

DISEÑO Y SÍNTESIS DE DENDRÍMEROS DE PIRENO CON PROPIEDADES ELECTROQUIMIOLUMINISCENTES

María I. Mangione¹, Rolando A Spanevello¹, Maria Cappellari², Gustavo Morales², Fernando Fungo²

¹ Instituto de Química Rosario, Dpto. Química Orgánica, Facultad de Ciencias Bioquímicas y Farmacéuticas, Universidad Nacional de Rosario, Rosario, S2002LRK, Argentina, mangione@iquir-conicet.gov.ar

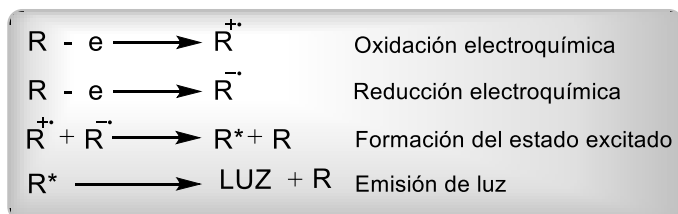
² Laboratorio de Optoelectrónica, Dpto. de Química, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de Río Cuarto, Río Cuarto, X5804BYA, Argentina

Introducción

Como campo de investigación académica, los diodos orgánicos emisores de luz (en inglés: OLEDs) se han convertido en un producto ampliamente usado para aplicaciones en pantallas planas e iluminación, debido a su bajo nivel de consumo y buena gama de colores.¹ Esto ha impulsado el desarrollo de nuevos materiales orgánicos, eficientes y estables. Los dendrímeros son actualmente una importante clase de materiales emisores de luz aplicables a dispositivos optoelectrónicos (DOs) como los OLEDs. El diseño de DOs requiere del desarrollo de dendrímeros capaces de transportar carga y de emitir de luz. Un transporte de carga eficiente se logra más fácilmente en moléculas con dobles enlaces conjugados.²

El pireno es un típico hidrocarburo aromático policíclico. El sistema extendido de electrones π se encuentra deslocalizado por todo el esqueleto carbonado. Sus propiedades de fluorescencia, elevadas estabilidades térmicas y fotoquímicas y su geometría plana lo convierten en un candidato para las aplicaciones en el área de electrónica orgánica, como los OLEDs.³

La electroquimioluminiscencia (EQL) es una técnica que implica la emisión de luz a partir de una reacción de recombinación de especies radicales generadas electroquímicamente (Esquema 1).^{4,5} Los materiales con propiedades EQL son relevantes porque encuentran aplicación práctica en diferentes campos de la ciencia, tales como, analítica y optoelectrónica.



Esquema 1: Mecanismo general de EQL.

Sin embargo, el uso del pireno como emisor en OLEDs está limitado por su facilidad para formar agregados- π y excímeros tanto en estado sólido como en solución, lo cual conduce a una disminución del rendimiento cuántico de fluorescencia y a baja eficiencia en EQL. Por lo tanto, es necesario mejorar mediante la ingeniería molecular estas características para perfeccionar las propiedades fluorescentes y de transferencia de carga del pireno.⁶

En el presente trabajo se describe el diseño, la síntesis y propiedades fotofísicas, electroquímicas y de EQL de dos dendrímeros de núcleo pireno y dendrones electroactivos derivados de carbazol y trifenilamina funcionalizados.

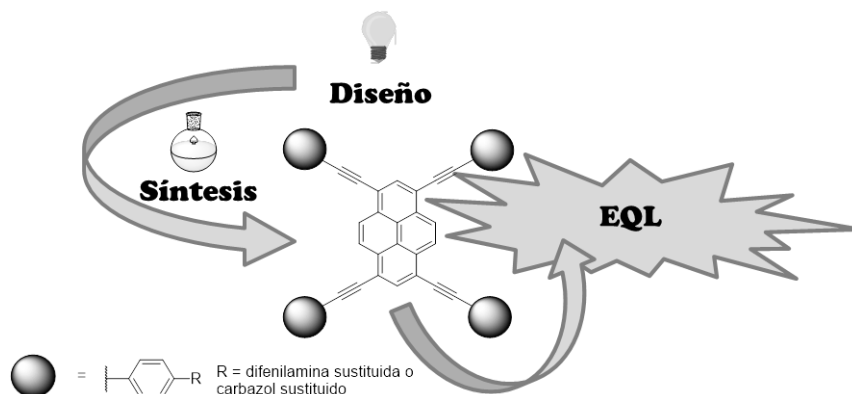
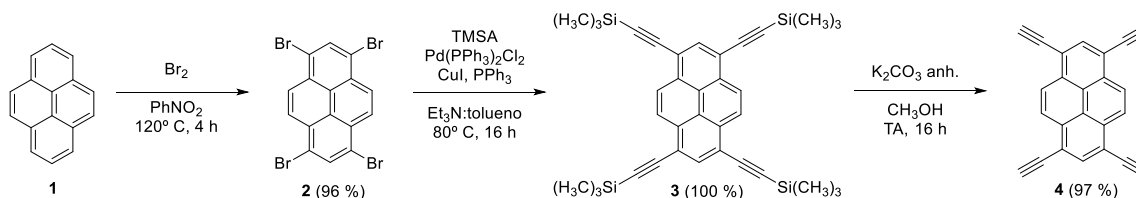


Figura 1: Diseño, síntesis y propiedades de dendrímeros de pireno

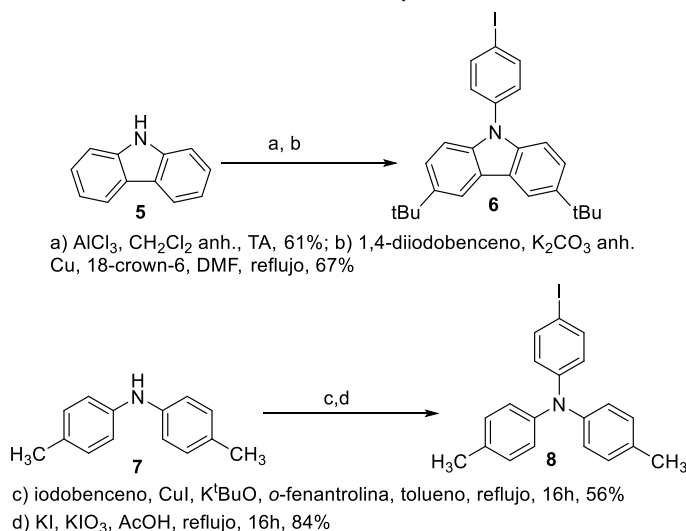
Resultados

La reactividad del pireno es especialmente importante hacia electrófilos. Modificando las condiciones de reacción, se modifica el patrón de sustitución.⁶ Para la preparación del núcleo y de los dendrones se emplearon principalmente dos tipos de reacciones: acoplamiento C-N de Ullmann y C-C de Sonogashira. La preparación del núcleo pireno **4** se llevó a cabo con excelente rendimiento global⁷ (Esquema 2).



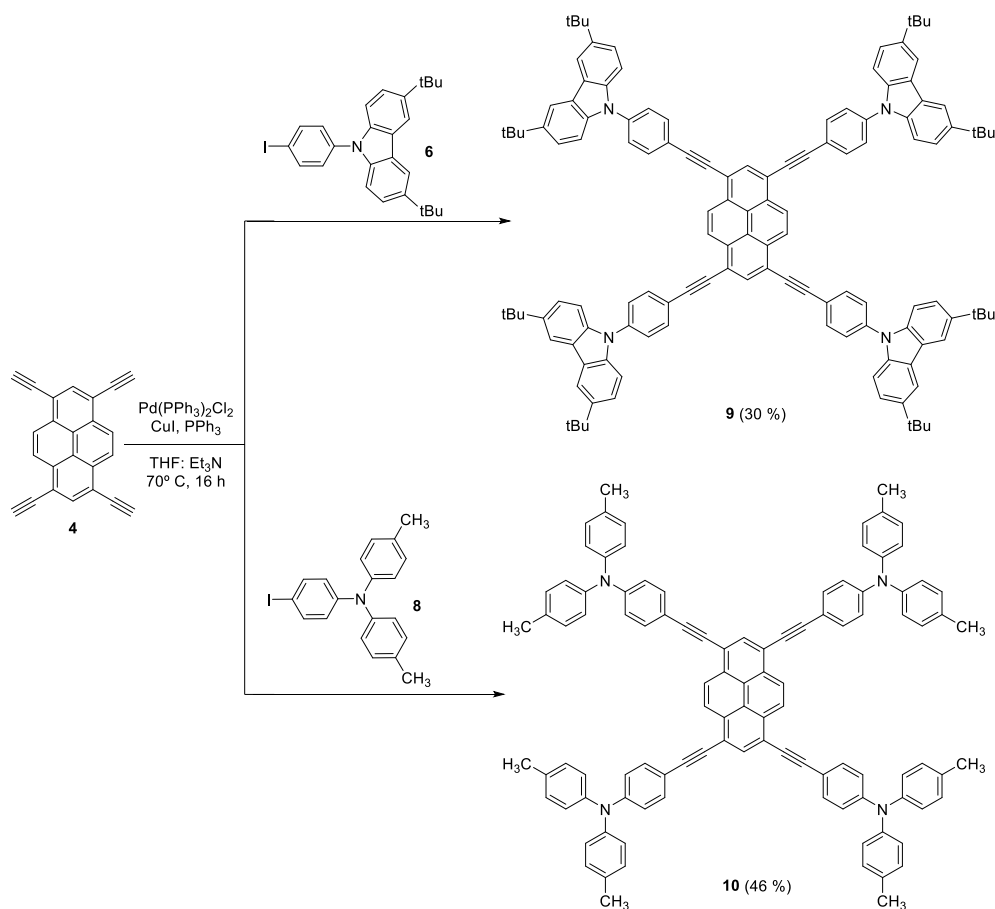
Esquema 2: Síntesis de núcleo pireno **4**.

La síntesis de los dendrones **6** y **8** se llevaron a cabo mediante protocolos optimizados en nuestro laboratorio como se describe en el Esquema 3.^{8,9}



Esquema 3: Síntesis de los dendrones carbazólicos **6** y **8**.

Entre el núcleo **4** y los dendrones **6** y **8**, se aplicó un protocolo de síntesis convergente para acoplarlos mediante una reacción de Sonogashira. Los grupos terminales alquinos se ubicaron en **4** y no en **6** u **8** con la finalidad de evitar el acoplamiento de Glaser¹⁰ de éstos últimos y de esta forma mejorar los rendimientos de los dendrímeros buscados (Esquema 4)



Esquema 4: Síntesis de los dendrímeros pirénicos **9** y **10**.

Ambos dendrímeros pirénicos fueron obtenidos con rendimientos moderados y son sólidos intensamente coloreados. Estos compuestos fueron aislados y caracterizados por RMN ^1H y ^{13}C y MALDI-TOF corroborándose los datos esperados para **9** y **10**. Debido a la presencia de grupos voluminosos no se observaron bandas correspondientes a la formación de excímeros.¹¹ La extensión de la conjugación del pireno en **9** y **10** genera una emisión de menor energía o más al rojo del espectro (511 nm para **9** y 572 nm para **10**). Ambos dendrímeros dieron un rendimiento cuántico relativo de fluorescencia mayor al pireno. Analizados los perfiles electroquímicos de estos compuestos, se determinaron la capacidad de producir EQL y el perfil de EQL correspondientes. Los espectros de EQL fueron similares a los de fluorescencia pero corridos más hacia el rojo, posiblemente debido a fenómenos de autoabsorción (Figura 2). El cálculo de la entalpía de aniquilación (ΔH_{anh}) es una medida del rendimiento cuántico de EQL y en ambos casos se observó un Φ_{EQL} mayor que el del pireno.^{12,13}

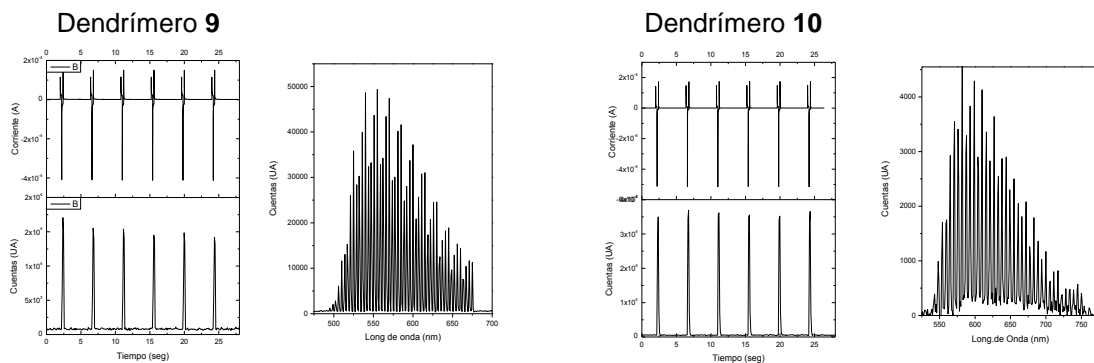


Figura 2: Respuesta en corriente y señal de EQL (izquierda), Espectro de EQL (derecha).

Conclusiones

En el presente trabajo se diseñaron y sintetizaron de manera convergente dos dendrímeros cruzados en forma de "X" de núcleo pireno de manera eficiente. Debido al patrón de sustitución empleada en los dendrones, los compuestos son solubles y no presentan fenómenos de agregación ni π -stacking. Se realizaron estudios fotofísicos, electroquímicos y de EQL de ambos dendrímeros. Se observaron importantes mejoras en las propiedades EQL de estos materiales con respecto al pireno. Los resultados obtenidos muestran el potencial de los dendrímeros **9** y **10** en aplicaciones optoelectrónicas.

Referencias

- 1- Tang, C.W.; VanSlyke, S.A. *Appl. Phys. Lett.* 1987, **51**, 913 – 915.
- 2- Hwang, S-H.; Moorefield, C.N.; Newkome, G.R. *Chem. Soc. Rev.* 2008, **37**, 2543 – 2557.
- 3- Figuiera-Duarte, T.M.; Müllen, K. *Chem. Rev.* 2011, **111**, 7260 – 7314.
- 4- Wei, H.; Wang, E. *Luminescence* **2011**, **26**, (2), 77-85.
- 5- Nepomnyashchii, A. B.; Bard, A. J.; Leland, J. K.; Debad, J. D.; Sigal, G. B.; Wilbur, J. L.; Wohlstadter, J. N. *Encyclopedia of Analytical Chemistry* **2000**.
- 6- I. Fleming, in *Molecular Orbitals and Organic Chemical Reactions*, John Wiley & Sons, Ltd, 2010, pp. 1-67.
- 7- Ventakaramana, G.; Sankararaman, S. *Eur. J. Org. Chem.* 2005, 4162 – 4166.
- 8- Xing, Y.; Xu, X.; Zhang, P.; Tian, W.; Yu, G.; Lu, P.; Liu, Y.; Zhu, D. *Chem. Phys. Lett.* 2005, **408**, 169 – 173.
- 9- Chen, J.; Ko, S.; Liu, L.; Sheng, Y.; Han, H.; Li, X. *New J. Chem.* 2015, **39**, 3736 – 3746.
- 10- Glaser, C. (1869) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft* **2**, 422 – 424 (DOI: 10.1002/cber.186900201183).
- 11- Richter, M. M. *Chemical Reviews* **2004**, **104**, (6), 3003-3036.
- 12- Valenti, G.; Fiorani, A.; Di Motta, S.; Bergamini, G.; Gingras, M.; Ceroni, P.; Negri, F.; Paolucci, F.; Marcaccio, M. *Chemistry–A European Journal* **2015**, **21**, (7), 2936-2947.
- 13- Gingras, M.; Placide, V.; Raimundo, J. M.; Bergamini, G.; Ceroni, P.; Balzani, V. *Chemistry–A European Journal* **2008**, **14**, (33), 10357-10363.