

UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE VALENCIA

Departamento de Química

Instituto de Tecnología Química (UPV-CSIC)



**PREPARACIÓN DE MATERIALES
ELECTROLUMINISCENTES BASADOS EN
COMPUESTOS ADSORBIDOS EN EL INTERIOR DE
SÓLIDOS POROSOS**

TESIS DOCTORAL

Presentada por:

Jose Fco. Cabeza Martínez

Dirigida por:

Dr. D. Hermenegildo García Gómez

Valencia, 2008

A mi madre, *Carmen*,
por haber sabido sacar lo mejor de mí.

Agradecimientos

En primer lugar me gustaría agradecer a Hermenegildo García y Mercedes Álvaro la oportunidad de comenzar esta tesis doctoral. Sin embargo, lo que más aprecio es que me ayudaran, a pesar de todo, a terminarla. Ha sido un orgullo trabajar en su grupo. He aprendido mucho y he crecido como persona. Nunca se lo agradeceré suficiente.

También quiero dar las gracias a Avelino Corma, Amparo Mifsud y a todo su equipo de trabajadores del I.T.Q. por haber puesto a mi disposición todos los medios y equipos necesarios para la realización de la presente tesis doctoral.

Quiero agradecer efusivamente a mis padres todo su apoyo y soporte, tanto económico como moral; pero sobretodo quiero dar las gracias a mi mujer, Carol, por toda la paciencia que ha tenido conmigo durante estos años. Sabes que eres el motor de mi vida. Todo lo que hago lo hago pensando en ti y en nosotros. Prometo compensarte a partir de ahora.

Quiero dar las gracias a tod@s y cada un@ de l@s compañer@s con l@s que he trabajado, tanto en el I.T.Q. como en el departamento, porque siempre han estado dispuest@s a echarme una mano y porque he aprendido mucho de tod@s ell@s. Sin embargo, necesito mencionar especialmente a 4 de ell@s:

- *Raul Perez*: Sin ti no habría comenzado este viaje. Gracias por pensar en mí. Qué más puedo decir de ti, ya sabes lo que te quiero, hermano.
- *Pedro Atienzar*: Tú has sido mi mentor experimental. Contigo empecé a aprender cosas. Gracias por enseñarme la importancia del tesón y el trabajo diario.

- *Antonio Leyva*: Tú has sido mi modelo a seguir. Siempre te he admirado mucho y lo sigo haciendo. Tú me enseñaste cosas que no aparecen en los libros. Gracias.
- *Laura Teruel*: Sin ti no hubiera podido terminar mi trabajo. Valoro mucho tu esfuerzo. Siempre estaré aquí para lo que necesites.

Por último, quiero dedicar este trabajo a mi madre, porque ella me ha dedicado gran parte de su vida y siempre se ha ocupado de que recibiera la mejor educación posible. Me ha enseñado a valorar todo lo que tengo y a luchar por ser mejor persona cada día. Espero que estés muy orgullosa de mí porque yo lo estoy de ti. Gracias.

Jose Fco. Cabeza Martínez.

“La sabiduría es hija de la experiencia”

Leonardo Da Vinci

Índice

CAPÍTULO I. Introducción.

| | |
|--|----|
| I.1 Introducción. | 1 |
| I.2 Zeolitas. | 10 |
| I.2.1 Tipos de zeolitas. | 12 |
| I.2.2 Composición. | 14 |
| I.2.3 Aplicaciones. | 16 |
| I.2.4 Basicidad. | 19 |
| I.3 Estabilización de especies orgánicas reactivas por encapsulación en materiales porosos. | 20 |
| I.4 Incorporación de huéspedes voluminosos en el interior de zeolitas. Procedimiento de barco en botella y polimerización in situ. | 25 |
| I.4.1 El complejo $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ en el interior de la zeolita Y. | 26 |
| I.4.2 Polimerización in situ. | 29 |
| I.5 Organosilicatos periódicos mesoporosos. | 30 |
| I.6 Luminóforos modificados con grupos ionofílicos. | 36 |
| I.7 Líquidos iónicos. | 36 |
| I.8 Referencias bibliográficas. | 39 |

OBJETIVOS

45

CAPÍTULO II. Conductividad eléctrica de películas de zeolita: Influencia de los cationes de balance de carga y de la estructura cristalina.

| | |
|--------------------|----|
| II.1 Introducción. | 48 |
|--------------------|----|

| | |
|---|----|
| II.2 Muestras de zeolitas objeto de estudio. | 51 |
| II.3 Preparación de las celdas y del dispositivo de medida. | 54 |
| II.4 Medidas de la conductividad eléctrica de las películas de zeolita. | 57 |
| II.4.1 Influencia de la naturaleza del catión de compensación de carga en la conductividad. | 61 |
| II.4.2 Influencia de la relación Si/Al de la zeolita en la conductividad. | 63 |
| II.4.3 Influencia del agua co-adsorbida en la conductividad de las películas de zeolitas. | 65 |
| II.4.4 Influencia de la estructura cristalina en la conductividad. | 67 |
| II.4.5 Influencia de la superficie externa en la conductividad. | 69 |
| II.5 Mecanismo de conducción eléctrica en zeolitas. | 73 |
| II.6 Conclusión. | 75 |
| II.7 Referencias bibliográficas. | 76 |

CAPÍTULO III. Celdas electroluminiscentes basadas en el empleo de películas finas constituidas por zeolitas conteniendo tris(2,2'-bipiridil) rutenio (II).

| | |
|--|----|
| III.1 Introducción. | 79 |
| III.2 Preparación de la muestra $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]@\text{NaY}$. | 80 |
| III.3 Celda electroquimioluminiscente a base de $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]@\text{Zeolita}$. | 83 |
| III.3.1 Estudio de la conductividad eléctrica. | 83 |
| III.3.2 Estudio de la electroquimioluminiscencia. | 85 |
| III.4 Mecanismo de la emisión electroquimioluminiscente. | 88 |

| | |
|---|----|
| III.5 Optimización de la emisión electroquimioluminiscente. | 91 |
| III.6 Conclusión. | 95 |
| III.7 Referencias bibliográficas. | 96 |

CAPÍTULO IV. Electroquimioluminiscencia de poli(p-fenilenvinileno) encapsulado en zeolitas.

| | |
|---|-----|
| IV.1 Introducción. | 101 |
| IV.2 Preparación de las muestras. | 103 |
| IV.3 Electroluminiscencia a partir de películas delgadas de PPV@zeolita. | 104 |
| IV.4 Influencia de la reincorporación de agentes transportadores en la eficiencia de la electroquimioluminiscencia. | 107 |
| IV.5 Conclusión. | 110 |
| IV.6 Referencias bibliográficas. | 111 |

CAPÍTULO V. Electroluminiscencia de una organosílice periódica mesoporosa conteniendo unidades de 9,10-diarilantraceno.

| | |
|--|-----|
| V.1 Introducción. | 113 |
| V.2 Preparación de materiales PMO conteniendo unidades de 9,10-diarilantraceno. | 116 |
| V.2.1 Síntesis de los materiales. | 116 |
| V.2.2 Caracterización de los sólidos conteniendo el derivado de antraceno. | 120 |
| V.3 Medidas físicas de las muestras de materiales conteniendo unidades de diarilantraceno. | 126 |

| | |
|--|-----|
| V.3.1 Medidas de fotoluminiscencia. | 126 |
| V.3.2 Propiedades electroluminiscentes de los materiales sintetizados. | 127 |
| V.4 Conclusión. | 133 |
| V.5 Referencias bibliográficas. | 133 |

CAPÍTULO VI. Celdas electroluminiscentes construidas a base de un derivado “ionofílico” de difenilantraceno.

| | |
|---|-----|
| VI.1 Introducción. | 137 |
| VI.2 Síntesis de un derivado “ionofílico” de 9,10-difenilantraceno (DFA). | 139 |
| VI.3 Propiedades electroluminiscentes del derivado “ionofílico” del DFA. | 142 |
| VI.4 Conclusión. | 150 |
| VI.5 Referencias bibliográficas. | 151 |

CAPÍTULO VII. Procedimientos Experimentales.

| | |
|---|-----|
| VII.1 Preparación de las muestras. | 154 |
| VII.1.1 Zeolitas. | 154 |
| VII.1.2 Materiales híbridos periódicos mesoporosos. | 157 |
| VII.1.3 Muestras del compuesto ionofílico. | 161 |
| VII.2 Técnicas de caracterización de materiales. | 164 |
| VII.2.1 Compuestos orgánicos. | 164 |
| VII.2.2 Materiales sólidos inorgánicos. | 167 |
| VII.3 Preparación de celdas y medidas en capa fina. | 168 |

Índice

| | |
|----------------------|-----|
| CONCLUSIONES | 173 |
| RESÚMENES | 175 |
| PUBLICACIONES | 182 |

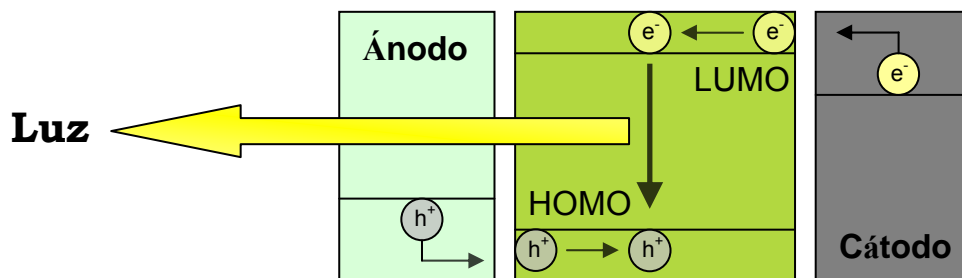
CAPÍTULO I

Introducción

I.1 Introducción.

La electroluminiscencia es el fenómeno por el cual ciertos materiales emiten luz visible cuando se someten a un potencial eléctrico¹. Para que la electroluminiscencia se observe es necesario que haya una migración de huecos y electrones desde el ánodo y el cátodo respectivamente hacia el interior de la celda. Para que esa migración de cargas sea eficaz y se consiga un alto rendimiento es necesario controlar el espesor de la capa emisora en el rango de los nanómetros. Por ello se considera que la preparación de celdas electroluminiscentes pertenece al campo de la nanotecnología, donde la observación del fenómeno requiere el control del grosor de los componentes a escala de nanómetros².

Se sabe que el fenómeno de electroluminiscencia deriva de la recombinación de los electrones con los huecos en la capa emisora de luz de manera que cuando esta recombinación ocurre se forman estados electrónicos excitados que son los responsables de la emisión de luz al relajarse al estado electrónico fundamental³. El Esquema I.1 ilustra la migración de cargas desde los electrodos hacia la capa activa y el origen de la luz emitida al recombinarse las cargas.



Esquema I.1 Descripción del proceso de recombinación de huecos y electrones responsable de la emisión de luz.

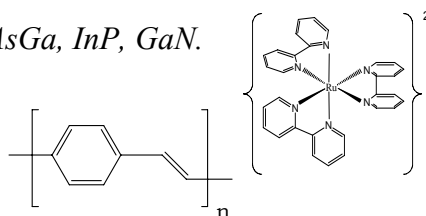
Para que la emisión de luz sea observable se requiere que uno de los electrodos (típicamente el ánodo) sea transparente, mientras que el contraelectrodo puede ser opaco (típicamente un metal).

Dependiendo de la naturaleza de la capa emisora de luz, los dispositivos electroluminiscentes se suelen clasificar en LEDs (Light Emitting Diodes) cuando están típicamente constituidos por materiales inorgánicos, OLEDs (Organic Light Emitting Diodes) cuando el material emisor es orgánico o complejo metálico y PLEDs (Polymer Light Emitting Diodes) cuando el material emisor es un polímero^{4,5}. El Esquema I.2 indica algunos de los materiales más comúnmente empleados en la preparación de celdas electroluminiscentes.

LED: *Sulfato Zinc dopado Cobre o Plata / AsGa, InP, GaN.*

OLED: *Complejos de metales de transición.*

PLED: *Poli (parafenilen vinileno).*

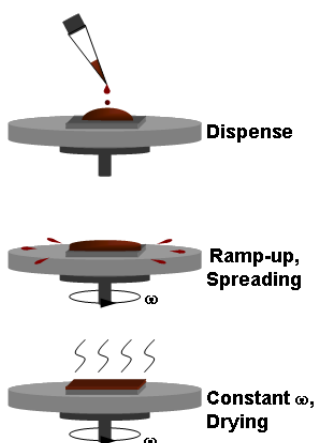


Esquema I.2 Ejemplos típicos de materiales empleados en celdas electroluminiscentes.

Los dispositivos electroluminiscentes presentan muchas ventajas como fuentes emisoras de luz con respecto a las fuentes convencionales que se han venido empleando hasta el momento^{2,6}. Así, desde el punto de vista tecnológico se podrían preparar pantallas extraplanas y flexibles de alto brillo con diversidad de colores y bajo consumo basándonos en dispositivos OLEDs, por lo cual el impacto de esta tecnología en pantallas de dispositivos eléctricos, anuncios luminosos, señales viales, etc. sería enorme. Otra ventaja de los OLEDs sería su fácil manufactura e industrialización empleando tecnología de impresión de alta velocidad. Así mismo, se ha establecido que el brillo que se consigue con OLEDs es el mayor entre las fuentes de iluminación a igualdad de consumo. Además, a diferencia de las pantallas basadas en cristales líquidos, el ángulo de visión de una pantalla OLED es muy grande⁵.

A pesar de todas las ventajas mencionadas, la implantación a nivel masivo de los OLEDs ha sido dificultada por la existencia de unas limitaciones cuya superación completa no ha sido conseguida aún. Entre estas limitaciones, las más importantes son: el tiempo de operación insuficientemente corto y el requerimiento para su preparación de habitaciones limpias y atmósfera seca o inerte⁷⁻⁹. Por otra parte el número de compuestos emisores de luz (luminóforos), particularmente los que emiten a longitudes de onda corta (color azul), es todavía muy limitado, siendo posible en este momento el desarrollo de nuevos luminóforos de mayor eficiencia^{10,11}. La preparación de los OLEDs requiere el empleo de varias técnicas, algunas de las cuales tienen por objeto la limpieza de los electrodos^{5,6,10,12-14}. En este sentido hay que indicar que muchos de estos dispositivos se suelen preparar en cámaras limpias donde no existen

partículas en el ambiente que puedan deteriorar la calidad de la película. Con todo, las técnicas más importantes para la fabricación de OLEDs son aquellas que sirven para la preparación de películas uniformes submicrométricas^{5,6,10}. Entre ellas destaca el recubrimiento por giro (spin coating) que es un procedimiento conveniente para materiales no volátiles solubles en disolventes adecuados. El Esquema I.3 ilustra la técnica que se sigue en el recubrimiento por giro.



Esquema I.3 Técnica de recubrimiento por giro.

Otra técnica general para la formación de películas es la deposición de vapor^{13,14}. Este procedimiento es especialmente útil para formar películas uniformes de materiales que son térmicamente estables y que se pueden sublimar tales como metales. La Figura I.1 muestra una fotografía de la cámara de deposición de vapor empleada en el presente estudio.



Figura I.1 Fotografía de una cámara de deposición de vapor.

En ambas técnicas (recubrimiento por giro y deposición de vapor) es necesario controlar el espesor de las películas a fin de conseguir una eficiencia óptima en el dispositivo. Este espesor se puede variar modificando la velocidad de giro, la temperatura de la fuente de evaporación o el tiempo de exposición entre otros parámetros. La medida del espesor de la película formada se puede llevar a cabo mediante profilómetros mecánicos u ópticos o mediante imágenes de microscopía electrónica¹².

Entre los parámetros destacables que caracterizan la emisión electroluminiscente los más importantes son el espectro de emisión, la intensidad luminosa y la eficiencia en la conversión de energía eléctrica en luz¹⁵. El *espectro de emisión* está relacionado con el color que emite el dispositivo y puede medirse en espectrofotómetros convencionales con la diferencia de que la luz emitida se observa cuando la muestra se somete a una diferencia de potencial. La *intensidad luminosa* se puede medir en candelas por metro cuadrado ($\text{cd} \times \text{m}^2$) y va referida a un voltaje externo y a

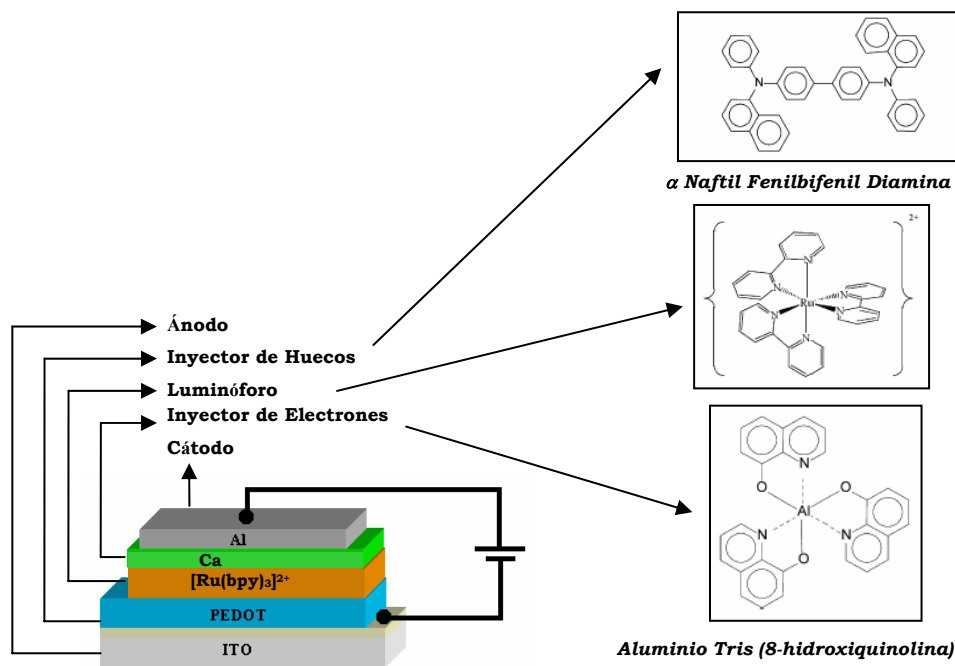
la intensidad de corriente consumida. La medida de esta intensidad luminosa se lleva a cabo en radiómetros y otros dispositivos ópticos calibrados^{6,13}. Se ha descrito que los dispositivos OLEDs pueden presentar una alta luminosidad que puede llegar a superar las 100 cd x m²¹⁵. Otro parámetro importante es la *eficiencia* de la celda con respecto a la conversión de energía eléctrica consumida en luz emitida y se mide en candelas por amperio (cd x A⁻¹)^{16,17}. Igualmente se ha definido la *eficiencia cuántica externa*² (Ecuación I.1) que corresponde al número de fotones emitidos por electrón inyectado en la capa activa. Otros parámetros que también sirven para caracterizar los dispositivos OLEDs son el *tiempo de activación* (tiempo necesario para alcanzar el valor máximo de emisión luminosa a un determinado voltaje), el *tiempo de operación* del dispositivo (tiempo requerido para que decaiga la intensidad de la emisión por debajo de un valor límite), la *estabilidad de la emisión* (fluctuación de la emisión luminosa), etc.¹⁵

$$\eta_Q = \mathbf{b} \cdot \phi \cdot \mathbf{q}$$

Ecuación I.1 Igualdad que define la eficiencia cuántica externa, siendo: **b**, la fracción de electrones inyectados que se combinan con los huecos para formar excitones; **φ**, la fracción de excitones que se recombinan para formar un fotón; y **q**, la fracción de fotones que atraviesan la celda y llegan al detector.

Al objeto de conseguir eficiencias elevadas en la emisión es habitual que la composición de la celda electroluminiscente, además de los electrodos externos como fuente de generación de corriente eléctrica y capa

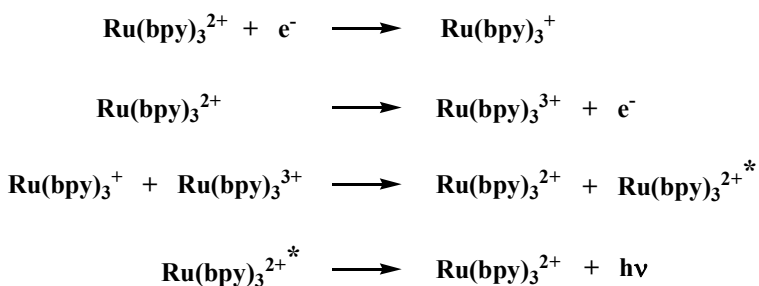
conteniendo el compuesto luminóforo, contenga otras capas igualmente de espesores nanométricos que tienen como misión favorecer el transporte de carga desde los electrodos hacia la capa activa¹⁸⁻²¹. El Esquema I.4 muestra un dispositivo OLED basado en la emisión del rutenio tris-bipiridilo donde se describe la conveniencia de la adición de otras capas cuya función es favorecer el transporte de huecos {poli(estirenosulfonato)/poli(2,3-dihidrotieno[3,4-b]-1,4-dioxina); PEDOT-PSS} y electrones (calcio) desde los electrodos hacia el rutenio²⁰. Este tipo de celdas se denota indicando los componentes en su orden desde los electrodos separados éstos por barras inclinadas. Así la celda del Esquema I.4 está constituida por ITO/PEDOT-PSS/rutenio tris-bipiridilo/Ca/Al.



Esquema I.4 Ejemplo de una celda electroluminiscente formada por varias capas además del complejo de rutenio emisor de luz. En la parte derecha se

muestra la estructura química de algún componente típico en este tipo de celdas.

Debido a la importancia que tienen las celdas de rutenio tris-bipiridilo en la presente memoria, el Esquema I.5 ilustra el mecanismo de emisión de dispositivos OLEDs basados en el mismo¹. Hay que indicar no obstante que este mecanismo es general, variando únicamente la naturaleza del grupo luminóforo emisor de luz. Así, en las proximidades del cátodo, bien directamente o bien a través de un agente inyector de electrones, el $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ al aceptar un electrón se convertiría en $\text{Ru}(\text{bpy})_3^+$. Cuando la celda está operando se crea un gradiente de manera que se genera una alta concentración de $\text{Ru}(\text{bpy})_3^+$ cerca del cátodo cuya concentración va disminuyendo en la escala de nanómetros a medida que nos alejamos de este electrodo.



Esquema I.5 Mecanismo de emisión de dispositivos OLED basados en rutenio tris-bipiridilo.

Por contra, en el ánodo se produce la oxidación, bien directamente o promovida por un agente inyector de huecos, generándose en este caso una

alta concentración de $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}$ que disminuye a medida que nos alejamos del ánodo.

En la parte central de la película se produce el encuentro de especies $\text{Ru}(\text{bpy})_3^+$ generadas por difusión desde el cátodo con especies $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}$ provenientes del ánodo; la aniquilación de estas especies para dar $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ genera su propio estado electrónico excitado, que es el responsable del fotón emitido al relajarse al estado fundamental. Por esto, el espectro de electroluminiscencia suele coincidir o ser muy similar con el espectro de fotoluminiscencia del luminóforo¹. En realidad se trata de un fenómeno de fotoluminiscencia generado mediante excitación por corriente eléctrica.

En el contexto de los comentarios anteriores, la presente tesis doctoral tiene como objetivo general el desarrollo de dispositivos electroluminiscentes tipo OLED basados en sistemas supramoleculares donde la entidad emisora de luz se encuentra incorporada en una matriz o funcionalizada para incrementar el transporte de carga. Se trata de desarrollar dispositivos emisores de luz que contengan como capa activa un material innovador donde el compuesto o unidad luminófora se encuentre embebido en una matriz inorgánica que establezca este grupo frente a procesos y agentes ambientales que originan su degradación. Por otro lado se trata de modificar el grupo luminóforo mediante funcionalización covalente que produzca la mejora de las prestaciones del mismo, fundamentalmente por favorecer el transporte de carga en la capa activa. Así, entre los dispositivos emisores de luz basados en la tecnología OLED que se van a describir en la presente memoria, uno de ellos consiste en un sistema supramolecular huésped/hospedador donde el grupo luminóforo se

encuentra incorporado en el interior de los microporos de zeolitas. Se ha descrito que las zeolitas aumentan la estabilidad de especies incorporadas en su interior cuando existen impedimentos estéricos que dificultan el ataque de agentes atmosféricos o especies adsorbidas debido a la restricción espacial que la estructura rígida de la zeolita impone alrededor del huésped adsorbido.²²⁻²⁵ En particular, los sistemas cuya eficiencia en dispositivos OLEDs será objeto de estudio son el rutenio tris-bipiridilo y el polifenilenvinileno (PPV) en el interior de zeolitas de poro grande tipo faujasita. Dada la importancia que la estructura y composición de las zeolitas tienen en el presente estudio, a continuación se resumen las principales características de estos materiales así como los procedimientos generales de incorporación de un huésped en el interior de los espacios intracristalinos.

I.2 Zeolitas.

Las zeolitas son aluminosilicatos cristalinos tridireccionales (tectosilicatos) cuya estructura primaria está compuesta por átomos de silicio y aluminio rodeados por cuatro átomos de oxígeno, formando tetraedros que comparten sus vértices^{26,27}. La composición química de una zeolita se puede representar mediante la fórmula general $M_{x/n}^{n+}(Al_xSi_yO_{2(x+y)})^{x-} \cdot zH_2O$, donde M representa cationes, en general metales alcalinos o alcalino-térreos, protones (en la forma ácida de las zeolitas) u otros cationes como el NH_4^+ . La relación y/x puede estar comprendida entre 1 (en la sodalita) e infinito (en las silicalitas)²⁸. La sustitución isomórfica en la red de la zeolita de un átomo de silicio por un

átomo de aluminio crea un exceso de carga negativa en la red que está compensado por la presencia de cationes M alojados en el espacio intracrystalino.

Las unidades tetraédricas SiO_4 ó AlO_4 constituyen las unidades estructurales primarias de las zeolitas. Al unirse, adoptan la forma de distintos poliedros, formando así las unidades estructurales secundarias (SBU's, Secondary Building Units)²⁹, cuya combinación puede dar lugar a una gran variedad de estructuras zeolíticas diferentes. La secuencia regular de estos tetraedros y SBU's determina un sistema de canales y cavidades regulares de escala nanométrica, definiendo diferentes estructuras porosas mono o multidireccionales. La existencia de estos vacíos interiores proporciona a estos sólidos una gran superficie específica, que generalmente es considerablemente mayor que la superficie externa de la partícula.

El sistema de microporos de estos sólidos se encuentra abierto al exterior, de manera que permite la transferencia de materia entre el medio que rodea la partícula y el espacio intracrystalino, cuando se cumple la condición de que el tamaño del substrato es inferior a las dimensiones de los microporos. Este hecho, asociado a la posibilidad de generar centros activos en el interior de los canales y cavidades, ha originado el uso de términos como “*tamices moleculares*” y “*reactores microscópicos*” que expresan la relación entre el tamaño de la red cristalina del silicato y la molécula huésped o el hecho de que las reacciones pueden ocurrir en el interior del retículo cristalino de dimensiones submicrométricas.

I.2.1 Tipos de zeolitas.

Las zeolitas pueden clasificarse atendiendo a diferentes criterios estructurales. La clasificación más común de estos materiales se basa en criterios cristalográficos y fundamentalmente en la estructura de la celda unidad³⁰. Otra clasificación, más apropiada en nuestro caso, tiene en cuenta el tamaño de los microporos y su topología. Así, si la secuencia de unión de sus unidades estructurales secundarias da lugar a un sistema de canales con entradas definidas por anillos de 8, 10, 12 ó 14 unidades tetraédricas, se dice que las zeolitas resultantes son de tamaño de poro pequeño, mediano, grande o extragrande, respectivamente. Otro posible criterio de clasificación de las zeolitas hace referencia a la interconexión de sus canales en el espacio, de forma que existen zeolitas con sistemas de poros mono-, di- o tridireccionales. Únicamente, las zeolitas de poro medio o superior permiten la incorporación de moléculas orgánicas que contengan un anillo aromático. En la Tabla I.1 se presenta la estructura de diferentes zeolitas de poro medio, grande y extragrande.


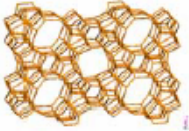
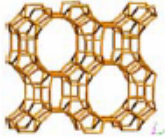


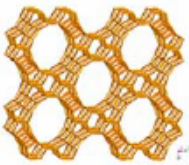
| Tipo de poro | Tamaño de poro Å | n° de unidades tetraédricas | Direcciones canales | Ejemplos | Vista en 3D |
|--------------|------------------------------------|-----------------------------------|------------------------|------------|--|
| Medio | 4.8 x 3.5 [010] 5.4 x 4.2 [001] | 8 10 | 2 | Ferrierita |  |
| Medio | 5.6 x 5.3 [010] 5.1 x 5.5 [100] | 10 10 | 2 | ZSM-5 |  |
| Grande | 6.5 x 7.0 [001] 5.7 x 5.6 [001] | 12 10 | 1 | Mordenita |  |
| Grande | 7.6 x 6.4 [100] 5.6 x 5.6 [001] | 12 12 | 3 | Beta |  |
| Grande | 7.4 x 7.4 [111] | 12 | 3 | Y |  |
| Extragrande | 8.2 x 8.1 [010] | 14 | 1 | UTD-1 |  |

Tabla I.1 Algunos ejemplos de zeolitas con tamaños de poro medio, grande y extragrande.

I.2.2 Composición.

a) Naturaleza del catión.

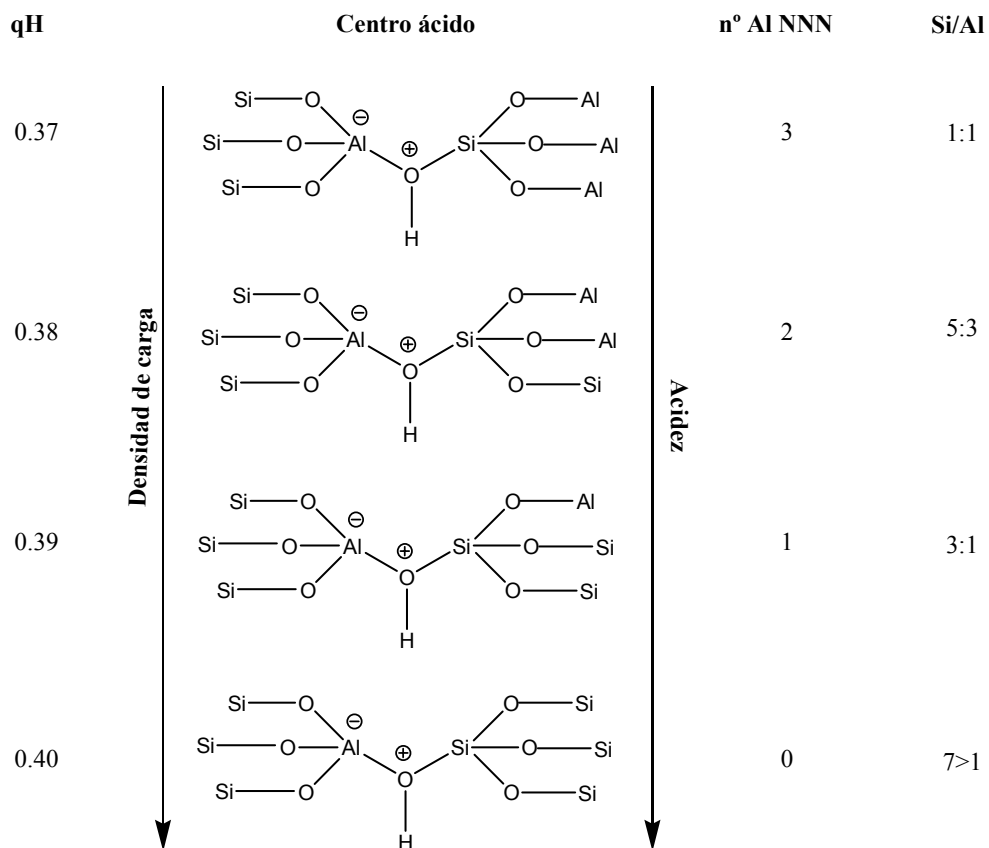
La naturaleza iónica del enlace entre el catión de compensación de carga y la red de la zeolita permite el intercambio de éste por otro catión orgánico o inorgánico sin que la estructura cristalina sea alterada. Un ejemplo relevante es el intercambio de iones alcalinos (Na^+) por NH_4^+ , que tras la calcinación de la zeolita de lugar a la eliminación de NH_3 y a la formación de H^+ ligados a la estructura (grupos $\text{Si}(\text{OH})\text{Al}$), obteniéndose de esta forma una zeolita que posee propiedades ácidas.

b) Influencia de la relación Si/Al.

La relación Si/Al en una zeolita determina el contenido de cargas negativas en la red y, por tanto, la cantidad de cationes compensadores de carga. Además, la densidad de átomos de aluminio en el interior de los microporos define una mayor o menor polaridad de los espacios interiores permitiendo, de esta manera, controlar la hidrofobia-hidrofilia del material. En general, la hidrofobicidad aumenta a medida que disminuye el contenido de aluminio en la red.

La acidez de las zeolitas, tanto de tipo Lewis como Brønsted, ha sido ampliamente estudiada. Los métodos más usados para su caracterización se basan en el espectro infrarrojo de la muestra tras la adsorción de piridina³¹. Estos métodos dan información acerca de la naturaleza, densidad, localización y entorno de estos centros ácidos.

La composición química alrededor de un centro ácido asociado a los Al de la red es uno de los factores que más afectan a la fortaleza de los mismos. Los centros ácidos Brønsted están asociados a los protones que pertenecen a estructuras puente Si(OH)Al, y la fuerza ácida de cada uno de ellos depende de la composición de las sucesivas esferas de coordinación³². Mediante cálculos teóricos se predice una variación en la densidad de carga del protón en función del número de átomos de Al en la segunda esfera³³ (Esquema I.6), lo cual indicaría que la fuerza ácida de un centro activo aumenta al disminuir el número de Al presentes en su segunda esfera de coordinación (Number of Next Neighbors, NNN)³⁴. Estos cálculos explicarían la estrecha relación existente entre la relación Si/Al de la muestra y la distribución de fuerza ácida medida experimentalmente. Así una disminución de Al de red produce materiales con un menor número de centros ácidos totales pero de mayor fuerza ácida. La basicidad de la estructura de la zeolita aumenta en sentido inverso a su acidez.



Esquema I.6 Variación de la densidad de carga del protón (qH) en función del número de Al en la segunda esfera de coordinación (NNN).

I.2.3 Aplicaciones.

Las zeolitas tienen un gran interés industrial y atendiendo a sus aplicaciones, éstas pueden agruparse principalmente en tres categorías: como adsorbentes (o tamices moleculares), como intercambiadores iónicos o como catalizadores en fase heterogénea.

a) Tamiz molecular.

Debido a la variedad en el tamaño de sus canales y a sus propiedades hidrófobas/ hidrófilas, las zeolitas se emplean como “tamices moleculares” para la adsorción física de compuestos. Esta adsorción se utiliza en el secado de gases y disolventes, en la separación de los componentes del aire, en la extracción de compuestos sulfurados del gas natural o del petróleo, y en la separación de hidrocarburos lineales y ramificados, así como en la separación de isómeros de la fracción C₈ en alquilaromáticos.

b) Intercambiadores iónicos.

Las aplicaciones más importantes de las zeolitas como intercambiadores iónicos se dan como aditivos de detergentes en sustitución de los polifosfatos como intercambiadores de Ca²⁺ y Mg²⁺, en la extracción de NH₄⁺ en aguas residuales por intercambio iónico y, en la captura de iones radioactivos presentes en aguas de enfriamiento de centrales nucleares.

c) Catalizadores heterogéneos.

Actualmente, una de las aplicaciones más importantes de las zeolitas es su uso como catalizadores ácidos en fase heterogénea. La presencia de protones como cationes de intercambio puede llegar a convertir a las zeolitas en sólidos con acidez fuerte a temperaturas elevadas.

La estructura cristalina de la zeolita, que también influye sobre la fuerza ácida de los distintos centros activos, tiene además un papel importante en el comportamiento catalítico de la zeolita como consecuencia de la denominada “selectividad de forma”. Así, el diámetro de los poros, la

forma y las dimensiones del espacio confinado alrededor de los centros activos pueden introducir selectividad respecto a la difusión, a la adsorción, a la formación del estado de transición y, por tanto, respecto al producto final de una reacción. Como ejemplo se puede citar la obtención selectiva del p-xileno por metilación de tolueno catalizada por ZSM-5^{27,35}.

La utilización de las zeolitas como catalizadores ácidos en fase heterogénea se ha desarrollado considerablemente en los últimos años y, de hecho, estos materiales han reemplazado completamente a otros catalizadores ácidos convencionales en procesos multitoneladas de la industria petroquímica³⁶, como el craqueo catalítico en lecho fluidizado (FCC), isomerización de xilenos y alquilación de benceno y derivados. Comparativamente, la implantación de las zeolitas como catalizadores en fase heterogénea en procesos de química y química fina es escasa. Estos procesos se llevan a cabo, en muchos casos, en fase líquida y a temperaturas moderadas³⁷⁻⁴⁰. Sin embargo, desde el punto de vista de la generalización del uso de las zeolitas como catalizadores de reacciones orgánicas, existe siempre una limitación en cuanto a las dimensiones de los substratos orgánicos que pueden difundir por el interior de los microporos de las zeolitas convencionales⁴¹.

Además de estas tres aplicaciones “clásicas” descritas hasta ahora, las zeolitas se han propuesto en años recientes⁴²⁻⁴⁶ como matrices inorgánicas para desarrollar materiales funcionales avanzados, en los que se encapsulan diversas especies (moléculas orgánicas, partículas semiconductoras, polímeros conductores, etc.). Las aplicaciones previstas para estos materiales cubren áreas como la fotoquímica y fotocatalisis,

materiales ópticos y optoelectrónicos, sensores químicos, por citar algunos ejemplos.

I.2.4 Basicidad.

Además de catalizadores ácidos cuando los cationes de compensación de carga son protones (centros Brønsted) o contienen centros Lewis (cationes de compensación de carga o aluminio extrared), las zeolitas pueden presentar también carácter básico. Estos centros básicos se encuentran localizados en los oxígenos de la red, y particularmente en aquellos que poseen una alta densidad de carga negativa. Al igual que en el caso de zeolitas ácidas, ha habido un gran interés por determinar la distribución de la fuerza básica de los centros y su dependencia de los parámetros de composición y estructura. Durante el desarrollo de este estudio se van a emplear zeolitas que poseen propiedades básicas.

Como consecuencia de los estudios llevados a cabo combinando moléculas sonda con resultados de reacciones catalíticas, existen numerosos datos experimentales que apoyan el hecho de que la fuerza básica de los centros depende fundamentalmente de dos parámetros de la composición de las zeolitas⁴⁷⁻⁴⁹. El primero de ellos es el contenido de aluminio, de modo que la fuerza básica aumenta al aumentar el contenido en aluminio en red. Esta relación entre el contenido de aluminio y la fuerza básica es la opuesta a la que se observa para la fuerza ácida. El hecho de que las zeolitas más básicas sean aquellas con un alto contenido en aluminio hace que las faujasitas X (Si/Al 1.5) e Y (Si/Al 2.5) sean las más apropiadas como bases. Otro tipo de zeolitas, tales como las zeolitas beta ó ZSM-5, son zeolitas que

generalmente se preparan con un bajo contenido en aluminio, por lo que tienen una fuerza básica inferior a la de las faujasitas. Además de la relación Si/Al, el otro parámetro que influye en la basicidad es la naturaleza del catión de compensación de carga. Así la fuerza básica de los centros aumenta a medida que disminuye la densidad de carga del catión de intercambio. De esta manera las zeolitas más básicas son las que contienen Cs (carga +1, radio iónico 1.81 Å) como catión de intercambio y las menos básicas las que poseen Li (carga +1, radio iónico 0.90 Å) como cationes de intercambio.

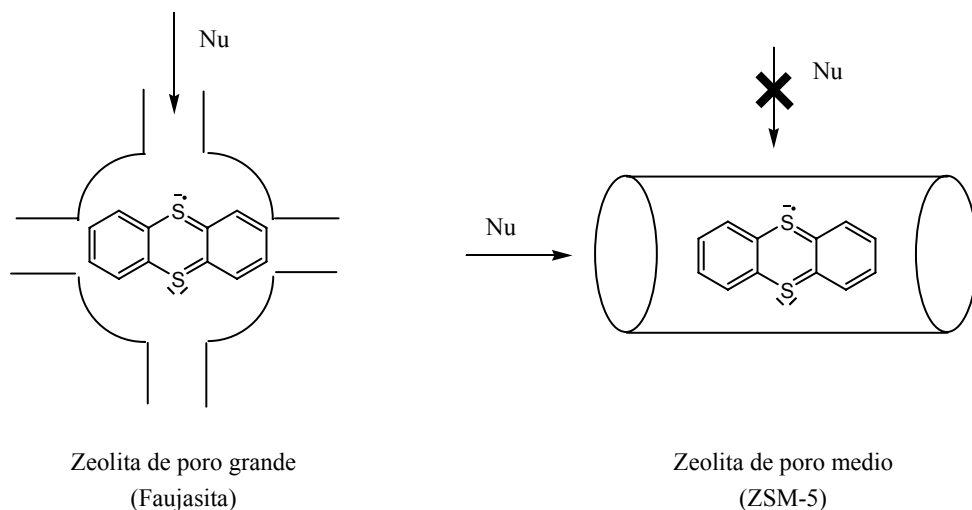
En el presente estudio resulta de gran importancia, sobre todo en el capítulo de polímeros conductores en el interior de zeolitas, la preparación de matrices con carácter básico que puedan promover la polimerización en el interior de los poros, por ello se emplearon materiales como CsX, KX y CsY.

I.3 Estabilización de especies orgánicas reactivas por encapsulación en materiales porosos.

Uno de los motivos principales por los que se ha llevado a cabo el presente estudio es poder aumentar la estabilidad y procesabilidad de compuestos luminóforos mediante su incorporación en matrices rígidas inorgánicas. En la literatura existen ejemplos notables en los que se ha conseguido aumentar la persistencia y el tiempo de vida de especies orgánicas reactivas por encapsulación en el interior de zeolitas y matrices micro/mesoporosas relacionadas^{22,50,51}. Así, por ejemplo, el catión radical tiantrenio es una especie que tiene un tiempo de vida inferior al milisegundo

cuando se genera en disolución por fotoionización de un electrón mediante la técnica de destello láser. Esa misma especie tiene un tiempo de vida de minutos cuando se genera en ácido sulfúrico concentrado. En contraste a las situaciones anteriormente descritas, se han conseguido preparar muestras del catión radical tiantrenio que han persistido durante más de cinco años sin sufrir ningún decaimiento habiéndose generado esta especie en el interior de la zeolita ZSM-5.

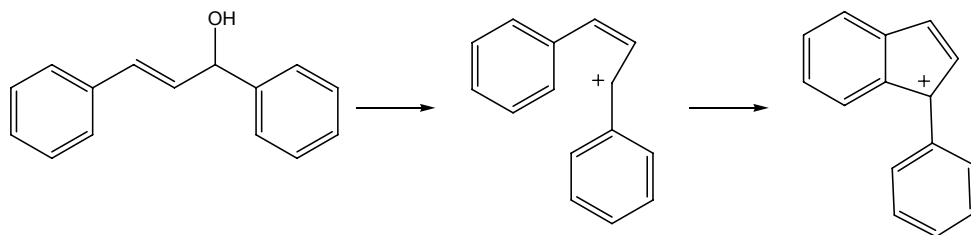
La razón más plausible para esta dramática estabilización del catión radical tiantrenio cuando se encuentra incorporado en los canales de la zeolita de poro medio ZSM-5 sería que la matriz rígida de la zeolita protege el centro reactivo (átomo de azufre) de la molécula, impidiendo el acceso de reactivos nucleófilos o reductores a este centro. Así, cuando en lugar de ZSM-5 se emplea una zeolita de poro grande tal como la mordenita o faujasita Y, la estabilidad de este catión radical es función del espacio libre de la matriz alrededor de la molécula huésped adsorbida. El Esquema I.7 ilustra la racionalización de la persistencia del catión radical en base al impedimento estérico que ejerce la estructura de la zeolita alrededor del centro reactivo.



Esquema I.7 Modelo que sirve para justificar la persistencia del catión radical tiantrenio en el interior de los poros de la zeolita en función de su tamaño. El ataque del reactivo nucleofílico debe producirse sobre los átomos de azufre que soportan la carga positiva.

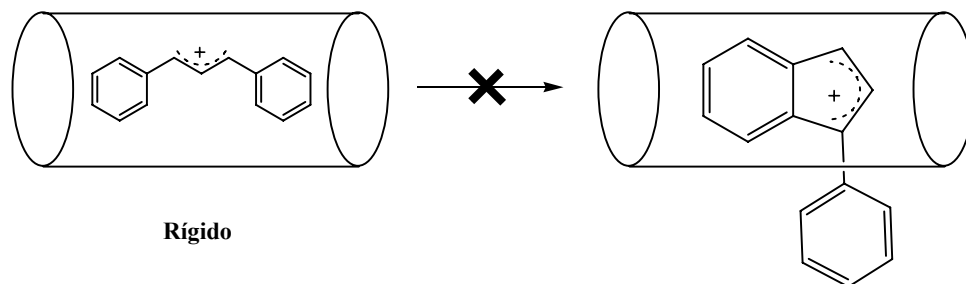
Otro ejemplo notable de estabilización de especies orgánicas reactivas por encapsulación en el interior de zeolitas lo constituyen los cationes arílicos α,ω -difenil sustituidos. El compuesto más simple con esta estructura es el catión 1,3 difenilpropenilo. Este catión se puede formar convenientemente a partir del 1,3-difenilpropenol mediante protonación con ácidos (Esquema I.8). Sin embargo, este catión cuando se genera incluso en ácido mágico o ácidos fluorosulfónicos, sufre una reacción intramolecular del tipo Friedel-Crafts dando lugar a un catión indenilo. Esta ciclación intramolecular requiere una conformación cisoide alrededor del enlace C-C en las posiciones 2, 3 con carácter parcial de doble enlace, viniendo a

encontrarse al carbono 1 y la posición orto del anillo fenólico en una gran proximidad.



Esquema I.8 Inestabilidad del catión 1,3-difenilpropenilo por ciclación intramolecular a partir de la conformación cisoide 2, 3.

Sin embargo, cuando este mismo catión se incorpora en los canales de la ZSM-5 (diámetro 5.5 Å) el ajuste entre las dimensiones del grupo fenilo (5.4 Å) y el canal obliga a que este carbocatión adopte una conformación rígida todo-trans en la que los carbonos soportando carga positiva se encuentran alejados de los grupos fenilos distales, por lo que la ciclación intramolecular no puede ocurrir (Esquema I.9).



Esquema I.9 Ilustración de la persistencia del catión 1,3-difenilpropenilo por encapsulación en el interior de zeolitas de poro medio.

En el caso del catión 1,3-difenilpropenilo esta persistencia es, al igual que en el caso del triantreno catión radical, superior a cinco años. Es más, este catión pervive incluso cuando la zeolita se suspende en agua. En contraste, el agua reacciona instantáneamente con este mismo catión cuando se encuentra en disolución por lo que su generación requiere de medios totalmente anhidros.

Estos dos precedentes junto con otros muchos similares descritos en la bibliografía sirven para ilustrar el papel que la matriz rígida de la zeolita puede jugar estabilizando especies altamente reactivas^{22,50,51}. Especialmente relacionado con el presente trabajo por su analogía estructural es el caso de los cationes alílicos difenilsustituídos y el PPV. Así, uno de los objetivos a largo plazo es determinar si la encapsulación del PPV en el interior de zeolitas produce un aumento de la estabilidad del mismo en dispositivos emisores de luz. A este propósito el primer paso es demostrar que es posible observar electroluminiscencia empleando sistemas basados en un huésped incorporado en los microporos de zeolitas. Tal como se ha comentado anteriormente, el principal factor que determina esta estabilidad es el encaje ajustado entre la matriz y el huésped de manera que no exista espacio libre entre ellos que haga posible el ataque de reactivos externos.

Por otra parte, los sistemas supramoleculares derivados del empleo de zeolitas o aluminosilicatos análogos podrían presentar la ventaja de su mayor procesabilidad y la posibilidad de formar películas finas y uniformes sobre superficies conductoras.

I.4 Incorporación de huéspedes voluminosos en el interior de zeolitas. Procedimiento de barco en botella y polimerización in situ.

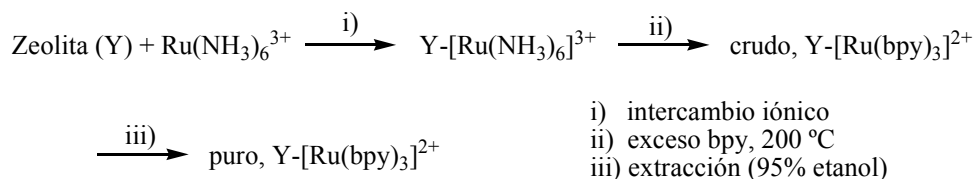
El procedimiento más general para incorporar un huésped en el interior de zeolitas consiste en suspender la zeolita deshidratada en una disolución orgánica que contenga el huésped a incorporar. Sin embargo, este procedimiento es de aplicación únicamente cuando el tamaño del huésped es inferior a las dimensiones de las aberturas de los microporos. En aquellos casos en los que las dimensiones del huésped a adsorber permitan su acomodo en el interior de las cavidades de zeolitas tridimensionales pero no permitan su adsorción directa a través de las aberturas de esas cavidades es necesaria la preparación de este huésped mediante reacciones químicas. Las zeolitas tridimensionales presentan en su estructura cavidades de gran tamaño a las cuales se accede a través de aberturas más pequeñas. Un ejemplo de este tipo de zeolitas son las faujasitas que poseen cavidades cuasi esféricas de 1.3 nm de diámetro interconectadas tetraédricamente por ventanas de 0.74 nm^{26,52}. La síntesis que permite preparar en la cavidad una especie voluminosa por reacción de precursores de menor tamaño se denomina “síntesis de barco en botella”. Un ejemplo clásico de esta “síntesis de barco en botella”, descrita a continuación, consiste en la preparación del complejo de rutenio tris-bipiridilo en el interior de la zeolita Y.

Por otro lado, los polímeros o macromoléculas tampoco pueden adsorberse en el interior de los microporos de zeolita una vez formados, sin embargo es posible preparar el polímero alojado en el interior de los microporos si primero se adsorbe el monómero y una vez adsorbido éste se procede a su polimerización (polimerización in situ).

I.4.1 El complejo $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ en el interior de la zeolita Y.

El complejo $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ incorporado en el interior de las cavidades de la zeolita Y constituye un ejemplo clásico y uno de los primeros casos de lo que se ha venido a llamar “síntesis de barco en botella”^{53,54}. El complejo $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ tiene el átomo metálico en la posición central coordinado octaédricamente por 6 átomos de nitrógeno correspondientes a los tres ligandos 2,2'-bipiridina. El resultado es un complejo dipositivo que presenta una geometría cuasi-esférica y cuyo diámetro es de 12 Å. Por tanto, este complejo puede acomodarse en el interior de las cavidades de la zeolita Y, pero no puede introducirse por mero intercambio iónico ya que el complejo no es capaz de atravesar las ventanas de las supercajas. La preparación de este complejo ($\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$) requiere la formación de enlaces de coordinación metal-ligando.

Tras la descripción inicial de la síntesis del $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ en el interior de las cavidades de la zeolita Y por el grupo de Lunsford^{54,55}, han sido numerosos los trabajos que basándose en el esquema inicial han descrito modificaciones mejorando el procedimiento de preparación. Éste consiste básicamente en la adición, acompañada de calentamiento a 200 °C, de un exceso grande de 2,2'-bipiridina a una zeolita previamente intercambiada con una sal de $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$. Durante el calentamiento se produce un intercambio de ligando con desprendimiento de amoníaco, al mismo tiempo que tiene lugar una reducción en el estado de oxidación del rutenio que pasa de +3 a +2 (Esquema I.10). El origen de este electrón no ha sido elucidado aunque se supone que va parejo a una oxidación del nitrógeno del amoníaco.

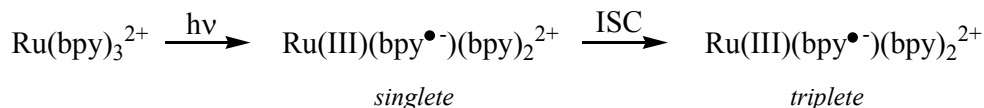


Esquema I.10 Proceso de encapsulación del Ru(bpy)_3^{2+} en el interior de la zeolita Y.

La formación del complejo Ru(bpy)_3^{2+} en el interior de las supercajas de la zeolita Y ha sido demostrada mediante técnicas espectroscópicas⁵⁵. Así este complejo, que presenta un característico color naranja, posee un espectro de UV-Vis caracterizado por la presencia de dos bandas de absorción, la primera a 280 nm de mayor intensidad y aguda, y la segunda en el visible, más ancha, entorno a 460 nm, presentando un hombro a longitudes de onda más cortas. Igualmente el espectro de IR tiene como principales características las bandas comunes a la mayoría de aductos Lewis de la piridina y que aparecen alrededor de 1450 cm^{-1} . Estos espectros de UV-Vis por reflectancia difusa e IR son por otra parte, coincidentes con los que se registran para el mismo complejo en otras sales inorgánicas simples.

El Ru(bpy)_3^{2+} es uno de los complejos metálicos cuya fotoquímica ha atraído mayor atención⁵⁶. En disolución este complejo emite fosforescencia ($\phi_L = 0.062$, en acetonitrilo) cuyo máximo de emisión se encuentra en torno a 630 nm. Este estado excitado emisivo corresponde al estado excitado triplete que se origina a través de una transferencia monoeléctronica metal-ligando seguida de una inversión de spin (Esquema

I.11).



ISC = Cruce Intersistema

Esquema I.11 Descripción de la formación del estado excitado triplete del complejo de $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$.

Por consiguiente, la emisión del complejo corresponde realmente a una fosforescencia inusualmente intensa y como tal exhibe una vida media larga de ~ 700 ns. Esta emisión intensa hace difícil registrar el espectro de absorción de la especie excitada triplete cuya banda aparece además enmascarada por el blanqueo (“bleaching”) del estado fundamental. No obstante, en determinados casos donde existe inhibición de la emisión se ha podido establecer que el estado excitado triplete presenta una banda de absorción a 360 nm que desaparece con el mismo perfil temporal que la fosforescencia⁵⁷. De hecho, el decaimiento del estado triplete puede seguirse por ambas técnicas (fotoluminiscencia y destello láser), y las cinéticas de desaparición son obviamente idénticas, dado que corresponden a una única especie. Otra especie transitoria que ha sido frecuentemente descrita en las reacciones fotoquímicas donde participa el $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ es el complejo de $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}$ (Esquema I.12). Este complejo tiene un espectro de absorción que se caracteriza por una banda aguda e intensa a 310 nm y otra de menor coeficiente de extinción y notablemente más ancha sobre 600 nm. En cierta manera el complejo $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}$ es similar al del $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ pero las bandas en el visible se encuentran sensiblemente más separadas.



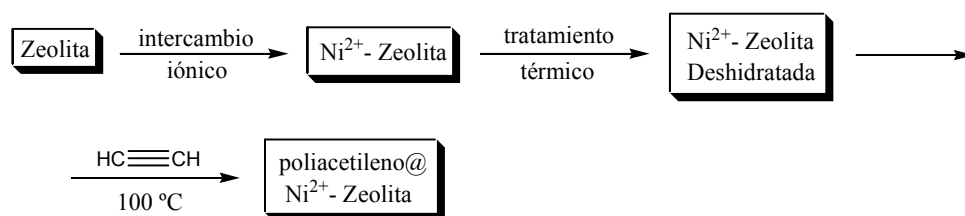
Esquema I.12 Reacción fotoquímica que da lugar a la formación del complejo de $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}$.

Conviene mencionar que la emisión de fosforescencia es la responsable del fenómeno de electroluminiscencia, donde la principal diferencia con la fotoluminiscencia es el procedimiento por el cual se genera el estado excitado, bien por absorción de luz en el caso de la fotoluminiscencia o por recombinación de cargas en el caso de la electroluminiscencia.

I.4.2 Polimerización in situ.

Existen en la bibliografía numerosas revisiones describiendo diversos procedimientos que han sido empleados para la preparación de materiales constituidos por un polímero en el interior de zeolita^{58,59}. En la mayoría de ellos se intenta reproducir la síntesis del polímero en disolución. Así, en primer lugar se absorbe el monómero en el interior de zeolita, la cual contiene centros activos análogos a los que han sido descritos en procedimientos donde no se emplean zeolitas. La absorción se lleva a cabo preferentemente en fase gas sobre zeolita deshidratada cuando el monómero es gas o relativamente volátil. Por lo que respecta a los centros activos, se trata generalmente de metales de transición o centros ácidos de Brønsted o de Lewis. Un ejemplo típico de polimerización in situ consiste en la preparación del poliacetileno, descrita por nuestro grupo con anterioridad⁶⁰.

En este caso, zeolitas conteniendo cationes níquel, introducidos por intercambio iónico, se deshidratan y seguidamente se someten a una atmósfera de acetileno al mismo tiempo que se calienta el sistema a temperaturas en torno a 100 °C. En estas condiciones se obtiene un sólido negro cuyo espectro de RMN de ^{13}C en estado sólido muestra un solo tipo de carbono sp^2 , con un desplazamiento químico característico del poliacetileno en torno a 125 ppm. El Esquema I.13 resume el procedimiento seguido en la polimerización.



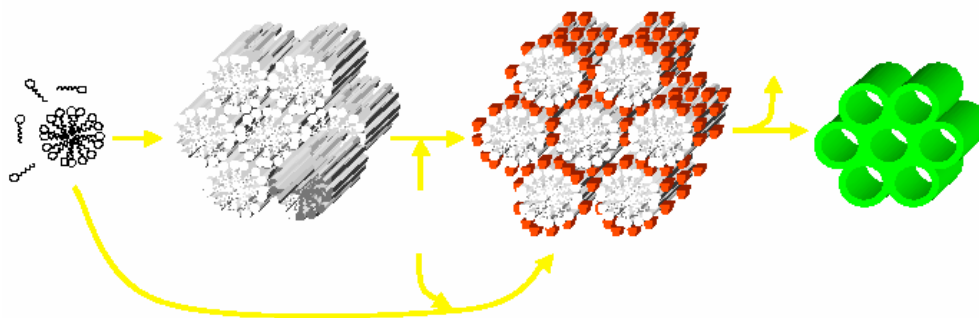
Esquema I.13 Proceso de polimerización del poliacetileno en el interior de zeolitas.

I.5 Organosilicatos periódicos mesoporosos.

Además de zeolitas conteniendo en su interior especies luminóforas, en la presente tesis doctoral se van a estudiar celdas electroluminiscentes cuya capa activa está compuesta de un organosilicato periódico mesoporoso que contiene en su estructura unidades electroluminiscentes derivadas de 9,10-diarilantraceno. Dado su interés en el presente estudio, a continuación describiremos las principales características de este tipo de materiales híbridos orgánico-inorgánico mesoporosos estructurados.

La obtención en 1991 de “sílice mesoporosa periódica”, denominada MCM-41 (Mobil Composition of Matter 41), supuso un avance conceptual

significativo en la síntesis de materiales porosos^{61,62}. El silicato MCM-41 era el primer material poroso con un empaquetamiento hexagonal de canales de tamaño de poro uniforme con un diámetro interno entre 2-10 nm (tamaño “mesoscópico”). La preparación de la MCM-41 se consigue a través de una policondensación hidrolítica de precursores silicato, como $\text{Si}(\text{EtO})_4$, “dirigida” por un surfactante (Esquema I.14). Desde la síntesis de la MCM-41, se han obtenido gran variedad de materiales inorgánicos con la estructura de materiales mesoporosos, incluyendo óxidos metálicos y fosfatos metálicos.



Esquema I.14 Síntesis del silicato mesoporoso MCM-41.

Como consecuencia de la distribución uniforme de los mesoporos estos materiales son atractivos para aplicaciones en cromatografía, química supramolecular y catálisis ya que constituyen una extensión lógica de las zeolitas. Pero mientras que la zeolitas tienen un tamaño de poro en el rango de los microporos ($< 20 \text{ \AA}$), los materiales mesoporosos del tipo MCM-41

tienen diámetros muy superiores y, por tanto, son adecuados para incorporar huéspedes más voluminosos.

Por otra parte, las propiedades de estos materiales mesoporosos se pueden modificar incluyendo grupos orgánicos en los espacios interiores de los canales^{63,64}. Estos grupos orgánicos se pueden introducir por reacción de los precursores organosiloxanos, como $\text{RSi}(\text{EtO})_3$, con los grupos silanoles de las paredes de los canales en una ruta “post-síntesis”⁶⁵⁻⁷⁰. Estos materiales tienen propiedades interesantes, fundamentalmente en catálisis, como soportes de gran área superficial. Por ejemplo, sílice mesoporosa con grupos terminales alquiltiol sirve para eliminar Pb, Hg y otros metales pesados contaminantes del ambiente, actuando como una esponja de gran superficie para metales tóxicos contaminantes⁷¹.

Pero la preparación de estos materiales presenta una serie de dificultades^{72,73} entre las que cabe citar:

- 1- La distribución de los grupos orgánicos en el material mesoporoso no es completamente homogénea y a menudo se localizan en la proximidad de la “abertura” del poro.
- 2- Si los grupos orgánicos son incorporados en el gel de síntesis inicial, hay un límite del 25% de estos grupos antes de que el material pierda su “orden” y la estructura colapse.
- 3- Los grupos orgánicos están alojados dentro del espacio del poro, disminuyendo parte del volumen del canal y dificultando la difusión de los adsorbatos.

Por otra parte, la combinación de compuestos orgánicos e inorgánicos formando parte de estructuras mesoscópicas híbridas bien ordenadas podría permitir preparar materiales con nuevas propiedades y

funciones y con aplicaciones potencialmente importantes en campos como la fotónica, electrónica, óptica no lineal, sensores y sistemas de almacenamiento de información. Otras aplicaciones menos relevantes son soportes de sensores y adsorbentes.

En 1999 se publicó la síntesis de un nuevo tipo de material híbrido orgánico-inorgánico que se denominó *organosilicato periódico mesoporoso (PMO)*⁷⁴⁻⁷⁷.

Sintetizados por un mecanismo basado en la acción de un agente director de estructura, estos materiales presentan como estructura una distribución periódica de canales con empaquetamiento hexagonal, como la MCM-41 pero que por primera vez contiene grupos orgánicos como parte integral de la estructura. Los puentes orgánicos dentro de las paredes del canal de estos organosilicatos ofrecen una gran variedad de aplicaciones y de usos potenciales. En principio, los PMO se pueden preparar con una gran variedad de grupos orgánicos y organometálicos R, mediante una policondensación hidrolítica dirigida de precursores del tipo $(R'O)_3Si-R-Si(OR')$ (Figura I.2).

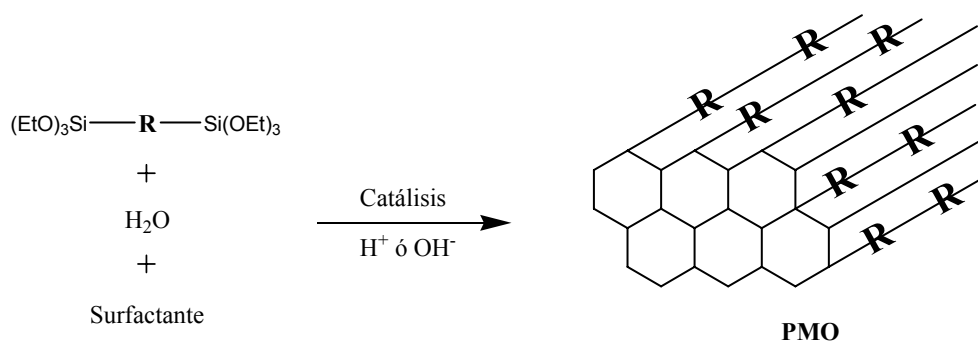


Figura I.2 Ruta sintética empleada para la síntesis de organosilicatos periódicos mesoporosos.

El concepto de PMO se demostró inicialmente con unos grupos orgánicos simples los cuales se incorporaban a la pared del PMO. Éstos se limitaban a grupos metileno⁷⁸, dimetileno⁷⁴, ferroceno, tiofeno⁷⁷, acetileno, y fenileno⁷⁷ habiéndose demostrado la formación de materiales estructuralmente bien ordenados (Figura I.3)^{75,76}.

Como en la MCM-41, en estos materiales los mesoporos están muy bien organizados en una distribución hexagonal simétrica. Los grupos orgánicos ligados covalentemente son estables a la extracción del surfactante y el sólido PMO presenta un área y un volumen de poro que son similares o incluso superiores a la MCM-41 sílicea⁷⁹ a pesar de su contenido en grupos orgánicos.

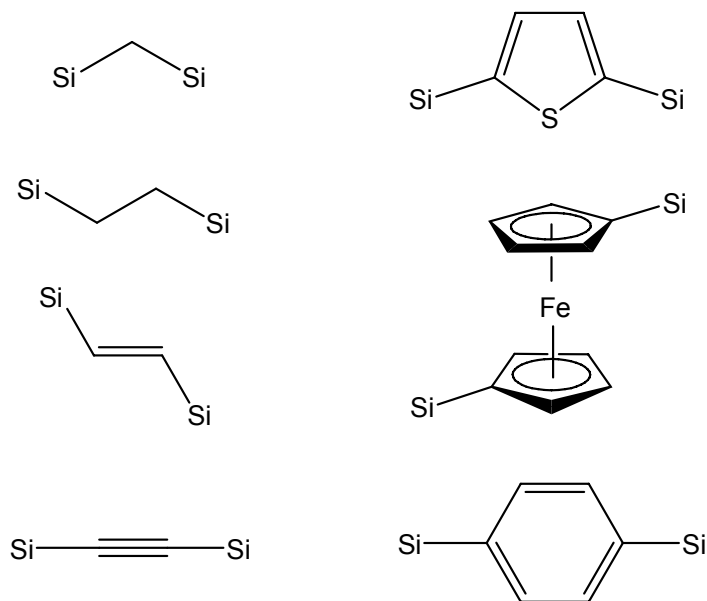


Figura I.3 Ejemplos de grupos orgánicos y organometálicos que han sido incorporados en las paredes de organosilicatos periódicos mesoporosos.

La preparación de estos materiales PMO supone unas ventajas adicionales con respecto a la situación en la que el huésped orgánico se encuentra alojado en los espacios interiores del material MCM-41⁷⁹. Así pues, mientras un material PMO es muy similar a un sólido MCM-41, la diferencia estriba en la localización del huésped orgánico y en su grado de libertad en el sólido. En el primer caso estaría formando parte de la pared del material. En el segundo estaría ocupando volumen de mesoporo. En principio, el sistema PMO presenta las siguientes ventajas con respecto a la MCM-41 conteniendo un huésped adsorbido:

- i) El huésped se encuentra presente desde que el material se sintetiza y cuando sus canales están aún llenos de agente director de estructura. En cambio, para adsorber un huésped en MCM-41 es necesario primero eliminar el agente director de estructura que luego ya no puede volver a ordenarse como en el material directo de síntesis;
- ii) En el caso del PMO el material orgánico es menos accesible por estar incorporado en la pared mientras que en el interior de los canales de la MCM-41 se encuentra más libre y accesible;
- iii) En el caso del PMO el material orgánico se encuentra alineado según el eje de los canales mientras que adsorbido en el interior de la MCM-41 no existe tal ordenación cuando el tamaño del huésped es mucho menor que el diámetro de los canales;
- iv) El huésped incorporado en la pared no ocupa volumen de microporo mientras que adsorbido en los canales su presencia reduce el espacio accesible para un segundo huésped.

Sin embargo, a pesar de las ventajas anteriores y de otras como la de dotar al sólido de una funcionalidad y una respuesta a reactivos y estímulos

debida a la presencia de un compuesto orgánico, son muy pocos los estudios que se han llevado a cabo hasta la fecha donde se aplican materiales tipo PMO para la preparación de dispositivos microelectrónicos. En el presente trabajo, de acuerdo con los objetivos que nos planteamos, se pretende desarrollar un PMO que presente actividad como un material electroluminiscente debido a la presencia de grupos luminóforos en su estructura.

I.6 Luminóforos modificados con grupos ionofílicos.

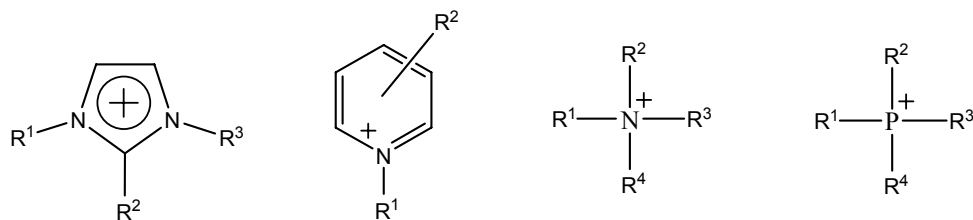
Además de la preparación de materiales del tipo de los comentados anteriormente, en el presente estudio se ha abordado una estrategia alternativa para mejorar la eficiencia en electroluminiscencia, consistente en la funcionalización de las unidades luminóforas con unidades *ionofílicas*. El término *ionofílico* alude a grupos que presentan propiedades y características afines a los líquidos iónicos. A continuación se comentan algunas de las características más destacadas de este tipo de compuestos.

I.7 Líquidos iónicos.

Los compuestos iónicos inorgánicos y la gran mayoría de los compuestos orgánicos iónicos son sólidos de alto punto de fusión o que descomponen antes de la fusión. Así, aunque son conocidos desde hace tiempo con el término de “sales fundidas”, los líquidos iónicos son únicos en el sentido de que estando constituidos por cationes y aniones, se presentan en forma líquida a temperatura ambiente o inferior a 100 °C^{80,81}.

Tal como fueron definidos por Welton^{82,83}, los líquidos iónicos incluyen compuestos iónicos que son líquidos a temperaturas inferiores a los 100 °C, los más importantes de los cuales son aquellos que son líquidos a temperatura ambiente.

Estructuralmente, los líquidos iónicos tienen en común un catión orgánico de baja simetría, conformacionalmente flexible, asociado a un anión no coordinante. Estos tres hechos son responsables de la baja tendencia de los líquidos iónicos a cristalizar. El estado cristalino se caracteriza por estructuras altamente ordenadas que están desfavorecidas cuando hay libertad conformacional o disimetría en las moléculas. A pesar de estar constituidos por iones, los líquidos iónicos pueden disolver un gran número de moléculas orgánicas y reactivos químicos. Por otra parte, los líquidos iónicos tienen una presión de vapor esencialmente igual a cero por lo que son disolventes no volátiles⁸⁴⁻⁸⁶. El Esquema I.15 presenta ejemplos de los líquidos iónicos más comunes.



Aniones: BF_4^- , PF_6^- , $(\text{CF}_3\text{SO}_2)\text{N}^-$, X^- .

Esquema I.15 Ejemplos de algunos de los líquidos iónicos más comunes.

La importancia actual y el interés de los líquidos iónicos derivan en gran parte de la química verde^{81,82}. El objetivo de la química verde es desarrollar nuevos procesos y proporcionar productos empleando reactivos y

tecnología benigna para el medio ambiente. En este contexto, el uso de disolventes orgánicos volátiles tales como compuestos halogenados, hidrocarburos y éteres tiene un papel adverso para el medio ambiente. Además, la química verde intenta desarrollar procesos catalíticos donde el catalizador pueda ser fácilmente separado de los productos y reusado indefinidamente. Ambos objetivos pueden ser conseguidos con los líquidos iónicos⁸⁶. Además, los líquidos iónicos como disolventes cumplen otros requisitos tales como una alta estabilidad térmica y química y no ser inflamables^{80,83}.

La naturaleza iónica de estos disolventes hace que sean útiles, además de en el campo de la catálisis, en otras aplicaciones como por ejemplo en electroquímica donde permiten ampliar notablemente el rango de potenciales que pueden ser empleados^{84,85} y que generalmente está limitado por el disolvente. Igualmente, los líquidos iónicos son útiles en aquellos procesos donde se requiere migración de cargas, ya que su naturaleza iónica los hace conductores electrolíticos.

En este contexto, en la presente tesis doctoral se ha explorado la introducción covalente de grupos imidazolio en la estructura de un compuesto luminóforo. De esta manera se pretende mejorar el transporte de cargas desde los electrodos externos hacia la capa activa, donde debe ocurrir la recombinación de huecos y electrones y la posterior generación de estados electrónicos excitados. Ese aspecto es complementario y está relacionado con los sólidos PMO que contienen un agente director de estructura en los canales del mismo. De hecho, los agentes directores de estructura que se emplean típicamente pueden considerarse ejemplos de

líquidos iónicos. La diferencia estriba en que no se encuentran enlazados covalentemente con el grupo luminóforo.

I.8 Referencias bibliográficas.

- (1) Tokel, N. E.; Bard, A. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 2862-2863.
- (2) Scott, J. C.; Malliaras, G. G. *Conjugated Polymers*; Wiley-VCH: New York, **1999**.
- (3) Kalyanasundaram, K. *Photochemistry of Polypyridine and Porphyrin Complexes*; Academic Press: London, **1992**.
- (4) Richter, M. M. *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 3003-3036.
- (5) Rudmann, H.; Shimada, S.; Rubner, M. F. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 4918-4921.
- (6) Lee, J. K.; Yoo, D. S.; Handy, E. S.; Rubner, M. F. *Appl. Phys. Lett.* **1996**, *69*, 1686-1688.
- (7) Maness, K. M.; Terrill, R. H.; Meyer, T. J.; Murray, R. W.; Wightman, R. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 10609-10616.
- (8) Maness, K. M.; Masui, H.; Wightman, R. M.; Murray, R. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 3987-3993.
- (9) Kalyuzhny, G.; Buda, M.; McNeill, J.; Barbara, P.; Bard, A. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 6272-6283.
- (10) Slinker, J. D.; Koh, C. Y.; Malliaras, G. G.; Lowry, M. S.; Bernhard, S. *Appl. Phys. Lett.* **2005**, *86*, 173506 1-3.
- (11) Zheng, S.; Shi, J. *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 4405-4407.

- (12) Bernhard, S.; Barron, J. A.; Houston, P. L.; Abruña, H. D.; Ruglovksy, J. L.; Gao, X.; Malliaras, G. G. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 13624-13628.
- (13) Lee, J. K.; Yoo, D. S.; Rubner, M. F. *Chem. Mater.* **1997**, *9*, 1710-1712.
- (14) Wu, A. P.; Lee, J. K.; Rubner, M. F. *Thin Solid Films* **1998**, *329*, 663-667.
- (15) Slinker, J. D.; Bernards, D.; Houston, P. L.; Abruña, H. D.; Bernhard, S.; Malliaras, G. G. *Chem. Commun.* **2003**, 2392-2399.
- (16) Gao, F. G.; Bard, A. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 7426-7427.
- (17) Rudmann, H.; Rubner, M. F. *J. Appl. Phys.* **2001**, *90*, 4338-4345.
- (18) Gao, F. G.; Allen, J.; Bard, A. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 7426-7427.
- (19) Lundin, N. J.; Blackman, A. G.; Gordon, K. C.; Officer, D. L. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 2582-2584.
- (20) Zhang, X. H.; Liu, M. W.; Wong, O. Y.; Lee, C. S.; Kwong, H. L.; Lee, S. T.; Wu, S. K. *Chem. Phys. Lett.* **2003**, *369*, 478-482.
- (21) Shah, B. K.; Neckers, D. C.; Shi, J.; Forsythe, E. W.; Morton, D. *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 603-608.
- (22) Garcia, H.; Roth, H. D. *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 3947-4008.
- (23) Scaiano, J. C.; García, H. *Acc. Chem. Res.* **1999**, *32*, 783-793.
- (24) Ramamurthy, V.; Caspar, J. V.; Corbin, D. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 594-600.
- (25) Ramamurthy, V. *Chimia* **1992**, *46*, 359-376.
- (26) Barrer, R. M. *Zeolites and Clay Minerals as Sorbents and Molecular Sieves*; Academic Press: London, **1978**.

- (27) Van Bekkum, H.; Flanigen, E. M.; Jacobs, P. A.; Jansen, J. C. *Stud. Surf. Sci. Catal.* **2001**, 137.
- (28) Flanigen, E. M.; Patton, R. L.; Union Carbide Corp.: USA, **1978**.
- (29) Van Koningsveld, H. *Stud. Surf. Sci. Catal.* **2001**, 137, 69.
- (30) Meier, W. M.; Olson, D. H. *Atlas of Zeolite Structure Types*; Butterworths: London, **1992**.
- (31) Arribas, J.; Corma, A.; Fornes, V.; Melo, F. *J. Catal.* **1987**, 108, 135.
- (32) Uytterhoeven, J. B.; Schoonheydt, R.; Liengme, B. V.; Hall, W. K. *J. Catal.* **1969**, 13, 425.
- (33) Senchenya, I. N.; Kazanski, V. B.; Beran, S. *J. Phys. Chem.* **1986**, 90, 4857.
- (34) Pine, L. A.; Maher, P. J.; Wachter, W. A. *J. Catal.* **1984**, 85, 446.
- (35) Weitkamp, J. *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1991**, 65, 21.
- (36) Wojciechowski, B. W.; Corma, A. *Catalytic Cracking: Catalysts, Chemistry, and Kinetics* **1990**.
- (37) Climent, M. J.; García, H.; Primo, J.; Corma, A. *Catal. Lett.* **1990**, 4, 85-92.
- (38) Climent, M. J.; Corma, A.; Garcia, H.; Primo, J. *J. Catal.* **1991**, 130, 138-146.
- (39) Climent, M. J.; Corma, A.; Garcia, H.; Iborra, S.; Primo, J. *Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas* **1991**, 110, 275.
- (40) Climent, M. J.; Corma, A.; Garcia, H.; Primo, J. *Appl. Catal.* **1989**, 51, 113-125.
- (41) Davis, M. E. *Acc. Chem. Res.* **1993**, 26, 111-115.
- (42) Ozin, G. A. *Adv. Mater.* **1992**, 4, 612-649.
- (43) Caro, J.; Marlow, F.; Wuebbenhorst, M. *Adv. Mater.* **1994**, 6, 413-16.

- (44) Stucky, G. D. *Prog. Inorg. Chem.* **1992**, *40*, 99.
- (45) Corma, A.; Garcia, H. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 1143-1164.
- (46) Corma, A.; Garcia, H. *Chem. Commun.* **2004**, 1443-1459.
- (47) Hattori, H. *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 537-558.
- (48) Corma, A.; Fornés, V.; Martín-Aranda, R. M.; García, H.; Primo, J. *Appl. Catal.* **1990**, *59*, 237-248.
- (49) Barthomeuf, D. *Micropor. Mesopor. Mater.* **2003**, *66*, 1-14.
- (50) Hashimoto, S. *J. Photochem. Photobiol.* **2003**, *4*, 19-49.
- (51) Yoon, K. B. *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 321-339.
- (52) Garcia, H.; Roth, H. *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 3947-4007.
- (53) Dutta, P. K.; Ledney, M. *Prog. Inorg. Chem.* **1997**, *44*, 209.
- (54) De Wilde, W.; Peeters, G.; Lunsford, J. H. *J. Phys. Chem.* **1980**, *84*, 2306-2310.
- (55) Lunsford, J. *J. ACS Symp. Series* **1977**, *40*, 473.
- (56) Gilbert, A.; Baggott, J. *Essentials of Organic Photochemistry*; Blackwell: Oxford, **1990**.
- (57) Kim, Y. I.; Mallouk, T. E. *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 2879.
- (58) Bein, T. *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1996**, *102*, 295-322.
- (59) Cardin, D. J. *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 553-563.
- (60) Galletero, M. S.; Alvaro, M.; Garcia, H.; Gomez-Garcia, C. J.; Lay, A. K. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2002**, *4*, 115-120.
- (61) Beck, J. S.; Vartuli, J. C.; Roth, W. J.; Leonowicz, M. E.; Kresge, C. T.; Schmitt, K. D.; Chu, C. T.-W.; Olson, D. H.; Sheppard, E. W.; McCullen, S. B.; Higgins, J. B.; Schlenker, J. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10834-10843.

- (62) Kresge, C. T.; Leonowicz, M. E.; Roth, W. J.; Vartuli, J. C.; Beck, J. S. *Nature* **1992**, *359*, 710-712.
- (63) Moller, K.; Bein, T. *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 2950-2963.
- (64) De Vos, D. E.; Vankelecom, I. F. J.; Jacobs, P. A. *Chiral Catalyst Immobilization and Recycling*; Wiley-VCH: Weinheim, **2000**.
- (65) Corma, A.; Garcia, H.; Moussaif, A.; Sabater, M. J.; Zniber, R.; Redouane, A. *Chem. Commun.* **2002**, 1058-1059.
- (66) Baleizao, C.; Gigante, B.; Sabater, M. J.; Garcia, H.; Corma, A. *Appl. Catal. A* **2002**, *228*, 279-288.
- (67) Díaz, J. F.; Balkus, K. J.; Bedioui, F.; Kurshev, V.; Kevan, L. *Chem. Mater.* **1997**, *9*, 61-67.
- (68) Mercier, L.; Pinnavaia, T. J. *Adv. Mater.* **1997**, *9*, 500-503.
- (69) Subba Rao, Y. V.; De Vos, D. E.; Jacobs, P. A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, *36*, 2661-2663.
- (70) Feng, X.; Fryxell, G. E.; Wang, L. Q.; Kim, A. Y.; Liu, J.; Kemner, K. *M. Science* **1997**, *276*, 923-926.
- (71) Brown, J.; Mercier, L.; Pinnavaia, T. J. *Chem. Commun.* **1999**, 69-70.
- (72) Lim, M. H.; Blandfor, C. F.; Stein, A. *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 467-470.
- (73) Lim, M. H.; Stein, A. *Chem. Mater.* **1999**, *11*, 3285-3295.
- (74) Asefa, T.; MacLachlan, M. J.; Coombs, N.; Ozin, G. A. *Nature* **1999**, *402*, 867-871.
- (75) Inagaki, S.; Guan, S.; Fukushima, Y.; Oshuna, T.; Terasaki, O. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 9611-9614.
- (76) Melde, B. J.; Holland, B. T.; Blanford, C. F.; Stein, A. *Chem. Mater.* **1999**, *11*, 3302-3308.

- (77) Yoshina-Ishii, C.; Asefa, T.; Coombs, N.; MacLachlan, M. J.; Ozin, G. A. *Chem. Commun.* **1999**, 2539-2540.
- (78) Asefa, T.; MacLachlan, M. J.; Grondey, H.; Coombs, N.; Ozin, G. A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 1808-1811.
- (79) MacLachlan, M. J.; Asefa, T.; Ozin, G. A. *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 2507-2511.
- (80) Dupont, J.; de Souza, R. F.; Suarez, P. A. Z. *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 3667-3691.
- (81) Sheldon, R. *Chem. Commun.* **2001**, 2399-2407.
- (82) Bradley, D.; Dyson, P.; Welton, T. *Chem. Rev.* **2000**, *9*, 18-21.
- (83) Wasserscheid, P.; Welton, T. *Ionic Liquids in Synthesis*; Wiley-VCH: Weinheim, **2003**.
- (84) Macfarlane, D. R.; Forsyth, M.; Howlett, P. C.; Pringle, J. M.; Sun, J.; Annat, G.; Neil, W.; Izgorodina, E. I. *Acc. Chem. Res.* **2007**, *40*, 1165-1173.
- (85) Endres, F. *Int. J. Res. Phys. Chem. Chem. Phys.* **2004**, *218*, 255-283.
- (86) Doherty, A. P.; Brooks, C. A. In *Ionic Liquids as Green Solvents: Progress and Prospects*, **2003**; Vol. 856.

OBJETIVOS

Objetivos

La presente tesis doctoral va encaminada a explorar la posibilidad de aplicar como capa activa en dispositivos electroluminiscentes materiales basados en la incorporación de una unidad electroluminófora en una matriz inorgánica o en la modificación de la misma con grupos ionofílicos. Hasta ahora los dispositivos OLED se basan en capas nanométricas de compuestos electroluminiscentes. Por ello, los dispositivos OLED constituyen un ejemplo común de sistema donde es necesario aplicar la nanotecnología. Uno de los objetivos generales de la tesis es demostrar que capas más gruesas, donde la unidad electroluminófora está incorporada en una matriz, también puede exhibir el fenómeno de electroluminiscencia. Pero el paso previo a este objetivo general es determinar cuál es la conductividad eléctrica y el transporte de cargas en capas gruesas constituidas por materiales micro y mesoporosos.

Por otra parte, el segundo objetivo de la tesis es determinar si las propiedades electroluminiscentes de una unidad luminófora pueden ser potenciadas cuando se une covalentemente a cationes orgánicos que faciliten el transporte de carga en la capa activa.

A la vista de estos objetivos generales, los objetivos específicos de la presente tesis doctoral son los siguientes:

- 1.- *Determinación de la conductividad eléctrica en capas micrométricas de zeolitas y (aluminio)silicatos mesoporosos.* Se procederá a determinar la influencia que la estructura de la zeolita, la relación Si/Al de la red, la naturaleza del catión de compensación de carga, el grado de hidratación y

la presencia de especies adsorbidas ejercen en la conductividad eléctrica de la capa micrométrica de silicato.

2.- *Preparación de una celda electroluminiscente basada en un material que contenga como capa activa rutenio tris-bipiridilo encapsulado en el interior de zeolita Y.* Se trata de demostrar que el fenómeno de electroluminiscencia característico del rutenio-tris-bipiridilo continua siendo observable cuando este complejo metálico se encuentra encapsulado en el interior de la zeolita Y. Se determinará la influencia en la eficiencia de la emisión electroluminiscente de parámetros tales como la naturaleza del catión de balance de carga y la co-adsorción de aditivos.

3.- *Preparación y medida de las propiedades electroluminiscentes de celdas OLED conteniendo como material activo el polifenilenvinileno encapsulado en el interior de zeolitas básicas tipo faujasita.* Como en el objetivo anterior se trata de determinar si las propiedades electroluminiscentes exhibidas por el polifenilenvinileno se mantienen cuando este polímero conductor se encuentra incorporado en el interior de los microporos de la zeolita. Además, se determinará la influencia de la naturaleza del catión de compensación de carga y de especies promotoras del transporte de carga sobre la eficiencia de la celda OLED.

4.- *Síntesis y estudio de las propiedades electroluminiscentes de un material híbrido del tipo PMA conteniendo difenilantraceno como unidad electroluminófora.* Se trata de preparar un sólido mesoporoso ordenado y periódico y determinar si las propiedades electroluminiscentes impartidas

por las unidades difenilantraceno se observan también en el material PMO. Se comparará la eficiencia de las celdas OLEDs basadas en material PMO con otras celdas análogas preparadas con materiales relacionados que o bien carecen de periodicidad o bien han sido preparados siguiendo otras estrategias sintéticas.

5.- *Síntesis y estudio de propiedades electroluminiscentes de un derivado de 9,10-difenilantraceno conteniendo grupos ionofílicos del tipo imidazolio.* Se trata de comparar la eficiencia de la emisión electroluminiscente de celdas OLED preparadas con unidades de difenilantraceno sin funcionalización o con funcionalización mediante sustituyentes imidazolio que doten al derivado de características análogas a los líquidos iónicos.

La consecución de los objetivos expuestos abriría la posibilidad de emplear materiales supramoleculares del tipo huésped-hospedador en dispositivos OLED.

CAPÍTULO II

Conductividad eléctrica de películas de zeolita: Influencia de los cationes de balance de carga y de la estructura cristalina.

II.1 Introducción.

Las zeolitas encuentran aplicación a escala industrial como catalizadores sólidos en la preparación de compuestos químicos, tanto en procesos a gran escala en la industria petroquímica que producen enormes cantidades del orden de toneladas como en reacciones de química fina donde se sintetizan cantidades menores de productos^{1,2}. Además de cómo catalizadores, las zeolitas son empleadas comercialmente como intercambiadores de iones, ablandadoras de agua y adsorbentes^{3,4}. A pesar de la importancia económica actual de las zeolitas en diversos sectores químicos y de las posibilidades que estos materiales pueden ofrecer en el desarrollo de sistemas supramoleculares, la mayoría de las propuestas realizadas para el uso de zeolitas en nanotecnología todavía no se han desarrollado comercialmente⁵⁻⁹. De este modo, aunque las zeolitas han sido uno de los materiales preferidos como anfitrión para ocluir huéspedes orgánicos¹⁰⁻¹⁶, las entidades supramoleculares huésped-anfitrión basadas en zeolitas y en materiales inorgánicos porosos análogos no han sido aplicados en el desarrollo de materiales avanzados con aplicación comercial. A pesar de esto, existen numerosos ejemplos en la literatura que muestran que las propiedades “moleculares” de un huésped son frecuentemente alteradas debido a su confinamiento en un espacio de dimensiones limitadas a escala nanométrica y a la presencia de centros activos de la zeolita cercanos al huésped¹⁷⁻²⁰.

La aplicación de sistemas supramoleculares basados en zeolitas en el campo de los dispositivos fotónicos podría ser en principio posible gracias a la transparencia de la estructura de la zeolita en la mayoría de las longitudes de onda del espectro ultravioleta-visible, permitiendo de esta manera la excitación de los huéspedes incorporados en su interior. Esta transparencia de la estructura de la zeolita también permite observar la respuesta correspondiente al huésped adsorbido en el interior de la estructura de la zeolita. Así, se ha descrito la observación de efecto láser generado a través del fenómeno de “galería resonante” bajo la excitación con luz de moléculas de colorantes adsorbidas dentro de los microcristales de zeolita y aluminofosfatos relacionados^{9,21,22}.

Al contrario que en los dispositivos fotónicos, donde no es necesario el contacto mecánico entre el material supramolecular zeolítico y otros componentes del dispositivo, las aplicaciones de sistemas supramoleculares basados en zeolitas en dispositivos microelectrónicos eléctricos son considerablemente más complicadas debido a que la observación de la respuesta requiere un contacto eléctrico entre los electrodos externos de trabajo y el huésped encapsulado en el interior de la zeolita.

Por otra parte, son necesarios un mayor número de estudios para entender el comportamiento de las zeolitas como conductores eléctricos, ya que estos materiales son considerados aislantes. La conductividad eléctrica en faujasitas hidratadas y dispersiones de zeolitas ha sido atribuida al movimiento y recolocación de los iones dentro de las supercajas y cajas de soladita²³⁻²⁵. Según estos trabajos, los cationes de compensación de carga se mueven a través de los microporos de la zeolita generando barreras de potencial de diferente intensidad. La difusión iónica dependerá de la

estructura y composición de la zeolita y de la naturaleza y la carga del catión de compensación. Sin embargo, para muchas aplicaciones en nanotecnología sería muy interesante obtener películas finas de zeolita de espesor micro- y submicrométrico que presentaran suficiente conductividad a potenciales relativamente bajos. Este tipo de aplicaciones requiere más información sobre la conductividad eléctrica de películas muy finas de zeolita y de la influencia de la naturaleza de ésta en la conductividad eléctrica.

Como ejemplo del interés en determinar la conductividad eléctrica de películas de zeolita es posible pensar en el desarrollo de diodos emisores de luz (OLEDs) basados en huéspedes electroluminiscentes encapsulados en el interior de zeolitas^{26,27}. En este fenómeno, para estudiar la electroluminiscencia del huésped orgánico adsorbido es necesaria la migración de los huecos y electrones desde el electrodo exterior hacia el interior de las partículas de zeolita. La combinación de huecos y electrones sobre el huésped encapsulado produce el estado electrónico excitado que origina la emisión electroluminiscente. Se desconoce si la conductividad eléctrica en zeolitas está relacionada con el movimiento de electrones o si es debida exclusivamente al movimiento de iones. En este último caso, la relevancia de esta conductividad eléctrica en el fenómeno de electroluminiscencia sería mínima.

Para el desarrollo de aplicaciones de sistemas huésped-anfitrión basados en zeolitas en microelectrónica es necesaria la previa caracterización de la conductividad eléctrica de películas finas micrométricas de zeolita, con el fin de comprender los factores que afectan a esta conductividad. El objetivo a largo plazo es desarrollar materiales

óptimos basados en zeolitas que minimicen o incluso inviertan el impacto negativo de la matriz inerte de la zeolita en la conductividad eléctrica.

En este capítulo describimos la preparación de películas de una serie de zeolitas difiriendo en la naturaleza de su catión de compensación de carga y en su estructura cristalina, midiendo la conductividad eléctrica de cada una de ellas para voltajes constantes. Los resultados han mostrado que películas micrométricas de zeolita colocadas entre dos electrodos conductores y en ausencia de electrolito líquido se comportan, bajo ciertas condiciones, como semiconductores, dependiendo significativamente el voltaje de rotura de la naturaleza del catión de compensación de carga y de la estructura de la zeolita. Sin embargo, la conductividad eléctrica medida en las muestras de zeolita estudiadas no parece estar relacionada con la conducción de electrones y huecos a través de la zeolita, correspondiendo mejor esta conductividad exclusivamente con un mecanismo de transporte de iones. No obstante, nuestra información es un paso necesario antes de lograr una mayor comprensión de los mecanismos de conducción eléctrica en las zeolitas.

II.2 Muestras de zeolitas objeto de estudio.

La Tabla II.1 muestra la lista de las zeolitas sobre las que se han realizado medidas de conductividad junto con su correspondiente información estructural y analítica. En el caso de las faujasitas Y (Si/Al 2.7), las muestras fueron obtenidas por intercambio catiónico en solución acuosa partiendo de su forma sódica, empleando el correspondiente ion metálico alcalino a partir de su forma acetato. Las zeolitas Y desaluminizadas (Si/Al

15 ó 20) en su forma amónica fueron sometidas a intercambio iónico exhaustivo con acetato de sodio. Las muestras de mordenita Na^+ y H^+ fueron adquiridas comercialmente. Las zeolitas Na^+ β y Na^+ ZSM-5 intercambiadas fueron obtenidas a partir de sus formas protónica (H^+) o amónica (NH_4 -ZSM5) por intercambio iónico, empleando una solución acuosa de NaHCO_3 que produce la neutralización de los ácidos Brønsted sustituyéndolos por iones Na^+ ²⁸. A efectos de comparación, hemos incluido también en nuestro estudio tres óxidos metálicos típicos como sílice amorfa (SiO_2), nanopartículas de Cerio (np-CeO_2) y un óxido mixto de silicio y cerio ($\text{SiO}_2 \cdot \text{CeO}_2$). Mientras que el SiO_2 fue una sílice coloidal pirogénica comercial, el cerio nanocristalino fue obtenido por hidrólisis, a pH básico, a partir de soluciones acuosas de nitrato de cerio. La muestra de óxido mixto de silicio y cerio fue obtenida por condensación de tetraetil ortosilicato y $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ en medio básico.

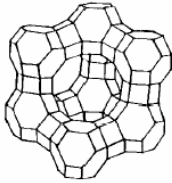
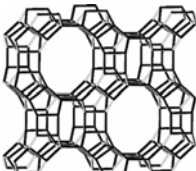
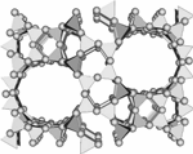
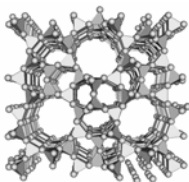
| Estructura | Muestra | Si/Al (propor. atom.) | Área superficial (m ² /g) | Tamaño de cristal (μm) |
|---|--------------|--------------------------|---|---------------------------|
|  | NaX | 1.1 | 800 | 13 |
| | LiY | 2.7 | 700 | 0.2 - 0.4 |
| | NaY (2.7) | | | |
| | NaY (15) | 15 | 780 | |
| | NaY (20) | 20 | 750 | |
| | KY | 2.7 | 700 | |
| | RbY | | | |
| | CsY | | | |
| | CoY | 3 | 550 | |
| | HY (3) | | | |
| | HY (15) | | | 15 |
| | HY (20) | 20 | 600 | 0.7 - 1 |
|  | Mordenita H | 7.5 | 400 | 1 - 3 |
| | Mordenita Na | 9.5 | 360 | 0.1 - 0.5 |
|  | Beta H | 12.5 | 730 | 3 - 6 |
| | Beta Na | 12.5 | 730 | 3 - 6 |
|  | ZSM-5 H | 75 | 420 | 7 - 12 |
| | ZSM-5 Na | 15 | 430 | 7 - 12 |

Tabla II.1 Información analítica y estructural de las zeolitas empleadas en las medidas de conductividad eléctrica.

II.3 Preparación de las celdas y del dispositivo de medida.

Las medidas de conductividad eléctrica fueron llevadas a cabo sobre una celda que contenía aluminio como cátodo y una capa conductora transparente de óxido de indio y estaño (ITO) sobre un sustrato de cristal como ánodo. La Figura II.1 muestra el esquema del sistema empleado para determinar la conductividad eléctrica del polvo de zeolita, estabilizado al ambiente y depositado en películas finas de 50 μm de grosor. Además, la Figura II.1 muestra un esquema de la celda empleada en las medidas de conductividad eléctrica.

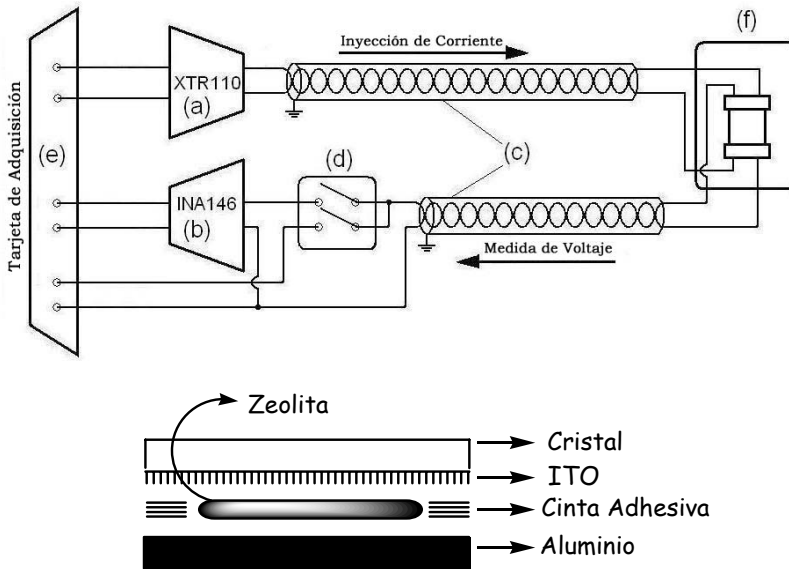


Figura II.1 Esquema del dispositivo de medida de conductividad eléctrica y configuración de la celda empleada en las medidas llevadas a cabo sobre las películas de zeolita equilibradas con el ambiente. Los componentes del sistema de adquisición de las medidas son: (a) convertidor voltaje-corriente,

(b) reductor de voltaje, (c) sistema de medida de cuatro cables, (d) interruptor de calibración, (e) tarjeta de adquisición National Instruments y (f) la celda de muestra.

Hay que hacer notar que los precedentes descritos en la literatura sobre conductividad de zeolitas han llevado a cabo las medidas sobre suspensiones en disolventes orgánicos y medios acuosos²⁹. Por tanto, nuestra aproximación de la medida de conductividad en capas delgadas sin electrolito no había sido objeto de estudio con anterioridad.

Elegimos aluminio e ITO porque éstos son los electrodos más comúnmente empleados en diversas aplicaciones de nanotecnología. Es obvio que las medidas de conductividad eléctrica dependerán enormemente del método de preparación de la celda y del grosor de la capa, pudiendo ser enmascarados los valores de conducción debido a las propiedades de transporte electrónico “intrínseco” de las zeolitas por la combinación de otros factores como la humedad, grosor de las capas, resistencia interna de la celda, etc. Sin embargo, debido a la falta de precedentes en la caracterización del comportamiento eléctrico de las películas de zeolita y aún reconociendo la importancia de las condiciones de medida, hemos elegido ciertos parámetros tales como grosor de capa y presencia de humedad que consideramos similares a los que se emplean en los dispositivos microelectrónicos. Manteniendo constantes estas condiciones, nuestro objetivo ha sido obtener información sobre el impacto de los parámetros químicos de las zeolitas en su conductividad eléctrica.

Teniendo en cuenta estas consideraciones previas, se prepararon películas de zeolita, equilibradas al aire, mediante la deposición de una fina

capa de la muestra correspondiente, suspendida en etanol, sobre la superficie conductora de ITO y extendiendo esta suspensión mediante el procedimiento de la “cuchilla de afeitar” en una superficie de $1 \times 1 \text{ cm}^2$. Se usó cinta adhesiva convenientemente situada para delimitar la superficie donde iba a ser depositada la zeolita. En el procedimiento de la “cuchilla de afeitar” el grosor de la película viene determinado por el grosor de la cinta adhesiva que delimita el área a cubrir. En nuestro caso, confirmamos mediante microscopía óptica la uniformidad de la capa y la ausencia de agujeros o roturas. Las imágenes de microscopía de barrido revelan una cierta rugosidad de la superficie debida a la naturaleza particulada del material. En la Figura II.2 se muestra una imagen representativa que muestra la textura de las películas. Además, empleamos microscopía óptica para confirmar que el grosor de la capa era de aproximadamente $50 \text{ }\mu\text{m}$. Películas de este tamaño son comunes en dispositivos nanotecnológicos³⁰.

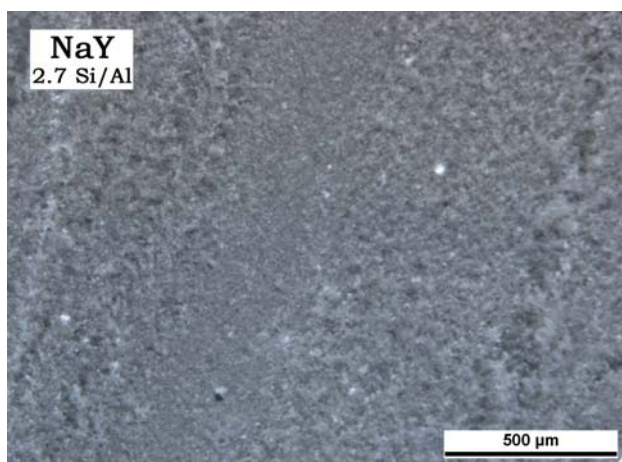


Figura II.2 Imagen de microscopía óptica de barrido de una película de NaY (2.7 Si/Al), preparada mediante el procedimiento de la “cuchilla de afeitar”.

II.4 Medidas de la conductividad eléctrica de las películas de zeolita.

Tras secarse completamente el disolvente al aire y sustituir la cinta adhesiva por otra limpia, el electrodo de aluminio se colocó encima de la capa de zeolita y la celda, definida por la capa de zeolita y los dos electrodos, se sujetó presionando el dispositivo con dos pinzas. Cada electrodo fue conectado eléctricamente al potencióstato controlando las medidas de conductividad eléctrica mediante un ordenador, que a su vez nos proporcionaba capacidad de almacenamiento de datos. Además de la calibración del sistema mediante el empleo de una resistencia, se obtuvieron datos en blanco preparando celdas en ausencia de zeolita. De esta manera se comprobó que la respuesta eléctrica del dispositivo se debía realmente a la presencia de una capa micrométrica de material. Es importante reseñar que en ausencia de cualquier material y empleando la cinta adhesiva para evitar el cortocircuito, el sistema no mostró conductividad medible en el rango de voltaje de corriente constante estudiado.

Una cuestión importante es demostrar la reproducibilidad y fiabilidad de las medidas eléctricas de las celdas. Para asegurar la reproducibilidad, se prepararon independientemente diversas celdas de zeolita NaY (Si/Al 2.7) y se determinó varias veces su respuesta eléctrica. Los datos de la Figura II.3 muestran visualmente la reproducibilidad de la conductividad eléctrica de las celdas preparadas, demostrando claramente que las respuestas eléctricas que se comentarán más adelante van más allá del error experimental inherente al método de medida. Por consiguiente, las variaciones de la respuesta eléctrica reflejan realmente cambios en la

conductividad eléctrica intrínseca del material colocado entre ambos electrodos.

Otro punto a confirmar es que los datos eléctricos recogidos de nuestras celdas realmente reflejan las propiedades químicas intrínsecas del material entre los dos electrodos. Con respecto a la relación entre la respuesta eléctrica y la naturaleza del material del cual está formada la capa delgada, la Figura II.3 nos muestra que cuando comparamos el comportamiento eléctrico general de las zeolitas con el de los dispositivos a base de óxido de cerio y sílice, parece evidente que las películas de zeolita exhiben el comportamiento típico de un semiconductor, mientras que los óxidos se ajustan mejor a una simple resistencia.

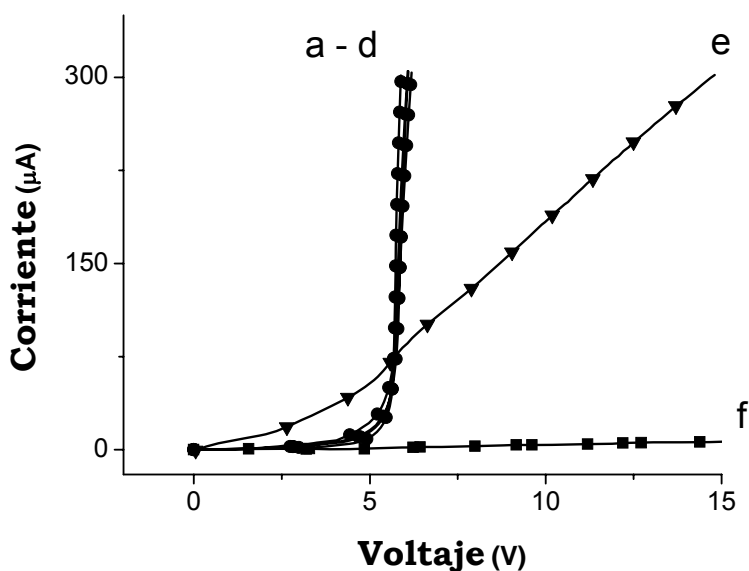
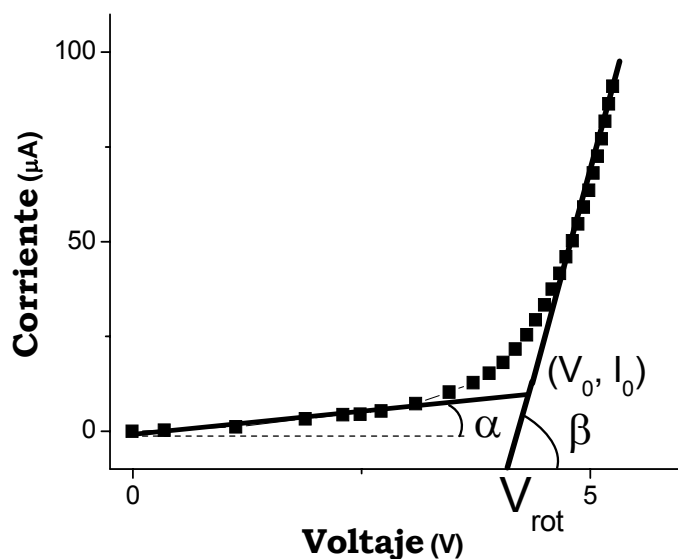


Figura II.3 Gráfica $I-V$ comparando el comportamiento semiconductor de la zeolita con el comportamiento aislante de otros materiales: (a-d) NaY (Si/Al 2.7), (e) óxido de cerio y (f) sílice.

La conductividad eléctrica de las capas finas de zeolita exhibe idealmente dos regímenes, uno a voltajes bajos en el cual la película de zeolita actúa básicamente como un material aislante y otro tras un voltaje de rotura donde hay un incremento significativo de conductividad. Este comportamiento semiconductor encaja particularmente bien en las gráficas de intensidad de corriente frente a voltaje (Gráficas $I-V$) de la faujasita NaY (Figura II.3), mientras que las otras zeolitas tienden a desarrollar un comportamiento intermedio entre el material semiconductor ideal y el material aislante ideal. En un material aislante se debe observar que I es proporcional a V , cumpliendo la ley de Ohm.

El comportamiento mostrado en la Figura II.3 para la conductividad eléctrica de NaY, que es análogo al de un semiconductor, puede ser caracterizado por cuatro parámetros: (i) las coordenadas del punto de corte entre las líneas que describen el comportamiento ideal aislante y conductor (V_0, I_0), (ii) el voltaje de rotura (V_{rot}), (iii) la pendiente de la gráfica $I-V$ en el régimen aislante ($1/\tan \alpha$; ver Tabla II.2) y (iv) la pendiente de la gráfica $I-V$ en el régimen conductor ($1/\tan \beta$; ver Tabla II.2). El voltaje de rotura se define como el voltaje de la intersección de la línea $I-V$ en el régimen conductor con el eje de abscisa. Atendiendo a estas definiciones, la Tabla II.2 resume los datos característicos de la serie de zeolitas estudiadas. Estos valores fueron obtenidos mediante las medidas de conductividad eléctrica análogas a las mostradas en la Figura II.3.



| Muestra | (V_0, I_0) (V, A) | V_{rot} (V) | $1/\tan \alpha$ (k Ω) | $1/\tan \beta$ (k Ω) |
|-----------------|------------------------|------------------|----------------------------------|---------------------------------|
| LiY | 4.96, 17.32 | 4.58 | 473.933 | 13.931 |
| NaY | 5.09, 17.31 | 4.84 | 456.621 | 8.448 |
| KY | 5.31, 21.56 | 5.06 | 537.634 | 6.547 |
| RbY | 5.43, 17.85 | 5.25 | 617.283 | 6.529 |
| CsY | 4.14, 16.79 | 3.89 | 281.690 | 13.585 |
| CoY (hidratada) | 4.66, 6.74 | 3.92 | 1.176.470 | 155.520 |
| Mordenita H | - | - | - | - |
| Mordenita Na | 3.83, 10.14 | 3.30 | 505.050 | 38.022 |
| Beta H | 7.08, 1.17 | 3.31 | 529.100 | 305.810 |
| Beta Na | 6.31, 2.46 | 2.00 | 251.256 | 151.515 |
| ZSM-5 H | 7.54, 3.88 | 4.80 | 2.083.333 | 480.769 |
| ZSM-5 Na | 2.83, 27.21 | 1.63 | 92.506 | 43.103 |

Tabla II.2 Datos de conductividad eléctrica obtenidos de varias zeolitas que se diferencian en el catión de compensación de carga, en la estructura

cristalina y en la relación Si/Al de la red. V_{rot} es el voltaje de rotura; α y β son las pendientes del régimen aislante y conductor respectivamente; (V_0 , I_0) son las coordenadas del punto de corte entre los regímenes aislante y conductor. La *mordenita H* se comporta como un aislante, presentando un valor de conductividad imposible de medir.

II.4.1 Influencia de la naturaleza del catión de compensación de carga en la conductividad.

Como puede verse en la Tabla II.2, en la serie de faujasitas con diferente ión metálico alcalino, la recta de la parte conductora es alrededor de dos órdenes de magnitud mayor que la del régimen aislante, observándose un aumento dramático de la conductividad con el cambio de régimen. En este aspecto, el comportamiento de las películas de NaY (Si/Al 2.7) es similar al de un semiconductor. El voltaje de rotura y el resto de parámetros varían de manera significativa en función de la estructura de la zeolita y de la relación Si/Al de la red. De hecho, un análisis detallado de las medidas de conductividad eléctrica para películas de zeolita muestra que hay diferencias destacables que dependen de la naturaleza del catión de balance de carga y de la estructura de la zeolita. La Figura II.4 muestra las variaciones en las gráficas $I-V$ para una serie de zeolitas con diferentes iones metálicos alcalinos.

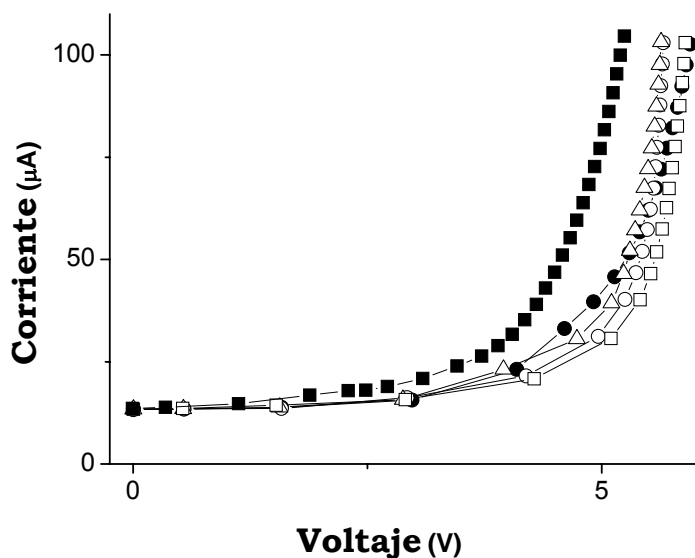


Figura II.4 Curvas I - V medidas para una serie de faujasitas con diferentes iones metálicos alcalinos: (●) LiY, (Δ) NaY (2.7), (\circ) KY, (\square) RbY y (\blacksquare) CsY.

Es destacable que la forma protónica (HY) muestra un comportamiento diferente y es, en general, mucho menos conductora que la serie de faujasitas intercambiadas alcalinas. Esto no es sorprendente considerando que el enlace del protón con la red cristalina en el punto Brönsted es fundamentalmente covalente y no puramente iónico como en el caso de los iones metálicos alcalinos. Por consiguiente, los resultados medidos para la zeolita protónica indican que el fenómeno de conductividad eléctrica observado es, fundamentalmente, un fenómeno de migración iónica. Por otro lado, mientras que las gráficas I - V para las zeolitas intercambiadas con Na^+ , K^+ y Rb^+ son muy similares, el comportamiento de LiY y CsY es significativamente diferente. LiY presenta una pauta más resistiva con

una diferencia de pendiente entre el régimen conductor y aislante de sólo 34 veces. En el otro extremo, CsY es la zeolita más conductora y exhibe un punto de rotura de 3.89 V, siendo éste un voltaje significativamente más pequeño que en el caso de las demás faujasitas. Una suposición razonable para explicar la aparición de un voltaje de rotura y el aumento de la conductividad eléctrica tras éste es que el potencial de rotura es el valor de potencial umbral para vencer la atracción electrostática de cada ión en la posición cristalográfica de equilibrio. A potenciales superiores al de rotura, los iones son móviles y pueden migrar de sus posiciones cristalográficas definidas. Así, este voltaje de rotura proporciona información cuantitativa sobre la intensidad de la interacción entre la estructura de aluminosilicato de la zeolita y el catión de balance de carga.

II.4.2 Influencia de la relación Si/Al de la zeolita en la conductividad.

Con respecto a la influencia de la relación Si/Al en la estructura, estudiamos una serie de zeolitas que poseen en común la misma estructura y naturaleza del catión de balance de carga, pero que difieren en la proporción de Si/Al en el rango de 1.1-20. El contenido en aluminio es un parámetro importante puesto que controla la densidad de cargas negativas en la estructura, el número de cationes por celda unidad y, por lo tanto, el espaciado catión-catión y la energía de las barreras de potencial para el salto de iones. Los gráficos I-V medidos sobre una serie de faujasitas que difieren únicamente en la proporción Si/Al se muestran en la Figura II.5.

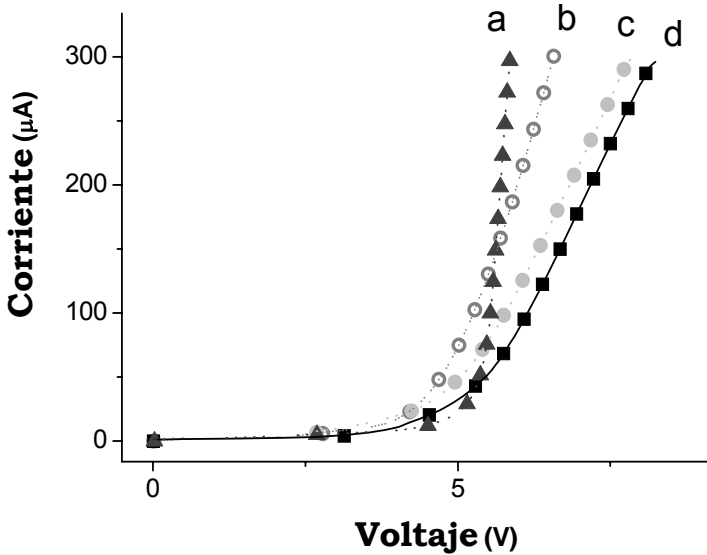


Figura II.5 Gráfica $I-V$ de una serie de faujasitas que difieren únicamente en la proporción Si/Al de la estructura (a) NaY (Si/Al 2.7), (b) NaY (Si/Al 15), (c) NaY (Si/Al 20) y (d) NaX (Si/Al 1.1).

Los resultados obtenidos muestran que la relación Si/Al de la zeolita influye significativamente en el comportamiento eléctrico de la película. Particularmente notable es la variación abrupta entre el régimen aislante y conductor de la zeolita NaY (Si/Al 2.7). De estos datos se deduce que puede haber una relación Si/Al óptima, donde la densidad de iones por celda unidad y la fuerza de la interacción entre la red y el catión de compensación presenten un balance adecuado que maximice el paso de corriente en el régimen conductor.

II.4.3 Influencia del agua co-adsorbida en la conductividad de las películas de zeolitas.

Hemos hablado antes de la reproducibilidad de nuestras medidas. En este aspecto, una de las cuestiones importantes que siempre tiene que ser considerada cuando se trabaja con zeolitas es la influencia debida al contenido en agua adsorbida en la zeolita. En nuestro caso, parece probable que variaciones en el contenido de agua en la zeolita pudieran tener una influencia significativa en las medidas de conductividad eléctrica, enmascarando otros parámetros estructurales y analíticos. Para conocer la influencia del contenido en agua en las medidas eléctricas, preparamos una zeolita Y intercambiada con cobalto.

Es bien sabido³¹ que los iones de cobalto encapsulados en el interior de la zeolita exhiben visualmente color azul o rosa dependiendo de su estado de hidratación. Por esto, preparamos dos celdas, cuyas películas contenían iones cobalto encapsulados en el interior de una zeolita Y. En una de ellas la zeolita estaba hidratada (color rosa) y en la otra la zeolita había sido previamente deshidratada (color azul). La transparencia del electrodo de ITO permitió confirmar el grado de hidratación durante todo el proceso de medición. Las gráficas $I-V$ se presentan en la Figura II.6, en la que además hemos añadido, con fines comparativos, la gráfica de NaY (Si/Al 2.7). Como puede observarse, la presencia de agua adsorbida no afecta de manera importante al perfil de la gráfica $I-V$, disminuyendo únicamente de forma suave la conductividad eléctrica de la película de zeolita hidratada. Es más, parece que las rectas de conductividad son paralelas, por lo que sus pendientes son prácticamente idénticas.

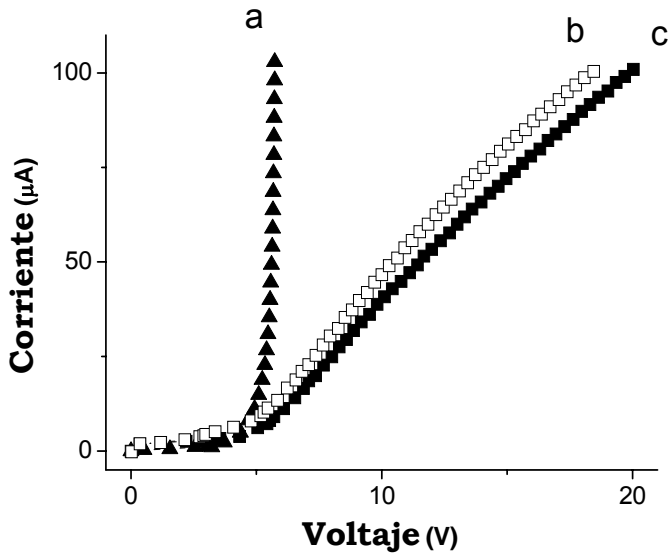


Figura II.6 Gráfica $I-V$ para determinar la influencia del agua en las medidas de conductividad eléctrica: (a) NaY (Si/Al 2.7), (b) CoY deshidratado (Si/Al 2.7) y (c) CoY (Si/Al 2.7) hidratado.

Por lo tanto, el efecto del contenido en agua no es tan grande como el de otras variables, como la naturaleza del catión de balance de carga o la estructura de la zeolita. Con respecto a la Figura II.6 y, en especial, a la gran diferencia observada entre las gráficas $I-V$ de NaY (Si/Al 2.7) y CoY, la explicación más probable para la mayor conductividad eléctrica de NaY (2.7) podría ser la mayor densidad de carga del ión Co^{2+} , que determina que su interacción con el retículo sea más fuerte siendo así menor su movilidad comparada con la de los iones Na^+ y con la del resto de iones metálicos alcalinos. Se comprobó mediante análisis espectroscópico y fotoelectrónico de rayos X, al observar los picos de cobalto, que este elemento está prácticamente ausente de la superficie externa de CoY, lo que descarta la

presencia de óxidos de cobalto en la superficie externa de la zeolita ya que podrían enmascarar las medidas de conductividad. Además está demostrado que el color azul/rosa está asociado con el grado de hidratación de los iones Co^{2+} . Otras especies de cobalto, particularmente los óxidos, son bastante insensibles a la presencia de humedad comparadas con los iones libres. Debido a esto, todos los datos disponibles indican que la diferencia de comportamiento I/V entre NaY (Si/Al 2.7) y CoY (Si/Al 2.7) (tanto hidratado como deshidratado) refleja realmente la influencia del catión de balance de carga en la conductividad.

II.4.4 Influencia de la estructura cristalina en la conductividad.

La estructura cristalina de la zeolita es uno de los parámetros más importantes que controla el comportamiento de las zeolitas. Parece lógico esperar que también la conductividad eléctrica de las películas de zeolita dependa de la estructura cristalina. La Figura II.7 nos muestra las gráficas de conductividad de las zeolitas mordenita y ZSM-5 en sus formas H^+ y Na^+ . Además, a efectos de establecer una comparación válida, se incluye también la gráfica de NaY (Si/Al 2.7).

De la Figura II.7 podemos deducir tres conclusiones, la primera de las cuales es que las películas de zeolita en su forma H^+ se comportan como resistencias en vez de como semiconductores y son siempre menos conductoras que sus formas Na^+ . Esto está de acuerdo con la naturaleza covalente del enlace de los protones unidos a la red y con el carácter iónico de la interacción entre el ión sodio y la estructura, tal y como se ha discutido anteriormente.

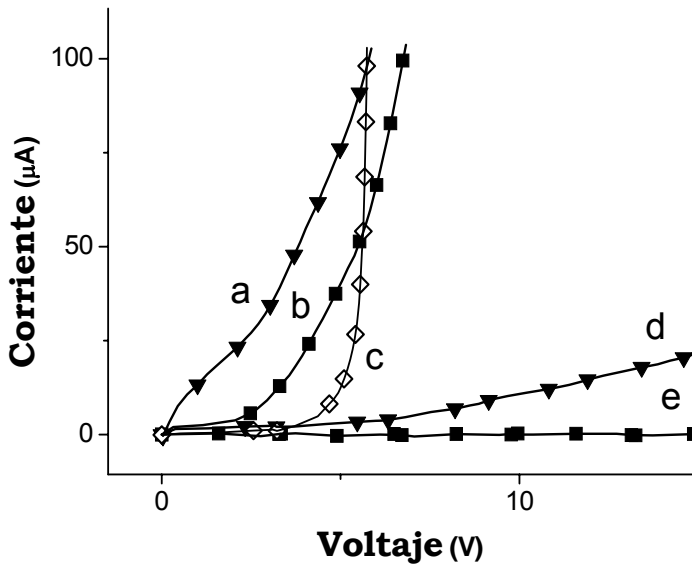


Figura II.7 Conductividad eléctrica de las zeolitas ZSM-5 y mordenita en su forma H⁺ y Na⁺: (a) Na ZSM-5, (b) Na mordenita, (c) NaY (Si/Al 2.7), (d) H⁺ ZSM-5 y (e) H⁺ mordenita.

La segunda conclusión es que hay una proporción Si/Al óptima que hace que la zeolita presente la mayor conductividad: una proporción Si/Al mayor o menor juega un papel negativo en la conductividad de películas de zeolita. Este valor óptimo sugiere la participación de dos factores opuestos, por un lado el aumento de la conductividad al aumentar la proporción Si/Al y por otro la disminución de la conductividad al aumentar la proporción de Si/Al. Pensamos que el primero de estos factores puede ser debido a la cantidad de iones sodio, que aumenta cuando disminuye la proporción Si/Al, lo cual aumentaría la conductividad eléctrica, mientras que el segundo factor podría ser la barrera de difusión energética que debería ser mayor al aumentar la proporción Si/Al en la estructura, dificultando la movilidad

iónica. Esto podría explicarse admitiendo que la interacción entre el catión y la estructura de la zeolita aumenta en fuerza al disminuir el contenido en aluminio.

La tercera conclusión es que hay diferencias notables en la conductividad eléctrica dependiendo de la estructura de la zeolita. Aunque la razón de este comportamiento diferente todavía no está clara, hay que hacer notar que la variación en la estructura de la zeolita conlleva cambios en otros parámetros como la posición cristalográfica de los iones, el área superficial, el tamaño de partícula e incluso la proporción Si/Al en la red (ver Tabla II.1). La razón de esto es que la síntesis de cada estructura de zeolita requiere una composición de gel y condiciones de síntesis particulares, dando lugar a partículas de un tamaño determinado y a unas dimensiones de poro y área superficial características^{32,33}. En otras palabras, cuando variamos la estructura de la zeolita, la mayoría de los parámetros físico-químicos necesariamente varía también.

II.4.5 Influencia de la superficie externa en la conductividad.

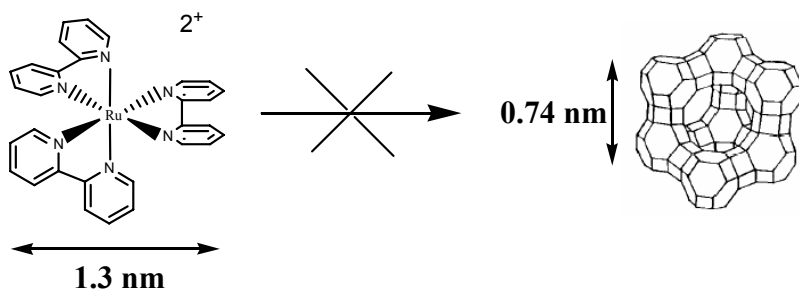
Los datos presentados hasta ahora indican claramente que la naturaleza de la película de zeolita determina su conductividad eléctrica. Pensando en términos de aplicaciones potenciales de estos datos de conductividad en nanotecnología y considerando el hecho de que en los sistemas supramoleculares huésped-anfitrión la mayoría del material adsorbido se encuentra incorporado dentro de los microporos de la zeolita, es importante discutir si la conductividad eléctrica es un fenómeno que ocurre exclusivamente en la parte exterior de la partícula de zeolita o si

también implica algún nivel de transporte de carga en los microporos internos de la zeolita.

En principio, la información que se acaba de conseguir indica que la conductividad eléctrica es de alguna manera sensible a la composición y propiedades del espacio intrazeolita. Los datos que nos demuestran esta relación entre el espacio intracrystalino de la zeolita y la conductividad eléctrica son los siguientes: (i) la sensibilidad del comportamiento conductor con respecto a la naturaleza de los cationes de balance de carga que se encuentran localizados en el espacio intracrystalino, (ii) la influencia de la proporción Si/Al en la estructura, (iii) la influencia de la topología y el tamaño de poro de la zeolita en el comportamiento $I-V$ y (iv) la diferencia de comportamiento entre la sílice amorfa carente de poros y las zeolitas.

Al objeto de conseguir evidencias sobre el porcentaje relativo de la superficie externa que afecta a la conductividad eléctrica de las películas de zeolita se procedió a adsorber el complejo de rutenio tris-bipiridilo en la superficie externa de las partículas de zeolita y a medir la variación de la conductividad eléctrica.

Es bien conocido de la bibliografía^{15,34,35} que el rutenio tris-bipiridilo es excluido del interior de la estructura de la faujasita debido a su tamaño, y su adsorción sólo puede tener lugar en el exterior de las partículas de la zeolita (Esquema II.1). Las cargas positivas de $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ son también apropiadas para la adsorción en zeolitas debido a la carga negativa de su estructura. Por lo tanto, lo que se persigue es determinar si la adsorción de rutenio tris-bipiridilo en la superficie externa, sin alterar los huecos, podría variar y en qué medida la correspondiente gráfica $I-V$ de NaY (Si/Al 2.7).



Esquema II.1 Exclusión del rutenio tris-bipiridilo del interior de la estructura de la faujasita debido a su tamaño.

Con el objetivo de determinar la influencia de la superficie externa, preparamos tres muestras de $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}/\text{NaY}$ (Si/Al 2.7) con un grado de recubrimiento de la superficie externa de aproximadamente un 10, 25 y 50%. Este porcentaje de recubrimiento se estimó considerando que el $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ tiene una superficie de $\pi(13/2)^2 \text{ \AA}^2$, siendo 13 \AA el diámetro del complejo prácticamente esférico y que el área externa de la zeolita NaY (determinada por adsorción isoterma de N_2) es de $40 \text{ m}^2 \times \text{g}^{-1}$. Se consideró también que proporciones mayores de $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ con respecto a NaY (Si/Al 2.7) podrían dar lugar a la formación de cristales de $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ en el polvo de zeolita, en vez de aumentar el porcentaje de recubrimiento de la superficie, formando una monocapa en las partículas de zeolita. Las medidas de conductividad eléctrica de estas tres muestras de $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}/\text{NaY}$ (2.7) están representadas en la Figura II.8, en la cual se incluye también la respuesta de la muestra NaY (Si/Al 2.7) para su comparación.

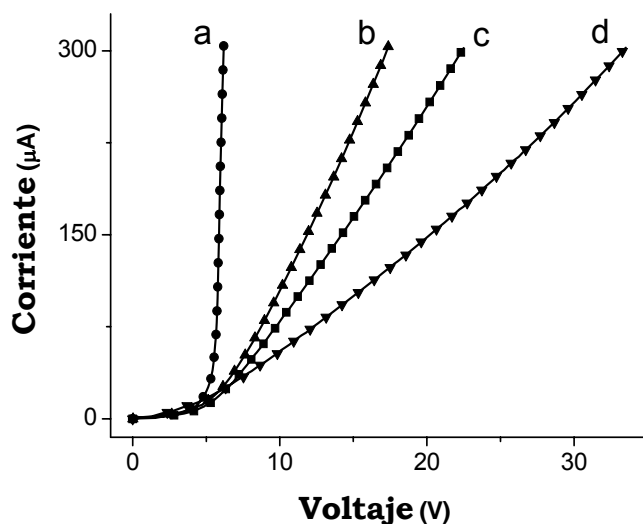


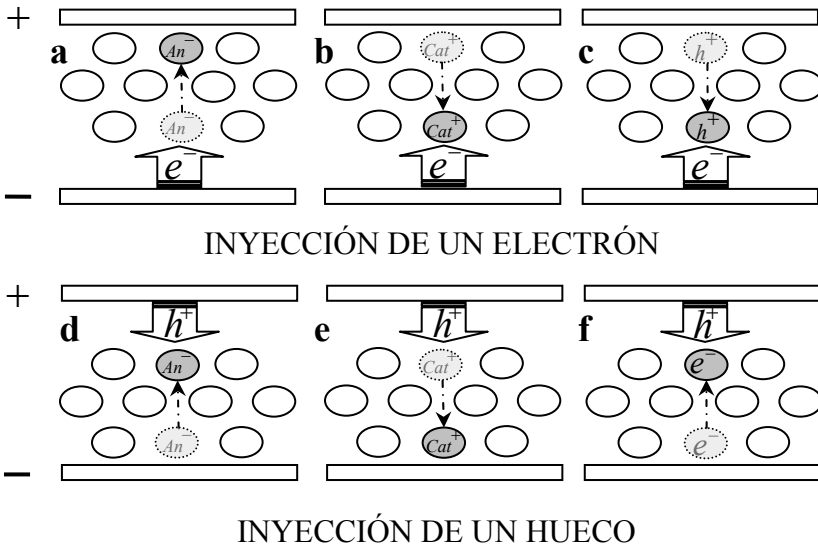
Figura II.8 Gráficas I - V de varias muestras de $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}/\text{NaY}$ (Si/Al 2.7) con diferentes porcentajes de recubrimiento de la superficie externa: (a) 0%, (b) 10%, (c) 25% y (d) 50%.

De esta figura se puede concluir que la presencia de $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ en la superficie externa juega una influencia negativa en la conductividad eléctrica, transformando la película, antes semiconductor, en un aislante dependiendo del porcentaje de recubrimiento de $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$. Por consiguiente, las variaciones en la conductividad que muestra la Figura II.8 reflejan la gran influencia que tiene la superficie externa en las medidas de conductividad eléctrica. Sin embargo, conviene mencionar que la localización preferida para el $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ debe ser en las aberturas de poro, lo que de alguna manera puede influir también en la migración intracristalina de las cargas incluso aunque el $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ esté localizado en el exterior. Aunque esta gran influencia de la superficie externa en la conductividad eléctrica no es inesperada, hay que hacer hincapié en que las

diferencias observadas en el comportamiento de las películas, descritas anteriormente en las Figuras II.4 - II.6, corresponden a muestras en las que la superficie externa era esencialmente idéntica, reflejando así la influencia de la contribución de los microporos a la conductividad eléctrica de las zeolitas.

II.5 Mecanismo de conducción eléctrica en zeolitas.

Con respecto al mecanismo de transporte de carga a través de la película de zeolita se pueden proponer diversas posibilidades, incluyendo migración iónica, transporte de huecos o electrones o una combinación de todos estos. El Esquema II.2 resume las propuestas de conducción en las películas de zeolita. Electrones y huecos serán creados cuando la diferencia de potencial entre los electrodos sea suficientemente elevada para iniciar un proceso redox y vendrán acompañados de una redistribución de los cationes de compensación de carga.



Esquema II.2 Diferentes posibilidades para la conducción eléctrica intrazeolítica desde los electrodos externos al interior de la zeolita. Arriba: un electrón entra en la zeolita acompañado de una redistribución de aniones (a), cationes (b) o huecos (c). Abajo: la inyección de un hueco viene acompañada por una reorganización de aniones (d), cationes (e) o electrones (f) para mantener la electronegatividad de la partícula.

Con respecto a la estructura de la zeolita, la inyección de carga desde los electrodos externos hacia el interior de la película vendrá acompañada de una reorganización de los cationes de balance de carga móviles en la superficie externa y dentro de los microporos, por lo que la movilidad de los iones de la zeolita es un factor importante que debe tener lugar simultáneamente a la inyección de huecos y electrones. Con respecto al transporte de carga en el interior de la partícula de zeolita, existen varios precedentes de los grupos de Mallouk, Dutta y Kochi, entre otros, que han

explicado con detalle las migraciones de carga intracristalina^{28,36-41}. Además, los mecanismos de migración de carga han sido discutidos por Bedouhi et al.^{42,43}, Rollison et al.^{29,44,45} y nosotros^{46,47} en el contexto de la electroquímica de los huéspedes incorporados en el interior de zeolitas. Nuestras medidas de conductividad eléctrica no nos permiten distinguir los diferentes mecanismos de transporte de carga indicados en el Esquema II.2. La distinción entre huecos positivos o electrones negativos en el mecanismo de transporte de carga se podría llevar a cabo aplicando el efecto Hall, basado en los efectos del campo magnético que desvía el transporte de carga.

II.6 Conclusión.

Mediante el empleo de celdas apropiadas y con un dispositivo de medida de conductividad eléctrica en condiciones de espesor de capa relevantes en dispositivos electrónicos, se ha observado que las faujasitas Y con iones metálicos alcalinos describen un comportamiento típicamente semiconductor, con un incremento de la conductividad de dos órdenes de magnitud y un voltaje de rotura en torno a 4 V. La respuesta $I-V$ es sensible a la naturaleza del espacio intracristalino y depende del catión de balance de carga, la proporción Si/Al en la red cristalina, la estructura de la zeolita y las características de la superficie externa. Todos estos datos sugieren que sería posible la utilización de zeolitas como capas activas en dispositivos microelectrónicos en los cuales se apliquen voltajes de corriente continua entre 4 y 10 voltios y en los que se requiera una cierta conductividad por parte del material.

II.7 Referencias bibliográficas.

- (1) van Bekkum, H.; Flanigen, E. M.; Jansen, J. C. *Introduction to Zeolite Science and Practice*; Elsevier: Amsterdam, **1991**.
- (2) Corma, A.; Garcia, H. *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 4307-4365.
- (3) Barrer, R. M. *Zeolites and Clay Minerals as Sorbents and Molecular Sieves*; Academic Press: London, **1978**.
- (4) Breck, D. W. *Zeolite Molecular Sieves: Structure, Chemistry and Use*; John Wiley and Sons: New York, **1974**.
- (5) Bruhwiler, D.; Calzaferri, G. *Micropor. Mesopor. Mater.* **2004**, *72*, 1-23.
- (6) Calzaferri, G. *Chimia* **1998**, *52*, 525-532.
- (7) Corma, A.; Garcia, H. *Chem. Commun.* **2004**, 1443-1459.
- (8) Herron, N. J. *Incl. Phenom. Mol. Recog. Chem.* **1995**, *21*, 283-98.
- (9) Hoffmann, K.; Marlow, F. *Handbook of Zeolite Science and Technology* **2003**, 921-949.
- (10) Calzaferri, G.; Glaus, S.; Leiggenger, C.; Kuge, K. I. *Host-Guest Syst. Nanopor. Cryst.* **2003**, 424-450.
- (11) Calzaferri, G.; Huber, S.; Maas, H.; Minkowski, C. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 3732-3758.
- (12) Corma, A.; Garcia, H. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 1381-1394.
- (13) Corma, A.; Garcia, H. *Eur. J. of Inorg. Chem.* **2004**, 1143-1164.
- (14) De Vos, D. E.; Jacobs, P. A. *Stud. Surf. Sci. Catal.* **2001**, *137*, 957-985.
- (15) Dutta, P. K. *J. Incl. Phen. Molec. Recog. Chem.* **1995**, *21*, 215-237.
- (16) *Photochemistry in Organized and Constrained Media*; Ramamurthy, V., Ed.; VCH: New York, **1991**.

- (17) Ramamurthy, V. *Chimia* **1992**, *46*, 359-376.
- (18) Szulbinski, W. S.; Manuel, D. J.; Kincaid, J. R. *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 3443-3447.
- (19) Schulz-Ekloff, G.; Wohrle, D.; van Duffel, B.; Schoonheydt, R. A. *Micropor. Mesopor. Mater.* **2002**, *51*, 91-138.
- (20) Scaiano, J. C.; García, H. *Acc. Chem. Res.* **1999**, *32*, 783-793.
- (21) Marlow, F. *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Sci. Tech. A* **2000**, *341*, 289-294.
- (22) Marlow, F.; Dong, W. T.; Hoffmann, K.; Loerke, J. *Handbook of Porous Solids* **2002**, *5*, 3029-3063.
- (23) Schoonheydt, R. A.; De Wilde, W.; Velghe, F. *J. Phys. Chem.* **1976**, *80*, 511.
- (24) Freeman, D. C. J.; Stamires, D. N. *J. Chem. Phys.* **1961**, *35*, 799-806.
- (25) Schoonheydt, R. A.; Uytterhoeven, J. B. *Adv. Chem. Ser.* **1971**, *101*, 456-472.
- (26) Alvaro, M.; Corma, A.; Ferrer, B.; Galletero, M. S.; Garcia, H.; Peris, E. *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 2142-2147.
- (27) Corma, A.; Diaz, U.; Ferrer, B.; Fornes, V.; Galletero, M. S.; Garcia, H. *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 1170-1176.
- (28) Garcia, H.; Roth, H. D. *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 3947-4008.
- (29) Rolison, D. R. *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 867-878.
- (30) Gratzel, M. *Chem. Lett.* **2005**, *34*, 8-13.
- (31) Verberckmoes, A. A.; Weckhuysen, B. M.; Pelgrims, J.; Schoonheydt, R. A. *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 15222-8.
- (32) Russu, R. *Zeolites: Synthesis*; Vol. I., **1998**.
- (33) Thompson, R. W. *Mol. Sieves* **1998**, *1*, 1-33.
- (34) Das, S. K.; Dutta, P. K. *Langmuir* **1998**, *14*, 5121-5126.

- (35) Dutta, P. K.; Turbeville, W. *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 9410-9416.
- (36) Brigham, E. S.; Snowden, P. T.; Kim, Y. I.; Mallouk, T. E. *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 8650-8655.
- (37) Kim, Y. I.; Mallouk, T. E. *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 2879-2885.
- (38) Yonemoto, E. H.; Kim, Y. I.; Schmehl, R. H.; Wallin, J. O.; Shouldres, B. A.; Richardson, B. R.; Haw, J. F.; Mallouk, T. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 10557-10563.
- (39) O'Neill, M. A.; Cozens, F. L.; Schepp, N. P. *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 12746-12758.
- (40) Castagnola, N. B.; Dutta, P. K. *J. Photosci.* **1999**, *6*, 91-96.
- (41) Yoon, K. B.; Park, Y. S.; Kochi, J. K. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 12710-12718.
- (42) Balkus, K. J.; Bedioui, F.; Roue, L.; Briot, E.; Devynck, J.; Bell, S. L. *J. Electroanal. Chem* **1994**, *373*, 19-29.
- (43) Devynck, J.; Bedioui, F. *J. Phys. IV* **1994**, *4*, 131-146.
- (44) Rolison, D. R. In *Stud. Surf. Sci. Catal.*; Jansen, J. C., Stöcker, M., Karge, M., Weitkamp, J., Eds.; Elsevier: Amsterdam, **1994**; Vol. 85.
- (45) Rolison, D. R.; Bessel, C. A. *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33*, 737-744.
- (46) Domenech, A.; Garcia, H.; Alvaro, M.; Carbonell, E. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 3040-3050.
- (47) Domenech, A.; Garcia, H.; Domenech-Carbo, M. T.; Galletero, M. S. *Anal. Chem.* **2002**, *74*, 562-569.

CAPÍTULO III

Celdas electroluminiscentes basadas en el empleo de películas finas constituidas por zeolitas conteniendo tris(2,2'-bipiridil) rutenio (II).

III.1 Introducción.

Las zeolitas son uno de los materiales anfitriones preferidos en sistemas supramoleculares^{1,2}. Las propiedades moleculares intrínsecas de los huéspedes pueden sufrir cambios notables cuando se encuentran incorporados en el interior de zeolitas^{3,4}. Uno de los fenómenos más generales observados tras la incorporación de una molécula orgánica encapsulada en el interior de los microporos de la zeolita consiste en el incremento en la estabilidad de esta especie con respecto a disolución⁴⁻⁶. Esta estabilización proviene en la mayoría de los casos del confinamiento e inmovilización del huésped en un espacio restringido y la protección efectiva que proporciona la estructura rígida de la zeolita frente al ataque de agentes atmosféricos y otros tipos de reactivos externos^{3,7}.

A pesar del gran número de sistemas supramoleculares huésped-anfitrión basados en zeolitas que se han estudiado y de los notables efectos observados⁸⁻¹³, todavía no se han descrito ejemplos donde se apliquen zeolitas en áreas como la preparación de dispositivos fotónicos y eléctricos. Esta situación contrasta con lo que ocurre en campos como catálisis, purificación de gases, ablandamiento del agua, eliminación de cationes pesados y secado de disolventes, etc. donde las zeolitas se aplican en grandes cantidades y en multitud de usos^{2,14,15}.

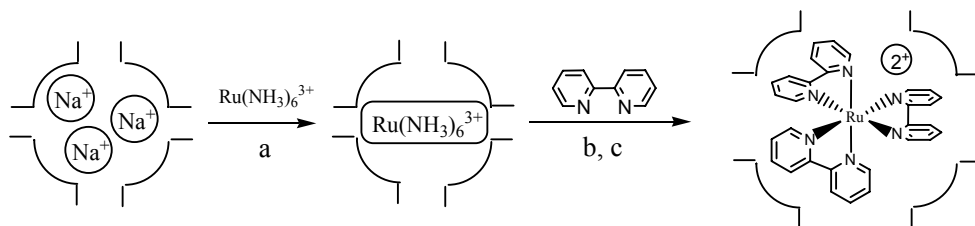
Un tipo de sistemas que sería de gran interés son los dispositivos emisores de luz basados en sistemas huésped-anfitrión empleando zeolitas. El uso de materiales basados en zeolitas conteniendo un huésped orgánico como capa emisora de un dispositivo electroluminiscente podría ser una estrategia viable para conseguir aumentar la estabilidad del huésped emisor y también incrementar el tiempo de vida útil del dispositivo electroluminiscente basado en compuestos orgánicos o complejos metálicos.

El desarrollo de este tipo de dispositivos electroluminiscentes basados en zeolitas es innovador debido a que el transporte de carga entre los electrodos externos y el huésped orgánico encapsulado en la zeolita debe ser demostrado y además no existe un procedimiento establecido para la fabricación de capas submicrométricas de partículas de zeolita conteniendo el huésped electroluminiscente. En el presente capítulo se describe como un sistema basado en zeolitas que contienen un complejo metálico encapsulado en su interior puede ser usado en la preparación de celdas electroquímicas emisoras de luz. En concreto, nuestro trabajo describe la actividad electroluminiscente del rutenio tris-bipiridilo encapsulado en faujasitas Y alcalinas intercambiadas con iones metálicos.

III.2 Preparación de la muestra [Ru(bpy)₃]@NaY.

Este trabajo está basado en la conocida propiedad del complejo de rutenio tris-bipiridilo de actuar como un material electroquimioluminiscente emisor de luz naranja¹⁶⁻²³. Por otro lado, existen también numerosos precedentes en la bibliografía que nos muestran que el rutenio tris-bipiridilo puede ser encapsulado en los microporos de una zeolita Y por medio del

proceso de síntesis conocido como síntesis de barco en botella (“ship-in-a-bottle”)²⁴⁻⁴⁰. El proceso de síntesis originariamente desarrollado por Lundsford y colaboradores²⁴, fue más tarde mejorado por Dutta y Turberville^{37,38}. Como se ha indicado en la introducción (Sección I.4.1), este método consiste en la introducción del $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ en la zeolita a partir de una disolución acuosa del cloruro de este complejo por intercambio iónico del Na^+ de la zeolita, con la posterior formación del complejo $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ por reacción en el estado sólido del complejo de rutenio aminado con la 2,2'-bipiridina. El proceso de purificación consiste en una serie de extracciones exhaustivas sólido-líquido y lavado con agua MilliQ. El Esquema 1 resume la preparación del $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]_3@ \text{NaY}$ empleado en este trabajo.



Esquema III.1 Síntesis del complejo de rutenio tris-bipiridilo encapsulado en el interior de la zeolita Y mediante el proceso de barco en botella. a) Intercambio iónico a 60 °C, 7h. b) Tratamiento térmico a 200 °C, 24h. c) Extracción sólido-líquido de manera exhaustiva.

El producto obtenido (0.11 complejos por supercapa de zeolita) fue dispersado en una solución acuosa de NaCl con el objeto de intercambiar iones y eliminar los grupos $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ externos, reduciendo así la posibilidad de que la muestra contenga complejos localizados en la parte exterior de la superficie de partícula. Se ha publicado que cargas elevadas de

complejo (más de 0.5 complejos por supercapa) pueden ser negativas por lo que respecta a la pureza del material encapsulado⁴¹ ya que aparentemente también pueden estar presentes complejos de rutenio con dos y una unidades de bipyridina. A partir de la muestra de $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]@\text{NaY}$ inicial se obtuvo, mediante intercambio iónico con $\text{Cs}(\text{OAc})$, otra muestra conteniendo la misma concentración de $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ pero estando presente Cs^+ como catión acompañante.

En la bibliografía se han llevado a cabo sobre el complejo encapsulado en la zeolita varias pruebas indirectas para demostrar que éste ocupa cavidades internas en la partícula de zeolita^{33,34,37,38}. En nuestro caso, la localización de $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ en el interior de los microporos se apoya en: i) análisis XPS de la superficie externa de la zeolita en el que se observa la ausencia de átomos de rutenio e ii) inhibición parcial e ineficiente del estado excitado triplete por oxígeno ya que la reducción de la intensidad de la fosforescencia del $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ en el material $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]@\text{NaY}$ fue menor del 10%. En disolución la presencia de oxígeno pueden llegar a inhibir completamente la emisión de $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ en su estado triplete, mientras que la difícil difusión del oxígeno en el interior de los poros de la zeolita protege los estados excitados tripletes del $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ encapsulado frente al efecto del oxígeno. Por tanto, una inhibición reducida del oxígeno es una prueba indirecta simple de la presencia de $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ en los poros de la zeolita y no en su superficie externa.

III.3 Celda electroquimioluminiscente a base de $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]@\text{Zeolita}$.

En vista del uso de $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ en la preparación de una celda emisora de luz basada en electroquimioluminiscencia (LEECs; Light Emitting Electrochemical Cells) y su sencillo encapsulamiento en la zeolita, estábamos interesados en establecer si es posible observar electroquimioluminiscencia en la muestra de $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]@\text{zeolita}$. Para demostrar la viabilidad de este concepto original en dispositivos LEECs, hemos preparado una celda que consiste en una capa de $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]@\text{NaY}$ situada entre un ánodo conductor transparente de óxido de indio y estaño (ITO) y un electrodo de aluminio (Figura III.1). Previamente se estudiaron las propiedades conductoras de esta celda.

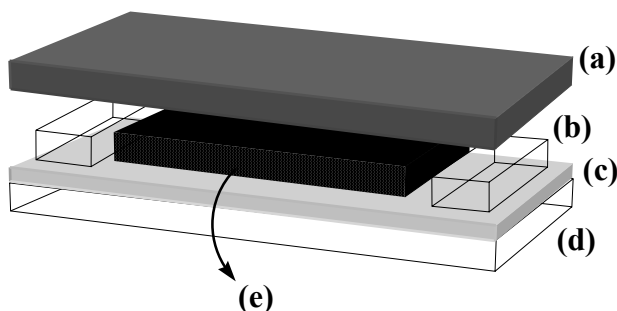


Figura III.1 Partes de una celda electroquimioluminiscente basada en $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]@\text{NaY}$ como componente electroluminiscente: a) aluminio, b) cinta adhesiva, c) ITO, d) cristal, e) $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]@\text{NaY}$.

III.3.1 Estudio de la conductividad eléctrica.

La conductividad eléctrica de estas celdas tras la aplicación de corriente continua exhibe una relación intensidad frente voltaje que

corresponde a los semiconductores, con un incremento enorme de la intensidad de corriente eléctrica que atraviesa la película tras un voltaje de rotura de 5.1 voltios en corriente directa (DC) (Figura III.2)⁴². Las medidas en blanco llevadas a cabo con celdas sin capa de zeolita o con una capa de sílice amorfa en lugar de zeolita (gráfica IV, Figura III.2) demuestran que esta gráfica I-V corresponde a la conductividad eléctrica propia de nuestra muestra de $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]@\text{NaY}$ ⁴².

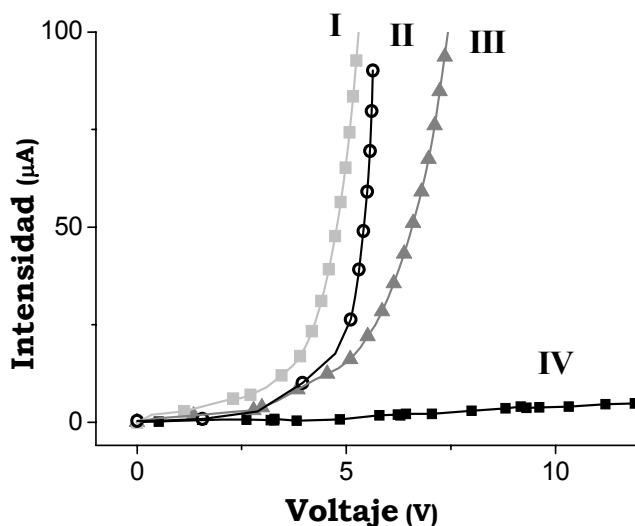


Figura III.2 Gráficas I-V medidas para: I) CsY, II) NaY, III) $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]@\text{NaY}$ y IV) SiO_2 .

La comparación entre la conductividad eléctrica de $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]@\text{NaY}$ con otra muestra de NaY sin contener complejo (gráfica II, Figura III.2) muestra que la última tiene mayor conductividad y menor voltaje de rotura. Esta relación de aspecto I-V en zeolitas parece ser debida a la conductividad iónica tal y como se ha comentado en un capítulo anterior,

es decir, los cationes internos migran en un campo eléctrico suficientemente elevado. Esta migración de iones es similar en $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]@\text{NaY}$ y NaY , aunque, cuando el complejo de rutenio está ocluido en el interior de las cavidades de la zeolita, éstas imponen algunas restricciones sobre la movilidad de los cationes Na^+ . Esto explicaría que la conductividad de NaY sea más elevada que la de la muestra $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]@\text{NaY}$. Por otra parte, CsY presenta un voltaje de rotura menor que NaY . Este hecho será relevante más adelante cuando tratemos la influencia del catión alcalino acompañante en la electroquimioluminiscencia del $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ encapsulado.

III.3.2 Estudio de la electroquimioluminiscencia.

Se midió la electroquimioluminiscencia de una serie de celdas que contenían $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]@\text{NaY}$, cuando éstas son sometidas a una corriente DC de voltaje constante con valores entre 0 y 10 V. No se observó emisión alguna de estas celdas. Es una situación común en celdas electroluminiscentes que la presencia de compuestos inyectores de huecos o electrones mejore considerablemente el comportamiento de la celda al facilitar el transporte de carga desde los electrodos hasta la capa activa⁴³⁻⁴⁶. Además, en nuestro caso, cuando se encuentre en operación la celda LEEC requiere la reorganización de los cationes de balance de carga con la creación de un gradiente que presenta una concentración diferente de iones metálicos alcalinos (mayor cerca del cátodo y menor cerca del ánodo) en la capa de zeolita.

Debido a que la capa electroluminiscente está constituida por partículas independientes de zeolita sin conectividad eléctrica entre ellas

(ver Figura III.1), requiriendo probablemente transporte de iones y de cargas (electrones y huecos) entre partículas, añadimos polietilenglicol (PEG peso molecular 6000 Dalton) a la capa de $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]@\text{NaY}$.

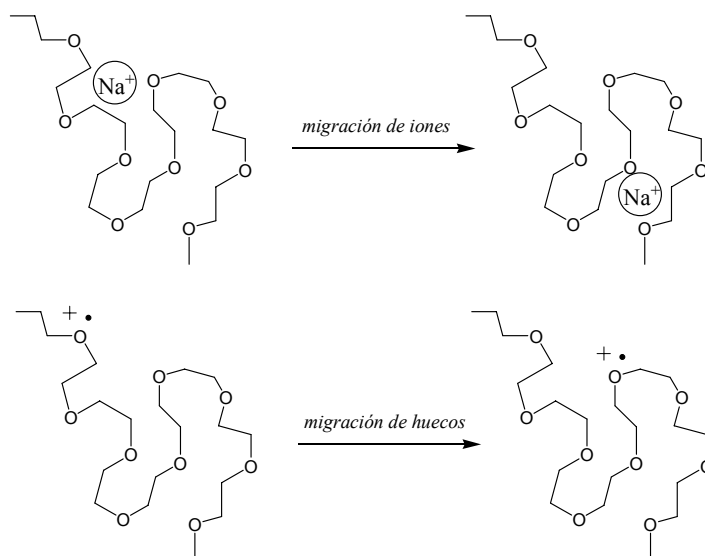
Puesto que el PEG simplemente ocupará el espacio externo entre las partículas de zeolita, sin entrar en los microporos, su presencia podría facilitar la conductividad de iones y huecos electrónicos (h^+) por fuera de las partículas de zeolita a través del volumen de la película.

En las condiciones anteriores y en presencia de PEG, observamos electroquimioluminiscencia naranja de la celda de $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]@\text{NaY}$. Aparentemente, el PEG está actuando como polielectrolito sólido y debe jugar un papel crucial en el transporte de carga entre partículas y desde los electrodos a la capa de zeolita. Este transporte de carga es necesario para que la celda LEEC funcione.

Es conocido que el PEG forma complejos con iones metálicos alcalinos con estructuras similares al éter corona⁴⁷. La migración de los iones alcalinos es favorecida por un mecanismo de descomplejación-salto-complejación. Además de transportar iones como polielectrolito, el PEG es un polímero capaz de transportar huecos. Los pares de electrones de los átomos de oxígeno intervienen en esta migración de huecos produciéndose saltos de h^+ de un átomo de oxígeno a otro vecino. El Esquema III.2 ilustra los dos posibles mecanismos de transporte de carga favorecidos por el PEG. Esta interpretación está de acuerdo con la conocida aplicación del PEG para favorecer la migración de iones en sílice y silicatos laminares⁴⁸⁻⁵⁰.

Para apoyar nuestra interpretación sobre el mecanismo de actuación del PEG en las celdas LEECs, probamos otros electrolitos como alternativa al PEG, tales como el poli(acrilamida-co-2-hidroxietil acrilato) y el 1-butil-

4-metilimidazolio hexafluorofosfato. Se observó que al igual que el PEG, ambos compuestos también exhiben una capacidad análoga de activar la electroquimioluminiscencia del complejo $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]$ encapsulado en la zeolita.



Esquema III.2 Dos mecanismos posibles para el transporte de carga intrapartícula favorecido por el PEG.

La Figura III.3 muestra el espectro de electroquimioluminiscencia de la celda de $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]@\text{NaY}$, el cual coincide con el espectro de fotoluminiscencia de $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]@\text{NaY}$ (recuadro de la Figura III.3). Esta coincidencia entre ambos espectros prueba que el estado excitado triplete de menor energía de $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]@\text{NaY}$ es el estado electrónico excitado generado en la celda, y por tanto la especie responsable de la emisión de luz.

El voltaje de corriente DC óptimo para conseguir una mayor intensidad de luz fue 3 voltios. Voltajes superiores o inferiores condujeron a un descenso en la intensidad de la emisión.

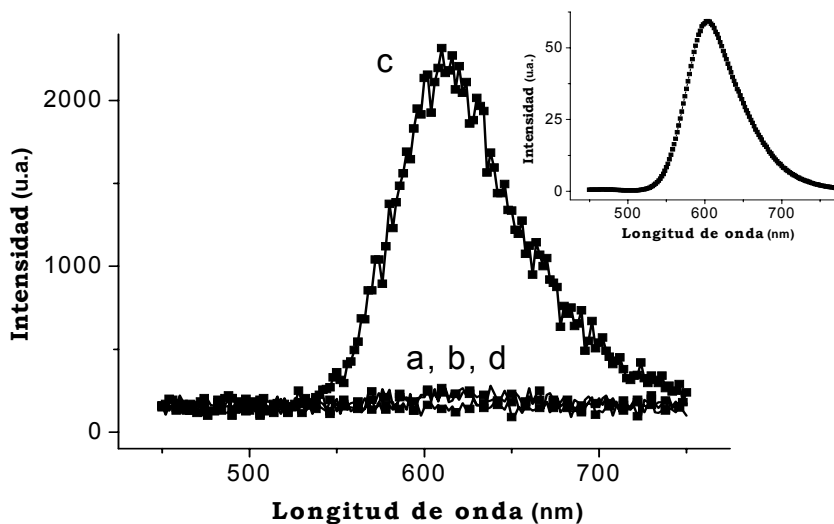
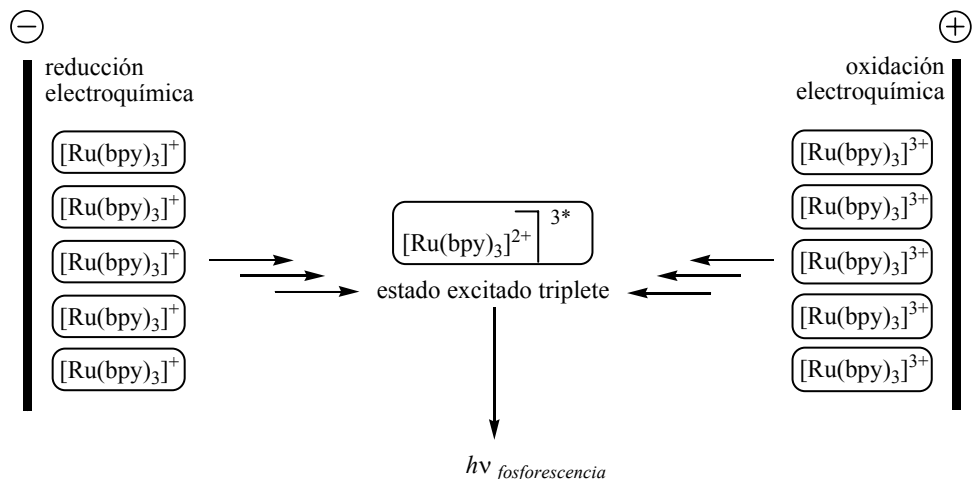


Figura III.3 Gráfica de la intensidad de la luz emitida frente a la longitud de onda para una celda electroluminiscente de $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]@\text{NaY}$. Voltajes aplicados sobre la celda: a) 1 V, b) 2 V, c) 3 V y d) 4 V. Recuadro: Espectro de fotoluminiscencia de $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]@\text{NaY}$ (λ_{exc} 470 nm).

III.4 Mecanismo de la emisión electroquimioluminiscente.

Es muy probable que el mecanismo de electroquimioluminiscencia que opera en la celda conteniendo $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ encapsulado en zeolita sea análogo al mecanismo propuesto para las películas finas de $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ puro. Este mecanismo se basa en la oxidación electroquímica del $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ a $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{3+}$ cerca del ánodo y la reducción electroquímica de $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ a $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^+$ en las proximidades del cátodo^{16,22,23}. Se

produce así un gradiente de concentraciones $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{3+}/[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}/[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^+$ a lo largo del espesor de la capa. El estado excitado triplete es generado en la región intermedia como consecuencia de la aniquilación entre un catión $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{3+}$ y un complejo $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^+$ (Esquema III.3).



Esquema III.3 Mecanismo propuesto para la emisión electroquimioluminiscente de $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]@\text{NaY}$. En las inmediaciones de los electrodos se genera un gradiente de concentraciones entre las especies oxidada y reducida del complejo de rutenio. El colapso entre los iones $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^+$ y $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{3+}$ da lugar a la emisión de luz proveniente del estado excitado triplete.

El perfil temporal de la emisión de luz se siguió registrando la señal a una λ de 610 nm, operando la celda a 3 V DC. Este perfil temporal está de acuerdo con el mecanismo previo propuesto. Así, la intensidad inicial ascendió rápidamente hasta un régimen estacionario, permaneciendo en un

nivel constante durante más de 45 minutos (Figura III.4). Desconectando el voltaje aplicado la emisión electroquimioluminiscente desaparece, reapareciendo con la misma intensidad que antes de la desconexión cuando el dispositivo es conectado de nuevo al mismo voltaje.

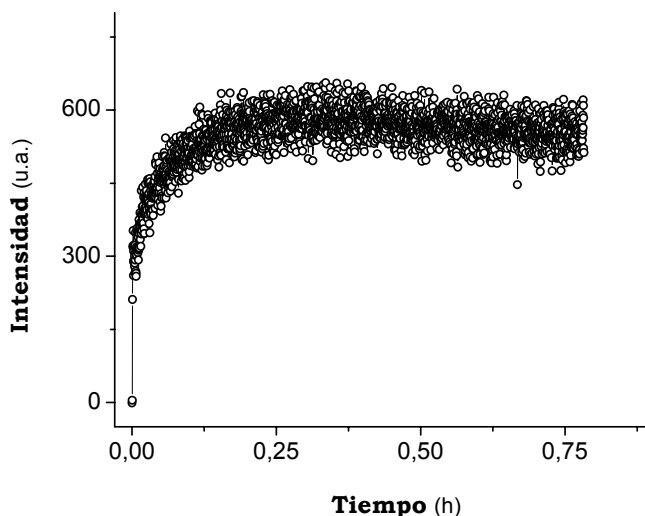


Figura III.4 Intensidad de luz emitida a $\lambda_{max}=610$ nm frente al tiempo para una celda electroluminiscente de $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]@\text{NaY}$.

El incremento inicial de la intensidad de emisión es un hecho bien documentado en LEECs basados en $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ y ha sido explicado como el periodo de tiempo necesario para la creación de un gradiente de concentración de $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{3+}$ que decae desde el ánodo y otro gradiente de concentración de $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^+$ presente en el cátodo^{16,22,23}.

Por analogía con el mecanismo electroquimioluminiscente de capas nanométricas de $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ puro, proponemos que los mismos procesos redox están ocurriendo dentro de los microporos de la zeolita con la

generación electroquímica de especies $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{3+}$ y $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^+$ las cuales son equivalentes a huecos y electrones, respectivamente. En apoyo de nuestra propuesta cabe mencionar que la respuesta electroquímica de huéspedes encapsulados en el interior de zeolitas está bien documentada y ha sido objeto de numerosos estudios y aplicación en campos tales como catálisis, sensores, dispositivos de almacenamiento de carga, etc.⁵¹⁻⁵⁵ Por otra parte, la oxidación/reducción electroquímica de $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ encapsulado en el interior de zeolitas fue publicada hace algún tiempo^{56,57}.

III.5 Optimización de la emisión electroquimioluminiscente.

Debido a que la electroquimioluminiscencia requiere transporte de electrones hacia el interior y desde el interior de la zeolita (según la proximidad al ánodo o al cátodo) donde el $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ se encuentra localizado, anticipamos que dependiendo de la naturaleza del catión de balance de carga de la zeolita, sería posible modificar la eficiencia de la celda. De hecho, la eficiencia de la celda aumentó un 100% con respecto a una celda de $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]@\text{NaY}$ (conteniendo 0.11 complejos por supercapa) cuando se construye otra celda análoga preparada con una zeolita en la que Cs^+ , en vez de Na^+ , está presente como catión de compensación de carga $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]@\text{CsY}$ (ver Figura III.5). Con esta última zeolita se preparó una celda con una luminancia estimada de 0.4 cd/m^2 y una eficiencia eléctrica de $2.5 \text{ lumen} \times \text{W}^{-1}$. Puesto que está descrito que en las zeolitas los cationes de compensación de carga ocupan posiciones intracristalinas^{1,2}, el hecho de que la intensidad electroquimioluminiscente de la zeolita CsY sea mayor que la de NaY y la localización interna de $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ son pruebas que apoyan la

hipótesis de que la electroquimioluminiscencia es esencialmente un fenómeno intracristalino.

Siguiendo la misma estrategia de añadir aditivos que puedan mejorar el transporte de carga en el interior de las partículas de zeolita, llevamos a cabo la deposición de vapor de calcio metálico en el interior de la zeolita sobre muestras que ya contenían rutenio tris-bipiridilo encapsulado. La deposición de capas de metal es un proceso empleado comúnmente para mejorar la eficiencia de las celdas electroluminiscentes promoviendo la inyección de electrones desde el cátodo hacia la capa de emisión activa. En nuestro caso, se pretende que la deposición de Ca metal sobre la zeolita conteniendo $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ actúe de igual manera facilitando la formación de $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^+$.

En este contexto es interesante mencionar que hay trabajos en la literatura donde se describe la incorporación de metales alcalinos y alcalinotérreos dentro de las cavidades de la zeolita Y⁵⁸⁻⁶⁰. En estos casos, se ha establecido que los agregados de átomos de metales fuertemente reductores sufren espontáneamente ionización dando lugar a los iones metálicos catiónicos y a los electrones libres. Estos electrones se mueven libremente por los poros de la zeolita (“electrides”).

Mientras que la deposición de vapor de calcio sobre un electrodo transparente genera una superficie metálica en forma de espejo que es inmediatamente oxidada por exposición a la atmósfera, esta superficie de espejo no fue observada cuando el calcio fue depositado sobre muestras en polvo de $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]@\text{NaY}$ y $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]@\text{CsY}$. Esta observación sugiere que los átomos de calcio sublimados sobre las muestras han sido adsorbidos en el interior de los poros de la zeolita. Una ventaja adicional de usar

zeolitas conteniendo el material orgánico encapsulado es que en el proceso de deposición de metales tiene lugar el aumento de la temperatura de la muestra debido al calentamiento que producen los átomos metálicos sublimados. Este calentamiento puede afectar negativamente a la eficiencia de la celda por degradar parcialmente la capa orgánica activa. Sin embargo, cuando el compuesto orgánico está adsorbido en el interior de la zeolita este efecto térmico negativo es disminuido notablemente al disiparse el calor en la matriz de la zeolita que tiene una elevada capacidad calorífica, al tiempo que protege al huésped orgánico frente a la degradación.

La influencia positiva de la absorción de calcio en la operación de LEECs a base de zeolitas se manifiesta en un incremento significativo en la eficiencia electroquimioluminiscente. Así, la Figura III.5 muestra que la deposición de calcio en $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]@\text{CsY}$ dobla la intensidad de la emisión electroquimioluminiscente para idénticas condiciones de operación. Este efecto de la adsorción de calcio se observó también en $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]@\text{NaY}$, teniendo lugar igualmente un aumento en la intensidad de la emisión tras la deposición de este metal alcalino-térreo.

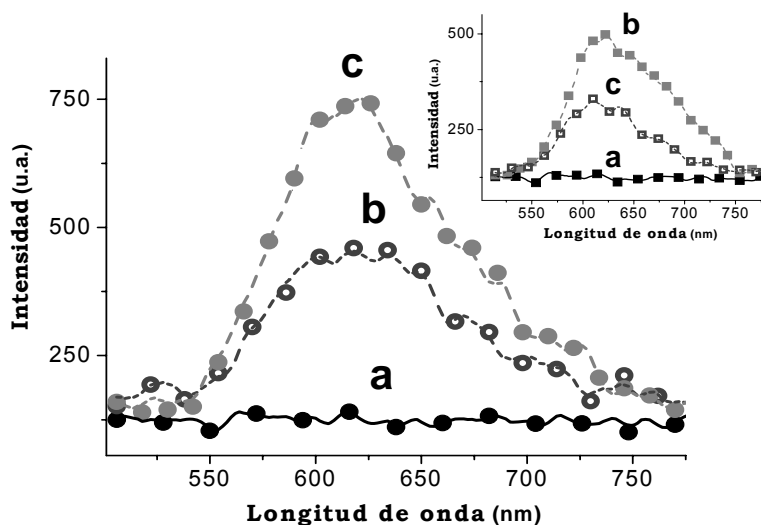


Figura III.5 Intensidad de luz emitida frente a la longitud de onda para la celda electroquimioluminiscente de $[Ru(bpy)_3]@CsY$. Voltajes aplicados a la muestra: a) 0 V, b) 3 V sin deposición de calcio y c) 3 V después de la deposición de calcio y tras 24 horas de estabilización. Recuadro: Intensidad de luz emitida frente a la longitud de onda para la celda electroluminiscente de $[Ru(bpy)_3]@zeolita$: a) $[Ru(bpy)_3]@CsY$ a 0 V, b) $[Ru(bpy)_3]@CsY$ a 3 V y c) $[Ru(bpy)_3]@NaY$ a 3 V.

El efecto de la deposición de calcio es observado incluso aunque la zeolita fue manejada en atmósfera abierta y las mediciones se llevaron a cabo 24 horas después de la etapa de deposición de vapor sobre las muestras. En contraste, es conocido que la deposición de una película nanométrica de calcio en celdas convencionales debe llevarse a cabo en ausencia completa de humedad, CO_2 y otros agentes atmosféricos, ya que en esas

circunstancias se forman sales de calcio que no sólo no favorecen sino que reducen la eficiencia de la celda electroluminiscente.

Por tanto, también queda claro que la estructura de la zeolita protege el calcio metálico co-adsorbido del ataque inmediato que la atmósfera y el CO₂ llevarían a cabo sobre las capas submicrométricas de este metal si estuvieran expuestas a la atmósfera. Por consiguiente en celdas basadas en zeolitas y a pesar de la elevada reactividad del calcio, no es absolutamente necesario la preparación en vacío puesto que este metal es adsorbido dentro de los poros de la zeolita y protegido relativamente del ataque de agentes atmosféricos.

III.6 Conclusión.

Considerando que las zeolitas son unos de los materiales porosos anfitrión más estudiados^{10,61-65}, la electroquimioluminiscencia observada en una zeolita conteniendo un huésped encapsulado podría abrir una nueva dirección en la aplicación de zeolitas fuera del campo de la catálisis. Además, de la misma forma que las zeolitas pueden estabilizar significativamente especies altamente inestables, pueden servir como una matriz rígida para incrementar el tiempo de vida operativo de los LEECs, además de permitir llevar a cabo su fabricación bajo unas condiciones industrialmente más sencillas. En este sentido, el fácil manejo del rutenio tris-bipiridilo encapsulado en zeolita conteniendo calcio metálico constituye un ejemplo destacado de las ventajas de nuestro método. Queda aun por conseguir valores de eficiencias que puedan competir favorablemente con las celdas LEECs convencionales.

III.7 Referencias bibliográficas.

- (1) Barrer, R. M. *Zeolites and Clay Minerals as Sorbents and Molecular Sieves*; Academic Press: London, **1978**.
- (2) Breck, D. W. *Zeolite Molecular Sieves: Structure, Chemistry and Use*; John Wiley and Sons: New York, **1974**.
- (3) Garcia, H.; Roth, H. D. *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 3947-4008.
- (4) Scaiano, J. C.; García, H. *Acc. Chem. Res.* **1999**, *32*, 783-793.
- (5) Ramamurthy, V.; Caspar, J. V.; Corbin, D. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 594-600.
- (6) Ramamurthy, V. *Chimia* **1992**, *46*, 359-376.
- (7) Corma, A.; Garcia, H. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 1381-1394.
- (8) Calzaferri, G.; Glaus, S.; Leiggener, C.; Kuge, K. I. *Host-Guest-Systems based on Nanoporous Crystals* **2003**, 424-450.
- (9) Hoffmann, K.; Marlow, F. *Handbook of Zeolite Science and Technology* **2003**, 921-949.
- (10) Calzaferri, G.; Huber, S.; Maas, H.; Minkowski, C. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 3732-3758.
- (11) Vaidyalingam, A. S.; Coutant, M. A.; Dutta, P. K. *Electron Transfer in Chemistry* **2001**, *4*, 412-486.
- (12) Wark, M.; Altindag, Y.; Grubert, G.; Jaeger, N. I.; Schulz-Ekloff, G. *Host-Guest-Systems based on Nanoporous Crystals* **2003**, 145-164.
- (13) Schulz-Ekloff, G.; Wohrle, D.; van Duffel, B.; Schoonheydt, R. A. *Micropor. Mesopor. Mater.* **2002**, *51*, 91-138.
- (14) Tavolaro, A.; Drioli, E. *Adv. Mater.* **1999**, *11*, 975-996.
- (15) Morooka, S.; Kusakabe, K. *Adv. Sci. Tech.* **1999**, *16*, 389-400.

- (16) Handy, E. S.; Pal, A. J.; Rubner, M. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 3525-3528.
- (17) Wu, A.; Yoo, D.; Lee, J. K.; Rubner, M. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 4883-4891.
- (18) Chuai, Y.; Lee, D. N.; Zhen, C.; Min, J. H.; Kim, B. H.; Zou, D. *Synth. Metals* **2004**, *145*, 259-264.
- (19) Lee, K. W.; Slinker, J. D.; Gorodetsky, A. A.; Flores-Torres, S.; Abruna, H. D.; Houston, P. L.; Malliaras, G. G. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2003**, *5*, 2706-2709.
- (20) Lepretre, J.-C.; Deronzier, A.; Stephan, O. *Synth. Metals* **2002**, *131*, 175-183.
- (21) Kapturkiewicz, A.; Szrebowaty, P. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, 3219-3225.
- (22) Rudmann, H.; Shimada, S.; Rubner, M. F. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 4918-4921.
- (23) Rudmann, H.; Rubner, M. F. *J. Appl. Phys.* **2001**, *90*, 4338-4345.
- (24) DeWilde, W.; Peeters, G.; Lunsford, J. H. *J. Phys. Chem.* **1980**, *84*, 2306-10.
- (25) Bossmann, S. *GIT Labor-Fachzeitschrift* **1997**, *41*, 44-46.
- (26) Bossmann, S. H.; Turro, C.; Schnabel, C.; Pokhrel, M. R.; Payawan, L. M., Jr.; Baumeister, B.; Woerner, M. *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 5374-5382.
- (27) Corma, A.; Fornes, V.; Galletero, M. S.; Garcia, H.; Scaiano, J. C. *Chem. Commun.* **2002**, 334-335.
- (28) Cosa, G.; Chretien, M. N.; Galletero, M. S.; Fornes, V.; Garcia, H.; Scaiano, J. C. *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 2460-2467.

- (29) Dutta, P. K.; Vaidyalingam, A. S. *Micropor. Mesopor. Mater.* **2003**, *62*, 107-120.
- (30) Kim, Y.; Lee, H.; Dutta, P. K.; Das, A. *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 4215-4222.
- (31) Bhuiyan, A. A.; Kincaid, J. R. *ACS Symposium Series* **2001**, *40*, 4464-4471.
- (32) Szulbinski, W. S.; Manuel, D. J.; Kincaid, J. R. *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 3443-3447.
- (33) Sykora, M.; Kincaid, J. R.; Dutta, P. K.; Castagnola, N. B. *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 309-320.
- (34) Das, S. K.; Dutta, P. K. *Langmuir* **1998**, *14*, 5121-5126.
- (35) Das, S. K.; Dutta, P. K. *Micropor. Mesopor. Mater.* **1998**, *22*, 475-483.
- (36) Sykora, M.; Maruszewski, K.; Treffert-Ziemelis, S. M.; Kincaid, J. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 3490-3498.
- (37) Dutta, P. K.; Turbeville, W. *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 9410-9416.
- (38) Turbeville, W.; Robins, D. S.; Dutta, P. K. *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 5024-5029.
- (39) Dutta, P. K.; Incavo, J. A. *J. Phys. Chem.* **1987**, *91*, 4443-4446.
- (40) Quayle, W. H.; Lunsford, J. H. *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 97-103.
- (41) Laine, P.; Lanz, M.; Calzaferri, G. *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 3514-3518.
- (42) Álvaro, M.; Cabeza, J. F.; Fabuel, D.; García, H.; Guijarro, E.; Martínez de Juan, J. L. *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 26-33.
- (43) Burrows, P. E.; Forrest, S. R.; Thompson, M. E. *Current Opinion in Solid State & Materials Science* **1997**, *2*, 236-243.
- (44) Sibley, S.; Thompson, M. E.; Burrows, P. E.; Forrest, S. R. *Optoelectronic Properties of Inorganic Compounds* **1999**, 29-54.

- (45) Bulovic, V.; Burrows, P. E.; Forrest, S. R. *Semiconductors and Semimetals* **2000**, *64*, 255-306.
- (46) Burrows, P. E.; Gu, G.; Bulovic, V.; Forrest, S. R.; Thompson, M. E. *Proceedings of SPIE-The International Society for Optical Engineering* **1997**, *3057*, 268-276.
- (47) Christie, A. M.; Lilley, S. J.; Staunton, E.; Andreev, Y. G.; Bruce, P. G. *Nature* **2005**, *433*, 50-53.
- (48) Aranda, P.; Darder, M.; Fernandez-Saavedra, R.; Lopez-Blanco, M.; Ruiz-Hitzky, E. *Thin Solid Films* **2005**, *495*, 104-112.
- (49) Andreev, Y. G.; Bruce, P. G. *Electrochimica Acta* **2000**, *45*, 1417-1423.
- (50) Stevens, J. R.; Wieczorek, W.; Raducha, D.; Jeffrey, K. R. *ACS Symposium Series* **1999**, *726*, 51-70.
- (51) Rolison, D. R. In *Stud. Surf. Sci. Catal.*; Jansen, J. C., Stöcker, M., Karge, M., Weitkamp, J., Eds.; Elsevier: Amsterdam, **1994**; Vol. 85.
- (52) Rolison, D. R. *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 867-878.
- (53) Rolison, D. R.; Bessel, C. A. *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33*, 737-744.
- (54) Domenech, A.; Garcia, H.; Domenech-Carbo, M. T.; Galletero, M. S. *Anal. Chem.* **2002**, *74*, 562-569.
- (55) Domenech, A.; Formentin, P.; Garcia, H.; Sabater, M. J. *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 574-582.
- (56) Briot, E.; Bedioui, F.; Balkus, K. J., Jr. *J. Electroanal. Chem.* **1998**, *454*, 83-89.
- (57) Rong, D.; Hong, H. G.; Kim, Y. I.; Krueger, J. S.; Mayer, J. E.; Mallouk, T. E. *Coord. Chem. Rev.* **1990**, *97*, 237-48.

- (58) Edwards, P. P.; Anderson, P. A.; Thomas, J. M. *Acc. Chem. Res.* **1996**, *29*, 23-29.
- (59) Wernette, D. P.; Ichimura, A. S.; Urbin, S. A.; Dye, J. L. *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 1441-1448.
- (60) Li, Z.; Yang, J.; Hou, J. G.; Zhu, Q. *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 1592-1596.
- (61) Baehtz, C.; Fuess, H. *Host-Guest-Systems based on Nanoporous Crystals* **2003**, 306-323.
- (62) Hashimoto, S. *J. Photochem. Photobiol.* **2003**, *4*, 19-49.
- (63) Marlow, F. *Molecular Crystals and Liquid Crystals Science and Technology* **2000**, *341*, 289-294.
- (64) Yamashita, H.; Anpo, M. *Photofunctional Zeolites* **2000**, 99-127.
- (65) Bruhwiler, D.; Calzaferri, G. *Micropor. Mesopor. Mater.* **2004**, *72*, 1-23.

CAPÍTULO IV

Electroquimioluminiscencia de poli(p-fenilenvinileno) encapsulado en zeolitas.

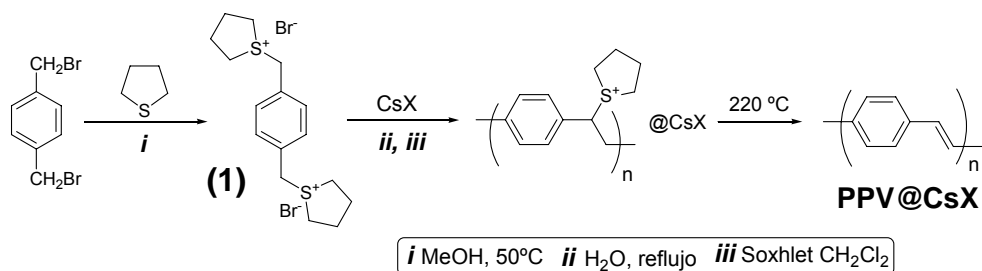
IV.1 Introducción.

La observación de la electroluminiscencia de capas de poli(p-fenilenvinileno) de espesor nanométrico (PPV) por Friend y colaboradores ha constituido un hito en nanotecnología¹. A partir de este trabajo ha habido un interés continuo en intentar mejorar el rendimiento y la durabilidad de los dispositivos orgánicos emisores de luz (OLEDs; Organic Light Emitting Diodes) basados en PPV. Dos de las más importantes limitaciones del PPV son su pobre estabilidad en presencia de oxígeno atmosférico que provoca la degradación del polímero en condiciones de operación y la dificultad en su procesabilidad.

Las zeolitas han sido ampliamente empleadas como matrices microporosas donde se lleva a cabo la incorporación de moléculas orgánicas²⁻⁵. Una de las consecuencias más generales resultante de la incorporación de un huésped orgánico dentro de los microporos de la zeolita es un aumento de la estabilidad y persistencia de las moléculas orgánicas⁶. Este aumento de la estabilidad es particularmente notable en aquellos casos en los que el tamaño del huésped orgánico es similar al de los poros de la zeolita, manteniéndose ajustado éste entre sus paredes. La estabilización surge frecuentemente debido a que el ataque sobre la molécula orgánica por parte del oxígeno, agua u otros agentes externos se encuentra impedido por motivos estéricos. Además, otro efecto general en muchos sistemas de zeolitas huésped-anfitrión es un aumento en la eficiencia de la emisión por

parte del huésped encapsulado debido al hecho de que los mecanismos de desactivación de los estados excitados no radiactivos están desfavorecidos comparado con los procesos de desactivación emisivos como consecuencia de la inmovilización del huésped⁶. Ambos efectos, estabilización del huésped e incremento de la emisión pueden tener un papel positivo para el desarrollo de OLEDs.

Entre los huéspedes orgánicos que han sido encapsulados en el interior de zeolitas hay numerosos trabajos que describen la preparación de polímeros orgánicos ocluidos en los poros de las zeolitas, incluyendo poliacetileno, polianilinas, polipirroles y politiofenos^{7,8}. Recientemente, nuestro grupo de investigación ha publicado la preparación de PPV encapsulado en faujasitas básicas⁹. Los pasos clave en la preparación de PPV encapsulado en el interior de zeolita son i) el intercambio iónico que permite la incorporación del monómero bis-tetrahidrotiofeno (**1**), ii) la polimerización térmica de **1** catalizada por los puntos básicos de las faujasitas y iii) la eliminación del tetrahidrotiofenilo permitiendo la formación de unidades vinileno. El Esquema IV.1 muestra la ruta que ha sido descrita para la preparación de PPV encapsulado en zeolita.



Esquema IV.1 Proceso de preparación de PPV encapsulado en zeolita.

Una aplicación del PPV encapsulado en zeolita podría ser el desarrollo de celdas OLEDs. El interés de este objetivo es que no existen precedentes en la construcción de una celda OLED empleando como material activo sistemas supramoleculares basados en zeolitas. En este trabajo mostramos tanto la preparación de un tipo de celdas electroluminiscentes basadas en zeolitas como la influencia de la presencia de dopantes inyectores de huecos y/o electrones en el interior de las partículas de zeolita sobre la eficiencia de la electroluminiscencia proveniente del huésped encapsulado.

IV.2 Preparación de las muestras.

Siguiendo con el procedimiento indicado en el Esquema IV.1 se prepararon dos materiales diferentes partiendo de las zeolitas básicas KX ó CsX. Los datos analíticos y espectroscópicos del PPV encapsulado en el interior de las zeolitas KX ó CsX (PPV@KX y PPV@CsX) muestran que ambos sólidos contienen alrededor del 3.5% en peso de polímero de PPV y que la síntesis de este polímero ha resultado exitosa. Es particularmente relevante que en el RMN ^{13}C en estado sólido sólo se observaron carbonos sp^2 como picos anchos centrados a 128 ppm, mientras que las señales de los carbonos alifáticos del tetrahidrotiofeno, normalmente presentes a 64 y 39 ppm, no aparecen. La Figura IV.1 presenta unos espectros de RMN ^{13}C representativos de las muestras estudiadas. La espectroscopía óptica e IR de las muestras PPV@KX y PPV@CsX coinciden también con el espectro de películas delgadas del auténtico PPV⁹. Además, el análisis químico mostró

que el contenido en sulfuro de nuestras muestras de PPV está por debajo de 0.1%, lo que está de acuerdo con la eliminación del grupo tetrahidrotiofeno.

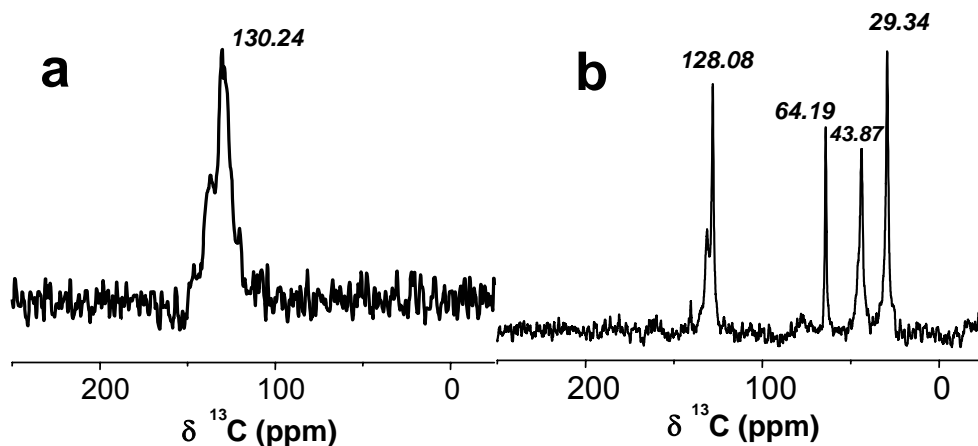
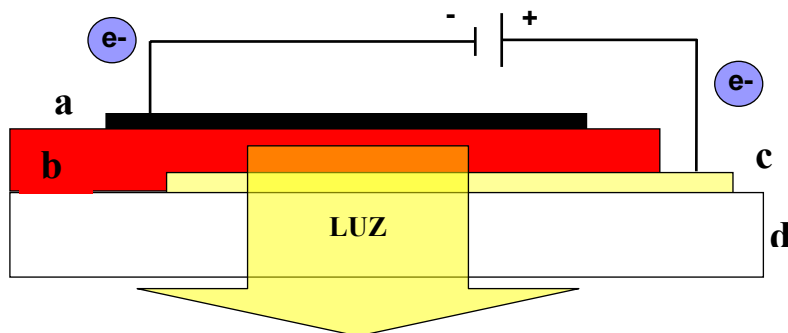


Figura IV.1 RMN ^{13}C en estado sólido de: a) PPV@CsX; b) Precursor polimérico (tetrahidrotiofeno) de PPV encapsulado en el interior de la zeolita CsX.

IV.3 Electroluminiscencia a partir de películas delgadas de PPV@zeolita.

Las celdas electroluminiscentes conteniendo como capa activa PPV encapsulado en el interior de zeolita fueron construidas empleando un ánodo conductor transparente de óxido de indio y estaño (ITO) y aluminio como cátodo. El Esquema IV.2 muestra las partes de la celda empleada para medir la actividad electroluminiscente del PPV encapsulado en la zeolita.



Esquema IV.2 Partes de una celda electroluminiscente basada en PPV@CsX: a) Aluminio; b) PPV@CsX; c) ITO; d) Cristal.

Las celdas preparadas disponiendo una capa delgada ($50\ \mu\text{m}$) de las zeolitas conteniendo PPV fueron sometidas a voltaje constante de corriente directa (entre 8-10 V) sin que se llegara a observar electroluminiscencia. Al contrario que en el caso del PPV encapsulado en el interior de zeolita sin electrolito, se observó electroluminiscencia cuando a la capa fina de zeolita se le añadía Praestol [un copolímero de poli(acrilato-acrilamida)] como polielectrolito sólido para promover la migración de carga (Figura IV.2). La intensidad de la emisión dependió del voltaje aplicado a la celda, siendo el voltaje óptimo para la máxima emisión igual a 5 V. Ambas muestras PPV@KX y PPV@CsX exhibieron electroquimioluminiscencia, aunque la intensidad de PPV@CsX fue 1.5 veces superior que la de PPV@KX. Este último hecho puede ser debido a una combinación de diferentes factores, pero una posible explicación es el papel de los iones metálicos alcalinos (tanto Cs^+ como K^+) que afectan a la migración de carga a través de los microporos de la zeolita. Como se ha comentado en el capítulo II la naturaleza del catión de intercambio influye notablemente en la

conductividad eléctrica de la capa delgada de zeolita. En particular, la zeolita CsY presenta un voltaje de rotura (V_{rot}) a 3.89 V, notablemente inferior al que posee la zeolita KY a 5.06 V. Es de suponer que las zeolitas CsX y KX presentan un comportamiento análogo al de las zeolitas CsY y KY.

La emisión electroquimioluminiscente coincide con la fotoluminiscencia del PPV encapsulado en la zeolita con la diferencia de que la primera carece de la estructura fina característica de la fotoluminiscencia. La Figura IV.2 muestra una comparación entre la emisión electroquimioluminiscente y fotoluminiscente.

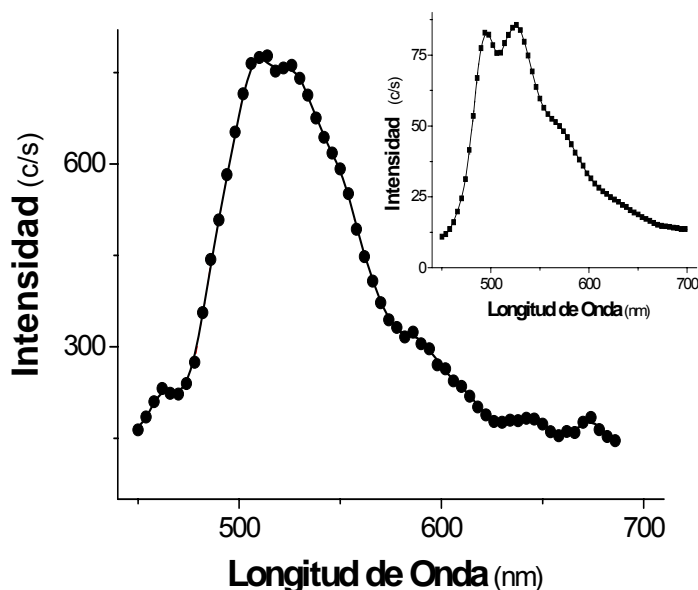


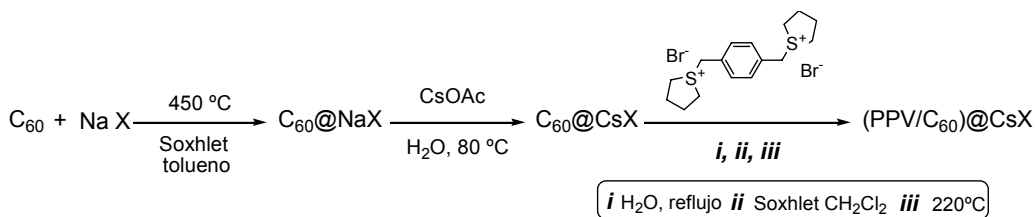
Figura IV.2 Intensidad de luz emitida frente a longitud de onda para una celda electroluminiscente de PPV@CsX operando a 5 V de voltaje constante. Recuadro: Espectro de fotoluminiscencia de PPV@CsX (λ_{ex} 370 nm).

IV.4 Influencia de la coincorporación de agentes transportadores en la eficiencia de la electroquimioluminiscencia.

En las celdas OLEDs es sabido que la presencia de capas inyectoras de huecos o electrones juega un papel crucial en la eficiencia de la celda¹⁰. En nuestro caso, el hecho de que el PPV esté encapsulado en los poros internos de la zeolita hace que la presencia de esas capas depositadas sobre la película de zeolita sea ineficiente. Así, no se observó influencia en la electroquimioluminiscencia cuando el cátodo de aluminio fue recubierto por una fina capa de poli-2,5-[3,4-(etilendioxi)tiofeno] (PEDOT) como capa inyectora de huecos. Este hecho puede ser debido a la ausencia de contacto entre las películas de PEDOT y PPV encapsulado en zeolita.

Para incrementar la eficiencia de la luz emitida por el OLED basado en zeolita y conseguir el contacto íntimo entre el PPV ocluido y los dopantes inyectoras de huecos o electrones, se prepararon tres muestras de PPV@CsX conteniendo co-adsorbido dentro de los poros de la zeolita: a) PEDOT como dopante inyector de huecos¹⁰; b) C₆₀ como dopante inyector de electrones¹¹ ó c) ambos simultáneamente.

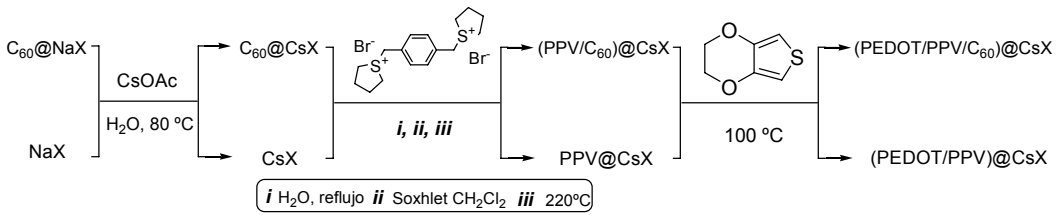
La co-adsorción de C₆₀ se llevó a cabo de una forma simple por tratamiento térmico de una mezcla mecánica de C₆₀ y NaX a temperaturas superiores a 450 °C. A continuación se procedió al intercambio iónico de Na⁺ por iones Cs⁺ con anterioridad a la síntesis de PPV mediante el proceso usual descrito en el Esquema IV.1. Dichas muestras contienen aproximadamente 1 C₆₀ por cada 10 supercajas. La localización interna del C₆₀ dentro de los poros ha sido demostrada anteriormente¹². El Esquema IV.3 muestra el proceso de preparación actual de (PPV/C₆₀)@CsX.



Esquema IV.3 Preparación de PPV@CsX dopado con C₆₀.

Por otro lado, la preparación de PEDOT incorporado en el interior de zeolitas ha sido recientemente descrita por nuestro grupo mediante la adsorción de 3,4-etilendioxitiofeno en zeolita dopada con hierro¹³. La formación del correspondiente polímero de PEDOT encapsulado se evidencia visualmente por la aparición de color verde.

Siguiendo un procedimiento análogo, partiendo de PPV encapsulado en el interior de CsX y tras impregnación con FeCl₃, el polímero de PEDOT se formó dentro de la zeolita dando lugar a (PEDOT/PPV)@CsX (Esquema IV.4). Finalmente, se preparó una muestra conteniendo simultáneamente PPV como componente emisor de luz y C₆₀ y PEDOT como dopantes, incorporando primero C₆₀ a 450 °C, formando entonces PPV a 220 °C y finalmente formando PEDOT a 100 °C. El Esquema IV.4 describe la preparación de estas muestras de (PEDOT/PPV/C₆₀)@CsX y (PEDOT/PPV)@CsX.



Esquema IV.4 Preparación de las muestras de PPV@CsX y (PPV/C₆₀)@CsX dopadas con PEDOT.

Las medidas de electroquimioluminiscencia de la serie de muestras conteniendo PPV encapsulado en zeolita y uno o dos dopantes revela que, al contrario que en el caso de la deposición externa de una capa de PEDOT sobre los electrodos que carecía de influencia, dopantes co-adsorbidos pueden desempeñar el papel esperado cuando son incorporados en el interior de los poros de las zeolitas. La Figura IV.3 muestra una comparación de la eficiencia de emisión relativa de estas muestras de zeolitas conteniendo uno o dos componentes además del PPV.

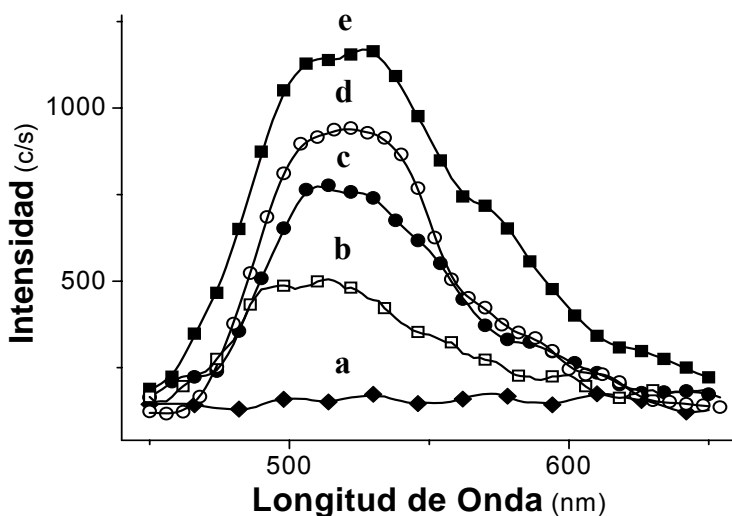


Figura IV.3 Intensidad de luz emitida frente a longitud de onda para a) PPV@CsX a 0 V; b) PPV@CsX a 5 V; c) (PPV/C₆₀)@CsX a 5 V; d) (PPV/PEDOT)@CsX a 5 V; e) (PEDOT/PPV/C₆₀)@CsX a 5V.

Como muestra la Figura IV.3 la eficiencia electroquimioluminiscente aumentó tras la incorporación de C₆₀ ó PEDOT. La muestra conteniendo simultáneamente los tres componentes (PEDOT/PPV/C₆₀)@CsX dio los mejores resultados con un aumento de la eficiencia global 6 veces superior con respecto al PPV@CsX. La luminancia estimada para la celda de (PEDOT/PPV/C₆₀)@CsX empleando un radiómetro calibrado fue de alrededor de 1 cdxm².

IV.5 Conclusión.

A la vista de los resultados obtenidos se puede concluir que es posible fabricar una celda electroquimioluminiscente basada en PPV

encapsulado en zeolita. Las condiciones de operación óptimas son 5 V de corriente constante empleando Praestol como electrolito sólido. La eficiencia electroluminiscente depende del catión de balance de carga, siendo más elevada para Cs^+ que para K^+ . Mediante la co-adsorción de dopantes inyectores de huecos y electrones, se incrementa la eficiencia de la celda. Dadas las ventajas en procesabilidad y estabilidad de los polvos de zeolita, se puede anticipar que sería posible desarrollar celdas electroluminiscentes basadas en otras zeolitas que presenten prestaciones similares o mejoradas respecto a las de celdas constituidas exclusivamente por una capa de PPV.

IV.6 Referencias bibliográficas.

- (1) Burroughes, J. H.; Bradley, D. D. C.; Brown, A. R.; Marks, R. N.; Mackay, K.; Friend, R. H.; Burns, P. L.; Holmes, A. B. *Nature* **1990**, *347*, 539-541.
- (2) Dutta, P. K. *J. Incl. Phenom. Mol. Recogn. Chem.* **1995**, *21*, 215-237.
- (3) Caro, J.; Marlow, F.; Wuebbenhorst, M. *Adv. Mater.* **1994**, *6*, 413-416.
- (4) Calzaferri, G. *Chimia* **1998**, *52*, 525-532.
- (5) Schulz-Ekloff, G.; Wohrle, D.; van Duffel, B.; Schoonheydt, R. A. *Micropor. Mesopor. Mater.* **2002**, *51*, 91-138.
- (6) Garcia, H.; Roth, H. D. *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 3947-4007.
- (7) Cardin, D. J. *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 553-563.
- (8) Bein, T. *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1996**, *102*, 295-322.
- (9) Alvaro, M.; Corma, A.; Ferrer, B.; Galletero, M. S.; Garcia, H.; Peris, E. *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 2142-2147.

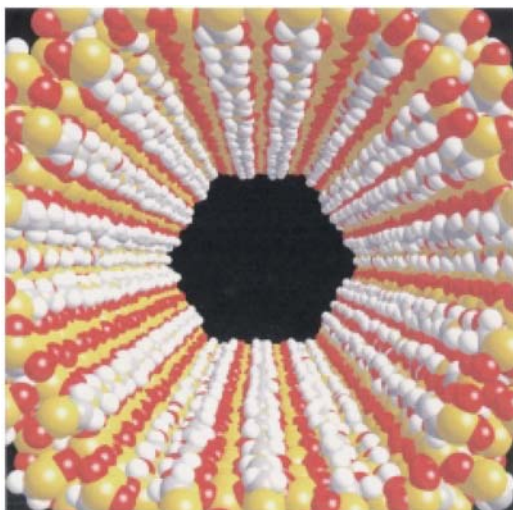
- (10) Yang, C.-M.; Weidenthaler, C.; Spliethoff, B.; Mayanna, M.; Schueth, F. *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 355-358.
- (11) Williams, C.; Lee, S.; Ferraris, J.; Zakhidov, A. A. *Journal of Luminescence* **2004**, *110*, 396-406.
- (12) Sastre, G.; Cano, M. L.; Corma, A.; Garcia, H.; Nicolopoulos, S.; Gonzalez-Calbet, J. M.; Vallet-Regi, M. *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 10184-10190.
- (13) Fornés, V.; Garcia, H.; Gomez-Garcia, C. J.; Peris, E. *Chem. Phys. Lett.* **2005**, *415*, 271-273.

CAPÍTULO V

Electroluminiscencia de una organosílice periódica mesoporosa conteniendo unidades de 9,10-diarilantraceno.

V.1 Introducción.

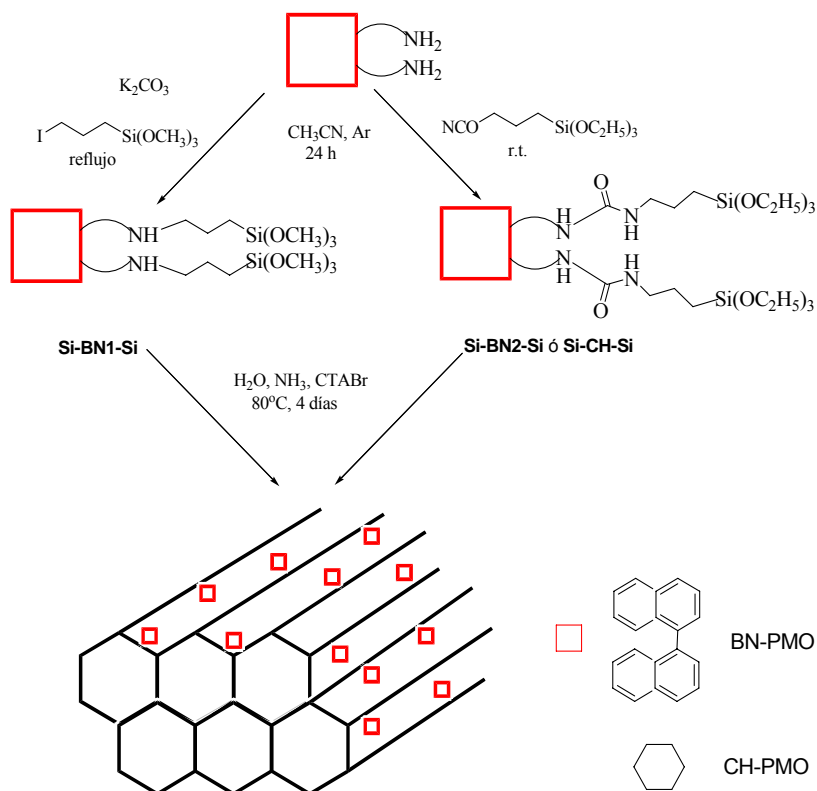
Las organosílices periódicas mesoporosas (PMO) son materiales híbridos estructurados en los cuales la componente inorgánica impone una periodicidad estricta y regular mientras que el componente orgánico le confiere la funcionalidad deseada¹⁻⁴. El concepto de PMO fue demostrado por primera vez empleando precursores organosilanos muy simples conteniendo puentes metileno, etileno o fenileno (Esquema V.1). En estos casos sencillos ha sido posible sintetizar materiales PMO con estructura MCM-41 empleando exclusivamente organodisilano como única fuente de átomos de silicio¹⁻⁴.



Esquema V.1 Estructura del organosilano constituido por grupos etilendisilano.

Sin embargo, cuando se espera que el PMO tenga una actividad o respuesta específica, es evidente que se requiere el empleo de componentes orgánicos más elaborados. Para la síntesis de PMOs con estructuras orgánicas complejas es necesaria la adición de una cierta cantidad de tetraetil ortosilicato (TEOS) el cual, mediante co-condensación con el organodisilano voluminoso, permite la adaptabilidad necesaria de las paredes de sílice para que actúe el efecto plantilla que produce el reactivo cetiltrimetil amonio (CTA) que es el agente director de estructura. Así el TEOS relaja la tensión geométrica que pueda introducir en el sólido el grupo orgánico (Ver Figura I.2). El estado actual en el campo de los materiales organosilíceos sido revisado recientemente⁵. La proporción TEOS/organodisilano es, por tanto, un parámetro importante de la síntesis, existiendo un límite máximo en el contenido de organosilano por encima del cual sólo se forman sólidos amorfos. Se debe tener un cuidado especial a la hora de promover la co-condensación entre TEOS y el organosilano correspondiente durante la etapa de síntesis del material, a fin de evitar la separación de fase entre los precursores orgánicos e inorgánicos.

Siguiendo esta estrategia, nuestro grupo ha venido preparando recientemente materiales PMO que exhiban quiralidad (ChiMOs)^{6,7}, actividad como catalizadores heterogéneos^{6,8}, propiedades fotocromáticas⁹ y termotrópicas¹⁰ (Esquema V.2). Muy a menudo los PMOs son materiales con óptimas prestaciones ya que combinan una elevada porosidad de la estructura inorgánica con una disposición regular de las especies orgánicas activas distribuidas uniformemente dentro de los canales.



Esquema V.2 Proceso de preparación de materiales PMO lo cuales presentan quiralidad en su estructura (ChiMOs).

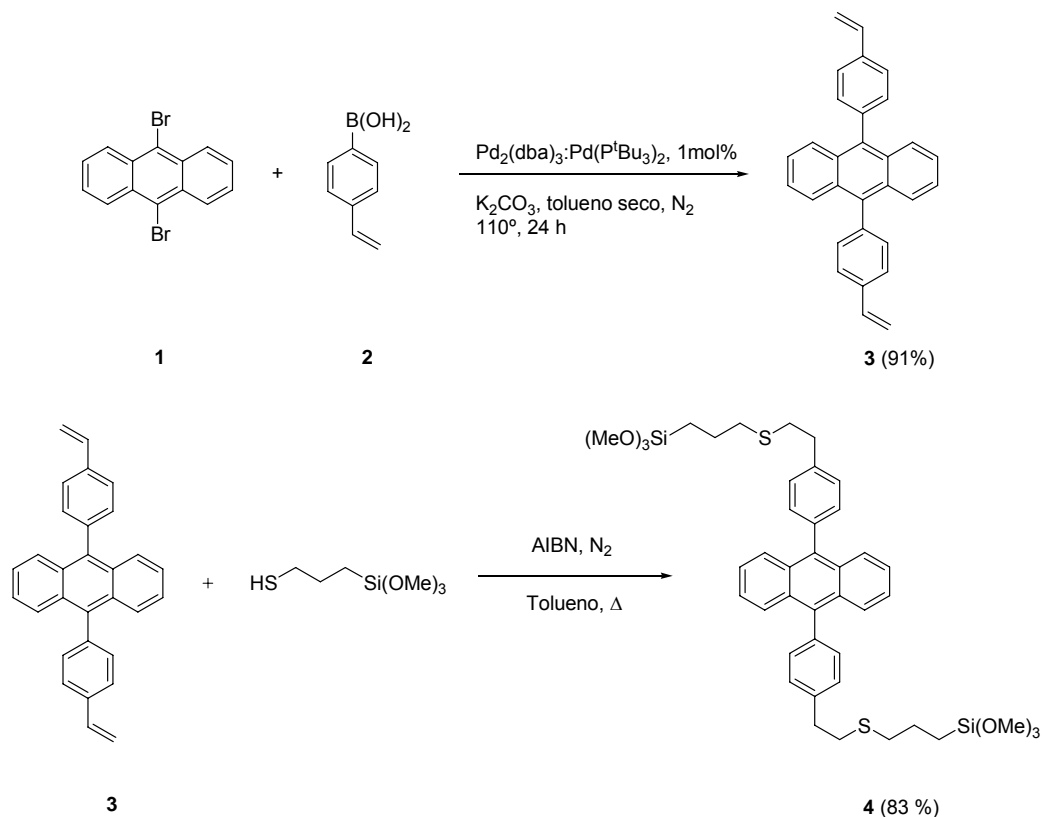
Continuando con el desarrollo de aplicaciones para los PMOs, presentamos en este capítulo la fabricación de un diodo orgánico emisor de luz (OLEDs) en el cual la capa activa es un material de PMO. Concretamente hemos preparado un material de PMO que contiene unidades de 9,10-diarilantraceno altamente fotoluminiscentes, por lo que podría ser usado en la fabricación de celdas electroluminiscentes que emitan en el azul. Hasta ahora no existe precedente sobre este tipo de aplicación en materiales organosilicium híbridos mesoestructurados tipo PMO, aunque desde la

aparición de los primeros trabajos de síntesis de PMOs, éstos han sido considerados siempre como materiales muy prometedores en aplicaciones tecnológicas^{11,12}.

V.2 Preparación de materiales PMO conteniendo unidades de 9,10-diarilantraceno.

V.2.1 Síntesis de los materiales.

El organodisilano precursor fue obtenido partiendo de 9,10-dibromoantraceno (**1**) que fue acoplado con ácido 4-vinilfenil borónico (**2**) a través de una reacción de Suzuki-Miyaura empleando una mezcla de dos complejos de Pd (0) como catalizadores^{13,14}. El 9,10-bis[p-estiril]antraceno (**3**) resultante se hizo reaccionar con 3-mercaptopropiltrimetoxisilano empleando AIBN como iniciador radical bajo atmósfera inerte. El Esquema V.3 muestra el proceso de síntesis seguido para obtener el organodisilano **4**. Ambos derivados de 9,10-diarilantraceno **3** y **4** fueron caracterizados por análisis químico, UV-Vis, IR y espectroscopía de resonancia magnética nuclear de ¹H y ¹³C. Todos los datos analíticos y experimentales obtenidos coinciden con las estructuras propuestas. Para confirmar la transformación de **3** en **4** resulta particularmente importante remarcar la presencia en el ¹H-RMN de un sistema vinílico ABM en el compuesto **3** que desaparece tras la adición del mercaptosilano. El organodisilano **4** presenta las señales de dos grupos metilenos diferentes próximos al sulfuro y otro junto a los átomos de sílice apareciendo a 2.9, 2.6 y 0.8 ppm respectivamente.



Esquema V.3 Síntesis del organodisilano 4.

El compuesto **4** combinado con TEOS fue empleado como fuente de silicio para preparar dos PMOs diferentes con estructuras MCM-41 y SBA-15 ($\text{ANT} \propto \text{MCM-41}$, $\text{ANT} \propto \text{SBA-15}$) siguiendo los procedimientos descritos en la bibliografía^{2,4,15-18}. Para la preparación de $\text{ANT} \propto \text{MCM-41}$, se empleó CTABr como agente director y el PMO se formó a pH básico^{19,20}. Por otro lado, el $\text{ANT} \propto \text{SBA-15}$ se preparó empleando Pluronic P123 como agente director de estructura y llevando a cabo la condensación a pH ácido^{15,18}. En ambos casos la fuente de átomos de silicio fue una mezcla de

TEOS y silano **4** en una proporción molar de 95:5 que corresponde a una proporción en peso de 83:17. La muestra se mantuvo a temperatura ambiente durante varias horas para favorecer la condensación lenta entre los silanos. Proporciones mayores del precursor **4** en el gel de síntesis sólo dieron lugar a un sólido amorfo.

Como muestras de control se prepararon otros dos sólidos. En uno de ellos el TEOS y el compuesto **4** (en una proporción molar de 95:5) fueron co-condensados en medio básico análogamente a ANT ∞ MCM-41 pero en ausencia de CTABr. El objetivo era obtener un material amorfo con la misma composición de ANT ∞ MCM-41 pero en ausencia de su estructura periódica mesoporosa. También como material control, el compuesto **4** fue unido covalentemente a un SBA-15 formado previamente (ANT ∞ SBA-15 injertado). En este SBA-15 injertado, las dos propiedades clave de los PMOs como son la estructura mesoporosa periódica y el anclaje covalente del compuesto **4** en las paredes mediante la reacción con los grupos silanol, fueron llevadas a cabo independientemente en etapas separadas. La estructura periódica pura de silicio del SBA-15 fue sintetizada de acuerdo con el procedimiento descrito en la bibliografía^{15,18} en ausencia del disilano **4**, llevando a cabo tras la síntesis la incorporación del derivado de antraceno mediante la condensación de silanoles de una suspensión en tolueno a reflujo²¹⁻²⁴. Por consiguiente, ANT ∞ SBA-15 injertado contiene una estructura de canales mesoporosa similar a la del SBA-15, estrictamente periódica y formada únicamente por sílice, a la cual hemos anclado covalentemente el disilano **4** mediante un proceso posterior a la síntesis. Este procedimiento en etapas consecutivas permite también la posibilidad de aumentar la carga de **4** en el sólido. Las diferencias esperadas entre

| Muestra | Gel TEOS/4 Relación molar | Surfactante | Análisis de combustión | | | Área superficial BET (m ² x g ⁻¹) | Distribución de poro (Å) |
|-----------------------------------|------------------------------------|-------------------------------|------------------------|--------|------------------|---|--------------------------------|
| | | | C (p%) | S (p%) | C/S ^a | | |
| ANT \propto MCM-41 | 95:5 | CTA | 12.13 | 1.41 | 8.60 | 612 | 29 |
| ANT \propto SBA-15 | 94.5:5.5 | Pluronic | 14.83 | 0.18 | 82.38 | 582 | 43 |
| ANT \propto SBA-15 injertado | ∞ | Pluronic | 14.78 | 1.52 | 9.72 | 603 | 42 |
| ANT \propto SiO ₂ | 95:5 | Sin surfactante. Amorfo | 13.75 | 1.37 | 9.54 | 128 | - |

^a Proporción atómica.

Tabla V.1 Nomenclatura, composición del gel, información analítica y de porosidad de los cuatro sólidos objeto de estudio.

Esta lista de sólidos fue diseñada para tratar específicamente la influencia de la separación de fase, mesoporosidad y uniformidad en la distribución del componente orgánico en la estructura. El propósito es establecer diferencias entre los materiales a fin de optimizar el material organosilíceo en su uso como componente activo de los diodos emisores de luz. La influencia de la presencia del agente director de estructura (tanto CTA⁺ catiónico como Pluronic no iónico) se determinará por comparación de la eficiencia en la electroluminiscencia de muestras tras la síntesis y después de ser sometidas a extracción sólido-líquido para eliminar el surfactante.

V.2.2 Caracterización de los sólidos conteniendo el derivado de antraceno.

La estructura periódica de 4 \propto MCM-41 y 4 \propto SBA-15 antes y después de eliminar el agente director de estructura se determinó por difracción de

rayos X en polvo y por medidas de porosidad. Los difractogramas de rayos X a ángulos bajos obtenidos para $\text{ANT}\infty\text{MCM-41}$ y $\text{ANT}\infty\text{SBA-15}$ antes y después de la extracción del surfactante muestran que los sólidos presentan la estructura mesoporosa periódica esperada y que esta estructura se mantiene tras la eliminación del agente director de estructura. La Figura V.1 muestra los difractogramas donde puede observarse el pico de difracción del plano 1.0.0 a ángulos 2θ inferiores a 4° .

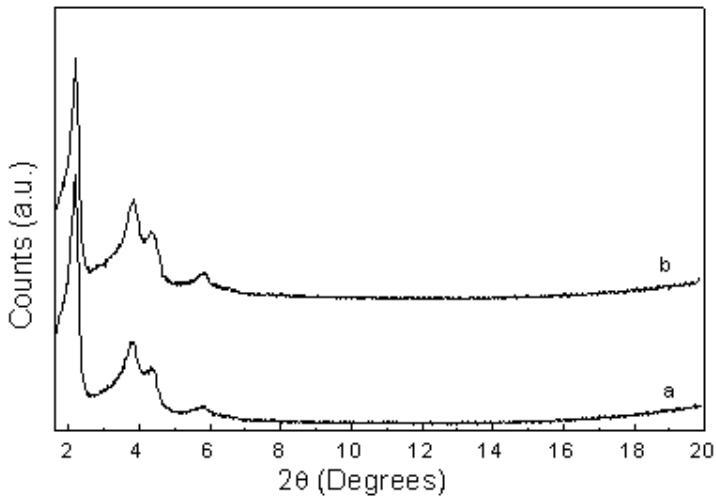


Figura V.1: Difractogramas de rayos X a ángulos bajos obtenidos para $\text{ANT}\infty\text{MCM-41}$ antes (a) y después (b) de la extracción del surfactante.

Imágenes de microscopía electrónica de transmisión de $\text{ANT}\infty\text{SBA-15}$ y $\text{ANT}\infty\text{MCM-41}$ tras la síntesis y después de su extracción muestran la disposición de poro uniforme típica en estos materiales. Medidas de absorción isoterma de gases empleando nitrógeno también corroboran la distribución uniforme de poro en el rango mesoporoso para los materiales $\text{ANT}\infty\text{MCM-41}$ y $\text{ANT}\infty\text{SBA-15}$ extraídos. También observamos que el

área superficial BET de $\text{ANT}\infty\text{MCM-41}$ y $\text{ANT}\infty\text{SBA-15}$ es algo más pequeña de lo esperado. Este hecho puede ser debido a la eliminación incompleta del CTA^+ y Pluronic durante el proceso de extracción sólido-líquido comparado con otros métodos para la eliminación del agente plantilla como la descomposición por calcinación. En nuestro caso, la calcinación no es un proceso viable para la eliminación del agente plantilla puesto que también descompondría las unidades de antraceno. No obstante, observamos que $\text{ANT}\infty\text{SBA-15}$ injertado presenta también un área superficial similar a $\text{ANT}\infty\text{MCM-41}$ y $\text{ANT}\infty\text{SBA-15}$ lo que permite que la comparación de la eficiencia de las muestras no se vea enmascarada por factores como la variación del área superficial. Los valores de porosidad y área superficial de estas muestras están recogidos en la Tabla V.1.

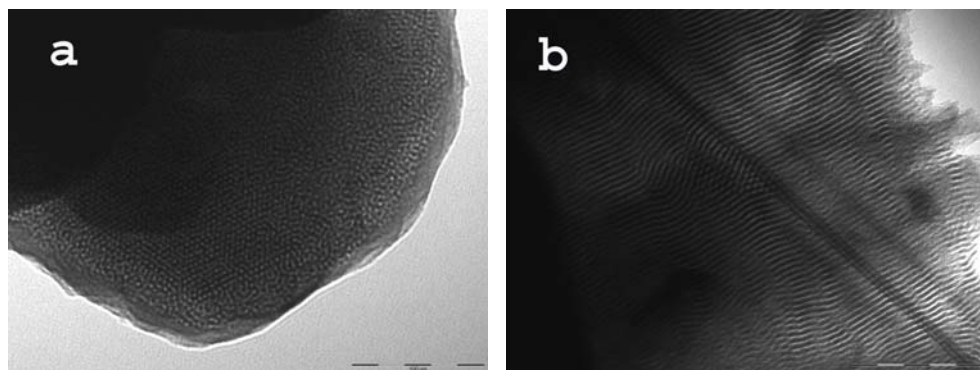


Figura V.2 Imágenes de microscopía electrónica de transmisión de $\text{ANT}\infty\text{MCM-41}$ (a) y $\text{ANT}\infty\text{SBA-15}$ (b) tras la eliminación del surfactante por extracción, mostrando la estructura periódica de los sólidos.

El porcentaje de unidades de diarilantraceno presentes en los sólidos se estimó a partir del contenido de azufre medido por análisis químico de combustión de los materiales tras la eliminación del agente director de estructura por extracción sólido-líquido. Mientras que la proporción atómica carbono/azufre para $\text{ANT} \propto \text{SiO}_2$ y $\text{ANT} \propto \text{MCM-41}$ extraído coincide razonablemente con la esperada para el precursor ANT, en el caso de $\text{ANT} \propto \text{SBA-15}$ hay un gran exceso de carbono (ver Tabla V.1). Como se comentó anteriormente, este contenido en carbono extrañamente elevado se puede atribuir a la presencia de surfactante Pluronic residual retenido en el sólido. Restos de este surfactante podrían permanecer ocluidos en los canales de la SBA-15 durante la extracción sólido-líquido. En la bibliografía encontramos precedentes en los que se describe que la extracción sólido-líquido no conduce a la eliminación completa de surfactante en el material SBA-15, pudiendo ser debido al hecho conocido de que el SBA-15 posee canales cerrados, no abiertos al exterior²⁵⁻²⁸.

La presencia de diarilantraceno en los sólidos antes y después de la eliminación del surfactante puede ser convincentemente demostrada por espectroscopía óptica e IR. La Figura V.3 muestra el espectro de reflectancia difusa UV-Vis de algunas de las muestras preparadas en las que se observó claramente la estructura vibracional característica del antraceno y derivados entre 250 y 400 nm. Es importante comentar que para la mayoría de las muestras, la línea base entre 400 y 700 nm está encima de cero. Este hecho es debido probablemente a un artefacto experimental que deriva de la intensa emisión de los sólidos y del hecho de que la esfera integradora empleada para medir el espectro de reflectancia difusa UV-Vis detecta no

sólo la luz reflejada por la superficie sino también la luz emitida por el sólido fluorescente²⁹⁻³².

En espectroscopía IR (Figura V.4) las bandas de vibración de tensión correspondientes a las unidades de antraceno aparecen en la región aromática entre 1600 y 1400 cm^{-1} . El enlace covalente entre el compuesto **4** y la estructura de sílice fue confirmado por RMN ^{29}Si en estado sólido en el cual no se detectó ningún pico correspondiente a átomos de silicio unidos a grupos trimetoxi o trihidroxi los cuales está descrito que aparecen en torno a -40 ppm. En el espectro de RMN de ^{29}Si , además de los átomos de silicio Q^3 y Q^4 presentes en los materiales mesoporosos de sílice, observamos una señal débil adicional a 85 ppm (Figura V.5) correspondiente a los átomos de silicio tripodal del compuesto **4** (T^3).

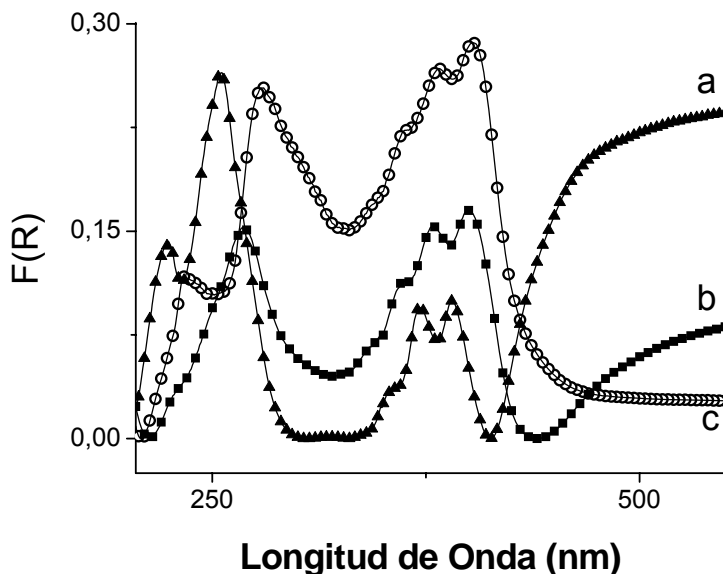


Figura V.3 Espectro de reflectancia difusa UV-Vis de a) $\text{ANT}_\infty\text{SBA-15}$ de síntesis, b) $\text{ANT}_\infty\text{MCM-41}$ de síntesis y c) $\text{ANT}_\infty\text{SiO}_2$.

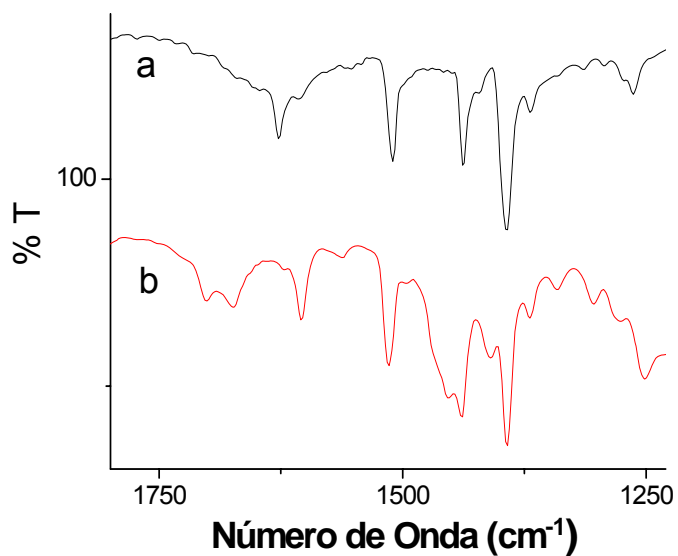


Figura V.4 Expansión del espectro FT-IR del compuesto **4** (a) y $\text{ANT}\infty\text{SBA-15}$ (b).

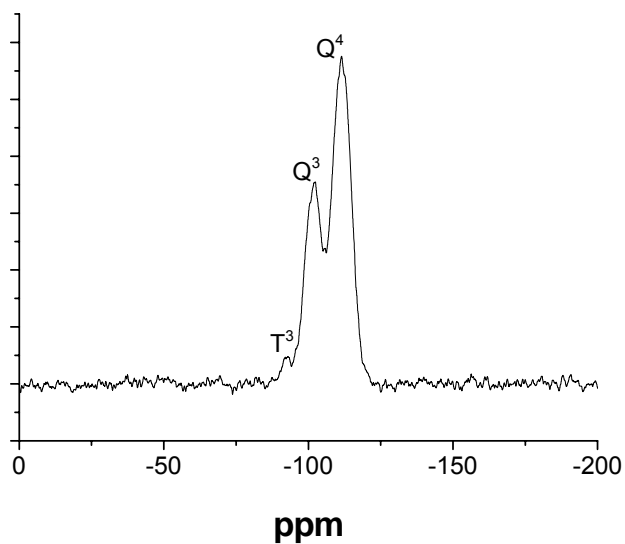


Figura V.5 RMN ^{29}Si en estado sólido de $\text{ANT}\infty\text{MCM-41}$ tras la eliminación del surfactante por extracción sólido-líquido.

V.3 Medidas físicas de las muestras de materiales conteniendo unidades de diarilantraceno.

V.3.1 Medidas de fotoluminiscencia.

El objetivo de este capítulo es estudiar las propiedades de emisión electroluminiscente de los materiales preparados. A tal fin y como paso previo se determinó la fluorescencia de las muestras. Como era de esperar en base al comportamiento fotofísico de los derivados de antraceno, todas las muestras que contenían el compuesto **4** fueron fuertemente fotoluminiscentes cuando se excitan a 370 nm (Figura V.6). La emisión corresponde a una imagen especular de la absorción aunque careciendo de la mayor parte de la estructura fina vibracional. El espectro de excitación correspondiente coincide con el espectro del estado fundamental. Se observaron cambios significativos en la longitud de onda de emisión dependiendo de la presencia o ausencia del agente director de estructura. Estos desplazamientos en los espectros de fotoluminiscencia deben reflejar variaciones en la polaridad de las unidades de 9,10-diarilantraceno. Aunque no se han llevado a cabo más estudios fotofísicos, cabe suponer que además del desplazamiento en la longitud de onda de emisión, otras propiedades fotoquímicas del 9,10-difenilantraceno en solución sufran igualmente una modificación importante cuando este cromóforo se encuentre incorporado en un PMO.

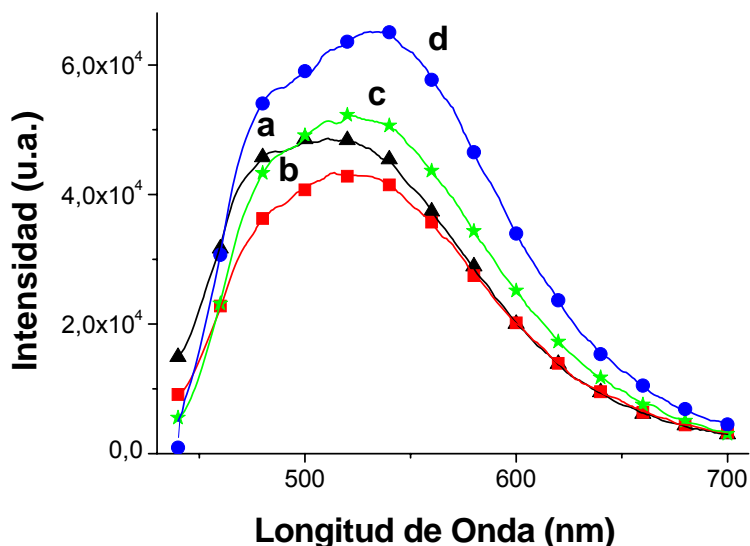


Figura V.6 Espectro de fotoluminiscencia (λ_{ex} 370 nm) de a) $\text{ANT}\infty\text{SBA-15}$ sin extracción del surfactante; b) $\text{ANT}\infty\text{SBA-15}$ tras la extracción del surfactante; c) $\text{ANT}\infty\text{MCM-41}$ sin extracción del surfactante; d) $\text{ANT}\infty\text{MCM-41}$ tras la extracción del surfactante.

V.3.2 Propiedades electroluminiscentes de los materiales sintetizados.

Las celdas electroluminiscentes de sólidos híbridos organosilíceos conteniendo precursor **4** fueron preparadas depositando una película fina del sólido de muestra (30 μm) a partir de una suspensión acuosa sobre un electrodo conductor transparente de óxido de indio y estaño (ITO). La figura V.7 muestra una imagen de microscopía óptica de la película de $\text{ANT}\infty\text{MCM-41}$ empleada en la preparación de celdas electroluminiscentes. Imágenes de microscopía óptica por fluorescencia muestran también una distribución uniforme del luminóforo antraceno a lo largo de la película y la

ausencia de grandes agujeros y roturas. Como electrodo se usó también una lámina de aluminio pulido. Antes de realizar las medidas de electroluminiscencia las películas que contenían el precursor **4** fueron humedecidas con unos cuantos microlitros de una mezcla 1:1 polietilenglicol:agua. El polietilenglicol aumenta la conectividad eléctrica entre las partículas sólidas. La adición de etilenglicol oligomérico ha sido descrita en la bibliografía como un procedimiento común de incrementar la conductividad iónica en silicatos sólidos³³.

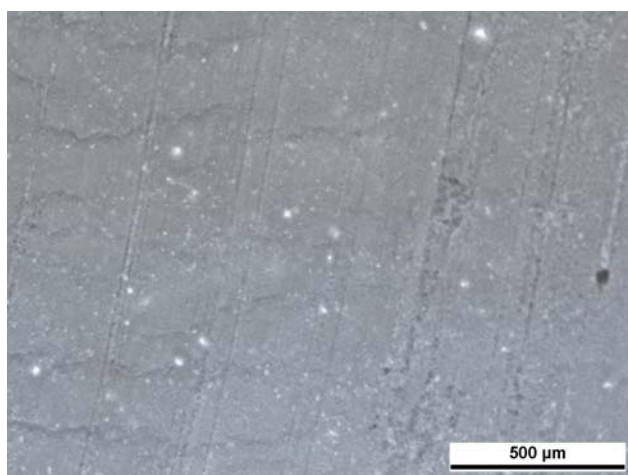


Figura V.7 Imagen de microscopía óptica de una película de ANT ∞ MCM-41 con agente director de estructura, preparadas mediante el proceso de “cuchilla de afeitador”.

Aplicando corriente directa (DC) a voltajes crecientes, existe un voltaje umbral a partir del cual se observó electroluminiscencia en algunos materiales. La intensidad de la emisión depende del voltaje aplicado y del tiempo de operación de la celda. En todos los casos se observó una

disminución de la electroluminiscencia con el tiempo de operación. En general, la intensidad de la electroluminiscencia se reduce un 10% de la intensidad inicial tras 5 min de operación de la celda cuando se aplica un voltaje constante DC de 5 V. Tras este tiempo se alcanzó un régimen de emisión electroluminiscente estacionario cuya intensidad se mantiene constante durante periodos superiores a 12 h de operación.

Conectando y desconectando el voltaje de la celda, una vez se ha alcanzado el régimen estacionario, no aparece el descenso inicial mostrado en las celdas recién preparadas, alcanzándose instantáneamente el nivel de intensidad característico del régimen estacionario constante. Este descenso inicial de la intensidad de emisión está relacionado probablemente con el descenso en el transporte de huecos y electrones a través de la celda debido a la descomposición electrolítica del agua presente en el material en las primeras fases de operación de la celda. Si tras este decaimiento inicial la celda es humedecida nuevamente con electrolito adicional se consigue recuperar considerablemente la emisión electroluminiscente, alcanzando valores similares a los observados en las celdas recién preparadas. De hecho, la función del polietilenglicol consiste en favorecer el transporte de carga interpartícula a través de la película de PMO. Otros polielectrolitos como el poli(acrilato-co-acrilamida-2-hidroxietil acrilato) se comportan de manera similar al polietilenglicol. La espectroscopía de reflectancia difusa UV-Vis demuestra que la caída de emisión electroluminiscente en los primeros minutos de operación de la celda no es debida a la degradación apreciable del 9,10-diarilantraceno ya que el espectro de UV-Vis de este cromóforo permanece inalterado para una celda electroluminiscente que ha operado durante varias horas tras alcanzar el régimen estacionario. En la Figura V.8

se muestra el espectro de electroluminiscencia, medido bajo idénticas condiciones de operación, de alguna de las celdas preparadas.

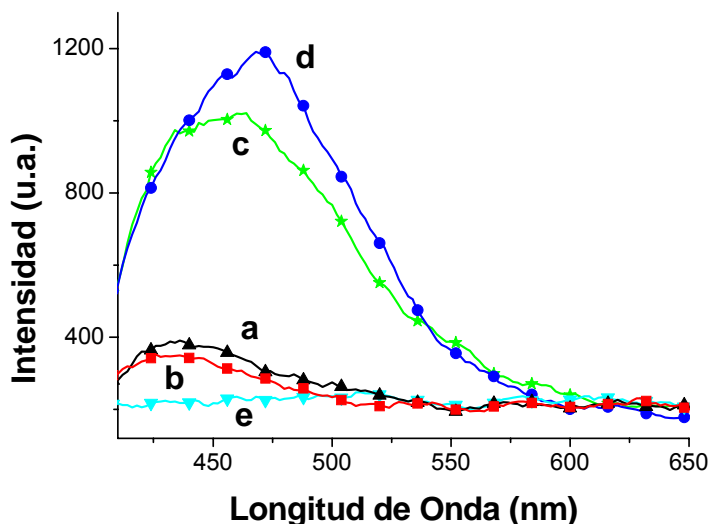


Figura V.8 Espectro de electroluminiscencia, medido bajo la aplicación de un voltaje constante DC de 5 V, de a) $\text{ANT} \propto \text{SBA-15}$ sin extraer el surfactante; b) $\text{ANT} \propto \text{SBA-15}$ tras la extracción del surfactante; c) $\text{ANT} \propto \text{MCM-41}$ sin extraer el surfactante; d) $\text{ANT} \propto \text{MCM-41}$ tras la extracción del surfactante; e) $\text{ANT} \propto \text{SiO}_2$.

Estos espectros de electroluminiscencia son compatibles con la fluorescencia que emite el derivado de 9,10-difenilantraceno, lo que demuestra que este grupo es el responsable de la emisión de luz. Además, los espectros de fotoluminiscencia medidos para los sólidos coinciden bastante bien con la emisión electroluminiscente.

La eficiencia relativa de las celdas de electroluminiscencia depende drásticamente de la naturaleza del material empleado como capa activa,

siendo el $\text{ANT}\infty\text{MCM-41}$ con y sin eliminación del surfactante los materiales más eficientes. La carencia de actividad electroluminiscente de la muestra de $\text{ANT}\infty\text{SiO}_2$ amorfa contrasta con la emisión de luz observada en el resto de materiales porosos y constituye un ejemplo claro de la influencia positiva de la porosidad y periodicidad de la estructura en la respuesta del sólido. De esta manera, la carencia de emisión electroluminiscente por parte del $4\infty\text{SiO}_2$ a pesar de su respuesta fotoluminiscente puede ser fácilmente interpretada asumiendo que el mecanismo de transporte de carga es menos eficiente en $\text{ANT}\infty\text{SiO}_2$ no poroso, donde la mayor parte del componente 4 sería inaccesible y no estaría en posiciones interiores del material.

En el caso de los sólidos de $\text{ANT}\infty\text{SBA-15}$ se observó una situación intermedia entre la ausencia de electroluminiscencia de $\text{ANT}\infty\text{SiO}_2$ y la mayor intensidad presente en los materiales $\text{ANT}\infty\text{MCM-41}$ recién sintetizado y extraído. La mayor actividad de los materiales con estructura tipo MCM-41 frente a los de SBA-15 podría ser debida a una combinación de factores incluyendo: i) la menor carga de difenilantraceno, ii) la diferente naturaleza del agente director de estructura cuando esté presente (neutro o iónico), iii) las diferencias en el área superficial (algo mayor para el MCM-41), iv) la presencia de silanoles, grosor y tamaño de poro (menor para el MCM-41), v) diferencias en la homogeneidad de la película, etc. En conjunto, los resultados mostrados en la Figura V.8 indican la influencia de la porosidad de la matriz de la sílice y de su estructura en la eficiencia electroluminiscente de los sólidos. Por otra parte, no se observaron muchas diferencias entre el $\text{ANT}\infty\text{SBA-15}$ extraído y el $\text{ANT}\infty\text{SBA-15}$ injertado, lo que está de acuerdo con la similitud estructural entre estos dos materiales.

También es notable la influencia de la presencia o ausencia del agente director de estructura en la intensidad y el espectro de electroluminiscencia. Una posibilidad para justificar este hecho es que el estado de cristal líquido y la naturaleza iónica del agente director de estructura en el interior de los canales estén afectando a la polaridad de las unidades emisoras durante las medidas de electroluminiscencia. Por tanto, el espectro de electroluminiscencia del antraceno será diferente si los canales se encuentran vacíos o si por el contrario se hallan llenos de surfactante, observando cambios en la emisión de una manera análoga a la observada en el espectro de fotoluminiscencia. En este contexto, es un fenómeno bien conocido que el espectro de emisión de hidrocarburos policíclicos aromáticos puede ser empleado para determinar la polaridad del medio³⁴⁻³⁶. El material ANT ∞ MCM-41 recién sintetizado muestra mayor emisión en el azul, por lo que podría ser interesante su aplicación en OLEDs con emisión en el azul. Con respecto a la intensidad de emisión, la Figura V.8 muestra que la ausencia de CTABr en los canales y la existencia de canales vacíos aumentan la eficiencia de la emisión en un factor de 1.3. La mayor accesibilidad de **4** a los agentes de transporte de carga es probablemente la responsable de este efecto. Sin embargo, es importante reseñar desde el punto de vista práctico que el material tal y como resulta directamente en la síntesis, sin tratamiento posterior alguno y con los canales llenos de surfactante, da también resultados razonablemente buenos. Celdas de ANT ∞ MCM-41 tras la extracción del surfactante y bajo nuestras condiciones de operación dieron lugar a una luminancia de 0.3 cd x m² y una eficiencia eléctrica de 4 lumens x W⁻¹.

V.4 Conclusión.

Los resultados presentados muestran que es posible preparar OLEDs basados en organosílices mesoporosas híbridas periódicas por lo que este tipo de materiales podría tener aplicaciones comerciales en este campo. Particularmente apropiado para este propósito sería usar procesos de síntesis que den lugar a organosílices mesoporosas periódicas con estructura tipo MCM-41. Un hecho a destacar es la notable diferencia observada en la eficiencia de las celdas de $\text{ANT} \propto \text{MCM-41}$ con respecto a materiales de organosílice amorfa, la cual se muestra inactiva debido a la carencia de porosidad y periodicidad. Por otra parte, la presencia de un agente director de estructura juega también un papel importante en la emisión puesto que desplaza hacia el azul el espectro de luz emitida, disminuyendo sólo ligeramente la eficiencia de la emisión. Así, el material recién sintetizado presenta un buen equilibrio entre las ventajas económicas del proceso de síntesis y la eficiencia en la preparación de OLEDs.

V.5 Referencias bibliográficas.

- (1) Inagaki, S.; Guan, S.; Ohsuna, T.; Terasaki, O. *Nature* **2002**, *416*, 304.
- (2) Asefa, T.; MacLachlan, M. J.; Grondey, H.; Coombs, N.; Ozin, G. A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 1808-1811.
- (3) Melde, B. J.; Holland, B. T.; Blanford, C. F.; Stein, A. *Chem. Mater.* **1999**, *11*, 3302-3308.
- (4) Asefa, T.; MacLachlan, M. J.; Coombs, N.; Ozin, G. A. *Nature* **1999**, *402*, 867-871.

- (5) Hatton, B.; Landskron, K.; Whitnall, W.; Perovic, D.; Ozin, G. A. *Acc. Chem. Res.* **2005**, *38*, 305-312.
- (6) Baleizao, C.; Gigante, B.; Garcia, H.; Corma, A. *J. Catal.* **2003**, *215*, 199-207.
- (7) Alvaro, M.; Benitez, M.; Das, D.; Ferrer, B.; Garcia, H. *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 2222-2228.
- (8) Corma, A.; Das, D.; Garcia, H.; Leyva, A. *J. Catal.* **2005**, *229*, 322-331.
- (9) Alvaro, M.; Ferrer, B.; Fornes, V.; Garcia, H. *ChemPhysChem* **2003**, *4*, 612-617.
- (10) Alvaro, M.; Ferrer, B.; Garcia, H.; Rey, F. *Chem. Commun.* **2002**, 2012-2013.
- (11) Hatton, B. D.; Landskron, K.; Whitnall, W.; Perovic, D. D.; Ozin, G. A. *Adv. Funct. Mater.* **2005**, *15*, 823-829.
- (12) Jeong, H.-W.; Kwak, C.-H.; Kim, I.; Ha, C.-S.; Seul, S.-D. *Mol. Crystal Liq. Crystal* **2004**, *425*, 173-180.
- (13) Walker, S. D.; Barder, T. E.; Martinelli, J. R.; Buchwald, S. L. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 1871-1876.
- (14) Fu, G. C.; Littke, A. F. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 4176-4211.
- (15) Zhao, D.; Huo, Q.; Feng, J.; Chmelka, B. F.; Stucky, G. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 6024-6036.
- (16) Inagaki, S.; Guan, S.; Ohsuna, T.; Terasaki, O. *Nature* **2002**, *416*, 304-307.
- (17) Inagaki, S.; Guan, S.; Fukushima, Y.; Ohsuna, T.; Terasaki, O. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 9611-9614.

- (18) Zhao, D.; Feng, J.; Huo, Q.; Melosh, N.; Frederickson, G. H.; Chmelka, B. F.; Stucky, G. D. *Science* **1998**, *279*, 548-552.
- (19) Kresge, C. T.; Leonowicz, M. E.; Roth, W. J.; Vartuli, J. C.; Beck, J. S. *Nature* **1992**, *359*, 710-12.
- (20) Beck, J. S.; Vartuli, J. C.; Roth, W. J.; Leonowicz, M. E.; Kresge, C. T.; Schmitt, K. D.; Chu, C. T. W.; Olson, D. H.; Sheppard, E. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10834-43.
- (21) Inagaki, S. *Stud. Surf. Sci. Catal.* **2004**, *148*, 109-132.
- (22) Lebeau, B.; Patarin, J.; Sanchez, C. *Adv. Tech. Mater. Mater. Proc.* **2004**, *6*, 298-307.
- (23) Wight, A. P.; Davis, M. E. *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 3589-3613.
- (24) Stein, A.; Melde, B. J.; Schroden, R. C. *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 1403-1419.
- (25) van Bavel, E.; Cool, P.; Aerts, K.; Vansant, E. F. *J. Por. Mater.* **2005**, *12*, 65-69.
- (26) Che, S.; Lund, K.; Tatsumi, T.; Iijima, S.; Joo, S. H.; Ryoo, R.; Terasaki, O. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 2182-2185.
- (27) Kruk, M.; Jaroniec, M.; Joo, S. H.; Ryoo, R. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 2205-2213.
- (28) Liu, Z.; Terasaki, O.; Ohsuna, T.; Hiraga, K.; Shin, H. J.; Ryoo, R. *ChemPhysChem* **2001**, *2*, 229-231.
- (29) Ferreira, L. F. V.; Branco, T. J. F.; Botelho do Rego, A. M. *ChemPhysChem* **2004**, *5*, 1848-1854.
- (30) Rodriguez, H. B.; Lagorio, M. G.; San Roman, E. *Photochem. Photobiol. Sci.* **2004**, *3*, 674-680.

- (31) Mirenda, M.; Lagorio, M. G.; San Roman, E. *Langmuir* **2004**, *20*, 3690-3697.
- (32) Ferreira, L. F. V.; Freixo, M. R.; Garcia, A. R.; Wilkinson, F. J. *Chem. Soc., Faraday Trans.* **1992**, *88*, 15-22.
- (33) Reddy, M. J.; Chu, P. P. *Solid State Ionics: Trends in the New Millennium, Proceedings of the Asian Conference, 8th, Langkawi, Malaysia, Dec. 15-19, 2002*, 393-400.
- (34) Tucker, S. A.; Griffin, J. M.; Acree, W. E., Jr.; Zander, M.; Mitchell, R. H. *Appl. Spec.* **1994**, *48*, 458-64.
- (35) Waris, R.; Street, K. W., Jr.; Acree, W. E., Jr.; Fetzer, J. C. *Appl. Spec.* **1989**, *43*, 845-50.
- (36) Powell, J. R.; Pandey, S.; Miller, B. J.; Acree, W. E., Jr.; Hansen, P. E.; Fetzer, J. C. *J. Lumin.* **1996**, *69*, 27-34.

CAPÍTULO VI

Celdas electroluminiscentes construidas a base de un derivado “ionofílico” de difenilantraceno.

VI.1 Introducción.

Los líquidos iónicos, particularmente aquellos con estructura del tipo imidazolio, han surgido en los últimos años como disolventes “verdes” comparados con los disolventes orgánicos convencionales¹⁻⁴.

Esto es debido a las propiedades físico-químicas de los líquidos iónicos tales como su nula presión de vapor y su elevada capacidad de disolver compuestos orgánicos. Entre las propiedades de los líquidos iónicos que derivan de la naturaleza química de estos compuestos destacan la elevada conductividad eléctrica y su alta estabilidad electroquímica⁵⁻⁷. Por ello los líquidos iónicos, además de disolventes para catálisis, han encontrado aplicación como componentes para electrolitos de celdas solares y en diodos orgánicos emisores de luz (OLEDs)^{5,8-14}. Así, la nula presión de vapor de los líquidos iónicos y su alta conductividad eléctrica pueden ser empleadas ventajosamente para reemplazar electrolitos acuosos en celdas solares de colorante. En este tipo de dispositivo, la evaporación del disolvente limita el tiempo de operación de la celda¹¹⁻²².

Por otro lado, más relacionado con el tema de la presente tesis doctoral, uno de los problemas de los dispositivos OLEDs es el transporte de carga desde los electrodos externos a través de la capa orgánica. La recombinación de huecos (h^+) y electrones (e^-) en la capa orgánica es la que da lugar a la generación de estados electrónicos excitados que eventualmente son los que originan la emisión de luz²³⁻²⁹. En este contexto,

se ha descrito recientemente que los líquidos iónicos pueden aumentar la eficiencia de los dispositivos OLEDs^{5,7,8,10,13,16}. Este efecto ha sido atribuido a la influencia positiva de los líquidos iónicos, los cuales asisten la migración de carga a través de la capa emisora de luz^{10,16}.

Una estrategia general en catálisis para aumentar la afinidad de un catalizador frente a un disolvente en particular es modificar el catalizador introduciendo sustituyentes en posiciones periféricas, de manera que éstos aumenten la afinidad por el medio³⁰. Por ejemplo, la solubilidad de ligandos orgánicos y complejos metálicos en disolventes perfluorados puede aumentarse varios órdenes de magnitud introduciendo, mediante enlaces covalentes, cadenas alquílicas polifluoradas³¹⁻³⁵. De esta manera, el contenido final de flúor en el catalizador puede llegar a ser suficientemente elevado como para que la solubilidad a temperatura ambiente de estos derivados en disolventes fluorados alcance el valor necesario para que la especie se mantenga en este medio. Se estima que a partir de un porcentaje de fluor en torno al 60% se alcanza este efecto.

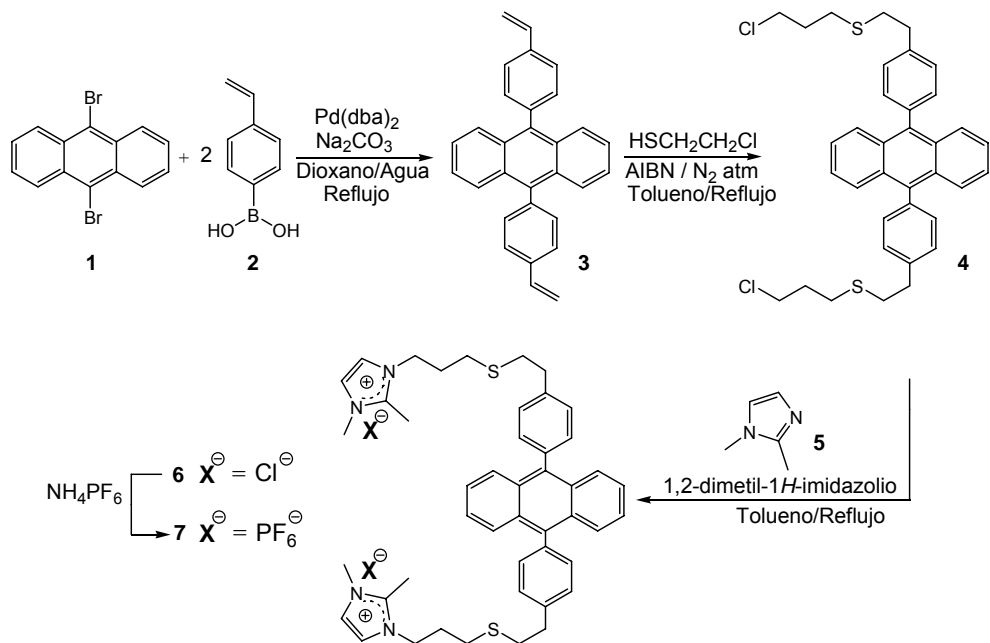
En el caso de líquidos iónicos, nuestro grupo y otros han descrito que la afinidad por este tipo de disolventes se puede conseguir mediante funcionalización covalente con unidades imidazolio³⁶⁻³⁹. Si estas unidades están lo suficientemente alejadas del centro catalítico, la actividad de la especie no se ve alterada por la presencia de estos sustituyentes. Se ha descrito el término “*ionofilico*” para describir el aumento de afinidad por los líquidos iónicos empleando esta estrategia basada en la funcionalización.

Inspirados en estos precedentes provenientes del campo de la catálisis y considerando la existencia de trabajos anteriores que describen que la presencia de líquidos iónicos puede aumentar la eficiencia de los

OLEDs, en el presente capítulo se comenta la síntesis y propiedades electroluminiscentes de un derivado “*ionofilico*” del 9,10-difenilantraceno (DFA). Como se verá a continuación, los resultados obtenidos demuestran que la unión covalente de grupos imidazolio da lugar a un derivado que combina las propiedades electroluminiscentes que provienen de la unidad de DFA⁴⁰⁻⁴² con las características de líquido iónico que introducen los grupos imidazolio. De esta manera, el derivado “*ionofilico*” resultante podría exhibir propiedades electroluminiscentes que mejoren sensiblemente la eficiencia con respecto a celdas OLEDs basadas en DFA o incluso en mezclas físicas de este compuesto aromático policíclico y líquido iónico.

VI.2 Síntesis de un derivado “*ionofilico*” de 9,10-difenilantraceno (DFA).

A fin de implementar las propiedades de líquido iónico en el DFA se consideró la síntesis de un derivado “*ionofilico*” que contiene dos sustituyentes imidazolio en posiciones periféricas. El compuesto preparado bis hexafluorofosfato de 9,10-bis-{4-{2-[3-(N-1,2-dimetilimidazoliumil)propiltio]etil}fenil}antraceno (7) se obtuvo de acuerdo con la ruta indicada en el Esquema VI.1.



Esquema VI.1 Síntesis del derivado *ionofílico* del 9,10-diarilantraceno conteniendo dos unidades imidazolio.

El compuesto de partida de la síntesis fue el 1,10-diestirilantraceno (3). Tal y como indicamos en el capítulo anterior, este compuesto se prepara mediante el acoplamiento cruzado, catalizado por paladio, entre el 9,10-dibromoantraceno y el ácido 4-estirilborónico. El 1,10-diestirilantraceno (3) reaccionó con el 3-cloropropanotiol utilizando AIBN como iniciador de radicales en ausencia de oxígeno. En capítulos anteriores hemos visto que la adición radicalaria de tioles a dobles enlaces carbono-carbono ricos en electrones es una reacción que transcurre con altos rendimientos en condiciones suaves, compatibles con la presencia de una gran variedad de grupos funcionales⁴³. El último paso en la síntesis consistió en la sustitución

nucleofílica del átomo de cloro primario por el átomo de nitrógeno nucleofílico del N-metilimidazol. Finalmente, una reacción de metátesis iónica del anión cloruro por PF_6^- dio lugar a la sal de hexafluorofosfato del derivado bisimidazolio (7).

Tanto el derivado “*ionofílico*” del DFA como los intermedios de síntesis fueron caracterizados en base a sus propiedades espectroscópicas. El compuesto **3** ha sido descrito previamente en la literatura⁴⁴ y su transformación en **4** va acompañada de la desaparición en el espectro de RMN ^1H de las señales correspondientes a los hidrógenos vinílicos y de la aparición simultánea de dos tripletes a 3.01 y 2.89 ppm debido a los grupos metileno unidos al azufre. La Figura VI.1 ilustra los cambios observados en la espectroscopía de RMN ^1H .

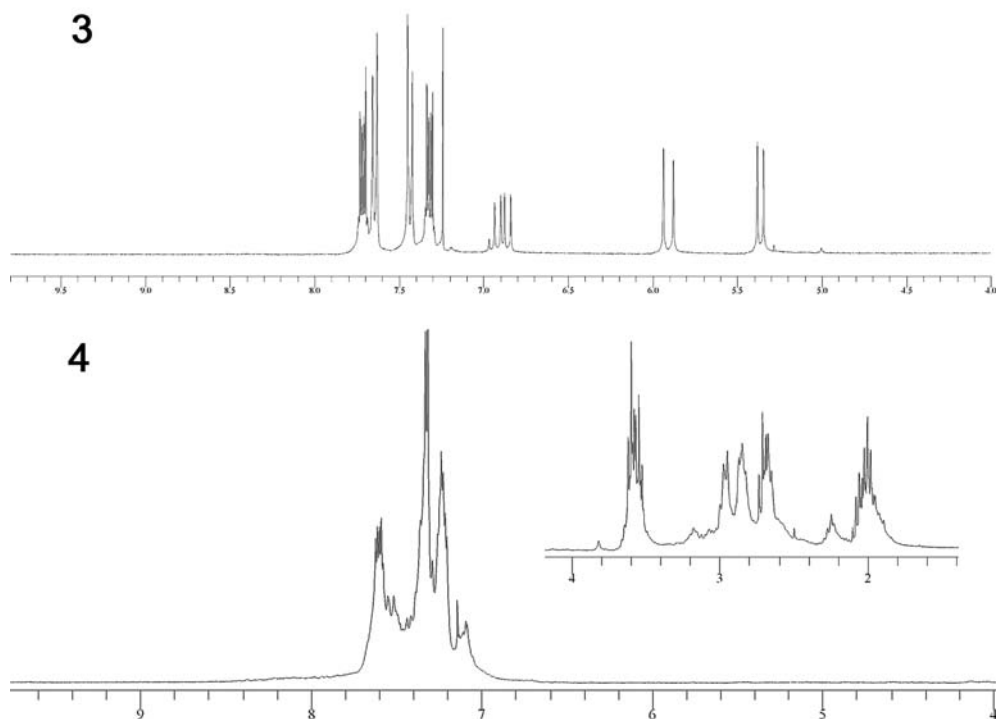
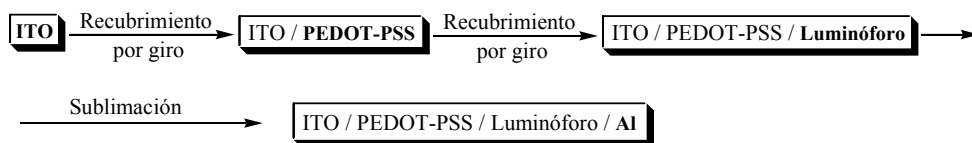


Figura VI.1 Espectros de RMN ^1H de los compuestos **3** y **4**. En este rango del espectro observamos la desaparición de las señales correspondientes a los hidrógenos vinílicos del compuesto **3** tras la transformación en el compuesto **4**. Recuadro: Aparición simultánea de dos tripletes a 3.01 y 2.89 ppm debido a los grupos metileno unidos al azufre.

VI.3 Propiedades electroluminiscentes del derivado “ionofílico” del DFA.

Con el objeto de evaluar la influencia que la presencia de sustituyentes imidazolios ejerce en la actividad electroluminiscente del compuesto **7**, se prepararon tres series de celdas OLEDs sobre electrodos

transparentes de ITO donde previamente se había depositado una capa de espesor nanométrico de PEDOT-PSS. La serie de celdas contenía como capa activa DFA, mezcla de DFA y el líquido iónico 1,2-dimetil-3-mercaptopropil imidazolio hexafluorofosfato (DMPIM) o el compuesto **7**. Las celdas se completaron sublimando una capa de aluminio metal como contra-electrodo. El Esquema VI.2 ilustra los pasos seguidos en la preparación de las celdas. Por tanto, la configuración de las celdas fue ITO/PEDOT-PSS/luminóforo/Al, donde la capa de luminóforo es alguna de las tres mencionadas anteriormente.



Esquema VI.2 Proceso general de preparación las celdas basadas en compuestos orgánicos solubles.

Espectroscopía óptica por transmisión de la celda ITO/PEDOT-PSS/luminóforo antes de añadir aluminio permitió cuantificar la cantidad real de grupos antraceno presentes en la celda. Puesto que la capa activa se prepara mediante recubrimiento por giro a alta velocidad, fue difícil reproducir exactamente la concentración de grupos antraceno en las diferentes celdas. De hecho, la concentración de grupos antraceno activos en celdas preparadas a la misma velocidad de giro varió de una celda a otra dependiendo de la viscosidad del compuesto. El compuesto **7**, que resulta más viscoso que el DFA, tendió a dar capas más concentradas en unidades antraceno que el DFA o que mezclas de DFA y DMPIM. Por esta razón, la velocidad de giro del aparato que efectúa el recubrimiento se ajustó para

cada muestra a fin de obtener películas que presentasen absorciones ópticas para los grupos antraceno lo más iguales posibles. De esta manera, la comparación de eficiencias relativas en la intensidad de luz emitida para capas con idénticas concentraciones de antraceno permitirá obtener conclusiones sobre la influencia de la presencia de grupos imidazolio en la estructura. Al objeto de ilustrar los espectros de absorción que se obtuvieron, la Figura VI.2 muestra los espectros UV/Vis por transmisión de tres electrodos representativos conteniendo DFA o el compuesto **7**. En esta figura se puede ver que fue posible preparar capas nanométricas con concentraciones de DFA y compuesto **7** que presentaban la misma intensidad en las bandas de absorción características del grupo antraceno.

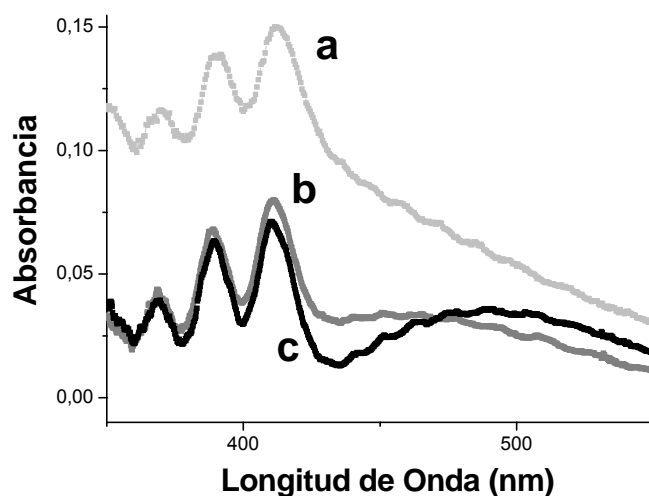


Figura VI.2: Espectro UV/Vis registrado por transmisión para electrodos ITO/PEDOT-PSS/luminóforo conteniendo películas de DFA a dos concentraciones diferentes (espectros **a** y **b**) o una película del derivado “ionofilico” **7** (espectro **c**). La banda ancha desde 435 a 600 nm con máximo

a 480 nm es debida al PEDOT-PSS. Estos espectros muestran la estructura vibracional característica del cromóforo antraceno a 345, 380 y 410 nm.

Usando los electrodos ITO/PEDOT-PSS/DPA o ITO/PEDOT-PSS/**7** como ánodos se prepararon dos celdas electroluminiscentes y se midieron los correspondientes espectros de emisión. No se observó emisión alguna a voltajes de corriente continua inferiores a 5 V, pero la celda ITO/PEDOT-PSS/**7**/Al empezó a emitir luz a potenciales en torno a 6 V. La influencia positiva de las unidades imidazolio favoreciendo el funcionamiento de la celda se demuestra claramente por el hecho de que la celda conteniendo DFA a la misma concentración que el compuesto **7** no emitió a 6 V. De hecho, se observó emisión de celdas conteniendo DFA a la concentración mostrada en el espectro **a** de la Figura VI.2, correspondiente a una concentración más alta que la de la celda del compuesto **7**. Sin embargo, como muestra la Figura VI.3, la intensidad de luz de la celda conteniendo cantidades de DFA más elevadas fue aún con todo mucho más baja que la de la celda ITO/PEDOT-PSS/**7**/Al a concentraciones 2.1 veces menores. De esta manera, los resultados mostrados en la Figura VI.3 constituyen un ejemplo de la influencia positiva que los sustituyentes imidazolio juegan aumentando la emisión inherente al grupo diarilantraceno.

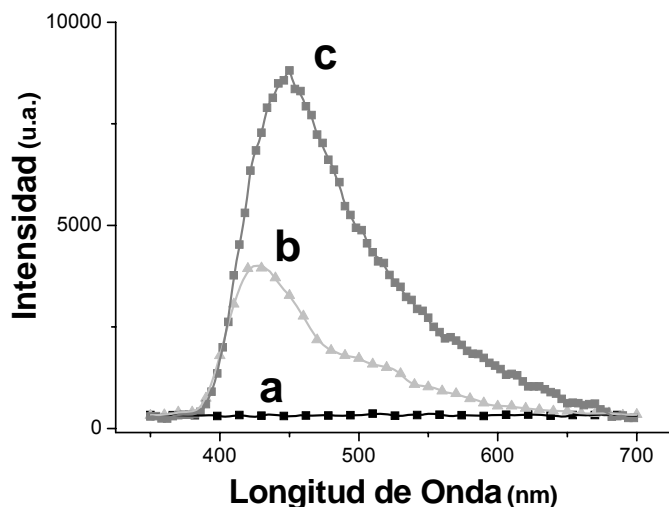


Figura VI.3: Luz emitida en celdas OLED constituidas por: a) ITO/PEDOT-PSS/7/Al a 0 V; b) ITO/PEDOT-PSS/DFA(2.1 veces)/Al a 8 V DC, e c) ITO/PEDOT-PSS/7/Al a 8 V DC.

Un punto de interés es determinar si el efecto del grupo imidazolio puede también tener lugar en mezclas de DFA y 1,2-dimetil-3-mercaptopropil imidazolio hexafluorofosfato (DMPIM) donde no exista enlace covalente que una ambas unidades. En otras palabras, es de interés determinar el papel que juega el enlace covalente entre el grupo electroluminiscente y el sustituyente imidazolio en el aumento de intensidad de la emisión observada. Para discutir este punto, se preparó una tercera serie de celdas en las que la capa activa fue una mezcla de DFA y DMPIM en una proporción 1:2. Este líquido iónico derivado del imidazolio presenta la misma estructura que la unidad ionofílica presente en el compuesto 7. Las condiciones de preparación de la celda y particularmente, la velocidad de giro, se ajustaron para obtener películas donde la densidad óptica

correspondiente a la unidad antraceno sea idéntica a la de las celdas preparadas con el compuesto **7**.

Sin embargo, tampoco para esta celda, cuya estructura fue ITO/PEDOT-PSS/DFA:DMPIM/Al, se observó emisión electroluminiscente alguna. Este control demuestra de nuevo las ventajas de la unión covalente que tiene lugar en el compuesto **7** con respecto a la mezcla física de los dos componentes. Entre las razones para el diferente comportamiento entre el compuesto **7** y la mezcla de DFA y líquido iónico, la más simple es la que se basa en la diferente concentración relativa de DFA con respecto al líquido iónico que tiene lugar en la película. En este contexto es de notar que, como se ha comentado anteriormente, las diferencias de viscosidad entre los diferentes componentes determinan que la película nanométrica esté más concentrada en líquido iónico que la mezcla de partida. Volveremos sobre este punto cuando discutamos más adelante la conductividad de las celdas que contienen líquido iónico.

Al objeto de comprender el origen de la influencia positiva que los sustituyentes imidazolio ejercen sobre la emisión electroluminiscente, se llevaron a cabo medidas de la conductividad eléctrica de las celdas. La Figura VI.4 muestra la densidad de corriente que atraviesa la celda frente al potencial DC aplicado para las dos celdas correspondientes a las Figuras VI.2 y VI.3 así como para una tercera celda preparada con una mezcla física de DFA y DMPIM en una proporción inicial 1:2.

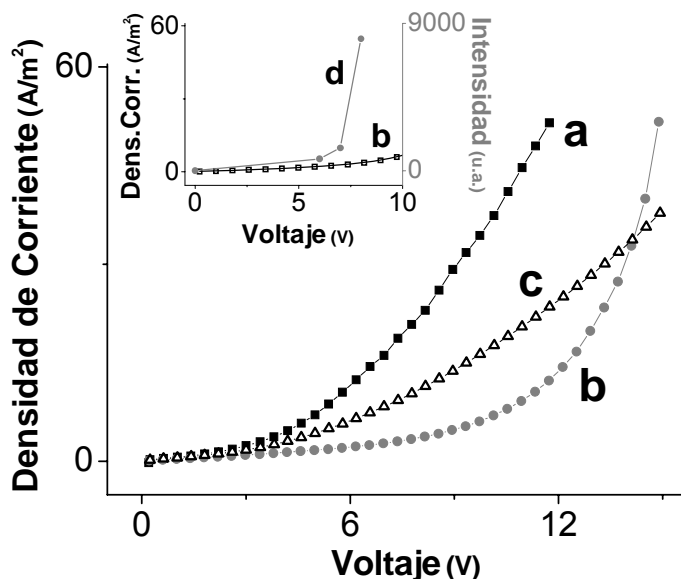


Figura VI.4: Densidad de corriente eléctrica frente al voltaje de corriente continua aplicado a celdas: a) ITO/PEDOT-PSS/DFA/Al; b) ITO/PEDOT-PSS/7/Al, y c) ITO/PEDOT-PSS/DFA:DMPIM(1:2)/Al. El recuadro muestra la intensidad de luz emitida y la densidad de corriente frente al potencial DC aplicado para la celda ITO/PEDOT-PSS/7/Al.

Como puede verse en esta Figura VI.4, la celda que se preparó con el compuesto **7** es la que presenta el menor paso de corriente. Particularmente, al voltaje en el cual se midió la electroluminiscencia mostrada en la Figura VI.3, la densidad de corriente de la celda preparada con el compuesto ionofílico **7** como capa activa fue 6.1 veces menor que la densidad de corriente para la celda que se preparó con DFA. Estos valores permiten estimar que la eficiencia de la celda preparada con el compuesto **7** es 13.7 veces mayor que la de la celda conteniendo DFA, reforzando de nuevo la conclusión anterior sobre la influencia beneficiosa que los sustituyentes

imidazolio covalentemente unidos desempeñan en la emisión de la unidad electroluminiscente. De hecho, esta influencia positiva de los líquidos iónicos en la eficiencia de celdas electroluminiscentes ha sido descrita previamente en la bibliografía aunque nunca para compuestos donde ambos grupos se encuentran enlazados covalentemente^{23,37}. Es importante hacer notar que el mismo efecto también se observó en la celda preparada usando una mezcla mecánica de DFA y DMPIM (Figura VI.4, curva c), es decir, la presencia de líquido iónico produce una disminución de la densidad de corriente con respecto a la celda de DFA en ausencia de líquido iónico. De acuerdo con los precedentes en la literatura, este efecto del líquido iónico sobre la conductividad a potencial de corriente continua puede explicarse por la aparición de una doble capa electrolítica en contacto con los electrodos debido a la recolocación de los iones motivada por el potencial aplicado³⁷. Así los campos electrostáticos en el interior de la celda producen un gradiente de iones donde la concentración de los aniones móviles sería superior en las proximidades del cátodo, produciéndose una disminución de concentración de PF_6^- cerca del ánodo. De esta manera aparecería una barrera en la interfase electrodo/película que bloquea el paso de corriente eléctrica. El razonamiento propuesto en los precedentes bibliográficos podría aplicarse también en nuestro caso, explicando la menor intensidad de corriente para aquellas celdas que contienen grupos imidazolio y aniones PF_6^- móviles.

Con respecto a las medidas de conductividad eléctrica en la mezcla física de DFA y DMPIM, es interesante comentar que los precedentes bibliográficos emplean típicamente una relación molar de 1:0.5 entre la molécula electroluminiscente y el líquido iónico, es decir, en torno a 4 veces

menor que la concentración inicial de nuestra mezcla. Más aun, como se ha comentado anteriormente, en el proceso de recubrimiento por giro se produce una concentración en líquido iónico que se manifiesta en el espectro UV/Vis y por consiguiente, la relación real DFA:DMIPM debe ser incluso menor que en la mezcla inicial. Aunque los precedentes en la literatura que describen un aumento en la eficiencia de la emisión electroluminiscente por la presencia de líquidos iónicos emplean concentraciones de líquido iónico menores que las empleadas por nosotros, es conveniente hacer constar que la mezcla inicial aquí empleada es más relevante para el presente estudio puesto que el compuesto **7** tiene en su estructura dos unidades de imidazolio por grupo diarilantraceno. También en lo que respecta a mantener fija la relación entre la unidad electroluminiscente y el líquido iónico, la existencia de un enlace covalente presenta la ventaja de que asegura una relación constante evitando los defectos de la viscosidad y los problemas asociados con la preparación de capas activas que contienen mezclas de compuestos.

VI.4 Conclusión.

Algunos precedentes en la bibliografía describen la influencia beneficiosa de los líquidos iónicos en la eficiencia de las celdas electroluminiscentes. Análogamente, hemos observado que una molécula derivada del difenilantraceno, conteniendo dos unidades imidazolio periféricas, exhibe una eficiencia en la emisión electroluminiscente mayor en un orden de magnitud con respecto a la molécula original. Este efecto parece que proviene del bloqueo del flujo de corriente espuria y de una

inyección de carga más eficiente sobre la capa activa. Comparado con las mezclas entre el luminóforo y el líquido iónico, la unión covalente entre ambos presenta la ventaja de la preparación de la película, asegurando la proporción constante entre el luminóforo y el líquido iónico. Por lo tanto, este trabajo ilustra los beneficios de aplicar el concepto de *ionofilidad* a las celdas OLED.

VI.5 Referencias bibliográficas.

- (1) Bradley, D.; Dyson, P.; Welton, T. *Chem. Rev.* **2000**, *9*, 18-21.
- (2) Sheldon, R. *Chem. Commun.* **2001**, 2399-2407.
- (3) Dupont, J.; de Souza, R. F.; Suarez, P. A. Z. *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 3667-3691.
- (4) Wasserscheid, P.; Welton, T. *Ionic Liquids in Synthesis*; Wiley-VCH: Weinheim, **2003**.
- (5) Macfarlane, D. R.; Forsyth, M.; Howlett, P. C.; Pringle, J. M.; Sun, J.; Annat, G.; Neil, W.; Izgorodina, E. I. *Acc. Chem. Res.* **2007**, *40*, 1165-1173.
- (6) Endres, F. *International Journal of Research in Physical Chemistry & Chemical Physics* **2004**, *218*, 255-283.
- (7) Doherty, A. P.; Brooks, C. A. In *Ionic Liquids as Green Solvents: Progress and Prospects*, **2003**; Vol. 856.
- (8) Yang, C. H.; Sun, Q. J.; Qiao, J.; Li, Y. F. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 12981-12988.
- (9) Slinker, J. D.; Koh, C. Y.; Malliaras, G. G.; Lowry, M. S.; Bernhard, S. *App. Phys. Lett.* **2005**, *86*.

- (10) Parker, S. T.; Slinker, J. D.; Lowry, M. S.; Cox, M. P.; Bernhard, S.; Malliaras, G. G. *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 3187-3190.
- (11) Carpi, F.; De Rossi, D. *Optics and Laser Technology* **2006**, *38*, 292-305.
- (12) Zhao, H. *Chem. Eng. Commun.* **2006**, *193*, 1660-1677.
- (13) Shao, Y.; Bazan, G. C.; Heeger, A. J. *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 365-370.
- (14) Woelfle, C.; Claus, R. O. *Nanotechnology* **2007**, *18* (2).
- (15) Lee, J. S.; Quan, N. D.; Hwang, J. M.; Lee, S. D.; Kim, H.; Lee, H.; Kim, H. S. *J. Ind. Eng. Chem.* **2006**, *12*, 175-183.
- (16) Hagiwara, R.; Lee, J. S. *Electrochem.* **2007**, *75*, 23-34.
- (17) Xia, J.; Masaki, N.; Jiang, K.; Yanagida, S. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 25222-25228.
- (18) Kong, F. T.; Dai, S. Y. *Prog. Chem.* **2006**, *18*, 1409-1424.
- (19) Li, B.; Wang, L. D.; Kang, B. N.; Wang, P.; Qiu, Y. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2006**, *90*, 549-573.
- (20) Pan, X.; Dai, S. Y.; Wang, K. J.; Shi, C. W.; Guo, L. *Acta Physico-Chimica Sinica* **2005**, *21*, 697-702.
- (21) Nogueira, A. F.; Longo, C.; De Paoli, M. A. *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 1455-1468.
- (22) Gratzel, M. *Journal of Photochemistry and Photobiology C-Photochemistry Reviews* **2003**, *4*, 145-153.
- (23) Chen, A. C. A.; Wallace, J. U.; Wei, S. K. H.; Zeng, L. C.; Chen, S. H. *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 204-213.
- (24) Chen, C. T. *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 4389-4400.
- (25) Kulkarni, A. P.; Tonzola, C. J.; Babel, A.; Jenekhe, S. A. *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 4556-4573.

- (26) Hung, L. S.; Chen, C. H. *Materials Science & Engineering R-Reports* **2002**, *39*, 143-222.
- (27) Mitschke, U.; Bauerle, P. *J. Mater. Chem.* **2000**, *10*, 1471-1507.
- (28) Gao, Y. L. *Acc. Chem. Res.* **1999**, *32*, 247-255.
- (29) Rothberg, L. J.; Lovinger, A. J. *J. Mater. Res.* **1996**, *11*, 3174-3187.
- (30) Yoshida, J.-H.; Itami, K. *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 3693-3716.
- (31) Gladysz, J. A. *Science* **1994**, *266*, 55-60.
- (32) Cornils, B. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, *36*, 2057-2059.
- (33) Horvath, I. T. *Aqueous-Phase Organomet. Catal.* **1998**, 548-554.
- (34) Rocaboy, C. R., D.; Bennett, B. L.; Gladysz, J. A. *J. Phys. Org. Chem.* **2000**, *13*, 596-603.
- (35) Gladysz, J. A.; Curran, D. P. *Tetrahedron* **2002**, *58*, 3823-3825.
- (36) Baleizao, C.; Gigante, B.; Garcia, H.; Corma, A. *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 6813-6816.
- (37) Baleizao, C.; Gigante, B.; Garcia, H.; Corma, A. *Tetrahedron* **2004**, *60*, 10461-10468.
- (38) Baleizao, C.; Garcia, H. *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 3987-4043.
- (39) Corma, A.; Garcia, H.; Leyva, A. *Tetrahedron* **2004**, *60*, 8553-8560.
- (40) Kim, Y. H.; Kwon, S. K. *J. App. Polym. Sci.* **2006**, *100*, 2151-2157.
- (41) Balaganesan, B.; Shen, W. J.; Chen, C. H. *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 5747-5750.
- (42) Kwon, S. K.; Kim, Y. H.; Shin, S. C. *Bull. Korean Chem. Soc.* **2002**, *23*, 17-18.
- (43) Corma, A.; Garcia, H. *Adv. Synth. Catal.* **2006**, *348*, 1391-1412.
- (44) Alvaro, M.; Benitez, M.; Cabeza, J. F.; Garcia, H.; Leyva, A. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 7532-7538.

CAPÍTULO VII

Procedimientos Experimentales.

VII.1 Preparación de las muestras.

VII.1.1 Zeolitas.

La zeolita NaY es una muestra comercial (PQ, CBV 100). Las otras zeolitas Y con metales alcalinos fueron obtenidas partiendo de NaY mediante un proceso de intercambio iónico. Este intercambio consistió en la preparación de 10 mL de una solución acuosa 1 M de $M(\text{AcO})_n$ ($M = \text{Li, K, Rb, Cs ó Co}$). A la disolución se añadió 1 g de la zeolita NaY y la suspensión resultante se agitó a 80 °C durante 5 h. Transcurrido este tiempo, el sólido se filtró y se lavó copiosamente con agua destilada. El sólido blanco resultante parcialmente intercambiado fue sometido a un segundo tratamiento con otros 10 mL de solución acuosa 1 M de $M(\text{AcO})_n$. Los procesos de calentamiento y filtrado se llevaron a cabo nuevamente de la misma manera. Todo el proceso se repitió una tercera vez para asegurar el intercambio de la mayor cantidad posible de Na^+ . Finalmente, el polvo blanco fue calcinado al aire a 400 °C durante 5 h. El programa de temperatura para el proceso de calcinación fue 5 °C/min, 400 °C durante 5 h.

Las zeolitas USY dealuminizadas fueron obtenidas partiendo de NaY por calentamiento con vapor a 350 °C durante 2 h. Entonces la zeolita fue lavada exhaustivamente con una solución 0.1 M de $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ y sometida a intercambio iónico con NH_4AcO ó NaAcO tal y como se describió arriba.

La sílice SiO₂ es una muestra comercial (Aerosil 300). El dióxido de cerio (CeO₂) se obtuvo a partir de una disolución de 0.5 g de Ce(NO₃)₄ en 25 mL de agua destilada previamente acidificada por la adición de 0.3 mL de HNO₃ concentrado. Tras la completa disolución de la sal Ce(NO₃)₄, se añadió NH₄OH gota a gota hasta alcanzar pH 9. El CeO₂ coloidal se separó por centrifugación y se lavó con agua destilada hasta que las aguas de lavado tuvieron pH neutro. El óxido mixto de silicio y cerio (SiO₂·CeO₂) se preparó partiendo de una solución acuosa transparente de tetraetilortosilicato (0.25 g) y Ce(NO₃)₄ (0.25 g) previamente acidificada con HNO₃ a pH 3, favoreciendo la co-condensación en condiciones básicas empleando una solución acuosa concentrada de hidróxido amónico. El óxido mixto de silicio y cerio (SiO₂·CeO₂) se lavó exhaustivamente con agua destilada y se secó en una estufa a 60 °C antes de su uso.

Preparación de [Ru(bpy)₃]@NaY.

La zeolita NaY y los compuestos [Ru(NH₃)₆]³⁺ y 2,2'-bipiridilo fueron muestras comerciales. A una solución de [Ru(NH₃)₆]³⁺ (150 mg) en agua destilada (50 ml) se añadió NaY (5 g) y la suspensión resultante se mantuvo en agitación durante 7 horas a 60 °C. El sólido fue filtrado y lavado exhaustivamente con agua destilada. El polvo rosa resultante se secó al aire y entonces se mezcló con 2,2'-bipiridilo (12.5 g). La mezcla mecánica fue pastillada por presión (5 atm, 1 min), triturada y tamizada a 300 mesh. La muestra tamizada fue calentada (200 °C, 24 h) en atmósfera de nitrógeno y posteriormente extraída exhaustivamente con agua y etanol. El intercambio iónico de [Ru(bpy)₃]@NaY a [Ru(bpy)₃]@CsY se llevó a cabo mediante agitación de una suspensión de [Ru(bpy)₃]@NaY (1 g) en una solución

acuosa de CsAcO (10 mL, 1 M) a 80 °C durante 5 h. La zeolita conteniendo cesio fue filtrada y lavada varias veces con agua destilada. El sólido naranja resultante, parcialmente intercambiado, fue sometido a dos tratamientos consecutivos de intercambio iónico como el descrito arriba. Finalmente, el polvo resultante fue calcinado (300 °C, 5 h) al aire.

Preparación de PPV@CsX y PPV@KX.

Las zeolitas CsX y KX se prepararon partiendo de NaX por intercambio iónico empleando soluciones acuosas 0.4 M de CsAcO ó KAcO a 80 °C durante 1 día. El proceso de intercambio iónico se repitió dos veces más con soluciones recién preparadas. A continuación, una solución de α,α' -bis(tetrahidrotienil)-p-xileno (75 mg, 0.1839 mmol) en agua (5 ml) se mezcló con CsX (250 mg) y se agitó durante 7 h a 100 °C. Finalmente, el sólido blanco se filtró y calentó a 220 °C durante 24 h a vacío para formar el PPV@CsX. La muestra PPV@KX se preparó análogamente empleando la zeolita KX en vez de CsX.

Preparación de (PPV/C₆₀)@CsX.

1 g de NaX se mezcló con C₆₀ (10 mg, 0.014 mmol) y la mezcla se calentó a 450 °C a vacío durante 4 días. Transcurrido ese tiempo, el sólido se sometió a una extracción exhaustiva sólido-líquido con tolueno para eliminar el C₆₀ no encapsulado. El C₆₀@NaX resultante se sometió a intercambio iónico empleando soluciones acuosas de CsAcO a concentraciones crecientes de 0.4 y 0.6 M. Finalmente se obtuvo el (PPV/C₆₀)@CsX como se indicó previamente para PPV@CsX, pero partiendo de C₆₀@CsX en vez de CsX.

Preparación de (PEDOT/PPV/C₆₀)@CsY y (PEDOT/PPV)@CsY.

100 mg de (PPV/C₆₀)@CsX (ó PPV@CsX) se impregnó con unas cuantas gotas de una solución acuosa diluida de FeCl₃. Tras secar al aire, el sólido se mezcló con 2,3-dihidrotieno-(3,4-b)-1,4-dioxin (7 μ l, 0.0656 mmol) en agua (14 ml) y se calentó a 100 °C durante 5 h a vacío.

VII.1.2 Materiales híbridos periódicos mesoporosos.

Preparación del 9,10-bis-(4-vinilfenil)antraceno (3, Cap. 5).

Una mezcla de 9,10-dibromoantraceno (6.04 g, 18 mmol), ácido 4-vinilfenilborónico (7.98 g, 54 mmol), carbonato potásico (8.292 g, 108 mmol) y Pd₂(dba)₃:Pd(PtBu₃)₂ (108.8:30.6 mg, 0.12:0.06 mmol, 1 mol Pd%; dba: dibencilidenacetona) en tolueno seco (300 ml) a 110 °C se agitó magnéticamente en un baño de aceite precalentado durante 48 h bajo atmósfera de nitrógeno. Transcurrido este tiempo, la suspensión aún caliente se filtró a vacío, evaporando a continuación el disolvente y cualquier cantidad de estireno que se hubiera podido formar. El crudo de reacción fue sometido a una partición CH₂Cl₂/agua, recogiendo la fase orgánica, secándola y evaporando el CH₂Cl₂ mediante presión reducida. De esta manera se obtuvo un sólido amarillo brillante (6.28 g, 16.4 mmol, 91%). IR (KBr): ν (cm⁻¹) = 1668, 1627, 1508, 1438, 1392, 1110, 1029, 991, 941, 908, 875, 829. ¹H NMR δ _H (ppm, 300 MHz, CDCl₃): 7.75 (4H, dd, J=4 Hz, 7 Hz), 7.65 (4H, d, J=8 Hz), 7.45 (4H, d, J=8 Hz), 7.30 (4H, dd, J= 4 Hz, 7 Hz), 6.90 (2H, dd, J=11 Hz, 18 Hz), 5.90 (2H, d, J= 18 Hz), 5.40 (2H, d, J= 11 Hz). ¹³C NMR δ _C (ppm, 75 MHz, CDCl₃): 136.7, 134.9, 134.8, 129.7, 128.0,

125.1, 124.4, 123.2, 112.3. MS: m/z 382. Anal. Calcd. para $C_{30}H_{22}$ (PM = 382) (%): C 94.24, H 5.76. Encontrado (%): C 89.64, H 5.84.

Preparación *del* *9,10-bis-{4-[2-(3-trimetoxisililpropiltio)etil]fenil}antraceno (4, Cap. 5).*

3-Mercaptopropil trimetoxisilano (944.5 μ l, 981.5 mg, 5 mmol) disuelto en tolueno seco (10 ml) se purgó con argón para evitar la presencia de oxígeno. Entonces se añadió AIBN (200 mg, 1.25 mmol) disuelto en tolueno seco y purgado con argón (10 ml). A continuación, se añadió 9,10-bis-(4-vinilfenil)antraceno (955 mg, 2.5 mmol) disuelto en tolueno seco purgado con argón (30 ml) y la disolución se agitó magnéticamente en un baño de aceite precalentado a 90 °C durante toda la noche bajo atmósfera de nitrógeno. Transcurrido este tiempo, el disolvente se evaporó a presión reducida y el crudo fue lavado exhaustivamente con hexano (1.5 l) para eliminar cualquier resto de mercaptopropil trimetoxisilano sin reaccionar. Los restos de disolvente se eliminaron mediante presión reducida para obtener un aceite amarillo brillante (1.61 g, 2.07 mmol, 83%). IR (KBr): ν (cm^{-1}) = 1670, 1455, 1087, 842. 1H NMR δ_H (ppm, 300 MHz, $CDCl_3$): 7.70 (4H, dd, $J=3$ Hz, 7 Hz), 7.45 (4H, d, $J=8$ Hz), 7.40 (4H, d, $J=8$ Hz), 7.35 (4H, dd, $J=3$ Hz, 7 Hz), 3.60 (18H, s), 3.05 (4H, t), 2.95 (4H, t), 2.65 (4H, t), 1.8 (4H, quint), 0.80 (4H, tt). ^{13}C NMR δ_C (ppm, 75 MHz, $CDCl_3$): 140.3, 137.7, 137.3, 131.9, 130.3, 128.9, 127.4, 125.3, 50.9, 36.3, 33.9, 33.0, 23.5, 9.1. FAB-MS: m/z 773. Anal. Calcd. para $C_{42}H_{54}O_6S_2Si_2$ (774.2) (%): C 65.10, H 6.97, S 8.27. Encontrado (%): C 67.10, H 6.58, S 7.06.

Preparación de 4 ∞ MCM-41.

Los materiales periódicos mesoporosos silíceos fueron sintetizados mediante la mezcla de reactantes para obtener un gel blanco uniforme. Precursores orgánicos sililados 9,10-bis-{4-[2-(3-trimetoxisililpropiltio)etil]fenil}antraceno y TEOS fueron empleados como fuente de silicio y bromuro de hexadeciltrimetilamonio (CTABr) como agente director de estructura. La composición molar típica del gel fue: 1.00 Si : 0.12 CTABr : 8.0 NH₃ (28 p%) : 114 H₂O. El procedimiento consistió en añadir CTABr (0.452 g) a una disolución de NH₄OH (10.349 g, 28 p%) y agua desionizada (13.754 g). Esta disolución se agitó durante 30 min. en una botella cerrada de polietileno para formar una mezcla homogénea. Tras enfriar la solución hasta los 10 °C, se añadió lentamente Si (2.045 g) proveniente de una mezcla de TEOS y producto orgánico sililado (0.400 g, disuelto en agua/acetona) en la proporción deseable según la composición del material a preparar. Tras 2 h de agitación magnética, se dejó que la mezcla alcanzase la temperatura ambiente. Después de este tiempo, el gel resultante se calentó hasta 100° C dentro de una botella cerrada de propileno en condiciones estáticas durante 4 días. Tras esto, el sólido obtenido se lavó vigorosamente con agua y se secó a 100° C durante 3 h. El agente director de estructura se eliminó mediante extracción, primero con una solución ácida 0.05 M de HCl en etanol a 50 °C durante 3 h (10 ml de HCl 0.05 M en etanol por cada 0.1 g de sólido), y después con HCl/EtOH:n-heptano (48:52) 0.15 M a 90° C durante 12 h (25 ml de HCl/EtOH:n-heptano 0.15 M por cada 0.2 g de sólido). El material resultante, denominado 4 ∞ MCM-41, apareció como un sólido amarillo (0.465 g).

Preparación de 4∞SBA-15.

El silicato mesoporoso SBA-15 se preparó usando el copolímero tribloque, EO₂₀PO₇₀EO₂₀ (Pluronic P123; EO óxido de etileno, PO óxido de propileno). En una síntesis típica, se disolvieron 3.46 g de Pluronic P123 en 21.6 g de agua desionizada y 4.5 g de HCl (35%) concentrado. A esta mezcla se le añadieron rápidamente, a 35 °C y en agitación, 42.9 g de silicato sódico (5 p% de SiO₂ diluido a partir de 25 p%) y 0.125 g (~5.5 p%) del compuesto **4** (*Cap.5*) disuelto en acetona. La mezcla se agitó a 35 °C durante 24 h y, a continuación, se calentó a 100°C durante 24 h bajo condiciones estáticas. El producto sólido fue entonces filtrado y secado sin lavar a 100 °C. El agente director de estructura se eliminó por extracción con una solución ácida 0.05 M de HCl en etanol a 50 °C durante 3 h. El material 4∞SBA-15 se obtuvo como un sólido amarillo (1.283 g).

Preparación de 4∞SBA-15 injertado.

Se llevó a cabo el anclaje post-sintético del precursor de diarilantraceno sililado 9,10-bis-{4-[2-(3-trimetoxisililpropil)etil]fenil}antraceno al soporte SBA-15 previamente calcinado mediante la agitación magnética a temperatura de reflujo durante 48 h de la mezcla de 0.5 g del material silíceo SBA-15 térmicamente deshidratado y una solución de 0.200 g del compuesto **4** (*Cap.5*) en 10 ml de tolueno seco. Tras el reflujo en tolueno, el sólido fue extraído exhaustivamente con CH₂Cl₂ durante 72 h y finalmente secado al aire. Se obtuvo el material 4∞SBA-15 injertado como un sólido amarillo (0.632 g).

Preparación de $4\infty\text{SiO}_2$.

Para la preparación de este material se siguió exactamente el mismo proceso sintético que el comentado anteriormente para el $4\infty\text{MCM-4I}$ pero sin el empleo de CTABr. La composición molar del gel fue: 1.00 Si : 8.0 NH_3 (28 p%) : 114 H_2O . El procedimiento consistió en preparar y enfriar a 10 °C una solución de NH_4OH (5.173 g, 28 p%) en agua desionizada (6.876 g). A esta solución se añadió Si (1.022 g) proveniente de la mezcla de TEOS y producto orgánico sililado **4** (Cap.5; 0.200 g, disuelto en agua/acetona). Tras la mezcla de reactivos, el gel resultante se agitó magnéticamente durante 2 h. Después de que la solución transparente alcanzara la temperatura ambiente, se calentó en una botella de plástico cerrada a 100 °C en condiciones estáticas durante 4 días. El sólido obtenido se lavó exhaustivamente con agua y se secó a 100° C durante 3 h. El material $4\infty\text{SiO}_2$ se obtuvo como un sólido amarillo (0.169 g).

VII.1.3 Muestras del compuesto ionofílico.

*Preparación del 9,10-bis-{4-[2-(3-cloropropiltio)etil]fenil}antraceno (**4**, Cap. 6).*

Se añadió 3-cloro-1-propanotiol (51 μl , 0.523 mmol) sobre una disolución de 1,10-diestiril-antraceno (100 mg, 0.262 mmol) y AIBN (10 mg) en tolueno seco que previamente había sido purgado con argón (5 ml). La reacción se llevó a cabo bajo atmósfera inerte. Tras agitar durante 24 h a 110 °C, se eliminó el disolvente a presión reducida en rotavapor obteniéndose 9,10-bis-{4-[2-(3-cloropropiltio)etil]fenil}antraceno (98 mg) como un sólido amarillo. $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 7.85-7.30

(m, 16H; arom. H), 3.73 (t, J = 6.3 Hz, 2 x 2H; Cl-CH₂), 3.11 (t, J = 8.1 Hz, 2 x 2H; CH₂-S), 2.99 (t, J = 8.1 Hz, 2 x 2H; S-CH₂), 2.81 (t, J = 6.9 Hz, 2 x 2H; Ar-CH₂-CH₂), 2.14 (q, J = 6.3 Hz, 2 x 2H; CH₂-CH₂-CH₂); ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 139.97, 137.36, 137.19, 132.11, 130.18, 128.69, 127.28, 125.86, 43.64, 36.60, 33.87, 32.86, 29.63; IR (KBr): ν (cm⁻¹) = 3043, 2932, 2850, 2232, 1699, 1603, 1514, 1440, 1392, 1306, 1270, 1207, 1101, 1021, 998, 890, 769, 673, 539; ESI-MS calculado para C₃₆H₃₆Cl₂S₂ (MH)⁺ 603, encontrado m/z 610 (MH + Li)⁺.

Preparación del dicloruro de 9,10-bis-{4-[2-[3-(N-1,2-dimetilimidazoliumil)propiltio]etil]fenil}antraceno (6, Cap. 6).

Una solución de 9,10-bis-{4-[2-(3-cloropropiltio)etil]fenil}antraceno (80 mg, 0.133 mmol) y 1,2-dimetilimidazolio (24 μl, 0.266 mmol) en tolueno seco (5 ml) se calentó a temperatura de reflujo en atmósfera de argón durante 48 h. Tras eliminar el disolvente se añadió dietiléter y, tras la filtración, se obtuvo el dicloruro de 9,10-bis{4-[2-[3-(N-1,2-dimetilimidazoliumil)propiltio]etil]fenil}antraceno (95 mg, 93.1 %) como un sólido marrón. ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 7.80-7.35 (m, 16H; arom. H), 6.96 (s, 1H, -CH=CH-), 6.84 (s, 1H, -CH=CH-), 3.68 (t, J = 6.3 Hz, 2 x 2H; N-CH₂), 3.61 (s, 3H, N-CH₃), 3.11 (t, J = 7.9 Hz, 2 x 2H; CH₂-S), 2.97 (t, J = 7.2 Hz, 2 x 2H; S-CH₂), 2.82 (t, J = 6.0 Hz, 2 x 2H; Ar-CH₂-CH₂), 2.45 (s, 3H, CH₂=CN-CH₃), 2.19 (q, J = 6.1 Hz, 2 x 2H; CH₂-CH₂-CH₂); ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 133.92, 131.41, 129.83, 128.55, 126.88, 125.91, 124.89, 120.34, 53.95, 49.23, 43.48, 36.19, 32.17, 29.61, 29.21, 26.71; IR (KBr): ν (cm⁻¹) = 3045, 2939, 2864, 2232, 1716,

1684, 1606, 1513, 1441, 1399, 1310, 1263, 1098, 1025, 941, 813, 771, 670, 544. ESI-MS calculado para $C_{46}H_{56}N_4S_2^{2+}$ (M+H) $^{2+}$ 364.1, encontrado m/z 413 (MH + AcOH + HCO₂H) $^{2+}$.

Preparación del bis hexafluorofosfato de 9,10-bis-{4-{2-[3-(N-1,2-dimetilimidazoliumil)propiltio]etil}fenil}antraceno (7, Cap. 6).

Mediante aplicación de ultrasonidos, se mezcló una solución acuosa saturada de hexafluorofosfato amónico con el dicloruro de 9,10-bis-{4-{2-[3-(N-1,2-dimetilimidazoliumil)propiltio]etil}fenil}antraceno (90 mg, 0.117 mmol) y la mezcla se agitó durante 12 h hasta la aparición de un sólido naranja correspondiente al bis hexafluorofosfato de 9,10-bis-{4-{2-[3-(N-1,2-dimetilimidazoliumil)propiltio]etil}fenil}antraceno (110 mg). 1H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 7.80-7.3 (m, 16H; arom. H), 7.20 (s, 1H, -CH=CH-), 6.95 (s, 1H, -CH=CH-), 3.74 (s, 3H, N-CH₃), 3.64 (t, J = 6.3 Hz, 2 x 2H; N-CH₂), 3.13 (t, J = 7.4 Hz, 2 x 2H; S-CH₂), 2.93 (t, J = 7.2 Hz, 2 x 2H; CH₂-S), 2.81 (t, J = 6.9 Hz, 2 x 2H; Ar-CH₂-CH₂), 2.74 (s, 3H, CH₂=CN-CH₃), 2.13 (q, J = 6.3 Hz, 2 x 2H; CH₂-CH₂-CH₂); ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 132.09, 131.72, 130.17, 128.93, 128.85, 127.25, 125.35, 125.28, 54.32, 49.78, 43.86, 34.03, 31.79, 29.60, 27.10, 26.15; IR (KBr): ν (cm⁻¹) = 3046, 2944, 2862, 2238, 1689, 1604, 1512, 1446, 1408, 1393, 1313, 1263, 1023, 913, 843, 815, 770, 740, 670, 644, 549. ESI-MS calculado para $C_{46}H_{56}N_4S_2^+$, 724.9, encontrado 759 (MH+Cl⁻)⁺; ESI-MS/MS calculado para (MH+Cl)⁺ encontrado m/z : 759 (MH+Cl)⁺, 661 (MH+Cl⁻ - C₅H₁₀N₂)⁺, 563 (MH+Cl⁻ - 2x C₅H₁₀N₂)⁺.

VII.2 Técnicas de caracterización de materiales.

VII.2.1 Compuestos orgánicos.

Cromatografía de gases:

Los análisis por cromatografía de gases (CG) se realizaron en un instrumento HP 5890 equipado con una columna capilar de 25 m cuya fase estacionaria está compuesta por un 5% de fenilmetil silicona entrecruzada. El programa de temperaturas del horno empieza a 100 °C aumentando 5 °C x min⁻¹ hasta 300 °C manteniendo esta temperatura final durante 20 min.

Cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas:

Los análisis de cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (CG-EM) se realizaron en un espectrómetro Agilent 5973N equipado con la misma columna y bajo las mismas condiciones que la CG. La energía de la fuente de ionización fue de 70 eV.

Análisis químicos.

Los análisis elementales cuantitativos de combustión de C, H y N se llevaron a cabo en un analizador elemental Fisons EA 1108 CHNS-O.

Espectroscopía ultravioleta-visible-infrarrojo cercano de reflectancia difusa.

La absorción en el UV-Vis-NIR corresponde a la zona del espectro electromagnético comprendida entre 200 y 800 nm para la zona UV-Vis y a partir de 800 hasta 4000 nm para la radiación del infrarrojo cercano. Esta

espectroscopía ofrece información sobre la diferencia de energía entre los orbitales frontera, produciendo saltos electrónicos por absorción de luz (espectro electrónico). Esta información está relacionada con la estructura molecular. Las medidas de espectroscopía por reflectancia difusa UV-Vis-NIR de las muestras sólidas se realizaron en un espectrofotómetro Varian modelo Cary 5. El estudio por reflectancia difusa de los sólidos opacos se realizó utilizando una esfera integradora, obteniéndose espectros cuya intensidad viene expresada en unidades de reflectancia (R) en tanto por cien, tomando como 100% la reflectancia del BaSO₄ en todo el rango de longitudes de onda. El espectro de absorción se obtiene representando 1/R, o bien la función Kubelka-Munk ($F(R) = (1-R)^2/2R$), frente a la longitud de onda. Las medidas de espectroscopía UV-Vis de las muestras orgánicas en disolución se realizaron en un espectrofotómetro SHIMADZU UV-2101 PC utilizando cubetas de cuarzo y ajustando el cero de absorción con el disolvente puro.

Espectroscopía IR.

La absorción en el IR se produce por interacción de la radiación incidente con los niveles vibracionales de las moléculas. La intensidad de la absorción depende de las variaciones que produce la oscilación en el momento dipolar. Los espectros de IR se registraron en un espectrofotómetro FT-IR Nicolet 710 acoplado a una estación de datos. Las muestras de compuestos orgánicos puros se prepararon en pastilla de bromuro potásico.

Espectroscopía de RMN ^1H y ^{13}C .

La resonancia magnética nuclear es un método espectroscópico basado en las propiedades magnéticas de los núcleos de ^1H y ^{13}C , ambos con número cuántico de espín 1/2. Los espectros de RMN de muestras orgánicas se registraron en disolución en un espectrofotómetro Bruker AV-300 de 300 MHz, utilizando disolventes deuterados (CDCl_3 y CD_2Cl_2) de diferente naturaleza y tetrametilsilano (TMS) como patrón interno. Los valores de desplazamiento químico δ se indican en la escala de ppm y los valores de acoplamiento en Hz.

Fotoluminiscencia en estado estacionario.

Las moléculas fluorescentes absorben la luz de una determinada longitud de onda y emiten luz de otra longitud de onda más larga. Los espectros de emisión de fluorescencia y los espectros de excitación se realizaron en la región 250-800 nm utilizando un espectrofluorímetro Photon Technology Internacional (PTI) LPS-220B provisto de una lámpara de xenón de 45 W de potencia. Los espectros de fluorescencia de las muestras sólidas se realizaron a temperatura ambiente en celdas de cuarzo Suprasil de 2 milímetros de paso óptico, formando un ángulo de 60° entre el haz de excitación luminoso y el detector. Los espectros de emisión en disolución se registraron en celdas de cuarzo de cuatro caras pulidas midiendo a 90° . Todas las muestras fueron purgadas con una corriente de nitrógeno durante 15-20 minutos, antes de realizar la medida. La comparación entre la intensidad de emisión de las diferentes muestras se realizó registrando los espectros consecutivamente en las mismas condiciones.

VII.2.2 Materiales sólidos inorgánicos.

Difracción de rayos X.

Los espectros de Rayos X se registraron utilizando un difractómetro PHILIPS X'PERT PW 3719 equipado con un polarizador de grafito, rendijas automáticas, una superficie total de barrido constante de 14 mm, portamuestras giratorio y un detector proporcional. Para registrar los difractogramas se utilizó la radiación $K\alpha$ del Cu ($\lambda = 1.54184 \text{ \AA}$) y una potencia de excitación de 2 KW. La velocidad angular del goniómetro fue de $0.02^\circ \cdot s^{-1}$, siendo el intervalo usual de barrido de $2\theta = 2 - 40^\circ$.

Microscopía óptica.

Para llevar a cabo estas medidas se prepararon películas de zeolita estabilizadas al aire mediante la deposición de una fina capa de la muestra correspondiente suspendida en etanol sobre la superficie de un cristal de ITO. A continuación se extendió esta suspensión mediante el proceso de “cuchilla de afeitar” en una superficie de $1 \times 1 \text{ cm}^2$ delimitada por cinta adhesiva. En el proceso de “cuchilla de afeitar” el grosor de la película viene determinado por el grosor de la cinta adhesiva (en nuestro caso de $50 \mu\text{m}$). De esta manera, se capturaron diversas imágenes de las películas empleando un microscopio óptico Leica DM4000B que permite el almacenamiento y el procesamiento de las imágenes.

Microscopía electrónica de transmisión (TEM).

El microscopio electrónico de transmisión emite un haz de electrones dirigido hacia el objeto. Una parte de los electrones rebotan o son

absorbidos por el objeto y otros lo atraviesan formando una imagen aumentada de la muestra. Los análisis de las muestras de materiales mesoporosos se realizaron trabajando en campo claro empleando un microscopio Philips-CM10 a 100 kV. Para la preparación de las muestras se depositó una gota de una suspensión del material en diclorometano sobre una rejilla de cobre (300 mesh) recubierta con una película de grafito.

VII.3 Preparación de celdas y medidas en capa fina.

Sistema de recubrimiento por giro (spin coating).

El sistema de recubrimiento por giro es un equipo que gira a alta velocidad (hasta 6000 rpm) y permite preparar capas con un espesor del orden de 100 nanómetros. El dispositivo utilizado fue un POLOS MCD300-NPP. Las velocidades de giro empleadas fueron entre 1500 y 2500 rpm y una rampa de subida de 1000 rpm. Gotas de la disolución o suspensión del material cuya película se pretende formar se dejan caer por gravedad en el centro del disco cuando el equipo se encuentra a velocidad estacionaria. El sistema puede operar al ambiente o bien bajo atmósfera inerte o vacío.

Sistema de deposición de vapor a alto vacío (CVD).

El sistema de deposición de vapor es un proceso en el que se depositan capas delgadas (~50 nm) de material, por evaporación de éste, sobre un sustrato en una cámara de vacío. El equipo (Edwards) calienta un portamuestras a temperaturas de evaporación del material a depositar al mismo tiempo que se aplica un alto vacío en la cámara. Generalmente este procedimiento se emplea para evaporar metales en la preparación de

electrodos. En este caso, como metal se empleó un hilo de aluminio puro, colocado sobre un cestillo de tungsteno y orientado hacia el sustrato, separado una distancia de 1 cm. El vacío empleado fue de 10^{-6} mbar.

Preparación de celdas electroluminiscentes de compuestos orgánicos solubles.

Diversos electrodos de ITO comercial transparente (OC50, 40-60 ohms, 85% transmitancia) se lavaron con Alcanox[®] y agua MilliQ, se secaron y se sometieron a irradiación UV durante 15 min. Acabado el proceso de limpieza se depositó sobre éstos una solución acuosa de poli(estirenosulfonato)/poli(2,3-dihidrotieno[3,4-b]-1,4-dioxina) (PEDOT-PSS, Aldrich, dispersión acuosa 1.3 p%) a 2000 rpm con ayuda del equipo de recubrimiento por giro. Tras secar el electrodo en cámara limpia, se depositó la capa de luminóforo correspondiente, a partir de una disolución orgánica de éste a una determinada concentración. La velocidad del equipo de recubrimiento por giro se ajustó en cada caso entre 1500 y 2500 rpm. Tras dejar secar la superficie en cámara limpia, la concentración de luminóforo se determinó mediante espectroscopía de transmisión óptica del electrodo transparente empleando un espectrofotómetro Cary 5 Varian. Finalmente, se depositó el electrodo de aluminio mediante sublimación empleando la cámara de deposición de vapor.

Preparación de celdas electroluminiscentes de material inorgánico.

Antes de preparar la celda se limpió el soporte de cristal con la capa de óxido de indio y estaño (ITO) mediante radiación con ultrasonidos en un baño de acetona durante 5 h. Por otra parte, el electrodo de aluminio se pulió

hasta observar brillo. Se definió un área de $1 \times 1 \text{ cm}^2$ en el cristal de ITO mediante tiras de cinta adhesiva. Una suspensión de zeolita en etanol fue depositada y extendida con la hoja de una cuchilla sobre la superficie de ITO. Tras la evaporación al aire del etanol, la cinta adhesiva fue sustituida por otra nueva. Esta cinta evita el cortocircuito entre los electrodos de ITO y aluminio. Esto da lugar a una capa homogénea de zeolita, con una superficie de $1 \times 1 \text{ cm}^2$ y un grosor aproximado de $50 \text{ }\mu\text{m}$. Tras esto se añadió una gota de una solución acuosa al 1% de polietilenglicol sobre la capa de zeolita que tiene por misión actuar como electrolito polimérico. Finalmente se colocó sobre la capa húmeda de zeolita el electrodo de aluminio y la celda se sujetó con dos pinzas. La microscopia óptica mostró que las películas preparadas de esta manera carecían de gran número de agujeros y roturas y que las partículas de zeolita estaban distribuidas uniformemente sobre la superficie del electrodo.

Sistema de medida de conductividad eléctrica.

Básicamente, el sistema de medida contiene una tarjeta de adquisición de National Instruments, modelo NI6014, y un sistema electrónico formado por los siguientes componentes: un convertidor voltaje-corriente de Burr-Brown (XTR110) y un atenuador de voltaje basado en el modelo INA146 de Texas Instruments. El sistema virtual de adquisición fue desarrollado en LabView 6.1, también de National Instruments. Mediante este programa, la tarjeta de adquisición genera una rampa de voltaje; este voltaje se convierte en corriente con el convertidor voltaje-corriente, el cual es aplicado a la celda. El voltaje aplicado a la celda es registrado y almacenado en la memoria del ordenador que controla el experimento. Para

obtener valores mayores de voltaje que los límites de la tarjeta, el voltaje fue aumentado por 10, mediante el circuito amplificador. Se realizó un barrido de corriente para el valor de cada par intensidad-voltaje, cuidando que los valores estuvieran siempre dentro del rango de respuesta de nuestro sistema (rango de intensidad de 0 a 20 mA y voltaje de 0 a 40 V). Se empleó un sistema de medida de cuatro-cables para evitar los errores producidos por la resistencia de los cables en las medidas de voltaje.

Esta configuración de cuatro-cables usa dos cables para la inyección de corriente y los dos restantes para la medida de voltaje en la celda. Puesto que no fluye corriente a través de los cables del voltaje, el error en las medidas es despreciable. La elección del barrido de corriente combinado con la configuración de cuatro-cables para la caracterización de las celdas en vez de un barrido de voltaje alternativo permite realizar medidas a distancias relativamente largas de la celda sin error apreciable. Para la calibración del sistema electrónico se empleó una resistencia calibrada con una tolerancia del 0.1%. La calibración se llevó a cabo haciendo un barrido de corriente sobre la resistencia entre 0 y 20 mA y determinando el voltaje asociado a cada punto de corriente, obteniendo así la función de transferencia real del convertidor voltaje-corriente. Los errores debidos a la no linealidad del convertidor voltaje-intensidad XTR110 fueron corregidos automáticamente por el correspondiente programa de control del experimento.

Medidas de electroluminiscencia.

Los electrodos de la celda se conectaron a un potencióstato DC (Microbeam S.A.) aplicándose diversos valores de voltaje constante entre 0

y 10 V. La emisión del material electroluminiscente fue medida entre 300 y 800 nm, colocando la celda en el interior de la cámara de un espectrofluorímetro PTI 814 adaptado para las medidas de electroluminiscencia y que básicamente consiste en bloquear la fuente de excitación cuando se hace el barrido en la detección. El espectro de emisión adquirido al aplicar un voltaje constante de 0 V fue tomado como blanco. El tiempo de vida de las celdas fue medido registrando la emisión de la muestra frente al tiempo a un determinado valor de longitud de onda y a un determinado voltaje constante aplicado. Todas las medidas fueron llevadas a cabo a temperatura ambiente y en ausencia de vacío.

CONCLUSIONES

Conclusiones.

A la vista de los resultados obtenidos se pueden extraer las siguientes conclusiones:

1.- Las zeolitas se comportan como semiconductores, exhibiendo conductividad iónica a potenciales de ruptura superiores a los 2 voltios. Este comportamiento se ve notablemente afectado por la naturaleza del catión de compensación de carga y por la presencia de especies adsorbidas. El catión que hace que la zeolita sea menos conductora es el protón, siendo el cesio el catión alcalino cuya presencia favorece notablemente la conductividad. La presencia de especies co-adsorbidas disminuye, como regla general, la conductividad. Materiales puramente silíceos se comportan como aislantes.

2.- Complejos metálicos de rutenio encapsulados en zeolita exhiben electroluminiscencia cuando la celda contiene un polielectrolito. La eficiencia de estas celdas se ve sensiblemente afectada por la naturaleza del catión de compensación de carga y por la presencia de especies transportadoras de huecos y electrones co-adsorbidas.

3.- El polímero PPV preparado en el interior de zeolitas puede llegar a exhibir electroluminiscencia. La eficiencia de celdas preparadas con estos materiales aumenta notablemente cuando el catión de compensación de carga es cesio y se co-adsorbe un inyector de electrones como C_{60} .

4.- Un material híbrido PMO conteniendo un derivado de diarilantraceno exhibe electroluminiscencia. La presencia de una elevada superficie y porosidad influye positivamente en la eficiencia de la emisión electroluminiscente.

5.- El concepto de *ionofilidad* sirve para mejorar la eficiencia electroluminiscente de celdas basadas en diarilantraceno. La unión covalente de los grupos imidazolio presenta ventajas en la preparación de las celdas con respecto a mezclas físicas de diarilantraceno y líquido iónico.

Como conclusión general más relevante de la presente tesis doctoral cabe indicar que estos estudios demuestran que la incorporación de grupos electroluminóforos en materiales porosos no impide la observación de fenómenos de electroluminiscencia, aunque es necesario avanzar en la preparación de películas de menor grosor y mayor uniformidad a fin de poder aumentar la eficiencia de estas celdas.

RESÚMENES

Resumen

La electroluminiscencia es el fenómeno por el cual ciertos materiales emiten luz visible cuando se someten a un potencial eléctrico. Para que esta emisión tenga lugar es necesario que haya una migración de huecos y electrones desde el ánodo y el cátodo respectivamente hacia el interior de la celda. Este fenómeno deriva de la recombinación de los electrones con los huecos en la capa emisora de luz, formándose estados electrónicos excitados que al relajarse al estado fundamental son los responsables de la emisión de luz. Al objeto de conseguir altas eficiencias en la emisión de una celda electroluminiscente es habitual que su composición, además de los electrodos externos y el luminóforo, contenga otras capas cuya misión sea favorecer el transporte de cargas desde los electrodos hasta la capa activa.

En el contexto de los comentarios anteriores, en la presente tesis doctoral se desarrollaron dispositivos electroluminiscentes tipo OLED basados en sistemas supramoleculares huésped/hospedador, donde el grupo luminóforo se encontraba incorporado en el interior de los microporos de zeolitas, estabilizando este grupo frente a procesos químicos y agentes ambientales que originan su degradación. En particular, ha sido objeto de estudio la eficiencia electroluminiscente de los compuestos rutenio tris-bipiridilo y polifenilenvinileno encapsulados en el interior de zeolitas de poro grande tipo faujasita.

Un paso previo necesario antes del desarrollo de dispositivos electroluminiscentes basados en zeolitas fue el entendimiento de los mecanismos de conducción eléctrica en estos sistemas supramoleculares. Para ello se prepararon una serie de películas de zeolitas, difiriendo en la

naturaleza de su catión de compensación de carga y en su estructura cristalina, midiendo la conductividad eléctrica de cada una de ellas a diferentes voltajes de corriente directa. Se observó que películas micrométricas de zeolita se comportaban, bajo ciertas condiciones, como semiconductores, dependiendo significativamente el voltaje de rotura de la naturaleza del catión de compensación de carga y de la estructura de la zeolita.

Por otra parte, se ha llevado a cabo la incorporación de compuestos luminóforos en matrices rígidas inorgánicas con el fin de aumentar su estabilidad y procesabilidad. Concretamente, hemos preparado un material de PMO que contiene unidades de 9,10-difenilantraceno altamente fotoluminiscentes, demostrando además que la presencia de porosidad y periodicidad es muy favorable en la eficiencia de la emisión electroluminiscente y que la presencia de un agente director de estructura desplaza hacia el azul el espectro de luz emitida, disminuyendo sólo ligeramente la eficiencia de la emisión.

Por último, en el presente estudio se ha abordado una estrategia alternativa para mejorar la eficiencia electroluminiscente de ciertos materiales, consistente en la funcionalización de compuestos luminóforos con unidades *ionofilicas*. En este contexto, se ha descrito la introducción covalente de grupos imidazolío en la estructura de un compuesto luminóforo. De esta manera se favoreció el transporte de carga desde los electrodos externos hacia la capa activa, mejorando considerablemente la eficiencia de estas celdas electroluminiscentes.

Los resultados obtenidos en la presente tesis doctoral describen una aplicación novedosa de los sistemas supramoleculares en la obtención de

materiales electroluminiscentes, facilitando la preparación de nuevos y mejorados dispositivos OLEDs.

Resum

La electroluminescència és el fenomen pel qual alguns materials emeten llum visible quan són sotmesos a un potencial elèctric. Perquè aquesta emissió ocorregui és necessari que hi haja una migració de buits i electrons des de l'ànode i el càtode respectivament cap a l'interior de la cel·la. Aquest fenomen deriva de la recombinació dels electrons amb els buits en la capa emissora de llum, i es formen estats electrònics excitats que quan es relaxen a l'estat fonamental són els responsables de l'emissió de llum. Per tal d'aconseguir altes eficiències en l'emissió d'una cel·la electroluminescent és habitual que la seua composició, a més dels elèctrodes externs i el luminòfor, continga altres capes la missió de les quals consisteix a afavorir el transport de càrregues des dels elèctrodes fins a la capa activa.

En el context dels comentaris anteriors, en la present tesi doctoral es van desenvolupar dispositius electroluminescents del tipus de OLEDs basats en sistemes supramoleculars ostatge/hospedador, on el grup luminòfor es trobava incorporat en l'interior dels micropors de zeolites, així s'afavoreix el transport de càrrega i s'estabilitza aquest grup enfront de processos i agents ambientals que originen la seua degradació. En particular, ha estat objecte d'estudi l'eficiència electroluminescent dels compostos ruteni tris-bipiridil i polifenilenvinilè encapsulats en l'interior de zeolites de porus gran del tipus de faujasita.

Un pas previ necessari abans del desenvolupament de dispositius electroluminescents basats en zeolites fou l'enteniment dels mecanismes de conducció elèctrica en aquests sistemes supramoleculars. Per això es van preparar una sèrie de pel·lícules de zeolites, les qual diferien en la naturalesa

del seu catió de compensació de càrrega i en la seua estructura cristal·lina, i es va mesurar la conductivitat elèctrica de cadascuna d'elles per a voltatges constants. Es va observar que pel·lícules micromètriques de zeolita es comportaven, sota diverses condicions, com semiconductors, i que açò depenia significativament del voltatge de trencament, de la naturalesa del catió de compensació de càrrega i de l'estructura de la zeolita.

D'altra banda, s'ha portat a terme la incorporació de compostos luminòfors en matrius rígides inorgàniques amb la finalitat d'augmentar la seua estabilitat i processabilitat. Concretament, hem preparat un material de PMO que conté unitats de 9,10-difenilantracè altament fotoluminescents, a més es va demostrar que la presència de porositat i periodicitat és molt favorable en l'eficiència electroluminescent i que la presència d'un agent director d'estructura desplaça cap al blau l'espectre de llum emesa, i que disminueix només lleugerament l'eficiència de l'emissió.

Finalment, en el present estudi s'ha abordat una estratègia alternativa per a millorar l'eficiència electroluminescent de diversos materials, consistent en la funcionalització de materials luminòfors amb unitats *ionofíliques*. En aquest context, s'ha descrit la introducció covalent de grups imidazoli en l'estructura d'un compost luminòfor. D'aquesta manera es va afavorir el transport de càrregues des dels elèctrodes externs cap a la capa activa, i es va millorar considerablement l'eficiència d'aquestes cel·les electroluminescents.

Els resultats obtinguts en la present tesi doctoral descriuen una nova aplicació dels sistemes supramoleculars en la síntesi de materials electroluminescents, la qual cosa facilita la preparació de nous i millorats dispositius OLEDs.

Abstract

The electroluminescence is an optical and electrical phenomenon where a material emits visible light in response to an electric current passed through it. For this process, migration of holes and electrons from the anode and cathode respectively into the cell is necessary. The light emission comes from the relaxation of the excited states formed by the recombination of electrons and holes in the light emitting layer. In order to achieve high electroluminescent efficiencies, some other films that improve the charge transport from the external electrodes to the emissive layer are often added.

Deriving from the previous comments, in the present thesis we have developed electroluminescent supramolecular host-guest based devices, where the luminophore was encapsulated inside the micropores of zeolites. In these new OLED devices, the electroluminescent material was stabilized versus external agents that cause degradation of the luminophore and the charge transport through the emissive layer was improved. In particular, the efficiency of OLED devices based on ruthenium tris-bipyridil and polyphenylenevinylene encapsulated inside faujasite zeolites has been studied.

A previous step in the zeolite based electroluminescent devices development was the study of the electrical conduction mechanism within supramolecular systems. For that reason, a series of zeolite films, differing on the charge balancing cation and crystalline structure, were prepared. The electrical conductivity of these samples, applying different constant voltages, was measured. Under specific conditions, some zeolitic layers acted as a

semiconductor, depending on the breaking voltage, the charge balancing cation and the crystalline structure.

Moreover, the incorporation of luminophore compounds in inorganic rigid matrix in order to increase their stability and processability has been made. Specifically, a PMO material that contained highly photoluminescent 9,10-diphenylanthracene units has been developed. In this work, the improvement of the electroluminescent efficiency depending on the porosity and the periodic framework and the displacement of the light emitted spectrum towards the blue region when using a structure directing agent have been demonstrated.

Finally, in the present study the functionalization of luminophore materials with *ionofilic* units has been developed as an alternative strategy to improve the efficiency of several electroluminescent materials. In this context, the covalent introduction of imidazolium groups in the luminophore structure has been described. Thus, the charge transport from external electrodes into the active layer has been favored, improving the electroluminescent efficiency of the *ionofilic* based materials.

The results obtained in the present thesis describe a novel application of supramolecular systems within the synthesis of electroluminescent materials, undergoing the development of new and improved OLED devices.

PUBLICACIONES

Publicaciones.

Trabajos publicados durante la realización de la presente tesis doctoral:

[1] Álvaro, Mercedes; Cabeza, Jose F.; Carbonell, Esther; García, Hermenegildo. **Internal magnetic field effects on the photochemistry of a xanthone derivative covalently anchored to magnetite nanoparticles.** *Chem. Phys. Lett.* (2005), 410 (4-6), 192-195.

[2] Álvaro, Mercedes; Cabeza, Jose F.; Fabuel, David; García, Hermenegildo; Guijarro, Enrique; Martínez de Juan, José Luis. **Electrical conductivity of zeolite films: influence of charge balancing cations and crystal structure.** *Chem. Mater.* (2006), 18, 26-33.

[3] Álvaro, Mercedes; Cabeza, Jose F.; Fabuel, David; Corma, Avelino; García, Hermenegildo. **Electrochemiluminescent cells based on zeolite-encapsulated host-guest systems: encapsulated ruthenium tris-bipyridyl.** *Chem. Eur. J.* (2007), 13 (13), 3733-3738.

[4] Álvaro, Mercedes; Cabeza, Jose F.; Corma, Avelino; García, Hermenegildo. **Electrochemiluminescence of zeolite-encapsulated poly(p-phenylenevinylene).** *J. Am. Chem. Soc.* (2007), 129 (26), 8074-8075.

[5] Álvaro, Mercedes; Benítez, Miriam; Cabeza, Jose F.; Leyva, Antonio; García, Hermenegildo. **Electroluminescence of a periodic mesoporous organosilica containing 9,10-diarylanthracene units.** *J. Phys. Chem. C* (2007), 111 (20), 7532-7538.

[6] Álvaro, Mercedes; Cabeza, Jose F.; Martín, Roberto; Aprile, Carmela; Teruel, Laura; García, Hermenegildo. **Imidazolium ionic liquids in OLEDs; Synthesis and improved electroluminescence of a “ionophilic” diphenylanthracene.** *Tetrahedron* (2008) In press.

