



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO

**INSTITUTO DE CIENCIAS BÁSICAS E
INGENIERÍA**

**“OLIGO y POLIIMINAS CON ESPACIADORES ALIFÁTICOS DE
DIFERENTE LONGITUD ENTRE ANILLOS AROMÁTICOS.
MECANOSÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN Y ELABORACIÓN DE
NANOPELÍCULAS ORIENTADAS PARA APLICACIONES EN
DISPOSITIVOS OPTOELECTRÓNICOS”**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO

DE

**INGENIERO EN CIENCIAS DE LOS
MATERIALES**

PRESENTA:

VÍCTOR HUGO FLORES SÁNCHEZ

ASESORES:

DRA. ROSA ANGELES VÁZQUEZ GARCÍA (CIMyM-UAEH)

DR. EDUARDO ARIAS MARÍN (CIQA-SALTILLO)

SALTILLO, COAHUILA

PACHUCA HGO.

JUNIO 2006

AGRADECIMIENTOS Y DEDICATORIAS

- ♠ A Dios por darme la vida que he tenido y concederme todos los deseos que he pedido.
- ♠ A mis padres por su cariño, paciencia, esmero y sacrificio que han hecho para poder darme una carrera. El apoyo que me han dado durante todos estos años, el amor que me han inculcado hacia mi país, mi cultura, mi pueblo, y a todos los demás seres humanos. Por darme el amor incondicional y sobre todo aguantarme todos mis errores y desequilibrios que he tenido. Por estar ahí siempre cuando los necesito.
- ♠ A mis dos hermanos, Irving y Marisol, por todos los momentos de alegría que hemos tenido.
- ♠ A la Dra. Rosa Ángeles Vázquez García y al Dr. Eduardo Arias Marín, por la confianza en mi para la realización de este trabajo.
- ♠ A CONACYT (Proyecto 43166-R) y al Proyecto PROMEP/2005/UAEH60-CA-8 por el apoyo recibido.
- ♠ A la Dra. Ivana Moggio por la ayuda recibida y asesoría sobre OLEDs y al Dr. Oscar Coreño Alonso por su amistad, tiempo y asesoría brindada sobre mecatrónica.

AGRADECIMIENTOS Y DEDICATORIAS

- ♣ Al Centro de Investigaciones en Química Aplicada (CIQA-laboratorio B8) por el conocimiento adquirido en el tiempo que estuve allí. Y a todas las personas que ayudaron en la elaboración de la tesis: Dr. Romero, Dr. Héctor, Diana, Edgar, Mayela, Iván, Laiza, Abdiel, y todas las personas que me ayudaron de una forma u otra en Saltillo.

- ♣ A la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo por la preparación, educación y conocimiento adquirido durante todo el tiempo que estuve.

- ♣ A todos mis catedráticos de cada una de las materias porque a todos les aprendí muchas cosas, lo suficiente para ser la persona que soy ahora.

- ♣ A la Dra. Ana Maria Herrera, Dr. Juan Coreño, M. en C. Teresa Méndez y Dr. Heraclio López por el apoyo recibido para la formulación de la tesis.

- ♣ A mis amigos de toda la vida Emmanuel, Oswaldo y Oscar por ser siempre incondicionales.

- ♣ Para los compañeros y amigos de la universidad, Cristián, Israel, Emmanuel, Raúl (Quiroz), Carlos, Erlan, Raúl (Najera), Josué, Juan, Gabriel, Mare, Pato, Daniel, Jorge, Andy, Omar y a todos los amigos que de una u otra manera me apoyaron o ayudaron.

ÍNDICE GENERAL

Lista de Figuras, Esquemas y Diagramas	i
Lista de Tablas, Ecuaciones y Graficas	vii
Abreviaturas y Símbolos	x
Resumen	I
Introducción	III
* Bibliografía	V
Justificación	VII
Hipótesis	VIII
Objetivos Generales y Específicos	VIII
CAPÍTULO I	
1. Generalidades	1
1.1.- Electroluminiscencia	1
1.1.1.- Teoría de bandas	2
1.1.2.- Diodos electroluminiscentes orgánicos	3
1.2.- Técnicas de elaboración de nanopelículas	5
1.2.1.- Recubrimiento por centrifugado (spin-coating)	5
1.2.2.- Evaporación al alto vacío	6

1.2.3.- Técnica de Langmuir-Blodgett	7
1.2.4.- Auto-ensamblaje molecular	8
1.3.- Orientación molecular por fricción	9
Bibliografía	10

Capítulo 2

2.- Antecedentes	11
2.1.- Polímeros	11
2.1.1.- Concepto	11
2.2.- Reacción de polimerización	11
2.2.1.- Polimerización en cadena	11
2.2.2.- Polimerización por etapas	13
2.3.- Compuestos orgánicos de tipo imino	13
2.3.1.- Iminas	13
2.3.1.1.- Síntesis de iminas	14
2.3.2.- Poliiminas	16
2.4.- Reacciones por activación mecánica	18
2.4.1.- Mecanoquímica	19
2.4.2.- Aleado mecánico (AM)	20
2.4.2.1.- Usos tecnológicos de la aleación mecánica	21
2.4.3.- Mecanosíntesis	21

2.4.4.- Tipos de molinos	25
2.4.5.- Desventajas de mecano-síntesis y aleado mecánico .	27
2.4.5.1.- Contaminación del polvo	27
2.4.5.2.- Contenido limitado de la ciencia	27
2.4.5.3.- Usos	28
Bibliografía	28

CAPÍTULO 3

3.- Desarrollo experimental	30
3.1.- Reactivos, disolventes y materiales	30
3.2.- Técnicas y equipos de caracterización	31
3.2.1.- Equipos de apoyo	35
3.3.- Metodología general de trabajo	36
3.3.1.- Síntesis de productos imínicos a través de la técnica de mecano-síntesis	37
3.3.1.1.- Mecano-síntesis de productos imínicos Plx	37
3.4.- Elaboración de películas	41
3.5. Orientación molecular por fricción	42

CAPÍTULO 4

4. Discusión de resultados	43
4.1. Síntesis de productos imínicos a través de la técnica de mecanosíntesis	43
4.1.1. Mecanosíntesis de productos imínicos PIx	45
4.2. Caracterización del producto imínico PI2	46
4.2.1.- Espectroscopia FT-IR	47
4.3. Caracterización del producto imínico PI3	48
4.3.1.- Espectroscopia FT-IR	48
4.4. Caracterización del producto imínico PI6	49
4.4.1.- Espectroscopia FT-IR	50
4.4.2.- Espectroscopia ¹ H-RMN	50
4.4.3.- Cromatografía por exclusión de tamaño (SEC)	52
4.4.4.- Espectroscopia UV-vis	54
4.4.5.- Calorimetría diferencial de barrido (DSC)	55
4.5. Caracterización del producto imínico PI8	57
4.5.1.- Espectroscopia FT-IR	58
4.5.2.- Espectroscopia ¹ H-RMN	58
4.5.3.- Cromatografía por exclusión de tamaño (SEC)	60
4.5.4.- Espectroscopia UV-vis	62
4.5.5.- Calorimetría diferencial de barrido (DSC)	64

4.6. Caracterización del producto imínico PI9	66
4.6.1.- Espectroscopia FT-IR	66
4.6.2.- Espectroscopia ¹ H-RMN	67
4.6.3.- Cromatografía por exclusión de tamaño (SEC)	68
4.6.4.- Espectroscopia UV-vis	70
4.6.5.- Calorimetría diferencial de barrido (DSC)	71
4.7. Caracterización de los compuestos PI6, PI8 y PI9	73
4.7.1.- Elaboración de películas	73
4.8. Orientación de películas	74
4.8.1.- Desplazamiento del rodillo según el peso aplicado	75
4.8.1.1.- Grado de dicroísmo	75
4.8.2.- Número de deslizamientos del tejido sobre la película.	80
4.8.3.- Temperatura de la película	82
4.9. Depositación de polímero fluorescente sobre la película PI6 orientada	84
4.9.1.- Fluorescencia de la película con PI6 como orientador y pPEG3S como parte fluorescente	86
4.9.2.- Microscopía Láser Confocal de Barrido (LSCM)	87
Bibliografía	90

CAPÍTULO 5

5. Conclusiones	91
------------------------	----

Anexos

Espectro 1. Espectro de FT-IR del producto imínico **PI2**.

Espectro 2. Espectro de FT-IR del producto imínico **PI3**.

Espectro 3. Espectro de FT-IR del producto imínico **PI6**.

Espectro 4. ¹H-RMN 300MHz. del pentámero **PI6** en CDCl₃.

Espectro 4a. ¹H-RMN 300MHz. del pentámero **PI6** en CDCl₃.

Espectro 5. Espectro de FT-IR del producto imínico **PI8**.

Espectro 6. ¹H-RMN 300MHz. del pentámero **PI8** en CDCl₃.

Espectro 7. Espectro de FT-IR del producto imínico **PI9**.

Espectro 8. ¹H-RMN 300MHz. del pentámero **PI9** en CDCl₃.

Espectro 8a. ¹H-RMN 300MHz. del pentámero **PI9** en CDCl₃.

FIGURA	Pagina
Figura 1. Dispositivo electroluminiscente construido a partir de un monocristal de antraceno.	1
Figura 2. Representación esquemática de las bandas de valencia y de conducción, para el caso de materiales aislantes, semiconductores y conductores.	2
Figura 3. Esquema de un diodo electroluminiscente orgánico (OLED).	3
Figura 4. Diagrama de niveles de energía para un diodo electroluminiscente monocapa.	4
Figura 5. Esquema de la técnica de centrifugado.	6
Figura 6. Proceso de evaporación al alto vacío.	7
Figura 7. Técnica de Langmuir-Blodgett	8
Figura 8. Esquema de la técnica de auto-ensamblaje molecular para polímeros conjugados	8

Figura 9. Esquema de la técnica de orientación molecular por fricción (<i>rubbing</i>).	9
Figura 10. Molino SPEX 8000D con doble mezcladora.	26 y 32
Figura 11. Contenedores de acero grado herramienta D2 con balines de acero al carbón cementado.	32
Figura 12. Imagen del equipo de orientación molecular por fricción.	35
Figura 13. Unidad repetitiva del producto imínico PI2 .	46
Figura 14. Unidad repetitiva del producto imínico PI3 .	48
Figura 15. Estructura del producto imínico PI6 .	49
Figura 16. ^1H -RMN 300MHz. del pentámero PI6 en CDCl_3 .	51
Figura 17. Cromatógrama de GPC del compuesto PI6 en CHCl_3 a $40\text{ }^\circ\text{C}$ y a 1 mL/min .	52
Figura 18. Espectro de absorción UV-vis en solución para PI6 .	54
Figura 19. Termograma DSC correspondiente a PI6 . La flecha muestra el sentido del análisis; (\rightarrow) para el calentamiento y (\leftarrow) para el enfriamiento.	56

Figura 20. Estructura del producto imínico PI8 .	57
Figura 21. ^1H -RMN 200MHz del heptámero PI8 en CDCl_3 .	60
Figura 22. Cromatograma de GPC del compuesto PI8 en CHCl_3 a 40 °C y a 1 mL/min.	61
Figura 23. Espectro de absorción UV-vis en solución para PI8 .	63
Figura 24. Termograma DSC correspondiente a PI8 . La flecha muestra el sentido del análisis; (\rightarrow) para el calentamiento y (\leftarrow) para el enfriamiento.	64
Figura 25. Estructura del producto imínico PI9 .	66
Figura 26. ^1H -RMN 300MHz. del pentámero PI9 en CDCl_3 .	68
Figura 27. Masa molecular calculada y su correspondencia con la masa molecular promedio obtenida por GPC para el compuesto PI9 .	69
Figura 28. Espectro de absorción UV-vis en solución para PI9 .	70
Figura 29. Termograma DSC correspondiente a PI9 . La flecha muestra el sentido del análisis; (\rightarrow) para el calentamiento y (\leftarrow) para el enfriamiento.	72

Figura 30. Espectros de absorción de las películas para cada uno de los productos imínicos analizados.	74
Figura 31. Absorción del compuesto PI6 y absorbancia con ayuda de un polarizador en paralelo y perpendicular que permiten calcular el dichroísmo o grado de orientación de la película.	78
Figura 32. Absorción del compuesto PI8 y absorbancia con ayuda de un polarizador en paralelo y perpendicular que permiten obtener el dichroísmo o grado de orientación de la película.	78
Figura 33. Absorción del compuesto PI9 y absorbancia con ayuda de un polarizador en paralelo y perpendicular que permiten obtener el dichroísmo o grado de orientación de la película a 283 nm.	79
Figura 34. Polímero fluorescente pPEG3S.	84
Figura 35. Grado de dichroísmo obtenido en la película fluorescente de pPEG3S depositada en la película PI6 .	85
Figura 36. Grado de dichroísmo que presenta la película (PI6 + pPEG3S) al emitir luz con un polarizado en paralelo 0° y perpendicular 90° y intensidad de emisión de la película sin polarizador.	87
Figura 37. Análisis del LSCM para morfología bidimensional de la película depositada en cuarzo del polímero pPEG3S sobre el PI6 .	88

Figura 38. Análisis del LSCM para morfología tridimensional de la película depositada en cuarzo del polímero pPEG3S sobre el **PI6** y además un análisis de intensidad de penetración de láser en la muestra la cual es tomada perpendicular al eje X. 90

ESQUEMA	Pagina
Esquema 1. Mecanosíntesis de productos imínicos a partir de tereftaldehído y diaminas alifáticas con unidades de grupos metilenos de diferente longitud.	I, 37 y 45
Esquema 2. Formación de cadena polimérica del monómero etileno, a través de una polimerización en cadena.	12
Esquema 3. Polimerización por condensación para la formación del nylon 6,6.	13
Esquema 4. Reacción de condensación para la síntesis de iminas.	14
Esquema 5. Reacción de síntesis de iminas propuesto por Hammett.	15
Esquema 6. Reacción de síntesis de poliiminas a partir de aldehídos alifáticos primarios con aminas primarias.	15
Esquema 7. Reacción de policondensación para la síntesis de poliiminas.	16

Esquema 8. Síntesis de poliiminas con tereftaldehído y diaminas con 3-10 y 12 grupos metilenos.	17
Esquema 9. Derivados de fullereno por reacción con ftalazina en solución.	23
Esquema 10. Generación de fosfóranos a través de mecanosíntesis.	23
Esquema 11. Mecanosíntesis para formar la polianilina conductora.	24
Esquema 12. Reacción de síntesis del complejo a partir de urea y α -D-glucosa. Reacción de síntesis de la imina a partir del ácido p-aminobenzoico y p-hidroxibenzaldehido.	25
Esquema 13. Mecanismo de reacción para la formación de oligoiminas y poliiminas.	44
DIAGRAMA	Pagina
Diagrama 1. Metodología general de trabajo	36

TABLA	Pagina
Tabla 1. Velocidades y tiempo de centrifugado.	41
Tabla 2. Valores calculados de GPC a partir de la curva de calibración en poliestireno para PI6 .	53
Tabla 3. Masa molecular calculada y su correspondencia con la masa molar promedio obtenida por GPC del producto imínico PI6 .	53
Tabla 4. Características espectroscópicas obtenidas por UV-vis de PI6 , este análisis se realizó en cloroformo grado espectroscópico.	55
Tabla 5. Características térmicas del compuesto PI6 determinadas por DSC.	57
Tabla 6. Valores calculados de GPC a partir de la curva de calibración en poliestireno PI8 .	61
Tabla 7. Masa molecular calculada y su correspondencia con la masa molar promedio obtenida por GPC del producto imínico PI8 .	62
Tabla 8. Características espectroscópicas obtenidas por UV-vis de PI8 , este análisis se realizó en cloroformo grado espectroscópico.	63

Tabla 9. Características térmicas del compuesto PI8 determinadas por DSC.	65
Tabla 10. Valores calculados de GPC a partir de la curva de calibración en poliestireno para PI9 .	69
Tabla 11. Masa molecular calculada y su correspondencia con la masa molecular promedio obtenida por GPC del producto obtenido PI9 .	69
Tabla 12. Características espectroscópicas obtenidas por UV-vis de PI9 , este análisis se realizó en cloroformo grado espectroscópico.	71
Tabla 13. Características térmicas del compuesto PI9 determinadas por DSC.	73
Tabla 14. Desplazamiento del rodillo del Rubbing debido al peso aplicado.	75
Tabla 15. Grado de dicroísmo y absorbancia máxima de los compuestos debido al desplazamiento en el rodillo del Rubbing cuando se le agrega un peso (3200 g) a temperatura ambiente y teniendo solamente una pasada del tejido en la película.	76
Tabla 16. Grado de dicroísmo y absorbancia máxima (283 nm) calculados de los compuestos PI6 , PI8 y PI9 en base al numero de deslizamientos del tejido sobre la película. A temperatura ambiente y con un peso en el rodillo de 3200g.	80

Tabla 17. Grado de dicroísmo y absorbancia máxima (a 283 nm) obtenidos por efectos de la temperatura aplicada a la película en el equipo de <i>Rubbing</i> para cada uno de los polímeros cuando hay un solo deslizamiento del tejido.	82
-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	----

ECUACIONES

Paginas

Ecuación 1. Grado de dicroísmo.	76
----------------------------------------	----

GRÁFICOS

Paginas

Grafica 1. Relación Rpm/voltaje del <i>Spin Coating</i> .	42
------------------------------------------------------------------	----

SIMBOLOGÍA GENERAL

- **R^{*}**. Especie iniciadora
- **Col.** Colaboradores
- **J.** constante de acoplamiento
- **s.** Singulete (¹H-RMN)
- **d.** Doblete (¹H-RMN)
- **m.** Multiplete (¹H-RMN)
- **v.** Frecuencia
- **λ_{max}**. Longitud máxima de absorción
- **ε.** Coeficiente de extinción molar
- **A.** Absorbancia
- **B.** Longitud de paso óptico
- **C.** Concentración
- **R_d**. Coeficiente de dicroísmo
- **A_{||}**. Absorbancia en paralelo
- **A_⊥**. Absorbancia en perpendicular

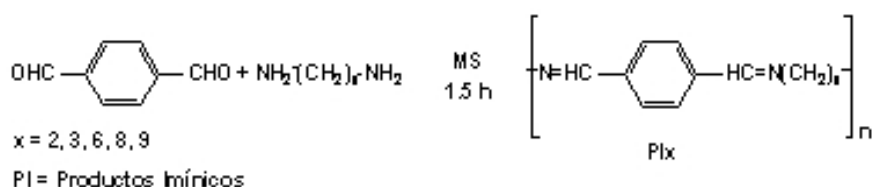
ABREVIATURAS

- **MS.** Mecanosíntesis
- **PI.** Productos imínicos
- **CPF.** Cromatografía de placa fina
- **FT-IR.** Espectroscopia de infrarrojo
- **UV-vis.** Espectroscopia de ultravioleta visible

- **¹H-RMN.** Resonancia magnética nuclear de proton
- **DSC.** Calorimetría diferencial de barrido
- **CIQA.** Centro de Investigaciones en Química Aplicada
- **AM.** Aleado mecánico
- **RSP.** Proceso de solidificación rápida
- **ODS.** Súper aleaciones consolidadas con óxidos dispersos
- **PVD.** Deposición física de vapor
- **ML.** Metalurgia de lingotes
- **HCPE.** Polietileno con alta cloración
- **LUMO.** La mas baja energía de la banda de conducción
- **HOMO.** Energía mas elevada de la banda de valencia
- **Eg.** Energía gap
- **OLED.** Diodos electroluminicentes orgánicos
- **ITO.** Oxido de titanio-indio
- **THF.** Tetrahidrofurano
- **DMF.** Dimetilformamida
- **KBr.** Bromuro de potasio
- **LSCM.** Microscopia láser confocal de barrido

RESUMEN

En el presente trabajo de investigación se realizó la mecosíntesis (MS) de una serie de productos imínicos derivados del tereftaldehído y diaminas alifáticas con 2, 3, 6, 8 y 9 unidades de grupos metilenos [Esquema 1]. Las reacciones fueron realizadas en ausencia tanto de disolventes como de catalizadores y fueron seguidas por cromatografía en placa fina (CPF).



Esquema 1. Mecanosíntesis de productos imínicos a partir de tereftaldehído y diaminas alifáticas con unidades de grupos metilenos de diferente longitud.

Los productos imínicos (PI) con $x = 2$ y 3 unidades metilénicas fueron insolubles, mientras que (PI) con $x = 6, 8$ y 9 unidades metilénicas fueron solubles únicamente en cloroformo. Todos los productos fueron caracterizados por la técnica espectroscópica de Infrarrojo (FT-IR). Los productos solubles fueron caracterizados además por las técnicas espectroscópicas de Ultravioleta Visible (UV-vis) y Resonancia Magnética Nuclear de protón (^1H -RMN).

Los análisis por Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) de los productos imínicos con espaciadores alifáticos de 6, 8 y 9 unidades metilénicas (**PI6**, **PI8** y **PI9**) para el primer ciclo de calentamiento y enfriamiento mostraron dos picos

exotérmicos y dos picos endotérmicos, sugiriendo un comportamiento termotrópico que depende de la longitud de la cadena.

También fueron obtenidas películas delgadas por la técnica de “*Spin-coating*” de las soluciones concentradas de los compuestos solubles sobre sustratos de vidrio y cuarzo. La técnica de orientación de las películas “*Rubbing*” se realizó directamente sobre las películas previamente preparadas por *Spin-coating* y la orientación de las películas se analizó por microscopía óptica con luz polarizada, los espectros de UV-vis mostraron un fuerte dichroísmo óptico para cada producto imínico (PI) estudiado, siendo el producto **PI6** el que dio el mejor resultado de dichroísmo.

La película orientada del producto **PI6** se empleó como un patrón para inducir la orientación molecular de un polímero conjugado fluorescente de tipo feniletinileno (sintetizado previamente en el Centro de Investigaciones en Química Aplicada, CIQA). El resultado de esta orientación inducida fue la fotoluminiscencia polarizada del polímero depositado.

INTRODUCCIÓN

Desde hace muchos años los investigadores han dirigido su interés en la obtención de compuestos orgánicos que se puedan emplear en áreas como la farmacología ^[1], alimentos ^[2], electrónica ^[3], química ^[4], óptica ^[5] y ciencia de los materiales ^[6] entre otras, dando como resultado, un gran número de investigaciones dedicadas a la obtención de nuevos materiales con propiedades específicas, con una mayor eficiencia en el proceso de obtención y a un menor costo de fabricación.

Dentro de los compuestos de mayor interés en la actualidad se encuentran los polímeros conjugados, debido a su comportamiento como semiconductores ^[7], lo que ha llevado a un gran número de laboratorios e industrias ha desarrollar programas de investigación especializándose en la obtención de nuevos oligómeros y polímeros que sean capaces de impartir propiedades eléctricas y ópticas específicas a los compuestos orgánicos de manera que puedan ser empleados en dispositivos optoelectrónicos como fotodiodos^[8], celdas fotovoltaicas^[9], transistores^[10], diodos electroluminiscentes^[11] y láseres^[12]. Los materiales orgánicos y en particular los polímeros conjugados ofrecen muchas ventajas con respecto a los materiales inorgánicos (normalmente monocristales): son más económicos, son fáciles de diseñar estructuralmente y de sintetizar, además se pueden procesar y moldear, lo que permite recubrir grandes superficies para la fabricación de paneles luminosos a bajos costos y son de gran

utilidad en la fabricación de pantallas de celulares, de computadoras, de televisores y otros productos.

En lo que concierne a la síntesis de oligómeros y polímeros conjugados, los métodos de obtención más utilizados emplean acoplamientos oxidativos (químicos o electroquímicos), polimerización *in situ* de precursores solubles, condensaciones de aldehídos con diacetoneitrilos (reacción de Knoevenagel), metátesis, entre otros ^[13]. La mayoría de estos procesos requieren de catalizadores, disolventes, condiciones de temperatura y de atmósfera específica.

No obstante, existe un método alternativo de síntesis de tipo mecánico que se ha utilizado ampliamente en la obtención de compuestos inorgánicos conocido como mecano-síntesis (MS) ^[14]. Este método emplea un medio mecánico para inducir una reacción química entre dos o más elementos en estado sólido, e incluso entre un sólido y un gas ^[15].

Si bien la técnica de mecano-síntesis ha sido ampliamente utilizada en la síntesis de compuestos inorgánicos, son pocos los reportes de su aplicación para obtener compuestos orgánicos.

En este trabajo se propone por medio de la ruta de mecano-síntesis hacer reacciones de condensación que den lugar a productos imínicos con grupos aromáticos alternados con partes alifáticas de diferente longitud, en ausencia de disolventes, sin catalizadores y en menor tiempo en comparación con los métodos

tradicionales de síntesis. Los productos imínicos que se obtengan, serán caracterizados por diferentes técnicas espectroscópicas y una vez establecida su estructura molecular, se harán nanopelículas sobre sustratos que permitan inducir la orientación molecular mediante fricción. Esperamos que mediante la técnica de mecanosíntesis se puedan obtener oligómeros y polímeros de tipo imino, con buenos rendimientos y que esta misma técnica se pueda establecer como una ruta alternativa para la obtención de nuevos materiales cuyas propiedades ópticas y eléctricas, den lugar a nuevos campos de estudio en el diseño de dispositivos optoelectrónicos, como en la fabricación de diodos electroluminiscentes orgánicos (OLED)^[16].

1.- a) Gutiérrez R., Vázquez R. A., Martínez M., Apan M. T. Instituto Mexicano de la Propiedad Industrial (IMPI), Exp. Pat. PA/a/2002. b) Peláez M. A., Ramírez T., Martínez G.M., Sharma P., Álvarez C., Gutiérrez R. Z. *Anorg. Allg. Chem.* **2004**, 630, 1489-1494. c) Fine H. A., Mayer R. J. *Annals of Internal Medicine* **1993**, 119(11), 1093. d) Pollack I. F., Lunsford L. D., Flickinger J. C. *Cancer* **1989**, 63(5), 939.

2.- Boyce M. C., Spickett E. E. *J. Agric. Food Chem.* **1999**, 47(5), 1970-1975.

3.- Shaw J. M., Seidler P. F. *IBM J. Res. & Dev.* **2001**, 45, (1), 10-20.

4.- García M. A., Martínez G.M., Klimova T., Klimova E., Gutierrez N.M., Vazquez G.R.A. *Fullerene Science and Tech.* **2004**, 12, 175-179.

5.- Bharathan J., Yang Y. *Appl. Phys. Lett.* **1998**, 72, 21.

6.- Rostalski J., Meissner D. *Solar Energy Materials & Solar Cells* **2000**, 61, 87-95.

7.- <http://nobelprize.org/chemistry/laureats/2000/chemadv.pdf>

8.- a) Yu G., Zhang C., Heeger A. J. *Appl. Phys. Lett.* **1995**, 64, 1540. b) Yu G., Pakbaz K., Heeger A. J. *Appl. Phys. Lett.* **1994**, 64, 3422.

9.- Yu G., Gao J., Hummelen J.C., Wudl F., Heeger A.J. *Science* **1995**, 270, 1789.

10.- Assadi A., Svensson C., Wilander M., Inganäs O. *Appl. Phys. Lett.* **1988**, 53, 195.

11.- Burroughes J.H., Bradley D.D.C., Brown A.R., Marks R.N., Mackay K., Friend H., Burns P.L., Homes A.A.B., *Nature* **1990**, 347, 539.

12.- a) Tessler N., Denton G.J., Friend R.H. *Nature* **1996**, 382, 695. b) Hide F., Díaz-García M. A., Schwartz B.J., Anderson M.R., Pei Q., Heeger A.J. *Science* **1996**, 273, 1833.

13.- Feast W.J., Tsibouklis J., Pouwer K.L., Groenendaal L., Meijer E.W. *Polymer* **1996**, 37, 5017.

14.- Gilman J. J. *Science* Octubre **1996**, 27, 4.

15.- Avvakumov E., Senna M., Kosova N., *Soft Mechanochemical Synthesis. A Basis for new Chemical Technologies*. Hingham, MA, USA: Kluwer Academic Publishers, **2001**, 2.

16.- a) Sheats J. *Rolltronics. Organic Light-Emitting Diodes*. Phys. **2002**. b) Barrientos H., Arias E., Moggio I., Romero J., Rodríguez O., Giorgetti E., Del Rosso T. *Synth. Met.* **2005**, 41(5), 1129-1135.

JUSTIFICACIÓN

La obtención de materiales orgánicos para su utilización en el campo de la optoelectrónica, ha adquirido un impacto tecnológico e inclusive social elevado, siendo notable en la elaboración de OLEDs (diodos emisores de luz orgánicos), que han sido estimados como una de las 25 innovaciones tecnológicas más importantes de los últimos años con base a sus posibles aplicaciones en dispositivos de despliegue visual de gran área en semáforos, avisos luminosos, pantallas planas etc y su demanda en el mercado crece exponencialmente con los años.

En la fabricación de este tipo de dispositivos juegan un papel muy importante los polímeros conjugados por sus propiedades fotoluminiscentes, fluorescentes y electroluminiscentes. Sin embargo es importante diseñar y sintetizar nuevos compuestos que incrementen estas respuestas de manera que se tenga una mayor eficiencia y un mayor tiempo de vida útil en este tipo de dispositivos. Así mismo resulta interesante sintetizar polímeros con las características necesarias para servir como un patrón que permita orientar un polímero emisor incrementando de esta forma sus propiedades.

Para la obtención de este tipo de materiales, se ha propuesto emplear un método innovador de síntesis denominado mecanosíntesis, que ofrece la posibilidad de disminuir tiempos de reacción y abaratar costos para la obtención de monómeros, oligómeros y polímeros, que puedan ser empleados en la elaboración de dispositivos optoelectrónicos.

HIPÓTESIS

La mecano-síntesis puede constituir una ruta de síntesis eficaz para la obtención de moléculas de tipo poliiminas (cuya estructura se encuentre constituida por segmentos rígidos y flexibles), dando lugar a materiales con posibilidad de formar películas orientadas por fricción “rubbing”, que pueden ser empleadas como substrato para la obtención de dispositivos optoelectrónicos polarizados.

OBJETIVO GENERAL

Obtener una serie de compuestos de tipo imínico (cuya estructura se encuentre constituida por segmentos rígidos y flexibles) por el método de mecano-síntesis y elaboración de nanopelículas orientadas que puedan funcionar como substratos para el alineamiento de otros materiales con propiedades optoelectrónicas.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

1. Síntesis de compuestos imínicos, derivados del tereftaldehído y las diaminas alifáticas de 2, 3, 6, 8 y 9 grupos metilenos, a través de la técnica de mecano-síntesis.
2. Caracterización química y fisicoquímica de los compuestos producidos.

3. Ensamblaje supramolecular en nanopelículas (10-100 nm) depositadas en substratos de cuarzo, vidrio o silicio por la técnica de spin-coating.
4. Caracterización óptica y morfológica de las películas.
5. Orientación molecular de las nanopelículas, preparadas de los compuestos imínicos, para ser usadas como un patrón para inducir orientación molecular de un polímero conjugado de tipo feniletinileno con propiedades fluorescentes, de tal forma que se obtenga fotoluminiscencia polarizada en un material con buenas propiedades optoelectrónicas.

CAPÍTULO 1

1. GENERALIDADES

1.1. ELECTROLUMINISCENCIA

La electroluminiscencia se define como la emisión de luz, por parte de un material, mediante la aplicación de una diferencia de potencial. Este fenómeno fue reportado para materiales orgánicos por primera vez en 1963, cuando al aplicar un voltaje a un monocristal de antraceno, se observó la emisión de una luz azul brillante [Figura 1] ^[1].

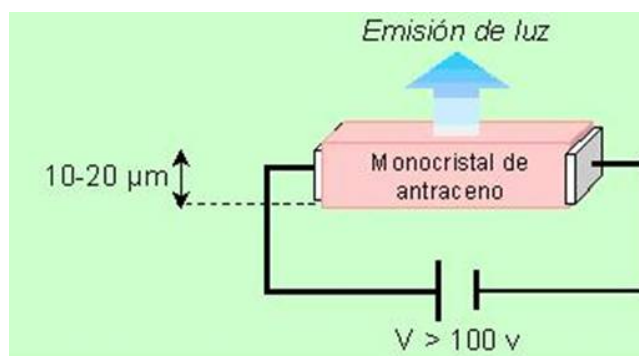


Figura 1. Dispositivo electroluminiscente construido a partir de un monocristal de antraceno.

No obstante, a partir del descubrimiento de los polímeros conductores en 1977 ^[2], se abrieron nuevas líneas de investigación orientadas al desarrollo de materiales orgánicos con propiedades electrónicas y ópticas específicas, buscando elaborar dispositivos optoelectrónicos tales como transistores, fotodiodos, láseres y diodos electroluminiscentes ^[3].

1.1.1. Teoría de bandas.

Considerando la teoría de bandas de energía, los polímeros convencionales se comportan como aislantes debido a que presentan una banda de valencia llena y una banda de conducción vacía, las cuales se encuentran muy separadas entre sí [Figura 3]. En el caso de los materiales conductores, las bandas de valencia y de conducción se traslapan, permitiendo el flujo de electrones entre éstas. Un semiconductor es un material que posee una estructura de bandas, donde las bandas de valencia y de conducción, se encuentran separadas por una banda (*gap*) relativamente pequeña, con lo cual, algunos electrones pueden desplazarse hacia la banda de conducción con cierta facilidad mediante la aplicación de un campo eléctrico externo [Figura 2] ^[4].

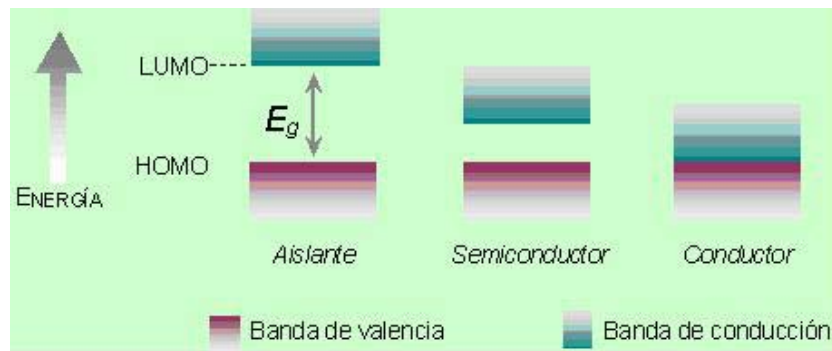


Figura 2. Representación esquemática de las bandas de valencia y de conducción, para el caso de materiales aislantes, semiconductores y conductores.

1.1.2. Diodos electroluminiscentes orgánicos.

A grandes rasgos, un diodo electroluminiscente orgánico (OLED, por sus siglas en inglés: *Organic light-emitting diode*) está constituido por cuatro elementos principales ^[5]: un sustrato (por lo general vidrio o polímero flexible) cubierto por un ánodo transparente y conductor de óxido de titanio-indio (ITO), una película nanométrica de un material electroluminiscente y un cátodo metálico que puede ser de magnesio, calcio o de aluminio [Figura 3].

En la configuración más simple para un OLED, la película orgánica se encuentra ubicada entre dos electrodos. Al aplicar un voltaje, se establece la inyección de cargas: huecos mediante el ánodo y electrones a través del cátodo. Tales electrodos sirven como intermediarios para la inyección de portadores de carga hacia los niveles HOMO y LUMO del polímero, desplazándose a través del interior de la película orgánica bajo la influencia del campo eléctrico aplicado. Una vez establecida la excitación externa, el proceso de electroluminiscencia se lleva a cabo al interior de la capa orgánica ^[6].

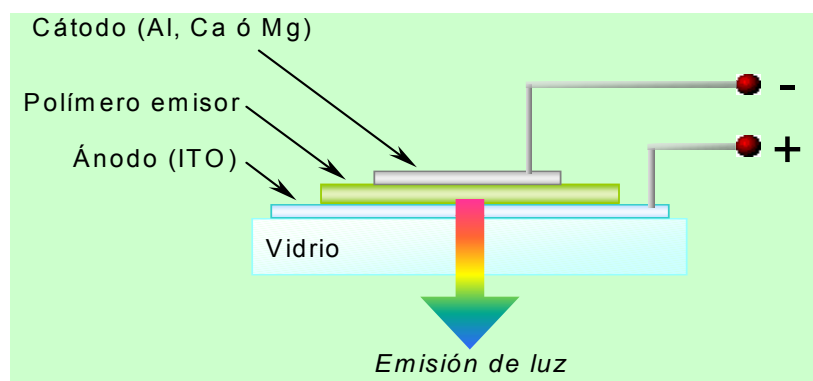


Figura 3. Esquema de un diodo electroluminiscente orgánico (OLED).

Los procesos de transferencia de electrones que ocurren en las interfases ánodo/polímero/cátodo, dependen en gran medida de las funciones de trabajo de los electrodos, así como de los niveles HOMO-LUMO del polímero. La relación de estos parámetros, para un sistema en particular, puede visualizarse en un diagrama de niveles de energía [Figura 4], el cual muestra las funciones de trabajo de los electrodos, los potenciales de afinidad electrónica (HOMO) y de ionización (LUMO), así como las barreras de inyección de cargas en las interfases, las cuales representan el potencial necesario a vencer para que las cargas fluyan hacia el material semiconductor. En este aspecto, barreras de inyección grandes resultan en altos requerimientos de energía para el flujo de cargas, disminuyendo la eficiencia del dispositivo [3, 5,7].

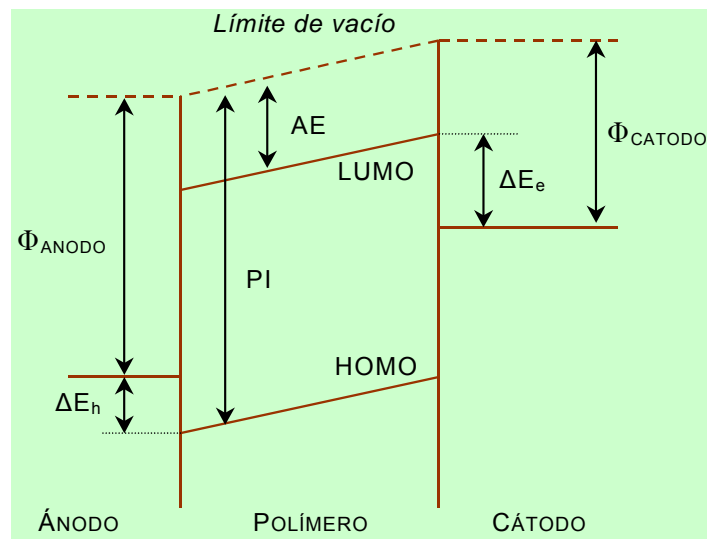


Figura 4. Diagrama de niveles de energía para un diodo electroluminiscente monocapa.

Tang y col. [8] encontraron que el magnesio es un material difícil de depositar y los resultados son poco reproducibles en muchos de los compuestos

orgánicos, sin embargo, al evaporar simultáneamente una pequeña cantidad de plata de una segunda fuente durante la evaporación del magnesio, los rendimientos cuánticos de la película emisora se mejoran grandemente y los resultados son reproducibles. De esta forma, una de las aleaciones más utilizadas es la de Mg:Ag con una proporción de 10:1. Por otra parte, estudios realizados por Murayama y col. ^[9] reportan que electrodos de Al:Li con una concentración de 0.1% de litio proporcionan una reducción en el voltaje aplicado al diodo y simultáneamente se incrementa la eficiencia de la electroluminiscencia. Estos resultados explican el porqué en numerosos artículos de la literatura los diodos se fabrican preferentemente con estos dos metales combinados y no individualmente.

1.2. TÉCNICAS DE ELABORACIÓN DE NANOPELÍCULAS

De esta forma, dependiendo de las propiedades del polímero y de la técnica de depositación, es posible obtener diferentes propiedades en película. Una breve descripción de algunas técnicas de depositación se presenta a continuación ^[10]:

1.2.1. Recubrimiento por centrifugado (*spin-coating*).

Es una técnica relativamente sencilla y rápida, la cual se basa en el empleo de una fuerza centrífuga para la formación de una película sobre un sustrato. Se emplea con materiales orgánicos solubles e involucra los siguientes pasos: la depositación de la solución orgánica sobre la superficie del sustrato (el cual es fijado al soporte del dispositivo por vacío), el esparcimiento de la solución a bajas revoluciones por minuto (rpm) y la formación de la película por centrifugación. La

evaporación del solvente, inducida por la fuerza centrífuga, permite obtener películas en gran medida isotrópicas. La morfología superficial de la película depende del tipo y cantidad del solvente agregado a la solución, además de la velocidad de rotación empleada [Figura 5].

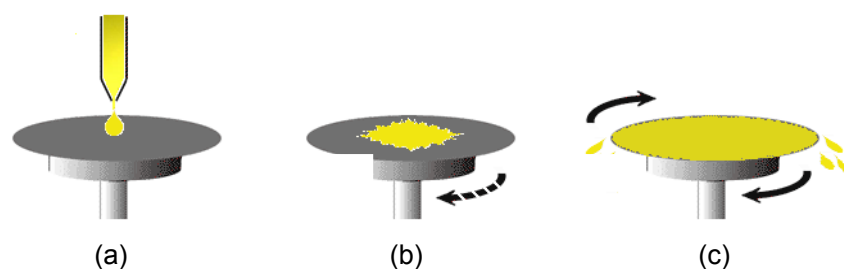


Figura 5. Esquema de la técnica de centrifugado.

a) Aplicación, b) esparcimiento de la solución, c) centrifugado.

1.2.2. Evaporación al alto vacío.

Consiste en la evaporación del material mediante calentamiento empleando una atmósfera de baja presión. Una vez evaporadas las moléculas del material, éstas se depositan por condensación sobre el sustrato que se encuentra a una menor temperatura que el material [Figura 6]. Esta técnica se emplea comúnmente para la depositación de películas a partir de metales, aleaciones y compuestos orgánicos de bajo peso molecular. Las temperaturas y presiones de vacío para la evaporación, dependen del sistema a depositar, aunque bajo este procedimiento es posible alcanzar presiones menores a 10^{-6} mbar. En el caso de la elaboración de OLEDs, se usa para la depositación de la película orgánica, así como del cátodo sobre el polímero emisor.

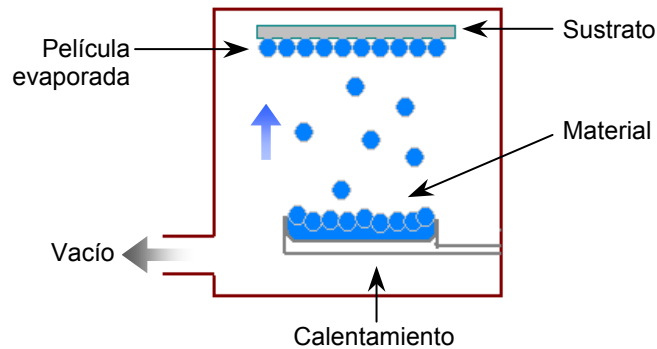


Figura 6. Proceso de evaporación al alto vacío.

1.2.3. Técnica de Langmuir-Blodgett.

El principio de elaboración de películas por esta técnica consiste, inicialmente, en la deposición de un compuesto anfifílico (previamente disuelto en un solvente volátil) sobre una fase acuosa, posteriormente, cuando el solvente se ha evaporado, las moléculas orgánicas son “comprimidas” para formar una película, la cual es transferida a un sustrato [Figura 7]. Por esta técnica es posible obtener diferentes conformaciones multicapa, dependiendo de las interacciones entre las partes polares y no-polares de las moléculas, así como de la naturaleza del enlace entre la primera capa y la superficie del sustrato. Con ello, pueden elaborarse películas con un alto ordenamiento molecular a partir de la deposición sucesiva de monocapas del material.

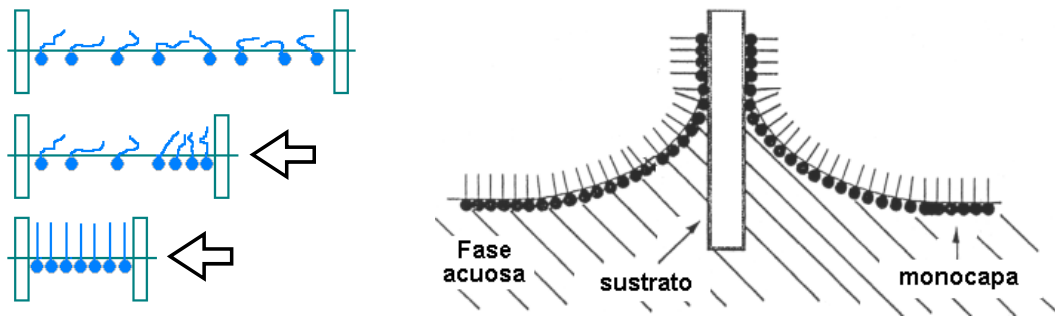


Figura 7. Técnica de Langmuir-Blodgett.

Izquierda: compresión de las moléculas. *Derecha:* transferencia de la monocapa.

1.2.4. Auto-ensamblaje molecular.

Por esta técnica se forman capas monomoleculares sobre un sustrato a partir de la inmersión de éste en una solución del material orgánico. En este caso se aprovecha la reactividad y/o afinidad que poseen ciertos grupos funcionales por la composición química de un determinado sustrato [Figura 8].

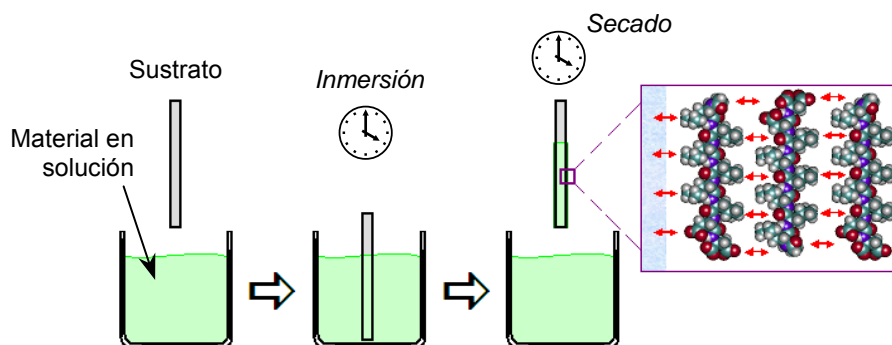


Figura 8. Esquema de la técnica de auto-ensamblaje molecular para polímeros conjugados.

1.3. ORIENTACIÓN MOLECULAR POR FRICCIÓN

Un aspecto importante en el desarrollo de materiales optoelectrónicos es el empleo de técnicas de procesamiento que den origen a materiales con una morfología superficial homogénea y con elevada orientación molecular (materiales anisotrópicos). El grado de orientación molecular o grado de dichroísmo (R_d) de la película puede variar dependiendo de la técnica de depositación y del material empleado, sin embargo, ésta puede inducirse por técnicas posteriores a la depositación tales como ^[11,12]: epitaxia (*epitaxy*), estirado (*stretching*) o fricción (*rubbing*).

La técnica más utilizada para la fabricación de pantallas planas de cristal-líquido, es la orientación por fricción, donde la orientación de las cadenas moleculares se induce a partir del deslizamiento de un tejido sintético sobre la superficie del material [Figura 9]. La efectividad de esta técnica se fundamenta en las características del material (propiedades termotrópicas) y en una serie de factores como: el tipo de tejido, la velocidad de rotación, el peso aplicado, etc.

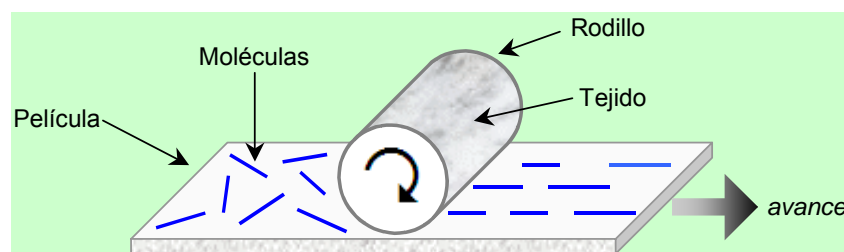


Figura 9. Esquema de la técnica de orientación molecular por fricción (*rubbing*).

- 1.- a) Pope M., Kallmann H., Magnante P., *J. Chem. Phys.* **1963**, 38, 2042. b) **Tesis doctoral de Héctor Barrientos R.** Nuevos Oligómeros y Polímeros 2,5-bis(alcoxi) arilenetilenos para Aplicaciones en Optoelectrónica. Centro de Investigación en Química Aplicada (CIQA). México. **2005**, 1-3.
- 2.- Shirakawa H., Louis E. J., MacDiarmid A. G., Chiang C. K. y Heeger A. J. r, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* **1977**, 579.
- 3.- a) The Royal Swedish Academy of Sciences, *Advanced Information* "The Nobel Prize in Chemistry **2000**: Conductive Polymers", www.kva.se b) **Tesis doctoral de Héctor Barrientos R.** Nuevos Oligómeros y Polímeros 2,5-bis(alcoxi) arilenetilenos para Aplicaciones en Optoelectrónica. Centro de Investigación en Química Aplicada (CIQA). México. **2005**, 1-3.
- 4.- Tappin P. E., *Física: Conceptos y aplicaciones*, 2da Ed., McGraw-Hill, México, **1989**.
- 5.- Burroughes J. H., Bradley D. D. C., Brown A. R., Marks R. N., Mackay K., Friend R. H., Burns P. L. y Holmes A. B., *Nature* **1990**, 34, 7539.
- 6.- a) Campbell J. y Malliaras G. G., *The Chemistry, Physics and Engineering of Organic Light-Emitting Diodes*, En: "Conjugated Polymers", Edit. por: G. Hadziioannou y P. F. Van Hutten, Wiley-VCH, New York, **1999**, 411-461. b) **Tesis doctoral de Héctor Barrientos R.** Nuevos Oligómeros y Polímeros 2,5-bis(alcoxi) arilenetilenos para Aplicaciones en Optoelectrónica. Centro de Investigación en Química Aplicada (CIQA). México, **2005**, 11-14.
- 7.- Burroughes J. H., Bradley D. D. C., Brown A. R., Marks R. N., Mackay K., Friend R. H., Burns P. L. y Holmes A. B., *Nature* **1990**, 34, 7539.
- 8.- Tang C.W., VanSlyke S.A., *Phys. Lett.* **1987**, 51, 913.
- 9.- Murayama R., Kawami S., Wakimoto T., Sato H., Nakada H., Namiki T., Imai K., Nomura M.; *Extended Abstracts of The 54th Autumn Meeting of the Japanese Society of Applied Physics* **1993**, 3, 1127.
- 10.- a) Petty M. C., *Organic Thin-Film Deposition Techniques*, En: "Functional Organic and Polymeric Materials", Edit. por T. H. Richardson, John Wiley & Sons, E.U.A., **2000**, 7-30. b) **Tesis doctoral de Héctor Barrientos R.** Nuevos Oligómeros y Polímeros 2,5-bis(alcoxi) arilenetilenos para Aplicaciones en Optoelectrónica. Centro de Investigación en Química Aplicada (CIQA). México. **2005**, 14-17.
- 11.- a) Forres S. t, *Chem Rev.* **1997**, 97, 1793. b) **Tesis doctoral de Héctor Barrientos R.** Nuevos Oligómeros y Polímeros 2,5-bis(alcoxi) arilenetilenos para Aplicaciones en Optoelectrónica. Centro de Investigación en Química Aplicada (CIQA). México, **2005**, 18.
- 12.- a) Van Haasen T., *Nature* **2001**, 411, 29. b) **Tesis doctoral de Héctor Barrientos R.** Nuevos Oligómeros y Polímeros 2,5-bis(alcoxi) arilenetilenos para Aplicaciones en Optoelectrónica. Centro de Investigación en Química Aplicada (CIQA). México. **2005**, 18.

CAPÍTULO 2

2. ANTECEDENTES

2.1. POLÍMEROS

2.1.1. Concepto.

Un polímero (del griego *poly*, muchos; *meros*, parte, segmento), son macromoléculas construidas por la unión de un gran número de moléculas mucho más pequeñas. Las moléculas pequeñas que se combinan para formar un polímero son denominadas monómeros (compuestos de bajo peso molecular). Existe cientos, miles, decenas de miles o más moléculas de monómeros en una molécula de polímero. ^[1,2,3]

2.2. REACCIÓN DE POLIMERIZACIÓN

Es un proceso químico por el cual, mediante calor, energía mecánica, luz o un catalizador, se agrupan químicamente varias moléculas de un compuesto llamado monómero para formar cadenas de múltiples eslabones, con propiedades distintas a la moléculas de partida ^[4]. Hay dos tipos de polimerización: polimerización en cadena y por etapas ^[3].

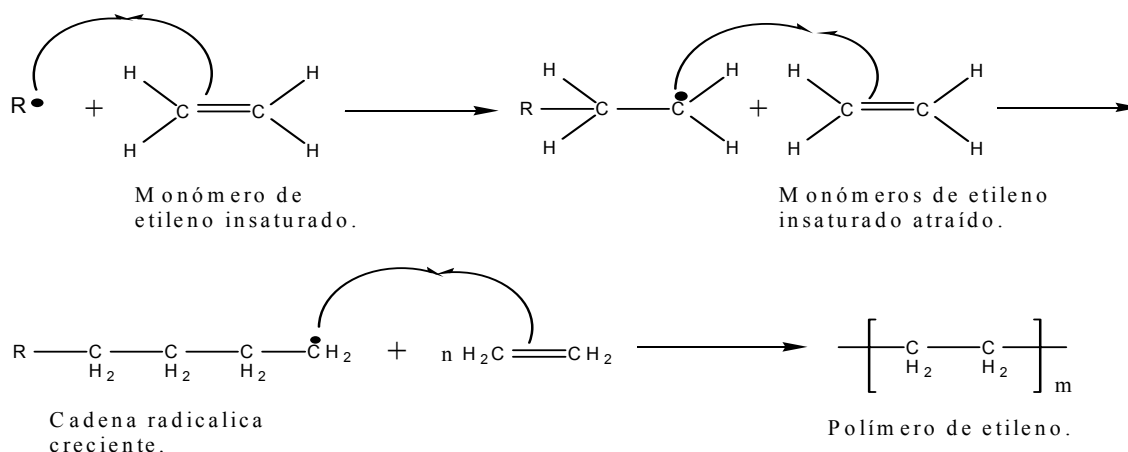
2.2.1. Polimerización en cadena.

En esta clase de polimerización los polímeros son sintetizados por la adición de monómeros sin la pérdida de pequeñas moléculas. La polimerización en cadena requiere de un iniciador, que es producido como una especie iniciadora

R^* con un centro reactivo. El centro reactivo puede ser un radical libre, catión o anión. La polimerización ocurre por la propagación del centro reactivo por reacción sucesiva de un gran número de moléculas monoméricas en una reacción en cadena.

La unidad repetitiva del polímero por adición tiene una composición simple como el monómero que la compone. Los polímeros en cadena son formados por la polimerización de monómeros con carbonos de doble enlace (monómeros vinílicos).

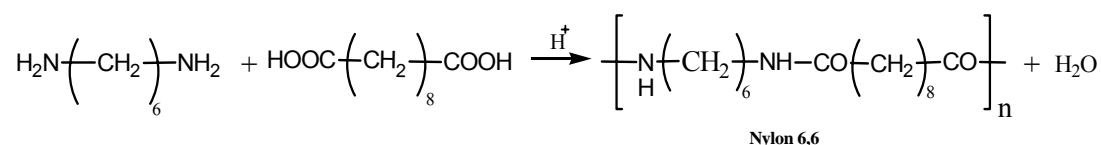
Por ejemplo, si al monómero de etileno se le hace reaccionar con un iniciador de radicales libres, cationes o aniones, se provoca la ruptura del enlace π dejando un electrón libre, dos electrones libres o un orbital vacío (dependiendo de la especie iniciadora). La nueva especie atrae otros monómeros de etileno, continuando indefinidamente la reacción formando así la cadena polimérica [Esquema 2].



Esquema 2. Formación de cadena polimérica del monómero etileno, a través de una polimerización en cadena.

2.2.2. Polimerización por etapas.

A diferencia de la polimerización en cadena, en la polimerización por etapas algunos átomos del monómero no son incluidos en el polímero resultante. Generalmente están formados por monómeros polifuncionales mediante reacciones de condensación por lo que se produce una pequeña molécula como subproducto. Usualmente agua, alcohol o ácido clorhídrico (HCl) [Esquema 3]. El tamaño de la molécula polimérica se incrementa en una relativa lentitud a consecuencia de la polimerización. La reacción procede lentamente de monómero a dímero, trímero, tetrámero, pentámero y así sucesivamente para formar la molécula polimérica.



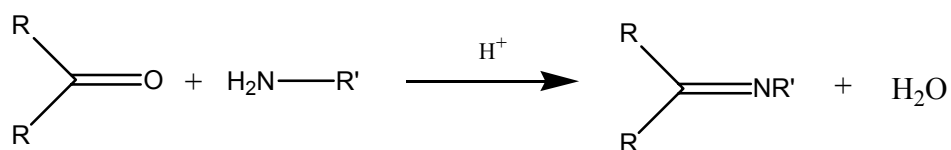
Esquema 3. Polimerización por condensación para la formación del nylon 6,6.

2.3. COMPUESTOS ORGÁNICOS DE TIPO IMINO

2.3.1. Iminas.

Los compuestos con estructura $\text{R}_2\text{C}=\text{NR}$ son conocidos como iminas, azometinos, anilos o más comúnmente, como bases de Schiff ^[5].

Una gran variedad de compuestos con el grupo amino primario se condensan con compuestos carbonílicos para dar origen al grupo imino ($\text{C}=\text{N}$) por eliminación de agua [Esquema 4].



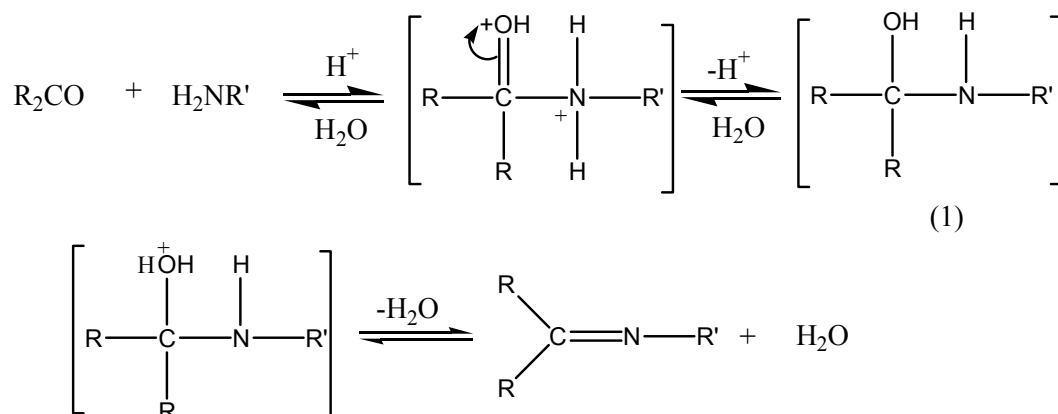
Esquema 4. Reacción de condensación para la síntesis de iminas.

Esta reacción es usualmente realizada con catálisis ácida porque la protonación del grupo carbonilo incrementa la reactividad para el ataque nucleofílico del grupo amino sobre el átomo de carbono del carbonilo ^[6].

2.3.1.1. Síntesis de iminas.

El método más común para la preparación de iminas es la reacción de aldehídos y cetonas con aminas primarias. Esta reacción fue descubierta por Schiff, razón por la cual posteriormente las iminas fueron también nombradas, bases de Schiff ^[7].

Hammet ^[8] propuso y posteriormente Jencks ^[9] demostró, que la protonación ácida del grupo carbonilo genera un carbocatión, el cual al adicionar la amina hace que se lleve más fácilmente la reacción. El paso determinante es entonces la protonación para dar la carbinolamina (1), que se forma como intermediario altamente reactivo, el cual rápidamente elimina agua, formándose la imina correspondiente [Esquema 5].



Esquema 5. Reacción de síntesis de iminas propuesto por Hammet.

Los aldehídos alifáticos primarios ($RCH_2CH=O$), en general, al reaccionar con aminas primarias forman polímeros [Esquema 6]. Esto es debido a la facilidad con la que se forma la imina inicialmente sufriendo la subsiguiente condensación aldólica.



Esquema 6. Reacción de síntesis de poliiminas a partir de aldehídos alifáticos primarios con aminas primarias.

Los aldehídos alifáticos secundarios ($RRCHCH=O$) al reaccionar con una amina primaria forman la imina correspondiente, sin que ocurra una polimerización posterior. Los aldehídos terciarios ($RRRCCH=O$) y aromáticos ($ArCH=O$) reaccionan rápida y cuantitativamente con aminas primarias para dar la imina correspondiente a temperatura ambiente.

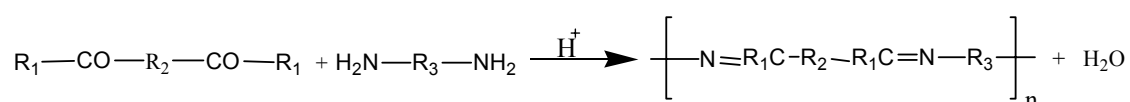
Las cetonas alifáticas reaccionan con aminas primarias más lentamente que los aldehídos para la formación de iminas. Para que dichas reacciones se lleven a

cabo es necesario el uso de temperaturas y tiempos de reacción más altos que los requeridos por los aldehídos. La catálisis ácida puede ayudar y la remoción de agua de la mezcla de reacción es definitivamente requerida. Regularmente los rendimientos en la síntesis de iminas son altos, pueden ser obtenidos por este método en un 80 a 95%.

Por otro lado, las cetonas aromáticas reaccionan más lentamente que las alifáticas. La protonación del grupo carbonilo es requerida generalmente, así como el uso de altas temperaturas ^[10].

2.3.2. POLIIMINAS

Las poliiminas son una clase de polímeros de tipo imínico que se obtienen mediante la reacción de policondensación o polimerización en etapas de dialdehídos o dicetonas y diaminas primarias [Esquema 7] ^[10].



R¹ = H, alq, Ar

R² y R³ = alq o Ar

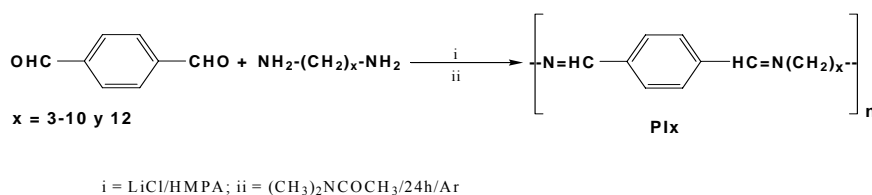
Esquema 7. Reacción de policondensación para la síntesis de poliiminas.

Los primeros estudios sobre la formación de poliiminas fueron realizados por Adams y col. ^[11] en 1923. Este grupo de investigadores demostró que las poliiminas se forman por reacción de diaminas con dialdehídos y dicetonas. Para sus experimentos emplearon bencidina (3,3-dimetil-4,4-diaminobifenil) y diferentes compuestos dicarbonílicos (diácidos, dianhídridos, dicetonas y dialdehídos).

Por otro lado Delman y col. ^[12], sintetizaron cristales líquidos conteniendo en la cadena principal poliiminas y poli (eter-iminas) y efectuaron estudios sobre el comportamiento térmico de los polímeros obtenidos.

Así mismo Harris y col. ^[13,14], estudiaron la formación de una serie de poliiminas con espaciadores de etilenglicol.

Natansohn y col. ^[10] sintetizaron y caracterizaron una serie de poliiminas semicristalinas a partir de tereftaldehído y diaminas alifáticas con 3-10 y 12 grupos metilenos [Esquema 8].



Esquema 8. Síntesis de poliiminas con tereftaldehído y diaminas con 3-10 y 12 grupos metilenos.

El comportamiento termoquímico de estos compuestos fue estudiado por Natansohn y col. ^[15] quienes efectuaron análisis de DSC para evaluar el comportamiento termotrópico de las poliiminas anteriormente sintetizadas, los estudios sugirieron una posible estructura de cristal líquido. Estos mismos investigadores ^[16] efectuaron estudios por Difracción de Rayos X de las fases cristalinas de las poliiminas observando un comportamiento de cristal líquido acorde con los resultados obtenidos por DSC.

Con base en los estudios previamente efectuados, Natansohn y col.^[17] sintetizaron una serie de copoliiminas con combinaciones par-par del número de unidades de metileno en el espacio flexible a partir de tereftaldehído con 1,8 diaminoctano y 1,10 diaminodecano, y evaluaron el comportamiento de las estructuras semicristalinas como posibles cristales líquidos. Así mismo, estos investigadores efectuaron estudios de copolimerización de estas poliiminas con combinaciones par-non en los números de unidades de metileno de la parte flexible.

2.4. REACCIONES POR ACTIVACIÓN MECÁNICA

La idea de poder realizar reacciones entre sólidos que excluyen la fase de disolución siempre ha sido atractiva para los químicos. Sin embargo, el principio "corpora non agunt nisi fluida" (los sólidos no reaccionan hasta que ellos estén disueltos) todavía se cree que es real, por consiguiente, normalmente las reacciones entre los sólidos no son consideradas como esenciales. Por tanto, una parte mayor de reacciones se realizan empleando disolventes, preferentemente agua. Las sustancias disueltas, comparadas con las mismas sustancias en el estado sólido, cambian su naturaleza substancialmente. Por ejemplo, si la hidrólisis ocurre en la presencia de agua, esto puede producir cambios sustanciales en el estado de los iones, al igual que en la oxidación y procesos de reducción. Esto puede influenciar en la composición y propiedades de los productos finales^[18].

Actualmente existe un elevado interés en realizar reacciones en fase sólida, las cuales normalmente son activadas por tratamiento a altas temperaturas. Por consiguiente, la búsqueda de nuevos métodos de síntesis en fase sólida es tema de interés de un gran número de investigadores.

Existe una técnica llamada Mecanoquímica, que es utilizada para procesos sólido-sólido. Esta técnica involucra dos áreas que aún teniendo el mismo principio tienen diferencias notables en los reactivos usados en las reacciones y por lo tanto en los productos obtenidos: Aleado Mecánico (AM) y Mecanosíntesis (MS) ^[18].

2.4.1. Mecanoquímica.

A principios del siglo XX, Nernst ^[19] clasificó los diferentes campos de la química en: termoquímica, electroquímica, fotoquímica, mecanoquímica, etc., dependiendo del tipo de energía suministrada al sistema. El nombre de mecanoquímica fue aplicado para el campo donde las reacciones son causadas por energía mecánica.

Mecanoquímica es un término aplicado al proceso en el cual las reacciones químicas y las transformaciones de fase ocurren debido al uso de la energía mecánica. Este es un proceso viejo, la primera publicación fue realizada en 1894 ^[20].

A través de este método se producen una gran variedad de cambios químicos y físicos como son ^[19]:

- a) Reducción de las partículas a un tamaño muy pequeño.
- b) La generación de nuevas superficies grandes.
- c) La formación de dislocaciones y defectos en la estructura cristalina.
- d) Las transformaciones de fase en materiales polimórficos.
- e) Reacciones químicas: descomposición, intercambio iónico, oxidación-reducción, formación de complejos, etc.

2.4.2. Aleado mecánico (AM).

El aleado mecánico (AM) es una técnica empleada en la metalurgia de polvos que implica la soldadura en frío, el fracturar, y el soldar nuevamente las partículas del polvo mediante un molino ^[21]. Las capacidades del AM son similares a las de otras técnicas similares de molienda, siendo importante el proceso de solidificación rápida (RSP). La "ciencia" del AM ha sido investigada ampliamente durante los últimos 10-15 años ^[19].

El AM comenzó como una necesidad industrial en 1966 y fue propuesta por Benjamín ^[22,23] para producir superaleaciones base hierro-níquel consolidadas con óxidos dispersos (ODS) para usos en la industria aeroespacial. Sin embargo es reciente que la ciencia de esta tecnología de proceso simple, ha comenzado "aparentemente" a ser investigada.

La técnica del AM fue utilizada para usos industriales desde sus inicios y la comprensión y el mecanismo básicos del proceso está comenzando solamente ahora a ser entendida.

2.4.2.1. Usos tecnológicos de la aleación mecánica.

Aparte de las aleaciones del ODS, la técnica del AM también está siendo utilizada comercialmente para producir los blancos de PVD (deposición física del vapor) para la industria electrónica por Tosoh, E.E.U.U. ^[20] (produciendo cerca de 5 toneladas por año). Esto es porque es más fácil producir un producto químicamente homogéneo por AM que utilizando métodos de metalurgia de lingote (ML). La ventaja más importante del AM está en la producción de un producto altamente homogéneo sin ningún efecto de segregación.

2.4.3. Mecanosíntesis (MS).

La mecano-síntesis es una técnica (generalmente térmica) de proceso de polvo que implica reacciones químicas y transformaciones de fase debido a la aplicación de energía mecánica. Emplea un medio mecánico para inducir una reacción química entre dos o más elementos en estado sólido, o bien, entre un sólido y un gas o líquido-gas y se deriva de la técnica de AM ya que experimentalmente se efectúan en condiciones similares ^[20].

Generalmente las reacciones de mecano-síntesis se efectúan empleando sólidos que contienen grupos de átomos que comprenden oxígeno e hidrógeno, incluyendo sólidos ácidos y bases, sales cristalinas hidratadas ácidas y básicas, es decir, las sustancias que reaccionan soltando agua entre sí. Como una regla, la dureza (propiedad específica de la materia) de estos compuestos es 3-4 veces más baja que la de los óxidos anhidros, esto permite disminuir el nivel de la carga

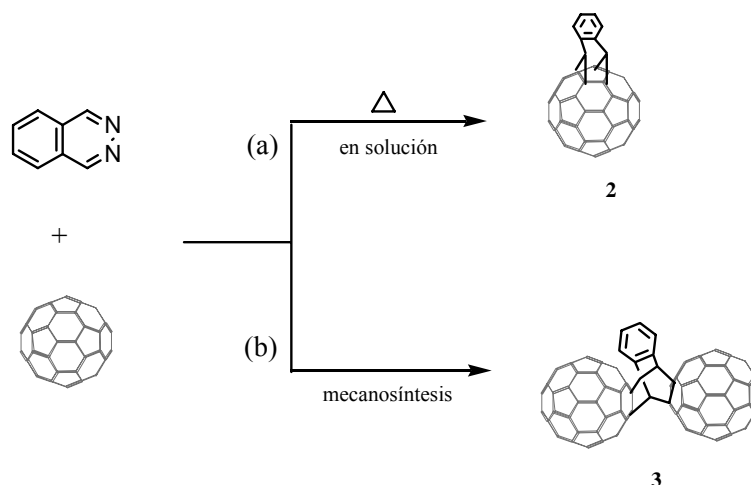
mecánica y pasar a condiciones de activación más suaves. Las reacciones de mecosíntesis de hidróxidos y compuestos hidratados pueden ser consideradas como reacciones en fase sólida y se puede esperar que la combinación de la activación mecánica y la interacción en un mecanismo ácido-base, proporcionen un aumento de la eficacia en estas reacciones ^[18].

La mecosíntesis fue desarrollada para obtener productos de reacción directamente de un molino. De esto se produjeron los inconvenientes obvios, como contaminación y consumo de energía, siendo ambos muy a menudo intolerablemente altos, por consiguiente para atraer un interés más serio de la industria, deben cambiarse los procesos de mecanoquímica inevitablemente hacia condiciones más viables y más eficaces.

La mecosíntesis aplicada hacia la síntesis orgánica ha sido poco estudiada, sin embargo constituye una propuesta muy atractiva de síntesis, debido a la posibilidad de realizar reacciones en ausencia de disolventes, además el proceso no sólo es simple si no que también es ecológicamente desarrollable ya que no hay contaminación de los alrededores por compuestos químicos no deseados ^[19].

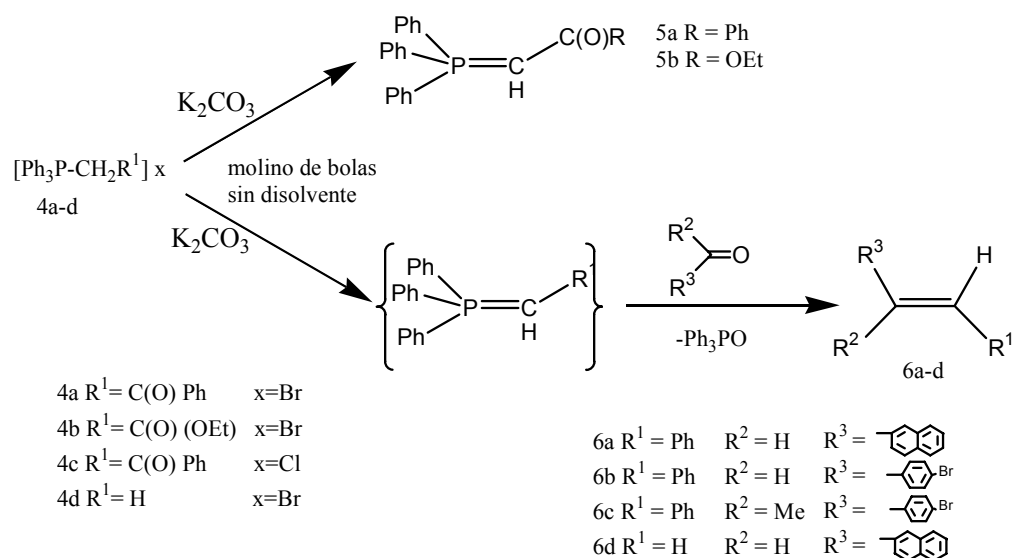
Murata y col. ^[24] estudiaron la reacción de fulereno C₆₀ y ftalazina a través de la técnica de mecosíntesis y mediante un método convencional de síntesis orgánica. Observando que a través de la MS se formaba el dímero (2), mientras

que mediante la técnica convencional de una reacción térmica en solución lo que se aislaba era el monoadducto (3) [Esquema 9].



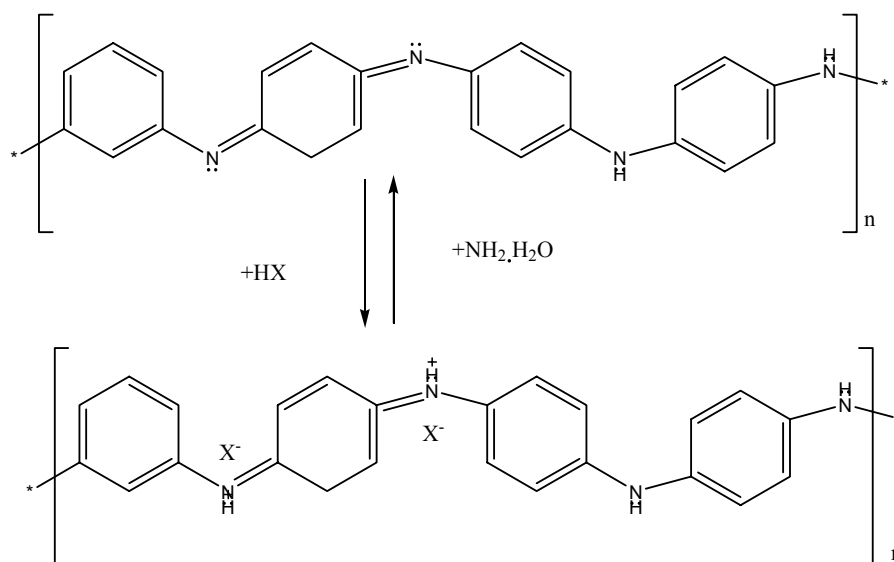
Esquema 9. Derivados de fullereno por reacción con ftalazina en solución (a) y por mecanosíntesis (b).

Balema y col. ^[25] por medio de la MS indujeron por un proceso de reacción orgánica en estado sólido la generación de fosforanos empleando un molino de bolas de alta energía y sin solventes [Esquema 10].



Esquema 10. Generación de fosforanos a través de mecanosíntesis

Huang ^[26] estudio la síntesis de polianilina a través de la ruta de mecanosíntesis, la reacción procedió en ausencia de disolventes y empleando un agente oxidante [Esquema 11].

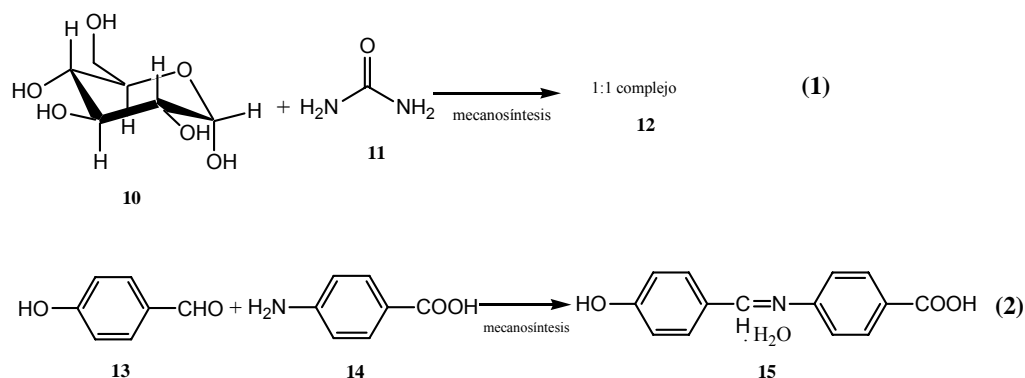


Esquema 11. Mecanosíntesis para formar la polianilina conductora. HX representa un ácido protónico.

Zhao y col. ^[27] propusieron una modificación de HCPE (polietileno con alta cloración) con anhídrido maleico y estireno a través de mecanosíntesis. La modificación se realizó en un molino de doble rodillo. El HCPE modificado presentó propiedades excelentes, como alta dureza, buena resistencia a los solventes, y buena estabilidad térmica en comparación con el HCPE no modificado.

Kaupp y col. ^[28], estudiaron las reacción de α -(D)-glucosa y urea por MS en un molino de tipo Simoloyer, observando la formación de un complejo 1:1, así mismo efectuaron la reacción de condensación en estado sólido de p-

hidroxibenzaldehído con p-aminobenzaldehído mediante MS, aislando como producto una imina [Esquema 12].



Esquema 12. (1) Reacción de síntesis del complejo (12) a partir de urea y α-D-glucosa. (2) Reacción de síntesis de la imina (15) a partir del ácido p-aminobenzoico y p-hidroxibenzaldehído.

2.4.4. Tipos de molinos.

Los molinos utilizados en aleado mecánico son también utilizados en mecano-síntesis, ya que estas técnicas tienen el mismo principio de molienda. Todos ellos son diferentes en su capacidad, eficiencia en la molienda y dispositivos adicionales para enfriamiento, calentamiento, etc. el más común para uso en laboratorio se describe a continuación ^[29].

- **“SPEX”, MOLINO DE AGITACIÓN / MEZCLADO:** este molino muele cerca de 10g de polvo por cada molienda (capacidad de un contenedor), se usa principalmente para investigar aspectos fundamentales del AM y MS. En este molino los viales que contienen los polvos que van a ser molidos y las bolas de molienda, son asegurados herméticamente con unas abrazaderas. Este molino describe movimientos que van de atrás hacia adelante de

varios miles de veces por minuto, estos movimientos a su vez se combinan con movimientos laterales y de arriba hacia abajo. En cada oscilación del vial (contenedor), las bolas se impactan contra la muestra, con lo cual la muelen y la mezclan. Debido a la velocidad (aprox. 1200 rpm) y la amplitud (aprox. 5 cm) de la abrazadera las velocidades de la bola son altas y consecuentemente la fuerza del impacto de las bolas es buena [Figura 10].



Figura 10. Molino SPEX 8000D con doble mezcladora.

Existen otros molinos menos comunes los cuales son: **molino planetario**, **molinos de atrición** y **molinos comerciales**. Sólo que estos molinos son utilizados con frecuencia para aleado mecánico.

2.4.5. Desventajas de Mecanosíntesis y Aleado Mecánico.

A pesar de las ventajas y de la simplicidad antes dicha de la mecanoquímica, también se presentan algunas desventajas como son: la contaminación del polvo y el conocimiento limitado de los principios de este proceso ^[20].

2.4.5.1. Contaminación del polvo.

La contaminación de polvos es una preocupación importante. Tanto el tamaño pequeño de las partículas del polvo, como la disponibilidad del área superficial grande y la formación de nuevas superficies durante la molienda, contribuyen a la contaminación del polvo. Además, el acondicionamiento del molino (medio que muele, tipo de recipiente de molienda, intensidad, etc.) y la atmósfera bajo la cual el polvo se está moliendo también contribuye al nivel de la contaminación.

2.4.5.2. Conocimiento limitado de los principios de la Mecanosíntesis.

Según lo mencionado anteriormente, los conceptos base para entender la ciencia de la técnica de MS son escasos. Aunque se sabe que las técnicas trabajan y que son útiles, no está muy claro cómo y porqué. Esto es porque son procesos estocásticos complejos y el número de las variables implicadas son también altas. Entre otros, éstos incluyen el tipo de molino, tamaño, forma, y peso del medio que muele; velocidad, ángulo y frecuencia de los impactos de los medios; cociente del peso del polvo, atmósfera de molienda, pureza, tamaño, forma, y dureza de las partículas del polvo, tiempo de molienda, temperatura, etc.

2.4.5.3. Usos.

Los usos principales son la producción de metales puros, aleaciones y compuestos, aleaciones dentales, pigmentos inorgánicos, fertilizantes y compuestos orgánicos. Lo que limita principalmente esta técnica es la contaminación y la cantidad de muestra que puede ser producida, además de ser un proceso de producción por lotes.

-
- 1.- Brescia F. *Química* Nueva Editorial Interamericana S.A. D.F. México **1977**. 654.
 - 2.- Fouster J. *Química* Universidad Nacional Abierta. Estudios Profesionales I. Ingeniería Industrial. Impresos Urbina. Caracas. Venezuela. **1985**. 455.
 - 3.- Odian G. *Principles of Polymerization* Jhon Wiley and Sons, tercera edición, **1991**, 1-10.
 - 4.- Morrison y Boyd. *Química Orgánica* Pearson Educación. Quinta edición. México. **1998**. 1212- 1222
 - 5.- Fessenden R. J. y Fessenden J. S. *Química Orgánica* Grupo Editorial Iberoamérica, Segunda edición, México. **1982**. 536-537.
 - 6.- Sandler S.R., Karo W. *Organic Funcional Group* **1986**, 2, 291-321.
 - 7.- Layer R.W. *The Chemistry of Imines* B. F. Goodrich Co., Research Center, Brecksville, Ohio, USA, **1963**, 489- 510.
 - 8.- Hammett L.P. *Physical Organic Chemistry* Mc Graw-Hill, New York, **1940**, 333.
 - 9.- Jencks W.P. *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, 81, 475.
 - 10.- Natansohn A., Yang H., Clark C. Polyimines from Terephthallaldehyde and Aliphatic Diamines. *Macromolecules* **1991**, 24(20), 5489-54969.
 - 11.- Adams R., Bullock J. E., Wilson W. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1923**, 45, 521.
 - 12.- Delman A. D., Stein A. A., Simms B. B. *J. Macromol. Sci., Chem.* **1967**, 25, 147.
 - 13.- Cheng S. Z. D., Janimak J. J., Sridhar K., Harris F. W. *Polymer* **1989**, 30, 494.
 - 14.- Cheng S. Z. D., Janimak J. J., Lipinski T. M., Sridhar K., Huang X. Y., Harris F. W. *Polymer* **1990**, 31, 1122.
 - 15.- Yang H., Natansohn A. Polyimines from Terephthallaldehyde and Aliphatic Diamines. *Macromolecules* **1992**, 25, 5331-5337.

- 16.- Yang H., Natansohn A. Polyimines from Terephthalaldehyde and Aliphatic Diamines. *Macromolecules* **1992**, *25*, 5798-5804.
- 17.- Yang H., Natansohn A. Polyimines from Terephthalaldehyde and Aliphatic Diamines. *Macromolecules* **1993**, *34*, 4135-4139.
- 18.- Avvakumov E., Senna M., Kosova N. *Soft Mechanochemical Synthesis. A Basis for new Chemical Technologies*. Hingham, MA, USA: Kluwer Academic Publishers, **2001**, 2.
- 19.- Fernández-Bertran J. F., *Mechanochemistry: an overview*, Centro de Química Farmacéutica. La Habana, Cuba, *Pure Appl. Chem.* **1999**, *71*(4), 581-586.
- 20.- Suryanarayana C., Ivanov E., Blbdyrev V. V. The Science and technology of mechanical alloying, *Materials Science and engineering*. USA and Russia, **2001**, 151-158.
- 21.- Guerrero P. J. "formación del grano nanométrico en los productos de aleado mecánico", *ESIQIE – IPN.* **1999**, 2-6.
- 22.- Benjamín J.S. *Sci. Am.* **1976**, *234* (5), 40-48.
- 23.- Benjamín J.S. *Metal Powder Rep.* **1990**, *45*, 122-127.
- 24.- Murata Y., Noriyuki K., Koichi K. *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 7235.
- 25.- Viktor P. Balema J., Wiench W., Marek P., and Vitalij K. P. Mechanically Induced Solid-State Generation of Phosphorus Elides and the Solvent-Free Wittig Reaction, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 6244-6245.
- 26.- Jiaying Huang, James A. Moore, J. Henry Acquaye, Richard B. Kaner, Mechanochemical Route to the Conducting Polymer Polyaniline, *Macromolecules* **2004**.
- 27.- Zhao J., Feng Y., and Chen X. *Polym.-Plast. Technol. Eng.* **2002**, *41*(4), 723-733.
- 28.- Kaupp G., Schmeyers J., Naimi-Jama M. R. *Chem. Engine. Sci.* **2001**.
- 29.- a) Suryanarayana C. Non-Equilibrium Processing of Materials, *Pergamon Materials Series*. Ed. Elsevier, **1999**, *2*, 49-56.
 b) **Tesis de licenciatura de Carlos Alberto Rodríguez Calzadiaz**. Síntesis Mecanoquímica de Hidroxiapatita a partir de CaCO₃ y NH₄H₂PO₄. Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo (UAEH). México. **2004**, 31.

CAPÍTULO 3

3. DESARROLLO EXPERIMENTAL

Los análisis de los compuestos incluidos en este trabajo se realizaron en el Centro de Investigación en Química Aplicada (Saltillo Coahuila), en el Centro de Investigaciones en Materiales y Metalurgia y el Centro de Investigaciones Químicas de la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo y en el Instituto de Química de la Universidad Nacional Autónoma de México.

3.1. REACTIVOS, DISOLVENTES Y MATERIALES

Tereftaldehído, utilizado para la formación de productos imínicos por reacción con las diaminas **Etilendiamina**, **Diaminopropano**, **Hexametilendiamina**, **1,8-Diaminooctano** y **1,9-Diaminonano** en la reacción de mecanosíntesis.

Las reacciones fueron monitoreadas por cromatografía en placa fina (CPF), empleando cromatoplasmas analíticas de Aluminio Macherey - Ángel Sil G/ UV254 de 0.2 mm de espesor. Para su revelado se utilizó una lámpara ultravioleta Spectroline modelo ENF-240C y vapor de yodo.

Cloroformo y cloroformo grado espectroscópico, usado como disolvente de los productos imínicos **PI6**, **PI8** y **PI9**; en los análisis de UV-Vis, fluorescencia, y para la técnica de *Spin-coating*.

Para efectuar estudios de solubilidad de los productos imínicos se utilizaron los siguientes disolventes: **Agua, Acetona, Cloruro de Metileno, Acido Acético, Metanol, Etanol, Tetrahidrofurano (THF), Éter etílico, Cloroformo, Tolueno y Dimetilformamida (DMF).**

Placas de vidrio y cuarzo con dimensiones de 2 x 2 cm fueron empleadas para depositar los productos imínicos **PI6, PI8 y PI9**. Estas placas fueron sometidas con anterioridad a un proceso de limpieza utilizando equipos de ultrasonido con agua destilada, detergente y posteriormente metanol, 15 min. por cada disolvente, finalmente se secaron al vacío en un desecador a temperatura ambiente durante 2-3 hrs.

3.2. TÉCNICAS Y EQUIPOS DE CARACTERIZACIÓN

Las técnicas que fueron utilizadas en la formación de los productos imínicos y en la caracterización de los mismos son las siguientes:

1. **Mecanosíntesis.** Se utilizó un Molino SPEX 8000D con doble mezcladora [Figura 10]. Molino de laboratorio con dos abrazaderas eficientes para pulverizar sólidos y pequeñas muestras. Contiene dos contenedores que son de acero grado herramienta D2 con balines de acero al carbón cementado con diámetro cada uno de 1.3 cm y un peso de 8.3 g [Figura 11]. Puede utilizarse para mecano-síntesis y aleaciones mecánicas.

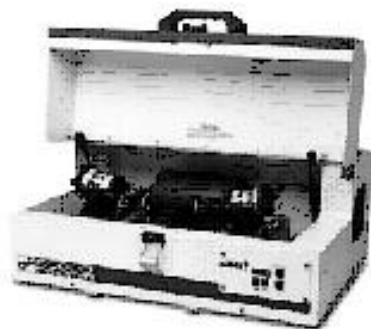


Figura 10. Molino SPEX 8000D con doble mezcladora.



Figura 11. Contenedores de acero grado herramienta D2 con balines de acero al carbón cementado.

2. **Resonancia Magnética Nuclear de protón.** Se utilizó un espectrómetro Jeol Eclipse (300 MHz) y un Varian VX-200 (200 MHz), los desplazamientos químicos son expresados en ppm hacia campos bajos tomando de referencia al tetrametilsilano ($\delta=0.0$).
3. **Espectroscopia UV-vis.** Con la finalidad de observar las propiedades cualitativas de los productos imínicos, disueltos en cloroformo, se utilizó un espectrofotómetro UV-vis Shimadzu 2401 PC con portamuestras para películas y polarizadores en un rango de 700-200 nm de longitud de onda.

4. **Fluorescencia.** Las pruebas de fluorescencia se hicieron en un espectrofluorímetro Perkin Elmer LS50B equipado con polarizadores y portamuestras para películas, empleando longitudes de onda de excitación de 10 nm por abajo y por arriba de la longitud de onda del pico máximo de absorción.

5. **Espectroscopia IR.** Los espectros de IR fueron registrados en un aparato Nicolet FT-IR Magna 700 en pastilla de KBr.

6. **Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).** Técnica utilizada para evaluar los diferentes puntos de fusión y las transiciones de fase de los productos imínicos, bajo condiciones experimentales de atmósfera de nitrógeno a una velocidad de calentamiento de 10°/min. en un intervalo de temperatura de 25-170° C. El análisis se realizó utilizando un analizador térmico “Du Pont” 1090 con celda de calorimetría diferencial de barrido (DSC).

7. **Cromatografía por Exclusión de Tamaño (SEC) o Cromatografía por Permeación en Gel (GPC).** Se empleó para la determinación de las masas molares en peso y en número de los productos imínicos. Se empleó cloroformo como eluyente de 1 mL/min y a 40 °C. Se utilizó una curva de calibración en poliestireno y un detector de índice de refracción. El análisis se realizó utilizando un Cromatógrafo de Permeación en Gel (GPC) de alta temperatura. “Watters”.

8. **Spin-coating.** Técnica de apoyo en el procesamiento de los productos imínicos para la formación de películas delgadas sobre placas de vidrio y cuarzo con ITO. Para lo cual se empleo un equipo hechizo en el CIQA, formado por una ultracentrífuga Desengo UNICO 182-E. Ridger Road Barton. Este equipo ha sido nombrado, Aparato de depositación de películas por centrifugación “*Spin-Coating*” “*Clay Adams*”.
9. **Técnica de orientación de las películas (*Rubbing*).** Esta técnica se utilizó para el alineamiento de las películas formadas por *Spin-Coating* de los productos imínicos, el equipo fue hecho en el CIQA [Figura 12]. Es un aparato de orientación inducida por fricción “*Rubbing*” mediante tejidos sintéticos. Los parámetros establecidos experimentalmente fueron también encontrados mediante diferentes pruebas las cuales nos dieron los siguientes datos.
- **Velocidad de avance del carro:** 2 mm/s para todas las películas hechas.
 - **Velocidad de rotación del rodillo:** El rodillo se mantuvo estático.
 - **Peso aplicado:** 0 - 3200 g.
 - **Número de deslizamientos del tejido sobre la película:** para todas las películas formadas se determinaron tres deslizamientos a temperatura ambiente y sólo un deslizamiento fue determinado con calentamiento.
 - **Temperatura de la película:** la temperatura también se determino dependiendo el producto imínico empleado: para PI6 = 60° C, PI8 = 70° C y PI9 = 60° C.

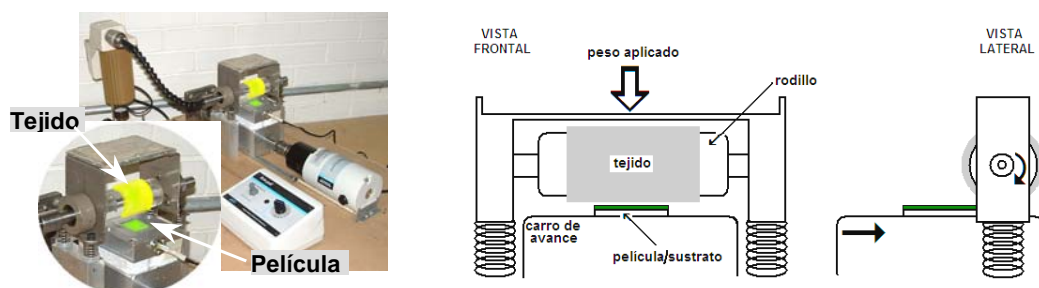


Figura 12. Imagen del equipo de orientación molecular por fricción (izquierda) y esquema de funcionamiento (derecha).

10. Microscopía Láser Confocal de Barrido (LSCM). Equipo empleado para analizar la morfología de las películas orientadas. El estudio se llevó a cabo empleando un microscopio *Carl-Zeiss LSM Pascal 5* (usando una longitud de onda de excitación de 458 nm y una potencia del láser de 0.25 mW).

3.2.1. Equipo de Apoyo.

Liofilizador Freeze Dry System/Freezone 4.5.

Rotavapor Buchi.

Rotavapor Labconco.

Ultrasonido Cleaner Branson 200.

Transiluminizador Cole-Parmer 9815-Series Stands.

Lámpara Ultravioleta Spectroline Modelo ENF-240C.

Aparato Electrothermal 9100 (determinación de puntos de fusión).

3.3. METODOLOGÍA GENERAL DE TRABAJO

La metodología para el desarrollo de este trabajo se resume en el siguiente diagrama [Diagrama 1]:

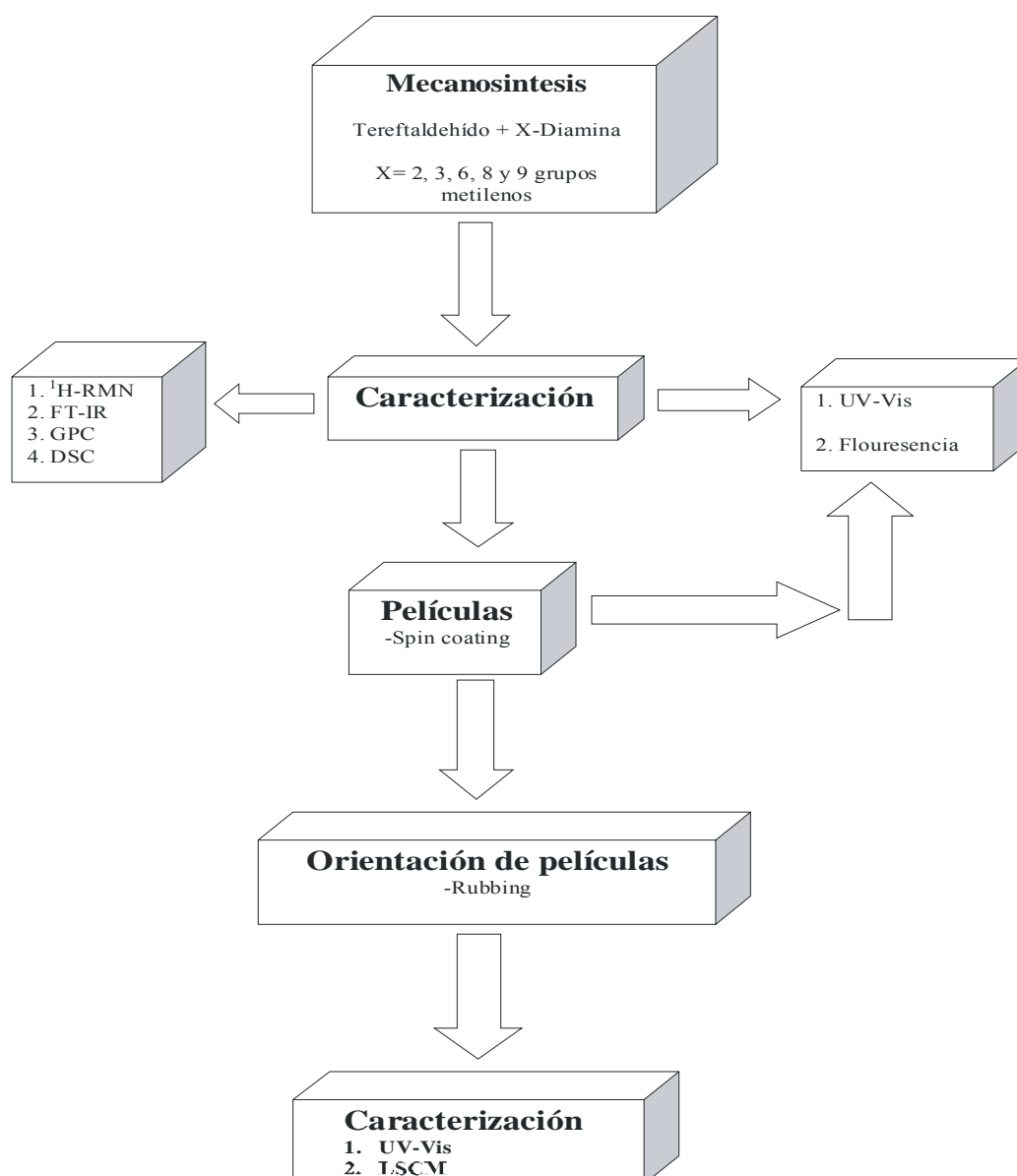
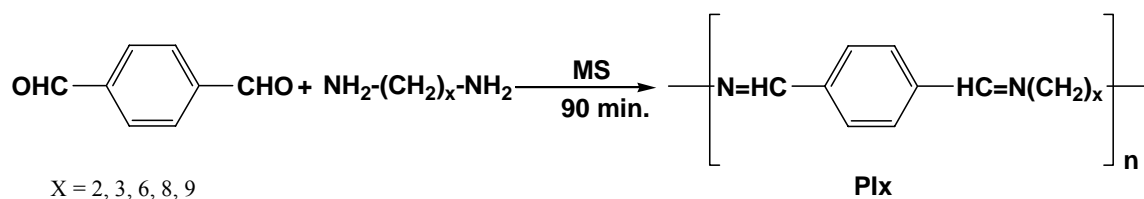


Diagrama 1. Metodología general de trabajo.

3.3.1. SÍNTESIS DE PRODUCTOS IMÍNICOS A TRAVÉS DE LA TÉCNICA DE MECANOSÍNTESIS.

3.3.1.1. Mecanosíntesis de productos imínicos Plx.



Esquema 1. Mecanosíntesis de productos imínicos Plx.

Procedimiento:

En un vial de acero grado herramienta se adicionaron 3.73 mmoles de tereftaldehído y 3.73 mmoles de la diamina correspondiente, las cantidades fueron las siguientes:

Tereftaldehído = 0.5 g para todas las reacciones.

Etilendiamina = 0.2240 g.

Diaminopropano = 0.276 g.

Diaminooctano = 0.538 g.

Diaminononano = 0.59 g.

Para efectuar la molienda se empleando 6 balines de acero con un peso de 8.3 g cada uno de ellos. Y se hace reaccionar la mezcla de reacción durante 90 min. de molienda en un molino SPEX 8000D.

Al término de la molienda se enfría el contenedor y se sigue la evolución de la reacción por cromatografía en placa fina (CPF).

Purificación

En un vaso de precipitados se agregaron 60 mL de metanol y una pequeña cantidad de ácido dietilditiocarbámico agitando la solución para disolver el ácido. Por otra parte, en un matraz de fondo redondo se colocó el producto imínico resultante de cada molienda PIx y se disolvió en una cantidad suficiente de cloroformo, sólo la necesaria para poder disolver los productos imínicos PIx. Una vez disuelto el ácido en el metanol, se agregó gota a gota la solución de PIx. La solución se dejó reposar por una hora hasta la formación de un precipitado, posteriormente se decantó, dejando los productos imínicos precipitados, y se dejó evaporar el metanol restante, este proceso se repite 3 veces. El PIx se disolvió nuevamente en cloroformo, se filtró utilizando papel filtro de flujo rápido y el filtrado se evaporó utilizando un rotavapor. El producto aislado se seca completamente utilizando un liofilizador, para su posterior caracterización química y fisicoquímica.

Datos espectroscópicos y analíticos de PI2.

Producto sólido amarillento

Fórmula unidad repetitiva: $C_{10}H_{10}N_2$

Pf: > 300° C

IR (KBr): $\nu(C-H \text{ aromático})$ 3289, $\nu(C=O)$ 1693, $\nu(C=N)$ 1640, $\nu(C-H \text{ alifático})$ 2917 y 2849 cm^{-1} .

Datos espectroscópicos y analíticos de PI3.

Producto beige

Fórmula unidad repetitiva: $C_{11}H_{12}N_2$

Pf: 63-67° C

IR (KBr): ν (C-H aromático) 3288, ν (CO) 1693, ν (C=N) 1641, ν (C-H alifático) 2958 y 2846 cm^{-1} .

Datos espectroscópicos y analíticos de PI6.

Producto sólido amarillento

Fórmula: $C_{36}H_{42}N_4O_2$

PM = 562.74 g/mol

pf: 110 ° C

IR (KBr): ν (C-H aromático) 3048, ν (CO) 1693, ν (C=N) 1643, ν (C-H alifático) 2929 y 2821, ν (C-H aldehído) 2746 cm^{-1} .

UV-Vis: λ_{max} = 273 nm. ϵ = 136.3.

1H RMN (25° C, $CDCl_3$, 300 MHz) : δ (ppm) = 10.0 (1s, $\underline{C}H\underline{O}$, 2H), 8.3 (1d, J_{trans} = 16.0 Hz, $\underline{H}C=N$, 4H), 7.9 (1dd, J_{orto} = 8.0 Hz, \underline{H} -Ar, 12H), 3.60 (m, $\alpha\underline{C}H_2$ -N, 8H), 1.70 (m, $\beta\underline{C}H_2$, 8H), 1.4 (m, $\gamma\underline{C}H_2$, 8H).

Datos espectroscópicos y analíticos de PI8.

Producto sólido amarillento brillante

Fórmula: $C_{64}H_{90}N_8O$

PM = 986 g/mol

pf: 145° C

IR (KBr): $\nu(N-H)$ 3393, $\nu(C-H)$ aromático 3026, $\nu(CO)$ 1701, $\nu(C=N)$ 1643, $\nu(C-H)$ alifático) 2926 y 2849, $\nu(C-H)$ aldehído) 2738 cm^{-1} .

UV-Vis: λ_{max} =273 nm. ϵ = 106.8

1H RMN (25° C, $CDCl_3$, 200 MHz) δ (ppm) =10.1 (1s, $\underline{C}HO$, 1H), 8.3 (1s, $\underline{H}C=N$, 7H), 7.9 (1s, \underline{H} -Ar, 4H), 7.7 (1s, \underline{H} -Ar, 12H), 3.60 (m, $\alpha\underline{C}H_2-N$, 14H), 1.70 (m, $\underline{C}H_2$, 20H) y 1.4 (m, $\underline{C}H_2$, 30H).

Datos espectroscópicos y analíticos de PI9.

Producto sólido amarillento brillante

Fórmula: $C_{43}H_{70}N_6$

PM = 670 g/mol

Pf: > 300° C

IR (KBr): $\nu(N-H)$ 3425, $\nu(C-H)$ aromático) 3025, $\nu(C=N)$ 1642, $\nu(C-H)$ alifático) 2925 y 2850, $\nu(C-H)$ aldehído) 2743 cm^{-1} .

UV-Vis: λ_{max} =274 nm. ϵ = 186.8

1H RMN (25° C, $CDCl_3$, 300 MHz) δ (ppm) = 8.25 (1d, J_{trans} =17.0 Hz, $\underline{H}C=N$, 4H), 7.7 (1d, J_{orto} = 7.9 Hz, \underline{H} -Ar, 8H), 3.60 (m, $\alpha\underline{C}H_2-N$, 8H), 1.65 (m, $\underline{C}H_2$, 20H), 1.3 (m, $\underline{C}H_2$, 26H), 1.5 (m, $\underline{N}H_2$, 4H). .

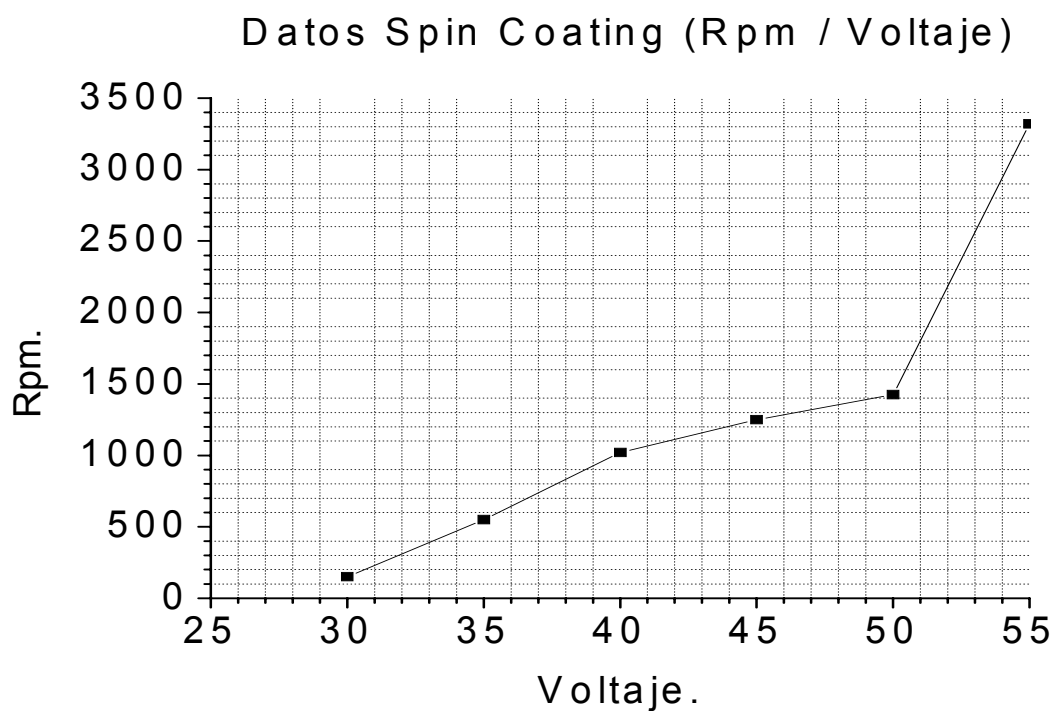
3.4. ELABORACIÓN DE PELÍCULAS

Las pruebas se hicieron inicialmente con vidrio común de 2 x 2 cm. Una vez encontrados los parámetros para depositar los productos imínicos más apropiados, para cada una de las películas de **PI6**, **PI8** y **PI9** se cambió el vidrio común por cuarzo de las mismas dimensiones.

Las películas se depositaron a partir de soluciones de los productos poliméricos de estudio en CHCl_3 (*Aldrich*, grado espectroscópico) con concentraciones de 2 mg/ml. Las películas fueron obtenidas por la técnica de *spin-coating* (SC) [Grafica 1], las cuales se obtuvieron empleando las siguientes velocidades de centrifugado [Tabla 1]:

Tabla 1. Velocidades y tiempo de centrifugado

PIx	Velocidad de centrifugado (rpm)	Tiempo (seg)
P6	900	25
P8	900	25
P9	1000	25



Grafica 1. Relación Rpm/voltaje del *Spin Coating*.

3.5. ORIENTACIÓN PELÍCULAS POR FRICCIÓN

Películas por *Spin-Coating*, de iminas **PI6**, **PI8** y **PI9** fueron sometidas a un tratamiento de orientación inducida por fricción mediante la técnica de *Rubbing* (v. § 3.2.).

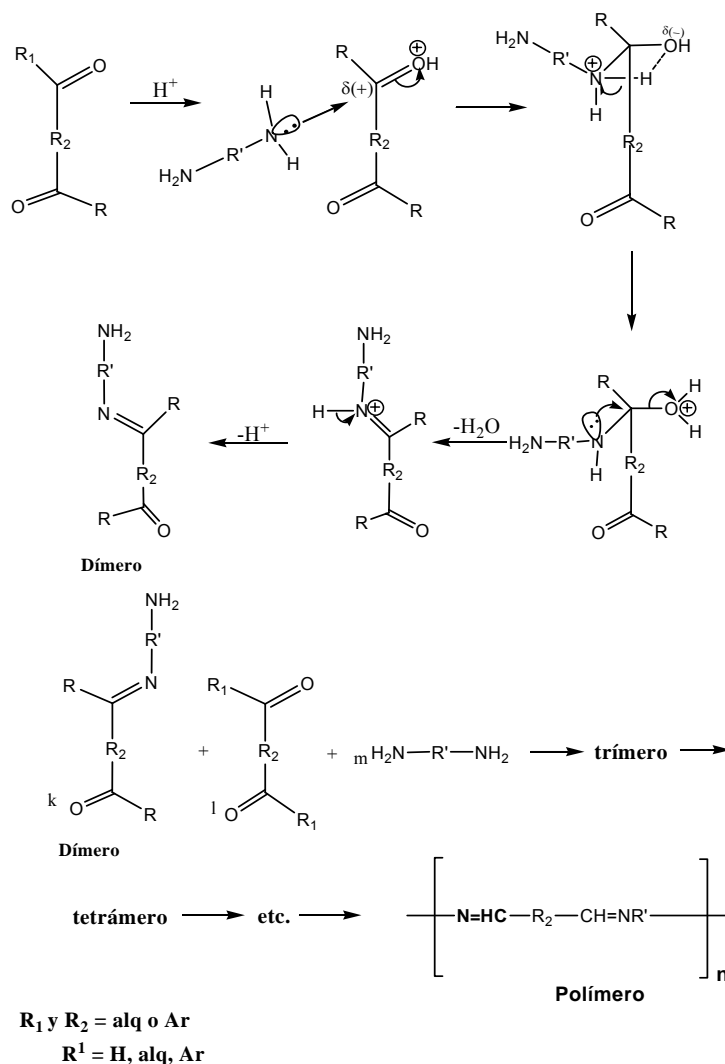
CAPITULO 4

4. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

4.1. SÍNTESIS DE PRODUCTOS IMÍNICOS A TRAVÉS DE LA TÉCNICA DE MECANOSÍNTESIS

La reacción de condensación para la formación de iminas fue analizada con anterioridad en el capítulo de antecedentes. Esta reacción procede entre aminas primarias y aldehídos o cetonas con eliminación de agua (v. § 2.3.1.). Para el caso de las poliiminas la reacción de policondensación o polimerización en etapas ocurre entre diaminas primarias y dialdehídos o dicetonas con la correspondiente eliminación de agua (v. § 2.3.2.).

El mecanismo general de reacción para la policondensación de compuestos dicarbonílicos y diaminas primarias para la formación de poliiminas puede ser entendido a partir del mecanismo propuesto en el esquema 13 ^[1].



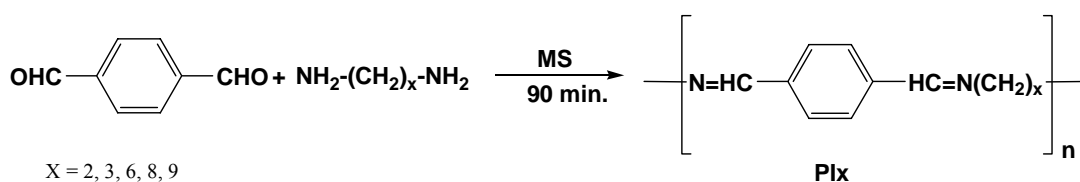
Esquema 13. Mecanismo de reacción para la formación de oligoiminas y poliiminas.

En la formación de iminas, oligoiminas y poliiminas, el grupo carbonilo es activado por catálisis ácida, generando la formación del alcohol y la adición de la amina, posteriormente la formación del doble enlace (C=N) involucra la pérdida de agua, y es en esta parte donde la presencia de un agente secante es de importancia para evitar la hidrólisis del compuesto o la formación de productos no deseados. Cuando la reacción no se efectúa en medio ácido, la reacción se hace más lenta y la eliminación de agua se da por la protonación del oxígeno del

carbonilo con los protones que son eliminados por el grupo amino en el momento de la estabilización de su carga. En otras ocasiones, el cambio de temperatura y del disolvente se hace necesario. El tiempo de reacción y rendimiento de los productos dependen de las condiciones de reacción y características de los reactivos [2].

De acuerdo con lo anteriormente mencionado sobre la formación de productos imínicos, se llevó a cabo la síntesis de oligoiminas y poliiminas esperando que el mecanismo involucrado en la mecanosíntesis estudiada, fuera el mismo que ocurre por los métodos tradicionales de síntesis empleados en la química orgánica convencional. Demostrando además que el método de mecanosíntesis puede ser empleado para la síntesis de compuestos y oligómeros de tipo imínico en un menor tiempo de reacción y en ausencia de disolventes, ocurriendo este tipo de condensación por activación de los reactivos debido a las altas presiones generadas durante la molienda.

4.1.1. Mecanosíntesis de productos imínicos Plx.



Esquema 1. Mecanosíntesis de poliiminas Plx.

Cuando se hacen reaccionar a través de mecanosíntesis, tereftaldehído y diaminas alifáticas que contienen 2, 3, 6, 8 y 9 unidades de grupos metilenos en cantidades equimolares, en ausencia de disolventes, atmósfera inerte y

catalizadores, se generan productos imínicos de diferentes tamaños de cadena, pudiendo llegar a obtenerse también compuestos de elevado peso molecular en dependencia del tiempo de reacción. Bajo estas condiciones la reacción ocurre por las altas presiones generadas durante la molienda.

La mecanosíntesis se siguió a tiempos de 15, 30, 60 y 90 min. El análisis cromatográfico de la reacción a 15 y 30 min., indicó que aún no había formación de productos por lo que se decidió estudiar el proceso a 60 min., el análisis cromatográfico a este tiempo de molienda indicó la formación de productos con la presencia aún de materias primas; con la finalidad de encontrar un tiempo de reacción en el que la CPF nos indicara la ausencia de materias primas se procedió a estudiar la reacción a 90 min., al termino de este tiempo se decidió aislar los productos. Tiempos mayores de reacción serán estudiados en trabajos posteriores.

4.2. CARACTERIZACIÓN DEL PRODUCTO IMÍNICO PI2

Cuando la diamina empleada es etilendiamina se obtiene como producto de reacción el compuesto denominado **PI2** [Figura 13].

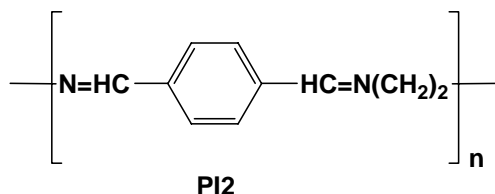


Figura 13. Unidad repetitiva del producto imínico **PI2**.

Este producto imínico se aísla como un sólido de color amarillo claro, insoluble, con punto de fusión (Pf) mayor de 300° C. La estructura propuesta para **PI2**, se elucidó empleando el método espectroscópico de FT-IR, sin embargo espectroscopias como RMN de ^1H y ^{13}C en estado sólido, análisis elemental y análisis calorimétricos etc., serán empleados posteriormente para discernir la naturaleza polimérica del producto. Para una mejor visualización de los datos, se presenta el espectro en la sección de anexos de este trabajo.

4.2.1. Espectroscopia FT-IR

El espectro de absorción de infrarrojo FT-IR de **PI2** muestra las bandas de vibración longitudinal características de los principales grupos funcionales presentes en la estructura de **PI2**. De esta manera se observa en el espectro, una banda ancha en 3270 cm^{-1} que corresponde a las vibraciones (C-H) de los anillos aromáticos; una banda en 1693 cm^{-1} que corresponde a la vibración del grupo carbonilo (C=O); una banda fuerte en 1640 cm^{-1} característica de la vibración correspondiente al segmento imino (C=N); las bandas de vibración (C-H) de los grupos alifáticos se observan en 2925 y 2849 cm^{-1} . La banda de vibración (C-H) del aldehído no es visualizada, posiblemente debido al ancho de las bandas de las vibraciones que corresponden a los grupos alifáticos [Espectro 1] (Ver anexos).

4.3 CARACTERIZACIÓN DEL PRODUCTO IMÍNICO PI3

Cuando la diamina empleada es la 1,3-diaminopropano se obtiene como producto de reacción el compuesto denominado **PI3** [Figura 14].

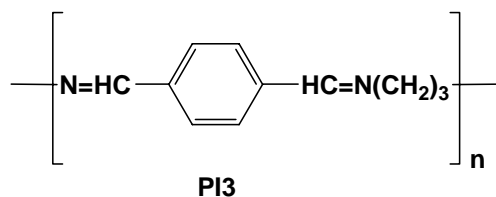


Figura 14. Unidad repetitiva del producto imínico **PI3**.

Este producto imínico se aísla como un sólido de color amarillo beige, insoluble, con punto de fusión (Pf) de 63° a 67° C. La estructura propuesta para **PI3**, se elucidó empleando el método espectroscópico de FT-IR, sin embargo espectroscopias como RMN de ^1H y ^{13}C en estado sólido, análisis elemental y análisis calorimétricos etc., serán empleados posteriormente para discernir la naturaleza polimérica del producto. Para una mejor visualización de los datos, se presenta el espectro en la sección de anexos de este trabajo.

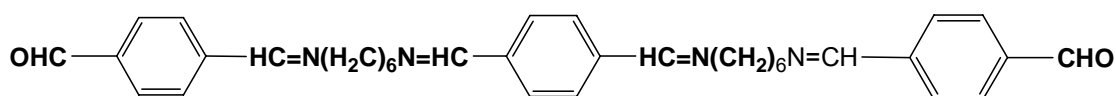
4.3.1. Espectroscopia FT-IR

El espectro de absorción de infrarrojo FT-IR de **PI3** muestra las bandas de vibración longitudinal características de los principales grupos funcionales presentes en la estructura de **PI3**. De esta manera se observa en el espectro, una banda ancha en 3270 cm^{-1} que corresponde a las vibraciones (C-H) de los anillos aromáticos; una banda en 1695 cm^{-1} que corresponde a la vibración del grupo carbonilo (C=O); una banda fuerte en 1642 cm^{-1} característica de la vibración

correspondiente al segmento imino (C=N); las bandas de vibración (C-H) de los grupos alifáticos se observan en 2978 y 2846 cm^{-1} . La banda de vibración (C-H) del aldehído no es visualizada, posiblemente debido al ancho de las bandas de las vibraciones que corresponden a los grupos alifáticos [Espectro 2] (Ver anexos).

4.4. CARACTERIZACIÓN DEL PRODUCTO IMÍNICO PI6

Cuando la diamina empleada es hexametilendiamina se obtiene como producto principal de reacción, el oligómero formado por la unión de 3 unidades monoméricas de dialdehído y 2 unidades monoméricas de diamina [Figura 15].



PI6

Figura 15. Estructura del producto imínico PI6.

Este producto imínico se aísla como un sólido de color amarillo, soluble únicamente en cloroformo, con punto de fusión (Pf) de 110° C. La estructura propuesta para PI6, se elucidó empleando los métodos espectroscópicos de FT-IR, RMN de ¹H, Cromatografía de Permeación en Gel (GPC) y Análisis Calorimétrico de Barrido (DSC). Para una mejor visualización de los datos, los espectros se presentan en la sección de anexos de este trabajo.

Los espectros más importantes son considerados en esta sección además de poder ser consultados en los anexos.

4.4.1. Espectroscopia FT-IR

El espectro de absorción de infrarrojo FT-IR de **PI6** muestra las bandas de vibración longitudinal características de los principales grupos funcionales presentes en la estructura de **PI6**. De esta manera se observa una banda fuerte en 1643 cm^{-1} característica de la vibración correspondiente al segmento imino (C=N); la banda de vibración en 1693 cm^{-1} corresponde a la vibración del grupo carbonilo (C=O); las bandas de vibración (C-H) de los grupos alifáticos se observan en 2929 y 2821 cm^{-1} . La banda de vibración (C-H) de los grupos aromáticos se observa a 3048 cm^{-1} . La banda de vibración (C-H) del aldehído se observa a 2746 cm^{-1} . [Espectro 3] (Ver anexos).

4.4.2. Espectroscopia ^1H -RMN.

En el espectro de ^1H -RMN de **PI6** [Figura 16] [Espectro 4 y 4a] (Ver anexos), se observa una señal a 10.0 ppm que integra para 2 protones que corresponden a los protones de los grupos aldehído terminales; a 8.3 ppm, se observa una señal doble que tiene una constante de acoplamiento J_{trans} de 16 Hz, esta señal integra para 4 protones que corresponden a los protones de 4 segmentos imínicos presentes en la cadena, a 7.9 ppm se observa una señal doble de dobles con una constante de acoplamiento J_{orto} de 8.0 Hz. Esta señal integra para 12 protones que son asignados a los protones aromáticos de 3 anillos fenílicos. En lo que concierne a las cadenas alifáticas, los grupos metilenos (CH_2 -

α) unidos al segmento imínico se localizan a 3.6 ppm, esta señal se observa como un multiplete que integra para 8 protones, de la misma manera los grupos metilenos ($\text{CH}_2\text{-}\beta$) se observan a 1.70 ppm como una señal múltiple que integra para 8 protones, los grupos metilenos ($\text{CH}_2\text{-}\gamma$) se observan de igual forma como una señal múltiple que aparece a 1.4 ppm e integra para 8 protones. El análisis de RMN de ^1H muestra que el compuesto **PI6** es un pentámero, que posee una conformación *trans* de acuerdo con el valor de la constante de acoplamiento, en esta conformación los protones de los anillos aromáticos no son equivalentes y por consiguiente se observan como una señal doble de dobles.

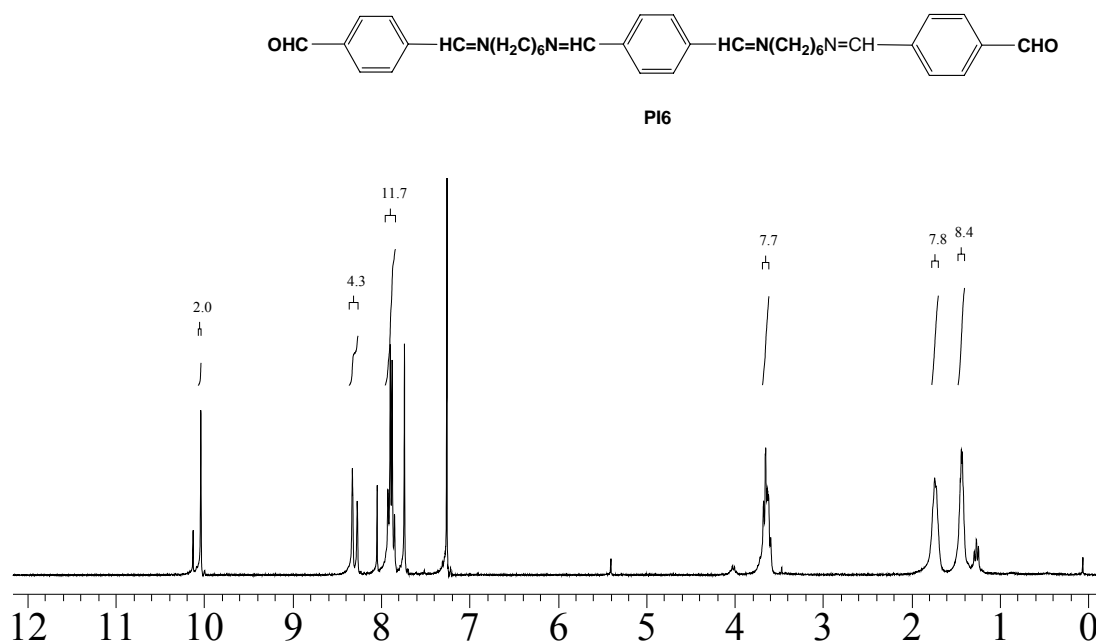


Figura 16. ^1H -RMN 300MHz. del pentámero **PI6** en CDCl_3 .

4.4.3. Cromatografía por Exclusión de Tamaño (SEC).

El análisis por Cromatografía por Exclusión de Tamaño (SEC) del producto imínico **PI6** [Figura 17], muestra cuatro picos a diferentes tiempos de retención, los tiempos de 7.48 y 8.67 min corresponden a la formación de productos poliméricos de elevada masa molar promedio (Mw) de 599,601 y 34,333 Daltons aproximadamente [Tabla 2]. Esto significa, que mediante esta técnica de síntesis, sí es posible aumentar la masa molecular de los productos imínicos al incrementar por ejemplo el tiempo de molienda. Ahora bien, analizando el pico principal que se sitúa a 10.33 min, a éste le corresponde una masa molar promedio (Mw) de 849 Daltons.

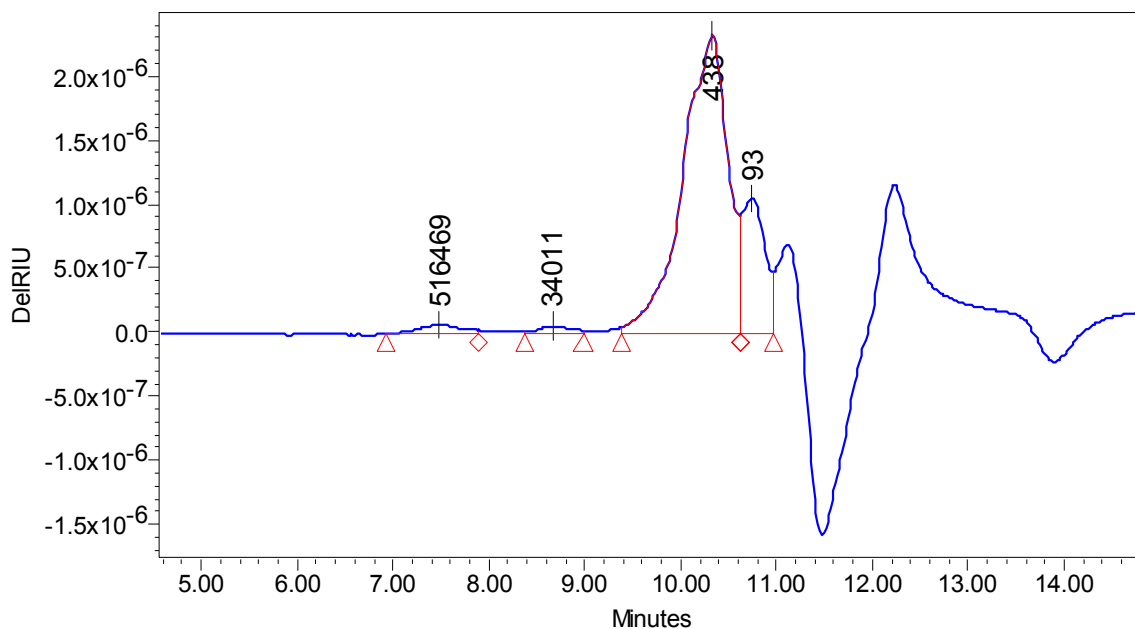


Figura 17. Cromatograma de GPC del compuesto **PI6** en CHCl_3 a 40°C y a 1 mL/min .

Tabla 2. Valores calculados de GPC a partir de la curva de calibración en poliestireno para **PI6**.

Pico	Tiempo de retención	Mn	Mw	MP	Mz	Mw/Mn
1	7.481	451150	599601	516469	807207	1.329051
2	8.671	30838	34333	34011	37996	1.113335
3	10.330	478	849	438	1695	1.777448

Para calcular el grado de polimerización del producto imínico, se tomó en cuenta que por ¹H-RMN se identificó que las cadenas de **PI6** tienen la terminación aldehído, ya que no se identificó a ningún protón de la amina [Tabla 3].

Tabla 3. Masa molecular calculada y su correspondencia con la masa molar promedio obtenida por GPC del producto imínico **PI6**.

n	Fórmula	Masa calculada	Oligómero	Mw promedio
1	C ₃₆ H ₄₂ N ₄ O ₂	562.74	pentámero	849
2	C ₅₀ H ₆₀ N ₆ O ₂	777.05	heptámero	
3	C ₆₄ H ₇₈ N ₈ O ₂	991.36	nonámero	
4	C ₇₈ H ₉₆ N ₁₀ O ₂	1205.66	undecámero	

De acuerdo con la integración y desplazamientos observados en el espectro de ¹H-RMN y a la ausencia de amina en el espectro de FT-IR, se estableció que el producto principal de reacción es el oligómero de tipo pentámero.

4.4.4. Espectroscopia UV-VIS.

Como parte complementaria de la caracterización espectroscópica, se analizó la longitud de onda de máxima absorción del compuesto **PI6** así como su coeficiente de absorción molar en solución.

Los resultados de espectroscopia de UV-vis para **PI6** se pueden observar en la [Figura 18].

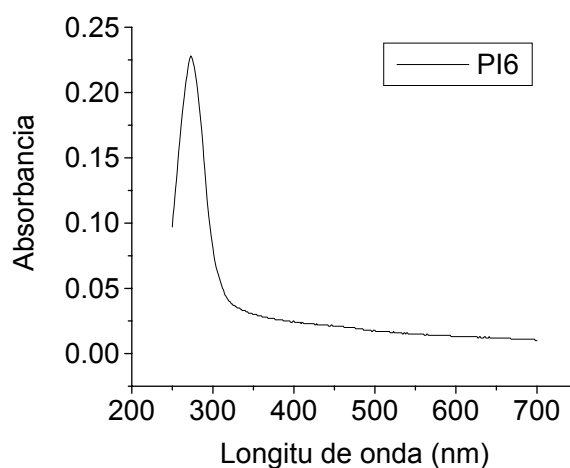


Figura 18. Espectro de absorción UV-vis en solución para **PI6**.

El pico de mayor intensidad muestra una longitud de onda de aproximadamente 273 nm y fue asignada a las transiciones $\pi-\pi^*$ de la parte conjugada que corresponde tanto a los anillos aromáticos como al segmento imino (C=N). La Tabla 4, nos muestra los datos espectroscópicos de absorbancia y coeficiente de extinción molar obtenidos por UV-vis de **PI6**.

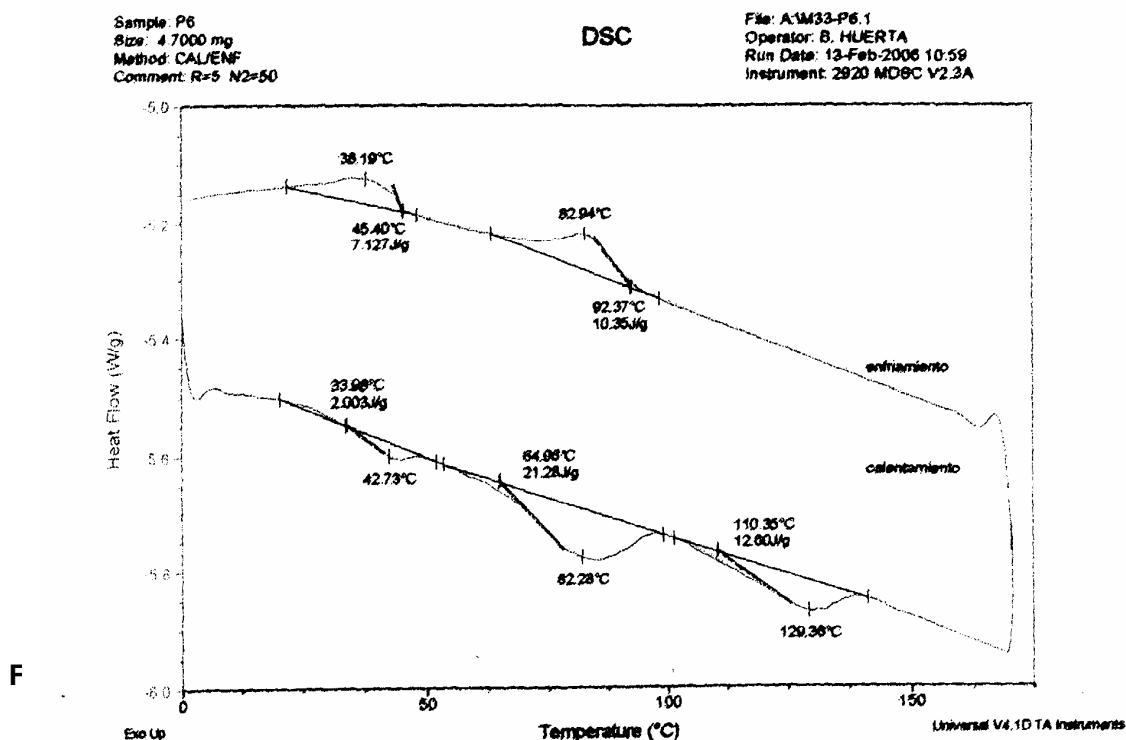
Tabla 4. Características espectroscópicas obtenidas por UV-vis de **PI6**, este análisis se realizó en cloroformo grado espectroscópico.

<i>Producto</i>	λ abs (nm) CHCl₃	ϵ (lg⁻¹cm⁻¹)
PI6	273	136.3

4.4.5. Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).

El compuesto **PI6** se analizó por calorimetría diferencial de barrido (DSC), de manera que se tuviera un parámetro de temperatura a la cual se podrían trabajar los estudios posteriores de orientación molecular.

El experimento fue corrido desde 10 °C hasta 170 °C completando un ciclo de calentamiento-enfriamiento, un segundo ciclo no dio información sustancial del comportamiento térmico del compuesto, ya que observamos que era necesario dejar reposar el material después del primer ciclo al menos un día para reproducir nuevamente la endotermas y exotermas del primer ciclo [Figura 19].



En esta figura se puede observar que el compuesto **PI6** presenta tres endotermas con mínimos a 43, 82 y 129 °C, mientras que en el ciclo de enfriamiento solo dos exotermas son evidentes con máximos a 83 y 38 °C.

El análisis llevado a cabo en un fusiómetro visual, no permitió distinguir cambio alguno de las dos primeras transiciones determinadas por DSC, solo se pudo observar que el oligómero funde a 110° C y por arriba de 170 °C empieza a tomar una coloración café oscura, lo cual es un indicio inequívoco de su degradación. La Tabla 5 resume todas las características térmicas observadas para **PI6**.

Tabla 5. Características térmicas del compuesto **PI6** determinadas por DSC.

		Transiciones de fase Fusión →	Total ΔH_F (J/g)	Transiciones de fase Cristalización ←	Total ΔH_C (J/g)
PI6	T (°C)	43 82 129		83 45	
	ΔH (J/g)	2.003 21.28 12.60	35.88	10.35 7.127	17.47

Normalmente la entalpía de fusión debe ser igual a la entalpía de cristalización, sin embargo cuando el compuesto requiere de mayor tiempo para cristalizar para que las cadenas se empaqueten y se reordenen, la entalpía de cristalización es menor o incluso no se presenta.

4.5. CARACTERIZACIÓN DEL PRODUCTO IMÍNICO **PI8**

Cuando la diamina empleada es la 1,8-octanodiamina se obtiene como producto principal de reacción, el oligómero formado por la unión de 4 unidades monoméricas de dialdehído y 4 unidades monoméricas de diamina [Figura 20].

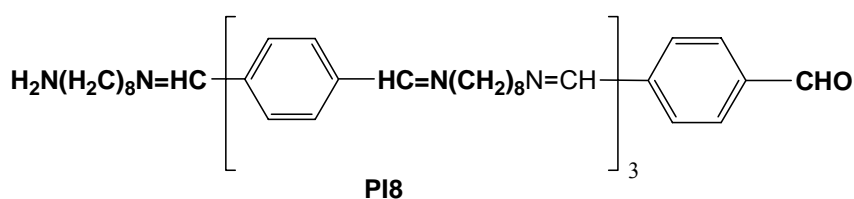


Figura 20. Estructura del producto imínico **PI8**.

Este producto imínico se aísla como un sólido de color amarillo brillante, soluble únicamente en cloroformo, con punto de fusión (Pf) de 145° C. La estructura propuesta para **PI8**, se elucidó empleando los métodos

espectroscópicos de FT-IR, RMN de ^1H , Cromatografía de Permeación en Gel (GPC) y Análisis Calorimétrico de Barrido (DSC). Para una mejor visualización de los datos, los espectros se presentan en la sección de anexos de este trabajo.

Los espectros más importantes son considerados en esta sección además de poder ser consultados en los anexos.

4.5.1. Espectroscopia FT-IR

El espectro de absorción de infrarrojo FT-IR de **PI8** muestra las bandas de vibración longitudinal características de los principales grupos funcionales presentes en la estructura de **PI8**. De esta manera se observa una banda ancha en 3393 cm^{-1} que corresponde a la vibración (N-H) del grupo amino terminal, una banda en 3029 cm^{-1} que corresponde a la vibración (C-H) de los grupos aromáticos; también se observa una banda de vibración en 1701 cm^{-1} que corresponde a la vibración del grupo carbonilo (C=O) del aldehído terminal; una banda fuerte en 1643 cm^{-1} característica de la vibración correspondiente al segmento imino (C=N); las bandas de vibración (C-H) de los grupos alifáticos se observan en 2926 y 2849 cm^{-1} ; finalmente la banda de vibración (C-H) del aldehído se observa a 2738 cm^{-1} . [Espectro 5] (Ver anexos).

4.5.2. Espectroscopia ^1H -RMN.

En el espectro de ^1H -RMN de **PI8** [Figura 21] [Espectro 6] (Ver anexos), se observa una señal a 10.0 ppm que integra para 1 protón que corresponde al protón del grupo aldehído terminal; a 8.3 ppm , se observa una señal que integra

para 7 protones que corresponden a los protones de 7 segmentos imínicos presentes en la cadena, a 7.9 y 7.7 ppm se observan dos señales, la primer señal integra para 4 protones que corresponden al anillo aromático que contiene el grupo aldehído terminal y la segunda señal integra para 12 protones que corresponden a los anillos aromáticos restantes. En lo que concierne a las cadenas alifáticas, los grupos metilenos ($\text{CH}_2\text{-}\alpha$) unidos al segmento imínico se localizan a 3.6 ppm, esta señal se observa como un multiplete que integra para 14 protones, de la misma manera los grupos metilenos ($\text{CH}_2\text{-}\beta$) se observan a 1.70 ppm como una señal múltiple que integra para 20 protones, el resto de grupos metilenos (CH_2) se observan de igual forma como una señal múltiple que aparece a 1.3 ppm e integra para 30 protones. El análisis de RMN de ^1H muestra que el compuesto **PI8** es un heptámero, que posee un grupo aldehído y un grupo amino terminales, para el caso del espectro de resonancia la señal esperada del grupo amino no es observada, esto se explica quizá a la formación de puentes de hidrógeno intermoleculares. Sin embargo esta señal se observa como una banda ancha en el espectro de FT-IR.

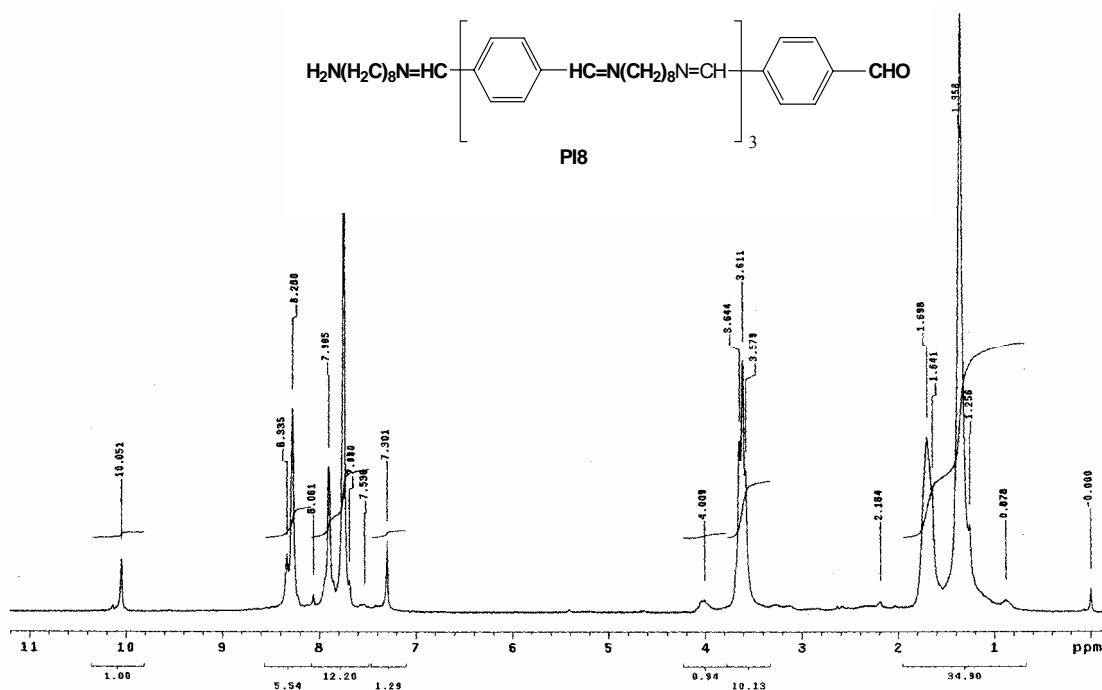


Figura 21. $^1\text{H-NMR}$ 200MHz del heptámero **PI8** en CDCl_3 .

4.5.3. Cromatografía por Exclusión de Tamaño (SEC).

El análisis por Cromatografía por Exclusión de Tamaño (SEC) del producto imínico **PI8** [Figura 22], muestra cuatro picos a diferentes tiempos de retención, los tiempos de 10.13 y 10.31 min., corresponden a la formación de productos oligoméricos de masa molar (Mw) de 1008 y 466 Daltons aproximadamente [Tabla 6].

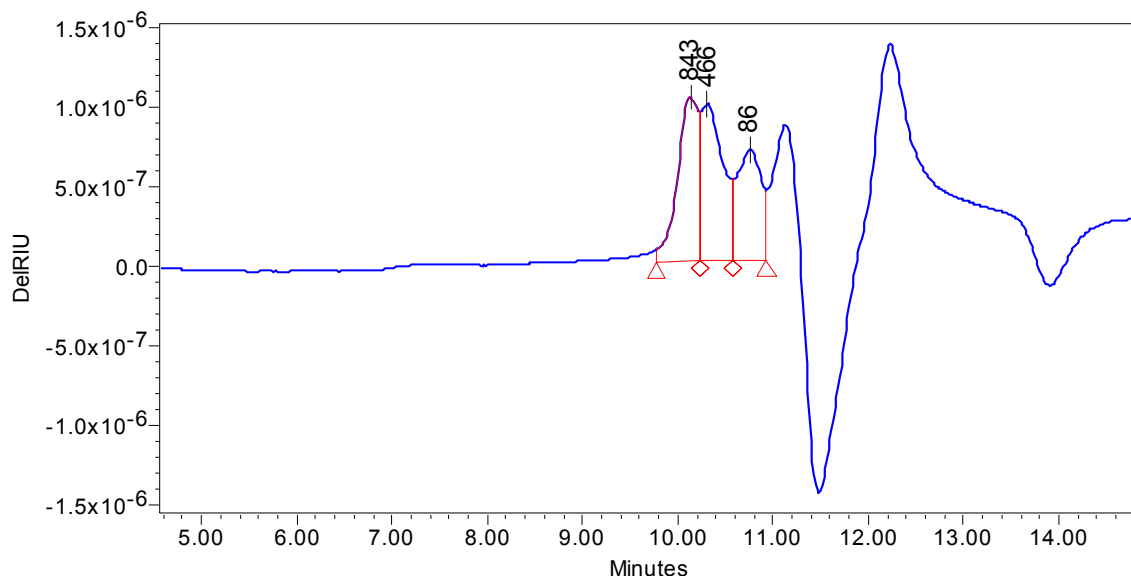


Figura 22. Cromatograma de GPC del compuesto **PI8** en CHCl_3 a $40\text{ }^\circ\text{C}$ y a 1 mL/min .

Tabla 6. Valores calculados de GPC a partir de la curva de calibración en poliestireno para **PI8**.

Tiempo de ret.	Mn	Mw	MP	Mw/Mn
10.132	911	1008	843	1.106606
10.312	337	383	466	1.135574

Para calcular el grado de polimerización del producto imínico, se tomó en cuenta que por $^1\text{H-RMN}$ se identificó que las cadenas de **PI8** tienen las terminaciones aldehído y amina. [Tabla 7].

Tabla 7. Masa molecular calculada y su correspondencia con la masa molar promedio obtenida por GPC del producto imínico **PI8**.

n	Fórmula	Masa calculada	Oligómero	Mw
1	C ₃₂ H ₄₆ N ₄ O	502	tetrámero	
2	C ₄₈ H ₆₈ N ₆ O	744	hexámero	
3	C ₆₄ H ₉₀ N ₈ O	986	octámero	1008

De acuerdo con la integración y desplazamientos observados en el espectro de ¹H-RMN se estableció que el producto principal de reacción es el oligómero de tipo octámero, a pesar de no ser visualizados los protones del grupo terminal amino, la presencia de este se corroboró mediante el espectro de FT-IR.

4.5.4. Espectroscopia UV-VIS.

Como parte complementaria de la caracterización espectroscópica, se analizó la longitud de onda de máxima absorción del compuesto **PI8** así como su coeficiente de absorción molar en solución.

Los resultados de espectroscopia de UV-vis para **PI8** se pueden observar en la [Figura 23].

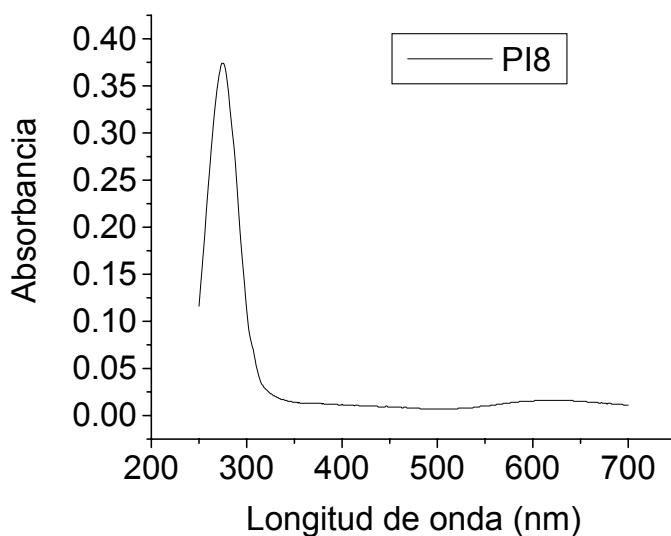


Figura 23. Espectro de absorción UV-vis en solución para **PI8**.

El pico de mayor intensidad muestra una longitud de onda de aproximadamente 273 nm y fue asignada a las transiciones π - π^* de la parte conjugada que corresponde tanto a los anillos aromáticos como al segmento imino (C=N). La Tabla 8, nos muestra los datos espectroscópicos de absorbancia y coeficiente de extinción molar obtenidos por UV-vis de **PI8**.

Tabla 8. Características espectroscópicas obtenidas por UV-vis de **PI8**, este análisis se realizó en cloroformo grado espectroscópico.

Producto	λ abs (nm) CHCl₃	ϵ (lg⁻¹cm⁻¹)
PI8	273	106.8

4.5.5. Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).

El compuesto **PI8** se analizó por calorimetría diferencial de barrido (DSC), de tal manera que se tuviera un parámetro de temperatura a la cual se pudieran trabajar los estudios posteriores de orientación molecular.

El experimento fue corrido desde 10 °C hasta 170 °C completando un ciclo de calentamiento-enfriamiento, un segundo ciclo no dio información sustancial del comportamiento térmico del compuesto, ya que observamos que era necesario dejar reposar el material después del primer ciclo al menos un día para reproducir nuevamente la endotermas y exotermas del primer ciclo [Figura 24].

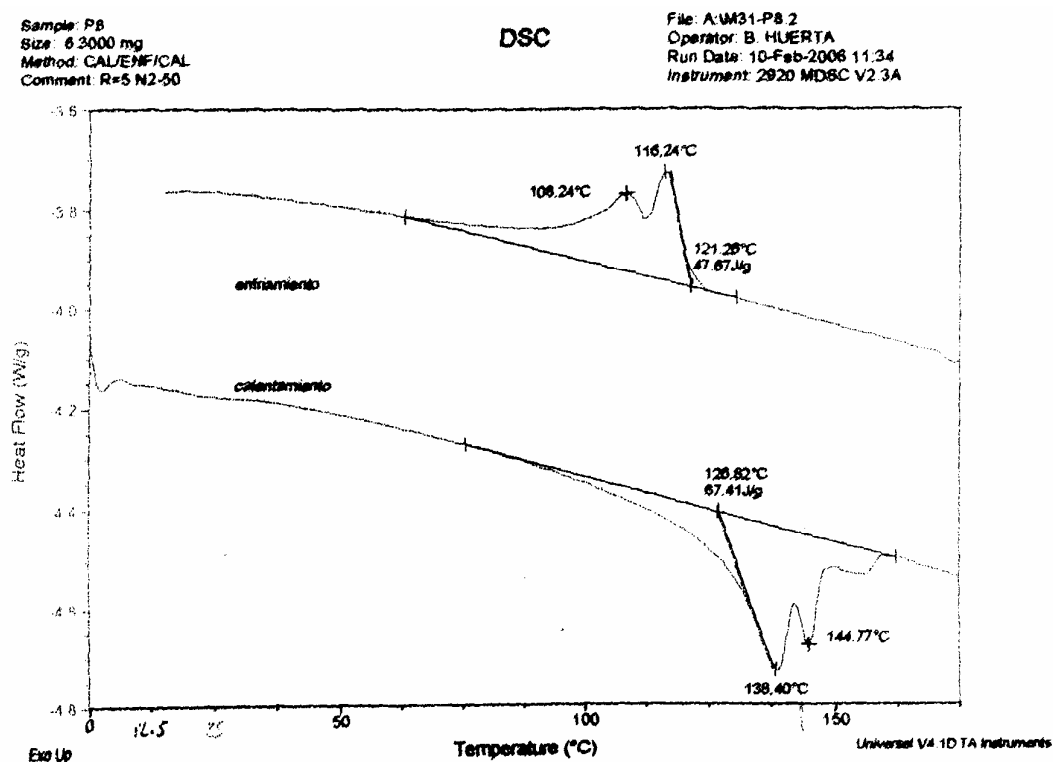


Figura 24. Termograma DSC correspondiente a **PI8**. La flecha muestra el sentido del análisis; (→) para el calentamiento y (←) para el enfriamiento.

En esta figura se puede observar que el compuesto **PI8** presenta dos endotermas con mínimos a 138 y 145 °C, mientras que en el ciclo de enfriamiento dos exotermas son evidentes con máximos a 108 y 116° C.

El análisis llevado a cabo en un fusiómetro visual, no permitió distinguir cambio alguno de la primera transición determinada por DSC, solo se pudo observar que el oligómero funde a 145° C y por arriba de 170 °C empieza a tomar una coloración café oscura, lo cual es un indicio inequívoco de su degradación. La Tabla 9 resume todas las características térmicas observadas para **PI8**.

Tabla 9. Características térmicas del compuesto **PI8** determinadas por DSC.

		Transiciones de fase Fusión →	Total ΔH_F (J/g)	Transiciones de fase Cristalización ←	Total ΔH_C (J/g)
PI8	T (°C)	84 – 159		124 – 60	
	ΔH (J/g)	67.41	67.41	47.67	47.67

Normalmente la entalpía de fusión debe ser igual a la entalpía de cristalización, sin embargo cuando el compuesto requiere de mayor tiempo para cristalizar para que las cadenas se empaqueten y se reordenen, la entalpía de cristalización es menor o incluso no se presenta.

4.6. CARACTERIZACIÓN DEL PRODUCTO IMÍNICO PI9

Cuando la diamina empleada es la 1,9-nonanodiamina se obtiene como producto principal de reacción, el oligómero formado por la unión de 2 unidades monoméricas de dialdehído y 3 unidades monoméricas de diamina [Figura 25].

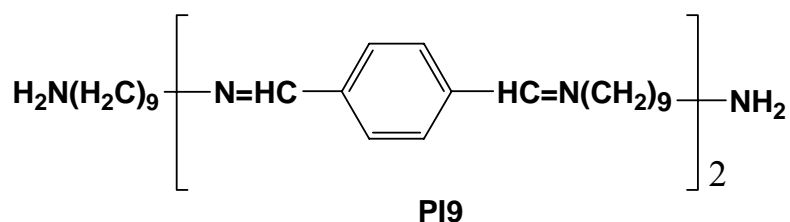


Figura 25. Estructura del producto imínico **PI9**.

Este producto imínico se aísla como un sólido de color amarillo brillante, soluble únicamente en cloroformo, con punto de fusión (Pf) mayor de 300° C. La estructura propuesta para **PI9**, se elucidó empleando los métodos espectroscópicos de FT-IR, RMN de ¹H, Cromatografía de Permeación en Gel (GPC) y Análisis Calorimétrico de Barrido (DSC). Para una mejor visualización de los datos, los espectros se presentan en la sección de anexos de este trabajo.

Los espectros más importantes son considerados en esta sección además de poder ser consultados en los anexos.

4.6.1. Espectroscopia FT-IR

El espectro de absorción de infrarrojo FT-IR de **PI9** muestra las bandas de vibración longitudinal características de los principales grupos funcionales presentes en la estructura de **PI9**. De esta manera se observa una banda ancha

en 3425 cm^{-1} que corresponde a la vibración (N-H) de los grupos amino terminales, una banda en 3025 cm^{-1} que corresponde a la vibración (C-H) de los grupos aromáticos; una banda fuerte en 1642 cm^{-1} característica de la vibración correspondiente al segmento imino (C=N); las bandas de vibración (C-H) de los grupos alifáticos se observan en 2925 y 2850 cm^{-1} ; finalmente la banda de vibración (C-H) del aldehído se observa a 2743 cm^{-1} . [Espectro 7] (Ver anexos).

4.6.2. Espectroscopia ^1H -RMN.

En el espectro de ^1H -RMN de **PI9** [Figura 26] [Espectro 8] (Ver anexos), se observa una señal doble a 8.25 ppm que integra para 4 protones que corresponden a los protones de los segmentos imínicos presentes en la cadena y tiene una constante de acoplamiento J_{trans} de 17.0 Hz , a 7.7 ppm se observa una señal doble que tiene una constante de acoplamiento J_{orto} de $7.4.0\text{ Hz}$ e integra para 8 protones, esta señal es asignada a los protones aromáticos de los anillos fenílicos. En lo que concierne a las cadenas alifáticas, los grupos metilenos (CH_2 - α) unidos al segmento imínico se localizan a 3.5 ppm , esta señal se observa como un multiplete que integra para 8 protones, de la misma manera los grupos metilenos (CH_2 - β) se observan a 2.6 ppm como una señal múltiple que integra para 20 protones, el resto de los grupos metilenos (CH_2) se observan como una señal múltiple que aparecen a 1.3 ppm y que integra para 26 protones en esta señal se encuentran los 4 protones de los grupos amino dando este multiplete un total de 30 protones.

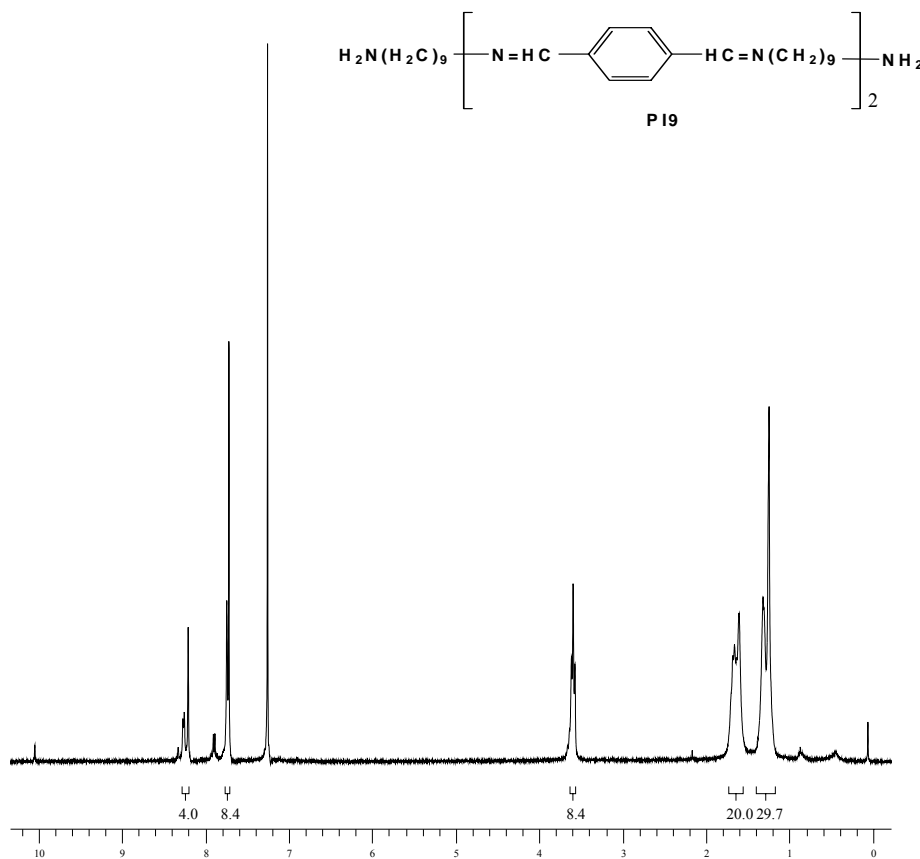


Figura 26. $^1\text{H-NMR}$ 300MHz. del pentámero **P19** en CDCl_3 .

4.6.3. Cromatografía por Exclusión de Tamaño (SEC).

El análisis por Cromatografía por Exclusión de Tamaño (SEC) del producto imínico **P19** [Figura 27], muestra dos picos a diferentes tiempos de retención, los tiempos de 10.117 y 10.724 min corresponden a la formación de productos de masa molar (M_w) de 884 y 117 Daltons aproximadamente [Tabla 8]

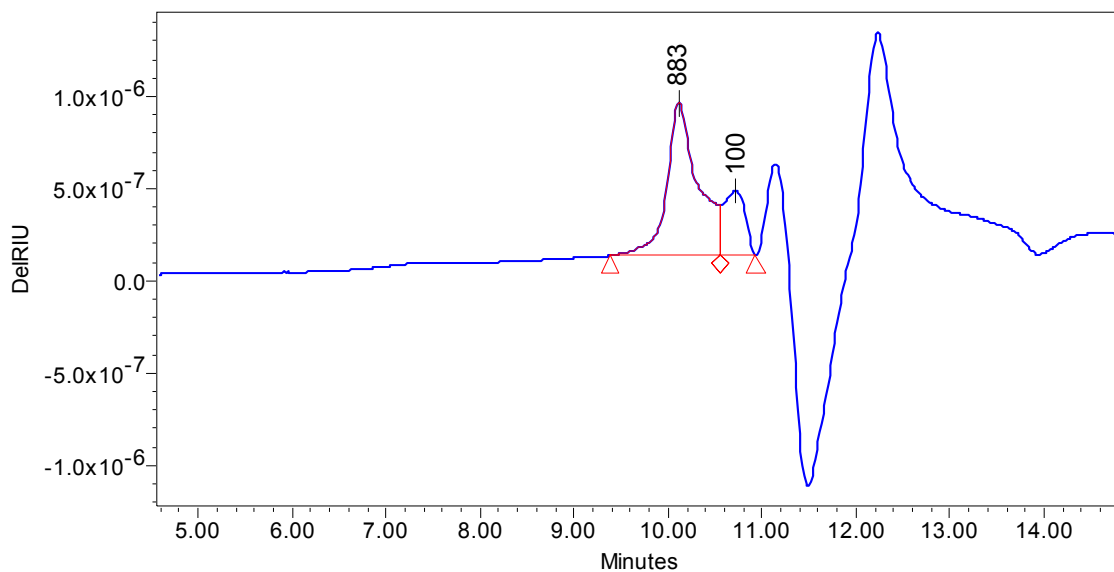


Figura 27. Cromatograma de GPC del compuesto **PI9** en CHCl_3 a 40°C y a 1 mL/min .

Tabla 10. Valores calculados de GPC a partir de la curva de calibración en poliestireno para **PI9**.

Tiempo de ret.	Mn	Mw	MP	Mw/Mn
10.117	597	884	883	1.479896
10.724	103	117	100	1.137647

Tabla 11. Masa molecular calculada y su correspondencia con la masa molecular promedio obtenida por GPC del producto obtenido **PI9**.

1	$\text{C}_{42}\text{H}_{54}\text{O}_2\text{N}_4$	646.9	pentámero	884
2	$\text{C}_{59}\text{H}_{78}\text{O}_2\text{N}_6$	903.29	heptámero	
3	$\text{C}_{76}\text{H}_{102}\text{O}_2\text{N}_8$	1159.68	nonámero	
4	$\text{C}_{93}\text{H}_{126}\text{O}_2\text{N}_{10}$	1416.06	undecámero	

De acuerdo a las masas moleculares promedio para **PI9** ésta concuerda mejor con la de un pentámero.

4.6.4. Espectroscopia UV-VIS.

Como parte complementaria de la caracterización espectroscópica, se analizó la longitud de onda de máxima absorción del compuesto **PI9** así como su coeficiente de absorción molar en solución.

Los resultados de espectroscopia de UV-vis para **PI9** se pueden observar en la [Figura 28].

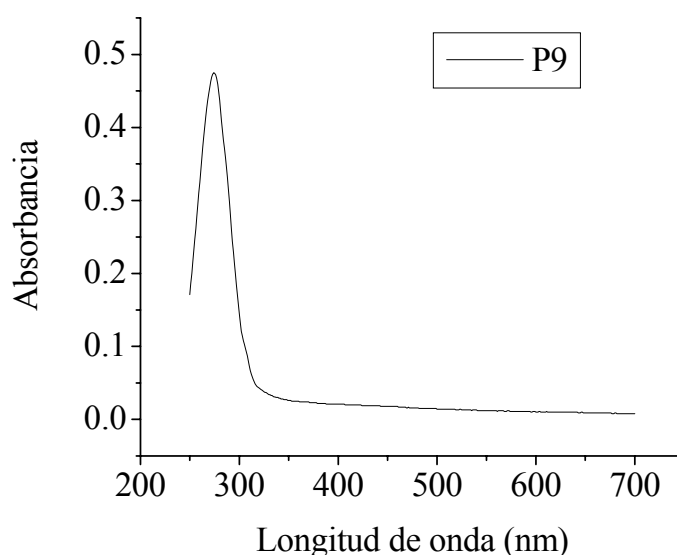


Figura 28. Espectro de absorción UV-vis en solución para **PI9**.

El pico de mayor intensidad muestra una longitud de onda de aproximadamente 274 nm y fue asignada a las transiciones $\pi-\pi^*$ de la parte conjugada que corresponde tanto a los anillos aromáticos como al segmento imino

(C=N). La Tabla 12, nos muestra los datos espectroscópicos de absorbancia y coeficiente de extinción molar obtenidos por UV-vis de **PI9**.

Tabla 12. Características espectroscópicas obtenidas por UV-vis de **PI9**, este análisis se realizó en cloroformo grado espectroscópico.

Producto	λ abs (nm) CHCl₃	ϵ (lg⁻¹c⁻¹)
PI8	274	186.8

4.6.5. Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).

El compuesto **PI9** se analizó por calorimetría diferencial de barrido (DSC), de tal manera que se tuviera un parámetro de temperatura a la cual se pudieran trabajar los estudios posteriores de orientación molecular.

El experimento fue corrido desde 10 °C hasta 170 °C completando un ciclo de calentamiento-enfriamiento, un segundo ciclo no dio información sustancial del comportamiento térmico del compuesto, ya que observamos que era necesario dejar reposar el material después del primer ciclo al menos un día para reproducir nuevamente la endotermas y exotermas del primer ciclo [Figura 29].

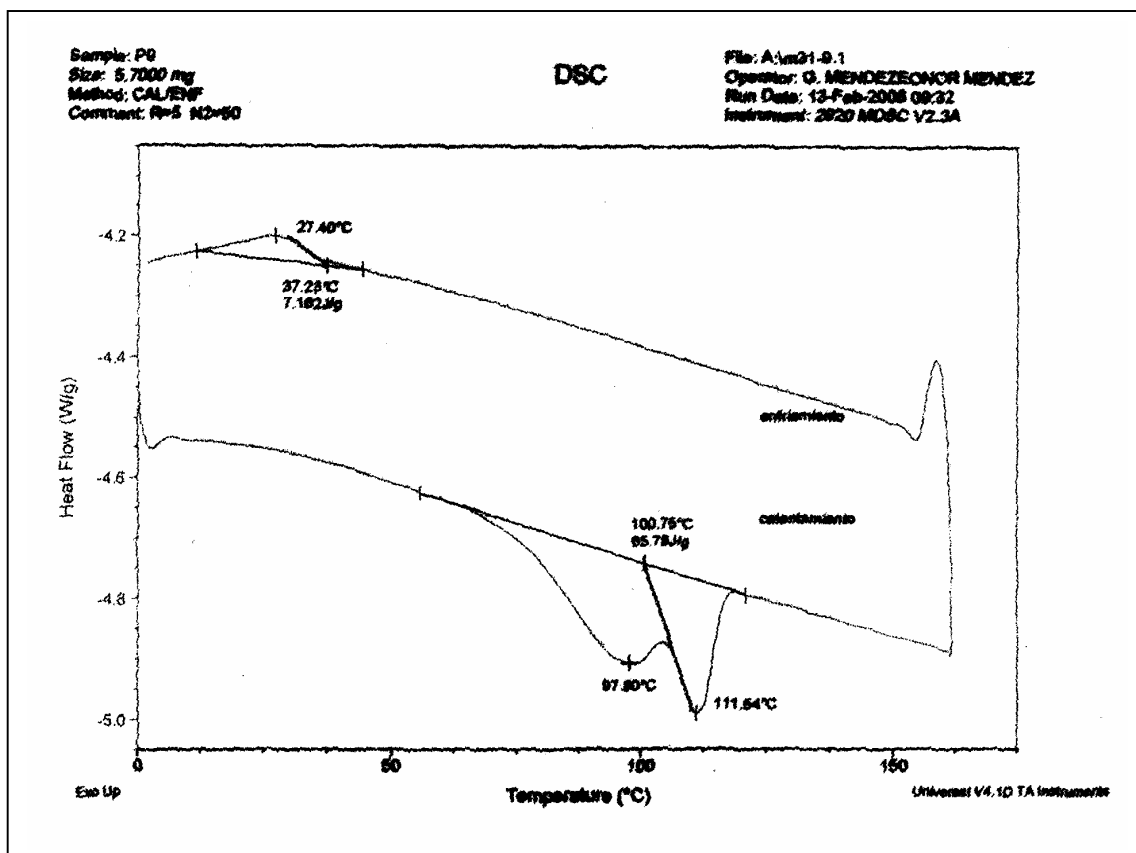


Figura 29. Termograma DSC correspondiente a PI9. La flecha muestra el sentido del análisis; (→) para el calentamiento y (←) para el enfriamiento.

En esta figura se puede observar que el compuesto PI9 presenta dos endotermas con mínimos a 98 y 112 °C, mientras que en el ciclo de enfriamiento no se observan exotermas.

El análisis llevado a cabo en un fusiómetro visual, no permitió distinguir cambio alguno de las transiciones determinadas por DSC, solo se pudo observar que el compuesto no funde y por arriba de 170 °C empieza a tomar una coloración café oscura, lo cual es un indicio inequívoco de su degradación.

La Tabla 13 resume todas las características térmicas observadas para **PI9**.

Tabla 13. Características térmicas del compuesto **PI9** determinadas por DSC.

		Transiciones de fase Fusión →	Total ΔH_f (J/g)	Transiciones de fase Cristalización ←	Total ΔH_c (J/g)
PI9	T (°C)	67 – 118			
	ΔH (J/g)	65.78	65.78	-----	-----

Normalmente la entalpía de fusión debe ser igual a la entalpía de cristalización, sin embargo cuando el compuesto requiere de mayor tiempo para cristalizar para que las cadenas se empaqueten y se reordenen, la entalpía de cristalización es menor o incluso no se presenta como en este caso.

4.7. CARACTERIZACIÓN DE PELÍCULAS DE LOS COMPUESTOS PI6, PI8 Y PI9.

4.7.1 Elaboración de películas.

En este capítulo se estudiaron las propiedades ópticas y morfológicas de películas obtenidas a partir de la técnica de depositación: *spin-coating* (SC), ampliamente usada en la elaboración de películas en el campo de la optoelectrónica. Además, se estudia el efecto de un proceso de orientación molecular posterior a la depositación (*rubbing*), con la finalidad de explorar la posibilidad en un futuro de obtener un polímero orientador de polímeros electroluminiscentes en la fabricación de OLEDs emisores de luz polarizada.

En primer lugar se estudiaron las películas obtenidas por spin-coating las cuales se observan en la Figura 30:

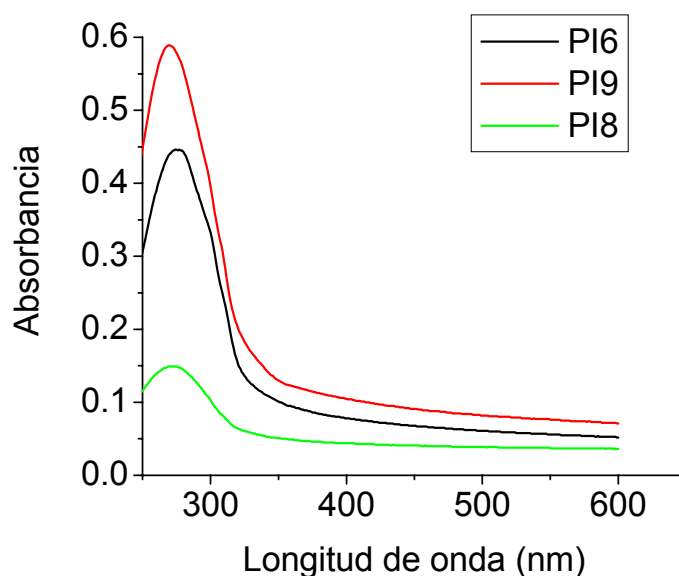


Figura 30. Espectros de absorción de las películas para cada uno de los productos imínicos analizados.

En la figura anterior se observa la absorbancia que tienen cada una de las películas y que corresponde a la misma absorbancia que al estar en solución, eso demuestra que existe un depósito en el cuarzo y que la película es homogénea.

4.8. ORIENTACIÓN DE PELÍCULAS

A partir de la absorbancia obtenida por UV-vis de las películas de los compuestos **PI6**, **PI8** y **PI9**, se procedió a realizar pruebas de orientación molecular para cada una de ellas. En estas pruebas de orientación molecular

(*Rubbing*), se fueron modificando diferentes parámetros de orientación los cuales son:

1. Desplazamiento del rodillo según el peso aplicado.
2. Numero de deslizamientos del tejido sobre la película.
3. Temperatura de la película.

4.8.1. Desplazamiento del rodillo según el peso aplicado

Se realizaron pruebas de orientación en cada una de las películas en base a un peso específico que desplazaba el rodillo hacia abajo [Tabla 14]:

Tabla 14. Desplazamiento del rodillo del Rubbing debido al peso aplicado.

Desplazamiento (mm)	Peso Aplicado (g)
0	0
0.5	500
1	130
2	1900
3	3200

4.8.1.1. Grado de dicroísmo

El grado de dicroísmo fue calculado midiendo separadamente la absorción de las películas para cada una de las dos componentes de polarización

(perpendicular y paralela) y determinándose la relación entre ambas (coeficiente de dicroísmo).

$$R_d = A_{//} / A_{\perp} \quad \text{[Ecuación 1].}$$

R_d = Coeficiente de dicroísmo

$A_{//}$ = Absorbancia en paralelo

A_{\perp} = Absorbancia en perpendicular

Todas las pruebas se realizaron a temperatura ambiente y a una pasada por el rodillo [Tabla 15]:

Tabla 15. Grado de dicroísmo y absorbancia máxima de los compuestos debido al desplazamiento en el rodillo del Rubbing cuando se le agrega un peso (3200 g) a temperatura ambiente y teniendo solamente una pasada del tejido en la película.

Compuesto	Desplazamiento (mm)	Absorbancia	R_d
PI9	0	0.454	1.06
	0.5	0.52	1.15
	1	0.479	1.32
	2	0.419	1.39
	3	0.284	1.54
PI8	0	0.144	1.16
	0.5	0.15	1.41
	1	0.15	1.63

	2	0.196	1.81
	3	0.161	2.23
PI6	0	0.255	1.04
	0.5	0.219	1.07
	1	0.222	1.24
	2	0.198	1.93
	3	0.176	2.16

Cabe señalar que al poner más peso de lo reportado anteriormente en el rodillo y al hacerle la orientación a la película se observaba que el tejido quitaba la película del cuarzo, por lo tanto las pruebas se hicieron hasta un máximo de desplazamiento de 3 mm que corresponde a un peso de 3200 g.

Como se puede observar el grado de dicroísmo en cada una de las películas va aumentando en forma lineal conforme se aumenta el peso aplicado, en el caso de los compuestos **PI6** [Figura 31] y **PI8** [Figura 32] el dicroísmo aumenta mucho conforme se aplica mayor peso y sin embargo en el **PI9** [Figura 33] éste valor no es muy alto y se obtiene para un desplazamiento de 3 mm. En las Figuras 31 y 32 se puede observar mejor este comportamiento y en las cuales se tiene: i) absorbancia del compuesto, ii) absorbancia del compuesto con el polarizador en paralelo (0°) a 283 nm ($A_{//}$) y iii) la absorbancia del compuesto con el polarizador en perpendicular (90°) a 283 nm (A_{\perp}) en dirección de la orientación de la película.

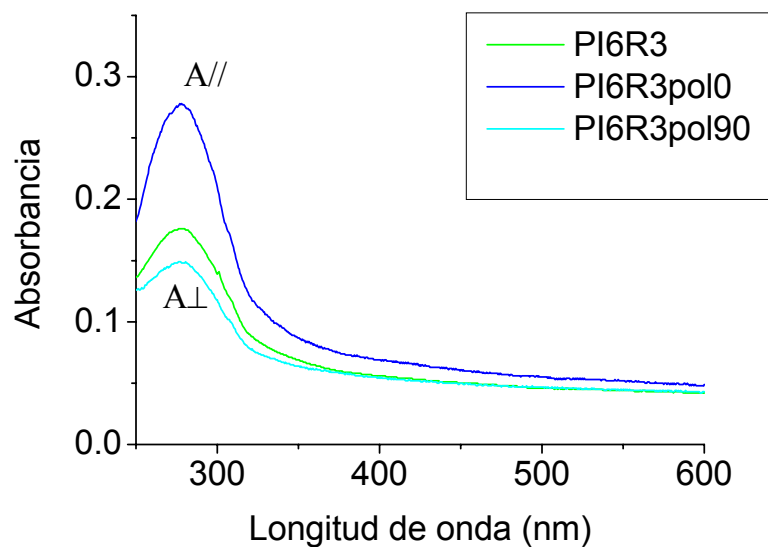


Figura 31. Absorción del compuesto **PI6** y absorbancia con ayuda de un polarizador en paralelo y perpendicular que permiten calcular el dichroísmo o grado de orientación de la película.

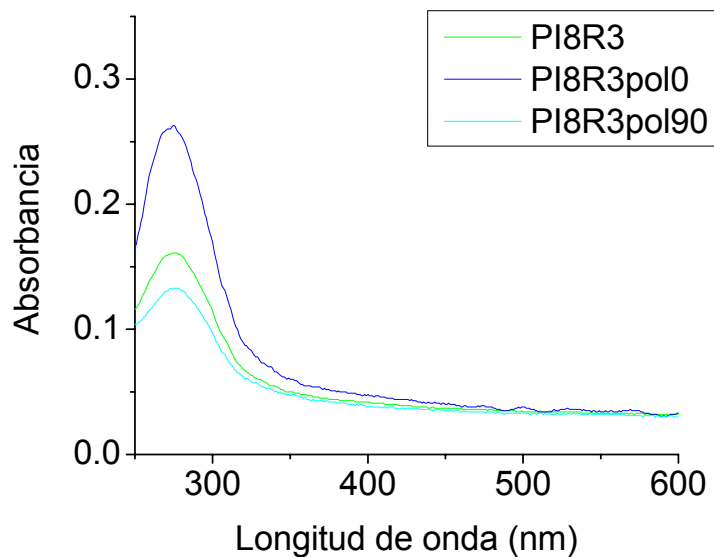


Figura 32. Absorción del compuesto **PI8** y absorbancia con ayuda de un polarizador en paralelo y perpendicular que permiten obtener el dichroísmo o grado de orientación de la película.

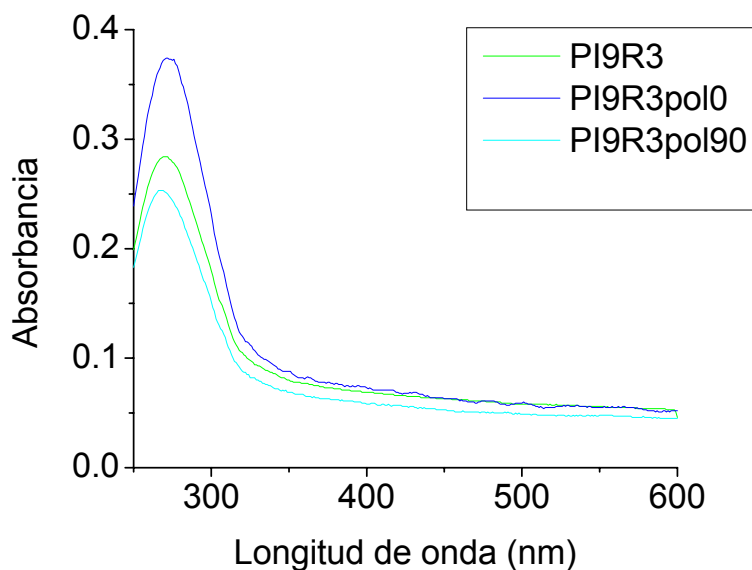


Figura 33. Absorción del compuesto **PI9** y absorbancia con ayuda de un polarizador en paralelo y perpendicular que permiten obtener el dichroísmo o grado de orientación de la película a 283 nm.

En cada una de las figuras anteriores se observa que el grado de dichroísmo es grande, y aplicando la ecuación $R_d = A_{//} / A_{\perp}$ tenemos que para **PI6** y **PI8** se obtiene un dichroísmo mayor que el que se tiene para **PI9**.

Se concluye que el grado de dichroísmo que tenemos en las películas es mayor para los compuestos **PI6** y **PI8**. Lo anterior al aplicarle un peso de 3200 g que equivalen a desplazar el rodillo hacia abajo 3 mm y que el grado de dichroísmo está directamente relacionado con la longitud de la cadena alifática. En las siguientes pruebas que serán enfocadas al número de deslizamientos del tejido sobre las películas se tomara este dato como base para el peso de las pruebas.

4.8.2. Numero de deslizamientos del tejido sobre la película.

Una vez obtenidos los resultados de desplazamientos en el rodillo se hicieron pruebas de deslizamiento del tejido sobre las películas para cada uno de los compuestos depositados en película en cuarzo y de lo cual mencionamos anteriormente que los parámetros fijos eran: peso aplicado de 3200 g a temperatura ambiente. Los resultados obtenidos de dichas pruebas están resumidos en la [Tabla 16]:

Tabla 16. Grado de diroísmo y absorbancia máxima (283 nm) calculados de los compuestos **PI6**, **PI8** y **PI9** en base al numero de deslizamientos del tejido sobre la película. A temperatura ambiente y con un peso en el rodillo de 3200g.

Compuesto	No. Pasadas	Absorbancia	R_d
PI9	0	-	-
	1	0.302	1.29
	2	0.315	1.37
	3	0.303	1.43
	4	0.268	1.51
	5	0.272	1.52
PI8	0	0.145	1.05
	1	0.146	1.54
	2	0.148	1.69
	3	0.141	1.91
	4	0.148	1.92

	5	0.155	2.22
PI6	0	0.279	1.02
	1	0.238	1.74
	2	0.226	2.15
	3	0.218	2.24
	4	0.198	2.55
	5	0.201	2.79

En este caso y para todos los compuestos observamos que al intentar con 5 pasadas de deslizamiento del tejido sobre la película se observaba un desprendimiento de la película del cristal de cuarzo.

Se observa que para **PI6** y **PI8** aun sin hacerles ningún deslizamiento se tiene ya un dicroísmo, el cual se obtiene desde que se forma al hacer la propia película ya que el proceso de centrifugado imparte una cierta orientación radial.

Se obtuvieron dicroísmos en cada una de las pruebas para cada uno de los oligómeros y observamos las mismas tendencias que en las pruebas anteriores, **PI6** y **PI8** tienen dicroísmos muy elevados, mientras que **PI9** tiene un dicroísmo bajo.

Una vez realizadas las pruebas de número de deslizamientos del tejido en las películas y considerando que la mejor opción es cuando se desliza 4 veces el tejido, se hizo una última prueba en la orientación de las películas en la que se evaluó el efecto de la temperatura sobre la película a ser orientada.

4.8.3. Temperatura de la película

Este tipo de prueba se baso en el calentamiento de la película en el equipo, se calentó la base de la película con una resistencia, la cual es de aluminio y ésta permite ir calentando gradualmente la misma película hasta encontrar la temperatura deseada, posteriormente se somete a un enfriamiento rápido.

La temperatura para el calentamiento de las películas se determino en base a los resultados en el DSC (Calorimetría diferencial de barrido) de cada uno de los materiales. Recordemos que estas moléculas parecen presentar comportamiento de cristal líquido, por lo tanto la temperatura que se aplico fue antes de la primera transición, en medio de las dos transiciones, y después de la fusión [Tabla17].

Tabla 17. Grado de dicroísmo y absorbancia máxima (a 283 nm) obtenidos por efectos de la temperatura aplicada a la película en el equipo de *Rubbing* para cada uno de los polímeros cuando hay un solo deslizamiento del tejido.

Compuesto	Pasadas	Absorbancia	Rd	Temperatura (°C)
PI9	1	0.34	1.02	80
	1	0.248	1	120
	1	0.407	1.31	60
PI8	1	0.191	1.91	70
	1	0.19	1.12	100

PI6	1	0.218	2.76	60
	1	0.239	1.12	110

Cabe señalar que para **PI9** se hicieron más pruebas a una temperatura más baja como se muestra en la Tabla 17, ya que no se obtenía dicroísmo a temperaturas antes ni después de su punto de fusión. Por lo tanto se hizo una prueba a 60°C y observamos que había un grado de dicroísmo muy bajo.

Para los otros compuestos se obtuvieron resultados con la misma tendencia. Para **PI8** se observó un dicroísmo muy grande al calentar la película hasta el inicio de su punto de fusión y casi no se observó dicroísmo cuando la temperatura rebasó su punto de fusión, al hacerle la orientación hay un lapso de aproximadamente 2 seg. Al enfriar la película ésta vuelve a su forma original. En el compuesto **PI6** pasa igual que en el compuesto **PI8**, solo que en este compuesto se presentó un grado de dicroísmo elevado, cuando se orientó la película calentando por abajo del inicio de la fusión, concluyendo así que **PI6** es el compuesto con mejores propiedades para la formación de una película con un polímero orientador.

Una vez realizadas estas pruebas en los compuestos se observó que **PI6** tuvo los mejores resultados de acuerdo con nuestro objetivo que era encontrar un compuesto con las características necesarias para servir como patrón que permitiera orientar otro polímero emisor. Cabe señalar que ninguno de los compuestos estudiados son emisores, pero se compensa con el hecho de que

tienen las propiedades de poder ser orientados ya en un OLED. Por lo tanto, para posteriores pruebas se tomara solo el compuesto **PI6**.

4.9. DEPOSITACIÓN DE UN POLÍMERO FLUORESCENTE SOBRE LA PELÍCULA PI6 ORIENTADA

Una vez terminadas las pruebas y habiendo establecido todos los parámetros, se hizo una película tomando el compuesto **PI6**.

Para ello, en principio se eligió un polímero fluorescente que formara una película y que pudiera ser orientado con **PI6** como película patrón. El polímero a estudiar fue sintetizado con anterioridad a este trabajo de tesis en el propio centro de investigación (CIQA) y se le asignó el nombre de: **(Poli(dodecanoxifenilenetinileno))** y esta compuesto por una secuencia de grupos flexibles polares de tipo dietilendioester (**pPEG3S**) [Figura 34].

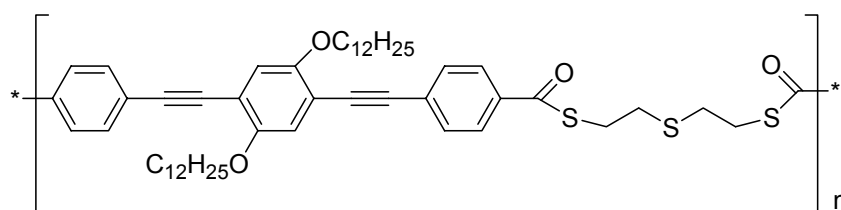


Figura 34. Polímero fluorescente pPEG3S.

A este polímero se le realizó la prueba de *rubbing* al depositarlo en película en cuarzo y aplicándole un peso en el rodillo de 3200 g y un deslizamiento del tejido de 3 ciclos o veces a temperatura ambiente. Los resultados de grado de dichroísmo obtenidos en la película de éste polímero fluorescente fueron casi nulos en diferentes pruebas, además, se observo un desprendimiento del polímero del

cuarzo. Es decir, que el polímero por si solo no se orienta y además la película se desbasta.

Posteriormente, se preparo una película del compuesto **PI6** con los parámetros óptimos ya establecidos como un peso sobre el rodillo de 3200 g a una temperatura de 60°C y un deslizamiento del tejido sobre la película de 3 veces. Esta vez, obtuvimos un grado de dicróismo de $R_d = 3.84$ a 283 nm, que fue muy elevado.

A esta película orientada se le deposito posteriormente pPEG3S en THF, la cual nos dio al analizarla por UV-Visible un resultado de orientación del orden de $R_d = 1.53$ [Figura 7].

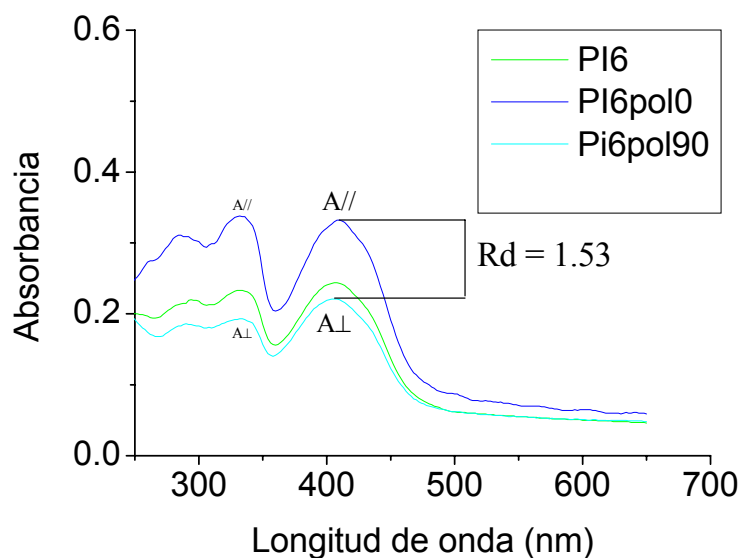


Figura 35. Grado de dicróismo obtenido en la película fluorescente de pPEG3S depositada en la película **PI6**.

Como se observa la figura anterior se puede visualizar el comportamiento del dicroísmo en paralelo y vertical de la película fluorescente depositada en el **PI6** con respecto a la absorbancia normal y evaluada a su máxima longitud de onda de absorción a $\lambda = 410$ nm. Además en el mismo espectro se puede apreciar a 283 nm un pico correspondiente a la película orientada del **PI6**, de la cual se puede decir que cumple con la función de orientar.

El grado de dicroísmo de **PI6** baja porque al depositar la película del polímero pPEG3S , ésta ultima absorbe mucho en el ultravioleta y al intentar inducirle la orientación, se desprende.

4.9.1. Fluorescencia de la película con PI6 como orientador y pPEG3S como parte fluorescente.

Una vez depositado el polímero sobre la película de **PI6** se analizaron sus propiedades de emisión para comprobar que había una emisión de luz polarizada en la película. También se comprobó el dicroísmo que tiene, ahora ya no de absorbancia sino de fluorescencia, a través de esta misma técnica con un polarizador [Figura 36].

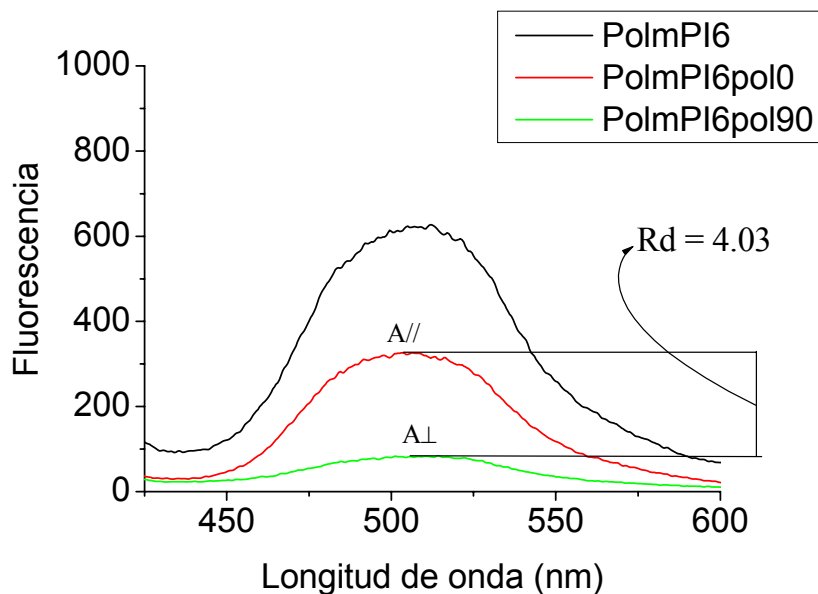


Figura 36. Grado de dicroísmo que presenta la película (**PI6** + pPEG3S) al emitir luz con un polarizado en paralelo 0° y perpendicular 90° y intensidad de emisión de la película sin polarizador.

Este resultado nos permitió comprobar que la película hecha tiene un dicroísmo elevado de emisión de luz, además que emite en un rango alto de fluorescencia del color verde, lo cual es una característica del polímero pPEG3S, que significa que la película de **PI6** no interfiere en su luminosidad.

4.9.2. Microscopía Láser Confocal de Barrido (LSCM)

Los estudios por LSCM de las películas indicaron que el láser del microscopio degradaba las muestras al ser analizadas, provocando defectos superficiales adicionales o magnificando los originados por la técnica de depositación.

Se hizo análisis a las películas hechas tanto con **PI6** como a la película con el depósito del polímero pPEG3S sobre el **PI6**. Ambas películas previamente orientadas.

Para la película que solo tenía **PI6** orientado no se pudo observar nada solo una imagen borrosa debido a que esta técnica de análisis solo se enfoca a materiales que tienen una reflexión o una fluorescencia*.

Para la película con el depósito del polímero fluorescente pPEG3S sobre **PI6**, dado que es fluorescente se obtuvieron los siguientes resultados [Figura 37]:

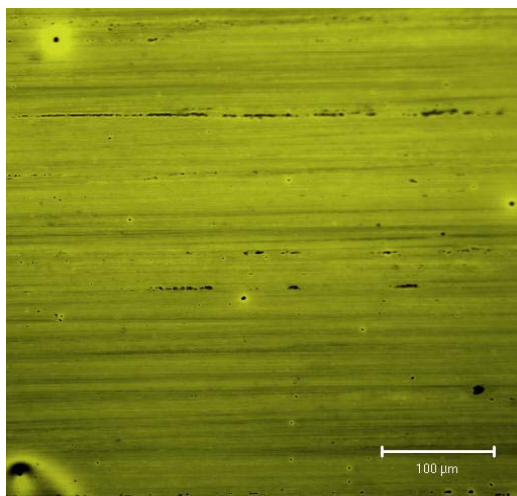


Figura 37. Análisis del LSCM para morfología bidimensional de la película depositada en cuarzo del polímero pPEG3S sobre el **PI6**.

* La microscópica óptica convencional presenta limitaciones cuando las muestras de análisis son translúcidas, fluorescentes o con una superficie irregular. En estos casos, la luz interacciona con la muestra a varias profundidades por lo que la imagen que recibe el observador presenta superficies borrosas, esto debido a la luz fuera del plano de enfoque.

Se puede observar en la Figura 37 que se tiene una morfología de la película en líneas debido a la inducción de la orientación del **PI6** y al depositar el polímero pPEG3S, éste sigue o se adapta a la morfología previa. Pero también se observan partes del polímero incidente que se aglomeraron debido a que el **PI6** orientador posiblemente en esas partes no está totalmente orientado, lo cual constituyen defectos de película que habría que mejorar antes de construir un dispositivo electroluminiscente.

En la Figura 38 se demuestra lo descrito anteriormente ya que las partes oscuras son depósitos del polímero que no fue orientado. Además, en el análisis de intensidad de la muestra observamos como en algunas partes el láser penetra con mayor profundidad ya que la depositación del polímero es solo una prueba preliminar en la que solo se demostró que **PI6** puede ser orientador de otros polímeros en la fabricación de OLEDs.

De estos resultados queda claro que para trabajos a futuro se pueden analizar los parámetros para la depositación de otros polímeros sobre películas de **PI6**. Por lo cual podemos concluir que si es posible inducir orientación a polímeros fluorescentes con pocas propiedades de orientación a través de su depositación sobre películas de **PI6** previamente orientado. Aunque hay que considerar que siempre hay una pequeña pérdida de dichroísmo dada las condiciones descritas anteriormente.

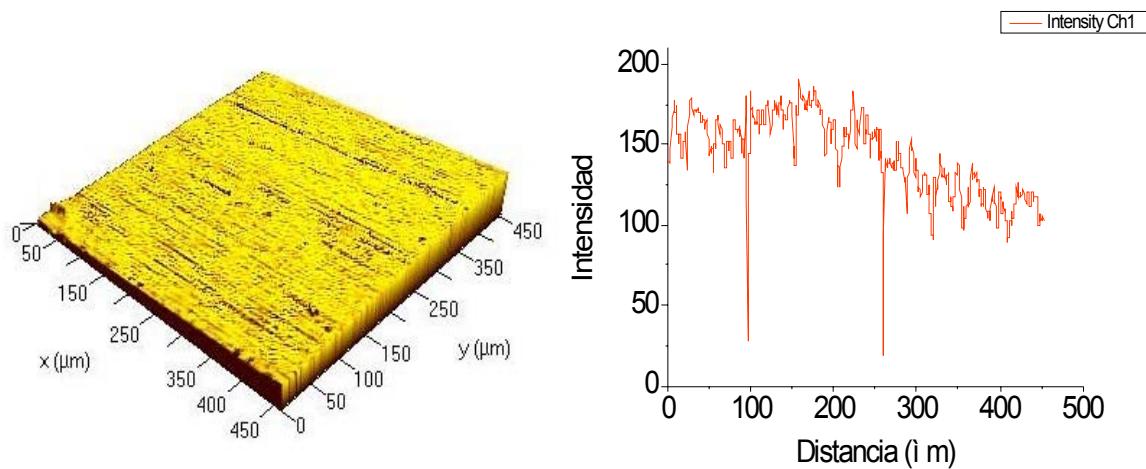


Figura 38. Análisis del LSCM para morfología tridimensional de la película depositada en cuarzo del polímero pPEG3S sobre el **PI6** y además un análisis de intensidad de penetración de láser en la muestra la cual es tomada perpendicular al eje X.

BIBLIOGRAFIA

1 a) Sykes P., A. *Guidebook to Mechanism in Organic Chemistry*, 5th Ed, Longman, London: New York, **1981**.

2 **Tesis Doctoral de Rosa A. Vázquez G.**, α -Diiminas Quirales: Reacciones de Cicloadición y Formación de Complejos de Paladio (II) con actividad anticancerígeno, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, **2002**, 15-20.

CAPITULO 5

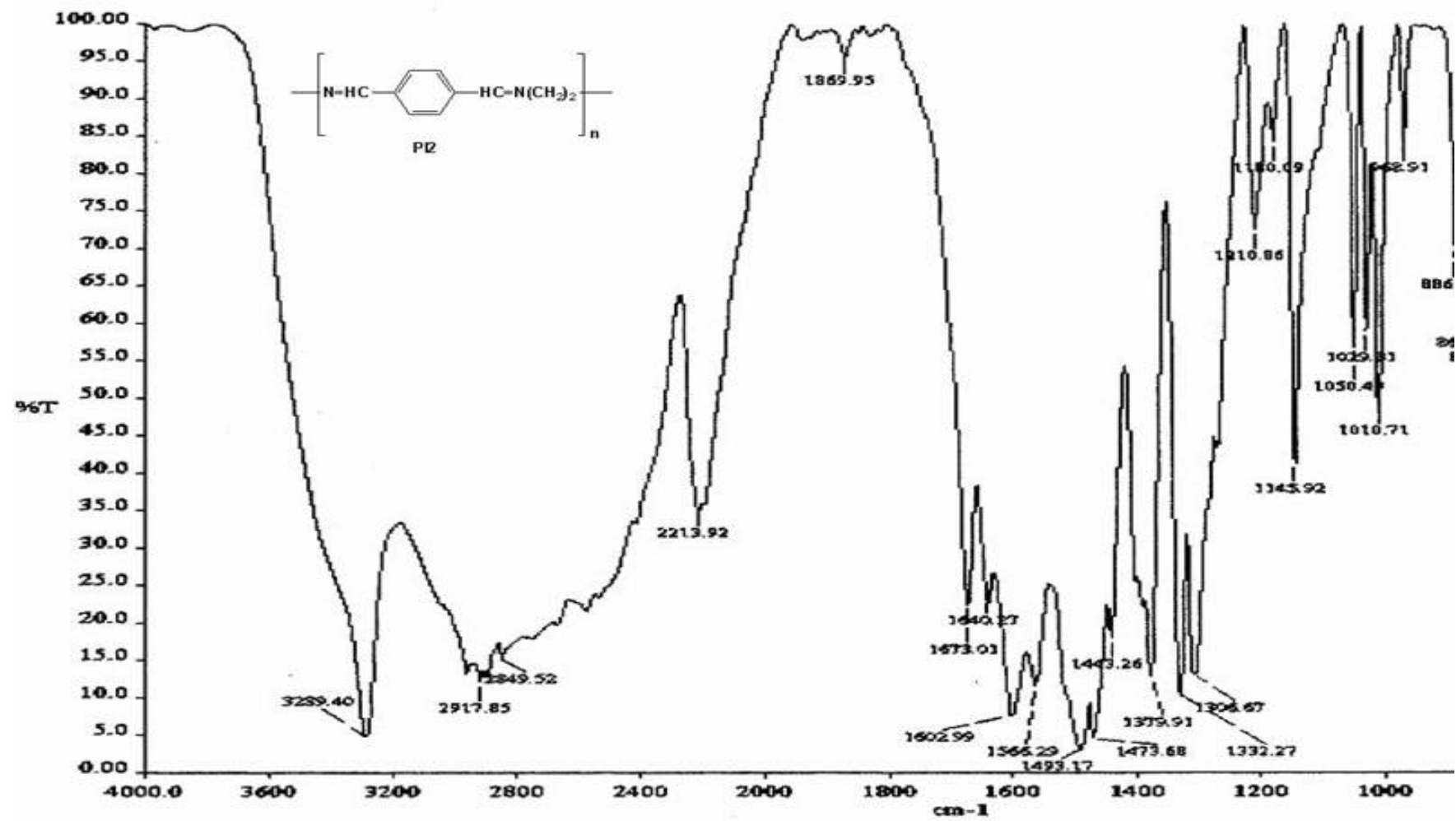
5. CONCLUSIONES

1. La mecano-síntesis demuestra ser un método alternativo y adecuado para la formación de polímeros y oligómeros de tipo imina, con la ventaja de no requerir de la presencia de disolventes y catalizadores y sólo depende del tiempo de reacción y de la relación masa/bola de los reactivos y balines empleados durante la molienda, los cuales resultan ser factores determinantes para la formación de los productos.
2. Los análisis por GPC de los compuestos solubles mostraron que los productos son oligómeros de bajo peso molecular. Sin embargo, es necesario enfatizar que la interacción de Van der Waals que esta presente en estos oligómeros es suficientemente fuerte para impartirles buenas propiedades mecánicas, lo cual se reflejó primero en que forman películas y segundo en la excelente calidad morfológica. De otra forma dicho, para estas moléculas no es del todo un requisito que los materiales tengan altos pesos moleculares, ya que los oligómeros resultaron ser excelentes materiales para formar nanopelículas y sobre todo para permitir su orientación mediante fricción. El cromatograma de **PI6** muestra además de la formación del oligómero, la obtención de polímeros de elevados pesos moleculares y aunque estos están presentes en un bajo

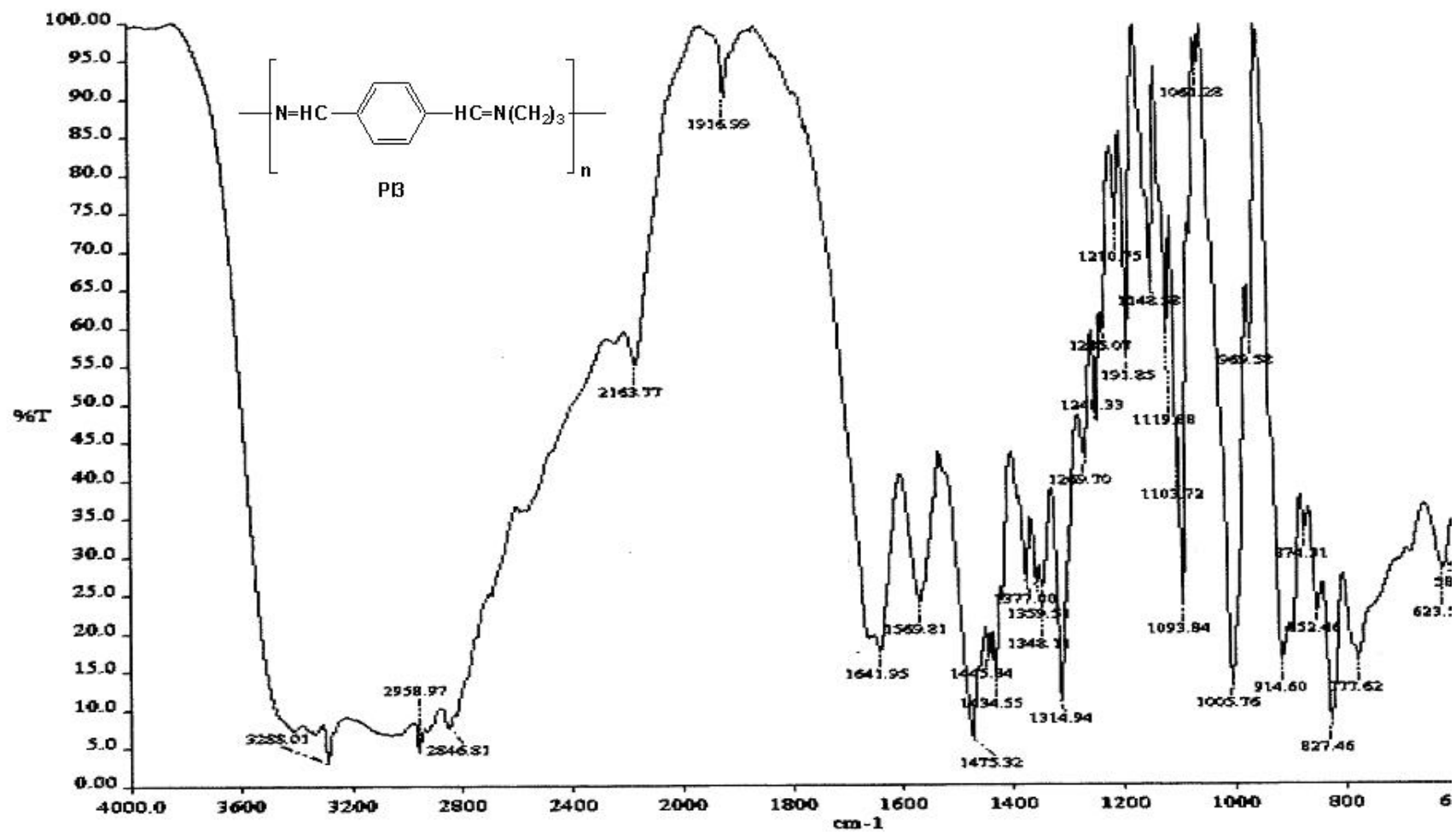
rendimiento son de importancia para demostrar que a través de la mecano-síntesis es posible la obtención de poliiminas.

3. Los estudios de Dicroísmo de los oligómeros **PI6**, **PI8** y **PI9** mostraron que los primeros dos oligómeros presentan elevados grados de dicroísmo, sin embargo el que tiene las mejores propiedades de orientación molecular es **PI6** ya que este oligómero presenta dicroísmo aún antes de ser orientado por *rubbing* y puede incrementar su grado de dicroísmo al ser orientado a una temperatura menor a la de su punto de fusión.
4. Los estudios de análisis confocal de la película orientada de **PI6**, mostraron que este oligómero al tener un elevado grado de dicroísmo, carecer de fluorescencia y formar nanopelículas con buena calidad morfológica, puede ser empleado como un patrón para inducir orientación molecular a un polímero fluorescente de tipo fenil-etinileno obteniendo de esta manera fotoluminiscencia polarizada.

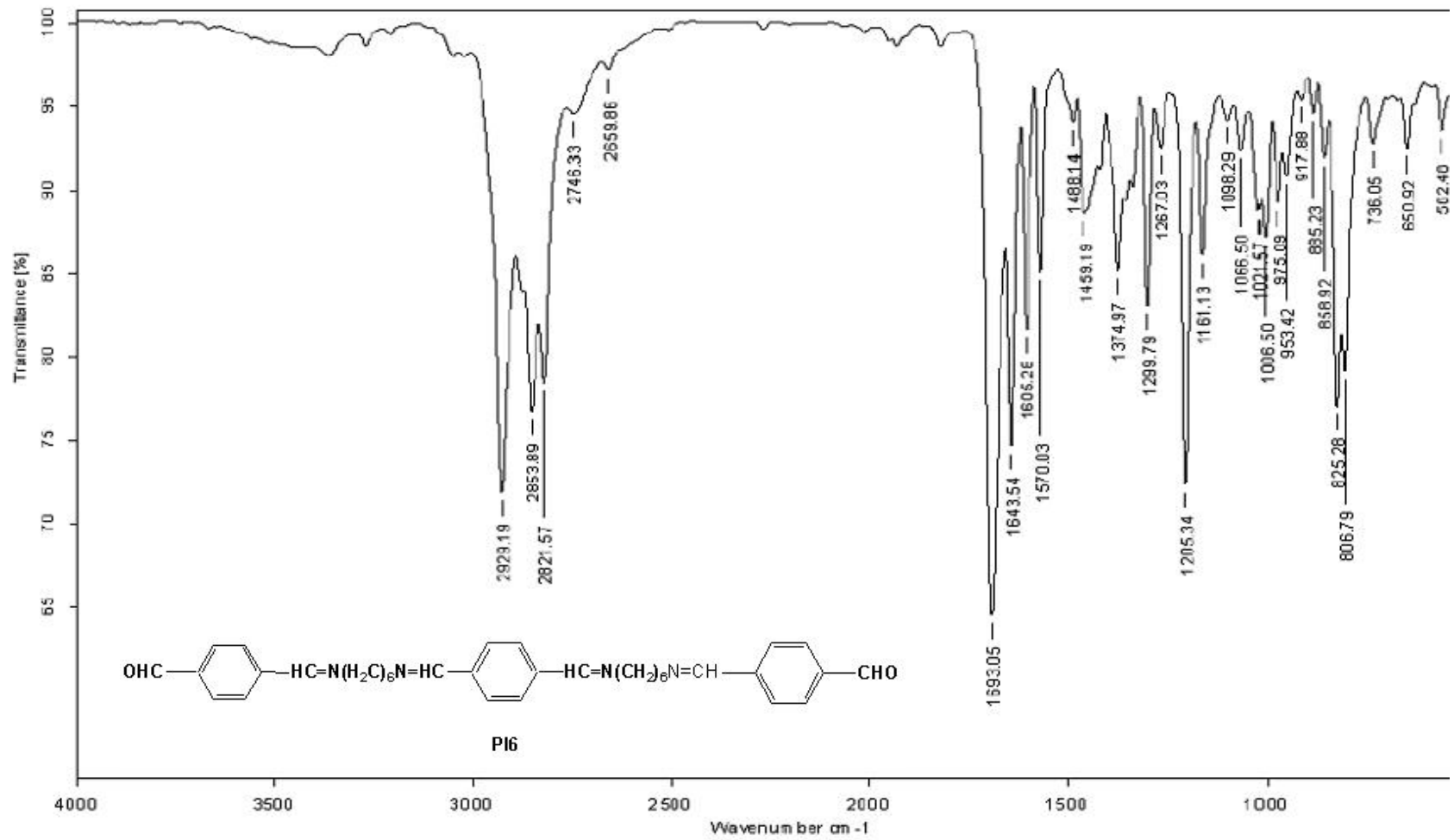
ANEXOS



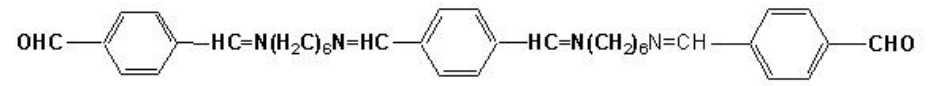
Espectro 1. Espectro de FT-IR del producto imínico P12



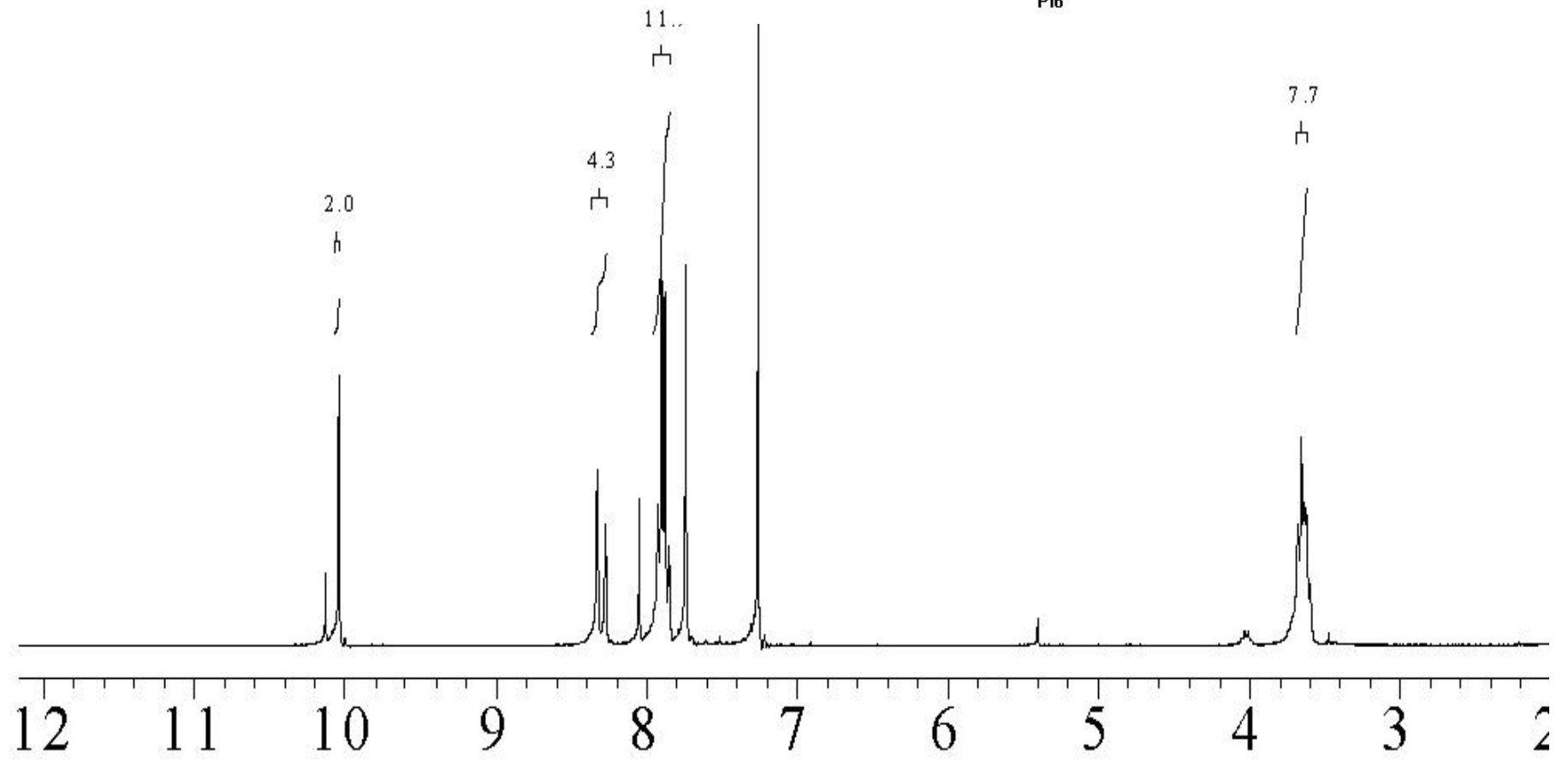
Espectro 2. Espectro de FT-IR del producto imínico P13



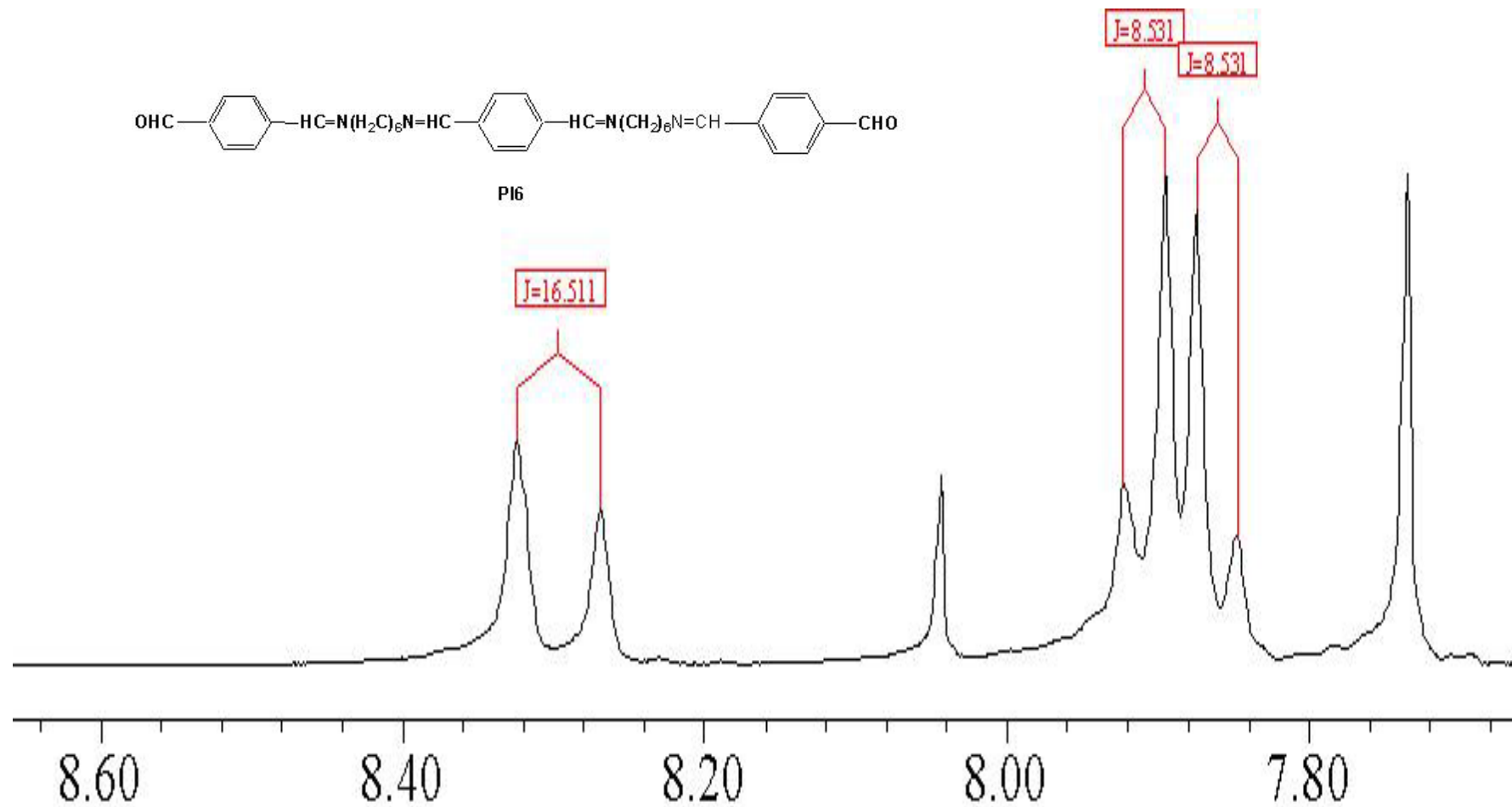
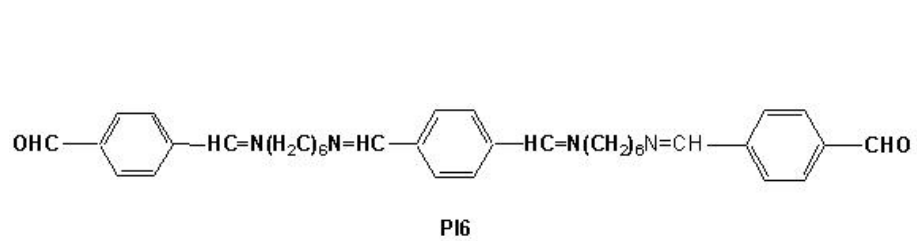
Espectro 3. Espectro de FT-IR del producto imínico **P16**



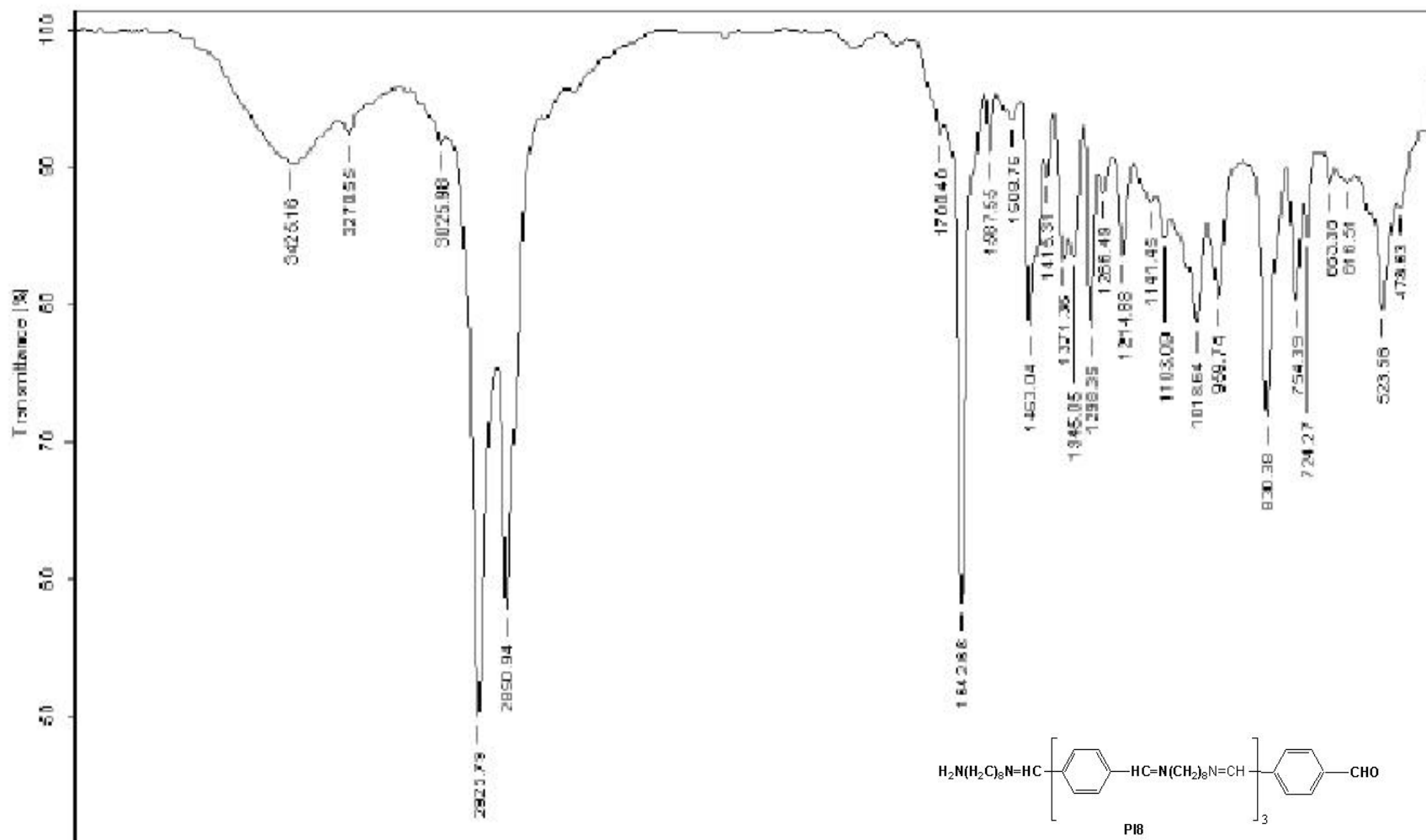
P16



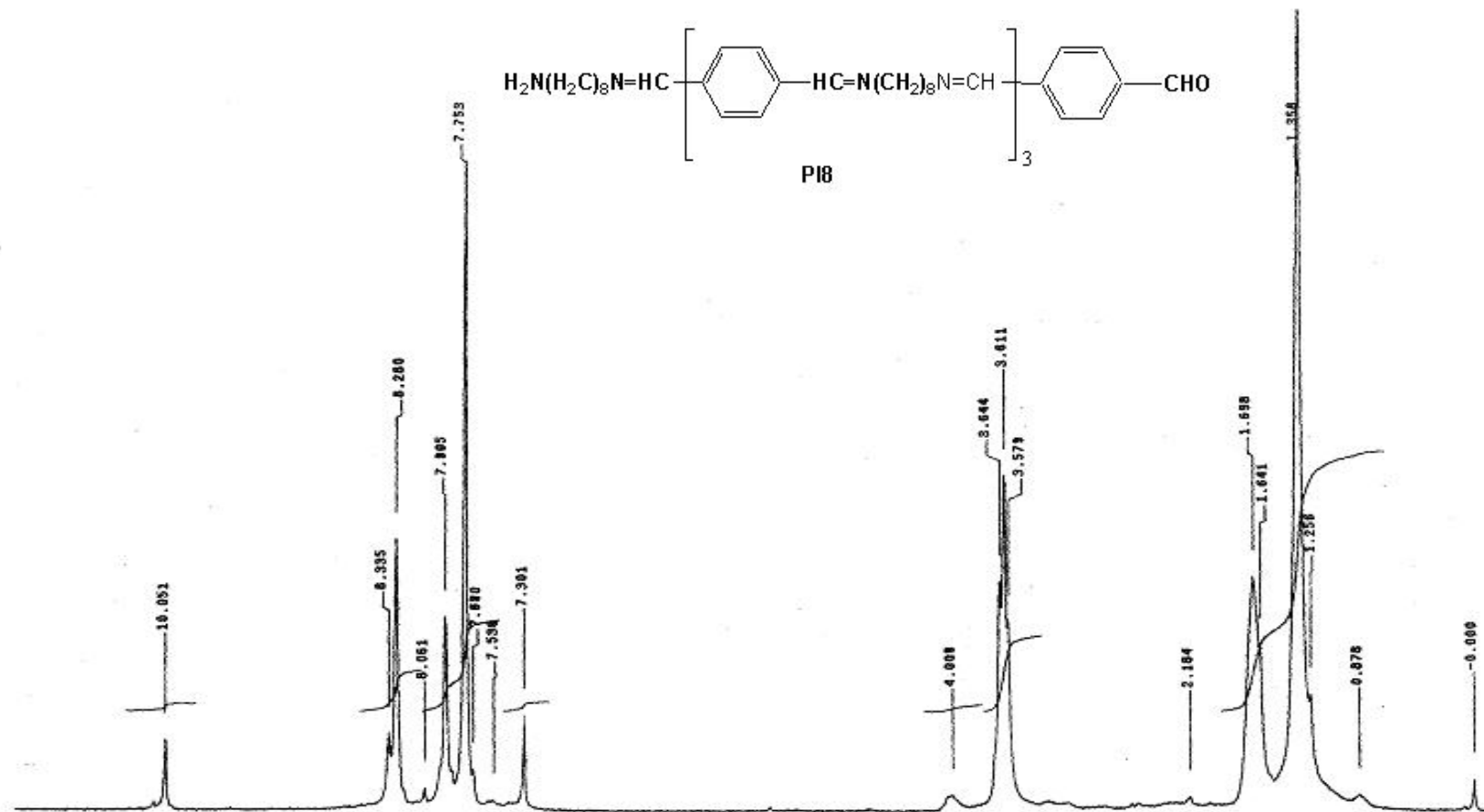
Espectro 4. ¹H-RMN 300MHz. del pentámero **P16** en CDCl₃



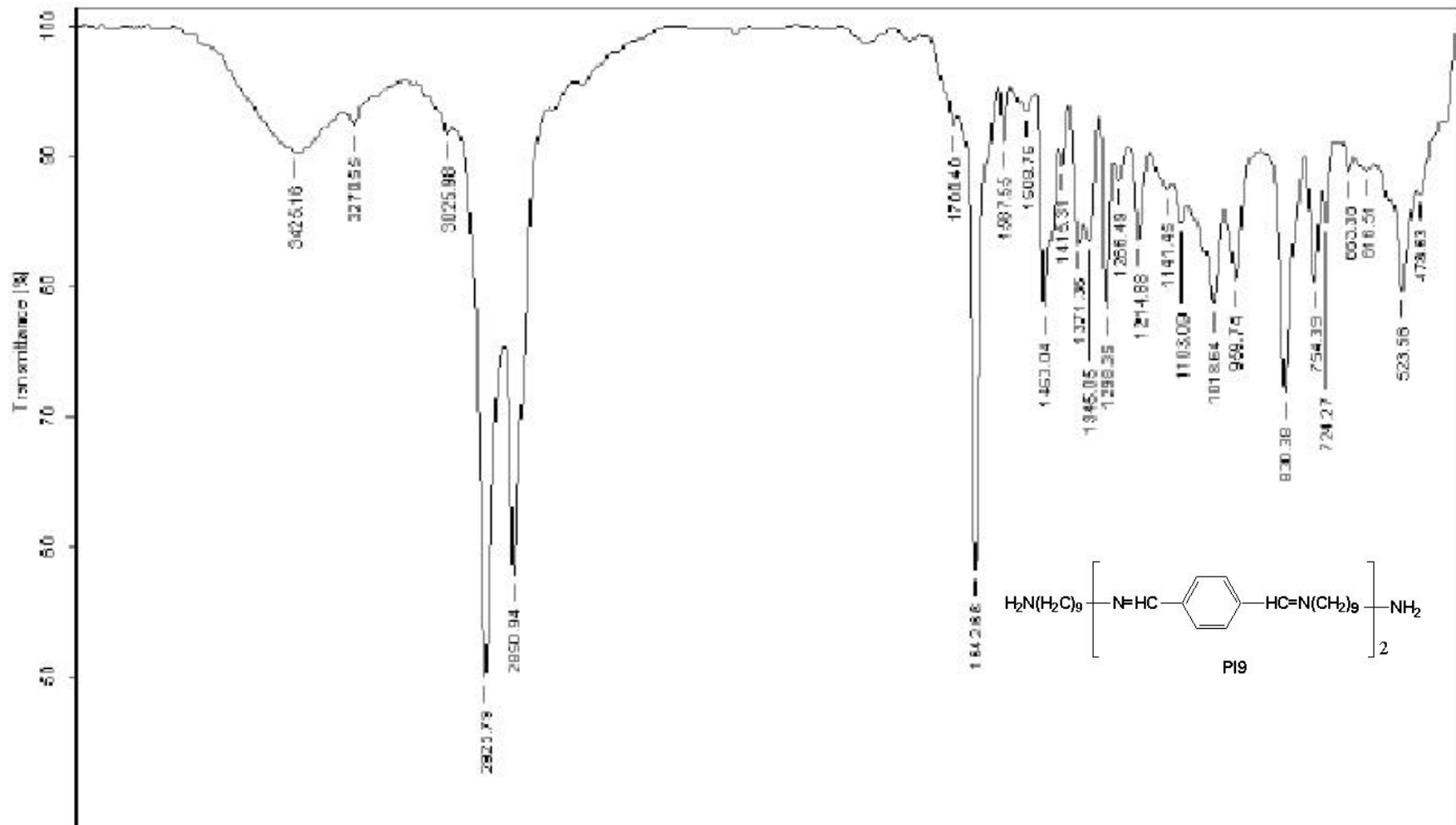
Espectro 4a. ¹H-RMN 300MHz. del pentámero **P16** en CDCl₃



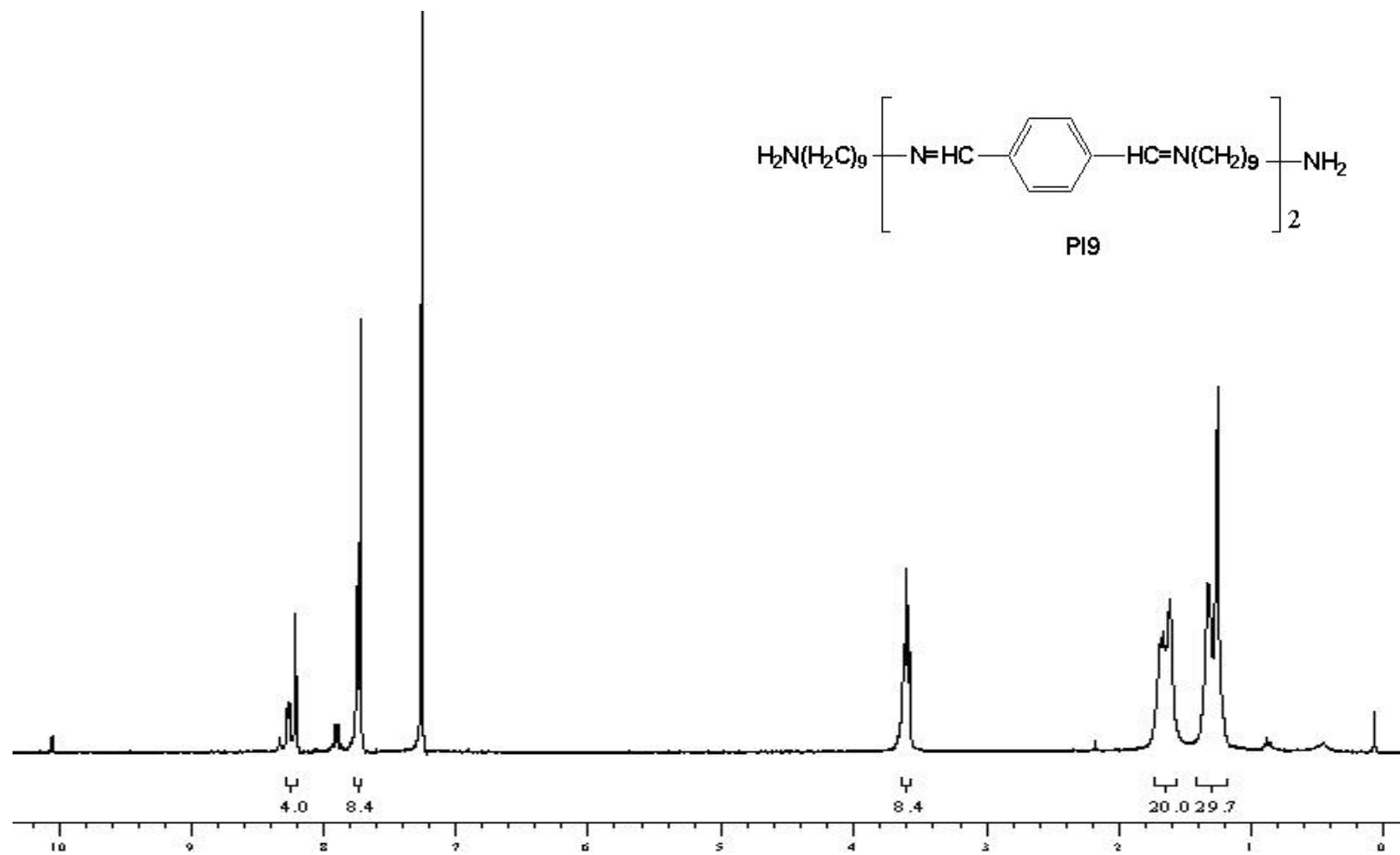
Espectro 5. Espectro de FT-IR del producto imínico **P18**



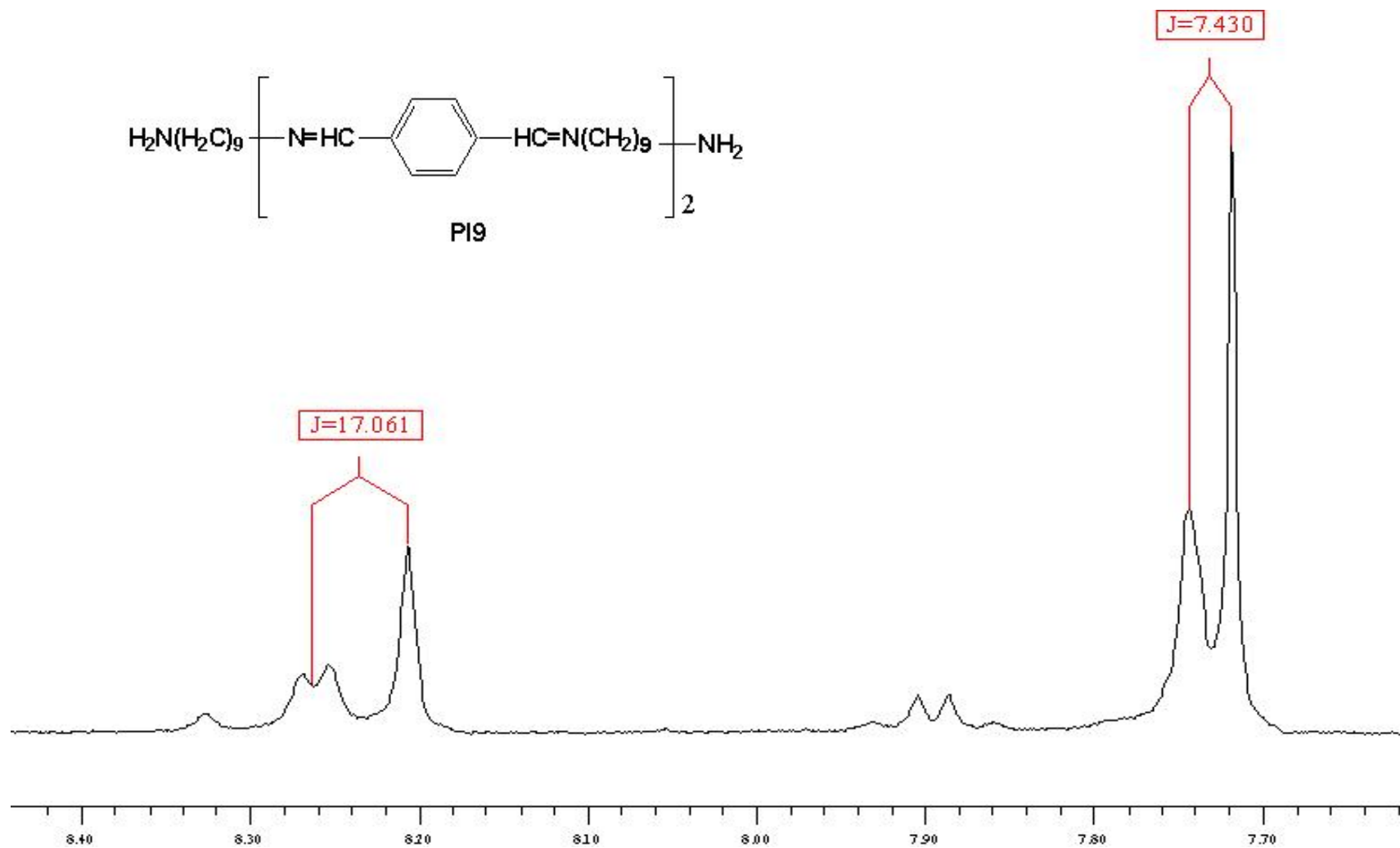
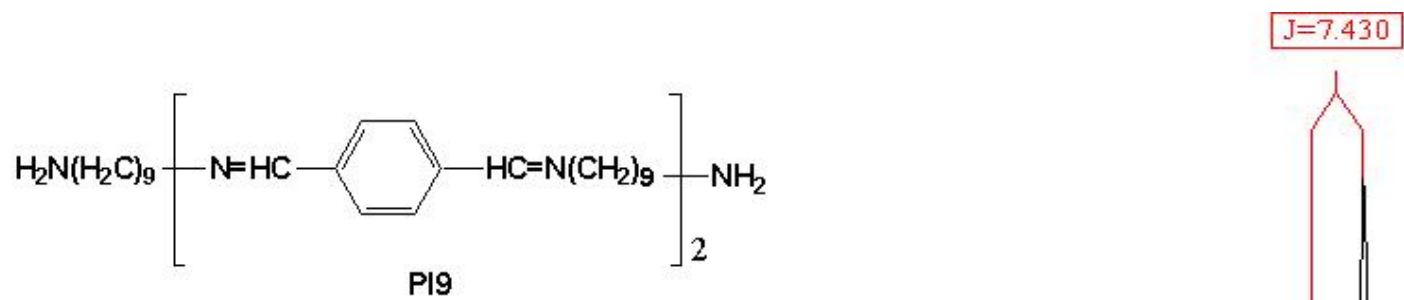
Espectro 6. ^1H -RMN 300MHz. del pentámero **P18** en CDCl_3



Espectro 7. Espectro de FT-IR del producto imínico P19



Espectro 8. ¹H-RMN 300MHz. del pentámero **P19** en CDCl₃



Espectro 8a. ¹H-RMN 300MHz. del pentámero **P19** en CDCl₃