



**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO**

---

INSTITUTO DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA  
ÁREA ACADÉMICA DE CIENCIAS DE LA TIERRA Y MATERIALES  
MAESTRÍA EN CIENCIAS DE LOS MATERIALES

**“SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NUEVOS  
SEMICONDUCTORES ORGÁNICOS OBTENIDOS POR LA  
RUTA DE MECANOSÍNTESIS PARA APLICACIONES EN  
OPTOELECTRÓNICA”**

**TESIS**

**QUE PARA OBTENER EL GRADO DE  
MAESTRO EN CIENCIAS DE LOS MATERIALES  
PRESENTA:**

**I.E. FRANCISCO GERMÁN MEJÍA HERNÁNDEZ**

**DIRECTORES DE TESIS:**

DRA. ROSA ÁNGELES VÁZQUEZ GARCÍA (AACTyM)

DR. ARMANDO IRVIN MARTÍNEZ PÉREZ (UPP)



Mineral de la Reforma, Hgo., a 14 de diciembre de 2017.

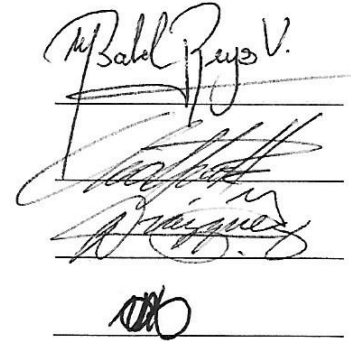
Número de control: ICBI-D/1583/2017  
 Asunto: Impresión de tesis

M. en C. Julio César Leines Medécigo  
 Director de Administración Escolar

Por este conducto le comunico que el jurado asignado al pasante, de la Maestría en Ciencias de los Materiales, **Francisco Germán Mejía Hernández**, con número de cuenta **349488**, quien presenta el trabajo de tesis titulado **“Síntesis y caracterización de nuevos semiconductores orgánicos obtenidos por la ruta de mecanosíntesis para aplicaciones en optoelectrónica.”**, después de revisar el trabajo en reunión de sinodales, ha decidido autorizar la impresión del mismo una vez realizadas las correcciones que fueron acordadas.

A continuación, se anotan las firmas de conformidad de los integrantes del jurado.

PRESIDENTE: Dra. María Isabel Reyes Valderrama  
 SECRETARIO: Dr. Armando Irvin Martínez Pérez  
 VOCAL: Dra. Rosa Angeles Vázquez García  
 SUPLENTE: Dr. Ventura Rodríguez Lugo



Sin otro particular, reitero a usted la seguridad de mi atenta consideración.

**ATENTAMENTE**  
**“Amor, Orden y Progreso”**

  
 Dr. Oscar Rodolfo Suárez Castillo  
 Director del ICBI




Ciudad del Conocimiento  
 Carretera Pachuca - Tulancingo km. 4.5  
 Colonia Carboneras  
 Mineral de la Reforma, Hidalgo, México, C.P. 42184  
 Tel. +52 771 7172000 exts 2231, Fax 2109  
 direccion\_icbi@uaeh.edu.mx

www.uaeh.edu.mx

## DEDICATORIA

A mis padres por acompañarme en todo momento, a mis hermanos y familiares por creer en mí.

A mi esposa y mis hijos por ser la motivación más grande de crecer día a día.

*“La vida es como montar en bicicleta.*

*Para mantener el equilibrio*

*hay que seguir pedaleando.”*

[Albert Einstein](#) (1879-1955)

*Científico alemán nacionalizado estadounidense.*

## AGRADECIMIENTOS

Deseo expresar mi máximo agradecimiento a todas las personas que han hecho posible la realización de este trabajo.

Quiero agradecer a la doctora Rosa por darme la oportunidad de llevar a cabo este proyecto, por el tiempo empleado y por la ayuda recibida desde el inicio hasta el final.

Agradezco al doctor Armando Irvin por su tiempo y dedicación. A la doctora Karina por sus explicaciones y conocimientos. A la doctora Isabel y al doctor Ventura por seguirme y aconsejarme. Gracias a todos mis compañeros de generación y de laboratorio por su apoyo y contribuciones. Y gracias a todos mis profesores por su excelente compromiso para formar mi desarrollo académico.

También agradezco a los laboratorios en la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, en la Universidad Politécnica de Pachuca, en el Centro de Investigaciones en Óptica y en la Universidad Nacional Autónoma de México por su valioso apoyo. Gracias al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología CONACyT por la beca otorgada para manutención.

Para poder finalizar este proyecto fue necesaria también la ayuda incondicional de familiares y amigos, por lo que les agradezco mucho su comprensión y apoyo.

Gracias.

Este trabajo fue realizado en las instalaciones de la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, en el Laboratorio de polímeros del Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales bajo la asesoría de la Dra. Rosa Ángeles Vázquez García, en las instalaciones del Área Académica de Computación y Electrónica bajo la asesoría de la Dra. Karina Alemán Ayala y en las instalaciones del Área de Ingeniería Mecánica Automotriz de la Universidad Politécnica de Pachuca bajo la asesoría del Dr. Armando Irvin Martínez Pérez.

## RESUMEN

---

El desarrollo de semiconductores orgánicos se presenta como una alternativa a la tecnología basada en el silicio, 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 el presente trabajo se reporta la síntesis de dos heptámeros conjugados de tipo imina denominados **OIC1-I** y **OIC2-I**, obtenidos por la condensación de los pentámeros diaminos **OIC1** (p-fenilendiamina y 2, 5-bisociloxitereftaldehído), **OIC2** (2,7 diaminofluoreno y 2,5-bisociloxitereftaldehído) y del indol-3-carboxaldehído. Los heptámeros se obtuvieron en un periodo de 90 minutos usando la técnica de mecano-síntesis empleando un molino SPEX de alta energía. Los heptámeros obtenidos fueron caracterizados estructuralmente mediante técnicas espectroscópicas de Resonancia Magnética Nuclear **<sup>1</sup>H-RMN** e Infrarrojo **FT-IR**, la caracterización térmica se realizó mediante Análisis Termogravimétrico **TGA**, la temperatura de degradación encontrada fue 192.7 °C y 146.2 °C respectivamente. La evaluación de las propiedades ópticas de los compuestos se realizó mediante espectroscopia **UV vis**, los espectros muestran bandas anchas de absorción con dos picos máximos a 433 nm y 363 nm, el cálculo del **band gap óptico** es de 2.4 eV y 2.3 eV respectivamente, los valores obtenidos sitúan a estos compuestos dentro del rango de los semiconductores orgánicos.

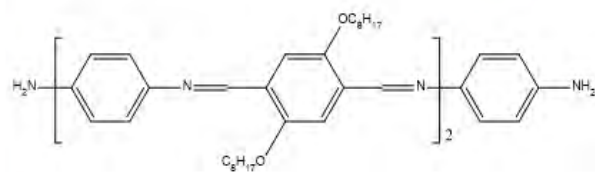
## LISTA DE ACRÓNIMOS Y SIMBOLOGÍA

$\alpha$	Coefficiente de absorción
$\epsilon$	Coefficiente de extinción molar
$^{\circ}\text{C}$	Grados centígrados
<b>BHJ</b>	Hererounión de volumen (Bulk Heterojunction)
<b>C60</b>	Fullereno
<b>D/A</b>	Interfaz entre el donador de electrones (D) y el aceptor de electrones (A)
<b>D-A-D</b>	Arquitectura electrónica Donador-Aceptor-Donador
<b>D-<math>\pi</math>-A-<math>\pi</math>-D</b>	Donador-puente $\pi$ -Aceptor-puente $\pi$ -Donador
<b>E</b>	Campo eléctrico
<b><math>E_a</math></b>	Afinidad electrónica
<b><math>E_c</math></b>	Energía de correlación
<b><math>E_g^{\text{opt}}</math></b>	Brecha energética óptica entre la banda de conducción (LUMO) y la banda de valencia (HOMO)
<b>EL</b>	Emisión fluorescente o fosforescente
<b><math>E_{ne}</math></b>	Energía de atracción entre núcleos y electrones
<b>EQE</b>	Eficiencia cuántica externa
<b><math>E_{red}</math></b>	Energía de reducción
<b><math>E_s</math></b>	Funcional de Staler
<b>eV</b>	electrovolts
<b>FF</b>	Factor de llenado (Fill Factor)
<b>FHJ</b>	Arquitectura de celda solar de heterounión por bicapa
<b>FT-IR</b>	Espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier
<b>Ga</b>	Galio
<b>h</b>	Constante de Planck
<b>HOMO</b>	Orbital molecular de mayor energía ocupado (Highest Occupied Molecular Orbital)
<b>LUMO</b>	Orbital molecular de menor energía desocupado (Lower Unoccupied Molecular Orbital)
<b><math>I_0</math></b>	Número de fotones por segundo que inciden en la superficie unitaria de la celda
<b><math>I_{sc}</math></b>	Corriente de corto circuito
<b>ITO</b>	Óxido de indio estaño
<b>I-V</b>	Corriente-Voltaje
<b><math>J_d</math></b>	Densidad de corriente oscura
<b><math>J_{di}</math></b>	Densidad de corriente que fluye a través del diodo

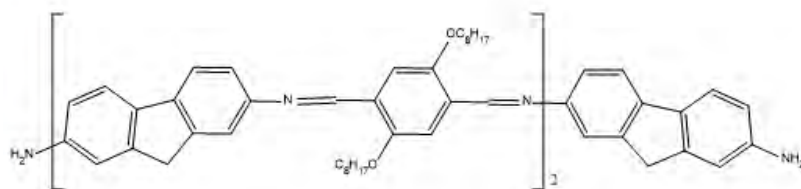
<b>J<sub>o</sub></b>	Densidad de corriente oscura saturada inversa
<b>J<sub>obs</sub></b>	Densidad de corriente observada
<b>J<sub>ph</sub></b>	Densidad de fotocorriente
<b>J<sub>sc</sub></b>	Densidad de corriente de corto circuito
<b>J<sub>sh</sub></b>	Densidad de corriente que fluye a través de la resistencia en paralelo
<b>λ<sub>Abs max</sub></b>	Longitud de onda de máxima absorción
<b>λ<sub>Emi max</sub></b>	Longitud de onda de máxima emisión
<b>μ</b>	Movilidad del portador de carga
<b>MALDI-TOF</b>	Desorción/Ionización mediante Láser Asistida por Matriz-acoplada a un analizador TOF (Tiempo de Vuelo)
<b>η</b>	Coefficiente de fotogeneración de los portadores de carga
<b>OFETs</b>	Transistores de efecto de campo orgánicos
<b>OLEDs</b>	Diodos emisores de luz orgánicos
<b>OPV</b>	Celda fotovoltaica orgánica
<b>PCE</b>	Eficiencia de conversión fotovoltaica
<b>PEDOT:PSS</b>	Poli(3,4-etilendioxitiofen): poli(estirensulfonato)
<b>P<sub>in</sub></b>	Potencia incidente
<b>P<sub>max</sub></b>	Potencia máxima
<b>PPV</b>	Polifenilenvinilideno (Poly phenylenvinylidene)
<b>ρ</b>	Densidad electrónica
<b>RMN 1H</b>	Resonancia Magnética Nuclear de protón
<b>rpm</b>	Revoluciones por minuto
<b>R<sub>s</sub></b>	Resistencia en serie
<b>R<sub>sh</sub></b>	Resistencia en paralelo
<b>Si</b>	Silicio
<b>τ</b>	Vida útil del portador
<b>TGA</b>	Análisis termogravimétrico
<b>TTFs</b>	Transistores de película delgada
<b>UV-Vis</b>	Ultravioleta- visible
<b>V<sub>oc</sub></b>	Voltaje de circuito abierto
<b>Δ<sub>LUMO</sub></b>	Diferencia entre valores de niveles LUMO de material donador y aceptor

## COMPUESTOS SINTETIZADOS

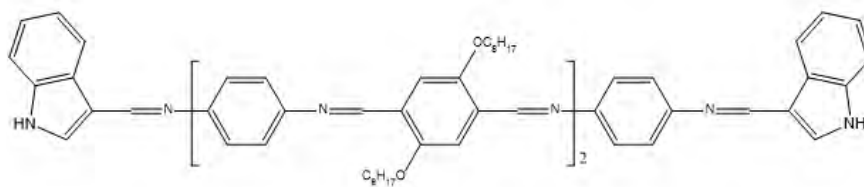
### Segmentos donadores



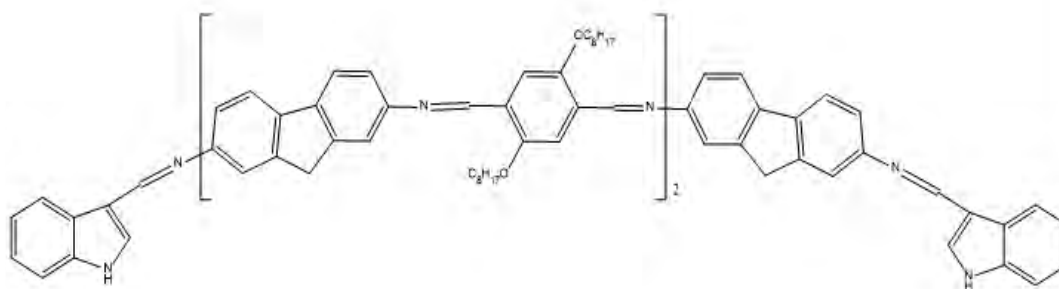
OIC1



OIC2



OIC1-I



OIC2-I



## CONTENIDO

DEDICATORIA .....	i
AGRADECIMIENTOS .....	ii
RESUMEN .....	iii
LISTA DE ACRÓNIMOS Y SIMBOLOGÍA .....	iv
COMPUESTOS SINTETIZADOS .....	vi
Segmentos donadores .....	vi
TABLA DE FIGURAS .....	ix
INTRODUCCIÓN .....	1
JUSTIFICACIÓN Y OBJETIVOS .....	2
Justificación .....	2
Objetivos .....	3
Objetivo general .....	3
Objetivos particulares .....	3
CAPITULO 1: MARCO TEÓRICO .....	4
Polímeros .....	4
Polímeros conductores .....	4
Semiconductores orgánicos .....	4
Compuestos conjugados de bajo peso molecular .....	5
Polímeros conjugados .....	5
Principios de funcionamiento de los dispositivos optoelectrónicos .....	6
Celdas Fotovoltaicas orgánicas OPVs .....	7
OLEDs .....	10
Materiales moleculares para dispositivos (opto)electrónicos orgánicos .....	12
Mecanosíntesis .....	13
Mecanosíntesis orgánica .....	13
CAPITULO 2: ANTECEDENTES .....	15
Antecedentes .....	15
Características de los compuestos conjugados .....	15
Propiedades de los compuestos conjugados .....	17
Aplicaciones de los polímeros conjugados .....	21
Síntesis y caracterización de los compuestos conjugados .....	24
Reactivos y disolventes (tabla 3.1) .....	24
Instrumentos y métodos de caracterización .....	26
Caracterización química .....	26
Caracterización óptica en solución .....	26
Determinación de la brecha energética óptica (Band gap óptico) .....	26
Caracterización térmica .....	27
Ruta de síntesis de oligómeros conjugados de tipo imina por mecano-síntesis .....	27
Metodología de síntesis .....	29
Cantidades adicionadas de los reactivos (Tabla 3.2) .....	29
Mecanosíntesis de OIC1-I y OIC2-I .....	29
Elaboración de películas de referencia .....	30
Tratamiento superficial de sustratos de vidrio e ITO .....	30
Depósito por la técnica de centrifugado .....	30
Proceso de obtención y caracterización de películas delgadas .....	31
CAPITULO 4: DISCUSIÓN DE RESULTADOS .....	33
ESPECTROSCOPÍA FT-IR .....	33
OIC1-I .....	33
OIC2-I .....	34
ESPECTROSCOPÍA RMN <sup>1</sup> H .....	34

OIC1-I .....	34
OIC2-I .....	35
ESPECTROSCOPIA UV-Vis y Fluorescencia .....	37
OIC1-I .....	37
OIC2-I .....	37
ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO .....	38
OIC1-I .....	38
OIC2-I .....	39
CAPITULO 5: CONCLUSIONES Y TRABAJO FUTURO .....	41
Conclusiones .....	41
Trabajo futuro .....	42
REFERENCIAS .....	43

## TABLA DE FIGURAS

Figura 1 Ejemplos representativos de materiales moleculares cristalinos. ....	5
Figura 2 Generación de fotocorriente en OPVs.....	8
Figura 3 Circuito equivalente de dispositivos OPV. ....	8
Figura 4 Generación de EL en OLEDs (HTL, capa de transporte de huecos, EL, capa de emisión y ETL, capa de transporte de electrones). ....	11
Figura 5 Estructuras de los principales polímeros conjugados. ....	16
Figura 6 Mecanosíntesis de $\alpha$ -aminonitrilos .....	17
Figura 7 Molécula de benceno con su estructura en forma de anillo. ....	18
Figura 8 Algunos compuestos orgánicos; 1: naftaleno, 2: antraceno, 3: tetraceno, 4: pentaceno. ....	18
Figura 9 Compuestos orgánicos: (a) tiofeno, (b) piridina, (c) poli (p-fenilo), (d) poli (p-fenilvinilo), (e) Alq3 (tris- (8-hidroxiquinolato) -aluminio) y (f) una vista tridimensional de la molécula Alq3. ....	19
Figura 10 Bloques de construcción de moléculas orgánicas, 'R' = grupo alquilo, es decir CH3 (metil-), CH3CH2 (buthyl-), ....	19
Figura 11 Mecanismo de reacción de la formación del grupo imina. ....	21
Figura 12 Estructuras generales de: a) Celda orgánica solar, b) Oled, c) Ventana inteligente y d) OFET. ....	22
Figura 13 Compuesto OIC1 y OIC2. ....	25
Figura 14 Compuestos OIC1-I y OIC2-I. ....	25
Figura 15 Ejemplo para el cálculo del band gap óptico a partir de un espectro de absorbancia. ....	27
Figura 16 Mecanosíntesis de oligómeros conjugados de tipo imina (tiempo de reacción 90 minutos para cada caso).....	28
Figura 17 Fotografías de la elaboración de películas por la técnica de spin-coating. ....	31
Figura 18 Diagrama a bloques de la metodología. ....	32
Figura 19 Espectro FTIR de OIC1-I.....	33
Figura 20 Espectro FTIR de OIC2-I.....	34
Figura 21 Molécula y espectro de RMN del compuesto OIC1-I. ....	35
Figura 22 Molécula y espectro de RMN del compuesto OIC2-I. ....	37
Figura 23 Espectro de absorbancia y emisión de OIC1-I. ....	37
Figura 24 Espectro de absorbancia y emisión de OIC2-I. ....	38
Figura 25 Termograma de OIC1-I .....	39
Figura 26 Termograma de OIC2-I .....	40

## **INTRODUCCIÓN**

Actualmente existe interés en la investigación en semiconductores orgánicos para aplicaciones optoelectrónicas, como en celdas solares, diodos emisores de luz orgánicos, transistores de película delgada (TTFs), ventanas inteligentes, etc. en este proyecto se llevó a cabo la síntesis de estos compuestos orgánicos conjugados a través de la deformación mecánica conocida como mecanosíntesis, empleando un molino de alta energía. La mecanosíntesis o mecanoquímica es una alternativa que ha sido poco utilizada en síntesis orgánica, en consecuencia, se conoce poco acerca de las reacciones químicas que tienen lugar durante la molienda mecánica de sólidos orgánicos. Igualmente, se realizó el estudio de las propiedades químicas, ópticas, eléctricas y estructurales de los sistemas conjugados obtenidos, para evaluar su potencial aplicación en la fabricación de celdas solares.

La necesidad de desarrollar fuentes de energías renovables de bajo costo estimula la investigación científica por la eficiencia de dispositivos fotovoltaicos. Los elementos orgánicos fotovoltaicos basados en polímeros han introducido la posibilidad de obtener métodos baratos y fáciles de producir energía a partir de la luz. La "Mecanoquímica" puede describirse simplemente como una metodología sintética inducida por efecto de energía mecánica e implica reacciones en estado sólido. Se ha demostrado que la mecanoquímica puede funcionar mejor que la síntesis tradicional basada en soluciones al permitir que los reactivos reaccionen en estado sólido provocando reacciones más rápidas con rendimientos cuantitativos y minimizando el uso de disolventes y la generación de desechos. La clave para tal desarrollo de la mecanomecánica es la constatación de que los procesos mecanoquímicos pueden acelerarse, dirigirse y, muy probablemente, inhibirse por cantidades catalíticas de líquidos y / o aditivos adecuados. En los trabajos realizados anteriormente en el grupo de trabajo de la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, se ha encontrado que la mecanosíntesis ofrece ciertas bondades en comparación con la síntesis convencional, para la síntesis de semiconductores orgánicos al obtener los compuestos en menor tiempo, con buen rendimiento, sin el uso de disolventes y con propiedades optoelectrónicas más eficientes. Abriendo la posibilidad de obtener materiales eficientes, baratos y de fácil síntesis para su aplicación en dispositivos optoelectrónicos.

## **JUSTIFICACIÓN Y OBJETIVOS**

### **Justificación**

La disminución de las reservas fósiles, el efecto de problemas ambientales, así como el cambio climático promueven el desarrollo de tecnología de fuentes alternas que no contaminen, sean renovables y cada vez más eficientes. Con su aprovechamiento se reduce la emisión de dióxido de carbono a la atmósfera y se reduce considerablemente la dependencia sobre los combustibles fósiles. Actualmente las celdas solares inorgánicas han mostrado un gran desarrollo en su tecnología y dominio del mercado, sin embargo se sigue observando un alto costo de producción y en condiciones especializadas generando contaminación durante su fabricación. Las aportaciones en la investigación de frontera en materiales orgánicos para la fabricación de celdas solares orgánicas es un tema de investigación importante a nivel mundial debido a que la tecnología actual aún no presenta una eficiencia en la conversión de energía comparable con las celdas inorgánicas y la estabilidad química también representa un reto. El desarrollo y la aplicación de semiconductores orgánicos en dispositivos optoelectrónicos constituyen una opción al silicio, buscando procesos más económicos de fabricación y menos especializados. Aprovechando las ventajas que presentan las películas orgánicas como son su flexibilidad, que sean ligeras, transparentes, etc.

## **Objetivos**

### **Objetivo general**

Obtener compuestos orgánicos conjugados de tipo imina con grupos terminales Indol por la ruta de mecnosíntesis para aplicaciones en dispositivos optoelectrónicos.

### **Objetivos particulares**

- Obtención de compuestos orgánicos conjugados del tipo imina por la ruta de mecnosíntesis.
- Caracterización química por las técnicas espectroscópicas de FT-IR (Infrarrojo con transformada de Fourier), Resonancia Magnética Nuclear de protón y MALDI-TOF.
- Obtener los espectros de absorción y emisión a través de la técnica espectroscópica de UV-Vis y fluorescencia.
- Determinar las temperaturas de degradación a partir del Análisis termogravimétrico.

## **CAPITULO 1: MARCO TEÓRICO**

### **1.1. Polímeros**

Los polímeros son materiales que se han hecho imprescindibles en el mundo moderno en medicina, deporte, automoción, agricultura, construcción y otras muchas actividades. El desarrollo en este campo en los últimos años ha sido espectacular por dos razones. Primero, se comprende cada vez más, cómo está relacionada la estructura de estos materiales con sus propiedades y segundo, cada vez se desarrollan más, nuevos métodos sintéticos para realizar estructuras más complicadas y mejor adaptadas a aplicaciones específicas.

Los polímeros son materiales formados por cadenas de moléculas. Las cadenas moleculares tienen pesos promedio que van de 10000 a más de 1000000 g/mol y que se forman al unir muchos monómeros o unidades mediante un enlace químico para formar moléculas gigantes conocidas como macromoléculas.

La polimerización es un proceso mediante el cual pequeñas moléculas formadas por una unidad (conocida como monómero) o unas pocas unidades (conocidas como oligómeros) se unen químicamente para formar moléculas gigantes. Los monómeros provienen mayoritariamente del petróleo. Un cuatro por ciento de la producción mundial se destina a la síntesis de materiales plásticos.

### **1.2. Polímeros conductores**

Los compuestos poliméricos por lo general presentan baja o nula conductividad por lo que por mucho tiempo han sido considerados buenos aislantes eléctricos. Sin embargo se ha descubierto que en los compuestos orgánicos que contienen en su molécula enlaces conjugados  $\pi$ , pueden moverse los electrones libremente en las llamadas nubes electrónicas y así propiciar la conducción de la electricidad.

Se llama conductividad a la capacidad que presenta un material al paso de una corriente eléctrica. La conductividad eléctrica en un semiconductor orgánico está asegurada por los portadores de carga, de los que conocemos bien dos tipos: los orbitales de enlace ( $\pi$ ) y los orbitales de antienlace ( $\pi^*$ ).

### **1.3. Semiconductores orgánicos**

Los materiales orgánicos para uso en dispositivos optoelectrónicos a menudo se denominan foto y materiales orgánicos electroattractores ya que cuando se usan en dispositivos exhiben fenómenos tales como absorción y emisión de luz, fotogeneración y transporte de portadores de carga o inyección de portadores de carga desde el electrodo. Generalmente, los sistemas orgánicos conjugados se caracterizan por tener la capacidad de absorción y emisión de luz en la región del

espectro desde ultravioleta hasta el infrarrojo cercano, generar el transporte por los portadores de carga y por mostrar excelentes propiedades ópticas no lineales.

Los foto-materiales y los materiales orgánicos electroattractores para usarlos en dispositivos optoelectrónicos tales como OFETs, OPVs y OLEDs son los llamados semiconductores orgánicos.

Estos materiales orgánicos basados en sistemas  $\pi$  incluyen moléculas pequeñas, oligómeros con estructuras bien definidas y polímeros [1].

## 1.4. Compuestos conjugados de bajo peso molecular

Las moléculas orgánicas pequeñas son de naturaleza cristalina. Las clases representativas de materiales moleculares son las ftalocianinas metálicas y libres de metales [2] (Leznoff and Lever, 1992; [3] Hanack *et al.*, 2002; [4] Claessens *et al.*, 2008), porfirinas, diimidias de perileno, por ejemplo, anthra [2'',1'',9'':4,5,6:6'',5'',10'':4',5',6'] diisoquino [2,1-a:2',1'-a']dibenzimidazole-10,21-dione (PTCB1), hidrocarburos aromáticos policondensados como antraceno, pentaceno y fullerenos, ver figura 1.

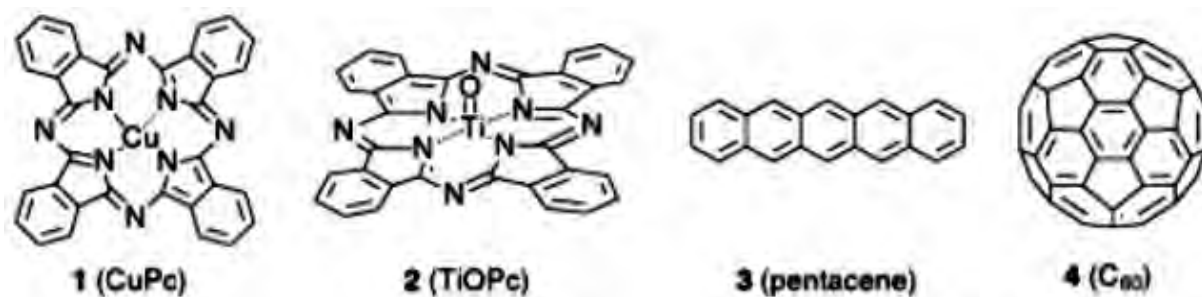


Figura 1. Ejemplos representativos de materiales moleculares cristalinos. Información. (*Handbook of Organic Materials for Optical and (Opto)Electronic Devices, Properties and Applications*, 2013).

Se han realizado extensos estudios básicos de las propiedades eléctricas, ópticas y magnéticas de cristales moleculares [5] (Wright, 1995). El fenómeno de la conducción eléctrica en los materiales orgánicos fue descubierto por la ftalocianina, violantreno [6] (Akamatu e Inokuchi, 1950) y un complejo de transferencia de carga de perileno/bromo [7] (Akamatu y colaboradores, 1954). Además de los materiales moleculares cristalinos, se han creado varios sistemas moleculares amorfos basados en moléculas con enlaces  $\pi$  [8] (Shirota *et al.*, (1989).

## 1.5. Polímeros conjugados

Los polímeros  $\pi$ -conjugados han recibido atención no solo como polímeros eléctricamente conductores sino también como diversos materiales funcionales, por ejemplo, semiconductores para uso en OPVs, OFETs y OLEDs, y materiales ópticos no lineales. Siguiendo los desarrollos de la película de poliacetileno



independiente [9] (Ito, *et al.*, 1974), se descubrió una alta conductividad eléctrica resultante del dopaje por transferencia de carga [10] (Shirakawa *et al.*, 1977, [11] Chiang *et al.*, 1978). Desde la aparición de estos reportes, se han estudiado ampliamente las conductividades eléctricas de varios polímeros  $\pi$ -conjugados resultantes del dopaje por transferencia de carga [12] (Skotheim, 1998). Incluyen poli (p-fenileno) s, poli (p-fenileno vinileno) s, poli (9,9-dialquilfluoreno) s, politiofenos, polipirroles y polianilinas. También se desarrollaron polímeros no conjugados conductores de electricidad que contenían sistemas pendulares de electrones  $\pi$ , que se produjeron mediante dopaje electroquímico [13] (Kanega *et al.*, 1984; [14] Shirota *et al.*, 1984; [15] Shirota *et al.*, 1991).

## 1.6. Principios de funcionamiento de los dispositivos optoelectrónicos

Existen distintas diferencias entre los semiconductores orgánicos y los inorgánicos. Esto es, mientras que los semiconductores inorgánicos forman bandas de energía, es decir, la banda de conducción y la banda de valencia, los semiconductores orgánicos poseen orbitales llenos y vacíos que pueden ser estudiados tomando el modelo de la teoría de bandas de energía. Mientras los semiconductores inorgánicos, los cuales son semiconductores mayormente extrínsecos conteniendo impurezas como dopantes, son eléctricamente conductores, los semiconductores orgánicos usados en dispositivos son mayormente aislantes eléctricos ya que se usan sin dopaje intencional. Los denominados semiconductores orgánicos tipo p y tipo n en OPVs representan moléculas donadoras yceptoras de electrones, respectivamente.

Los procesos de operación implicados en dispositivos optoelectrónicos orgánicos como OPVs y OLEDs deberían, por lo tanto, entenderse en términos del nivel molecular en lugar del modelo de banda de energía que se aplica para los semiconductores inorgánicos. Mientras que la fotoabsorción por semiconductores inorgánicos tiene lugar por la transición de electrones de banda a banda, la fotoabsorción por semiconductores orgánicos genera el estado electrónicamente excitado de una molécula. Los portadores de carga, es decir, huecos y electrones, para semiconductores orgánicos corresponden a los radicales catiónicos y aniónicos de las moléculas.

La fotogeneración de los portadores de carga está involucrada en los fotorreceptores en electrofotografía y OPVs, mientras que la inyección del portador de carga se lleva a cabo en OFETs y OLEDs. El transporte de carga está involucrado como un proceso común a los fotorreceptores, OPV, OFET y OLED. Los procesos de operación involucrados en OPV y OLED son opuestos entre sí.

El transporte de cargas en materiales orgánicos ha sido estudiado ampliamente [16] (Strohriegl and Grazulevicius, 2002; [17] Coropceanu *et al.*, 2007; [18] Shirota and Kageyama, 2007; [19] Walzer *et al.*, 2007).

### **1.6.1. Celdas Fotovoltaicas Orgánicas OPVs**

Las celdas fotovoltaicas orgánicas (OPVs), de película delgada han atraído una gran atención como candidatos potenciales para las celdas solares de tercera generación. Una estructura típica de una celda solar orgánica se basa en una heterounión-pn planar que consiste en las dos capas delgadas de un semiconductor orgánico de tipo p (donador de electrones) y un semiconductor orgánico de tipo n (aceptor de electrones) intercalado entre dos electrodos metálicos que idealmente proporcionan contactos óhmicos con las capas orgánicas. En tal dispositivo, la interfaz entre el donador de electrones (D) y el aceptor de electrones (A) desempeña un papel vital en la generación de portadores de carga. Los procesos de generación de fotocorriente implicados en OPVs son los siguientes, ver figura 2:

- (1) Absorción de luz por moléculas para formar excitones, es decir, estados de moléculas electrónicamente excitados.
- (2) Difusión del excitón a la interfaz D/A.
- (3) Disociación de excitones en portadores libres, que consiste en los dos procesos, es decir, transferencia de electrones de D a A en el estado electrónicamente excitado de D o A para generar pares gemelos de electrón-hueco en la interfaz D / A y luego la separación de carga y los electrones en competencia con la recombinación de los pares de huecos y electrones.
- (4) El transporte de carga en las capas orgánicas, es decir, el transporte del hueco a través de la capa donante y el transporte de electrones a través de la capa aceptora.
- (5) Colección de huecos y electrones en el ánodo y el cátodo.

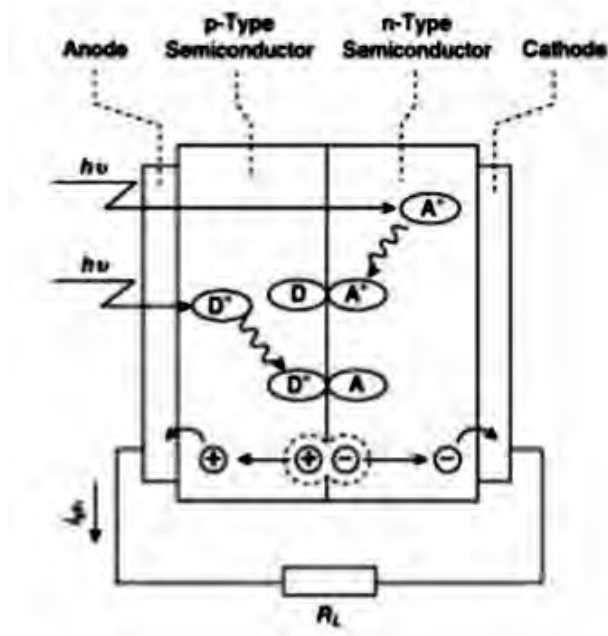


Figura 2. Generación de fotocorriente en OPVs. Información (Handbook of Organic Materials for Optical and (Opto)Electronic Devices, Properties and Applications, 2013).

El circuito equivalente de OPV se muestra en la figura 3. Como se muestra en la ecuación 1.1, la densidad de corriente observada ( $J_{obs}$ ) que fluye a través del circuito externo es la diferencia entre la densidad de la fotocorriente  $J_{ph}$  y la densidad de corriente oscura  $J_d (= J_{di} + J_{sh}$ , aquí,  $J_{di}$  y  $J_{sh}$  representan las densidades de corriente que fluyen a través del diodo y de la resistencia en paralelo, respectivamente) y está dada por la ecuación 1.2, donde  $J_0$  es la densidad de corriente oscura saturada inversa,  $R_s$  y  $R_{sh}$  representan la resistencia en serie y en paralelo respectivamente,  $e$  es la carga eléctrica elemental,  $V$  es el voltaje de la celda,  $n$  es el factor ideal del diodo,  $k$  es la constante de Boltzmann y  $T$  es la temperatura absoluta.

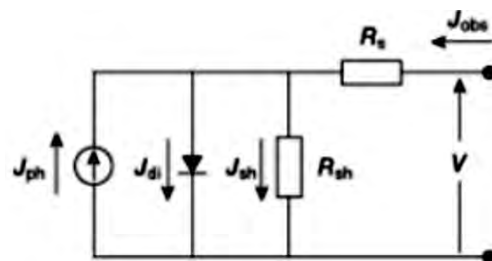


Figura 3. Circuito equivalente de dispositivos OPV.

$$J_{obs} = J_{di} + J_{sh} - J_{ph} \quad \text{Ec. 1.1}$$

$$J_{obs} = J_o \left\{ \exp \left[ \frac{e(V - J_{obs}R_s)}{nkT} \right] - 1 \right\} + \frac{V - J_{obs}R_s}{R_{sh}} - J_{ph} \quad \text{Ec. 1.2}$$

El PCE para la energía solar incidente ( $P_{in}$ ) se define como la ecuación 1.3, donde  $V_{oc}$ ,  $J_{sc}$  y FF representan el voltaje de circuito abierto, la densidad de corriente de corto circuito y el factor de llenado respectivamente.  $V_{oc}$  es el voltaje obtenido de sustituir  $J_{obs}=0$  en la ecuación 1.2. Igualmente,  $J_{sc}$  es la  $J_{obs}$  que se obtiene al sustituir  $V=0$  en la ecuación 1.2. FF está definido como  $(V \times J)_{max} / (V_{oc} \times J_{sc})$ . Para alcanzar una PCE alta, es necesario obtener valores altos de  $V_{oc}$ ,  $J_{sc}$  y FF.

$$PCE = \frac{V_{oc} \times J_{sc} \times FF}{P_{in}} \quad \text{Ec. 1.3}$$

Se ha entendido generalmente que  $V_{oc}$  corresponde a la diferencia de energía entre el orbital molecular ocupado más alto (HOMO) de D y el orbital molecular ocupado más bajo (LUMO) de A. Para obtener un  $V_{oc}$  alto, la combinación de D y A con una gran diferencia en el nivel HOMO de D y el nivel LUMO de A se debe seleccionar con la condición de que la transferencia de electrones fotoinducida de D a A sea energéticamente favorable. Para obtener una alta  $J_{sc}$ , se requiere reducir la resistencia en serie ( $R_s$ ) de los materiales y aumentar la densidad de fotocorriente ( $J_{ph}$ ). Se obtiene una  $J_{ph}$  alta cuando los materiales cumplen con los siguientes requisitos: absorción efectiva de la luz solar desde la región de longitud de onda visible a infrarrojo cercano, gran longitud de difusión del excitón durante su vida útil y disociación efectiva del excitón en portadores de carga libre. La probabilidad de separación de carga del par de iones en iones libres se ha entendido en términos de la teoría de Onsager. Estudios recientes han señalado que las movilidades del transportador de carga de las moléculas D y A afectan la probabilidad de separación de carga. Es decir, un modelo de Monte Carlo de separación y recombinación de portadores de carga predice que un aumento en la movilidad del portador de D y A facilita el proceso de separación de carga, lo que da como resultado un aumento en  $J_{ph}$ . La ecuación que describe  $J_{ph}$  generada a partir de OPVs no está disponible; sin embargo, la ecuación que describe la densidad de fotocorriente en estado estable ( $J_{ph}$ ) para fotoconductores orgánicos ayuda a comprender el  $J_{ph}$  generado a partir de las OPVs. La densidad de fotocorriente en estado estable ( $J_{ph}$ ) para fotoconductores orgánicos se expresa como la ecuación 1.4, donde  $L$  es el grosor de la muestra,  $I_0$  es el número de fotones por segundo que inciden en la superficie unitaria de la celda,  $\alpha$  es el coeficiente de absorción,  $\eta$  es el coeficiente de fotogeneración de los portadores de carga,  $\tau$  es la vida útil del portador,  $\mu$  es la movilidad del portador de carga y  $E$  es el campo eléctrico. Los requisitos para obtener un alto FF son una alta  $J_{obs}$  junto con

su débil dependencia del voltaje y la resistencia en paralelo infinitamente grande ( $R_{sh}$ ).

$$J_{ph} = \frac{1}{L} I_o [1 - \exp(-\alpha L)] \eta \tau e \mu E \quad \text{Ec. 1.4}$$

### 1.6.2. OLEDs

Los OLEDs se han aplicado para varias pantallas planas, teléfonos móviles y televisores debido a sus características; características tales como emisión plana; imagen de alta calidad debido al alto brillo, amplio ángulo de visión y buen contraste resultante de la auto-emisión; portabilidad; idoneidad para la visualización de imágenes en movimiento debido a la respuesta rápida; y capacidad de emisión a todo color. Los OLEDs también se esperan como un candidato prometedor para la próxima generación de iluminación de estado sólido.

La fluorescencia o fosforescencia emitida desde el estado singlete o triplete electrónicamente excitado de una molécula generada por fotoabsorción se denomina fotoluminiscencia. Por otro lado, cuando el estado de singlete o triplete electrónicamente excitado de una molécula se genera mediante la recombinación entre los portadores de carga de electrones y huecos inyectados desde los electrodos mediante la aplicación de un voltaje externo, la emisión fluorescente o fosforescente resultante se denomina EL. Los OLEDs son dispositivos que emiten EL, a saber, fluorescencia o fosforescencia desde el estado de excitación electrónica de una molécula generada por la recombinación de portadores de carga de hueco y de electrones inyectados desde los dos electrodos. Los OLEDs están compuestos de películas delgadas orgánicas de alrededor de 100 nm de espesor intercaladas entre dos electrodos diferentes, habitualmente el ánodo de ITO y el cátodo metálico con pequeñas funciones de trabajo, por ejemplo, Al, aleación de MgAg o Ca. Las estructuras que consisten en múltiples capas de películas delgadas orgánicas, por ejemplo, inyección de huecos, transporte de huecos, emisión, bloqueo de huecos y capas de transporte de electrones, se han empleado para lograr un alto rendimiento.

Proceso de operación del OLED:

- (1) Inyección de los portadores de carga, huecos y electrones, desde el ánodo y el cátodo, respectivamente, mediante la aplicación de voltajes externos;
- (2) Transporte de los huecos y electrones inyectados a través de las capas de transporte de agujeros y transporte de electrones, respectivamente;
- (3) Inyección de huecos y electrones dentro de la capa emisora;
- (4) Recombinación de huecos y electrones en la capa emisora para generar los

estados electrónicamente excitados de emisión de moléculas, y

(5) emisión de fluorescencia o fosforescencia desde el estado singlete o triplete electrónicamente excitado de las moléculas, respectivamente (figura 4).

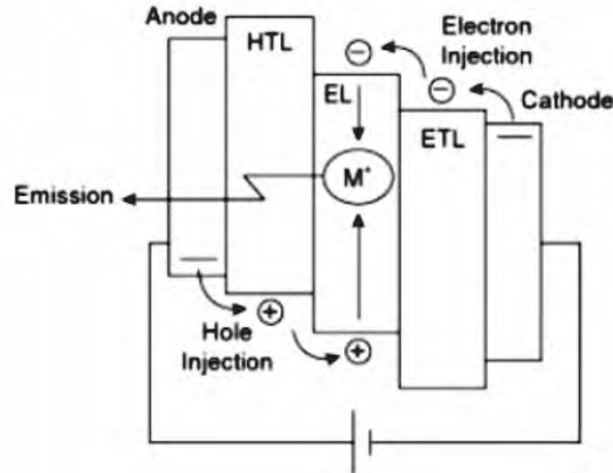


Figura 4. Generación de EL en OLEDs (HTL, capa de transporte de huecos, EL, capa de emisión y ETL, capa de transporte de electrones).

Cabe señalar que existen diferencias claras en los procesos de operación entre los LED que utilizan semiconductores inorgánicos y los OLEDs. En los LEDs, los portadores de carga minoritarios se inyectan en los respectivos semiconductores de tipo p y tipo n, en la unión pn mediante la aplicación de voltajes externos, y la emisión se produce mediante la recombinación de electrones y huecos a través de la transición de banda a banda. En los OLED, por otro lado, los portadores de carga, es decir, huecos y electrones, se inyectan desde los electrodos respectivos mediante la aplicación de voltajes externos, y la emisión tiene lugar desde las moléculas electrónicamente excitadas producidas por la recombinación de huecos y electrones en la capa emisora.

La eficiencia luminosa (eficiencia de potencia) ( $\eta_p$ ) se define como la ecuación 1.5 cuando se asume que el patrón de emisión de luz es lambertiano. Aquí,  $L$  es la luminancia observada en la dirección normal del dispositivo. El EQE para EL viene dado por la ecuación 1.6, donde  $K_m$  es la máxima eficacia luminosa,  $y(\lambda)$  es la función de respuesta espectral fotópica normalizada,  $F(\lambda)$  es el espectro de emisión EL para el dispositivo,  $\lambda$  es la longitud de onda,  $h$  es la constante de Planck, y  $e$  es la carga eléctrica elemental [20] (O'Brien et al., 1997).

$$\eta_p = \frac{\pi L}{JV} \quad \text{Ec. 1.5}$$

$$EQE = \frac{\pi \cdot L \int_0^{\infty} \frac{F(\lambda)}{h \cdot c} d\lambda}{K_m \int_{380}^{780} \frac{F(\lambda) \cdot y(\lambda)}{\lambda} d\lambda} + \frac{J}{e} \quad \text{Ec. 1.6}$$

Hay varios factores que determinan el EQE para EL. Como muestra la ecuación 1.7, son:

- (1) El equilibrio de carga entre los huecos y los electrones expulsados del ánodo y el cátodo ( $\Phi_{re}$ );
- (2) La multiplicidad de giro del estado de las moléculas emisoras electrónicamente excitado, ya sea en estado singlete o triplete, producido por la recombinación de los portadores de carga ( $\Phi_{spin}$ );
- (3) Eficiencia cuántica para la emisión ( $\Phi_{em}$ ); y
- (4) Eficiencia de desacoplamiento ligero ( $\alpha$ ), que se asume que es de aprox. 20%.

$$EQE = \alpha \times \Phi_{re} \times \Phi_{spin} \times \Phi_{em} \quad \text{Ec. 1.7}$$

La probabilidad de la generación del estado singlete excitado electrónicamente de una molécula emisora mediante la recombinación de portadores de carga es del 25%. Por lo tanto, cuando el EL se origina a partir de la fluorescencia, la EQE máxima para EL llega a ser del 5% en ausencia de otras rutas. Por otro lado, la probabilidad de la generación del estado de triplete excitado electrónicamente de una molécula emisora mediante la recombinación del portador de carga es del 75%. En consecuencia, cuando el EL se origina a partir de la fosforescencia, la EQE máxima para EL llega a ser del 15%. En caso de que el cruce entre sistemas del estado de singlete al de triplete se utilice efectivamente, la eficiencia cuántica interna para EL se convierte en 100%, y el EQE para EL alcanza el 20%.

## 1.7. Materiales moleculares para dispositivos optoelectrónicos orgánicos

Tanto los materiales moleculares cristalinos como los amorfos se han usado dependiendo del tipo de dispositivos. En general, los materiales policristalinos pueden evitar la formación fina y uniforme de películas delgadas, causando daños a los dispositivos. Por otro lado, los materiales moleculares amorfos sin límite de grano permiten una formación de películas delgadas amorfas uniformes. Los materiales policristalinos han sido ampliamente estudiados para su uso en OPV y OFET debido a su mayor movilidad de portadores de carga que los materiales amorfos.

El material molecular amorfo es adecuado para procesos de solución y también se ha usado para OPVs de heterounión de bulto procesada en solución. Los materiales moleculares amorfos han encontrado aplicaciones exitosas como materiales para OLEDs.

## **1.8. Mecanosíntesis**

La mecano-síntesis se refiere a las transformaciones químicas inducidas por medios mecánicos, como compresión, cizalladura o fricción. Las reacciones químicas involuntarias acompañan a muchas formas de acción mecánica, como la molienda, el deslizamiento o la deformación plástica, mientras que la aplicación deliberada de energía mecánica, por lo general mediante molienda de bolas de alta energía, proporciona un método para preparar nuevos materiales útiles y mejorar la eficiencia de procesos complejos.

Los principios unificadores, los límites y la metodología de la mecano-síntesis todavía no están completamente establecidos. Una razón esencial para el desarrollo tardío y lento es la amplia variedad de áreas, como la mineralogía, la síntesis inorgánica y orgánica y la tribología, donde las cuestiones mecanoquímicas surgen en contextos muy diferentes.

Una variedad de procesos tiene lugar en la molienda mecánica de sólidos tales como:

- (1) Pulverización de las partículas a un tamaño muy pequeño.
- (2) Generación de grandes superficies nuevas.
- (3) Formación de dislocaciones y defectos puntuales en la estructura cristalina.
- (4) Transformaciones de fase en materiales polimórficos.
- (5) Reacciones químicas: descomposición, intercambio iónico, oxidación-reducción, formación de complejos y aductos, etc.

La realización de estas reacciones se atribuye al calor generado en el proceso de molienda, favorecido por la gran área de contacto entre sólidos.

La mecano-síntesis ha sido ampliamente utilizada en química inorgánica y poco utilizada para síntesis orgánica.

### **1.8.1. Mecanosíntesis orgánica**

Aunque la respuesta de los materiales orgánicos a la activación mecánica en un molino de bolas se ha estudiado desde la década de 1920, la investigación en esta área se intensificó sustancialmente solo recientemente. Las oportunidades más importantes están en la síntesis orgánica, donde las tasas de reacción aumentadas



y la eliminación de solventes son beneficiosas. Además, las reacciones mecanoquímicas muestran una alta selectividad y los productos preferidos a menudo son diferentes de los que dominan en la síntesis convencional basada en soluciones.

Las reacciones químicas que involucran enlaces covalentes C-C o C-X se iniciaron con un molino de bolas más energético. Por ejemplo, Kaupp y colaboradores introdujeron una versión libre de solventes de la reacción de Knoevenagel [21].

Desde los primeros experimentos de M. Carey Lea, se sabe que la mecanomecánica es única, ya que la acción mecánica es capaz de efectuar cambios químicos que son significativamente diferentes de las reacciones termoquímicas familiares. No pueden ser entendidos sobre la base de principios termodinámicos solamente. Por supuesto, gran parte del trabajo mecánico se convierte en calor durante el impacto o deslizamiento y algunas reacciones químicas se producen indirectamente debido al aumento de la temperatura.

Se ha supuesto que cualquier cambio químico es el resultado del calentamiento local. Si bien los efectos térmicos sí juegan un papel importante, mucha evidencia muestra la necesidad de una comprensión más profunda de los fenómenos mecanoquímicos directos.

El uso de métodos mecanoquímicos en síntesis orgánica es relativamente nuevo, pero es un área de investigación muy activa y prometedora. Posibilita el desarrollo de procesos más verdes, más selectivos y nuevos compuestos.

La mecanosíntesis es un campo amplio que es aplicable a sujetos desde la triboemisión hasta la manipulación directa de moléculas individuales, aleaciones mecánicas y síntesis orgánica. Tiene una historia fascinante y promete nuevos resultados interesantes y una variedad de aplicaciones en el futuro.

## **CAPITULO 2: ANTECEDENTES**

### **2.1 Antecedentes**

Con el creciente interés en la energía renovable y el calentamiento global, es importante minimizar el uso de sustancias químicas peligrosas en la investigación académica e industrial, la eliminación de desechos y posiblemente reciclarlos para obtener mejores resultados de una manera más ecológica. Los estudios en el área de mecanoquímica que cubren la química de molienda para la molienda de bolas, la sonicación, etc. son ciertamente de interés para los investigadores que trabajan en el desarrollo de metodologías ecológicas.

En los últimos años se ha incrementado el desarrollo de síntesis de compuestos orgánicos que presentan en su estructura principal conjugación, esto es, por sus propiedades eléctricas como semiconductor (diferencia de energía de la banda prohibida entre 1.5 y 4 eV) que permiten su aplicación en dispositivos optoelectrónicos como lo son en celdas solares, diodos emisores de luz orgánicos, transistores de película delgada (TTFs), ventanas inteligentes, etc., que pueden ser utilizados en distintas áreas de la ingeniería.

#### **2.1.1 Características de los compuestos conjugados**

Un compuesto conjugado es aquel compuesto orgánico donde los átomos están unidos con enlaces covalentes simples y múltiples alternados, produciéndose una región llamada de deslocalización electrónica, donde los electrones no se encuentran asociados a un solo átomo sino a un grupo de átomos por lo que se genera la nube electrónica, es decir el sistema conjugado resulta en una deslocalización general de los electrones de valencia a través de todos los orbitales p alineados paralelamente, lo que incrementa la estabilidad y disminuye la energía global de la molécula; es por este motivo que se han sintetizado en gran número polímeros que presentan la característica de conjugación, los cuales se pueden clasificar de diferentes formas, una de ellas consiste en agruparlos en familias en función de la naturaleza de la unidad monomérica. En la Figura 5 se muestran las principales familias de polímeros conjugados.

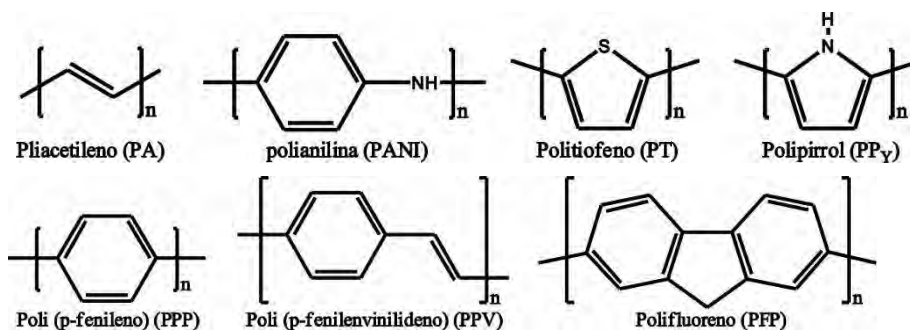


Figura 5. Estructuras de los principales polímeros conjugados.

La síntesis para la obtención de este tipo de compuestos, requiere una inversión considerable de tiempo y dinero. Por este motivo surge la necesidad de optimizar los tiempos de síntesis y sus costos para su obtención. Una de las alternativas que ha sido poco utilizada es por deformación mecánica conocida como mecanosíntesis, que ha sido ampliamente utilizada en química inorgánica, este método de síntesis se refiere al uso de una fuente de energía mecánica que puede ser utilizada en reacciones químicas, es decir, involucra la transformación de la energía mecánica en la energía impulsora para llevar a cabo las reacciones químicas entre reactivos sólidos. El proceso de mecanosíntesis se realiza generalmente en ausencia de disolvente. Este método ha despertado interés debido a que mediante él se pueden obtener tanto fases en equilibrio como fases metaestables, incluyendo soluciones sólidas sobresaturadas, fases amorfas, estructuras nanocristalinas (cristales que miden menos de 100 nm) y compósitos. Los productos nanocristalinos que se obtienen poseen propiedades químicas y físicas distintas de las que se obtienen a través de métodos comunes de síntesis.

La mecanosíntesis emplea equipos que generan alta energía, constituye una técnica experimental escalable y reduce considerablemente el tiempo de reacción. Se ha empleado raramente en la síntesis orgánica, y cuando se hace, el procesamiento mecánico de los compuestos orgánicos requiere un tratamiento adicional (usualmente calentamiento), o se efectúa en la presencia de solventes, debido principalmente al equipo utilizado. En consecuencia, se conoce poco acerca de las reacciones químicas que tienen lugar durante la molienda mecánica de sólidos orgánicos.

Hasta la fecha sólo se ha reportado poca evidencia que confirma transformaciones químicas de compuestos orgánicos sólidos como resultado de la molienda mecánica y con equipos costosos que requieren condiciones especiales para su mantenimiento.

En este proyecto se propuso que la obtención de compuestos orgánicos con sistema conjugado, sea por la ruta de mecanosíntesis a través de un molino de alta energía, en ausencia de disolventes, sin catalizadores y en menor tiempo en comparación con los métodos tradicionales de síntesis. A demás, se realizará el estudio de las variables del proceso de mecanosíntesis en la obtención de

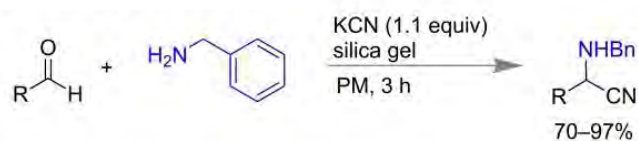
compuestos orgánicos, lo que ha sido estudiado con más profundidad en sistemas inorgánicos pero no en la síntesis de compuestos orgánicos.

## 2.1.2 Propiedades de los compuestos conjugados

Se ha documentado una colección de ejemplos sobre desarrollos recientes en reacciones de formación de enlaces orgánicos como carbono-carbono (C-C), carbono-nitrógeno (C-N), carbono-oxígeno (C-O), carbono-halógeno (C- X), etc. También se destacan las síntesis mecanoquímicas de anillos heterocíclicos, las reacciones multicomponentes y las moléculas organometálicas, incluidas sus aplicaciones catalíticas.

En una reacción de Strecker multicomponente, las síntesis de  $\alpha$ -aminonitrilos generalmente se realizan por condensación de aldehídos, amoníaco y cianuro de hidrógeno. Los aminonitrilos son sintones importantes para la preparación de heterociclos y aminoácidos que contienen nitrógeno. En 2016, Bolm y colaboradores informaron una síntesis mecanoquímica de  $\alpha$ -aminonitrilos utilizando benzaldehído, bencil amina, KCN y el auxiliar de molienda SiO<sub>2</sub> para aislar el 70-97% de los  $\alpha$ -aminonitrilos como únicos productos. En contraste, en la solución de acetonitrilo se formaron preferiblemente iminas de benzaldehído y aminas. Diferentes aldehídos aromáticos o heteroaromáticos que incluyen tiofeno carboxaldehído, piridina carboxaldehído y ciclohexil carboxaldehído así como diversas aminas como morfolina, aminas alifáticas y sulfonamidas funcionaron suavemente en estas condiciones para obtener el producto deseado en 3 h. También han extendido la metodología para la síntesis de tetrahidroisoquinolina usando o-formil fenetil bromuro con amina y KCN (Figura 6).

### b) Síntesis de $\alpha$ -aminonitrilo



### a) Aplicación en síntesis de tetrahidroisoquinoles

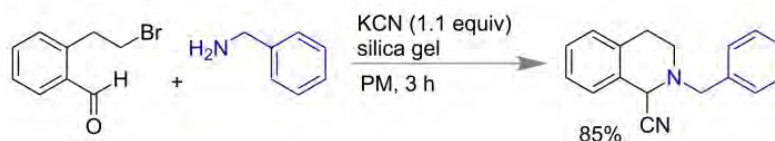


Figura 6. Mecanosíntesis de  $\alpha$ -aminonitrilos; Hernández JG, Turberg M, Schiffers I, Bolm C. Chemistry. 2016 Oct 4; 22(41):14513-7.

## Semiconductores orgánicos

Los semiconductores orgánicos se basan en compuestos de carbono. La diferencia estructural principal de los semiconductores inorgánicos es el enlace basado en la hibridación  $sp^2$  como se presenta en el benceno (y el grafito). El diamante, aunque consiste en 100% de carbono, no se considera un semiconductor orgánico. Observamos que el carbono puede formar otras estructuras interesantes basadas en enlaces  $sp^2$ , tales como nanotubos de carbono, láminas de grafeno (de una o más capas) enrolladas para formar cilindros, o fullerenos; moléculas parecidas a las de una pelota de fútbol como C60.

## Materiales (moléculas pequeñas)

El prototipo de molécula orgánica es la molécula de benceno con su estructura en forma de anillo (Figura 7).

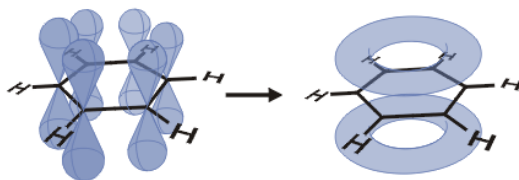


Figura 7. Molécula de benceno con su estructura en forma de anillo.

Existe un gran número de moléculas orgánicas semiconductoras que difieren en el número de anillos de benceno (figura 8), la sustitución de átomos de carbono por nitrógeno o azufre (Figura 9a, 9b), la polimerización (figura 9c) o la sustitución de átomos de hidrógeno por grupos laterales (figura 9d). Como el PPV es insoluble, típicamente se usan derivados tales como MEH-PPV que son solubles en disolventes orgánicos. En comparación con el benceno, la sustitución de un átomo de carbono por nitrógeno (piridina) representa el dopaje con un electrón. En la Fig. 10, se muestran los bloques de construcción más importantes de moléculas orgánicas.

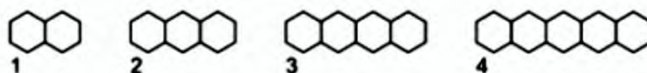


Figura 8. Algunos compuestos orgánicos; 1: naftaleno, 2: antraceno, 3: tetraceno, 4: pentaceno.

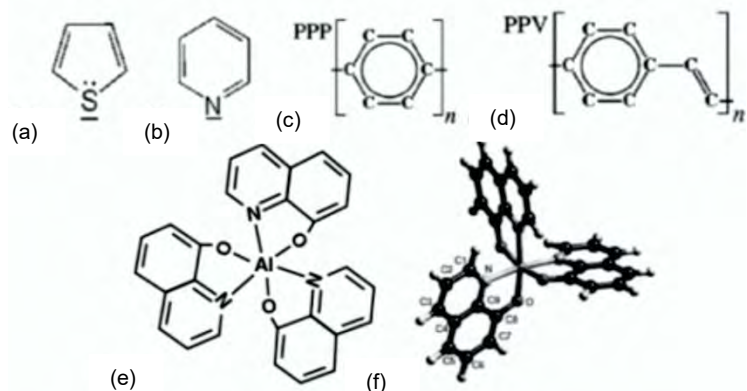


Figura 9. Compuestos orgánicos: (a) tiofeno, (b) piridina, (c) poli (p-fenilo), (d) poli (p-fenilvinilo), (e) Alq3 (tris-(8-hidroxiquinolato) -aluminio) y (f) una vista tridimensional de la molécula Alq3. *The Physics of Semiconductors: An Introduction Including Nanophysics and Applications*, by Marius Grundmann.

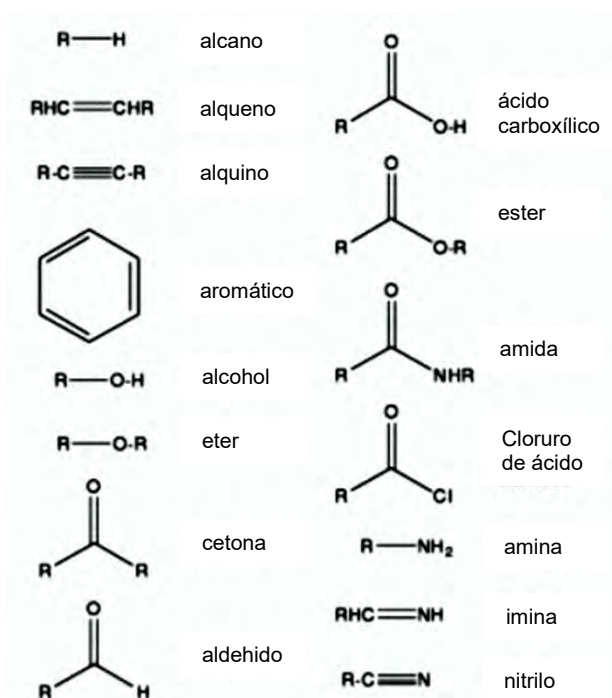


Figura 10. Bloques de construcción de moléculas orgánicas, 'R' = grupo alquilo, es decir  $CH_3$  (metil-),  $CH_3CH_2$  (butyl-), ...

Los compuestos de tipo imina presentan propiedades importantes como la facilidad de formación de fibras y películas, además poseen notable estabilidad térmica [29], alta resistencia mecánica [30] y alto módulo elástico [31], también son importantes por ser candidatos a materiales electrónicos con propiedades semiconductoras, propiedades de óptica no lineal [32] y por su habilidad para formar quelatos [33]. Muchos de estos polímeros pueden formar mesofases [34] por variación de la temperatura cuando poseen cadenas alifáticas laterales, sin embargo, la mayoría

de las iminas aromáticas presentan altos puntos de fusión y bajas solubilidades lo que hace que su caracterización y procesamiento se dificulten [35]. Para evitar la baja solubilidad debida a la rigidez de su estructura, hay métodos generales [36] usados para mejorar la solubilidad de las iminas, como son:

- La adición de grupos flexibles a lo largo de la cadena principal de los anillos aromáticos de la cadena.
- Introducir grupos laterales alquilo, en la cadena principal del polímero.
- Introducir estructuras irregulares que modifique los ángulos de enlace.

Al introducir unidades alifáticas flexibles entre anillos aromáticos se interrumpe la conjugación en la cadena principal, lo que genera la disminución de la temperatura de transición vítrea, la modificación de la morfología y de la estructura electrónica de los polímeros [37].

La eficiencia de los compuestos conjugados de tipo imina sintetizados se espera sea buena debido, a que se han reportado excelentes propiedades ópticas, eléctricas [38] y térmicas [39], lo que los hace excelentes candidatos para ser aplicados en celdas solares de energía y sintetizados por la técnica de mecanosíntesis.

Se determinarán y estudiarán las propiedades químicas, ópticas, eléctricas y estructurales de los sistemas conjugados obtenidos, para ser aplicados en celdas solares de energía, en caso de no ser eficientes para este dispositivo, a partir de los estudios realizados pueden ser evaluados en otros dispositivos optoelectrónicos (oleds, TTFs, ventanas inteligentes, etc.) por su propiedad como semiconductor orgánico.

Los resultados que se obtengan serán comparados con los reportados empleando otras metodologías a fin de establecer las ventajas entre ambos métodos de síntesis.

Los compuestos orgánicos conjugados propuestos para ser obtenidos por la técnica de mecanosíntesis son del tipo imina ( $C=N$ ) o bases de Schiff [40], estos son compuestos que han sido los menos estudiados, los cuales presentan conjugación a lo largo de su estructura principal, se sintetizan convencionalmente a través de una reacción de condensación entre una diamina aromática o hidracina y un dialdehído o dicetona aromáticos. El paso elemental para la formación del grupo imina ( $C=N$ ), como se muestra en la Figura 11, es el ataque nucleofílico del grupo amina sobre el carbonilo electrófilo del aldehído o cetona, formándose un hemiaminal (grupo funcional que tiene un grupo hidroxilo y una amina unidos al mismo átomo de carbono), el cual pierde una molécula de agua dando lugar a la formación del grupo imina [41].

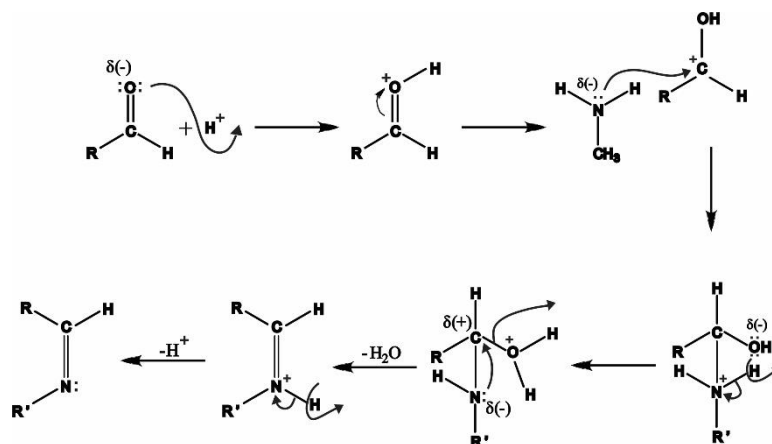


Figura 11. Mecanismo de reacción de la formación del grupo imina.

### 2.1.3 Aplicaciones de los polímeros conjugados

Los principales dispositivos optoelectrónicos que se pueden fabricar a partir de los materiales sintetizados son celdas solares orgánicas de energía, oleds, ventanas inteligentes y transistores orgánicos de efecto de campo (OFET). En forma general una celda solar orgánica de energía (Figura 12a) está constituida de cuatro elementos fundamentales: un semiconductor orgánico en película donde existe una disociación de cargas (electrones y huecos) que actúa como capa activa, un ánodo de un conductor transparente generalmente de óxido de Indio Estaño (ITO), un cátodo metálico (Al, Au, etc.), con diferentes funciones de trabajo ( $\Phi$ ) y un sustrato transparente que actúa como soporte y protección del dispositivo, habitualmente vidrio, aunque puede ser otro material orgánico resistente. La estructura de un oled (Figura 12b) es muy semejante a la de una celda solar orgánica, pero con la diferencia que en la capa activa existe una recombinación de cargas que provoca una liberación de energía en forma de luz visible. Las ventanas inteligentes (Figura 12c) en su estructura más general es semejante a la estructura de una celda solar orgánica y oled, en este caso la capa activa experimenta una oxidación que permite aumentar la absorbancia de luz (se oscurece el material) y una reducción que hace que disminuya la absorbancia (regrese a su tonalidad inicial) de la misma. En el caso de OFET (Figura 12d), cambia la disposición de los elementos que los constituyen para su fabricación, es decir requiere un drenador o surtidor, un electrodo compuerta, un dieléctrico y la película de compuesto orgánico conjugado.



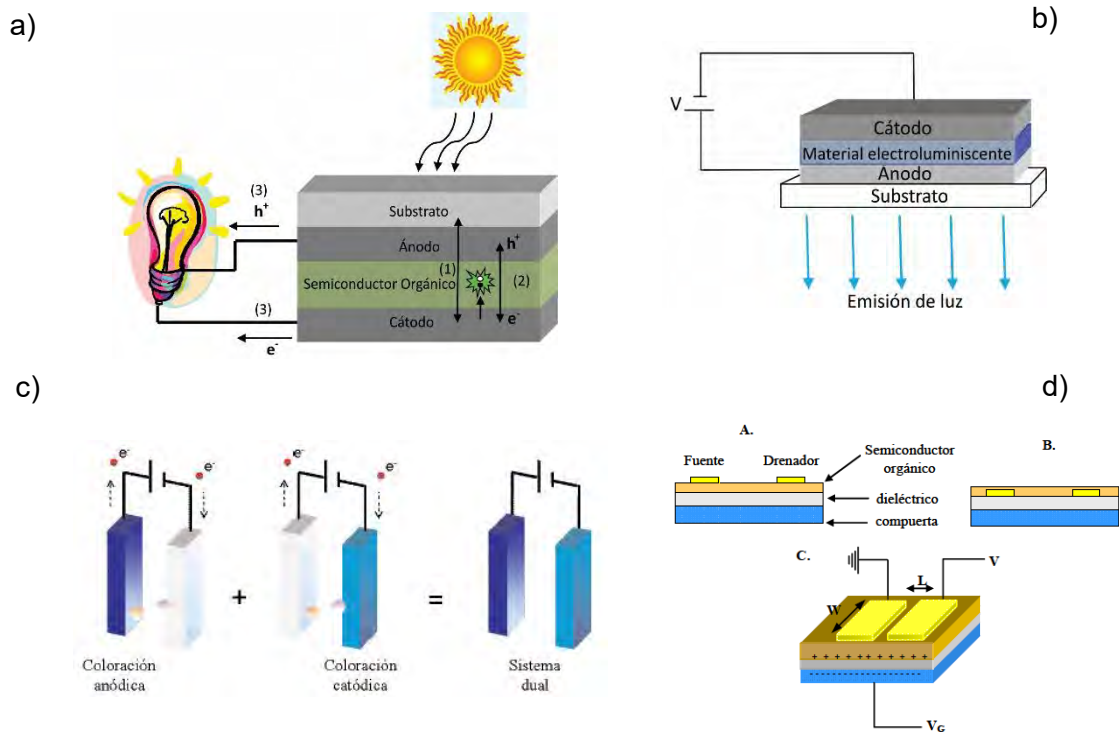


Figura 12. Estructuras generales de: a) Celda orgánica solar, b) Oled, c) Ventana inteligente y d) OFET.

El material orgánico se deposita sobre el substrato de ITO para formar la película por diversas técnicas, por lo que la película debe cumplir con las siguientes condiciones:

- Películas con espesor nanométrico de entre 50 y 150 nm, con una topografía homogénea de baja rugosidad. Películas con espesores menores resultan irregulares en la superficie, favoreciendo cortos circuitos por la presencia de fracturas o huecos en la topografía. Por otro lado, películas más gruesas, benefician fenómenos de re-absorción de luz dentro de la película.
- Estabilidad termomecánica. Es necesario que la película conserve sus propiedades morfológicas después del proceso de evaporación del cátodo.
- Transparente o semitransparente. En todo el interior de la película ocurren recombinaciones de cargas y emisión de fotones, si la película es opaca, los fotones producidos en el interior de la película serán reabsorbidos.
- Libre de defectos cristalinos. La presencia de defectos cristalinos puede reducir la movilidad de cargas, así como favorecer fenómenos de dispersión de luz dentro de la película.
- Orientación molecular adecuada. La movilidad de cargas en polímeros semiconductores se lleva a cabo por el flujo de cargas a lo largo de la cadena y por el salto de electrones entre cadenas. Idealmente, el flujo electrónico debe estar orientado en dirección perpendicular a los electrodos, de tal forma que la

recombinación de huecos y electrones sea más probable.

- Además las barreras energéticas a los electrodos deben ser mínimas y el material emisor debe presentar altos rendimientos cuánticos intrínsecos.

## CAPITULO 3: METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

### 3.1. Reactivos y disolventes (Tabla 3.1)

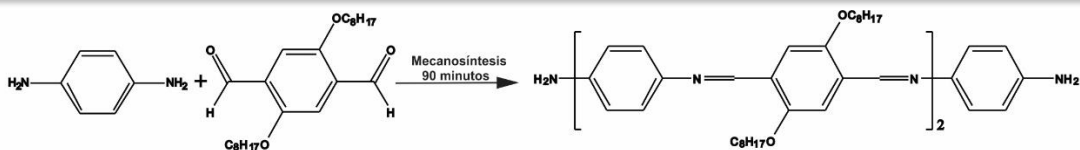
Todos los reactivos para la síntesis fueron grado reactivo y se utilizaron directamente de su empaque.

**Tabla 3.1.** Reactivos y disolventes utilizados.

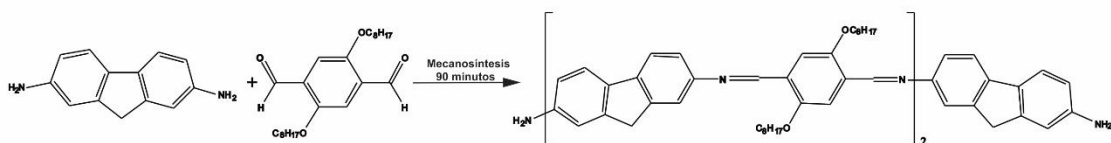
Disolventes y reactivos	Marca
Hexano	Reproquifin
Diclorometano	Reproquifin
2,5-bis(octiloxi)tereftaldehido (98%)	Aldrich
1,4-fenilendiamina (99%)	Aldrich
2,7-diaminofluoreno (97%)	Aldrich
indol-3-carboxaldehído (97%)	Aldrich

### 3.2. Síntesis y caracterización de los compuestos conjugados

En el presente trabajo se llevó a cabo la síntesis de dos heptámeros conjugados de tipo imina denominados **OIC1-I** y **OIC2-I** (figura 14), obtenidos por la condensación de los pentámeros diaminos **OIC1** (p-fenilendiamina y 2, 5-bisocitiloxitereftaldehido), **OIC2** (2,7 diaminofluoreno y 2,5-bisocitiloxitereftaldehido) (figura 13) y del indol-3-carboxaldehído. Todos los compuestos fueron obtenidos por la ruta de mecanosíntesis a través de un molino SPEX de alta energía, en ausencia de disolvente y catalizadores para llevarse a cabo una reacción de condensación durante 90 minutos entre dialdehídos y diaminas.



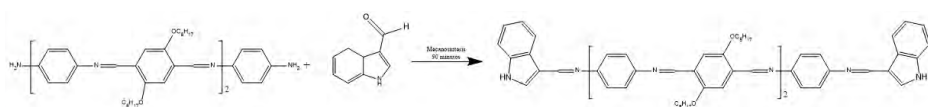
OIC1



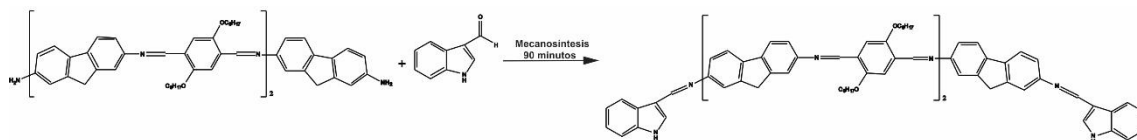
OIC2

Figura 13. Compuesto OIC1 y OIC2.

La síntesis de los compuestos **OIC1** y **OIC2** indican una alta selectividad hacia la formación de pentámeros (figura 13) de los compuestos conjugados obtenidos por la ruta de mecano-síntesis presentando terminaciones de tipo amina, lo que permite funcionalizar estos centros haciéndolos reaccionar con aldehídos vía mecano-síntesis o ruta convencional controlando la longitud de la cadena principal (Figura 13). Martínez et al. *Molecules* 2015, 20(4), 5440-5455.



OIC1-I



OIC2-I

Figura 14. Compuestos OIC1-I y OIC2-I.

Estos compuestos se caracterizaron químicamente por espectroscopia de  $^1\text{H}$ -RMN, FT-IR, MALDI-TOF. La caracterización óptica se llevó a cabo por espectroscopia UV-Vis y Fluorescencia en solución, así como la caracterización de sus propiedades térmicas por TGA para determinar su temperatura de degradación, respectivamente.

### 3.3. Instrumentos y métodos de caracterización

#### 3.3.1. Caracterización química.

Para la caracterización química de los oligómeros de tipo imina sintetizados **OIC1-I** y **OIC2-I** se utilizó la técnica de espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear de Protón (RMN<sup>1</sup>H), el equipo utilizado fue de la marca Agilent Varian 400 MHz y se usó cloroformo deuterado (CDCl<sub>3</sub>) como disolvente, se tomó como referencia el tetrametilsilano (TMS) δ (0.0 ppm).

Otra técnica empleada para la caracterización química fue la espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier (FT-IR), el equipo utilizado fue un espectrofotómetro Perkin-Elmer Spectrum GX.

La medición de los espectros de masas se realizó mediante la técnica MALDI-TOF empleando un equipo Bruker Daltonics Flex Analysis.

#### 3.3.2. Caracterización óptica en solución

Los espectros de UV-Vis se realizaron en cloroformo (CHCl<sub>3</sub>), empleando un espectrofotómetro Perkin-Elmer Lambda XLS a temperatura ambiente, con un barrido de 250 a 700 nm. Los espectros de fluorescencia se obtuvieron en un espectrofluorímetro Perkin-Elmer LS55 utilizando celdas de cuarzo rectangulares con un peso óptico de 1cm. Los espectros en solución de fluorescencia se realizaron utilizando cloroformo (CHCl<sub>3</sub>) como disolvente a partir de disoluciones que presentaran una absorbancia aproximada a 0.1 u.a. y excitando a 10 nm por debajo de la longitud máxima de absorción.

##### 3.3.2.1. Determinación de la brecha energética óptica (Band gap óptico)

La brecha energética óptica se calculó aplicando la ecuación de Planck a partir del inicio de las transiciones electrónicas, en el proceso de absorción del material (Figura 15).

$$E_g^{opt} = \frac{hc}{\lambda} \quad \text{Ec. 3.1}$$

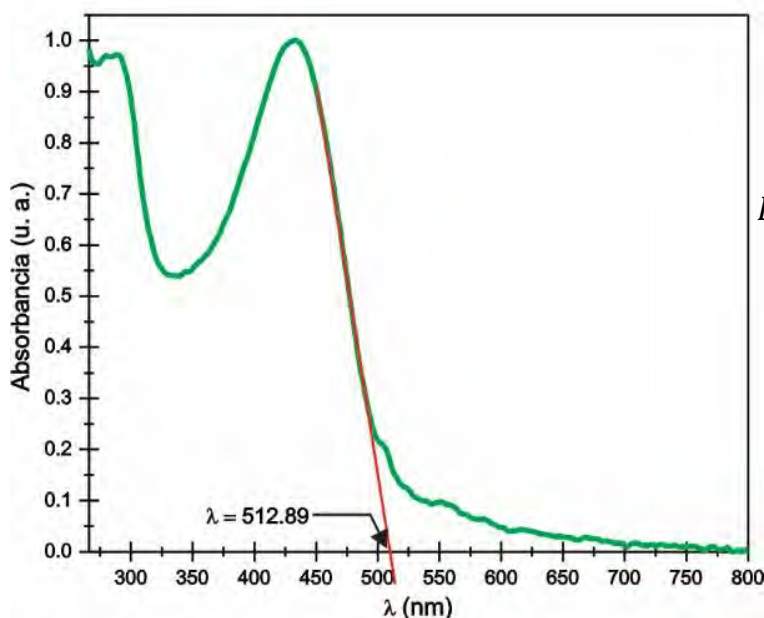
Donde:

$E_g^{opt}$  =Brecha energética óptica entre la banda de conducción (LUMO) y la banda de valencia (HOMO), se expresa en eV.

$h$  = Constante de Planck que equivale a  $4.14 \times 10^{-15} \text{ eV}\cdot\text{s}$ .

$c$  = Velocidad de la luz en el vacío que equivale a  $3 \times 10^8 \text{ m/s}$ .

$\lambda$  = Longitud de onda, se expresa en metros ( $m$ ).



$$E_g^{opt} = \frac{(4.14 \times 10^{-15} \text{ eV}\cdot\text{s})(3 \times 10^8 \text{ m/s})}{512.89 \times 10^{-9} \text{ m}}$$

$$E_g^{opt} = 2.4 \text{ eV}$$

Figura 15. Ejemplo para el cálculo del band gap óptico a partir de un espectro de absorción.

### 3.3.3. Caracterización térmica.

El estudio de las propiedades térmicas de los materiales se efectuó mediante el análisis termogravimétrico (TGA) empleando un analizador SDTA851 Metler Toledo bajo atmósfera de nitrógeno en un intervalo de 50 a 1000 °C a una velocidad de 10 °C/min.

### 3.4. Ruta de síntesis de oligómeros conjugados de tipo imina por mecanosíntesis (Figura 16)

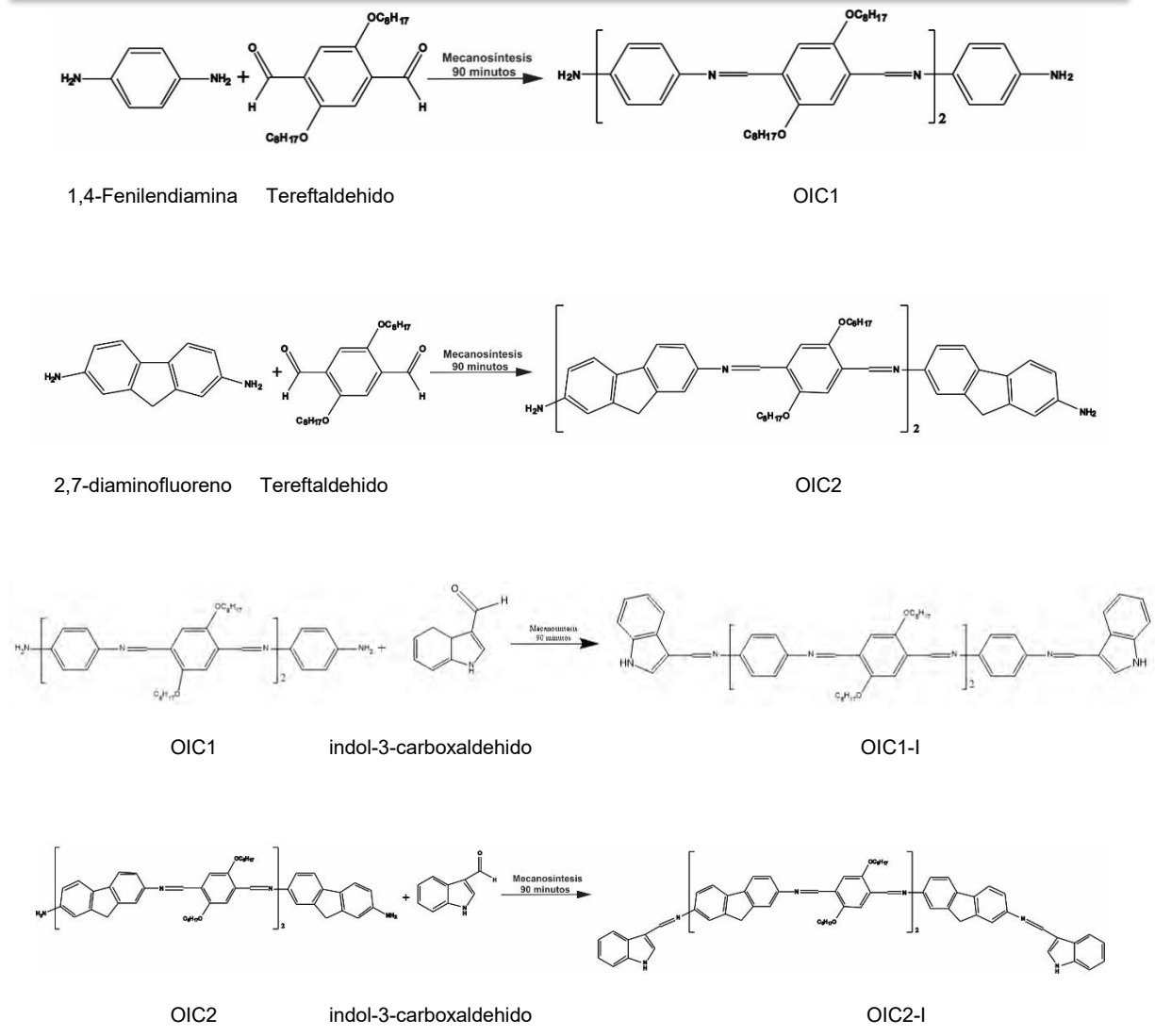


Figura 16. Mecanosíntesis de oligómeros conjugados de tipo imina (tiempo de reacción 90 minutos para cada caso).

### 3.5. Metodología de síntesis

#### 3.5.1. Cantidades adicionadas de los reactivos (Tabla 3.2)

**Tabla 3.2.** Reactivos y cantidades.

Compuesto	Reactivo	Cantidad (g)	Cantidad (mmol)	Rendimiento (%)
OIC1	1,4-fenilendiamina	0.068	0.640	82
	2,5-bis(octiloxi)tereftaldehido	0.1	0.256	
OIC2	2,7-diaminofluoreno	0.125	0.640	86
	2,5-bis(octiloxi)tereftaldehido	0.1	0.256	
OIC1-I	OIC1	0.1	.2419	80
	Indol-3-carboxaldehido	0.035	0.097	
OIC2-I	OIC2	0.1	0.077	82
	Indol-3-carboxaldehido	0.028	0.193	

##### 3.5.1.1. Mecanosíntesis de OIC1-I y OIC2-I

Los reactivos correspondientes a cada reacción se agregaron en estado sólido en un contenedor de acero inoxidable conteniendo 6 bolas de acero inoxidable de 1cm de diámetro, la molienda se efectuó en un tiempo de 90 minutos empleando un molino de alta energía Spex 8000D. Al terminar el proceso de mecosíntesis se extrajo el compuesto con 100 ml de diclorometano, posteriormente se filtró por gravedad con sulfato de sodio anhidro para retener el hierro desprendido del interior del contenedor por la fricción con las bolas y el agua de reacción. Se evapora el diclorometano hasta dejar una mínima cantidad para precipitar con hexano y se filtró, obteniendo un sólido de color café rojizo en ambos casos.

**OIC1-I: FT-IR (ATR) [cm<sup>-1</sup>]:**  $\nu$  (NH) 3350,  $\nu$  (CH<sub>Ar</sub>) 3047,  $\nu$  (C-H, Alif) 2952, 2925, 2855;  $\nu$  (HC=N) 1647,  $\nu$  (C=C) 1610. **RMN-1H: <sup>1</sup>H RMN (CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$  (ppm):** 10.1 (s, 2H, NH), 9.1-8.4 (a, 6H, HC=N), 7.9-7.3 (m, 24H, Ar), 4.2 (q, 8H, CH<sub>2</sub> $\alpha$ -O), 2.0-1.0 (a, 48H, CH<sub>2</sub>), 0.8 (a, 12H, CH<sub>3</sub>). C<sub>84</sub>H<sub>102</sub>N<sub>8</sub>O<sub>4</sub>: 1292g/mol. MALDI-TOF: 1292[M<sup>+</sup>] g/mol. Temperatura de degradación: 192.7 °C.

**OIC2-I: FT-IR (ATR) [cm<sup>-1</sup>]:**  $\nu$  (NH) 3400,  $\nu$  (CH<sub>Ar</sub>) 3055,  $\nu$  (C-H, Alif) 2925, 2853;  $\nu$  (CH=N) 1617,  $\nu$  (C=C) 1597. **RMN-1H: (CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$  (ppm):** 10.1, (s, 2H, NH), 9.0-8.5 (a, 6H, HC=N), 8.3-6.5 (m, 32H, Ar), 4.3-3.9 (m, 8H, CH<sub>2</sub> $\alpha$ -O), 3.7 (a, 6H, CH<sub>2</sub>fluoreno), 1.90-1.20 (a, 56H, CH<sub>2</sub>), 0.9 (a, 12H, CH<sub>3</sub>). C<sub>105</sub>H<sub>114</sub>N<sub>8</sub>O<sub>4</sub>: 1552g/mol. MALDI-TOF: [M-51.03]; [M-179.06]; [M-280.31]; [M-96.07]; [M-90.05]. Temperatura de degradación: 146.2 °C.



### **3.6. Elaboración de películas de referencia**

#### **3.6.1. Tratamiento superficial de sustratos de vidrio e ITO**

Una etapa clave previa a depositar la película orgánica es la limpieza de los sustratos, ya que por la simple manipulación y condiciones ambientales pueden ensuciarse y adherírsele partículas de polvo, que afectan directamente la calidad morfológica de la película. Para su limpieza, las láminas de vidrio se sumergieron en una mezcla sulfocrómica por 24 horas, tratamiento que brinda el carácter hidrofílico a la superficie del sustrato lo que favorece las interacciones entre éste y las moléculas de estudio. Una vez cumplido este tiempo, los sustratos se lavaron con abundante agua desionizada y se colocaron en un baño ultrasónico por 5 minutos, repitiéndose este procedimiento en tres ocasiones. Posteriormente, los sustratos se secaron con aire a presión para eliminar el exceso de agua y finalmente se llevaron a una estufa por 1 hora a 60 °C. Los sustratos de vidrio recubiertos por ITO (resistividad superficial 15-25  $\Omega$ /sq, espesor 60-100 nm) se limpiaron frotándolos con una esponja suave, posteriormente se lavaron con cloroformo, metanol y agua del grifo empleando 2 ciclos de 5 minutos en un baño ultrasónico para cada disolvente y finalmente 3 ciclos empleando agua desionizada. Para el secado de los sustratos se empleó aire a presión seguido de un periodo de 1 hora en una estufa a 60 °C.

#### **3.6.2. Depósito por la técnica de centrifugado.**

Las películas de referencia fueron elaboradas por centrifugado (spin-coating) (Figura 17), a partir de diferentes soluciones: 1ra película. Capa transportadora de huecos. Poli(3,4-etilendioxitiofen)- poli(estirensulfonato) PEDOT: PSS. Se deposita con ayuda de una micropipeta un volumen de 80 $\mu$ L de disolución en agua del PEDOT: PSS a 4000 RPM durante un minuto. Esa película preparada se somete a un proceso de Secado a 120°C durante 10 minutos.



*Figura 17. Fotografías de la elaboración de películas por la técnica de spin-coating.*

### **3.6.3. Proceso de obtención y caracterización de películas delgadas**

Se requiere obtener películas delgadas con los compuestos sintetizados con espesores entre 50 y 150 nm. Se llevaron a cabo procesos experimentales para la obtención de películas delgadas de referencia con mediante la técnica de spin-coating, con diferentes condiciones de tiempo y disolvente, con esta técnica permite seleccionar las condiciones que lleven a obtener las películas más homogéneas con el espesor dentro del intervalo deseado. Se realizó el depósito de las películas sobre substratos de vidrio e ITO. La caracterización en película se pretende llevar a cabo como trabajo futuro por las técnicas de UV-Vis y Microscopia óptica, fluorescencia, análisis de curvas I-V y microscopía de barrido electrónico. El espesor de las películas será medido por microscopía de fuerza atómica.

En la siguiente Figura 18 se muestra un diagrama a bloques de la metodología que se siguió. En este diagrama se indica lo que se realizó en el periodo de maestría y lo que se propone realizar como trabajo futuro.

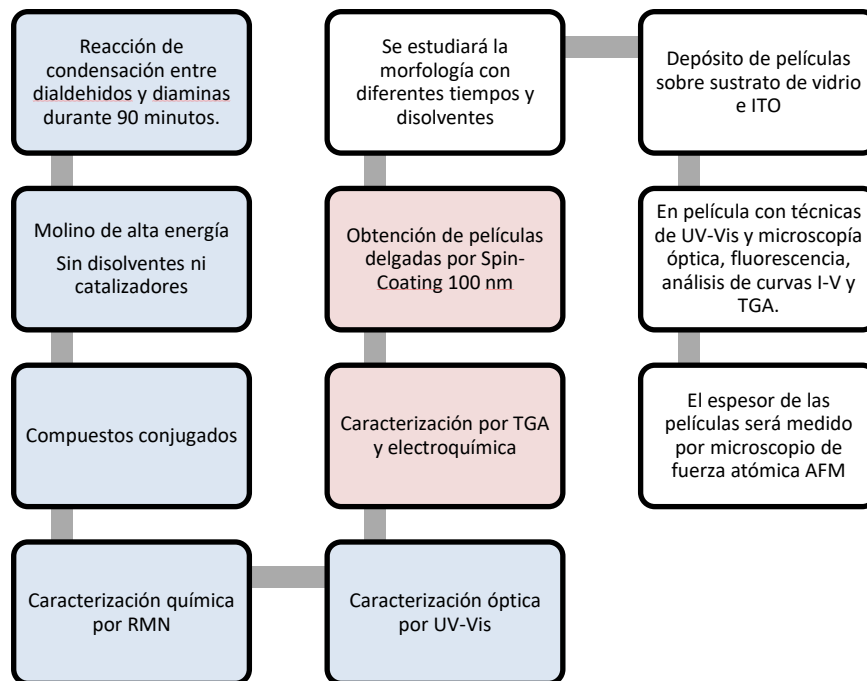


Figura 18. Diagrama a bloques de la metodología.

## CAPITULO 4: DISCUSIÓN DE RESULTADOS

La caracterización de los oligómeros del tipo imina sintetizados **OIC1-I** y **OIC2-I**, fue realizada mediante las técnicas de espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier (FT-IR) , espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear de protón (RMN), espectroscopia UV-Vis, espectroscopia de fluorescencia y Análisis Termogravimétrico (TGA). En este capítulo se discuten los resultados de las técnicas de caracterización.

### 4.1 Caracterización química

#### 4.1.1. Espectroscopía FT-IR

##### 4.1.1.1. OIC1-I

En el espectro de FTIR del semiconductor orgánico **OIC1-I** (ver Figura 19) se observa en  $3350\text{ cm}^{-1}$  la banda de vibración de tensión de los grupos NH, las bandas de vibración de los grupos (C-H) de los anillos aromáticos se distinguen a  $3047\text{ cm}^{-1}$ , en  $1647\text{ cm}^{-1}$  aparece una banda que corresponde a la vibración de tensión ( $\nu$ ) característica del grupo imino (C=N) que confirma la formación de la oligoimina, en  $1610\text{ cm}^{-1}$  se presenta la banda asignada al grupo (-C=C-) en el modo de vibración de tensión del esqueleto conjugado, las bandas a  $2952$ ,  $2925$  y  $2855\text{ cm}^{-1}$  corresponden a la vibración de los enlaces (CH) de los grupos alifáticos metilenos (CH<sub>2</sub>) y metilos (CH<sub>3</sub>).

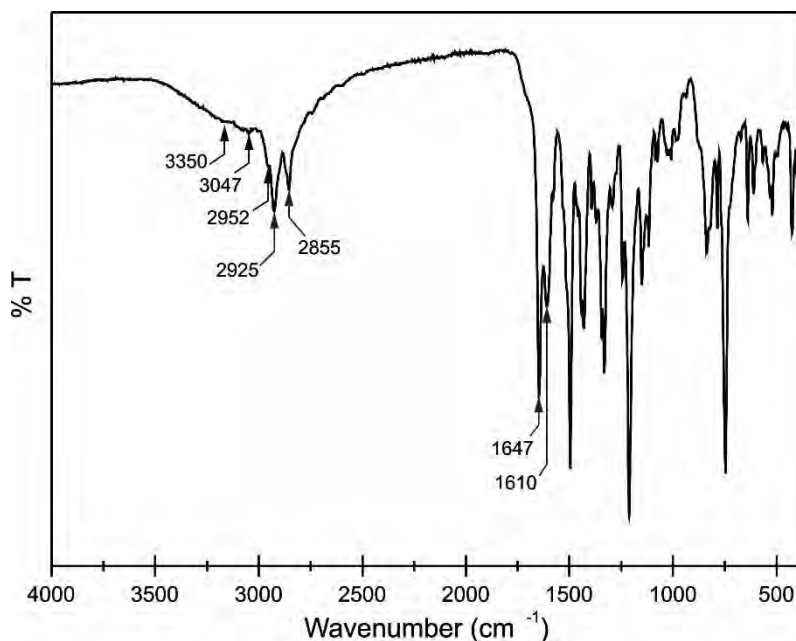


Figura 19. Espectro FTIR de OIC1-I.

#### 4.1.1.2. OIC2-I

En el espectro de FTIR del semiconductor orgánico OIC2-I (ver Figura 20) se observa en  $3400\text{ cm}^{-1}$  la banda de vibración de tensión de los grupos NH, las bandas de vibración de los grupos (C-H) de los anillos aromáticos se encuentran a  $3055\text{ cm}^{-1}$ , en  $1617\text{ cm}^{-1}$  se distingue una banda que corresponde a la vibración de tensión ( $\nu$ ) característica del grupo imino (C=N) que confirma la formación de la oligoimina, en  $1597\text{ cm}^{-1}$  aparece la banda asignada al grupo (-C=C-) en el modo de vibración de tensión del esqueleto conjugado, las bandas a  $2925$  y  $2853\text{ cm}^{-1}$  corresponden a la vibración de los enlaces (CH) de los grupos alifáticos metilenos (CH<sub>2</sub>) y metilos (CH<sub>3</sub>).

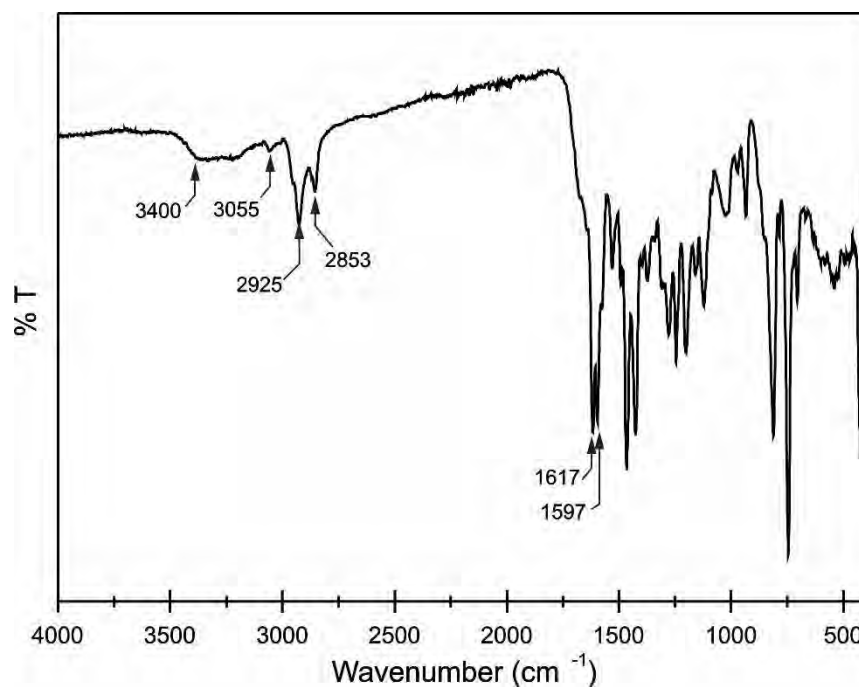


Figura 20. Espectro FTIR de OIC2-I.

### 4.1.2 Espectroscopía RMN<sup>1</sup>H

Se realizó la síntesis y caracterización química del compuesto **OIC1-I** y **OIC2-I** mediante el molino de bolas con indol-3-carboxaldehído como reactivos, en ausencia de disolventes y catalizadores.

#### 4.1.2.1 OIC1-I

En la figura 21 se muestra el espectro de Resonancia Magnética Nuclear de Protón RMN-1H de **OIC1-I** donde se observa una señal que integra para dos protones a 10.1 ppm correspondiente al segmento NH del grupo indol, en la región que va de

9.1 a 8.4 ppm se encuentran las señales que corresponden a los protones de los grupos imino e integran para seis protones, en la región que va de 7.9 a 7.3 a ppm se encuentran las señales que corresponden a los protones de los grupos aromáticos e integran para 24 protones, a 4.2 ppm se encuentra una señal triple que corresponde a los protones de los grupos metileno alfa al oxígeno de la cadena alquiloxi e integra para ocho protones, en la región que va de 2 a 1 ppm se encuentran las señales que corresponden a los protones de los grupos metileno restantes de la cadena metiloxi e integran para 48 protones, finalmente a 0.8 ppm se encuentra la señal que corresponde a los protones de los grupos metilo de las cadenas alquiloxi e integra para doce protones.

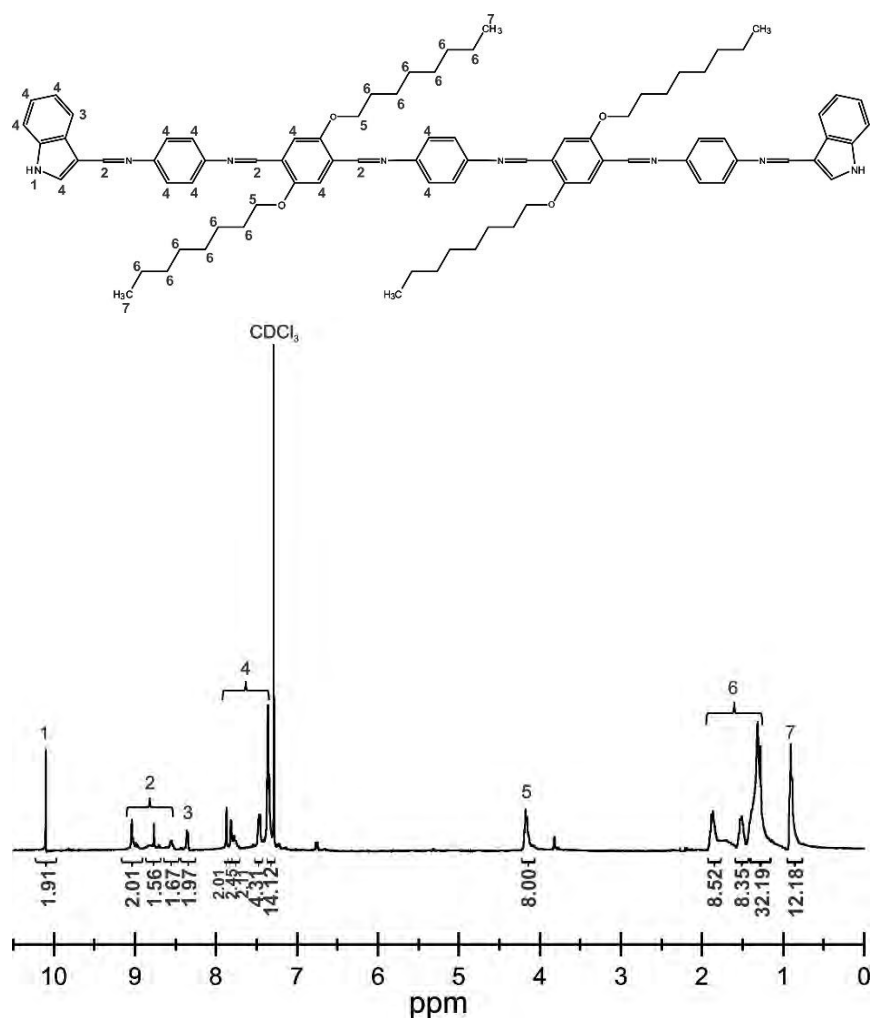


Figura 21. Molécula y espectro de RMN del compuesto OIC1-I.

#### 4.1.2.2 OIC2-I

En el espectro de RMN <sup>1</sup>H (figura 22) de **OIC2-I** se observa una señal que integra para dos protones a 10.1 ppm correspondiente al segmento NH del grupo indol, en

la región que va de 9 a 8.5 ppm se encuentran las señales que corresponden a los protones de los grupos imino e integran para seis protones, en la región que va de 8.3 a 6.5 ppm se encuentran las señales que corresponden a los protones de los grupos aromáticos e integran para 32 protones, en la región que va de 4.3 a 3.9 ppm se encuentra la señal que corresponde a los protones de los grupos metileno alfa al oxígeno de la cadena alquiloxi e integra para ocho protones, a 3.7 ppm se encuentra una señal que integra para seis protones que corresponden a los protones de la posición 5 del grupo fluoreno, en la región que va de 1.9 a 1.2 ppm se encuentran las señales que corresponden a los protones de los grupos metileno restantes de la cadena metiloxi e integran para 56 protones, finalmente a 0.9 ppm se encuentra la señal que corresponde a los protones de los grupos metilo de las cadenas alquiloxi e integra para doce protones.



Figura 22. Molécula y espectro de RMN del compuesto OIC2-I.

### 4.1.3. Espectroscopía UV-Vis y Fluorescencia

#### 4.1.3.1. OIC1-I

El espectro de absorción y emisión en solución de **OIC1-I** se obtuvo a partir de UV-Vis y fluorescencia (ver Figura 23). Los resultados mostraron una banda de absorción a 289 nm correspondiente a la transición  $\pi-\pi^*$  de los núcleos aromáticos y una longitud máxima de absorción en el espectro visible de 433 nm correspondiente a la transición  $n-\pi^*$  de los grupos C=N conjugados, también se determinó un band gap óptico en solución de 2.4 eV aproximadamente y un desplazamiento de Stokes de 90 nm que revela la pérdida de energía no radiativa entre niveles vibracionales durante el proceso de excitación y emisión (ver tabla 4.1).

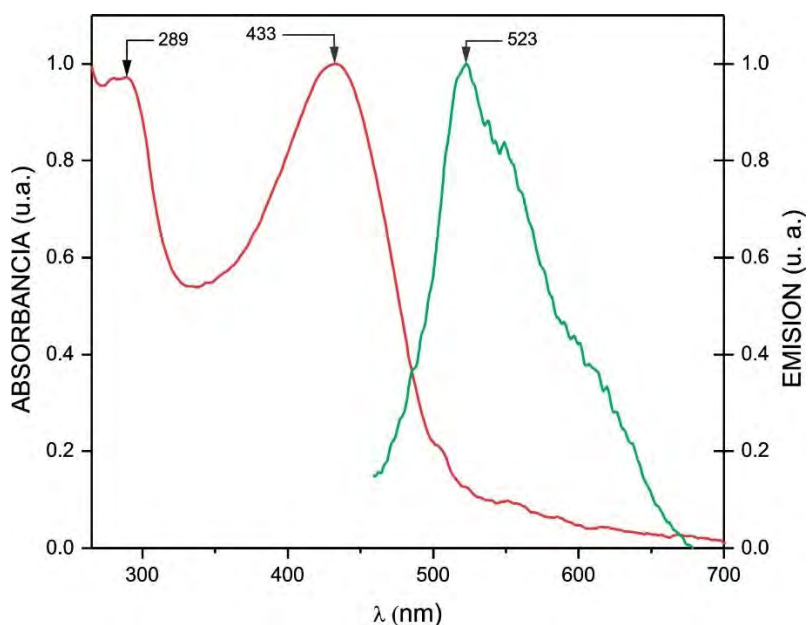


Figura 23. Espectro de absorción y emisión de OIC1-I.

Compuesto	$\lambda_{\text{Abs max}}$ (nm)	$\lambda_{\text{Emi max}}$ (nm)	$E_{\text{g}}^{\text{opt}}$ (eV)	Desplazamiento Stokes (nm)
OIC1-I	433	523	2.4	90

Tabla 4.1. Resumen de propiedades ópticas de OIC1-I.



### 4.1.3.2. OIC2-I

Para el caso de **OIC2-I** el espectro de absorción y emisión en solución se obtuvo a partir de UV-Vis y fluorescencia (ver Figura 24). Los resultados mostraron una banda de absorción a 293 nm correspondiente a la transición  $\pi-\pi^*$  de los núcleos aromáticos y una longitud máxima de absorción en el espectro visible de 363 nm correspondiente a la transición  $n-\pi^*$  de los grupos C=N conjugados, también se determinó un band gap óptico en solución de 2.3 eV aproximadamente y un desplazamiento de Stokes de 80 nm que revela la pérdida de energía no radiativa entre niveles vibracionales durante el proceso de excitación y emisión (ver Tabla 4.2).

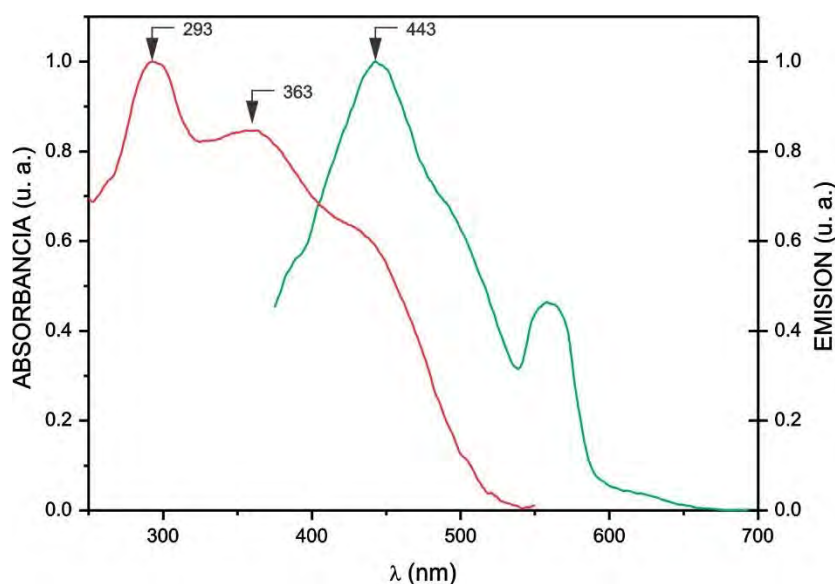


Figura 24. Espectro de absorción y emisión de OIC2-I.

Compuesto	$\lambda_{\text{Abs max}}$ (nm)	$\lambda_{\text{Emi max}}$ (nm)	$E_{\text{g}}^{\text{opt}}$ (eV)	Desplazamiento Stokes (nm)
OIC2-I	363	443	2.3	80

Tabla 4.2. Resumen de propiedades ópticas de OIC2-I.

## 4.1.4. Análisis termogravimétrico

### 4.1.4.1. OIC1-I

En el termograma del semiconductor **OIC1-I** (ver Figura 25) la temperatura inicial de degradación (Td) del compuesto se presentó a 192.7 °C, además se observaron tres etapas de descomposición de **OIC1-I**, donde la primer etapa tuvo una pérdida de peso de 16 % entre una temperatura de 60 a 282.2 °C, la cual corresponde a la

degradación del grupo terminal de tipo indol. La segunda etapa de degradación en el intervalo de 282.2 a 527.6 °C se presentó una pérdida de peso de aproximadamente 41 % debido al grupo amina NH<sub>2</sub> y a las cadenas alcoxi flexible. 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 y los enlaces imina de la cadena principal dejando un 0% de carbón residual.

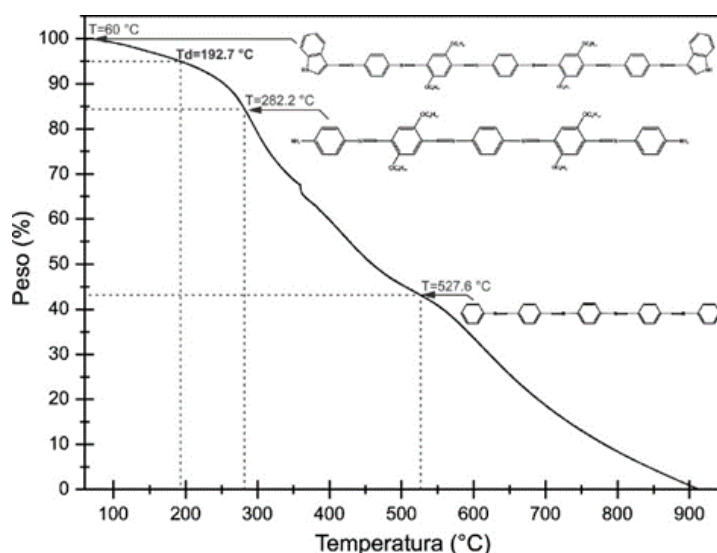


Figura 25. Termograma de OIC1-I

#### 4.1.4.2. OIC2-I

En el termograma del semiconductor **OIC2-I** (ver Figura 26) la temperatura inicial de degradación (Td) del compuesto se presentó a 146.2 °C, además se observaron tres etapas de descomposición de **OIC2-I**, donde la primer etapa tuvo una pérdida de peso de 17 % entre una temperatura de 60 a 296.5 °C, la cual corresponde a la degradación del grupo terminal de tipo indol. La segunda etapa de degradación en el intervalo de 296.5 a 482 °C se presentó una pérdida de peso de aproximadamente 38 % debido al grupo amina NH<sub>2</sub> y a las cadenas alcoxi flexible. En la tercera etapa se observó una pérdida de peso de aproximadamente 35 % en la región de 482 a 950 °C, donde se degradaron los grupos aromáticos y los enlaces imina de la cadena principal dejando un porcentaje cercano al 10% de carbón residual.

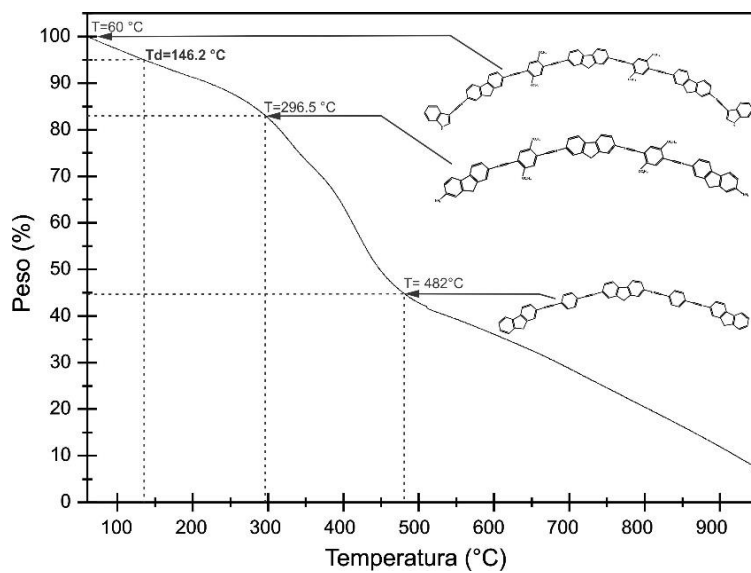


Figura 26. Termograma de OIC2-I

## CAPITULO 5: CONCLUSIONES Y TRABAJO FUTURO

### 5.1. Conclusiones

La mecano-síntesis es un método eficiente para la obtención de compuestos orgánicos conjugados de tipo imina con altos rendimientos y con características optoelectrónicas mejores a las que presentan los compuestos obtenidos por síntesis convencional. La caracterización óptica muestra que los compuestos sintetizados, tienen una amplia banda de absorción, con valores de absorción máxima de 433 nm para **OIC1-I** y de 363 nm para **OIC2-I**, siendo **OIC2-I** quien muestra una banda más ancha, sin embargo **OIC1-I** es quien tiene mayor desplazamiento hacia el rojo. Ambos compuestos emiten en la región que va del azul al verde, con picos máximos de emisión de 523 nm para **OIC1-I** y de 443 nm para **OIC2-I**. El análisis térmico muestra que el compuesto **OIC1-I** presenta mayor estabilidad térmica que el compuesto **OIC2-I** con una diferencia de 46.5 °C. Ambos son candidatos para su empleo en la fabricación de celdas solares en virtud de que la temperatura normal de operación del dispositivo está por debajo de los 100 °C. Así mismo los valores de band gap óptico calculados de 2.4 eV para **OIC1-I** y de 2.3 eV para **OIC2-I** los colocan dentro del rango de semiconductores orgánicos por lo que prometen buen desempeño para ser utilizados como capa activa de celdas solares.

## 5.2. Trabajo futuro

El trabajo futuro consiste en fabricar y evaluar un dispositivo optoelectrónico como celdas solares, para ello será necesario llevar una metodología como la siguiente:

- Obtención de películas delgadas por Spin-Coating de aproximadamente 100 nm de espesor.
- Depósito de películas sobre sustrato de vidrio e ITO.
- Realizar tratamiento térmico.
- Estudiar la morfología con diferentes tiempos y disolventes.
- Caracterización en película con técnicas de UV-Vis y microscopía óptica, fluorescencia, análisis de curvas I-V y TGA.
- El espesor de las películas será medido por microscopía de fuerza atómica AFM
- Depositar electrodos
- Evaluar los parámetros característicos del dispositivo (celda solar) y determinar su eficiencia.

## REFERENCIAS

- [1] Y. Shirota, Fukui University of Technology, Japan and H. Kageyama, University of the Ryukyus, Japan. *Small molecular weight materials for (opto)electronics applications: overview*. Woodhead Publishing.
- [2] Leznoff C C and Lever A B P (Eds.) (1992), *Phthalocyanines, properties and applications*, New York, VCH.
- [3] Hanack M, Dini D, Barthel M and Vagin S (2002), (2002), 'Conjugated macrocycles as active materials in nonlinear optical processes: optical limiting effect with phthalocyanines and related compounds', *Chem Rec*, 2, 129-148.
- [4] Claessens C G, Hahn U, and Torres T (2008), 'Phthalocyanines: from outstanding electronic properties to emerging applications', *Chem Rec*, 8, 75-97.
- [5] Wright J D (1995), *Molecular crystals*, 2nd edition, Cambridge, Cambridge University Press.
- [6] Akamatu H and Inokuchi H (1950), 'On the electrical conductivity of violanthrone, iso-violanthrone, and pyranthrone', *J Chem Phys*, 18, 810-811.
- [7] Akamatu H, Inokuchi H and Matsunaga Y (1954), 'Electrical conductivity of the perylene-bromine complex', *Nature*, 173, 168-169.
- [8] Shirota Y, Kobata T and Noma N (1989), 'Starburst molecules for amorphous molecular materials. 4,4',4"-Tris(*N,N*-diphenylamino)triphenylamine and 4,4',4"-tris[*N*-(3-methylphenyl)-*N*-phenylamino]triphenylamine', *Chem Lett*, 1145-1148.
- [9] Ito T, Shirakawa H and Ikeda S (1974), 'Simultaneous polymerization and formation of polyacetylene film on the Surface of concentrated soluble Zeigler-type catalyst solution', *J Polym Sci: Polym Chem Ed.* 12, 11-20.
- [10] Shirakawa H, Louis E J, MacDiarmid A G, Chiang C K and Heeger A J (1977), 'Synthesis of electrically conducting organic polymers: halogen derivatives of polyacetylene, (CH)', *J Chem Soc Chem Commun*, 578-580.
- [11] Chiang C K, Park Y W, Heeger A J, Shirakawa H, Louis E J and MacDiarmid A G (1978), 'Conducting polymers: halogen doped polyacetylene', *J Chem Phys*, 69, 5098-5104.
- [12] Skotheim T A (1998), *Handbook of conducting polymers*, Third Edition, New York, Marcel Dekker.
- [13] Kanega H, Shirota Y and Mikawa H (1984), 'Electrochemical doping of poly(*N*-vinylcarbazole) and poly (3,6-dibromo-*N*-vinylcarbazole) and their electrical conductivities', *J Chem Soc Chem Commun*,

158-159.

[14] Shirota Y, Noma N, Kanega H and Mikawa H (1984), 'Preparation of an electrically conducting polymer by the electrolytic polymerization of *N*-vinylcarbazole', *J Chem Soc Chem Commun*, 470-471.

[15] Shirota Y, Noma N, Shimizu Y, Kanega H, Jeon I-R, Nawa K, Kakuta T, Yasui H and Namba K (1991), 'Preparation of electrically conducting polymers containing pendant  $\pi$ -electron systems by electrochemical doping, and properties and applications of doped polymer', *Synth Met*, 41-43, 3031-3036.

[16] Strohriegel P and Grazulevicius J V (2002), 'Charge-transporting molecular glasses', *Adv Mater*, 14, 1439-1452.

[17] Coropceanu V, Cornil J, da Silva Filho D A, Olivier Y, Silbey R and Brédas J-L (2007), 'Charge transport in organic semiconductors', *Chem Rev*, 107, 926-952.

[18] Shirota Y and Kageyama H (2007), 'Charge carrier transporting molecular materials and their applications in devices', *Chem Rev*, 107, 953-1010.

[19] Walzer K, Maennig B, Pfeiffer M and Leo K (2007), 'Highly efficient organic devices based on electrically doped transport layers', *Chem Rev*, 107, 1233-1271.

[20] O'Brien D, Bleyer A, Lidzey D G, Bradley D D C and Tsutsui T (1997), 'Efficient multilayer electroluminescence devices with poly(*m*-phenylenevinylene-co-2,5-dioctyloxy-*p*-phenylenevinylene) as the emissive layer', *J Appl Phys*, 82, 2662-2670.

[21] G. Kaupp, M. R. Naimi-Jamali and J. Schmeyers, *Tetrahedron*, 2003, 59, 3753

[22] M. S. Kim, "Understanding Organic Photovoltaic Cell: Electrode, Nanostructure, Reliability, and Performance", Tesis doctoral, Universidad de Michigan, Estados Unidos de Norte America, 2009.

[23] J. H. Burroughes, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, R. N. Marks, K. Mackay, R. H. Friend, P. L. Burns, A. B. Holmes, *Nature*, 1990, 347, 539.

[24] G. Horowitz, *Adv. Mater.*, 1998, 10, 365.

[25] M. Dalton, "Electrochromics Organic Polymers and Devices", Materials Literature Seminar 2004.

[26] Coreño-Alonso, O. Coreño-Alonso, J. J. Cruz-Rivera, C. Rodríguez C., *Journal of Optical Materials* Vol.27, 2005, 1281-1285.

[27] Hernández JG, Turberg M, Schiffers I, Mechanochemical Strecker Reaction: Access to  $\alpha$ -Aminonitriles and Tetrahydroisoquinolines under Ball-Milling Conditions, *Bolm C.Chemistry*. 2016 Oct

4;22(41):14513-7./chem.201603057. Epub 2016 Aug 25.

[28] Marius Grundmann, *The Physics of Semiconductors An Introduction Including Devices and Nanophysics*, (2006).

[29] C. Wang, S. Schieh, E. LeGoff, M. G. Kanatzidis, *Macromolecules*, 1996, 29, 3147

[30] P. W. Morgan, S. L. Kwolek, T. C. Pletcher, *Macromolecules*, 1987, 20, 729.

[31] P. W. Wojtkonski, *Macromolecules*, 1987, 20, 740.

[32] S. A. Jenekhe, C. J. Yang, H. Vanherzele, J. S. Meth, *Chem. Mat.*, 1991, 3, 985.

[33] W. E. Rudzinski, S. R. Guthier, P. E. Cassidy, *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, 1988, 26, 1677.

[34] J. Barbera, L. Oriol, J. L. Serrano, *Liq. Cryst.*, 1992, 12, 37.

[35] S. B. Park, H. Kim, W. C. Zin, J. C. Jung, *Macromolecules*, 1993, 26, 1627.

[36] A. G. El-Shekeil, M. A. Khalid, F. A. Al-Yusufy, *Macromol. Chem. Phys.*, 2001, 202, 2971.

[37] M. Grigoras, C. O. Catanescu, *J. Macromol. Sci. Part C*, 2004, C44, 131.

[38] C. R. Hauer, G. S. King, E. L. McCool, W. B. Euler, J. D. Ferrara, W. J. Youngs, *J. Am. Chem. Soc.*, 1987, 109, 5760.

[39] G. F. D'Alelio, J. V. Crivello, R. K. Schoening, T. F. Huemmer, *J. Macromol. Sci. Chem.*, 1967, A1, 1161

[40] I. Kaya, *J. Inor. Organomet. Polym.*, 2010, 20, 369.

[41] M. Viktor, K. Rudolf, L. Ján, *Molbank*, 2004, M354

[42] Armando I. Martínez, Oscar Coreño, Julián Cruz, José M. Vásquez, Juan Coreño, Karina Alemán, Gabriel Luna, Thangarasu Pandiyan and Rosa A. Vázquez, *Synthesis of Photochromic Oligophenyleneimines: Optical and Computational Studies. Molecules* 2015, 20(4), 5440-5455.

[43] Askeland, D. R., Fulay, P. P., & Wright, W. J. (2010). *The science and engineering of materials* (6th ed.). Cengage Learning.

[44] Armando I. Martínez, '*Mecanosíntesis y síntesis convencional de nuevos sistemas conjugados de tipo oligofenileniminas y estudios de sus propiedades para potencial aplicación en la optoelectrónica*', Tesis doctoral, UAEH, 2012.