

Relación estructura - luminiscencia en aductos de condensación aldólica

Reynaldo Esquivel González

Facultad de Ciencias Químicas UANL

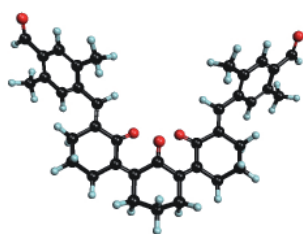
Virgilio A. González González

FIME-UANL

vigonza@mail.uanl.mx

Eduardo Arias Marín

Centro de Investigación en Química Aplicada, Saltillo Coahuila



RESUMEN

Considerando la importancia tecnológica de los materiales orgánicos luminiscentes y la necesidad de conocer el efecto de la estructura en la luminiscencia se determinó el efecto que tiene el número de dobles enlaces conjugados entre grupos aromáticos en compuestos modelo de condensación aldólica. Se observó también el efecto del cambio de acetona a ciclohexanona, que produce un corrimiento de la luminiscencia hacia el rojo. Se corroboró que la inclusión de cadenas hidrocarbonadas laterales mejora la solubilidad y se detectó el efecto del empaquetamiento en la longitud de onda de la luminiscencia.

PALABRAS CLAVE

Polímero conjugado, luminiscencia, estructura, condensación aldólica.

ABSTRACT

Considering the technological importance of luminescent organic materials, and the necessity for knowing the effect of the structure on the luminescence, the effect of the number of conjugated double bond between aromatic rings, using model compounds of aldol condensation, was determined. It was observed also that the change to cyclohexanone from acetone produce a red shifting. The effect of lateral hydrocarbonated chains in the improvement of solubility was demonstrated, and the effect of the molecular clustering on the luminescence wave length was detected.

KEYWORDS

Conjugated polymers, luminescence, structure, aldol condensation.

INTRODUCCIÓN

Entre otras propiedades, el carácter de aislante eléctrico de los materiales poliméricos ha sido apreciado en diversas aplicaciones, tales como recubrimiento de cables y construcción de tarjetas electrónicas, sin embargo en la presente década, gracias a trabajos pioneros como los de Heeger, MacDiarmid, y Shirakawa, Premio Nobel de química 2000, un nuevo tipo de polímeros

han abierto aplicaciones que se consideraban vedadas para ellos, estas aplicaciones tienen que ver con propiedades de conductividad eléctrica y luminiscencia, características que los colocan en el desarrollo de tecnologías de vanguardia como láseres, diodos luminiscentes, celdas fotovoltaicas y sensores de reconocimiento molecular. Estas características y aplicaciones, se traducen en un valor agregado que significa precios del orden de los 500 dólares el gramo, indiscutiblemente superior a los menos de 10 dólares por kilo, precio típico de los polímeros tradicionales.

Estos polímeros se conocen como polímeros conjugados (PC), resumiendo así el hecho de que en su estructura química, hay un alto grado de conjugación de dobles enlaces, el ejemplo más sencillo es el poliacetileno, cuya estructura se presenta en la figura 1.

En este artículo se reporta el efecto de la estructura en la luminiscencia de PC obtenidos mediante condensación aldólica (ruta de síntesis desarrollada en nuestros laboratorios), la estructura se modificó al cambiar las razones estequiométricas de las reacciones y usar dos cetonas, la acetona y la ciclohexanona. Como resultado lateral, pero posiblemente más importante, se reporta un nuevo miembro en la familia de los PC luminiscentes obtenidos por condensación aldólica.

ANTECEDENTES

En los materiales, debido a las interacciones inter e intramoleculares, los niveles energéticos (electrónicos) basal y excitado se transforman en las bandas electrónicas conocidas como de valencia y de

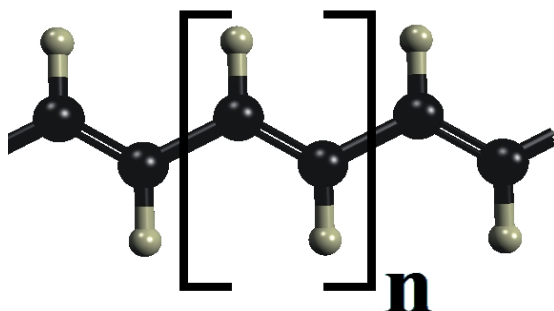


Fig. 1. Estructura del poliacetileno, mostrando los dobles enlaces conjugados característicos.

conducción, entre ellas puede o no haber una banda conocida como banda prohibida (figura 2), cuya existencia y separación determina el carácter aislante o conductor eléctrico, así como también la posibilidad de que haya fotoluminiscencia, su intensidad y las longitudes de onda de excitación y emisión.¹

La fotoluminiscencia² ocurre (figura 3) cuando el compuesto absorbe un fotón, generalmente de energía correspondiente al ultravioleta – visible (U.V.-Vis), excitando los electrones hasta los niveles energéticos *singuletes* correspondientes a los de mínima energía, pudiendo resultar que estos electrones regresen a su estado basal mediante tres caminos:

- 1 Desactivación vibracional dentro del mismo nivel excitado, seguido de conversión interna y posterior relajación vibracional (emitiendo energía mediante calor).
- 2 Desactivación vibracional y caída al estado basal, emitiendo energía electromagnética en forma de luz (fluorescencia), o bien.

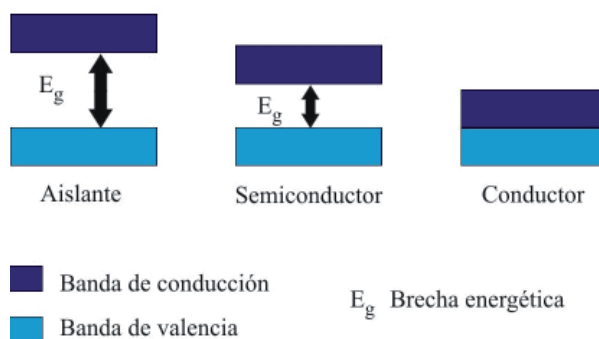


Fig. 2. Bandas de valencia y de conducción.

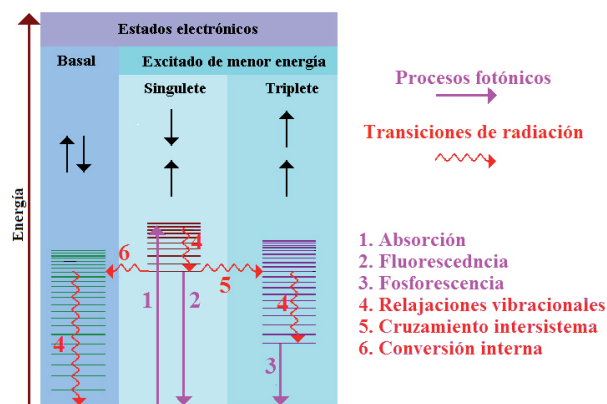


Fig. 3. Descripción electrónica de los fenómenos fotoluminiscentes.

3 Después de la relajación vibracional pasa mediante una transferencia interna a la forma de *triplete*, donde ocurre una nueva relajación vibracional y finalmente la emisión de energía electromagnética (fosforescencia). Experimentalmente la fluorescencia y la fosforescencia se diferencian porque la primera ocurre en tiempos muy cortos ($t < 10^{-3}$ s) mientras que la segunda es retardada.

Desde el punto de vista de la estructura molecular, la absorción de energía electromagnética, (proceso indispensable para la excitación electrónica), en longitudes de onda correspondientes al ultravioleta y visible (Aprox. 200 a 800 nm) ocurre principalmente debido a la presencia de grupos funcionales con insaturaciones (ejemplo dobles y triples enlaces, carbonilos, aromáticos, azo e hidrazocompuestos y otros), además de la naturaleza química del grupo funcional involucrado, los sustituyentes vecinos al grupo funcional, debido a su carácter inductivo ya sea de atraer o repeler la nube electrónica, produce efectos batocrómicos o hipsocrómicos así como cambios en la intensidad de la absorción y emisión.³ Es importante destacar que la mayoría de los polímeros conjugados fotoluminiscentes son también electroluminiscentes, fenómeno en el que la excitación electrónica ocurre mediante una corriente eléctrica y que permite utilizarlos en aplicaciones fotoelectrónicas.

Algunos ejemplos de polímeros electroluminiscentes son: copolímero derivado del fluoreno,⁴ obtenido en el año 2000, el poli-(3,3-bicarbazil-N,N'-octileno)⁵ en el año 2001 y el poli-{1-fenil-5-(alfa-naftoxi)-pentano}⁶ en el 2002, habiendo evidencias de la variación de las propiedades luminiscentes con la estructura de los materiales,⁷ actualmente uno de los polímeros más utilizados es el poli-(*p*-fenil vinilideno).⁸

Hasta el año 2003, había alrededor de siete familias de polímeros u oligómeros luminiscentes⁸ cuyas variaciones estructurales tienen como principal objeto el de mejorar la solubilidad del producto, aunque también modifican las longitudes de onda de emisión, en este año, reportamos la ruta de la condensación aldólica,⁹⁻¹¹ la cual establece la posibilidad de obtener toda una familia de oligómeros o polímeros conjugados con o sin ramificaciones.

La condensación aldólica,¹² es una reacción de adición nucleofílica entre compuestos con grupos

carbonilo de los que al menos uno tiene hidrógenos α , puede ser entre moléculas del mismo compuesto o bien entre compuestos diferentes, caso en el cual se conoce como condensación aldólica cruzada, es común que uno de los compuestos no tenga hidrógenos α , lo que trae consigo una disminución de subproductos de reacción. En la figura 4 se muestra el mecanismo simplificado de la reacción, teniendo como ejemplo la reacción entre la acetona y el benzaldehído.

Considerando lo anterior, se estableció la

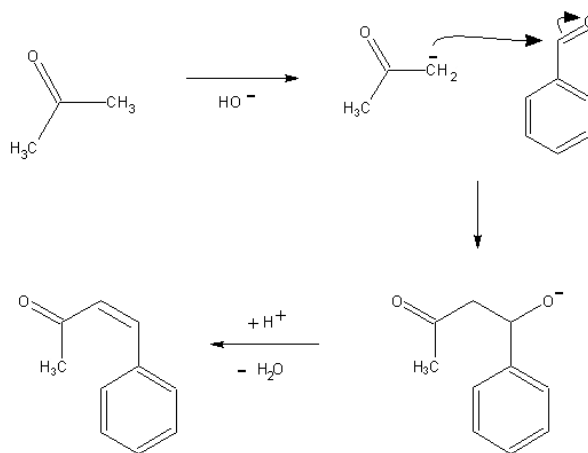


Fig.4. Mecanismo simplificado de la reacción de condensación aldólica entre acetona y benzaldehído.

hipótesis de que la reacción entre la acetona con un tereftaldehído, por ser ambos bifuncionales, debiera resultar en un oligómero o polímero de suficiente grado de conjugación como para ser luminiscente, y esto se comprobó con la acetona y el 2,5-bis-(octiloxi)-tereftaldehído resultando con ello el proceso patentable,¹¹ puesto que hay varios aldehídos y cetonas bifuncionales susceptibles de ser utilizadas con el fin de obtener PC.

Con la discusión anterior, queda claro la conveniencia de conocer el efecto de las variaciones estructurales en las propiedades de luminiscencia en aductos de condensación aldólica, para esto, considerando los precios de los reactivos y la validez que implica trabajar con compuestos modelo, se optó por estudiar dos tipos de variaciones estructurales utilizando tereftaldehído (no sustituido), primero cambiando la razón estequiométrica con la cetona y la naturaleza de la cetona misma, usando la acetona y la ciclohexanona. Por último se escogió una

de las composiciones de reactivos (la de mejores propiedades), para efectuar la síntesis entre la ciclohexanona y el 2,5-bis-(ociloxi)-tereftaldehído.

PARTE EXPERIMENTAL

Materiales

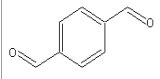
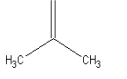
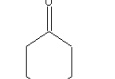
La acetona, tetrahidrofurano, hidróxido de sodio y etanol se adquirieron de grado reactivo de CTR, mientras que el tereftaldehído, la ciclohexanona y el 2,5-bis-(ociloxi)-tereftaldehído se adquirieron de Sigma-Aldrich. En todos los casos se utilizaron como se recibieron, es decir sin purificación posterior.

Métodos

Las reacciones se llevaron a cabo basándose en un gramo del dialdehído, 0.0698 g de NaOH disueltos en 20 ml de H₂O/EtOH en una relación 1:1, después de 10 minutos se le añadía, gota a gota, una disolución de la cetona en una cantidad calculada según la estequiometría deseada (ver tabla I), disuelta en 3ml de etanol, la mezcla de reacción se mantenía por 30 minutos con agitación magnética y después se filtraba, el sólido, (amarillento), este se lavaba repetidas veces con etanol, para después secarlo hasta peso constante a 80 °C. El producto así obtenido tiene un pH de 10, por lo que una parte del mismo se neutralizaba con HCl diluido.

Los productos se caracterizaron por FTIR usando un espectrofotómetro PerkinElmer Spectrum GX y se determinó su fluorescencia, (en estado sólido), con un espectrofotómetro PerkinElmer LS 55.

Tabla I. Reactivo, razones estequiométricas y siglas de identificación de los productos.

Reactivo			Siglas
			
Tereftaldehído (T)	Acetona (A)	Ciclohexanona (C)	
2	1	0	T2A1
1	1	0	T1A1
1	2	0	T1A2
1	3	0	T1A3
2	0	1	T2C1
1	0	1	T1C1
1	0	2	T1C2
1	0	3	T1C4

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los aductos esperados de acuerdo a las razones estequiométricas mostradas en la tabla I se muestran en las figuras 5 y 6.

Como se observa, las variaciones estructurales con la estequiometría seguramente resultan en un incremento de los grupos carbonilo conjugados a dobles enlaces entre los anillos aromáticos, pudiendo haber subproductos que no fueron considerados en este trabajo. Además es interesante notar la alta tensión de torsión de enlaces que significa en el caso de las muestras T1C2 y T1C3.

Es necesario aclarar que, como se esperaba,¹³ todos los productos de las reacciones llevadas a cabo con tereftaldehído fueron insolubles en solventes tales como: agua, alcoholes, acetona, cloroformo, tetrahidrofurano y otros, observándose solo una muy baja solubilidad de sulfóxido de dimetileno.

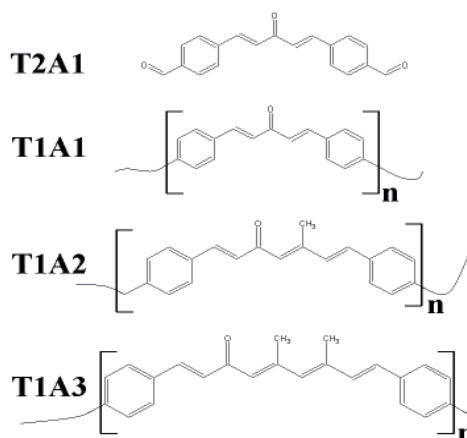


Fig. 5. Aductos, esperados, de condensación aldólica entre el tereftaldehído y la acetona.

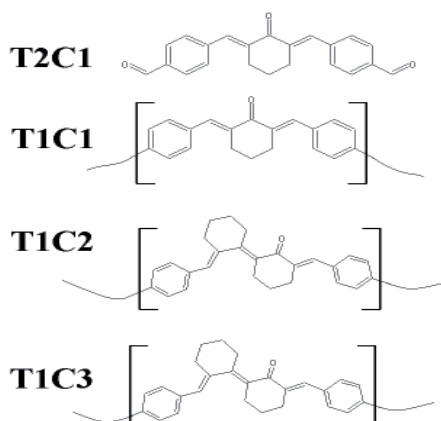


Fig. 6. Aductos, esperados, de condensación aldólica entre el tereftaldehído y la ciclohexanona.

Espectroscopia de infrarrojo

La espectroscopia de infrarrojo mostró todas las bandas esperadas para el tipo de compuestos esperados, en las figuras 7 y 8 se muestran los correspondientes a las muestras T1A1 y T1C1.

En estos espectros, (así como en las demás muestras), se aprecian las bandas correspondientes a grupos carbonilo (1780 cm^{-1}), alqueno (1350 y 1910 cm^{-1}), y anillo aromático (1600 cm^{-1}), soportando la estructura propuesta, así como también en las muestras a $\text{pH}=10$ se observa una banda doble alrededor de 800 cm^{-1} correspondiente a un carbonato iónico, la cual no se presenta en las muestras neutralizadas. Esta observación sugiere el ataque de la base (OH^-) a los carbonos carbonílicos formando así grupos del tipo: $\text{HO}-\text{CR}_2-\text{O}^-$

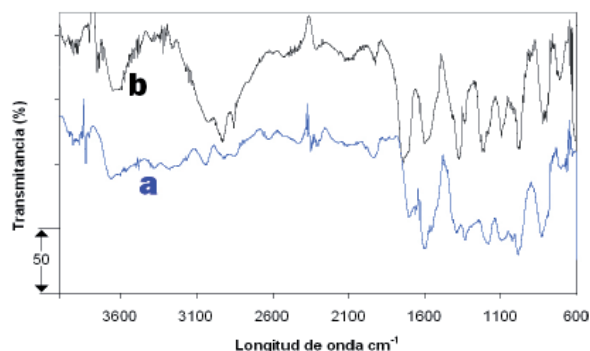


Fig. 7. Espectro de infrarrojo de la muestra T1A1. a) a $\text{pH} = 10$, b) a $\text{pH} = 7$.

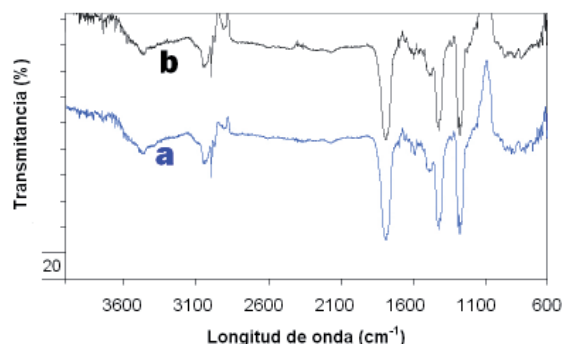


Fig. 8. Espectro de infrarrojo de la muestra T1C1. a) a $\text{pH} = 10$, b) a $\text{pH} = 7$.

Espectroscopia de fluorescencia

Las figuras 9 y 10 muestran los espectros de excitación y emisión de los aductos obtenidos con acetona, se aprecia que ni la estequiometría ni el pH tienen un efecto apreciable en la longitud de onda de emisión, y solamente la estequiometría determina la intensidad de la fluorescencia la cual aumenta

significativamente al incrementar la masa de la cetona, este efecto se aprecia mejor en las gráficas de intensidad de la emisión en función de la fracción molar de la acetona (figura 11).

El mismo comportamiento se presenta en las muestras en las que se utilizó la ciclohexanona, (figuras 12-14), siendo importante destacar que el máximo de la emisión en este caso es alrededor de los 532 nm , bastante más desplazada al rojo que en el caso de los aductos con acetona, cuyo máximo está cercano a los 520 nm .

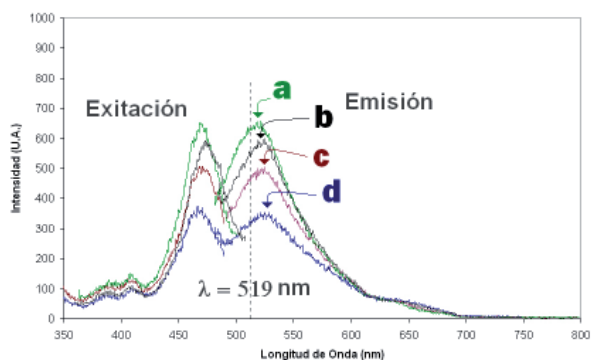


Fig. 9. Espectros de luminiscencia acetona teraftaldehído $\text{pH}=10$, a)T1A2, b)T1A3, c)T1A1 y d)T2C1.

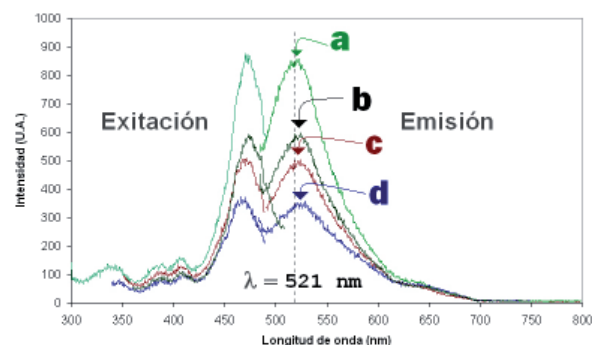


Fig. 10. Espectros de luminiscencia acetona teraftaldehído $\text{pH}=7$, a)T1A3, b)T1A2, c)T1A1 y d)T2C1.

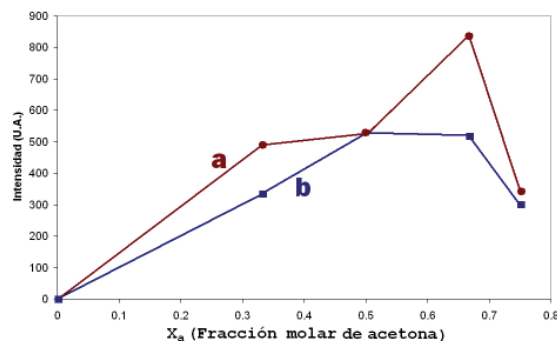


Fig. 11. Efecto de la composición molar en la intensidad de la fotoluminiscencia en aductos con acetona. a) $\text{pH}=7$, b) $\text{pH}=10$.

Como corolario de este trabajo y en consideración de la insolubilidad de los productos, se preparó el producto de la condensación aldólica entre la ciclohexanona y el 2,5-bis-(octiloxi)-tereftaldeído, obteniendo 50 mg de dicho producto el cual fue soluble en tetrahidrofurano e intensamente fotoluminiscente.

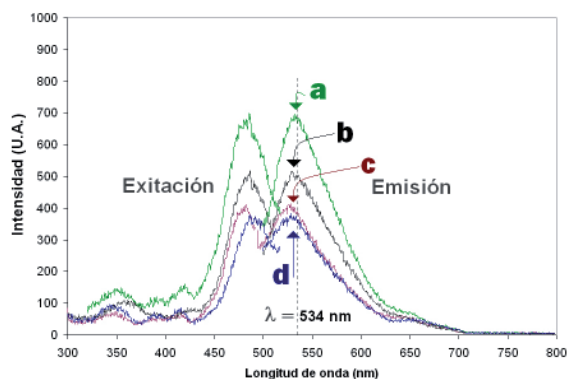


Fig. 12. Espectros de luminiscencia ciclohexanona teraftaldeído pH=10, a)T1C3, b)T1C2, c)T1C1 y d)T2C1.

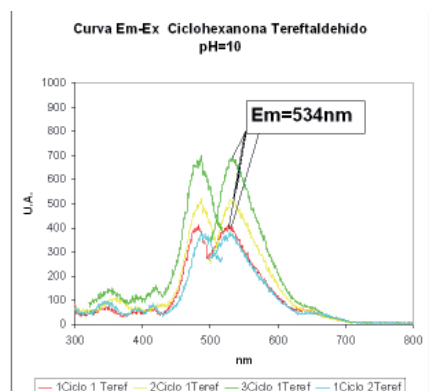


Fig. 13. Espectros de luminiscencia ciclohexanona teraftaldeído pH=7, a)T1C3, b)T1C2, c)T1C1 y d)T2C1.

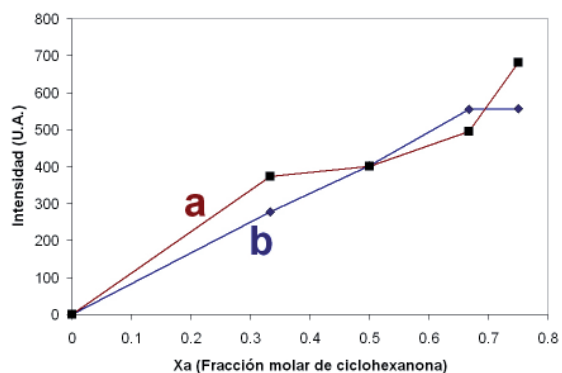


Fig. 14. Efecto de la composición molar en la intensidad de la fotoluminiscencia en aductos con ciclohexanona. a) pH=7, b)pH=10.

La figura 15 muestra la luminiscencia, (exitación con luz a 350 nm), de dos muestras de este producto, una disuelta en tetrahidrofurano y otra suspendida en acetona, la primera emite luz azul, mientras que la segunda amarilla. Esto muestra como las cadenas hidrocarbonadas, substituyentes de los anillos aromáticos cumplen su función de mejorar la solubilidad del producto y, no menos importante se desprende que el empaquetamiento (entre disuelto o sólido), determina también la longitud de onda de emisión.

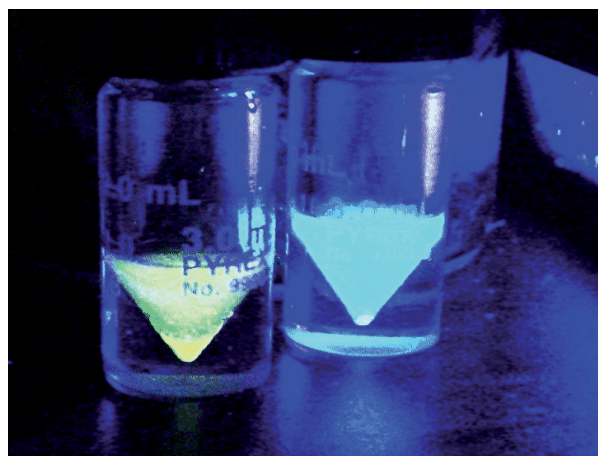


Fig. 15. Fluorescencia del aducto de condensación entre ciclohexanona y 2,5-bis-(octiloxi)-tereftaldeído, (azul: disuelta en sulfóxido de metileno y amarilla: suspendida en acetona).

CONCLUSIONES

Se obtuvieron, mediante condensación aldólica, compuestos orgánicos de bajo peso molecular con variaciones estructurales relacionadas al número de dobles enlaces conjugados.

Las variaciones estructurales logradas, afectan la intensidad de la luminiscencia, incrementando esta al aumentar el contenido de cetonas en el medio de reacción. No así la longitud de onda de la emisión.

El cambio de pH de 10 a 7, antes de secar el producto, se traduce en muy poca diferencia en la intensidad de la fluorescencia, pudiendo aventurarse a decir que es ligeramente mayor a pH = 7.

Los aductos con ciclohexanona, emiten luz a longitudes de onda de entre 532 y 534 nm, aproximadamente 10 nm corridos hacia el rojo, en relación a los derivados obtenidos con acetona.

El derivado seguramente oligomérico de ciclohexanona con 2,5-bis-(octiloxi)-tereftaldehído, es un material suficientemente luminiscente, que debiera ser considerado para evaluar su electroluminiscencia por ser potencialmente útil en la fabricación de diodos luminiscentes.

El empaquetamiento molecular, en el aducto de ciclohexanona con 2,5-bis-(octiloxi)-tereftaldehído es muy determinante de la longitud de onda de emisión en fluorescencia.

REFERENCIAS

1. Askeland R, "Ciencia e ingeniería de los materiales", Tomson Internacional, (2005).
2. Skoog D.; Nieman T, "Principios de análisis instrumental", MC Graw Gil (2001).
3. Silverstein R.M; Webster F.X, "Spectrometric identification of organic compounds", Ed. John Wiley and Sons, sexta edición, New York, (1998).
4. Stephan O.; Collomb V; Vial J.C.; Armand M., "Blue-green light-emitting diodes and electrochemical cells based on a copolymer derived from fluorine", *Syn. Met.* V113, 257–262, (2000).
5. Coulet E.; Oliverio C.; Ades D. ;Castex M. C.;Siove A., "Synthesis and blue luminescence of a soluble newly designed carbazole main chain polymer", *Polymer* V43, 3489-3495, (2002).
6. Xie Z.; Lam W. Y. J; Dong Y; Oiu Ch.; Kwok Hoi-Sing; Yang B. Z., "Blue luminescence of poly[1-phenyl-5-(a-naphthoxy)pentene]", *Optic Mat.* V21, 231-234, (2002).
7. Grabchev I.; Bojinov V.; Chovelon Jean-Marc, "Synthesis, photophysical and photochemical properties of fluorescent poly (amidoamine) dendrimers", *Polymer* V44, 4421-4428, (2003).
8. A. Leni, "Electroluminescent polymers" *Prog. Polym. Sci.* V28, 875–962, (2003).
9. Cabriales R. C., "Nuevos polímeros semiconductores para la construcción de dispositivos foto y electroluminiscentes", M.C. Tesis, FIME, UANL, (2003).
10. Cabriales R.C; González V.A., Moggio I, Arias E. "Nuevo material orgánico luminiscente para dispositivos optoelectrónicos", *Ingenierías* V7(24), 6 – 11, (2004).
11. V.A. González y R. C. Cabriales, "Condensación aldólica como vía para la obtención de polímeros y oligómeros con alto grado de conjugación con aplicaciones en la electrónica y la fotónica" Patente Mexicana en trámite No NL/A/2004/000170, (2005).
12. Morrison R.T; Boyd R.N Boyd R.T "Química orgánica", Ed. Prentice Hall, sexta edición New Jersey (1992).
13. E. Arias, I. Moggio, D. Navarro, J. Romero, J. Le Moigne, D. Guillén, T. Maillou, V. González, B. Geffroy "Elaboración y estudio de oligómeros y polímeros conjugados. Construcción de diodos luminiscentes", *Rev. de la Soc. Quim. de Mex.*, V46(1), 23-32, (2002).

