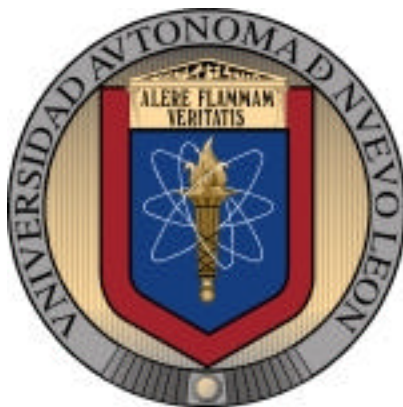


**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN**

**FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA**

**DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSTGRADO**



**NUEVOS MATERIALES ORGÁNICOS LUMINISCENTES  
VIA CONDENSACIÓN ALDÓLICA**

**POR:**

**ING. ROBERTO CARLOS CABRIALES GOMEZ**

**TESIS**

**EN OPCIÓN AL GRADO DE MAESTRO EN CIENCIAS DE LA  
INGENIERÍA MECÁNICA CON ESPECIALIDAD EN MATERIALES**

**CIUDAD UNIVERSITARIA**

**OCTUBRE DE 2003**

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN**

**FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA**

**DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSTGRADO**



**NUEVOS MATERIALES ORGÁNICOS LUMINISCENTES  
VIA CONDENSACIÓN ALDÓLICA**

**POR:**

**ING. ROBERTO CARLOS CABRIALES GÓMEZ**

**TESIS**

**EN OPCIÓN AL GRADO DE MAESTRO EN CIENCIAS DE LA  
INGENIERÍA MECÁNICA CON ESPECIALIDAD EN MATERIALES**

**CIUDAD UNIVERSITARIA**

**OCTUBRE DE 2003**

Universidad Autónoma de Nuevo León  
Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica  
División de Estudios de Postgrado

Los miembros del Comité de Tesis recomendamos que la tesis "**NUEVOS MATERIALES ORGÁNICOS LUMINISCENTES VIA CONDENSACIÓN ALDÓLICA**" realizada por el alumno Roberto Carlos Cabriales Gómez, matrícula 892085, sea aceptada para su defensa como opción al grado de Maestro en Ciencias de la Ingeniería Mecánica con Especialidad en Materiales.

El Comité de Tesis

Dr. Virgilio A. González González

Asesor

Dra. Ivana Moggio

Co-Asesor

Dr. Carlos A. Guerrero Salazar

Revisor

Dr. G. Alan Castillo Rodríguez

Subdirector

División de Estudios de Postgrado

## ***DEDICATORIAS***

*Quiero dedicarle esta tesis a Diana Cobos Zaleta mi prometida, la persona más adorable e inteligente que he conocido, que siempre me apoyó en mis momentos difíciles, a quien debo mi felicidad. Te amo.*

*A mis padres Sr. Carlos Cabriales y Sra. Araceli Gómez, que con ese apoyo que a su modo y posibilidades me han dado.*

## RECONOCIMIENTOS

A CONACYT por su apoyo económico, como institución dedicada al avance científico de nuestro país.

Al C.I.Q.A. por su apoyo teórico y técnico que me ayudo a salir adelante en la elaboración de esta tesis tanto para la institución como para el personal que labora ahí.

A mi asesor del Dr. Virgilio González González a quien considero un amigo más que solo un maestro.

Un reconocimiento muy especial a mi co-asesora la Dra. Ivana Moggio y al Dr. Eduardo Arias quienes me apoyaron desde el C.I.Q.A. y quienes sabiendo que yo no tenía una formación de químico me aceptaron y me apoyaron de manera admirable.

## RESUMEN

Desde el descubrimiento en los años 70 que algunos polímeros (e.g. los polímeros conjugados) podían presentar propiedades de materiales semiconductores, se abrieron nuevas áreas de investigación que abarcan desde la ciencia básica hasta las aplicaciones tecnológicas antes dominio exclusivo de los materiales inorgánicos. La aplicación de más relevancia, se ha centrado en la fabricación de pantallas o “displays”. Esto no es de sorprenderse, ya que las propiedades luminiscentes de algunos polímeros y oligómeros conjugados son excepcionales. Nuestra contribución en el área concierne la síntesis de dos nuevas macromoléculas conjugadas, fluorescentes, obtenidas por primera vez mediante la ruta de síntesis de la condensación aldólica cruzada entre el tereftaldehído y la acetona; este primer producto resulto poco soluble condición frecuente en los polímeros conjugados, así que se probó reemplazando el tereftaldehído con un tereftaldehído sustituido el llamado 2,5-bis(octyloxy)tereftaldehído. La condensación aldólica cruzada entre este tereftaldehído sustituido y la acetona resultó en un oligómero altamente conjugado con una excelente solubilidad en solventes comunes e intensa fluorescencia. En esta tesis se presenta la síntesis de ambas macromoléculas además de los resultados de su caracterización tanto en solución como en película, los resultados indican que este material es un candidato potencial para la construcción de diodos electroluminiscentes.

Ing. Roberto Carlos Cabriales Gómez

## TABLA DE CONTENIDO

TABLA DE CONTENIDO .....	1
CAPITULO 1. INTRODUCCIÓN.....	3
1.1. Justificación.....	3
CAPITULO 2. ANTECEDENTES Y FUNDAMENTOS.....	7
2.1. Conductividad eléctrica .....	7
2.2. Teoría de bandas y diodos semiconductores.....	8
2.3. Los polímeros conjugados como polímeros conductores .....	11
2.4. Electroluminiscencia en materiales orgánicos .....	15
2.5. Diodos electroluminiscentes orgánicos .....	17
2.6. Deposición de nanopelículas orgánicas.....	18
2.7. Estado del arte .....	22
2.8. Hipótesis .....	23
2.9. Objetivo .....	25
CAPITULO 3. EXPERIMENTACIÓN .....	26
3.1. Materiales utilizados .....	26
3.2. Condensación aldólica entre acetona y tereftaldehído. ....	26
3.3. Condensación aldólica entre acetona y 2,5-bis(octyloxy)tereftaldehído .....	27
3.4. Caracterización.....	28
3.5. Películas .....	29
CAPITULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	31
4.1. Condensación aldólica entre acetona y tereftaldehído. ....	31
4.1.1. <sup>1</sup> H-RMN .....	32
4.1.2. Espectroscopía de Infrarrojo .....	33
4.1.3. Espectroscopía UV-Visible y de Fluorescencia .....	33
4.1.4. Conclusiones. ....	35
4.2. Condensación aldólica entre acetona y 2,5-bis(octyloxy)tereftaldehído .....	35
4.2.1. <sup>1</sup> H-RMN .....	36
4.2.2. Espectroscopía de Infrarrojo (IR).....	41

4.2.3. Análisis por Cromatografía de Permeación de Gel (GPC) .....	42
4.2.4. Espectroscopía UV-Visible (UV-Vis) y de Fluorescencia en solución .....	46
4.2.5. Nanopelículas de M2R (heptámero). .....	48
4.2.6. Conclusiones. ....	52
CAPITULO 5. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES .....	53
REFERENCIAS .....	56
GLOSARIO DE TÉRMINOS .....	59
LISTADO DE FIGURAS .....	61
APÉNDICES .....	66
Apéndice A.	
Aplicaciones potenciales para los materiales orgánicos luminiscentes .....	66
Apéndice B.	
Técnicas de caracterización.....	67
B1. Espectroscopía $^1\text{H-RMN}^{21}$ .....	67
B2. Espectroscopía infrarroja <sup>21</sup> .....	68
B3. Espectroscopía UV-Vis <sup>25</sup> .....	69
B4. Espectroscopía de fluorescencia molecular <sup>25</sup> .....	71
B5. Cromatografía de Permeación en Gel (GPC) .....	71
B6. Microscopía de fuerza atómica .....	73
Apéndice C.	
Análisis del mercado de OLED's en aplicaciones comerciales .....	76
Apéndice D.	
Evolución de las diferentes tecnologías en pantallas (displays) .....	77
Apéndice E.	
Pantalla monocromática utilizando polímeros luminiscentes .....	78
ÍNDICE .....	79



# CAPITULO 1. INTRODUCCIÓN

## 1.1. Justificación

Los polímeros y oligómeros conjugados presentan una elevada deslocalización de electrones  $\pi$  en su cadena principal que les imparte propiedades electrónicas y ópticas inusuales que pueden aprovecharse en la construcción de dispositivos electroluminiscentes<sup>1</sup>, de óptica no lineal<sup>2</sup> y de reconocimiento molecular como los biosensores<sup>3</sup>. Los sistemas conjugados- $\pi$  combinan en verdad las propiedades de los materiales semiconductores cristalinos inorgánicos (Germanio, Silicio, Galio) con la ventaja que tienen los plásticos de poder ser moldeados y procesados para recubrir grandes superficies<sup>4</sup>, hecho que permite la fabricación de paneles luminosos a bajos precios y útiles en la fabricación de pantallas de computadora, de televisión, etc.

El origen del estudio de la electroluminiscencia en materiales orgánicos se remonta a la década de los 60's, cuando M. Pope y colaboradores<sup>5</sup> observaron por primera vez que monocristales de antraceno (Figura 1) emitían una luz azul brillante al aplicarles un campo eléctrico.

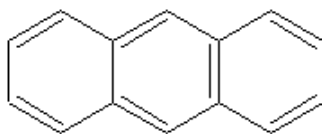
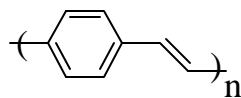


Figura 1. Fórmula química del antraceno.

Este fenómeno dio origen al desarrollo de dispositivos emisores de luz. Si bien estos dispositivos despertaron un gran interés entre científicos e industriales, la dificultad de obtener monocristales y el empleo de voltajes relativamente altos, limitaron la aplicación práctica de los materiales orgánicos en diodos electroluminiscentes.

Fue a principios de los años 90's que J. H. Burroughes y un grupo de investigadores de Cambridge<sup>1</sup>, demostró que películas nanométricas de polímeros conjugados del tipo

poli(*para*-fenileno vinileno) (PFV) (Figura 2) eran excelentes materiales electroluminiscentes.



PFV

Figura 2. Fórmula química del poli(*para*-fenileno vinilideno).

Desde entonces se han reportado muchos trabajos en el diseño y síntesis de nuevos polímeros y oligómeros conjugados así como en el estudio de sus propiedades ópticas y optoelectrónicas hasta el desarrollo de dispositivos.

El fuerte impacto que están teniendo estos materiales en el ámbito científico y tecnológico es tal que el Premio Nobel de química del año 2000 fue otorgado a los investigadores Heeger- MacDiarmid- Shirakawa (Figura 3) quienes han dedicado su trabajo de investigación al estudio de las propiedades semiconductoras en polímeros conjugados.



Figura 3. De izquierda a la derecha. Profs. A. J. Heeger (Universidad de California, USA), A.G. MacDiarmid (Universidad de Pennsylvania, USA) y H. Shirakawa (Universidad de Tsukuba, Japon). (ESI Special Topics, Julio 2001).

Hasta ahora, las aplicaciones comerciales importantes que involucran a los materiales orgánicos como elementos en la optoelectrónica han sido en la xerografía, específicamente en las fotocopiadoras, las cuales emplean el poli(vinil carbazol), o bien cabe señalar que Pioneer Electronics fue la primera compañía en introducir en 1998 una pantalla monocromática para automóviles fabricada a partir de nanopelículas orgánicas. A raíz de este suceso, diferentes compañías como la Philips, la Seiko y la Dupont han

venido fabricando prototipos de pantallas, basándose en las técnicas desarrolladas para la construcción de pantallas de cristales líquidos (Figura 4).



Figura 4. Pantalla monocromática orgánica. [www.dupont.com/displays/oled/html/news.htm](http://www.dupont.com/displays/oled/html/news.htm)  
Copyright© 2001 E.I. du Pont de Nemours and Company. All rights reserved.

Efectivamente, de acuerdo a un análisis de mercado realizado por la firma de investigación llamada DisplaySearch (<http://www.displaysearch.com/index.html>) y reportada en la Figura 5, el mercado de pantallas planas (FPD) fue uno de los de mayor crecimiento en la electrónica en el año 2002 con un crecimiento en embarques de 31%, y es potencialmente el más atractivo para aplicaciones de OLED (Organic L.E.D.).

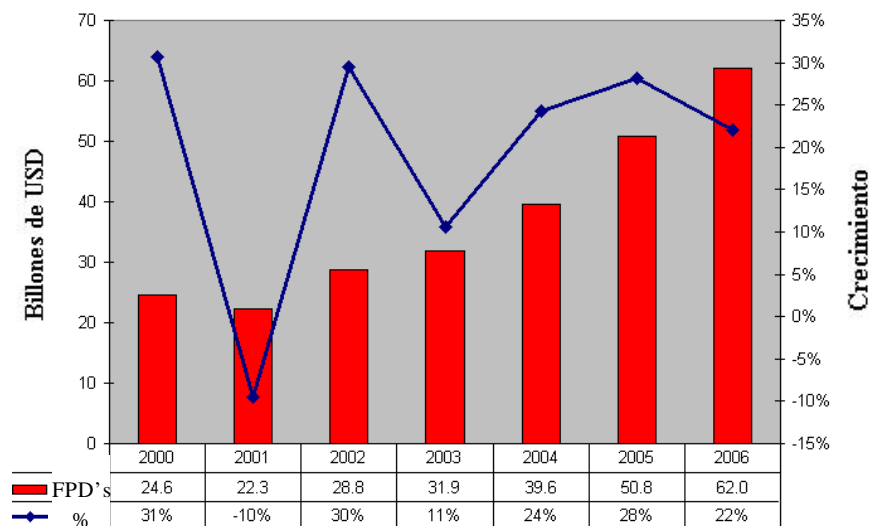


Figura 5. Crecimiento del mercado de FPD's en los últimos tres años y calculado hasta el 2006. (<http://www.semi.org/web/wsemi.nsf/url/023wup>).

Actualmente el mercado está aún dominado por las pantallas de cristal líquido LCD (*Liquid Crystal Display*), sin embargo la nueva tecnología de OLED's está emergiendo como una alternativa viable y competitiva con la de LCD debido a la gran cantidad de ventajas que presentan los OLED's con respecto a los LCD y que se resumen en la Figura 6.

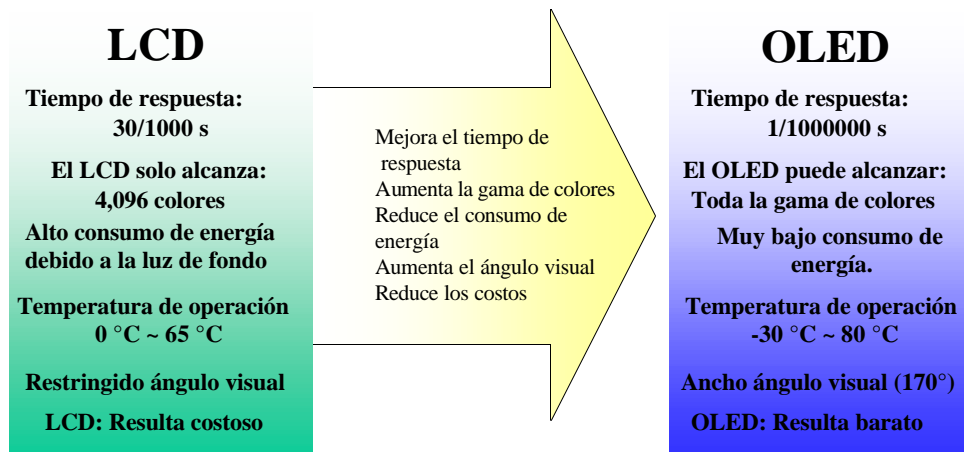


Figura 6. Propiedades de una pantalla de tipo LCD contra una de OLED.

Estas ventajas son tan importantes que el tamaño del mercado de OLED's calculado para los próximos años es aproximadamente de \$5.2 billones de USD, para el 2005 (Figura 7a), con una rapidez de crecimiento del 170% (Figura 7b).

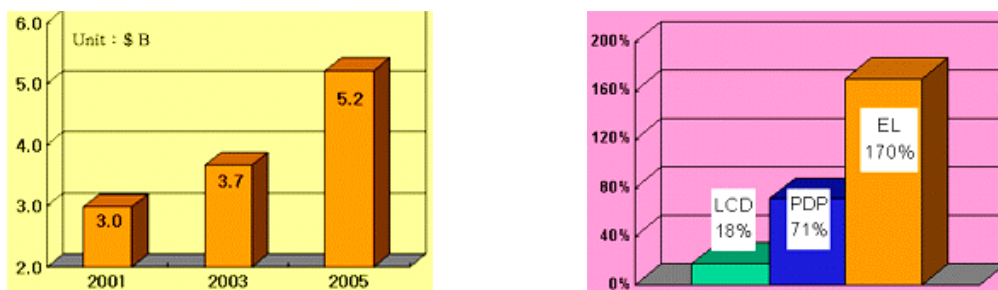


Figura 7. a) Tamaño del mercado de OLED's calculado hasta el 2005. b) Comparación entre tasas de crecimiento de mercado calculadas para la tecnología de cristal líquido (LCD), de televisores de alto impacto (PDP) y de diodos electroluminiscentes orgánicos (OLED).  
<http://www.eliatech.com/en/technology.html>.

Ahora bien, las aplicaciones de OLED's no se limitan a las pantallas planas. En la Figura 8 se reporta a título de ejemplo otra aplicación de un OLED's en una cámara digital (producto Kodak).



Figura 8. Primera cámara digital que utiliza una matriz activa de OLED.  
<http://www.kodak.com/US/en/corp/display/LS633jhtml>.

## CAPITULO 2. ANTECEDENTES Y FUNDAMENTOS

### 2.1. Conductividad eléctrica

Partiendo de la ley de Ohm:

$$V=RI \tag{1}$$

donde  $V$  es el voltaje aplicado para producir una corriente  $I$  que circula a través de un material de resistencia  $R$ , se puede definir a la *conductancia* como el recíproco de la resistencia eléctrica ( $R^{-1}$ ), medida en  $\Omega^{-1}$  o Siemens (S). En un material ohmico la resistencia es proporcional a la longitud del material  $l$  e inversamente proporcional a su sección transversal  $A$ :

$$R=\rho l /A \tag{2}$$

donde  $\rho$  es la *resistividad* (en  $\Omega \cdot m$ ). El inverso de la resistividad se denomina *conductividad* ( $\sigma$ ) la cual es medida en S/m. Los rangos de conductividad para materiales aislantes, semiconductores y conductores se muestran en la Figura 9<sup>6</sup>.

La conductividad depende de la densidad de portadores de carga (número de electrones  $n$ ) y de su movilidad dentro del material ( $\mu$ )<sup>7</sup>:

$$\sigma=n\mu e \tag{3}$$

donde  $e$  es la carga del electrón.

En el caso de materiales semiconductores, es necesario considerar la contribución que corresponde a los portadores de carga positivos o huecos:

$$\sigma = e(n\mu_n + p\mu_p) \quad (4)$$

donde  $p$  es la densidad de carga de los huecos y,  $\mu_n$  y  $\mu_p$ , son las movilidades de electrones y huecos, respectivamente.

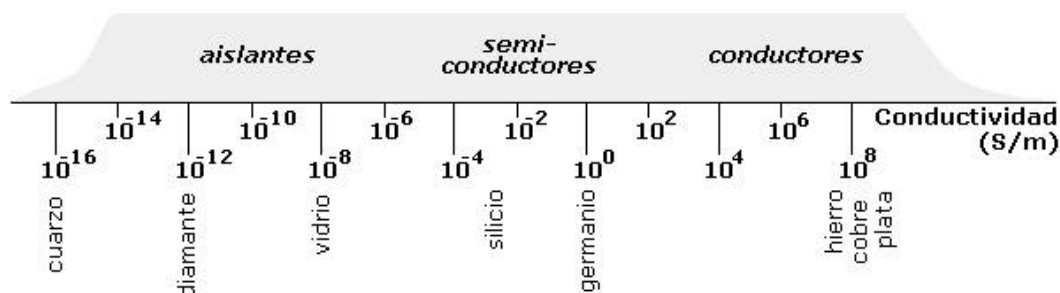


Figura 9. Rangos de conductividad para materiales aislantes, semiconductores y conductores.

## 2.2. Teoría de bandas y diodos semiconductores

Los electrones en un material pueden ocupar un número discreto de niveles de energía, por lo que sólo pueden tener energías que caen dentro de las bandas permitidas. La banda de energía en la que los electrones de valencia se mueven sin problemas se denomina *banda de valencia*. Los electrones que pueden moverse libremente y que conducen corriente, se pueden desplazar hacia la *banda de conducción*. En los materiales conductores, las bandas de valencia y de conducción se traslapan mientras que en los aislantes se encuentran muy separadas (Figura 10). El traslape de bandas en los conductores facilita el movimiento de los electrones hacia la banda de conducción, mientras que la separación entre bandas en los aislantes hace casi imposible que los electrones se desplacen a la banda de conducción.

Un semiconductor es un material que posee una estructura de bandas en la cual, la banda de valencia y la banda de conducción, se encuentran separadas por una región “angosta” de energías prohibidas denominada *brecha energética* o *banda gap* ( $E_g$ ).

Debido a que la banda gap es relativamente pequeña, los electrones pueden desplazarse con cierta facilidad hacia la banda de conducción.

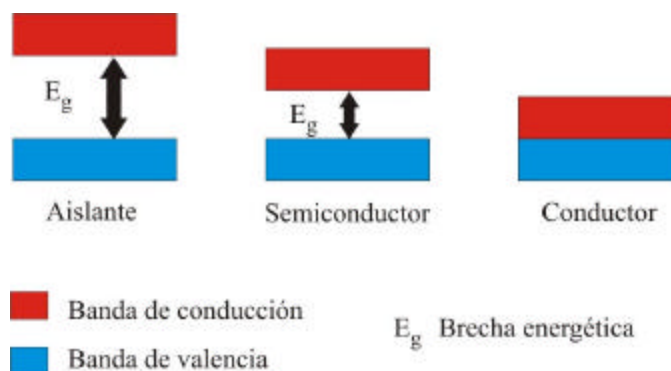


Figura 10. Esquema de las bandas de valencia, de conducción y de energía (brecha energética o banda gap), para materiales aislantes, semiconductores y conductores.

Un material en estado sólido que por naturaleza es un aislante, puede transformarse en un material *semiconductor extrínseco* agregando imperfecciones o impurezas a su estructura. Dicho proceso se denomina *dopaje*. En el caso de que un material sea dopado con otro que posea un mayor número de electrones de valencia, el resultado es un *semiconductor tipo-n* (Figura 11-a), en el cual, la corriente eléctrica es transportada por cargas negativas (electrones) debido a que los electrones extra (no apareados) pueden moverse libremente.

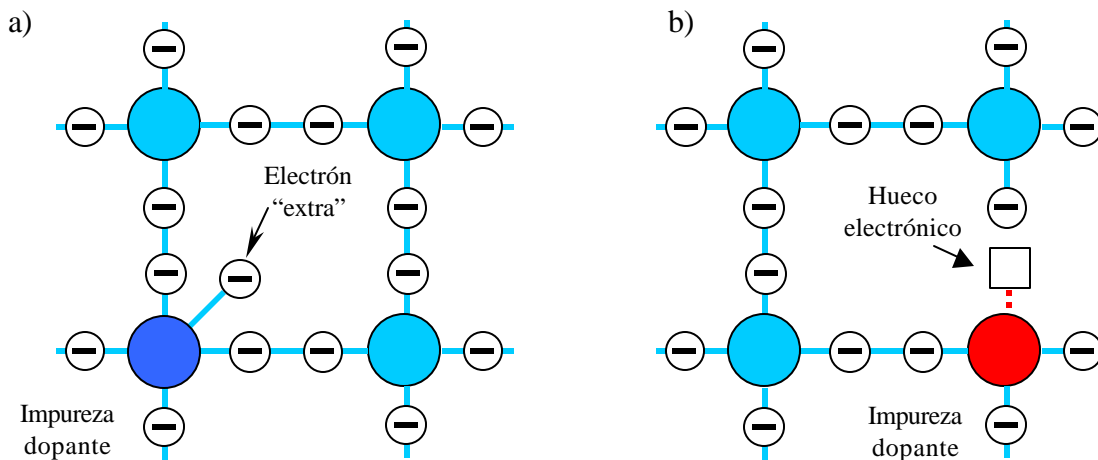


Figura 11. Semiconductor tipo-n (a), donde un átomo dopante se une a la estructura y dona un electrón "extra", y un semiconductor tipo-p (b), donde la ausencia de un electrón de valencia produce un hueco electrónico.

Por otro lado, si el material es dopado con átomos que posean un número menor de electrones de valencia, se obtiene un *semiconductor tipo-p*, en el cual, la corriente es transportada por vacancias electrónicas o *huecos* con carga positiva (Figura 11-b). En este caso, cuando los electrones vecinos son atraídos por un potencial positivo (hueco) los electrones cercanos a estos pueden desplazarse y llenar los espacios vacíos, de tal forma que cada vez que un electrón se mueve en un sentido, los huecos se mueven en sentido opuesto. Como las cargas positivas (huecos) y negativas (electrones) se desplazan en forma opuesta, esto equivale a decir que el flujo de corriente se debe al “movimiento” de huecos<sup>8</sup>.

Cuando se lleva a cabo la combinación de dos semiconductores, uno tipo-p y otro tipo-n (unión pn), y el sistema se conecta a una fuente de voltaje (la terminal positiva al semiconductor tipo-p y la terminal negativa al semiconductor tipo-n), los electrones de los átomos dopantes son atraídos al potencial positivo mientras que los huecos fluyen en sentido opuesto dirigiéndose al potencial negativo. Este tipo de conexión se le denomina como *polarización directa* o de *conducción* y al dispositivo se le conoce como *diodo semiconductor*<sup>6,7</sup>.

Un diodo semiconductor presenta la característica de que no satisface la ley de Ohm como lo haría un material conductor (Figura 12). En el caso del diodo, la intensidad de corriente generalmente se incrementa exponencialmente en función del voltaje aplicado, esto debido a las fuerzas eléctricas que hay que vencer para que el flujo de corriente ocurra. Cada diodo posee una curva característica, la cual depende de los materiales empleados para su construcción y su orden atómico<sup>7</sup>.

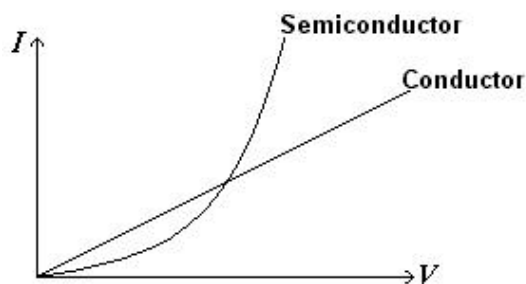


Figura 12. Intensidad de corriente ( $I$ ) en función del voltaje aplicado ( $V$ ) para un material conductor y un material semiconductor.



Una de las aplicaciones para un diodo semiconductor es su empleo como un *diodo emisor de luz* (del inglés *light emitting diode, LED*), el cual es un dispositivo que emite luz como consecuencia de una corriente eléctrica que fluye a través de él. Este tipo de diodos opera con polarización directa en un arreglo tipo pn, en donde algunos de los electrones y huecos se combinan para formar pares electrón-hueco. En este caso, la energía de los electrones y huecos recombinados se libera en forma de fotones. Algunos materiales inorgánicos empleados para la elaboración de LEDs son: arseniuro de galio, arseniuro de fósforo y fósforo de galio. Los dos primeros emiten luz visible y el último luz infrarroja<sup>6</sup>.

### **2.3. Los polímeros conjugados como polímeros conductores**

La mayoría de los polímeros se comportan en estado “normal” como materiales aislantes, con valores de conductividad en el orden de  $10^{-10}$  S/m. Como se mencionó anteriormente, la conductividad eléctrica depende de la concentración de portadores de carga y de su movilidad. Por consiguiente, el carácter aislante exhibido por los polímeros conjugados en estado normal, se atribuye a la baja concentración de tales portadores de carga<sup>8</sup>.

Los polímeros conjugados presentan un esqueleto rígido constituido por simples, dobles o triples enlaces alternados. El solapamiento de los orbitales  $\pi$  de enlace y  $\pi$  de anti-enlace, permite obtener una deslocalización continua de electrones a lo largo de la cadena. Así, estos materiales poseen bandas *gap* en el rango de 1 a 4 eV, permitiendo excitaciones ópticas estables y movilidad de portadores de carga. Estas propiedades los vuelven polímeros conductores o semiconductores. En Figura 13 se reportan las fórmulas químicas de algunos polímeros conjugados.

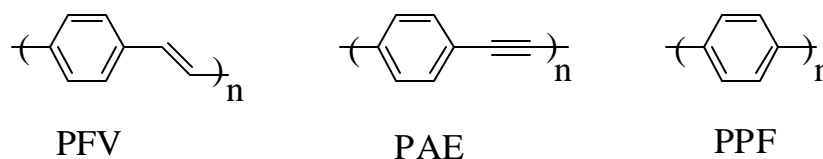


Figura 13. Algunos polímeros conjugados conductores. PFV: poli(*para*-fenileno vinilideno), PAE : poli(ariletinileno), PPF: poli(*para* fenileno).

El incremento de la densidad de portadores de carga se logra mediante un proceso de dopado de forma análoga a lo reportado en la Figura 11 , lo que implica la oxidación o reducción de los polímeros conjugados usando aceptores o donadores de electrones, respectivamente<sup>8, 9</sup>. En el primer caso, se remueve un electrón, creando un catión o hueco en la cadena, mientras que en el segundo caso, se añade un electrón creando un anión. Si la energía térmica es superior a la energía coulombica que mantiene unidos a un hueco y su ión-aceptor (anión) en la molécula, el hueco se desplazará por el polímero contribuyendo a su conductividad eléctrica.

Las cargas negativas suministradas por donadores de electrones llenan los orbitales moleculares desocupados de más baja energía de la banda de conducción (LUMO, *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*), mientras que los aceptores de electrones retiran dichas cargas de los orbitales moleculares ocupados de energía más elevada de la banda de valencia (HOMO, *Highest Occupied Molecular Orbital*) produciendo huecos que se pueden mover en la red. Dicho mecanismo es el responsable del carácter conductor en una molécula orgánica<sup>9</sup>.

Ahora bien, la diferencia entre el mecanismo de conducción en los semiconductores o conductores inorgánicos tradicionales con el de los polímeros conjugados reside en que la formación de las cargas (positivas o negativas) en un polímero conjugado se asocia a una deformación local de la geometría de la molécula. Para entender este fenómeno, consideramos primeramente el trans-poli(acetileno). El estado electrónico fundamental del trans-poli(acetileno) corresponde en realidad a dos estados con la misma energía, o estados *degenerados* siendo que el polímero esta constituido por enlaces del tipo simple y doble alternados y podemos imaginar de escribir la molécula con la alternancia de enlaces hacía la derecha (Figura 14-a) o bien a la izquierda (Figura 14-b) obteniendo dos

estructuras iguales del punto de vista energético. La carga añadida al esqueleto conjugado por efectos del dopaje, almacenada como un defecto radical, divide la cadena en dos sectores correspondientes a las estructuras *a* y *b* de igual energía (Figura 14-b), de modo que el defecto se puede desplazar en cualquier dirección sin cambiar la energía del esqueleto molecular. Este movimiento se describe matemáticamente como una “onda solitaria” denominada *solitón* (Figura 14-c).

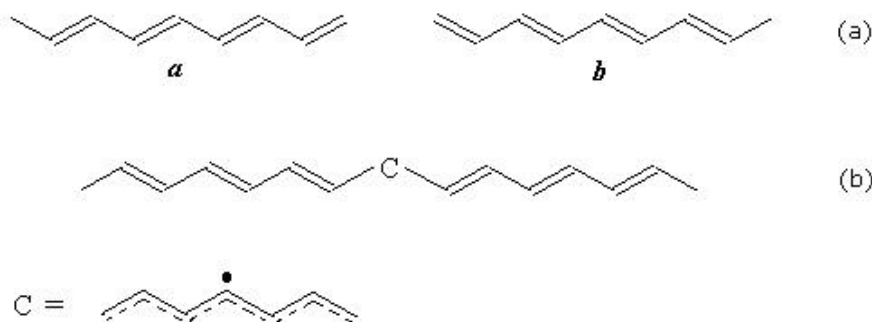


Figura 14. Esquema de estados degenerados de igual energía (a) en el trans-poli(acetileno). (b) polímero dopado, c= solitón (responsable de la conducción).

Los procesos de fotoexcitación también conducen a la generación de solitones neutros en polímeros con estados fundamentales degenerados y a excitones (los excitones se forman por la combinación de electrones y huecos a través de interacciones coulómbicas y son especies excitadas neutras) en sistemas con estados elementales no-degenerados altamente ordenados. La energía de solitones y la distorsión de los enlaces  $\pi$  (deformación de la molécula) ha sido estimada por métodos químico-cuánticos utilizando la teoría desarrollada por Hückel<sup>10a</sup>. De esta forma, los niveles de energía en un polímero altamente dopado (el nivel de dopante puede alcanzar en algunos casos hasta el 50% de la masa total) traslapan las bandas de valencia y de conducción originando un polímero conductor.

En polímeros con estados elementales no-degenerados (polipirrol, politiofeno, poli(*p*-fenileno), etc.) las )cargas introducidas a bajos niveles de dopado o por fotoexcitación, se almacenan como *polarones* o *bipolarones* cargados (Figura 15). Un polaron se puede definir como un radical (catión o anión), más una distorsión de la red polimérica alrededor de la carga. Los altos niveles de dopado originan redes de polarones o bandas parcialmente llenas de elevada conducción. De acuerdo con modelos teóricos, la

reacción exotérmica de dos polarones de la misma cadena forma un dicatión (o dianión) denominado *bipolarón*<sup>10b</sup>.

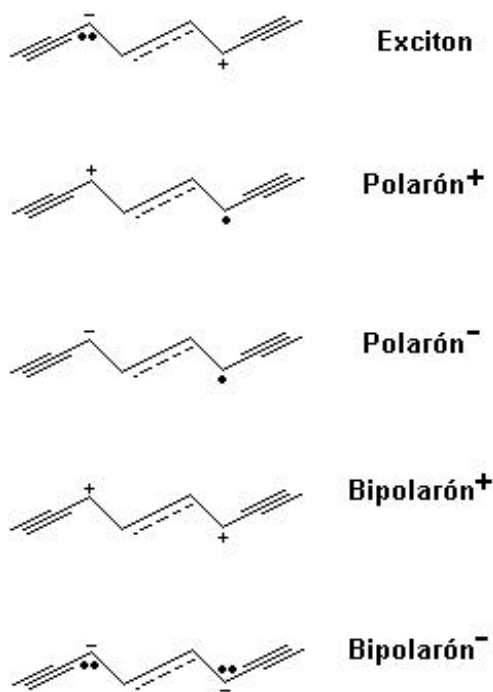


Figura 15. Estados energéticos excitados en polímeros conjugados. Se reporta como ejemplo el caso del poli(diacetileno).

La conductividad eléctrica en polímeros conductores se encuentra en función del orden molecular, es decir, depende directamente del grado de cristalinidad del material. Por ejemplo, el poliacetileno es un polímero semicristalino, por el contrario, el polipirrol es un polímero de muy bajo orden molecular. La conductividad elevada del poliacetileno altamente orientado indica que el transporte electrónico en este polímero ocurre por el salto de los portadores de carga entre cadenas del material. En el caso del polipirrol, modelos moleculares sugieren que podría formar ciclos de 10 unidades o bien espirales casi planares que facilitarían el transporte de cargas. En este sentido, la investigación en este campo se orienta a la obtención de polímeros con estructuras conjugadas susceptibles de alcanzar grandes niveles de orientación<sup>8, 9</sup>. En la Figura 16 se reportan las conductividades eléctricas típicas de algunos polímeros conjugados.

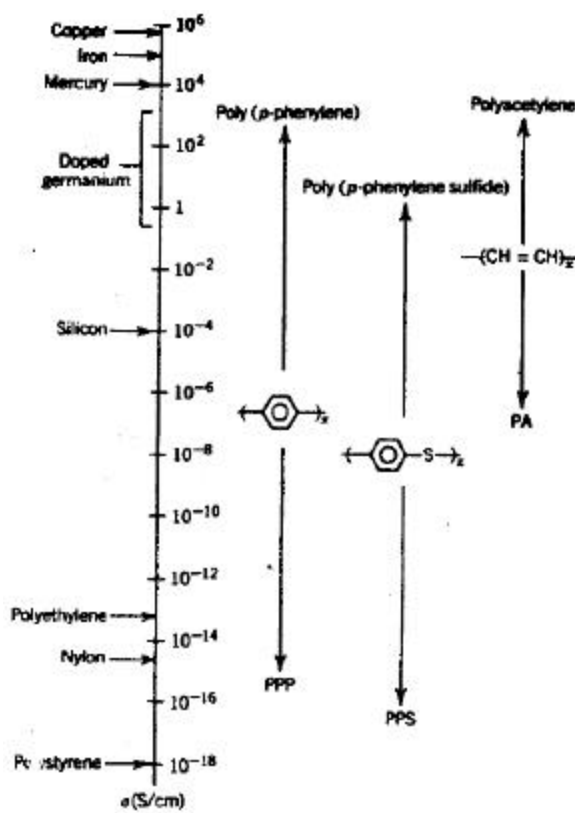


Figura 16. Rango de conductividad de algunos polímeros conjugados.

## 2.4. Electroluminiscencia en materiales orgánicos

La electroluminiscencia es un fenómeno que presenta la mayoría de los materiales inorgánicos semiconductores y, como se mencionó anteriormente, para los materiales orgánicos se observó por primera vez en el antraceno. Se ha reportado<sup>11</sup> que el proceso responsable de la respuesta electroluminiscente en los materiales orgánicos semiconductores requiere de la inyección de electrones y huecos al material (mediante electrodos), la captura de portadores de carga con la consecuente deformación de la molécula (recombinaciones electrón/hueco) y la redistribución de la carga eléctrica en la molécula que genera estados excitados o excitones (Figura 17).

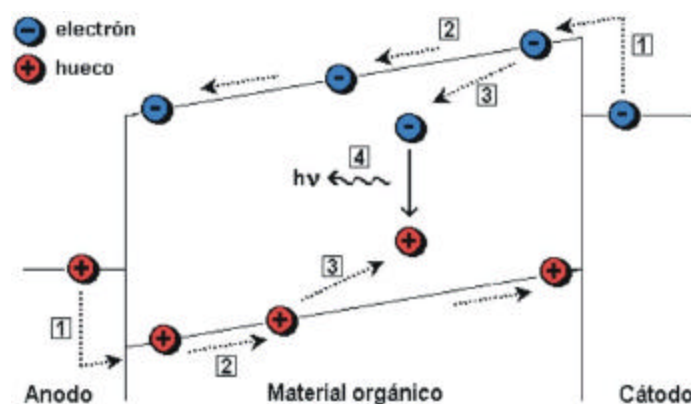


Figura 17. Etapas básicas del fenómeno de electroluminiscencia en materiales orgánicos  
 1) inyección de portadores de carga, 2) transporte de portadores de carga,  
 3) formación de excitones, 4) emisión de radiación electromagnética.

Las excitaciones en el material pueden inducirse por irradiación fotónica de alta energía o por la aplicación de una corriente eléctrica. La naturaleza de la deformación local de la molécula, de la consecuente redistribución de carga eléctrica y de la generación de especies excitadas, depende del tipo de polímero y del orden molecular (cristalinidad y pureza), de tal forma que en polímeros altamente ordenados la formación de excitones (responsables del fenómeno de electroluminiscencia) es más factible.

Los excitones pueden clasificarse como singletes, cuando los espines de los electrones en la molécula son opuestos ( $S = +1/2 - 1/2 = 0$ : Estado no-magnético), o como tripletes, cuando los espines son paralelos ( $S = +1/2 + 1/2 = 1$ : Estado paramagnético). El cambio en la geometría de la cadena (la cual puede ser aromática o quinoide) tiene el efecto de crear nuevos niveles electrónicos entre la banda de valencia y la banda de conducción. Dichos estados son altamente inestables, lo que provoca que el material regrese a su forma más estable o de mínima energía, desprendiendo en el proceso energía en forma de fotones. De esta forma, la fotoluminiscencia tiene lugar cuando los excitones singletes regresan a su estado fundamental. En el caso de los excitones tripletes, al regresar a su estado fundamental desprenden energía en forma de calor, lo que se ve reflejado en bajos rendimientos de fotoluminiscencia<sup>12</sup>.

## 2.5. Diodos electroluminiscentes orgánicos

Un dispositivo orgánico electroluminiscente (Figura 18) (OLED) cuenta con cuatro partes principales, teniendo cada una un rol bien específico; 1) un sustrato rígido que generalmente es vidrio o un polímero flexible como el poli(carbonato) o el poli(etilen tereftalato) , 2) un electrodo transparente y conductor del tipo ITO\* por el cual se inyectan huecos y el cual se polariza positivamente cuando el diodo se pone bajo tensión eléctrica, 3) una película nanométrica constituida del material orgánico semiconductor y finalmente 4) un electrodo que inyecta electrones, constituido normalmente por un metal (eg. magnesio, calcio o aluminio) que se deposita sobre la película emisora por evaporación a alto vacío. Las propiedades de procesamiento de los polímeros conjugados permite obtener diodos flexibles y con bajo costo de fabricación<sup>13</sup>.

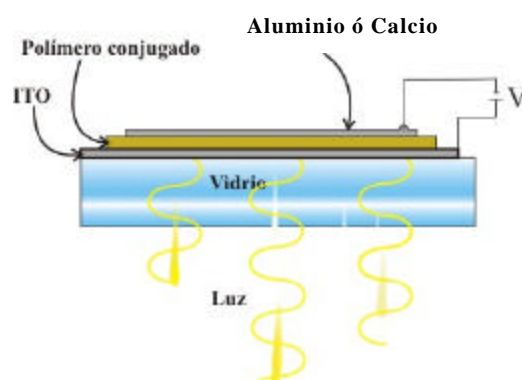


Figura 18. Esquema de un diodo electroluminiscente orgánico (OLED).

*Por otro lado, la longitud de onda de la emisión (color) depende del grado de conjugación/deslocalización, lo cual puede ser controlado por la modificación de la estructura química, lo que conlleva a la alteración de la energía de la banda gap HOMO-LUMO del polímero. La posibilidad de obtener propiedades de emisión específicas es particularmente atractiva en aplicaciones que involucren dispositivos emisores de luz, considerando también, los bajos costos de procesamiento a través de técnicas relativamente simples<sup>8, 12</sup>.*

---

\* El ITO (por sus siglas en inglés “Indium-Tin-Oxide”) es un óxido mixto de indio y estaño que se obtiene sinterizando  $\text{In}_2\text{O}_3$  en 90% y  $\text{SnO}_2$  en 10% a una temperatura de 1500 °C, a alta presión. Actualmente es muy usado en la fabricación de pantallas de cristal líquido (LCD). Información obtenida de <http://www.destru.com> “Indium Tin Oxide Thin Film Materials”

## 2.6. Deposición de nanopelículas orgánicas

La construcción de un dispositivo electroluminiscente exige la elaboración de películas delgadas con espesor menor de 100 nm (nanopelículas) y con buena calidad óptica (i.e. homogeneidad y baja rugosidad en toda la superficie de la muestra). Entre las técnicas más utilizadas para obtener estas películas se encuentran: recubrimiento por centrifugado (spin-coating), evaporación a alto vacío, técnica de Langmuir-Blodgett y autoensamblaje (self-assembly)<sup>14</sup>.

Recubrimiento por centrifugado. Es una técnica relativamente sencilla y rápida, la cual se basa en el empleo de una fuerza centrífuga para la formación de una película sobre un sustrato (Figura 19). Se emplea con materiales orgánicos solubles e involucra los siguientes pasos: la depositación de la solución orgánica sobre la superficie del sustrato (el cual es fijado al soporte del dispositivo por vacío), el esparcimiento de la solución a bajas revoluciones por minuto (rpm) y la formación de la película por centrifugación. La evaporación del solvente, inducida por la fuerza centrífuga, permite obtener películas en gran medida isotrópicas. La morfología superficial de la película depende del tipo y cantidad del solvente agregado a la solución, además de la velocidad de rotación empleada.

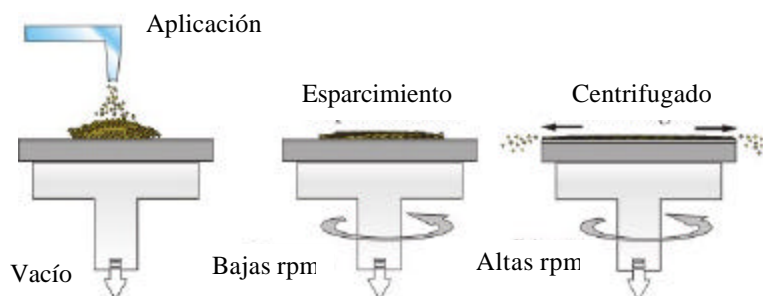


Figura 19. Esquema secuencial de la técnica de recubrimiento por centrifugado.

Evaporación a alto vacío. Consiste en la evaporación de moléculas, las cuales son depositadas por condensación sobre el sustrato que se encuentra a una menor temperatura que el material (Figura 20) esta técnica se emplea comúnmente para la depositación de películas de materiales inorgánicos, metales, aleaciones y compuestos



orgánicos de bajo peso molecular. En el caso de la elaboración de LED's, se usa principalmente para la deposición del cátodo sobre el material fotoluminiscente.

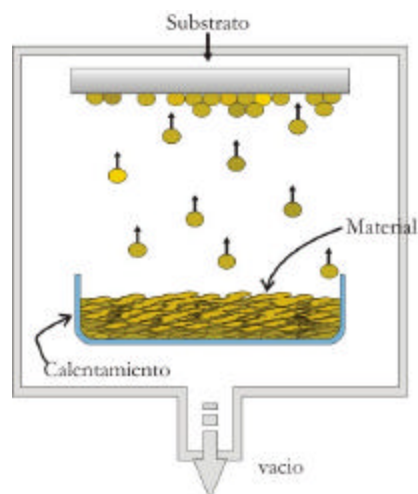


Figura 20. Esquema del proceso de evaporación a alto vacío.

Langmuir-Blodgett. La base para la elaboración de películas por esta técnica consiste, inicialmente, en la deposición de un compuesto anfifílico (previamente disuelto en un solvente volátil y no miscible con el agua) sobre una interfase de agua. Posteriormente, cuando el solvente se ha evaporado, las moléculas orgánicas son “comprimidas” para formar una película y esta es transferida al substrato. Se pueden obtener cuatro tipos de conformaciones multicapa (Figura 21), dependiendo de las interacciones entre las partes polar y no-polar de las moléculas, y de la naturaleza del enlace entre la primera capa y la superficie del sustrato. Con ello, es posible elaborar películas con diferente naturaleza fisicoquímica, por ejemplo: donadoras o receptoras de electrones, aislantes, o bien, emisoras de luz en diferentes longitudes de onda.

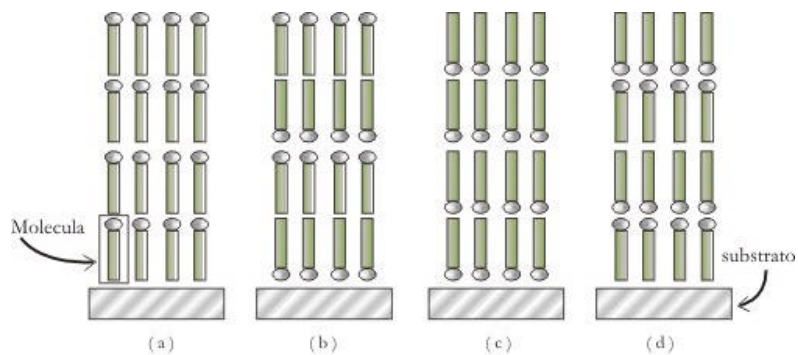


Figura 21. Conformaciones posibles por la técnica de Langmuir-Blodgett.  
 ( a ) deposición tipo-X, ( b ) deposición tipo-Y, ( c ) deposición tipo-Z,  
 ( d ) deposición de capas alternadas.

Autoensamblaje. En esta técnica, capas monomoleculares se forman sobre un sustrato a partir de la inmersión de éste en una solución del material orgánico. En este caso se aprovecha la reactividad y/o afinidad que poseen los grupos funcionales por la composición química del sustrato. Así por ejemplo, las superficies hidroxiladas de algunos vidrios base sílice presentan afinidad química por el alquil-triclorosilano, formando enlaces tipo Si-O-Si (método de Sagiv<sup>15</sup>); o también, la afinidad de los alcanotioles por sustratos de oro, formando uniones interfaciales Au-Si (Figura 22).

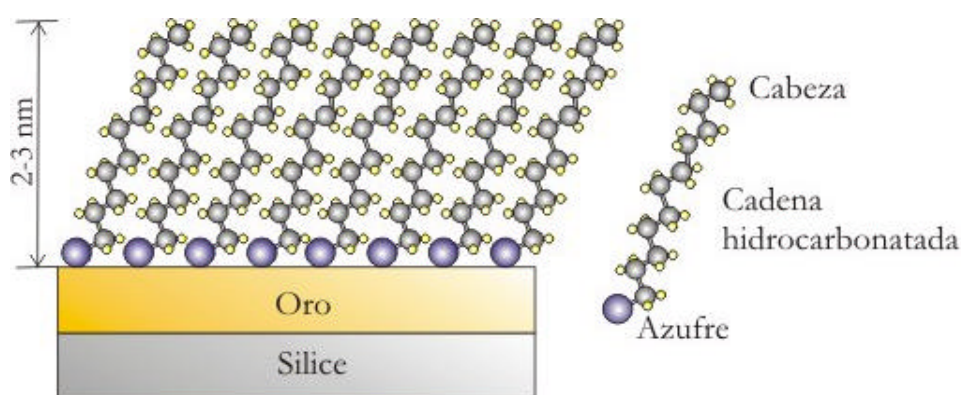


Figura 22. Película monocapa por la técnica de autoensamblaje de un alcanotiol sobre un sustrato recubierto con oro.

Otra metodología de autoensamblaje, la cual se fundamenta en la atracción electrostática molecular, consiste en sumergir un sustrato (cuya superficie está cargada positivamente mediante un tratamiento químico, Figura 23-a) en una solución conteniendo un polielectrólito aniónico (Figura 23-b). Posteriormente, la superficie es lavada para eliminar el exceso del polianión no absorbido, para después, sumergir el sustrato en una solución del polielectrólito catiónico donde se absorbe otra capa (Figura 23-c). De esta forma, es posible elaborar películas multicapa al repetir sucesivamente los pasos anteriores.

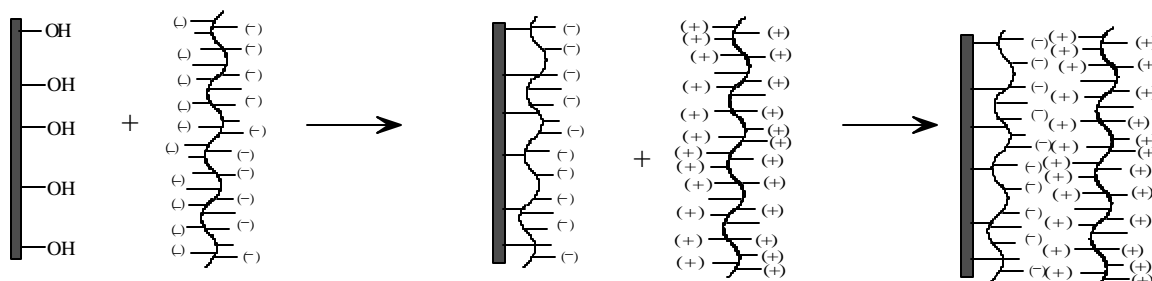


Figura 23. Representación esquemática del autoensamblaje multicapa por absorción consecutiva de polielectrolitos aniónicos y catiónicos.

Orientación por fricción. Un aspecto importante en el desarrollo de materiales optoelectrónicos es el empleo de técnicas de procesamiento que den origen a materiales con una morfología superficial homogénea y con elevada orientación molecular (materiales anisotrópicos). El grado de orientación molecular de la película puede variar dependiendo de la técnica de depositación y del material empleado, sin embargo, ésta puede inducirse por técnicas posteriores a la depositación tales como: epítaxis (epitaxy)<sup>16</sup>, estiraje (stretching)<sup>17</sup> y fricción (rubbing)<sup>18</sup>.

La técnica más utilizada para la fabricación de pantallas planas es la orientación por fricción<sup>18</sup>, donde la orientación de las moléculas se induce a partir del deslizamiento de un tejido sintético sobre la superficie del material (Figura 24). La efectividad de esta técnica se fundamenta en una serie de parámetros como el tipo de tejido, la velocidad de rotación, el peso aplicado, etc.; de los cuales depende el grado de orientación molecular inducido.

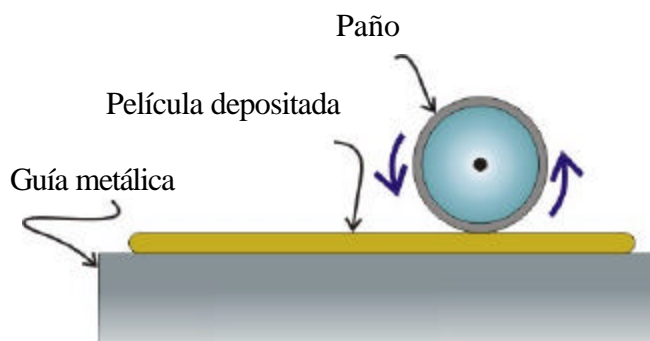


Figura 24. Esquema de la técnica de orientación molecular por fricción (rubbing).

## 2.7. Estado del arte

Entre los polímeros conjugados de mayor relevancia tecnológica en aplicaciones optoelectrónicas se encuentran los poli(para fenileno vinilidenos), los poli(para fenilenos) y los poli(ariletinilenos)<sup>19</sup> (Figura 13). Sin embargo, una limitación de este tipo de polímeros es su poca solubilidad debido a la fuerte interacción intramolecular  $\pi$ - $\pi$ , fenómeno que provoca la formación de agregados y, en consecuencia, la obtención de películas con mala calidad morfológica y estructural. La introducción de cadenas alifáticas o partes flexibles en el esqueleto principal o el empleo de oligómeros de tamaño controlado, son dos alternativas estudiadas para solucionar este problema<sup>8</sup>.

Las ventajas de utilizar oligómeros respecto a sus polímeros homólogos son:

- Los oligómeros, al ser materiales monodispersos presentan un mayor grado de pureza lo que les confiere excelentes propiedades de transporte de cargas eléctricas.
- Presentan una amplia gama de emisión en el espectro electromagnético, inclusive la conjugación de un oligómero de 7 unidades compete con la de un polímero.
- Presentan buena solubilidad, sin formar agregados, por lo que son más fáciles de procesar.

Por otra parte, recientemente se ha reportado que alternando diferentes grupos arilos (como los tiofenos, piridinas, carbazoles y benzoatos) con acetilenos, se pueden sintetizar nuevos materiales que presentan emisiones de luz en una amplia gama de colores en el espectro visible<sup>13</sup>.

Ahora bien, para todos los sistemas conjugados, oligómeros y polímeros, reportados en literatura hasta la fecha, las rutas de síntesis necesitan varias etapas, catalizadores y reactivos a veces peligrosos o difíciles de manejar y los productos de reacción necesitan ser purificados de otros subproductos que influirían en sus propiedades ópticas y optoelectrónicas. Como por ejemplo, podemos mencionar que las rutas de síntesis aún

más utilizadas para preparar derivados del poli(para fenileno vinilideno) parten de la síntesis de precursores solubles (la cual puede implicar reacciones de acoplamiento oxidativo, acoplamientos órgano-metálicos, reacciones de ciclo-adición etc.) y sucesiva conversión térmica a PFV en película.<sup>20</sup> Por estas razones, un material que pueda ser un candidato óptimo para la aplicación en un diodo electroluminiscente orgánico debe combinar las siguientes propiedades:

- Presentar una ruta de síntesis de bajo costo y alto rendimiento.
- Presentar propiedades ópticas de fotoluminiscencia y electroluminiscencia que puedan ser moduladas para que cubran todo el espectro electromagnético realizando pequeñas modificaciones en la metodología de síntesis i.e. sustituyendo grupos electrón-donadores o electrón-aceptores en la parte conjugada o bien creciendo el tamaño molecular en una serie de oligómeros.
- Presentar altos rendimientos cuánticos de fotoluminiscencia, es decir que los diodos emitan luz de elevada intensidad y que dure por lo menos 10,000 horas.
- Permitir la formación de nanopelículas con espesor controlado y baja rugosidad, parámetros que permiten incrementar el rendimiento cuántico.

## **2.8. Hipótesis**

Los productos de condensación aldólica entre un di-aldehído y acetona pueden ser oligómeros y polímeros. Además utilizando esta reacción como un mecanismo de policondensación entre la acetona y di-aldehídos aromáticos del tipo tereftaldehído, se pueden obtener oligómeros y polímeros conjugados fotoluminiscentes que pueden ser candidatos para la construcción de dispositivos electroluminiscentes.

En esta tesis, proponemos que la condensación aldólica entre una cetona y un di-aldehído aromático se pueda utilizar como una nueva ruta de síntesis de moléculas orgánicas conjugadas (oligómeros y polímeros) fotoluminiscentes. En general, la condensación aldólica<sup>21</sup> es una reacción de adición nucleófila entre una acetona y un aldehído y procede en dos etapas: i) Los hidrógenos  $\alpha$  ( $C=O$ ) de la acetona son ácidos y se desprenden por la acción de una base fuerte formando un nucleófilo, ii) este nucleófilo se adiciona al carbocatión del aldehído para formar un  $\beta$ -aldol intermediario. En esta etapa y dado que el medio sigue siendo básico, puede ocurrir, por un lado la formación de otro nucleófilo y por otro lado, la formación de otro carbocatión que darían lugar a la formación de dímeros, trímeros, etc. Ahora bien, en una última etapa al aplicar calor al medio de reacción provoca que los  $\beta$ -aldol se deshidraten formando los dobles enlaces. En el esquema de Figura 25, se reporta este mecanismo aplicado a la reacción entre acetona y tereftaldehído.

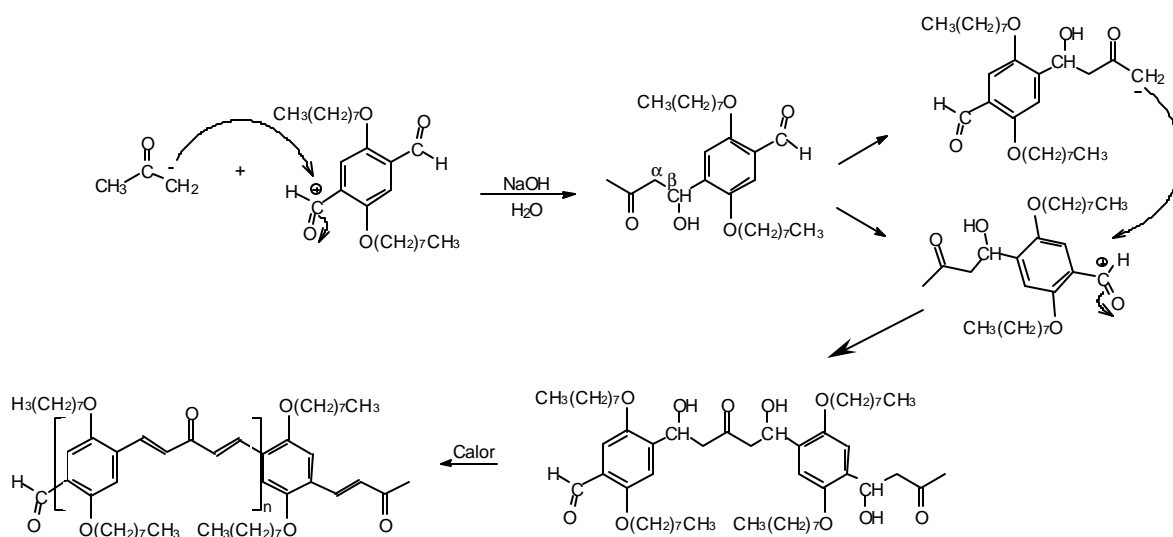


Figura 25. Esquema propuesto de la ruta de síntesis de la molécula conjugada.

Por esta ruta de síntesis, nótese que las moléculas siempre tienen terminación aldehído–acetona.

En particular, en esta tesis nos enfocamos a la síntesis, caracterización y elaboración de nanopelículas de los productos de reacción de condensación entre acetona y el

tereftaldehído así como de la reacción entre acetona y el 2,5-bis(octyloxy)tereftaldehído. Los resultados de esta tesis abren la posibilidad de aplicar esta ruta de síntesis a una gran variedad de compuestos carbonílicos bifuncionales y conteniendo cromóforos (dobles, triples enlaces o anillos aromáticos) y obtener familias de oligómeros y polímeros conjugados mediante un tipo de polimerización simple y nunca reportado en literatura.

## **2.9. Objetivo**

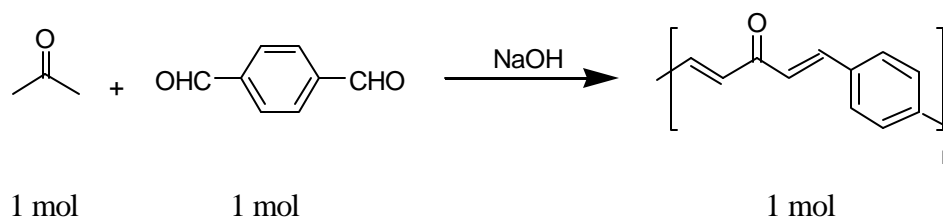
Sintetizar y caracterizar oligómeros y polímeros vía condensación aldólica para evaluarlos como nuevos materiales orgánicos luminiscentes de uso en dispositivos electroluminiscentes.

## CAPITULO 3. EXPERIMENTACIÓN

### 3.1. Materiales utilizados

El tereftaldehído ( $C_8H_6O_2$ ), 2,5-bis(octyloxy)tereftaldehído ( $C_{24}H_{38}O_4$ ), y la acetona espectroscópica ( $C_3H_6O$ ) fueron de marca Aldrich, el hidróxido de sodio en lentejas ( $Na^+OH^-$ ) y el alcohol etílico ( $C_2H_6O$ ) de marca Fermont, el cloroformo espectroscópico ( $CHCl_3$ ) marca Fisher Scientific y el tetrahidrofurano ( $C_4H_8O$ ) marca J. T. Baker.

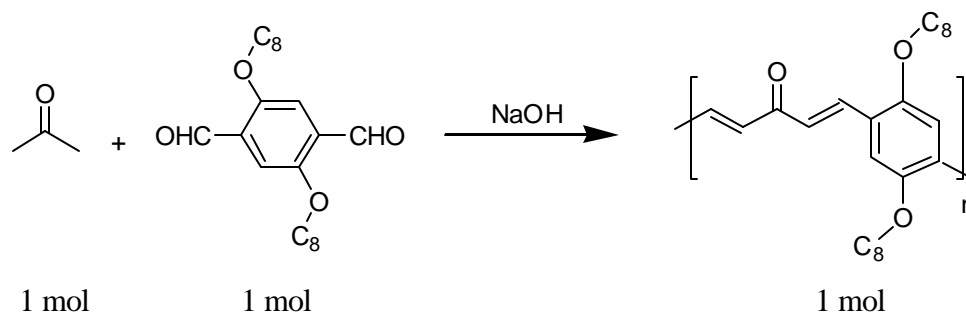
### 3.2. Condensación aldólica entre acetona y tereftaldehído.



En un matraz Erlenmeyer de 125 ml se colocó una disolución de 14.9 mmol de hidróxido de sodio (0.59 g), en 10 ml de alcohol etílico y 10 ml agua destilada. Después se le agregó poco a poco 7.45 mmol de tereftaldehído (1 g). Se agitó vigorosamente durante 5 minutos hasta que el tereftaldehído quedó completamente disuelto. A continuación se le agregó 7.45 mmol de acetona (0.54 ml) diluida en 3 ml de alcohol etílico siendo un 16.6 % en volumen de acetona en alcohol etílico con un flujo tal que se completó la adición en un tiempo de 10 minutos. Terminada la adición se mantiene agitación durante 20 min. Posteriormente pasados los 20 minutos se obtiene un precipitado amarillo – naranja éste se filtró y se lavó repetidas veces con agua destilada y después se dejó secar en un desecador de vacío. Toda la reacción se realizó a temperatura ambiente.



### 3.3. Condensación aldólica entre acetona y 2,5-bis(octyloxy)tereftaldehído



Para poder solubilizar completamente el 2,5-bis(octyloxy)tereftaldehído se llevó a cabo la reacción a una temperatura de 60 °C de acuerdo al siguiente procedimiento.

Reacción 1. En un matraz Erlenmeyer de 125 ml se colocó una disolución de 1 mmol de hidróxido de sodio (0.04096 g), en 35 ml de alcohol etílico, 15 ml agua destilada, y se mantuvo la temperatura de la solución a 60 °C. Después se le agregó poco a poco 0.5 mmol de 2,5-bis(octyloxy)tereftaldehído (200 mg). Se agitó vigorosamente durante 10 minutos hasta que el tereftaldehído quedó completamente disuelto. A continuación se le agregó 0.5 mmol de acetona (37.5  $\mu\text{l}$ ) diluida en 188.66  $\mu\text{l}$  de alcohol etílico siendo un 16.6 % en volumen de acetona en alcohol etílico con un flujo tal que se completó la adición en un tiempo de 5 minutos. Terminada la adición se conservó la temperatura y agitación durante 20 min. Posteriormente pasados los 20 minutos se dejó enfriar a temperatura ambiente y obtuvimos un precipitado amarillo-naranja que se filtró y se lavó repetidas veces con agua destilada y después se dejó secar en un desecador de vacío.

Estudios previos<sup>22</sup> han reportado que la agregación de un co-solvente en el medio de reacción permite aumentar la solubilidad de los intermediarios y de esta forma evitar la precipitación de polímeros con bajo peso molecular. Para el 2,5-bis(octyloxy)tereftaldehído se llevó a cabo entonces otra reacción en donde se agregaron algunos ml de THF como co-solvente para obtener polímeros con mayor peso molecular.

El procedimiento típico se reporta a continuación:

Reacción 2. En un matraz Erlenmeyer de 125 ml se colocó una disolución de 1 mmol de hidróxido de sodio (0.04096 g), en 35 ml de alcohol etílico, 15 ml agua destilada y 5 ml de THF, y se mantuvo la temperatura de la solución a 60 °C. Después se le agregó poco a poco 0.5 mmol de 2,5-bis(octyloxy)tereftaldehído (200 mg). Se agitó vigorosamente durante 10 minutos hasta que el tereftaldehído quedó completamente disuelto. A continuación se le agregó 0.5 mmol de acetona (37.5  $\mu$ l) diluida en 188.66  $\mu$ l de alcohol etílico siendo un 16.6 % en volumen de acetona en alcohol etílico con un flujo tal que se completó la adición en un tiempo de 5 minutos. Terminada la adición se conservó la temperatura y agitación durante 20 min. Posteriormente pasados los 20 minutos se dejó enfriar a temperatura ambiente y obtuvimos un precipitado naranja-rojizo que se filtró y se lavó repetidas veces con agua destilada y después se dejó secar en un desecador de vacío.

### 3.4. Caracterización

Para la caracterización en solución se empleó como disolvente  $\text{CHCl}_3$  grado espectroscópico (Aldrich, 99.8%). El espectro de protones  $^1\text{H}$  se obtuvo en un equipo de Resonancia Magnética Nuclear “JEOL” de 300 MHz, con  $\text{CDCl}_3$  o  $\text{DMSO-d}_6$  como solvente. El espectro de infrarrojo (IR) se realizó en forma de película depositada en pastilla de KBr en un espectrofotómetro IR-FT “Nicolet Magna-550”. Los espectros de absorción se adquirieron empleando un espectrofotómetro UV-Vis Shimadzu 2401PC, en el rango espectral de 250 a 700 nm. Los espectros de emisión se obtuvieron mediante un espectrofluorímetro Perkin Elmer LS50B, en el rango de 250 a 700 nm, empleando una longitud de onda de excitación de 10 nm por arriba de la longitud de onda del pico máximo de absorción. El peso molecular promedio se obtuvo por GPC utilizando un Cromatógrafo de Permeación en Gel (GPC) alta temp. “Watters” en solución de 1g/l en THF, velocidad de 1ml/min, PS como estándares y  $\text{CHCl}_3$  grado HPLC como fluyente.

### 3.5. Películas

Antes de la depositación de las películas, se trató el sustrato (laminas de vidrio y cuarzo) para tener una superficie hidrófila la cual permite una mejor adhesión con nuestras moléculas. Se utilizó el siguiente procedimiento: se enjuagaron los sustratos en acetona, sucesivamente se dejan en mezcla sulfocrómica por 72h o hasta a su utilización, se enjugaron con agua desionizada, se lavaron en baño ultrasonido en agua desionizada por 15 minutos y finalmente se secaron en estufa.

Las películas se prepararon en estos sustratos por autoensamblaje partiendo de una solución de una concentración de 0.47 mg/ml en cloroformo espectroscópico en un vaso de precipitado de dimensiones adecuadas a contener el sustrato y en un volumen tal que permitiera la depositación de una película de área específica dependiendo de las técnicas de caracterización (Figura 26).

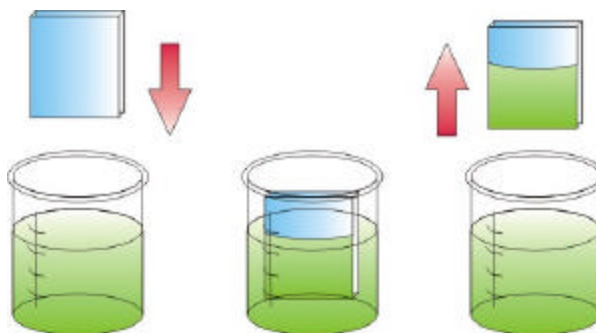


Figura 26. Preparación de las películas por autoensamblaje.

Los pasos realizados para el método fueron:

- Inmersión del sustrato por un tiempo de 20 minutos.
- Retiro del sustrato y secado en desecador durante 3 horas.

Repitiendo este proceso se obtienen multicapas.

Las propiedades ópticas de las películas se estudiaron por espectroscopía de absorción y de emisión empleando un espectrofotómetro UV-Vis Shimadzu 2401PC y un espectrofluorímetro Perkin Elmer LS50B, respectivamente, en el rango espectral de 250 a 700 nm. Los espectros de emisión se obtuvieron excitando a una longitud de onda de excitación de 10 nm por arriba de la longitud de onda del pico máximo de absorción. La morfología superficial de las películas se analizó por AFM usando un microscopio de fuerza atómica Digital Instruments Dimension 3100 en modalidad de tapping, velocidad de 0.3 Hz.

## CAPITULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 4.1. Condensación aldólica entre acetona y tereftaldehído.

El producto fue obtenido como un polvo brillante de color amarillo (Figura 27) con una fuerte fluorescencia amarilla bajo lámpara UV. Las pruebas de solubilidad dieron los siguientes resultados:

Solvente	25 °C	60°C
THF (Tetrahidrofurano)	No disolvió	No disolvió
Cloroformo	No disolvió	Si disolvió
DMSO (Dimetilsulfóxido)	Si disolvió	Si disolvió

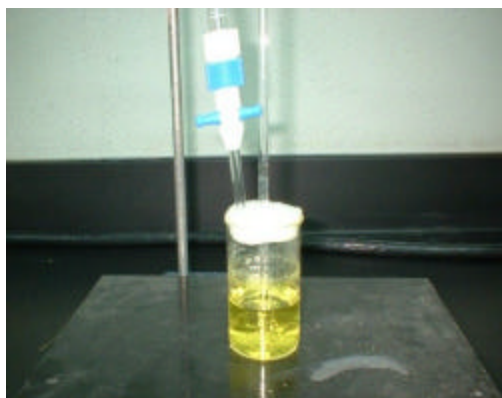


Figura 27. (a) Durante la reacción la solución se torna amarilla, (b) Esta solución precipita en un polvo amarillo.

Debido a su escasa solubilidad en los solventes que se usan en nuestro equipo GPC, no se pudo determinar su peso molecular. Sin embargo su estructura y propiedades ópticas se pudieron determinar por las técnicas de RMN, IR, UV-Visible y fluorescencia en soluciones diluidas. Los resultados se reportan y discuten a continuación.

### 4.1.1. $^1\text{H}$ -RMN

El espectro  $^1\text{H}$ -RMN del producto de reacción en DMSO- $d_6$  se reporta en la Figura 28.

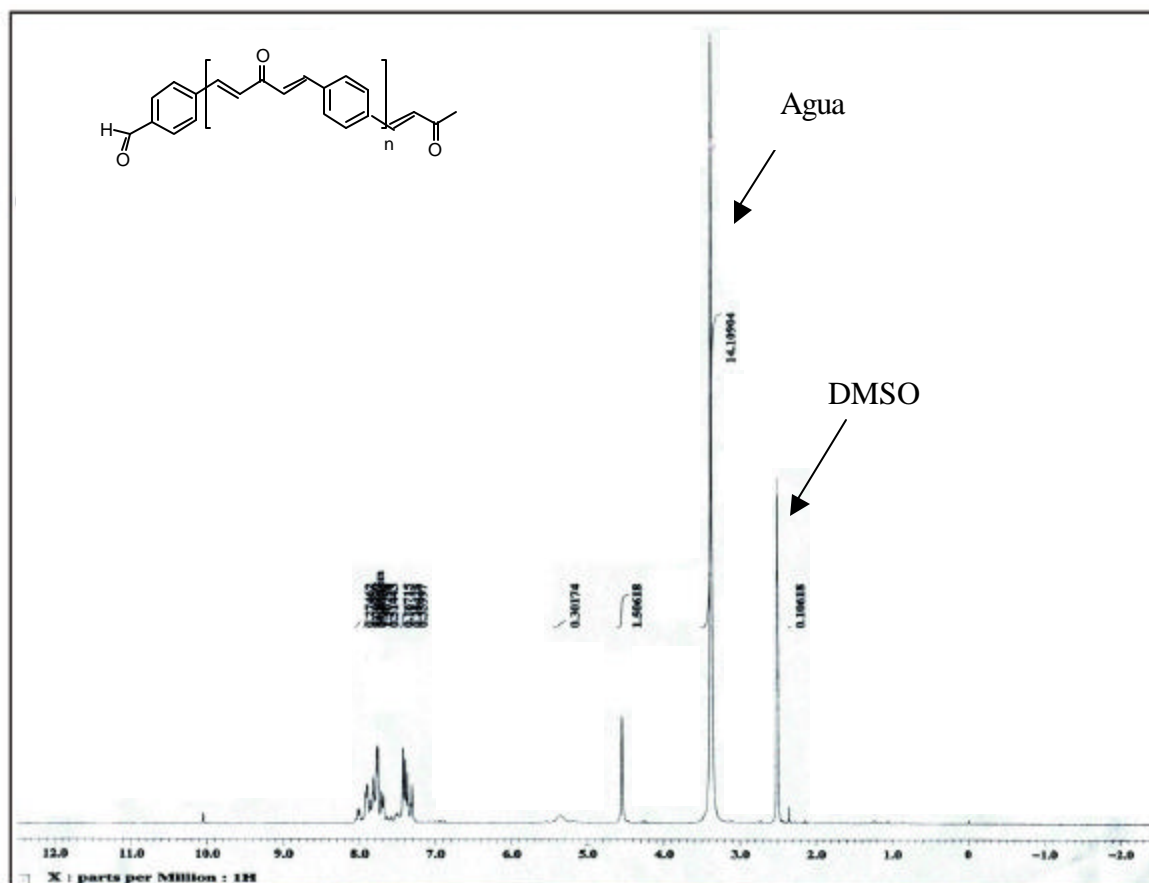


Figura 28. Espectro  $^1\text{H}$ -RMN del producto de reacción entre acetona y tereftaldehído.

Se pueden distinguir las señales de singletes a 4.55  $\delta$  que integra por 3 protones y a 10.1  $\delta$  (1H) que se atribuyen a los grupos CH<sub>3</sub> y CHO terminales. En la región de los aromáticos, se presentan dos multipletes a 7.4 y 7.8  $\delta$  que corresponden a los protones de los anillos. Es importante subrayar la presencia del doblete a 8.0  $\delta$  que se puede asignar a los protones vinílicos. En general, por lo tanto se comprueba la estructura esperada. Sin embargo, los picos son relativamente estrechos lo cual hace suponer que el producto sea más bien un oligómero de bajo peso molecular y no un polímero.

### 4.1.2. Espectroscopía de Infrarrojo

En Figura 29 se reporta el espectro IR del producto de reacción entre la acetona y el tereftaldehído.

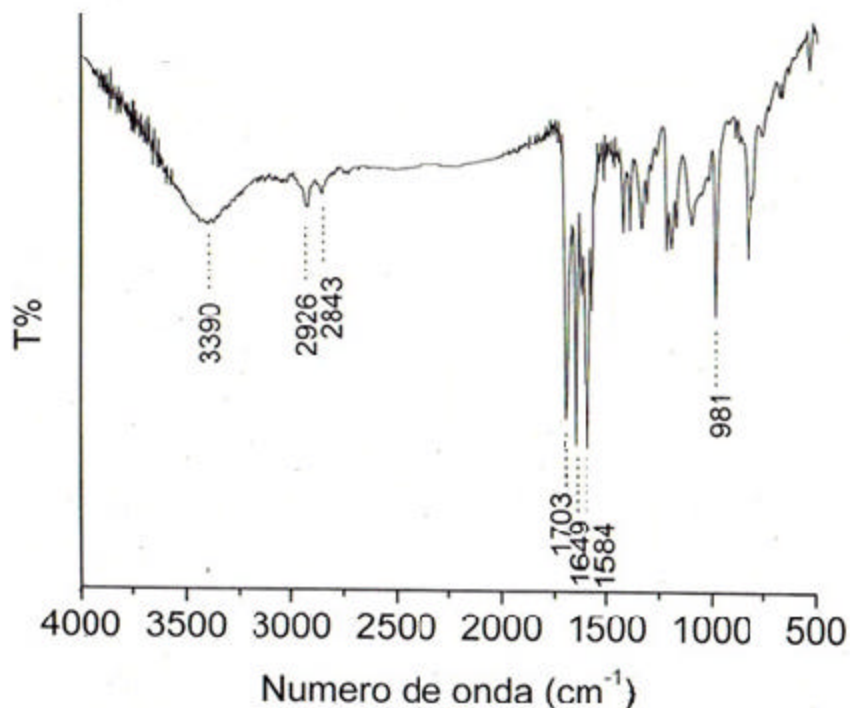


Figura 29. Espectro IR del producto de reacción entre acetona y tereftaldehído.

El espectro IR confirma los resultados obtenidos por RMN. De acuerdo a la estructura esperada, se observan las bandas correspondientes a las vibraciones de estiramiento C-H del grupo metilo y metileno a 2926 y 2843  $\text{cm}^{-1}$ , del carbonilo a 1703  $\text{cm}^{-1}$ , del C=C conjugado a 1649  $\text{cm}^{-1}$  y del anillo aromático a 1584  $\text{cm}^{-1}$ . La banda a 3390  $\text{cm}^{-1}$  se atribuye a humedad en la preparación de la muestra.

### 4.1.3. Espectroscopía UV-Visible y de Fluorescencia

En el espectro de absorción UV-Visible en solución de cloroformo (Figura 30) se observa un pico principal a 346 nm, el cual indica la presencia de una molécula más conjugada del tereftaldehído, el cual absorbe en el UV. La banda muy débil a 585 nm

nos hace suponer que nuestro producto sea en realidad una mezcla de oligómeros de diferente tamaño molecular. El hecho que no fue posible realizar la GPC nos impide comprobar esta hipótesis.

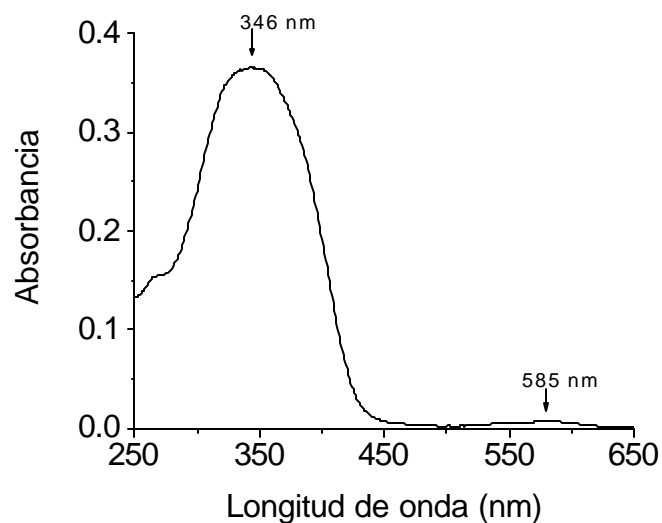


Figura 30. Espectro de UV-Vis del producto de reacción entre acetona y tereftaldehído en solución de cloroformo.

En el espectro de fluorescencia (Figura 31) se observa un pico de emisión se encuentra a 471 nm (región del azul) es decir una luz de fuerte energía.

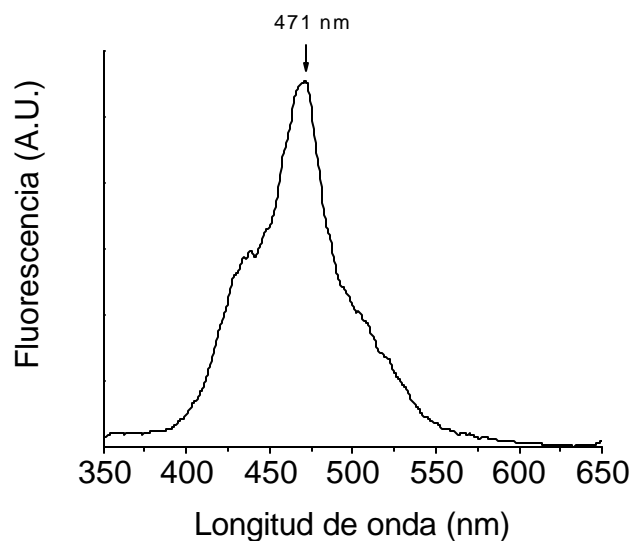
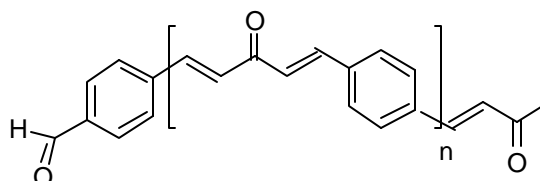


Figura 31. Espectro de fluorescencia del producto de reacción entre acetona y tereftaldehído en solución de cloroformo.



#### 4.1.4. Conclusiones.

La reacción de condensación aldólica entre acetona y tereftaldehído da como producto un sistema conjugado con fórmula:



de acuerdo a los espectros  $^1\text{H-RMN}$  e IR. Las propiedades ópticas estudiadas por espectroscopía UV-Visible y fluorescencia en solución indican que este producto es conjugado y fluorescente en una región de alta energía, lo cual lo podría poner como candidato para la aplicación. Sin embargo, su escasa solubilidad impide por un lado, completar su caracterización y determinar su peso molecular promedio y distribución de pesos moleculares y por otro lado elaborar nanopelículas. Esta última limitante excluye la posibilidad de utilizar este producto para la construcción de diodos electroluminiscentes. Sin embargo, a partir de los resultados obtenidos con el tereftaldehído planteamos la reacción entre acetona y el 2,5-bis(octyloxy)tereftaldehído en donde la substitución en el tereftaldehído se espera permita obtener un producto con las mismas propiedades prometedoras de la poli(tereftalacetona) pero procesable en películas.

#### 4.2. Condensación aldólica entre acetona y 2,5-bis(octyloxy)tereftaldehído

De acuerdo al procedimiento redactado en el capítulo 2, se realizaron dos reacciones del 2,5-bis(octyloxy)tereftaldehído entre la acetona, con una diferencia, la presencia de THF como co-solvente. En ambas reacciones, se separó un primer producto como precipitado pegajoso rojizo depositado sobre el agitador magnético y sucesivamente se obtuvo un segundo producto amarillo como precipitado en el medio de reacción. En la tabla se reportan las características y nombres asignados por cada producto.

Nombre asignado a la muestra.	Significado del nombre.	Característica de la muestra.
M1A	Muestra 1 coloración amarilla.	Precipitado de la reacción sin THF (reacción 1).
M1R	Muestra 1 coloración rojiza.	Precipitado que se deposita en el agitador magnético en la reacción sin THF (reacción 1).
M2A	Muestra 2 coloración amarilla-anaranjada.	Precipitado de la reacción con THF (reacción 2).
M2R	Muestra 2 coloración rojiza.	Precipitado que se deposita en el agitador magnético en la reacción con THF (reacción 2).

Todos los productos fueron solubles en solventes comunes como el THF y el cloroformo. Bajo la lámpara de ultravioleta todas presentaron una fuerte fluorescencia verde (Figura 32).



Figura 32. La fotografía muestra la M1A bajo la exposición de radiación ultravioleta, como se puede observar presenta alta fluorescencia, en el color verde.

#### 4.2.1. $^1\text{H}$ -RMN

Los espectros  $^1\text{H}$ -RMN de los cuatro productos son idénticos indicando que los cuatro productos corresponden a la misma estructura. A modo de ejemplo y para la discusión se reporta solamente el espectro  $^1\text{H}$ -RMN del M2R.

Antes de analizar la estructura del M2R, bien vale la pena asignar las diferentes señales correspondientes a los monómeros departida. En la Figura 33 se presentan el espectro correspondiente al 2,5-bis(octyloxy) tereftaldehído. A campos altos se pueden ver las señales correspondientes a los protones de la cadena alifática, en donde el triplete que aparece a  $\delta = 0.96$  ppm corresponde a los protones  $\text{CH}_3$  de la cadena **(a)**, los protones vecinos a los  $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-}$  aparecen como un séxtuplete a 1.33 ppm **(b)**, los protones  $\text{-CH}_2\text{-}$  del resto de la cadena se centran a 1.29 ppm como un multiplete **(c)**, mientras que los protones  $\text{CH}_2\text{-}\beta\text{-O}$  dan como multiplicidad un quintuplete centrado a 1.71 ppm **(d)** y finalmente los protones  $\text{CH}_2\text{-}\alpha\text{-O}$  aparecen a 3.94 en forma de un triplete **(e)**. En la región aromática, siendo los dos protones químicamente iguales, éstos dan como multiplicidad un singulete a 7.40 ppm y el protón del los aldehídos aparece a 7.40 ppm.

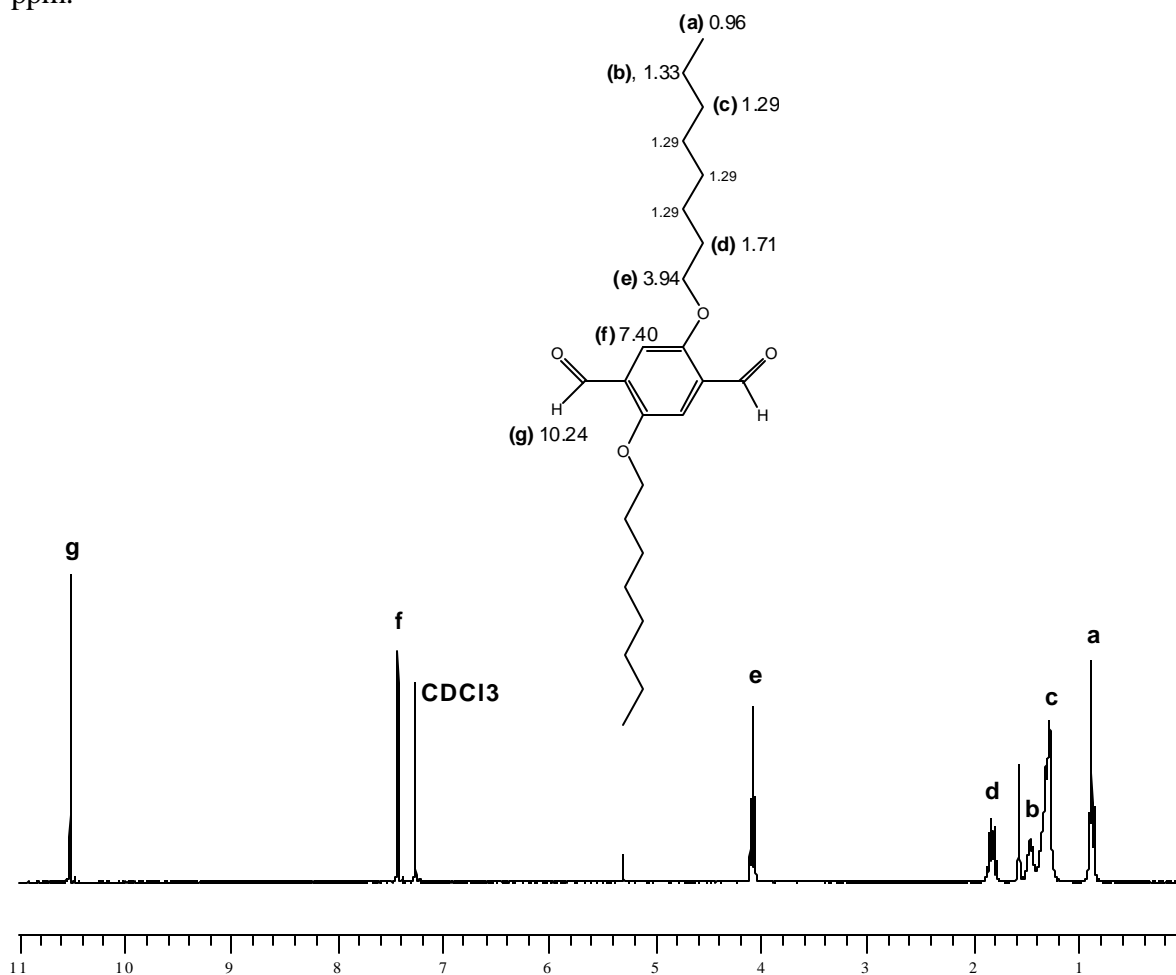


Figura 33. Estructura molecular y espectro de protones de Resonancia Magnética Nuclear ( $^1\text{H}$  RMN) del monómero 2,5-bis(octyloxy) tereftaldehído.

El espectro de la acetona da únicamente como multiplicidad un singulete que se centra a 2.09 ppm de acuerdo a la siguiente figura:

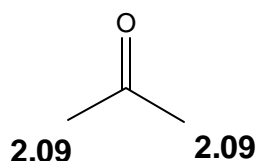


Figura 34. Estructura molecular de la acetona donde se muestra la posición del singulete que se centra a 2.09 ppm de acuerdo a su <sup>1</sup>H RMN.

El espectro de RMN de protones del poli[(2,5-bis(octiloxi)-4-(3-oxo-1-butenil)benzaldeido)] (pC8Bz), es completamente diferente a los espectros de los monómeros de partida empleados para la condensación aldólica, Figura 35. En esta figura se puede ver que el polímero presenta bandas muy características que comprueban la estructura esperada como es la aparición de los dobles enlaces como producto de la deshidratación.

A campos altos se pueden ver las señales correspondientes a los protones de la cadena alifática: El triplete que aparece a  $\delta = 0.88$  ppm fue asignado a los protones metilénicos de la cadena (**a**), los protones vecinos a los CH<sub>3</sub> aparecen como un séxtuplete a 1.48 ppm (**b**), los protones -CH<sub>2</sub>- se sitúan a 1.29 ppm como un multiplete e integran para 8 protones, mientras que los protones CH<sub>2</sub>- $\beta$ -O dan como multiplicidad un quintuplete centrado a 1.84 ppm (**c**) y finalmente los protones CH<sub>2</sub>- $\alpha$ -O aparecen a 4.02 en forma de un triplete (**d**).

De este espectro cabe analizar los dos picos que aparecen a 2.38 y 10.47 ppm, ya que son asignados a los CH<sub>3</sub> de la acetona (**f**) y al grupo aldehído (**g**), respectivamente. Estos picos indican que las cadenas poliméricas tienen terminación CH<sub>3</sub>-aldehído, sin embargo la relación de intensidades entre ambas señales muestran que preferentemente las terminaciones son del tipo CH<sub>3</sub>.

Considerando que uno de los extremos de las cadenas poliméricas tienen terminación aldehído, los protones aromáticos cercanos a este grupo son químicamente diferentes al resto de los protones aromáticos centrales, además cabe señalar que todos los protones aromáticos no tienen otros protones vecinos, por lo que su multiplicidad es la de un singulete. Nótese, que los protones **(h)** e **(i)** se sitúan a 7.23 y 7.17 ppm con respecto a los protones **(j)** que se sitúan a 7.05 ppm. Es decir el efecto inductivo y de resonancia que tiene el aldehído es más fuerte que los dobles enlaces cercanos a los protones **(j)**.

Además, conforme el peso molecular aumenta en el polímero, el número de protones centrales **(j)** también aumenta, de forma que la relación de intensidades entre los protones **(h),(i)** y **(j)** es significativamente diferente. Otra característica también importante de señalar concierne al desplazamiento de los protones de los dobles enlaces  $-\text{CH}=\text{CH}-$ . En todos los casos cada protón presenta como multiplicidad dos dupletes: i) Por la interacción con el protón vecino y ii) por el acoplamiento a larga distancia con los protones  $\beta$ .

Sin embargo, lo significativo es que cuando los dobles enlaces son la parte central entre dos anillos aromáticos **k** y **l**, estos son diferentes a aquellos que solamente forman parte de un solo anillo **m** y **n**.

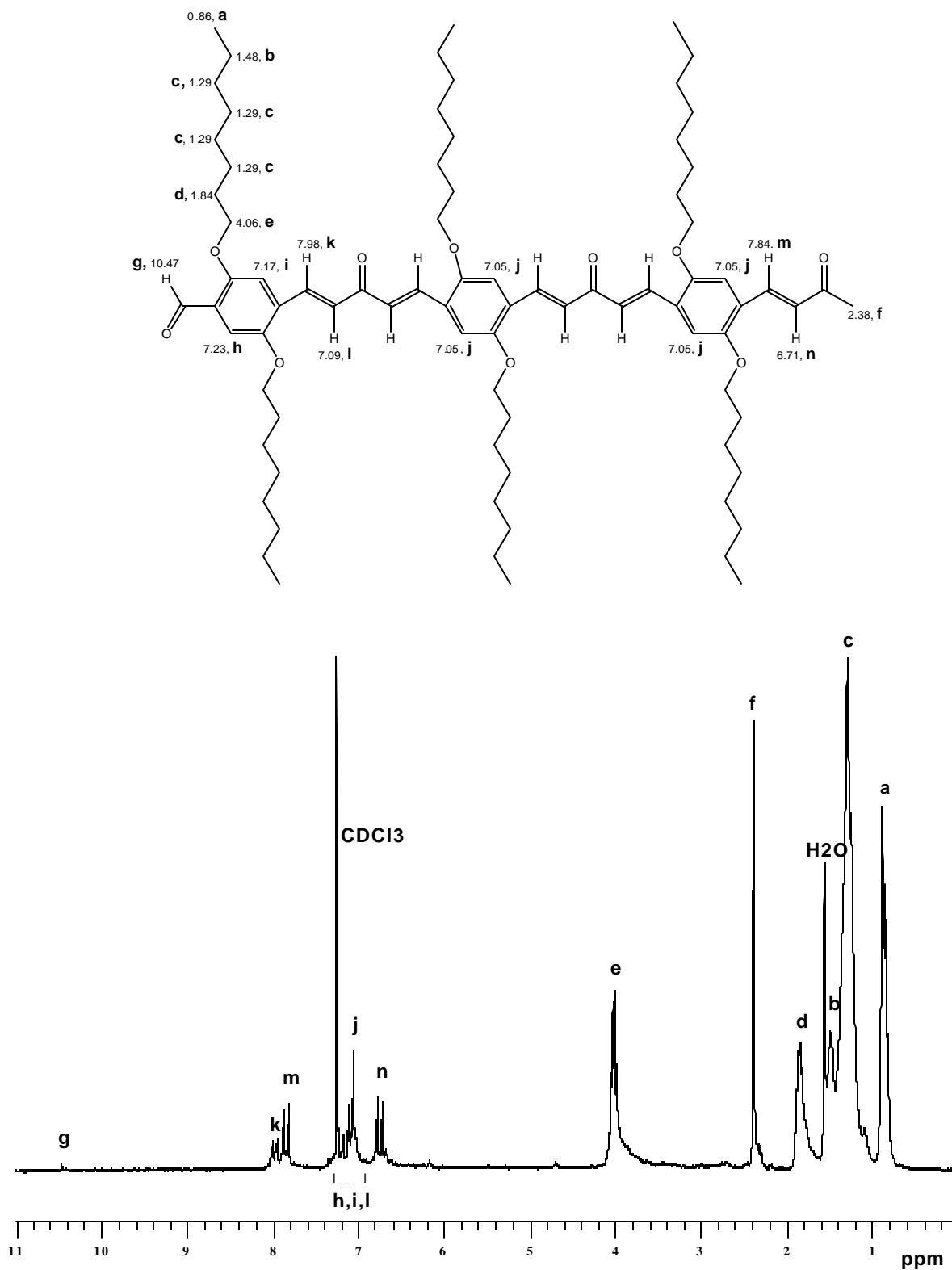


Figura 35. . Estructura molecular y espectro de protones de Resonancia Magnética Nuclear  $^1\text{H-RMN}$  del producto de reacción entre acetona y 2,5-bis(octyloxy)tereftaldehído (M2R).

### 4.2.2. Espectroscopía de Infrarrojo (IR)

De forma análoga a cuanto reportado para el RMN, también los espectros IR de los cuatro productos no mostraron diferencias significativas lo cual comprueba que todos los productos corresponden a la misma estructura química. A modo de ejemplo y para la discusión se reporta en Figura 36 el espectro IR de la muestra M2A.

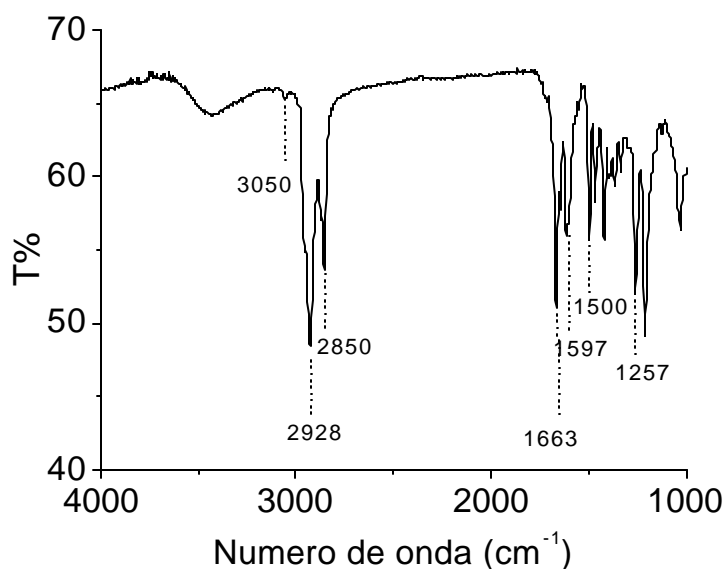


Figura 36. Espectro IR del producto de reacción entre acetona y 2,5-bis(octyloxy)tereftaldehído M2A.

Se observan la señal a  $3050\text{ cm}^{-1}$  debida al estiramiento C-H del grupo aldehídico terminal, las señales a  $2920$  y  $2650\text{ cm}^{-1}$  debidas a las vibraciones de estiramiento C-H del grupo  $\text{CH}_3$  terminal y de los metilenos de las cadenas laterales, el carbonilo de la cetona a  $1665\text{ cm}^{-1}$ , el estiramiento C=C olefinico o aromático a  $1597\text{ cm}^{-1}$  y las vibraciones del anillo a  $1500\text{ cm}^{-1}$ , el estiramiento C-O de las cadenas laterales a  $1257\text{ cm}^{-1}$ .

### 4.2.3. Análisis por Cromatografía de Permeación de Gel (GPC)

Si bien los espectros RMN e IR indican que todos los productos obtenidos en la reacción de condensación aldólica entre acetona y 2,5-bis(octyloxy)tereftaldehído corresponden a la misma estructura química, el diferente color y consistencia de éstos nos hacen suponer que difieran en la conjugación y por ende en el tamaño molecular.

Para comprobar esta hipótesis realizamos el análisis por GPC. Los cromatogramas de los cuatro productos se reportan en las Figuras 37 (M1A), 38 (M1R), 39 (M2A) y 40 (M2R).

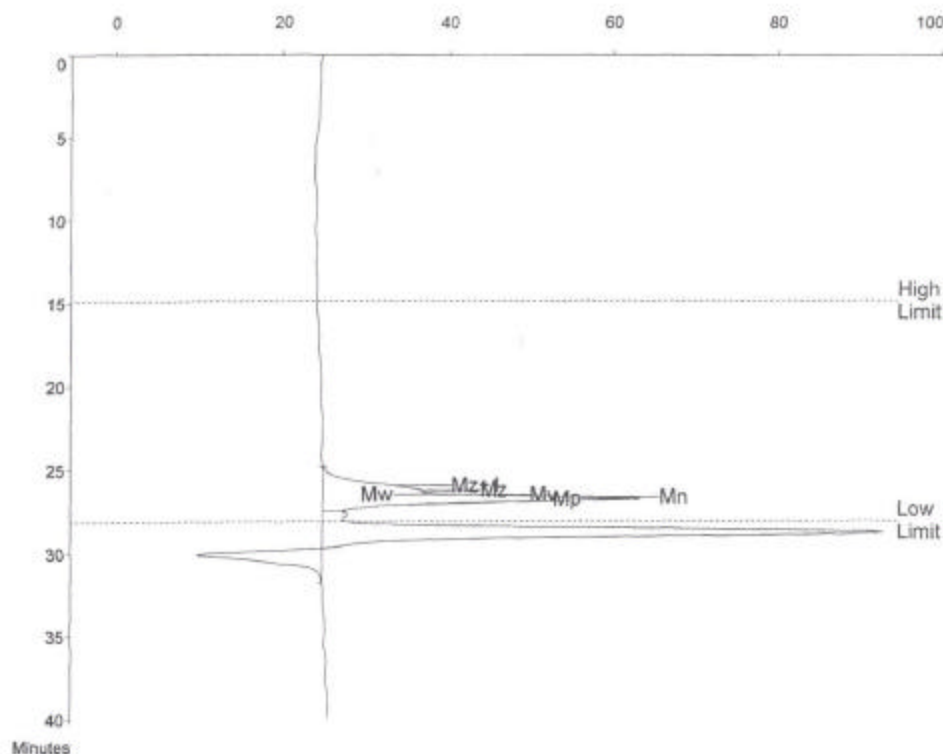


Figura 37. Cromatograma GPC del producto M1A.



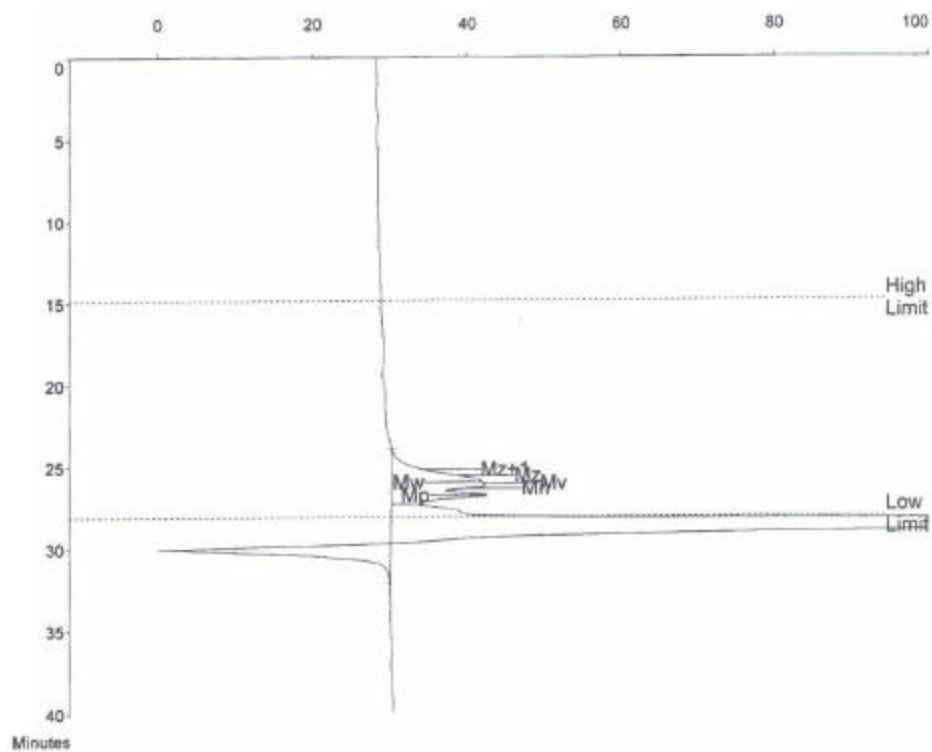


Figura 38. Cromatograma GPC del producto M1R.

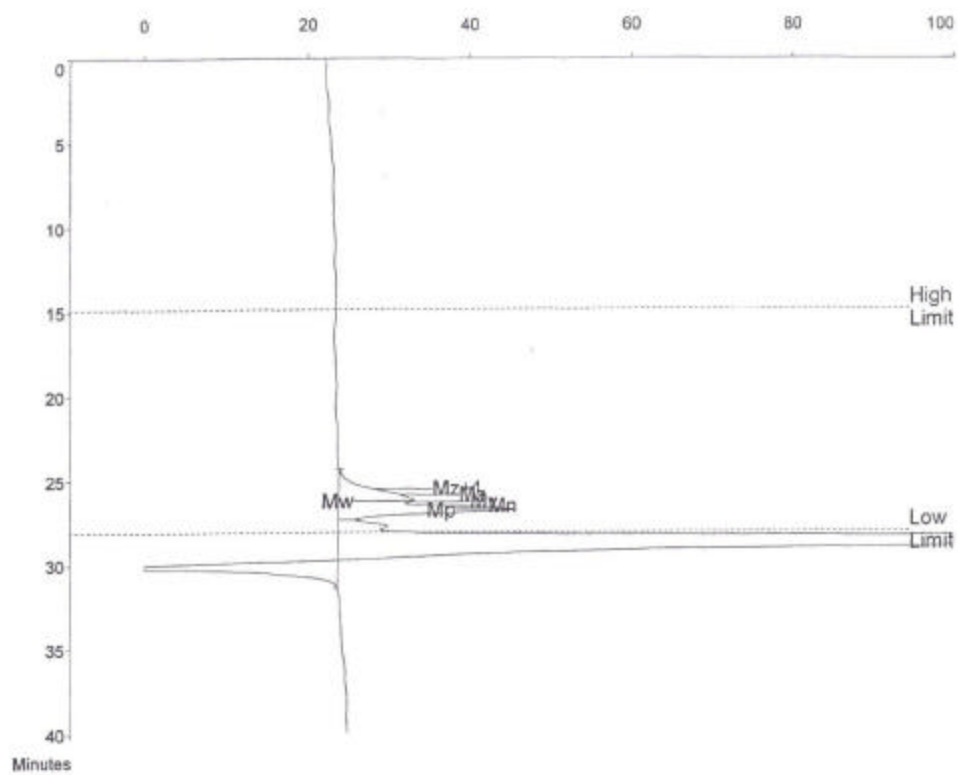


Figura 39. Cromatograma GPC del producto M2A.

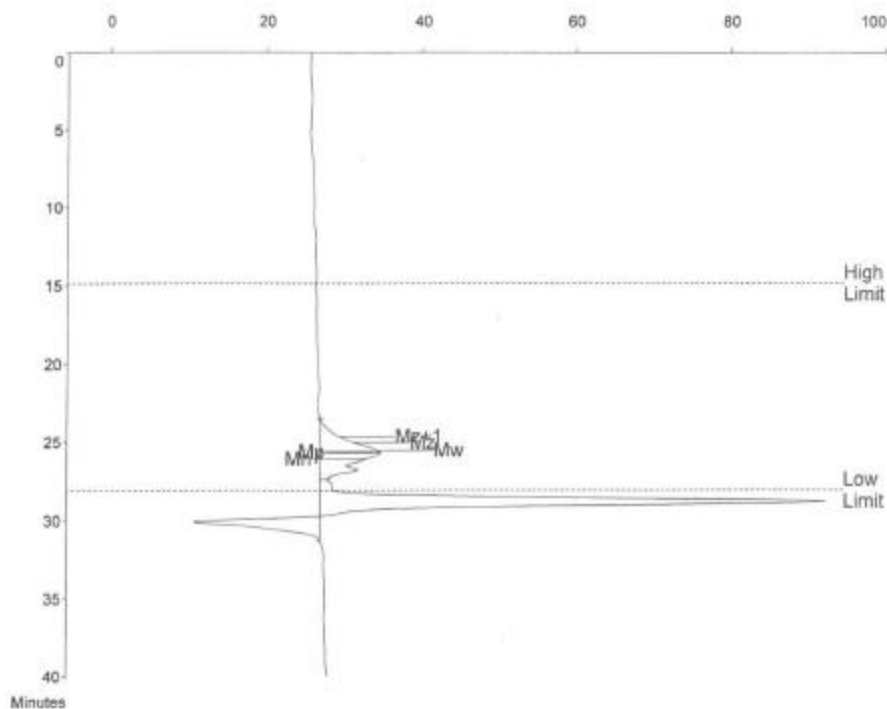


Figura 40. Cromatograma GPC del producto M2R.

Los datos de pesos moleculares promedio en número ( $M_n$ ) y en masa ( $M_w$ ) y las polidispersidades ( $P$ ) se reportan en la Tabla.

Tabla. Datos GPC para los cuatro productos de reacción.

Producto	$M_n$	$M_w$	$P$
M1A	887	1090	1.229
M1R	1260	1867	1.482
M2A	1018	1398	1.374
M2R	1680	2864	1.704

De estos datos, se puede observar que:

1. Como era esperado, los productos de la reacción en la cual se agregó THF presentan pesos moleculares superiores con respecto a los productos de la reacción que se llevó a cabo sin el co-solvente.

2. Los productos con color rojo presentan un mayor peso molecular que los de color amarillo debido a una mayor conjugación.
3. Las polidispersidades no son muy altas sugiriendo que posiblemente los productos son oligómeros y no polímeros. Destaca que M2R presenta una mayor polidispersidad, lo cual podría indicar que se aproxima más a un polímero.
4. Como consecuencia de los puntos 1 y 2, el producto con mayor peso molecular es el M2R.

Ahora bien, la fórmula química de la unidad de repetición del producto esperado para la condensación de acetona con el 2,5-bis(octyloxy)tereftaldehído, el poli[(2,5-bis(octiloxi)-4-(3-oxo-1-butenil)benzaldeido)] (pC8Bz), se reporta en la Figura 41.

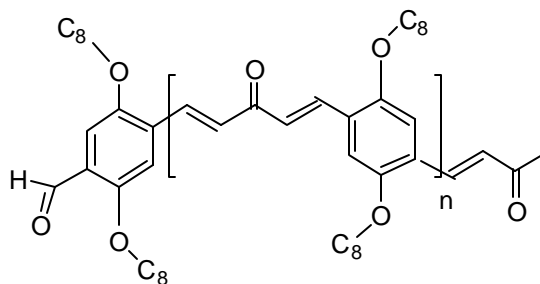


Figura 41. Unidad repetitiva para el producto esperado para la condensación de la acetona con el 2,5-bis(octyloxy)tereftaldehído.

A la cual corresponde un peso molecular de 412.62, de acuerdo al cálculo reportado en la siguiente tabla:

Átomo	P.A.	Cantidad presente	Total
Hidrógeno	1.00797	40	40.3188
Carbono	12.01115	27	324.30105
Oxígeno	15.9994	3	47.9982
(Peso molecular de unidad repetitiva)		$\Sigma$ P.A. = P.M. =	412.61805

Por lo tanto, dividiendo el peso molecular promedio en peso  $M_w$  de cada producto por 412.62 se obtiene el número de unidades de repetición (n):

Producto	n	oligómero
M1A	2.64	dímero
M2A	3.38	trímero
M1R	4.52	tetrámero
M2R	6.94	heptámero

El hecho de que el resultado de la división no sea un número entero se puede explicar teniendo en cuenta que en el peso molecular de los oligómeros no se está considerando los grupos terminales.

De acuerdo a trabajos de literatura<sup>22</sup>, la conjugación de un heptámero de una serie de oligómeros se aproxima a la de un homopolímero, de manera que se espera que las propiedades ópticas de M2R sean análogas a las de un homopolímero y por lo tanto sean más convenientes para su aplicación.

#### 4.2.4. Espectroscopía UV-Visible (UV-Vis) y de Fluorescencia en solución

En la Figura 42 se reportan los espectros UV-Vis en solución de los cuatro productos.

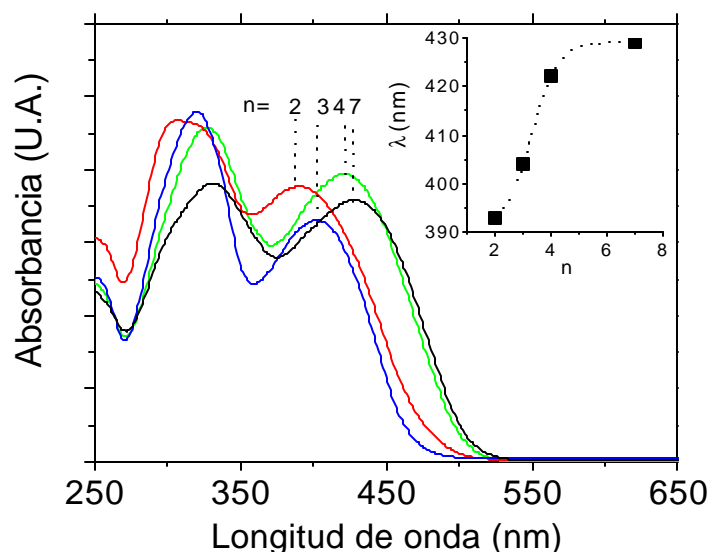


Figura 42. Espectros UV-Vis de los productos M1A (n=2, línea roja), M2A (n=3, línea azul), M1R (n=4, línea verde) y M2R (n=7, línea negra).

Para todos los espectros, se observan dos picos de absorción. El pico a menor longitud de onda (entre 310 y 330 nm) puede atribuirse a la absorción del anillo aromático del tereftaldehído sustituido por analogía con el espectro del 2,5-bis(octyloxy)tereftaldehído (dato no reportado). El otro pico, a mayor longitud de onda se asocia a la conjugación de toda la molécula. Como se puede ver en el recuadro de la Figura 42, se observa un desplazamiento batocrómico de 25 nm pasando del dímero (M1A) al heptámero (M2R) aunque del tetrámero (M1R) a M2R la diferencia es de solo 7 nm. Este resultado sugiere que a mayor razón la diferencia en conjugación entre el heptámero y oligómeros superiores u homopolímero sea insignificante y que las propiedades ópticas del producto M2R son representativas de las de un homopolímero.

En la Figura 43, se reportan los espectros de fluorescencia. Todos los espectros presentan un solo pico en la región verde, de acuerdo a la fluorescencia observada bajo la lámpara UV con un desplazamiento de 37 nm pasando de M1A a M2R.

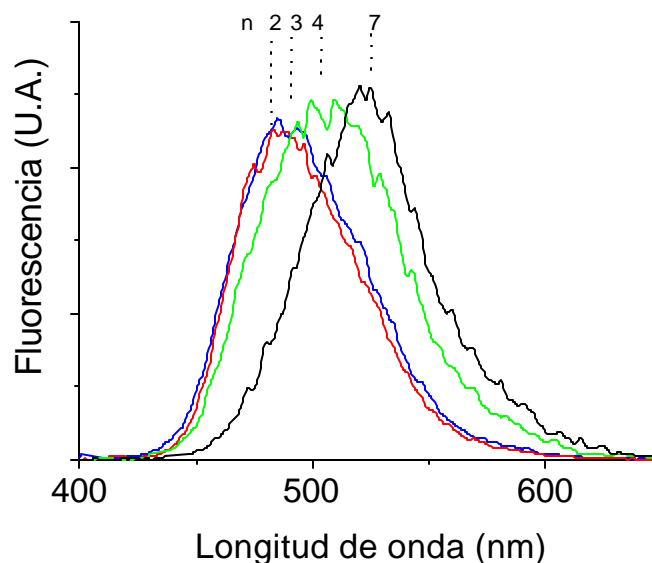


Figura 43. Espectros de fluorescencia en solución de los productos M1A (n=2, línea roja), M2A (n=3, línea azul), M1R (n=4, línea verde) y M2R (n=7, línea negra).

En la tabla se resumen las propiedades ópticas en solución de los cuatro productos.

Oligómero	$\lambda_{abs}$ (nm)	$\lambda_{emis}$ (nm)
M1A, dímero	310, 393	484
M2A, trimero	320,404	486
M1R, tetramero	329, 422	508
M2R, heptamero	330, 429	523

El estudio de las propiedades ópticas en solución, de acuerdo a los datos GPC, indican que el producto M2R es el oligómero más conjugado y por lo tanto más interesante para su aplicación. Por ende, estudiamos para este producto, la posibilidad de formar nanopelículas por autoensamblaje.

#### 4.2.5. Nanopelículas de M2R (heptámero).

La Figura 44 presenta los espectros UV-Vis de una multicapa. El espectro de la primera capa (línea punteada) presenta dos picos a 338 y 444 nm, ligeramente desplazados con respecto a los picos observados en solución. Este efecto batocrómico se debe a una mayor interacción molecular en el estado sólido, como se observó en otros sistemas conjugados.<sup>23</sup>

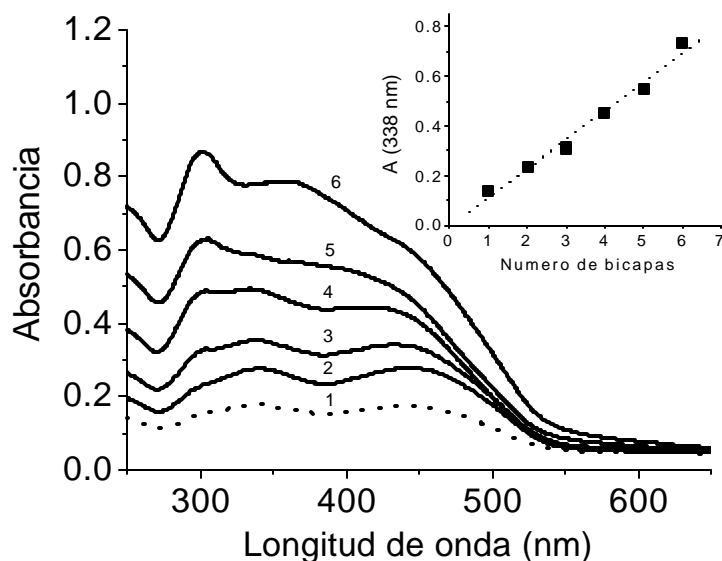


Figura 44. Espectros UV-Visible de una película multicapa (1-6), del producto M2R. Inserto: gráfica de la absorbancia vs. numero de capas.

Conforme aumenta el número de capas, resulta evidente la aparición de un nuevo pico a 300 nm y una mayor contribución de la línea de base. El nuevo pico podría atribuirse a la formación de agregados que, difundiéndose la luz, serían también responsables de la mayor contribución de la línea de base. Un estudio sistemático del efecto del espesor de las películas en las propiedades ópticas es uno de los puntos que se necesita considerar para el futuro de este trabajo de investigación. El resultado de esta tesis nos indica que para la aplicación es preferible utilizar películas muy delgadas, con una sola capa o bien multicapas pero partiendo de soluciones aún más diluidas. Sin embargo y aún en estas condiciones, el proceso de autoensamblaje se llevó a cabo de forma regular; el valor de absorbancia al pico de 338 nm normalizado para eliminar la contribución de la línea de base, aumenta de forma lineal en función del número de capas. Este comportamiento indica que se está transfiriendo la misma cantidad de material en cada inmersión, de acuerdo a la ley de Lambert-Beer y que por lo tanto hay una organización definida de las moléculas capa por capa.

En película, la fluorescencia de M2R (espectro de Figura 45) se centra a 532 nm (región del verde), independientemente del número de capas.

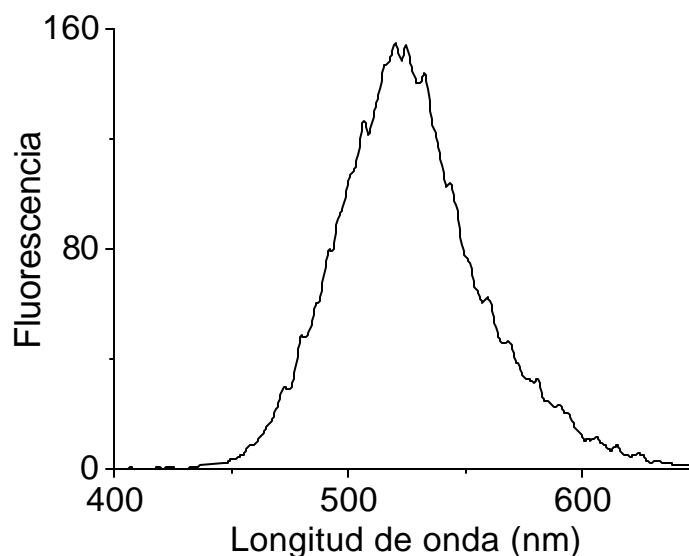


Figura 45. Espectro de fluorescencia de una monocapa de M2R.

Como se discutió para el espectro UV-Vis, la calidad óptica de las películas de M2R parece depender sustancialmente del espesor. Por esta razón, se prefirió analizar la morfología de una película monocapa preparada a partir de una solución diez veces más diluida que la de la Figura 45. Como se evidencia en las fotografías de la Figura 46, la muestra es tan delgada que no es visible a simple vista (izquierda) y solo se puede observar utilizando una cámara en modo de flash de alta potencia (derecha).



Figura 46. A la Izquierda la nanopelícula no puede apreciarse a simple vista. A la derecha , se evidencia usando una cámara en modo de flash de alta potencia.

En el borde, se pueden observar imperfecciones creadas por introducir y retirar el sustrato en la solución. Pero la parte central resulta homogénea.

El análisis morfológico se llevó a cabo por Microscopia de Fuerza Atómica (AFM). En dos dimensiones (Figura 47), la morfología resulta de tipo granular análogamente a otros sistemas conjugados.<sup>23</sup> En tres dimensiones (Figura 48), estos dominios granulares forman columnas homogéneamente distribuidas por toda la superficie de la muestra.



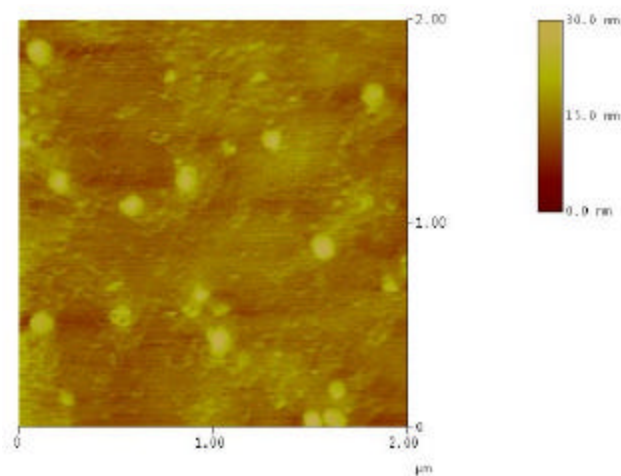


Figura 47. Imagen AFM bidimensional de una película por autoensamblaje de M2R.

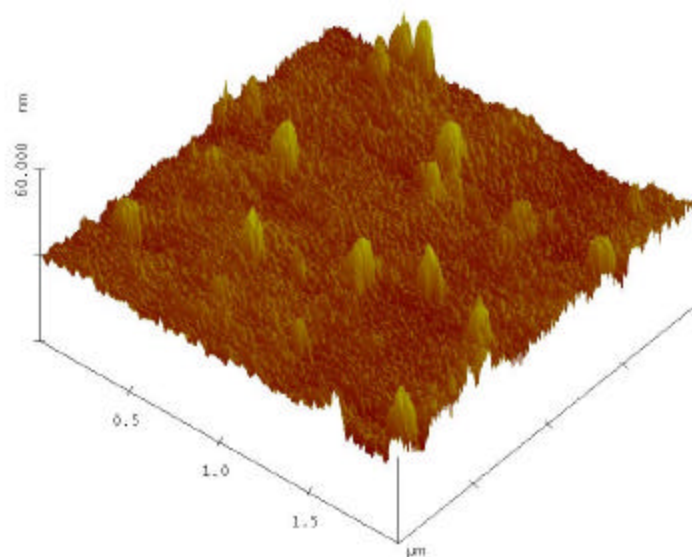


Figura 48. Imagen AFM tridimensional correspondiente a la imagen bidimensional de Figura 47.

La rugosidad de la muestra RMS es de 0.894 nm. Un valor muy bajo, próximo al del cuarzo indicando que la calidad morfológica de esta muestra es muy alta.

#### 4.2.6. Conclusiones.

El utilizar como reactivo el 2,5-bis(octyloxy)tereftaldehído en lugar del tereftaldehído no sustituido permite, como se esperaba, obtener productos solubles. Cuando la reacción de condensación aldólica se lleva a cabo utilizando THF como co-solvente se obtienen productos con mayor peso molecular y por ende mayor conjugación. En particular, se ha demostrado que dependiendo de las condiciones de reacción se puede obtener un dímero, trímero, tetrámero y hasta un heptámero. Es evidente que un estudio sistemático de la cinética de polimerización y del efecto de los diferentes parámetros de reacción permitirán a futuro optimizar la ruta de síntesis para obtener oligómeros de tamaño controlado y definido. La conjugación electrónica aumenta del dímero al heptámero aunque parece saturarse con el heptámero. Para este oligómero se pudieron obtener películas homogéneas por autoensamblaje que fluorescente en el verde.

## CAPITULO 5. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

El resultado más importante de este trabajo de investigación es que por primera vez se demuestra que la reacción de condensación de di-aldehídos aromáticos puede emplearse como un nuevo método de polimerización para obtener moléculas conjugadas con propiedades luminiscentes. En particular, los productos de condensación aldólica entre tereftaldehído o 2,5-bis(octyloxy)tereftaldehído y acetona son oligómeros conjugados con elevada fluorescencia en las regiones del azul y verde. Además, los productos de la reacción entre 2,5-bis(octyloxy)tereftaldehído y acetona son oligómeros solubles en solventes orgánicos comunes. La adición de THF como co-solvente en el medio de síntesis permitió obtener moléculas con mayor peso molecular hasta obtener un heptámero. Para el heptámero se pudo elaborar películas homogéneas y multicapas por la técnica de autoensamblaje. Estos resultados indican que este material es un buen candidato para su aplicación en OLED's.

Trabajos futuros deberán tomar en cuenta el estudio del control del tamaño de la molécula en función del THF agregado y las condiciones de reacción así como el efecto del espesor sobre la calidad morfológica de las películas.

Un fenómeno interesante que presentaban nuestros oligómeros, era la capacidad de emitir en diferentes longitudes del espectro visible (diferentes colores). Por ejemplo en la Figura 49 se muestran los diferentes colores que asumen soluciones en cloroformo del heptámero M2R a diferentes concentraciones: de amarillo en soluciones más concentradas a azul (soluciones más diluidas).



Figura 49. En la fotografía se observan tres muestras de la misma molécula, el heptámero M2R, en solución de cloroformo de diferentes concentraciones, bajo luz UV.

Incluso se pueden obtener colores de emisión muy cercanos al rojo básico, un color difícil de conseguir en un polímero luminiscente. Este color rojo lo adquiere al dejar evaporar todo el solvente y tener la molécula en estado sólido. La propiedad de emitir en diferentes colores dependiendo de las condiciones (solución o estado sólido, diferente concentración) sería de mucha utilidad para su aplicación ya que permitiría cubrir todo el espectro electromagnético del visible con la misma molécula. Es probable que este fenómeno se deba a una diferente contribución de las interacciones molécula-molécula con respecto a las de tipo molécula-molécula en el solvente, dependiendo del entorno molecular. Por ejemplo se conoce que algunos polímeros conjugados asumen diferentes conformaciones y por ende absorben y/o emiten diferentes colores dependiendo de la posibilidad de formar puentes de Hidrógeno o interacciones dipolo-dipolo con algunos solventes polares<sup>24</sup>. Igualmente un fenómeno muy común para los polímeros conjugados es el efecto batocrómico al pasar de una solución al estado sólido<sup>23</sup>. Eso se debe a que las interacciones molécula-molécula en el estado sólido son más fuertes y por consiguiente se presenta un mayor solapamiento de los orbitales p (i.e. mayor conjugación). Sin embargo se necesita realizar un estudio sistemático de cómo varían las propiedades ópticas en función de los parámetros experimentales (concentración, tipo de solvente, temperatura) y del tamaño de partículas en las diferentes situaciones para poder aclarar el origen de este policromismo. Eso es realizar estudios paralelos de espectroscopía de absorción/emisión y de difusión de luz.

Finalmente, otra característica interesante que requiere ulteriores estudios es la consistencia chiclosa de los oligómeros (en particular M2R) en estado sólido. Esta propiedad normalmente se asocia a materiales con propiedades de cristales líquidos. Como se mencionó en los antecedentes, la posibilidad de formar mesofases permitiría obtener películas orientadas que son un reto de la industria actual de pantallas LCD. En la continuación de este trabajo de tesis, se deberá realizar un estudio fisicoquímico por microscopia en luz polarizada, DSC y rayos X con variación de temperatura para identificar las eventuales mesofases.

## REFERENCIAS

- [1] J.C. Burroughes, D.D.C. Bradley, A.R. Brown, R.N. Marks, K. Mackay, R.H. Friend, P.L. Burns, A.B. Holmes, *Nature* **347** (1990), 539 y referencias incluidas.
- [2] *Molecular NonLinear Optics*, J. Zyss ed., Academic Press, Inc., 1994.
- [3] D. Charych, Q. Cheng, A. Reichert, G. Kuziemko, M. Stroh, J. Nagy, W. Spevak, R.C. Stevens, *Chemistry and Biology* **3** (1996), 113 y referencias incluidas.
- [4] *Conjugated polymers*, J.L. Bredas, R. Silbey eds., Kluwer Academic Publishers.
- [5] M. Pope, H. P. Kallman y P. Magnate, *J. Chem. Phys.* **38** (1963), 2042.
- [6] P. E. Tippens, *Física: Conceptos y aplicaciones*, 2da. Ed., McGraw-Hill, México, 1989.
- [7] J. P. McKelvey, *Física del estado sólido y semiconductores*, Limusa, México, 1980.
- [8] J. E. Frommer y R. R. Chance, *Electrically Conductive Polymers*, En: "High Performance Polymers and Composites", Edit. por: J. I. Kroschwitz, Encyclopedia Reprint Series, John Wiley and Sons, E. U. A., 1991, pp. 174-219.
- [9] T. Vahlenkamp, G. Wegner, *Macromol. Chem. Phys.* **195** (1994), 1933.
- [10] a) J. P. Loewe, *Quantum Chemistry*, Academic Press, New York, 1978. b) *Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers*, Vol. 4, Cap. 1, Edit. Por H. S. Nalwa, John Wiley and Sons, Inglaterra, 1997.

- [11] J. Hudson, M. S. Weaver, *Organic Electroluminescence*, En: "Functional Organic and Polymeric Materials", Edit. por T. H. Richardson, John Wiley and Sons, E.U.A., 2000, pp. 365-394.
- [12] R. H. Friend, R. W. Gymer, A. B. Holmes, J. H. Burroughes, C. Taliani, D. D. C Bradley, D. A. Dos Santos, J. L. Brédas, M. Lögdlund, R. Salaneck, *Nature* **397** (1990), 121.
- [13] E. Arias, I. Moggio, D. Navarro, J. Romero, L. Larios, J. Le Moigne, D. Guillon, T. Maillou, V. González, B. Geffroy, *Revista de la Sociedad Química de México*, **41** (2002), 23 y referencias incluidas.
- [14] M. C. Petty, *Organic Thin-Film Deposition Techniques*, En: "Functional Organic and Polymeric Materials", Edit. por T. H. Richardson, John Wiley and Sons, E.U.A., 2000, pp. 7-30.
- [15] L. Netzer, J. Sagiv, *J. Am. Chem. Soc.* **105** (1983), 674.
- [16] S. Forrest, *Chem Rev.* **97** (1997), 1793.
- [17] S. A. Casalnuovo, K. C. Lim, A. J. Heeger, *Macromol. Chem. Rapid. Comm.* **5** (1984), 77.
- [18] I. Moggio, J. Le Moigne, E. Arias-Marin, D. Issautier, A. Thierry, D. Comoretto, G. Dellepiane, C. Cubinerti, *Macromolecules* **34** (2001), 7091 y referencias incluidas.
- [19] U. Lemmer, D. Vacar, D. Moses, A. J. Heeger, T. Ohnishi, T. Noguchi, *Appl. Phys. Lett.* **68** (1996), 3007 y referencias incluidas.
- [20] W.J. Feast, J. Tsibouklis, K.L. Pouver, L. Groenendaal, E.W. Meijer, *Polymer* **37** (1996), 5017.

- [21] P. Yurkanis Bruice, *Organic Chemistry*, Englewood Cliffs, New Jersey, Prentice Hall ed., 1995.
- [22] E. Arias-Marin, J. Le Moigne, D. Guillon, I. Moggio, B. Geffroy, *Macromolecules* **36** (2003), 3570 y referencias incluidas.
- [23] C. Espinosa, I. Moggio, E. Arias-Marín, J. Romero-García, R. Cruz-Silva, J. Le Moigne J. Ortiz-Cisneros, *Synth. Met.* **139** (2003), 157 y referencias incluidas.
- [24] Se vea por ejemplo, *Polydiacetylenes*, H.J. Cantow ed., Springer-Verlag, Berlin, 1984.
- [25] Wingrove-Caret, *Química Orgánica*, Harla, México, 1984.



## GLOSARIO DE TÉRMINOS

**Banda de conducción.** Banda de energía de electrones de conducción. Los electrones deben estar en esta banda para ser portadores.

**Banda de energía.** Niveles de energía permitidos a los electrones de valencia.

**Banda de valencia.** Banda de energía llena bajo la brecha energética. La conducción en esta banda requiere de hoyos electrónicos.

**Brecha energética (Eg).** Diferencia de energías entre la banda de valencia y la banda de conducción.

**Condensación aldólica.** Es una reacción de adición nucleófila entre cetonas o aldehídos seguida de una deshidratación inducida o espontánea.

**CRT.** Siglas en inglés de *Cathode Ray Tubes*, Tubos de Rayos Catódicos.

**Deslocalización.** Movimiento de electrones  $\pi$  en sistemas conjugados debido al solapamiento de los orbitales p.

**Efecto batocrómico.** Desplazamiento de la longitud de onda de un espectro electromagnético a mayores valores (i.e. hacia el rojo) por efecto de un solvente o un sustituyente.

**Electroluminiscencia.** Emisión de luz producida por un campo eléctrico.

**Espín electrónico.** Es el momento angular intrínseco al electrón, este giro implica un flujo de corriente alrededor del electrón generando un momento magnético.

**Excitón.** Excitaciones elementales compuestas por pares de electrones-huecos, asociadas a estados electrónicos excitados de singulete o triplete.

**FPD.** Siglas en inglés *Flat Panel Display*, Pantallas Planas.

**Fotoluminiscencia.** Emisión de luz producida por irradiación luminosa (en caso que la excitación sea de baja energía es un sinónimo de fluorescencia).

**Fotón.** Un cuanto de luz.

**Fluorescencia.** Emisión de luz producida por irradiación luminosa de baja energía.

**Hidrógeno  $\alpha$ .** Hidrógeno enlazado a un carbono adyacente a un grupo carbonilo.

**Hueco electrónico (p).** Vacante de un electrón en la banda de valencia que sirve como portador de carga positiva.

**ITO.** Siglas en inglés de *Indium-Tin-Oxide*, Óxido mixto de Indio y Estaño, compuesto transparente conductor de la electricidad.

**LCD.** Siglas en ingles de *Liquid Crystal Display*, Pantalla de Cristal Líquido.

**Mezcla sulfocrómica.** Mezcla compuesta por dicromato de sodio, agua y ácido sulfúrico utilizada para eliminar la materia orgánica del vidrio y producir superficies hidrófilas.

**Nucléofilo.** Un átomo rico en electrones.

**OLED.** Siglas en ingles *Organic Light Emitting Diode*, Diodo Orgánico Emisor de Luz.

**Oligómero.** Aquellas cadenas moleculares que tienen un peso molecular menor que 10000, si se tiene un P.M.>10000 se llama polímero. Un oligómero con una sola unidad básica se llama **monómero**, con dos unidades básicas se llama **dímero**, con tres **trímero**, con cuatro unidades se llama **tetrámero** etc.

**PDA.** Siglas en ingles de *Portable Device Applications*, Dispositivo de Aplicaciones Portátil.

**PDP.** Siglas en ingles de *Plasma Display Panel*, Pantalla Plana de Plasma.

**Peso molecular (Mw).** Peso molecular promedio basado en la fracción en peso.

**Policondensación.** Reacción de condensación entre dos o más monómeros que lleva a la formación de polímeros.

**Policromismo.** Propiedad de una molécula de asumir diferentes colores.

**Polímero conjugado.** Polímero que presenta electrones  $\pi$  deslocalizados en su cadena principal.

**Reacción de adición nucleófila.** Reacción que incluye la adición de un nucleófilo a un reactivo.

**Semiconductor.** Material con conductividades intermedias entre aislantes y conductores.

**Singulete.** Estado electrónico excitado con electrones de espín opuesto.

**Triplettes.** Estado electrónico excitado con electrones de espín paralelo.

**Union p-n.** Dispositivo que tiene una interfase entre semiconductores de tipo p y n; un diodo rectificador.

**U.V.** Luz ultravioleta, es una radiación electromagnética con longitudes de onda dentro del rango 100 a 350 nm.

# LISTADO DE FIGURAS

FIGURAS	pag.
Figura 1. Fórmula química del antraceno.....	3
Figura 2. Fórmula química del poli(para-fenileno vinilideno).....	4
Figura 3. De izquierda a la derecha. Profs. A.J. Heeger Universidad de California, USA), A.G. MacDiarmid (Universidad de Pennsylvania, USA) y H. Shirakawa (Universidad de Tsukuba, Japan). (ESI Special Topics, Julio 2001).....	4
Figura 4. Pantalla monocromática orgánica.....	5
Figura 5. Crecimiento del mercado de FPD's en los últimos tres años y calculado hasta el 2006.....	5
Figura 6. Propiedades de una pantalla de tipo LCD contra una de OLED.....	6
Figura 7. a) Tamaño del mercado de OLED's calculado hasta el 2005. b) Comparación entre tasas de crecimiento de mercado calculadas para la tecnología de cristal líquido (LCD), de televisores de alto impacto (PDP) y de diodos electroluminiscentes orgánicos (OLED).....	6
Figura 8. Primera cámara digital que utiliza una matriz activa de OLED.....	6
Figura 9. Rangos de conductividad para materiales aislantes, semiconductores y conductores....	8
Figura 10. Esquema de las bandas de valencia, de conducción y de energía (brecha energética o banda gap), para materiales aislantes, semiconductores y conductores.....	9

- Figura 11. Semiconductor tipo-n (a), donde un átomo dopante se une a la estructura y dona un electrón “extra”, y un semiconductor tipo-p (b), donde la ausencia de un electrón de valencia produce un hueco electrónico.....9
- Figura 12. Intensidad de corriente ( $I$ ) en función del voltaje aplicado ( $V$ ) para un material conductor y un material semiconductor.....10
- Figura 13. Algunos polímeros conjugados conductores. PFV: poli(fenileno vinilideno), PAE: poli(ariletinileno), PPF: poli(para fenileno).....12
- Figura 14. Esquema de estados degenerados de igual energía (a) en el trans-poli(acetileno). b= polímero dopado, c= solitón (responsable de la conducción).....13
- Figura 15. Estados energéticos excitados en polímeros conjugados. Se reporta como ejemplo el caso del poli(diacetileno).....14
- Figura 16. Rango de conductividad de algunos polímeros conjugados.....15
- Figura 17. Etapas básicas del fenómeno de electroluminiscencia en materiales orgánicos, 1) inyección de portadores de carga, 2) transporte de portadores de carga, 3) formación de excitones, 4) emisión de radiación electromagnética.....16
- Figura 18. Esquema de un diodo electroluminiscente orgánico.....17
- Figura 19. Esquema secuencial de la técnica de recubrimiento por centrifugado.....18
- Figura 20. Esquema del proceso de evaporación a alto vacío.....19
- Figura 21. Conformaciones posibles por la técnica de Langmuir-Blodgett, (a) deposición tipo-X, (b) deposición tipo-Y, (c) deposición tipo-Z, (d) deposición de capas alternadas.....19
- Figura 22. Película monocapa por la técnica de autoensamblaje de un alcanodiol sobre un sustrato recubierto con oro.....20

Figura 23. Representación esquemática del autoensamblaje multicapa por adsorción consecutiva de polielectrolitos aniónicos y catiónicos.....	21
Figura 24. Esquema de la técnica de orientación molecular por fricción (rubbing).....	21
Figura 25. Esquema de la ruta de síntesis de la molécula conjugada.....	24
Figura 26. Preparación de las películas por autoensamblaje .....	29
Figura 27. (a) Durante la reacción la solución se torna amarilla, (b) Esta solución precipita en un polvo amarillo.....	31
Figura 28. Espectro $^1\text{H}$ -RMN del producto de reacción entre acetona y tereftaldehído.....	32
Figura 29. Espectro IR del producto de reacción entre acetona y tereftaldehído.....	33
Figura 30. Espectro de UV-Vis del producto de reacción entre acetona y tereftaldehído en solución de cloroformo.....	34
Figura 31. Espectro de fluorescencia del producto de reacción entre acetona y tereftaldehído en solución de cloroformo.....	34
Figura 32. La fotografía muestra la M1A bajo la exposición de radiación ultravioleta, como se puede observar presenta alta fluorescencia, en el color verde.....	36
Figura 33. Estructura molecular y espectro de protones de Resonancia Magnética Nuclear ( $^1\text{H}$ RMN) del monómero 2,5-bis(octyloxy) tereftaldehído (M2R).....	37
Figura 34. Estructura molecular de la acetona donde se muestra la posición del singulete que se centra a 2.09 ppm de acuerdo a su $^1\text{H}$ RMN. ....	38

Figura 35. Estructura molecular y espectro de protones de Resonancia Magnética Nuclear $^1\text{H}$ -RMN del producto de reacción entre acetona y 2,5-bis(octyloxy)tereftaldehído (M2R). .....	40
Figura 36. Espectro IR del producto de reacción entre acetona y 2,5-bis(octyloxy)tereftaldehído M2A.....	41
Figura 37. Cromatograma GPC del producto M1A.....	42
Figura 38. Cromatograma GPC del producto M1R.....	43
Figura 39. Cromatograma GPC del producto M2A.....	43
Figura 40. Cromatograma GPC del producto M2R.....	44
Figura 41. Unidad repetitiva para el producto esperado para la condensación de la acetona con el 2,5-bis(octyloxy)tereftaldehído.....	45
Figura 42. Espectros UV-Vis de los productos M1A (n=2, línea roja), M2A (n=3, línea azul), M1R (n=4, línea verde) y M2R (n=7, línea negra).....	46
Figura 43. Espectros de fluorescencia en solución de los productos M1A (n=2, línea roja), M2A (n=3, línea azul), M1R (n=4, línea verde) y M2R (n=7, línea negra).....	47
Figura 44. Espectros UV-Visible de una película multicapa (1-6), del producto M2R. Inserto: gráfica de la absorbancia vs. numero de capas.....	48
Figura 45. Espectro de fluorescencia de una monocapa de M2R.....	49
Figura 46. A la Izquierda la nanopelícula no puede apreciarse a simple vista. A la derecha , se evidencia usando una cámara en modo de flash de alta potencia.....	50

Figura 47. Imagen AFM bidimensional de una película por autoensamblaje de M2R.....	51
Figura 48. Imagen AFM tridimensional correspondiente a la imagen bidimensional de Figura 47.....	51
Figura 49. En la fotografía se observan tres muestras de la misma molécula, el heptámero M2R, en solución de cloroformo de diferentes concentraciones, bajo luz UV.....	54
Figura 50. Modos fundamentales de vibración en espectroscopía IR.....	68
Figura 51. Representación esquemática de transiciones electrónicas del estado fundamental al estado excitado.....	69
Figura 52. Esquema básico de un espectrofotómetro UV-Vis de doble haz.....	70
Figura 53. Esquema básico de un espectrofluorímetro.....	71
Figura 54. Esquema de columnas de un cromatógrafo de permeación en gel.....	72
Figura 55. Esquema de un microscopio de fuerza atómica (izquierda) e imagen del cantilever y la punta de barrido (derecha).....	74

# APÉNDICES

## Apéndice A.

### Aplicaciones potenciales para los materiales orgánicos luminescentes.

La lista de aplicaciones potenciales para los materiales orgánicos luminescentes incluyen:

- Optoelectrónica (diodos electroluminescentes, ventanas electrocromáticas, displays, fotodetectores, comunicaciones ópticas, óptica no lineal aplicada a almacenamiento de datos y láseres en estado sólido).
- Microelectrónica y nanotecnología (Capas anti-radiación, baterías, paneles de calentamiento).
- Sensores y actuadores ((bio)químicos, de gas, de daño y fractura mecánica, fotoswitchs).
- Análisis biológico y biomédico (etiquetado de proteínas y lípidos, histología, citología, inmunoensayos, flujo citométrico, detección de analitos, radiología, dosimetría).
- Ingeniería genética (genómica y proteómica funcional).
- Monitoreo ambiental y forense (detección y datación de minerales, compuestos nocivos, criminología).
- Artes gráficas e impresión digital (fotografía, digital offset press, thermal printing, laser marking, etc).
- Fabricación de papel, polímeros, detergentes y cosméticos (agentes blanqueantes, pigmentos, imprimantes).
- Identificación automática (lectura de información, validación de documentos).



## Apéndice B.

### Técnicas de caracterización

#### B1. Espectroscopía $^1\text{H}$ -RMN<sup>21</sup>

Un protón, como un electrón, posee la propiedad del espín. También como un electrón, tiene dos estados de espín (nuclear) con los números cuánticos de  $+1/2$  y  $-1/2$ . Generalmente no hay diferencia de energía entre los dos estados. Sin embargo, se puede hacer desiguales las energías de los estados de espín nuclear al someter la molécula a un campo magnético externo. El estado en que el momento magnético nuclear se alinea con el campo externo es menor en energía que el estado en que se opone al campo aplicado. La diferencia de energía entre los dos estados es proporcional a la intensidad del campo aplicado. Incluso cuando la potencia del campo externo es muy elevada, esta diferencia es muy pequeña y corresponde a la región de la radiofrecuencia.

Cada electrón presente en la molécula afecta al ambiente magnético del protón de estudio, de manera que el campo magnético resultante es diferente al que éste experimentaría si estuviera aislado. Eso se debe a que los electrones de la molécula *apantallan* el campo externo al núcleo enlazado. En espectroscopía RMN, se estudia por lo tanto el desplazamiento químico inducido por este efecto con respecto a un estándar, el tetrametilsilano (TMS). Siendo que los protones en diferentes entornos moleculares experimentan diferentes grados de apantallamiento y tienen diferentes desplazamientos químicos, la espectroscopía RMN permite determinar la estructura de una molécula. Para eso, se necesita no solo conocer los desplazamientos químicos, sino también la integración del pico (que da el número de protones de aquel tipo específico) así como el desdoblamiento de los picos: cada pico presenta una multiplicidad (singulete, doblete, triplete, doblete de doblete etc.) que depende del número de protones equivalentes vecinos.

## B2. Espectroscopía infrarroja<sup>21</sup>

El principio de la espectroscopía radica en el hecho de que una molécula absorbe solamente longitudes de onda específicas en el espectro electromagnético. La radiación infrarroja (IR) comprende la porción del espectro que va de las microondas a la luz visible ( $780 \text{ nm} < \lambda < 1 \text{ cm}$ ).

Cuando una molécula absorbe radiación IR, la energía adquirida causa un aumento en la amplitud de las vibraciones de los átomos enlazados, situando a la molécula en un estado vibracional excitado. Dicha excitación provoca deformaciones de enlace (modos fundamentales de vibración), los cuales pueden ser de *tensión* o *flexión*. La excitación de tensión implica cambios en la frecuencia de vibración de los átomos a lo largo del eje de enlace, mientras que la deformación por flexión involucra movimiento de los átomos fuera del eje de enlace (Figura 50).



Figura 50. Modos fundamentales de vibración en espectroscopía IR.

Para poder detectar señales por espectroscopía IR, se requiere que la excitación provoque un cambio en el momento dipolar del enlace con respecto al estado fundamental. De esta forma, los enlaces no-polares dan lugar a absorciones débiles o imperceptibles, mientras que los enlaces polares (por ejemplo, C=O) originan fuertes señales de absorción.

La identificación de grupos funcionales es una de las principales aplicaciones de esta técnica.

### B3. Espectroscopía UV-Vis<sup>25</sup>

El espectro visible se extiende aproximadamente entre 400 y 800 nm, mientras que el espectro ultravioleta abarca el intervalo entre 100 a 400 nm de longitud de onda. Las radiaciones UV-visible poseen una energía superior a la IR y su absorción se traduce en la promoción de electrones de un estado electrónico basal a un estado electrónico más excitado. La longitud de onda que se absorbe en la región UV-visible depende de la energía asociada a la transición electrónica ( $\Delta E = hc/\lambda$ ; h: cte. de Planck, C: Vel. de la luz,  $\lambda$ : Longitud de onda).

Los espectros UV-vis generalmente consisten en bandas anchas de absorción repartidas sobre un amplio rango de longitudes de onda. Lo anterior se debe a que, tanto en el estado basal como en el excitado, presentan una serie de subniveles vibracionales y rotacionales, pudiéndose producir transiciones electrónicas en cualquiera de tales subniveles (Figura 51).

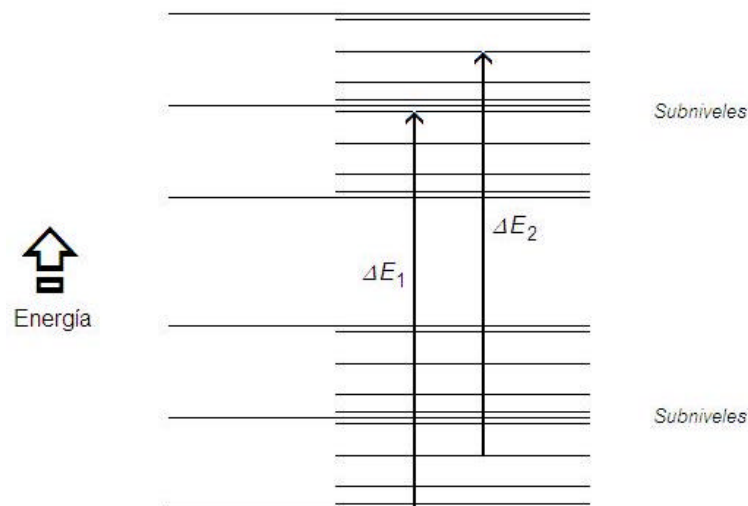


Figura 51. Representación esquemática de transiciones electrónicas del estado fundamental al estado excitado.

La absorbancia de una longitud de onda en particular se define como:

$$A = \log (I_0 / I)$$

A: Absorbancia

$I_0$ : Intensidad de referencia

I: Intensidad del haz de la muestra

El valor de absorbancia de un compuesto a cierta longitud de onda aumenta al incrementarse el número de electrones que sufren una transición, en consecuencia, la absorbancia depende directamente de la estructura electrónica del compuesto, de su concentración y de la longitud del paso óptico del portamuestras. Considerando los valores de máxima absorción, la absorción de energía puede ser reportada mediante un parámetro denominado *coeficiente de absorción molar* ( $\epsilon$ ), el cual está relacionado con la concentración y la absorbancia por la ley de *Lambert-Beer*:

$$A = \epsilon b C$$

A= Absorbancia

d: Longitud del paso óptico

$\epsilon$ : Coeficiente de extinción molar

La espectroscopía UV-Vis se utiliza como técnica analítica en química orgánica para el estudio de sistemas conjugados para la determinación del grado de conjugación en moléculas.

El esquema básico de un espectrofotómetro UV-Vis de doble haz se muestra en la Figura 52. Este instrumento consta de una fuente de radiación electromagnética que emite luz, la cual pasa a través de un monocromador y después a través de una rejilla, para posteriormente ser dividida. Una porción del haz es dirigida hacia la muestra, mientras que la otra se dirige hacia una referencia. Finalmente, las intensidades de radiación que atraviesan a la muestra y a la referencia, son medidas con un fotomultiplicador.

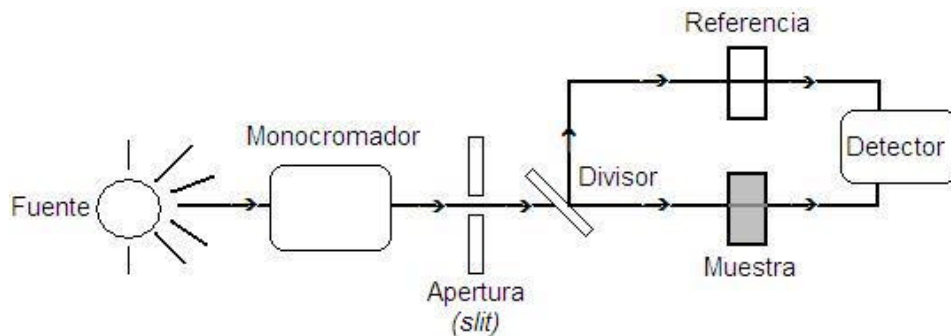


Figura 52. Esquema básico de un espectrofotómetro UV-Vis de doble haz.

## B4. Espectroscopía de fluorescencia molecular<sup>25</sup>

La fluorescencia es el resultado de la conversión, por parte de un material, de radiación incidente a luz visible emitida. La radiación excita a los electrones los cuales pasan de un estado basal a un estado excitado. Al regresar al estado fundamental, los electrones emiten fotones con energía y longitud de onda correspondientes a la energía de separación entre los estados excitado-fundamental.

La espectroscopía de fluorescencia proporciona información complementaria a la espectroscopía de absorción. En el estudio de materiales conjugados permite determinar el color (longitud de onda de emisión) y la intensidad de luz emitida.

Un esquema de instrumentación para un espectrofluorímetro se muestra en la Figura 53. Básicamente, cuenta de una fuente de radiación de la cual se obtiene una longitud de onda de excitación después de pasar por un monocromador y una rejilla. Posteriormente, la muestra es irradiada y la luz que emite es finalmente detectada por un fotomultiplicador.

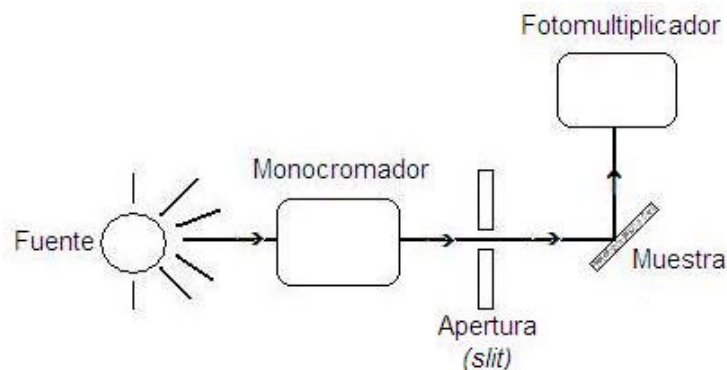


Figura 53. Esquema básico de un espectrofluorímetro.

## B5. Cromatografía de Permeación en Gel (GPC)

La cromatografía de permeación en gel (GPC) es un método que se utiliza para separar, purificar y analizar mezclas de sustancias. Se emplea principalmente en la determinación de pesos moleculares y polidispersidades.

Esta técnica se originó en la década de 1960 con el trabajo de Moore, quien en 1964 describió el procedimiento para la obtención de geles con tamaño controlado: también mostró la utilidad de la técnica de separación para determinar pesos moleculares. Actualmente existe toda una gama de materiales para analizar polímeros con diferentes características de solubilidad y peso molecular.

El proceso de separación dentro de las columnas empacadas con el material poroso es el resultado de las diferencias en tamaño y, consiguientemente, en el grado de penetración de las moléculas en solución a los poros del empaque. Las moléculas de tamaño superior al del poro del gel no tienen acceso a éste y pasan a través de la columna por el espacio que ocupa el disolvente entre las partículas del empaque; las moléculas pequeñas entran en el gel en un grado mayor o menor, dependiendo de su tamaño. Por consiguiente, las moléculas más grandes emergerán de la columna antes que las pequeñas (Figura 54), con lo que es posible determinar la curva de distribución de pesos moleculares de la muestras, así como los diferentes promedios de peso molecular obtenidos por otros métodos.

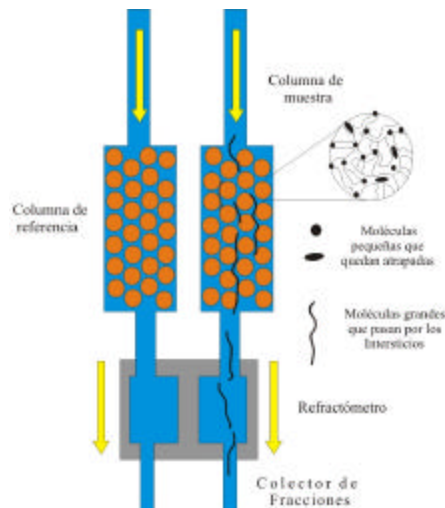


Figura 54. Esquema de columnas de un cromatógrafo de permeación en gel.

## B6. Microscopía de fuerza atómica

A grandes rasgos, el microscopio de fuerza atómica (AFM, Figura 55, izquierda) es un instrumento mecano-óptico que sirve para revelar información sobre la topografía superficial de un material (en el orden de nanómetros) a partir del barrido con una pequeña sonda llamada “cantilever”. Mediante el sistema de barrido, (cantilever terminado en una punta nanométrica) el AFM tiene la capacidad de detectar fuerzas a nivel atómico (del orden de los nanoNewtons) a través de la medición óptica del movimiento del cantilever sobre la superficie de la muestra. La fuerza atómica, evidente cuando el cantilever está muy próximo a la superficie de la muestra, se detecta a través de la torsión de éste. De esta forma, la dirección de un haz láser, reflejado por la parte posterior del cantilever, cambia con la torsión del mismo. La muestra es sometida a un barrido en las tres direcciones espaciales, con lo cual se traza la superficie de la muestra en detalle. Todos los movimientos son controlados por una computadora. La longitud del cantilever es de aproximadamente 100-200  $\mu\text{m}$  y tiene una punta muy aguda de un cristal (generalmente de silicio o nitruro de silicio, Figura 55, derecha) en el extremo.

La punta (sujeta al cantilever), se mueve sobre la superficie mientras el cantilever se flexiona arriba y abajo (dirección  $z$ ). Empleando un haz láser dirigido sobre el cantilever se detecta el grado de flexión, a través de la reflexión del haz medida por un fotodiodo. Un circuito de retroalimentación integra la señal y se aplica un voltaje de retroalimentación al elemento piezoeléctrico que controla la dirección  $z$ , con lo cual se balancea la flexión del cantilever. La imagen topográfica se construye a partir de una serie de líneas de barrido, donde cada línea individual es una gráfica del voltaje aplicado al elemento piezoeléctrico para la dirección  $z$ , en función del voltaje aplicado para la dirección  $x$ . La resolución del instrumento es de menos de 1 nm y la pantalla de visualización permite distinguir detalles superficiales con una amplificación de varios millones.

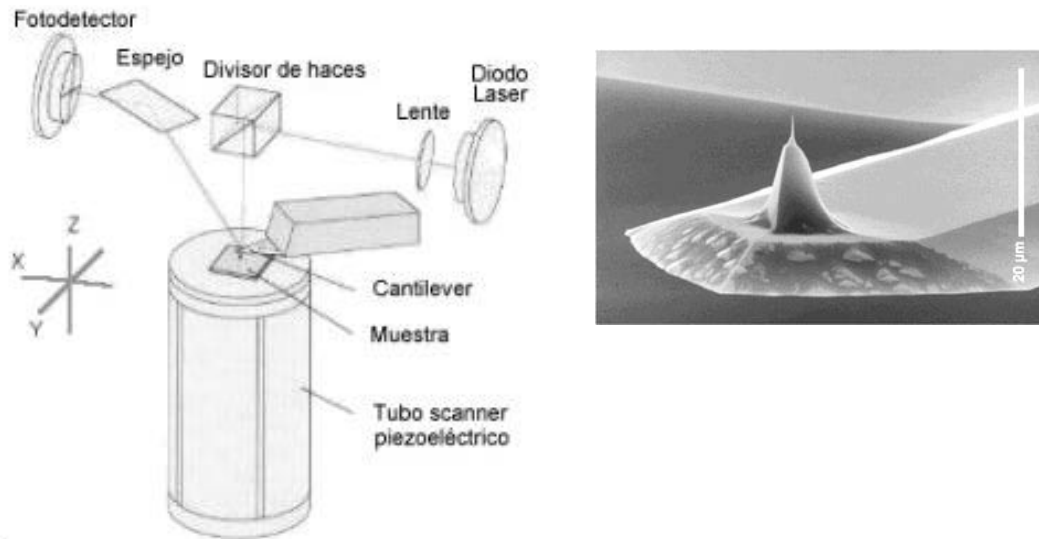
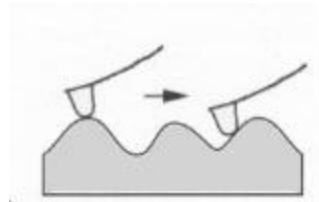


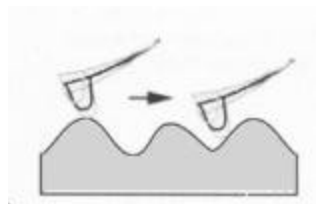
Figura 55. Esquema de un microscopio de fuerza atómica (izquierda) e imagen del cantilever y la punta de barrido (derecha).

Los métodos de barrido más utilizados son:

**MODO DE CONTACTO** : La distancia punta-muestra se mantienen constante por medio de la aplicación de una fuerza constante y débil en el cantilever, la que empuja la punta hacia la muestra. Esta fuerza es del orden de las fuerzas interatómicas ( $10^{-9}$  Newton).



**MODO DINAMICO (Tapping)**: Este modo el cantilever está oscilando con una frecuencia cerca de la resonancia, estando la punta separada de la muestra. La oscilación es guiada por una fuerza constante y se monitorea la amplitud de su oscilación. La punta se baja hasta que toque la superficie reduciendo su amplitud de oscilación. Se mantiene entonces esta nueva amplitud constante mientras que la punta oscilando barre la muestra.





Otra característica del AFM es la posibilidad de calcular rugosidades de la topografía a partir de la corriente en la dirección z ( $Z_i$ ) y el número de puntos dentro de la región de barrido (N) mediante la ecuación:

$$R_q = [1/N \sum(Z_i)^2]^{1/2}$$

## Apéndice C.

### Análisis del mercado de OLED's en aplicaciones comerciales

A partir de 1998 se han fabricado algunos dispositivos que utilizan polímeros luminiscentes, el análisis que aquí se muestra comienza con el mercado han ocupado los OLED's desde 2002 hasta las expectativas al 2005.

Análisis del mercado de OLED's en aplicaciones comerciales, y la expectativas para años futuros.

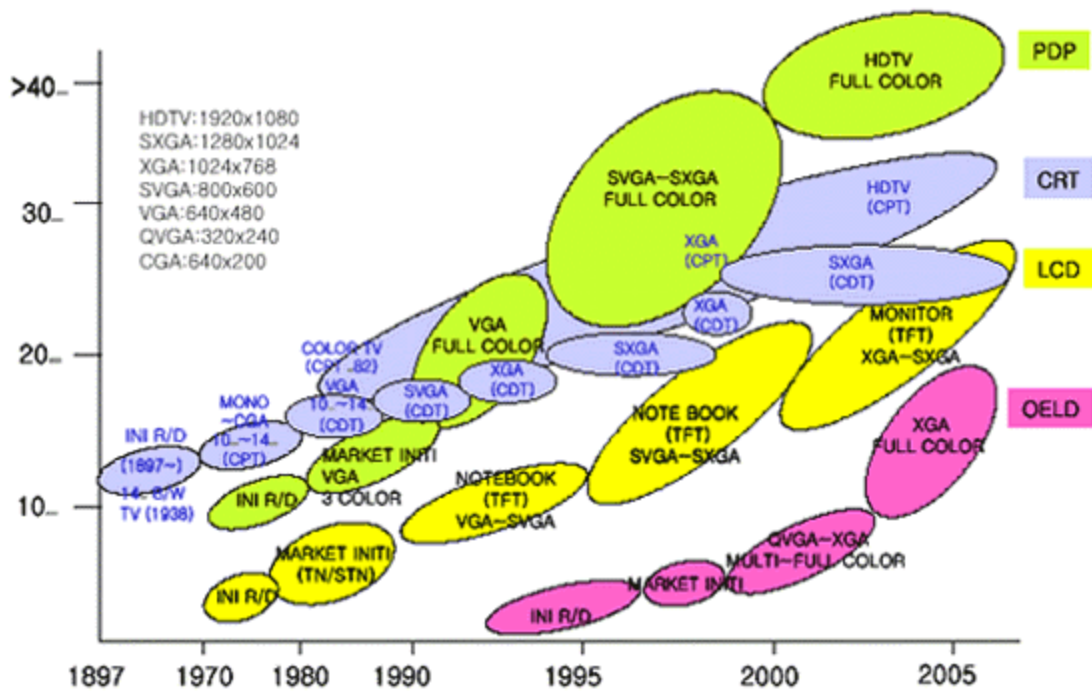
	2002	2003	2004	2005
Telefonía Móvil	174.8	451.6	1,121.1	2,325.8
PDA(Palm & Windows CE)	97.0	186.3	284.5	403.8
Juegos	1.6	21.2	55.5	74.4
Cámaras Digitales	3.7	12.7	27.0	55.7
Pantallas planas para automóviles	0	5.6	17.6	29.1
Industria	4.3	12.5	19.4	27.3
Car-Audio	19.3	19	18.8	18.5
Relojes	2.1	6.9	8.6	9.7
Juguetes	0.2	0.8	2.1	4.9
<b>Total</b>	<b>303</b>	<b>716.6</b>	<b>1,554.6</b>	<b>2,949.2</b>

[unidades: millones de dólares]

## Apéndice D.

### Evolución de las diferentes tecnologías en pantallas (displays)

Aquí se muestran la evolución de las diferentes tecnologías durante los años, desde su desarrollo hasta las expectativas a futuro.



Donde:

PDP → Plasma Display Panels → Pantallas de Plasma.

CRT → Cathode Ray Tubes → Tubo de Rayos Catódicos.

LCD → Liquid Crystal Display → Pantallas de Cristal Líquido.

OLED → Organic Light Emitting Diodes → Diodos Orgánicos Electroluminiscentes.

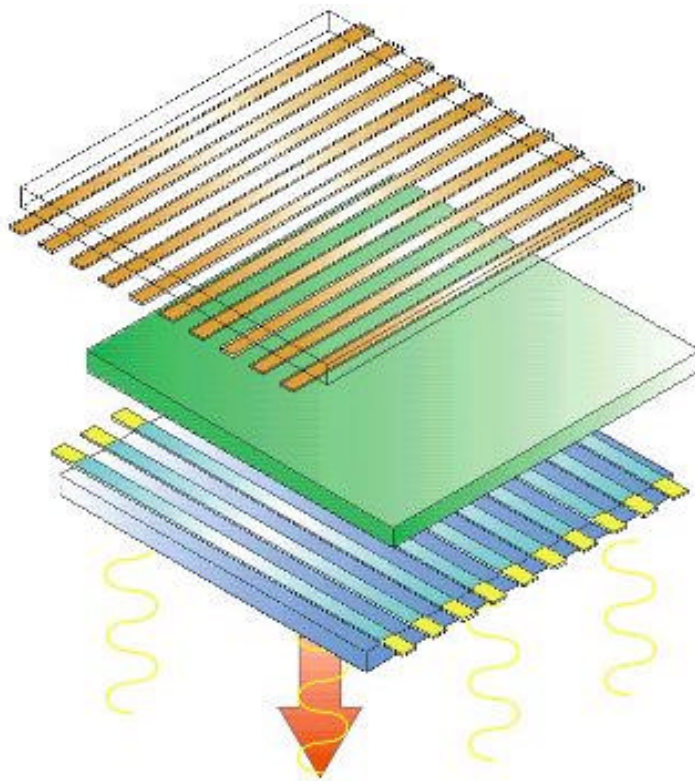
## Apéndice E.

### Pantalla monocromática utilizando polímeros luminiscentes

Esta es la manera en que nosotros podríamos fabricar una pantalla monocromática orgánica, utilizando nuestro oligómero.

En la imagen las líneas superiores son líneas del conductor metálico el cual inyectara electrones, la capa de en medio será el oligómero luminiscente en él se emitirá la luz visible, y por ultimo se tendrán líneas de ITO (conductor transparente) sobre un sustrato de vidrio, que este ITO inyectara huecos electrónicos y al mismo tiempo permitirá dejar salir la luz.

Como se puede ver en la imagen al tener las líneas de conductor metálico y de ITO “encontradas”, tenemos una matriz de puntos luminosos en otras palabras una matriz de “píxels”.



# ÍNDICE

## A

antecedentes y fundamentos, 7  
 anti-radiación, 66  
 apéndices, 55, 66  
 autoensamblaje (self-assembly), 18, 20

## B

banda  
   de conducción, 8  
   de valencia, 8  
   gap, 9, 11  
 bipolaron, 13  
 brecha energética. *Véase* banda gap

## C

condensación aldólica, 23, 53  
 conductancia, 7  
 conductividad, 7  
 cristales líquidos, 5  
*cristalinidad*, 16  
 CRT, *cathode ray tubes*, 77

## D

diodo emisor de luz (*light emitting diode*,  
*LED*), 11  
 diodo semiconductor, 10  
 dispositivo orgánico electroluminiscente.  
*Véase* OLED  
 dopaje, 9

## E

electroluminiscencia, 15  
   en cristales de antraceno, 3  
*espines*, 16  
*estado paramagnético*, 16  
*excitón*, 15

## F

fotoexcitación, 13  
*fotoluminiscencia*, 16  
 FPD, *Flat Panel Display*, 5

## G

glosario de términos, 60

## H

Heeger, 4  
 HOMO, *Highest Occupied Molecular*  
*Orbital*), 12  
 huecos electrónicos, 10

## I

índice, 79  
 introducción, 3  
 ITO, *Indium-Tin-Oxide*, 17

## L

Langmuir Blodgett, 18, 19  
 LCD. *Véase* cristales líquidos

ley de Ohm, 7

LUMO, *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*), 12

## M

M1A, 35

gpc, 42

RMN, 36

M1R, 35

gpc, 42

M2A, 35

M2R, 35

MacDiarmid, 4

## N

nanopelículas, 18

## O

OLED, *Organic Light Emitting Diode*, 5, 6, 17

oligómeros conjugados, 3, 23, 53

optoelectrónica, 4, 66

## P

PDP, *plasma display panel*, 77

polaron, 13

poli(carbonato), 17

poli(etilen tereftalato), 17

poli(*para*-fenileno vinilideno) PPV, 4, 13

poli(vinil carbazol), 4

polímeros conjugados, 17, 53

polímeros conjugados, 11

polipirrol, 13

politiofeno, 13

Premio Nobel, 4

## R

*recombinación*, 15

referencias, 56

resistividad, 7

## S

semiconductor

tipo-n, 9, 10

tipo-p, 10

semiconductores inorgánicos, 3

Shirakawa, 4

*singuletes*, 16

sistemas conjugados- $\pi$ , 3

solitón, 13

spin coating, 18

## T

trans-poli(acetileno), 12

*tripletes*, 16

## U

union pn, 10

## V

vacancias electrónicas. *Véase huecos electrónicos*