

OLIGÓMEROS Y POLÍMEROS DEL TIPO 2,5-(DODECANOXI)FENILENBUTADIINO COMO NUEVOS MATERIALES PARA OLED.

E. A. Vergara*, D. Medellín, E. Arias, I. Moggio, J. Romero.

**Departamento de Materiales Avanzados del Centro de Investigación en Química Aplicada.
Blvd. Enrique Reyna No. 140 Saltillo, Coahuila. 25100, México. edwineer@yahoo.com.mx*

Abstract – En el presente trabajo se presenta el estudio de una familia de oligómeros y de la síntesis del respectivo polímero homólogo a la serie del tipo 2,5-bis(dodecanoxi)-fenilenbutadiino como nuevos materiales para la construcción de diodos electroluminiscentes orgánicos (OLED). La síntesis del polímero se efectuó mediante la reacción de acoplamiento Sonogashira Heck empleando el complejo catalítico de Pd⁰/CuI, la estructura del polímero se confirmó por RMN. Todos los materiales se caracterizaron mediante espectroscopia UV-Vis y fluorescencia, se encontró que la conjugación aumenta en función del número de unidades 2,5-bis(dodecanoxi)-fenilenetinitilénicas, la emisión se centra en la región azul-verde la cual es de alta energía. Se elaboraron nanopelículas homogéneas en sustratos de vidrio e ITO y la morfología se caracterizó por microscopia óptica confocal y por AFM. Los valores energéticos de HOMO y LUMO se determinaron por voltametría cíclica, la cual nos permite confirmar su carácter semiconductor. Estos materiales son candidatos ideales a ser utilizados en la construcción de OLEDs, lo cual es un trabajo actualmente en desarrollo en nuestro laboratorio.

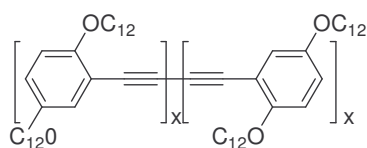
Introducción.

Los materiales orgánicos conjugados han adquirido un importante interés en el área de la optoelectrónica, debido a que estos materiales tienen la característica de presentar propiedades semiconductoras, misma que los hace candidatos ideales para ser utilizados en diodos electroluminiscentes orgánicos (OLEDs). Un diodo electroluminescente está generalmente constituido por un sustrato (vidrio) cubierto por un electrodo transparente y conductor del tipo ITO (óxido de indio y estaño), una nanopelícula del material orgánico conjugado y emisor y un cátodo metálico como el Aluminio, el Calcio o el Magnesio. Cuando se aplica un campo eléctrico, el ánodo y el cátodo inyectan huecos y electrones que se recombinan en la capa emisora generando estados electrónicos excitados (*excitones*), los cuales emiten fotones (luz) cuando éstos regresan a su estado fundamental. Es conocido que los diacetilenos son materiales que forman fácilmente excitones, inclusive en su estado electrónico fundamental por ello en el presente trabajo se hace énfasis en el estudio de una familia de oligómeros y de su polímero homólogo del tipo 2,5-(dodecanoxi)-fenilenbutadiino.

La familia de oligómeros constituida por un dímero, tetrámero, hexámero y un octámero (ver figura 1), esta conformada por dos partes simétricas del tipo dodecanoxifenilenetinitileno unidas por un diacetileno como grupo central. Cada fenileno a su vez esta sustituido con cadenas electrón-donadoras 2,5-dodecanoxi afín de impartir solubilidad a las moléculas, la síntesis de los oligómeros se describe en la literatura ^[1], mientras que el polímero por su parte fue sintetizado mediante la reacción de acoplamiento Sonogashira Heck ^[2], la cual normalmente consiste en una reacción de policondensación entrecruzada entre un halogenuro de arilo; bromo o yodo y un 2,5-fenilenacetileno por la acción catalítica del complejo de paladio (Pd⁰/CuI), obteniéndose así un polímero constituido por grupos alternados de 2,5-fenilen-etinitileno. Sin embargo en nuestro caso encontramos que el fuerte carácter electrón-donador de las cadenas dodecanoxi favorecen

el homoacoplamiento entre los grupos acetilenos para formar diacetilenos; reacción conocida como de Glaser^[3].

Todos los materiales fueron caracterizados por diferentes técnicas espectroscópicas tanto en solución, como en el estado sólido; por UV-Vis y fluorescencia, además se hizo un estudio morfológico de nanopelículas para verificar la capacidad de los materiales en formar películas homogéneas y determinar las condiciones adecuadas para la elaboración de los dispositivos electroluminiscentes. Dado que todos los materiales forman películas con buena calidad óptica, éstas se depositaron sobre ITO para determinar sus propiedades electroquímicas, las cuales permitieron calcular los valores de HOMO, LUMO y la brecha energética “band gap”.



$$X=1,2,3,4,n$$

Figura 1. Estructura química de los oligómeros y polímero estudiados.

Parte experimental.

El desarrollo experimental del presente trabajo se explicará en dos partes primeramente se hablará el procedimiento de la síntesis del polímero y posteriormente se puntualizará el proceso de caracterización de los materiales.

Síntesis del polímero.- Todos los reactivos utilizados en la síntesis del polímero fueron de grado analítico marcas Sigma, Fluka y JT Baker, los cuales fueron previamente purificados o secados por diversas técnicas comunes de purificación. En un matraz de dos bocas conteniendo trietilamina previamente secada con KOH y desgasificada, fueron añadidos bajo atmósfera de nitrógeno Pd(PPh₃)₄ (0.026 g, 0.04 mmol, 2.5 % mol)/CuI (0.0085 g, 0.044 mmol, 3 % mol) y 2,5-bis(dodecanoxi)benceno-1,4-bis(etinileno) 0.4 g (1.48 mmol). La mezcla se dejó reaccionar por 12 h a ~70 °C. Una vez enfriada la solución, se filtró y se concentró al mínimo volumen, para después precipitarlo en metanol. El precipitado se redisolvió en la mínima cantidad de cloroformo, para después volverlo a precipitar en metanol. La estructura molecular del polímero se corroboró por Resonancia Magnética Nuclear de protones (¹H) y de Carbono (¹³C) en CDCl₃ en un equipo JEOL Eclipse de 300MHz.

Caracterización.- La caracterización óptica se realizó mediante un espectrofotómetro de UV-Vis Shimadzu 2401 para los espectros de absorción, mientras que los espectros de fluorescencia se obtuvieron en un espectrofluorímetro Perkin-Elmer LS50B. Las películas se depositaron en laminas de vidrio y cuarzo por “spin-coating”. La morfología de las nanopelículas se estudiaron en un microscopio láser confocal de barrido (LSCM) Carl-Zeiss LSM Pascal 5 (potencia del láser de 0.25 mW) y con un microscopio de fuerza atómica, Digital Instruments 3100 en modalidad *tapping*, a una velocidad de barrido de 0.3 Hz. Los espesores de las películas se determinaron en un perfilómetro Veeco Dektak 6M con una punta de 12 μm de diámetro y a una fuerza de aplicación de 2mg.

Los diversos niveles electrónicos HOMO-LUMO y el correspondiente diagrama energético se determinaron por voltametría cíclica en un Potenciostato/Galvanostato *ACM Gill AC* con un electrodo de referencia de calomel *Accumet* y como contra-electrodo uno de platino (*Aldrich*) y como electrolito una solución 0.1M de Hexafluorofosfato de tetrabutilamonio (HFTA) en CH_3CN (libre de humedad). El procedimiento se realizó a velocidades de barrido de 40 y 50 mV/s, bajo un flujo constante de nitrógeno. Los electrodos de trabajo consistieron en las películas elaboradas por *Spin Coating* a 1000 RPM de la familia de oligómeros y polímero a partir de soluciones en CHCl_3 con una concentración de (5 mg/ml) sobre sustratos de ITO (Óxido de Indio y Estaño).

Resultados y discusión.

Caracterización. - En la figura 2 se muestran los espectros de absorción y de emisión óptica en solución de la familia de los oligómeros (dímero, tetrámero, hexámero, octámero) y polímero, los cuales presentan en común una banda ancha con una máxima longitud de onda de absorción a 350, 400, 425, 435 y 446 nm respectivamente, la cual se atribuye a las transiciones electrónicas $\pi-\pi^*$ correspondientes a la cadena rígida conjugada, mientras que la máxima longitud de onda de emisión de los materiales correspondientes fue de 387, 444, 463, 472 y 476 nm respectivamente. En esta figura, se puede observar que la conjugación aumenta en función del número de unidades fenilnetinilenicas, en general la emisión de los materiales se centra en la región azul-verde del espectro electromagnético, la cual es de alta energía.

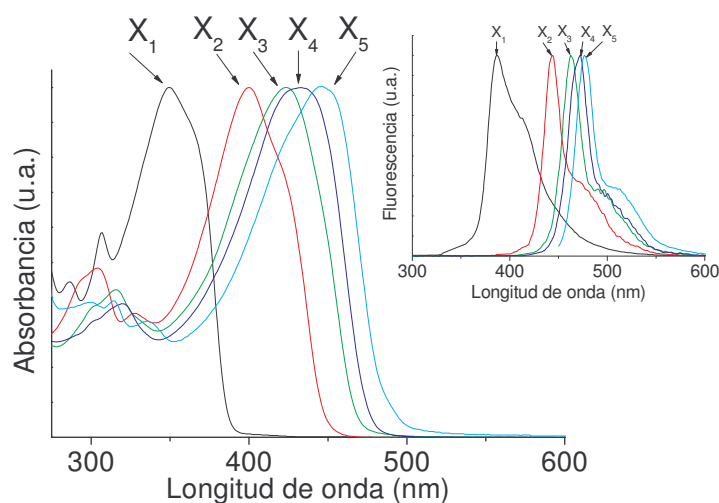


Figura 2 Espectros de absorción y emisión (figura inserta) en cloroformo correspondientes a (X_1) Dímero, (X_2) Tetrámero, (X_3) Hexámero, (X_4) Octámero y (X_5) Polímero.

Los materiales fueron depositados sobre sustratos de cuarzo a partir de soluciones en cloroformo a una concentración de 5 mg/ml. En la Tabla 1 se resumen los resultados obtenidos de los espectros ópticos de absorción y emisión de las nanopelículas correspondientes a cada uno de los materiales. En comparación con los espectros en solución, los valores de absorción y emisión en película muestran un desplazamiento hacia la región del rojo, lo cual se atribuye a efectos del estado sólido^[4]. Todas las moléculas en nanopelícula siguen exhibiendo un rango de emisión en la región azul-verde del espectro, no obstante se observan también la aparición de bandas a menor longitud de onda

correspondientes a sus réplicas vibrónicas, de acuerdo con lo esperado para un espectro del tipo excitónico.

Tabla 1. Resultados en la caracterización de absorbancia y fluorescencia de los materiales tanto en solución como en película.

Material	En solución		En película	
	λ_{abs} (nm)	λ_{emis} (nm)	λ_{abs} (nm)	λ_{emis} (nm)
<i>Dímero</i>	350	387	380	432
<i>Tetrámero</i>	400	444	450	480
<i>Hexámero</i>	425	463	475	482
<i>Octámero</i>	435	472	483	494
<i>Polímero</i>	446	476	489	495

La caracterización electroquímica en películas indica que todos las moléculas son semiconductoras, estos resultados prometen su potencial aplicación para la construcción de OLED. En la Tabla 2 se puede observar el cálculo de los niveles energéticos HOMO y LUMO^[5], a partir de las cuales fue posible estimar el valor de la banda *gap* bajo condiciones de intercambio electrónico que dependiendo de la estructura molecular se presentan diversas características en los perfiles de óxido-reducción, las cuales se asignan principalmente al esqueleto conjugado de cada sistema. Lo anterior, considerando que las cadenas hidrocarbonatadas laterales no tienen influencia electrónica y, por lo tanto, no desarrollan bandas de oxidación o reducción^[6].

Tabla 2. Resultados de los niveles energéticos HOMO y LUMO correspondientes a los materiales para el cálculo de la banda *gap* determinados por voltametría cíclica.

Material	E_{RED} (V)	E_{OX} (V)	Homo (eV)	Lumo (eV)	Eg (electroquímico)
<i>Dímero</i>	-1.817	1.793	-6.193	-2.583	3.610
<i>Tetrámero</i>	-1.700	1.825	-6.225	-2.700	3.525
<i>Hexámero</i>	-1.663	1.793	-6.193	-2.737	3.456
<i>Octámero</i>	-1.300	1.960	-6.360	-3.100	3.260
<i>Polímero</i>	-1.355	1.820	-6.220	-3.045	3.175

El estudio morfológico de la nanopelículas realizado por microscopia láser confocal de barrido y por AFM permitió establecer las condiciones experimentales a las cuales éstas no contenían defectos como orificios y que la rugosidad fuera la mínima. En la figura 3 se muestran imágenes obtenidas del microscopio confocal (izquierda) y una imagen obtenida mediante AFM (derecha), se puede observar que esta película representativa de los otros materiales presentan una morfología granular homogénea y sin huecos y con una baja rugosidad, la cual se encuentra entre los rangos de 3 – 5 nm en áreas de 1200 μ^2 . La excepción la presenta el dímero que da una rugosidad de 10 nm muy posiblemente se deba a la formación de nanocristales. El espesor de la película también es un elemento a considerar por ello se efectuó la medición de los espesores de los materiales en sustratos de vidrio mediante un perfilómetro y se detectó que los materiales oscilan entre espesores de

80 – 90 nm preparadas con soluciones en cloroformo con una concentración de 5 mg/ml y aproximadamente a 1000 RPM en el equipo de Spin-coating.

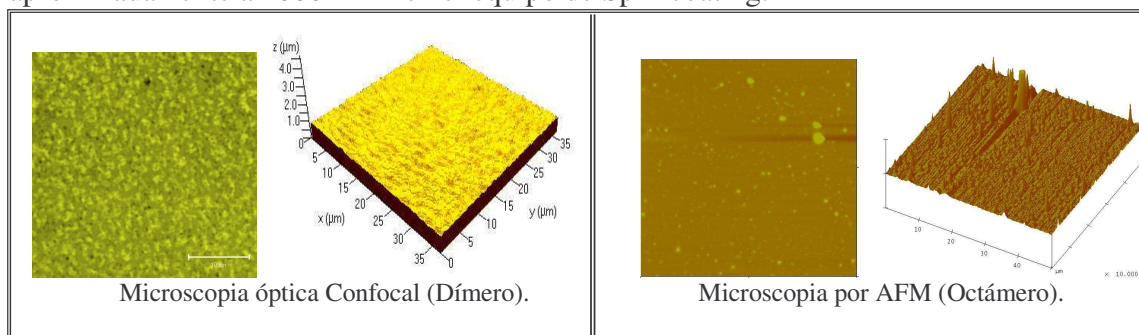


Figura 3 Microscopias ópticas de algunos oligómeros.

Conclusiones.

Los materiales 2,5-(dodeciloxi) fenilenbutadiinos son materiales ideales para utilizarse en la elaboración de dispositivos electroluminiscentes (OLED) ya que demuestran que forman excitones debido a las transiciones electrónicas $\pi-\pi^*$ de los electrones correspondientes a la cadena rígida conjugada de cada material, su conjugación aumenta en función del número de unidades fenilnetinilénicas y la emisión se centra en la región azul-verde de alta energía. Las bandas a menor longitud de onda corresponden a sus réplicas vibrónicas de acuerdo con lo esperado para un espectro excitónico. En película revelan un desplazamiento hacia el rojo, lo cual se atribuye a efectos del estado sólido debido al incremento entre los orbitales $\pi-\pi$ entre cadenas. La emisión se encuentra en la región azul-verde del espectro. Las nanopelículas elaboradas por *spin-coating* presentan bajas rugosidades y se pudieron obtener espesores entre 80-90 nm sin defectos como huecos, lo cual las hace ser idóneas para una adecuada aplicación. La caracterización electroquímica permitió determinar los valores de la banda gap de 3.610, 3.525, 3.456, 3.260 y 3.175 eV para la serie respectivamente, lo cual los clasifica como materiales semiconductores.

Agradecimientos.

Los autores agradecen al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por el financiamiento de este trabajo a través del proyecto 43166-R y del apoyo a la beca de maestría 192696 de Edgar A. Vergara.

Referencias.

- [1] Vergara, E.; Arias-Marín, E.; Moggio, I.; Torre, R.; Romero, J.; Maldonado, J.L. In preparation.
- [2] (a) Dieck, H.A.; Heck, R.F. *J. Organomet. Chem.*; **1975**, 93, 259. (b) Heck, R.F. *Palladium Reagent in Organic Syntheses*; Academic Press: New York, **1990**. (c) Amatore, C.; Lutand, A.; Suarez, A. *J. Am. Chem. Soc.*; **1993**, 115, 9531.
- [3] Glaser, C. *Ann.* **1870**, 137,154
- [4] H. Barrientos R., Tesis doctoral, CIQA, México, 2005.
- [5] C. Espinosa, I. Moggio, E. Arias, J. Romero, R. Cruz, J. Le Moigne y J. Ortiz, *Synth. Met.*, 139 (2003) 155.
- [6] G. Zotti, S. Zecchin y G. Schiavon, *Macromolecules*, 34 (2001) 3889.