_{arom}
8.46	d	1H	9.3	H_{arom}
8.83	d	1H	15.7	$\text{CH}=\text{CH}$

En el estudio por RMN ^{13}C del compuesto **E1** se puede observar en la Figura 12, donde se muestran 20 señales diferentes lo que concuerda con la cantidad de carbonos presentes en el compuesto **E1**, dentro de las señales es posible asignar la del grupo metilo ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$) con un desplazamiento químico a 14.52 ppm, en ese orden la señal a 60.65 ppm es asignada al carbono del metileno ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$) presente en la molécula, las señales que aparecen en la región de 120.28-141.29 se encuentran asignadas a los diferentes carbonos aromáticos y vinílicos de la molécula, finalmente a 167.14 ppm muestra la presencia de un carbono tipo

carbonilo. El hecho en que el espectro de RMN de carbono trece no aparezcan señales que no sean posibles de asignar demuestra que el compuesto aislado se encuentra libre de impurezas y puede ser utilizado como materia prima para las siguientes reacciones.

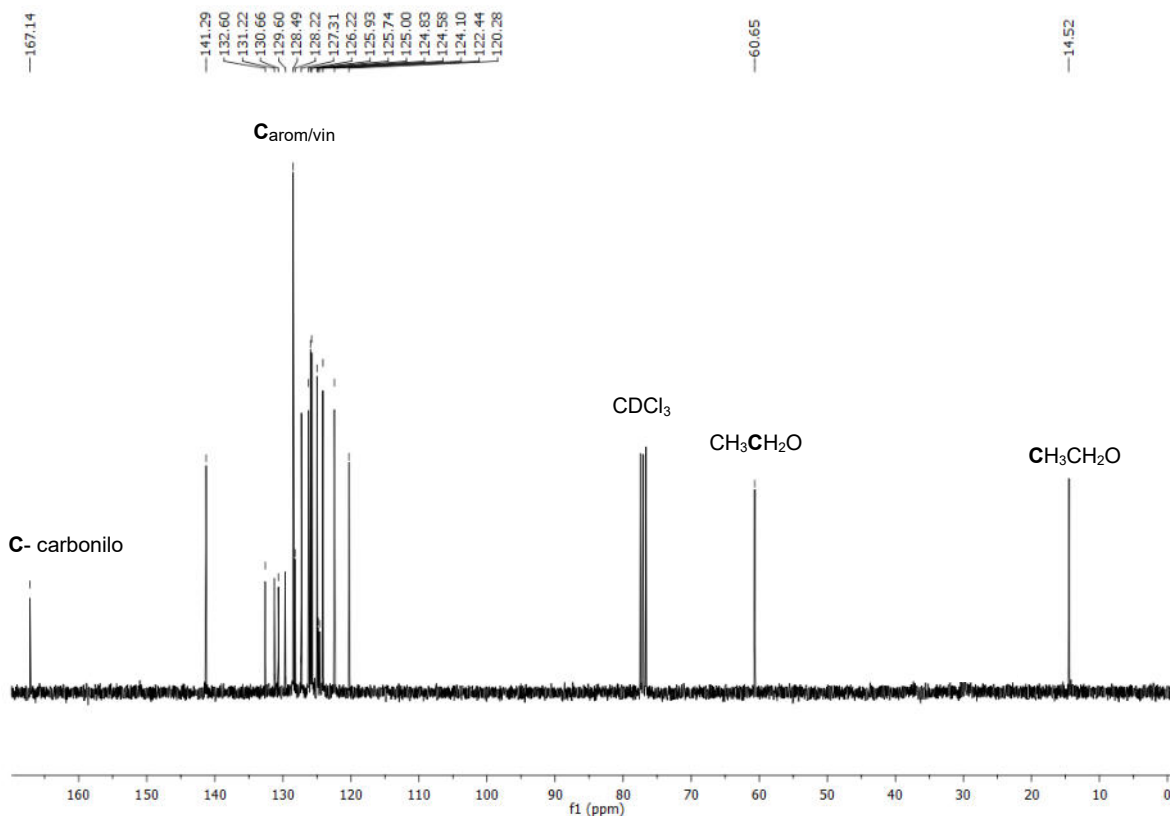


Figura 12. Espectro de RMN de ¹³C del compuesto E1.

En la Tabla 4 se enlistan los valores de desplazamientos químicos, así como la asignación de los diferentes tipos de carbonos presentes en el compuesto E1.

Tabla 4. Datos de RMN de ^{13}C del compuesto **E1**.

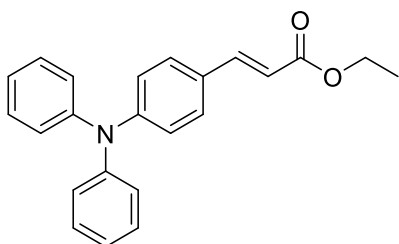
$\delta(\text{ppm})$	Asignación
14.52	CH_3CH_2
60.65	CH_3CH_2
120.28-141.29	$\text{C}_{\text{arom/vin}}$
167.14	$\text{C}=\text{O}$

Con los resultados obtenidos de la caracterización estructural del compuesto **E1** por medio de RMN de ^1H es posible asumir que el valor 15.7 Hz para las señales dobles del alqueno confirma el acoplamiento de dos hidrógenos en posición *trans*, este valor es importante debido a que las condiciones de reacción utilizadas, el producto mayoritario debe tener dicha configuración. En el caso de RMN de ^{13}C , la señal característica a 167.17 ppm indica la presencia de un carbonilo, analizada la información de los espectros obtenidos se confirma que el compuesto **E1** se obtuvo con éxito.

4.2 Síntesis y caracterización del compuesto **E3**.

Para la síntesis del compuesto **E3**, este se obtuvo bajo las mismas condiciones de reacción descritas anteriormente; no obstante, el procedimiento de purificación presentó diversas complicaciones debido a que el producto presentó el mismo factor de retención que la materia prima en TLC, por lo tanto, una vez termina la reacción el crudo de reacción se purificó por cromatografía en columna, iniciando con 3 volúmenes de hexano y aumentando la polaridad hasta llegar a una fase móvil con

relación 7:3 Hex:AcOEt (v/v). Terminada la purificación se obtuvo un aceite verdoso con un rendimiento químico del 65%. Posteriormente, el compuesto aislado se caracterizó estructuralmente por RMN de ^1H , ^{13}C y EM. La multiplicidad y desplazamientos de las señales de RMN para el compuesto **E3** se muestran a continuación.



Aceite verdoso, 65%. **RMN ^1H** (400 MHz, CDCl_3): δ 1.32 (t, $J = 7.1$ Hz, 3H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$), 4.24(c, $J = 7.1$ Hz, 2H, OCH_2CH_3), 6.28 (d, $J = 15.9$ Hz, 1H, $\text{CHC}=\text{O}$), 6.98 (d, $J = 8.7$ Hz, 2H, H_{arom}), 7.04-7.11 (m, 6H, H_{arom}), 7.24-7.28 (m, 4H, H_{arom}), 7.33 (d, $J = 8.7$ Hz, 2H, H_{arom}), 7.62 (d, $J = 15.9$ Hz, 1H, $=\text{CHC}_6\text{H}_4$). **RMN ^{13}C** (100 MHz, CDCl_3): δ 14.4, 60.3, 115.5, 121.8, 124.0, 125.4, 127.6, 129.2, 129.5, 144.2, 147.0, 149.8, 167.4 (C=O). HRMS (ESI $^+$) m/z calculado $\text{C}_{23}\text{H}_{22}\text{NO}_2$ [M + H] $^+$ 344.1650, encontrado 344.1647

Los espectros obtenidos para el compuesto **E3** se muestran en la Figura 13.

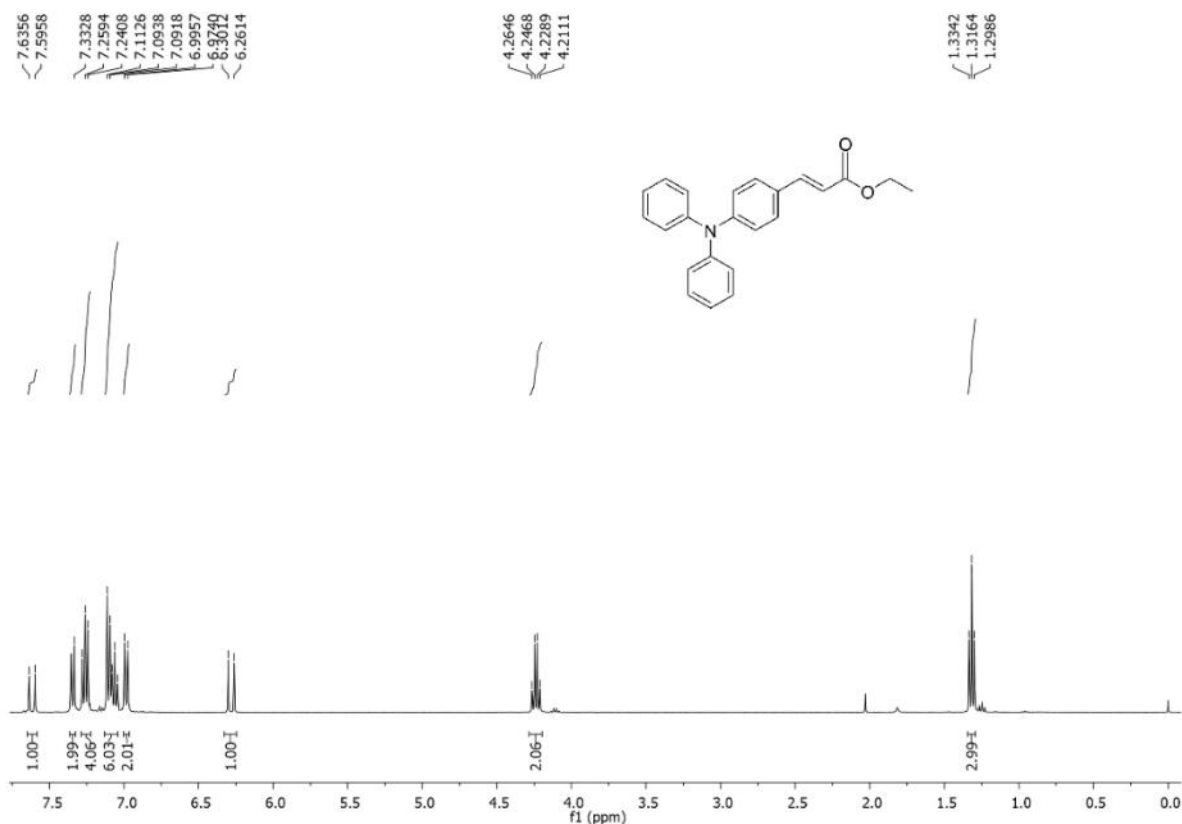


Figura 13. Espectro de RMN de ^1H del compuesto E3.

Los resultados obtenidos para la caracterización estructural por RMN de ^1H muestran una señal en forma de triplete con un desplazamiento químico de 1.32 ppm asignada al grupo metilo presente en la molécula (OCH_2CH_3), a campos más bajos 4.24 ppm se observa una señal en forma de cuarteto que integra para 2H asignados al metileno presente en la molécula (OCH_2CH_3), las señales a 6.28 y 7.62 ppm en forma de dobles son asignadas a la insaturación ($\text{CH}=\text{CHC}_6\text{H}_4$) presentando una constante de acoplamiento de 15.9 Hz para ambo casos, este valor confirma que el compuesto sintetizado se trata del isómero de conformación *E*. Finalmente, el resto de las señales se encuentran asignadas a los protones aromáticos (H_{arom}) presentes en la molécula. Los desplazamientos químicos y multiplicidades se resumen en la Tabla 5.

Tabla 5. Datos de RMN de ^1H del compuesto **E3**.

$\delta(\text{ppm})$	Señal	Integral	J (Hz)	Asignación
1.32	t	3H	7.1	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$
4.24	c	2H	7.1	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$
6.28	d	1H	15.9	$\text{CH}=\text{CH}$
6.98	m	2H	8.7	H_{arom}
7.04-7.11	m	6H	--	H_{arom}
7.33	d	2H	8.7	H_{arom}
7.62	d	1H	15.9	$=\text{CHC}_6\text{H}_4$

La caracterización estructural por RMN de carbono trece muestras las siguientes señales. La señal a 14.4 ppm es asignada al carbono del metilo del grupo éster presente en la estructura ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$), a campos más bajos se muestra una señal a 60.3 ppm asignada al metileno del grupo éster ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$), las señales de 115.5-149.8 son atribuidas a la presencia de carbonos aromáticos y vinílicos. Por último, la señal a 167 ppm se encuentra relacionado con la presencia de un carbono tipo carbonilo. De acuerdo con los resultados obtenidos por RMN se encontró que el compuesto sintetizado fue aislado con éxito, el espectro obtenido se muestra en la Figura 14.

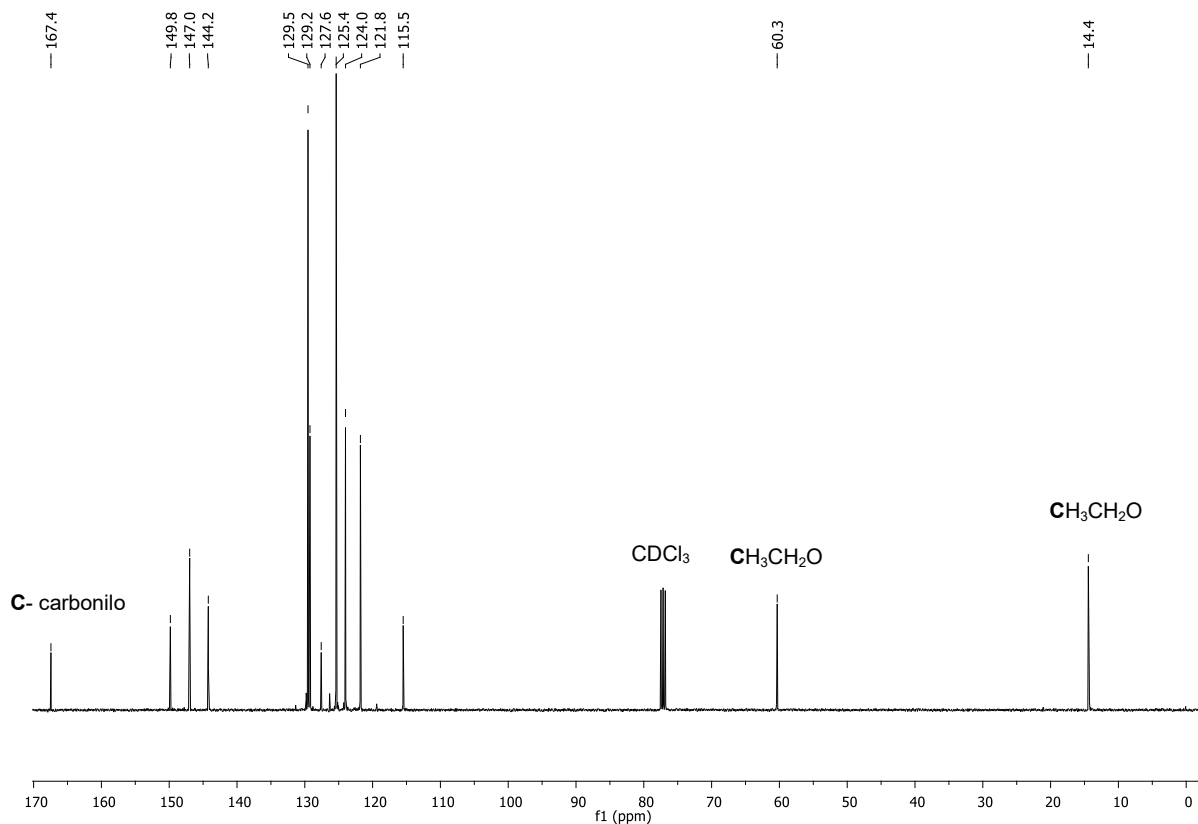
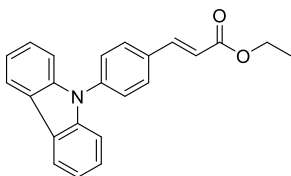


Figura 14. Espectro de RMN de ^{13}C del compuesto E3.

4.3 Síntesis y caracterización del compuesto E4.

El compuesto **E4** se sintetizó siguiendo la metodología antes mencionada para el compuesto E3 debido a su similitud estructural. El crudo se purificó por columna iniciando con 3 volúmenes de hexano y aumentando la polaridad hasta llegar a un sistema móvil 7:3 Hex:AcOEt (v/v). Terminada la purificación, el producto puro se obtuvo como un sólido blanco con un rendimiento químico del 71%, el cual se caracterizó estructuralmente por RMN de ^1H , ^{13}C y EM. Las multiplicidades y los desplazamientos químicos de las señales de RMN para el compuesto **E4** se muestran a continuación.



Sólido blanco, 71%. **RMN ¹H** (400 MHz, CDCl₃): δ 1.34 (t, *J* = 7.1 Hz, 3H, **CH₃CH₂O**), 4.17(c, *J* = 7.1 Hz, 2H, **OCH₂CH₃**), 6.36 (d, *J* = 16.0 Hz, 1H, **CHC=O**), 7.15 (m, 2H, **H_{arom}**), 7.26 (m, 4H, **H_{arom}**), 7.40 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H, **H_{arom}**), 7.55 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H, **H_{arom}**), 7.63 (d, *J* = 16.0 Hz, 1H, **=CHC₆H₄**), 7.99 (d, *J* = 7.7 Hz, 2H, **H_{arom}**). **RMN ¹³C** (100 MHz, CDCl₃): δ 14.4, 60.7, 118.9, 120.4, 120.4, 123.7, 126.1, 127.1, 129.5, 131.7, 133.3, 139.4, 140.4, 143.4, 166.9 (C=O). EMAR (ESI⁺) *m/z* calculado C₂₃H₁₉NO₂ [M + H]⁺ 341.14158.

El espectro de protón para el compuesto sintetizado muestra una señal en forma de triplete con un desplazamiento químico de 1.34 ppm que integra para 3H, estos se encuentran asignados a los protones del metilo (OCH₂CH₃), en seguida se tiene una señal en forma de cuarteto con un desplazamiento químico de 4.17 ppm con una integración para 2H, asignada a los protones del metileno (OCH₂CH₃), a campos más bajos se observan perfectamente definidas dos señales dobles con desplazamientos químicos de 6.36 y 7.63 ppm que son asignadas al sistema insaturado del grupo éster presente en la molécula integrando para un protón cada una y mostrando una constante de acoplamiento de *J* = 16.0 Hz, corroborando de esta forma que el compuesto sintetizado se trata del isómero *E*. El espectro obtenido para el compuesto **E4** se muestran en la Figura 15.

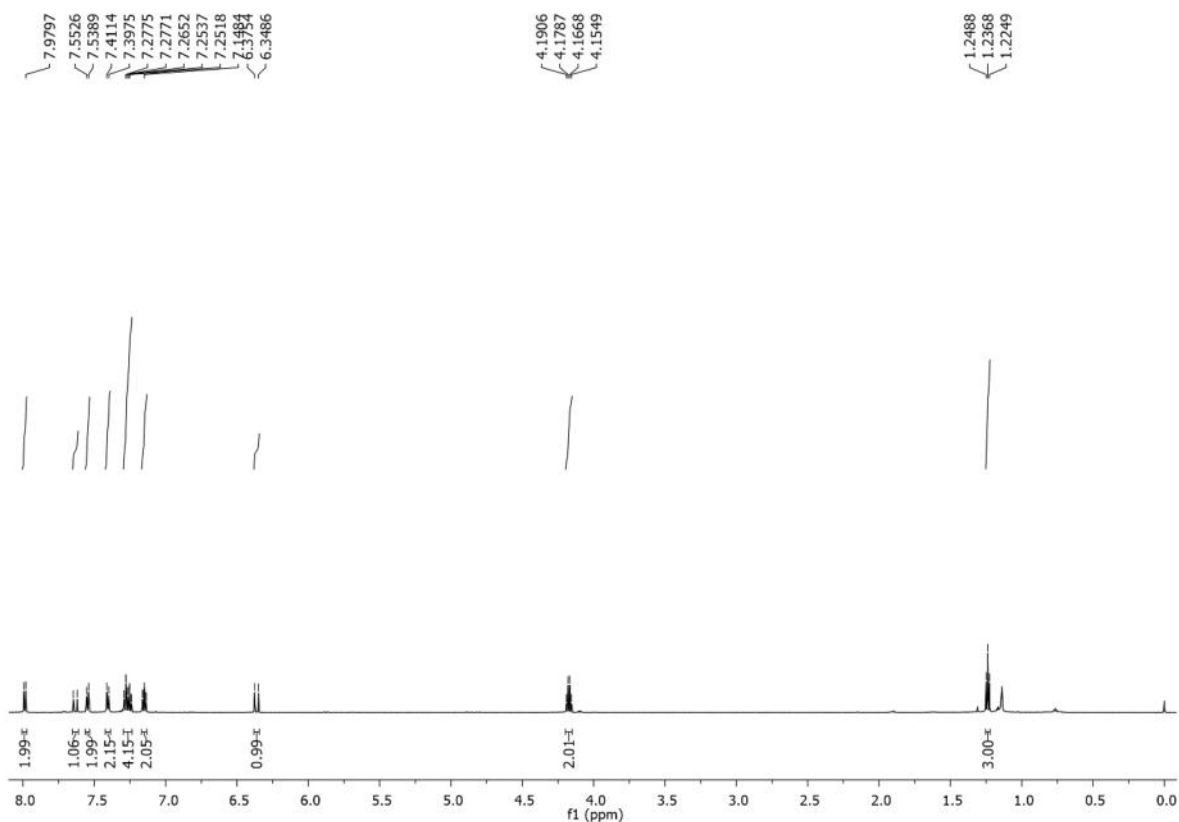


Figura 15. Espectro de RMN de ^1H del compuesto **E4**.

Los resultados obtenidos para carbono trece del compuesto **E4** muestran dos señales en la región de carbonos alifáticos con desplazamientos químicos de 14.4 y 60.7 ppm, estas señales se encuentran asignadas a la presencia de los carbonos (OCH_2CH_3) metileno y metilo, respectivamente. Las señales con desplazamientos químicos entre 118.9-143.4 ppm son atribuidas a los 12 diferentes carbonos aromáticos y vinílicos que se encuentran en la estructura del compuesto **E4**. Por último, la señal a 166.9 ppm confirma la presencia de un carbonilo. De acuerdo con los datos obtenidos se puede afirmar que el compuesto **E4** se obtuvo con éxito y puede ser utilizado en la siguiente reacción. El espectro de RMN ^{13}C se muestra en la Figura 16.

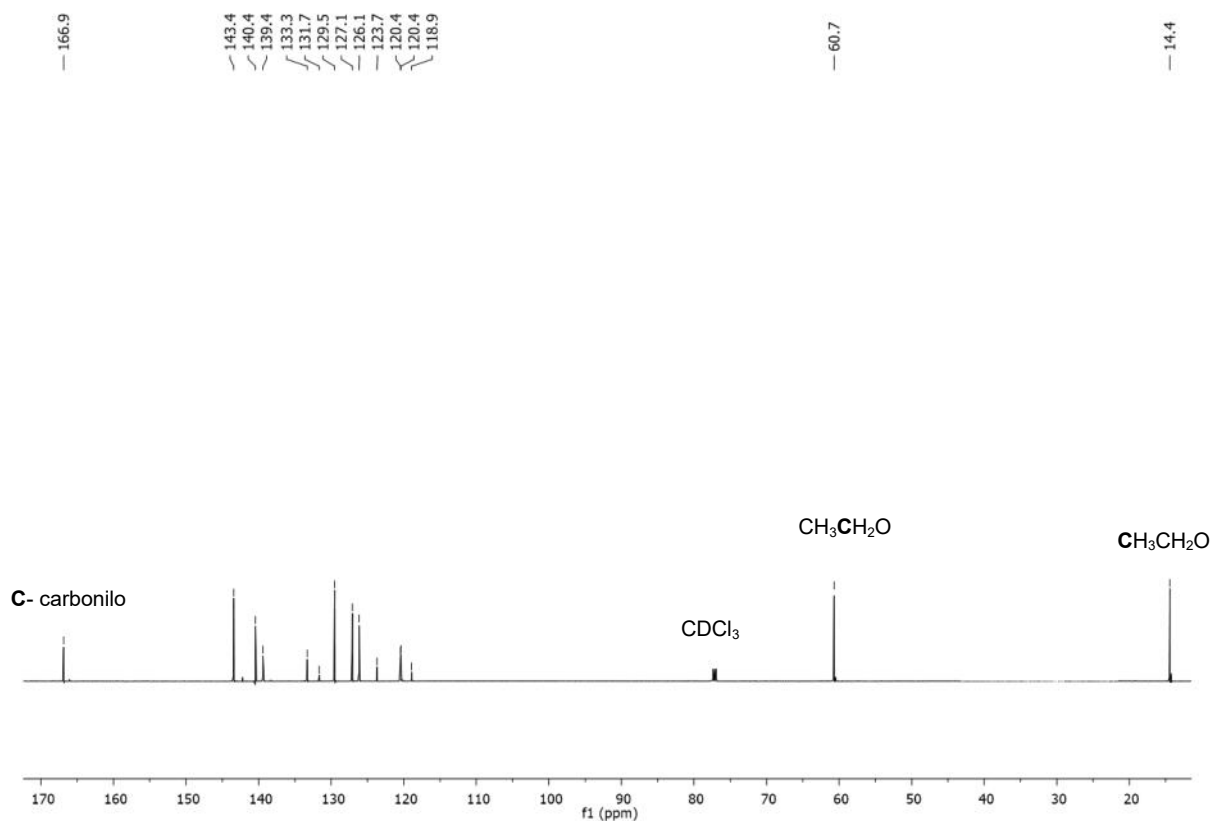


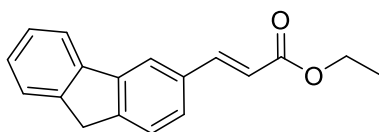
Figura 16. Espectro de RMN de ¹³C del compuesto E4

4.4 Síntesis y caracterización del compuesto E5.

Para la síntesis del compuestos **E5** se realizó utilizando la metodología general antes descrita; sin embargo, el proceso de purificación se modificó ligeramente debido a que una vez terminada la reacción, el crudo no mostro residuos de materia prima (aldehído) como en los otros casos donde es muy complicada la purificación debió a la similitud donde corre el aldehído y el producto en cromatografía en capa fina, debido a esto, el sólido remanente en el crudo de reacción sólo se filtró y lavó con aceto de etilo a vacío. El licor resultante se recolecto, concentro y se secó en

una estufa por 24 h a 70 °C, obteniéndose un sólido ligeramente amarillo con un rendimiento químico del 83%.

La caracterización estructural por RMN se muestran a continuación.



Sólido amarillo, 83%. **RMN ¹H** (400 MHz, CDCl₃): δ 1.35 (t, *J* = 7.1 Hz, 3H, CH₃CH₂O), 3.88 (s, 2H, CH₂(C₆H₄)₂), 4.27 (c, *J* = 7.1 Hz, 2H, OCH₂CH₃), 6.46 (d, *J* = 16.0 Hz, 1H, CHC=O), 7.31 (m, 2H, H_{arom}), 7.52 (m, 2H, H_{arom}), 7.70 (d, *J* = 16.0 Hz, 1H, CHC=O), 7.74 (m, 4H, H_{arom}).

RMN ¹³C (100 MHz, CDCl₃): δ14.5 (CH₃CH₂O), 36.9 (CH₂(C₆H₄)₂), 60.5 (CH₃CH₂O), 117.4, 120.3, 120.4, 124.6, 125.2, 127.1, 127.5, 127.6, 133.1, 141.0, 143.9, 143.9, 144.1, 145.1, 167.3 (C=O). EMAR (ESI⁺) *m/z* calculado 265.1150 C₁₈H₁₆O₂ [M + H]⁺, encontrado 265.1203.

El espectro de RMN de protón obtenido se muestra en la Figura 17. La señal con desplazamiento químico de 1.35 ppm tiene una integración para un total de 3H, debido a esto es posible asignarla al metilo del grupo éster presente en la molécula (CH₃CH₂O), se observa también una señal simple con un desplazamiento químico de 3.88 ppm que integra para 2H, la cual es asignada al metileno del grupo fluoreno, la señal en forma de cuarteto con desplazamiento químico de 4.27 ppm que integra para 2H, es atribuida a los protones del metilo del grupo éster (CH₃CH₂O), las señales que aparecen en la región de 6.46 y 7.60 integran para un protón cada una

y son asignadas al acoplamiento en posición trans de la insaturación, con un valor de 16 Hz cada una. De esta forma se confirma que el compuesto **E5** se obtuvo con éxito y libre de alguna impureza.

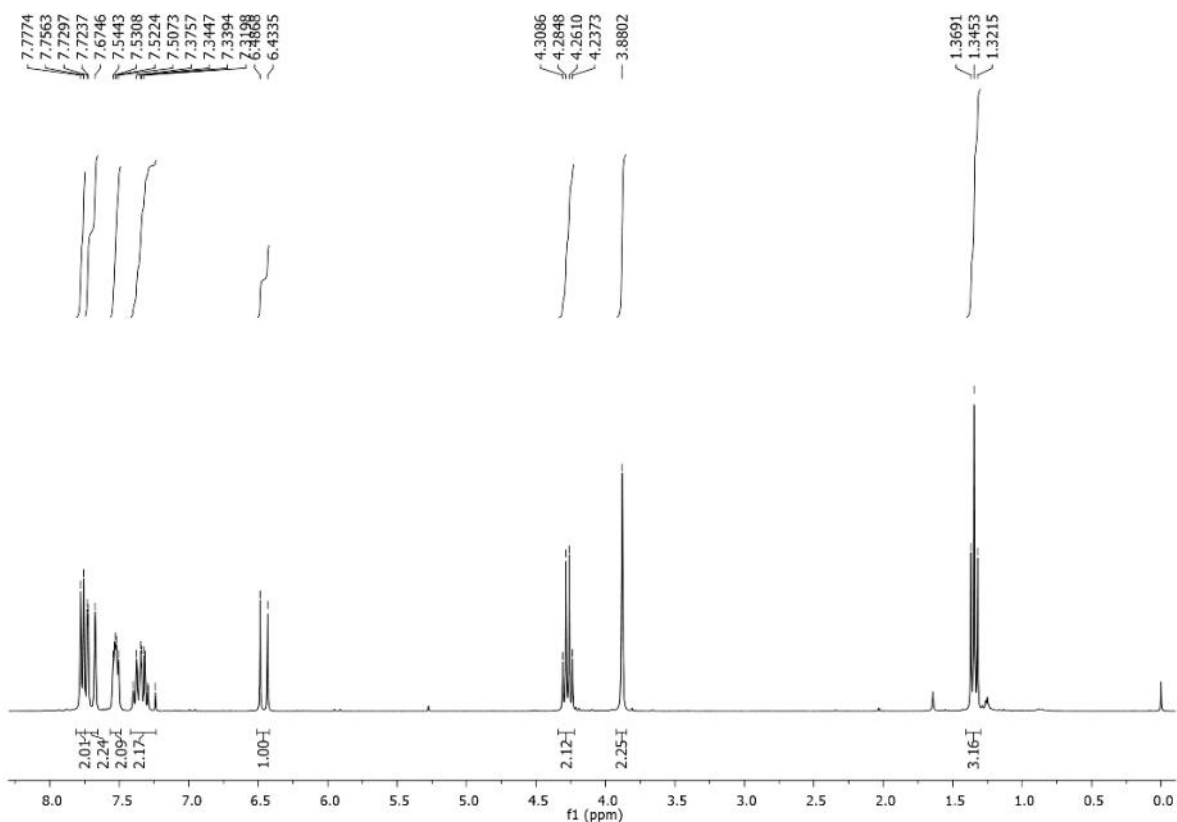


Figura 17. Espectro de RMN ^1H para el compuesto **E5**.

Para el caso del RMN de carbono trece se obtuvieron tres señales que aparecen por debajo de la región de 70 ppm, la señal con un desplazamiento de 14.5 ppm es asignada el carbono del metilo ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$), a 36.9 ppm se observa la señal que es asignada al carbono del grupo fluoreno y la señal a 60.5 ppm es atribuida al carbono del metileno ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$) del éster, estas señales son asignadas a la presencia de 3 diferentes carbonos alifáticos presentes en la estructura. En la región de 117.4-145.1 ppm se concentra la mayoría de las señales de los diferentes tipos de

carbonos aromáticos y vinílicos, Por último, en un desplazamiento químico a 167.3 ppm se observa una señal asignada a la presencia de un carbono tipo carbonilo. El espectro de RMN de carbono trece se muestra en la Figura 18.

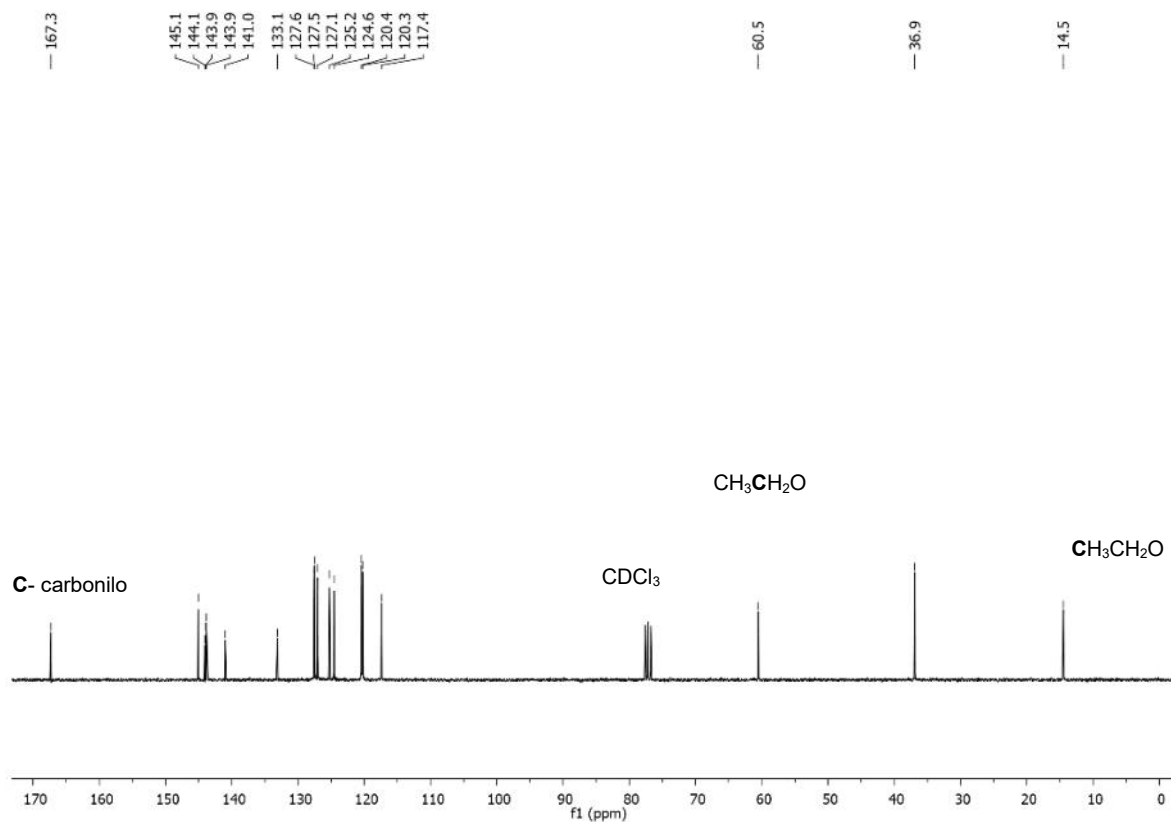


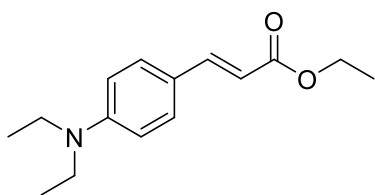
Figura 18. Espectro de RMN ¹³C para el compuesto **E5**.

De acuerdo con los resultados obtenidos para la caracterización estructural del compuesto **E5**, se logró confirmar que el compuesto se obtuvo libre de impurezas después de su purificación y puede ser utilizado como referencia para comparar en futuras reacciones.

4.5 Síntesis y caracterización del compuesto E6.

Para la síntesis del compuesto **E6** se siguió cuidadosamente la metodología reportada en el grupo de investigación, con el fin de encontrar si el rendimiento químico se podía aumentar a lo que ya se tenía reportado; sin embargo, no fue posible obtener rendimientos químicos superiores a lo ya reportado, se cree que la antigüedad (pureza) de las materias primas obtenidas comercialmente es de vital importancia para al menos alcanzar rendimientos químicos similares a los ya descritos.

En cuanto a la caracterización estructural del compuesto **E6**, en primera instancia se observa una señal a 1.17 ppm en forma de triplete, la cual es asignada al metilo que se encuentra dentro del grupo ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{N}$), en seguida a 1.32 ppm se obtiene una señal en forma de triplete que es asignada a los protones del grupo (OCH_2CH_3) estas dos señales son fáciles de diferenciar una con respecto a la otra debido a los valores de las integrales donde la primera señal integra por 6H y la segunda solo para 3H, de igual forma las señales en forma de cuarteto con desplazamientos químicos a 3.38 ppm y 4.23 ppm son asignadas a la los protones de los grupos ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{N}$) y (OCH_2CH_3) respectivamente. Las señales dobles con desplazamientos químicos de 6.19 ppm y 7.61 ppm integran para 1H cada uno y presentan una constante de acoplamiento de $J = 15.8$ Hz, valor correspondiente al acoplamiento de los hidrógenos en posición trans. La asignación de las señales observadas se muestra a continuación y el espectro obtenido para RMN de protón para el compuestos **E6** se muestra en la Figura 19.



Líquido amarillo, 58%. **RMN ¹H** (400 MHz, CDCl₃): δ 1.17 (t, *J* = 7.1 Hz, 6H, (CH₃CH₂)N), 1.32 (t, *J* = 7.1 Hz, 3H, OCH₂CH₃), 3.38 (c, *J* = 7.1 Hz, 4H, (CH₃CH₂)N), 4.23 (c, *J* = 7.1 Hz, 2H, OCH₂CH₃), 6.19 (d, *J* = 15.8 Hz, 1H, CHC=O), 6.62 (d, *J* = 8.9 Hz, 2H, H_{arom}), 7.39 (d, *J* = 8.9 Hz, 2H, H_{arom}), 7.61 (d, *J* = 15.8 Hz, 1H, =CHC₆H₄). **RMN ¹³C** (100 MHz, CDCl₃): δ 12.6, 14.4, 44.4, 60.0, 111.2, 111.8, 121.4, 130.0, 145.2, 149.3, 168.1 (C=O). HRMS (ESI⁺) *m/z* calculado for C₁₅H₂₂NO₂ [M + H]⁺ 248.1650, encontrado 248.1665

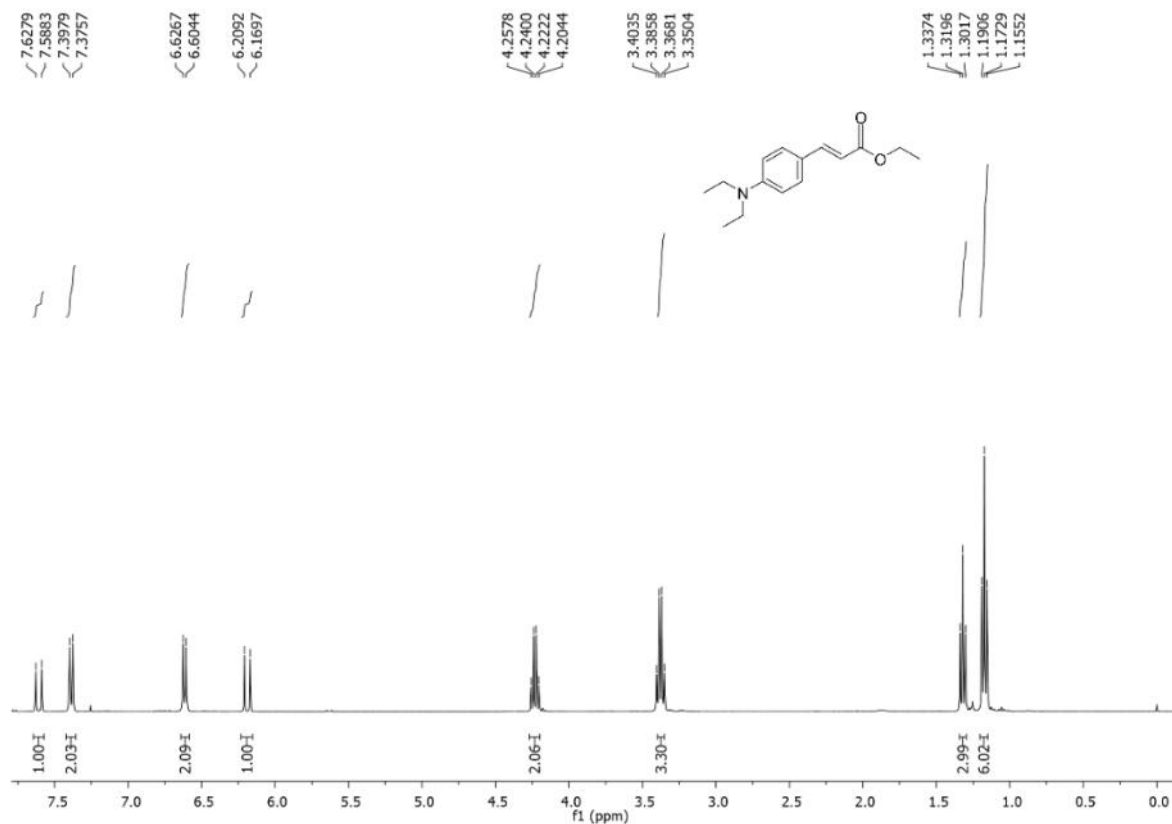


Figura 19. Espectro de RMN ^1H para el compuesto E6.

El resultado obtenido por el estudio de RMN de carbono trece para el compuesto **E6** muestra el un total de 11 señales, asignadas al total de los diferentes carbonos presentes en la molécula. Iniciando con un una señal con desplazamiento químico de 12.6 ppm asignada al grupo ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{N}$), en seguida la señal a 14.4 ppm es asignada al carbono metílico (OCH_2CH_3), la señal con un desplazamiento a 44.4 ppm es asignada al carbono tipo metileno del grupo ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{N}$), a 60.0 ppm aparece una señal asignada al metileno (OCH_2CH_3) de la parte del éster de la molécula, las señales 111.2-149.3 ppm corresponde a la presencia de carbonos vinílicos y aromáticos. Finalmente, la señal a 168.1 ppm corresponde al carbono

tipo carbonilo, el espectro obtenido para el compuesto **E6** se muestra en la Figura 20.

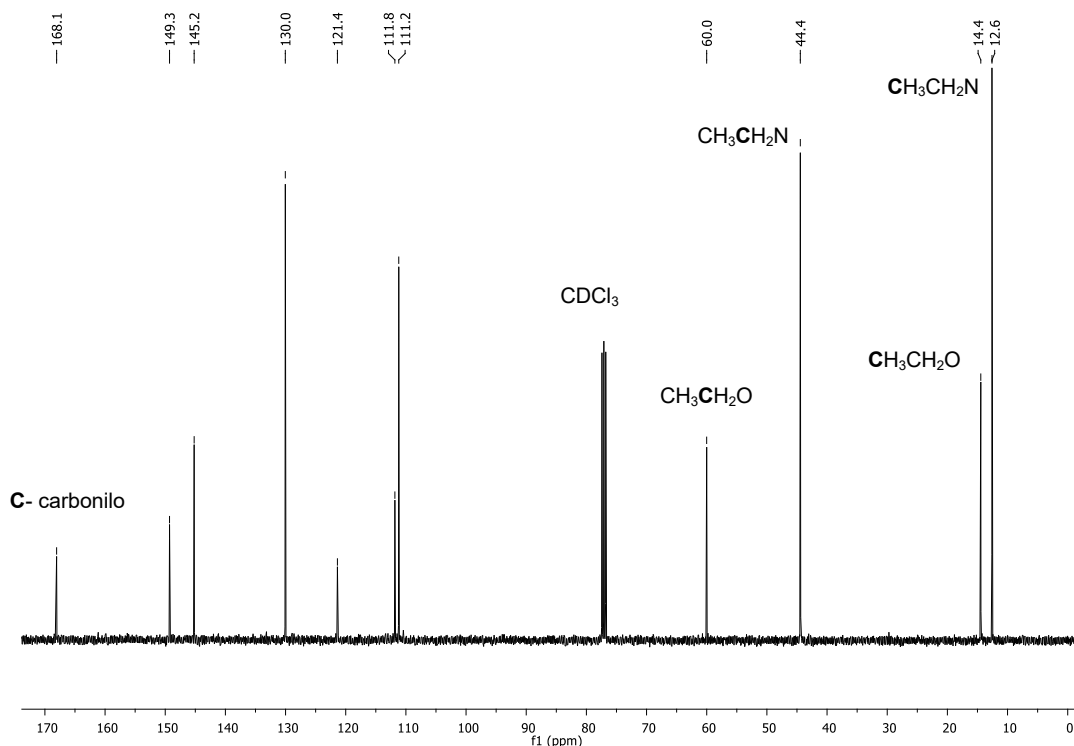
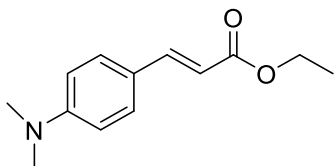


Figura 20. Espectro de RMN ^{13}C para el compuesto **E6**.

4.6 Síntesis y caracterización del compuesto **E7**.

Finalmente, el compuesto **E7** se obtuvo con un rendimiento químico del 89% después de su purificación, resaltando que el compuesto se purificó solo al emplear lavados con etanol frío debido a que la cromatografía en capa fina el crudo de reacción no mostro la presencia de materias primas. Después de los lavados con etanol se lavó utilizando acetato de etilo con la finalidad de separar el compuesto del K_2CO_3 utilizado en la reacción, el licor se concentró obteniendo un sólido amarillo

el cual se colocó dentro de una estufa de secado por 24 h a 75 °C, transcurrido el tiempo el compuesto **E7** fue caracterizado estructuralmente por RMN de ^1H y ^{13}C . La asignación de las señales obtenidas por el estudio estructural se muestran a continuación.



Sólido amarillo, 89%. **RMN ^1H** (400 MHz, CDCl_3): δ 1.32 (t, $J = 7.1$ Hz, 3H, ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$)), 3.0 (s, 6 H (CH_3) $_2\text{N}$), 4.23 (c, $J = 7.1$ Hz 2H, ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$)), 6.22 (d, $J = 15.8$ Hz, 1H, $\text{CHC}=\text{O}$), 6.65 (d, $J = 8.9$ Hz, 2H, H_{arom}), 7.41 (d, $J = 8.8$ Hz, 2H, H_{arom}), 7.62 (d, $J = 15.8$ Hz, 1H, $=\text{CHC}_6\text{H}_4$).

RMN ^{13}C (100 MHz, CDCl_3): δ 14.4, 40.1, 60.1, 111.8, 112.6, 122.3, 129.7, 145.1, 151.7, 167.9 (C=O).

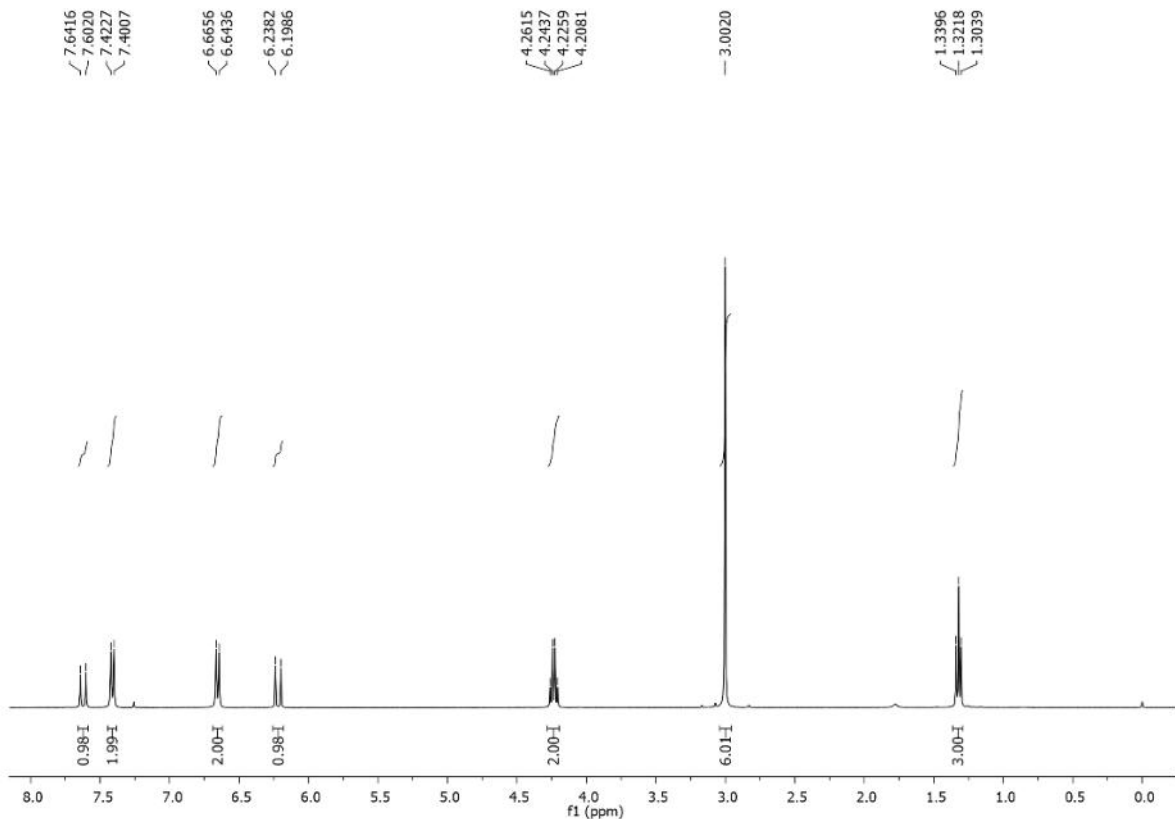


Figura 21. Espectro de RMN ^1H para el compuesto **E7**.

En la Figura 21 se muestra el espectro de protón para el compuesto **E7**, la primera señal con desplazamiento químico de 1.32 ppm en forma de triplete se encuentra asignada al metilo de la parte del éster presente en la molécula ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$), la señal en forma de un singulete a 3.0 ppm es asignada a los dos metilos de grupo $(\text{CH}_3)_2\text{N}$ dando una integración total de 6H, la señal a 4.23 ppm en forma de cuarteto es asignada a los protones del metileno ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$) de la parte del éster de la molécula. De las principales señales a buscar en el espectro de protón aparecen a 7.41 y 7.62 ppm en forma de dobles con una integración de 1H para cada señal y una constante de acoplamiento con un valor de 15.8 Hz, estos datos son importantes debido a que

nos permite confirmar que el compuesto sintetizado corresponde a un alqueno en posición *trans*.

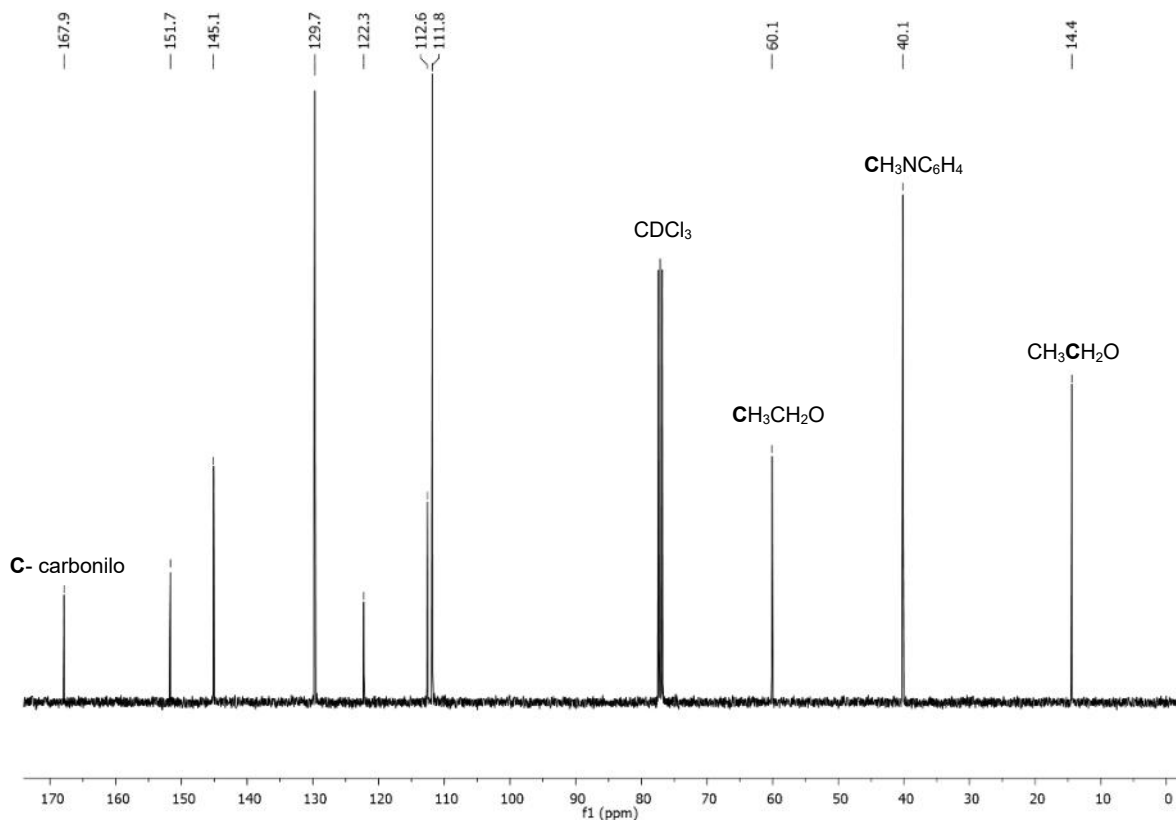


Figura 22. Espectro de RMN ^{13}C para el compuesto E7.

Por otra parte, el espectro mostrado en la Figura 22, presenta tres señales en la región donde comúnmente se encuentra los carbonos alifáticos: las señales a 14.4, 60.1 ppm son asignadas a los carbonos metilo y metilo del grupo éster y la señal a 40.1 ppm es asignada a los carbonos metílicos unidos al átomo de nitrógeno ($(\text{CH}_3)_2\text{N}$). Las señales con desplazamientos químicos en la región 111.8-151.7 ppm son asignadas a la presencia de los diferentes tipos de carbonos aromáticos y vinílicos de la molécula. Por último, la señal a 167.9 ppm se encuentra asignada el carbono ($\text{C}=\text{O}$). Los resultados de la caracterización estructural de RMN mostraron

que el compuesto se encuentra libre de impurezas y puede ser utilizado como materia prima para la siguiente reacción.

La caracterización estructural de los compuestos **E1-7** por medio de RMN de ^1H y ^{13}C , confirmó que las moléculas propuestas se obtienen libre de impurezas después de su purificación, con estos resultados es posible emplear estos compuestos como materia prima para seguir con la ruta de síntesis planteada, dando paso a sus análogos ácidos carboxílicos.

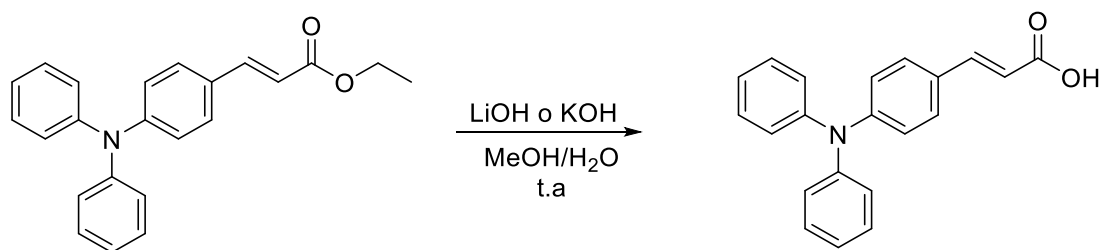
4.7 Síntesis y caracterización de ácidos carboxílicos A1-7.

De acuerdo con los resultados obtenidos de la caracterización estructural por RMN de los diferentes ácidos se aprecia cierta similitud en las señales, razón por la cual se decidió mostrar a manera de ejemplo solo la caracterización estructural completa para el compuesto **A3**, los resultados obtenidos para este compuesto se muestran a continuación.

4.8 Síntesis y caracterización del compuesto A3

La síntesis del ácido cinámico **A3** inició al hacer reaccionar el compuesto **E3** (1 Eq), con LiOH y/o KOH (2 Eq) en una mezcla de MeOH/H₂O a temperatura ambiente por 24 h. Después del tiempo de reacción y su posterior purificación, se obtuvo un sólido

amarillo cristalino con un rendimiento químico del 81%. Las condiciones de reacción se muestran en el Esquema 13.



Esquema 13. Síntesis del compuesto **A3**.

Es importante mencionar que el crudo de reacción se purificó solo con lavados utilizando hexano, obteniendo de esta forma el compuesto **A3**. En la Figura 23 se puede observar la placa cromatográfica del crudo de reacción donde se puede apreciar la formación de una nueva mancha, la cual se atribuye a la presencia de un nuevo compuesto.

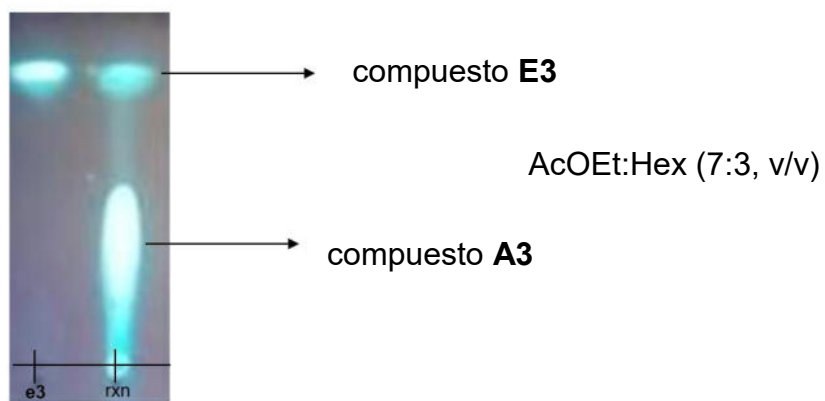
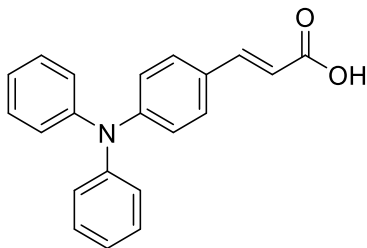


Figura 23. Cromatografía en capa fina para el compuesto **A3**.

El compuesto **A3** se caracterizó estructuralmente por RMN de ^1H y ^{13}C . A continuación, se describen las señales más importantes de RMN de ^1H para el compuesto **A3**.



RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3): δ 6.29 (d, $J = 16.0$ Hz, 1H, $\text{CHC}=\text{O}$), 7.00 (d, $J = 8.1$ Hz, 2H, H_{arom}), 7.11 (m, 5H, H_{arom}), 7.12 (d, $J = 8.1$ Hz, 1H), 7.20 (m, 4H, H_{arom}), 7.33 (d, $J = 8.1$ Hz, 2H, H_{arom}), 7.70 (d, $J = 16.0$ Hz, 1H, $\text{CHC}=\text{O}$)

RMN ^{13}C (100 MHz, CDCl_3): δ 114.2, 121.6, 124.3, 125.7, 129.7, 129.7, 146.8, 147.0, 150.4, 167.6 ($\text{C}=\text{O}$).

El espectro obtenido para el compuesto **A3** se muestra en la Figura 24. Los desplazamientos químicos se discuten a continuación.

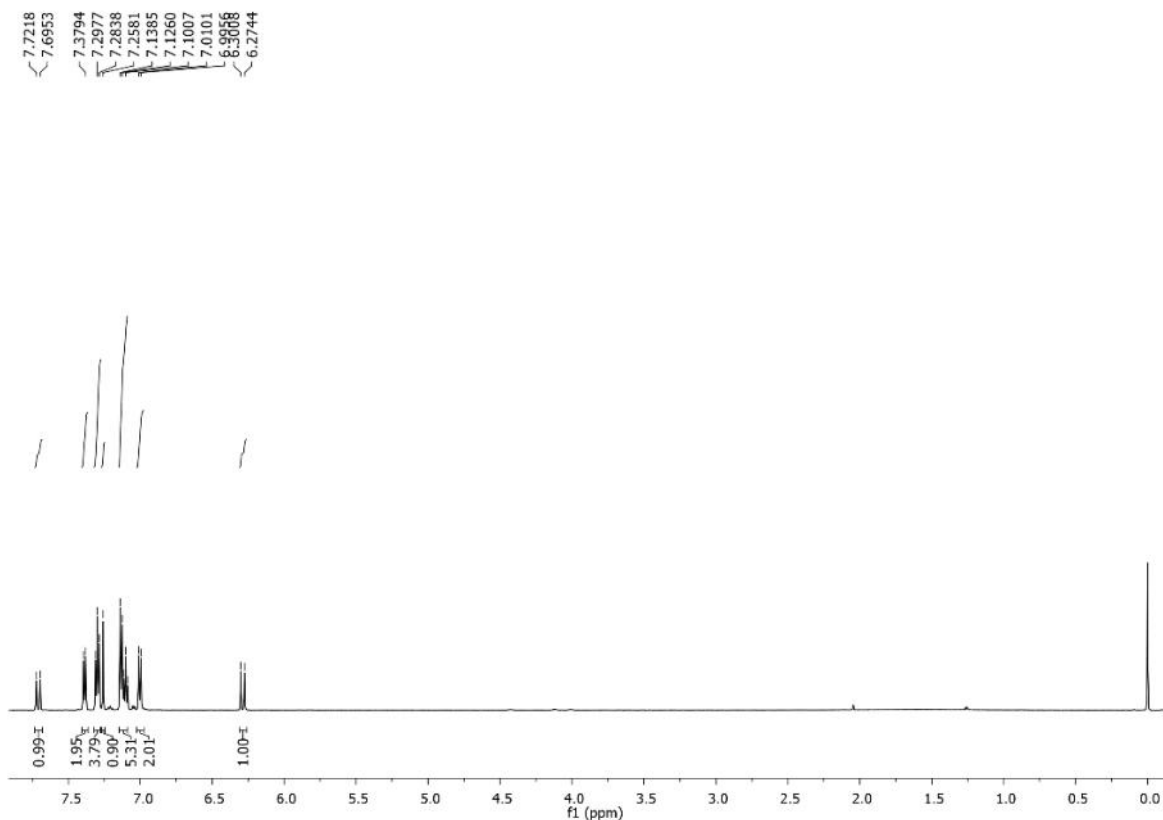


Figura 24. Espectro de RMN de ^1H del compuesto **A3**.

El espectro de RMN de ^1H del compuesto **A3** tiene como principal característica que no se observan señales que puedan ser asignadas a los grupos metilo y metileno que se encuentran en la materia prima, las señales dobles a 6.29 y 7.71 son atribuidas a la insaturación ($\text{CH}=\text{CH}$), con un valor para la constante de acoplamiento de 16.0 Hz y una integración para un protón cada una. El valor de la constante de acoplamiento indica que se trata de un acoplamiento en posición *trans* para el doble enlace, a 7.01, 7.12 y 7.39 se pueden ver señales dobles y múltiples debido a la presencia de los protones aromáticos presentes en la molécula, las cuales dan una integración total de 14 protones, lo que corresponde a los tres anillos

aromáticos. La desaparición de las señales a frecuencias bajas confirma que no existen restos del precursor (éster).

El estudio del compuesto **A3** por RMN ^{13}C se muestra en la Figura 25. Se puede notar la presencia de las diferentes señales asignadas a la presencia de diferentes tipos de carbonos, lo que concuerda con la cantidad de carbonos diferentes del compuesto **A3**, las señales que aparecen a 115.49, 121.80, 123.99, 125.37, 127.58, 129.23, 129.53, 144.23, 146.98, 149.83 ppm se encuentra asignadas a los diferentes carbonos aromáticos y vinílicos, por último, a 167.6 ppm se puede observar una señal que es ampliamente reportada a un carbono tipo carbonilo. El desplazamiento químico de estas señales se resume en la Tabla 7.

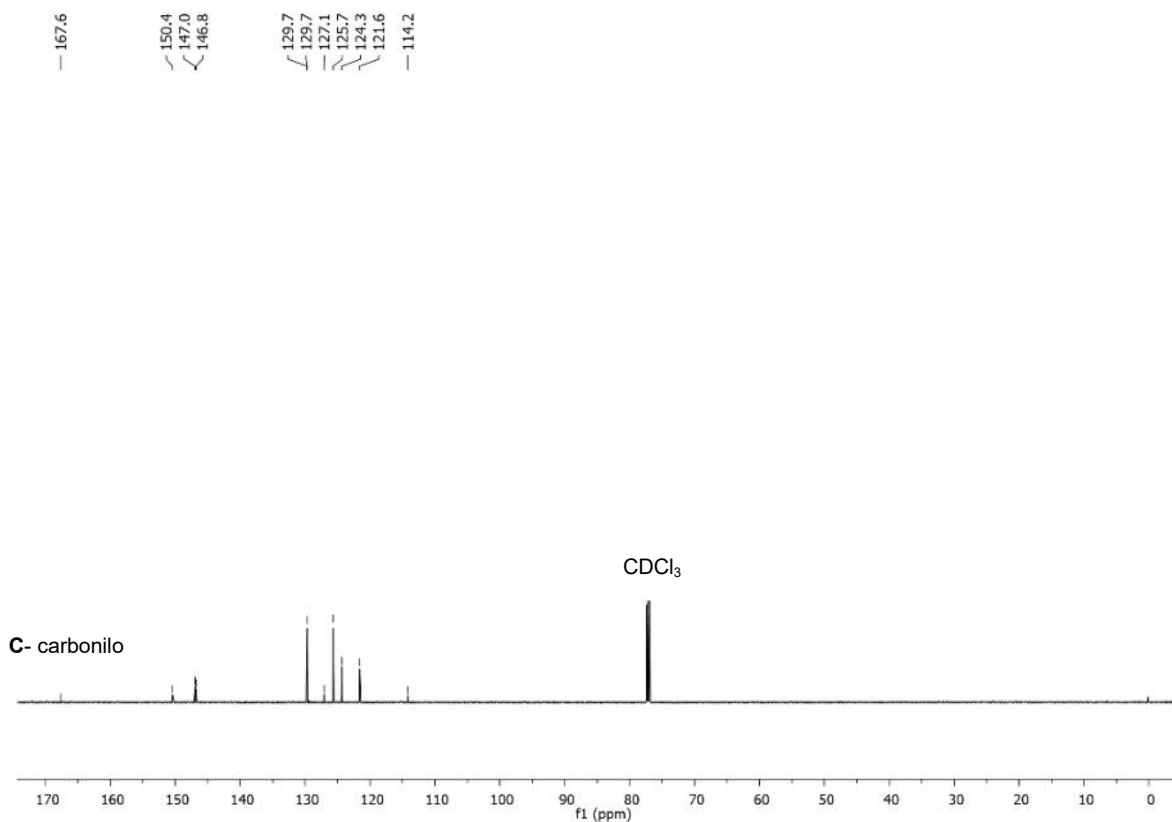


Figura 25. Espectro de RMN de ¹³C del compuesto **A3**.

Tabla 6. Datos de RMN de ¹³C del compuesto **A3**.

$\delta(\text{ppm})$	Asignación
115.49-149.83	C_{arom}
167.44	C=O

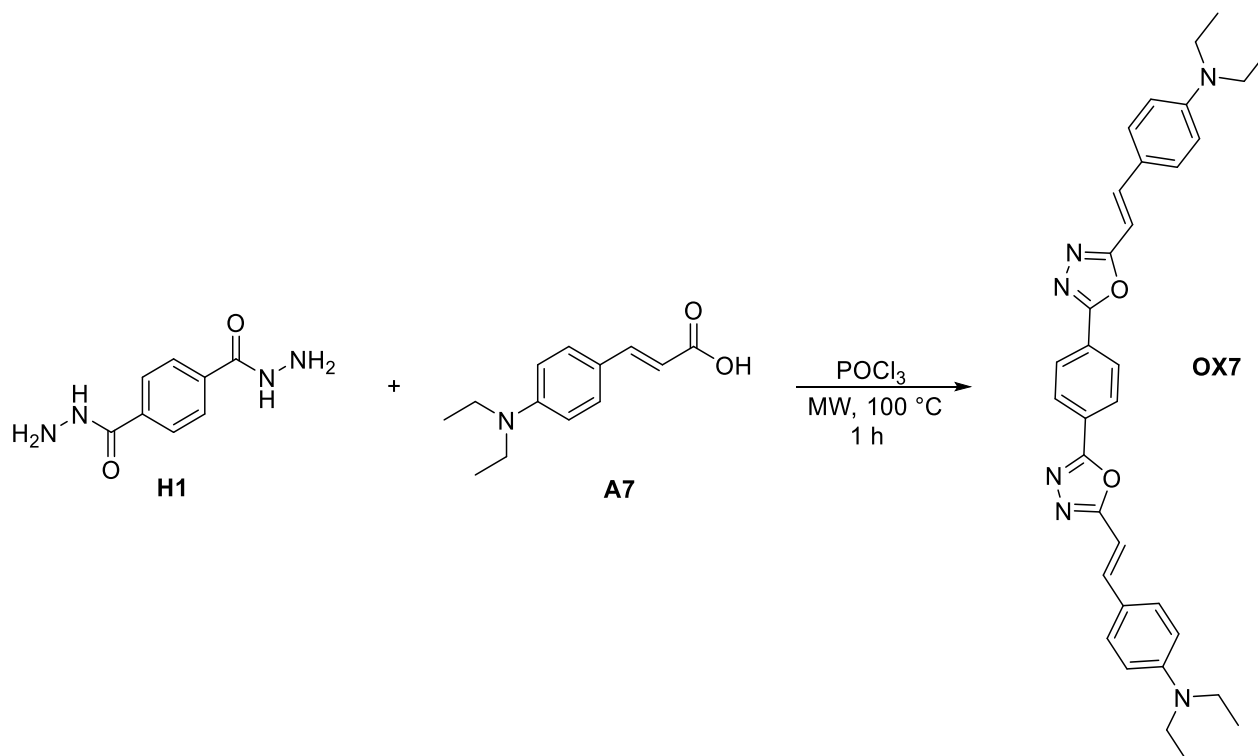
Con los estudios de RMN de protón y carbono trece para el compuesto **A3**, confirman que la metodología de síntesis y las condiciones de reacción son favorables para la obtención de este tipo de derivados, la ausencia de señales que aparecían a campos altos en la materia prima se debía a la presencia del grupo

éster (OCH_2CH_3), siendo este grupo sustituido por un grupo OH. La constante de acoplamiento de 15.7 Hz confirma que la configuración *trans* no se ve afectada bajo estas condiciones de reacción, lo que permite dar paso a la siguiente reacción.

Siguiendo la metodología general, se sintetizaron los compuestos **A1-7** obteniendo rendimientos químicos moderados (40-78%) después de su purificación. Cabe resaltar que en los espectros obtenidos no se encontraron señales que puedan ser atribuidas a materia prima, confirmando de esta forma que la ruta planteada permite llevar a cabo la preparación de ácidos carboxílicos de forma eficiente y sencilla utilizando una base y evitando de esta forma el uso de disolventes tóxicos, la asignación de los resultados se muestra en los anexos.

4.9 Síntesis del oxadiazoles OX1-7

Una vez terminada la caracterización de los compuestos **A1-7** y del compuesto **H1**, el siguiente paso consistió en llevar a cabo la preparación de los diferentes derivados de oxadiazol **OX1-7**, para lo cual se hicieron reaccionar los correspondientes ácidos carboxílicos **A1-7** con la dihidrazida **H1** utilizando oxiclورو de fosforo (POCl_3) a $100\text{ }^\circ\text{C}$ asistida por irradiación de microondas (MW), para obtener los derivados **OX1-7**. A continuación se muestran las condiciones de reacción utilizadas, mostrando como ejemplo la preparación del compuesto **OX7** (Esquema 14).



Esquema 14. Síntesis del oxadiazol **OX7**.

Una vez transcurrido el tiempo de reacción, el crudo se dejó enfriar a temperatura ambiente, posteriormente el crudo de reacción se adicionó a 250 mL de agua helada y se agitó por 10 minutos, después del tiempo transcurrido se realizaron extracciones utilizando diclorometano (3 x 40 mL), la fase orgánica se separó y se concentró a presión reducida, el sólido obtenido se purificó por cromatografía en columna, las fracciones se recolectaron y se evaporaron obteniendo un líquido viscoso de color amarillo, a ese licor se le agregaron 10 mL de metanol y en ese momento se formó un precipitado de color amarillo, el sólido amarillo se secó a presión reducida para su posterior estudio estructural por RMN de ^1H y ^{13}C . En la Figura 12 se puede observar la placa cromatográfica bajo la irradiación de luz ultravioleta de 365 nm, la primera aplicación es el crudo de reacción, la segunda es la materia prima **A7**, en estas dos aplicaciones podemos notar que la reacción se había llevado a cabo debido a que en la primera aplicación ya no se observa materia prima, esta técnica permitió conocer el tiempo ideal para la formación del nuevo compuesto que flúorese de color verde, en la última aplicación se puede observar solo una mancha de color verde, lo que da indicio que el compuesto fue purificado y aislado exitosamente.

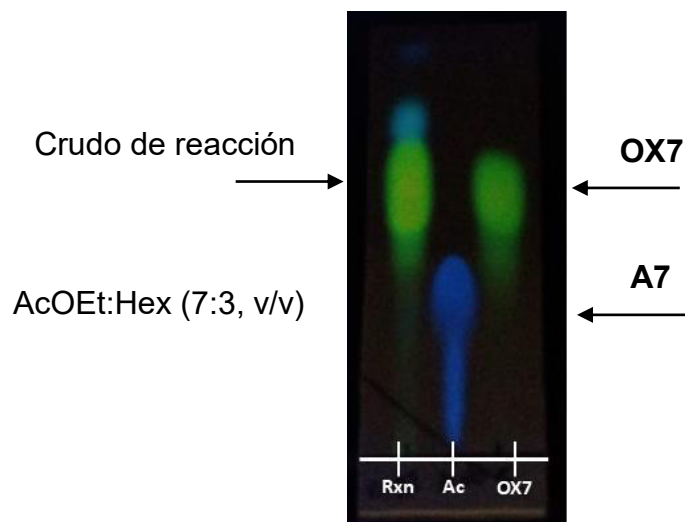
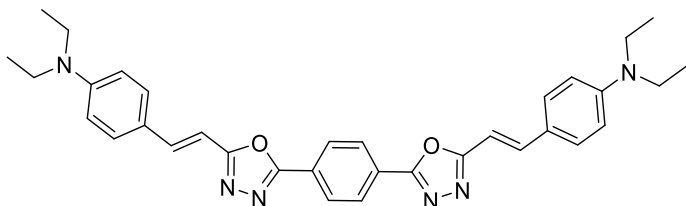


Figura 26. Cromatografía en capa fina del compuesto **OX7**.

A continuación, se muestra la asignación estructural, desplazamientos químicos y multiplicidad del compuesto **OX7**



Sólido amarillo, 27%. **RMN ¹H** (400 MHz, CDCl₃): δ 8.24 (s, 4H), 7.56 (d, *J* = 16.0 Hz, 2H), 7.45 (d, *J* = 6.9 Hz, 4H), 6.83 (d, *J* = 16.0 Hz, 2H), 6.67 (d, *J* = 7.0 Hz, 4H), 3.41 (c, *J* = 7.1 Hz, 8H), 1.21 (t, *J* = 7.3 Hz 12H)

RMN ¹³C (100 MHz, CDCl₃): δ 165.91, 162.71, 149.29, 140.07, 129.64, 127.38, 126.61, 121.78, 111.49, 103.54, 44.60, 12.72.

El estudio estructural del compuesto **OX7** por RMN de ^1H y ^{13}C fueron obtenidos a una frecuencia de 400 MHz y 100 MHz, respectivamente. Los espectros obtenidos se pueden apreciar en las Figuras 27 y 28.

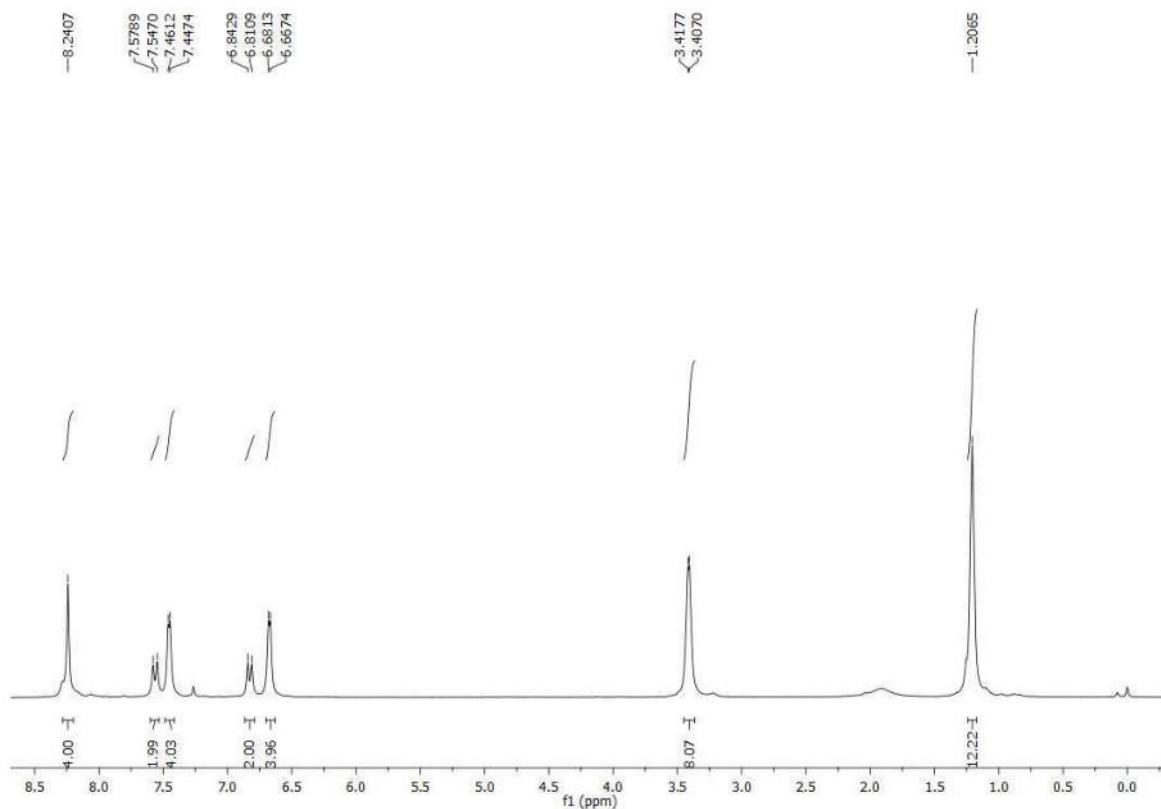


Figura 27. Espectro de RMN de ^1H del compuesto **OX7**.

El espectro obtenido del compuesto **OX7** muestra señales que dan una integración del doble de protones asignados a cada señal, debido a que el compuesto deseado es una molécula simétrica, en este sentido podemos asignar la señal que aparece a 1.21 ppm como un triplete ancho, que se atribuye al grupo metilo, enseguida se tiene una señal ancha en forma de cuarteto que tiene una integración de 8H la cual se encuentra asignada al grupo metileno que se encuentra unido al nitrógeno, las dos señales dobles que aparecen en 6.38 y 7.56 ppm tiene una constante de

acoplamiento de 16 Hz cada una, siendo este valor característico al acoplamiento de dos hidrógenos en posición *trans*. El valor de la integral de 4H, para las señales de 6.67 y 7.45 permite diferenciar claramente que esas señales son asignadas a los protones aromáticos que se encuentran unidos al nitrógeno, por último la señal simple a 8.24 ppm es asignada a los protones aromáticos que une a los dos fragmentos de oxadiazol funcionando como centro. En el espectro obtenido, no se encontraron señales que no puedan ser asignadas a algún grupo de la molécula, por lo cual se corrobora que la síntesis y el proceso de purificación es el adecuado y puede servir como referencia para seguir purificando el resto de los derivados.

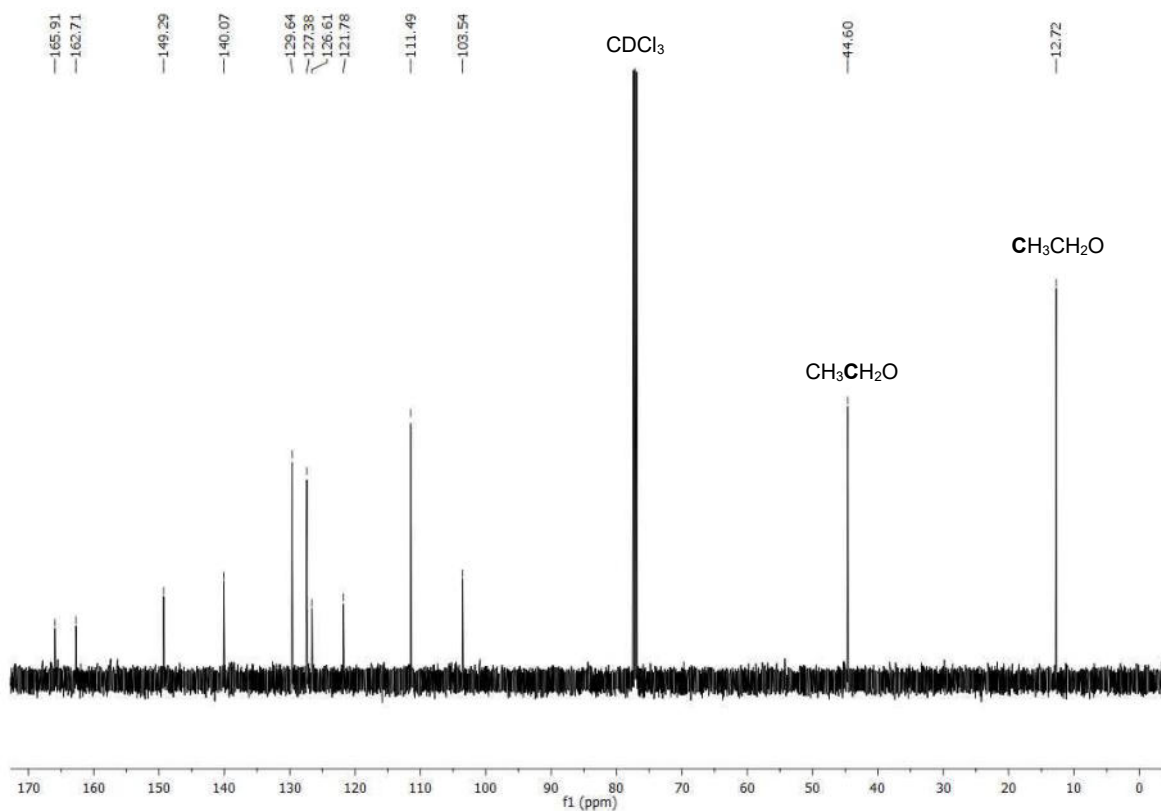


Figura 28. Espectro de RMN de ¹³C del compuesto OX7.

El estudio de RMN de ^{13}C , permitió corroborar que el compuesto aislado se encontraba puro y con la estructura deseada, tomando en cuenta que solo se observan las 12 señales de los diferentes carbonos presentes en la molécula donde las señales a 12.7 y 44.6 ppm son asignadas a los grupos metilo y metileno, respectivamente, siendo estas las únicas señales que aparecen en la región de carbonos alifáticos, de 103.5-149.2 ppm se observan 8 señales atribuidas a la presencia de carbonos alifáticos y vinílicos. Por último, a campos más bajos se observan dos señales características de enlaces C=N que se encuentran asignadas a la presencia de los carbonos de los anillos de oxadiazol.

Los estudios realizados por RMN confirmaron que el compuesto **OX7** se había aislado de forma correcta, al no contar con señales adicionales a las esperadas y que no fueran posible de asignar.

4.10 Resumen de la síntesis de los oxadiazoles

La principal diferencia estructural de los oxadiazoles propuestos en este proyecto radica en la modificación del grupo R del cromóforo utilizado, lo anterior se estableció con el objetivo de estudiar el comportamiento de la luminiscencia en los compuestos finales. En este sentido, se sintetizaron siete derivados de oxadiazol simétricos, observándose que los compuestos que tienen grupos electro donadores como: difenilamino, carbazol, dimetilo y dietilo, requieren más tiempo de reacción en comparación con sus análogos donde el sustituyente es pireno, antraceno y fluoreno, demostrado de esta manera que este tipo de derivados pueden ser

obtenidos mediante la metodología descrita en el presente proyecto. Es importante mencionar que actualmente no existe ningún reporte en la literatura sobre la síntesis de estos oxadiazoles α,β -insaturados con estructura D- π -A simétricos.

La caracterización estructural de cada uno de estos compuestos **OX1-7** se realizó por RMN de ^1H y ^{13}C (ver apéndice).

4.5 PROPIEDADES FOTOFÍSICAS

Este apartado se encuentra dividido en tres secciones, donde se abordan por separado los precursores tanto de ésteres (**E1-7**) como ácidos carboxílicos (**A1-7**) y los compuestos finales (**OX1-7**). Mostrando además, los cambios de fluorescencia que presentaron los compuestos en solución y estado sólido, y finalmente la selección de los compuestos para su potencial aplicación en OLED.

4.5.1 Propiedades fluorescentes de los compuestos E1-7.

Las propiedades fluorescentes de los compuestos **E1-8**, fueron estudiadas preparando soluciones de cada compuesto a una concentración de 1×10^{-6} M en acetato de etilo, los espectros de absorción y fotoluminiscencia obtenidos se muestran en la Figura 29.

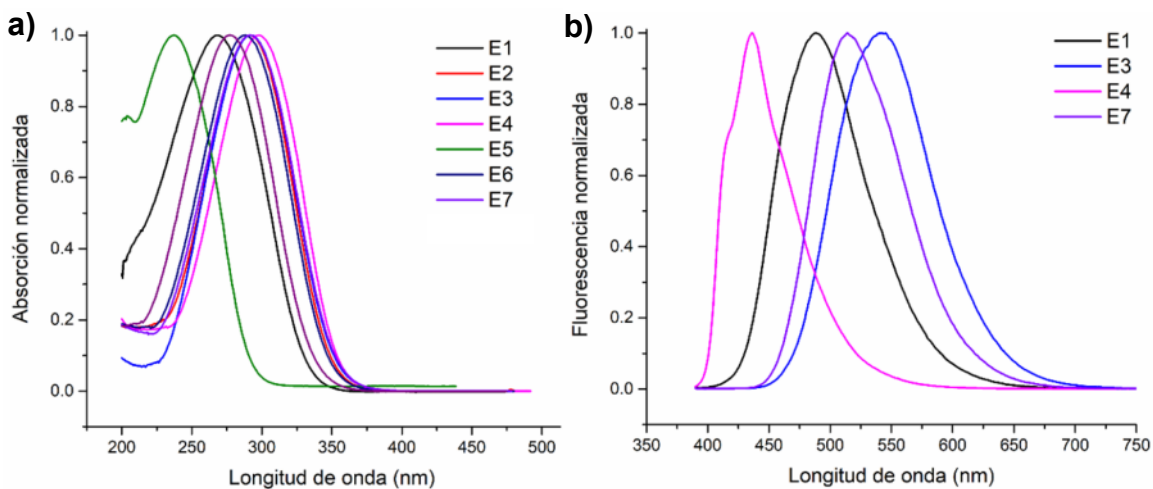


Figura 29. a) Espectro de absorción y b) espectro de emisión, de los compuestos **E1-7** en solución.

La determinación de las propiedades fotofísicas en solución de los compuestos **E1-7** se obtuvieron en dos pasos, el primero fue obtener el espectro de absorción, obteniendo valores máximos de absorción en el rango de 237-298 nm lo que se atribuye a las transiciones $n \rightarrow \pi^*$, los datos obtenidos de λ_{Max} se utilizaron para saber la longitud de onda con la que se debe excitar a la molécula para poder obtener el correspondiente espectro de emisión, de acuerdo a las propiedades fotoluminiscentes de los compuestos, solo fue posible obtener los λ_{Max} de luminiscencia de los compuestos **E1**, **E3**, **E4** y **E7** debido a que el resto de sus análogos presentaban baja luminiscencia bajo las mismas condiciones, esta baja luminiscencia se debe principalmente a un efecto de quenching provocado por el disolvente. Lo destacado de los compuestos **E1**, **E3**, **E4** es el color de emisión (azul) debido a la importancia que tienen los OLED azules por su aún corto tiempo de vida. Con los valores de los espectros de absorción y emisión fue posible calcular la

eficiencia cuántica en solución para estos compuestos, teniendo resultados con valores de 18-27% en solución, utilizando como referencia sulfato de quinina.

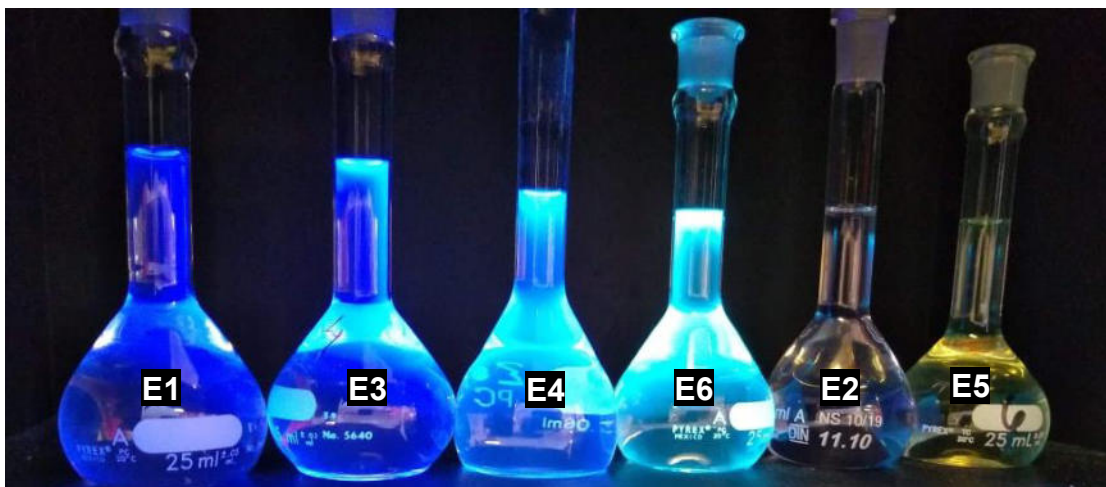


Figura 30. Soluciones de los compuestos E1-6 bajo luz ultravioleta de 365 nm.

En la Figura 30 se pueden apreciar los compuestos en solución, en la imagen se puede notar que los compuestos **E2 y E5** presentan baja o nula fluorescencia en solución bajo las mismas condiciones que el resto de los análogos y debido a esto no fue posible obtener sus espectros de emisión.

4.5.2 Propiedades fluorescentes de los compuestos A1-7.

Una vez que los compuestos fueron caracterizados estructuralmente y se corroboró que estuvieran libres de impurezas, se evaluaron las propiedades fotofísicas en solución de todos los compuestos a una concentración de 1×10^{-6} M en metano. En la Figura 31 se pueden observar los espectros de absorción y emisión.

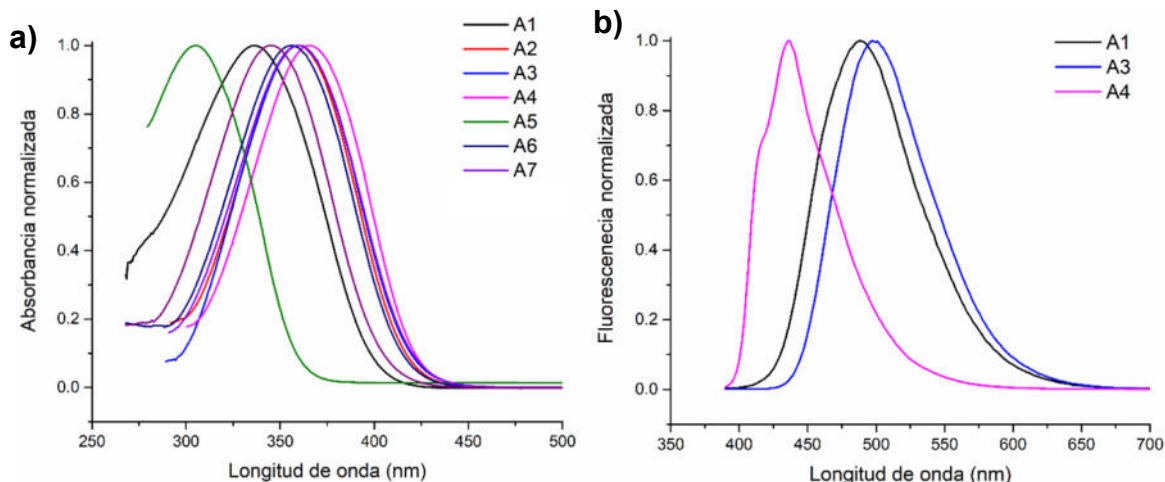


Figura 31. a) Espectro de absorción y **b)** espectro de emisión, de los compuestos **A1-7** en solución.

Los espectros de absorción de los compuestos **A1-7** presentaron longitudes de onda de máxima absorción en un rango de 300-350 nm, estos valores de λ_{Max} son atribuidas a las transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$, lo que concuerda con lo reportado por Chen y col.[73] Los valores de longitudes de onda de máxima absorción tienen un ligero corrimiento batocrómico, aproximadamente de 15 nm con respecto a los análogos en forma de éster, esto se debe al cambio del grupo éster al del ácido carboxílico. Por otra parte, en el espectro de emisión solo se pudieron obtener los espectros para los compuestos **A1**, **A3**, **A4** debido a que el resto de los compuestos presentaban baja fluorescencia bajo las mismas condiciones, destacando que las moléculas donde se utilizan los cromóforos de pireno, difenilamino y carbazol, presentan valores de rendimiento cuántico del 22-30%. El valor de rendimiento cuántico se ve favorecido en 4% en comparación con los precursores, este aumento se atribuye principalmente a que en la estructura de las moléculas existe una mejor

deslocalización electrónica cuando se tienen un ácido carboxílico en comparación con un éster.

4.5.3 Propiedades fluorescentes de los compuestos OX1-7.

Los compuestos finales **OX1-7**, también fueron estudiados por espectrofotometría de UV-vis y fluorescencia, obteniéndose de este estudio los valores de máxima absorción y emisión de cada compuesto en solución, utilizando cloroformo como disolvente y sulfato de quinina como referencia para el cálculo del rendimiento cuántico en solución. En la Figura 32 se muestran los espectros de absorción, emisión y las soluciones de los compuestos bajo luz ultravioleta de 356 nm.

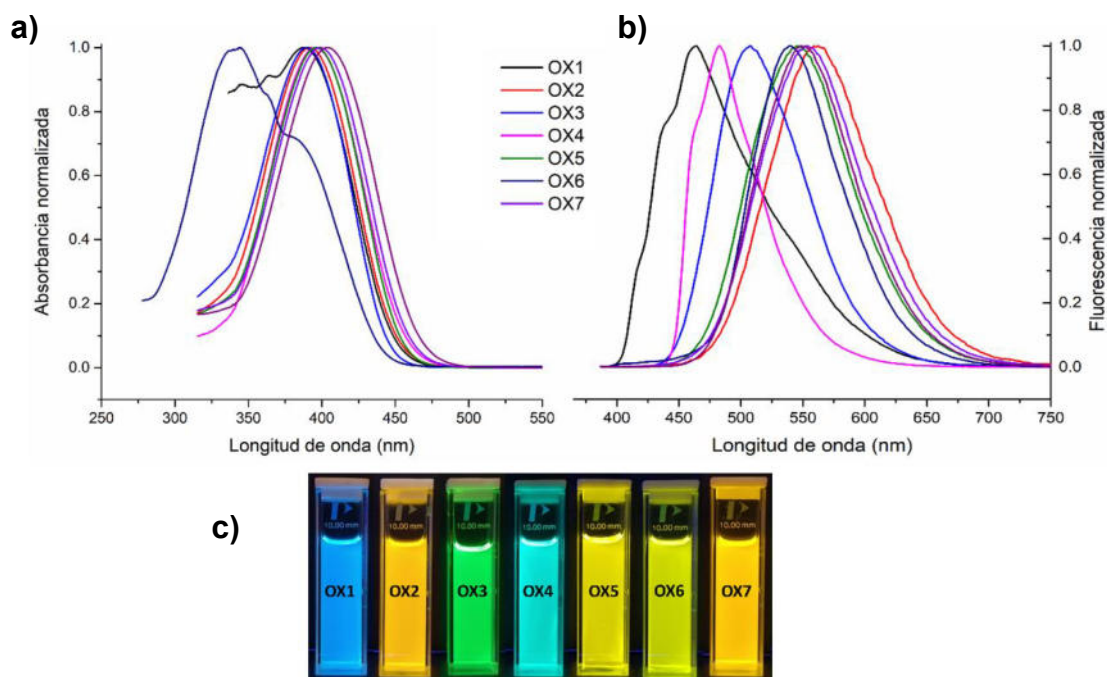


Figura 32. Espectros de **a)** absorción, **b)** emisión, **c)** soluciones bajo irradiación de luz ultravioleta de 365 nm a una concentración 1×10^{-6} M en cloroformo.

En la Figura 32 **a)**, se pueden ver los valores máximos de absorción en un rango de 344-403 nm, estos λ_{Max} se atribuyen principalmente a la transferencia de carga que existe entre el anillo aromático y el oxadiazol debido a que el anillo aromático funciona como puente para unir la parte simétrica de la molécula. Estos valores de λ_{Max} de absorción tienen un corrimiento batocrómico de aproximadamente 90 nm en comparación con sus materias primas iniciales. En el inciso **b)** se pueden observar las longitudes de onda de máxima emisión con valores de 465-558 nm, cabe resaltar que los compuestos **OX1-7** tienen un aumento notable en el valor de rendimiento cuántico de hasta 400% en comparación con sus materias primas que anteriormente presentaban baja luminiscencia, $\leq 1\%$, obteniéndose valores en general del 36-48% de rendimiento cuántico de fluorescencia en solución.

En la Tabla 8 se resumen los datos de las propiedades fotofísicas de los compuestos **OX1-7** en solución.

Tabla 7. Propiedades fotofísicas de los compuestos **OX1-7** en solución.

Clave	λ_{abs} (nm)	E_{abs} (eV)	ϵ ($10^4 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)	λ_{em} (nm)	E_{em} (eV)	SS (nm)	SS (eV)	Φ (%)
OX1	387	3.2	4.5	465	2.6	78	0.6	43.8
OX2	391	3.1	5.1	558	2.2	167	0.9	40.2
OX3	389	3.1	3.5	508	2.4	119	0.7	48.3
OX4	395	3.1	3.1	480	2.5	85	0.6	47.8
OX5	396	3.1	2.8	550	2.2	154	0.9	39.5
OX6	344	3.6	2.9	545	2.2	201	1.4	41.9
OX7	399	3.1	1.7	542	2.3	143	0.8	35.9

4.5.4 Selección de compuestos para OLED

De acuerdo con los valores de rendimiento cuántico de los precursores y de los compuestos finales, se inició con la selección de los materiales a utilizar dentro de la capa activa de los OLED. En la Figura 19 **a)** se pueden observar las soluciones de los compuestos seleccionados a una concentración de 25 mg/mL, utilizando clorobenceno, diclorobenceno, cloroformo, tetrahidrofurano y acetonitrilo. La selección del disolvente a utilizar se realizó dependiendo de la solubilidad del compuesto a dicha concentración. Para poder evaluar las propiedades fotofísicas de los compuestos en sólido se depositaron los compuestos por *spin-coating* a 2000 rpm. En general, a esta concentración y velocidad de depósito se tienen

películas con espesores >100 nm, lo que permite realizar los estudios de espectroscopia UV-vis y fluorescencia en película. En la Figura 33 se puede notar que las películas obtenidas siguen manteniendo sus propiedades fluorescentes, tal como se muestra.

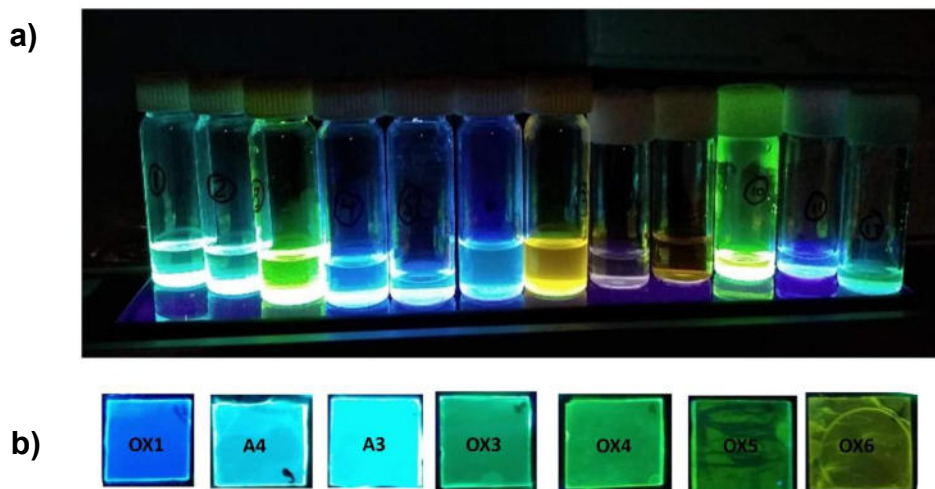


Figura 33. a) soluciones de los compuestos sintetizados en diferentes disolventes orgánicos y b) película de los compuestos que presentaron fluorescencia en sólido bajo luz ultravioleta de 365 nm.

Los espectros de absorción y emisión de los compuestos se obtuvieron en un rango de 350-450 nm y 490-545 nm, respectivamente. Los espectros de emisión en película para los compuestos **OX2** y **OX5** no fue posible de obtener, debido a que la fluorescencia presento un efecto quenching en estado sólido. Por otra parte, los compuestos **OX1**, **OX3**, **A4**, **OX6**, **O7**, tienen unas emisiones de color azul-verde, lo que los vuelve importantes al momento utilizarlos dentro de la capa activa en OLED, debido a la limitante del tiempo de vida, nitidez y resolución que presentan este tipo de dispositivos en comparación con los de color rojo y verde.[52,74,75]

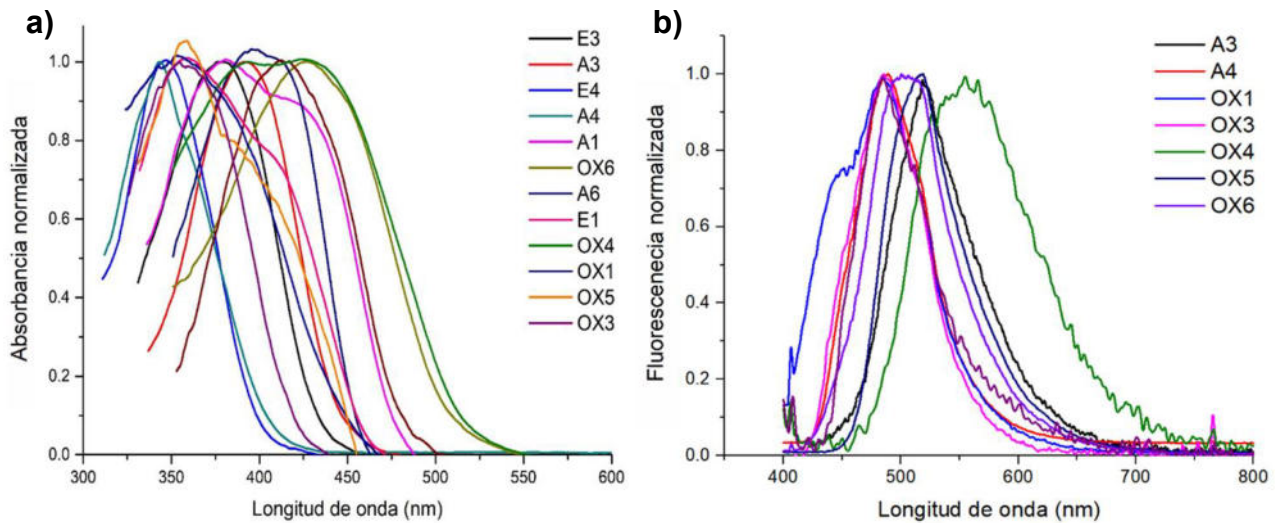


Figura 34. Espectro de **a)** absorción y **b)** emisión en estado sólido de los compuestos seleccionados para OLED.

4.6 MORFOLOGÍA DE PELÍCULAS DEPOSITADAS POR *SPIN-COATING*

La HTL (PEDOT:PSS) se depositó a 2500 rpm, obteniendo una película delgada semi transparente que a simple vista se observaba sin relieves, y pensando que el depósito se había realizado a la velocidad adecuada, fue necesario corroborar este hecho mediante microscopia de fuerza atómica (AFM). En la Figura 35 se muestra la micrografía obtenida para la HTL.

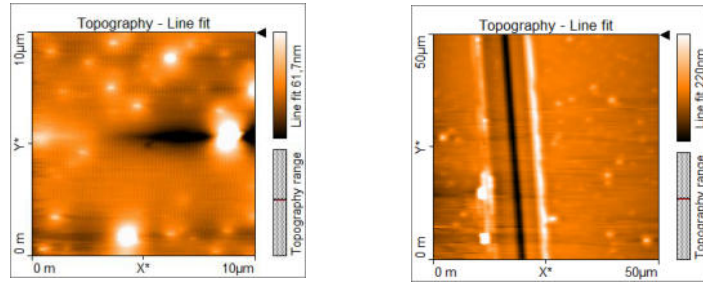


Figura 35. Micrografía de la capa HTL.

En la topografía de la película se encontró un valor de $Sq = 2 \text{ nm}$ y un espesor de 35 nm , de acuerdo con lo descrito en la literatura[24] y con la experiencia que se cuenta en el grupo de investigación, estos valores son los idóneos para que se lleve a cabo de forma correcta el transporte de huecos hacia la capa activa.

En forma de ejemplo, en la Figura 36 se puede observar la micrografía de la capa activa utilizando el compuesto **OX3**, la película de este compuesto se obtuvo a $2,500 \text{ rpm}$ a una concentración de 15 mg/mL en clorobenceno, se puede notar que existen pequeñas aglomeraciones en forma de huecos, lo que involucra un aumento del valor promedio de $Sq = 4$, este valor se encuentra por debajo del límite reportado en la literatura.[76]

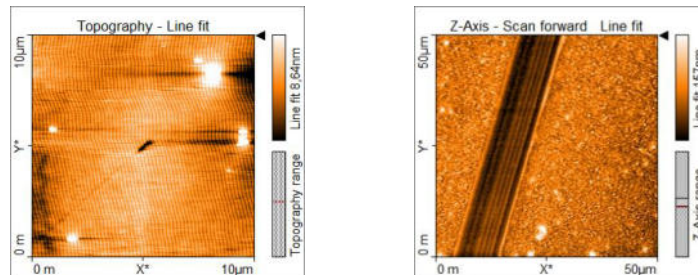


Figura 36. Micrografía de la EML del OLED OX3.

El tener una película con topografía suave y espesores entre 75-90 nm se consideran como idóneos para la capa activa en un OLED. Una vez que se tuvieron estos valores de espesor en las películas, se procedió al armado del resto de las capas que formaron a cada OLED.

4.7 DETERMINACION DE LOS NIVELES HOMO-LUMO.

Los valores de los niveles HOMO-LUMO de los compuestos se obtuvieron por simulación teórica utilizando el software Gaussian 9, y de manera experimental por medio de voltamperometría cíclica y espectroscopía de UV-Vis.

La simulación teórica permitió obtener la optimización de la geometría de todos los electrones, el análisis vibracional de todas las especies posibles y sus correspondientes especies catiónicas y aniónicas, utilizando el híbrido funcional B3LYP f2SVP, aplicando también el modelo de solvatación SMD para el disolvente que se utilizó en cada caso. Los cálculos de un solo punto de las especies monocargadas en las geometrías neutras y las de las especies con carga neutra en las geometrías catiónica y aniónica se llevaron a cabo utilizando el mismo enfoque computacional. Este segundo conjunto de cálculos se utilizó para determinar las propiedades termodinámicas relacionadas con los procesos semiconductores, tal como las energías de reorganización.

Los cálculos de TDDFT se realizaron utilizando el nivel funcional M06-2X y el nivel teórico f2-SVP, también con el modelo de solvatación SMD en acetato de etilo, metanol y cloroformo. Esta metodología se utilizó para analizar las transiciones electrónicas presentes en los sistemas estudiados.

El conjunto completo de cálculos se realizó utilizando el software Gaussian 09 y el visualizador Gauss view 5.0. En la Figura 37 se muestran las optimizaciones de los compuestos **E3**, **A3** y **OX3**. El resto de las optimizaciones se pueden consultar en la sección de anexos.

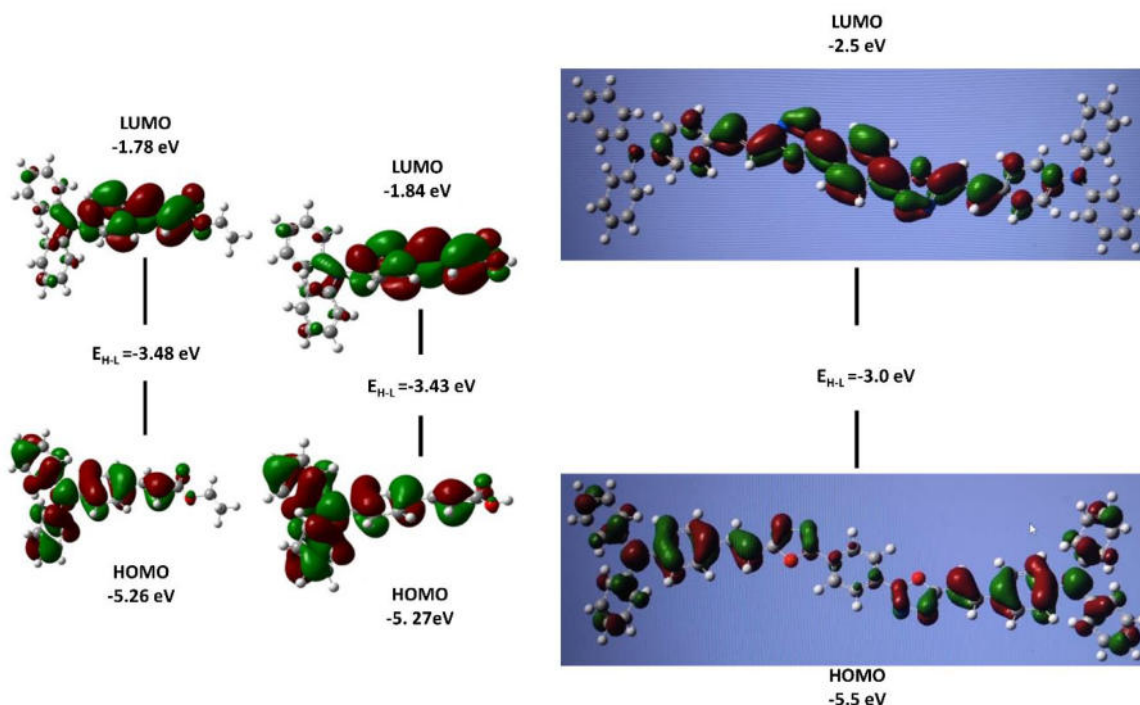


Figura 37. Niveles HOMO-LUMO de los compuestos **E3**, **A3** y **OX3**.

Para el caso de los compuestos **E3**, **A3** y **OX3** donde el cromóforo utilizado es difenilamino, la transición HOMO-LUMO comienza con la densidad de electrones deslocalizada completamente a través de las moléculas, sin tener en cuenta la no planaridad de los sistemas. Y cuando se alcanza el estado S1, la densidad de electrones se localiza en la porción fenil-vinil-carboxílico, como evidencia de transferencia de carga a través del puente π . En general se obtiene un mejor valor de band gap conforme se va avanzando a los productos finales, teniendo como

resultado una diferencia entre -0.28 y -0.56 eV con respecto a las materias primas de partida.

En forma de ejemplo, para el estudio por voltamperometría cíclica se depositó el compuesto **OX3** a una concentración de 30 mg/1 mL y sobre un sustrato de vidrio-ITO, este sustrato fue el electrodo de trabajo, como electrodo de referencia se utilizó Ag/AgNO₃ en acetonitrilo, como contra electrodo alambre de platino, utilizando hexafluorofosfato de tetrabutilamonio en acetonitrilo como electrolito soporte, a una velocidad de barrido de 100 mV/s. En la Figura 38 se muestra los voltamperogramas para el compuesto **OX3**.

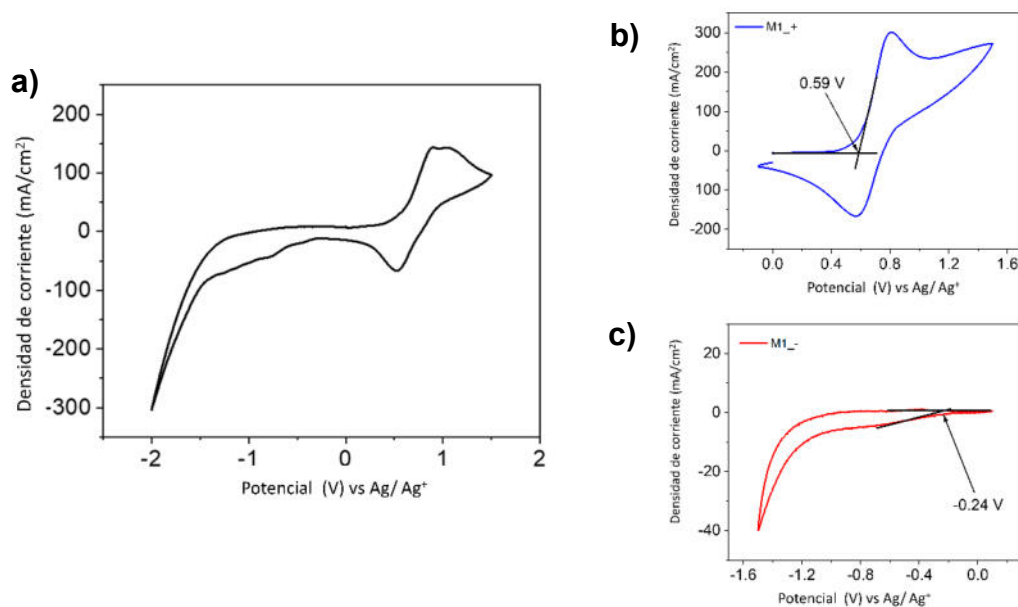


Figura 38. a) Voltamperograma cíclico, b) determinación del potencial de oxidación c) determinación del potencial de reducción del compuesto **OX3**.

4.8 CARACTERIZACIÓN DE OLED

Una vez seleccionados los compuestos que presentaron el mejor rendimiento cuántico en solución y película y la mejor morfología, estos fueron utilizados como materiales emisores en la capa activa de los dispositivos OLED.

El desempeño de cada dispositivo se caracterizó por medio de las curvas de densidad de corriente, voltaje y luminancia.

4.8.1 Caracterización de OLED cátodo FM

Inicialmente las moléculas seleccionadas se caracterizaron por UV-vis y fluorescencia, con el fin de saber si la fluorescencia de los compuestos seguía constante o presentaban un efecto quenching en película. Con base a lo anterior, se obtuvieron 12 OLED y a continuación se discuten los resultados para el OLED **OX3**. En la Figura 39 se pueden observar los espectros de absorción, fotoluminiscencia y electroluminiscencia del **OX3**. En el espectro de absorción se obtuvo una longitud de onda máxima de absorción a 355 nm, esta longitud de onda tiene un corrimiento ipsocrómico de 25 nm con respecto al valor obtenido en solución para el mismo compuesto, el corrimiento ipsocrómico se atribuye principalmente al reacondicionamiento que tiene la molécula en estado sólido.

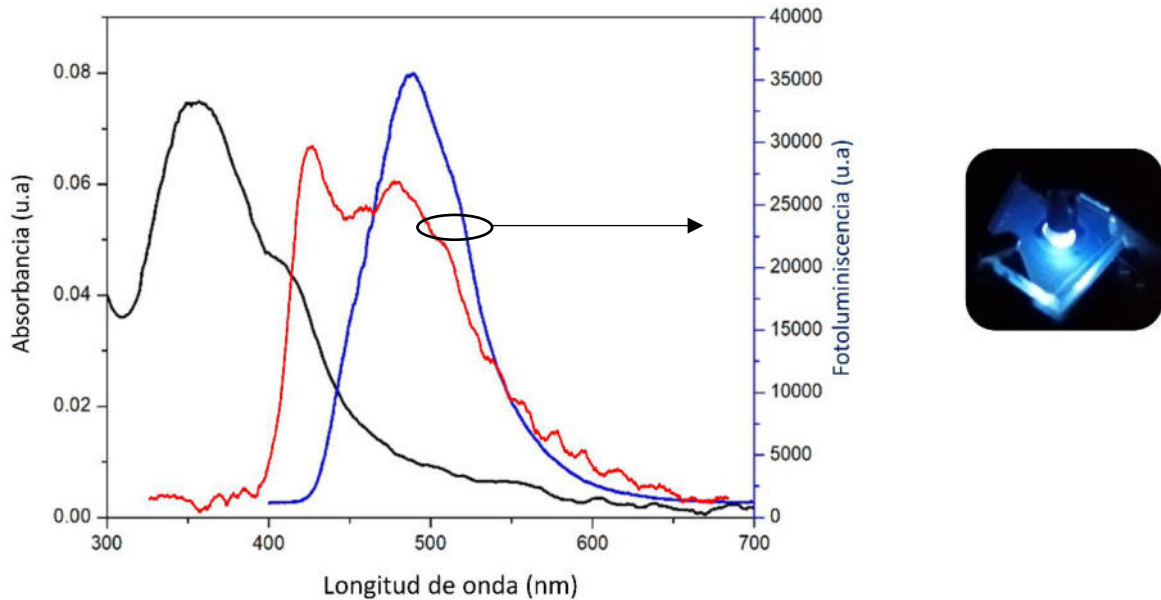


Figura 39. Espectro de absorción (línea negra), fotoluminiscencia (línea roja) y electroluminiscencia (línea azul) del OLED **OX3**.

En la Figura 39 se muestran los espectros de Abs, PL y EL, para el espectro de fotoluminiscencia tiene una longitud de onda de máxima emisión a 495 nm, esta emisión se encuentra relacionada al color azul con respecto al espectro electromagnético visible. Por otro lado, el espectro de electroluminiscencia se obtuvo a un voltaje de 10 volts, el espectro de EL presenta dos picos máximos de emisión uno a 418 y 492 nm dando una emisión de color azul profundo de acuerdo con las coordenadas CIE $x=0.14$, $y=0.12$. En la literatura se encuentran infinidad de reportes de OLED de emisión de colores primarios en los que se destacan la importancia del diseño de OLED azules, debido a que siguen siendo los de principal importancia para el desarrollo, debido a que actualmente presentan menor tiempo de vida en comparación con sus análogos rojos y verdes. El dispositivo formado presenta la siguiente arquitectura: ánodo (ITO), una capa transportadora de huecos

(PEDOT: PSS), capa emisora (**OX3**), transportadora de electrones (PFN) y el contacto metálico cátodo (*FM*), ITO/PEDOT:PSS(35 nm)/**OX3**(80 nm)/PFN(15)/*FM*.

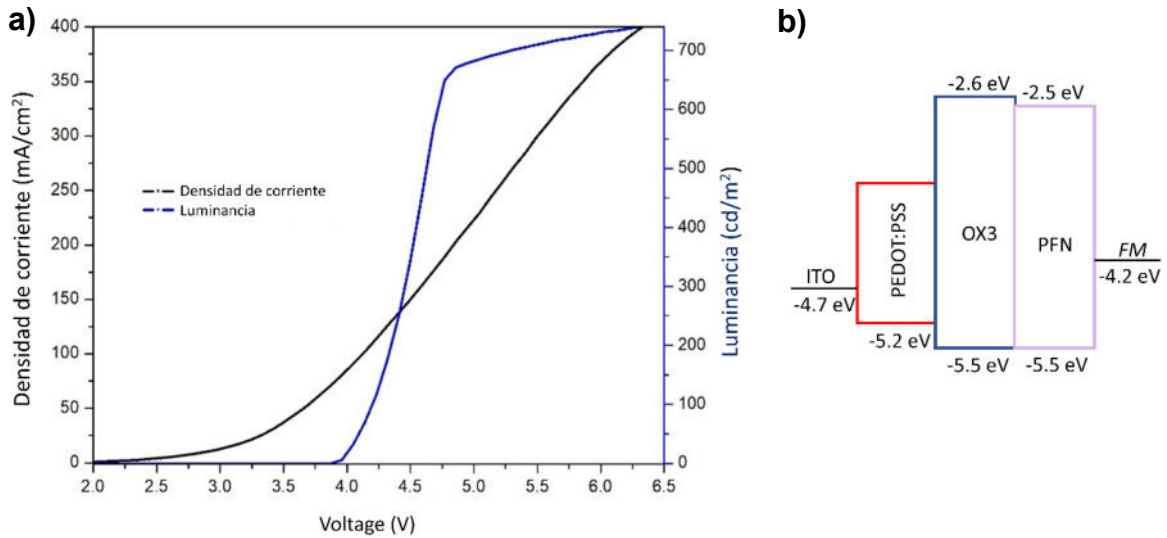


Figura 40. a) Curvas J-V-L y **b)** diagrama de energía del OLED **OX3**.

Las curvas J-V-L que se muestran en la Figura 40 **a)** el compuesto **OX3** tiene un voltaje de encendido a 3.8 V y un valor máximo de luminancia de 720 cd/m² a 6.3 V, con una densidad de corriente de 400 mA/cm², si bien este valor de luminancia no es alto, se puede considerar como aceptable de acuerdo a que un dispositivo electrónico portátil generalmente opera por debajo de 1000 cd/m². [70] En la Figura 40 **b)** se puede observar el diagrama de energía para este dispositivo, construido con base a los potenciales de trabajo de los materiales y de los valores HOMO-LUMO del compuesto empleado, de acuerdo con este diagrama se puede notar que el dispositivo se encuentra limitado a densidades de corriente altas por el potencial de trabajo del cátodo, lo que da pie a probar el desempeño del dispositivo ahora

empleado cátodos evaporados. La selección del nuevo cátodo se basó en el potencial de trabajo de manera que los electrones puedan llegar a la ETL y esta al mismo tiempo pueda inyectarlos a la capa activa.













La metodología empleada para saber si los compuestos seleccionados podrían ser candidatos para formar OLED con cátodo evaporado fue probarlos con la siguiente arquitectura (ITO/PEDOT: PSS/**EML**/PFN/FM). En la Tabla 9 se enlistan los compuestos que se utilizaron como capa activa en OLED y los valores de las curvas de desempeño *J-V-L*.

Para poder comparar el desempeño de los OLED, estos se clasificaron en 3 grupos

- Ésteres (**E1, E4**)
- Ácidos carboxílicos (**A1, A3, A4, A7**)
- Oxadiazoles (**OX1-OX7**)

Los OLED **E1, E4** tienen voltajes de encendido idénticos y un desempeño como diodo similar, y una diferencia de 100 cd/m². En este sentido, es difícil seleccionar que dispositivo es mejor entre ambos, pero lo que si podemos rescatar es que el OLED **E1** tiene principal importancia por la emisión en el azul profundo, de acuerdo con las coordenadas CIE $x=0.15$, $y=0.05$, razón por la que se recomienda seguir las pruebas para obtener un OLED con cátodo evaporado y de esta forma tener un dispositivo eficiente, se espera que el cátodo evaporado presente luminancias mayores a las 2000 cd/m².

Tabla 8. Desempeño de OLED con cátodo FM.

EML	OLED	V _{on} (V)	L _{max} ($\frac{cd}{m^2}$)	V _{Lmax} (V)	λ _{EL} (nm)
E1		4.5	560	6.2	390
E4		4.5	650	7.0	410
A1		7.1	305	16.0	385
A3		6.8	700	9.0	510
A4		4.5	350	14.0	405
A7		4.2	550	8.5	420
OX1		2.2	950	8.0	560
OX2	----	----	----	----	---
OX3		2.5	1110	9.2	500
OX4		2.3	750	6.3	485
OX5		3.3	650	7.2	490
OX6		3.0	450	8.1	520
OX7		2.8	370	13	460

Para el caso de los OLED donde se utilizaron los ácidos carboxílicos, el voltaje de operación tiene un ligero aumento (\pm) 3 volts en comparación con sus materias

primas, lo cual se atribuye principalmente al cambio del grupo éster a un ácido carboxílico ya que en el ácido carboxílico presenta un mejor empaquetamiento en estado sólido y la densidad electrónica se encuentra mejor distribuida, estas propiedades ayudan notablemente a bajar la densidad de corriente y aumentar la luminancia.

Los oxadiazoles empleados como capa activa en los OLED, tiene una singular importancia debido a que se trata de moléculas que no están reportadas, lo cual incluye su aplicación en dispositivos OLED. De acuerdo con lo reportado por Frédéric y col.[77] y Thelakkat y col.[78] los oxadiazoles tienen principal importancia en OLED debido a que el grupo funcional oxadiazol cumple la función como transportador de huecos. Tomando como referencia lo anteriormente mencionado y de acuerdo con los valores obtenidos por los dispositivos formados, se puede notar que efectivamente los dispositivos formados cuentan con un mejor desempeño como diodo, operando con rangos de encendido de 2.2-3.3 volts, estos valores de encendido son muy importantes debido a que los valores de densidad de corriente y luminancia se pueden favorecer con una mejor arquitectura, pero el voltaje de encendido no puede modificarse debido a que es una propiedad que se encuentra directamente relacionada con la molécula emisora. En general, los grupos difenil amino y carbazol son fluoroforos ampliamente utilizados en moléculas luminiscentes debido a que son grupos orientadores a emisiones en color azul, esto se puede notar debido a que los dispositivos donde se utiliza estos grupos no presentan diferencias significativas en su espectro de electroluminiscencia y fotoluminiscencia. Por otra parte, el grupo pireno se conoce por ser un cromóforo azul pero a diferencia de los grupos carbazol y difenil amino, este grupo no conserva sus propiedades

como orientador en la región azul del espectro electromagnético visible, esto se puede notar debido a que en su espectro de fluorescencia tiene un valor de 505 nm y en el espectro de electroluminiscencia tiene un valor de 560 nm, teniendo un corrimiento batocrómico de 55 nm pasando de una emisión azul a una amarilla de acuerdo con los picos máximos de absorción.

4.8.2 Caracterización de OLED con cátodo evaporado

De acuerdo con los resultados obtenidos en la Tabla 9, se seleccionaron los compuestos con mejor comportamiento como diodo para ser probados con cátodos evaporados con la siguiente configuración ITO/PEDOT:PSS/**EML**/BPhen/CaAg. En la Figura 41 se observa el espectro de absorción con una longitud de onda máxima de 390 nm, esta longitud máxima de absorción es idéntica al valor cuando el compuesto se encuentra en solución, lo que confirma que el compuesto sigue absorbiendo a la misma longitud de onda. Para el caso del espectro de fotoluminiscencia y electroluminiscencia existe un corrimiento hacia el rojo de 5 nm, en general existe una tendencia en la cual los compuestos empleados como capa activa tienen esa peculiaridad debido al acomodo de las moléculas en estado sólido.

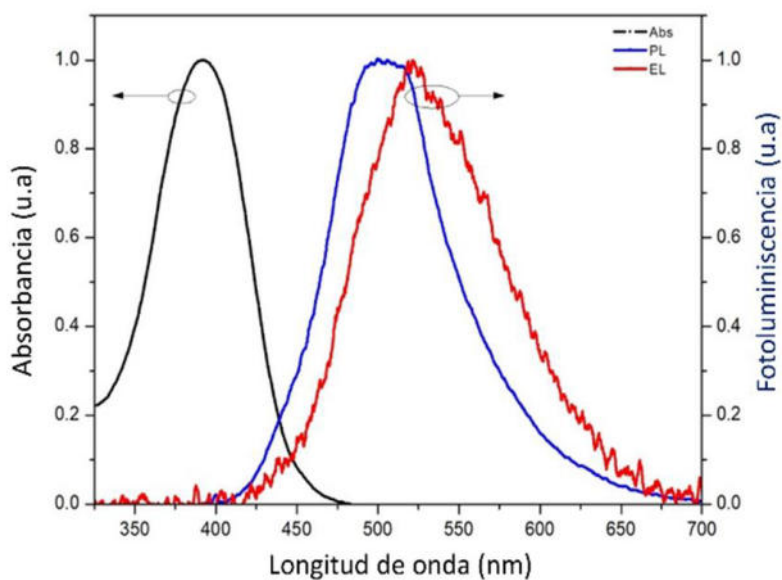


Figura 41. Espectros de absorción (línea negra), fotoluminiscencia (línea azul) y electroluminiscencia (línea roja) para el OLED **OX3**.

Las curvas de desempeño del OLED **OX3** se muestran en la Figura 41, con la configuración ITO/PEDOT:PSS/**OX3**/BPhen/Ca/Ag se puede notar una mejora de trece veces más su valor de luminancia inicial de 500 cd/m² y final de 6,500 cd/m² en comparación con su análogo con cátodo depositado por gateo y una disminución de 300% en la densidad de corriente. De acuerdo con estos datos, se puede asegurar que los dispositivos con el cátodo depositado por goteo delimitan a los OLED formados utilizando FM por su alto potencial de trabajo, de esta forma se pueden seguir probando con el resto de las moléculas. Este tipo de valores de densidad de corriente bajas y luminancias altas actualmente no se encuentran reportadas en la literatura para moléculas orgánicas de baja masa molecular.

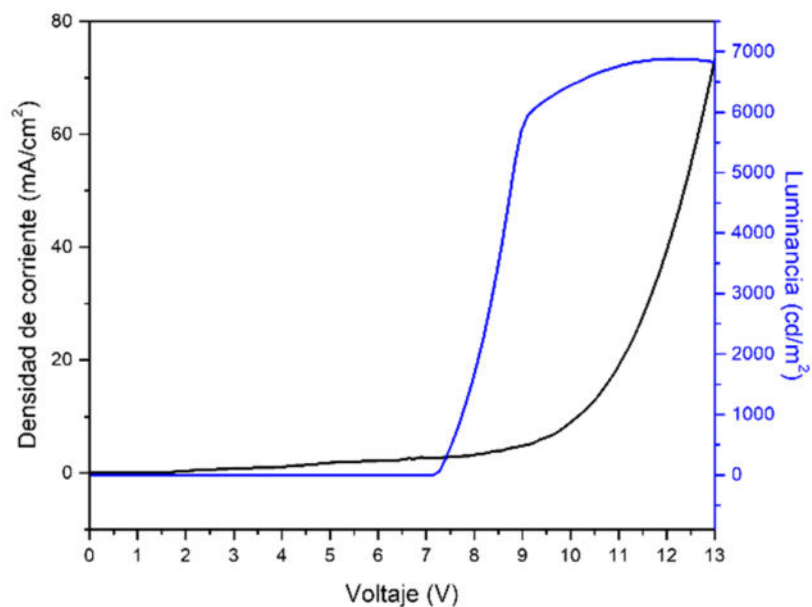


Figura 42. curvas J-V-L del OLED **OX3** con cátodo evaporado.

De acuerdo con los valores HOMO-LUMO obtenidos por voltamperometría cíclica se pudo obtener el diagrama de energía para el OLED **OX3** Figura 42. En el diagrama se puede apreciar que el potencial de trabajo se encuentra ligeramente por arriba de la ETL, lo que ayuda a formar un exiples provocando que los electrones que se inyectan por el cátodo lleguen de forma correcta a la EML, haciendo de esta forma más eficiente el dispositivo.

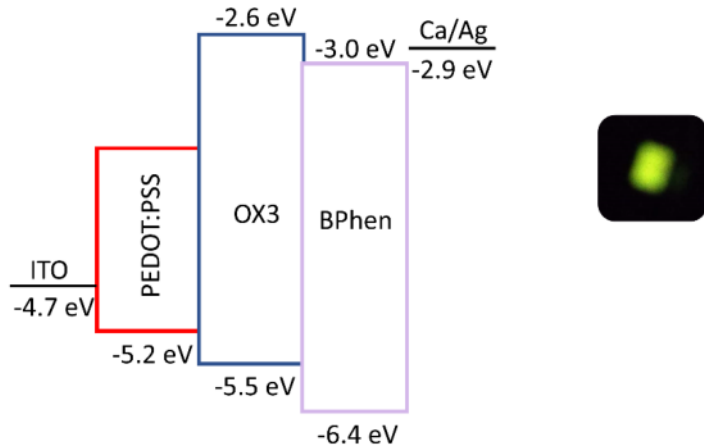




Figura 43. Diagrama de energía del OLED **OX3** con cátodo evaporado.

Como cada molécula es diferente, en teoría se deberían probar diferentes ETL y cátodos, pero de acuerdo con la experiencia que se cuenta en el grupo de investigación-colaboración se decidió probar al resto de los compuestos con la arquitectura ITO/PEDOT:PSS/**molécula seleccionada**/BPhen/Ca/Ag. En la Tabla 10 se resumen los valores para los dispositivos formados con cátodos evaporados. Con la finalidad de poder comparar el desempeño de cada molécula, estas se encuentran agrupadas como:

- Ácidos carboxílicos (**A3**, **A4**)
- Oxadiazoles (**OX3-OX7**)

Tabla 9. Desempeño de OLED con cátodo evaporado.

EML	OLED	V _{on} (V)	L _{max} ($\frac{cd}{m^2}$)	V _{Lmax} (V)	λ_{EL} (nm)
A3		6.8	2800	9.0	520
A4		4.5	3500	14.0	525
OX3		7.1	6500	13.0	515
OX4		2.3	5500	10.3	505
OX5		3.3	3900	12.5	487
OX6		3.0	5685	14.5	530
OX7		2.8	4200	13	542

Para el caso de los OLED donde se utilizan ácidos carboxílicos, se tienen mejores valores de luminancia y densidad de corriente cuando se utiliza como molécula emisora el compuesto **A4** (cromóforo carbazol), esto se debe principalmente a la rigidez estructural que tiene la molécula debido al enlace que une a los dos anillos aromáticos, teniendo como respuesta un voltaje de encendido menor de 2 V, con respecto al más cercano y la mejor luminancia, lo cual se encuentra dentro de los valores reportados para moléculas orgánicas de baja masa molecular. Cabe resaltar que estos valores de luminancias solo se habían obtenido en el grupo de

investigación-colaboración utilizando polímeros altamente conjugados y que tienen como principal característica un rendimiento cuántico del 100%.

Los OLED de cátodo evaporado donde se emplearon los oxadiazoles **OX3-7**, estos fueron seleccionados debido a la baja o nula solubilidad que presentaban el resto de los compuestos para formar soluciones a una concentración de 25 mg/mL en disolventes orgánicos para el depósito de la capa activa. Dentro de los materiales empleados se puede destacar principalmente al **OX3**, que si bien no tiene la luminancia más alta para este grupo, si presenta el mejor voltaje de encendido y de operación, en general de (\pm) 3 volts para llegar al valor máximo de luminancia, teniendo un espectro de electroluminiscencia a 505 nm lo que cae dentro de la región azul en espectro electromagnético visible, este compuesto destaca principalmente por que aún se puede mejorar el desempeño como OLED cambiando con otra configuración. Los datos para resaltar el desempeño de los oxadiazoles es que estos presentan luminancias por encima de hasta 300% con respecto a lo reportado en el grupo de investigación, incluso al emplear polímeros que se encuentran altamente conjugados.

CAPÍTULO 5

CONCLUSIONES

- Los ésteres **E1-7** se obtuvieron con rendimientos químicos del 58-89% vía la reacción HWE, asistida por irradiación de microondas, con tiempos de reacción de 20 min, lo cual favorece el ahorro energético.
- Los ácidos carboxílicos **A1-7** se obtuvieron con rendimientos químicos del 40-78% mediante una hidrolisis básica.
- Los ésteres **E1-7** cuentan con propiedades luminiscentes con emisión en el espectro electromagnético visible al ser excitados con una longitud de onda de 365 nm, lo que permitió realizar estudios para su incorporación en OLED.
- Los ácidos carboxílicos **A1-7** cuentan con propiedades luminiscentes adecuadas para su potencial aplicación en dispositivos OLED.
- Los oxadiazoles **OX1-7** se obtuvieron con rendimientos químicos de 18-32%, asistida por irradiación de microondas con tiempos de reacción de 60 min, lo cual involucra un ahorro energético en comparación con lo reportado en la literatura.
- Los ésteres, ácidos carboxílicos y oxadiazoles son altamente solubles a concentraciones de 25-30 mg/mL en disolventes orgánicos, lo que hace favorable para su depósito utilizando spin-coating para la formación de OLED.

- Se fabricaron dispositivos OLED con capas activas basadas en ésteres, ácidos carboxílicos y oxadiazoles, los compuestos obtenidos fueron altamente solubles en disolventes orgánicos ayudando al depósito por mediante spin coating (método de solución), los dispositivos con arquitecturas donde se utilizó field's metal (cátodo) se obtuvieron densidades de corriente por encima de 400 mA/cm² y luminancias máximas por debajo de 1100 cd/m²
- Al utilizar la configuración ITO/PEDOT:PSS/MA/Bphen/Ca/Ag en los OLED formados con los ésteres y ácidos carboxílicos los parámetros a evaluar (densidad de corriente y luminancia) son mejorados notablemente, en comparación con los resultados obtenidos con el cátodo eutéctico FM.
- Los resultados obtenidos con los dispositivos OLED con cátodos evaporados (Ca/Ag) se encuentran con luminancias y eficiencias por encima de lo reportado recientemente para otros derivados de oxadiazoles.
- A valores de máximos de eficiencia de corriente y voltaje se obtuvieron luminancias (de hasta 6500 cd/m²) en el caso de **OX3** y para el resto de oxadiazoles se encuentran en el rango de (5670-2800 cd/m²) respectivamente, lo que demuestran que los oxadiazoles sintetizados pueden ser utilizados como materiales para OLED altamente luminiscentes.

TRABAJO A FUTURO

Las moléculas seleccionadas para los OLED con cátodos evaporados presentan propiedades fluorescentes y eléctricas adecuadas para seguirse investigando a profundidad, utilizando otras arquitecturas con la finalidad de tener dispositivos lumínicos eficientes. Se recomienda que de los dispositivos probados con cátodo evaporado se estudien en una arquitectura flexible.

APÉNDICE

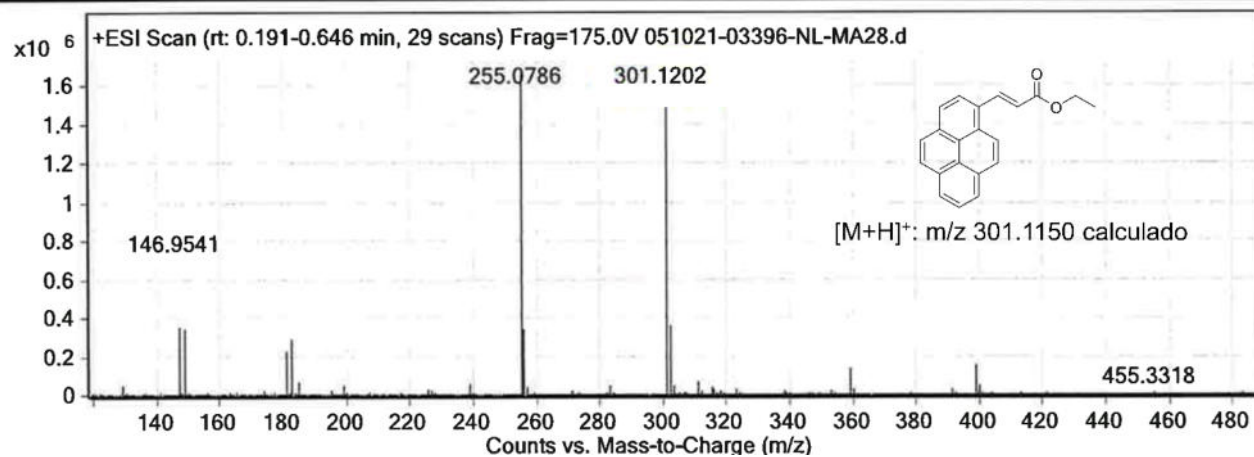


Figura 44. Espectro de Masas de alta resolución del compuesto E1.

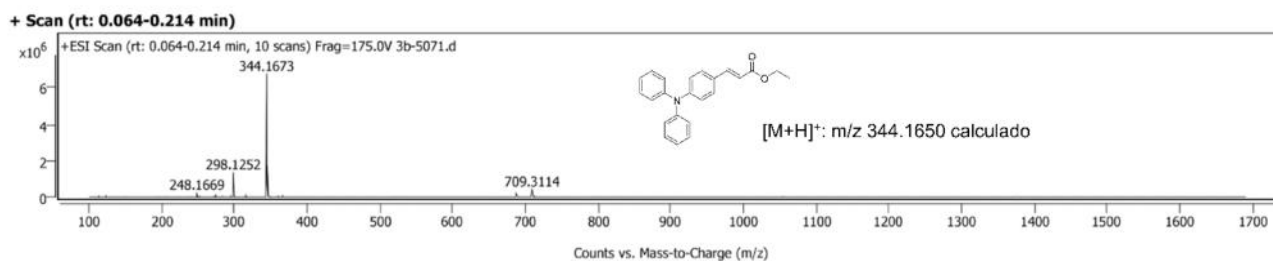


Figura 45. Espectro de Masas de alta resolución del compuesto E3.

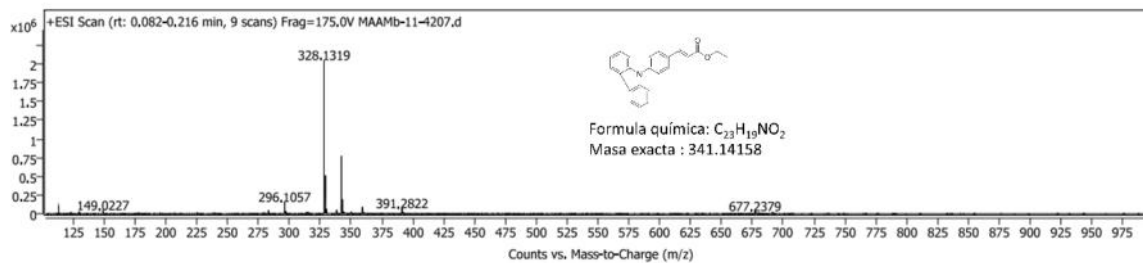


Figura 46. Espectro de Masas de alta resolución del compuesto E4

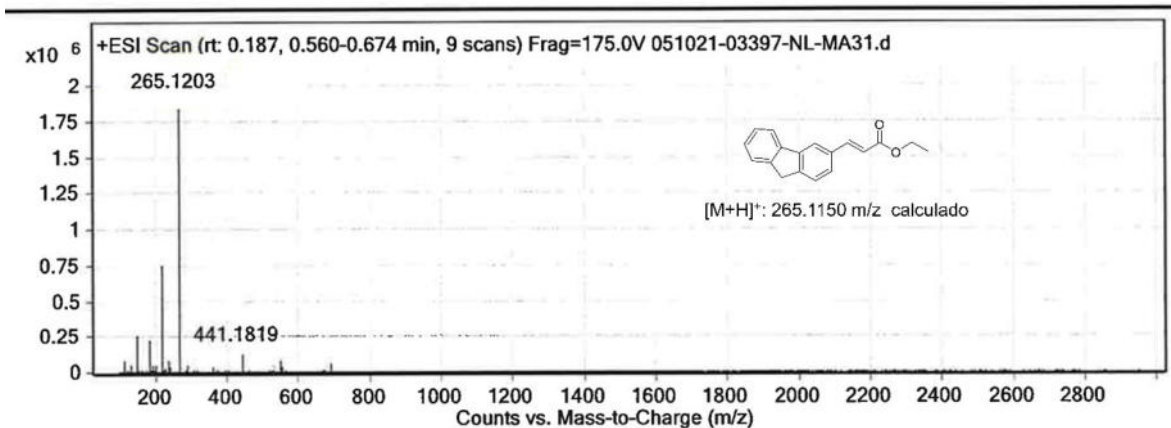


Figura 47. Espectro de Masas de alta resolución del compuesto E5.

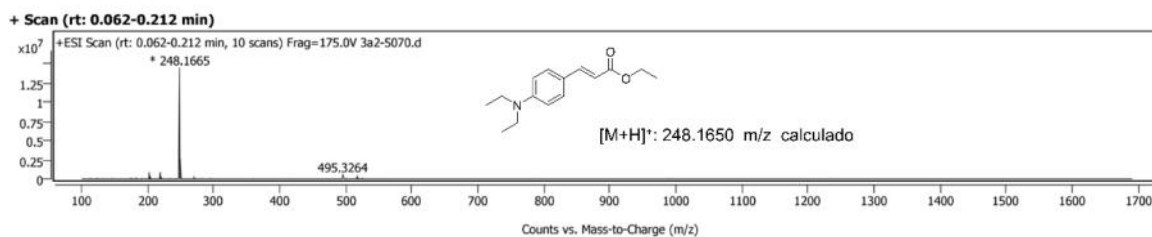
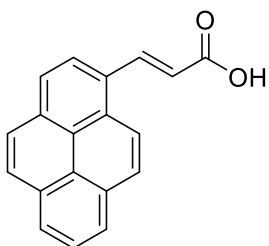


Figura 48. Espectro de Masas de alta resolución del compuesto E6.



A1: Sólido amarillo 78% **RMN ¹H** (400 MHz, C₂D₆OS): 6.77 (d, *J* = 15.7 Hz, 1H, CHC=O), 7.98-8.17 (m, 8H, H_{arom}), 8.37 (d, *J* = 9.3 Hz, 1H, H_{arom}), 8.75 (d, *J* = 15.7 Hz, 1H, CHC₆H₄)

RMN ¹³C (100 MHz, C₂D₆OS): 120.18, 122.39, 124.10, 124.48, 124.76, 125.03, 125.74, 125.98, 126.12, 127.19, 128.25, 128.39, 129.96, 130.66, 131.42, 132.68, 141.35, 166.14 (C=O). HRMS (ESI⁺) *m/z* calculado C₂₁H₁₆O₂ [M + H]⁺ 273.0837, encontrado 273.0884.

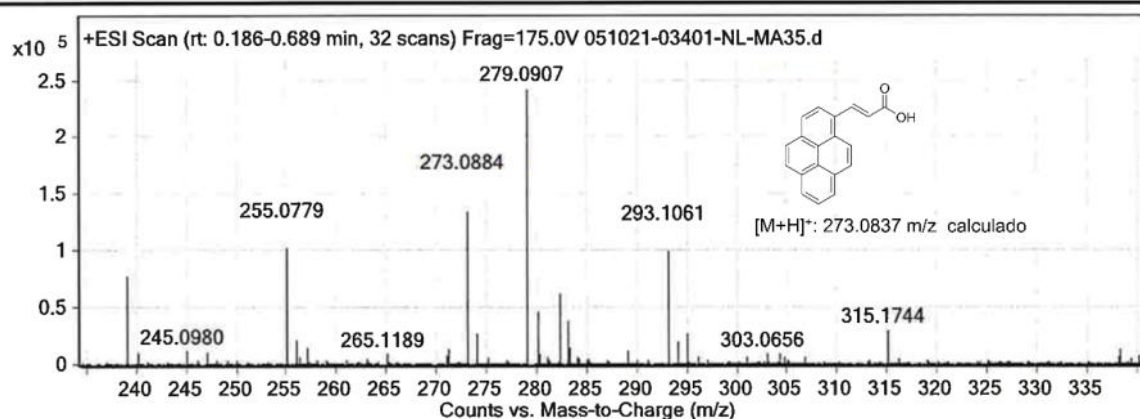
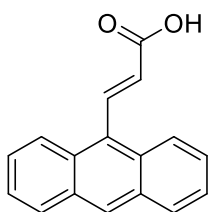


Figura 49. Espectro de Masas de alta resolución del compuesto **A1**.



A2: Sólido amarillo 48% **RMN ¹H** (400 MHz, C₂D₆OS): 6.35 (d, *J* = 16.3 Hz, 1H, CHC=O), 7.53-7.62 (m, 4H, H_{arom}), 7.86 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H, H_{arom}), 7.91 (d, *J* = 8.3 Hz, 2H, H_{arom}), 8.50 (d, *J* = 16.3 Hz, 1H, CHC₆H₄), 8.68 (s, 1H, H_{arom})

RMN ¹³C (100 MHz, C₂D₆OS): 126.0, 126.2, 126.4, 126.5, 127.3, 127.5, 128.0, 129.6, 129.6, 130.0, 130.1, 136.0, 142.2. 168.9 (C=O). HRMS (ESI⁺) *m/z* calculado C₂₁H₁₆O₂ [M + H]⁺ 248.0837.

A3:

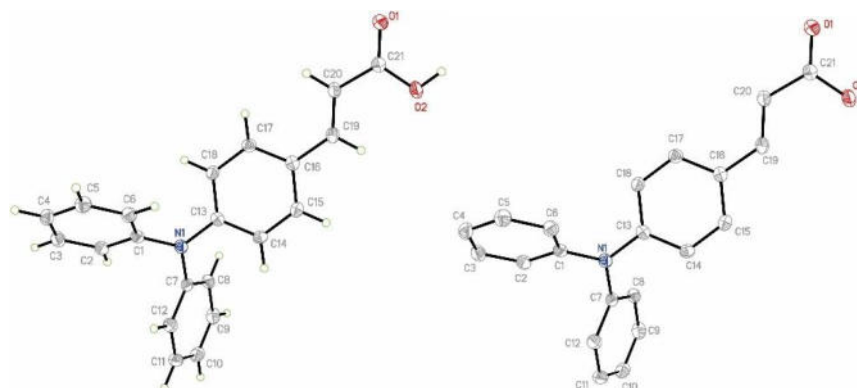
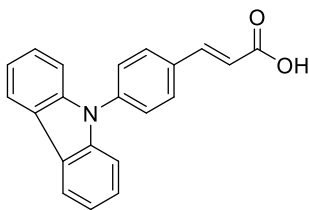


Figura 50. Estructura de la molécula **A3** obtenida por difracción de rayos X.

Tabla 10. Datos cristalográficos del compuesto **A3**.

Código de muestra	19077_a
Formula empírica	C ₂₁ H ₁₇ N O ₂
Formula weight	315.36
Temperatura	100(2) K
Longitud	1.54178 Å
Sistema Cristalino	Monoclínica
Grupo espacial	P ₂ ₁ /n
Dimensiones de celda unitaria	a = 9.2937(9) Å α = 90°. b = 23.469(2) Å β = 100.591(3) ° c = 14.8725(14) Å γ = 90°.
Volumen	3188.6(5) Å ³



RMN ^1H (400 MHz,): δ 6.73 (d, $J = 16.0$ Hz, 1H, $\text{CHC}=\text{O}$), 7.29 (d, $J = 16.0$ Hz, 1H, $\text{CHC}=\text{O}$) 7.42 (d, $J = 8.1$ Hz, 4H, H_{arom}), 7.62 (m, 3H, H_{arom}), 7.92 (d, $J = 8.3$ Hz 2H, H_{arom}), 8.24 (d, $J = 7.8$ Hz, 2H, H_{arom}).

RMN ^{13}C (100 MHz, CDCl_3): δ 110.2, 120.7, 121.0, 123.3, 124.4, 126.7, 127.2, 129.9, 131.8, 134.7, 138.0, 140.3, 169.4 (C=O). HRMS (ESI $^+$) m/z calculado $\text{C}_{21}\text{H}_{15}\text{O}_2$ [M + H] $^+$ 314.1102, encontrado 314.1145

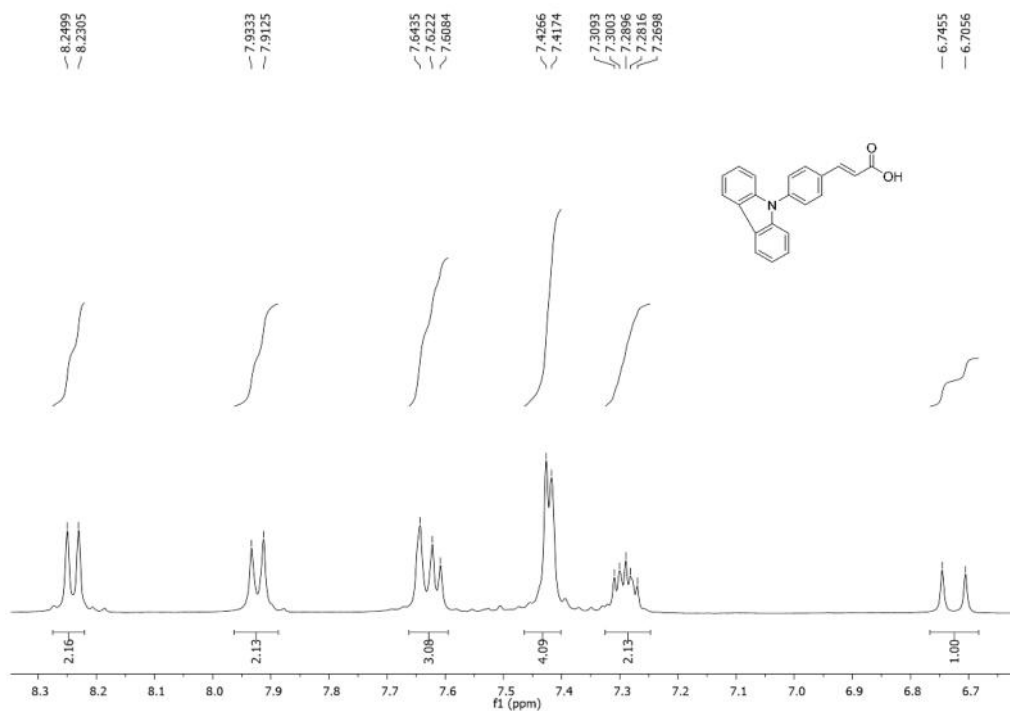


Figura 51. Espectro de RMN de ^1H del compuesto **A4**.

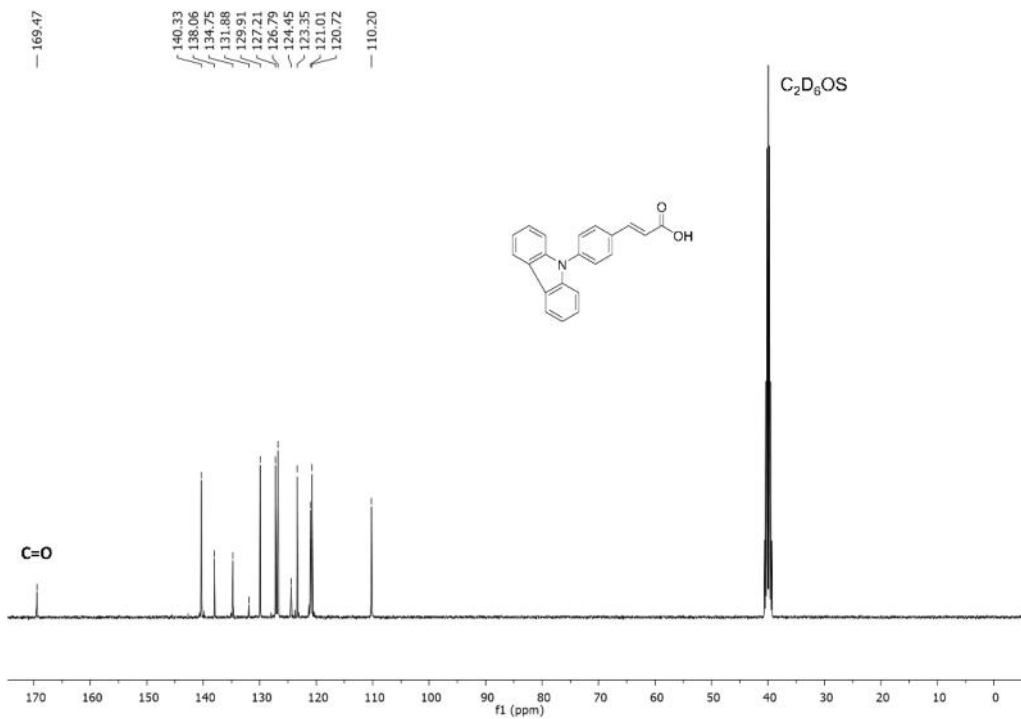


Figura 52. Espectro de RMN de ^{13}C del compuesto A4.

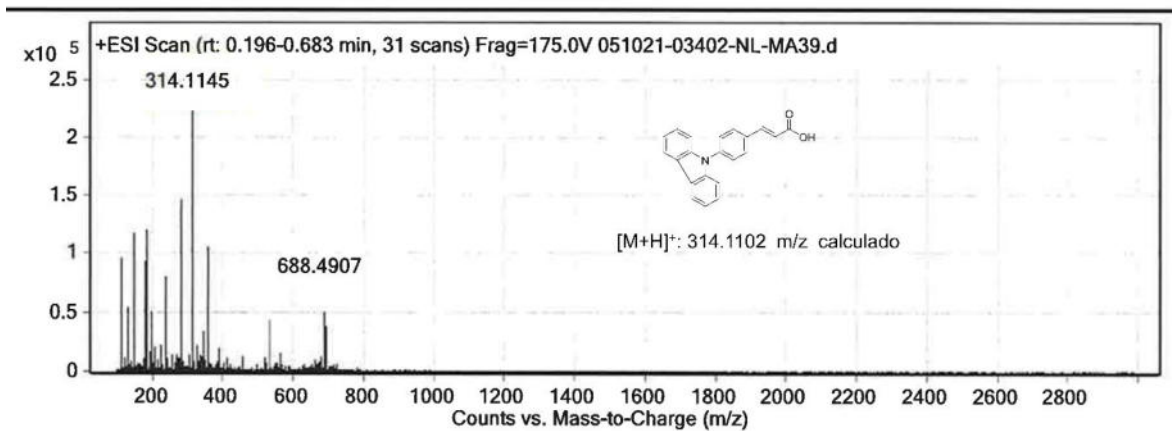
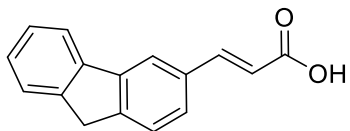


Figura 53. Espectro de Masas de alta resolución del compuesto A4.



Sólido crema 53% **RMN ¹H** (400 MHz, CD₃OD): δ 3.94 (s, 2H, CH₂(C₆H₄)₂), 6.52 (d, *J* = 15.9 Hz, 1H, CHC=O), 7.33 (t, *J* = 7.4 Hz, 1H, H_{arom}), 7.38 (t, *J* = 7.4 Hz, 1H, H_{arom}), 7.57 (d, *J* = 7.4 Hz, 1H, H_{arom}), 7.61 (d, *J* = 7.4 Hz, 1H, H_{arom}), 7.75 (d, *J* = 16.0 Hz, 1H, CHC=O), 7.82 (d, *J* = 16.0 Hz, 1H, CHC=O).

RMN ¹³C (100 MHz, CD₃OD): δ 37.6, 118.5, 121.2, 121.4, 125.7, 126.2, 128.1, 128.6, 128.7, 134.5, 142.2, 145.3, 146.8, 170.7 (C=O). HRMS (ESI⁺) *m/z* calculado 237.0837 C₁₆H₁₂O₂ [M + H]⁺, encontrado 237.0898.

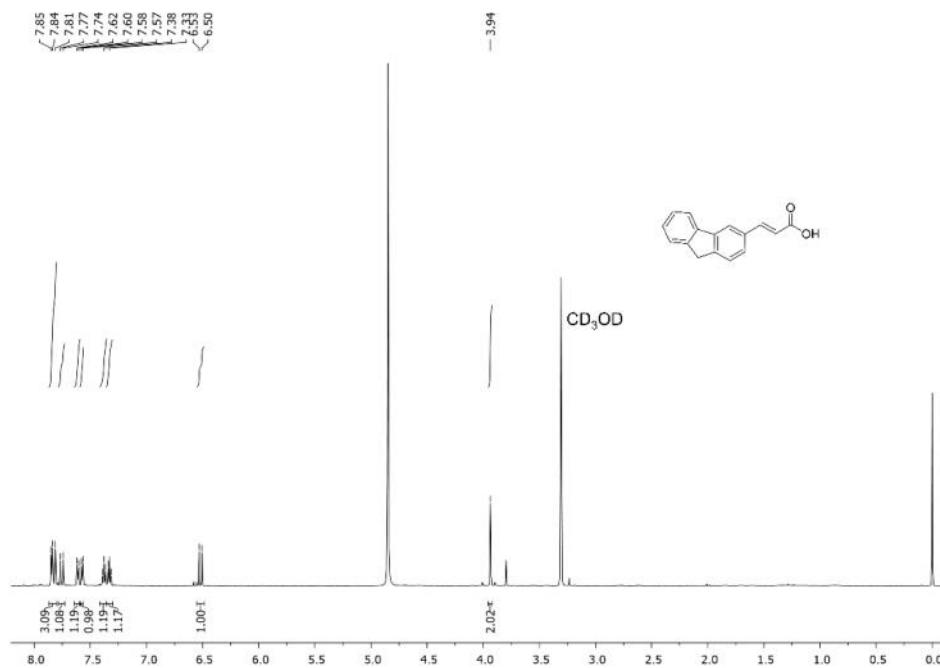


Figura 54. Espectro de RMN de ¹H del compuesto A5.

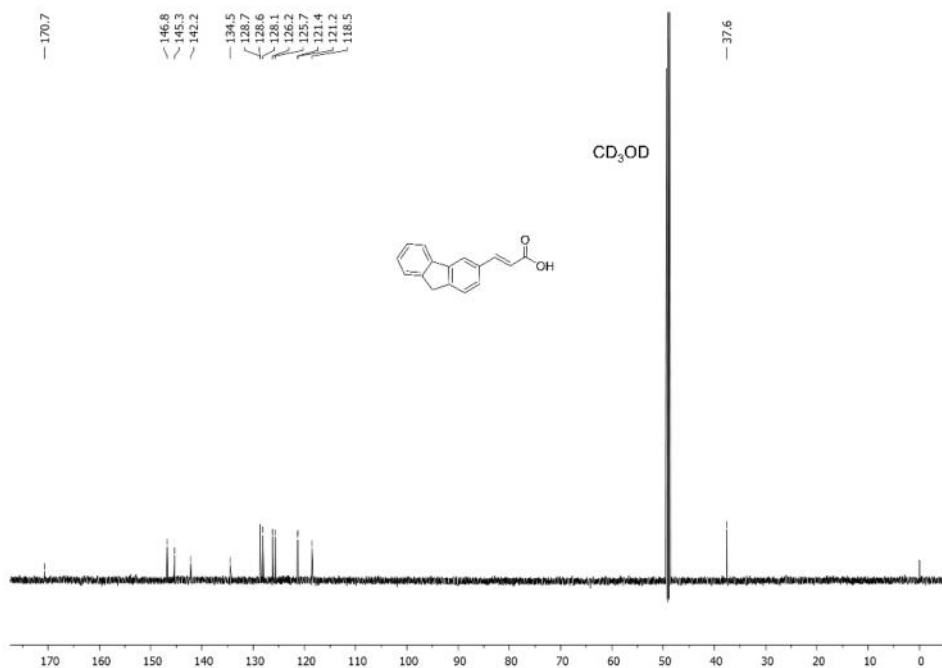


Figura 55. Espectro de RMN de ¹³C del compuesto A5.

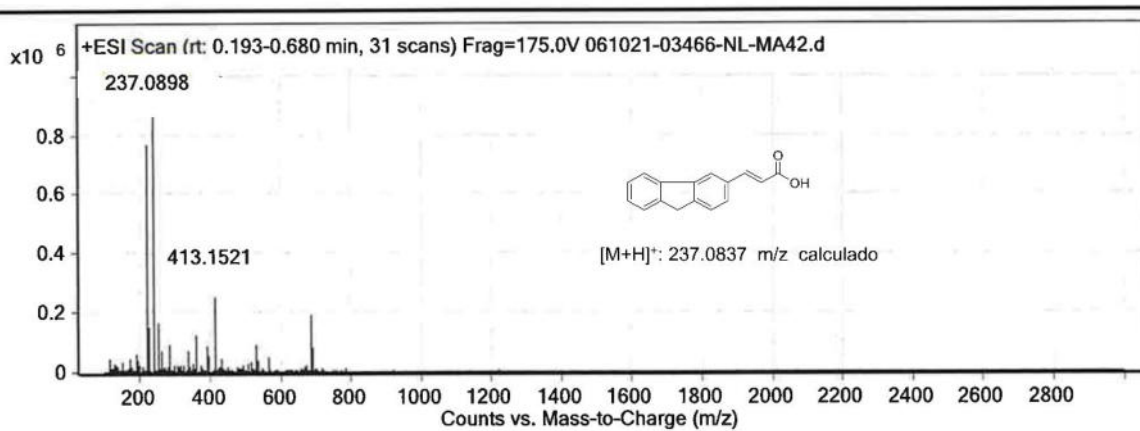


Figura 56. Espectro de Masas de alta resolución del compuesto A4.

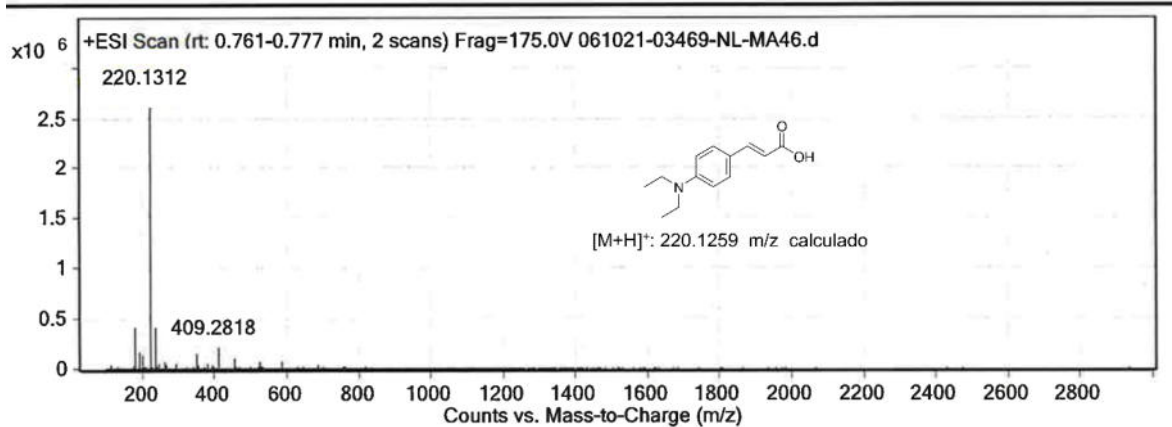


Figura 57. Espectro de Masas de alta resolución del compuesto **A7**.

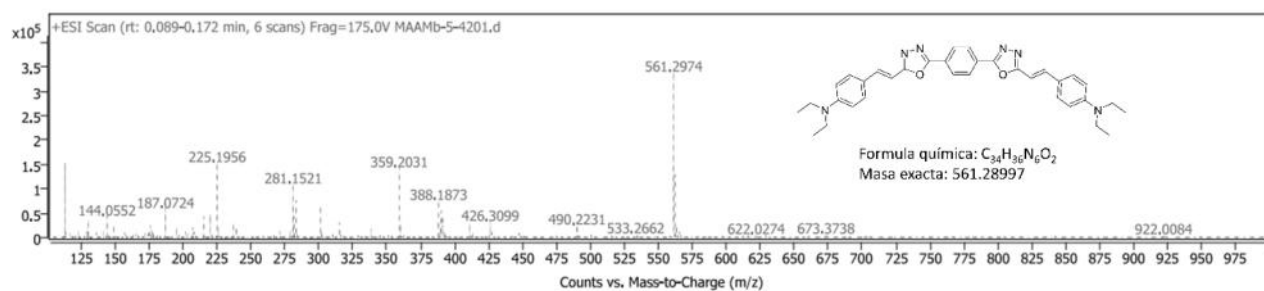


Figura 58. Espectro de Masas de alta resolución del compuesto **OX7**.

REFERENCIAS

- [1] Gou G, Zhang Z, Yuan B, Fan T, Li L. Synthesis, photophysical properties and optical stabilities of dimethylthio modified dibenzosiloles: High quantum yield emitters. *Dyes and Pigments* 2021;194:109642. <https://doi.org/10.1016/J.DYEPIG.2021.109642>.
- [2] Kim JY, Joo CW, Lee J, Woo JC, Oh JY, Baek NS, et al. Save energy on OLED lighting by a simple yet powerful technique. *RSC Adv* 2015;5:8415–21. <https://doi.org/10.1039/C4RA10434J>.
- [3] Huixia X, Fang W, Kexiang W, MiaoYanqin, Jie L, Jing Z, et al. Three acceptors based bipolar materials with tunable excited state natures and applications as non-doped blue emitters and hosts in OLEDs. *Dyes and Pigments* 2018;155:84–92. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2018.03.030>.
- [4] Kang JS, Yoo S II, Kim JW, Yoon GJ, Yi S, Kim WY. Confinement of holes and electrons in blue organic light-emitting diodes with additional red emissive layers. *Opt Mater (Amst)* 2016;52:181–5. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2015.12.026>.
- [5] Jayabharathi J, Sathishkumar R, Thanikachalam V, Jayamoorthy K. High efficiency, blue emitting materials based on phenanthro[9,10-d] imidazole derivatives. *J Lumin* 2014;153:343–9. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2014.03.060>.
- [6] Liu CK, Chen YH, Long YJ, Sah PT, Chang WC, Chan LH, et al. Bipolar 9-linked carbazole- π -dimesitylborane fluorophores for nondoped blue OLEDs

- and red phosphorescent OLEDs. *Dyes and Pigments* 2018;157:101–8. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2018.04.035>.
- [7] Gao Q, Liu S, Wu X, Zhang J, Wu A. Direct Annulation of Hydrazides to 1,3,4-Oxadiazoles via Oxidative C(CO)-C(Methyl) Bond Cleavage of Methyl Ketones. *Org Lett* 2015;17:2960–3. <https://doi.org/10.1021/acs.orglett.5b01241>.
- [8] PHILIPS. The world of OLED lighting - Light & building 2014 edition. Philips Lumiblade 2014:1–63.
- [9] North M. *Environmental Science* 2010;3. <https://doi.org/10.1039/b916098a>.
- [10] Aleksandrova M. Specifics and Challenges to Flexible Organic Light-Emitting Devices. *Advances in Materials Science and Engineering* 2016;2016:1–8. <https://doi.org/10.1155/2016/4081697>.
- [11] Aztatzi-Mendoza MA, Sofia Ortega-Villarreal A, López I, Espinosa Roa A, López-Cortina S, Bernal W, et al. Synthesis, characterization, optical properties, and solvatochromism of highly fluorescent benzotriazolyl vinyl aniline based D- π -A fluorophores. *J Photochem Photobiol A Chem* 2024;449. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2023.115400>.
- [12] Valeur B. *Molecular fluorescence : principles and applications*. n.d.
- [13] Balijapalli U, Udayadasan S, Shanmugam E, Kulathu Iyer S. Synthesis, photophysical and acidochromic properties of a series of tetrahydrodibenzo[a,i]phenanthridine chromophores. *Dyes and Pigments* 2016;130:233–44. <https://doi.org/10.1016/J.DYEPIG.2016.03.024>.

- [14] Audenaert M, Gusman G, Deltour R. Electrical conductivity of I2-doped polyacetylene. *Phys Rev B* 1981;24:7380–2. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.24.7380>.
- [15] Wang Z, Chen S, Lam JWY, Qin W, Kwok RTK, Xie N, et al. Long-term fluorescent cellular tracing by the aggregates of AIE bioconjugates. *J Am Chem Soc* 2013;135:8238–45. <https://doi.org/10.1021/ja312581r>.
- [16] Boudouris BW. *Organic Electronic Devices. Unconventional Nanopatterning Techniques and Applications* 2008:419–43. <https://doi.org/10.1002/9780470405789.ch16>.
- [17] Shi H, Xin D, Bai S Di, Fang L, Duan XE, Roose J, et al. The synthesis, crystal structures, aggregation-induced emission and electroluminescence properties of two novel green-yellow emitters based on carbazole-substituted diphenylethene and dimesitylboron. *Organic Electronics: Physics, Materials, Applications* 2016;33:78–87. <https://doi.org/10.1016/j.orgel.2016.03.003>.
- [18] Ponce Menchaca M. *Universidad Autónoma de Nuevo León Facultad de Arquitectura* 2014:183. <https://doi.org/10.4103/0974-9233.65486>.
- [19] Ahn S, Cha YB, Kim M, Ahn KH, Kim YC. Synthesis, characterization, and electroluminescence properties of a donor-acceptor type molecule for highly efficient non-doped green organic light-emitting diodes. *Synth Met* 2015;199:8–13. <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2014.11.005>.
- [20] Zassowski P, Ledwon P, Kurowska A, Herman AP, Lapkowski M, Cherpak V, et al. 1,3,5-Triazine and carbazole derivatives for OLED applications. *Dyes and Pigments* 2018;149:804–11. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2017.11.040>.

- [21] Lane S, Vagin S, Wang H, Heinz WR, Morrish W, Zhao Y, et al. Wide-gamut lasing from a single organic chromophore. *Light Sci Appl* 2018;7:1–9. <https://doi.org/10.1038/s41377-018-0102-1>.
- [22] Bernal W, Barbosa-García O, Aguilar-Granda A, Pérez-Gutiérrez E, Maldonado JL, Percino MJ, et al. White Organic Light emitting diodes based On exciplex states by using a new carbazole derivative as single emitter Layer. *Dyes and Pigments* 2019;163:754–60. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2018.12.052>.
- [23] Patil VV, Lee KH, Lee JY. Universal blue emitters for high efficiency thermally activated delayed fluorescence and fluorescent organic light-emitting diodes. *Dyes and Pigments* 2020;174:108070. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2019.108070>.
- [24] Garcias-Morales C, Lozano-Hernández L-A, Pérez-Gutiérrez E, Rodríguez M, Barbosa-García O, Maldonado J-L, et al. Efficient OLEDs Fabricated by Solution Process Based on Carbazole and Thienopyrrolediones Derivatives. *Molecules* 2018;23:280. <https://doi.org/10.3390/molecules23020280>.
- [25] Thejo Kalyani N, Dhoble SJ. Novel materials for fabrication and encapsulation of OLEDs. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 2015;44:319–47. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.11.070>.
- [26] Fujii A, Sekiguchi Y, Matsumura H, Inoue T, Chung WS, Hirota S, et al. Excimer Emission Properties on Pyrene-Labeled Protein Surface: Correlation between Emission Spectra, Ring Stacking Modes, and Flexibilities of Pyrene Probes. *Bioconjug Chem* 2015;26:537–48. <https://doi.org/10.1021/acs.bioconjchem.5b00026>.

- [27] Peng J, Xu X, Feng XJ, Li L. Fabrication of solution-processed pure blue fluorescent OLED using exciplex host. *J Lumin* 2018;198:19–23. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2018.02.010>.
- [28] Kim C, Jeong S, Lee HW, Kim YK, Yoon SS. Blue emitting materials based on diphenylamine-substituted diphenylvinylarenes for OLEDs. *Molecular Crystals and Liquid Crystals* 2017;651:9–15. <https://doi.org/10.1080/15421406.2017.1338486>.
- [29] Data P, Swist A, Lapkowski M, Soloducho J, Darowicki K, Monkman AP. Evidence for Solid State Electrochemical Degradation Within a Small Molecule OLED. *Electrochim Acta* 2015;184:86–93. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.10.047>.
- [30] Triboni ER, Fernandes MR, Garcia JR, Carreira MC, Berlinck RGS, Filho PB, et al. Naphthalimide-derivative with blue electroluminescence for OLED applications. *Journal of Taibah University for Science* 2015;9:579–85. <https://doi.org/10.1016/j.jtusci.2015.03.013>.
- [31] Szałapa A, Kula S, Błaszkiwicz U, Grucela M, Schab-Balcerzak E, Filapek M. Simple donor- π -acceptor derivatives exhibiting aggregation-induced emission characteristics for use as emitting layer in OLED. *Dyes and Pigments* 2016;129:80–9. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2016.02.002>.
- [32] Cho AR, Kim EH, Park SY, Park LS. Flexible OLED encapsulated with gas barrier film and adhesive gasket. *Synth Met* 2014;193:77–80. <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2014.03.027>.
- [33] Gray Jerome Robert Price WL. *Basic Confocal Microscopy*. n.d.

- [34] Malina I, Kampars V, Turovska B, Belyakov S. Novel green-yellow-orange-red light emitting donor- π -acceptor type dyes based on 1,3-indandione and dimedone moieties. *Dyes and Pigments* 2017;139:820–30. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2017.01.017>.
- [35] Utochnikova V V., Solodukhin NN, Aslandukov AN, Marciniak L, Bushmarinov IS, Vashchenko AA, et al. Lanthanide tetrafluorobenzoates as emitters for OLEDs: New approach for host selection. *Organic Electronics: Physics, Materials, Applications* 2017;44:85–93. <https://doi.org/10.1016/j.orgel.2017.01.026>.
- [36] Haryanto, Wahyuningrum D, Alni A. Study on the Nitration Reaction of N,N-diphenylamine Compounds and Its Characterization as Organic Light Emitting Diode (OLED) Material. *Procedia Chem* 2015;16:586–91. <https://doi.org/10.1016/j.proche.2015.12.096>.
- [37] Lin T, Song Q, Liu Z, Chu B, Li W, Luo Y, et al. Effects of acceptor on the performance of exciplex-based OLED. *Synth Met* 2017;234:95–9. <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2017.10.013>.
- [38] Lv YL, Hu YX, Zhao JH, Zhao GW, Qi Y, Li X, et al. High efficiency and stable-yellow phosphorescence from OLEDs with a novel fluorinated heteroleptic iridium complex. *Opt Mater (Amst)* 2015;49:286–91. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2015.09.031>.
- [39] Zhao L, Wang S, Ding J, Wang L. Solution-Processible Blue Fluorescent Dendrimers with Carbazole/Diphenylamine Hybrid Dendrons for Power-Efficient Organic Light-Emitting Diodes. *ACS Omega* 2019;4:15923–8. <https://doi.org/10.1021/acsomega.9b01979>.

- [40] Liu Y, Chen Y, Li H, Wang S, Wu X, Tong H, et al. High-Performance Solution-Processed Red Thermally Activated Delayed Fluorescence OLEDs Employing Aggregation-Induced Emission-Active Triazatruxene-Based Emitters. *ACS Appl Mater Interfaces* 2020;12:30652–8. <https://doi.org/10.1021/acsami.0c07906>.
- [41] Advances RSC. Synthesis and characterization of ethyl benzotriazolyl acrylate-based D- π -A fluorophores for live cell-based imaging applications. 2019.
- [42] Aztatzi-Mendoza MA, Porras-Núñez EL, Rivas-Galindo VM, Carranza-Rosales P, Carranza-Torres IE, García-Vielma C, et al. Green synthesis of ethyl cinnamates under microwave irradiation: photophysical properties, cytotoxicity, and cell bioimaging. *RSC Adv* 2024;14:2391–401. <https://doi.org/10.1039/D3RA06443C>.
- [43] Cid Martín JJ. Materiales moleculares y polímeros basados en ftalocianinas para aplicaciones en células solares orgánicas 2008:166. <https://doi.org/10.1174/021435502753511268>.
- [44] Fluorescencia DELA, Diagrama M. Espectroscopía de fluorescencia molecular 2014:9.
- [45] Data P, Motyka R, Lapkowski M, Suwinski J, Jursenas S, Kreiza G, et al. Efficient p-phenylene based OLEDs with mixed interfacial exciplex emission. *Electrochim Acta* 2015;182:524–8. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.09.110>.

- [46] Schauer DJ, Helquist P. Mild zinc-promoted Horner-Wadsworth-Emmons reactions of diprotic phosphonate reagents. *Synthesis (Stuttg)* 2006:3654–60. <https://doi.org/10.1055/s-2006-950292>.
- [47] Monçalves M, Zanotto GM, Toldo JM, Rampon DS, Schneider PH, Gonçalves PFB, et al. Dipolar vinyl sulfur fluorescent dyes. Synthesis and photophysics of sulfide, sulfoxide and sulfone based D– π –A compounds. *RSC Adv* 2017;7:8832–42. <https://doi.org/10.1039/C6RA27989A>.
- [48] Zhao Q, Sun J, Liu B, He J. Synthesis of stilbene, 1,4-distyrylbenzene and 4,4'-distyrylbiphenyl via Horner-Wadsworth-Emmons reaction in phase-transfer catalysis system. *Dyes and Pigments* 2013;99:339–47. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2013.05.017>.
- [49] Qin Y, Li G, Qi T, Huang H. Aromatic imide/amide-based organic small-molecule emitters for organic light-emitting diodes. *Mater Chem Front* 2020;4:1554–68. <https://doi.org/10.1039/d0qm00084a>.
- [50] Zhao J, Zheng C, Zhou Y, Li C, Ye J, Du X, et al. Novel small-molecule electron donor for solution-processed ternary exciplex with 24% external quantum efficiency in organic light-emitting diode. *Mater Horiz* 2019;6:1425–32. <https://doi.org/10.1039/c9mh00373h>.
- [51] Shahnawaz S, Sudheendran Swayamprabha S, Nagar MR, Yadav RAK, Gull S, Dubey DK, et al. Hole-transporting materials for organic light-emitting diodes: An overview. *J Mater Chem C Mater* 2019;7:7144–58. <https://doi.org/10.1039/c9tc01712g>.
- [52] Sohn S, Hyun Koh B, Baek JY, Chan Byun H, Lee JH, Shin D-S, et al. Synthesis and characterization of diphenylamine derivative containing

- malononitrile for thermally activated delayed fluorescent emitter. *Dyes and Pigments* 2017;140:14–21. <https://doi.org/10.1016/J.DYEPIG.2017.01.010>.
- [53] Li G, Zheng J, Klimes K, Zhu ZQ, Wu J, Zhu H, et al. Novel Carbazole/Fluorene-Based Host Material for Stable and Efficient Phosphorescent OLEDs. *ACS Appl Mater Interfaces* 2019;11:40320–31. <https://doi.org/10.1021/acsami.9b13245>.
- [54] Piotrowicz M, Zakrzewski J, Métivier R, Brosseau A, Makal A, Woźniak K. Aerobic palladium(II)-catalyzed dehydrogenative heck reaction in the synthesis of pyrenyl fluorophores. A photophysical study of β -pyrenyl acrylates in solution and in the solid state. *Journal of Organic Chemistry* 2015;80:2573–81. <https://doi.org/10.1021/jo502619k>.
- [55] Wang Y, Zhang DH, Chen N, Zhi GY. Synthesis of benzyl cinnamate by enzymatic esterification of cinnamic acid. *Bioresour Technol* 2015;198:256–61. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.09.028>.
- [56] Ruan B, Tian Y, Zhou H, Wu J, Liu Z, Zhu C, et al. Synthesis, crystal structure and in vitro antibacterial activity of two novel silver(I) complexes. *J Organomet Chem* 2009;694:2883–7. <https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2009.04.020>.
- [57] Pawar HS, Wagh AS, Lali AM. Triethylamine: A potential N-base surrogate for pyridine in Knoevenagel condensation of aromatic aldehydes and malonic acid. *New Journal of Chemistry* 2016;40:4962–8. <https://doi.org/10.1039/c5nj03125g>.
- [58] Kim JS, Lee YT, Lee KH, Myeong IS, Kang JC, Jung C, et al. Stereoselective Chirality Extension of syn,anti- and syn,syn-Oxazine and Stereochemical Analysis of Chiral 1,3-Oxazines: Stereoselective Total Syntheses of (+)-1-

- Deoxygalactonojirimycin and (-)-1-Deoxygulonojirimycin. *Journal of Organic Chemistry* 2016;81:7432–8. <https://doi.org/10.1021/acs.joc.6b01079>.
- [59] Can M, Havare AK, Aydin H, Yagmurcukardes N, Demic S, Icli S, et al. Electrical properties of SAM-modified ITO surface using aromatic small molecules with double bond carboxylic acid groups for OLED applications. *Appl Surf Sci* 2014;314:1082–6. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.05.181>.
- [60] Yu Y, Xie X, Zhang G, Ding C, Zhao Y. Iron(III)/TEMPO-Catalyzed Synthesis of 2,5-Disubstituted 1,3,4-Oxadiazoles by Oxidative Cyclization under Mild Conditions. *Synlett* 2017;28:1373–7. <https://doi.org/10.1055/s-0036-1588747>.
- [61] Liu Z, Tang Z, Liu A, Meng G, Yuan X, Tang H, et al. Structure effect of carbazole-oxadiazole based organic small molecule hosts on the solution-processed phosphorescent OLEDs performance. *J Lumin* 2018;195:31–9. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2017.11.004>.
- [62] Zhang L, Xia Y, Li M, Li D, Hou R. Synthesis, photophysical and electrochemical properties of symmetric silicon-linked coumarin-oxadiazole derivatives. *Tetrahedron* 2016;72:7438–42. <https://doi.org/10.1016/j.tet.2016.09.033>.
- [63] Hong G, Gan X, Leonhardt C, Zhang Z, Seibert J, Busch JM, et al. A Brief History of OLEDs—Emitter Development and Industry Milestones. *Advanced Materials* 2021;33. <https://doi.org/10.1002/adma.202005630>.
- [64] Kang S, Huh JS, Kim JJ, Park J. Highly efficient deep-blue fluorescence OLEDs with excellent charge balance based on phenanthro[9,10-d]oxazole-anthracene derivatives. *J Mater Chem C Mater* 2020;8:11168–76. <https://doi.org/10.1039/D0TC01811B>.

- [65] Choy WCH, Hui KN, Liang YJ, Tong KL, So SK, Leung LM, et al. Oxadiazole-Triphenylamine derivatives for OLEDs. *Organic Light-Emitting Materials and Devices IX 2005*;5937:59371L. <https://doi.org/10.1117/12.616721>.
- [66] Patil V, Padalkar VS, Sekar N, Patil S V., Rajput J. Synthesis of 2-methyl-5-(5-phenyl substituted-1,3,4 oxadiazole-2-yl) quinazolin-4-one fluorescent brightening agent: Computational and experimental comparison of photophysical structure. *J Mol Struct* 2019;1182:150–7. <https://doi.org/10.1016/J.MOLSTRUC.2019.01.039>.
- [67] Lin KT, Lai CK. Phase crossover in columnar tris-(1,3,4-oxadiazoles) with pendant quinoxalines. *Tetrahedron* 2016;72:7579–88. <https://doi.org/10.1016/j.tet.2016.10.003>.
- [68] Matta A, Bahadur V, Taniike T, Van der Eycken J, Singh BK. Synthesis, characterisation and photophysical studies of oxadiazolyl coumarin: A new class of blue light emitting fluorescent dyes. *Dyes and Pigments* 2017;140:250–60. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2017.01.050>.
- [69] Zhao XH, Wang JY, Wu JX, Li Y, Zou GD, Xie G, et al. Solution-processible 1,3,4-oxadiazole/spiro[fluorene-9,9'-xanthene] hybrid as efficient host for green thermally activated delayed fluorescence devices. *Dyes and Pigments* 2019;166:168–73. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2019.03.015>.
- [70] José A, Maldonado L, Luis A, Lozano A. Development of efficient OLEDs based on low molecular weight molecules by using evaporated cathodes under 2 atmosphere 2016.
- [71] Aztatzi-Mendoza MA, Sofia Ortega-Villarreal A, López I, Espinosa Roa A, López-Cortina S, Bernal W, et al. Synthesis, characterization, optical

- properties, and solvatochromism of highly fluorescent benzotriazolyl vinyl aniline based D- π -A fluorophores. *J Photochem Photobiol A Chem* 2024;449:115400. <https://doi.org/10.1016/J.JPHOTOCHEM.2023.115400>.
- [72] Hernández-Fernández E, Fernández-Zertuche M, García-Barradas O, Muñoz-Muñiz O, Ordóñez M. Practical and efficient synthesis of (E)- α,β -unsaturated amides bearing (S)- α -methylbenzylamine from 2-phosphonamides via Horner-Wadsworth-Emmons reaction. *Synlett* 2006;47:440–4. <https://doi.org/10.1055/s-2006-926265>.
- [73] Chen QY, Kong L, Tian YP, Xu XY, Yang LM, Zhang G Bin, et al. The self-aggregation of fluorophore-triphenylamine nanostructures with tunable luminescent properties: The effect of acidity and rare earth ions. *RSC Adv* 2014;4:18981–8. <https://doi.org/10.1039/c3ra47893a>.
- [74] Braveenth R, Chai KY. Triazine-acceptor-based green thermally activated delayed fluorescence materials for organic light-emitting diodes. *Materials* 2019;12. <https://doi.org/10.3390/ma12162646>.
- [75] Li SW, Yu CH, Ko CL, Chatterjee T, Hung WY, Wong KT. Cyanopyrimidine-Carbazole Hybrid Host Materials for High-Efficiency and Low-Efficiency Roll-Off TADF OLEDs. *ACS Appl Mater Interfaces* 2018;10:12930–6. <https://doi.org/10.1021/acsami.8b02766>.
- [76] Huang T, Jiang W, Duan L. Recent progress in solution processable TADF materials for organic light-emitting diodes. *J Mater Chem C Mater* 2018;6:5577–96. <https://doi.org/10.1039/c8tc01139g>.
- [77] Thelakkat M, Schmidt HW. Low Molecular Weight and Polymeric Heterocyclics as Electron Transport/ Hole-blocking Materials in Organic Light-

emitting Diodes. Polym Adv Technol 1998;9:429–42.

[https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1099-1581\(199807\)9:7<429::AID-](https://doi.org/10.1002/(SICI)1099-1581(199807)9:7<429::AID-PAT798>3.0.CO;2-E)

[PAT798>3.0.CO;2-E](https://doi.org/10.1002/(SICI)1099-1581(199807)9:7<429::AID-PAT798>3.0.CO;2-E).

- [78] Dumur F, Goubard F. Triphenylamines and 1,3,4-oxadiazoles: A versatile combination for controlling the charge balance in organic electronics. *New Journal of Chemistry* 2014;38:2204–24. <https://doi.org/10.1039/c3nj01537h>.