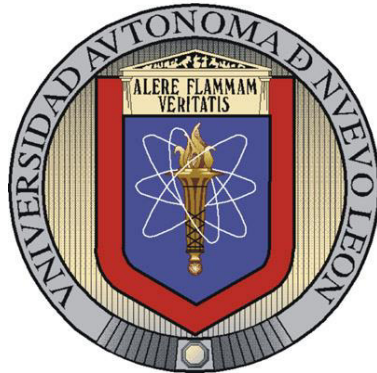


UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSTGRADO



OBTENCIÓN DE OLIGÓMEROS Y POLÍMEROS
ELECTROLUMINISCENTES VIA REACCIONES DE CLAISEN-
SCHMIDT Y WITTIG

POR

REYNALDO ESQUIVEL GONZÁLEZ

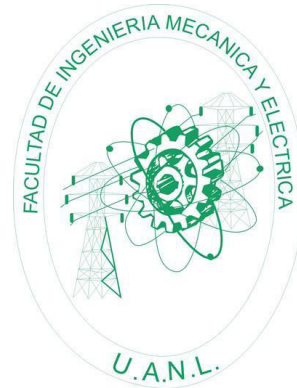
TESIS

Como requisito parcial para obtener el Grado de DOCTOR EN INGENIERÍA
DE MATERIALES

SAN NICOLÁS DE LOS GARZA, N.L.

DICIEMBRE DE 2013

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSTGRADO



OBTENCIÓN DE OLIGÓMEROS Y POLÍMEROS
ELECTROLUMINISCENTES VIA REACCIONES DE CLAISEN-
SCHMIDT Y WITTIG

POR

REYNALDO ESQUIVEL GONZÁLEZ

TESIS

Como requisito parcial para obtener el Grado de DOCTOR EN INGENIERÍA
DE MATERIALES

SAN NICOLÁS DE LOS GARZA, N.L.,

DICIEMBRE DE 2013

Índice

Contenido	Página
Resumen.	1
1.- Introducción.	3
2.- Marco teórico y antecedentes	8
2.1.- Polímeros conjugados.	8
2.1.1.- Introducción.	8
2.1.2.- Estructura y Eg.	9
2.1.3.- Mecanismos de PL y EL.	13
2.1.4.- Arquitectura de PLEDs.	15
2.1.5.- Evaluación de la eficiencia de los PLEDs	17
2.2.- Reacciones de síntesis.	18
2.2.1.- Introducción.	18
2.2.2.- Alquilación por catálisis entre fases líquido – líquido.	18
2.2.3.- Formilación por intercambio iónico.	20
2.2.4.- La reacción de Vilsmeier-Haak.	20
2.2.5.- Reacción de polimerización por Claisen- Schmidt.	21
2.2.6.- Reacción de Wittig.	23
2.2.7.- Bromoalquilación de 9,9-dihexil-9H-fluoreno.	24
3.- Modelado molecular.	24
4.- Hipótesis y Objetivo.	25
4.1.- Hipótesis.	25
4.2.- Objetivo general.	25
4.3.- Objetivos particulares	25
5.- Parte experimental.	27
5.1.- Materiales.	27
5.2.- Metodología general.	27
5.3.- Análisis instrumental.	34
5.4.- Procedimientos de síntesis.	36
5.4.1.- Alquilación del fluoreno y carbazol.	36
5.4.2.- Formilación de dialquilfluorenos.	37
5.4.3.- Formilación de alquilcarbazoles.	37
5.4.4.- Reacciones de polimerización Claisen-Schmidt.	38
5.4.5.- Síntesis del 2-(bromometil)-9,9-dihexil-9H-fluoreno.	39
5.4.6.- Preparación de sales de fosfonio.	40
5.4.7.- Reacción de Wittig sobre los polímeros Claisen-Schmidt	40
5.5.- Construcción de diodos.	41
5.6.- Modelado molecular.	43

Contenido	Página
6.- Resultados y discusión.	46
6.1.- Modelado molecular.	46
6.2.- Síntesis de monómeros.	55
6.2.1.- Dialquil fluorenos.	55
6.2.1.1.- Fluoreno.	55
6.2.1.2.- 9,9-dietil-9<i>H</i>-fluoreno.	57
6.2.1.3.- 9,9-dihexil-9<i>H</i>-fluoreno.	59
6.2.1.4.- 9,9-dioctil-9<i>H</i>-fluoreno.	60
6.2.2.- Dialquil-diformil-fluorenos.	62
6.2.2.1.- 9,9-dietil-9<i>H</i>-fluoren-2,7-dicarbaldéido.	62
6.2.2.2.- 9,9-dihexil-9<i>H</i>-fluoren-2,7-dicarbaldéido.	63
6.2.2.3.- 9,9-dioctil-9<i>H</i>-fluoren-2,7-dicarbaldéido.	65
6.2.3.- Alquil carbazoles.	66
6.2.3.1.- Carbazol.	66
6.2.3.2.- 9<i>H</i>-etil-carbazol	68
6.2.3.3.- 9<i>H</i>-hexil-carbazol.	69
6.2.3.4.- 9<i>H</i>-octil-carbazol.	70
6.2.4.- Alquil-diformil-carbazoles.	71
6.2.4.1.- 9-etil-9<i>H</i>-carbazol-3,6-dicarbaldéido.	71
6.2.4.2.- 9-hexil-9<i>H</i>-carbazol-3,6-dicarbaldéido.	72
6.2.4.3.- 9-Octil-9<i>H</i>-carbazol-3,6-dicarbaldéido (¹³C NMR).	73
6.3.- Polimerización Claisen –Schmidt.	75
6.3.1.- Tratamiento de datos ¹H NMR y GPC.	75
6.3.1.1.- Cromatografía de permeación en gel.	75
6.3.1.2.- Resonancia magnética nuclear de protones.	77
6.3.2.- Poli-(9,9-alquil-2-[3-oxo-4-metilpenta-1,4-dien-1-il]-9<i>H</i>-fluoreno).	80
6.3.2.1.- Poli-(9,9-dietil-2-[3-oxo-4-metilpenta-1,4-dien-1-il]-9<i>H</i>-fluoreno).	80
6.3.2.2.- Poli-(9,9-hexil-2-[3-oxo-4-metilpenta-1,4-dien-1-il]-9<i>H</i>-fluoreno).	82
6.3.2.3.- Poli-(9,9-octil-2-[3-oxo-4-metilpenta-1,4-dien-1-il]-9<i>H</i>-fluoreno).	85
6.3.3.- Poli-(9-alquil-3-[3-oxo-4-metilpenta-1,4-dien-1-il]-9<i>H</i>-carbazol).	89
6.3.3.1.- Poli-(9-etil-3-[3-oxo-4-metilpenta-1,4-dien-1-il]-9<i>H</i>-carbazol).	89
6.3.3.2.- Poli-(9-hexil-3-[3-oxo-4-metilpenta-1,4-dien-1-il]-9<i>H</i>-carbazol).	92
6.3.3.3.- Poli-(9-octil-3-[3-oxo-4-metilpenta-1,4-dien-1-il]-9<i>H</i>-carbazol).	94
6.3.3.4.- Apuntes finales sobre la polimerización.	96

Contenido	Página
6.4.- Modificación de Wittig.	98
6.4.1.- Derivados con fluoreno en la cadena principal.	98
6.4.2.- Derivados de carbazol en la cadena principal.	100
6.5.- Propiedades ópticas.	103
6.5.1.- Espectroscopia de ultravioleta.	103
6.5.1.1.- Poli-(9,9-dialquil-2-[3-oxo-4-metilpenta-1,4-dien-1-il]-9H-fluoreno)´s	103
6.5.1.2.- Poli-(9-alkil-3-[3-oxo-4-metilpenta-1,4-dien-1-il]-9H-carbazol)´es.	105
6.5.1.3.- Poli-(9,9-dialquil-2-[3-oxo-4-metilpenta-1,4-dien-1-il]-9H-fluoreno)´s modificados mediante la reacción de Wittig.	107
6.5.2.- Fluorescencia.	110
6.6.- Conductividad y electroluminiscencia	112
7.- Conclusiones y recomendaciones	118
8.- Bibliografía	120
9.- Índice de figuras	
10.- Índice de esquemas	
11.- Índice de tablas	

Índice de figuras

Figura	Nombre	Página
1	Cronología de la aparición en el mercado de diferentes tipos de lámparas eléctricas y su desarrollo en cuanto a eficiencia en la transformación energética.	3
2	Diagrama energético de los orbitales HOMO y LUMO	5
3	Pantalla plana, delgada y flexible construida mediante impresión por inyección de tinta (Cambridge Display Technology)	6
4	El antraceno con sus 7 orbitales π conjugados, mostrando la forma de los orbitales HOMO y LUMO.	8
5	Esquema de la disminución del Eg al incrementar el número de dobles enlaces conjugados	9
6	Estructuras químicas de algunos polímeros conjugados. a) Poli-(2-metoxi 5-(2-etil hexiloxi polifenileno vinileno) (MEH-PPV), b) Poli-(3-(2,5-octildifenil)-tiofeno) (PDOPT), c) Poli-p-(2,5-(3-metil-butiloxi)-fenileno) y d) Poli-(2,7-9,9-di-2-etilhexilfluorenil etinileno) (PPP-ET)	11
7	Esquemas de la formación de Eg en materiales inorgánicos cristalinos (arriba) y orgánicos	12
8	Esquema de excitación y de-excitación electrónica mostrando los procesos de fluorescencia y fosforescencia	14
9	El mecanismo de electroluminiscencia	15
10	Estructura más simple de un OLED o PLED	16
11	Sistema para limpieza de sustratos	42
12	Sistema para Deposición del polímero	43
13	Espectros de U.V.-vis. del tereftaldehído utilizando 4 métodos de optimización geométrica (indicados en la figura).	46
14	Geometrías optimizadas de los compuestos TAT, TBT y TATw,, mostrando cada uno la vista perpendicular al plano principal de la molécula y la vista superior (desde el carbonilo o sustituyente aromático)	47
15	Espectros de U.V.-vis. de las estructuras moleculares indicadas en el inserto	48
16	Espectros de U.V.-vis. de las estructuras moleculares TAT y TBT	49
17	Espectros de U.V.-vis. de las estructuras moleculares TATATAAA y TATw, ambas con 20 dobles enlaces conjugados	49
18	Relación entre la longitud de onda del máximo de absorción y el inverso del número de dobles enlaces conjugados en las estructuras analizadas (Tablas 9 y 10)	51

Figura	Nombre	Página
19	Gráfica de los máximos de absorción en función del número de orbitales π conjugados obtenido por las aproximaciones PM3 y UFO así como las funciones inversa (Eq. 6) con línea punteada y de decaimiento exponencial con línea continua	52
20	Intensidad de las bandas de absorción de las moléculas modeladas en función del número de dobles enlaces (N)	53
21	Estructuras con geometrías optimizadas mediante el método MP1, para los 13 compuestos de referencia	54
22	Gráfica de las longitudes de onda de máxima absorbancia calculada contra reportada para las 13 estructuras químicas de referencia. La línea es el ajuste a recta con intersección en el origen.	55
23	Espectros de ^1H NMR del fluoreno, experimental y calculado con el software ACD/ChemSketch	56
24	^1H NMR del 9,9-dietil-9H-fluoreno, arriba experimental, abajo calculado con el software ACD/ChemSketch V4.55.	58
25	Espectro ^1H NMR de la muestra cuya estructura esperada es el 9,9-dietil-9H-fluoreno y dos estructuras de posibles subproductos presentes	59
26	^1H NMR del 9,9-dihexil-9H-fluoreno, arriba experimental, abajo calculado con el software ACD/ChemSketch V4.55.	60
27	^1H NMR del 9,9-dioctil-9H-fluoreno, arriba experimental, abajo calculado con el software ACD/ChemSketch V4.55.	61
28	^1H NMR del 9,9-dietil-9H-fluoren-2,7-dicarbaldéhidó, arriba experimental, abajo calculado con el software ACD/ChemSketch V4.55.	63
29	^1H NMR del 9,9-dihexil-9H-fluoren-2,7-dicarbaldéhidó, arriba experimental, abajo calculado con el software ACD/ChemSketch V4.55.	64
30	^1H NMR del 9,9-dioctil-9H-fluoren-2,7-dicarbaldéhidó, arriba experimental, abajo calculado con el software ACD/ChemSketch V4.55.	65
31	^1H NMR del carbazol, arriba experimental, abajo calculado con el software ACD/ChemSketch V4.55.	67
32	^1H NMR del 9-etil-9H-carbazol, arriba experimental, abajo calculado con el software ACD/ChemSketch V4.55.	68
33	^1H NMR del 9-hexil-9H-carbazol, arriba experimental, abajo calculado con el software ACD/ChemSketch V4.55.	69

Figura	Nombre	Página
34	<i>1H NMR del 9-octil-9H-carbazol, arriba experimental, abajo calculado con el software ACD/ChemSketch V4.55</i>	71
35	<i>1H NMR del 9-etil-9H-carbazol-3,6-dicarbaldéido, arriba experimental, abajo calculado con el software ACD/ChemSketch V4.55.</i>	72
36	<i>1H NMR del 9-hexil-9H-carbazol-3,6-dicarbaldéido, arriba experimental, abajo calculado con el software ACD/ChemSketch V4.55.</i>	73
37	¹³ C NMR del 9-octil-9H-carbazol-3,6-dicarbaldéido, arriba experimental, abajo calculado con el software ACD/ChemSketch V4.55	74
38	Calibraciones instrumentales observadas en los GPC de los diversos polímeros analizados, una para los polímeros CE (línea verde) y otra para el resto de los polímeros (Línea morada)	75
39	Estructura de las unidad repetitivas de los polímeros u oligómeros derivados de monómeros del: a) 9,9 dialquil-9H-fluoreno y b) del 9-etil-9H-carbazol (R = Etilo "FE y CE", hexilo "FH y CH" u octilo "FO y CO").	77
40	Modelos moleculares utilizados para la predicción de señales de NMR mediante el software ACD/ChemSketch V4.55 de los Poli-(9,9-alkil-2-[3-oxo-4-metilpenta-1,4-dien-1-il]-9H-fluoreno). FE: n = 1, FH: n = 5, FO: n = 7.	78
41	Modelos moleculares utilizados para la predicción de señales de NMR mediante el software ACD/ChemSketch V4.55 de los Poli-(9-alkil-3-[3-oxo-4-metilpenta-1,4-dien-1-il]-9H-carbazol). CE: n = 1, CH: n = 5, CO: n = 7.	78
42	Espectros ¹ H NMR predichos por el software ACD/ChemSketch V4.55 para las estructuras modelo de los polímeros Claisen Schmidt derivados del fluoreno.	79
43	Espectros ¹ H NMR predichos por el software ACD/ChemSketch V4.55 para las estructuras modelo de los polímeros Claisen Schmidt derivados del carbazol.	79
44	Curvas de GPC normalizadas de las muestra FE2, FE4 y FE8.	80
45	Espectros ¹ H NMR de los tres polímeros FE con diferentes tiempos de reacción	82
46	Curvas de GPC normalizadas de las muestra FH2, FH4 y FH8. En cada gráfica los círculos rojos son los datos experimentales y la línea negra es la curva calculada a partir de los picos obtenidos por deconvolución	83

Figura	Nombre	Página
47	Espectros ^1H NMR de los tres polímeros FH con diferentes tiempos de reacción.	85
48	Curvas de GPC normalizadas de las muestra FO2, FO4 y FO8.	86
49	Resultados de desplazamiento químico en el 9-hexil-9H-carbazol-3,6-dicarbaldéido	88
50	Cromatogramas de permeación en gel de los tres productos de condensación derivados del fluoreno con tiempos de reacción de 8 horas.	89
51	Curvas de GPC normalizadas de las muestra CE1, CE4 y CE8	90
52	Espectros de ^1H NMR de los oligómeros o polímero derivados del carboxaldéido con cadenas laterales de etilo para tiempos de reacción de 2,4 y 8 horas (se indica en la figura).	91
53	Curvas de GPC normalizadas de las muestra CH2, CH4 y CH8.	92
54	Espectros de ^1H NMR de los oligómeros o polímero derivados del carboxaldéido con cadenas laterales de hexilo para tiempos de reacción de 2,4 y 8 horas (se indica en la figura)	93
55	Curvas de GPC normalizadas de las muestra CO1, CO4 y CO8.	94
56	Espectros de ^1H NMR de los oligómeros o polímero derivados del carboxaldéido con cadenas laterales de octilo para tiempos de reacción de 2,4 y 8 horas	95
57	Cromatogramas de permeación en gel de los tres productos de condensación derivados del carbazol con tiempos de reacción de 8 horas	96
58	Grados de polimerización en función del tiempo para los diferentes oligómeros obtenidos.	97
59	Estructura molecular utilizada como referencia para la predicción de los espectros ^1H NMR de los productos: FEWF ($n = 1$), FHWF ($n = 5$) y FOWF ($n = 7$).	98
60	a) Espectros ^1H NMR predichos para la estructuras de la fig. 59 y b) espectros ^1H NMR experimentales para los productos FEWF, FHWF y FOWF.	99
61	Estructura molecular utilizada como referencia para la predicción de los espectros ^1H NMR de los productos: FEWN ($n = 1$), FHWN ($n = 5$) y FOWN ($n = 7$).	99

Figura	Nombre	Página
62	a) Espectros ¹ H NMR predichos para la estructuras de la fig. 61 y b) espectros ¹ H NMR experimentales para los productos FEWN, FHWN y FOWN.	100
63	Estructura molecular utilizada como referencia para la predicción de los espectros ¹ H NMR de los productos: CEWF (n = 1), CHWF (n = 5) y COWF (n = 7).	100
64	a) Espectros ¹ H NMR predichos para la estructuras de la fig. 63 y b) espectros ¹ H NMR experimentales para los productos CEWF, CHWF y COWF.	101
65	Estructura molecular utilizada como referencia para la predicción de los espectros ¹ H NMR de los productos: CEWN (n = 1), CHWN (n = 5) y COWN (n = 7).	102
66	a) Espectros ¹ H NMR predichos para la estructuras de la fig. 65 y b) espectros ¹ H NMR experimentales para los productos CEWN, CHWN y COWN.	102
67	Espectros U.V.-vis. de los oligómeros: a) FE, b) FH, c) FO en función del tiempo de reacción incluyendo en los insertos las curvas normalizadas a áreas iguales. d) espectros U.V. vis. de los oligómeros con 8 horas de reacción y sus curvas normalizadas.	103
68	Gráficas para el cálculo de Eg de los oligómeros: a) FE, b) FH, c) FO en función del tiempo de reacción y d) comparación entre los oligómeros con 8 horas de reacción.	105
69	Espectros U.V.-vis. de los oligómeros: a) CE, b) CH, c) CO en función del tiempo de reacción incluyendo en los insertos las curvas normalizadas a áreas iguales. d) espectros U.V. vis. de los oligómeros con 8 horas de reacción y sus curvas normalizadas	106
70	Gráficas para el cálculo de Eg de los oligómeros	106
71	Espectros de U.V.-vis de los productos de condensación Claisen- Schmidt derivados del fluoreno y modificados por Wittig usando XVIII y XIX, incluyendo en los insertos los cálculos de Eg.	108
72	Espectros de U.V.-vis de los productos de condensación Claisen- Schmidt derivados del carbazol y modificados por Wittig usando XVIII y XIX, incluyendo en los insertos los cálculos	109

Figura	Nombre	Página
73	Espectros U.V.-vis normalizados de las muestras CE8, CEWN, CO8 y COWN, mostrando que no hubo cambios significativos entre antes y después de la reacción de Wittig.	110
74	Espectros de fluorescencia de las muestras: FO, FOWN, CO y COWF en disolución de cloroformo.	111
75	Espectros de fluorescencia de las muestras: CHWN, CH8WF, CH2WF y FHWF en disolución de cloroformo.	112
76	Arquitectura de los diodos construidos	112
77	Curvas L-I-V para el diodo construido utilizando como material activo el FH8WF.	113
78	Curvas L-I-V para el diodo construido utilizando como material activo el CH8WF.	114
79	Curvas L-I-V para el diodo construido utilizando como material activo el CH4WF.	114
80	Diodo construido con FH8WF como material activo, a la izquierda a antes y a la derecha después de encendido.	115
81	Diodo construido con CH8WF como material activo, a la izquierda a antes y a la derecha después de encendido.	116
82	Espectro de electroluminiscencia del diodo con FH8WF como material activo.	117

Índice de esquemas

Esquema	Nombre	Página
1	Mecanismo de la reacción de alquilación mediante catálisis entre fases líquido – líquido, ejemplificada con la etilación del carbazol	19
2	Formilación de dialquil-fluorenos	20
3	Reacción de Vilsmeier-Haak ejemplificada con un alquil carbazol	21
4	Reacción de Claisen-Schmidt en la obtención de polímeros conjugados	22
5	Mecanismo de la reacción de Wittig desde la formación de la sal de alquil fosfonio	23
6	Rutas de síntesis en monómeros di-aldehídicos derivados del 9H-fluoreno (I) y del 9H-carbazol (VIII). Donde R representa un radical Etilo, Hexilo u Octilo.	28
7	Reacciones de síntesis de los 6 polímeros de condensación Claisen Schmidt. Mostrando la nomenclatura a utilizar	29
8	Reacción de síntesis del 2-(bromometil)-9,9-dihexil-9H-fluoreno (XVI) y estructura del 2-bromo-naftaleno (XVII).	30
9	Reacciones de obtención de las sales de Wittig etanuro de 2-(2-naftil)-1-(trifenilfosfonio) (XVIII) y el etanuro de 2-(2-9,9-dihexil-9H-fluorenil)-1-(trifenilfosfonio) (XIX).	30
10	Modificación por Wittig con la sal de naftilo de los polímeros derivados del fluoreno	31
11	Modificación por Wittig con la sal de naftilo de los polímeros derivados del carbazol.	31
12	Modificación por Wittig con la sal de fluorenilo de los polímeros derivados del fluoreno	32
13	Modificación por Wittig con la sal de fluorenilo de los polímeros derivados del carbazol.	32
14	Algunas de las estructuras químicas modeladas, indicando la abreviación de la unidad estructural en la construcción de otras estructuras químicas más grandes.	44

Índice de Tablas

Tabla	Nombre	Página
1	Reactivos y disolventes adquiridos	27
2	Identificación de los 18 polímeros sintetizados por condensación Claisen-Schmidt y en su caso modificación de Wittig, incluyendo las abreviaturas utilizadas	33
3	Nombres de los polímeros sintetizados y sus abreviaturas	34
4	Cantidades de reactivos y productos usados y obtenidos en las alquilaciones del fluoreno y del carbazol	37
5	Rendimientos de las reacciones de formilación de los dialquilfluorenos	37
6	Rendimientos de las reacciones de formilación de los alquilcarbazoles	38
7	Cantidades de reactivos (dialdehído y butanona) en las 6 reacciones de polimerización Claisen-Schmidt con tiempos de reacción (horas) y su rendimiento	39
8	Estructuras químicas usadas en la modelación molecular, indicando el número de dobles enlaces conjugados (N)	45
9	Estructuras modeladas mediante el método PM3, el número de dobles enlaces conjugados (N) y los resultados de la longitud de onda y la absorbancia del máximo de absorción	50
10	Estructuras modeladas mediante el método UFF, el número de dobles enlaces conjugados (N) y los resultados de la longitud de onda y la absorbancia del máximo de absorción	50
11	Nombres, abreviaturas y longitudes de onda de los máximos de absorbancia observados de los 13 compuestos utilizados como referencia	53
12	Resultados de desplazamiento químico en el fluoreno comercial incluyendo los datos experimentales y el intervalo predicho por el software utilizado	56
13	Resultados de desplazamiento químico en el 9,9-dihexil-9H-fluoreno incluyendo los datos experimentales y el intervalo predicho por el software utilizado.	57
14	Resultados de desplazamiento químico en el 9,9-dihexil-9H-fluoreno incluyendo los datos experimentales y el intervalo predicho por el software utilizado.	59
15	Resultados de desplazamiento químico en el 9,9-dioctil-9H-fluoreno incluyendo los datos experimentales y el intervalo predicho por el software utilizado	61
16	Resultados de desplazamiento químico en el 9,9-dietil-9H-fluoren-2,7-dicarbaldehído incluyendo los datos experimentales y el intervalo predicho por el software utilizado	62

Tabla	Nombre	Página
17	Resultados de desplazamiento químico en el 9,9-dihexil-9H-fluoren-2,7-dicarbaldéhidó incluyendo los datos experimentales y el intervalo predicho por el software utilizado	64
18	Resultados de desplazamiento químico en el 9,9-dioctil-9H-fluoren-2,7-dicarbaldéhidó incluyendo los datos experimentales y el intervalo predicho por el software utilizado.	65
19	Resultados de desplazamiento químico en el carbazol comercial, incluyendo los datos experimentales y el intervalo predicho por el software utilizado	67
20	Resultados de desplazamiento químico en el 9-etil-9H-carbazol, incluyendo los datos experimentales y el intervalo predicho por el software utilizado.	68
21	Resultados de desplazamiento químico en el 9-hexil-9H-carbazol, incluyendo los datos experimentales y el intervalo predicho por el software utilizado.	69
22	Resultados de desplazamiento químico en el 9-octil-9H-carbazol, incluyendo los datos experimentales y el intervalo predicho por el software utilizado.	70
23	Resultados de desplazamiento químico en el 9-etil-9H-carbazol-3,6-dicarbaldéhidó, incluyendo los datos experimentales y el intervalo predicho por el software utilizado.	71
24	Resultados de desplazamiento químico en el 9-hexil-9H-carbazol-3,6-dicarbaldéhidó, incluyendo los datos experimentales y el intervalo predicho por el software utilizado.	72
25	Resultados de desplazamiento químico en el análisis ¹³ C NMR del 9-octil-9H-carbazol-3,6-dicarbaldéhidó, incluyendo los datos experimentales y el intervalo predicho por el software utilizado	74
26	Pesos moleculares (g/mol), grado de polimerización, polidispersidad y fracción peso de los polímeros FE y diferentes tiempos de reacción. T representa los datos para la curva total sin deconvolucionar	81
27	Pesos moleculares (g/mol), grado de polimerización, polidispersidad y fracción peso de los polímeros FH y diferentes tiempos de reacción. T representa los datos para la curva total sin deconvolucionar	84
28	Pesos moleculares (g/mol), grado de polimerización, polidispersidad y fracción peso de los polímeros FO y diferentes tiempos de reacción	87

Tabla	Nombre	Página
29	Pesos moleculares (g/mol), grado de polimerización, polidispersidad y fracción peso de los polímeros CE y diferentes tiempos de reacción.	91
30	Pesos moleculares (g/mol), grado de polimerización, polidispersidad y fracción peso de los polímeros CH y diferentes tiempos de reacción	93
31	Pesos moleculares (g/mol), grado de polimerización, polidispersidad y fracción peso de los polímeros CO y diferentes tiempos de reacción	95
32	Máximos de absorción de los productos FE, FH y FO en función del tiempo de reacción y anchos de banda prohibida (Eg óptico).	104
33	Máximos de absorción de los productos CE, CH y CO en función del tiempo de reacción y anchos de banda prohibida (Eg óptico).	105
34	Máximos de absorción de los productos FE, FH y FO modificados por Wittig con etanuro de 2-(2-naftil)-1-(trifenilfosfonio) (XVIII) y etanuro de 2-(2-9,9-dihexil-9H-fluorenil)-1-(trifenilfosfonio) (XIX) así como los anchos de banda prohibida (Eg óptico)	108
35	Máximos de absorción de los productos CE, CH y FO modificados por Wittig	109
36	Propiedades de conductividad y electroluminiscencia de muestras en forma de película de espesor de 100 nm.	115

Resumen

Enmarcado en el desarrollo de materiales orgánicos funcionales como área de investigación de gran interés actual e impacto tecnológico por su potencial aplicación en la construcción de dispositivos electrónicos y optoelectrónicos mas livianos, flexibles y menos agresivos al ambiente, en este trabajo se estableció como objetivo la obtención de al menos un nuevo polímero semiconductor, fluorescente y electroluminiscente haciendo uso de la reacción de Claisen- Schmidt. Para ello primeramente se sintetizaron seis polímeros a partir de los monómeros di-aldehídicos, los cuales se modificaron mediante la reacción de Wittig para obtener un total de 18 polímeros y sustituir los grupos carbonilo de las cetonas α - β -insaturadas por dobles enlaces carbono-carbono e incrementar la conjugación con grupos naftaleno o fluoreno con la finalidad de mejorar los fenómenos de fotoluminiscencia (PL) y electroluminiscencia (EL). Las reacciones se siguieron por cromatografía de exclusión por tamaños (SEC), se caracterizaron mediante espectroscopía de resonancia magnético nuclear de protones (^1H NMR) y sus propiedades ópticas mediante espectroscopía ultravioleta- visible (U.V.-vis) y espectroscopía de fluorescencia (EPL). Tres de los polímeros que resultaron más atractivos para ser considerados en la fabricación de diodos poliméricos emisores de luz (PLED's) por su luminiscencia, solubilidad y formación de película delgada, fueron utilizados para construir diodos a los que se les determinó la conductividad eléctrica y la EL. Dentro de las conclusiones del proyecto, destacan que cuando menos uno de los polímeros tiene el potencial de ser utilizado como material electroluminiscente en la fabricación de PLED's, y que en general la ruta de síntesis Claisen-Schmidt-Wittig se considera adecuada para la elaboración de materiales poliméricos electroluminiscentes.

1. Introducción

Desde los albores de la humanidad alumbrar en la oscuridad ha sido una de las bases del desarrollo de la sociedad, inicialmente con lumbre proveniente de antorchas y lámparas de aceite, después en 1879 con la lámpara incandescente y 1904 con lámparas de mercurio, hasta la actualidad en que existen numerosas formas de producir luz entre las que destacan las lámparas fluorescentes (gas), y a partir de 1996 los diodos emisores de LED's, OLED's y PLED's) inorgánicos, orgánicos y poliméricos respectivamente. En la figura 1 se muestra la cronología de aparición de los diferentes tipos de lámparas así como el progreso de las mismas en eficiencia energética.

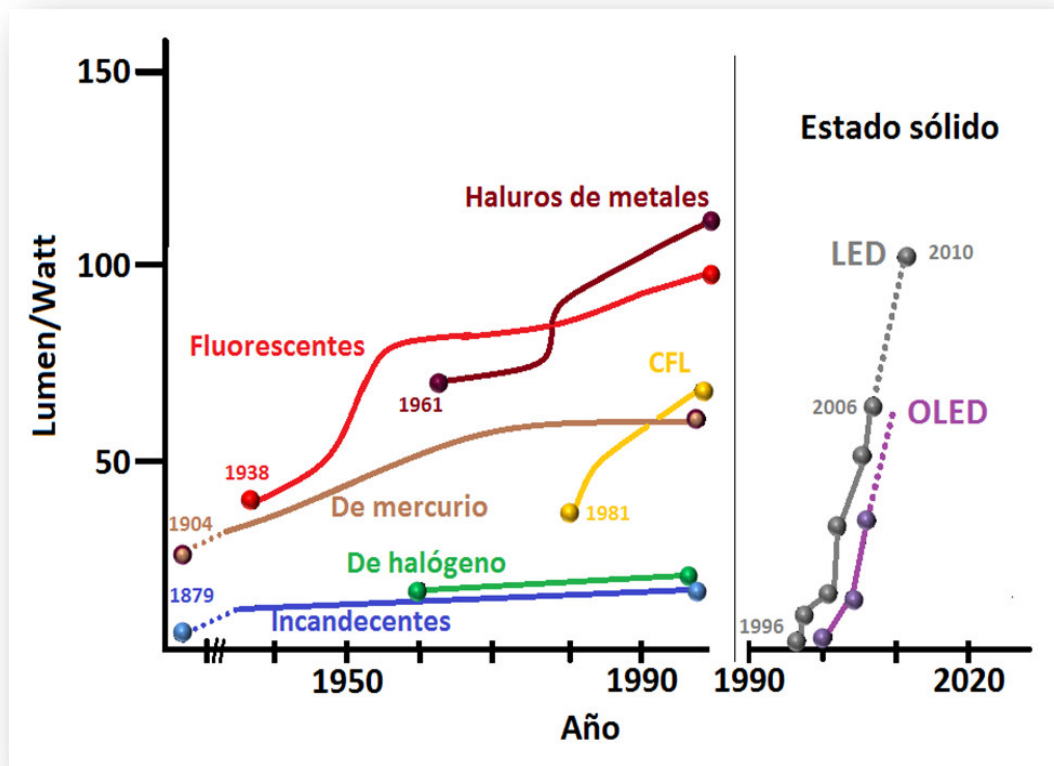


Figura 1. Cronología de la aparición en el mercado de diferentes tipos de lámparas

eléctricas y su desarrollo en cuanto a eficiencia en la transformación energética^x.

Los OLED's, han mostrado como principal área de aplicación las pantallas de todo tipo de instrumentos y aparatos del hogar, y se puede afirmar que las

pantallas OLED's y PLED's son los más recientes inventos en monitores (comercialmente en 1987). Con respecto a estos últimos, su eficiencia luminiscente, así como la posibilidad de tener pantallas planas y especialmente la flexibilidad de las mismas, han hecho que el campo de estudio de los PLED's sea de gran atractivo científico y tecnológico.

El primer diodo luminiscente fue reportado por H. J. Round. However¹ y el primero desde el punto de vista comercial es el de GaAsP que emite en el rojo y es atribuido a Nick Holonyak en 1962 (General Electric), Hasta finales de la década de los 90 se logró tener LED's de los colores primarios (rojo verde y azul), todos ellos contruidos con materiales inorgánicos como InGaN, GaAs y ZnSe dando como resultado la posibilidad de la construcción de pantallas a color.

El fenómeno de EL en materiales orgánicos fue observado por primera vez por Bernanose^{2,3} en el año de 1953 y el primer OLED que cubría la región del espectro visible fue desarrollado apenas en los años 1960, la función de éste dispositivo estaba basada en las propiedades de un semiconductor⁴.

El color de la emisión (PL y EL) está determinado principalmente por el ancho de banda prohibida o *band gap*, (E_g). En relación a la estructura electrónica molecular, la E_g para los materiales inorgánicos es la diferencia energética entre las bandas de valencia y de conducción, y para los materiales orgánicos es la diferencia energética entre el Orbital Molecular Ocupado de Más Alta Energía (HOMO) y el Orbital Molecular Desocupado de Menor Energía (LUMO) (figura 2). Se ha reportado⁵ que es deseable para compuestos electroluminiscentes que E_g sea de entre 1.5 y 3.5 eV, esta magnitud en compuestos orgánicos depende principalmente de la longitud de conjugación de orbitales π , además de la naturaleza de las unidades estructurales cromóforas del tipo antraceno y el carbazol.

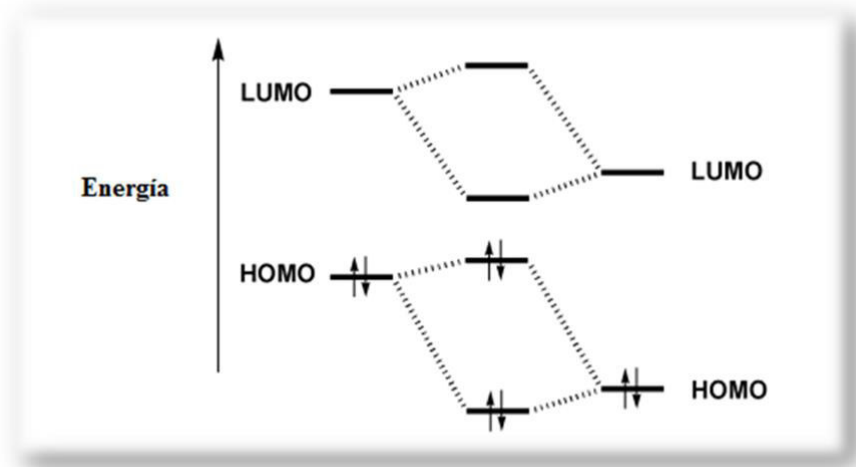


Figura 2. Diagrama energético de los orbitales HOMO y LUMO

Además de PL y EL, en los compuestos orgánicos la adición y sustracción de electrones en los niveles HOMO y LUMO da como resultado cambios de estados de oxidación y por ende de propiedades eléctricas⁶ lo que puede favorecer otros fenómenos optoelectrónicos como el electrocromismo y fotovoltaico⁷, factibles de ser aprovechados en la construcción de otros dispositivos como sensores y celdas fotovoltaicas.

Un descubrimiento importante fue el que los espectros de PL y EL de un mismo compuesto son consistentes entre sí, lo que indica que las especies activas son las mismas en ambos fenómenos⁸,

En el año 1975 se patentó por primera vez un PLED basado en poli-(n-vinilcarbazol) y en 1990 se reporta el uso del poli-(p-fenilene vinileno) en la construcción de diodos verdes de alta eficiencia⁹.

Una de las principales desventajas de los OLEDs y PLEDs es su inestabilidad, aunque esta desventaja es recompensada por diversas ventajas sobre los LEDs inorgánicos entre las que se pueden mencionar las siguientes^{10, 11}:

- ❖ Las películas de polímero y moléculas orgánicas utilizadas como capa activa, son más ligeras, delgadas y flexibles, que las capas cristalinas usadas en LED y LCD.

- ❖ La capa activa de los PLED's es un polímero plástico, esta propiedad puede ser explotada, utilizando un sustrato diferente al vidrio, por ejemplo un sustrato plástico aportando flexibilidad al dispositivo.
- ❖ En los PLED's se presenta un mayor brillo e intensidad de los colores, esto se logra gracias a los sistemas multicapa que pueden construirse en las películas orgánicas, otra ventaja es que no es necesario utilizar un sustrato de vidrio lo que contribuye a la emisión ya que es conocido que el vidrio absorbe en cierto rango del espectro electromagnético.
- ❖ Es más sencillo y de menor costo la producción de PLED's, ya que su capa activa es plástica, lo cual es una limitante para los componentes de las pantallas de plasma¹², ya que estas utilizan fósforo como capa emisora.

En la figura 3 se muestra una pantalla basada en PLEDs delgada y flexible. Esta fue elaborada mediante un proceso de inyección de tinta¹³.

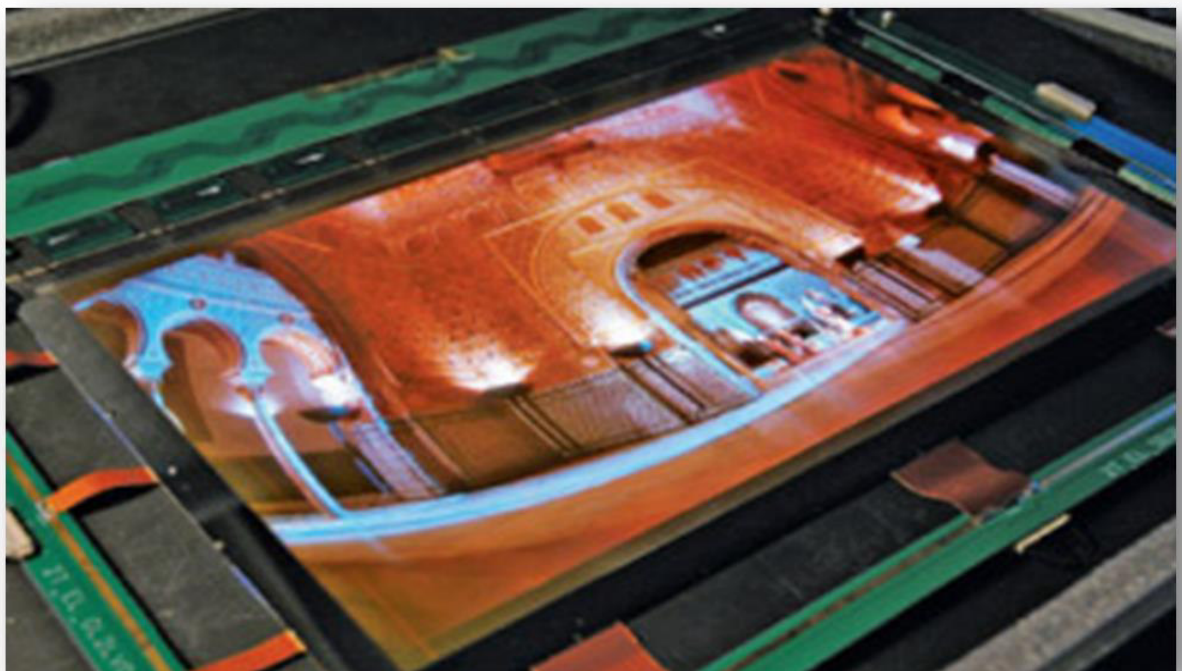


Figura 3. Pantalla plana, delgada y flexible construida mediante impresión por inyección de tinta (Cambridge Display Technology)¹³

De acuerdo a lo expuesto en los párrafos precedentes, es indiscutible que los polímeros semiconductores son materiales con gran futuro en el desarrollo de dispositivos optoelectrónicos, entre los que destacan los PLEDs..

Tomando en cuenta los argumentos descritos anteriormente, queda evidenciado que los polímeros de carácter semiconductor que poseen características estructurales adecuadas para presentar los fenómenos de PL y EL, son materiales con un gran potencial en el desarrollo de dispositivos optoelectrónicos, entre los más importantes se encuentran los PLED's. En este trabajo de tesis se sintetizaron 18 novedosos polímeros conjugados con variaciones estructurales, se usaron las reacciones de Claisen-Schmidt y Wittig, con la finalidad de evaluar las propiedades optoelectrónicas de los materiales más prometedores para ser utilizados como una capa activa orgánica en la construcción de PLED's.

2. Marco teórico y antecedentes

2.1. Polímeros conjugados

2.1.1. Introducción

La PL y la EL son fenómenos que se presentan principalmente en materiales semiconductores. La principal característica para establecer si un material es aislante semiconductor o conductor es su estructura electrónica. Hay compuestos inorgánicos como el silicio¹⁴ que son semiconductores en sí mismos, aunque para incrementar su conductividad, es común modificar la estructura electrónica al doparlos, como el caso del ZnS dopado con cobre (+2) o manganeso (+2)¹⁵. Cuando se tienen materiales nanoestructurados algunos metales presentan propiedades eléctricas de semiconducción dependientes de tamaños y formas.

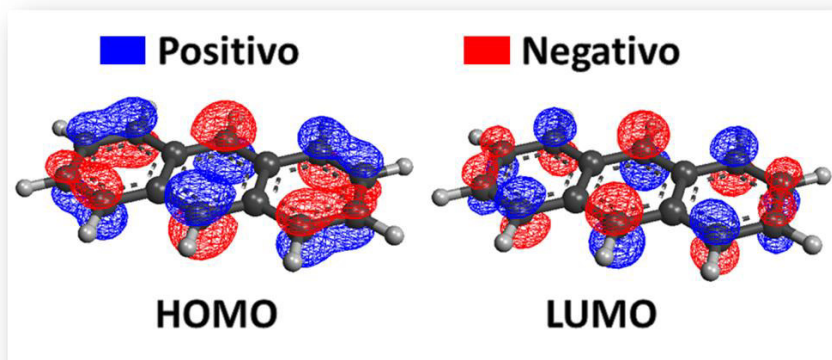


Figura 4. El antraceno con sus 7 orbitales π conjugados, mostrando la forma de los orbitales HOMO y LUMO.

En compuestos orgánicos, la conductividad (o semiconductividad) eléctrica está supeditada a la presencia de orbitales π conjugados en su estructura, y esta misma característica estructural les confiere color, PL y EL. El antraceno fue de los primeros compuestos orgánicos en que se observó EL⁴, tiene siete dobles enlaces conjugados, con característica de aromaticidad los orbitales HOMO y LUMO (Fig. 4), se encuentran lo suficientemente cerca como para que sus

electrones sean excitados con energía electromagnética de relativamente baja energía. Por lo anterior, en este trabajo se plantea obtener materiales orgánicos constituidos por macromoléculas en cuya cadena principal tengan un alto grado de conjugación.

2.1.2.- Estructura y E_g

Para que la deslocalización de electrones π se traduzca en propiedades de PL y EL con posibilidades de ser usadas en la emisión de luz, se requiere que un compuesto orgánico o un polímero tenga un E_g menor¹⁶ a 3.5 eV. Sabiendo que la luz visible tiene un rango de longitud de onda entre 800 y 370 nm, se puede precisar que el E_g deseable para tener transiciones en la región del visible, está entre 1.4 y 3.3 eV. Como se esquematiza en la Fig. 5, la E_g disminuye con el incremento en el grado de conjugación de dobles enlaces¹⁷, por lo que en principio entre mayor sea el grado de polimerización en polímeros con dobles enlaces conjugados a lo largo de las unidades estructurales, menor será E_g , mayor será la conductividad y como se verá más adelante mayor el corrimiento hacia el rojo de la absorción de energía electromagnética así como de la emisión en PL y EL. Se ha demostrado teórica y experimentalmente que después de entre 5 y 7 unidades repetitivas, estas propiedades son comparables a las de polímeros de mayor grado de polimerización^{16b,17,42}. Por lo que se busca sintetizar productos que tengan por encima de 5 unidades repetitivas para evaluar sus propiedades emisoras. Es importante mencionar que los oligómeros deben presentar la facilidad de formar películas delgadas por técnicas convencionales.

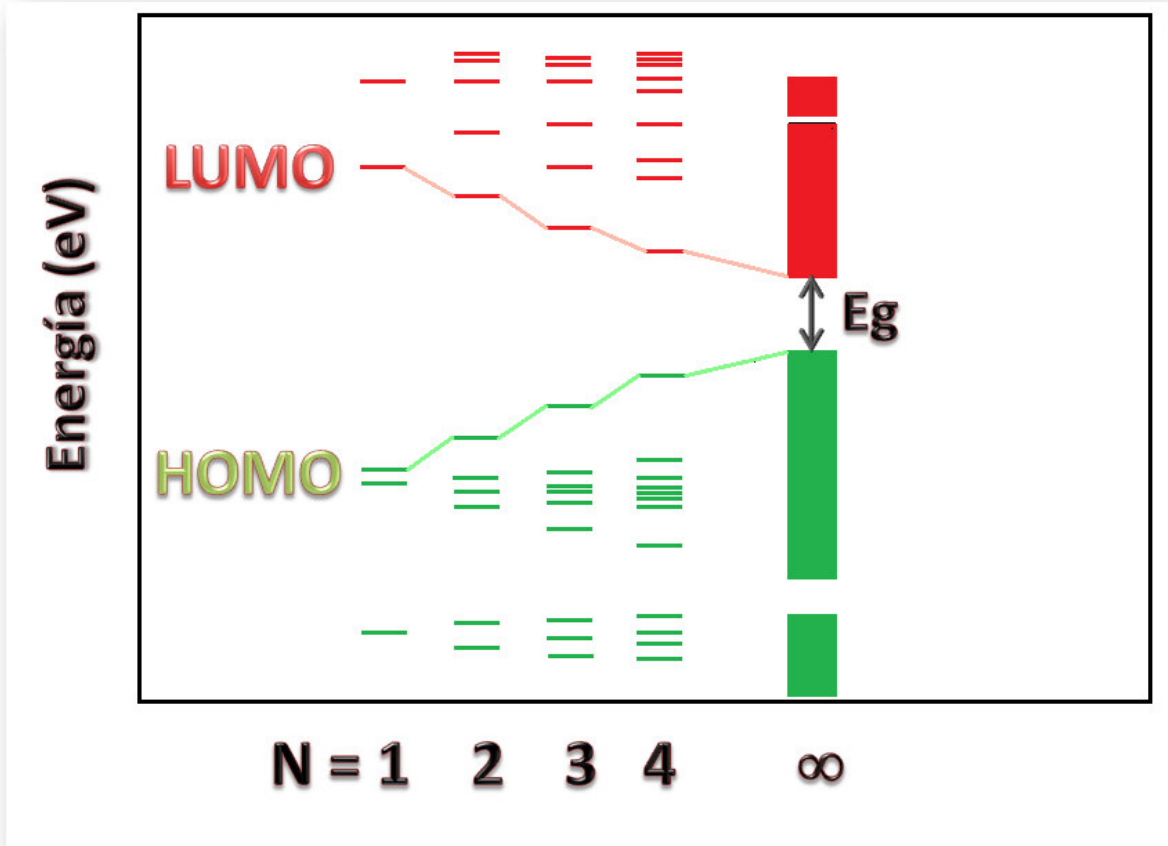


Figura 5. Esquema de la disminución del E_g al incrementar el número de dobles enlaces conjugados¹⁷.

Los polímeros semiconductores más comunes se pueden dividir en varias familias⁸, estas son:

- a) Derivados del poli-fenileno vinileno

- b) Poli-tiofenos

- c) Cianopolímeros

- d) Poli-(p-fenileno)s

- e) Polímeros conjugados que contienen nitrógeno
 - 1) Polímeros conjugados que contienen el grupo piridina
 - 2) Polímeros conjugados que contienen el grupo oxidazol
 - 3) Poliquinolinas y poliquinoxalinas
 - 4) Polímeros conjugados que contienen el grupo carbazol
 - 5) Otros polímeros conjugados que contienen nitrógeno (Ejem. Triazol)

- f) Poliacetilenos y otros conteniendo triples enlaces en la cadena principal
 - 1) Poliacetilenos
 - 2) Poli-(fenileno etinileno)s

- g) Polímeros de condensación con bloques de unidades estructurales con orbitales π conjugados
 - 1) Poli-ésteres
 - 2) Poli-amidas
 - 3) Poli-imidas
 - 4) Poli-uretanos

En la actualidad, numerosos trabajos de investigación se han orientado en la ingeniería de polímeros cuyas propiedades de interés provienen de las modificaciones estructurales en la cadena principal. Los cambios estructurales pueden ser de dos tipos: modificaciones de acuerdo a la familia de monómero (carbazol, fluoreno, tiofeno) y modificaciones con grupos laterales (cadenas laterales, cromóforos laterales).

Las estructuras químicas de algunos de estos polímeros diseñados se muestran en el la figura 6.

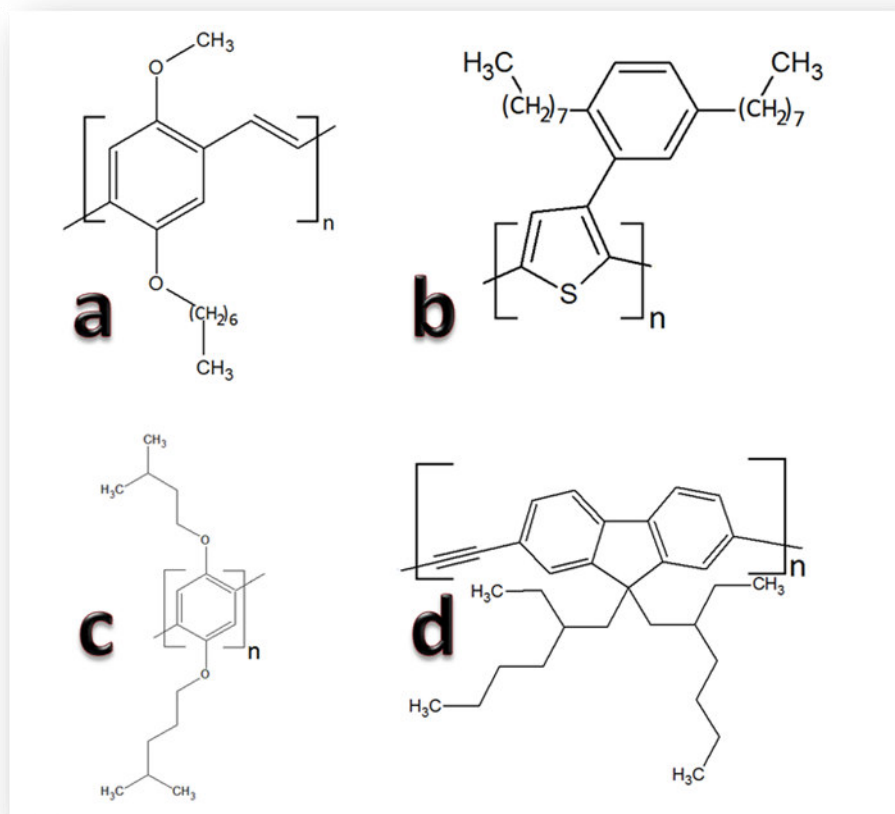


Figura 6. Estructuras químicas de algunos polímeros conjugados. a) Poli-(2-metoxi 5-(2-etil hexiloxi polifenilén vinilén) (MEH-PPV), b) Poli-(3-(2,5-octildifenil)-tiofeno) (PDOPT), c) Poli-p-(2,5-(3-metil-butiloxi)-fenilén) y d) Poli-(2,7-9,9-di-2-etilhexilfluorenil etinilén) (PPP-ET)

Como se puede apreciar en las estructuras de la figura 6, además de los grupos cromóforos propiamente dichos (como fluoreno y benceno) y la continuidad de la conjugación a lo largo del esqueleto de la molécula, las estructuras tienen como característica importante cadenas laterales más o menos largas. Esta característica estructural está relacionada con la conveniencia de que los polímeros sean solubles en disolventes comunes, ya que una de las ventajas en la deposición de polímeros sobre sustratos para la fabricación de películas delgadas, es la posibilidad de utilizar técnicas como inmersión (dipping),

centrifugado (spin coating) y mediante la técnica de Langmuir–Blodgett, todas las cuales requieren partir de disoluciones del polímero. La rigidez de las macromoléculas con dobles enlaces conjugados disminuye considerablemente el cambio entrópico durante la disolución, traduciéndose en insolubilidad, por lo que las cadenas laterales imparten solubilidad, además de afectar la morfología y ensamblaje molecular en las películas.

En cuanto a la conductividad de los materiales orgánicos como los polímeros, hay algunas diferencias en la movilidad o deslocalización de electrones que se traducen en los E_g que a su vez son responsables de la conductividad electrónica, foto y electroluminiscencia. En la figura 7 se muestra esquemáticamente estas diferencias. Aquí se puede apreciar como en un cerámico los orbitales atómicos se deslocalizan a través del cristal (posiblemente dopado), para formar las llamadas bandas de valencia y conductividad, de cuya diferencia energética resulta el E_g . Por su parte en polímeros (o compuestos orgánicos), se parte de orbitales moleculares con un E_g definido como la diferencia energética entre los niveles HOMO y LUMO, los cuales son modificados por las interacciones intermoleculares (como fuerzas de Van der Waals y dipolo – dipolo), posiblemente presentes en cristales moleculares o simplemente por el autoensamblaje que se produce en la formación de películas delgadas.

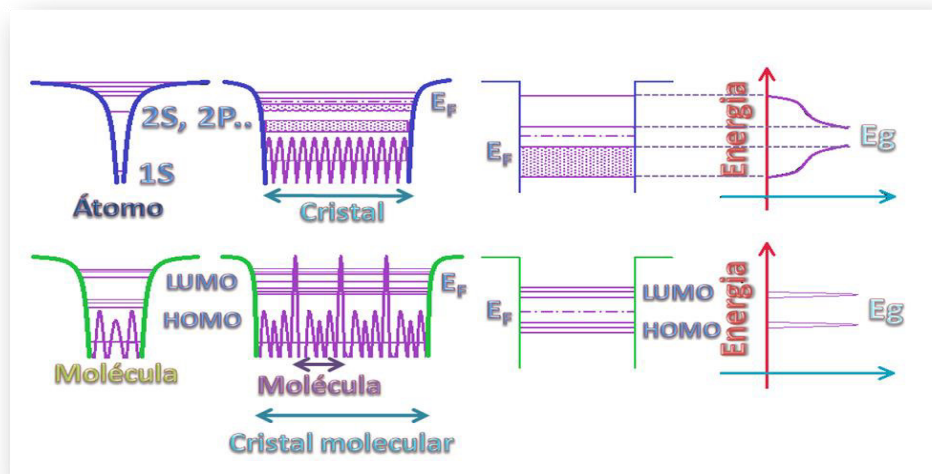


Figura 7.- Esquemas de la formación de Eg en materiales inorgánicos cristalinos (arriba) y orgánicos (abajo).

Al tomar en cuenta que en los polímeros conjugados se mejora la solubilidad mediante ramificaciones alquílicas más o menos largas, de acuerdo a lo expuesto en el párrafo anterior, estas ramificaciones afectan el empaquetamiento molecular (cristalino o no), modificando también a las características optoelectrónicas con respecto al compuesto no modificado con las ramificaciones. En el caso de polímeros con propiedades ópticas, es común realizar modificaciones en la cadena principal para mejorar las propiedades de solubilidad y por consecuencia facilitar la procesabilidad del material. Las cadenas laterales de tipo etilo (C_2H_5-) ó etoxi (C_2H_5O-), hexilo (C_6H_{13}) ó hexiloxi ($C_6H_{13}O-$), hasta radicales de ocho carbonos ($C_8H_{17}-$ ó $C_8H_{16}O-$) suelen impactar de manera importante en características de procesamiento del material por ejemplo autoensamblaje ó spin coating. En el caso particular de los grupos etóxicos se promueve la formación de excitones por la presencia de átomos electronegativos como el oxígeno.

2.1.3- Mecanismos de PL y EL

La emisión de energía electromagnética en un compuesto que ocurre después de haber sido excitado con: ya sea energía luminosa o energía eléctrica, son la fotoluminiscencia (PL) y la electroluminiscencia (EL), respectivamente. La excitación, generalmente de los electrones π ($\pi \rightarrow \pi^*$) puede ser hacia estados singuletes donde el electrón que pasa al orbital π^* mantiene su espín original, manteniéndose apareado con el electrón que se quedó en el orbital π , o bien hacia estados tripletes donde ambos electrones (en los orbitales π y π^*) se desaparean, quedando ambos con el mismo espín²¹ (Fig. 8). La fluorescencia

ocurre solamente por la de-excitación rápida, (menor a 10^{-4} s), desde el estado singlete, mientras que cuando son mayores tiempos de de-excitación, (hasta de varios min), el fenómeno se conoce como fosforescencia. Además la relajación también puede ocurrir mediante la emisión de radiaciones vibracionales (Ejem. Energía térmica).

Así como se aprecia en esta Fig. 8, solo las relajaciones desde estados excitados singlete producen fluorescencia, y ya que existe solo un estado singlete por cada tres estados tripletes, el máximo de eficiencia fotoluminiscente teóricamente alcanzable es de 25%⁸. En la construcción de OLEDs se busca romper con esta limitante por la combinación de la fluorescencia y la fosforescencia, ya que esta última puede ocurrir de de-excitaciones tanto desde singletes como tripletes²⁰.

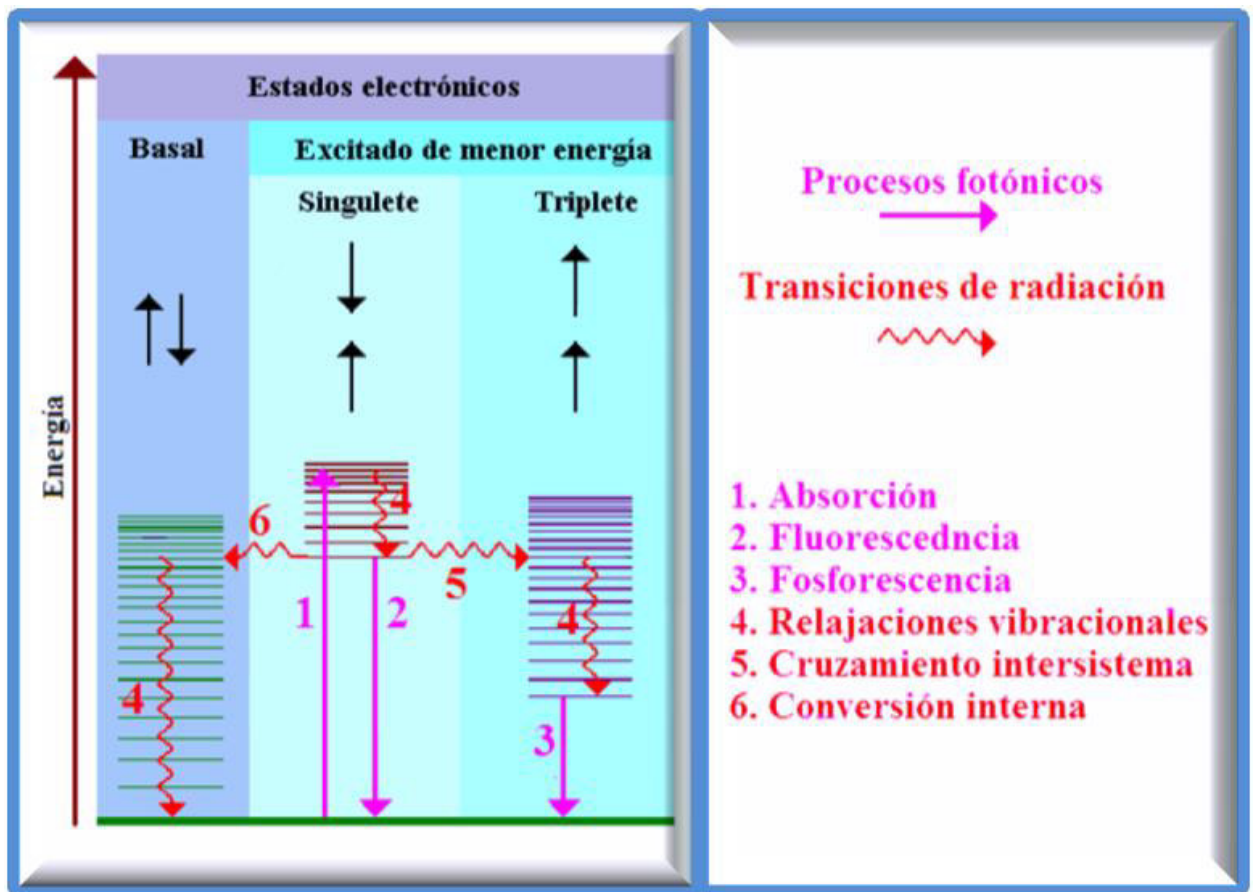


Figura 8.- Esquema de excitación y de-excitación electrónica mostrando los procesos de fluorescencia y fosforescencia.

Como se mencionó en la introducción, las especies que participan de forma fundamental tanto en los fenómenos de PL y EL son las mismas, igualmente en el proceso de EL, la de-excitación de los estados singulete son responsables de la luminiscencia. El mecanismo de EL se puede dividir en cuatro etapas^{22,8} (Fig. 9); al colocar el material activo ópticamente entre dos electrodos a los que se les ha aplicado un campo eléctrico (corriente alterna o directa), en la primera de ella el cátodo le inyecta electrones mientras que el ánodo le inyecta huecos (ambos conocidos como polarones), en la segunda etapa los polarones se mueven a través del compuesto activo, en el siguiente paso del proceso los polarones se encuentran con los de carga contraria y así forman una especie neutra excitada a la que se le llama excitón, finalmente esta especie al sufrir la desexcitación produce la energía radiante. Como se aprecia en la Fig. 9, cuando la movilidad de huecos o electrones no están ajustadas para que se encuentren dentro del material ópticamente activo, estos pasan al electrodo de signo contrario sin participar en el fenómeno de EL.

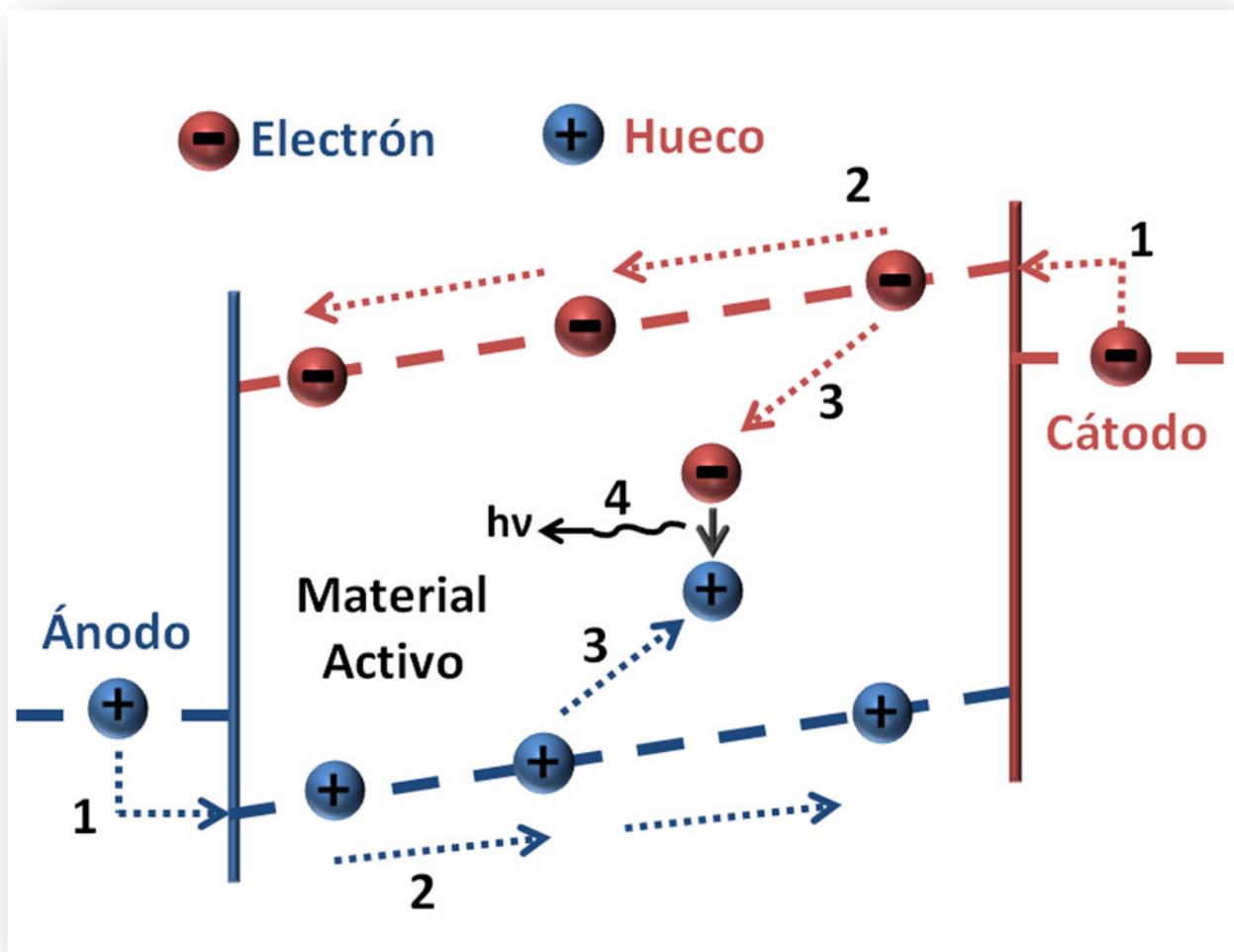


Figura 9.- El mecanismo de electroluminiscencia

Es conveniente mencionar que el fluoreno y el carbazol son compuestos orgánicos fluorescentes en sí mismos, el primero fluoresce en el azul¹⁸ (315-364 nm) mientras que el carbazol tiene una fuerte emisión a aproximadamente¹⁹ 356 nm ambas unidades estructurales han sido ampliamente utilizadas como base en la producción de oligómeros y polímeros electroluminiscentes⁸ y fueron seleccionadas como unidades estructurales base de los polímeros a sintetizar en este proyecto.

2.1.4.- Arquitectura de PLEDS^{8,23-25}

La estructura más simple de un OLED o un PLED, se muestra en la figura 10, consiste en un sustrato que puede ser vidrio o algún polímero flexible como el PET, donde se deposita (generalmente por evaporación), una capa de óxido de indio y estaño (ITO) la cual actúa como ánodo transparente, en seguida por alguna de las técnicas mencionadas (centrifugado, inmersión o Langmuir–Blodgett) se deposita una película del polímero electroluminiscente y por último el cátodo también por evaporación y que puede ser de Ca, Mg, Al o In entre otros. Cada capa tiene espesores máximos en el orden de los 100 nm.

La selección del metal del cátodo y la composición del ITO son importantes, ya que la función de trabajo eléctrico debe ser ajustada para la inyección de huecos y electrones en los niveles HOMO y LUMO del material electroluminiscente. Para realizar una buena selección del cátodo se recurre al diagrama energético del dispositivo electroluminiscente, en el cual es posible apreciar distancias ó barreras energéticas entre el material de inyección de electrones y los orbitales del material polimérico activo. La reducción de distancias energéticas entre la interfase inyectora suele favorecer el fenómeno de recombinación electrónica en el seno de la capa activa. Entre los materiales que usualmente se utilizan como electrodos se pueden nombrar Ca, Al y Mg cuyas funciones trabajo tienen valores cercanos, es importante mencionar que estos metales poseen la capacidad de ser procesados mediante la evaporación a vacío lo que facilita la preparación de películas ó depósitos en sustratos de vidrio.

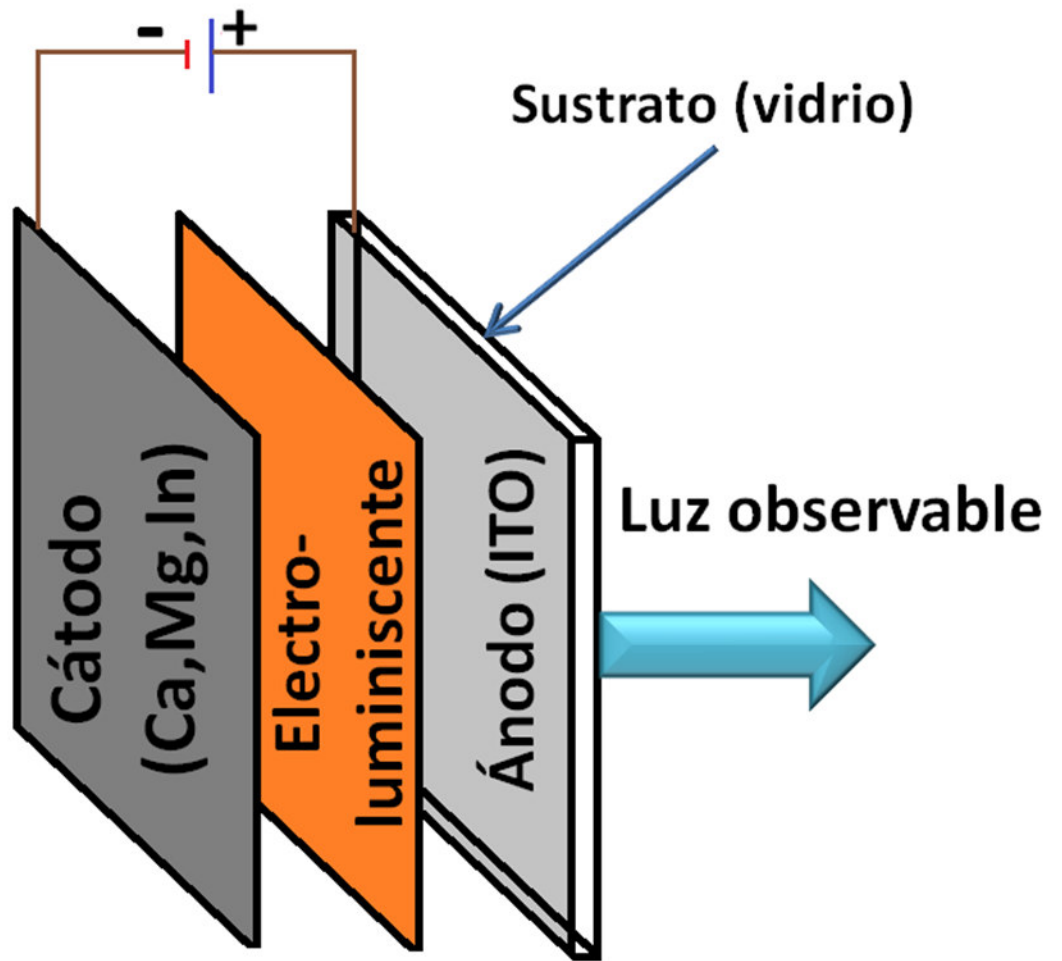


Figura 10.- Estructura más simple de un OLED o PLED

También es conveniente recordar que hay que ajustar la movilidad de electrones y huecos para evitar que una vez inyectados, estos lleguen al electrodo opuesto sin encontrarse en las inmediaciones del material activo, perdiendo así eficiencia. Entonces, tanto para ajustar las funciones de trabajo eléctrico, como para modificar la movilidad de los portadores de carga, se intercalan películas de otros semiconductores, como el poly-(3,4-etilenedioxitiofeno) o PEDOT del lado del ánodo, la polianilina entre el cátodo y el material electroactivo.

2.1.5.- Evaluación de la eficiencia de los PLEDs^{26,27}

Las principales variables utilizadas para medir la eficiencia de los LEDs son: el rendimiento cuántico externo (η_{ext}), el rendimiento luminoso (R_e) y la eficiencia luminosa (L_e).

El rendimiento cuántico externo (η_{ext}) corresponde a la fracción de fotones salientes de un dispositivo electroluminiscente en función del número de cargas inyectadas y está dado por la ecuación 1 donde η_r es la probabilidad de que un hueco y un electrón sufran el fenómeno de recombinación, su valor generalmente oscila alrededor de 1. η_s es la pérdida de radiación por la diferencia de índices de reflexión de las capas que conforman el diodo, ϕ_{PL} es el rendimiento cuántico de emisión obtenido en el estado sólido, para considerar las contribuciones del empaquetamiento molecular y evitar la posible contribución del disolvente, y γ es la fracción de recombinaciones radiativas desde el estado singulete, que alcanza valores de hasta el 25%.

$$\eta_{ext} = \eta_r \gamma \eta_s \phi_{PL}$$

[1]

La eficiencia luminosa (L_e) es la relación de la radiación emitida o luminancia (L : Cd/m²) y el número de cargas inyectadas o densidad de carga (j : mA/cm²) como se muestra en la ecuación 2, esta característica se calcula de las curvas de densidad de corriente y luminancia contra el voltaje aplicado de la siguiente manera, utilizando la curva J vs. V, y para una densidad de corriente predefinida (generalmente 40 y 600 mA/cm²), se determina el voltaje necesario para alcanzar dicha densidad de corriente y de la curva correspondiente de luminancia vs. voltaje se calcula luminancia resultante la cual se utiliza en la ecuación 2.

$$L_e = \frac{L}{10J}$$

[2]

Por su parte, el rendimiento luminoso (R_e) expresa la relación de la eficiencia luminosa y la potencia aplicada (Ec. 3).

$$R_e = \frac{\pi L_e}{V}$$

[3]

2.2.- Reacciones de síntesis

2.2.1.- Introducción

A continuación se describen las reacciones y sus mecanismos como parte del desarrollo experimental de este trabajo, en donde se lleva a cabo la obtención de 6 polímeros de condensación mediante Claisen – Schmidt, los cuales se modificaron mediante la reacción de Wittig para un total de 18 polímeros. Se parte de fluoreno y carbazol como materia prima para la formación de dialdehídos alquilados los cuales se les hace reaccionar con 2-butanona y a sus productos para la modificación por Wittig con iluros de naftaleno y de fluoreno dialquilado.

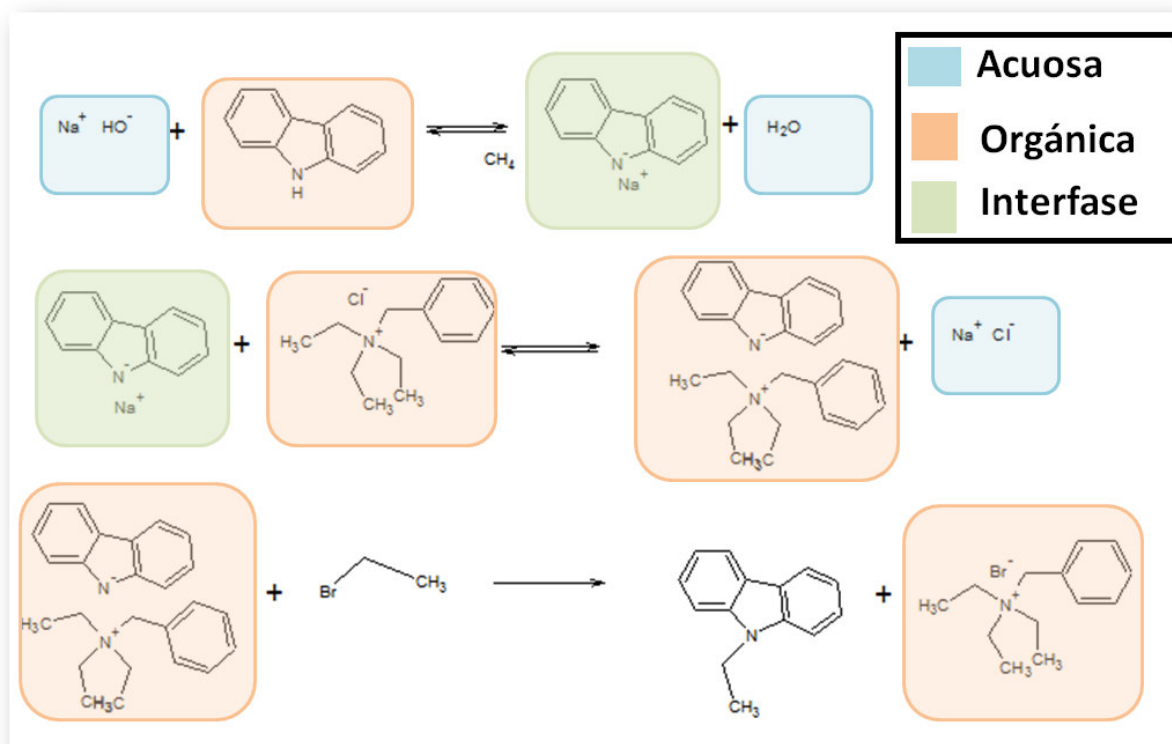
2.2.2.- Alquilación por catálisis entre fases líquido - líquido

Las alquilaciones del fluoreno y el carbazol se hicieron por el método de catálisis por transferencia entre dos fases²⁸, una acuosa y otra orgánica, esta es una reacción entre carbanion y moléculas electrofílicas en las que se ha evitado el uso de compuestos básicos fuertes que requieren rigurosas condiciones anhidras, al llevarla a cabo entre dos fases, con hidróxido de sodio como base y una sal de amonio cuaternaria como catalizador.

El mecanismo se puede describir como sigue^{28,29} (Esquema 1): Primero, el compuesto alquílico o arílico con hidrógenos ácidos en solución orgánica es convertido en carbanión por una base fuerte disuelta en la fase acuosa (en contacto con la orgánica, por ejemplo en una emulsión), luego este carboanión (en la interface) intercambia su catión con un bromuro de una sal cuaternaria de amonio presente en la fase orgánica, quedando así en la fase orgánica el carbanión de la especie que se quiere alquilar acompañada de amonio

cuaternario, para que por último un haluro del grupo alquílico con el que se quiere alquilar intercambie con el carbanión en la fase orgánica, formándose el producto alquilado y regenerándose la sal cuaternaria de amonio que actuó como catalizador.

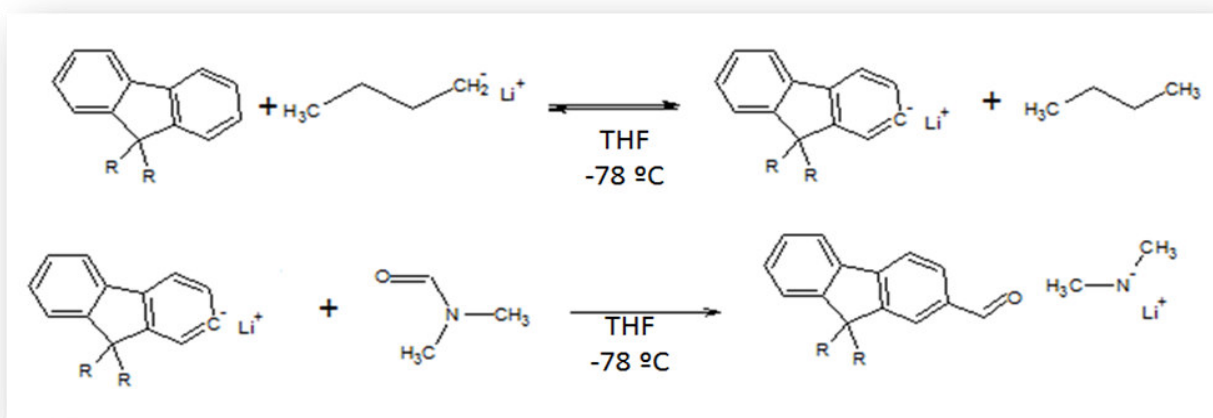
Tanto en el carbazol como en el fluoreno, debido a la estabilización del carbanión resultante por resonancia, en la posición 9 se tienen hidrógenos ácidos, carácter que es acentuado en el carbazol debido a la electronegatividad del nitrógeno, esto implica que esta reacción debe de ser más fácil de llevarse a cabo en el carbazol.



Esquema 1. Mecanismo de la reacción de alquilación mediante catálisis entre fases líquido – líquido, ejemplificada con la etilación del carbazol.

2.2.3.- Formilación de dialquil-fluorenos

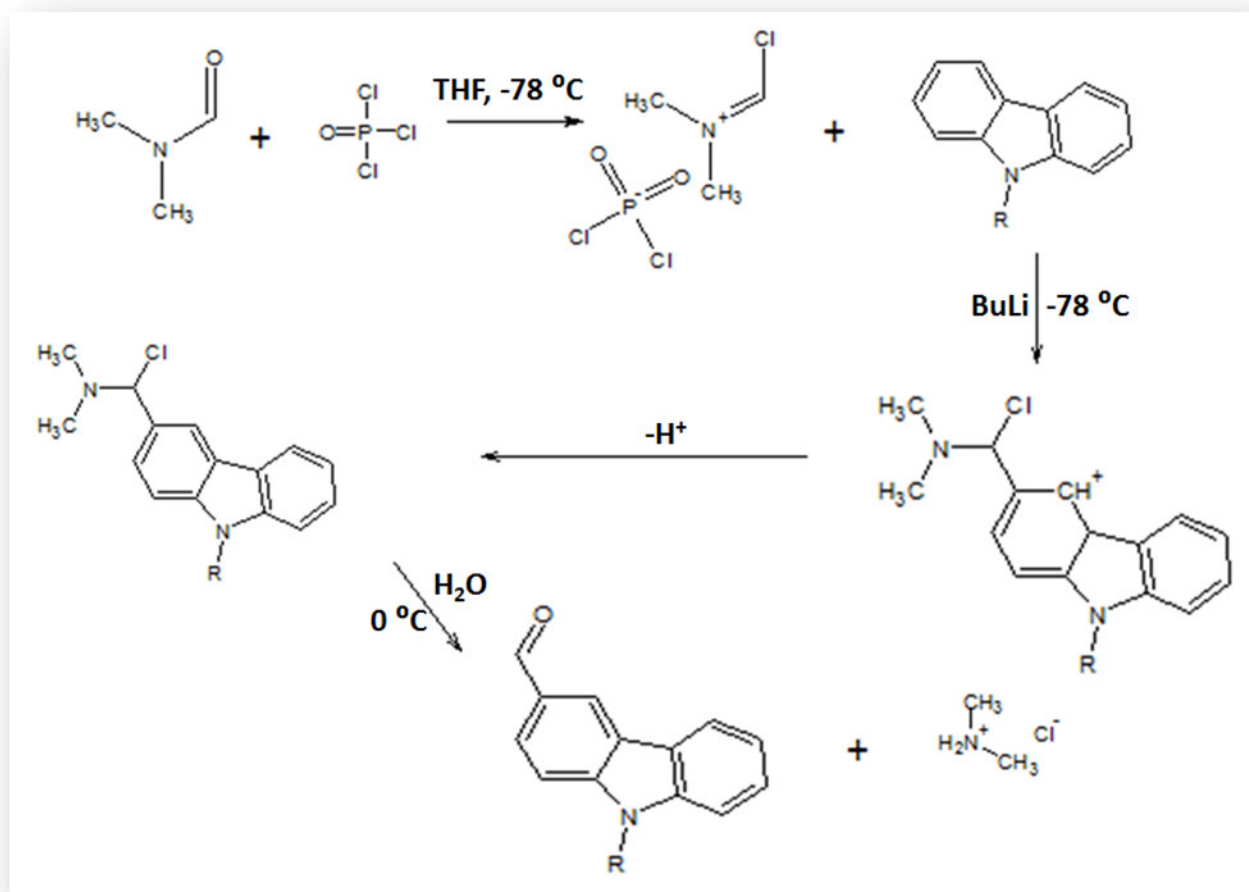
La formilación de los derivados de fluoreno se efectuó mediante una reacción de intercambio iónico^{30,31} de la sal de litio del dialquil fluoreno obtenida mediante reacción con butillitio y formamida, el butillitio es utilizado para la formación del carbanión del derivado de fluoreno (Esquema 2).



Esquema 2. Formilación de dialquil-fluorenos

2.2.4.- La reacción de Vilsmeier-Haak

Se estableció la reacción de Vilsmeier-Haak³² para la formilación de los derivados dialquilados del carbazol. Esta reacción consiste (Esquema 3) en la formación de una sal de iminio al hacer reaccionar el cloruro de fosforilo con una amida secundaria, el catión es utilizado para producir una reacción de sustitución electrofílica en un areno activado, (usando por ejemplo butil-litio como activador), resultando una amina con un sustituyente cloro-metil-arilo que al hidrolizarse produce el aromático formilado.

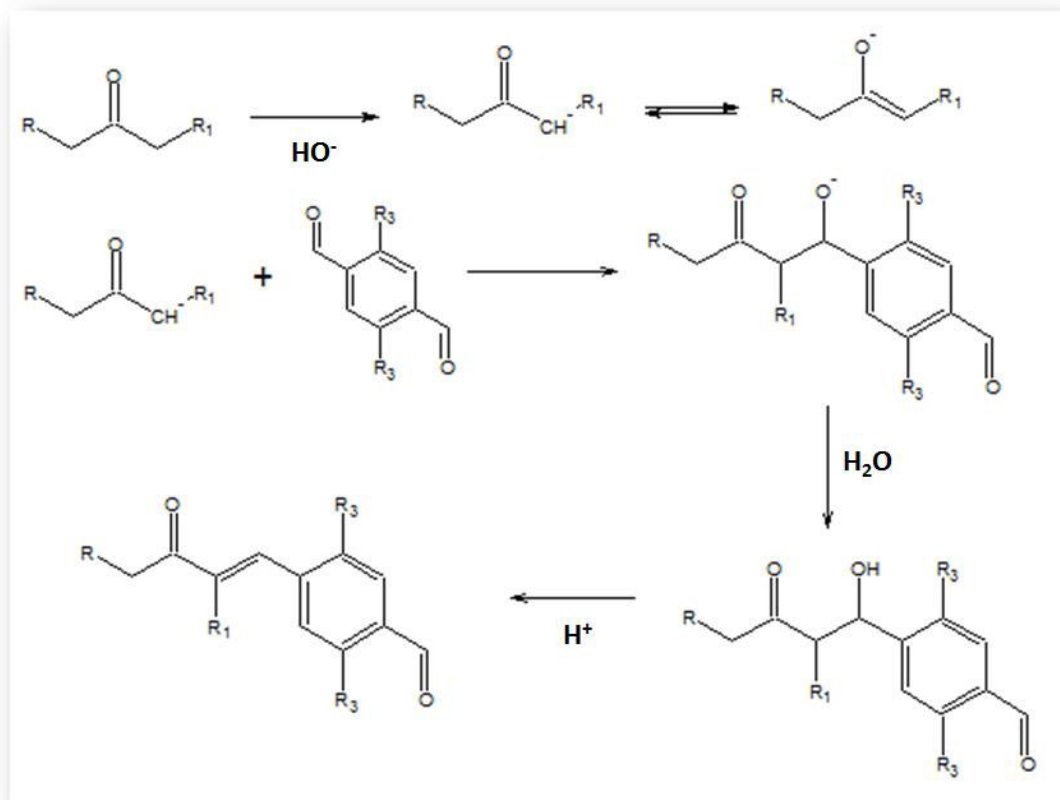


Esquema 3.- Reacción de Vilsmeier-Haak ejemplificada con un alquil carbazol

2.2.5.- Reacción de polimerización por Claisen- Schmidt

La reacción de Claisen – Schmidt³³ es un caso particular de la condensación aldólica, esta última se lleva a cabo entre dos compuestos carbonílicos (aldehído o cetona) en los que al menos uno de ellos posee hidrógenos α al carbonilo, lo que permite la formación del enol (medio ácido) o del ion enolato (medio alcalino). Cualquiera de los dos efectúa un ataque nucleofílico al grupo carbonilo de otra molécula, para formar una β hidroxicetona, que al deshidratarse (en ocasiones espontáneamente, o en medio ácido), produce una cetona α - β insaturada. Cuando la reacción se lleva a cabo entre una cetona y

un compuesto carbonílico sin hidrógenos α , (como un aldehído aromático), se conoce como condensación aldólica cruzada o reacción de Claisen-Schmidt. Se ha demostrado³⁴⁻³⁶ que al hacer reaccionar una cetona con un di-aldehído aromático es posible obtener polímeros conjugados con características de semiconductividad y luminiscencia. La presencia del grupo carbonilo puede actuar como una trampa fotónica, y disminuir el rendimiento cuántico del material luminiscente. Debido a esto es necesario realizar modificaciones de tipo estructural de tal suerte que se mejoren la eficiencia y su uso potencial como capa activa semiconductor. En el esquema 4 se muestra el mecanismo de la reacción. Donde se puede observar que como producto tenemos un monómero bifuncional como en el caso típico de las reacciones de condensación (Ejem. Poliésteres).



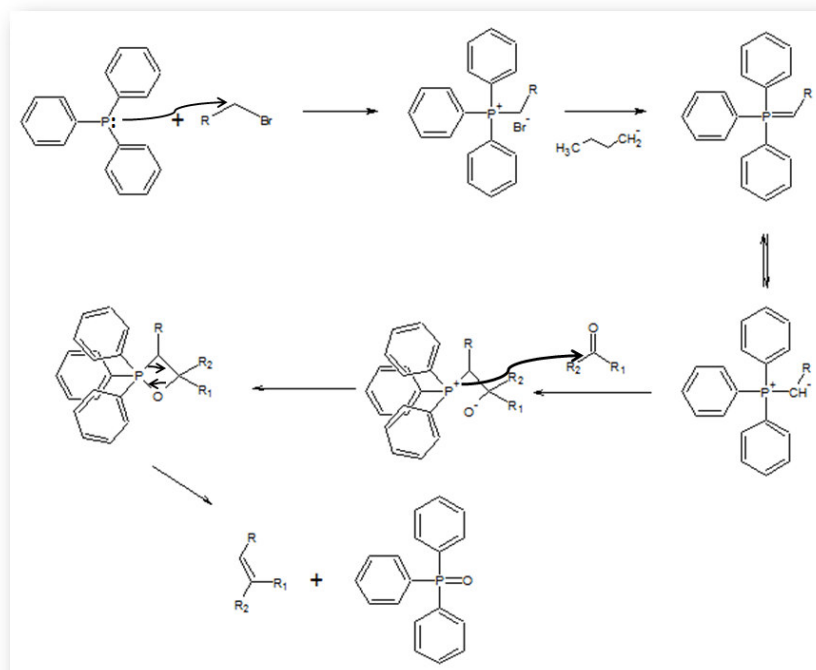
Esquema 4.- La reacción de Claisen-Schmidt en la obtención de polímeros conjugados

2.2.6.- Reacción de Wittig³⁷⁻⁻⁴⁰

La reacción de Wittig es una excelente ruta de síntesis, útil en la formación de dobles enlaces carbono – carbono substituyendo el carbonilo de aldehídos y cetonas. Es decir si se tienen grupos carbonilo estos podrían ser sustituidos por insaturaciones y extender un sistema de conjugación de electrones π .

La reacción de Wittig fue descubierta por Geog Wittig en el año de 1954, esta gran aportación le valió el premio nobel de química en 1979. La reacción consiste en el ataque nucleofílico de un iluro, (resultado de tratar con una base fuerte una sal de trifenil alquil fosfonio), al carbonilo, para después mediante una serie de cambios químicos provocados por la interacción del catión formado sobre el fósforo y el anión sobre el oxígeno, resulte la formación del alqueno y el óxido de trifenilfosfina. En el esquema 7 se muestra el mecanismo de reacción desde la formación de la sal de trifenil alquil fosfonio al reaccionar la trifenilfosfina con un bromuro de alquilo.

Se consideró que esta reacción es viable para eliminar el carbonilo de los oligómeros o polímeros obtenidos por condensación Claisen-Schmidt con la finalidad de modificar estructuralmente los polímeros sintetizados vía condensación de Claisen-Schmidt, y favorecer de manera considerable el fenómeno de luminiscencia en estas macromoléculas.



Esquema 5.- Mecanismo de la reacción de Wittig desde la formación de la sal de alquil fosfonio.

2.2.7.- Bromoalquilación de 9,9-dihexil-9H-fluoreno

Se escogió la reacción de bromoalquilación en un solo paso para realizar una sustitución electrofílica sobre la posición 2 del 9,9-dihexil-9H-fluoreno, para ello se utilizó⁴¹ formaldehído y ácido bromhídrico y ácido acético como catalizador.

3.- Modelado molecular

En relación al modelado molecular, no es objetivo de este trabajo hacer un estudio completo y cuantitativo de comportamiento de la geometría, energía y predicción de propiedades ópticas de los productos de condensación, sino que al observar el trabajo desarrollado por García⁴² et. al. Y conociendo la existencia del software público ArgusLab⁴³, se pensó que un modelado molecular basado en la teoría funcional de la densidad mediante los métodos parametrizados: Campo Universal de Fuerza (UFF), que contiene una parametrización completa de todos los elementos de la tabla periódica y los métodos^{44,45} MNDO, Austin 1 (AM1) y Parametrizado 3 (PM3), y el método

ZINDO⁴⁶ basados en la aproximación del Hamiltoniano de Negación Intermedia de la diferencia de traslape de Zerner, se podrían esclarecer o fundamentar algunas observaciones experimentales.

Una descripción más detallada de teorías y métodos de modelado pueden consultarse en la referencia [44]. En este trabajo se avocó a efectuar las modelaciones sobre compuestos orgánicos modelo y oligómeros con variaciones estructurales representativas de los polímeros sintetizados, tanto con reacciones cetona – cetona como dialdehído – cetona y la presencia de las ramificaciones que produce el uso de la 2-butanona (metilo colgante) y la reacción de Wittig. Todo esto con la finalidad de analizar el efecto de estas ramificaciones en la geometría de las moléculas, y el efecto del grado de conjugación π en la tendencia del máximo de longitud de onda y absorbancia en los espectros de U.V.-vis, en relación a esto último se ha establecido una regla semiempírica que indica una relación lineal entre E_g y el inverso del número de dobles enlaces conjugados (N)⁴⁷.

4.- Hipótesis y Objetivo

4.1.- Hipótesis

Se obtendrán cuando menos un polímero u oligómero sintetizado mediante las reacciones de Claisen-Schmidt y de Wittig, a partir de derivados del fluoreno y el carbazol, con propiedades de electroluminiscencia suficientes como para hacerlo potencialmente útil en la construcción de diodos electroluminiscentes

Sugerencia de hipótesis

Polímeros u oligómeros sintetizados mediante las reacciones de Claisen-Schmidt y de Wittig, a partir de derivados del fluoreno y el carbazol presentan propiedades electroluminiscencia suficientes para la construcción de PLEDs

4.2.- Objetivo general

Evaluar las propiedades optoelectrónicas de polímeros u oligómeros obtenidos mediante la reacción de Claisen-Schmidt de carboxialdehídos y fluorendialdehídos con cadenas alquílicas de 2, 6 y 8 átomos de carbono con butanona y su posterior modificación por Wittig con iluros derivados del naftilo y el fluorilo, como materiales potencialmente útiles en la construcción de diodos electroluminiscentes.

4.3.- Objetivos particulares

Sintetizar monómeros del fluoreno, útiles para la polimerización Claisen-Schmidt de tres polímeros con doble sustitución alquílica sobre el carbono 9 con longitudes de cadena de dos, seis y ocho carbonos.

Sintetizar los monómeros dialdehídicos derivados del carbazol, necesarios para la polimerización Claisen-Schmidt de tres polímeros con una sustitución alquílica sobre el nitrógeno y con longitudes de cadena lateral de etilo, hexilo y octilo.

Obtener 3 oligómeros o polímeros de los monómeros dihaldehídicos derivados del fluoreno

Obtener 3 oligómeros o polímeros de los monómeros dialdehídicos derivados del carbazol.

Caracterizar estructuralmente los polímeros obtenidos mediante las técnicas de ^1H NMR y ^{13}C NMR.

Caracterizar las propiedades ópticas de los polímeros sintetizados mediante las técnicas de espectroscopía de fluorescencia y UV-VIS en estado en solución y en estado sólido.

Construir y caracterizar cuando menos 3 diodos electroluminiscentes utilizando los polímeros sintetizados.

5.- Parte experimental

5.1.- Materiales

Todos los reactivos y disolventes se adquirieron en general grado reactivo o espectroscópico o grado HPLC en Sigma-Aldrich y Alfa Aesar, su listado se reporta en la tabla1

Tabla1. Reactivos y disolventes adquiridos

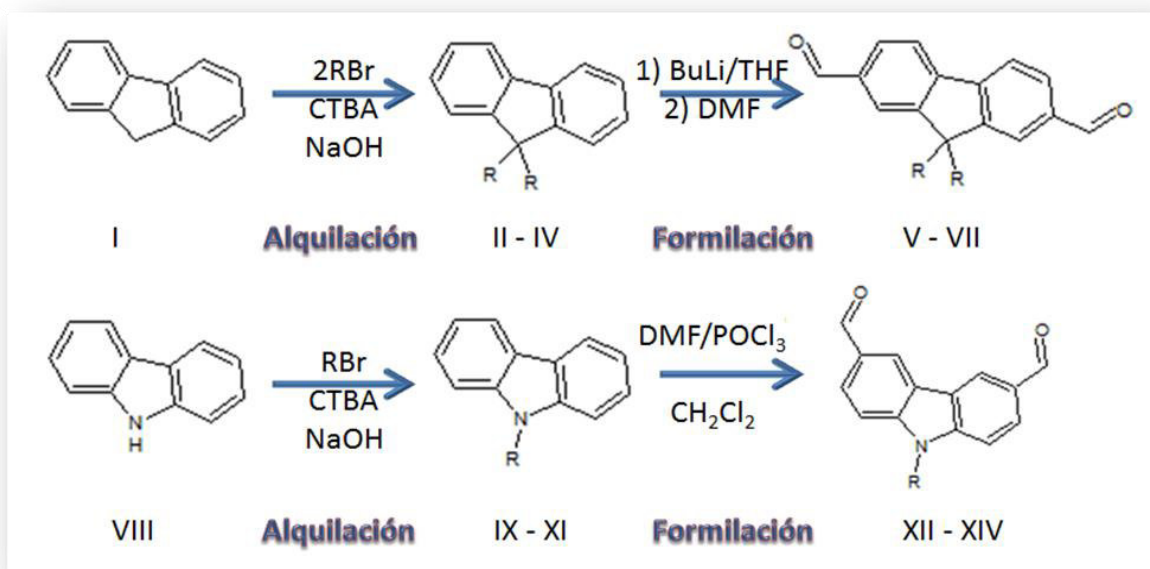
2-butanona	Acetato de etilo	Ácido bromhídrico
Ácido clorhídrico	Bromometilnaftaleno	Bromuro de etilo
Bromuro de hexilo	Bromuro de octilo	Carbazol
CD ₂ Cl ₂	CDCl ₃	Ciclohexano
Cloroformo	Diclorometano	Cloruro de trietilbencilamonio (TEBA)
Dimetil formamida (DMF)	Eter etílico	Fluoreno
Hexano	Hidróxido de sodio	Sulfóxido de dimetilo (DMSO)
n-paraformaldehído	poli-(3,4-etilenodioxitiofeno)-poli(estireno sulfonato) o (PEDOT-PSS)	Sulfato de Magnesio anhidro
POCl ₃	n-butil Litio (N-BuLi) (2M)	Terbutóxido de potasio (t-BuOK)
Tetrahidrofurano (THF)	Trifenilfosfina	

5.2.- Metodología general

Se obtuvieron oligómeros o polímeros mediante la condensación de Claisen-Schmidt de dialdehídos aromáticos y butanona, tres de los dialdehídos a partir del fluoreno con dos ramificaciones etilo, hexilo o butilo en la posición 9 y tres provenientes del carbazol con un sustituyente alquílico (etilo, hexilo o butilo), sobre el nitrógeno, cada uno de los polímeros u oligómeros obtenidos fue modificado mediante la reacción de Wittig sustituyendo el carbonilo por un doble enlace carbono-carbono a un grupo fenilo o 2-fluorenilo ramificado resultando así un total de 18 polímeros u oligómeros.

Los dialdehídos utilizados como monómeros fueron sintetizados previamente mediante las reacciones de alquilación mediante catálisis por transferencia

entre dos fases y la formilación por intercambio iónico con una sal de litio para los derivados del fluoreno y mediante la reacción de Vilsmeier-Haak para los derivados del carbazol (Esquema 6), obteniendo los monómeros: 9,9-dietil-9*H*-fluoren-2,7-dicarbaldehído (V), 9,9-dihexil-9*H*-fluoren-2,7-dicarbaldehído (VI), 9,9-dioctil-9*H*-fluoren-2,7-dicarbaldehído (VII), 9-etil-9*H*-carbazol-3,6-dicarbaldehído (XII), 9-hexil-9*H*-carbazol-3,6-dicarbaldehído (XIII) y 9-octil-9*H*-carbazol-3,6-dicarbaldehído (X)

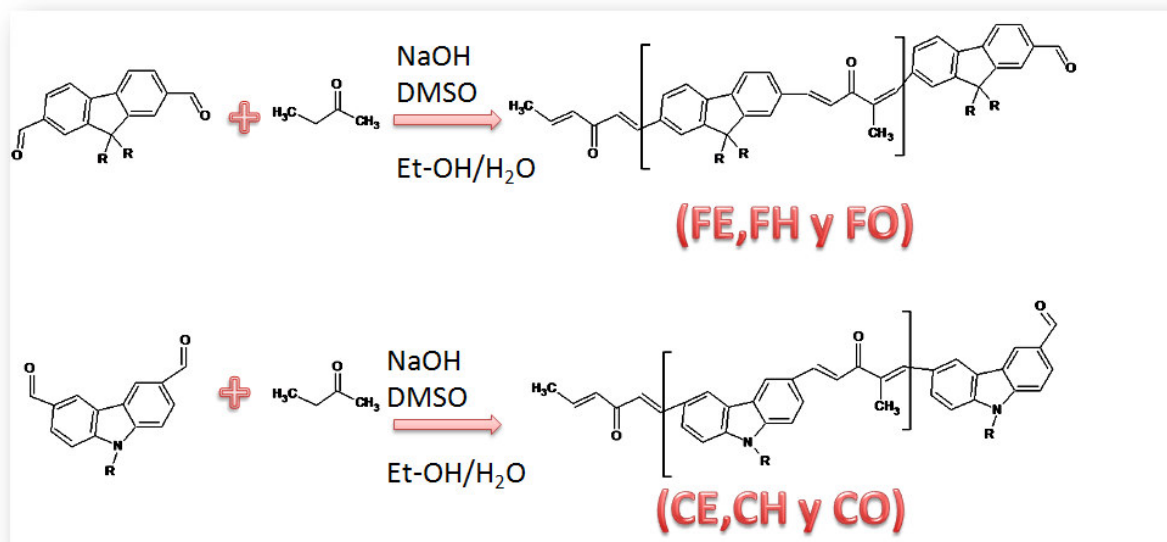


Esquema 6- Rutas de síntesis en monómeros di-aldehídicos derivados del 9*H*-fluoreno (I) y del 9*H*-carbazol (VIII). Donde R representa un radical Etilo, Hexilo u Octilo.

Las estructuras de los monómeros (V-VII y XII – XIV) y los intermediarios no formilados (II-IV y IX-XI) se corroboraron mediante resonancia magnética nuclear.

Los monómeros se hicieron reaccionar con 2-butanona en medio alcalino para obtener los polímeros mostrados en el esquema 9, donde se muestra la

nomenclatura que se le asignó a cada polímero, la primera letra indica el aromático del cual proviene (F: fluoreno y C: Carbazol) y la segunda letra corresponde al sustituyente R, (E: Etilo, H: Hexilo y O: Octilo).

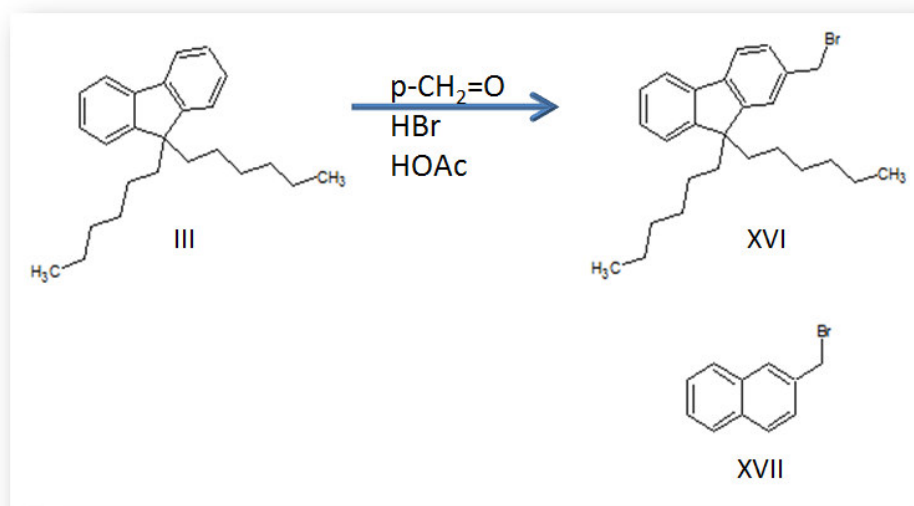


Esquema 7.- Reacciones de síntesis de los 6 polímeros de condensación Claisen Schmidt. Mostrando la nomenclatura a utilizar.

Con la finalidad de estudiar el grado máximo de polimerización que se podría alcanzar con la reacción de Claisen-Schmidt para los 6 monómeros, las reacciones de polimerización se llevaron a cabo durante 1,4 y 8 horas. Los polímeros se identificaron con un subíndice después de los dos caracteres que identifican al aromático base y grupos alquilo pendientes, FE_i, FH_i, FO_i, CE_i, CH_i y CO_i, donde *i* puede ser 1, 4 u 8 según el tiempo de la reacción de polimerización.

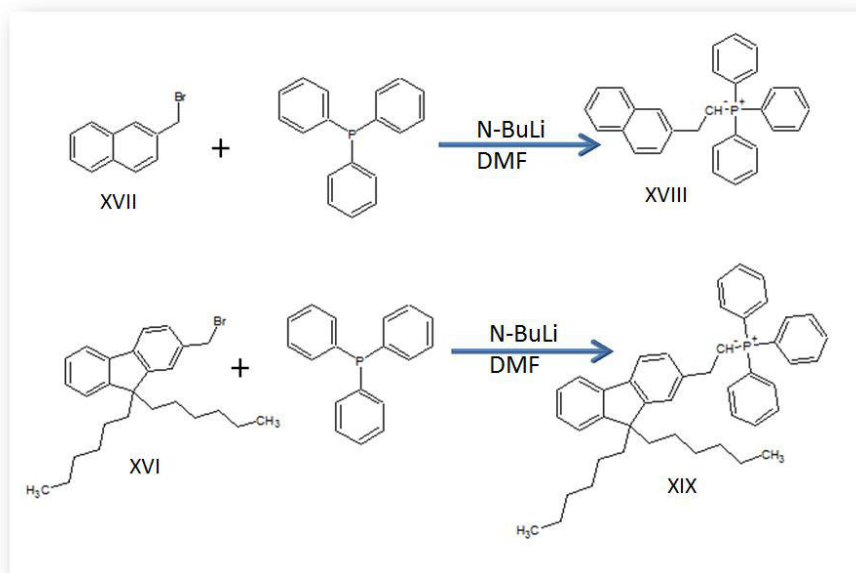
Los 6 polímeros de condensación con 8 horas de polimerización, se modificaron por Wittig para substituir el carbonilo por un doble enlace carbono – carbono, utilizando como agentes modificadores una sal de Wittig con fenilo o fluorenilo.

Para preparar las sales de Wittig, se adquirió 2-bromometil-naftaleno y se sintetizó el 2-(bromometil)-9,9-dihexil-9*H*-fluoreno (XVI) mediante una alquilación-bromación, a partir del 9,9-dihexil-9*H*-fluoreno (III). Esquema 8.

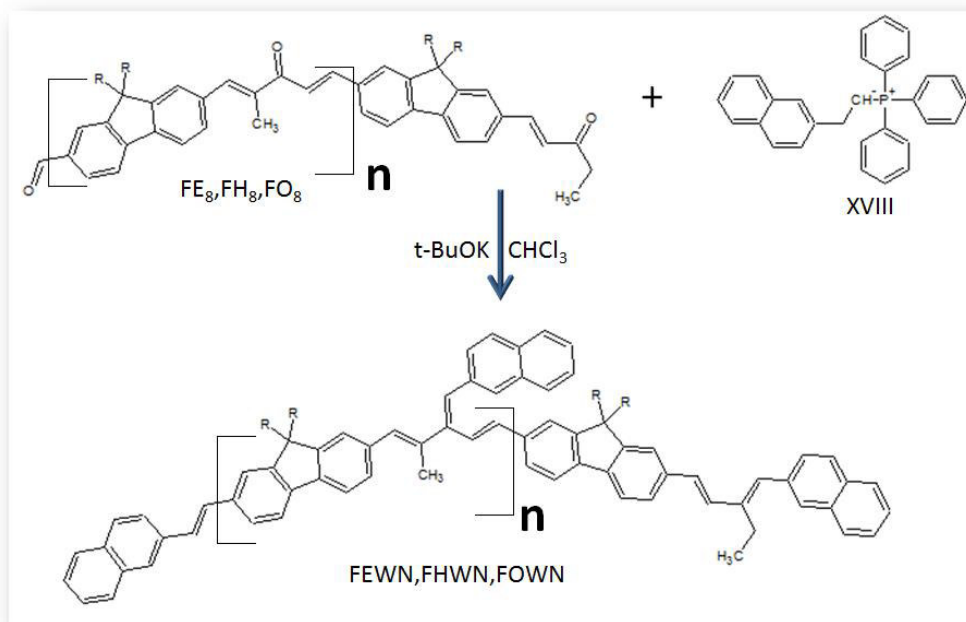


Esquema 8.- Reacción de síntesis del 2-(bromometil)-9,9-dihexil-9*H*-fluoreno (XVI) y estructura del 2-bromo-naftaleno (XVII).

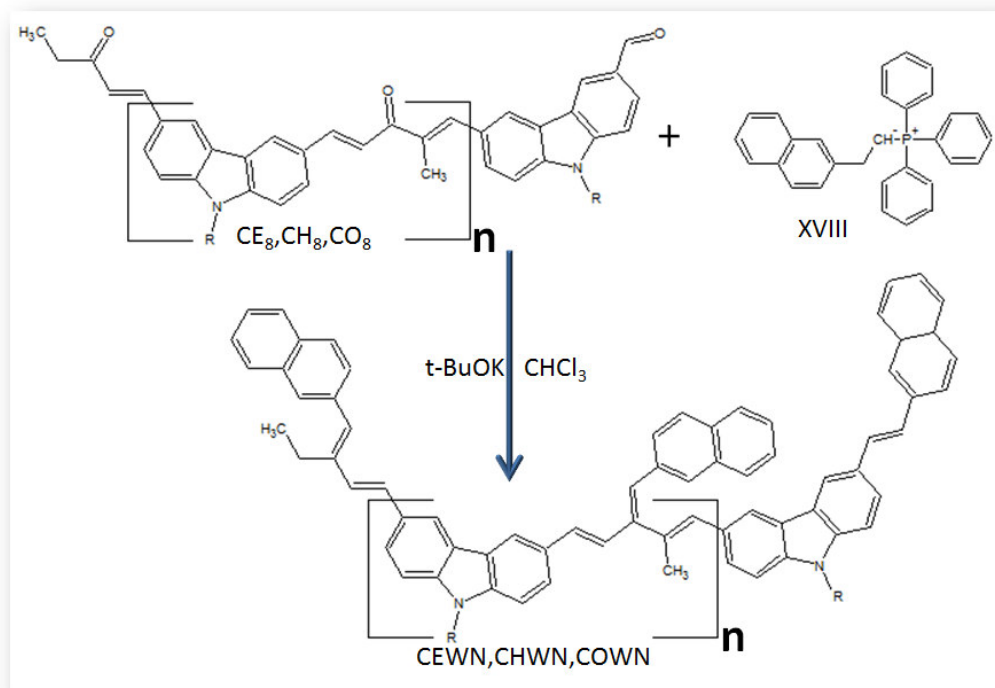
Se prepararon dos sales de Wittig (Esquema 9), el etanuro de 2-(2-naftil)-1-(trifenilfosfonio) (XVIII) proveniente del 2-bromo-naftaleno (XVII) y el etanuro de 2-(2-9,9-dihexil-9*H*-fluorenil)-1-(trifenilfosfonio) (XIX) proveniente del 2-(bromometil)-9,9-dihexil-9*H*-fluoreno (XVI). Las reacciones de Wittig muestran en los esquemas 10 a 13.



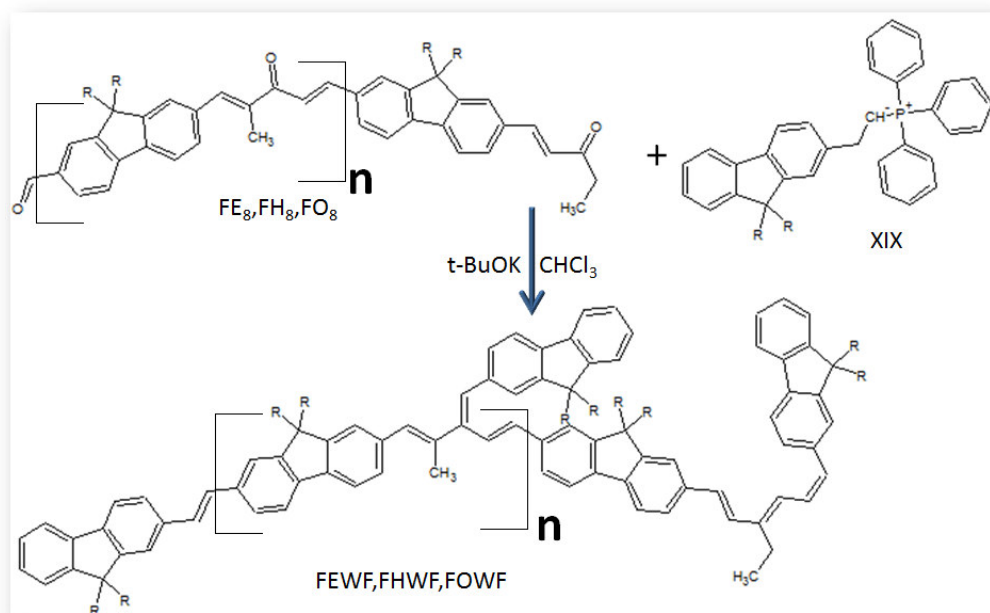
Esquema 9. Reacciones de obtención de las sales de Wittig etanuro de 2-(2-naftil)-1-(trifenilfosfonio) (XVIII) y el etanuro de 2-(2-9,9-dihexil-9H-fluorenil)-1-(trifenilfosfonio) (XIX).



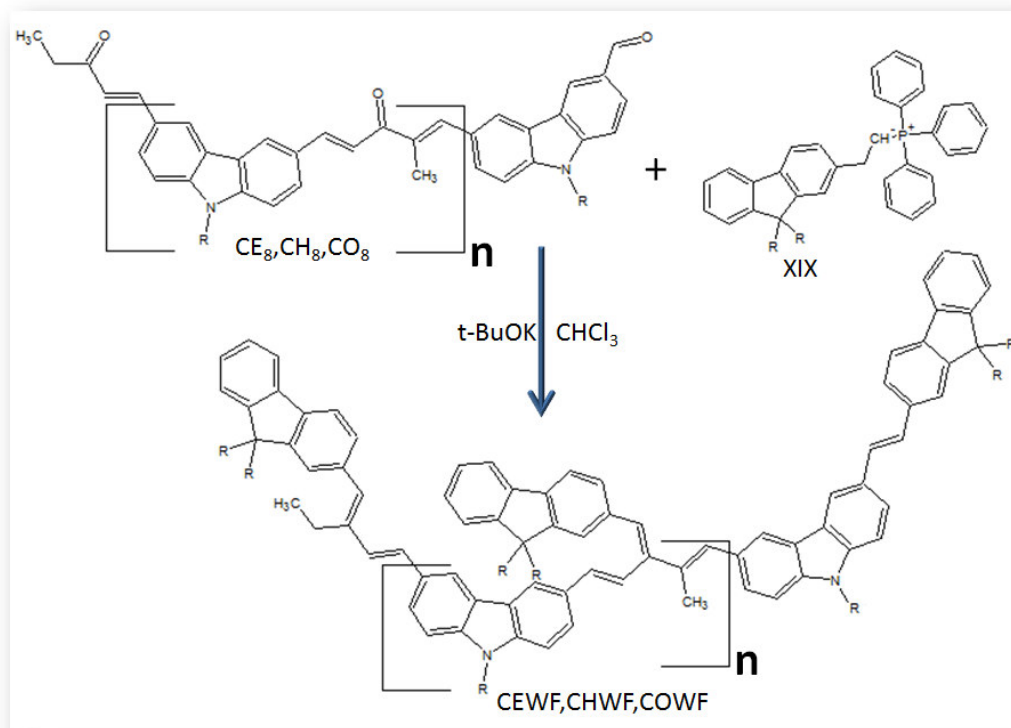
Esquema 10.- Modificación por Wittig con la sal de naftilo de los polímeros derivados del fluoreno.



Esquema 11. Modificación por Wittig con la sal de naftilo de los polímeros derivados del carbazol.



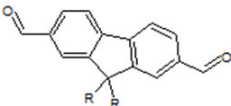
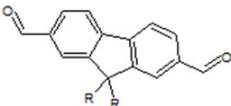
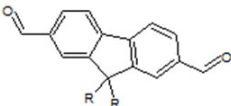
Esquema 12.- Modificación por Wittig con la sal de fluorenilo de los polímeros derivados del fluoreno.


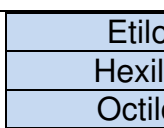
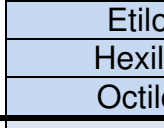
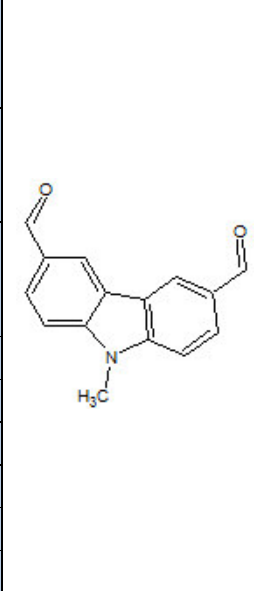
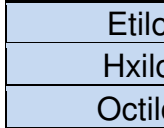
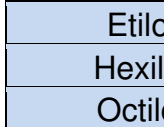


Esquema 13. Modificación por Wittig con la sal de fluorenilo de los polímeros derivados del carbazol.

En la tabla 2 se resume la información de los polímeros sintetizados y sus abreviaturas.

Tabla 2. Identificación de los 18 polímeros sintetizados por condensación Claisen-Schmidt y en su caso modificación de Wittig, incluyendo las abreviaturas utilizadas.

No.	Dialdehído base	Sustituyente(S) alquílico (R)	Base de la sal de Wittig	Tiempo de reacción Claisen-Schmidt	Abreviatura
1		Etilo	No	1	FE ₂
				4	FE ₄
				8	FE ₈
2		Hexilo	No	1	FH ₂
				4	FH ₄
				8	FH ₈
3		Octilo	No	1	FO ₂
				4	FO ₄
				8	FO ₈

4		Etilo		8	FEWN			
5		Hexilo		8	FHWN			
6		Octilo		8	FOWN			
7		Etilo		8	FEWF			
8		Hexilo		8	FHWF			
9		Octilo		8	FOWF			
10			Etilo	No	1	CE ₂		
11					Hexilo	No	4	CE ₄
							8	CE ₈
	1		CH ₂					
12	Octilo		No	4	CH ₄			
				8	CH ₈			
				1	CO ₂			
13	Etilo			8	CEWN			
				14	CHWN			
		15		COWN				
16	Etilo		8	CEWF				
			17	CHWF				
			18	COWF				

En la tabla 3 se reportan los nombres correspondientes a los 18 polímeros sintetizados.

Tabla 3. Nombres de los polímeros sintetizados y sus abreviaturas

Abreviatura	Nombre
FE	Poli-(9,9-dietil-2-[3-oxo-4-metilpenta-1,4-dien-1-il]-9H-fluoreno)
FH	Poli-(9,9-dihexil-2-[3-oxo-4-metilpenta-1,4-dien-1-il]-9H-fluoreno)
FO	Poli-(9,9-dioctil-2-[3-oxo-4-metilpenta-1,4-dien-1-il]-9H-fluoreno)
CE	Poli-(9-etil-3-[3-oxo-4-metilpenta-1,4-dien-1-il]-9H-carbazol)
CH	Poli-(9-hexil-3-[3-oxo-4-metilpenta-1,4-dien-1-il]-9H-carbazol)
CO	Poli-(9-octil-3-[3-oxo-4-metilpenta-1,4-dien-1-il]-9H-carbazol)
FEWN	Poli-(9,9-dietil-2-[3-(2-naftiliden)-4-metilpenta-1,4-dien-1-il]-9H-fluoreno)
FHWN	Poli-(9,9-dihexil-2-[3-(2-naftiliden)-4-metilpenta-1,4-dien-1-il]-9H-fluoreno)
FOWN	Poli-(9,9-dioctil-2-[3-(2-naftiliden)-4-metilpenta-1,4-dien-1-il]-9H-fluoreno)

CEWN	Poli-(9-etil-3-[3-(2-naftiliden)-4-metilpenta-1,4-dien-1-il]-9H-carbazol)
CHWN	Poli-(9-hexil-3-[3-(2-naftiliden)-4-metilpenta-1,4-dien-1-il]-9H-carbazol)
COWN	Poli-(9-octil-3-[3-(2-naftiliden)-4-metilpenta-1,4-dien-1-il]-9H-carbazol)
FEWF	Poli-(9,9-dietil-2-[3-(9,9-dihexil-2-fluoreniliden)-4-metilpenta-1,4-dien-1-il]-9H-fluoreno)
FHWF	Poli-(9,9-dihexil-2-[3-(9,9-dihexil-2-fluoreniliden)-4-metilpenta-1,4-dien-1-il]-9H-fluoreno)
FOWF	Poli-(9,9-dioctil-2-[3-(9,9-dihexil-2-fluoreniliden)-4-metilpenta-1,4-dien-1-il]-9H-fluoreno)
CEWF	Poli-(9-etil-2-[3-(9,9-dihexil-2-fluoreniliden)-4-metilpenta-1,4-dien-1-il]-9H-fluoreno)
CHWF	Poli-(9-hexil-2-[3-(9,9-dihexil-2-fluoreniliden)-4-metilpenta-1,4-dien-1-il]-9H-fluoreno)
COWF	Poli-(9-octil-2-[3-(9,9-dihexil-2-fluoreniliden)-4-metilpenta-1,4-dien-1-il]-9H-fluoreno)

Una vez seleccionados los polímeros cuyas características optoelectrónicas resultaran adecuadas para su uso potencial en la construcción de PLEDs, se construyeron diodos utilizando un sustrato de vidrio recubierto de ITO de resistencia de 25 ohms como ánodo sobre el que se depositó mediante centrifugado, primero una película de PEDOT-PSS de conductividad 1000 S/cm de aproximadamente 50 nm de espesor para ajustar la movilidad de hueco y el trabajo eléctrico, después una película de polímero a evaluar con un espesor menor de 200 nm y por último mediante evaporación térmica el cátodo consistente en dos películas, una de calcio de 20 nm y otra de aluminio de 80 nm.

5.3.- Análisis instrumental

La caracterización de los polímeros se llevó a cabo en disolución (10mg/ml) en un espectrofotómetro de resonancia magnética nuclear NMR Bruker AVANCE: ^1H , ^{13}C y otros núcleos como ^{31}P , ^{15}N y ^{19}F , tanto de protones como ^{13}C utilizando como disolventes ya sea DMSO, CD_2Cl_2 y CDCl_3 según la solubilidad de las muestras y el núcleo analizado (^1H NMR, ^{13}C NMR).

Los pesos moleculares se determinaron en un cromatógrafo de permeación en gel PL-GPC50 (GPC) Plus Integrated SEC/GPC, con detectores de índice de

refracción y ultravioleta con columnas de poliestireno-divinilbenceno previamente calibrado con estándares de poliestireno a 40 °C, usando disoluciones de 5 mg/ml previamente filtradas en membranas de porosidad de 10 µm.

La espectroscopia U.V.-vis. se efectuó en disolución de 5 mg/ml en THF con un espectrofotómetro U.V.-vis. Perkin Elmer Lambda 35 en el intervalo de longitudes de onda de 200 a 700 nm.

Las propiedades de fluorescencia se determinaron en disolución de 5 mg/ml y en película mediante centrifugado sobre sustrato de vidrio, utilizando un espectrofotómetro de fluorescencia Perkin Elmer LS55 en el intervalo de longitudes de onda de entre 200 a 900 nm.

El ancho de banda prohibida óptica (E_g) se determinó, suponiendo transiciones electrónicas directas permitidas, mediante la extrapolación de la recta del lado de menor energía de la gráfica de la banda U.V.-vis. en términos de la absorbancia al cuadrado contra la longitud de onda expresada en eV^{48,49}.

La determinación de las propiedades eléctricas se hizo obteniendo las curvas de corriente contra voltaje sobre diodos construidos previamente utilizando una fuente de poder Keithley 2400 y un electrómetro Keithley 6517 A en un intervalo de 0 a 12 volts CD.

5.4.- Procedimientos de síntesis

5.4.1.- Alquilación del fluoreno y carbazol

En un matraz bola de tres bocas de fondo plano previamente purgado tres veces con ciclos alternados de nitrógeno y argón se disolvieron con agitación mecánica, y a temperatura ambiente y presión atmosférica, 0.041 moles del aromático a alquilar (fluoreno o carbazol) en 24 mL de DMSO, a la disolución se le añadían 24 mL de NaOH al 50% en agua destilada e inmediatamente después 10 mg del catalizador TEBA observando un cambio de coloración en la

disolución. En seguida se añadieron gota a gota un exceso de 10% del bromuro de alquilo (1-bromoetilo, 1-bromoexilo o 1-bromooctilo) en relación a su razón estequiométrica, dejándose transcurrir la reacción por 12 horas bajo agitación. Al término de este período se colocó en un matraz de 500 mL que contenía 50 mL de cloruro de etilo y 50 mL de agua destilada para disolver las sales formadas durante la reacción, todo esto en atmósfera de nitrógeno.

La fase orgánica se extrajo mediante tres lavados con agua destilada y HCl al 5% alcanzándose un pH neutro, las fases orgánicas se juntaron y se eliminó el disolvente en un evaporador rotatorio obteniendo aceites de coloración amarillo intenso.

El aceite se hizo pasar por una columna cromatográfica empacada con sílica gel empacada con una disolución de hexano/CH₂Cl₂ con una relación 3:1, se recogieron 20 fracciones, de las cuales excepto las primeras cuatro, se evaporaron a vacío obteniendo 15 mL de un aceite incoloro.

El exceso del bromuro de alquilo se eliminó mediante destilación a presión reducida y una temperatura no mayor a los 120 °C, se obtuvieron sólidos blancos con pesos reportados en la tabla 4.

Tabla 4. Cantidades de reactivos y productos usados y obtenidos en las alquilaciones del fluoreno y del carbazol

Cantidad de reactivo (moles)		Rendimiento de producto	
Aromático	Bromuro de:	Peso (g)	%
Fluoreno	Etilo	7.15	78.4
	Hexilo	11.10	80.9
	Octilo	12.89	80.5
Carbazol	Etilo	6.95	85.5
	Hexilo	8.20	79.6
	Octilo	9.45	82.5

5.4.2.- Formilación de dialquilfluorenos

En un matraz bola de fondo plano y tres cuellos con juntas para flujo y vacío se añadieron 28.7 mmoles del dialquil-fluoreno el cual fue previamente liofilizado en presencia de hexano destilado y seco, el dialquil-fluoreno se disolvió en THF bi-destilado y seco y se enfriaba a $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$, añadiéndole en seguida 2.2 eq. de BuLi 2M dejando la reacción bajo agitación mecánica por una hora. La mezcla reacción se dejó calentar hasta temperatura ambiente y se transfirió a un segundo matraz enfriado con un baño de hielo/agua y conteniendo 2.2 eq. de DFM destilada y seca, se dejó la reacción bajo agitación mecánica a esa temperatura ($\sim 0^{\circ}\text{C}$), por espacio de 20 h . Al término de este período se hidrolizó al vaciarla en 200 ml de agua destilada a $^{\circ}\text{C}$. La mezcla se extrajo (3 veces) con éter etílico y la fase orgánica se secaba con MgSO_4 anhidro y se eliminó el solvente en un evaporador rotatorio. El producto se purificó mediante cromatografía en columna, se usó sílica gel como fase estacionaria y una mezcla de acetato de etilo/hexano 3:1 como eluente. Los rendimientos se reportan en la tabla 5.

Tabla 5. Rendimientos de las reacciones de formilación de los dialquilfluorenos

Nombre del product	Peso obtenido (g)	Rendimiento (%)
9,9-dietil-9 <i>H</i> -fluoren-2,7-dicarbaldéhidó	6.00	75.10
9,9-dihexil-9 <i>H</i> -fluoren-2,7-dicarbaldéhidó	7.08	63.16
9,9-dioctil-9 <i>H</i> -fluoren-2,7-dicarbaldéhidó	8.02	62.56

5.4.3.- Formilación de alquilcarbazoles

En un matraz bola de fondo plano y tres cuellos con juntas para flujo y vacío se añadieron 28.7 mmoles del dialquil-fluoreno el cual fue previamente liofilizado en presencia de hexano destilado y seco, el dialquil-fluoreno se disolvió en THF bi-destilado y seco y se enfrió a $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$, añadiéndole en seguida 2.2 equivalentes de BuLi 2M se dejó la reacción bajo agitación mecánica por una hora. La mezcla reacción de dejó calentar hasta temperatura ambiente y se fue transferida a un segundo matraz enfriado con un baño de hielo/agua y conteniendo 2.2 equivalentes de DFM destilada y seca, se dejó la reacción, bajo agitación mecánica a esa temperatura por espacio 20 Hrs. Al término de este

período se hidrolizó al vaciarla en 200 ml de agua destilada a 0 °C. La mezcla se extrajo (3 veces) con éter etílico y la fase orgánica se secó con MgSO₄ anhidro y se le eliminó el solvente en un evaporador rotatorio.

El producto de reacción se purificó mediante cromatografía en columna, se usó sílica-gel como fase estacionaria y una mezcla de acetato de etilo y ciclohexano en proporción 3:1 como eluente. De las fracciones obtenidas las fracciones 12 a 20 se juntaron y se secaron con sulfato de magnesio, para por último eliminar el disolvente en un evaporador rotatorio. En la tabla 6 se reportan los rendimientos de la formilación de los 3 derivados alquilados del carbazol.

Tabla 6. Rendimientos de las reacciones de formilación de los alquilcarbazoles

Nombre del producto	Peso obtenido (g)	Rendimiento (%)
9-etil-9 <i>H</i> -carbazol-3,6-dicarbaldehídos	5.40	74.66
9-exil-9 <i>H</i> -carbazol-3,6-dicarbaldehídos	6.96	78.89
9-octil-9 <i>H</i> -carbazol-3,6-dicarbaldehídos	6.60	68.55

5.4.4.- Reacciones de polimerización Claisen-Schmidt

La tabla 7 indica las cantidades en milimoles de dialdehído y butanona (1:1 molar) utilizadas en las 6 reacciones de polimerización Claisen-Schmidt, así como los rendimientos para cada uno de los tres tiempos de reacción de cada síntesis.

El procedimiento fue el siguiente: En un matraz bola de fondo plano se disolvió el dialdehído en 5.1 mL de DMSO, en seguida se añadió una disolución de 0.096 g de NaOH disueltos en una mezcla de etanol-agua 1:1, manteniendo agitación magnética y calentando la mezcla hasta 70 °C, se alcanzó la temperatura se añadieron gota a gota la 2-butanona disuelta en 1 mL de etanol, después de añadir la cetona se dejó la reacción el tiempo programado (2,4 u 8 horas) transcurrido el cual se agregaron 3 mL de HCl al 50%.

El precipitado se lavó repetidas veces con una mezcla de etanol/agua 1:1 y se secó a 60 °C durante 6 horas.

Tabla 7- Cantidades de reactivos (dialdehído y butanona) en las 6 reacciones de polimerización Claisen-Schmidt con tiempos de reacción (horas) y su rendimiento.

Dialdehído		Producto		
Nombre	mMol.	t (H)	Ident.	Rendimiento (%)
9,9-dietil-9 <i>H</i> -fluoren-2,7-dicarbaldehído	1.1	2	FE2	58.06
		4	FE4	47.50
		8	FE8	68.62
9,9-dihexil-9 <i>H</i> -fluoren-2,7-dicarbaldehído	0.6	2	FH2	51.09
		4	FH4	65.69
		8	FH8	83.94
9,9-dioctil-9 <i>H</i> -fluoren-2,7-dicarbaldehído	0.6	2	FO2	84.50
		4	FO4	65.00
		8	FO8	78.00
9-etil-9 <i>H</i> -carbazol-3,6-dicarbaldehído	1.1	2	CE2	51.55
		4	CE4	57.28
		8	CE8	60.15
9-hexil-9 <i>H</i> -carbazol-3,6-dicarbaldehído	0.8	2	CH2	53.54
		4	CH4	50.20
		8	CH8	40.16
9-octil-9 <i>H</i> -carbazol-3,6-dicarbaldehído	1.2	2	CO2	41.50
		4	CO4	56.03
		8	CO8	62.26

5.4.5.- Síntesis del 2-(bromometil)-9,9-dimhexil-9*H*-fluoreno

En un matraz bola de 250 mL de fondo plano, con tres bocas y juntas para flujo/vacío, se colocaron 5.1 mmoles de 9,9-dihexil-9*H*-fluoreno, 20 equivalentes de paraformaldehído, 3.6 mL de HBr al 30% y 10 mL de ácido acético, la mezcla se calentó a 90 °C en un sistema de reflujo por 6 horas, después de las cuales se ajustó el pH a 7 con NaOH al 50%. El producto se extrajo tres veces con porciones de 40 mL de dicloroetano cuyas fases orgánicas, una vez juntas se lavaron con agua, solución de Brine y se secaron con sulfato de magnesio anhidro.

El producto (2-(bromometil)-9,9-dihexil-9*H*-fluoreno) se purificó por cromatografía en columna usando como fase estacionaria sílica-gel y éter etílico como eluyente, las fracciones 8 a 15 se secaban con sulfato de sodio anhidro y el solvente se eliminó en un evaporador rotatorio.

5.4.6.- Preparación de sales de fosfonio

En un matraz bola de dos bocas se conecta un condensador en una de ella y en la otra con un septum para adición de reactivos, se coloca en un baño de agua para control de la temperatura, y se siguió el procedimiento que se menciona enseguida, pero antes de ellos es conveniente aclarar que las cantidades de reactivos base según la sal de Wittig a preparar fueron: para el etanuro de 2-(2-naftil)-1-(trifenilfosonio) se utilizaban 4.7 mM del 2-(bromometil)-9,9-dihexil-9*H*-fluoreno y 1.44 equivalentes de trifenilfosfina, mientras que en la obtención del etanuro de 2-fluorenil-1-(trifenilfosonio) se usaban 4.5 mM de 2-(bromometil)-naftaleno y 1.5 equivalentes de trifenil fosfina.

En el matraz de reacción se colocó el 2-bromometil-aromático y 10 mL de dimetilformamida y se calentó hasta 70 °C bajo agitación magnética, en seguida se añadió la trifenilfosfina manteniendo la mezcla de reacción a reflujo y con agitación por 12 horas, después de las cuales se vació en 30 mL de éter etílico, formándose un precipitado blanco al que se le añadieron tres porciones más de 10 mL de éter etílico, que por último se recuperó por filtración.

5.4.7.- Reacción de Wittig sobre los polímeros Claisen-Schmidt

En esta reacción se utilizaron los polímeros sintetizados anteriormente y los dos reactivos de Wittig, el etanuro de 2-(2-naftil)-1-(trifenilfosonio) y el etanuro de 2-fluorenil-1-(trifenilfosonio). El procedimiento experimental se describe a continuación.

En un matraz bola de 200 mL de fondo plano y dos cuellos con junta para flujo/vacio se colocaron 100 mg del polímero de condensación Claisen-Schmidt y 8 mL de cloroformo manteniendo agitación magnética, en seguida se

añadieron 250 mg de la sal de Wittig esperando hasta disolución completa. En seguida se añadió gota a gota 2 mL de una disolución 118 mg/mL de terbutóxido de potasio en etanol. El producto se precipitó al adicionarle éter etílico, se filtró y el precipitado se purificó por re-disolución en THF y re-precipitación con etanol.

5.5.- Construcción de diodos

Para la construcción de los PLED's se llevó a cabo el siguiente procedimiento:

1. Cortado de laminillas

Se realizaron cortes de 2 X 8 cm a una lámina de vidrio recubierta inicialmente con ITO (óxido de Indio Titanio) con una resistencia de 25 ohm. En una segunda etapa se aplicó un procedimiento de limpieza para dejar al sustrato libre de impurezas que pudieran modificar las mediciones, el procedimiento se describe a continuación:

2. Limpieza de sustratos

- a) Proteger con cinta la superficie recubierta con el ITO, identificar sus límites con la ayuda de un multímetro.
- b) Realizar un ataque con Zn^0/HCl
- c) Remover los residuos de la superficie de la laminilla aplicando H_2O destilada y secar con corriente de aire.
- d) Colocar los sustratos en un porta-muestras y se introducen en un baño de H_2O destilada, se aplica ultrasonido por un periodo de 10 minutos.
- e) Repetir el procedimiento hasta la etapa d), utilizando isopropanol y acetona. (figura 11)

- f) Retirar los sustratos del porta-muestras, secar con corriente de aire, y ponerlos bajo flujo de Ozono durante 30 minutos.
- g) Poner los sustratos en un horno a vacío a 30 °C por periodo de 1 hora.



Figura 11. Sistema para limpieza de sustratos.

- 3. Deposición de la capa de poli-(3,4-etilenodioxitiofeno)-poli(estireno sulfonato) (*PEDOT:PSS*).

La preparación de esta capa PEDOT-PSS se hizo con la técnica de centrifugado o “spin coating”, la cual se realizó colocando 15 μL de una dispersión PEDOT-PSS sobre la laminilla de vidrio, todo esto dentro de una caja de guantes con atmósfera controlada y a 1,000 rpm durante 30 segundos.

- 4. Deposición de la capa polimérica

La película de polímero se depositó sobre la capa de PEDOT-PSS, nuevamente se hace uso de la técnica de centrifugado, usando 10 μL de

una disolución de 10 mg/mL de polímero en clorobenceno (figura 12). El equipo se programó a 1000 rev/min. Durante 30 segundos.



Figura 12. Sistema para Deposición del polímero

5. Deposición física de Al:Ca.

Dentro del mismo sistema de vacío se realizó la evaporación física de Al/Ca, se utilizó una máscara para mantener la forma de los contactos. La evaporación se hizo dentro de una cámara especial para este propósito a una presión de 10^{-5} Torr y una rapidez de deposición de 1.5 \AA/s .

5.6.- Modelado molecular

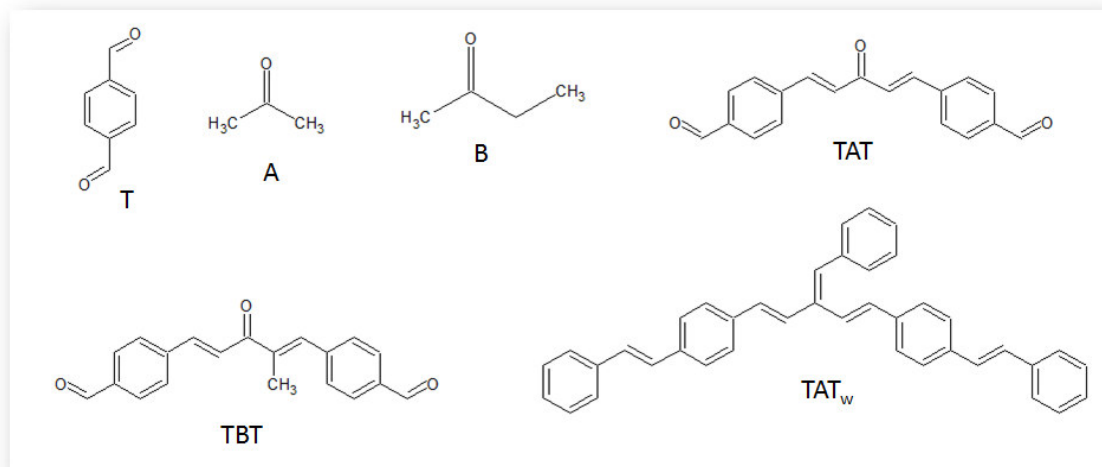
Se utilizó el software ArgusLab³⁹, todas las estructuras se optimizaron geométricamente utilizando ya sea el método UFF o el PM3, con este mismo método se calcularon los parámetros energéticos y posteriormente se obtenía el espectro U.V.-vis. simulado mediante el método ZINDO, calculando los 20 osciladores de mayor tensión. Los resultados se pasaron a una hoja de cálculo Excel y con ellos se construyó el espectro suponiendo una distribución de energías del oscilador según Boltzman a una temperatura de $25 \text{ }^\circ\text{C}$, esta ecuación en función de las variables del espectro U.V.-vis. Se representa en la ecuación [4].

$$I = I_0 \exp \left\{ -\frac{(\lambda - \lambda_{osc})^2}{Fs(KT)} \right\}$$

[4]

Donde I_0 y λ_{osc} son la tensión del oscilador y la longitud de onda a que se presenta, K la constante de Boltzman ($K = 8.61734 \times 10^{-5}$ eV/K), T la temperatura absoluta ($T = 298.15$ K) y Fs un factor de dispersión, en todos los casos se utilizó $Fs = 0.1$.

Las estructuras químicas modeladas fueron el tereftaldehído, cuya unidad estructural en los oligómeros se representa por “T”, la acetona (A), la 2-butanona (B), los productos de condensación aldólica TAT, TBT y TAT_w indicando que fue modificado por Wittig (esquema 14).



Esquema 14. Algunas de las estructuras químicas modeladas, indicando la abreviación de la unidad estructural en la construcción de otras estructuras químicas más grandes.

En la tabla 8 se muestran las estructuras químicas modeladas para el análisis de la longitud de conjugación efectiva indicando el método de optimización utilizado.

Tabla 8. Estructuras químicas usadas en la modelación molecular, indicando el número de dobles enlaces conjugados (N). Las abreviaciones “T” y “A” corresponden a las unidades estructurales mostradas en la figura 16.

Método MP3						Método UFF					
No.	Estr.	N	No.	Estr.	N	No.	Estr.	N	No.	Estr.	N
1	A	1	14	TAAAAA	0	1	T	5	9	TATATAT	2
2	AA	2	15	TAAAAAA	1	2	TA	6	10	TATATATA	2
3	AAAA	4	16	TAT	1	3	TAA	7	11	TATATATAA	2
4	AAAAA	5	17	TATA	1	4	TAT	1	12	TATATATAT	2
5	T	5	18	TAAT	1	5	TATA	1	13	TATATATATA	3
6	AAAAAA	6	19	TAAAT	2	6	TATAA	2	14	TATATATATAA	0
7	TA	6	20	TAAAAT	3	7	TATATA	3	15	TATATATATAA	3
8	AAAAAAA	7	21	TAAAAAT	4	8	TATATA	8	16	TATATATATAT	5
9	TAA	7	22	TAAAAAA T	5	8	TATATA A	1	9	TATATATATAT	3
10	AAAAA	8	23	TATAT	6					A	6
11	TAAA	8	24	TATATA	7						
12	TAAAA	9	25	TATATAA	8						
13	AAAAAAA A	9	26	TATATAT	9						

6.- Resultados y discusión

6.1.- Modelado molecular

Al hacer el análisis de resultados del modelado molecular, se consideró que la información resultante podía ser útil como respaldo de los análisis de las propiedades ópticas (U.V.-vis.), por lo que primeramente se reportan estos resultados, para después analizar los datos experimentales del efecto del tiempo de polimerización en los pesos moleculares y propiedades de absorción y fluorescencia.

En la figura 13 se muestran los espectros de U.V.-vis. de la estructura correspondiente al tereftaldehído cuando la optimización de la geometría se hizo con cuatro de los métodos que tiene disponibles el software. Se puede apreciar que las longitudes de onda del máximo son semejantes, siendo el más bajo el obtenido mediante el método PM3 ($\lambda_{\text{max}} = 207 \text{ nm}$) y el más alto cuando se utiliza el método UFF ($\lambda_{\text{max}} = 213 \text{ nm}$). Se consideró el uso del método UFF porque el proceso de convergencia se presentó más rápido, aunque se seleccionó el método PM3 ya que necesita menos parámetros, lo que le da mayor exactitud.

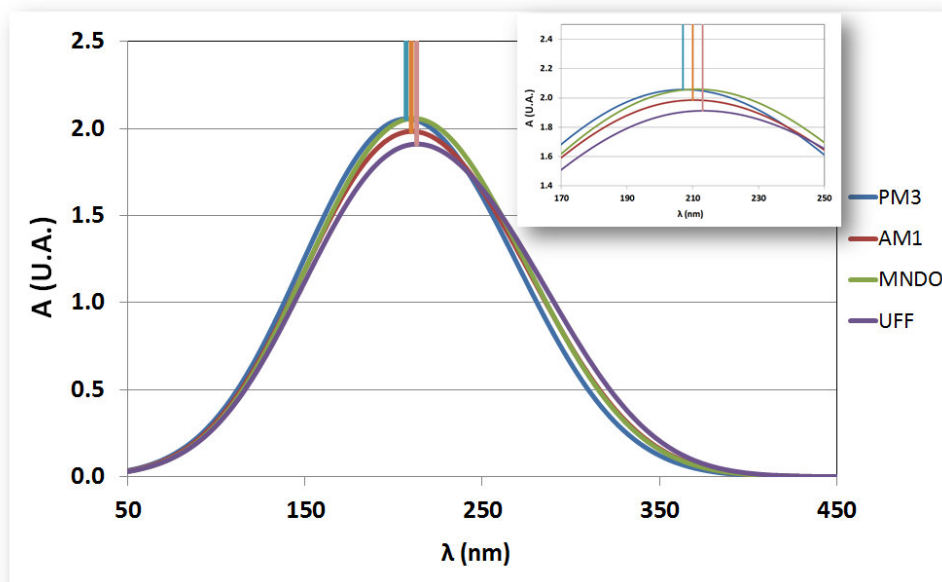


Figura 13. Espectros de U.V.-vis. del tereftaldehído utilizando 4 métodos de optimización geométrica (indicados en la figura).

En la figura 14 se muestran las estructuras optimizadas de los compuestos TAT, TBT y TAT_w, en donde se observa que la molécula de TAT está en un solo plano, mientras que el metilo lateral en TBT o el aromático sustituyente del carbonilo en la estructura TAT_w, producen una torsión haciendo que las moléculas ya no estén en el mismo plano. Esta pérdida de “planaridad”, podría explicar la buena solubilidad observada en los oligómeros TBTBT..., en relación a los de TATAT..., aunque también indica pérdida del grado de conjugación efectiva al dificultar la deslocalización de los electrones π .

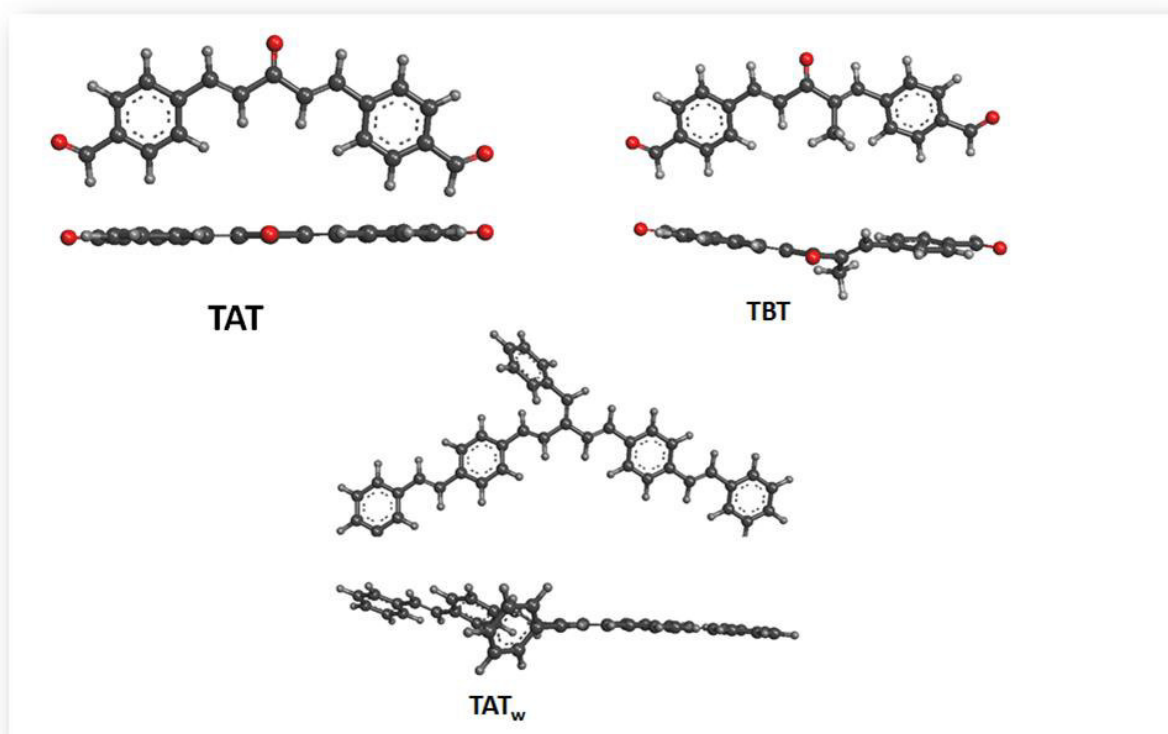


Figura 14. Geometrías optimizadas de los compuestos TAT, TBT y TAT_w, mostrando cada uno la vista perpendicular al plano principal de la molécula y la vista superior (desde el carbonilo o sustituyente aromático).

En la figura 15, se muestran los espectros de U.V.-vis. (resultado de la modelación), de las muestras AAAAAAAAAA, TATA y TAAT, el número de dobles enlaces conjugados en cada una es 9, 12 y 12, (considerando tres por

cada anillo aromático), se ajusta a que a mayor grado de conjugación, mayor longitud de onda en el máximo de absorción y mayor intensidad en la absorción, pero además es interesante apreciar que las estructuras que contienen unidades estructurales de tereftaldehído y acetona, muestran un hombro a la derecha del máximo, mientras que el que contiene solo unidades estructurales provenientes de la acetona, es unimodal.

Igualmente es interesante comparar los espectros U.V.-vis. de las estructuras TAT y TBT, ambas poseen 11 dobles enlaces conjugados, (Fig. 16), En la longitud de onda de máxima absorción en el espectro de TBT se presenta menor absorción, además de observarse corrimiento hacia el azul, reforzando la idea de que el rompimiento de la planaridad de la molécula, dificulta la deslocalización de los electrones π .

Por otra parte, al comparar los espectros de las estructuras TATATAAA y TAT_w, ambas con 20 dobles enlaces conjugados, (Fig. 17), se encuentra que esta última, a pesar de haber perdido la planaridad, el modelado prevé mayor longitud de onda del máximo de absorción que el de la estructura TATATAAA. Esto podría estar relacionado a un mayor contenido de grupos aromáticos.

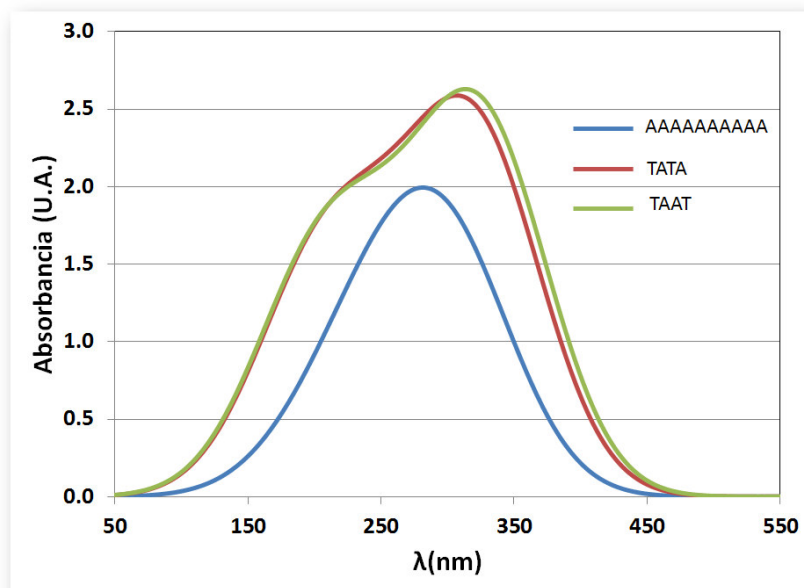


Figura 15. Espectros de U.V.-vis. de las estructuras moleculares indicadas en el inserto

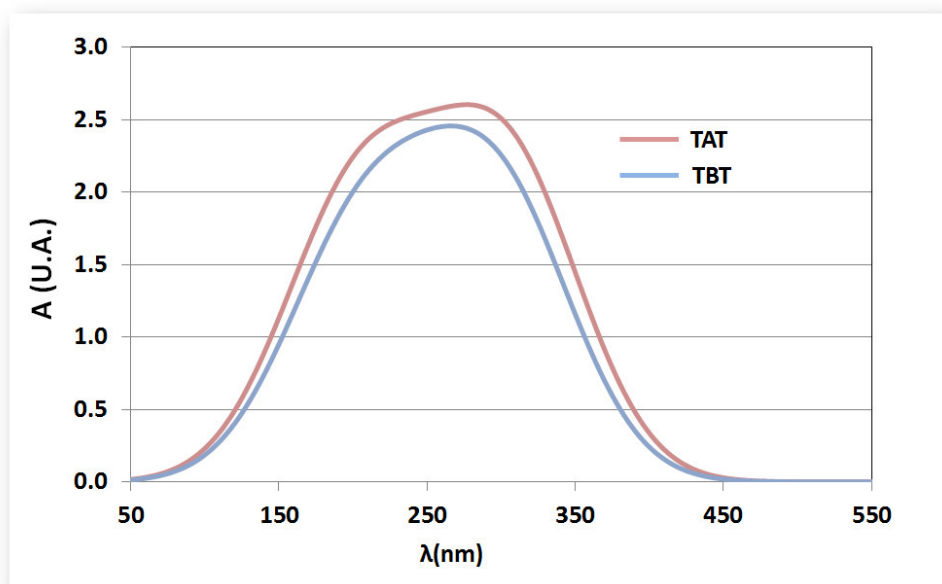


Figura 16. Espectros de U.V.-vis. de las estructuras moleculares TAT y TBT

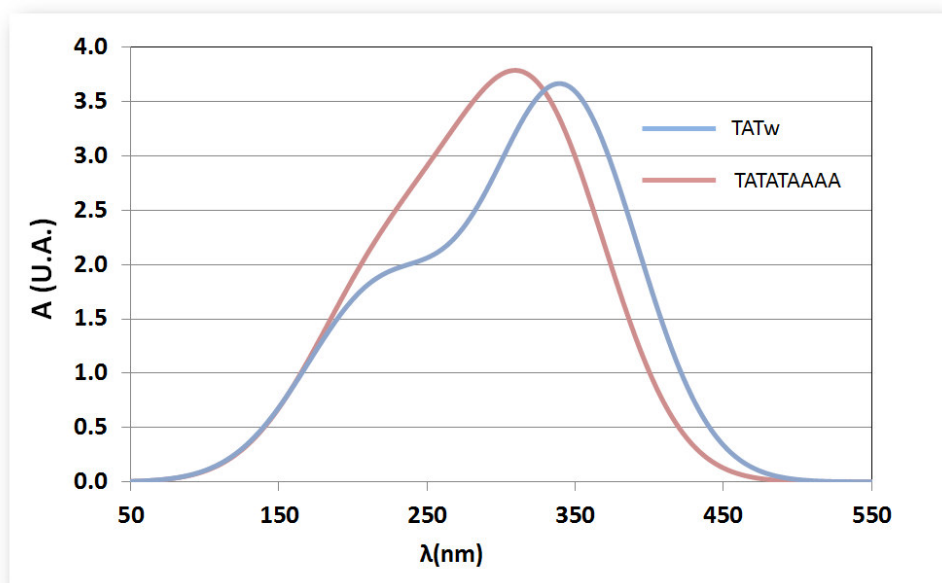


Figura 17. Espectros de U.V.-vis. de las estructuras moleculares TATATAAAA y TATw, ambas con 20 dobles enlaces conjugados

En las tablas 9 y 10 se reportan los resultados de longitud de onda del máximo de absorbancia y la fuerza del oscilador correspondiente para el total de las estructuras modeladas mediante los métodos PM3 (26 estructuras) y UFF (16 estructuras).

Tabla 9. Estructuras modeladas mediante el método PM3, el número de dobles enlaces conjugados (N) y los resultados de la longitud de onda (λ_{\max}) y la fuerza del oscilador en máximo de absorción (A_{\max}).

Optimización con el método PM3									
No.	Estr.	N	λ_{\max} (nm)	A_{\max} (U.A.)	No.	Estr.	N	λ_{\max} (nm)	A_{\max} (U.A.)
1	A	1	129	0.716612	14	TAAAAA	10	263	2.332174
2	AA	2	167	0.94131	15	TAAAAAA	11	262	2.210156
3	AAAA	4	196	1.630676	16	TAT	11	277	2.606001
4	AAAAA	5	197	2.088769	17	TATA	12	307	2.588925
5	T	5	207	2.057086	18	TAAT	12	313	2.629787
6	AAAAAA	6	205	2.089381	19	TAAAT	13	285	3.038219
7	TA	6	233	1.649058	20	TAAAAT	14	294	3.108020
8	AAAAAAA	7	217	1.983712	21	TAAAAAT	15	312	3.142244
9	TAA	7	258	1.859531	22	TAAAAAAT	16	285	3.392455
10	AAAAAAA	8	233	1.88979	23	TATAT	17	311	3.309661
11	TAAA	8	248	1.948835	24	TATATA	18	314	3.611048
12	TAAAA	9	264	2.031479	25	TATATAA	19	314	3.611048
13	AAAAAAA	9	281	1.99476	26	TATATAT	23	313	4.438103

Tabla 10. Estructuras modeladas mediante el método UFF, el número de dobles enlaces conjugados (N), los resultados de la longitud de onda (λ_{\max}) y la fuerza del oscilador en máximo de absorción (A_{\max}).

Optimización con el método UFF									
No.	Estr.	N	Lmax	Amax	No.	Estr.	N	Lmax	Nmax
1	T	5	213	1.912211	9	TATATAT	23	316	4.237818
2	TA	6	243	1.685319	10	TATATATA	24	316	4.585415
3	TAA	7	252	1.970998	11	TATATATAA	25	314	4.844123
4	TAT	11	281	2.555676	12	TATATATAT	29	317	5.669652
5	TATA	12	301	2.569948	13	TATATATATA	30	319	5.789899
6	TATAA	13	307	2.724585	14	TATATATATAA	31	319	5.832088
7	TATATA	18	308	3.533937	15	TATATATATAT	35	321	6.744666
8	TATATAA	19	310	3.808844	16	TATATATATATA	36	322	6.955781

Al graficar el inverso de N vs λ_{\max} , encontramos que efectivamente parece haber una relación lineal entre estas variables (Fig. 18), sin embargo para hacer la regresión correspondiente es necesario no considerar las estructuras de bajo grado de conjugación (N = 1 y N = 2). La regresión da como resultado la Eq. 5.

$$\lambda_{\max} = \lambda_{\infty} - m_{\lambda} \left(\frac{1}{N} \right) = 344.24 - 686.4 \left(\frac{1}{N} \right) \text{ con } r^2=0.946$$

[5]

Aquí por supuesto se tendría que interpretar λ_{∞} como la longitud de onda del máximo de absorción cuando el número de enlaces π conjugados tiende a infinito, y m_{λ} como la rapidez de decrecimiento de λ_{\max} en relación con el número de dobles enlaces conjugados con unidades de longitud de onda – número de dobles enlaces conjugados.

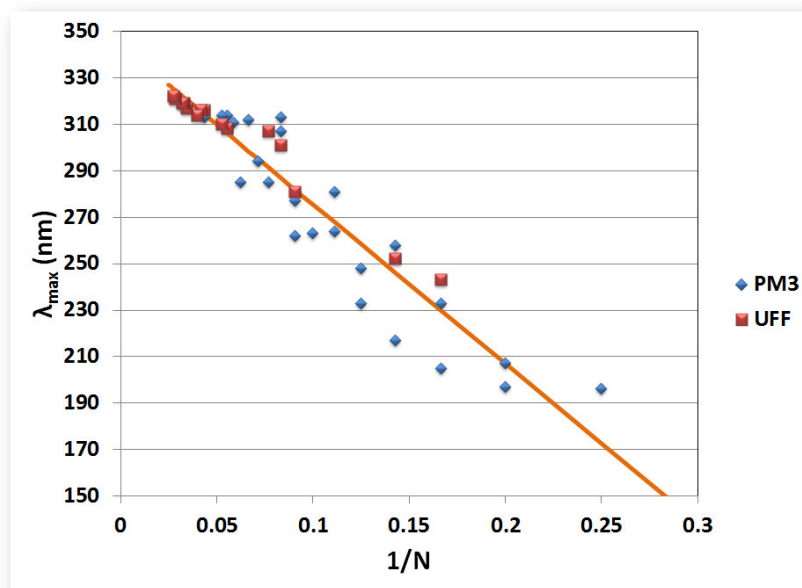


Figura 18. Relación entre la longitud de onda del máximo de absorción y el inverso del número de dobles enlaces conjugados en las estructuras analizadas (Tablas 9 y 10).

Buscando una expresión matemática que pudiera representar mejor los datos encontrados en este modelado, se propone una función exponencial de decaimiento como se muestra en la Eq. 6.

$$\lambda_{\max} = \lambda_{\infty} - \lambda_c \exp\left(-\frac{N}{N_c}\right) = 323 - 223.52 \exp\left(-\frac{N}{6.33}\right) \text{ con } r^2=0.977$$

[6]

En esta última función empírica, λ_{∞} también es la longitud de onda de absorción con un número de enlaces infinito, λ_c sería una longitud de onda característica determinada por la diferencia entre λ_{∞} y una supuesta longitud de onda del máximo de absorción de una estructura virtual con cero dobles enlaces conjugados (λ_0), N_c es una constante que simplemente modula la curvatura del incremento definido por λ_c .

En la figura 19 se grafican los resultados de λ_{\max} vs. El número de enlaces π conjugados obtenidos del modelado y los ajustes correspondientes a las

ecuaciones 5 y 6, en donde se puede observar una mejor representación de los puntos mediante la ecuación exponencial que con la inversa del N.

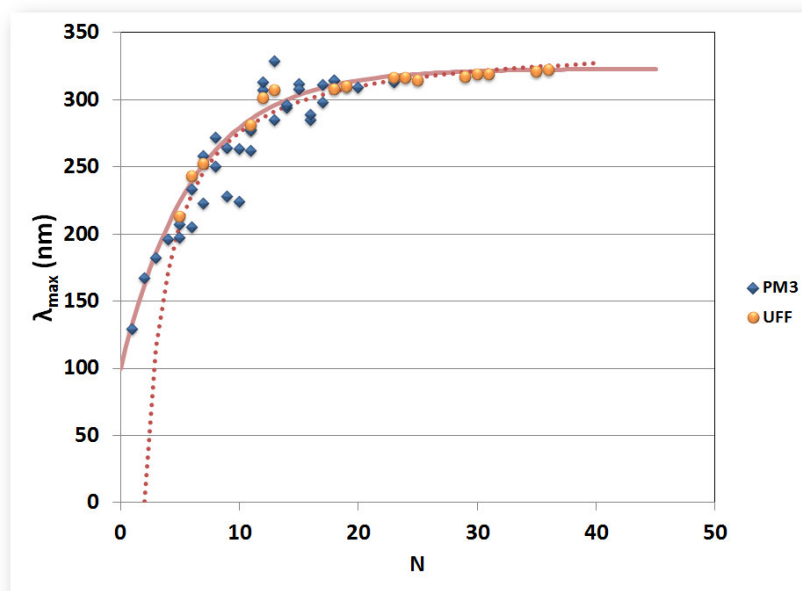


Figura 19.- Gráfica de los máximos de absorción en función del número de orbitales π conjugados obtenido por las aproximaciones PM3 y UFO así como las funciones inversa (Eq. 6) con línea punteada y de decaimiento exponencial con línea continua (Eq. 6).

Es interesante notar (Fig. 20), que la intensidad de las bandas U.V.-vis. calculadas mediante el modelado, se incrementa en forma lineal con el número de dobles enlaces en las estructuras moleculares, independientemente de la estructura, esto es independientemente de la presencia o no de grupos aromáticos, esto nos lleva a pensar en que el software utilizado pudiera tener deficiencias en el modelado que obligan a tomar con cautela los resultados aquí reportados.

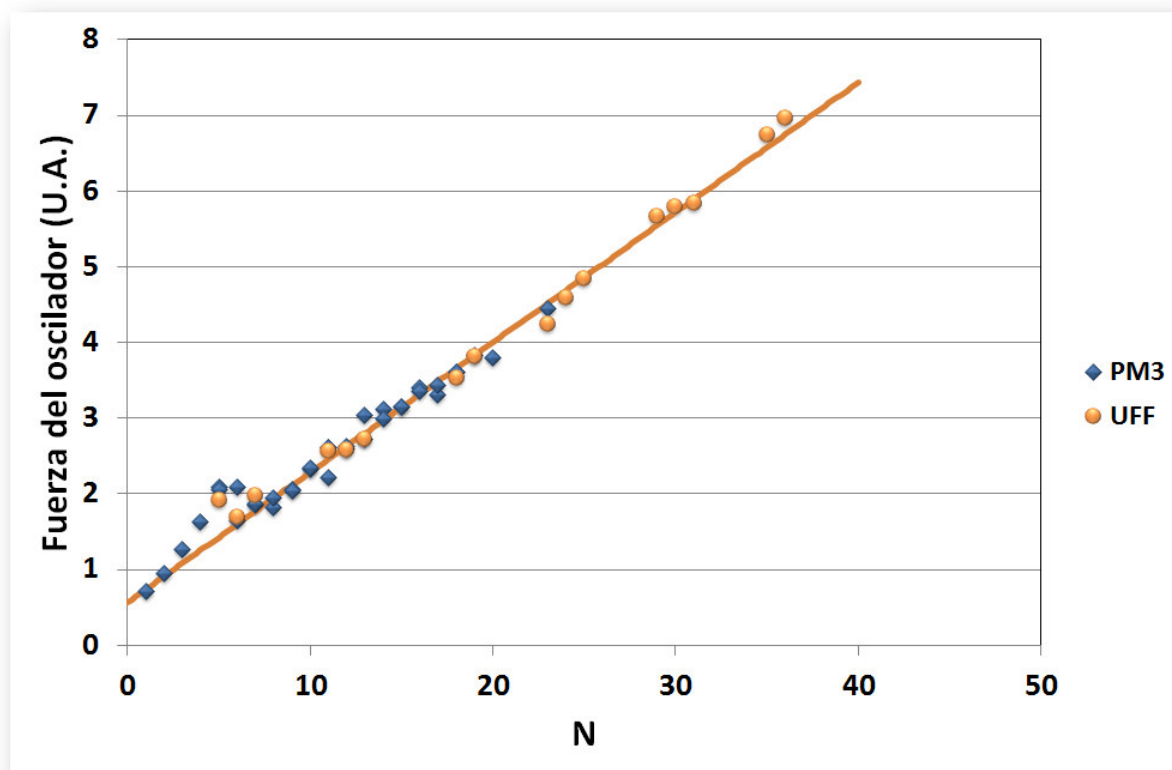


Figura 20.- Intensidad de las bandas de absorción de las moléculas modeladas en función del número de dobles enlaces (N). En el inserto se indica el método de aproximación en la optimización geométrica.

Los resultados de la optimización geométrica de las 13 estructuras de referencia se muestran en la figura 21 y los resultados de λ_{\max} en la tabla 11, estos resultados se graficaron contra λ_{\max} reportada ajustándose a una recta con intersección en el origen que resultó tener una pendiente de 1.157 (Ec. 5) y con una correlación aceptable ($r^2 = 0.87$) al considerar que el modelado es para moléculas aisladas y los resultados reportados son en disoluciones de diversos solventes. Esto significa que se puede multiplicar el resultado del máximo alcanzable por 1.157 y se tendría una magnitud más cercana a la que podría observarse experimentalmente, esto es: $\lambda_{\infty} \approx 373.7$ nm.

Tabla 11.- Nombres, abreviaturas y longitudes de onda de los máximos de absorbancia observados de los 13 compuestos utilizados como referencia

Nombre	Abreviatura	λ max	
		Calculado	Reportado ⁵⁰
1,4-Pentadieno	S ₁	168	170
crotonaldehído	S ₂	196	214
1,3-butadieno	S ₃	211	217
hexatrieno	S ₄	251	253
benzaldehído	S ₅	197	278
estireno	S ₆	201	211
azuleno	S ₇	232	270
benzofenona	S ₈	195	252

Tabla 11, continuación

Nombre	Abreviatura	λ max	
		Calculado	Reportado ⁵⁰
trans-estilbeno	S ₉	228	295
antraceno	S ₁₀	244	252
fenantreno	S ₁₁	239	251
caroteno	S ₁₂	360	420
licopeno	S ₁₃	373	474

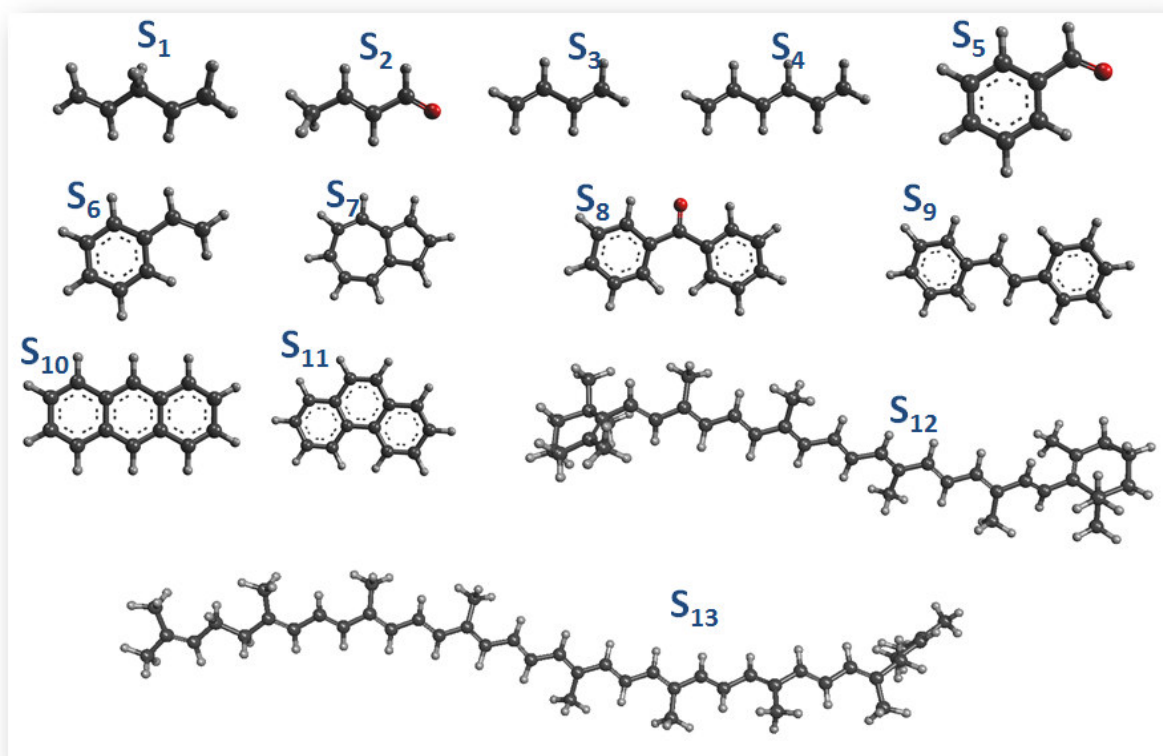


Figura 21.- Estructuras con geometrías optimizadas mediante el método MP1, para los 13 compuestos de referencia (Abreviaturas en tabla 11).

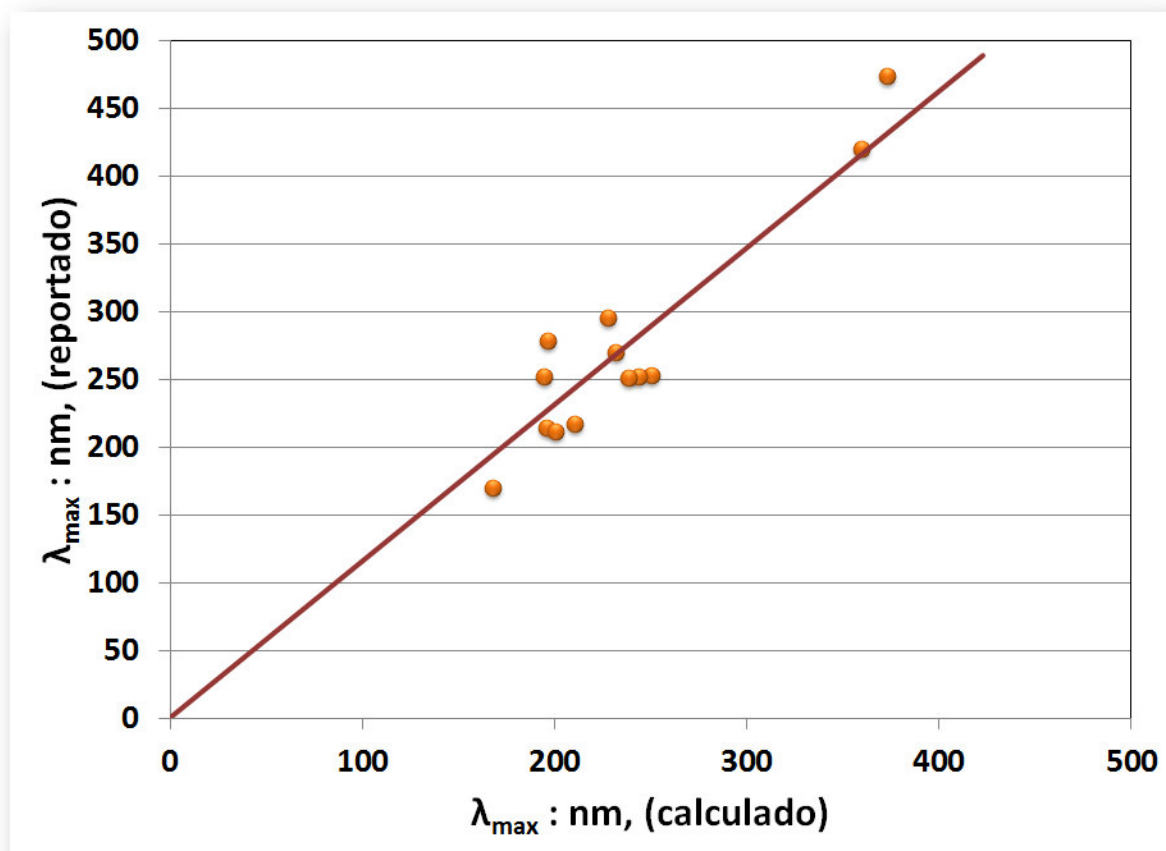


Figura 22.- Gráfica de las longitudes de onda de máxima absorbancia calculada contra reportada para las 13 estructuras químicas de referencia. La línea es el ajuste a recta con intersección en el origen.

$$\lambda_{\max}^{\text{Rep}} = 1.517\lambda_{\max}^{\text{Calc}} \quad r^2 = 0.87$$

[6]

6.2.- Síntesis de monómeros

6.2.1.- 9,9-dialquil-fluorenos

El análisis estructural de reactivos y productos se hizo mediante espectroscopia de resonancia magnética nuclear de protones o carbono 13 y para su análisis se auxilió con el software análisis comercial ACD/ChemSketch V4.55.

6.2.1.1.- Fluoreno

En la figura 23 se muestran los espectros de ^1H NMR obtenido para el fluoreno y el calculado mediante el software ACD/ChemSketch V4.55, como se puede apreciar hay una buena coincidencia entre los desplazamientos químicos en ambos espectros con excepción hecha de la señal a aproximadamente $\delta=1.5$ ppm que se observa solamente en el espectro experimental y que, debido a que es un reactivo que se utilizó sin purificación previa, puede ser adjudicado a la presencia de impurezas. En la tabla 12 se resumen las señales observadas en forma comparativa entre ambos espectros. En base a la relación de señales simuladas/experimentales se puede decir que en su mayoría coinciden, siendo la de principal interés la que se localiza en $\delta= 3.89$ ppm, correspondiente al protón unido al carbón 9 en la estructura del fluoreno.

Tabla12.- Resultados de desplazamiento químico en el fluoreno comercial incluyendo los datos experimentales y el intervalo predicho por el software utilizado.

Id ² .	NH ³	δ (ppm)	
		Experimental	Calculado ¹
1	2	7.79	7.62-7.80
2	2	7.55	7.33-7.55
3	2	7.37	7.23-7.35
4	2	7.29	7.17-7.25
5	2	3.89	3.75-3.91

1) ACD/ChemSketch V4.55, 2) Id: número de identificación (Fig. 14) y 3) número de protones

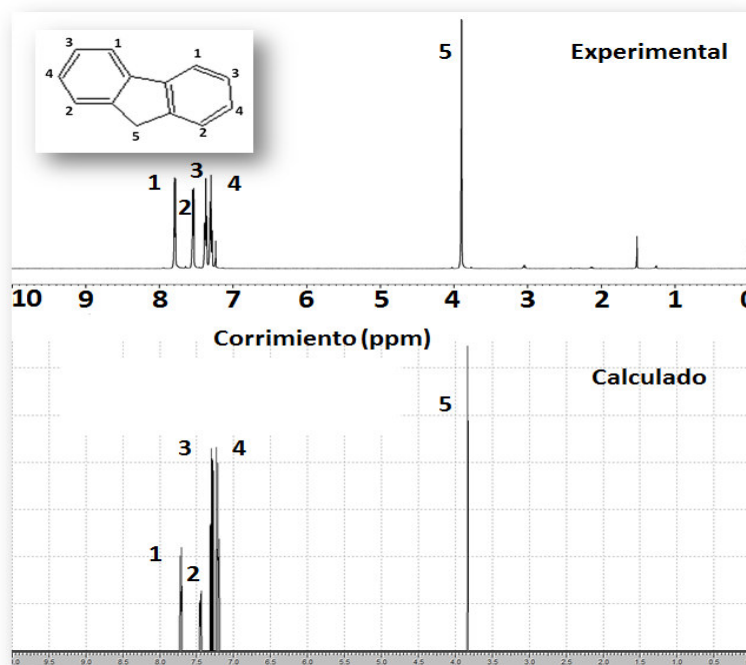


Figura 23.- Espectros de ^1H NMR del fluoreno, experimental y calculado con el software ACD/ChemSketch.

6.2.1.2.- 9,9-dietil-9H-fluoreno

El espectro ^1H NMR, (Figura 24), muestra abundantes señales que si bien se puede intentar asignarse a la estructura molecular esperada, quedarán muchas no identificadas, y los desplazamientos químicos de las asignadas serían con un gran error en relación a las señales previstas por el simulador, en la figura 24 se muestra esta asignación de acuerdo a la mejor coincidencia de las señales experimentales con las calculadas. Las asignaciones considerando el error reportado por el predictor de señales se muestran en la tabla 13.

Como se puede apreciar es necesaria mucha holgura para aceptar el espectro como correspondiente a la estructura química correspondiente. Las señales con desplazamientos a 7.24, 7.22 y 3.37 ppm son de baja área de integración, habiendo señales de mayor intensidad y muchas otras que no se relacionan con ningún protón de la estructura propuesta. De lo anterior se dice que la estructura sintetizada corresponde en cuanto a señales características a la

estructura simulada en el software de predicción ^1H NMR. Es importante recordar el efecto que tienen los disolventes deuterados. Es posible encontrar diferencias en señales tratándose de la misma estructura pero diferente disolvente.

Tabla13.- Resultados de desplazamiento químico en el 9,9-dihexil-9*H*-fluoreno incluyendo los datos experimentales y el intervalo predicho por el software utilizado.

Id ²	NH ³	δ (ppm)	
		Experimental	Calculado ¹
1	2	7.71	7.47-7.91
2	2	7.61	7.52-7.68
3	2	7.24	7.02-7.34
4	2	7.22	6.89-7.23
5	4	3.37	3-7.28
6	6	1.22-1.31	1.24-2.02

1) ACD/ChemSketch V4.55, 2) Id: número de identificación (Fig. 24) y 3) número de protones

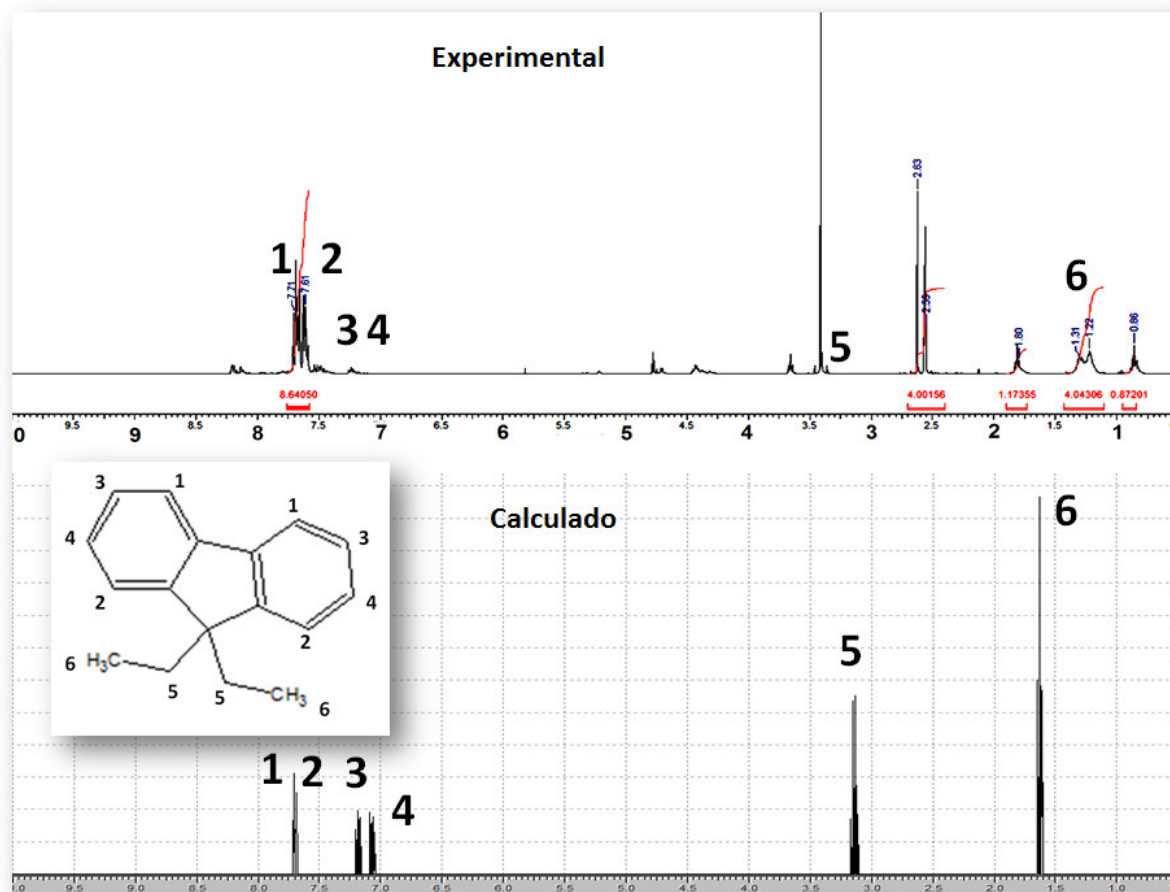


Figura 24.- ¹H NMR del 9,9-dietil-9H-fluoreno, arriba experimental, abajo calculado con el software ACD/ChemSketch V4.55.

En la figura 25, se muestra de nuevo el espectro ¹H NMR experimental indicando señales de otros subproductos potencialmente presentes, primero la no alquilación en la posición 9 redundaría en señales a $\delta = 4.48$ ppm y $\delta = 4.78$ ppm para el fluoreno cuando solo uno de los protones en la posición 9 fue sustituida y cuando ningún proton de esta posición fue desplazado respectivamente. Se podría seguir tratando de identificar la mezcla de productos de reacción, pero sería un análisis demasiado inexacto, pudiendo caer en simple especulación. Solo se puede afirmar que el espectro ¹H NMR aunque parece tener todas las señales esperadas, la muestra aparenta ser una mezcla de productos de reacción.

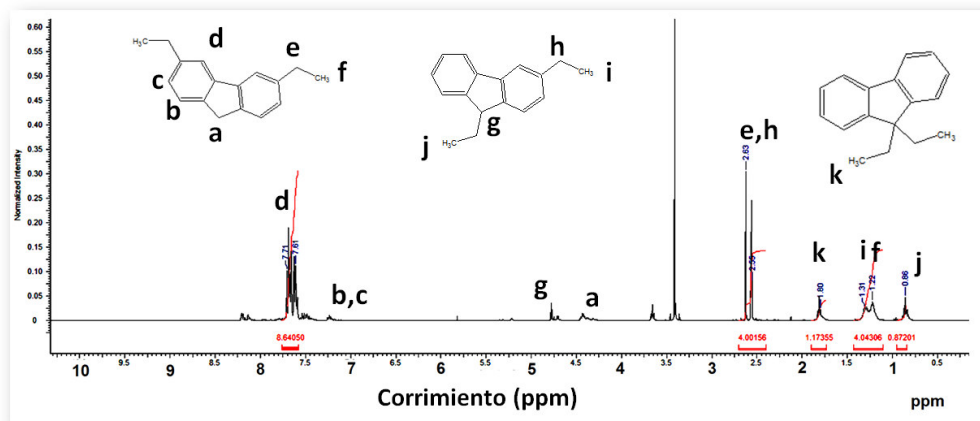


Figura 25.- Espectro ^1H NMR de la muestra cuya estructura esperada es el 9,9-dietil-9H-fluoreno y dos estructuras de posibles subproductos presentes.

6.2.1.3.- 9,9-dihexil-9H-fluoreno

En la Figura 26 se muestran los espectros ^1H NMR del 9,9-dihexil-fluoreno tanto el experimental y el calculado, los resultados de los desplazamientos se resumen en la tabla 14.

A diferencia del derivado etilado, el espectro experimental no muestra señales en la región de entre 4.4 ppm a 4.8 ppm, indicando que la di-alquilación sobre el carbono 9 fue completa y es posible asignar dentro de un error aceptable las señales de los protones aromáticos (protones identificados como 1 a 4 en a figura 26) y alquílicos. La estructura propuesta corresponde con todas sus señales al espectro experimental de ^1H RMN, por lo que el producto puede utilizarse en un siguiente paso de síntesis química.

Tabla14.- Resultados de desplazamiento químico en el 9,9-dihexil-9H-fluoreno incluyendo los datos experimentales y el intervalo predicho por el software utilizado.

Id. ²	NH ³	δ (ppm)	
		Experimental	Calculado ¹
1	2	7.74	7.61-7.95
2	2	7.38	7.15-7.43
3	2	7.37	7.11-7.37
4	2	7.33	6.98-7.32
5	4	1.98 - 2.02	2.11-2.87
6	8	1.17	1.28-1.46

6	4	1.14	1.2-1.46
6	4	1.08	1.23-1.37
7	6	0.8	0.82-0.94

- 1) ACD/ChemSketch V4.55, 2) Id: número de identificación (Fig. 26) y 3) número de protones

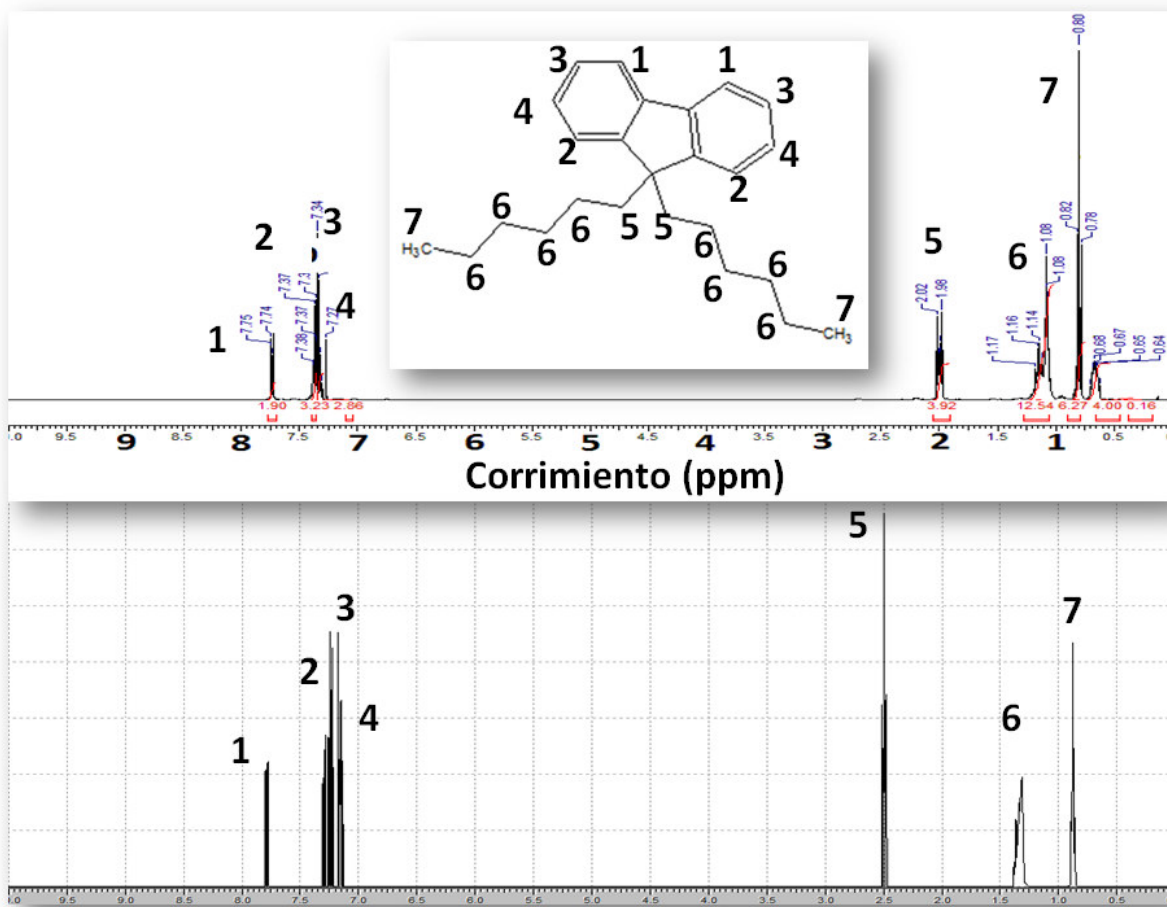


Figura 26.- ¹H NMR del 9,9-dihexil-9H-fluoreno, arriba experimental, abajo calculado con el software ACD/ChemSketch V4.55.

6.2.1.4.- 9,9-dioctil-9H-fluoreno

En la tabla 15, figura 27 se muestran los resultados de ¹H NMR, pudiéndose apreciar buena coincidencia entre la posición de las señales en el espectro experimental y las posiciones predichas por el software, habiendo de aceptar que las señales de los protones de la cadena alquílica están desplazados a

campo bajo en relación a lo predicho por el modelo, particularmente la señal de los protones sobre los metilenos vecinos al grupo aromático que aparece a $\delta = 1.97$ ppm cuando el mínimo predicho por el software es $\delta = 2.14$ ppm, los protones metílicos desplazados a $\delta = 0.65$ ppm en relación al mínimo predicho de $\delta = 0.82$ ppm. Estas diferencias pueden ser debidas al efecto del disolvente (cloroformo), ya que el software considera moléculas aisladas. También se encuentra una señal a campo muy bajo ($\delta \approx 0.55$ ppm) difícil de asignar. El espectro obtenido revela que la estructura coincide con la estructura simulada en el software. La pureza del compuesto nos permite utilizarlo en una reacción ó segunda etapa de síntesis.

Tabla15.- Resultados de desplazamiento químico en el 9,9-dioctil-9*H*-fluoreno incluyendo los datos experimentales y el intervalo predicho por el software utilizado.

Id ²	NH ³	δ (ppm)	
		Experimental	Calculado ¹
1	2	7.63	7.61-7.95
2	2	7.23	7.11-7.37
3	2	7.16	7.10-7.38
4	2	7.16	6.98-7.32
5	4	1.87-1.91	2.14-2.90
6	4	0.95-1.04	1.26-1.44
6	4	0.95-1.05	1.20-1.46
6	4	0.95-1.06	1.23-1.37
6	4	0.95-1.07	1.24-1.34
6	4	0.95-1.08	1.23-1.33
6	4	0.95-1.09	1.18-1.33
7	6	0.65	0.82-0.94

1) ACD/ChemSketch V4.55, 2) Id: número de identificación (Fig. 27) y 3) número de protones

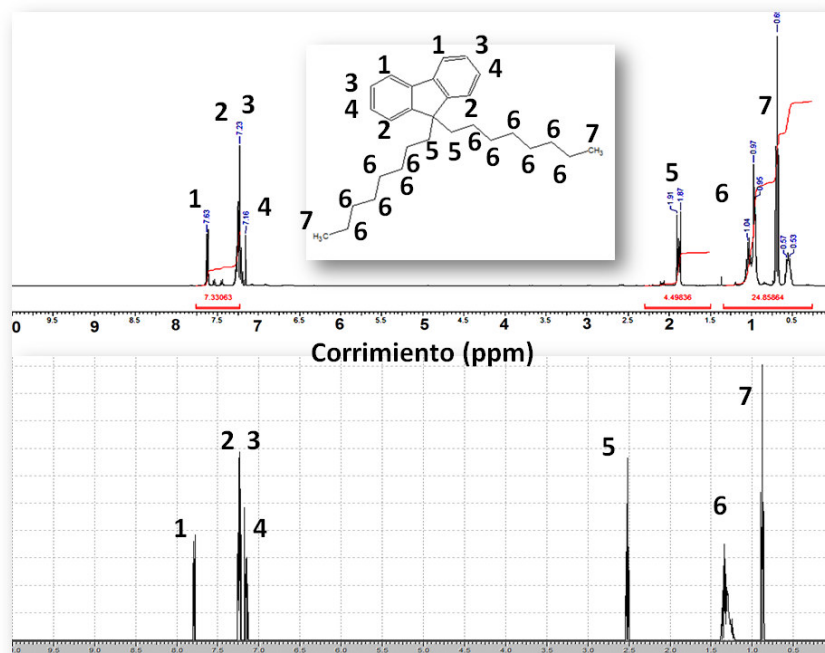


Figura 27.- ¹H NMR del 9,9-dioctil-9H-fluoreno, arriba experimental, abajo calculado con el software ACD/ChemSketch V4.55.

6.2.2.- Dialquil-diformil-fluorenos

6.2.2.1.- 9,9-dietil-9H-fluoren-2,7-dicarbaldéhidó

En la figura 28 se muestran los espectros ¹H NMR experimental y calculado de esta muestra y en la tabla 16 se resumen los desplazamientos químicos observados y experimentales, encontrando en general buena coincidencia para los protones aldehídicos, aromáticos, metilénicos y metílicos respecto a las tablas reportadas en la literatura. De nuevo, como se observó para el dietil flureno, hay desviaciones hacia campos bajos de los protones metilénicos (Id = 5, con $\delta = 2.08$ ppm), se aprecian protones más o menos ácidos correspondiente a una posible alquilación deficiente en el paso de síntesis anterior ($\delta \approx 3.4$ ppm), e inclusive la sospecha de protones metílicos del grupo etilo en la posición 9, cuando esta también está formilada ($\delta \approx 1.1$ ppm), además una serie de señales a campo bajo ($1.57 \text{ ppm} < \delta < 0.57 \text{ ppm}$) que seguramente indican metilos con diferentes ambientes electrónicos posiblemente derivada de diversos isómeros estructurales y variaciones en la eficiencia de la di-alquilación y di-formilación. En general las señales típicas de

un di-aldehído sugieren la formilación efectiva del precursor de fluoreno alquilado. El monómero funcionalizado es de uso potencial en la preparación de polímeros vía condensación aldólica.

Tabla16.- Resultados de desplazamiento químico en el 9,9-dietil-9*H*-fluoreno-2,7-dicarbaldéhidó incluyendo los datos experimentales y el intervalo predicho por el software utilizado.

Id ²	NH ³	δ (ppm)	
		Experimental	Calculado ¹
1	2	10.08	10.00-10.24
2	2	7.89	7.63-8.57
3	2	7.83	7.88-8.02
4	2	7.41	7.18-7.62
5	4	2.08	3.00-3.28
6	6	1.48	1.24-2.02

1) ACD/ChemSketch V4.55, 2) Id: número de identificación (Fig. 28) y 3) número de protones

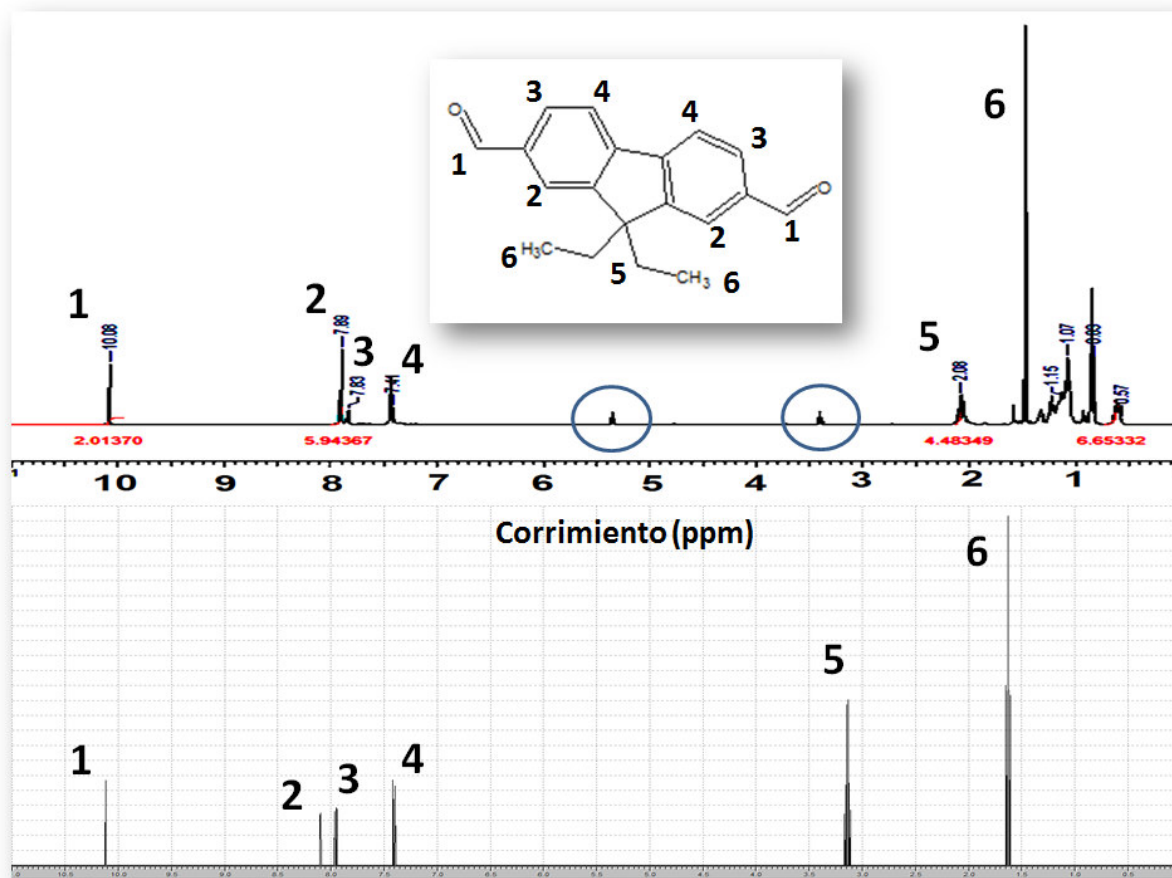


Figura 28.- ^1H NMR del 9,9-dietil-9H-fluoren-2,7-dicarbaldehído, arriba experimental, abajo calculado con el software ACD/ChemSketch V4.55. Se remarcan con círculos las señales que pueden indicar la presencia de protones en la posición 9.

6.2.2.2.- 9,9-dihexil-9H-fluoren-2,7-dicarbaldehído

Como se aprecia en la figura 29 y tabla 17, las señales del protón ácido del aldehído es así como los correspondientes a los grupos metileno y metilo refuerzan la confianza de que el compuesto tiene la estructura química esperada, para lo que hay que considerar que el efecto del disolvente (CHCl_3) modifica algunas de las posiciones hacia campos bajos, principalmente las de los protones de los metilos y metilenos, además de presentar la señal a un campo tan bajo como $\delta \approx 0.54$ ppm, que posiblemente también se pueda adjudicar a la solvatación. De los espectros de resonancia es posible comentar que el compuesto coincide con el obtenido por la simulación. Los grupos

aldehídos se encuentran en el desplazamiento químico esperado. En la siguiente etapa de síntesis se utiliza el monómero como precursor de un polímero.

Tabla17.- Resultados de desplazamiento químico en el 9,9-dihexil-9*H*-fluoren-2,7-dicarbaldéhidó incluyendo los datos experimentales y el intervalo predicho por el software utilizado.

Id ²	NH ³	δ (ppm)	
		Experimental	Calculado ¹
1	2	10.11	10-10.24
2	2	7.96	7.92-8.10
3	2	7.94	7.22-8.16
4	2	7.93	7.28-7.70
5	4	2.08	2.11-2.87
6	4	1.10-1.12	1.28-1.46
6	4	1.10-1.12	1.28-1.4
6	4	1.10-1.12	1.2-1.46
6	4	1.10-1.12	1.23-1.37
7	6	0.75	0.82-0.94

1) ACD/ChemSketch V4.55, 2) Id: número de identificación (Fig. 29) y 3) número de protones

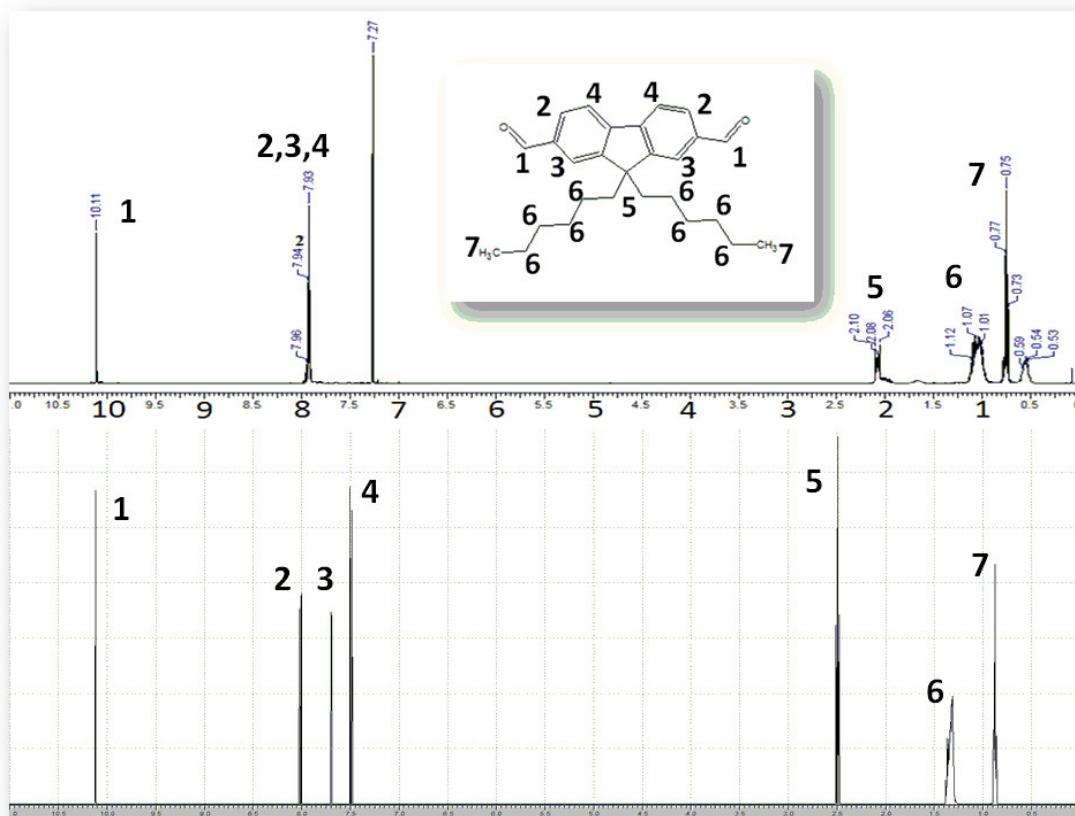


Figura 29.- ¹H NMR del 9,9-dihexil-9H-fluoren-2,7-dicarbaldehído, arriba experimental, abajo calculado con el software ACD/ChemSketch V4.55.

6.2.2.3.- 9,9-dioctil-9H-fluoren-2,7-dicarbaldehído

En los espectros de la figura 30 se puede decir que hay coincidencia entre lo esperado y lo experimental, aunque de nuevo con desplazamientos considerables a campo bajo de los protones metilénicos y metílicos y con la presencia de pequeñas señales indicativas de un posible deficiencia en la alquilación sobre el carbono 9 del fluoren ($\delta \approx 2.46\text{ppm}$),

Tabla18.- Resultados de desplazamiento químico en el 9,9-dioctil-9*H*-fluoren-2,7-dicarbaldehído incluyendo los datos experimentales y el intervalo predicho por el software utilizado.

Id ²	NH ³	δ (ppm)	
		Experimental	Calculado ¹
1	2	10.07	10.00-10.24
2	2	8.18	7.92-8.10
3	2	8.03	7.17-8.11
4	2	7.97	7.28-7.70
5	4	2.46	2.14-2.90
6	4	0.95	1.26-1.44
6	4	0.95	1.20-1.46
6	4	0.95	1.23-1.37
6	4	0.95	1.24-1.34
6	4	0.95	1.23-1.33
6	4	0.95	1.18-1.3
7	6	0.67	0.82-0.95

1) ACD/ChemSketch V4.55, 2) Id: número de identificación (Fig. 30) y 3) número de protones

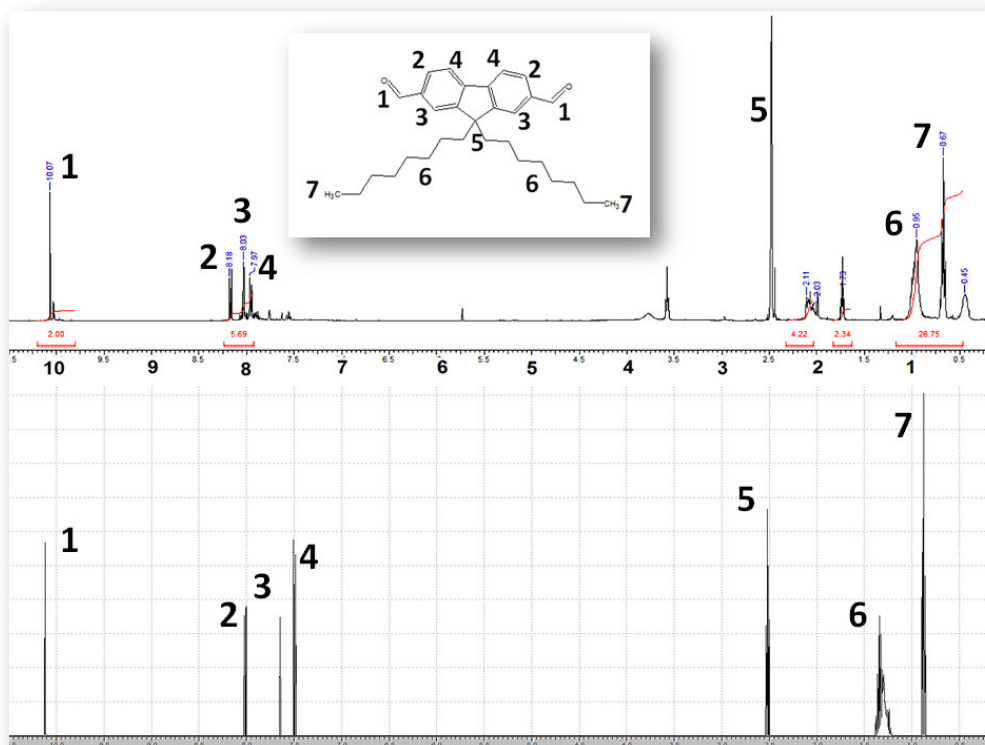


Figura 30.- ¹H NMR del 9,9-dioctil-9*H*-fluoren-2,7-dicarbaldehído, arriba experimental, abajo calculado con el software ACD/ChemSketch V4.55.

6.2.3.- Alquil carbazoles

Para auxiliarse en el análisis de los espectros de resonancia magnética nuclear, tanto de protones como de carbono 13, se utilizó el software comercial ACD/ChemSketch V4.55.

6.2.3.1.- Carbazol

Como se puede apreciar en la figura 31 y tabla 19, con las excepciones de la señal del protón sobre el nitrógeno, que no fue detectado, y la señal a aproximadamente $\delta = 1.5$ ppm, las señales de los demás protones coinciden bastante bien con las posiciones esperadas, considerando que la predicción con el software no incluye el efecto del disolvente. La correspondencia de las señales sugieren que el carbazol se encuentra en estado puro, y puede ser utilizado como precursor de sus derivados.

Tabla19.- Resultados de desplazamiento químico en el carbazol comercial, incluyendo los datos experimentales y el intervalo predicho por el software utilizado.

Id. ²	NH ³	δ (ppm)	
		Experimental	Calculado ¹
0	1	-	10.00-11.52
1	2	8.11	7.59-8.23
2	2	7.45	7.50-7.54
3	2	7.45	7.34-7.46
4	2	7.26	7.13-7.23

1) ACD/ChemSketch V4.55, 2) Id: número de identificación (Fig. 31) y 3) número de protones

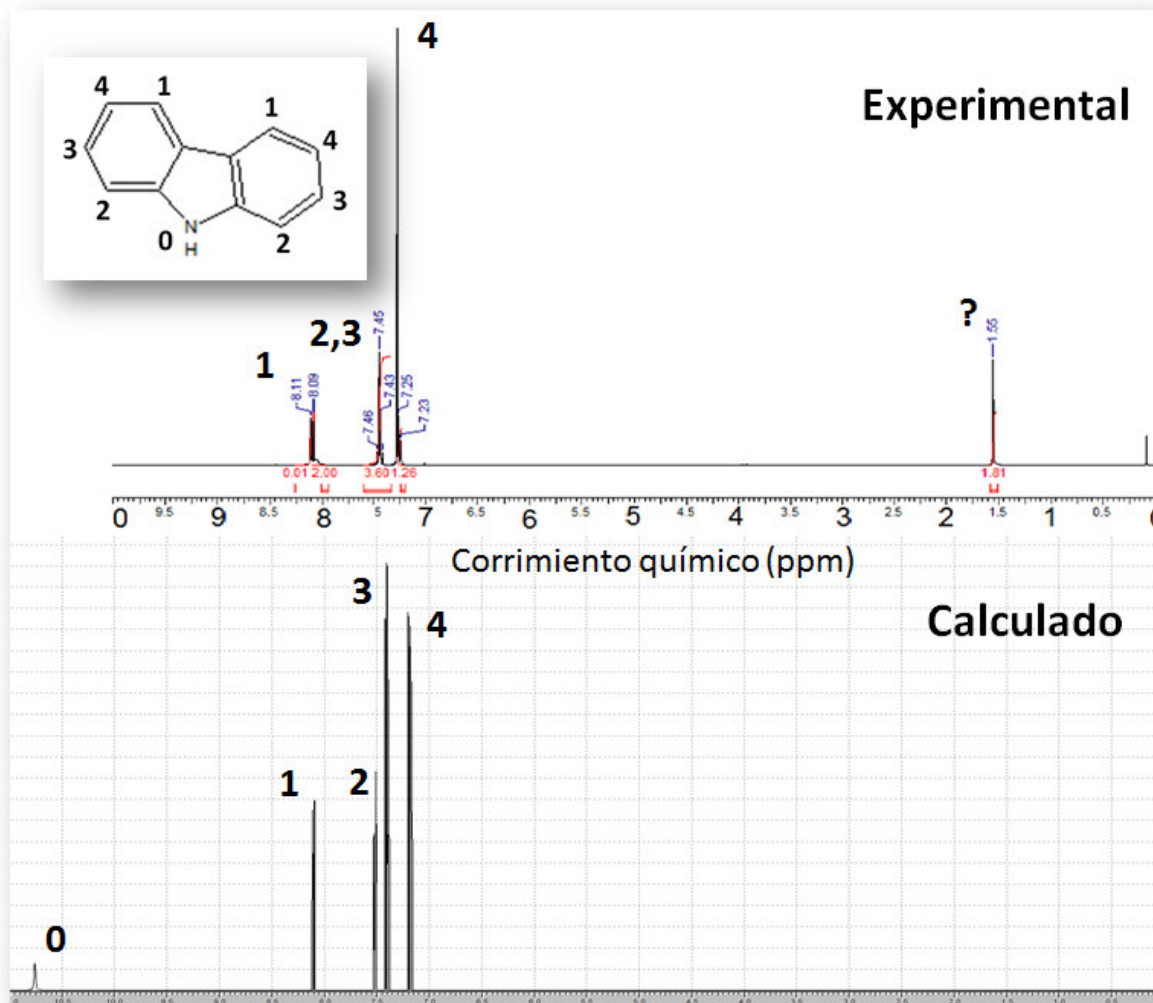


Figura 31.- ^1H NMR del carbazol, arriba experimental, abajo calculado con el software ACD/ChemSketch V4.55.

6.2.3.2.- 9-etil-9H-carbazol

Las señales esperadas del derivado de carbazol y los resultados experimentales coinciden bastante bien para poder utilizar el monómero como precursor de los derivados modificados funcionalmente (Fig. 32, tabla 20), teniendo una alta seguridad de que la estructura del compuesto es la correcta. Solo se observa algunos movimientos de las señales que pueden adjudicarse al efecto del disolvente como el desdoblamiento de las señales de los protones aromáticos en las posiciones identificadas como 3 y 4.

Tabla20.- Resultados de desplazamiento químico en el 9-etil-9*H*-carbazol, incluyendo los datos experimentales y el intervalo predicho por el software utilizado.

Id ²	NH ³	δ (ppm)	
		Experimental	Calculado ¹
1	2	8.14	7.61-7.99
2	2	7.50	7.45-7.53
3	2	7.45	7.21-7.41
4	2	7.27	7.15-7.45
5	2	4.41	4.36-4.54
6	3	1.46	1.22-1.40

1) ACD/ChemSketch V4.55, 2) Id: número de identificación (Fig. 32) y 3) número de protones.

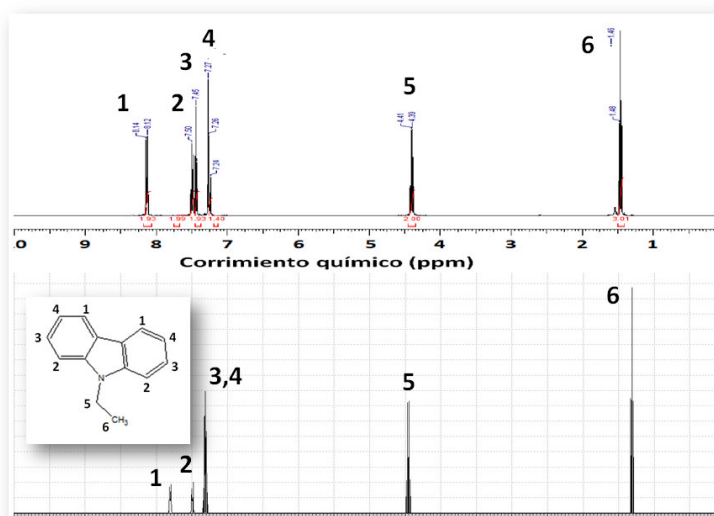


Figura 32.- ¹H NMR del 9-etil-9*H*-carbazol, arriba experimental, abajo calculado con el software ACD/ChemSketch V4.55.

6.2.3.3.- 9-hexil-9*H*-carbazol

Los resultados (Fig. 33, tabla 21) muestran buena concordancia entre los datos experimentales y los esperados (calculados con el software), solamente la señal correspondiente a los protones del metileno vecino al nitrógeno se ven corridos a campo bajo, lo que puede ser debido al efecto del disolvente, ya que el software calcula los corrimientos químicos sobre el supuesto de moléculas

aisladas. Es por lo anterior que el precursor es potencialmente útil en la preparación de un compuesto dialquilado.

Tabla 21.- Resultados de desplazamiento químico en el 9-hexil-9*H*-carbazol, incluyendo los datos experimentales y el intervalo predicho por el software utilizado.

Id ²	NH ³	δ (ppm)	
		Experimental	Calculado ¹
2	2	8.11	7.79-8.49
1	2	7.43	7.77-8.05
3	2	7.48	7.15-7.71
4	2	7.25	7.14-7.22
5	2	4.32	4.47-5.11
6	2	1.89	1.53-1.63
7	2	1.41	1.37-1.55
8	4	1.32	1.22-1.30
9	3	0.87	0.82-0.94

1) ACD/ChemSketch V4.55, 2) Id: número de identificación (Fig. 33) y 3) número de protones.

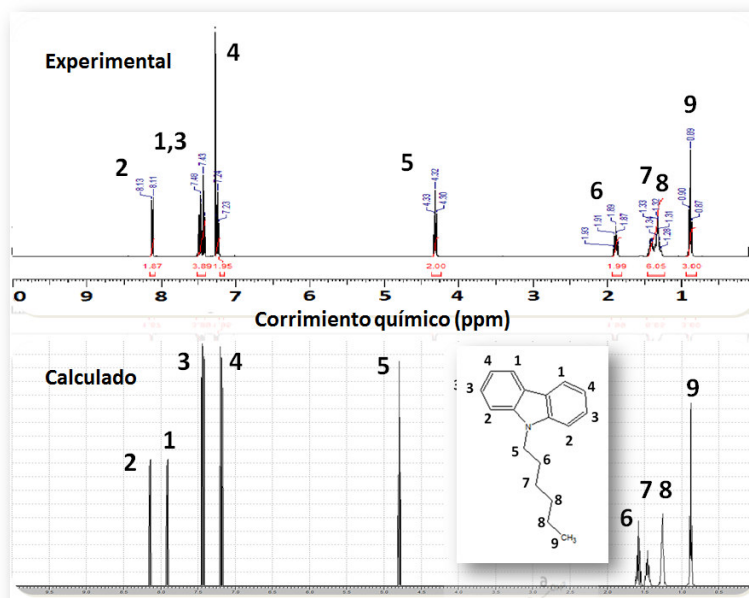


Figura 33.- ¹H NMR del 9-hexil-9*H*-carbazol, arriba experimental, abajo calculado con el software ACD/ChemSketch V4.55.

6.2.3.4.- 9-octil-9*H*-carbazol

De nuevo, para esta muestra se observa una buena coincidencia entre lo esperado y observado experimentalmente, con la salvedad del corrimiento de

los protones sobre el metileno vecino al nitrógeno, dándonos seguridad de que la estructura química del producto es la esperada.

Sigo pensando que se pueden discutir en conjunto por grupos de compuestos , resaltando solo las diferencias y similitudes y poner algunos espectros a manera de ejemplo en el cuerpo de la tesis

Tabla22.- Resultados de desplazamiento químico en el 9-octil-9*H*-carbazol, incluyendo los datos experimentales y el intervalo predicho por el software utilizado.

Id ²	NH ³	δ (ppm)	
		Experimental	Calculado ¹
1	2	7.98	7.76-8.48
2	2	7.33	7.77-8.05
3	2	7.27	7.15-7.71
4	2	7.07	7.14-7.22
5	2	4.13	4.51-5.13
6	2	1.72	1.52-1.60
7	2	1.11-1.28	1.29-1.43
7	2	1.11-1.28	1.20-1.46
7	2	1.11-1.28	1.23-1.37
7	2	1.11-1.28	1.28-1.30
7	2	1.11-1.28	1.25-1.31
8	3	0.74	0.82-0.94

1) ACD/ChemSketch V4.55, 2) Id: número de identificación (Fig. 34) y 3) número de protones.

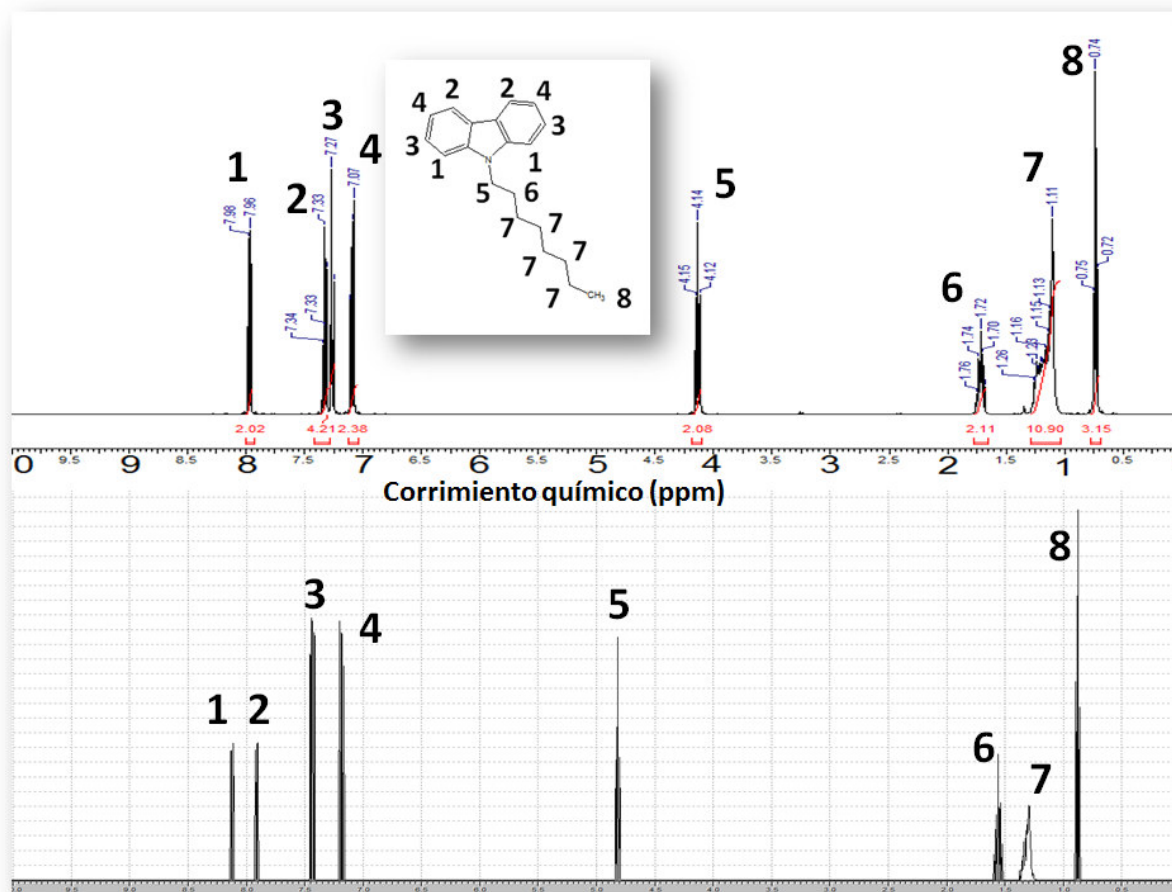


Figura 34.- ^1H NMR del 9-octil-9*H*-carbazol, arriba experimental, abajo calculado con el software ACD/ChemSketch V4.55.

6.2.4.- Alquil-diformil-carbazoles

6.2.4.1.- 9-etil-9*H*-carbazol-3,6-dicarbaldehído

Como se puede apreciar en la figura 35 y tabla 23, las señales de los diferentes tipos de protones coinciden bastante bien entre los experimentales y los calculados, lo que indica que la estructura del compuesto que se utilizará como monómero es la correcta.

Tabla 23.- Resultados de desplazamiento químico en el 9-etil-9*H*-carbazol-3,6-dicarbaldehído, incluyendo los datos experimentales y el intervalo predicho por el software utilizado.

Id ²	NH ³	δ (ppm)	
		Experimental	Calculado ¹
1	2	10.15	9.95-10.31
2	2	8.69	8.55-8.83
3	2	8.10	7.38-8.02
4	2	7.56	7.10-7.42
5	2	4.47	4.36-4.54
6	3	1.53	1.22-1.40

1) ACD/ChemSketch V4.55, 2) Id: número de identificación (Fig. 35) y 3) número de protones.

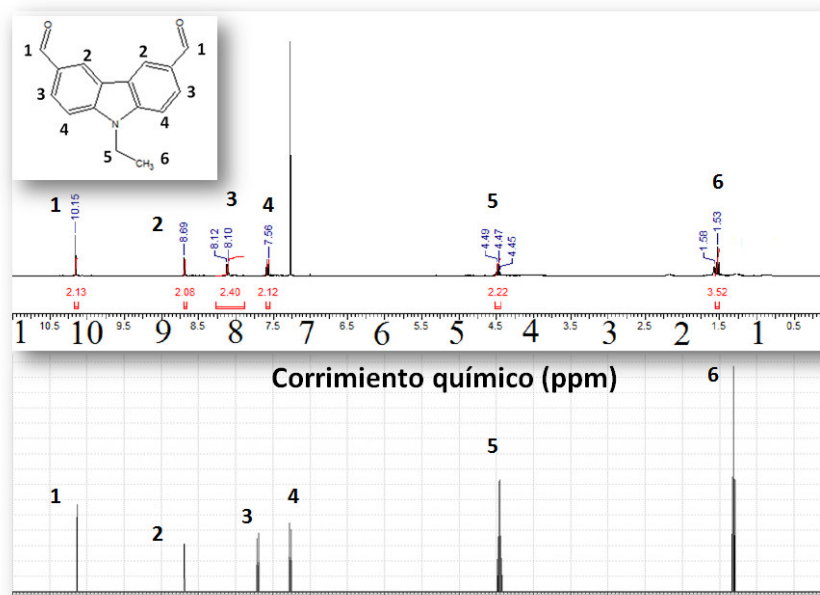


Figura 35.- ¹H NMR del 9-etil-9H-carbazol-3,6-dicarbaldeído, arriba experimental, abajo calculado con el software ACD/ChemSketch V4.55.

6.2.4.2.- 9-hexil-9H-carbazol-3,6-dicarbaldeído

En la figura 36, tabla 24, se resumen los resultados de la espectroscopia de resonancia magnética nuclear de protones para el 9-hexil-9H-carbazol-3,6-dicarbaldeído, encontrando una buena coincidencia entre el espectro experimental y el predicho por el software. Por lo que es posible afirmar que la estructura coincide con la estructura simulada.

Tabla 24.- Resultados de desplazamiento químico en el 9-etil-9H-carbazol-3,6-dicarbaldeído, incluyendo los datos experimentales y el intervalo predicho por el software utilizado.

Id ²	N ³	δ (ppm)	
		Experimental	Calculado ¹
1	2	10.15	9.95-10.31
2	2	8.68	8.60-9.00
3	2	8.11	7.49-8.13
4	2	7.55	7.14-7.46
5	2	4.40	4.47-5.11
6	2	1.93	1.53-1.63
7	2	1.31	1.37-1.55
8	4	1.38	1.22-1.3
9	3	0.89	0.82-0.94

1) ACD/ChemSketch V4.55, 2) Id: número de identificación (Fig. 36) y 3) número de protones.

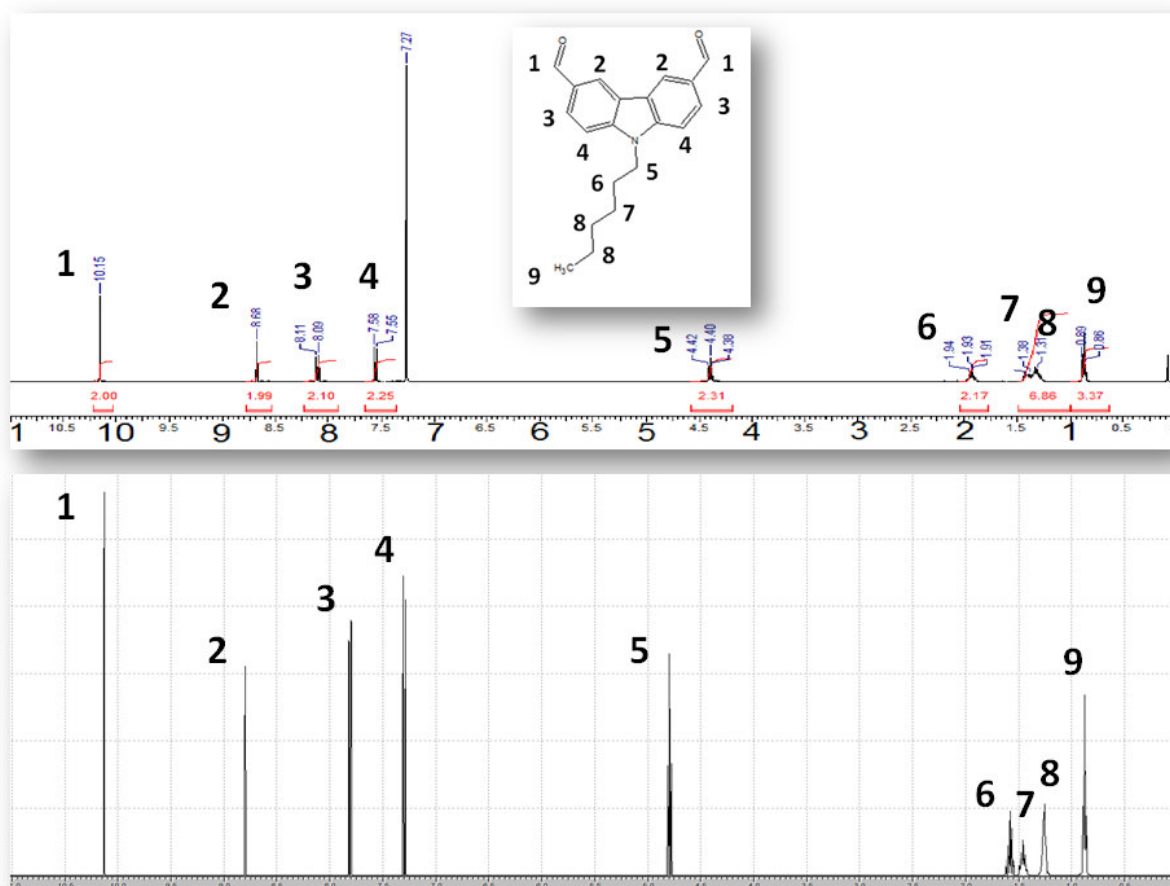


Figura 36.- ¹H NMR del 9-hexil-9H-carbazol-3,6-dicarbaldehído, arriba experimental, abajo calculado con el software ACD/ChemSketch V4.55.

6.2.4.3.- 9-octil-9H-carbazol-3,6-dicarbaldehído (¹³C NMR)

En la figura 37, tabla 25 se presentan los resultados de ¹³C NMR del compuesto 9-octil-9H-carbazol-3,6-dicarbaldehído, encontrando que a pesar de que el software utilizado no considera el efecto del disolvente, la posición de las señales concuerdan con lo esperado lo que sugiere que el monómero que se utilizó en las reacciones subsecuentes presenta las características esperadas.

Tabla 25.- Resultados de desplazamiento químico en el análisis ¹³C NMR del 9-octil-9H-carbazol-3,6-dicarbaldehído, incluyendo los datos experimentales y el intervalo predicho por el software utilizado.

Id ¹	NC ²	NH/C ³	δ (ppm)	
			Experimental	Calculado ⁴
1	2	1	191.77	192.16-195.94
2	2	0	144.02	140.85-145.03
3	2	1	128.51	126.39-129.59
4	2	0	126.69	123.29-131.33
5	2	1	120.28	117.39-132.89
6	2	0	123.80	120.49-127.11
7	2	1	109.39	110.49-113.55
8	1	2	43.45	46.86-54.52
9	1	2	31.74	31.01-31.79
10	1	2	29.31	28.97-32.01
10	1	2	29.31	28.51-30.31
10	1	2	29.31	28.06-29.40
11	1	2	27.26	27.42-27.72
12	1	2	22.58	19.87-25.49
13	1	3	14.04	10.19-17.91

1) Id: número de identificación (Fig. 37) y 2) número de núcleos 3) protones por núcleo y 4) ACD/ChemSketch V4.55.

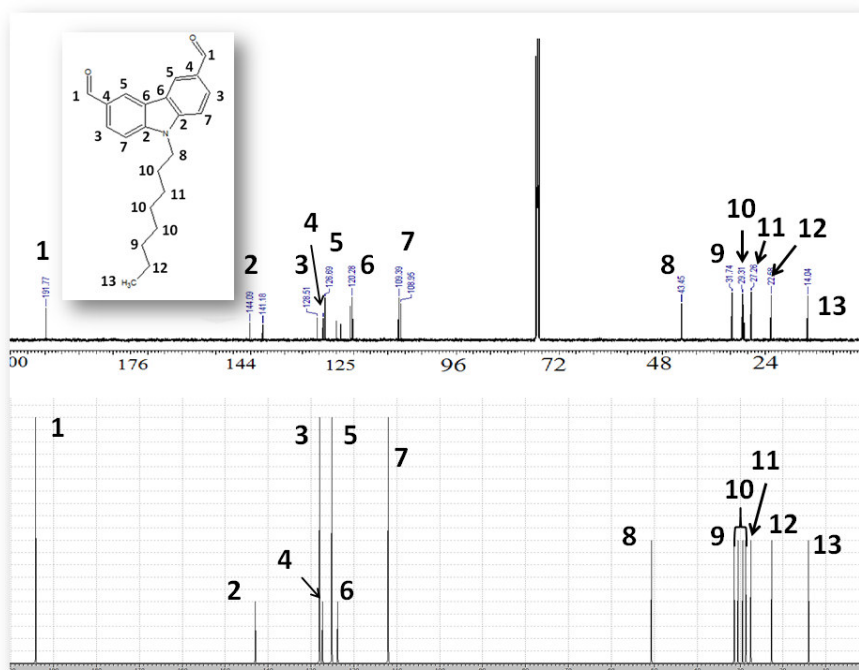


Figura 37.- ^{13}C NMR del 9-octil-9H-carbazol-3,6-dicarbaldehído, arriba experimental, abajo calculado con el software ACD/ChemSketch V4.55.

6.3.- Polimerización Claisen Schmidt

Como resultado de las reacciones se obtuvieron sólidos amarillentos los cuales se caracterizaron mediante ^1H NMR y GPC. Tres productos de diferente tiempo de reacción por cada pareja de reactivos, resultando así los productos: FE_2 , FE_6 , FE_8 , FH_2 , FH_6 , FH_8 , FO_2 , FO_6 y FO_8 .

6.3.1.- Tratamiento de datos ^1H NMR y GPC

6.3.1.1.- Cromatografía de permeación en gel

Para realizar un mejor análisis del desarrollo de las polimerizaciones mediante cromatografía de permeación en gel, (GPC), se tomaron todos los datos disponibles en las graficas de tiempos de retención en minutos para los que fueron asignados los pesos moleculares de acuerdo a la calibración del equipo. Con los datos de peso molecular (M) se construyeron gráficas del logaritmo natural de M contra el tiempo de retención (t), (Figura 38). Se tomaron en cuenta dos calibraciones, una para los polímeros obtenidos a partir del 9-etil-

9H-carbazol-3,6-dicarbaldéhidó (VII) (Ec. 7) y otra para todos los demás polímeros (Ec. 8)

$$\ln(M) = 20.228 - 0.576t, \quad r^2 = 0.999$$

[7]

$$\ln(M) = 15.815 - 0.355t, \quad r^2 = 0.999$$

[8]

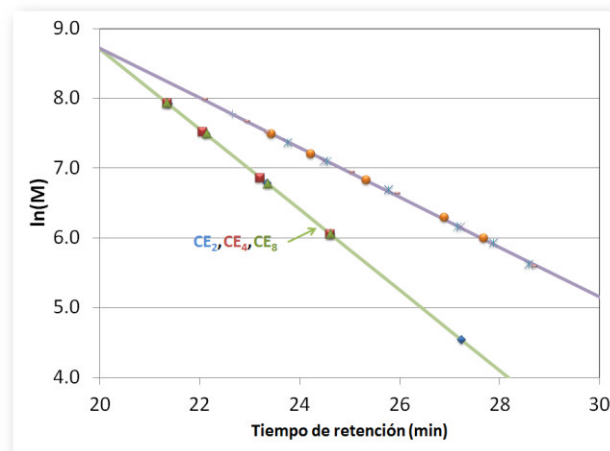


Figura 38.- Calibraciones instrumentales observadas en los GPC de los diversos polímeros analizados, una para los polímeros CE (línea verde) y otra para el resto de los polímeros (Línea morada)

Los datos de cada cromatograma se normalizaron y se deconvolucionaron en el número de picos observados, calculando las variables de peso molecular promedio numérico (M_n), Peso molecular promedio en peso (M_w), índice de polidispersidad (MWD), el grado de polimerización promedio numérico (X_w), y la fracción en peso que representa cada uno (ϕ).

Las ecuaciones utilizadas fueron las siguientes:

$$Mn = \frac{\sum \phi_i M_i}{\sum \phi_i}$$

[9]

$$Mw = \frac{\sum \phi_i M_i^2}{\sum \phi_i M_i}$$

[10]

$$MWD = \frac{Mw}{Mn}$$

[11]

$$Xn = \frac{Mn}{M_0}$$

[12]

Donde M_i y ϕ_i representan los pesos moleculares y fracciones de peso molecular de cada fracción (i) correspondiente al cromatograma.

La unidad repetitiva se consideró como las representadas en la figura 39, los pesos moleculares de las unidades repetitivas (M_0 : g/mol) fueron: FE: 314.42 g/mol, FH: 426.63, FO: 482.74, CE: 273.32, CH: 329.43, CO: 357.49.

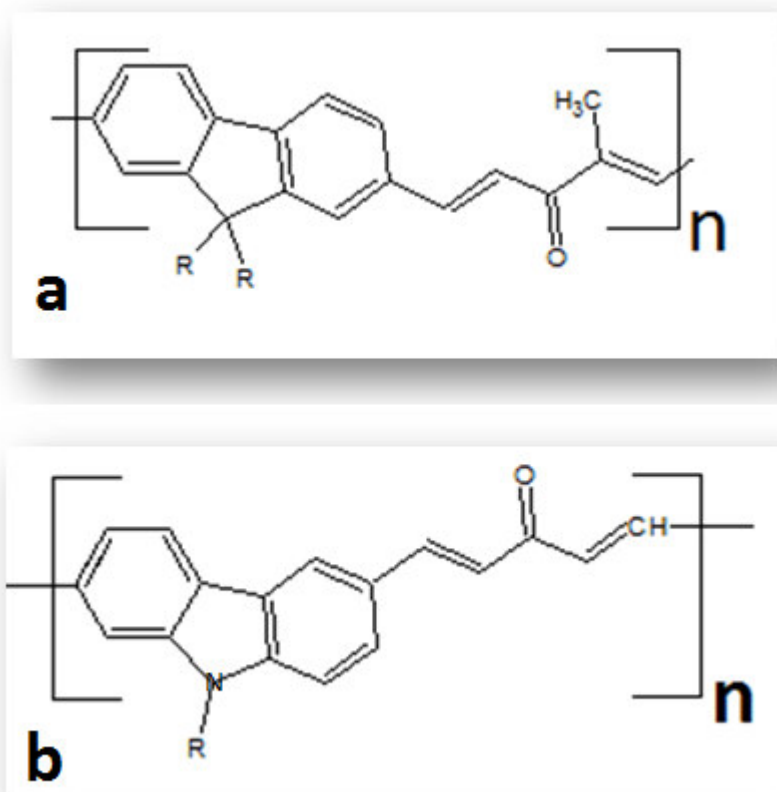


Figura 39,- Estructura de las unidades repetitivas de los polímeros u oligómeros derivados de monómeros del: a) 9,9 dialquil-9H-fluoreno y b) del 9-etil-9H-carbazol (R = Etilo “FE y CE”, hexilo “FH y CH” u octilo “FO y CO”).

6.3.1.2.- Resonancia magnética nuclear de protones

Las diferencias en ambientes electrónicos de protones semejantes en moléculas poliméricas de diferente grado de polimerización se traduce en corrimientos y ensanchamientos de las señales que aparentemente deberían estar en la misma posición, esto aunado a que en los polímeros conjugados puede haber interacciones físicas intermoleculares en disolución suficientemente fuertes como para mover las señales, la posibilidad de la existencia de isomería cis-trans y la posible presencia de subproductos con muy sutiles diferencias estructurales, como por ejemplo el resultado de la condensación aldólica esporádica entre dos grupos ceto en lugar de la condensación aldólica cruzada aldehído – cetona, hacen de los espectros de NMR muy difíciles de elucidar con exactitud y precisión.

En consideración a lo expuesto en el párrafo anterior, el análisis de los espectros NMR se analizaron cualitativamente respaldándose en la predicción de las posiciones de las señales hechas sobre modelos moleculares conteniendo tres unidades estructurales provenientes del dialdehído y tres provenientes de la dicetona, de tal suerte que se tengan dos unidades estructurales terminales diferentes (Figs. 40 y 41).

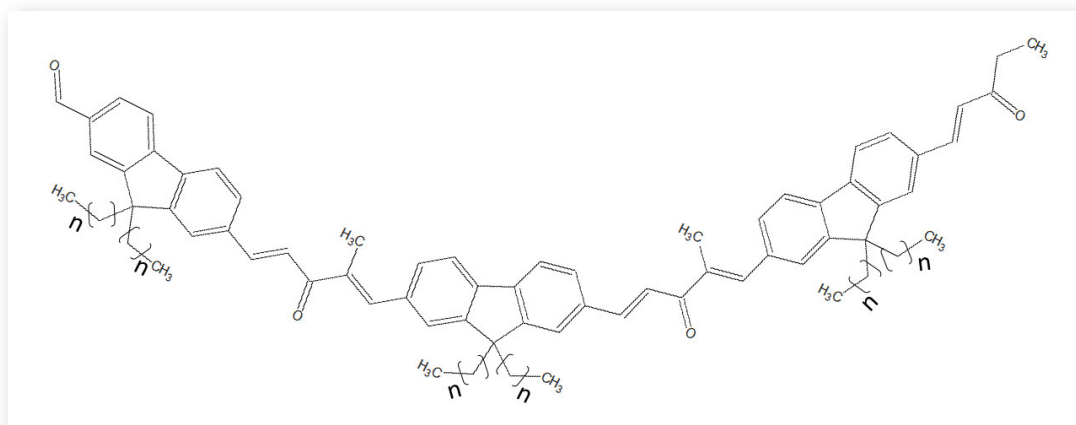


Figura 40.- Modelos moleculares utilizados para la predicción de señales de NMR mediante el software ACD/ChemSketch V4.55 de los Poli-(9,9-alkil-2-[3-oxo-4-metilpenta-1,4-dien-1-il]-9H-fluoreno). FE: $n = 1$, FH: $n = 5$, FO: $n = 7$.

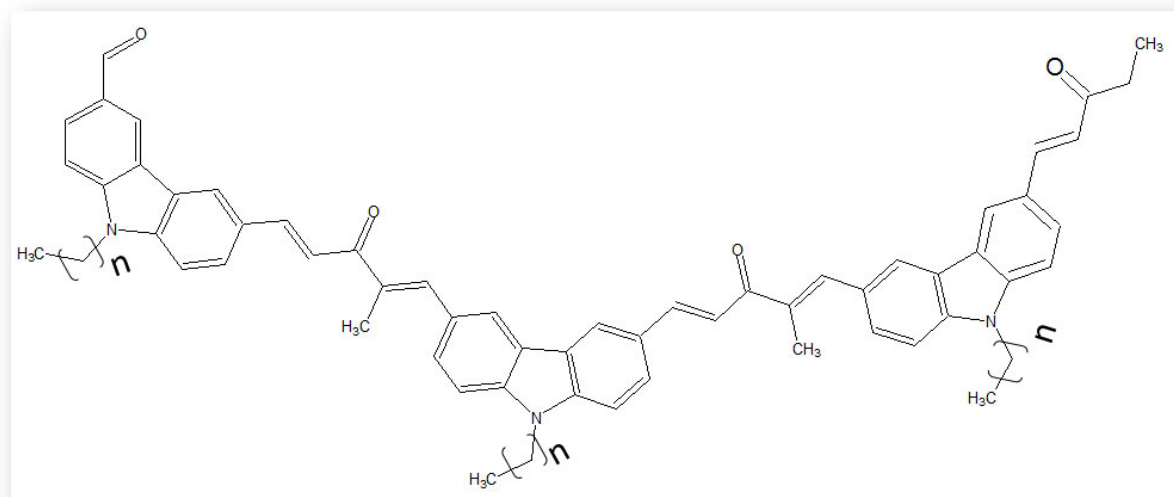


Figura 41.- Modelos moleculares utilizados para la predicción de señales de NMR mediante el software ACD/ChemSketch V4.55 de los Poli-(9-alkil-3-[3-oxo-4-metilpenta-1,4-dien-1-il]-9H-carbazol). CE: n = 1, CH: n = 5, CO: n = 7.
 En las figuras 42 y 43 se muestran los espectros predichos por el software de las estructuras modelo según las figuras 40 (Derivados del fluoreno) y 41 (derivados del carbazol), donde se señalan las asignaciones de cada señal.

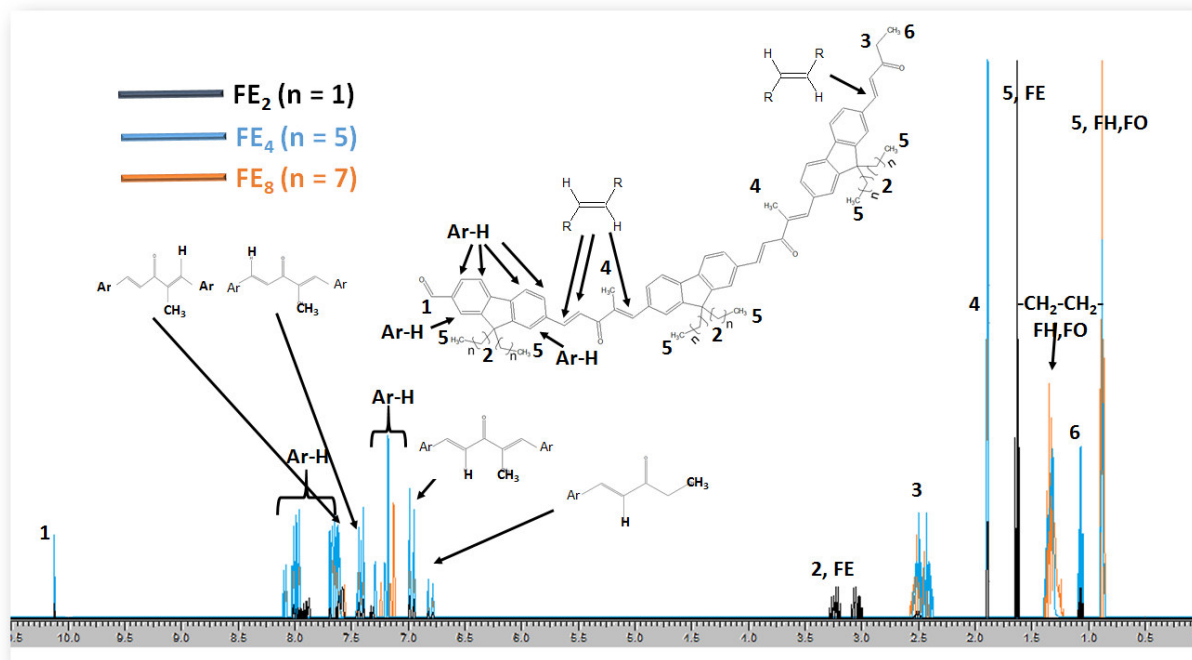


Figura 42.- Espectros 1H NMR predichos por el software ACD/ChemSketch V4.55 para las estructuras modelo de los polímeros Claisen Schmidt derivados del fluoreno.

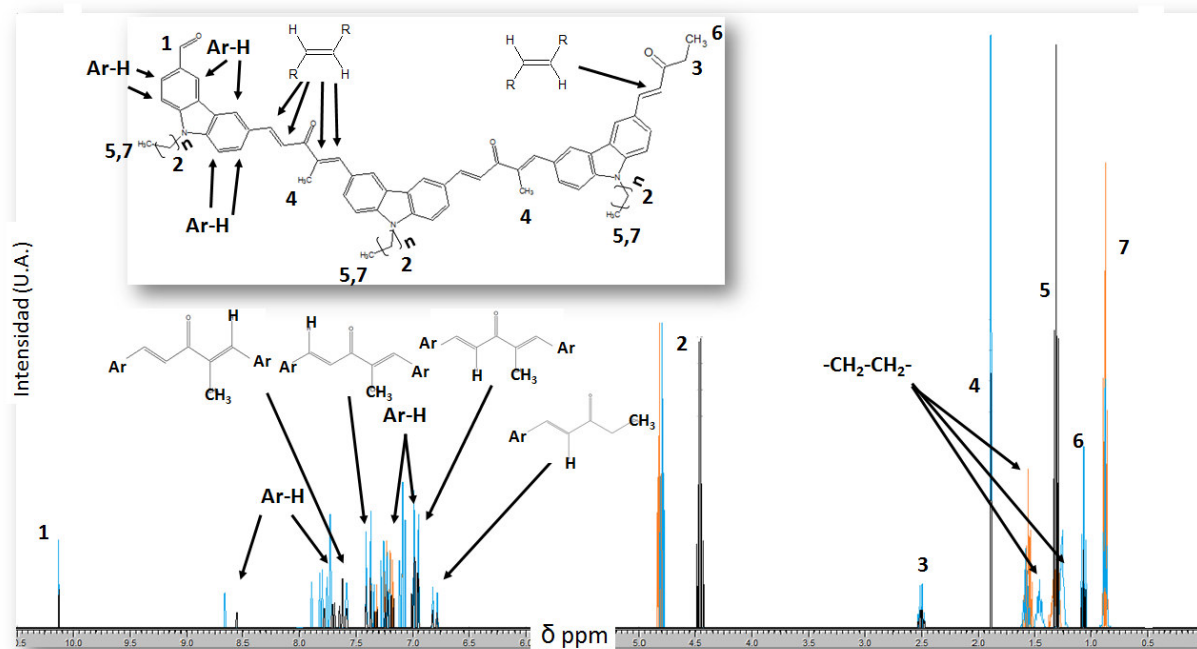


Figura 43.- Espectros ^1H NMR predichos por el software ACD/ChemSketch V4.55 para las estructuras modelo de los polímeros Claisen Schmidt derivados del carbazol.

6.3.2.- Poli-(9,9-alkuil-2-[3-oxo-4-metilpenta-1,4-dien-1-il]-9H-fluoreno)

6.3.2.1.- Poli-(9,9-dietil-2-[3-oxo-4-metilpenta-1,4-dien-1-il]-9H-

fluoreno)

En las gráfica de la figura 44 se muestran las curvas de GPC deconvolucionadas en 7 fracciones cada una de ellas, apreciándose una buena correlación entre las curvas calculadas (líneas negras) y los datos experimentales (círculos rojos), En estas gráfica se ha incluido también la escala de grado de polimerización (X) en el eje x, considerando la unidad repetitiva como la mostrada en la figura 39a. Observando las gráficas, es difícil analizar la evolución de la reacción, solo se puede establecer que las muestras de 4 y 8 h. pueden tener un mayor contenido de fracciones de mayores pesos moleculares que la muestra obtenida con un tiempo de reacción de 2 horas.

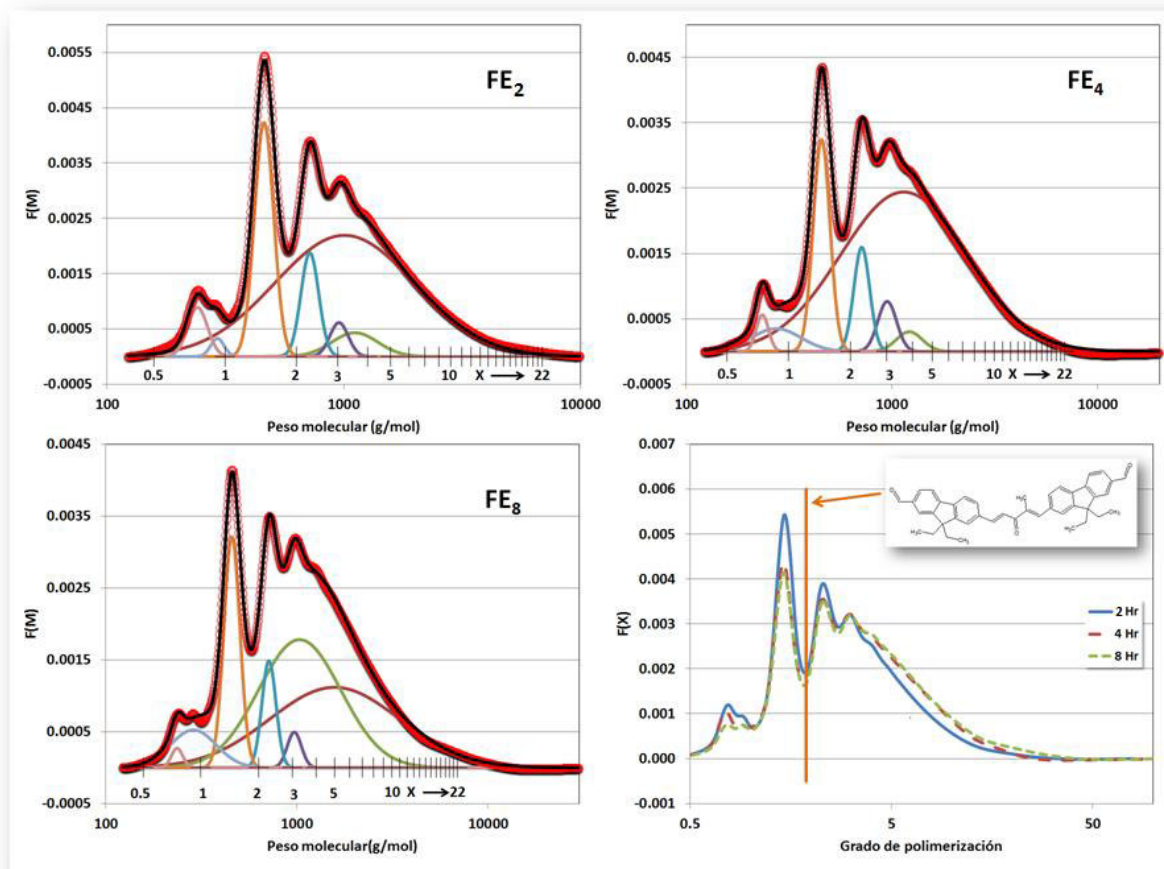


Figura 44.- Curvas de GPC normalizadas de las muestra FE₂, FE₄ y FE₈.

En cada gráfica los círculos rojos son los datos experimentales y la línea negra es la curva calculada a partir de los picos obtenidos por decombolución. Abajo a la derecha el conjunto de gráficas expresadas en grado de polimerización.

La tabla 26 resume los resultados numéricos, apreciándose que los pesos moleculares de la distribución aumentan paulatinamente hasta alcanzar un grado de polimerización de $X_n = 4.3$ a las ocho horas de reacción, como se observa la fracción de más alto peso molecular representa aproximadamente el 70% de la muestra en la primeras cuatro horas de reacción, esta fracción va incrementando su peso molecular de la misma forma que la fracción 2 de menor peso molecular, esta última incrementa sustancialmente su contenido en la

muestra a las ocho horas de reacción, de tal suerte que a este tiempo entre ambas (fracciones 1 y 2), representan el 70 % de la muestra. Es interesante apuntar que desde el inicio de la reacción desaparecen las fracciones de bajo peso molecular, incluyendo aquellas que tienen hasta un grado de polimerización de $X_n \approx 3$, comportamiento característico de una reacción de condensación.

Tabla 26.- Pesos moleculares (g/mol), grado de polimerización, polidispersidad y fracción peso de los polímeros FE y diferentes tiempos de reacción. T representa los datos para la curva total sin deconvolucionar.

Pico No.	Mn			Mw			Xn			MWD			Φ		
	FE ₂	FE ₄	FE ₈	FE ₂	FE ₄	FE ₈	FE ₂	FE ₄	FE ₈	FE ₂	FE ₄	FE ₈	FE ₂	FE ₄	FE ₈
1	1,237	1,502	2,166	2,006	2,405	3,902	3.94	4.78	6.89	1.62	1.60	1.80	0.64	0.71	0.36
2	1,114	1,255	1,183	1,199	1,252	1,493	3.54	3.99	3.76	1.08	1.00	1.26	0.04	0.02	0.37
3	935	975	984	965	962	979	2.97	3.10	3.13	1.03	0.99	0.99	0.02	0.03	0.02
4	704	732	725	726	720	721	2.24	2.33	2.31	1.03	0.98	0.99	0.07	0.06	0.05
5	451	467	464	466	460	463	1.43	1.49	1.48	1.03	0.98	1.00	0.17	0.13	0.13
6	286	306	312	294	307	321	0.91	0.97	0.99	1.03	1.00	1.03	0.01	0.04	0.06
7	236	240	239	244	236	237	0.75	0.76	0.76	1.03	0.98	0.99	0.04	0.02	0.01
T	1,005	1,239	1,361	1,743	2,169	2,797	3.20	3.94	4.33	1.73	1.75	2.05	1.00	1.00	1.00

En la figura 45 se muestran los espectros ¹H NMR de los polímeros FE, apreciándose en general picos anchos, como se muestra en la misma figura, aunque es posible asignarlos con cierta incertidumbre (referencia a la figura 42), ya que las señales correspondientes a los metilenos de los grupos etilo que se prevé deberían estar a $\delta \approx 3.3$ ppm, aparecen a bajos tiempos de reacción (2 y 4 Hrs.) a $\delta \approx 3.7$ ppm y en la muestra PE2 muestra una señal a $\delta \approx 1.55$ ppm difícil de asignar. De cualquier forma en general se puede decir que las señales observadas corresponden a las del polímero u oligómero esperado.

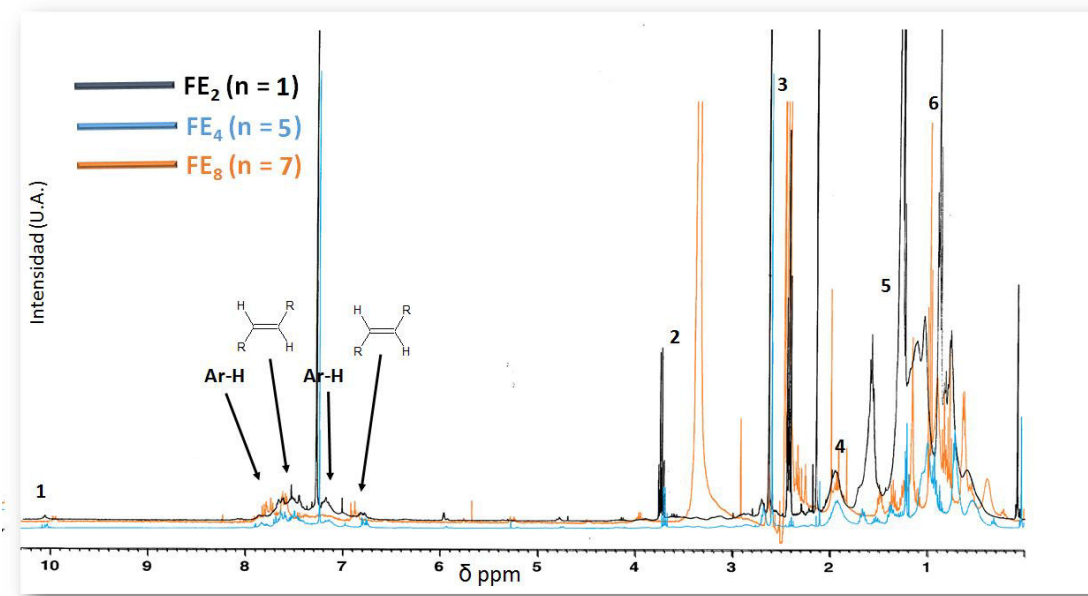


Figura 45.- Espectros ^1H NMR de los tres polímeros FE con diferentes tiempos de reacción.

Los resultados anteriores permiten especular que los productos obtenidos son oligómeros cuya estructura es la esperada con grados de polimerización promedio numérico que alcanzan valores de hasta $X_n \approx 4$ con fracciones que van hasta $X_n \approx 7$.

6.3.2.2.- Poli-(9,9-hexil-2-[3-oxo-4-metilpenta-1,4-dien-1-il]-9H-fluoreno)

En las gráfica de la figura 46 se muestran las curvas de GPC decombolucionadas hasta en 16 fracciones cada una de ellas, se puede apreciar buena correlación entre las curvas experimentales y los resultados de los ajustes correspondientes, en este caso es posible observar cambios substanciales entre las muestras de 2 hora de reacción y 4 horas, apreciándose un ensanchamiento considerable en la forma de la distribución, anchura que incrementa de nuevo a las ocho horas. Los resultados anteriores sugieren un incremento del peso molecular para una población en específico y un decremento considerable en la cantidad de especies productos de una policondensación.

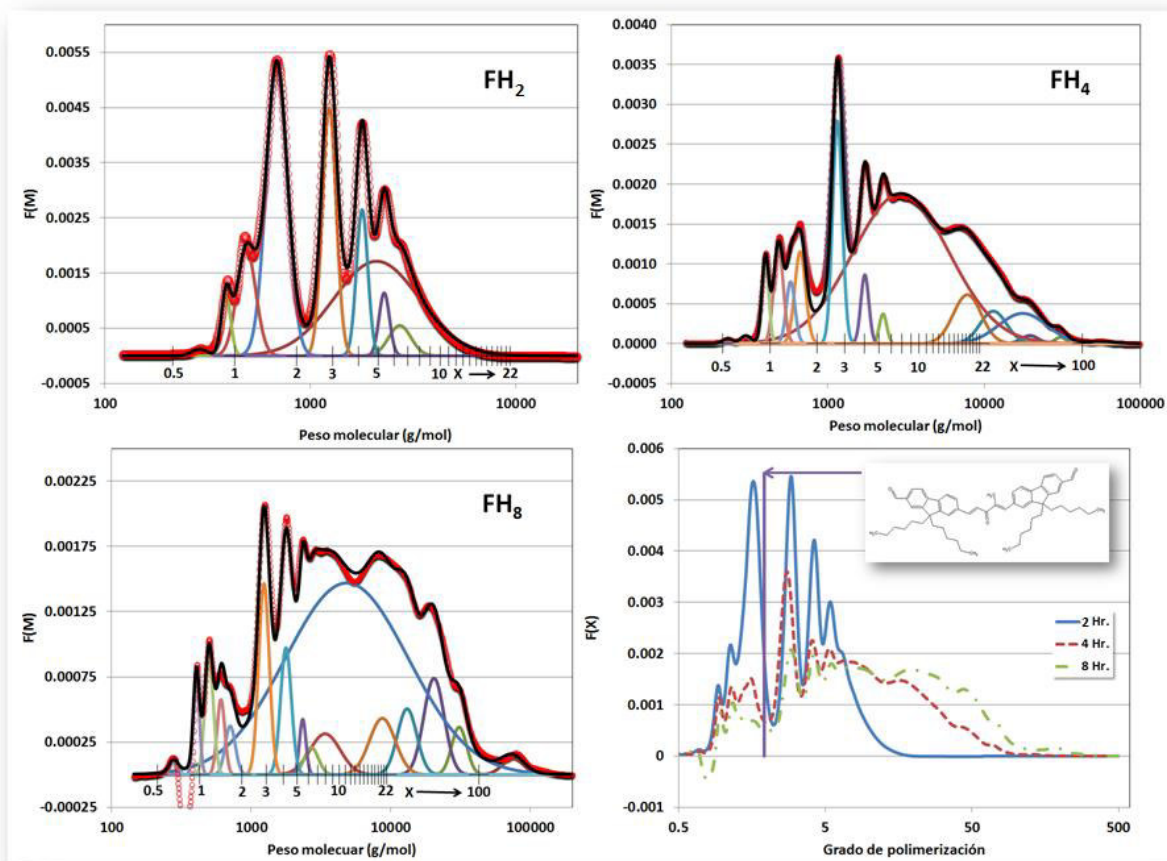


Figura 46.- Curvas de GPC normalizadas de las muestra FH_2 , FH_4 y FH_8 . En cada gráfica los círculos rojos son los datos experimentales y la línea negra es la curva calculada a partir de los picos obtenidos por decombolución. Abajo a la derecha el conjunto de gráficas expresadas en grado de polimerización.

En la tabla 26 se reportan los valores de las variables de tamaño molecular de las distribuciones decombolucionadas, en donde se encuentra que al igual que en los polímeros con cadenas etílicas, desaparecen rápidamente las fracciones de bajo peso molecular, pero hasta después de una hora de reacción, alcanzando altos pesos moleculares, correspondientes a grados de polimerización hasta de 179. Sin embargo se consideran solo las fracciones más abundantes esto es, con ϕ mayores a 0.3, se encuentra que realmente se alcanzan X_n de 5.5, 8.49 y 19 para los tiempos de reacción de 1, 4 y 8 horas respectivamente. Considerando las distribuciones completas, el grado de polimerización incrementa de 3.5 (1 h), a 10.7 (4 h.) y 20.2 (8 h), que al

compararse con las muestras de los derivados FE, indican que durante la primera hora las velocidades de reacción son semejantes, pero mientras que en las muestras FE incrementa lentamente, para las muestras FH sigue creciendo más o menos rápidamente.

Tabla 27.- Pesos moleculares (g/mol), grado de polimerización, polidispersidad y fracción peso de los polímeros FH y diferentes tiempos de reacción. T representa los datos para la curva total sin deconvolucionar.

Pí o No.	Mn			Mw			Xn			MWD			φ		
	FH ₂	FH ₄	FH ₈	FH ₂	FH ₄	FH ₈	FH ₂	FH ₄	FH ₈	FH ₂	FH ₄	FH ₈	FH ₂	FH ₄	FH ₈
1		55,71 6	76,40 2		60,70 9	78,59 1		130.6 0	179.0 8		1.0 9	1.0 3		0.00 2	0.00 9
2		29,61 6	31,19 5		31,15 1	31,57 8		69.42	73.12		1.0 5	1.0 1		0.00 3	0.01 9
3		18,95 2	20,72 5		20,11 6	21,25 3		44.42	48.58		1.0 6	1.0 3		0.00 6	0.05 3
4		18,00 6	13,27 7		21,34 7	13,57 6		42.21	31.12		1.1 9	1.0 2		0.06 0	0.03 4
5		11,17 3	8,914		12,13 2	9,297		26.19	20.89		1.0 9	1.0 4		0.03 5	0.03 9
6		7,631	8,098		8,321	21,76 0		17.89	18.98		1.0 9	2.6 9		0.05 6	0.63 0
7		3,621	3,495		6,266	3,705		8.49	8.19		1.7 3	1.0 6		0.59 1	0.03 3
8	2,74 9	2,161	2,718	2,78 6	2,266	2,745	6.4 4	5.07	6.37	1.0 1	1.0 5	1.0 1	0.02 9	0.00 9	0.01 0
9	2,35 9	1,653	2,346	2,96 2	1,734	2,345	5.5 3	3.87	5.50	1.2 6	1.0 5	1.0 0	0.34 7	0.02 3	0.01 0
10	2,29 4	1,105	1,783	2,29 7	1,160	1,791	5.3 8	2.59	4.18	1.0 0	1.0 5	1.0 0	0.02 8	0.08 8	0.03 6
11	1,79 1	638	1,241	1,79 4	671	1,246	4.2 0	1.50	2.91	1.0 0	1.0 5	1.0 0	0.07 1	0.04 1	0.05 4
12	1,24 0	554	710	1,24 5	581	713	2.9 1	1.30	1.66	1.0 0	1.0 5	1.0 0	0.14 8	0.02 2	0.01 3
13	691	464	609	699	487	609	1.6 2	1.09	1.43	1.0 1	1.0 5	1.0 0	0.26 1	0.03 8	0.01 6
14	491	381	501	495	400	502	1.1 5	0.89	1.17	1.0 1	1.0 5	1.0 0	0.08 7	0.02 3	0.02 6
15	389	286	406	390	300	406	0.9 1	0.67	0.95	1.0 0	1.0 5	1.0 0	0.02 4	0.00 3	0.01 6
16	290	219	279	292	230	279	0.6 8	0.51	0.65	1.0 1	1.0 5	1.0 0	0.00 4	0.00 2	0.00 3
T	1,50 8	4,562	8,611	2,25 8	12,49 6	25,20 9	3.5 4	10.69	20.18	1.5 0	2.7 4	2.9 3	1.00 0	1.00 0	1.00 0

La comparación de las señales de ¹H NMR experimentales (Fig. 47) con las predichas mediante la simulación con el software utilizado (Fig. 42), revela una correspondencia aceptable a excepción de dos señales, una a δ ≈ 4.5 ppm y otra a δ ≈ 3.75 ppm para las muestras con tiempos de reacción de 2 y 4 horas,

estos picos que podrían deberse a impurezas ya que no pudieron asignarse a grupos relacionados con las β hidroxicetonas que indicaran una deshidratación deficiente.

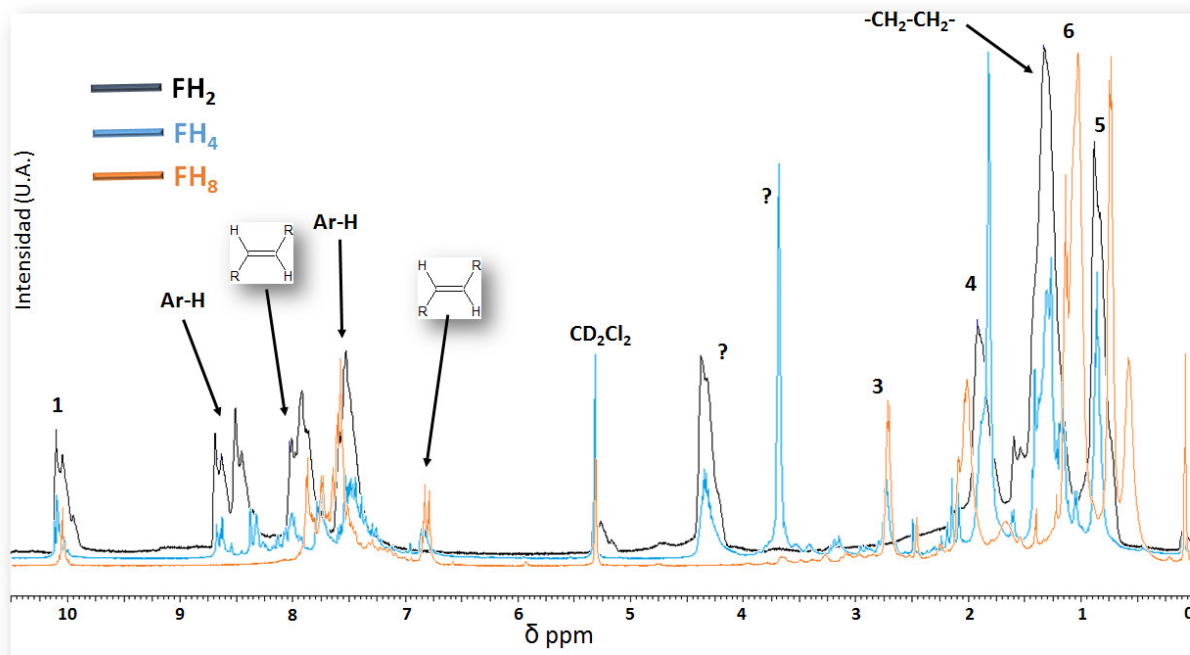


Figura 47.- Espectros ^1H NMR de los tres polímeros FH con diferentes tiempos de reacción.

Los resultados anteriores sugieren que las estructuras químicas son las esperadas alcanzándose grados de polimerización que incrementan con el tiempo, la distribución inicia a $X_n \approx 3.5$ a 2 horas de reacción alcanzando $X_n \approx 20$ a las 8 horas de reacción. Se consideran las fracciones más representativas, es decir las que representan el mayor porcentaje de las muestras, en el caso de X_n incrementa de 5.5 a 19.

6.3.2.3.- Poli-(9,9-octil-2-[3-oxo-4-metilpenta-1,4-dien-1-il]-9H-fluoreno)

En las gráfica de la figura 48 se muestran las curvas de GPC deconvolucionadas hasta en 11 fracciones cada una de ellas, apreciándose una buena correlación entre las curvas experimentales y los resultados de la deconvolución, también se observa que hay un incremento constante del grado de polimerización con el tiempo.

En la tabla 26 se resumen los resultados de los cálculos de las variables de tamaño molecular calculadas, en donde se refleja que igual que en los polímeros con ramificaciones etilo y exilo, las fracciones de más bajo peso molecular tienen grados de polimerización por debajo de 1, indicando que algunas de ellas pudieran ser de los monómeros, sin embargo el bajo contenido de estas fracciones en la muestra ($\phi \leq 2\%$) permite suponer que puede despreciarse el posible error inducido en los cálculos debido a que posiblemente estos tamaños moleculares se salgan del intervalo de calibración, puede ser despreciado.

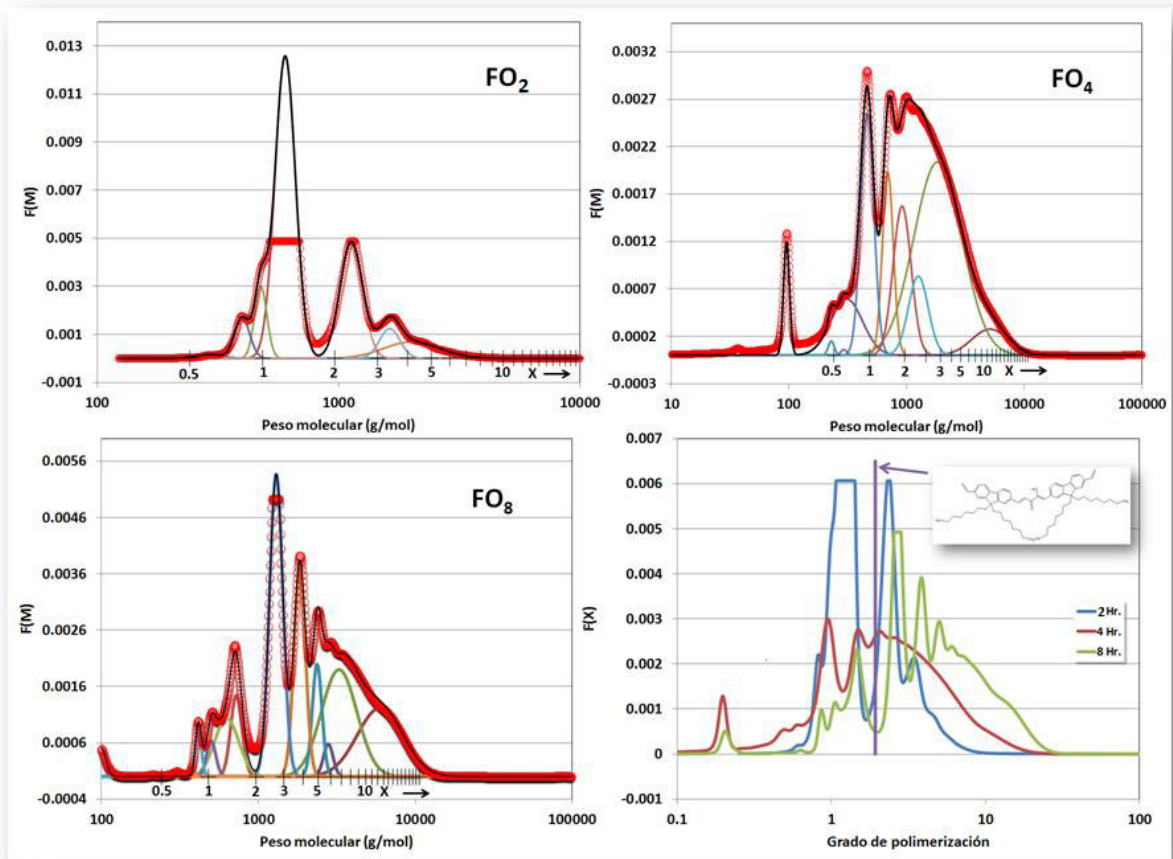


Figura 48.- Curvas de GPC normalizadas de las muestra FO₂, FO₄ y FO₈. En cada gráfica los círculos rojos son los datos experimentales y la línea negra es la curva calculada a partir de los picos obtenidos por decombolución. Abajo a la derecha el conjunto de gráficas expresadas en grado de polimerización.

Igualmente se puede apreciar en la tabla 28, un comportamiento con el tiempo, semejante para estas muestras que para las obtenidas para los polímeros FE y FH, en donde rápidamente desaparecen moléculas de bajo peso molecular y el incremento del grado de polimerización se mantiene durante las ocho horas. Sin embargo es importante apuntar que para los mismos tiempos de polimerización las muestras FE incrementan substancial y continuamente las muestras FH hasta $X_n = 20$, mientras que las muestras FE y OF solo alcanzan valores de $X_n = 4.3$ y $X_n = 5.5$, este hecho se podría explicar al suponer que la poli-condensación se detiene cuando el producto sale de disolución y que la longitud de las cadenas laterales induce una solubilidad en el siguiente orden: Hexilo > Octilo > Etilo. Este supuesto solo se puede resolver haciendo las pruebas de solubilidad pertinentes.

Tabla 28.- Pesos moleculares (g/mol), grado de polimerización, polidispersidad y fracción peso de los polímeros FO y diferentes tiempos de reacción. T representa los datos para la curva total sin deconvolucionar.

Pico No.	Mn			Mw			Xn			MWD			φ		
	FO ₁	FO ₄	FO ₈	FO ₁	FO ₄	FO ₈	FO ₁	FO ₄	FO ₈	FO ₁	FO ₄	FO ₈	FO ₁	FO ₄	FO ₈
1		5,281	6,296		6,160	7,096		10.94	13.04		1.17	1.13		0.04	0.18
2	2,079	1,997	3,365	2,233	2,567	3,623	4.31	4.14	6.97	1.07	1.29	1.08	0.08	0.42	0.21
3	1,634	1,243	2,779	1,650	1,327	2,809	3.39	2.57	5.76	1.01	1.07	1.01	0.05	0.07	0.02
4	1,133	901	2,360	1,146	956	2,386	2.35	1.87	4.89	1.01	1.06	1.01	0.22	0.12	0.06
5	603	675	1,830	608	703	1,854	1.25	1.40	3.79	1.01	1.04	1.01	0.52	0.09	0.13
6	476	453	1,298	477	474	1,318	0.99	0.94	2.69	1.00	1.05	1.02	0.07	0.14	0.22
7	399	315	722	401	357	731	0.83	0.65	1.49	1.01	1.13	1.01	0.05	0.08	0.05
8			634			658			1.31			1.04			0.08
9		284	498		293	503		0.59	1.03		1.03	1.01		0.00	0.02
10	295	222	412	301	229	415	0.61	0.46	0.85	1.02	1.03	1.01	0.01	0.00	0.02
11		93	99		95	100		0.19	0.21		1.03	1.01		0.03	0.02

T	863	1,413	2,641	1,15 5	2,71 7	4,45 7	1,7 9	2,93	5,47	1,3 4	1,9 2	1,6 9	1,0 0	1,0 0	1,0 0
---	-----	-------	-------	-----------	-----------	-----------	----------	------	------	----------	----------	----------	----------	----------	----------

Los espectros de ^1H NMR (Fig. 49) de los polímeros u oligómeros FO también muestran las señales a campo medio, δ entre 3 y 4 las señales no identificadas que aparecen también en los compuestos FH, de la misma forma podemos asegurar que la estructura química es la esperada.

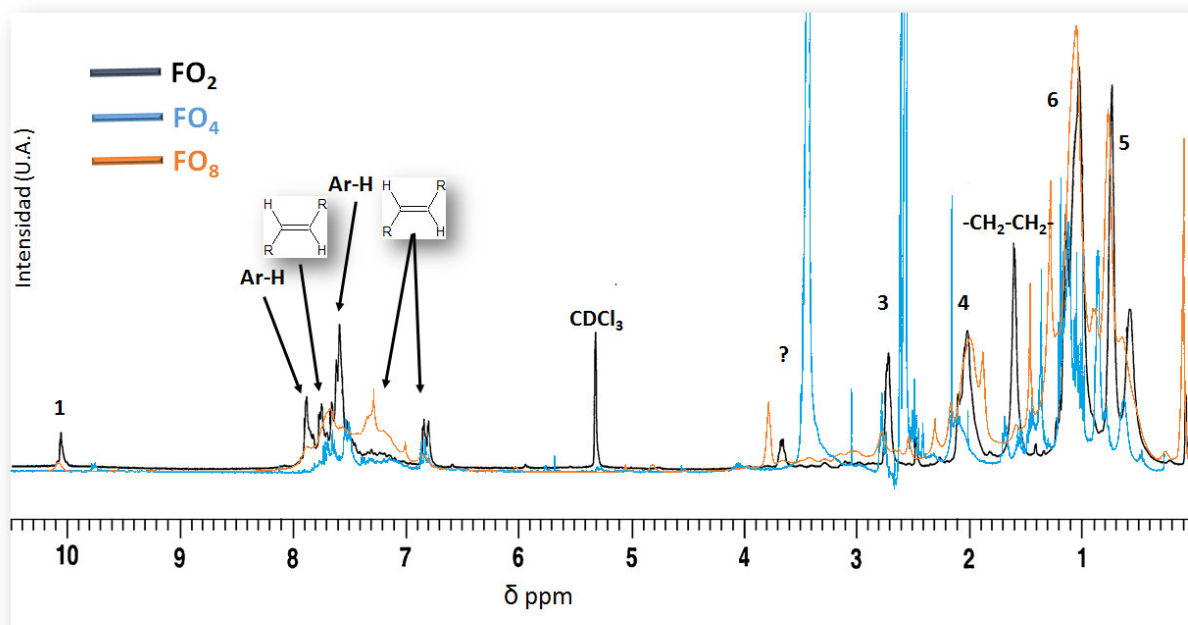


Figura 49.- Espectros ^1H NMR de los tres polímeros FO con diferentes tiempos de reacción.

Aquí los pesos moleculares son considerablemente menores que para los productos obtenidos con el tereftaldehído di-hexilado, solo alcanzando $X_n \approx 5$ y con una dispersión considerable.

Observando los cromatogramas de los tres polímeros u oligómeros obtenidos en reacciones de 8 horas (Fig. 50) Se propone que las condiciones termodinámicas que cambian con la longitud de cadena de los sustituyentes laterales, se traducen en un máximo de solubilidad cercano a cadenas alquílicas de 6 carbonos, suposición que deberá ser elucidada posteriormente, precisamente con estudios de solubilidad.

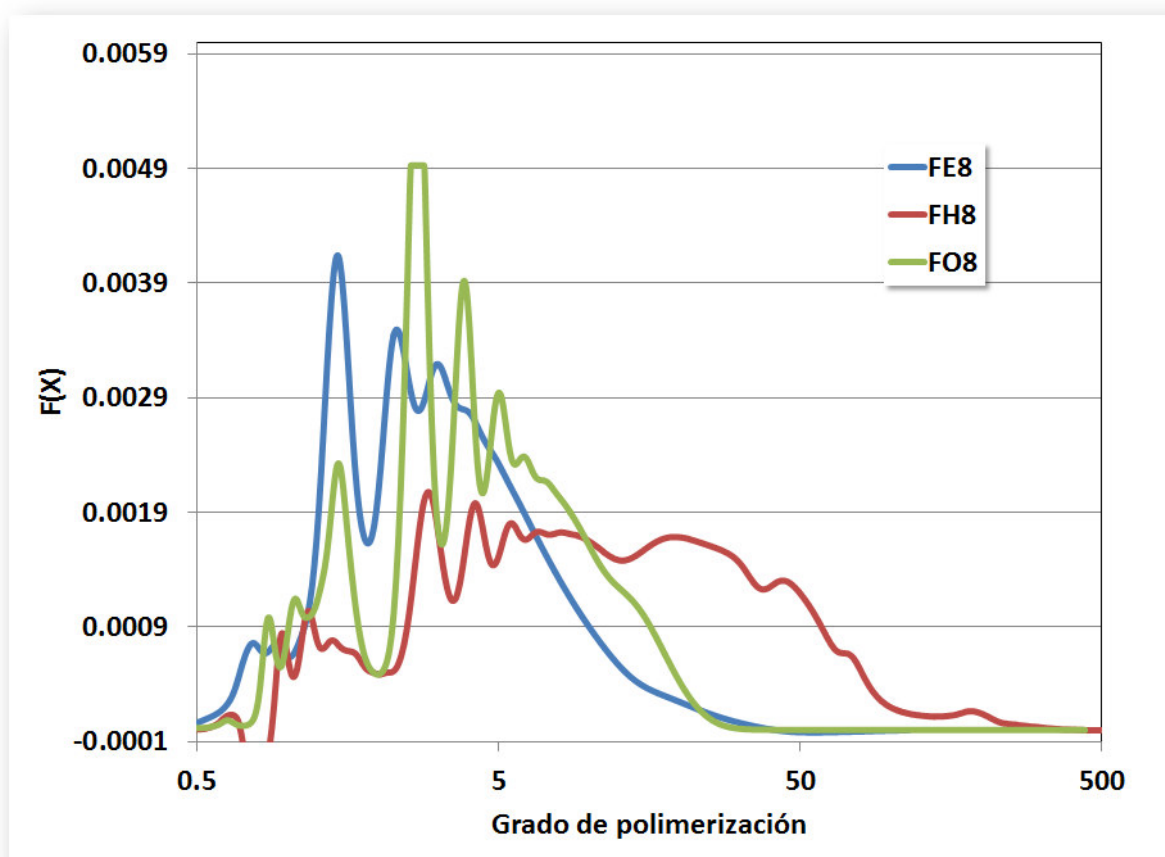


Figura 50.- Cromatogramas de permeación en gel de los tres productos de condensación derivados del fluoreno con tiempos de reacción de 8 horas.

6.3.3.- Poli-(9-alkil-3-[3-oxo-4-metilpenta-1,4-dien-1-il]-9H-carbazol)

6.3.3.1.- Poli-(9-etil-3-[3-oxo-4-metilpenta-1,4-dien-1-il]-9H-carbazol)

En las gráfica de la figura 51 se muestran las curvas de GPC decombolucionadas en 5 fracciones cada una de ellas, de nuevo se muestra la buena correlación entre las curvas y los datos experimentales. La comparación entre las muestras con diferentes tiempos de reacción, se hace difícil utilizando las gráfica haciendo uso de los datos de la variables de peso molecular de las curvas de GPC decombolucionadas (Tabla 27), encontrando que desde el inicio, (2 h de reacción), ya no se tienen fracciones de “bajo peso molecular”, siendo la fracción de mayor peso molecular la que forma parte con más el 70% de la muestra, alcanzando valores de grado de polimerización de 13 para la fracción de mayor concentración y 11 para la distribución total, estos grados de polimerización no cambian apreciablemente con el tiempo de reacción. Los $MWD \approx 1.5$ indican una distribución medianamente angosta, posiblemente a causa de la salida de disolución (medio de reacción) de las moléculas de mayor grado de polimerización.

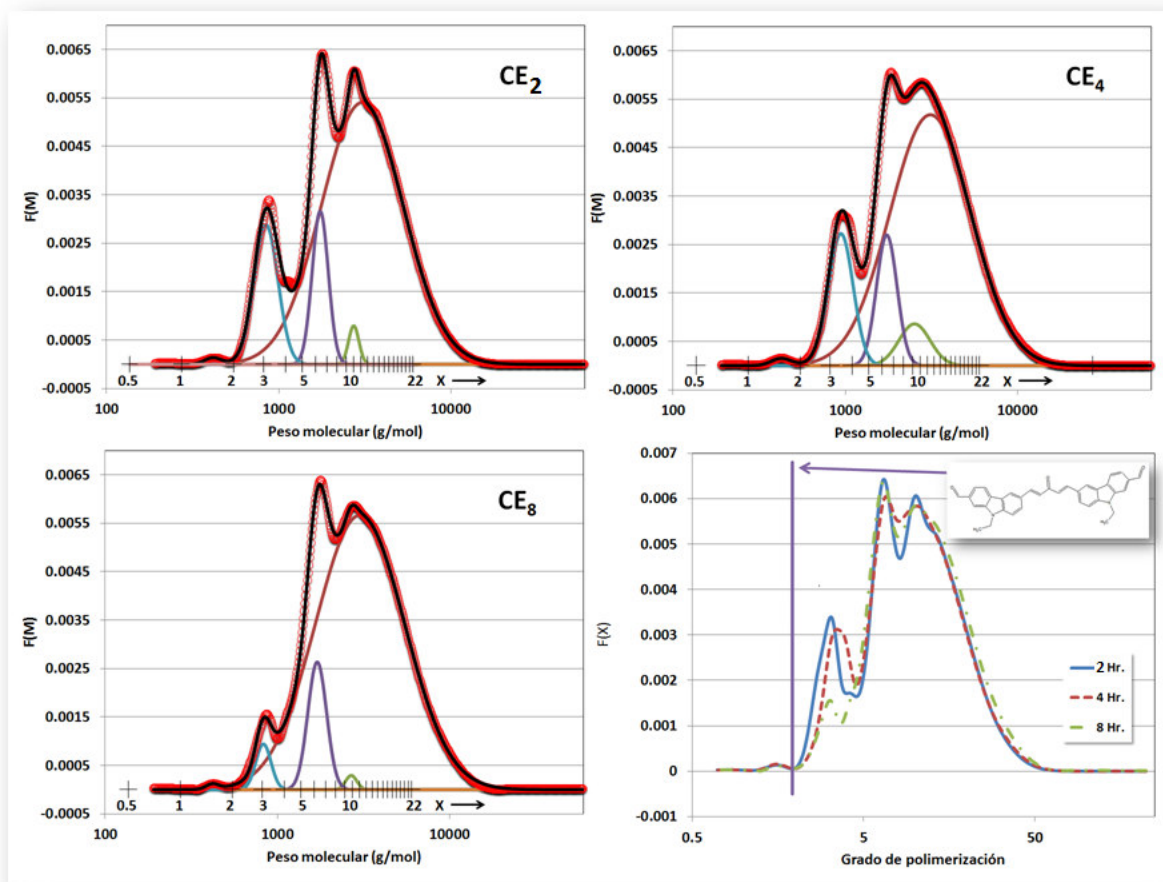


Figura 51.- Curvas de GPC normalizadas de las muestra CE₁, CE₄ y CE₈. En cada gráfica los círculos rojos son los datos experimentales y la línea negra es la curva calculada a partir de los picos obtenidos por decombolución. Abajo a la derecha el conjunto de gráficas expresadas en grado de polimerización.

Tabla 29.- Pesos moleculares (g/mol), grado de polimerización, polidispersidad y fracción peso de los polímeros CE y diferentes tiempos de reacción. T representa los datos para la curva total sin decombolucionar.

Pico No.	Mn			Mw			Xn			MWD			Φ		
	CE ₂	CE ₄	CE ₈	CE ₂	CE ₄	CE ₈	CE ₂	CE ₄	CE ₈	CE ₂	CE ₄	CE ₈	CE ₂	CE ₄	CE ₈
1	3,550	3,619	3,606	4,790	4,863	5,139	13.0	13.24	13.19	1.35	1.34	1.43	0.77	0.74	0.88
2	2,735	2,582	2,693	2,748	2,696	2,708	10.0	9.45	9.85	1.00	1.04	1.01	0.01	0.05	0.01
3	1,753	1,760	1,717	1,773	1,793	1,745	6.4	6.44	6.28	1.01	1.02	1.02	0.09	0.10	0.09
4	855	957	834	877	983	842	3.1	3.50	3.05	1.03	1.03	1.01	0.12	0.12	0.02

5	417	427	421	422	435	424	1.5	1.56	1.54	1.0	1.0	1.0	0.0	0.0	0.0
T	3,04 3	3,06 6	3,36 2	4,47 5	4,46 3	4,95 0	11. 1	11.2 2	12.3 0	1.4 7	1.4 6	1.4 7	1.0 0	1.0 0	1.0 0

Los espectros ^1H NMR de los polímeros CE se muestran en la figura 52, los picos anchos indican alto peso molecular, observándose mayor ensanchamiento a 4 y 8 horas de reacción. Las señales se pueden asignar, (referencia a la figura 43), con menor incertidumbre que en cualquiera de los productos derivados del fluoreno, la observada aproximadamente a $\delta \approx 3.5$ ppm no fue posible asignarla, estas muestran un corrimiento a campo bajo al aumentar el tiempo de reacción. Contrario a este corrimiento, el de los protones sobre el aldehído terminal, tiene un corrimiento grande a campo alto.

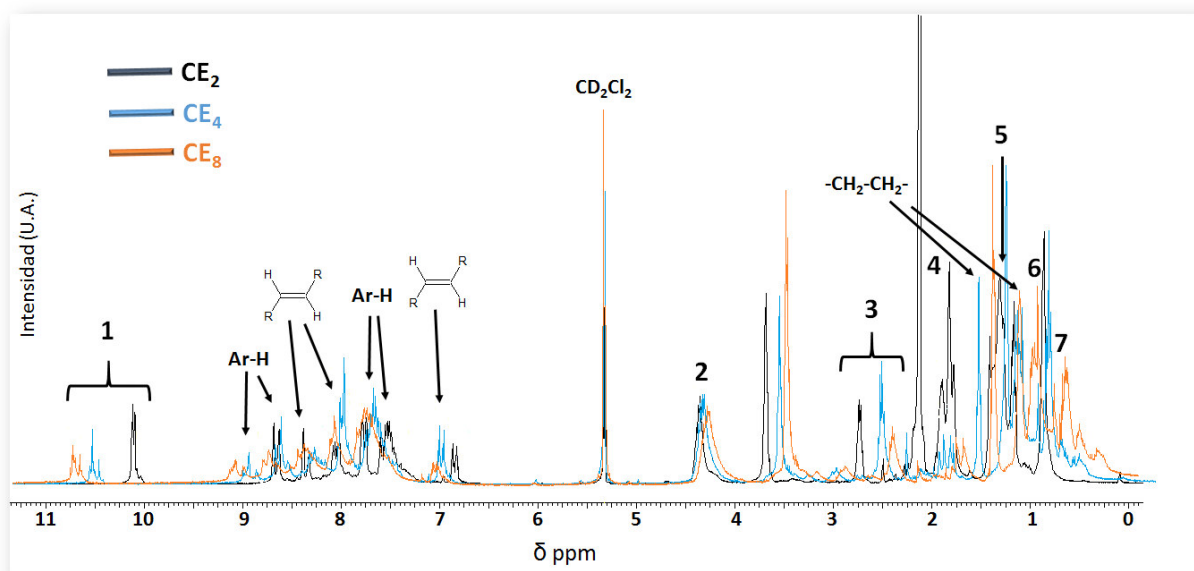


Figura 52.- Espectros de ^1H NMR de los oligómeros o polímero derivados del carboxialdehído con cadenas laterales de etilo para tiempos de reacción de 2,4 y 8 horas (se indica en la figura).

6.3.3.2.- Poli-(9-hexil-3-[3-oxo-4-metilpenta-1,4-dien-1-il]-9H-carbazol)

Como se aprecia en la figura 53, durante las 4 primeras horas no se observa un cambio apreciable en los tamaños moleculares, de acuerdo a los resultados de las variables de peso molecular, solo alcanza grados de polimerización de

aproximadamente 5 para las fracciones de mayor peso molecular, incluyendo la muestra de 8 horas de reacción. La distribución completa tiene X_n también muy pequeños, de 2.5 para tiempos menores de 4 horas de reacción alcanzando un máximo de $X_n = 3.7$ a las 8 horas. Esto podría ser indicativo de una baja solubilidad de los oligómeros, aún menor que la de los polímeros CE.

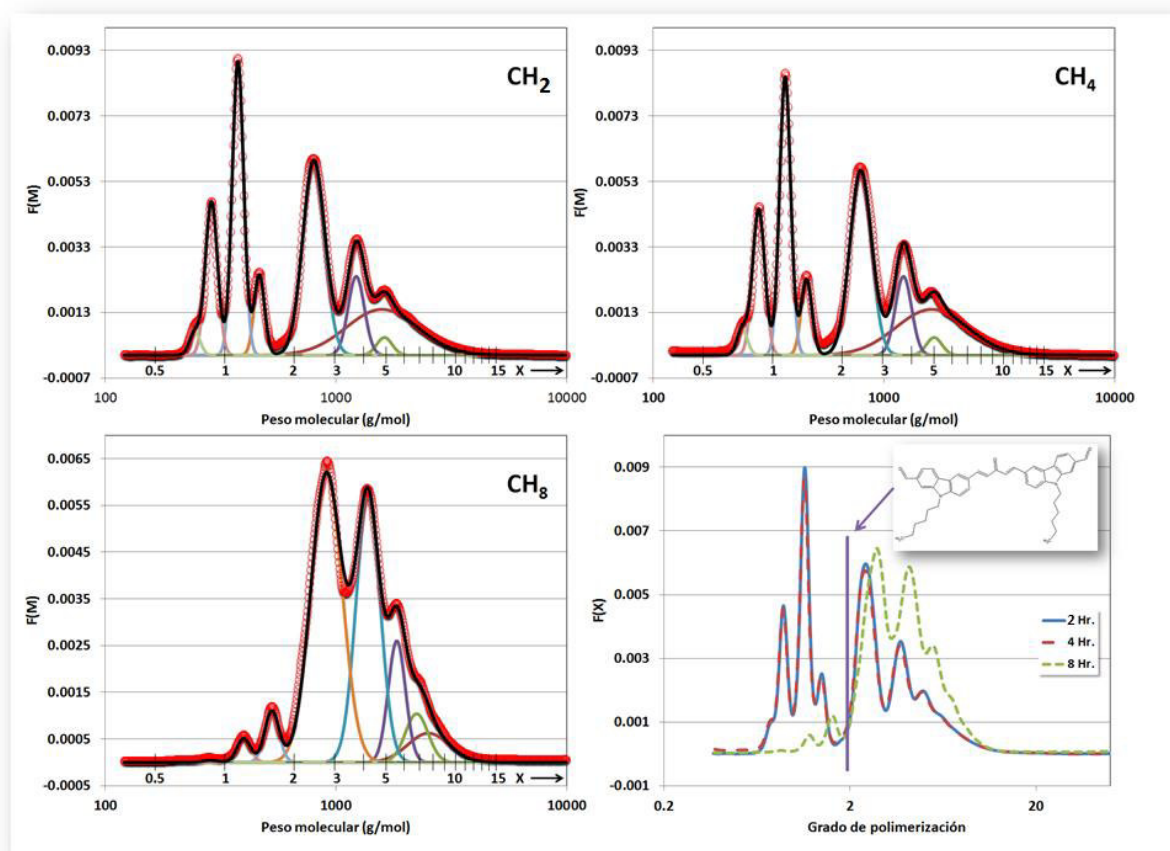


Figura 53.- Curvas de GPC normalizadas de las muestra CH_2 , CH_4 y CH_8 . En cada gráfica los círculos rojos son los datos experimentales y la línea negra es la curva calculada a partir de los picos obtenidos por decombolución. Abajo a la derecha el conjunto de gráficas expresadas en grado de polimerización.

Tabla 30.- Pesos moleculares (g/mol), grado de polimerización, polidispersidad y fracción peso de los polímeros CH y diferentes tiempos de reacción. T representa los datos para la curva total sin decombolucionar.

Pico No.	Mn			Mw			X_n			MWD			Φ		
	CH_2	CH_4	CH_8	CH_2	CH_4	CH_8	CH_2	CH_4	CH_8	CH_2	CH_4	CH_8	CH_2	CH_4	CH_8
1	1,649	1,607	2,414	1,913	1,948	2,677	5.00	4.88	7.33	1.16	1.21	1.11	0.21	0.22	0.06
2	1,591	1,551	2,117	1,635	1,665	2,280	4.83	4.71	6.43	1.03	1.07	1.08	0.02	0.02	0.05

3	1,201	1,142	1,732	1,235	1,226	1,855	3.65	3.47	5.26	1.03	1.07	1.07	0.08	0.09	0.10
4	787	746	1,304	814	805	1,407	2.39	2.26	3.96	1.03	1.08	1.08	0.27	0.26	0.31
5	456	434	866	467	464	943	1.38	1.32	2.63	1.02	1.07	1.09	0.05	0.06	0.43
6	368	350	497	378	375	531	1.12	1.06	1.51	1.03	1.07	1.07	0.22	0.21	0.03
7	283	269	376	290	288	401	0.86	0.82	1.14	1.03	1.07	1.07	0.12	0.12	0.02
8	240	228	269	246	244	288	0.73	0.69	0.82	1.02	1.07	1.07	0.02	0.02	0.00
T	840	820	1,220	1,278	1,316	1,535	2.55	2.49	3.70	1.52	1.61	1.26	1.00	1.00	1.00

De la misma forma que en los compuestos anteriores, se observa una buena correspondencia entre las señales esperadas de ^1H NMR (Fig. 43) y los espectros obtenidos de los oligómeros obtenidos (Fig. 54), observándose también el ensanchamiento típico de los polímeros y la señal a $\delta \approx 3.6$ la cual no fue asignada.

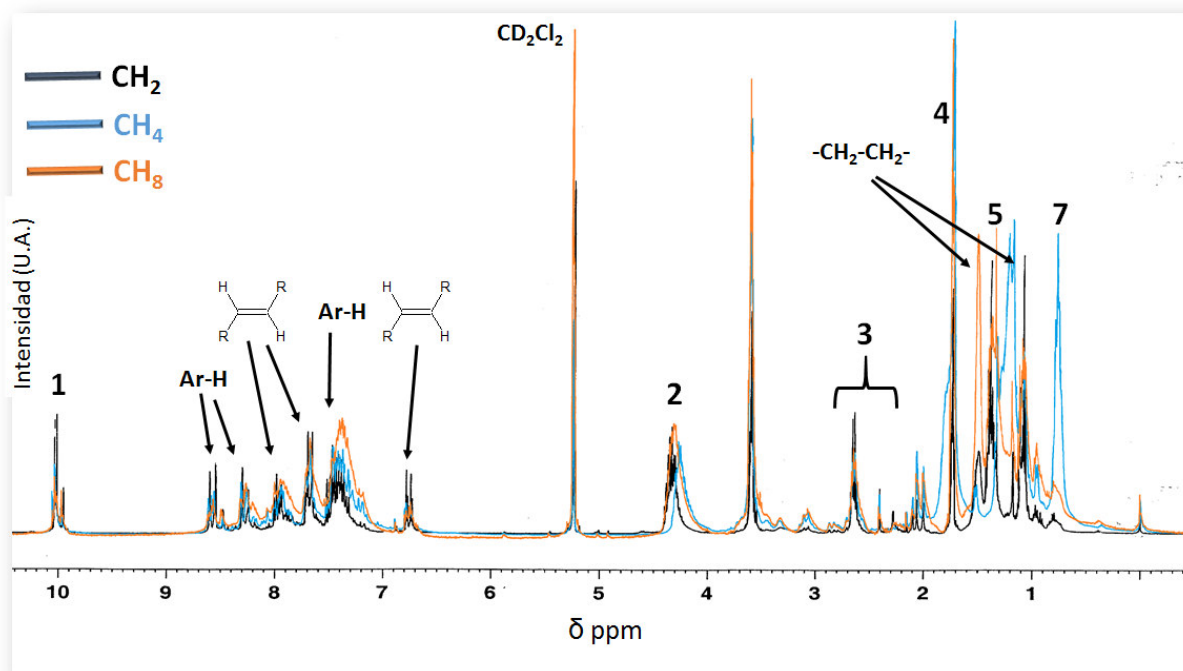


Figura 54.- Espectros de ^1H NMR de los oligómeros o polímero derivados del carboxialdehído con cadenas laterales de hexilo para tiempos de reacción de 2,4 y 8 horas (se indica en la figura).

6.3.3.3.- Poli-(9-octil-3-[3-oxo-4-metilpenta-1,4-dien-1-il]-9H-carbazol)

Se aprecia en las gráficas de la figura 55 que hay pocos cambios en las distribuciones de pesos moleculares con el transcurso de la reacción, principalmente las curvas de los cromatogramas de las muestras a 1 y 4 horas que son prácticamente iguales, observándose que solo se consumen las fracciones de menor peso molecular al pasar de 4 a 8 horas de reacción, en la tabla 29 se encuentra que los grados de polimerización son relativamente bajos, del orden de $X_n \approx 9$ y $X_n \approx 11$ para las fracciones más abundantes y del orden de 6 y 7 al considerar la distribución completa.

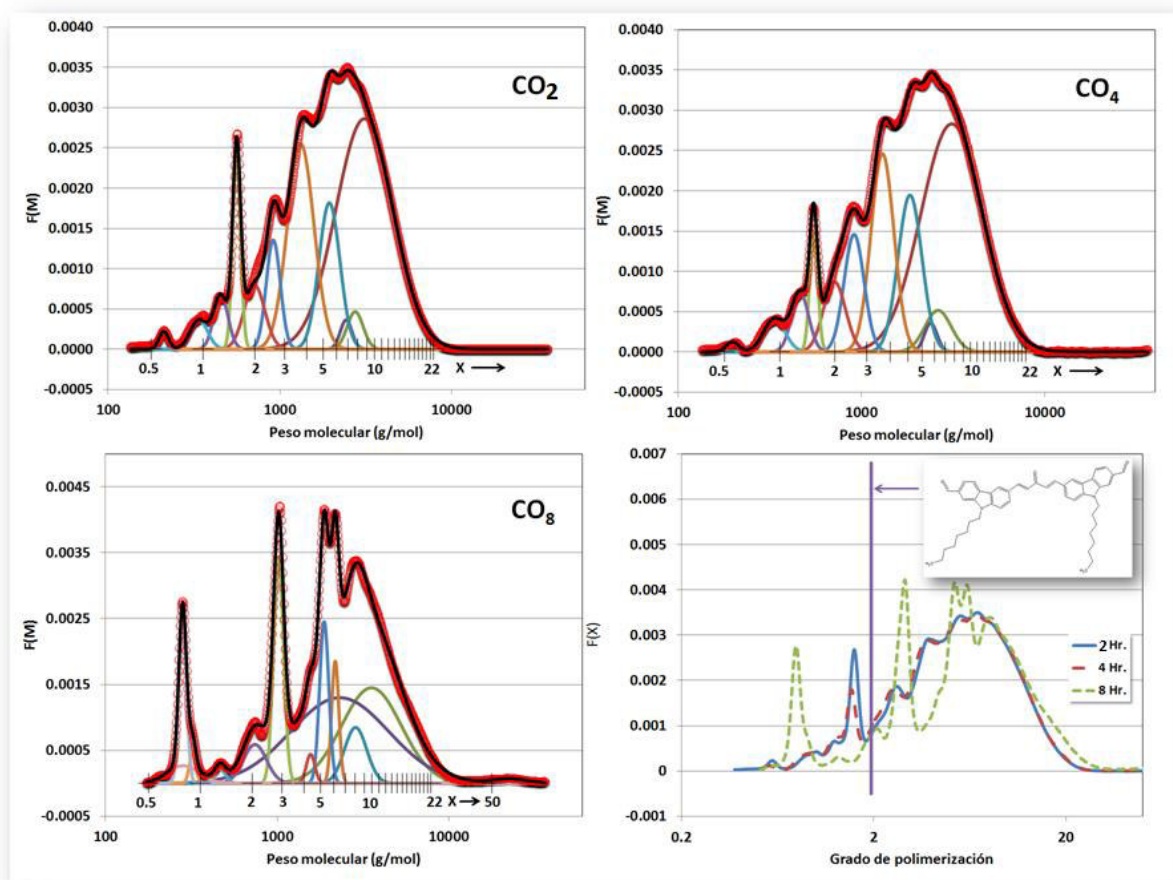


Figura 55.- Curvas de GPC normalizadas de las muestra CO_1 , CO_4 y CO_8 . En cada gráfica los círculos rojos son los datos experimentales y la línea negra es la curva calculada a partir de los picos obtenidos por deconvolución. Abajo a la derecha el conjunto de gráficas expresadas en grado de polimerización.

Tabla 31.- Pesos moleculares (g/mol), grado de polimerización, polidispersidad y fracción peso de los polímeros CO y diferentes tiempos de reacción. T representa los datos para la curva total sin deconvolucionar.

Pico No.	Mn			Mw			Xn			MWD			φ		
	CO ₂	CO ₄	CO ₈	CO ₂	CO ₄	CO ₈	CO ₂	CO ₄	CO ₈	CO ₂	CO ₄	CO ₈	CO ₂	CO ₄	CO ₈
1			22,993			23,987			64.32			1.04			0.01
2			3,851			4,502			10.77			1.17			0.24
3	3,358	3,354	2,905	3,882	3,883	2,961	9.39	9.38	8.13	1.16	1.16	1.02	0.46	0.46	0.05
4	2,771	2,658	2,882	2,795	2,724	4,414	7.75	7.44	8.06	1.01	1.02	1.53	0.02	0.04	0.36
5	2,448	2,398	2,190	2,456	2,405	2,187	6.85	6.71	6.13	1.00	1.00	1.00	0.01	0.01	0.04
6	1,969	1,863	1,889	2,003	1,899	1,890	5.51	5.21	5.28	1.02	1.02	1.00	0.11	0.12	0.06
7	1,347	1,317	1,573	1,387	1,341	1,573	3.77	3.68	4.40	1.03	1.02	1.00	0.19	0.15	0.01
8	923	920	1,025	928	931	1,026	2.58	2.57	2.87	1.01	1.01	1.00	0.05	0.08	0.10
9	720	720	754	732	732	769	2.01	2.01	2.11	1.02	1.02	1.02	0.05	0.05	0.04
10	562	550	469	562	550	470	1.57	1.54	1.31	1.00	1.00	1.00	0.05	0.03	0.01
11	457	466	323	460	470	322	1.28	1.30	0.90	1.01	1.01	1.00	0.03	0.03	0.01
12	341	338	292	345	343	304	0.95	0.95	0.82	1.01	1.01	1.04	0.02	0.02	0.02
13	212	199	283	212	199	283	0.59	0.56	0.79	1.00	1.00	1.00	0.01	0.00	0.05
T	2,244	2,242	2,649	3,183	3,182	5,046	6.28	6.27	7.41	1.42	1.42	1.90	1.00	1.00	1.00

Los espectros de ¹H NMR (Fig. 56) muestran señales ancas coincidentes con los corrimientos esperados (Fig. 43) solamente con las señales a δ ≈ 3.6 que no fue posibles asignar.

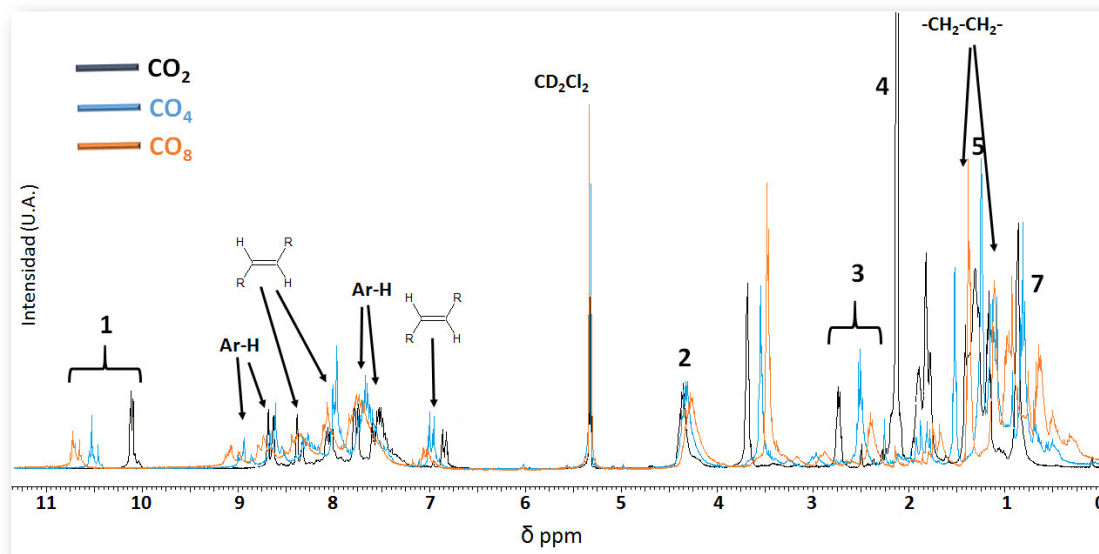


Figura 56.- Espectros de ^1H NMR de los oligómeros o polímero derivados del carboxialdehído con cadenas laterales de octilo para tiempos de reacción de 2,4 y 8 horas (se indica en la figura).

Los productos de las condensaciones Claisen Schmidt son compuestos cuyas estructuras puede decirse que son las cetonas conjugadas que se esperan, pero con relativamente bajos grados de polimerización, ($4 \leq X_n \leq 12$) y en los que el derivado con sustituyentes laterales más pequeños alcanzó mayores pesos moleculares (figura 57). De nuevo explicar este comportamiento implica hacer un estudio más detallado de la solubilidad de los compuestos en función de la longitud de los sustituyentes.

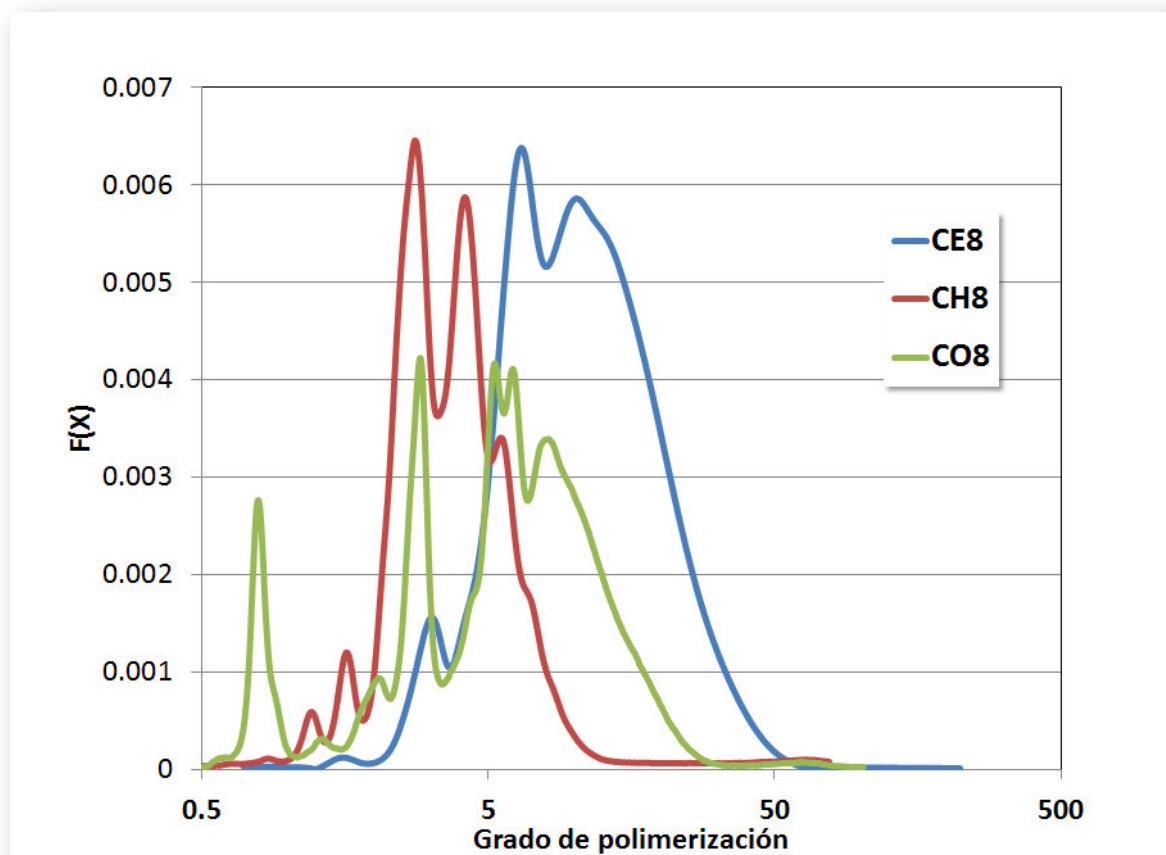


Figura 57.- Cromatogramas de permeación en gel de los tres productos de condensación derivados del carbazol con tiempos de reacción de 8 horas.

6.3.3.4.- *Apuntes finales sobre la polimerización*

En general se puede decir que en todos los productos de condensación Claisen –Schmidt se obtuvieron macromoléculas con grados de polimerización entre 3 y 23, los cromatogramas de permeación en gel muestran una multimodalidad con fracciones de polidispersidad cercana a la unidad, lo que revela un mecanismo típico de una reacción de polimerización por condensación donde cualquier par de especies presentes puede reaccionar entre sí para formar moléculas de mayor tamaño.

Si se grafican los datos de grado de polimerización de todas las muestras en función del tiempo (Fig. 58), se observa un comportamiento general que indica que rápidamente se forman especies de “alto” peso molecular y a excepción del derivado FH, prácticamente permanecen constantes.

Considerando los relativamente bajos grados de polimerización y la cinética mostrada en la Fig. 58, es posible que además de los factores relacionados al mecanismo de condensación Claisen –Schmidt como el catalizador, el pH y la polaridad del disolvente, la solubilidad de los productos de condensación al incrementar el peso molecular es un factor que debe ser considerado.

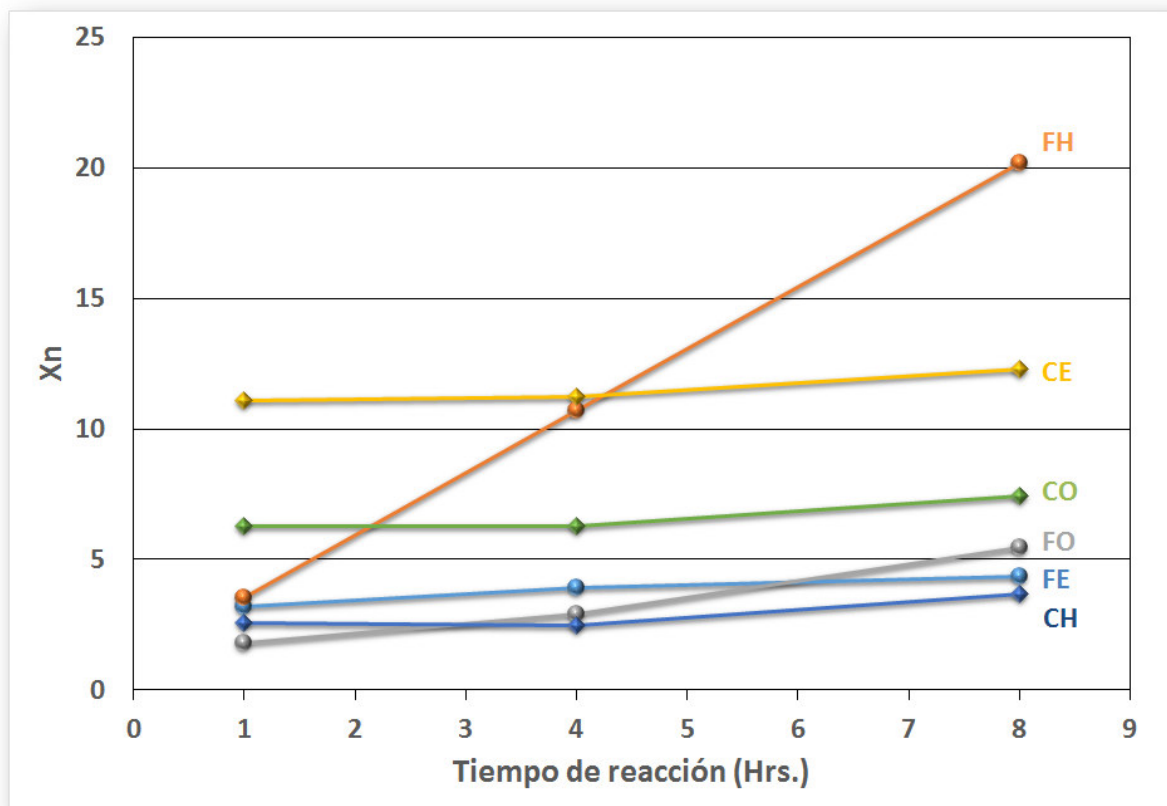


Figura 58.- Grados de polimerización en función del tiempo para los diferentes oligómeros obtenidos.

6.4.- Modificación de Wittig

Los productos de modificación química mediante la reacción de Wittig de los oligómeros de Claisen –Schmidt se caracterizaron exclusivamente mediante ^1H NMR, observando en forma general como principal indicativo la disminución de la señal con corrimiento a $\delta \approx 10$ ppm correspondiente a los carbonilos de los

aldehídos terminales, apreciándose también en todos los casos, un corrimiento de unas décimas de ppm a campo bajo de los protones sobre los dobles enlaces, efecto producido al cambiar el oxígeno cetónico por el carbono SP₂ con sustituyentes aromáticos ya sea fluorenilo o bencilo.

6.4.1.- Derivados con fluoreno en la cadena principal

La figura 59 muestra la estructura química que se utilizó para auxiliar en la asignación de señales de los tres Poli-(9,9-alkil-2-[3-oxo-4-metilpenta-1,4-dien-1-il]-9*H*-fluoreno), (FE, FH y FO), modificados por Wittig con la sal del alkil fluoreno (FEWF, FHWF y FOWF), en la figura 60 se presenta el correspondiente espectro ¹H NMR predicho por el software ACD/ChemSketch V4.55 (a) y los resultados experimentales. Observándose que es posible identificar todas las señales esperadas y que solo para el producto FOWF se identifican protones sobre carbonílicos aldehídicos, indicando que algunas unidades terminales no reaccionaron. Es conocido que la reacción de Wittig produce principalmente isómeros cis (o isómeros Z), y cuando se desea obtener el isómero trans (isómero E) generalmente es necesario efectuar la modificación de Schlosser, consistente en un tratamiento con fenil litio y posteriormente con ácido clorhídrico⁵¹. Aunque en los espectros ¹H NMR es difícil concluir terminantemente el carácter cis o trans de los dobles enlaces carbono-carbono formados, la presencia de las señales a campos menores a las 7 ppm son indicativos de la formación de dobles enlaces cis, la presencia de dobles enlaces trans mostrarían señales a campos de aproximadamente a $\delta = 7.17$ ppm, los cuales se pueden confundir con las señales de algunos protones aromáticos de los grupos fluoreno introducidos con la misma reacción de Wittig, de tal forma que solo es posible decir que la evidencia experimental sugiere la presencia de dobles enlaces cis, sin descartar la posible presencia isómeros trans.

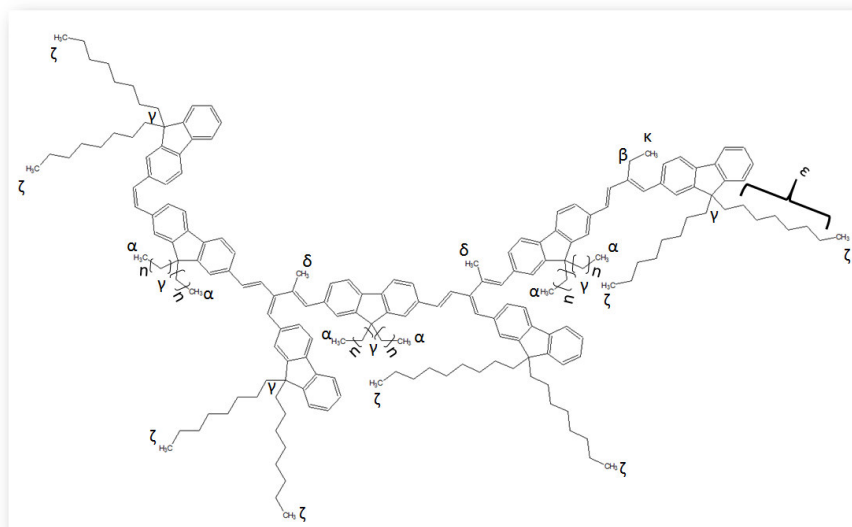


Figura 59.- Estructura molecular utilizada como referencia para la predicción de los espectros ¹H NMR de los productos: FEWF (n = 1), FHWF (n = 5) y FOWF (n = 7).

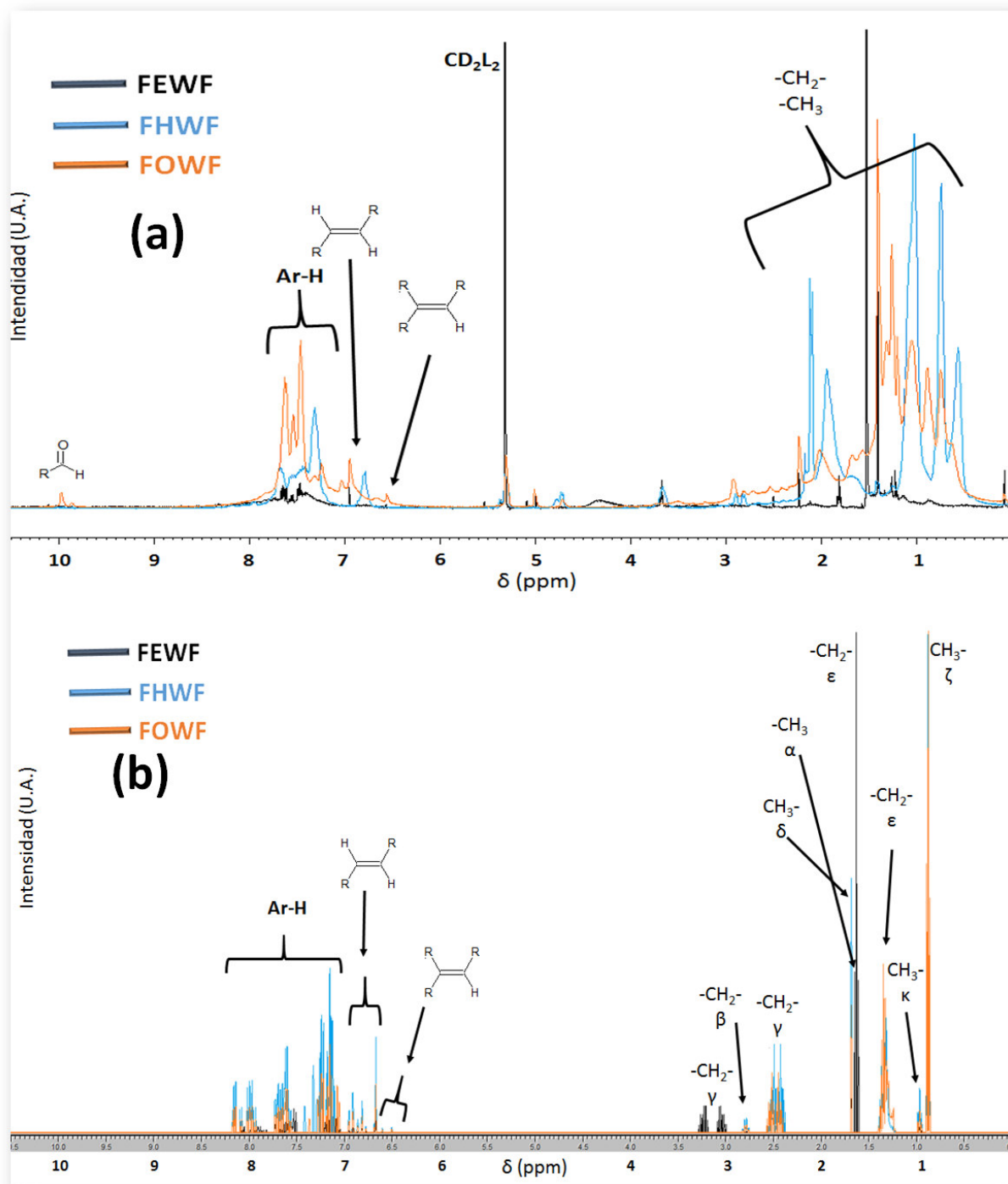


Figura 60.- a) Espectros ¹H NMR predichos para la estructuras de la fig. 59 y b) espectros ¹H NMR experimentales para los productos FEWF, FHWF y FOWF.

De la misma forma, para los polímeros de Claisen – Schmidt (FE, FH y FO), modificados por Wittig pero con el radical naftilo (FEWN, FHWN y FOWN), en la figura 61 se muestra la estructura molecular tomada como modelo para auxiliarse en

la asignación de señales, en la figura 62 se muestran los espectros predichos y en la 63 los experimentales correspondientes.

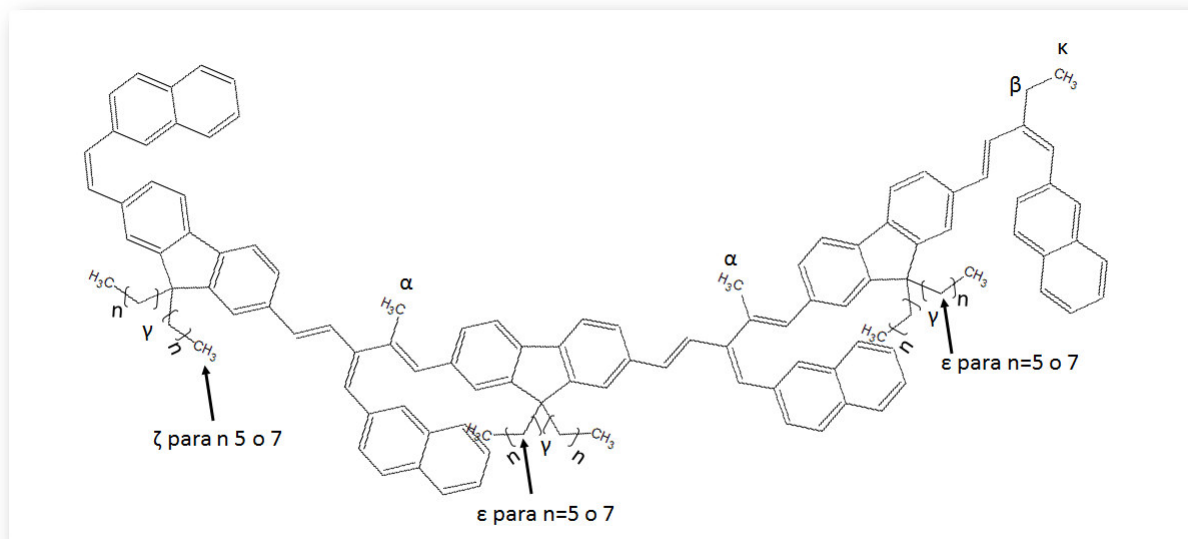


Figura 61.- Estructura molecular utilizada como referencia para la predicción de los espectros ^1H NMR de los productos: FEWN ($n = 1$), FHWN ($n = 5$) y FOWN ($n = 7$).

En estas figuras se aprecia de nuevo una buena coincidencia entre los corrimientos de las señales esperadas y a diferencia del caso anterior, la señal de los protones sobre los carbonilos aldehídicos, en los tres casos es muy débil, indicando que casi todos los carbonilos terminales reaccionaron con el iluro. Las mismas observaciones que para los polímeros modificados con la sal de iluro del fluoreno, aquí también podemos suponer que la mayor parte de los dobles enlaces formados tienen la configuración trans.

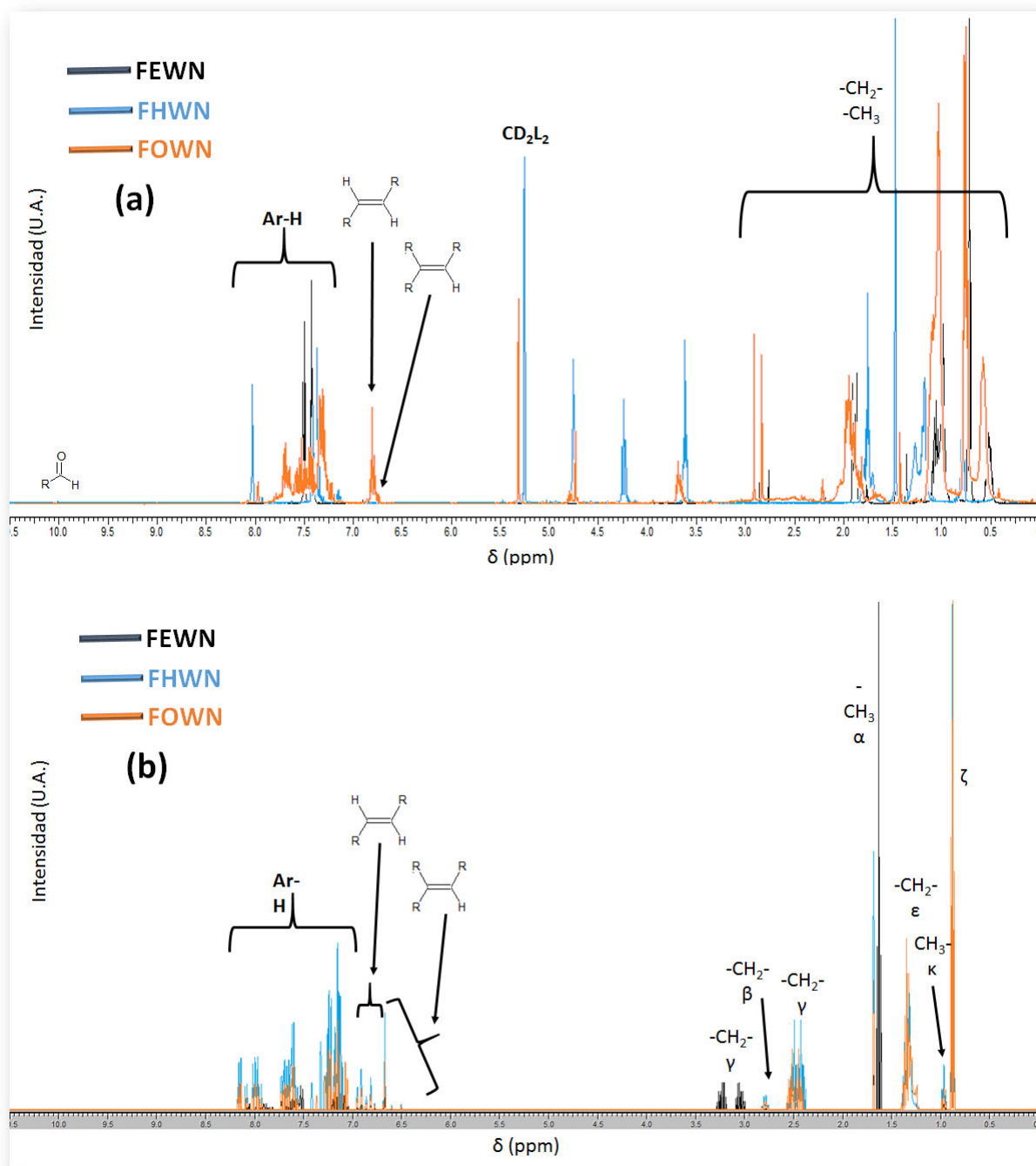


Figura 62.- a) Espectros ¹H NMR predichos para la estructuras de la fig. 61 y b) espectros ¹H NMR experimentales para los productos FEWN, FHWN y FOWN.

6.4.2.- Derivados con carbazol en la cadena principal

En las figuras 63 y 64 se muestran la estructura molecular modelo y los espectros predichos y los experimentales respectivamente, de los Poli-(9-alkil-3-[3-oxo-4-metilpenta-1,4-dien-1-il]-9H-carbazol) modificados por Wittig con el

iluro derivado del 9,9-alkil-2-[3-oxo-4-metilpenta-1,4-dien-1-il]-9*H*-fluoreno, esto es los derivados CEWF, CHWF y COWF.

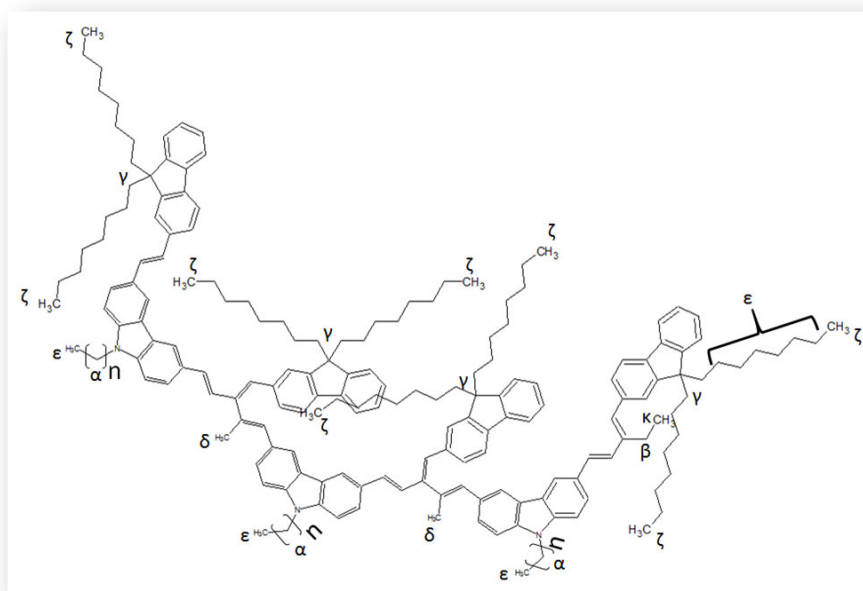


Figura 63.- Estructura molecular utilizada como referencia para la predicción de los espectros 1H NMR de los productos: CEWF ($n = 1$), CHWF ($n = 5$) y COWF ($n = 7$).

En los espectros 1H NMR de los productos, se encuentra que los oligómeros CEWN y CHWN presentan una señal de protones aldehídicos muy significativa, indicando que hay una buena cantidad de unidades estructurales terminales que no reaccionaron.

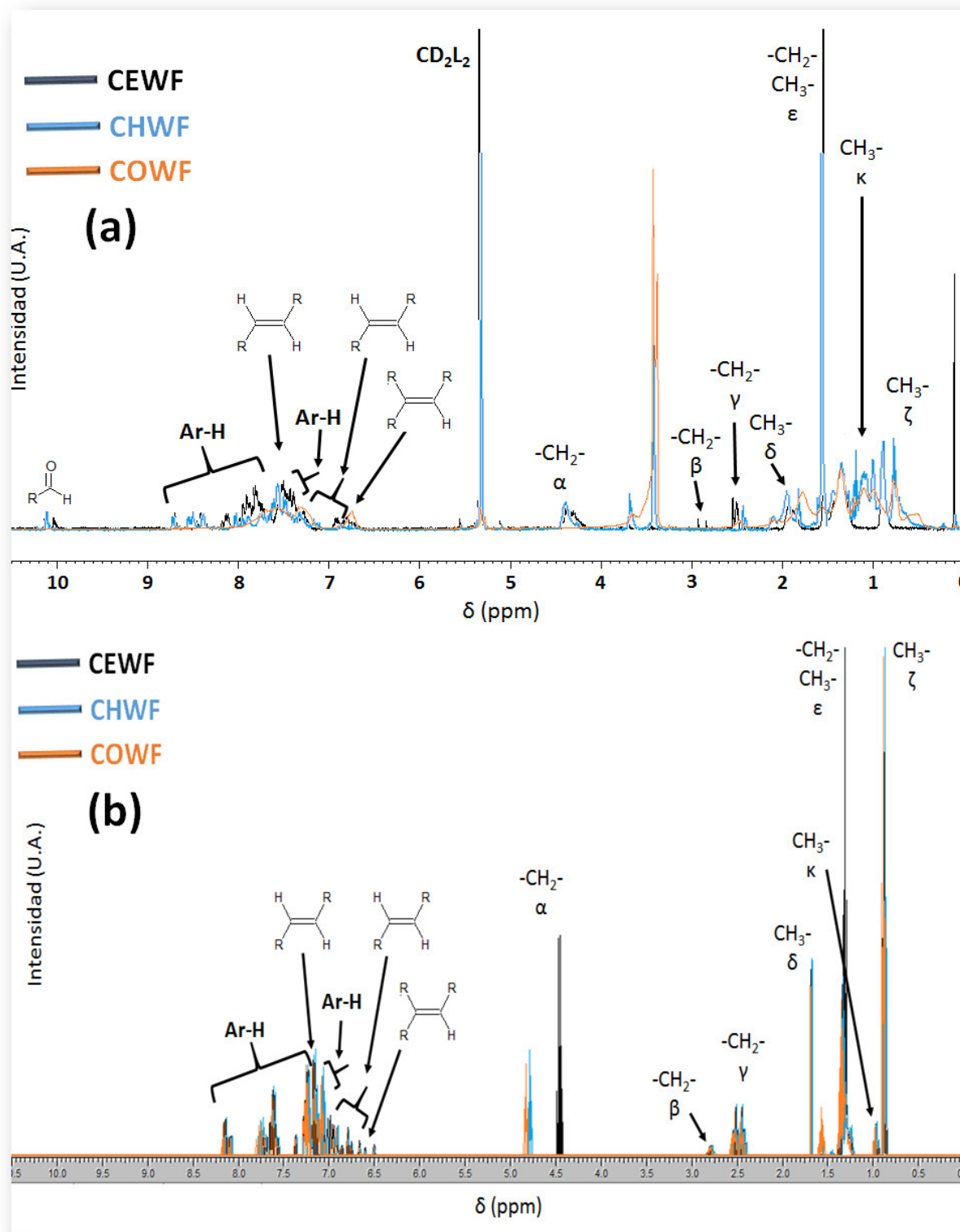


Figura 64.- a) Espectros ¹H NMR predichos para la estructuras de la fig. 63 y b) espectros ¹H NMR experimentales para los productos CEWF, CHWF y COWF.

Como se puede apreciar en las figuras 65 y 66, también los análisis ^1H NMR de los productos de la reacción de Wittig de los oligómeros CE, CH y CO que se hizo reaccionar con la sal de iluro de naftilo, tienen buena coincidencia con los predichos por el software utilizado, y además coincide en la ausencia de grupos aldehídos con los derivados de los polímeros de Claisen –Schmidt FE, FH y FO también con radical naftilo.

Aunque la estructura mostrada en la figura 63 se muestran los dobles enlace formados sobre los carbonilos de las terminales de cadena en trans, se acuerdo a lo esperado según la estereoquímica de la reacción de Wittig esperamos que sean trans, sin embargo ya que la señal que permitiría asegurar la presencia o no de isómeros trans se encuentra a aproximadamente $\delta = 7.17$ ppm, esta es difícil de distinguir de las señales correspondientes a los anillos aromáticos, impidiendo llegar a una conclusión definitiva.

De los resultados de esta caracterización se puede afirmar que las reacciones de Wittig sí se llevaron a cabo, no se puede definir el grado de conversión, pudiendo haber algunos grupos funcionales cetónicos sin reaccionar, sabiendo además que los polímeros Poli-(9-alkuil-3-[3-(2-naftiliden)-4-metilpenta-1,4-dien-1-il]-9*H*-carbazol) y Poli-(9,9-alkuil-2-[3-(2-naftiliden)-4-metilpenta-1,4-dien-1-il]-9*H*-fluoreno) prácticamente todos los carbonilos de las unidades estructurales terminales fueron sustituidas por dobles enlaces carbono – carbono, mientras que los polímeros Poli-(9,9-alkuil-2-[3-(9,9-dihexil-2-fluoreniliden)-4-metilpenta-1,4-dien-1-il]-9*H*-fluoreno) y Poli-(9-alkuil-2-[3-(9,9-dihexil-2-fluoreniliden)-4-metilpenta-1,4-dien-1-il]-9*H*-fluoreno) no muestran señales características del grupo carbonilo, es decir, todos los carbonilos fueron modificados por los grupos laterales fluorilo.

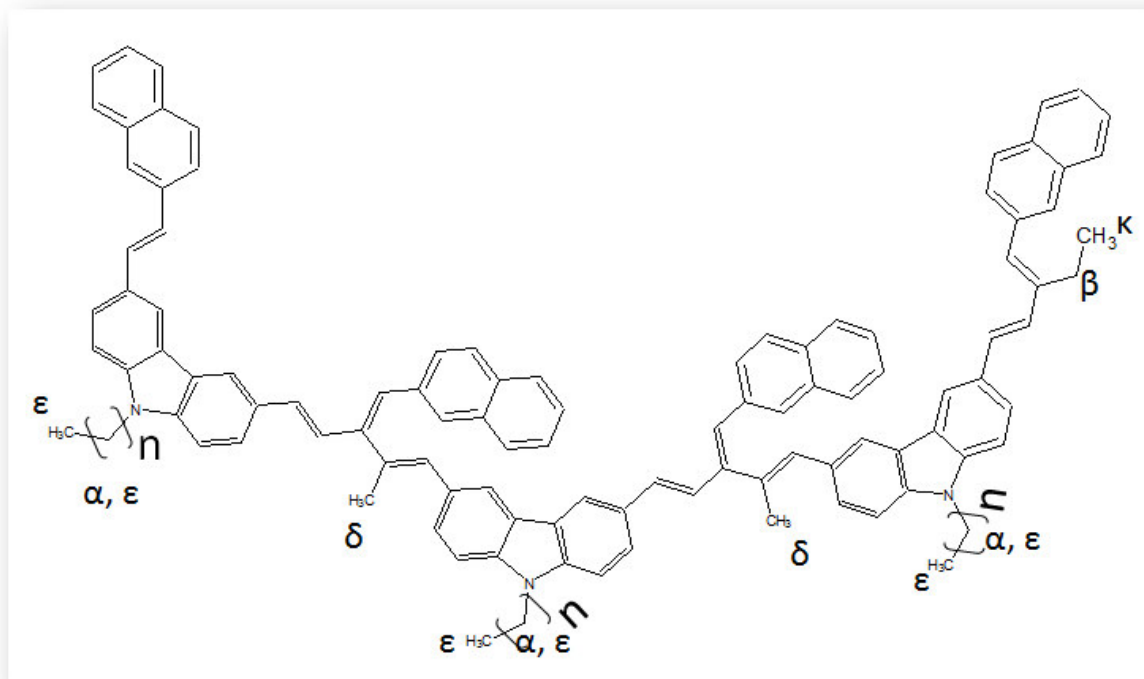


Figura 65.- Estructura molecular utilizada como referencia para la predicción de los espectros ^1H NMR de los productos: CEWN ($n = 1$), CHWN ($n = 5$) y COWN ($n = 7$).

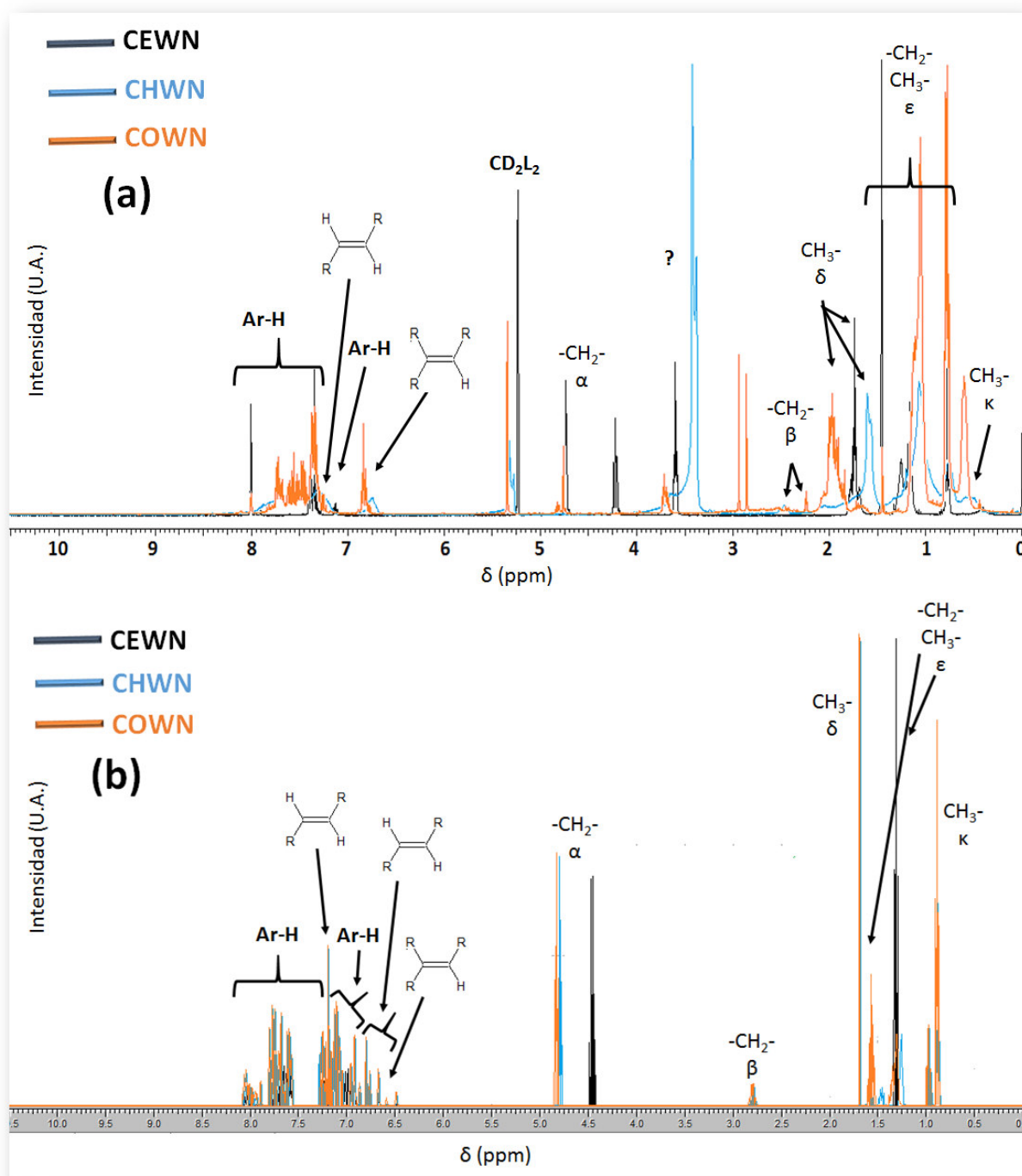


Figura 66.- a) Espectros ^1H NMR predichos para la estructuras de la fig. 65 y b) espectros ^1H NMR experimentales para los productos CEWN, CHWN y COWN.

6.5.- Propiedades ópticas

6.5.1.- Espectroscopia de ultravioleta

6.5.1.1.- Poli-(9,9-dialquil-2-[3-oxo-4-metilpenta-1,4-dien-1-il]-9H-fluoreno)´s

En la figura 67 se reportan los 3 espectros de ultravioleta correspondientes a las muestras FH1, FH4 y FH8, los espectros correspondientes a las muestras FE y FO se reportan en el anexo A. En estas gráficas se puede apreciar que todos tienen una sola banda cuya longitud de onda del máximo se encuentra a $\lambda = 312$ nm, esta posición del máximo fue constante en relación al tiempo de reacción para cada caso (FE, FH y FO), y tuvo un incremento con la longitud de cadena lateral de $\lambda=310$ nm para las muestras FE hasta $\lambda=314$ nm para las muestras FO. También, considerando que todas las muestras se corrieron en disolución con una concentración 5 mg/ml, en todos los casos se observa un incremento en la absorbancia del máximo cuando incrementa el tiempo de reacción.

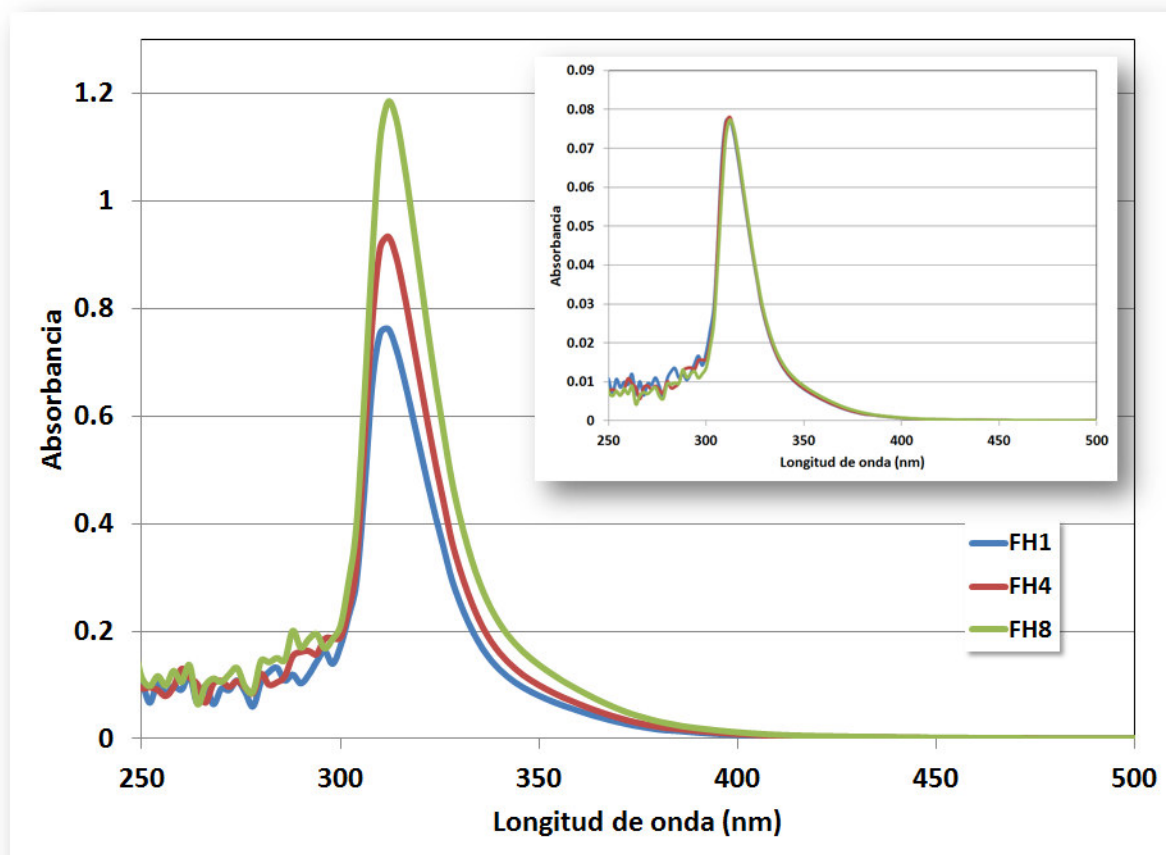


Figura 67.- Espectros U.V.-vis. de los productos: FH en función del tiempo de reacción incluyendo en el inserto las curvas normalizadas a áreas iguales.

Analizando más detenidamente los espectros, se construyó la tabla 32, donde se encuentra que existe un ligero corrimiento hacia el rojo al incrementar la longitud de la cadena lateral, solo que es muy pequeño, (2 a 4 nm). Este comportamiento se puede explicar, (ver. Sección 6.1 de modelado molecular), si consideramos que en todos los casos hay un incremento en el grado de polimerización con el tiempo de reacción, lo que implicaría un aumento en el grado de conjugación y por ende un corrimiento al rojo con aumento en la absorbancia máxima, aunque se observan ciertas inconsistencias, principalmente porque como se vio en la sección de pesos moleculares, los productos FO alcanzan menores pesos moleculares que los productos FH y FO.

Tabla 32.- Máximos de absorción de los productos FE, FH y FO en función del tiempo de reacción y anchos de banda prohibida (E_g óptico).

Muestra	FE			FH			FO		
	2	4	8	2	4	8	2	4	8
λ_{\max} (nm)	310	310	310	312	312	312	312	314	314
A_{\max}	0.45	0.55	0.66	0.76	0.93	1.18	1.42	1.73	2.02
E_g (eV)	3.78	3.78	3.78	3.76	3.76	3.76	3.74	3.75	3.75

El ancho de banda prohibida (óptica) se determinó utilizando la relación entre la absorbancia al cuadrado y la longitud de onda expresada en eV^{48} , (Figura 68), encontrando que la magnitud de E_g está en todos los casos entre 3.74 y 3.78 eV, observándose que repite la inconsistencia en el sentido de que los compuestos FO tienen una E_g menor cuando tiene un bajo grado de polimerización. Esto se explica mediante la separación de bandas de conducción y de valencia, debido a que si el grado de conjugación efectiva sufre algún cambio, de igual manera habrá cambios en la diferencia energética E_g .

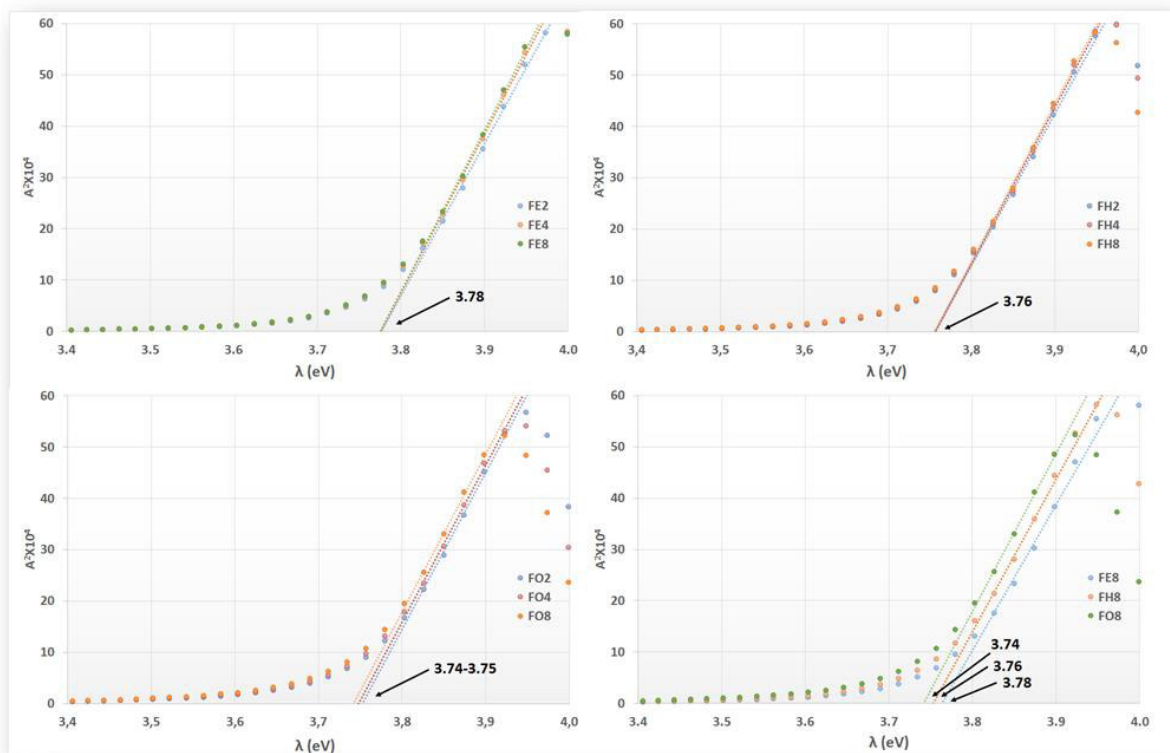


Figura 68.- Gráficas para el cálculo de E_g de los oligómeros: a) FE, b) FH, c) FO en función del tiempo de reacción y d) comparación entre los oligómeros con 8 horas de reacción.

6.5.1.2.- Poli-(9-alkil-3-[3-oxo-4-metilpenta-1,4-dien-1-il]-9H-carbazol) es

En la figura 69 se muestra a manera de ejemplo los espectros de U.V.-vis. de los compuestos CH, reportando en el anexo A el resto de los polímeros derivados del carbazol, la figura 70 muestra el cálculo de los valores de E_g y los resultados se resumen en la tabla 33. Aquí se observa el mismo comportamiento que para los derivados del fluoreno, un incremento despreciable en la longitud de onda de los máximos al incrementar el tiempo de reacción (variación de 1 nm) y un aumento apreciable en el máximo de absorbancia tanto con el tiempo como al incrementar la longitud de la cadena lateral. La E_g es la misma independientemente del tiempo de reacción y de la longitud de las cadenas laterales.

Tabla 33.- Máximos de absorción de los productos CE, CH y CO en función del tiempo de reacción y anchos de banda prohibida (E_g óptico).

Muestra	CE			CH			CO		
Tiempo (Hr)	2	4	8	2	4	8	2	4	8
λ_{max} (nm)	291	292	292	292	293	293	294	294	294
A_{max}	0.19	0.24	0.29	0.37	0.47	0.59	0.92	1.15	1.14
E_g (eV)	3.82	3.82	3.82	3.82	3.82	3.82	3.82	3.82	3.82

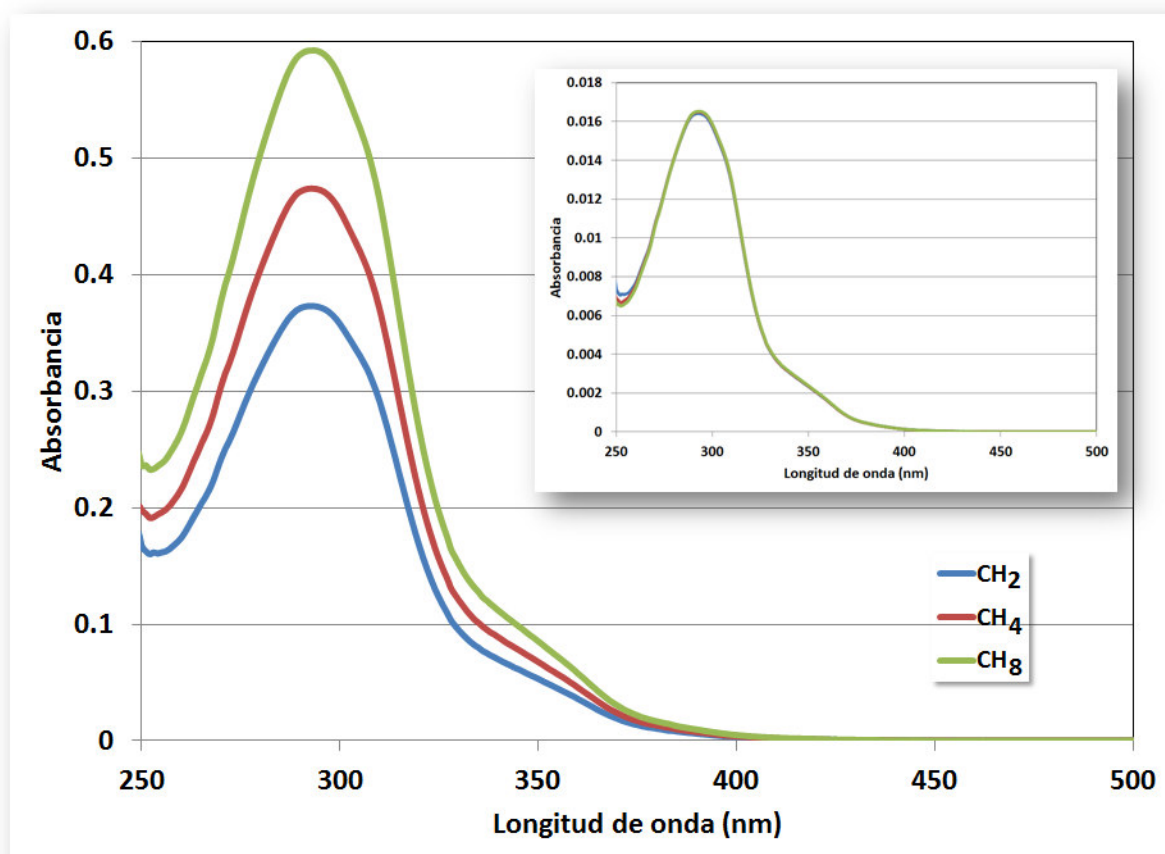


Figura 69.- Espectros U.V.-vis. de los oligómeros: CH en función del tiempo de reacción incluyendo en el inserto las curvas normalizadas a áreas iguales.

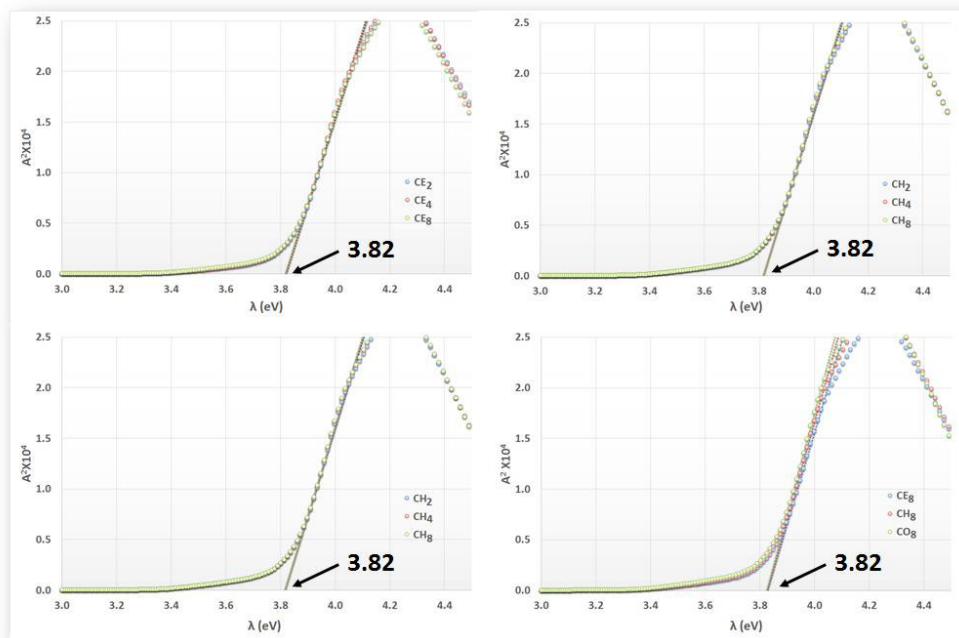


Figura 70.- Gráficas para el cálculo de E_g de los oligómeros: a) CE, b) CH, c) CO en función del tiempo de reacción y d) comparación entre los oligómeros con 8 horas de reacción.

6.5.1.3.-Poli-(9,9-dialquil-2-[3-oxo-4-metilpenta-1,4-dien-1-il]-9H fluoreno)´s modificados mediante la reacción de Wittig.

En relación con los oligómeros antes de la modificación de Wittig (Tabla 34), los espectros U.V.-vis. de oligómeros (Tabla 32, Fig 71) muestran en general un corrimiento substancial hacia el rojo de 82, 120 y 144 nm al pasar de una longitud de cadena lateral de 2, 6 y 8 respectivamente cuando el grupo aromático del modificador es el naftilo, lo que puede indicar una efectiva sustitución de los carbonilos. Este efecto se traduce en el E_g disminuyéndolo desde el orden de 3.7 eV hasta valores alrededor de 2.12. Sin embargo, contrario a lo esperado, y considerando que la concentración de las muestras siempre fue de 5 mg/ml, la absorbancia del máximo se ve disminuida considerablemente, esta observación es difícil de explicar, ya que se esperaría un mayor coeficiente de absortividad del compuesto donde se ha eliminado el grupo carbonilo. El comportamiento anterior se atribuye a que los grupos

cromóforos suelen tener diferente comportamiento dependiendo del ambiente electrónico en el que se encuentren.

Cuando el sustituyente es el derivado del grupo aromático fluoreno (comparar con tabla 34), el incremento en el máximo y disminución E_g es mucho más modesto, no se nota un abatimiento apreciable en la absorbancia del máximo e inclusive los desplazamientos hacia el rojo con la longitud de cadena lateral son también más pequeños.

Podemos elucubrar que la reacción de no se ocurre sobre todos los carbonilos del polímero (Cetónicos y aldehídicos), quedando así un copolímero con unidades estructurales modificadas y otras sin modificar. Si se considera que el compuesto modificado con 2-(2-9,9-dihexil-9*H*-fluorenil)-1-(trifenilfosfonio) (XIX) presentan un impedimento estérico mucho mayor que los derivados del naftilo (XVIII), estaríamos agregando las variables de: naturaleza del polímero, longitud efectiva de conjugación y otras instrumentales como la pureza, la variable del grado de conversión de la reacción de Wittig, y considerar que este grado de conversión puede ser menor en el derivado flurenilo como reactivo de Wittig que con el derivado del naftilo, debido al impedimento estérico.

Tabla 34.- Máximos de absorción de los productos FE, FH y FO modificados por Wittig con etanuro de 2-(2-naftil)-1-(trifenilfosfonio) (XVIII) y etanuro de 2-(2-9,9-dihexil-9*H*-fluorenil)-1-(trifenilfosfonio) (XIX) así como los anchos de banda prohibida (E_g óptico).

Muestra	Modificación con XVIII			Modificación con XIX		
	FEWN	FHWN	FOWN	FEWF	FHWF	FOWF
λ_{max} (nm)	392	432	458	322	327	332
A_{max}	0.23	0.19	0.11	0.34	1.17	2.12
E_g (eV)	2.24	2.32	2.6	3.35	3.38	3.41

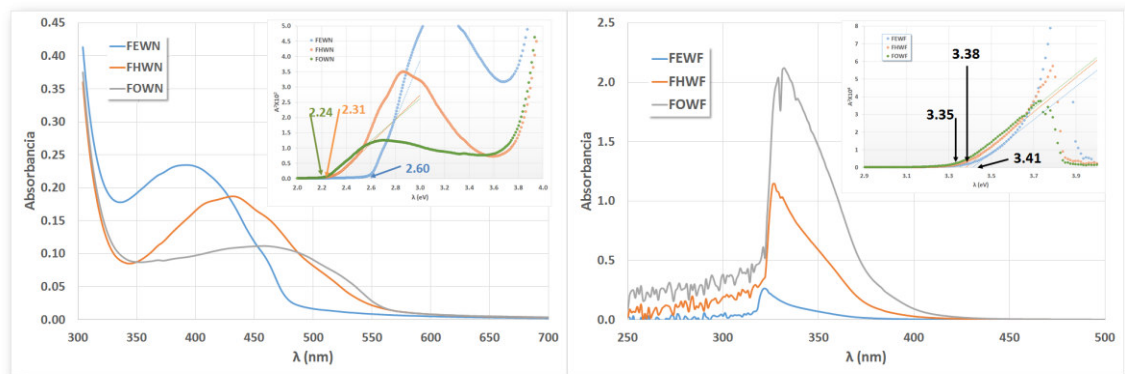


Figura 71.- Espectros de U.V.-vis de los productos de condensación Claisen- Schmidt derivados del fluoreno y modificados por Wittig usando XVIII y XIX, incluyendo en los insertos los cálculos de Eg.

Al comparar los espectros U.V.-vis. de los polímeros Claisen - Schmidt con el grupo químico carbazol en la cadena principal (Tabla 33), con los correspondientes modificados por Wittig (Tabla 35, Fig. 72), se observa otra evidencia de la posible presencia de unidades estructurales que no fueron modificadas por la reacción de Wittig, ya que como se aprecia en la figura 72 cuando se modifica con la sal de iluro conteniendo el grupo naftilo, el espectro U.V.-vis. muestra tres máximos que además de indicar posibles impurezas, también podría ser debido a la presencia en cantidades importantes, de unidades estructurales sin modificar.

Tabla 35.- Máximos de absorción de los productos CE, CH y FO modificados por Wittig con etanuro de 2-(2-naftil)-1-(trifenilfosfonio) (XVIII) y etanuro de 2-(2-9,9-dihexil-9H-fluorenil)-1-(trifenilfosfonio) (XIX) así como los anchos de banda prohibida (Eg óptico).

Muestra	Modificación con XVIII			Modificación con XIX			
	CEWN	CHWN	COWN	Máximo	CEWF	CHWF	COWF
λ_{max} (nm)	293	312	294	1	228	230	
				h	282	282	-
				2	408	410	
A_{max}	0.47	0.93	1.15	1	0.59	0.85	
				h	0.26	.40	-
				2	0.54	0.87	
E_g (eV)	3.77	3.77	3.8		2.7	2.7	-

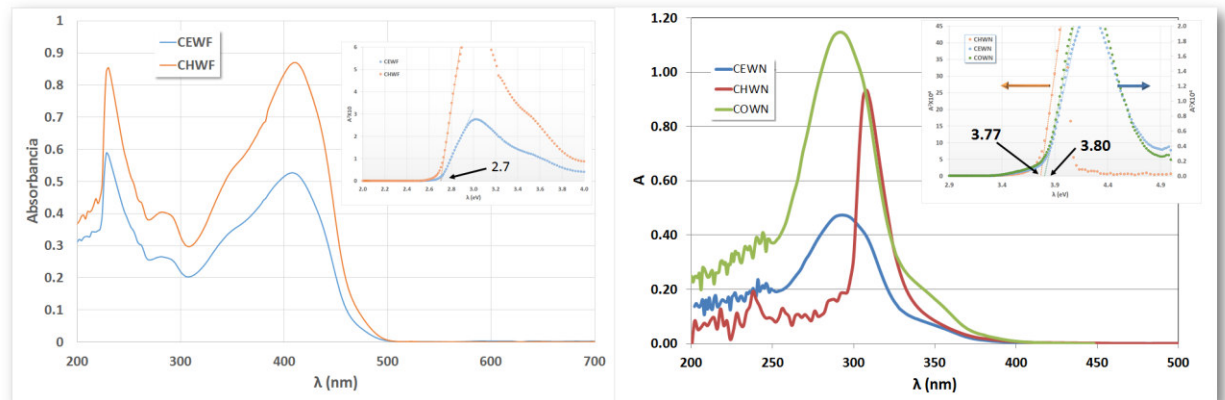


Figura 72.- Espectros de U.V.-vis de los productos de condensación Claisen- Schmidt derivados del carbazol y modificados por Wittig usando XVIII y XIX, incluyendo en los insertos los cálculos de Eg.

Al comparar los espectros de los derivados del carbazol modificados por Wittig con la sal de iluro conteniendo naftilo (XVIII), (Fig. 72) con los oligómeros Claisen - Schmidt correspondientes (Fig. 69), se encuentra que los oligómeros CE_8 y CO_8 no sufrieron modificaciones, esto se puede apreciar si se presentan los espectros U.V.-vis. de los productos CE_8 , $CEWN$, CO_8 y $COWN$ normalizados (Figura 73). Esta observación es inconsistente con los espectros 1H NMR, donde, en los oligómeros modificados no se encontraron señales de los protones aldehídicos, indicando que cuando menos las unidades estructurales terminales sí se modificaron por Wittig. Las señales de 1H NMR de los protones sobre el doble enlace $C=C$ recién formado y los protones aromáticos es difícil asignarlos con precisión como para distinguir la presencia de los nuevos grupos aromáticos y el doble enlace.

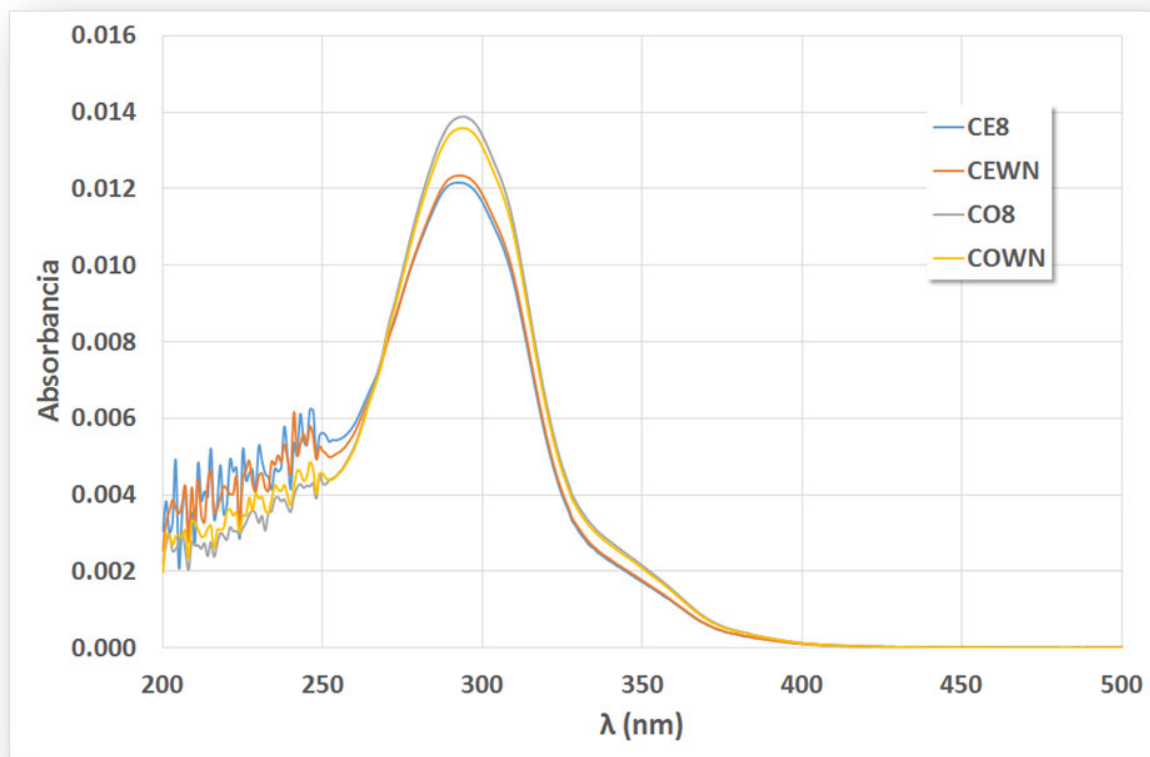


Figura 73.- Espectros U.V.-vis normalizados de las muestras CE8, CEWN, CO8 y COWN, mostrando que no hubo cambios significativos entre antes y después de la reacción de Wittig.

6.5.2.- Fluorescencia.

La figura 74 muestran los espectros de fluorescencia en disolución de los productos que mejor se disolvieron en cloroformo, esto es: FO, FOWN, CO y COWF, los que fueron obtenidos excitándolos a las longitudes de onda que produjeron un máximo de emisión. Se puede apreciar que antes de la reacción de Wittig los productos (FO y CO) muestran un diferencia en el máximo de emisión de aproximadamente 27 nm, siendo el oligómero a base de carbazol el que emite a mayor longitud de onda (cerca del verde), mientras que el derivado con fluoreno se encuentra francamente en el azul. Una vez modificados por Wittig la intensidad de la emisión se incrementa considerablemente, aunque no hay un cambio en la longitud de onda de emisión importante.

En particular la muestra FOWN muestra un hombro a mayores longitudes de onda, lo que podría explicarse por varias vías, primero la consideración de que la reacción de Wittig no tiene una conversión completa, dejando así un copolímero con unidades estructurales que mantienen el carbonilo, resultando así en secciones del oligómero que emiten a diferentes longitudes de onda. También puede esperarse que haya suficiente asociación molecular como para que el fenómeno esté relacionado a una réplica vibronica. Para elucidar la causa, por ejemplo mostrar que se debe a resonancia de fonón, habría que hacer un estudio de fluorescencia más detallado, incluyendo por ejemplo el efecto de la temperatura, la concentración y la longitud de onda de excitación.

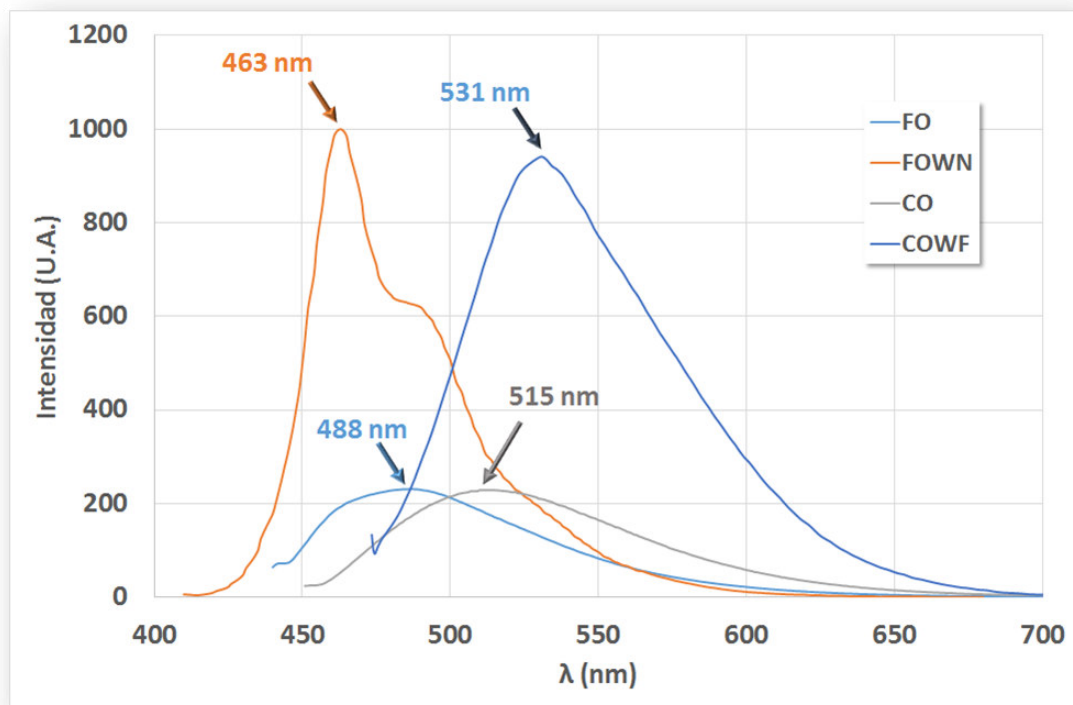


Figura 74. Espectros de fluorescencia de las muestras: FO, FOWN, CO y COWF en disolución de cloroformo.

En la figura 75 se muestra el espectro de fluorescencia de aquellos oligómeros que mejor formaron película, esto es: CH8WN, CH8WF, CH2WF y FHWF, encontrando de nuevo longitudes de onda de emisión entre el azul y el verde, así como hombros (o espaldas) en las muestras CHWN y FHWF, donde es más

fácil suponer que son réplicas vibrónicas, ya que en el estado sólido es mucho más probable que ocurra la asociación molecular requerida. En estas curvas, al comparar los espectros de las muestras CHWF y CH2WF, se puede apreciar como el tiempo de reacción es importante para obtener mayores intensidades y longitudes de onda de emisión

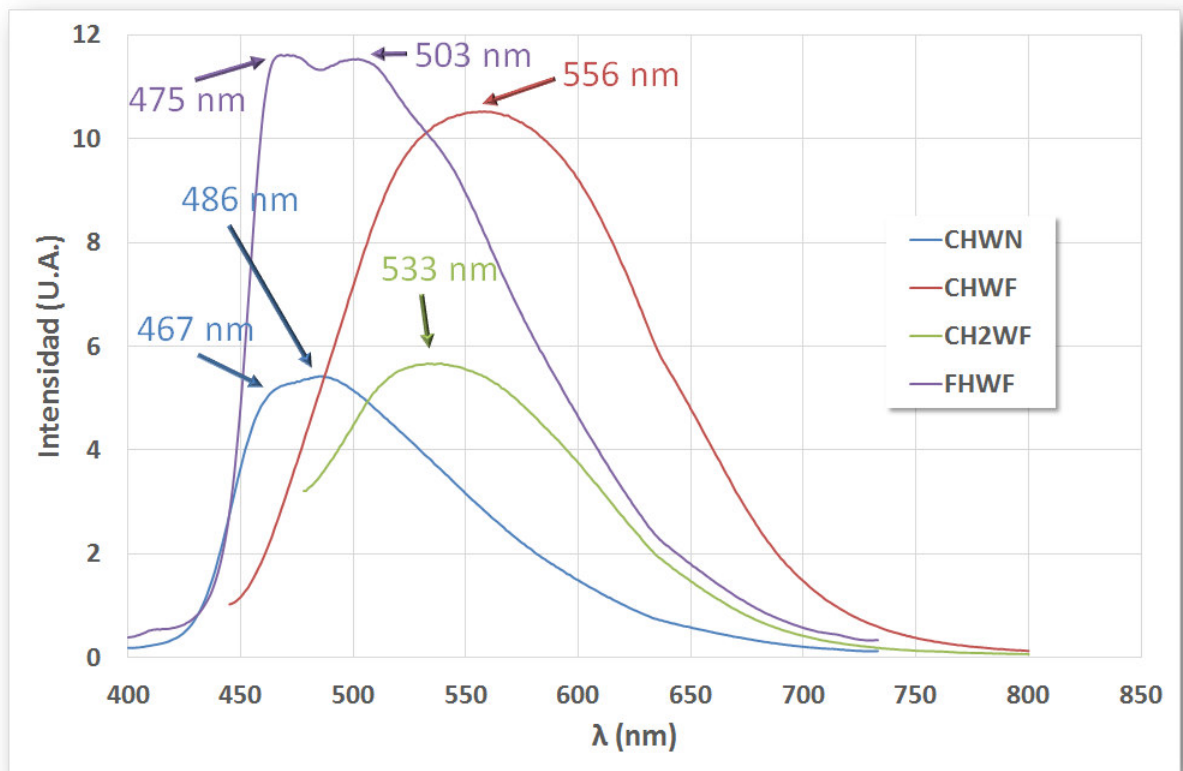


Figura 75. Espectros de fluorescencia de las muestras: CHWN, CH8WF, CH2WF y FHWF en disolución de cloroformo.

6.6.- Conductividad y electroluminiscencia

Se evaluaron las propiedades de conducción y electroluminiscencia con los oligómeros: FH8WF, CH8WF y CH4WF, fundamentalmente porque fueron los que permitieron formar las películas de 100 nm sobre la capa de PEDOT:PPS, y posteriormente la deposición de la película de Ca:Al sin corto circuitos y de suficiente calidad, (en la figura 76 se muestra la arquitectura de los diodos).

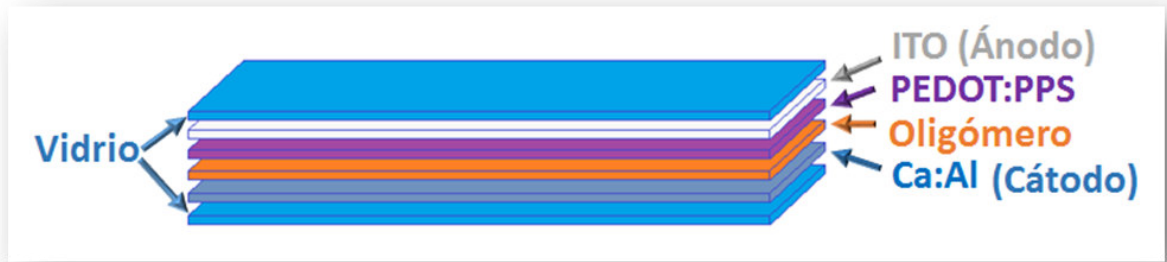


Figura 76.- Arquitectura de los diodos construidos

En las figuras 77 a 79 se reportan las gráficas de luminancia y densidad de corriente contra voltaje (Curvas L-I-V) para cada uno de los tres diodos construidos exitosamente. En ellas se muestra la forma de obtener el dato de luminancia (L) requerido para el cálculo de la eficiencia luminosa (L_e), (Ec. 2) y el rendimiento luminoso (R_e), (Ec. 3).

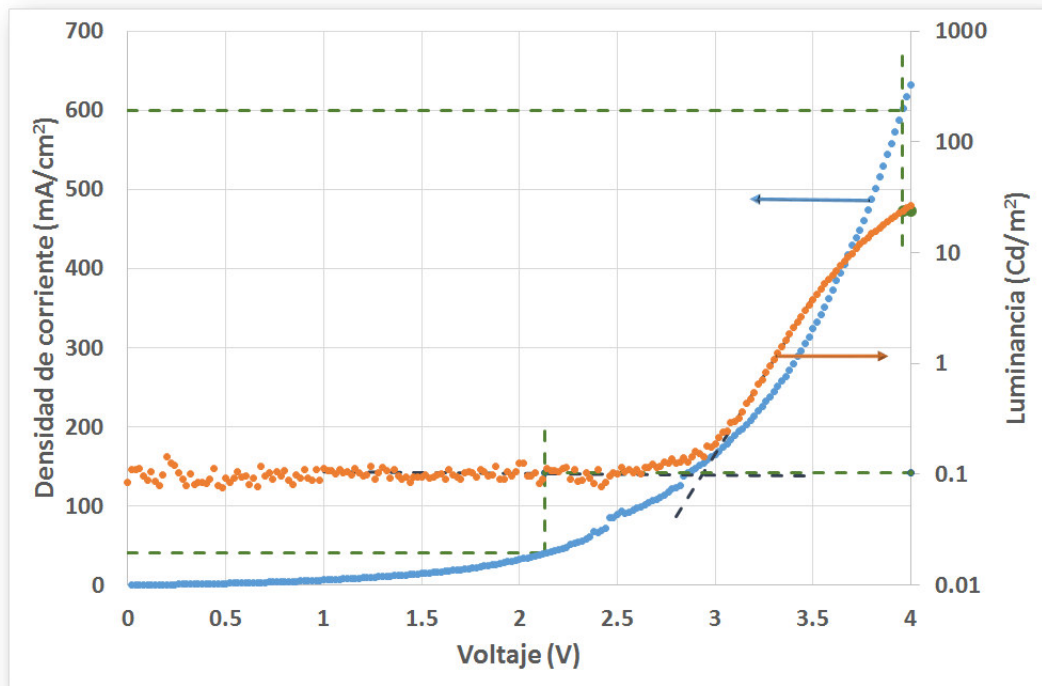


Figura 77.- Curvas L-I-V para el diodo construido utilizando como material activo el FH8WF.

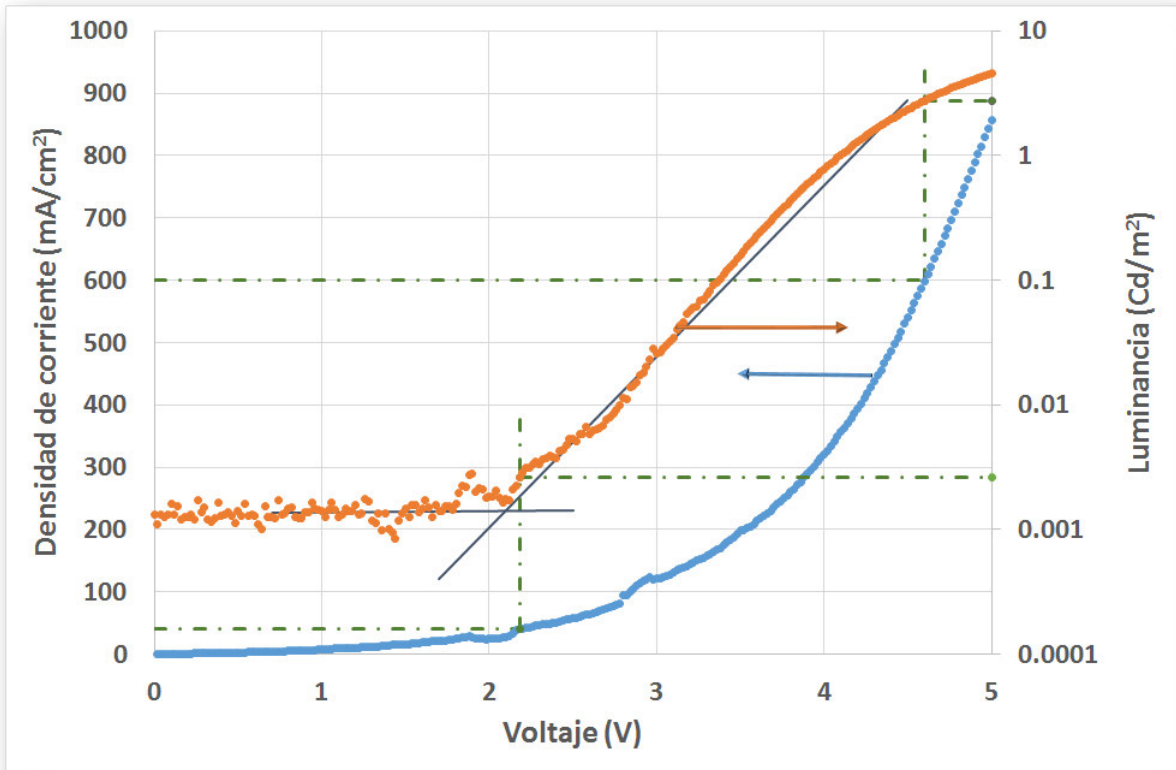


Figura 78.- Curvas L-I-V para el diodo construido utilizando como material activo el CH8WF.

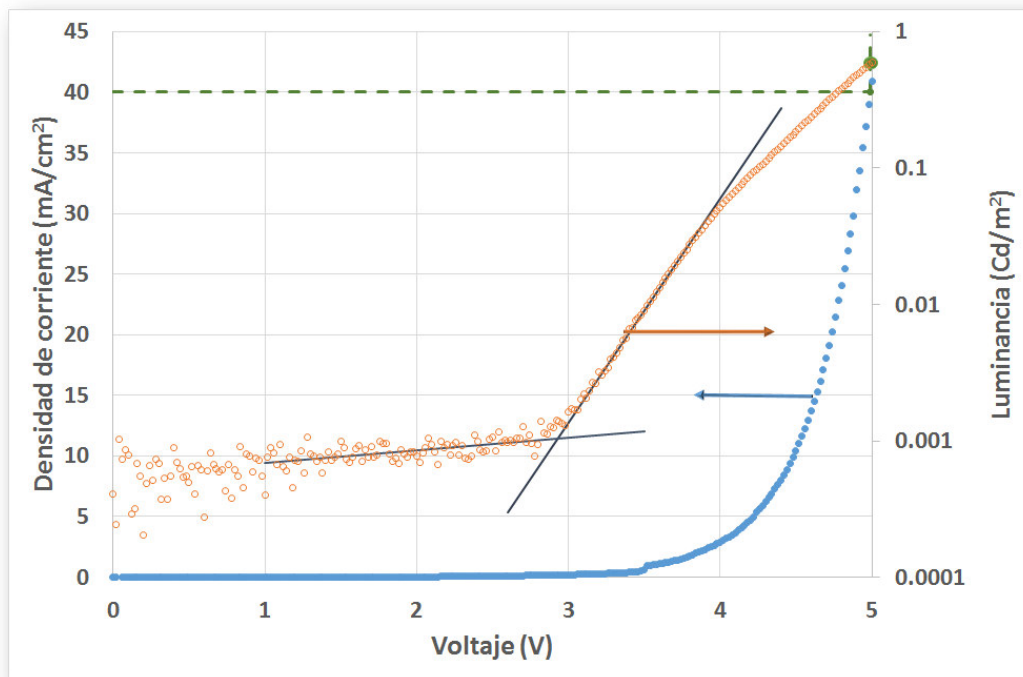


Figura 79.- Curvas L-I-V para el diodo construido utilizando como material activo el CH4WF.

En la tabla 36 se reportan los resultados de la caracterización de los diodos mediante las curvas L-I-V, calculando eficiencias y rendimientos luminiscentes a densidades de corriente de 40 y 600 mA/cm². Encontrando que los oligómeros de mayor tiempo de reacción muestran un mayor voltaje de encendido (V_{th}) y que el único producto con una electroluminiscencia atractiva es el de la muestra FH8WF.

Tabla 36.- Propiedades de conductividad y electroluminiscencia de muestras en forma de película de espesor de 100 nm.

Muestra	V_{th} (V)	$j = 40 \text{ mA/cm}^2$			$j = 600 \text{ (mA/cm}^2)$		
		L (Cd/m ²)	Le (Cd/A)	Re (Cd/W)	L (Cd/m ²)	Le (Cd/A)	Re (Cd/W)
FH8WF	2.93	0.1	2.57×10^{-4}	3.79×10^{-4}	23.86	3.98×10^{-3}	3.16×10^{-3}
CH8WF	2.09	2.64×10^{-3}	6.60×10^{-6}	9.50×10^{-6}	2.77	4.6×10^{-4}	3.15×10^{-4}
CH4WF	2.93	0.59	1.46×10^{-3}	9.21×10^{-4}	-	-	-

En las figuras 80 y 81, se muestran los diodos construidos FH8WF y CH8WF.

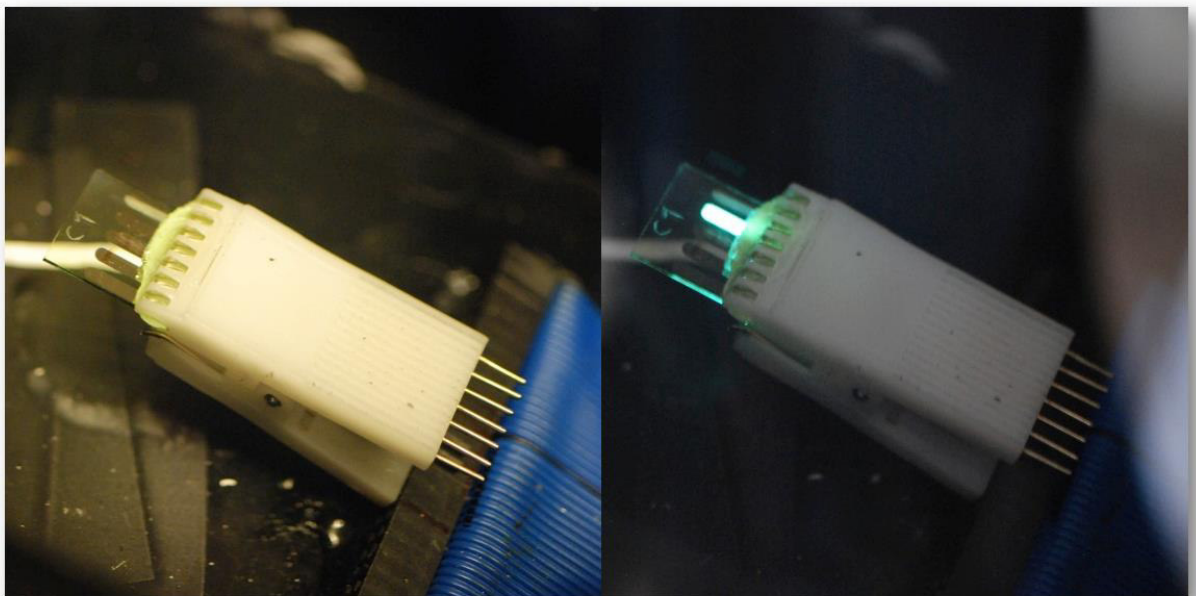


Figura 80.- Diodo construido con FH8WF como material activo, a la izquierda a antes y a la derecha después de encendido.

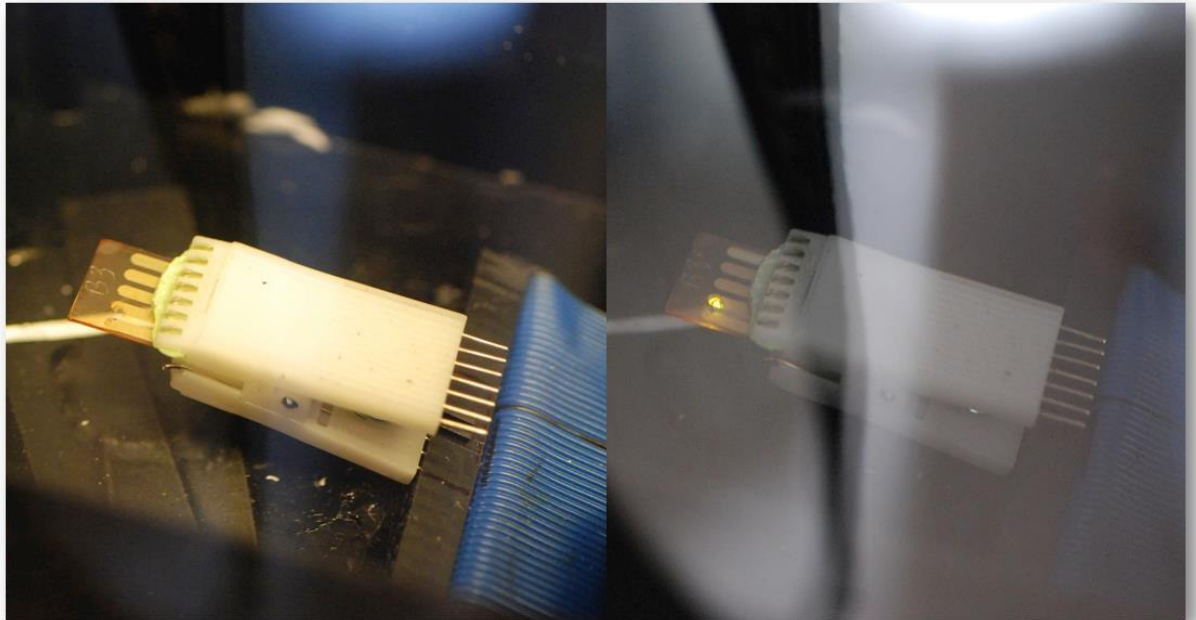


Figura 81.- Diodo construido con CH8WF como material activo, a la izquierda a antes y a la derecha después de encendido.

Es interesante notar la diferencia en el color de la luz emitida, en el caso de la muestra FH8WF emite en verde, mientras que la muestra CH8WF emite en amarillo, este último diodo además del hecho de tener bajos L_e y R_e , un posible corto evitó que encendiera toda el área del diodo.

Con estos resultados se pensó como conveniente obtener el espectro de EL del diodo con FH8WF, el cual se muestra en la figura 82. En el espectro se encuentra el hombro (o espalda), característico de una resonancia de fonón, lo cual es posible afirmarlo con mayor certeza por estar en estado sólido, seguramente con asociaciones moleculares importantes.

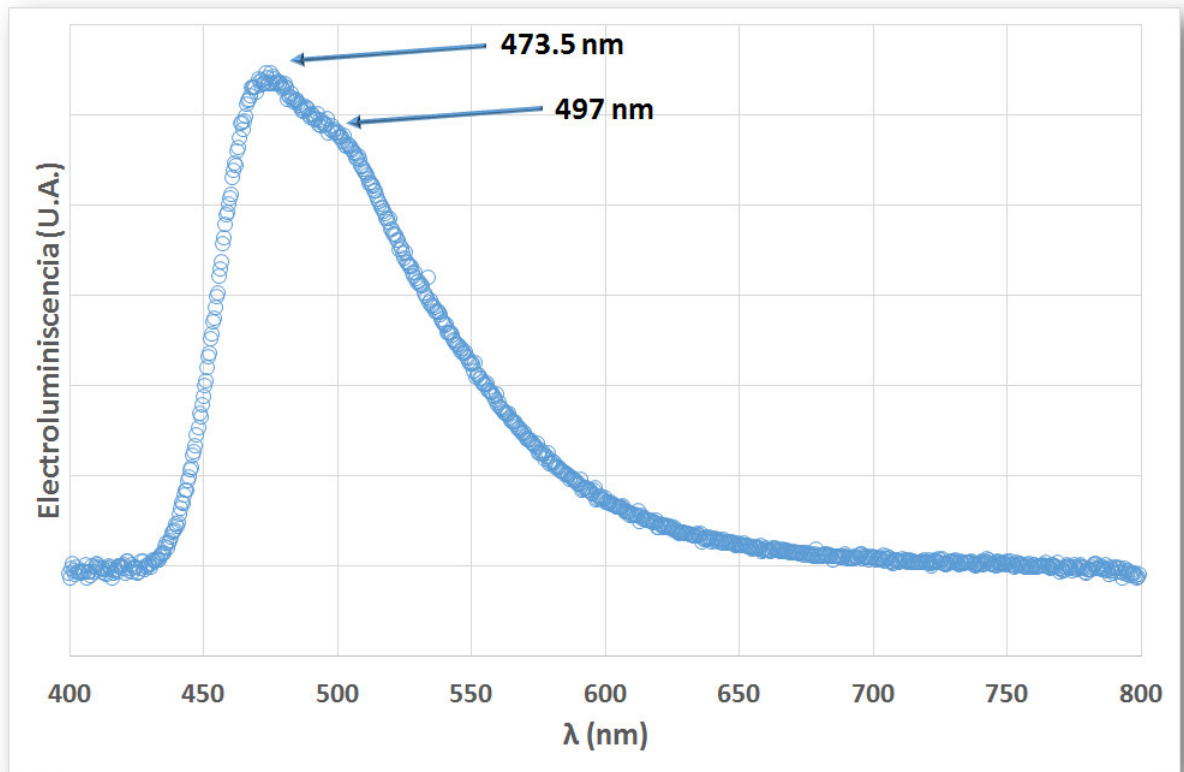


Figura 82.- Espectro de electroluminiscencia del diodo con FH8WF como material activo.

7.- Conclusiones

Los polímeros obtenidos mediante Claisen-Schmidt, demuestran que se llevaron a cabo por condensación ya que muestran distribuciones de pesos moleculares multimodales con fracciones casi monodispersas y que en conjunto tienen una polidispersidad de entre 1.5 y 2.

No es posible concluir sobre el efecto de la longitud de la cadena lateral sobre los grados de polimerización alcanzables en la polimerización Claisen-Schmidt, solo se puede decir que en el caso de los derivados conteniendo el grupo fluoreno, el que contiene sustituyentes hexilo produce los mayores grados de polimerización, mientras que para el caso de los derivados del carbazol es que contiene el sustituyente etilo.

A excepción del polímero CH, no parece haber una relación clara entre los grados de polimerización y el tiempo de reacción, indicando, o que la reacción es muy lenta en las condiciones de reacción estudiadas, o que se encuentra cerca del equilibrio a las 2 horas de reacción.

Todos los polímeros u oligómeros obtenidos absorben luz ultravioleta, muestran un máximo de absorción en la región U.V.-vis. que incrementa muy poco (2 a 4 nm), con la longitud de cadena del sustituyente lateral, lo cual es acorde con los bajos incrementos en los grados de polimerización.

El ancho de banda prohibida coloca a todos los productos obtenidos en el rango de semiconductores con magnitudes de entre $3.75 \text{ eV} < E_g < 3.82 \text{ eV}$, lo que es consistente con los resultados de caracterización eléctrica de los tres oligómeros analizados.

La eliminación del grupo carbonilo mediante la reacción de Wittig, incrementa la posición del máximo (corrimiento batocrómico). El grupo naftilo es más eficiente en desplazar el máximo de absorción (~120 nm) que el grupo naftilo (~15 nm), disminuyendo E_g hasta el orden de 2.4 en el caso de las modificaciones con naftilo.

El incremento de la longitud de la cadena lateral tiene un efecto pronunciado (de entre 15 y 120 nm), en el incremento del máximo de absorción, teniendo mayor corrimiento entre mayor es la longitud de cadena. El grupo naftilo en el reactivo de Wittig produce un corrimiento de 120 nm, mientras que el grupo fluorenilo solo de 12 nm.

Todos los polímeros son fluorescentes, algunos de ellos como FHWF y FOWN, muestran hombros en el espectro de emisión, que pudieran deberse a réplicas vibrónicas, aunque es necesario realizar experimentos a diferentes temperaturas, concentraciones y disolventes para asegurar la causa de dichos hombros.

El modelado molecular indica que la causa de la solubilidad de los productos pudiera ser el rompimiento de la planaridad molecular por efecto del sustituyente metilo en las inmediaciones de la cadena principal, Además muestra que a relativamente bajos grados de conjugación, los oligómeros de condensación aldólica llegan a la región asintótica de la relación entre N y longitud de onda de absorción en el espectro U.V.-vis.

Se lograron los 7 objetivos particulares planteados al obtener y caracterizar, estructuralmente y en cuanto a propiedades, 18 oligómeros o polímeros obtenidos mediante la ruta de síntesis Claisen-Schmidt – Wittig. Siendo la hipótesis planteada verdadera, por lo que se puede redactar como conclusión principal la siguiente:

Fue posible obtener oligómeros derivados del carbazol y el fluoreno mediante las reacciones de Claisen-Schmidt y de Wittig, con grados de polimerización de hasta $X_n=20$, con propiedades de solubilidad y electroluminiscencia suficientes como para establecer la ruta de síntesis como ruta de obtención de nuevos oligómeros y polímeros útiles en la construcción de dispositivos electroluminiscentes (PLED's).

8.- Bibliografía

X. Lighting Industry Association, "Lamp History", <http://www.thelia.org.uk/lighting-guides/lamp-guide/lamp-history/> (2009), Consultado en septiembre del 2013.

16b. Li N., Jia K., Wang S., Xia A. "Theoretical Study of Spectroscopic Properties of Dimethoxy-p-Phenylene-Ethynylene Oligomers: Planarization of the conjugated Backbone" *J. Phys. Chem. A*, 111, 9393

1. Round H. J; "A note on carborundum", *Electrical World*, (1970), 49, 309.
2. Bernanose A. B; Comte M; Vouaux P; "A New Method of Light Emission by Certain Organic Compounds", *J. Chim. Physique*, (1953), 50, 64–8.
3. Bernanose A; Vouaux P; "Organic Electroluminescence Type of Emission", *J. Chim. Physique*, (1953), 50, 261–3.
4. Pope M, Kallmann H. P, Magnante P; "Electroluminescence in organic crystals". *J Chem Phys* (1963), 38(8), 2042.
5. Sandman D. J, "Semiconducting polymers and their solid-state properties: are these materials semiconductors or large conjugated molecules?", *Trends in Polymer Science*, (1994), 2(2), 44–55.
6. Doblhofer, K, Rajeshwar K; In "Handbook of Conducting Polymers", 2nd Ed., revised and expanded, Edited by Skotheim, T. A. and Elsenbaumer, R. L., (2007).
7. Tang C. W, Van Slyke S. A. Organic electroluminescent diodes. *Appl Phys Lett* (1987), 51(12), 913–5.
8. Akcelrud L, "Electroluminescent polymers", *Prog. Polym. Sci*, (2003), 28, 875–962
9. Burroughes J. H; Bradley D. D. C; Brown A. R; Marks R. N; Mackay K; Friend RH; Burns P. L; Holmes A. B; "Light-emitting diodes based on conjugated polymers", *Nature* (1990), 347, 539 - 541
10. Blom P. W. M; De Jong M. G. M, "Device Operation of Polymer Light-Emitting diodes", *Philips J. Res.* (1998), 51, 479.
11. Gregg B. A; Hanna M. C. J, Appl, "Comparing organic to inorganic photovoltaic cells: Theory, experiment, and simulation", *J. Appl. Phys.* (2003), 96, 3605.

12. Gustafson G; Cao Y; Tracey G M; Klavetter F; Colaneri N; Heeger A. J; "Flexible light-emitting diodes made from soluble conducting polymers", *Nature* (1992), 357(6378), 477–479.
13. Tullo A. H, "Organic light-emitting diodes have made strong gains, but developers of the technology aren't satisfied", *Chemical and Engineering News*, (2006), 84(26), 20-21
14. Estes M. J; Moddel G, "Luminescence from amorphous silicon nanostructures", *Physical Review B*, (1996), 54(20), 14633 – 14642
15. Xua S. J; Chua S. J; Liu B; Gan L.M; Chew C. H; Xu G. Q, "Luminescence characteristics of impurities-activated ZnS nanocrystals prepared in microemulsion with hydrothermal treatment", *Applied Physics Letters*, (1998), 73(4), 478-480
16. Joo, J; Oblakowski, Z; Du, G; Pouget, J. P; Oh, E. J; Weisinger, J.M; Min, Y; MacDiarmid, A. G; Epstein, A. J; "Charge Transport of the Mesoscopic Metallic State in Partially Crystalline Polyanilines", *Phys. Rev. B*, (1994), 69, 2977.
17. Hutchison G. R; Zhao Y; Delley B; Freeman A. J; Ratner M. A; Marks T. J, "Electronic structure of conducting polymers: extrapolation approximations and effects of heteroatoms", *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, (2003), 68(3), 352041-3520413.
18. Horrocks D.L; Brown G. W, "Solution fluorescence spectrum of highly purified fluorine", *Chem. Phys. Lett.*, (1970), 5(2), 117–119
19. Boo B, H; Ryu S. Y; Kang H. S; Koh S.G; Park Chian-Jo, "Time-resolved Fluorescence Studies of Carbazole and Poly(N-vinylcarbazole) for Elucidating Intramolecular Excimer Formation", *J. of the Korean Phys. Soc*, (2010), 57(2), 406-411
20. Bloom, P. W. M.; De Jong, M. G. M.; Vleggaar, J. M. Electron and hole transport in poly(p-phenylene vinylene) devices *Appl. Phys. Lett.*, (1996), 68(23), 3308-3310.
21. Skoog D. A, "Análisis Instrumental" Ed.Interamericana, Segunda Edición, New York, (2000), 220-293.
22. Friend R. H; Gymer R. W; Holmes A. B; Burroughes J. H; Taliani C; Bradley D. D. C; Dos Santos D. A; Brédas J. L; Lögdlund M; Salaneck R, "Light-emitting diodes based on conjugated polymers", *Nature*, (1990), 397, 121.

23. France B. C; Parkinson B. A; "Tervalent conducting polymers with tailor-made work functions: preparation, characterization, and applications as cathodes in electroluminescent devices", *J. Am. Chem. Soc.*, **(2001)**, 123, 9436.
24. Elliott M. C; Pichot F; Bloom C. J; Rider L. S, "Highly Efficient Solid-State Electrochemically Generated Chemiluminescence from Ester-Substituted Trisbipyridineruthenium(II)-Based Polymers", *J. Am. Chem. Soc.* **(1998)**, 120, 6781.
25. Blom P. W. M; De Jong M. G. M; Vleggaar J. M, "Electron and hole transport in poly(p-phenylene vinylene) devices ", *Appl. Phys. Lett.*, **(1996)**, 68, 3308.
26. Park S. j; Park J. W, Kim J. H, Kwo S. K, "Design and synthesis of new fluorene-based blue light emitting polymer containing electron donating alkoxy groups and electron withdrawing oxadiaole". *Macromolecular Research*, **(2007)**, 15(3), 216-220.
27. Yang C. M, Liaoa H, H; Hornga S. F, Mengb H.F, Tseng S. R; Hsu C. S, Electron mobility and electroluminescence efficiency of blue conjugated polymers, *Synthetic metals*, **(2008)**, 158, 25-28.
- 28.- Makosza M, "Two-phase reactions in the chemistry of carbanions and halocarbenes. A useful tool in organic synthesis", *Pure Appl. Chem.*, **(1975)**, 43(3-4), 439-462
- 29.- Halpern M; Sasson Y; Rabinovitz M, "Hydroxide Ion Initiated Reactions under Phase Transfer Catalysis Conditions-IV", *Tetrahedron*, **(1982)**, 38(21), 3183-3187
- 30.- Solovyanov A, "Reactions of Carbonyl Compounds with Organic Derivatives of Alkali Metals and Hydride Reductants: the Effects of the Medium and the Cation", *Russ Chem. Rev.*, **(1987)**, 56, 465-476
- 31.- Mumtaz M; de Cuendias A; Putaux J-L; Cloutet E; Cramail H, "Synthesis of PEDOT Nanoparticles and Vesicles by Dispersion Polymerization in Alcoholic Media", *Macromol. Rapid Commun*, **(2006)**, 27, 1446-1453
- 32.- Mikhaleva A. I; Ivanoc, A. V; Skital'tseva E. V; Ushakov I. A; Vasil'tsov A. M; Trofimov B. A, "An Efficient Route to 1-Vinylpyrrole-2-carbaldehydes", *Synthesis*, **(2009)**, 4, 587-590
- 33.- Morrison R; Boyd R; "Química Orgánica", Addison-Wesley iberoamericana, Quinta Edición, **(1998)**.

- 34.- González V; Cabriales R; Moggio I; Arias E, "β-Aldol Condensation as a new Synthetic Approach for the Preparation of Luminescent Oligomers", *Polymer Bull.*,(2007), 58(4), 627-634,
- 35.- Cabriales Gómez R; "Nuevos Materiales Orgánicos Luminiscentes Via Condensación Aldólica"; M.C. Tesis, FIME, (1993), Universidad Autónoma de Nuevo León.
- 36.- Esquivel R, "Síntesis de Dos Polímeros Luminiscentes y su Aplicación en la Construcción de OLED's", M.C. Tesis, Universidad Autónoma de Nuevo León, (2009).
- 37.- Boyd R. H; Phillips P. J, "The Science of Polymer Molecules", Cambridge Solid State Science Series, Ed. Cambridge Univeristy Press, Great Britain, (1996).
38. Kice J. L; Marvell E. N, "Modern Principles of Organic Chemistry", Ed. MacMmillan Co., New York-London 2nd Ed. (1974).
39. Wittig, G; Schöllkopf, U, "Über Triphenyl-phosphin-methylene as olefinbildende Reagenzien (I. Mitteil)", *Chem. Ber.*, (1954), 87(9), 1318-1330
- 40.- 35.- Wittig, G; Haag, W, "Über Triphenyl-phosphinmethylene als olefinbildende Reagenzien (II. Mitteil.1)", *Chem. Ber.*, (1955), 88(11), 1654-1666
- 41.- Anuragudom P; El-daye J; Chinwangso P, Advincula R, C; Phanichphant S; Lee T. R, "New light-emitting poly{(9,9-di-noctylfluorenediyl vinylene)-alt-[1,5-(2,6-dioctyloxy)naphthalene vinylene]}", *Polym Int* (2011), 60, 660–665.
- 42.- (18) García V, "Estudio del efecto de sustituyentes laterales tipo éter y éster en las energías de excitación de oligómeros conjugados por medio de Teoría del Funcional de la Densidad", PhD Tesis, UANL (2010).
- 43.- ArgusLab 4.0.1 Mark Thompson and Planaria Software LLC
- 44.- Dewar M. J. S; Zebisch E. G; Healy E. F; Stewart J. J. P, "Development and use of quantum molecular moldels. Comparative tests of theoretical procedures for studying chemical reactions", *J. Am. Chem. Soc.* (1985), 107, 3898
- 45.- Michael J. S; Dewar T; Walter T,"Ground States of Molecules. 38. The MNDO Method. Approximations and Parameters", *J. Am. Chem. Soc.*, (1977), 99, 4899-4907.

- 46.- Zemer M. C; Loew G. H; Kirchner R; Miiller U. W, "An intermediate neglect of differential overlap for spectroscopy of transition-metal complexes". *J. Am. Chem. Soc.* **(1980)**, 102, 589.
- 47.- García-Hernández V; González V. A; Mejía-Rosales S, Moggio I, Arias-Marín E, "Cálculo de las excitaciones electrónicas en polímeros conjugados con carbonilo α - β sustituido", *Ingenierías*, **(2009)**, 12(45), 29 – 36.
48. Tauc J, "Optical Properties of Solids", ed. F. Abeles, **(1970)**, Amsterdam, Holland.
49. Osman M. A; Othman A, Abd-Alla M, A, "Arylidene polymers: XV. Optical band gap structural relationship of new polyester film of dibenzylidenecyclohexanone", *J. Phys. D: Appl. Phys*, **(1991)**, 24, 1203-1206.
50. Stermitz W, "Química Orgánica", Ed. Reverté Edición en español, **(1988)**, p. 541
- 51.** Schlosser M; Christmann K. F.,. "Trans-Selective Olefin Syntheses". *Angewandte Chemie International Edition in English*, **(1966)**, 5 (1).

Anexo A

A.1.- Espectros de absorción Ultravioleta – visible

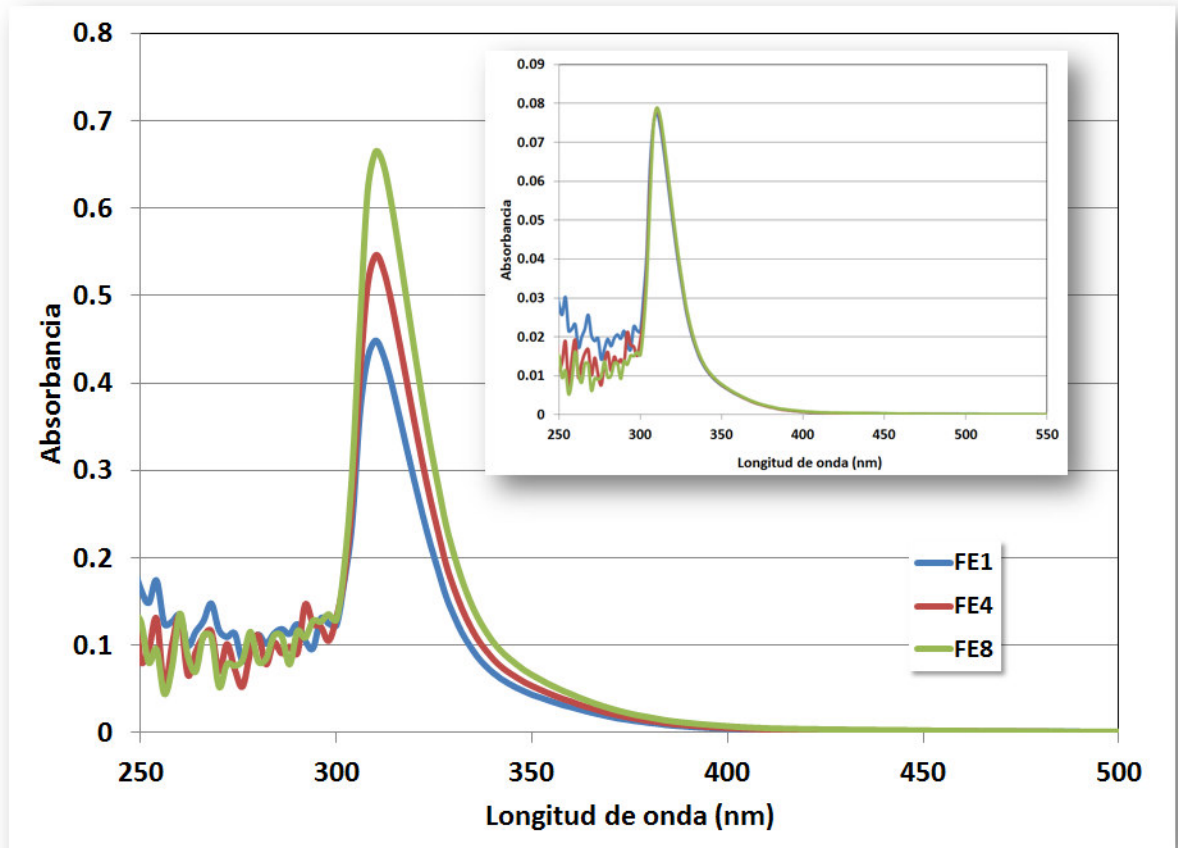


Figura A1.- Espectros U.V.-vis. de los productos: EH en función del tiempo de reacción incluyendo en el inserto las curvas normalizadas a áreas iguales.

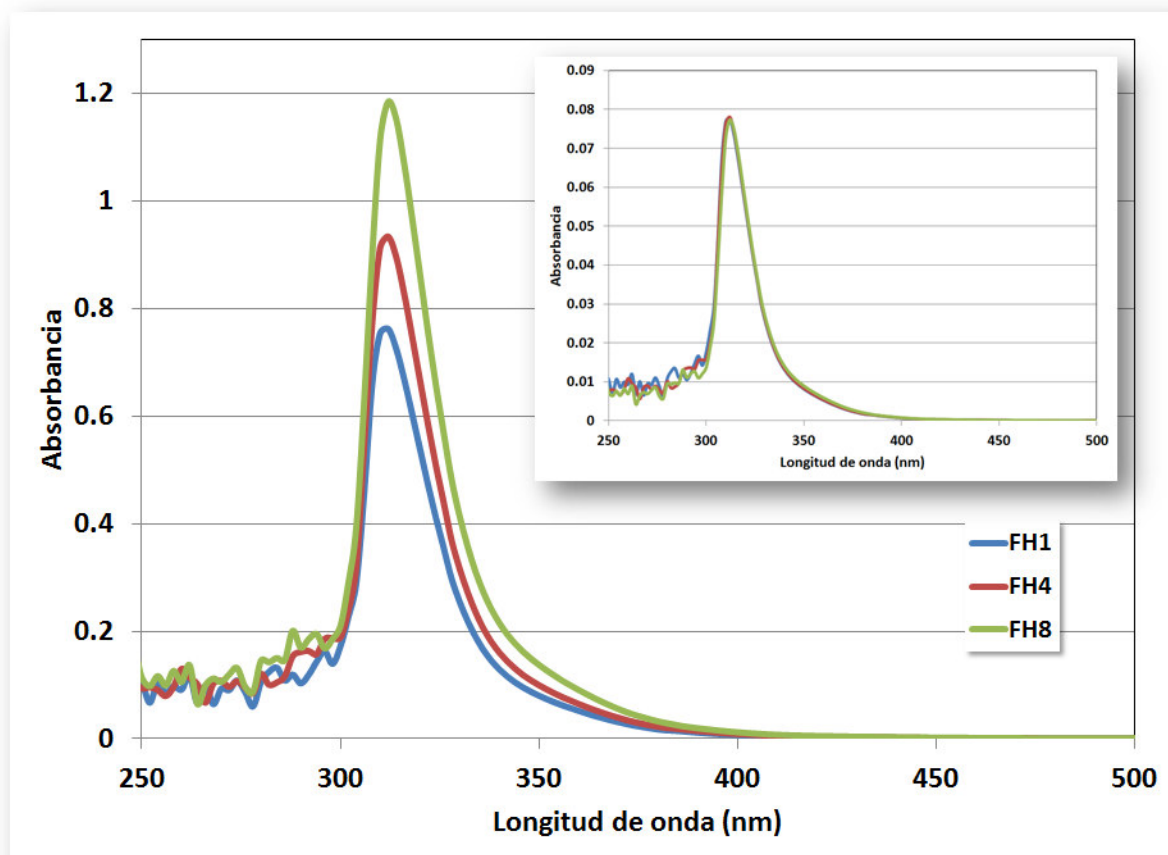


Figura A2.- Espectros U.V.-vis. de los productos: FH en función del tiempo de reacción incluyendo en el inserto las curvas normalizadas a áreas iguales.

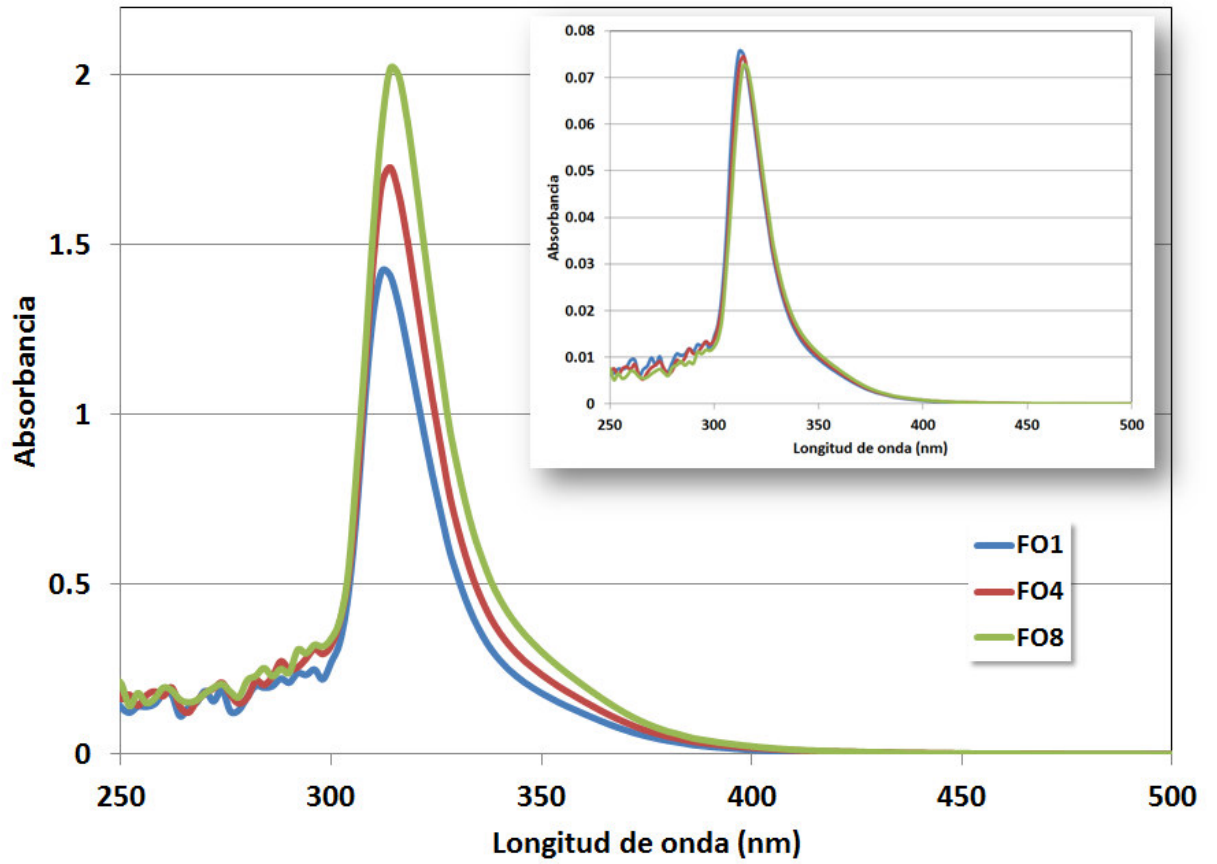


Figura A3.- Espectros U.V.-vis. de los productos: FO en función del tiempo de reacción incluyendo en el inserto las curvas normalizadas a áreas iguales.

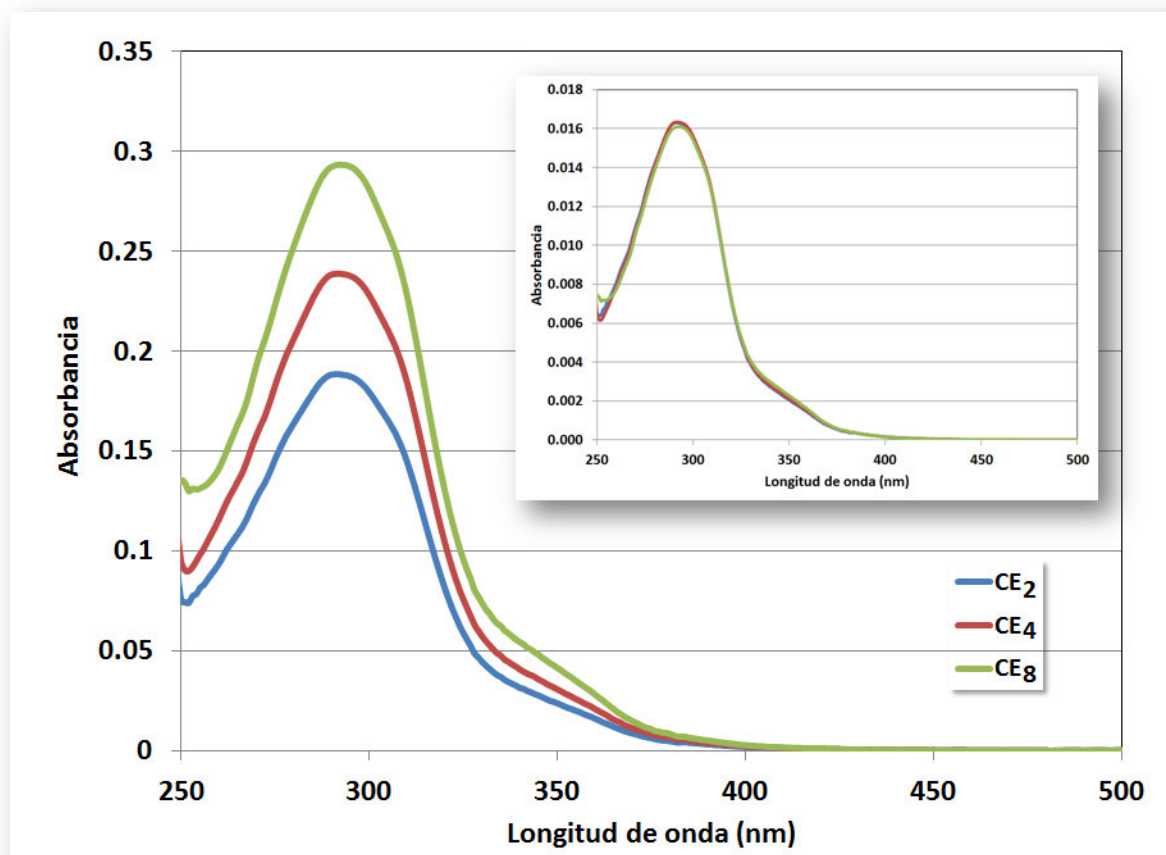


Figura A4.- Espectros U.V.-vis. de los productos: CE en función del tiempo de reacción incluyendo en el inserto las curvas normalizadas a áreas iguales.

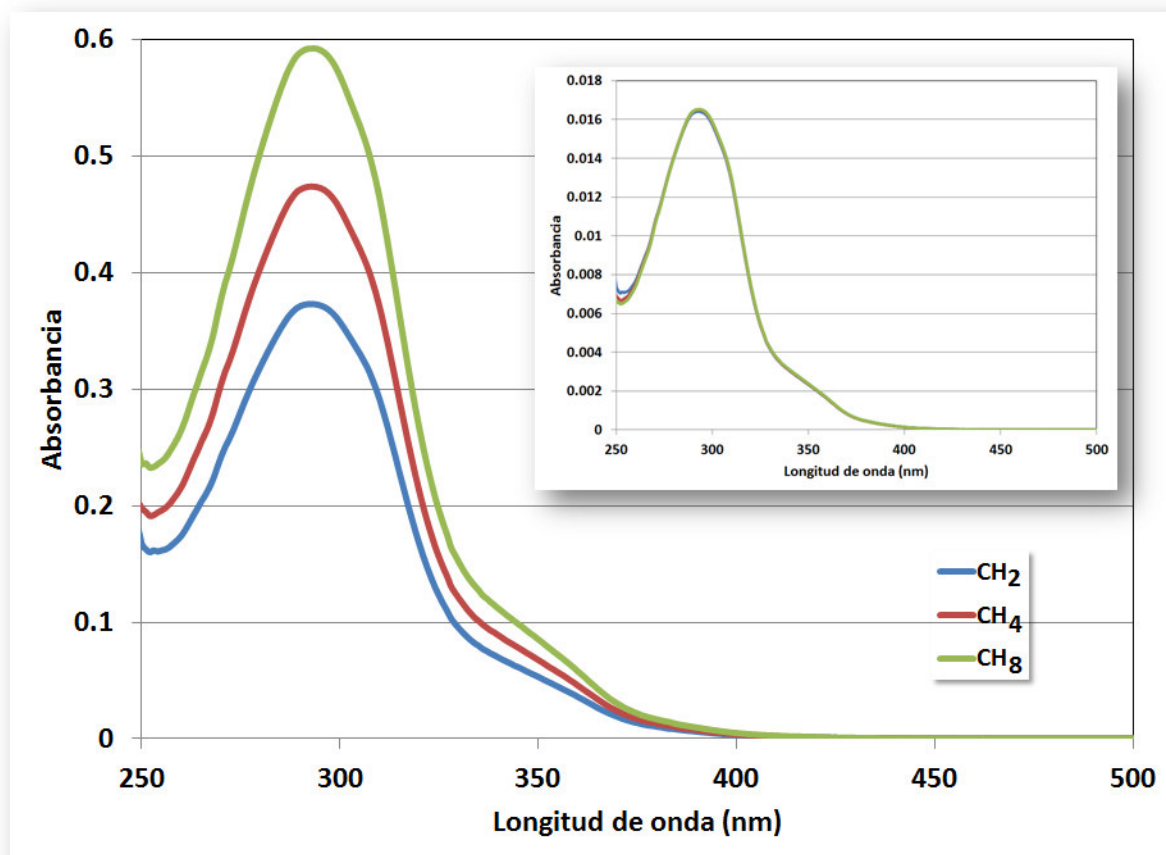


Figura A5.- Espectros U.V.-vis. de los productos: CH en función del tiempo de reacción incluyendo en el inserto las curvas normalizadas a áreas iguales.

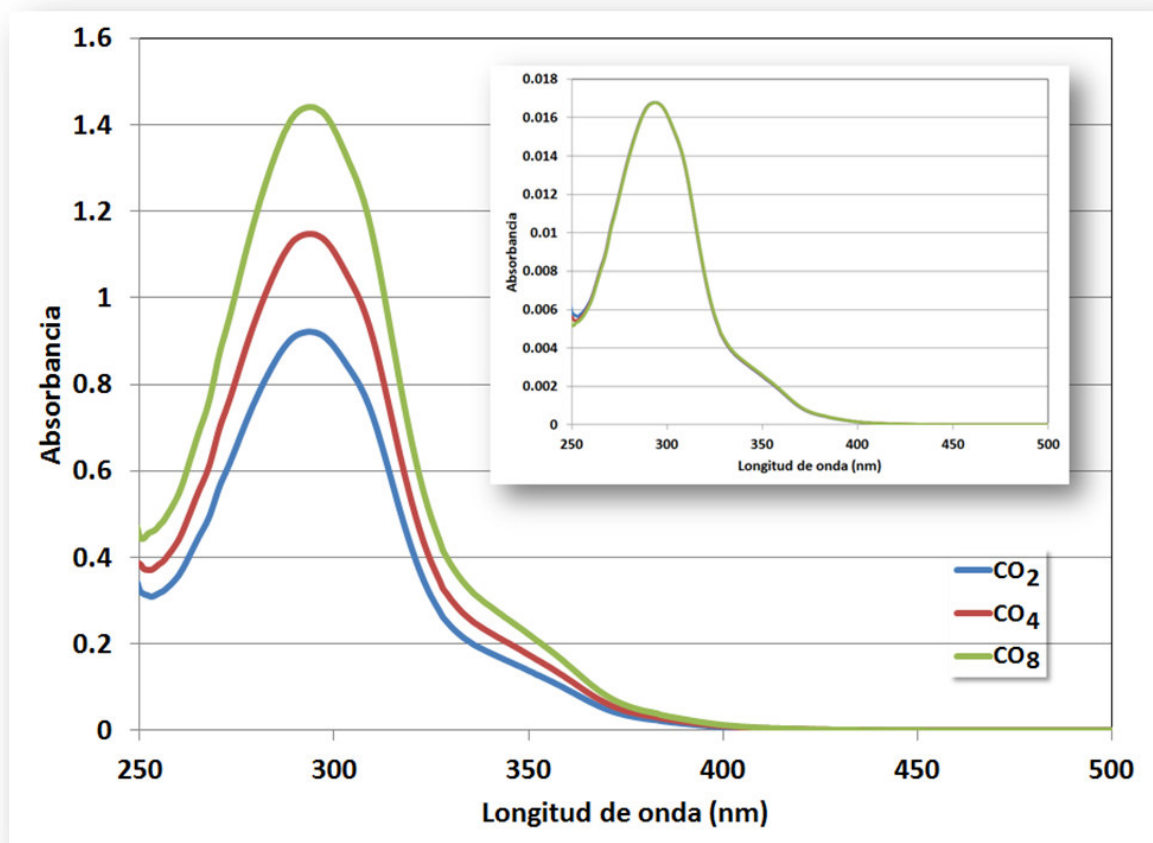


Figura A6.- Espectros U.V.-vis. de los productos: CH en función del tiempo de reacción incluyendo en el inserto las curvas normalizadas a áreas iguales.