

I.7-SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE COMPUESTOS DE TIPO IMINA OBTENIDOS POR LA RUTA DE MECANOSÍNTESIS PARA APLICACIONES EN OPTOELECTRÓNICA

F. G. Mejía-Hernández^{a*}, K. Alemán-Ayala^b, R. A. Vázquez García, V. Rodríguez Lugo^a, E. E. Vera-Cárdenas^c, E. Rueda Soriano^b, A. I. Martínez-Pérez^c

^aÁrea Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales, UAEH, Mineral de la Reforma, Hidalgo
fco.german.mejia@gmail.com, ventura.rl65@gmail.com, rosaangelesv@hotmail.com

^bÁrea Académica de Computación y Electrónica, UAEH, Mineral de la Reforma, Hidalgo
karina_aleman@uaeh.edu.mx

^cÁrea de Ingeniería Mecánica Automotriz, UPP, Zempoala, Hidalgo
aimp@uup.edu.mx, evera@uup.edu.mx

Autor de correspondencia: fco.german.mejia@gmail.com

RESUMEN

Actualmente existe interés en el desarrollo de semiconductores orgánicos por sus propiedades ópticas, eléctricas y mecánicas para ser aplicados en el área de la optoelectrónica, principalmente para la fabricación de celdas solares, diodos emisores de luz orgánicos, transistores de película delgada (TTFs), ventanas inteligentes, etc. En este trabajo se presenta la obtención de un compuesto semiconductor orgánico de tipo imina a través de la ruta de mecanosíntesis empleando un molino SPEX de alta energía. La elucidación estructural del compuesto se llevó a cabo mediante RMN de ¹H. El estudio de las propiedades ópticas aplicando un tratamiento térmico, se realizó mediante espectroscopia de UV-Vis, se prepararon cuatro soluciones utilizando el compuesto sintetizado en diferentes solventes (cloroformo (CHCl₃), diclorometano (CH₂Cl₂), tetrahidrofurano (THF) y metanol (CH₃OH)) a una concentración de 1mg/25mL. Posteriormente se depositaron películas sobre sustratos de vidrio utilizando la técnica de centrifugado o spin coating, el espesor de las películas fue aproximadamente 120nm. A continuación, se obtuvieron las propiedades ópticas en película mediante la adquisición de las curvas de absorbancia en función de la longitud de onda y se calculó la longitud máxima de absorción, así como la banda en la que el material presenta actividad óptica. Finalmente se realizaron tratamientos térmicos a las películas depositadas sobre los sustratos y nuevamente se midió el espectro de absorción óptica tratando de elucidar si la temperatura inducía cambios significativos en la estructura molecular del material. Se observó que en el rango de temperatura de estudio en las películas no se observan cambios significativos al realizar los tratamientos térmicos reportando de esta manera la alta estabilidad térmica de los materiales. Los resultados sugieren que las películas obtenidas empleando CDCl₃ y CH₂Cl₂ son las que muestran mayor estabilidad térmica llegando a soportar temperaturas de 150 °C, sin mostrar cambios en el espectro absorción, lo que indica que es posible realizar tratamientos térmicos como los que se requieren para fabricación dispositivos optoelectrónicos.

Palabras Clave: Semiconductores, optoelectrónica, iminas, mecanosíntesis, caracterización.

ABSTRACT

There is currently interest in developing organic semiconductors for their optical, electrical and mechanical properties to be applied in the area of optoelectronics, mainly for the manufacture of solar cells, emitting diodes organic light, thin film transistors (TTFs), smart windows, etc. In this work the production of organic semiconductor compounds imine is presented through mechanosynthesis path by using a high energy mill. The structural elucidation of the compound was performed by ^1H NMR. The study of the optical properties by applying a heat treatment was performed by UV-Vis spectroscopy, four solutions were prepared using the compound synthesized in different solvents (chloroform (CHCl_3), dichloromethane (CH_2Cl_2), tetrahydrofuran (THF) and methanol (CH_3OH)) at a concentration of 1mg/25mL. Subsequently films were deposited on glass substrates using the spin coating technique; the thickness of the films was about 120nm. Then the optical properties in film were obtained by acquiring absorbance curves depending on the wavelength and the maximum absorption length and the band in which the material exhibits optical activity was calculated. Finally heat treatment to the deposited films on the substrates was made and again the optical absorption spectrum was measured, attempted to determine if the temperature induced significant changes in the molecular structure of the material. It was observed that in the temperature range study films no significant change is observed when performing heat treatment, thereby reporting high thermal stability of the materials. The results suggest that the films obtained using CDCl_3 and CH_2Cl_2 are showing greater thermal stability reaching withstand temperatures of 150 °C, showing no changes in the spectrum absorption, indicating that it is possible to heat treatment as required to manufacture optoelectronic devices.

Keywords: Semiconductors, optoelectronics, imines, mechanosynthesis, characterization.

1. INTRODUCCIÓN

La síntesis de semiconductores orgánicos constituye una opción como fuente de energía alterna, que, a nivel mundial representan una oportunidad para enfrentar la problemática de la reducción en la utilización de las reservas fósiles y obtener energía limpia y renovable, así como también, aprovechar las bondades como son, poder depositarlas en superficies flexibles, bajo costo de fabricación, y ser ligeras. En este sentido la ruta de mecanosíntesis constituye una alternativa para la obtención de compuestos con características ópticas [1] y eléctricas adecuadas para ser aplicadas en la optoelectrónica. La mecanosíntesis o mecanoquímica es un método que involucra la reacción entre sólidos orgánicos mediante energía mecánica, esta técnica favorece la disminución de manera considerable de la cantidad de contaminantes generados durante su proceso de obtención lo que la coloca como un método de química verde.

El tratamiento térmico o annealing es un proceso empleado en la fabricación de dispositivos optoelectrónicos, mediante este procedimiento se pueden mejorar las propiedades ópticas y eléctricas de una mezcla de materiales orgánicos semiconductores. Este proceso generalmente es aplicado a celdas solares fabricadas a base de polímeros y puede aplicarse ya sea al dispositivo final (post-recocido) o a la película del polímero solamente (pre-recocido). Durante este proceso la temperatura y el tiempo del tratamiento son los parámetros más importantes y dependerán en gran parte de las características propias del dispositivo [2].

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

2.1 Mecanosíntesis

En un contenedor de acero inoxidable se adicionaron un equivalente de 2,5-bis(octiloxi)tereftaldehído y 2.5 equivalentes de 1,4-fenilendiamina para obtener el compuesto OIC (oligoimina conjugada). La mezcla de reacción se hace reaccionar mediante molienda mecánica en un molino SPEX 8000D. Después de 90 minutos de molienda se disuelve el material sintetizado en diclorometano (CH_2Cl_2) y posteriormente se precipita con hexano (C_6H_{14}) para obtener el compuesto sólido.

OIC: Rendimiento 87%; sólido naranja; RMN de ^1H (CDCl_3) ppm: 8.9 (b, 4H, $\text{HC}=\text{N}$), 7.82–6.52 (m, 16H, Ar), 6.51 (b, 4H, $-\text{NH}_2$), 4.20 (t, 8H, $J = 6.7$ Hz, $\text{CH}_2\alpha\text{-O}$), 1.92–1.20 (b, 48H, $-\text{CH}_2$), 0.89 (b, 12H, CH_3).

2.2 Caracterización química

Se realizó mediante resonancia magnética nuclear de protón (RMN de ^1H) empleando cloroformo deuterado (CDCl_3) en un equipo VARIAN 400 MHz.

2.3 Caracterización óptica en película y tratamientos térmicos

Para la caracterización óptica en película fue necesario preparar soluciones del compuesto nombrado OIC disuelto en CHCl_3 , THF, CH_2Cl_2 y CH_3OH a una concentración de 1 mg/25 mL. En la figura 1 se muestran las películas depositadas con un espesor aproximado de 120 nm en sustratos de vidrio por la técnica de spin-coating.

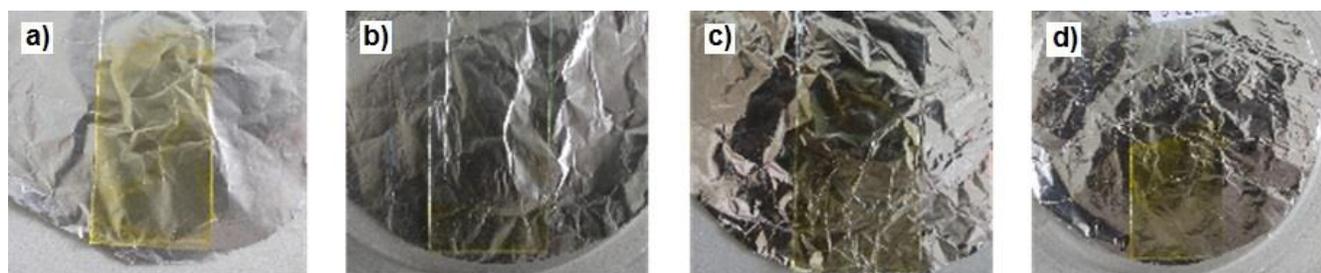


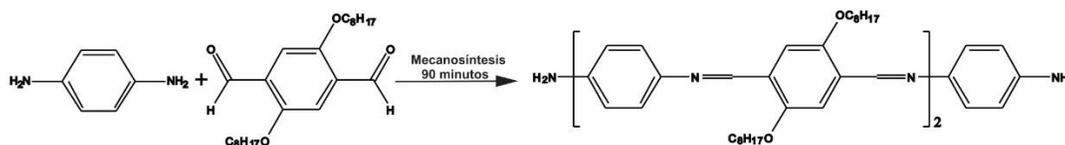
Figura 1. Películas fabricadas del compuesto OIC en distintos solventes a) cloroformo, b) diclorometano, c) metanol y d) THF.

Una vez depositadas las películas se midió la absorbancia utilizando un espectrofotómetro Perkin Elmer modelo XL sin tratamiento térmico. Los tratamientos térmicos de las películas delgadas de material OIC con los solventes, cloroformo, diclorometano, metanol y THF se realizaron utilizando una plancha caliente sin atmósfera inerte. El rango de temperatura estudiado fue de 80 °C a 150 °C durante un minuto incrementando pasos de 10 °C [3].

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Síntesis

La obtención del compuesto conjugado de tipo imina nombrado OIC, se llevó a cabo empleando la ruta de mecanosíntesis en un tiempo de 90 minutos y en ausencia de catalizadores y disolvente (Esquema 1).



Esquema 1. Ecuación para la síntesis del compuesto conjugado de tipo imina OIC.

En el espectro de resonancia magnética nuclear de protón (RMN de ^1H) (Figura 2) del compuesto OIC se observa una señal ancha que aparece a 8.9 ppm y que integra para cuatro protones, está es asignada a los protones de los grupos imina ($\text{CH}=\text{N}$); la señal alrededor de 7.8-6.6 ppm, que integra para 16 protones corresponde a los protones de los grupos aromáticos ($\text{Ar}-\text{CH}$). La señal que se observa a 6.51 ppm que integra para cuatro protones, ha sido asignada a los protones del grupo amina terminal ($-\text{NH}_2$). La señal triple que se observa a 4.20 ppm que integra para ocho protones, corresponde a los grupos metileno enlazados al átomo de oxígeno ($\text{CH}_2\alpha\text{-O}$). La señal ancha que se observa en la región de 1.90–1.20 ppm integra para 48 protones y se asigna al resto de los protones de los grupos metileno restantes (CH_2). Finalmente, la señal que se observa a 0.89 ppm integra para 12 protones que corresponden a los grupos (CH_3) de la molécula.

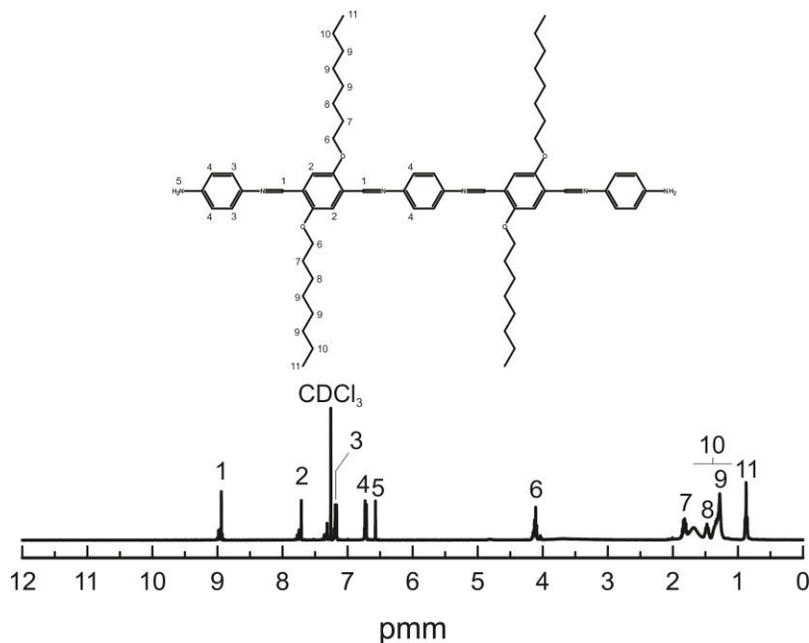


Figura 2. RMN de ^1H del compuesto conjugado imina OIC empleando CDCl_3 como disolvente y un equipo Varian de 400 MHz.

3.2 Caracterización óptica en película

A continuación, se muestra en la figura 3 los espectros de absorbancia para el compuesto OIC en diferentes disolventes y cada una de las soluciones depositadas en película con los tratamientos térmicos de 80 °C a 150 °C. En la figura 3-a se muestra la curva de absorbancia utilizando cloroformo como solvente. Lo que podemos resaltar es que en el rango estudiado de temperaturas la longitud de absorción principal correspondiente a la transición HOMO \rightarrow LUMO ($\pi \rightarrow \pi^*$) no cambia, este valor fue de aproximadamente 466 nm. Lo único que cambia es el porcentaje de absorción, esto se puede atribuir a que el solvente se sigue evaporando y la concentración cambia. Sin embargo, se observa también que el porcentaje de absorción máxima ocurre a los 150 °C.

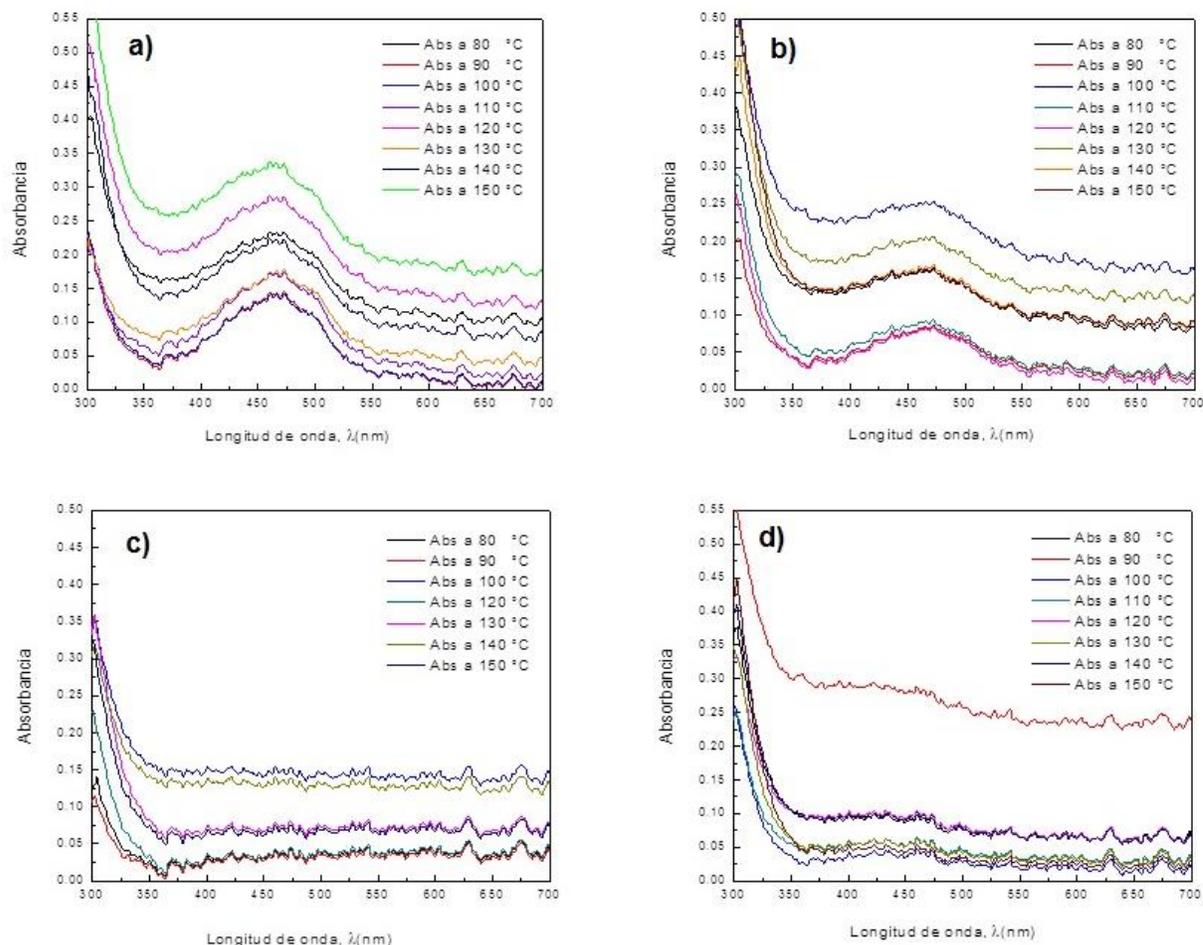


Figura 3. Absorbancia del compuesto OIC con diferentes solventes a un tratamiento térmico: a) Cloroformo, b) Diclorometano, c) Metanol, d) THF.

Para la gráfica que se muestra en la figura 3-b del compuesto OIC utilizando diclorometano como solvente nuevamente observamos que la longitud de absorción máxima correspondiente a la transición $\pi \rightarrow \pi^*$ no se desplaza a longitudes de ondas cortas o largas, este valor permanece constante ubicado en 471 nm. En este caso el valor máximo de absorción se alcanza cuando se realiza un tratamiento térmico de 100 °C. Está reportado en la literatura que las propiedades ópticas o eléctricas de los compuestos pueden mejorar al realizar el tratamiento térmico a cierta temperatura, pero si se busca seguir mejorando dichos parámetros y se decide incrementar la temperatura del tratamiento esto puede tener el

efecto contrario. En este caso se observó tal comportamiento. Lo observado en la figura 3-c para los espectros del compuesto disuelto en metanol es que no se distingue claramente un pico máximo. Sin embargo, el efecto del tratamiento térmico sí es posible verificar. El porcentaje máximo en este caso se observa para la temperatura de 100 °C. Este es un ejemplo clave del porque realizar estudios con diferentes disolventes, pues la conformación final del compuesto será diferente y por lo tanto sus propiedades ópticas ya que para este caso no se observa claramente una absorción máxima. Finalmente se muestran los tratamientos térmicos para las películas formadas con el solvente THF (figura 3-d). En este caso se observa una influencia clara de la temperatura en el porcentaje máximo de absorción correspondiente a la transición $\pi \rightarrow \pi^*$. Las condiciones mejoran al calentar a 90 °C y para las subsecuentes hay un decremento en el valor de absorción y prácticamente el espectro no sufre grandes cambios.

4. CONCLUSIONES

La síntesis y caracterización del compuesto OIC servirá como referencia de los compuestos OIC-B (con terminales del tipo Biphenyl-4-carboxaldehyde) y OIC-I (con terminales del tipo Indole-3-carboxaldehyde) para ver el efecto de los grupos terminales propuestos, esperando que mejoren sus propiedades ópticas, eléctricas y térmicas.

Los tratamientos térmicos pueden mejorar la cristalinidad de las películas delgadas y con esto se observó que el porcentaje de absorción incrementa a diferentes temperaturas para cada película delgada con diferentes solventes, sin embargo, no se observa que el máximo de absorbancia se desplace a longitudes de onda largas o cortas, tampoco se observa que la banda de absorción incremente. La temperatura en la que mejoró la absorción es de 150 °C para el cloroformo, 100 °C para el diclorometano, 100 °C para el metanol y por último 90 °C para el THF. Se puede atribuir la mejora de la absorción de las películas únicamente al cambio de concentración debido a la evaporación del solvente y a una posible nueva conformación molecular ya que no se tiene evidencia de un cambio estructural en la película delgada por técnicas como AFM para comprobar tal cambio.

BIBLIOGRAFÍA

- [1]. P. M. S. Monk, R. J. Mortimer, D. R. Rosseinsky: *Electrocromism: Fundamentals and applications*, VCH, Weinheim, 1995.
- [2]. M. Berggren, G. Gustafsson, O. Inganäs, M. R. Andersson, O. Wennerström y T. Hjertberg: *Thermal control of near-infrared and visible electrochromism in alkyl-phenyl substituted polythiophenes*, *Appl. Phys. Lett.*, 1994, vol. 65, 1489.
- [3]. A. I. Martínez Pérez: *Mecanosíntesis y síntesis convencional de nuevos sistemas conjugados de tipo oligofenileniminas y estudios de sus propiedades para su potencial aplicación en la optoelectrónica*, Tesis doctoral, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, México 2012.
- [4]. P. Javier y T. F. Otero: *An. Quím.*, 2007, vol. 103(4), pp. 28-34.
- [5]. G. Mircea y N. C. Antonoia: *European Polymer Journal*, 2005, vol. 41, pp. 1079-1089.