



Acta Universitaria

ISSN: 0188-6266

actauniversitaria@ugto.mx

Universidad de Guanajuato

México

Rodríguez, Mario; Maldonado, José Luis; Ramos-Ortíz, Gabriel; Meneses-Nava, Marco Antonio;
Barbosa-García, Oracio; Farfán, Norberto; Santillan, Rosa

Moléculas Orgánicas: Nuevos Componentes para Dispositivos Fotónicos y Opto-electrónicos

Acta Universitaria, vol. 19, núm. 2, septiembre, 2009, pp. 105-110

Universidad de Guanajuato

Guanajuato, México

Disponible en: <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=41612893016>

- ▶ Cómo citar el artículo
- ▶ Número completo
- ▶ Más información del artículo
- ▶ Página de la revista en redalyc.org

redalyc.org

Sistema de Información Científica

Red de Revistas Científicas de América Latina, el Caribe, España y Portugal
Proyecto académico sin fines de lucro, desarrollado bajo la iniciativa de acceso abierto

Moléculas Orgánicas: Nuevos Componentes para Dispositivos Fotónicos y Opto-electrónicos

Mario Rodríguez*, José Luis Maldonado*, Gabriel Ramos-Ortíz*, Marco Antonio Meneses-Nava*,
Oracio Barbosa-García*, Norberto Farfán** y Rosa Santillan***

RESUMEN

El desarrollo de la tecnología crece aceleradamente dia con dia, esto ha originado una mayor disponibilidad de la misma para la población en general. Tenemos *dispositivos electrónicos y ópticos* en el hogar, la oficina, el auto, etc. Cuando vemos su interior, se observa que contienen un sinnúmero de piezas usualmente dispuestas en *tarjetas electrónicas*. Imaginemos ahora que cada una de ellas pueda ser sustituida por una pequeña unidad de construcción de un millón de veces menor al diámetro de un cabello humano, y que estas pequeñísimas piezas podrían constituirse por *moléculas orgánicas*. Estas moléculas estarían formadas principalmente por arreglos de *átomos de carbón e hidrógeno* y pueden sufrir cambios en su estructura o en su disposición en el espacio al incidir un haz de luz. Esto puede ser aprovechado en componentes electrónicos para lograr mejor funcionalidad en un menor volumen, así como en la reducción de costos de fabricación y operación. Lo anterior forma parte de la *fotónica y opto-electrónica* de compuestos orgánicos.

ABSTRACT

The technology development is rapidly growing every day and this has originated that it is available for most of the people. We have *electronic and optical devices* at home, in the office, in the car, etc. When we take a look inside of these devices, it is observed that they contain a huge number of small parts usually arranged on *electronic cards*. Let us imagine that every single piece of these cards could be substituted for a tiny unit of construction a million times smaller than the diameter of a human hair, and that these tiny units could be constituted by *organic molecules*. They would be mainly conformed per arrays of *carbon and hydrogen atoms* and could have changes in their structure or in their spatial conformations when light hit them. This can be used in electronic components to achieve better performance, in a very small volume and at low cost in their fabrication and operation. This field belongs to the *organic photonics and organic opto-electronics*.

INTRODUCCIÓN

Los equipos fotónicos (el término se refiere a una electrónica basada en *fotones* y no en un flujo de electrones como en la electrónica) y *opto-electrónicos* (es decir, dispositivos que funcionan con *luz y con electrones*), fundamentados en la conducción de electricidad, así como en la manipulación de la luz y basados en materiales *orgánico/poliméricos* (plásticos), han estado bajo intensa investigación durante los últimos 20 años y, paulatinamente, la electrónica tradicional basada principalmente en compuestos de silicio, está dando paso a esta nueva tecnología de componentes orgánicos (plásticos). El silicio es un elemento químico no metálico y el segundo más abundante en la corteza terrestre (28% en peso) después del oxígeno, utilizado desde hace varias décadas en la fabricación de *circuitos integrados*. El silicio presenta *propiedades semiconductoras*, es decir, sólo bajo ciertas condiciones conduce electricidad a diferencia de los buenos conductores eléctricos tales como los metales (cobre, plata, oro, etc.).

Palabras clave:
Materiales orgánicos; Fotónica;
Opto-electrónica.

Keywords:
Organic materials; Photonics;
Opto-electronics.

Actualmente, algunos equipos usan dispositivos híbridos, es decir, electrónicos y fotónicos, un ejemplo son los diodos orgánicos electro-luminiscentes (OLEDs por sus siglas en inglés) para pantallas ópticas (o *displays*) planas y flexibles (ver por ejemplo: a) www2.dupont.com/Displays/en_US/products_services/oled/ y b) http://www.research.philips.com/password/archive/20/polymer_oled.html; Hadzioannou *et al.*, 2000; Maldonado *et al.*, 2008, p. 1130; Vázquez-Córdova *et al.*, 2008, p. 146). Los OLEDs ya forman parte

* Centro de Investigaciones en Óptica A.C., A.P. 1-948, CP 37000 León, Gto., México. Correo electrónico: jlmr@cio.mx

** Facultad de Química, Departamento de Química Orgánica, UNAM, México, D.F., CP 04510, México.

*** Departamento de Química, Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del IPN, CP 07000, Apdo. Postal. 14-740, México D. F., México.

de una tecnología alternativa, con ventajas sobre los displays basados en cristales líquidos (LCDs) los cuales son ampliamente usados en las pantallas de teléfonos celulares, calculadoras, relojes, monitores de computadora, TVs y otros equipos. Otros de los dispositivos que se están desarrollando y que pueden estar disponibles comercialmente en un futuro cercano, son las celdas solares orgánicas (OPVs) (ver por ejemplo: a) www.solarschoolhouse.org/history_pv.html y b) www.californiasolarcenter.org/history.html; Maldonado *et al.*, 2008, p. 1130; Mishurny *et al.*, 2007, p. 36; Sun *et al.*, 2005; Vigil Galán, 2008, p. 859), que se consideran los primos hermanos de los OLEDs dado su funcionamiento: En los OLEDs se aplica electricidad y se produce luz, mientras que las OPVs captan luz (solar) y la transforman en electricidad (Figura 1a). Esta nueva opto-electrónica orgánica se espera podría revolucionar nuestras vidas por ser un área de intensa investigación y desarrollo a nivel mundial debido a su gran impacto académico, económico, energético, social, etc. (ver por ejemplo: a) www.solarschoolhouse.org/history_pv.html y b) www.californiasolarcenter.org/history.html; Hadzioannou *et al.*, 2000; Maldonado *et al.*, 2008, p. 131; Sun *et al.*, 2005).

A parte de OLEDs y OPVs, otros dispositivos opto-electrónicos orgánicos son: los transistores y los sensores (Hadzioannou *et al.*, 2000), materiales *fotorrefractivos* (medios holográficos reversibles) para manipulación y control de la luz (Maldonado *et al.*, 2001, p. 582; Maldonado *et al.*, 2009, p. 075102), equipos *xerográficos* (copiadoras, impresoras, escáneres) (Maldonado *et al.*, 2006, p. 8), etc. Los dispositivos que contienen compuestos orgánicos también están siendo usados en otras aplicaciones fotónicas tales como *lásers*

de estado sólido (Hadzioannou *et al.*, 2000), *correlacionadores ópticos ultra-rápidos* (Ramos-Ortiz *et al.*, 2007, p. 636), *guías de onda* (Ma *et al.*, 2002, 1339), etc.

Para que esta nueva tecnología pueda competir con la tecnología tradicional del silicio, es necesario el desarrollo de nuevos y mejores materiales orgánicos con propiedades químicas, estructurales, eléctricas y ópticas específicas. En este campo multidisciplinario trabajan conjuntamente científicos de las áreas de la química orgánica, ciencias físicas, la óptica, las ciencias de materiales y la ingeniería (ver Figura 1b). Estos novedosos compuestos orgánicos presentan características excepcionales tales como fácil procesamiento, bajo costo, flexibilidad mecánica y propiedades ópticas particulares. Algo muy importante es que estos materiales orgánicos pueden ser diseñados por medio de la *ingeniería molecular o química orgánica* en una variedad virtualmente infinita de formas para optimizar alguna o varias de sus propiedades.

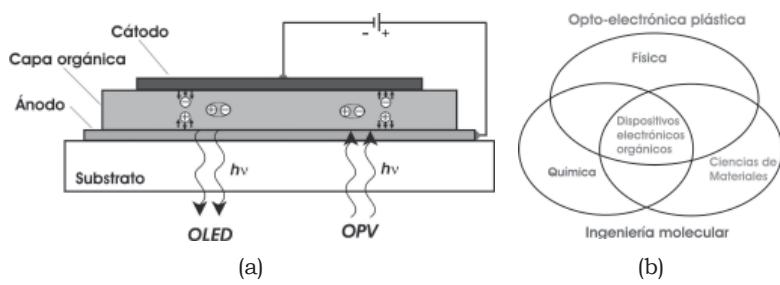


Figura 1. a) Esquema más simple para dos dispositivos opto-electrónicos: un OLED y una celda OPV.

b) Distintas áreas científico-tecnológicas que conforman la fotónica y opto-electrónica plástica y que dan origen a dispositivos electrónicos orgánicos.

Moléculas Orgánicas

El término *molécula* se refiere a un conjunto de elementos químicos, cuando la mayoría de éstos son átomos de carbono (C), decimos que la molécula es de tipo *orgánico* y son principalmente diseñadas, sintetizadas y estudiadas por la *química orgánica*. Las moléculas orgánicas además de estar formadas predominantemente por carbono e hidrógeno (H), pueden también contener átomos de nitrógeno (N), oxígeno (O), azufre (S) entre otros. En estas moléculas, estructuralmente los átomos de carbono se unen por enlaces químicos que pueden ser de dos diferentes tipos: *sigma* (σ) que son enlaces sencillos, es decir solo intervienen un par de electrones o *pi* (π), cuando existe un enlace doble, estos enlaces presentan diferentes propiedades tanto estructurales como electrónicas que les son conferidas a las moléculas que los contienen (Figura 2). Asimismo, el estado físico, la solubilidad, la reactividad y otras propiedades de cada una de las moléculas dependen de su estructura. Las moléculas que contienen únicamente enlaces *sigma* son por lo general incoloras, mientras que las moléculas con enlaces *pi* son usualmente coloridas. Si los dobles enlaces se encuentran *conjugados* (Hadzioannou *et al.*, 2000; Nalwa *et al.*, 1997), es decir existen una alternancia entre un enlace sencillo y uno doble, los compuestos son muy coloridos, como es el caso de muchos

productos naturales. Un ejemplo es el licopeno responsable del color rojo del jitomate que presenta 11 dobles enlaces π conjugados. Las moléculas que contienen enlaces pi, y que pueden contener un arreglo molecular conjugado, presentan propiedades de gran interés en el área de los materiales fotónicos.

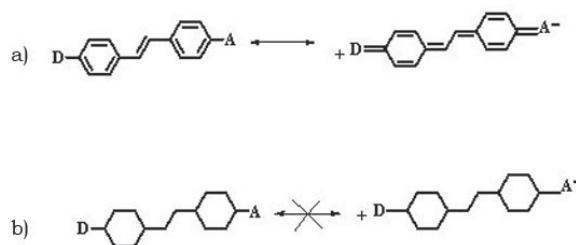


Figura 2. Estructuras químicas de moléculas dipolares orgánicas con a) enlaces π y b) enlaces sigma que presentan diversas propiedades.

Un tipo de moléculas importantes en fotónica son aquellas denominadas *dipolares* que tienen grupos donadores de electrones (D) y aceptores de electrones (A) incorporados dentro de estructuras que contienen dobles enlaces conjugados, estos sistemas electrónicos pueden formar *dipolos eléctricos*. Un dipolo eléctrico se asemeja a un par de esferas cargadas eléctricamente, una cargada positivamente y la otra negativamente, unidas por un soporte. Este sistema puede girar libremente por la acción externa de un campo eléctrico aplicado. Mediante grupos específicos donador-aceptor (*moléculas push-pull*) colocados en los extremos de la cadena conjugada se pueden obtener distintas propiedades químicas y ópticas (Figura 2). La preparación de materiales con propiedades fotónicas y opto-electrónicas se realiza a partir de moléculas orgánicas con las características antes mencionadas, combinadas con *polímeros* (*poli*: muchos, *meros*: partes) orgánicos. Los polímeros son compuestos con unidades que se repiten formando una cadena larga), de esta manera se pueden formar películas plásticas que pueden ser usadas como dispositivos opto-electrónicos, el estudio de estos materiales ha resultado un tema de gran interés en los últimos años.

Diseño de materiales orgánicos y sus respuestas ópticas lineales y no lineales

El diseño y síntesis de moléculas orgánicas está regido principalmente por la imaginación de los químicos e ingenieros en materiales, dirección adicional por los requerimientos de los físicos (ópticos) para tener ciertas propiedades eléctricas y ópticas así como para

distintas aplicaciones científicas y tecnológicas. En este contexto, la *solubilidad* de los compuestos en disolventes orgánicos comunes es de gran relevancia ya que diversas técnicas de caracterización básica de sus propiedades, requieren de la preparación de soluciones y/o fabricación de películas delgadas, en *estado sólido*, sobre las cuales se efectúan las mediciones y aplicaciones. También, en ciertos casos, es conveniente tener estas moléculas en forma de cristales con una estructura regular y bien definida (Nalwa *et al.*, 1997).

Cuando un material de origen orgánico o inorgánico transparente es sometido a irradiación con luz, se origina una cierta *respuesta óptica lineal* que básicamente es la transmisión del haz incidente sin cambio alguno en su *frecuencia* (ω) y *longitud de onda* (λ), en otras palabras, el color de la luz no cambia. No obstante, cuando se usa luz de alta intensidad como la generada por un láser, además de la respuesta lineal, es posible observar una respuesta del tipo *no lineal* y puede aparecer del material luz de distinto color al del haz incidente (Figura 3). Por ejemplo, si interacciona sobre un material un haz de longitud de onda de 1200 nm (luz infrarroja, un nm = nanómetro, es la diez millonésima parte de un metro), a la salida del material podemos tener, además de la luz incidente de 1200 nm, la señal de segundo orden que corresponde a luz de 600 nm (luz visible color naranja-rojo) y de tercer orden correspondiendo a luz de 400 nm (violeta) (Nalwa *et al.*, 1997). Las moléculas orgánicas han mostrado en algunos casos generar respuestas eléctricas y ópticas no lineales con valores similares (y en algunos casos superiores) que las mostradas por sus contrapartes inorgánicas.

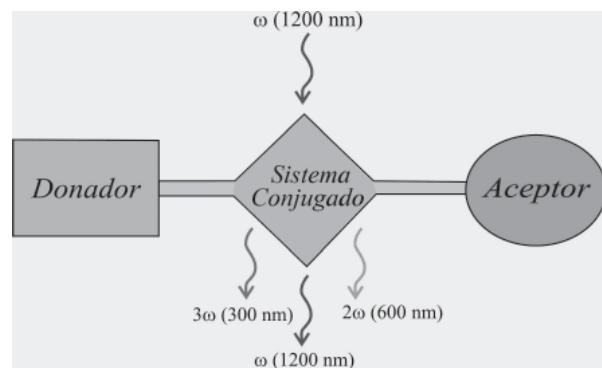


Figura 3. Respuestas ópticas lineales (frecuencia (ω)) y no lineales ($a 2\omega$ y 3ω) generadas por una molécula orgánica cuando se le hace incidir un haz de alta intensidad de 1200 nm (luz infrarroja).

Diversas formas de caracterización de moléculas y algunos usos

Soluciones de materiales orgánicos

Las respuestas ópticas de segundo orden de moléculas orgánicas se pueden cuantificar en solución, tradicionalmente, esto se realiza empleando un campo eléctrico E_0 intenso el cual ayuda a orientar las moléculas dentro de la solución (Figuras 4 y 5a)) (Nalwa *et al.*, 1997; Rodríguez *et al.*, 2009). Con este tipo de experimentos, conocidos como *Generación de Segundo Armónico Inducido por un Campo Eléctrico* (EFISH por sus siglas en inglés) puede determinarse la magnitud de la respuesta no lineal de las moléculas de una manera fácil y confiable, ello resulta de gran importancia para el diseño de nuevas moléculas. Empleando este método se han estudiado los factores que rigen las respuestas ópticas no lineales de las moléculas orgánicas, es decir, la longitud de la cadena molecular, efecto de sustitución de elementos o grupos químicos, planaridad, etc. Existe otro procedimiento alterno para la caracterización no lineal de segundo orden similar al anterior pero sin necesidad de aplicar un campo eléctrico externo, esta técnica se conoce como *Esparcimiento Hiper-Rayleigh* (HRS por sus siglas en inglés) (Ramos-Ortiz *et al.*, 2009).

Cristales Orgánicos

En estado sólido, una molécula orgánica, inorgánica o híbrida (orgánico-inorgánica) puede presentar una estructura desordenada como en el caso de los polvos amorfos u ordenada como el *estado cristalino* (cristales de sal o azúcar). En un cristal, las moléculas están organizadas ordenadamente en tres dimensiones. Cuando se desea obtener un cristal de una molécula orgánica (Figura 5 b), es importante que contenga átomos de halógenos como Cloro (Cl) o Flúor (F), grupos hidroxilos (OH), grupos amino (NH_2), grupos carboxílicos (COOH) etc., ellos ayudan a la formación de un sólido cristalino. Estos cristales orgánicos pueden tener aplicaciones para la generación de fenómenos no lineales de segundo orden que, en ciertas ocasiones, son mejores con respecto a la respuesta de moléculas en solución orientadas con un campo eléctrico o de *películas gruesas y delgadas orientadas* que se mencionan más adelante.

Moléculas orgánicas depositadas en películas gruesas y delgadas

Una de las ventajas que tienen las moléculas orgánicas es la versatilidad con la que se pueden realizar modificaciones estructurales que permitan modular las propiedades deseadas. Lo anterior posibilita, por

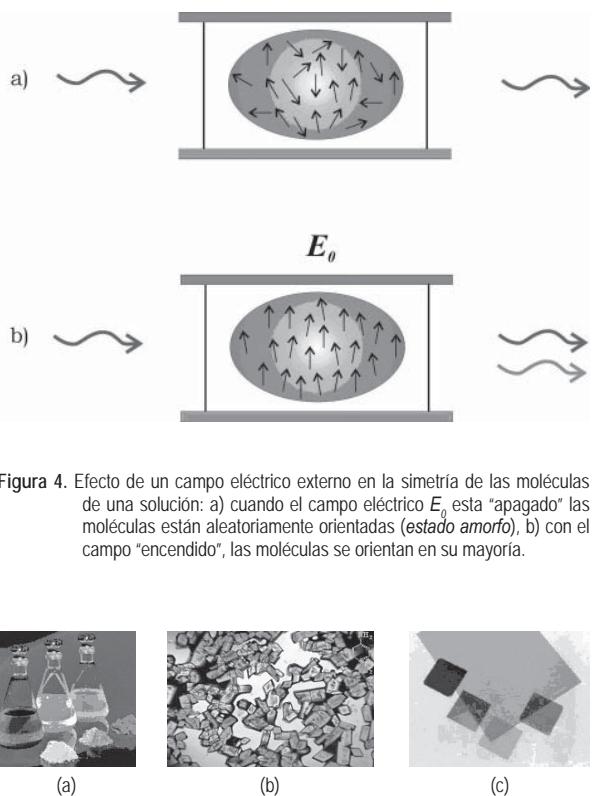


Figura 4. Efecto de un campo eléctrico externo en la simetría de las moléculas de una solución: a) cuando el campo eléctrico E_0 está "apagado" las moléculas están aleatoriamente orientadas (*estado amorfo*), b) con el campo "encendido", las moléculas se orientan en su mayoría.

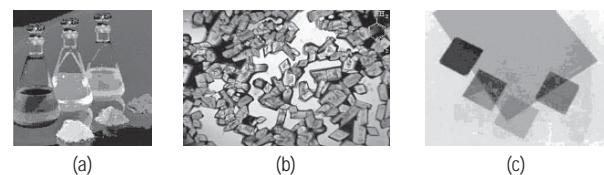


Figura 5. a) Soluciones de moléculas orgánicas y polvos de las mismas.

b) Micro cristales de una molécula orgánica obtenidos mediante eliminación controlada del disolvente usado.

c) Películas orgánicas depositadas sobre sustratos de vidrio.

ejemplo, de una manera relativamente fácil y rápida la fabricación de películas de estado sólido con grosor comparables al de un cabello humano (*películas gruesas*) o bien cerca de mil veces más delgadas (*películas delgadas*). Las películas se pueden depositar a temperatura ambiente sobre una variedad de sustratos lo cual, es fundamental para la fabricación de los dispositivos fotónicos y opto-electrónicos plásticos como los OLEDs y OPVs. Un uso específico es la generación de fenómenos ópticos no lineales de tercer orden. Esta propiedad, a diferencia de los fenómenos ópticos de segundo orden, no se ve afectada por las necesidades de simetría en estado sólido. Las películas amorphas más empleadas para la generación de este fenómeno contienen tanto moléculas inmersas en polímeros orgánicos, como compuestos químicos más elaborados estructuralmente denominados *dendrimeros* (polime-

ros ordenados que crecen del núcleo y con estructura bien definida) (Lijanova *et al.*, 2008, p. 4460). Los dendrimeros son un tipo de polímero ramificado que han mostrado excelentes resultados en el desarrollo de nuevos materiales. Una de las técnicas más simples, fáciles y económicas de fabricar películas conteniendo distintas moléculas y polímeros es la de centrifugación. Esta consiste en depositar pequeñas cantidades de la solución líquida, sobre un sustrato, como vidrio o cuarzo, que se hace girar a altas velocidades, por ejemplo, 2000 revoluciones por minuto, evaporándose rápidamente el disolvente y obteniéndose una película homogénea y de gran transparencia y calidad óptica (Maldonado *et al.*, 2008, p. 1130). La generación de tercer armónico es de gran interés en el área de las telecomunicaciones (Ramos-Ortiz *et al.*, 2006, p. 527; Ramos-Ortiz *et al.*, 2007, p. 636;), ya que emplea luz en la región del infrarrojo para la transmisión, codificación y decodificación de información a alta velocidad.

Otra de las aplicaciones prácticas interesantes de los materiales orgánicos que presentan propiedades ópticas no lineales, es la fabricación de películas fotosensibles para *holografía dinámica* (ver Figura 6) con potenciales usos en el almacenaje reversible (grabado/borrado) de información, es decir, memorias ópticas dinámicas similares a las actuales memorias de discos duros de computadora pero funcionando con luz y con una capacidad de almacenaje mucho mayor. Estos compuestos también se conocen como *materiales fotorefractivos* (Maldonado *et al.*, 2001, p. 582; Maldonado *et al.*, 2009, p. 075102; Nalwa *et al.*, 1997).



Figura 6. Imágenes bidimensionales dinámicas (reversibles) de los números “π” y “5” grabadas sobre un polímero fotorefractivo orgánico, tienen un tamaño real de aproximadamente 2 mm²

Resumiendo, los dispositivos fotónicos y opto-electrónicos basados en materiales orgánicos, son ampliamente investigados por su interés científico, tecnológico, energético y comercial, se espera que pronto sean una alternativa a la actual tecnología basada en el silicio. El incremento en las funcionalidades de los

diversos dispositivos y la reducción de sus costos de fabricación son la fuerza motriz en su rápido desarrollo. Las mejoras en sus características y mayor tiempo de vida se lograrán al modificar o crear nuevos materiales orgánicos, donde intervienen grupos interdisciplinarios, usando nuevas arquitecturas de fabricación así como con su capacidad de procesamiento en serie. Es en este sentido que en el Grupo de Propiedades Ópticas de la Materia (GPOM) del CIO, en conjunto con grupos de química y ciencias de materiales de distintas instituciones como la UNAM y el CINVESTAV, realizamos el diseño-síntesis de diversas moléculas y estudios químicos, eléctricos, estructurales y ópticos sobre una variedad de nuevos materiales orgánicos fotónicos.

REFERENCIAS

- Hadjioannou, G. y van Hutten, P.F. (Eds.) (2000). *Semiconducting Polymers, Chemistry, Physics and Engineering* (Wiley-VCH, Germany).
- Lijanova, I. V., Valderrama, M.I.R., Maldonado, J.L., Ramos-Ortiz, G., Tatiana, K. y Martínez-García, M. (2008). Synthesis and cubic non-linear optical behavior of phenyl and ferrocenyl-ended resorcinarene-based dendrimers. *Tetrahedron* 64, 4460-4467.
- Ma, H. *et al.* (2002). Polymer-based optical waveguides: Materials, processing, and devices. *Adv. Mat.* 14, 1339-1365.
- Maldonado, J.L. y García-M., J. (2001). Los polímeros fotorefractivos, física y aplicaciones fotónicas de estos nuevos materiales. *Rev. Mex. Fis.* 47 (6), 582-601.
- Maldonado, J.L., Ramos-Ortiz, G., Meneses-Nava, M. A., Barbosa-García, O. y González-Morales, B.A. (2006). La impresión de documentos: origen y evolución. *Ciencia y Desarrollo*, Vol. 32, No. 196, 8-13.
- Maldonado, J.L. y Ramos-Ortiz, G. (2008). Opto-electrónica orgánica (plástica); nueva tecnología. *Bol. Soc. Mex Fis.* Vol. 22-3, 131-136.
- Maldonado, J.L., Ramos-Ortiz, G., Miranda, M.L., Vázquez-Córdova, S., Meneses-Nava, M. A., Barbosa-García, O. y Ortíz-Gutiérrez, M. (2008). Two examples of plastic optoelectronic devices: light emitting diodes and solar cells. *Am. J. Phys.* 76, 1130-1136.
- Maldonado, J.L., Ramos-Ortiz, G., Ponce-de-León, Y., Rodríguez, M., Barbosa-García, O., Meneses-Nava, M. A., Santillán, R. y Farfán, N. (2009). High diffraction efficiency at low electric field in photorefractive polymers doped with arylimines chromophores. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 42, 075102.
- Mishurny, V.A. y de Anda, F. (2007). Celdas solares, aspectos técnicos y económicos. *Ciencia y Desarrollo*, Vol. 33, No. 212, 36-54.
- Nalwa, H. S. y Miyata, S. (Eds.) (1997). *Nonlinear Optics of Organic Molecules and Polymers*, CRC Press, Boca Raton, FL.
- Ramos-Ortiz, G., Romero, S., Maldonado, J. L., Barbosa-García, O., Meneses-Nava, M. A., Romero, M. y Farfán, N. (2006). Cubic optical nonlinearities with octupolar molecules at telecommunication wavelengths. *Rev. Mex. Fis.* 52, 527-533.

- Ramos-Ortiz, G., Maldonado, J.L., Meneses-Nava, M. A., Barbosa-García, O., Olmos-López, M. y Cha., M. (2007). Third-harmonic generation performance of organic polymer films doped with triarylmethane derivative dyes. *Optical Materials* 29, 636-641.
- Ramos-Ortiz, G., Romero-Servin, S., Maldonado, J.L., Meneses-Nava, M.A., Barbosa-García, O., Zapata Castillo, P., Méndez-Rojas, M. A. y Höpfl, H. (2009). Synthesis and optical nonlinearities in a 2-amino-1,2,3-triazolquinone derivative. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, Accepted.
- Rodríguez, M., Maldonado, J.L., Ramos-Ortíz, G., Lamère, J.F., Lacroix, P. G., Farfán, N., Ochoa, M. E., Santillan, R., Meneses-Nava, M. A., Barbosa-García, O. y Nakatani, K. (2009). Synthesis and non linear optical characterization of novel borinate derivatives of cinnamaldehyde. *New J. Chem.*, Accepted, DOI: 10.1039/b820435g.
- Sun, S.-S. y Sariciftci, N.S. (Eds.) (2005). *Organic Photovoltaics, Mechanisms, Materials, and Devices* (CRC Press Taylor and Francis Group, USA).
- Vázquez-Córdova, S., Ramos-Ortiz, G., Maldonado, J.L., Meneses-Nava, M.A. y Barbosa-García, O., (2008). Simple assembling of organic light emitting diodes for teaching purposes in undergraduate labs. *Rev. Mex. Fis. E* 54, 146-152.
- Vigil Galán, O. (2008). Conversión fotovoltaica: una contribución en la solución de la crisis energética global. *Bol. Soc. Mex Fis.* 22-1, 25-32 y 22-2, 85-91.