

Obtención del semiconductor orgánico tipo imina en fase sólida

Armando Irvin Martínez Pérez, Francisco Germán Mejía Hernández, Karina Alemán Ayala, Edgar Ernesto Vera Cárdenas, Gilgamesh Luis Raya y Rosa Angeles Vázquez García

A. Martínez, F. Mejía, R. Vázquez, K. Alemán, E. Vera, G. Luis y R. Vázquez
Universidad Politécnica de Pachuca
aimp@upp.edu.mx

F. Trejo, (eds.). Ciencias Multidisciplinarias. Proceedings-©ECORFAN-México, Pachuca, 2017.

Abstract

In the present work we report the two stages of obtaining by the mechanosynthesis route of an organic semiconductor of imine type with terminal groups of indol type N1,N1'-((((1,4-phenylenebis(azanylylidene))bis(methanylylidene))bis(2,5-bis(octyloxy)-4,1 phenylene)) bis(methanylylidene))bis(N4-((1H-indol-3-yl)methylene)benzene-1,4-diamine) identified as OIC-I, also the chemical characterization (1H NMR), optical (UV-Vis and fluorescence) and thermal characterization (TGA) are described and discussed. The route known as mechanosynthesis or mechanical deformation allows to synthesize this type of semiconductors selectively in a period of 90 minutes, which results in a very short reaction time compared to the 24 hours of the reaction by the conventional route, another advantage is that solvents and catalysts are not used, so that mechanosynthesis can be considered as a method of green chemistry. The obtained organic semiconductor presents mechanical and semiconductor (2.4 eV) properties that allows it to be applied in flexible optoelectronic devices like solar cells, light emitting diodes, intelligent windows, transistors of thin film, etc. As mentioned above, the mechanosynthesis route proves to be an effective alternative to obtain new organic materials with semiconducting properties in a time interval of 90 minutes.

Mechanosynthesis, semiconductor, imine

1. Introducción

Por sus propiedades, manejo y aplicaciones, los semiconductores orgánicos de tipo imina [1], pueden ser aplicados en dispositivos optoelectrónicos flexibles, como los transistores de película delgada [2], diodos emisores de luz [3], ventanas inteligentes [4], celdas solares [5], entre otros.

En el caso de semiconductores orgánicos de tipo imina, la mecanosíntesis resulta una alternativa efectiva y selectiva que requiere periodos cortos de reacción, además de favorecer la síntesis del semiconductor en ausencia de disolventes y catalizadores. En trabajos previos de este grupo de investigación se ha confirmado la viabilidad en la síntesis de moléculas tipo imina, obteniéndose rendimientos aceptables a tiempos cortos de reacción [1]. Adicionalmente, la mecanosíntesis representa una opción amigable con el ambiente, ya que durante el proceso, la cantidad de contaminantes generados es pequeña en contraste con métodos convencionales de síntesis [6,7].

En el presente trabajo se describe la síntesis, caracterización química, óptica y térmica del semiconductor orgánico N1,N1'-((((1,4-fenilen-bis(azanilideno))bis(metanilideno))bis(2,5-bis(oxo-octil)-4,1 fenilen))bis(metaniliden))-bis(N4-indol)metilen)bencen-1,4-diamina tipo imina con terminales indol a través de la técnica de síntesis mecánica.

2. Metodología a desarrollar

Materiales y Métodos

Materiales

Los disolventes hexano y diclorometano fueron secados y destilados por métodos convencionales a presión reducida. 1,4-fenilendiamina (Aldrich), 2,5-bis(octiloxi)tereftaldehído (Aldrich) e Indole-3-carboxaldehído (Aldrich) son productos comerciales y fueron usados como se recibieron.

La mecano-síntesis fue el método aplicado para la obtención del semiconductor orgánico N1,N1'-((((1,4-fenilen-bis(azanilideno))bis(metanilideno))bis(2,5-bis(oxo-octil)-4,1-fenilen))bis(metanilideno)) -bis(N4-indol)metilen)bencen-1,4-diamina nombrado como OIC-I, el cual aplica el principio de deformación mecánica, por lo que se requiere de equipos de alta energía de tipo vibratorio, esto para que se generen las condiciones necesarias que permitan llevar a cabo la reacción química entre los reactivos de partida, esta ruta de síntesis química ha sido poco utilizada y estudiada para la obtención de compuestos orgánicos.

Mecano-síntesis

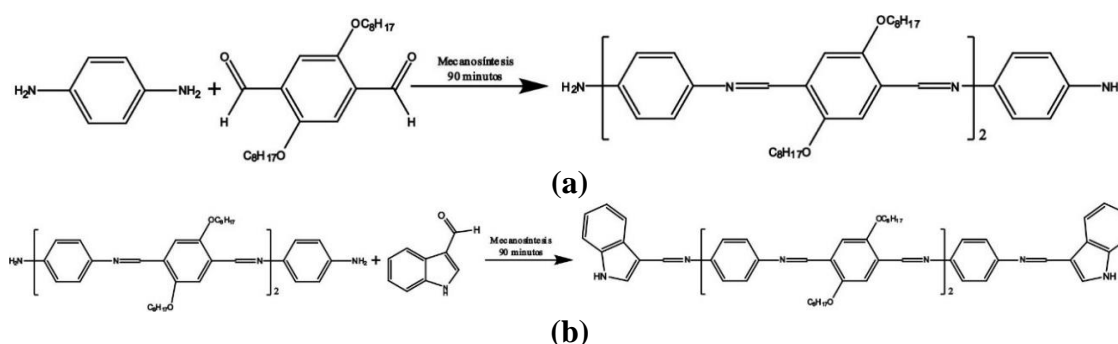
El semiconductor orgánico OIC-I se obtuvo mediante síntesis en dos etapas; en la primera, se logró obtener de forma selectiva el centro N1,N1'-((((1,4-phenylenebis(azanylylidene))bis(methanylylidene))bis(2,5-bis(octyloxy)-4,1-phenylene))bis(methanylylidene))bis(benzene-1,4-diamine) del semiconductor que presenta grupos terminales de tipo amina por la reacción de condensación entre 2,5-bis(octiloxi)tereftaldehído y 1,4-fenilendiamina vía mecano-síntesis, en la segunda etapa se llevó a cabo la incorporación de los grupos terminales tipo indol, agregando el Indol-3-carboxialdehído al centro del semiconductor previamente sintetizado. En ambas etapas, se siguió el siguiente procedimiento: se adicionaron los reactivos 1 y 2 (ver Tabla 1) en el contenedor de acero inoxidable con 6 esferas (1 cm de diámetro de acero inoxidable) del molino de alta energía tipo vibratorio y se puso en operación durante 90 minutos. Al terminar el proceso, se extrajo el compuesto obtenido lavando el interior de contenedor y las esferas con 100 mL de diclorometano, posteriormente se filtró por gravedad con sulfato de sodio anhidro, a fin de retener los residuos ferrosos desprendidos de las paredes interiores del contenedor. En seguida, se dejó una mínima cantidad de diclorometano para precipitar en hexano. Finalmente se obtuvo un sólido cristalino al filtrar y secar en vacío a 40 °C.

Tabla 1 Compuestos utilizados en la ruta de mecano-síntesis de OIC-I.

Etapa	Reactivo 1	Cantidad (gr, mol)	Reactivo 2	Cantidad (gr, mol)	Rendimiento (%)
1. Centro	2,5-bis(octiloxi)tereftaldehído	0.05, 0.12	1,4-fenilendiamina	0.034, 0.31	82
2. OIC-I	Centro	0.1, 0.09	Indol-3-carboxialdehído	0.035, 0.24	80

En la figura 1a, se describe la obtención del centro del semiconductor OIC-I, los nitrógenos de los grupos amina terminales favorecen la incorporación de moléculas del indol-3-carboxialdehído (Figura 1b). La adición de un grupo indol conjugado a los grupos amino terminales del centro semiconductor, incrementa el efecto como donador tal como se puede observar en la estructura obtenida del semiconductor OIC-I (Figura 1b).

Figura 1 Ruta de mecano-síntesis para la obtención del a) centro y b) el semiconductor orgánico OIC-I



Caracterización química

Los espectros de infrarrojo fueron obtenidos en un equipo PerkinElmer modelo Spectrometer Frontier FT-IR en modo transmisión y mezclando la muestra con KBr para la obtención de pastillas sólidas. Los espectros de Resonancia Magnética Nuclear (RMN) en solución, se obtuvieron en un equipo Variant-400 MHz multinuclear usando cloroformo deuterado (CDCl_3) como disolvente. Los desplazamientos químicos (ppm) están referidos a la frecuencia electrónica del $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$ para RMN de ^1H .

Caracterización óptica

La espectroscopia de absorción UV-Vis del semiconductor, se adquirió en solución en un equipo PerkinElmer modelo Lambda XLS. Mientras que el espectro de emisión, se obtuvo por espectroscopia de fluorescencia en un equipo PerkinElmer modelo LS55.

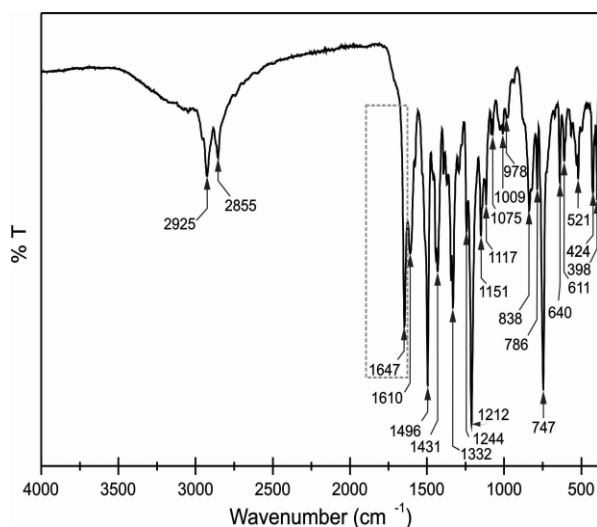
Caracterización térmica

Para la obtención de los termogramas del compuesto OIC-I, se llevó a cabo el análisis termogravimétrico (TGA) con ayuda de un equipo Perkin Elmer modelo METTLER TOLEDO TGA/SDTA851e con atmosfera controlada de nitrógeno a flujo constante de 50 mL/min.

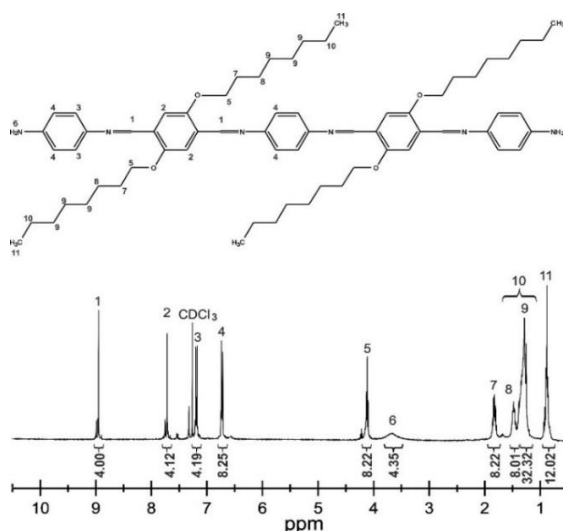
3. Resultados

FT-IR

El espectro de FT-IR del semiconductor orgánico OIC-I (Figura 1.2), mostró una banda a 1647 cm^{-1} , correspondiente a la vibración longitudinal del enlace imina ($\text{C}=\text{N}$), con lo cual se evidencía la condensación del grupo amino y el Indol-3-carboxaldehído, la banda en 1610 cm^{-1} corresponde a la vibración longitudinal del enlace $\text{C}=\text{C}$, en 1496 cm^{-1} se observó la tensión característica para $-\text{C}=\text{C}-$ de los anillos aromáticos, a frecuencias cercanas a 1075 , 1009 y 747 cm^{-1} se observan las bandas de los $\text{C}-\text{H}$ aromáticos, a 1431 , 1151 , 1117 cm^{-1} se asignaron las bandas $\text{C}-\text{C}$ correspondientes a los anillos aromáticos, las bandas a 2952 , 1244 , 838 y 611 cm^{-1} se asignan a los enlaces de los grupos CH alifáticos, las bandas en 2925 y 2855 cm^{-1} pertenecen a las vibraciones longitudinales de los enlaces $\text{C}-\text{H}$ de las cadenas alifáticas, mientras que a 3047 cm^{-1} se localiza la vibración de los enlaces $\text{C}-\text{H}$ de anillos aromáticos, las vibraciones características en el plano para $\text{N}-\text{H}$ del grupo indol se localizan cerca de los 1647 y 786 cm^{-1} y la banda que se presentó en 1212 cm^{-1} corresponde al grupo $\text{CH}_2\alpha\text{-O}$ (α -oxígeno). Las asignaciones de las bandas se realizaron con ayuda de reportes de compuestos orgánicos previamente publicados, los cuales contienen compuestos tipo imina [8, 9, 10].

Figura 1.2 Espectro FTIR de OIC-I**RMN**

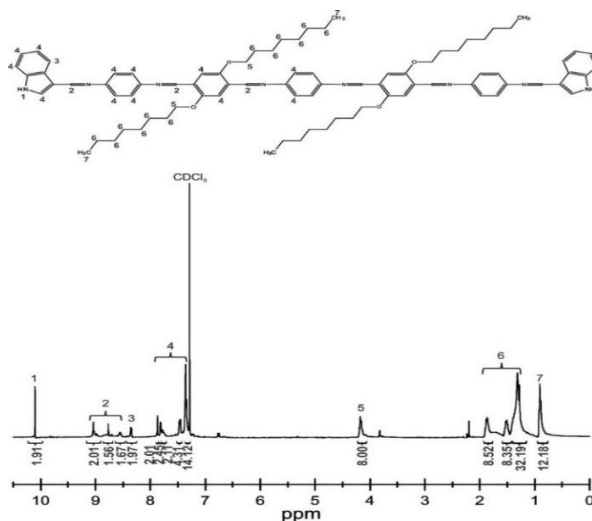
Los espectros de resonancia mostraron la estabilidad del centro del semiconductor. En el espectro de ^1H se observa una señal en 8.9 ppm asignada para los protones H1, las señales en 7.82–6.50 ppm (16 protones) corresponde a los protones C-H de los grupos aromáticos. La señal ancha observada en 3.71 ppm (4 protones) fue asignada al grupo amina ($-\text{NH}_2$) del grupo terminal de la estructura. La señal triple en 4.20 ppm ($J = 6.7 \text{ Hz}$, 8 protones) corresponde al grupo metileno del enlace α -oxígeno ($-\text{CH}_2\alpha\text{-O}$). La señal del intervalo 1.90–1.20 ppm (48 protones) es debida a los grupos metilenos alifáticos $-\text{CH}_2-$. Finalmente, la señal en 0.89 ppm con una integración de 12 protones corresponde a los metilenos ($-\text{CH}_3$) terminales.

Figura 1.3 Espectro de RMN ^1H del centro de OIC-I.

La espectroscopía RMN ^1H del semiconductor orgánico OIC-I, presenta en la región cercana a las 10 ppm (2 protones), señal asignada al grupo amino ($-\text{NH}_2$) del grupo terminal indol. Las señales que se observan entre 9.1–8.4 ppm (6 protones) se asignaron a los protones de los grupo imina ($-\text{CH}=\text{N}-$). La señal en el intervalo de 8.4–8.3 ppm (2 protones) es asignada al grupo $-\text{CH}$ piridínico del indol. Las señales múltiples entre 7.9–7.3 ppm (24 protones) son asignadas a los protones $-\text{CH}-$ de los anillos bencílicos.

Alrededor de 4.2-4.0 ppm (8 protones) está presente la señal asignada al grupo α -oxígeno ($\text{CH}_2\alpha\text{-O}$). Las señales que se observan entre 2.0-1.0 ppm (48 protones) corresponden a la asignación de los grupos metilenos ($-\text{CH}_2-$) alifáticos. Finalmente la señal entre 1.0-0.6 ppm (12 protones) se asignó a los metilos terminales ($-\text{CH}_3$) de la molécula.

Figura 1.4 Espectro de RMN ^1H de OIC-I.



UV-Vis y Fluorescencia

Los espectros de absorción y emisión en solución de OIC-I, se obtuvieron a partir de UV-Vis y fluorescencia respectivamente (Figura 1.5). Los resultados mostraron una banda de absorción a 289 nm correspondiente a la transición $\pi\text{-}\pi^*$ de los núcleos aromáticos y una longitud máxima de absorción en el espectro visible de 433 nm, que corresponde a la transición $n\text{-}\pi^*$ de los grupos $-\text{HC}=\text{N}-$ conjugados [1, 11, 12]. El espectro de emisión presenta una banda ancha con valor máximo en 523 nm, así como la formación de agregados debido a la réplica de algunos picos a la derecha del espectro, también se determinó un *band gap* óptico en solución de 2.4 eV aproximadamente con un desplazamiento Stokes de 90 nm, revelando la pérdida de energía no radiativa entre niveles vibracionales durante el proceso de excitación y emisión (ver Tabla 1.2).

Figura 1.5 Espectro de absorción y emisión de OIC-I.

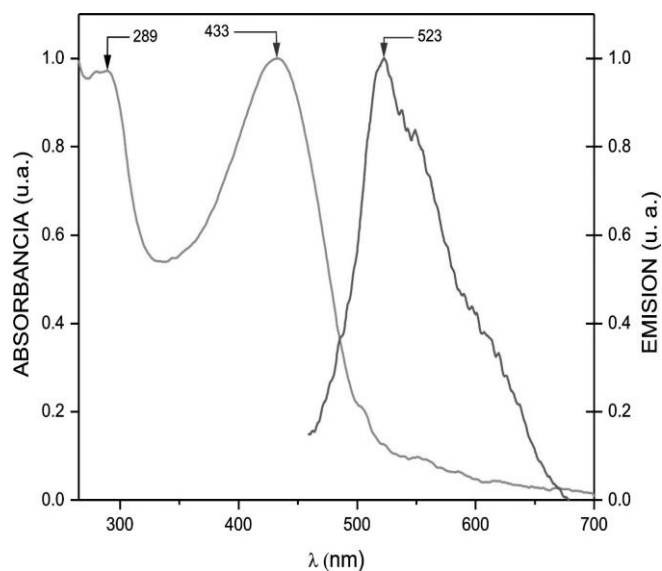
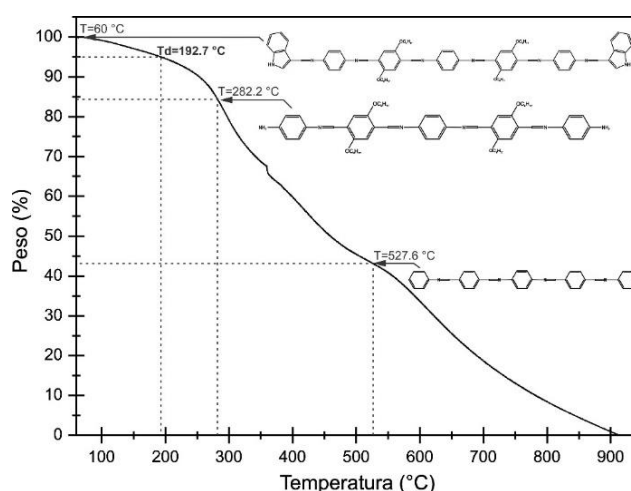


Tabla 1.2 Resumen de propiedades ópticas de OIC-I

Compuesto	$\lambda_{\text{Abs max}}$ (nm)	$\lambda_{\text{Emi max}}$ (nm)	E_g^{opt} (eV)	Desplazamiento Stokes (nm)
OIC-I	433	523	2.4	90

TGA

El análisis termogravimétrico del semiconductor OIC-I (Figura 6), la temperatura inicial de degradación (T_d) se presentó a 192.7 °C, además se observan tres etapas de descomposición de OIC-I, donde en la primer etapa, se tuvo una pérdida de peso de 16 % a temperaturas de entre 60 a 282.2 °C, la cual corresponde a la degradación del grupo terminal indol. La segunda etapa de degradación en el intervalo que va de 282.2 a 527.6 °C se presentó una pérdida de peso de aproximadamente 41 % , que es debida a la pérdida del grupo amina -NH₂ [13, 14] y a las cadenas alcoxi flexible [15]. En la tercera etapa, se observó una pérdida de peso del 43 % en la región de 527.6 a 950 °C, donde se degradaron los grupos aromáticos [15] de los enlaces imina de la cadena principal, para finalmente degradarse por completo el carbono residual. Este análisis mostró que el compuesto OIC-I presenta una buena estabilidad térmica debida a la presencia de los grupos aromáticos y a la rigidez de los grupos imina en la estructura principal [16, 17, 18, 19, 20].

Figura 1.6 Termograma de OIC-I.

4. Agradecimiento

Agradecemos al PRODEP por el financiamiento otorgado para el desarrollo del proyecto con número UPPACH-PTC-110, del cual se obtuvieron los resultados presentados en este trabajo.

5. Conclusiones

Los resultados de la caracterización química mediante espectroscopia de RMN ¹H, evidenciaron la obtención del semiconductor OIC-I por la ruta de mecosíntesis, lo que sirve de referencia para proponer diversas estructuras de semiconductores orgánicos de tipo imina. A partir de la caracterización óptica, se demostró que el compuesto OIC-I presenta un comportamiento como semiconductor (1.8 – 3 eV), debido al valor de *band gap* óptico obtenido de 2.4 eV. La temperatura de degradación obtenida nos permite validar que el compuesto OIC-I puede ser aplicado en dispositivos optoelectrónicos en condiciones de operación que van de temperatura ambiente hasta a 192 °C.

6. Referencias

- [1] A. I. Martínez Pérez, O. Coreño Alonso, J. Cruz Borbolla, J. M. Vázquez Pérez, J. Coreño Alonso, K. Alemán Ayala, G. Luna Bárcenas, T. Pandiyan, R. A. Vázquez García. (2015). Synthesis of Photochromic Oligophenyleneimines: Optical and Computational Studies. *Molecules*. Volumen 20. 5440-5455. doi:10.3390/molecules20045440
- [2] G. Horowitz. (1998). Organic Field-Effect Transistors. *Adv. Mater.*, 10, 365-378.
- [3] J. H. Burroughes, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, R. N. Marks, K. Mackay, R. H. Friend, P. L. Burns, A. B. Holmes. (1990). Light-emitting diodes based on conjugated polymers. *Nature*, 347, 539-541. doi:10.1038/347539a0
- [4] M. Dalton. (2004). Electrochromics Organic Polymers and Devices. *Materials Literature Seminar*.
- [5] M. S. Kim. (2009). *Understanding Organic Photovoltaic Cell: Electrode, Nanostructure, Reliability, and Performance*, Tesis doctoral, Universidad de Michigan, Estados Unidos de Norte America.
- [6] B. Yunus, E. KürGat. (2014). Microwave Assisted Solvent-Free Synthesis of Some Imine Derivatives. *Org. Chem. Int.* 1–5, 5744-5750. doi: 10.1021/jo300919x
- [7] A. Z. Bradley, J. S. Thompson, D.L. Thorn, Composition Comprising Amino-Imine Compounds. U.S. Patent 7186835 B2, 6 March 2007.
- [8] M. Grigoras, N. C. Antonoaia. (2001). Synthesis and Characterization of Some Carbazole-Based Imine Polymers. *Euro. Polym. J.* 41, 1079-1089. doi:10.1016/j.eurpolymj.2004.11.019.
- [9] A. G. El-Shekeil, M. A. Khalid, F. A. Al-Yusufy. A Comparative Study of Some Undoped Aromatic Polyazomethines. (2001) *Macromol. Chem. Phys.* 202, 2971-2979. Doi: 10.1002/1521-3935(20011001)202:15<2971::AID-MACP2971>3.0.CO;2-M
- [10] I. Kaya, S. Koyuncu. (2009). Synthesis and characterization of imine-coupled polyphenols containing carbazole units. *J. Appl. Pol. Sci.* 113, 1975-1985.
- [11] S. Koyuncu, I. Kaya, F. B. Koyuncu, E. Ozdemir. (2009). Electrochemical, optical and electrochromic properties of imine polymers containing thiophene and carbazole units. *Synt. Met.* 159, 1034-1042.
- [12] A. Iwan, Z. Mazurak, D. Sek. (2007). Optical properties of polyimines: UV–vis and photoluminescence study of undoped and doped polymers in aprotic and protic solvents. *Pol. Eng. Sci.* 47, 1179-1186. Doi: 10.1002/pen.20791
- [13] W.Y. Chen, Y. Z. Wang, S. W. Kuo, C. F. Huang, P. H. Tung, F. C. Chang. (2004). Thermal and dielectric properties and curing kinetics of nanomaterials formed from poss-epoxy and meta-phenylenediamine. *Polymer*, 45, 6897-6908.
- [14] K. Hemvichian, A. Laobuthee, S. Chirachanchai, H. Ishida. (2002). Thermal decomposition processes in polybenzoxazine model dimers investigated by TGA-FTIR and GC-MS. *Pol. Deg. Stab.* 76, 1-15.

- [15] G. Z. Yang, W. Z. Wang, M. Wang, T. Liu. (2007). Side-chain effect on the structural evolution and properties of poly(9,9-dihexylfluorene-alt-2,5-dialkoxybenzene) copolymers. *J. Phys. Chem. B.* 111, 7747-7755.
- [16] C. Wang, S. Shieh, E. LeGoff, M. G. Kanatzidis. (1996). Synthesis and characterization of a new conjugated aromatic poly(azomethine) derivative based on the 3',4'-dibutyl- α -terthiophene building block. *Macromol.* 29, 3147-3156.
- [17] F. Carré, S. G. Dutremez, C. Guérin, B. J. L. Henner, A. Jolivet, V. Tomberli. (1999). Inclusion Properties of 1,4-(Triorganostannyl and -silyl)buta-1,3-diynes: Thermal, Structural, and NMR Spectroscopic Aspects. *Organomet.* 18, 770-781. Doi:10.1021/om9804430.
- [18] B. Guo, A. Finne-Wistrand, A. C. Albertsson. (2010). Molecular architecture of electroactive and biodegradable copolymers composed of polylactide and carboxyl-capped aniline trimer. *Biomacromol.* 11, 855-863. doi:10.1021/bm9011248.
- [19] Y. Guo, A. Mylonakis, Z. Zhang, P. I. Lekes, K. Levon, S. Li, Q. Feng, Y. Wei. (2007). Oligoaniline-Contained Electroactive Silsesquioxane Precursor for Synthesizing Novel Siliceous Materials. *Macromol.* 40, 2721-2729.
- [20] S. Banerjee, c. Saxena, P. K. Gutch, D. C. Gupta. (1995). Poly-Schiff bases II. Synthesis and characterization of polyetherketoimines. *Eur. Polym. J.* 32, 661-664. doi.org/10.1016/0014-3057(95)00178-6