

## Síntesis, caracterización y estudio de las propiedades ópticas y eléctricas de oligofenilenvinilidenos portadores de quinolinas

Alba Rebeca Gutiérrez Meléndez,<sup>1,2</sup> Rosa Angeles Vázquez García,<sup>1,2\*</sup> Ivana Moggio,<sup>2</sup> Eduardo Arías Marín,<sup>2</sup> Héctor Barrientos Rodríguez,<sup>2</sup> Oscar Coreño Alonso,<sup>1</sup> Juan Coreño Alonso,<sup>1</sup> y Marcos Martínez García.<sup>3</sup>

<sup>1\*</sup> Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo. Centro de Investigaciones en Materiales y Metalurgia. Cd. Universitaria, C.P. 42184, Pachuca, Hgo., México. [rosavg@uaeh.reduaeh.mx](mailto:rosavg@uaeh.reduaeh.mx)

<sup>2</sup> Centro de Investigación en Química Aplicada. Blvd. Enrique Reyna No. 140, Saltillo, Coah., México 25253.

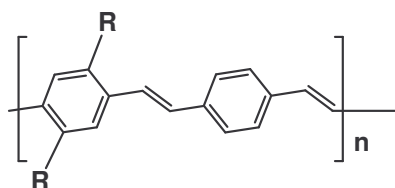
<sup>3</sup> Universidad Nacional Autónoma de México, Instituto de Química, Cd. Universitaria, Coyoacán, C.P. 04510, México D.F., México.

### Abstract

En este trabajo se reporta la síntesis de una familia de oligómeros conjugados de tipo fenilenvinilideno portadores de quinolinas. Los productos se obtuvieron a través de una reacción de condensación de tipo Knoevenagel de la quinaldina, 8-hidroxi quinaldina y el 2-metil-5,7-dicloro-8-quinolinol con tereftaldehído o isoftaldehído. Los productos respectivos fueron caracterizados por técnicas espectroscópicas de <sup>1</sup>H-RMN y FT-IR. Se elaboraron películas mediante la técnica de *spin-coating*, las cuales fueron caracterizadas por UV-vis y fluorescencia. Además se construyeron dispositivos del tipo diodo electroluminiscente con la configuración típica de ITO/película orgánica/Al, de los cuales se obtuvieron los correspondientes perfiles corriente-voltaje. Las propiedades ópticas y eléctricas intrínsecas de los materiales indican tener un alto potencial de aplicación en el desarrollo de diodos electroluminiscentes.

### Introducción

Es conocido que la mayoría de los polímeros orgánicos no pueden conducir la electricidad y esto es debido a que no disponen de electrones libres que generen cargas eléctricas. Sin embargo, hay polímeros que gracias a su conjugación de enlaces y después de ser dopados con agentes químicos se pueden convertir en excelentes conductores de electricidad como son los diacetilenos, la polianilina, el polipirrol, etc, o bien al desdorsarse se vuelven materiales semiconductores. Los poli(fenilenvinilidenos) (PPV), representan el ejemplo más importante de estructuras orgánicas semiconductoras. (Figura 1).<sup>1</sup>



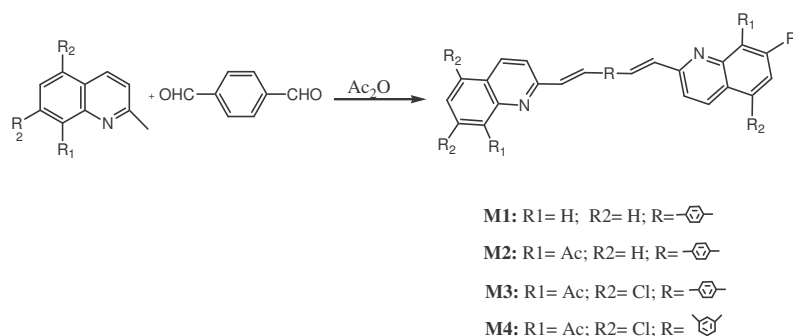
**Figura 1.** Estructura general de los poli(fenilenvinilidenos).

Este tipo de moléculas orgánicas poseen extendidos sistemas conjugados y son de gran interés desde el punto de vista científico y tecnológico debido a sus propiedades ópticas, eléctricas y electroluminiscentes. Así mismo, es conocido que los oligómeros de estos polímeros (OPV) son también materiales de interés ya que sirven como modelos para entender las propiedades de sus polímeros homólogos, esto debido a la estrecha distribución de pesos moleculares que hacen que sus propiedades ópticas y eléctricas sean más puras.<sup>2</sup> Ahora bien, es de mencionarse que las propiedades de estas moléculas conjugadas dependen fuertemente de su constitución química como lo es la presencia de

grupos electrodonadores y electroattractores. Un ejemplo típico es el de Lixiang Wang y col.<sup>3</sup> quienes sintetizan oligómeros del tipo fenilenvinilidenbisquinolinas y demuestran que son materiales semiconductores y que se pueden obtener con facilidad, en buenos rendimientos y que además tienen un alto potencial para ser empleados en la construcción de OLEDs. Así retomando esta idea en el presente trabajo de investigación reportamos la síntesis de una familia de oligómeros de tipo (OPV) oligofenilvinilidenos portadores de quinolinas que contienen diferentes sustituyentes tanto en los anillos aromáticos laterales, como en el anillo aromático central, de manera que se puede evaluar la influencia de los sustituyentes ya sea electrodonadores, y electroattractores. Además hemos introducido cadenas alifáticas en el anillo aromático central del oligómero afín de incrementar la solubilidad de estos materiales en disolventes orgánicos de manera que se facilite su procesamiento a partir de soluciones, evitando el empleo de métodos complicados y costosos como lo es la evaporación térmica.<sup>4</sup> En este documento se presentan los resultados obtenidos de la caracterización óptica en película, así como de la caracterización eléctrica en dispositivos tipo diodo, para cuatro de los oligómeros sintetizados en este trabajo.

### Sección Experimental

**Síntesis** - Los oligómeros (Mx) fueron sintetizados de acuerdo con el siguiente esquema general de reacción (Figura 2).



**Figura 2.** Ruta de síntesis de los oligofenilvinilidenos portadores de quinolinas (Mx).

La condensación de los dialdehídos con las quinaldinas sustituidas se llevó a cabo empleando el método propuesto por Lixiang Wang y col.<sup>3</sup> Los productos aislados se secaron completamente utilizando un liofilizador, para su posterior caracterización química y fisicoquímica. Los datos espectroscópicos de los oligómeros **M1** y **M2** fueron corroborados con los reportados en la bibliografía.<sup>3</sup> **M3.** Sólido amarillo con fórmula molecular  $C_{32}H_{20}Cl_4N_2O_4$ , IR (KBr):  $\nu(C-H \text{ Ar})$  3036,  $\nu(C=O \text{ Ac})$  1759  $cm^{-1}$ .  $^1H$  RMN (25° C,  $CDCl_3$ , 400 MHz):  $\delta(ppm)$  = 8.41 y 7.65 (d, 2H,  $J$ = 8.8 Hz, Pyr-H), 7.72 y 7.35 (d, 2H,  $J$ =16 Hz, *trans-olefínico*), 7.78 (s, 2H, Ar- $H_{quin}$ ), 7.60 - 7.42 (m, 4H, Ar-H), 2.61 (s, 6H,  $CH_3$ ). **M4.** Sólido amarillo con fórmula molecular  $C_{32}H_{20}Cl_4N_2O_4$ , IR (KBr):  $\nu(C-H \text{ Ar})$  3073,  $\nu(C=O \text{ Ac})$  1779  $cm^{-1}$ .  $^1H$  RMN (25° C,  $CDCl_3$ , 300 MHz):  $\delta(ppm)$  = 8.45 y 7.69 (d, 2H,  $J$ = 8.8 Hz, Pyr-H), 7.67 y 7.36 (d, 2H,  $J$ =15.7 Hz, *trans-olefínico*), 7.86 (s, 2H, Ar- $H_{quin}$ ), 7.55 - 7.71 (m, 4H, Ar-H), 2.61 (s, 6H,  $CH_3$ ).

**Caracterización** - Los espectros de  $^1H$  se efectuaron en un espectrómetro Jeol Eclipse 400 (400MHz), los desplazamientos químicos son expresados en ppm tomando de referencia al tetrametilsilano ( $\delta=0.0$ ). Los espectros de IR fueron registrados en un aparato Nicolet FT-IR Magna 700 en pastilla de KBr. Las películas se obtuvieron por

*spin-coating* a partir de soluciones en cloroformo de 5 g/L, usando sustratos de vidrio para la caracterización óptica y morfológica, y sustratos de óxido de indio-estaño (ITO) para la caracterización en diodos. El procesamiento consistió primero en el esparcimiento de la solución sobre el sustrato para finalmente centrifugar a 1250 rpm por 20 s, obteniéndose películas con espesores entre 100-112 nm. Los diodos se elaboraron depositando la película orgánica sobre ITO y la posteriormente se evaporó de una capa de aluminio de 100 nm de espesor. El área activa de los diodos fue de 6 mm de diámetro. La caracterización óptica se realizó por espectroscopias UV-Vis y de fluorescencia, usando un espectrofotómetro UV-Vis Shimadzu 2401 y un espectrofluorímetro Perkin-Elmer LS50B, respectivamente. Las gráficas corriente-voltaje (I-V) de los diodos se obtuvieron con un electrómetro Keithley, usando una cámara de vacío para las pruebas.

## Resultados y Discusión

Los espectros IR son congruentes con las estructuras esperadas para los oligómeros designados como Mx, se observa la banda de vibración del carboxilo del grupo acetilo aproximadamente en el rango de  $1759\text{--}1779\text{ cm}^{-1}$  a excepción de M1, así como la vibración del segmento vinílico en  $1589\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$  confirmando que se llevó a cabo la reacción de condensación. Los espectros de  $^1\text{H}$  RMN confirman la estructura y pureza de los productos. Los espectros de absorción para M1, M2 M3 y M4 muestran picos excitónicos a 330, 382, 358 y 357 nm respectivamente (Fig. 3), con la presencia de bandas a menores longitudes de onda, las cuales representan las réplicas vibrónicas del pico excitónico en cada caso, lo cual se observa en otros sistemas conjugados.<sup>4</sup> Puede observarse que, a excepción de M2, las réplicas vibrónicas presentan mayor intensidad de absorción en comparación con el pico excitónico, lo que se atribuye a una morfología irregular o a la presencia de defectos cristalinos. Los cristales provocan la inversión en la intensidad de las bandas dependiendo del tipo de empaquetamiento y también es frecuente ver un aumento en la pendiente de la línea base. Por su parte, los espectros de fluorescencia (Fig. 4, recuadro) muestran bandas anchas con máximos en longitud de onda de 500 nm (M1), 478 nm (M2), 430 nm (M3) y 432 nm (M4), indicando que la emisión de estos materiales se encuentra en la región visible del espectro electromagnético. Debido al ancho de las bandas en el caso de M1 y M2, es difícil asignar un color de emisión específico para ambos materiales, mientras que para M3 y M4 se puede ubicar el intervalo de emisión en la región azul-verde del espectro. Los perfiles I-V de los diodos con una configuración ITO/película orgánica/Al (Fig. X.2) muestran el clásico comportamiento de un dispositivo semiconductor, con la ventaja que estos materiales presentan en general *bajos* voltajes de umbral de alrededor de 4.2 V y corrientes de saturación de aproximadamente  $40\text{ mA/cm}^2$ , valores comprables a los reportados para otros dispositivos elaborados a partir de películas orgánicas.<sup>5</sup> El valor de conductividad eléctrica, calculado a partir de los perfiles corriente-voltaje para cada dispositivo,<sup>6</sup> ubica este parámetro alrededor de  $10^{-8}\text{ S/cm}$ ; aunque relativamente bajo, dicho rango ha sido reportado en el caso de diodos electroluminiscentes elaborados a partir de moléculas conjugadas feniletinilénicas<sup>7</sup> y se explica en razón de que el material es más bien semiconductor que conductor.

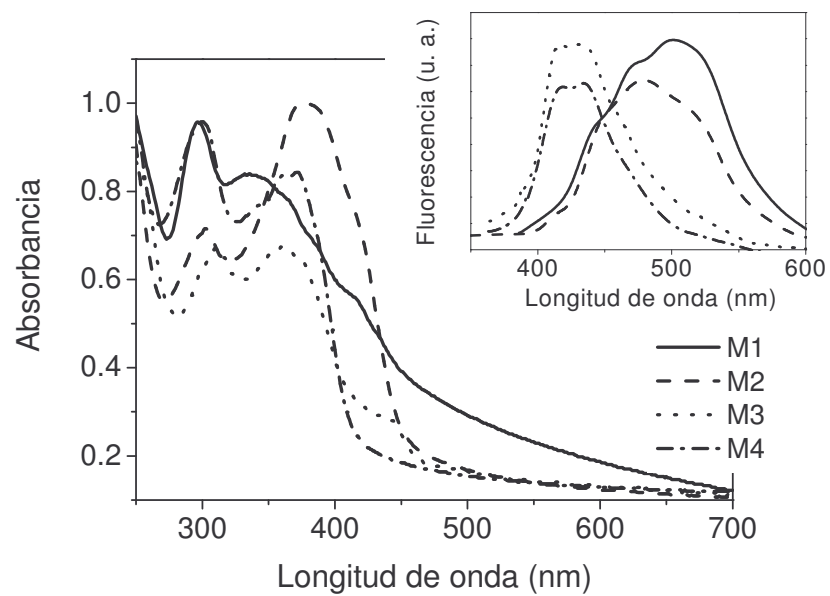


Figura 3: Espectros de absorción y de emisión (recuadro) de las moléculas de estudio en película

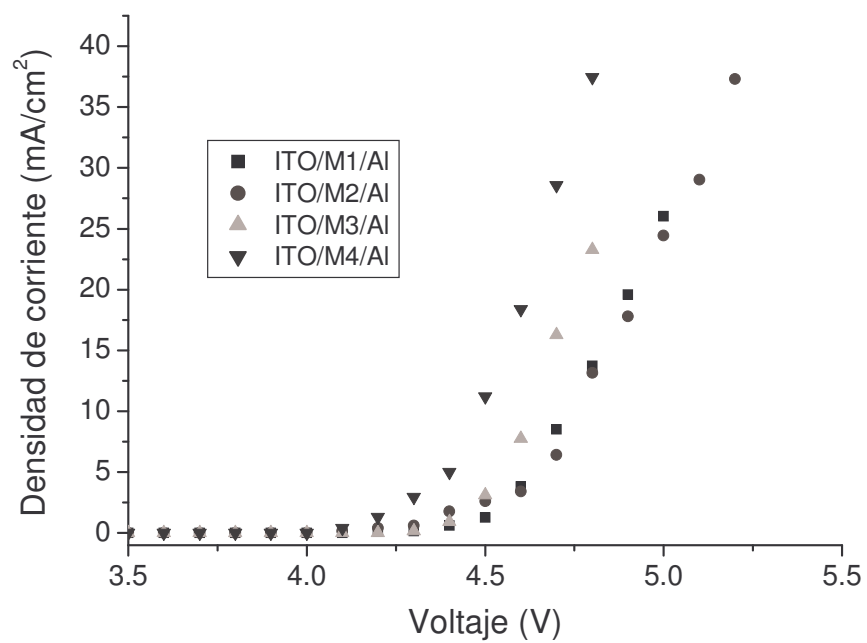


Figura 4: Perfiles corriente-voltaje de diodos elaborados a partir de las moléculas de estudio

## Conclusiones

Los espectros de absorción UV-Vis en película muestran en general que la conjugación de los oligómeros es muy similar, sin embargo la pronunciada línea base hace suponer que la morfología de las películas está compuesta por defectos morfológicos. Los espectros de fluorescencia de M3 y M4 ubicados en la región azul-verde del espectro electromagnético resultan interesantes ya que se trata de un intervalo de alta energía, la cual se puede modular con dopantes para emitir a mayores longitudes de onda y obtener otros colores. En cuanto a las propiedades eléctricas, los perfiles I-V señalan que todos los oligómeros presentan el carácter intrínseco de semiconductor, característica que reafirma el potencial de dichas moléculas para funcionar como parte activa en diodos electroluminiscentes orgánicos OLEDs, el cual es un trabajo en desarrollo en nuestro laboratorio. Cabe mencionar que estamos trabajando sobre una nueva técnica de síntesis denominada mecanosíntesis, la cual nos proporciona mayores rendimientos, disminuye los tiempos de reacción y se evita el empleo de atmósfera inerte. De esta forma además de obtener los productos anteriormente reportados se han obtenido dos nuevos oligofenilvinilidenos derivados de la quinaldina y del 2-metil-5,7-dicloro-8-quinolinol con 2,5-bis(octiloxitereftaldehído), estos dos últimos oligómeros presentan una alta solubilidad en cloroformo por lo que se espera que disminuyan los defectos morfológicos de las películas y se incremente su respuesta como materiales electroluminiscentes.

## Agradecimientos

Los autores agradecen al Conacyt (Proyecto 43166-R) por la beca otorgada a Alba Rebeca Gutiérrez Melendez y al PROMEP (Proyecto UAEH60-CA-8-2005) para el fortalecimiento de Cuerpos Académicos y formación de Redes.

## Referencias

1. J. L. Brédas. *Science* **1994**, 263, 487.
2. T. J. Kearly, P. L. Pauson. *Nature* **1951**, 168, 1039.
3. F. Lianh J. Chen, Y. Cheng, L. Wang, D. Ma, X. Jing and F. Wang. *J. of Mater. Chem.*, **2003**, 13, 1392-1399.
4. Molecular Nonlinear Optics, J. Zeiss, Ed.; Academic Press, N. Y., 1994; 433.
5. Y. Shi, J. Liu, Y. Yang, en "Organic Light Emitting Devices: A Survey", J. Shinar, Ed.; Springer/AIP Press, 2004; 155-185.
6. R. L. Boylestad y L. Nashelsky, *Electrónica y Teoría de Circuitos*, 6<sup>ta</sup> ed., Pearson Educación, México, 2002; 10-21.
7. Héctor Barrientos Rodríguez, Tesis doctoral, C.I.Q.A., México, 2005.