

Nuevo material orgánico luminiscente para dispositivos optoelectrónicos

Roberto Carlos Cabriaes Gómez, Virgilio González González
DIMAT FIME-UANL.

Pedro de Alba S/N, San Nicolás, 66451, Nuevo León, México.
gonzal@ccr.dsi.uanl.mx

Ivana Moggio, Eduardo Arias Marín

Centro de Investigación en Química Aplicada.
Blvd. E. Reyna 140, Saltillo, 25100, Coahuila, México.

RESUMEN

Desde el descubrimiento, en los años 70, de que algunos polímeros conjugados presentan propiedades semiconductoras, que anteriormente eran sólo reconocidas en materiales inorgánicos, se abrieron nuevas áreas de investigación, desde ciencia básica hasta aplicaciones tecnológicas. La aplicación de mayor relevancia de estos materiales es la fabricación de pantallas o “displays”. Nuestra contribución en el área es la síntesis de un nuevo oligómero conjugado fluorescente, obtenido mediante condensación aldólica cruzada entre el 2,5-bis(octiloxi)tereftalaldehído y la acetona. Se presentan los resultados preliminares de la obtención del oligómero y sus características de fluorescencia y autoensamblaje, que lo hacen un material con fuerte potencial para la construcción de dispositivos optoelectrónicos.

PALABRAS CLAVE

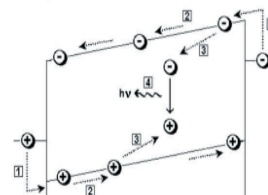
Polímeros conjugados, luminiscencia, diodos orgánicos, condensación aldólica.

ABSTRACT

The discovery of certain polymers that presented semiconducting properties, in the 70's, previously recognized exclusively in inorganic materials, opened new research lines, from basic science to technologic applications. The most important application of this materials is display's manufacturing for the elaboration of flexible plastic screens for TVs and computers. In this paper is reported the synthesis of a new fluorescent molecule prepared for the first time by condensation of acetone with 2,5-bis(octyloxy)terephthalaldehyde. Preliminary results on its synthesis and photoluminescent and selfassembling characterization are presented, which suggest that this material could be used for the realization of optoelectronic devices.

KEYWORDS

Conjugated polymers, luminescence, organic diodes, aldol condensation



INTRODUCCIÓN

Los polímeros y oligómeros conjugados son una nueva clase de materiales orgánicos que presentan una elevada deslocalización de electrones π en su cadena principal. Esta característica les imparte propiedades electrónicas y ópticas inusuales que pueden aprovecharse en la construcción de dispositivos electroluminiscentes,^{1,2} de óptica no lineal³ y de reconocimiento molecular como los biosensores.⁴ Los sistemas π -conjugados combinan las propiedades de los materiales semiconductores cristalinos inorgánicos (Germanio, Silicio, Galio) con la ventaja que tienen los plásticos de poder ser moldeados y procesados para recubrir grandes superficies,^{5,2} hecho que permite la fabricación de paneles luminosos a bajos precios y útiles en la fabricación de pantallas de computadora, de televisión, etc.

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

Hasta ahora, las aplicaciones comerciales importantes que involucran materiales orgánicos como elementos dispositivos optoelectrónicos han sido en la xerografía, específicamente en las fotocopiadoras, las cuales emplean el poli(vinil carbazol) como material fotorefractivo y pantallas planas y delgadas, cabe señalar⁶ que Pioneer Electronics fue la primera compañía en introducir en 1998 una pantalla monocromática para automóviles fabricada a partir de nanopelículas orgánicas.

A raíz de este suceso, diferentes compañías como la Philips, la Seiko y la Dupont, han venido fabricando prototipos de pantallas a colores, basándose en las técnicas desarrolladas para la construcción de pantallas de cristales líquidos. Como se sabe, los cristales líquidos no son electroluminiscentes y en cambio el oligómero aquí reportado, al estar constituido por segmentos rígidos y flexibles podría, además de ser luminiscente presentar propiedades mesomorfas,⁷ es decir, de cristal líquido, lo que implica la posibilidad de ser aprovechado en

ambos sentidos, como luminiscente y como cristal líquido.

Un dispositivo orgánico electroluminiscente (figura 1), cuenta con cuatro partes principales:^{2,8}

1. Un sustrato rígido que generalmente es vidrio o un polímero flexible como el poli(carbonato) o el poli(etilen tereftalato).
2. Un electrodo transparente y conductor del tipo ITO (por sus siglas en inglés "Indium-Tin-Oxide" que es un óxido mixto de indio y estaño muy usado en la fabricación de pantallas de cristal líquido), por el cual se inyectan huecos y el que se polariza positivamente cuando el diodo se pone bajo tensión eléctrica.
3. Una película nanométrica constituida del material orgánico semiconductor.
4. Un electrodo que inyecta electrones, constituido normalmente por un metal (por ejemplo magnesio, calcio o aluminio) que se deposita sobre la película emisora por evaporación a alto vacío.

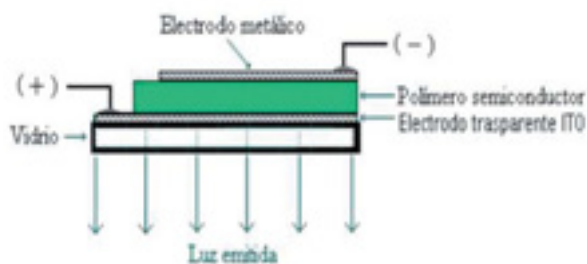


Fig. 1. Estructura de un diodo electroluminiscente orgánico.²

Las propiedades de procesamiento de los polímeros conjugados permite obtener diodos flexibles y con bajo costo de fabricación.

El proceso físico que da lugar a la electroluminiscencia en materiales orgánicos se describe (figura 2), como un proceso de cuatro etapas.⁸

1. La inyección de electrones y huecos al material (mediante electrodos).
2. La captura de portadores de carga con la consecuente deformación de la molécula (recombinaciones electrón/hueco).
3. La redistribución de la carga eléctrica en la molécula que genera estados excitados o excitones.

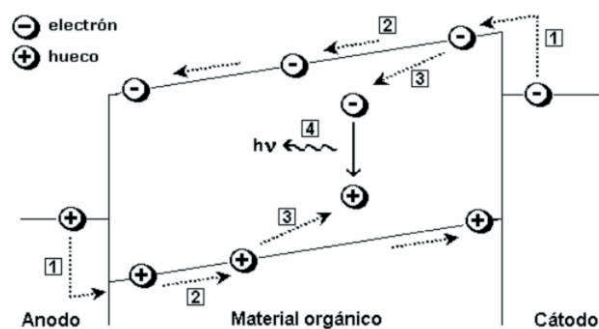


Fig. 2. Etapas básicas del fenómeno de electroluminiscencia en materiales orgánicos. 1. Inyección de portadores de carga, 2. Transporte de portadores de carga, 3. Formación

4. Paso al estado electrónico fundamental de los excitones con emisión de energía en forma de ondas electromagnéticas (fotoluminiscencia) o calor.

Los excitones pueden ser singuletes (espines de los electrones opuestos) o tripletes, (espines paralelos) y la desexcitación que produce energía luminosa es solo la de los excitones singuletes, los tripletes producen energía en forma de calor.

El material orgánico emisor debe satisfacer dos requisitos principales:

1. Presentar una estructura electrónica deslocalizable así como una buena característica de fluorescencia a la longitud de onda de su máxima absorción.
2. Debe ser compatible con la técnica de fabricación del dispositivo, es decir, debe poder ser procesado en nanopelículas sin defectos, para lo cual es importante que sean solubles, y que las películas sean uniformes y estables.

Entre las sustancias formadas por moléculas conjugadas de más relevancia tanto científica como tecnológica, están: los poli(p-fenil vinilidenos),^{1,2,7} poli(tiofenos)⁹ y los poli(flourenos).¹⁰

Sin embargo, muchos de los polímeros actualmente en estudio aún no satisfacen completamente los requisitos necesarios para la fabricación de pantallas planas con características y costos competitivos con las de cristales líquidos. De allí la importancia de buscar nuevos materiales con emisión de luz cada vez más específicas y a bajos voltajes así como realizar estudios que evalúen los efectos morfológicos de la película emisora sobre las propiedades ópticas.^{7,11}

CONDENSACIÓN ALDÓLICA

En general, la condensación aldólica es una reacción muy conocida de adición nucleófila entre una acetona y un aldehído y procede en dos etapas:^{12,13}

1. Los hidrógenos α ($C=O$) de la acetona son ácidos y se desprenden por la acción de una base fuerte formando un nucleófilo.

2. Este nucleófilo se adiciona al carbocación del aldehído para formar un β -aldol intermediario.

En esta etapa y dado que el medio sigue siendo básico, puede ocurrir, por un lado la formación de otro nucleófilo y por otro lado, la formación de otro carbocación que darían lugar a la formación de dímeros, trímeros, etc. Ahora bien, en una última etapa el aplicar calor al medio de reacción provoca que los β -aldol se deshidraten formando los dobles enlaces, figura 3.

Por esta ruta de síntesis, nótese que las moléculas siempre tienen como grupos funcionales terminales aldehídos o cetonas.

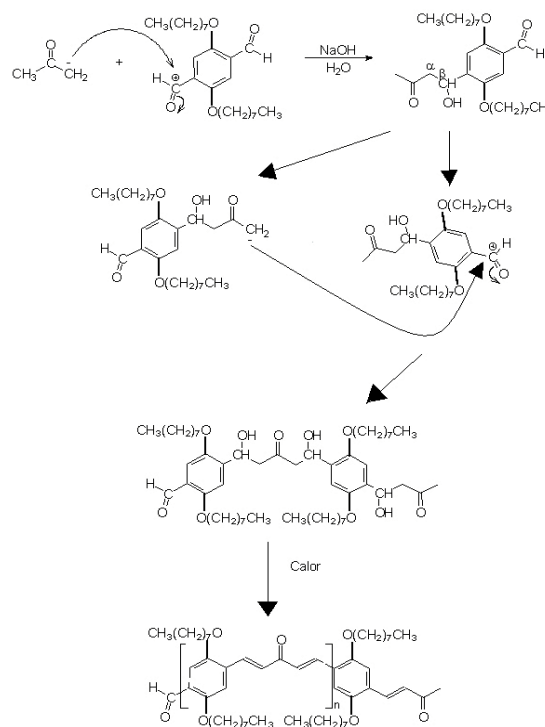


Fig. 3. Ruta de síntesis mediante condensación aldólica de sustancias con moléculas conjugadas.

OBJETIVO

Sintetizar y caracterizar un nuevo polímero conjugado aprovechando la reactividad que tiene un aldehído con una acetona, mediante la ruta conocida como condensación aldólica. Evaluar las propiedades ópticas del polímero y la factibilidad de elaborar nanopelículas con buenas características morfológicas que permitan su posible aplicación en la construcción de dispositivos electroluminiscentes.

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Síntesis: A una solución de NaOH (1 mmol) y tereftaldehído (0.5 mmol) en 20 ml de etanol/H₂O (1:1) y 5 ml de tetrahidrofurano, previamente calentada a 60°C, se le añaden lentamente y con agitación 0.5 mmol de acetona disuelta al 16.6 %v también en etanol/H₂O (1:1), después de 20 min. Se enfría el medio de reacción, se filtra y el precipitado se lava repetidas veces con agua destilada.

Caracterización: El espectro infrarrojo (IR) se obtuvo en forma de película con un espectrofotómetro IR-FT Nicolet Magna-550. La resonancia magnética nuclear se hizo con espectrofotómetro JEOL de 300 MHz usando cloroformo deuterado como disolvente. Los espectros UV-Vis y de fluorescencia se obtuvieron con un espectrofotómetro Shimadzu 2401PC y con un espectrofluorímetro Perkin Elmer LS50B, respectivamente. El peso molecular se obtuvo por GPC utilizando un Cromatógrafo de Permeación en Gel (GPC) de alta temp. "Watters" en solución de 1g/L en THF, con un flujo de 1 ml/min, habiendo usado estándares de poliestireno para su calibración.

Películas. Las películas se prepararon en sustratos de cuarzo previamente tratados según el procedimiento RCA.¹⁴ Se utilizaron disoluciones en CHCl₃ grado espectroscópico de concentración de 2.8 g/L. Se elaboraron por autoensamblaje, con tiempo de inmersión de 20 minutos y secado al aire.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En el espectro IR del producto de condensación aldólica, se evidenciaron las bandas características del grupo carbonilo (a 1740 cm⁻¹), de los enlaces C=C vinílicos (1710 cm⁻¹), del anillo aromático (1610 cm⁻¹) así como de las terminaciones (2850 cm⁻¹),

coincidiendo todas estas señales con la estructura propuesta (Figura 3).

En la figura 4 se muestra el espectro de ¹HNMR y esta figura, junto con la figura 5 describe la asignación de los picos de acuerdo, apreciándose que se corrobora la estructura química esperada, observando que hay grupos funcionales terminales cetona y

La cromatografía de permeación en gel reporta los siguientes valores de pesos molecular: Mn = 1,680, Mw = 2,864 y MWD = 1.7, lo que indica, de acuerdo al peso molecular de la unidad repetitiva, que el

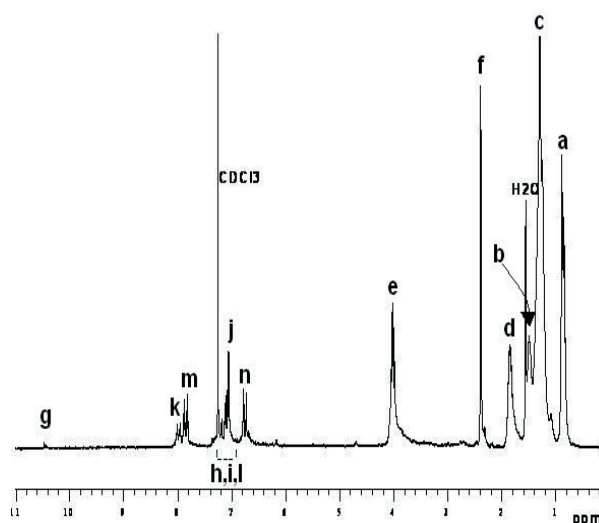


Fig. 4. Espectro ¹HNMR del producto de condensación aldólica, las letras sobre los picos corresponden a su asignación la cual se muestra en la figura 5.

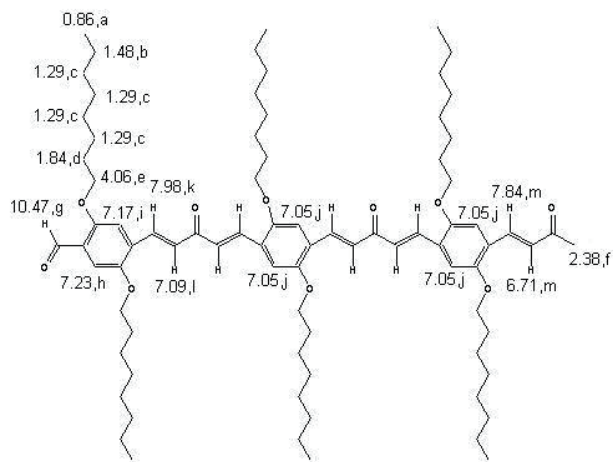


Fig. 5. Estructura del producto de condensación aldólica y asignación de picos de ¹HNMR aldehído.

producto es principalmente un heptámero mezclado con otros oligómeros de menor y mayor tamaño.

De acuerdo a reportes en la literatura,^{2,7,11,14} la extensión efectiva de la conjugación de un heptámero se aproxima a la de un polímero de alto peso molecular, de manera que se espera que las propiedades luminiscentes del PBTA sean análogas a las del polímero correspondiente y por lo tanto sea más conveniente el oligómero para evitar la disminución de solubilidad y la posible pérdida de las propiedades de autoensablaje.

Las propiedades ópticas del sistema en disolución y en películas se resumen en la tabla I. En la figura 6 se reportan los espectros UV-Vis y de fluorescencia del PBTA en disolución y en película. En absorción se observan dos bandas con máximos a 330 y 427 nm para la muestra en disolución y a 340 y 441 nm para las películas. La banda a menor longitud de onda se puede asignar al anillo aromático sustituido y el de baja energía a transiciones electrónicas en las cadenas conjugadas.

Tabla I. Máximos de absorción U.V. Vis. y emisión del PBTA

Forma de la muestra	Longitud de onda (nm)		
	Absorción		Emisión
	Máx 1	Máx. 2	Máx 1
Disolución	330	427	523
Película	340	441	533

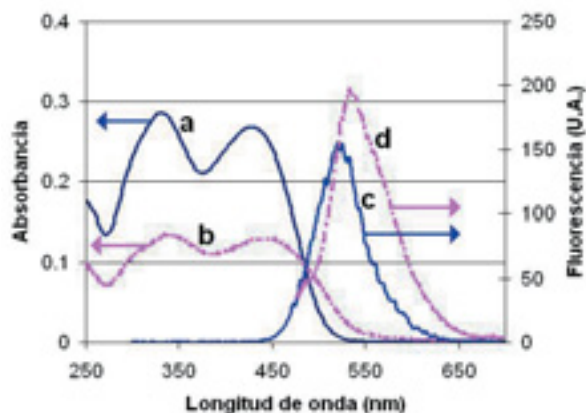


Fig. 6. Espectros de absorción U.V. Vis. del PBTA a) en disolución, b) en película y sus espectros de fluorescencia, c) en disolución y d) en película.

La fluorescencia en ambas muestras se presenta con un máximo en la región del verde aunque con corrimientos batocrómicos de alrededor de 10 nm, fenómeno observado comúnmente en otros polímeros y conocido como solvatocromismo,¹⁵ resultado de cambios en el empaquetamiento molecular.

La figura 7 muestra los espectros UV-Vis de películas de número variable de capas de PBTA hasta llegar a 6. Las propiedades ópticas en todas ellas son parecidas a las que se discutieron para las muestras de la figura 6, a excepción de una mayor contribución de la línea de base conforme aumenta el número de capas. Sin embargo, el valor de absorbancia al pico de 338 nm normalizado para eliminar la contribución de la línea de base, aumenta de forma lineal en función del número de capas. Este comportamiento, de acuerdo con la ley de Lambert-Beer, indica que se está transfiriendo la misma cantidad de material en cada inmersión. Este resultado es de importancia ya que indica la capacidad del PBTA de formar multicapas por autoensablaje,^{7,11,14} característica que le da grandes ventajas si se llegara a utilizar en la construcción de diodos luminiscentes.

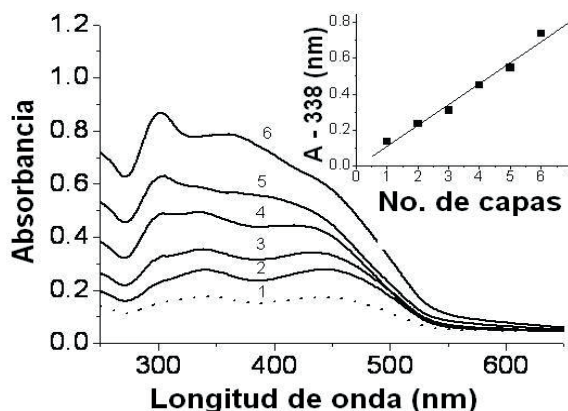


Fig. 7. Espectros UV-Vis de muestras con PBTA con diferente número de capas (hasta 6, se indican en figura), inserto; gráfica de la absorbancia a 338 nm normalizada con respecto al valor a 650 nm, vs. número de capas (cada capa es doble, una a cada lado del sustrato).

Análisis preliminares de la morfología por AFM (figura 8), indican que las películas presentan una topografía granular uniforme y de baja rugosidad (Rugosidad media cuadrada RMS = 0.89 nm), análoga a las encontradas en otros sistemas conjugados.

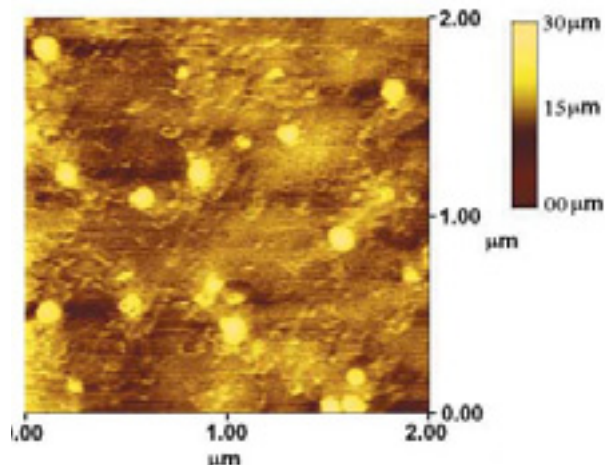


Fig. 8. Imagen de AFM de 2 μm de barrido, de una película de PBTA depositada por autoensamblaje.



Fig. 9. Heptámero obtenido, con diferentes concentraciones presenta diferentes colores.

CONCLUSIONES

Se reporta por primera vez la utilización de la reacción de condensación aldólica cruzada para obtener oligómeros con estructuras conteniendo dobles enlaces conjugados.

En particular, los resultados preliminares de caracterización del producto de la reacción entre un equivalente de 2,5-bis(octiloxi)tereftaldehído y uno de acetona indican que el material obtenido es un heptámero con dobles enlaces conjugados en su cadena principal, fluorescente en la región del verde y propiedades de solubilidad y autoensamblaje que en su conjunto le dan gran potencial de ser electroluminiscentes útil en la construcción de diodos luminiscentes y otros dispositivos optoelectrónicos.

REFERENCIAS

- Burroughes J.C.; Bradley D.D.C.; Brown A.R.; Marks R.N.; Mackay K.; Friend R.H.; Burns P.L.; Colmes A.B., *Nature* V347, 539, (1990).
- Akelrud L. *Prog. Polym. Sci.*, V28, 875, (2003).
- Zyss J., *Molecular NonLinear Optics*, ed., Academic Press, Inc., (1994).
- Charych D.; Cheng Q.; Reichert A.; Kuziemko G.; Stroh M.; Nagy J.; Spevak W.; Stevens R.C.; *Chemistry and Biology*, V3, 113, 113, (1996).
- Bredas J.L.; Silbey R., *Conjugated polymers: The Novel Science and Technology of Highly Conducting and Nonlinear Optically Active Materials*, Academic Publishers (March, 1999).
- De Paoli M-A.; Gazotti W.A.; *J. Braz., Chem. Soc.* V13(4), 410, (2002).
- Arias-Marin E.; Moggio I.; Navarro D.; Romero J.; Larios L.; Le Moigne J.; Guillon D.; Maillou T.; González V.; Geffroy B., *Rev. de la Soc. Quím. de Méx.* V41, 23, (2002).
- Friend R.H.; Gymer R.W.; Holmes A.B.; Burroughes J.H.; Marks R.N.; Taliani C.; Bradley D.D.C.; Santos D.A.D.; Bredas J.L.; Lögdlund M.; Salaneck W.R., *Nature* V397, 121, (1999).
- Mazzeo M.; Pisignano D.; Favaretto L.; Barabarella G.; Cingolani R.; Gigli G.; *Synth. Met.* V139, 671, (2003).
- Kim D.Y.; Cho H.N.; Kim C.Y.; *Prog. Polym. Sci.* 25, 1089, (2000).
- Arias-Marin E.; Arnault J. C.; Guillon D.; Maillou T.; Le Moigne J.; Geffroy B.; Nunzi J.M., *Langmuir* 16 (2000), 4309.
- Yurkanis Bruce P., *Organic Chemistry*, Englewood Cliffs, New Jersey, Prentice Hall ed., 1995.
- Palomo C.; Oiarbide M.; García J.M. *Chem. Soc. Rev.* 33, 65, (2004).
- Espinosa C.; Moggio I.; Arias-Marin E.; Romero-García J.; Cruz-Silva R.; Le Moigne J.; Ortiz-Cisneros J., *Synth. Met.*, en prensa.
- He G.; Yang Ch.; Wang R.; Li Y., *Displays* 21, 61, (2000).