

Mecanosíntesis: Síntesis en estado sólido de Oligoiminas a partir de tereftaldehído y diaminas alifáticas.

Víctor Hugo Flores Sánchez,^{1,2} Rosa Angeles Vázquez García,^{1,2*} Eduardo Arias Marín,² Oscar Coreño Alonso,¹ Ivana Moggio,² Héctor Barrientos,² Juan Coreño Alonso,¹ y Marcos Martínez García.³

^{1*} Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo. Centro de Investigaciones en Materiales y Metalurgia. Cd. Universitaria, C.P. 42184, Pachuca, Hgo., México. rosavg@uaeh.reduaeh.mx

² Centro de Investigación en Química Aplicada. Blvd. Enrique Reyna No. 140, Saltillo, Coah., México 25253.

³ Universidad Nacional Autónoma de México, Instituto de Química, Cd. Universitaria, Coyoacán, C.P. 04510, México D.F., México.

Abstract

En el presente trabajo se realizó la mecano-síntesis (MS), de una serie de oligoiminas (PIx) a partir de tereftaldehído y diaminas alifáticas de diferente longitud de cadena donde $x = 2, 3, 6, 8$ y 9 grupos metilenos empleando un molino Spex 8000 D de alta energía. Las reacciones fueron efectuadas en ausencia de disolventes y de catalizadores y con 1.5 h de molienda como tiempo de reacción. Los productos se caracterizaron por espectroscopia de ^1H -RMN, UV-vis e IR. Se obtuvieron películas orientadas sobre sustratos de vidrio por la técnica de rubbing de los oligómeros PI6, PI8 y PI9, obteniéndose el mayor grado de dicroísmo para el PI6. Estas películas orientadas se emplearon como patrón para inducir la orientación de un polímero conjugado fluorescente del tipo fenilnetileno para la posible aplicación en diodos orgánicos electroluminiscentes polarizados.

Introducción

El mercado de pantallas planas es aún dominado por los despliegues visuales “display” del tipo cristal-líquido. En esta tecnología se orienta una nanopelícula previamente depositada sobre un material en vidrio como teflón o una poli(arilamina) para obtener un “sustrato orientado”, Arriba de este vidrio-sustrato se deposita posteriormente un material activo, como un cristal líquido, del cual las moléculas se acomodan siguiendo el patrón de orientación del sustrato. La técnica más utilizada para inducir la orientación del sustrato es la de fricción conocida como “rubbing” [1], la cual consiste en deslizar un cilindro sobre la película a una determinada presión evitando el desbaste de la película. Entre otros materiales, las poli(iminas) [2] son materiales transparentes y permiten obtener altos grados de dicroísmo, a pesar de que el principal problema sigue siendo los altos grados de desbaste y de reducción del espesor de las películas. De ahí, que queda abierta la investigación a obtener nuevos materiales que puedan presentar un mejor comportamiento en la orientación molecular por fricción. Por otra parte, los dispositivos de despliegue visual de cristal líquido requieren de polarizadores entre sus componentes, lo cual reduce enormemente el brillo de las pantallas. Si se pudiera obtener diodos electroluminiscentes orgánicos polarizados como materiales activos en lugar de cristales líquidos sería una tecnología alterna muy de vanguardia, ya que se podrían construir pantallas con mayor brillo y mas baratas, gracias principalmente al hecho de conjuntar dos características en una misma molécula que sería el de emitir luz y ésta estaría ya polarizada. Existen reportes donde se señala que la orientación por rubbing es factible para ciertas moléculas compuestas por partes rígidas (tipo bastón) y partes flexibles [1]. Por otra parte, los sustratos a orientar también deben reunir este requisito como las poli(iminas) que tienen en su estructura partes aromáticas y espaciadores alifáticos. Es importante señalar que las propiedades: mecánicas, eléctricas, ópticas etc. de un material dependen en gran medida del tipo de síntesis empleado y de su purificación. A este respecto, la Mecanosíntesis (MS) es un método

de síntesis que emplea la energía mecánica para inducir una reacción química entre dos o más elementos o compuestos. Esta técnica ha sido ampliamente utilizada en la síntesis de compuestos inorgánicos [3]. Generalmente las reacciones de mecanosíntesis se efectúan empleando sólidos que contienen grupos de átomos reactivos como oxígeno e hidrógeno, tal es el caso de la reacción entre ácidos y bases sólidas para formar sales cristalinas hidratadas, es decir en general son reacciones que se llevan a cabo entre reactivos en estado sólido, los cuales reaccionan por condensación eliminando agua, se puede esperar que la combinación de la activación mecánica con la reacción que obedece a un mecanismo ácido-base, proporcionen un aumento en la eficacia en estas reacciones [4]. La mecanosíntesis aplicada hacia la síntesis orgánica ha sido poco estudiada, sin embargo constituye una propuesta muy atractiva, debido a la posibilidad de realizar reacciones en ausencia de disolventes, además el proceso no sólo es simple si no que también es ecológicamente benigno ya que no hay contaminación de los alrededores por compuestos químicos no deseados [5-7]. Bajo este contexto, en este trabajo se reporta la mecanosíntesis de poli(iminas) que llevan en su estructura anillos aromáticos separados por metilenos de diferente longitud como materiales para formar nanopelícula en láminas de vidrio, las cuales después de ser pasadas por un proceso de orientación molecular inducida por “rubbing” demostraron tener un alto grado de dicroísmo. Estas películas orientadas constituyen un patrón para inducir la orientación molecular de polímeros conjugados fluorescentes, con miras a ser aplicados en dispositivos electroluminiscentes emisores de luz polarizada para pantallas planas.

Sección Experimental

Mecanosíntesis.

Las diferentes poli(iminas) PI_x se sintetizaron de acuerdo al esquema general de reacción descrito en la Figura 1.

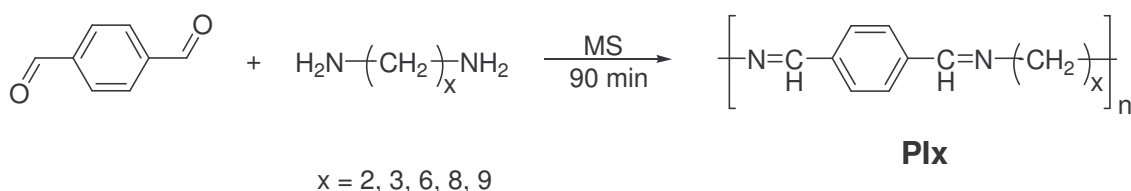


Figura 1. Ruta de síntesis de poli(iminas) PI_x mediante la técnica de Mecanosíntesis (MS).

En un vial de acero grado herramienta provisto de 6 balines de acero con un peso de 8.3 g cada uno de ellos, se adicionaron 3.73 mmoles de tereftaldehído y 3.73 mmoles de la diamina correspondiente (Etilendiamina = 0.2240 g. Diaminopropano = 0.276 g. Diaminohexano = 0.433 g. Diaminooctano = 0.538 g. Diaminononano = 0.59 g). La mezcla se metió a reacción mecánica durante 90 min. en un molino SPEX 8000D, el cual consiste en rotar e impactar los balines sobre los reactantes proporcionándoles la energía necesaria para llevar a cabo la condensación. Al término de la reacción; conocida como tiempo de molienda se enfría el contenedor y se sigue la evolución de la reacción por cromatografía en placa fina (CPF).

Los productos obtenidos fueron disueltos en cloroformo y precipitados en metanol conteniendo una pequeña cantidad de ácido dietilditiocarbámico para eliminar toda traza de metal proveniente de los balines. La solución se dejó reposar por una hora hasta la formación de un precipitado, el cual se recuperó por centrifugación, se re-disolvió en cloroformo y se precipito en metanol puro; este proceso fue repetido 2 veces. El producto aislado se secó completamente utilizando un liofilizador, para su posterior

caracterización química y fisicoquímica. **PI2.** Sólido amarillo con fórmula para la unidad repetitiva $C_{10}H_{10}N_2$, Pf: $> 300^\circ C$. IR (KBr): $\nu(C-H \text{ Ar})$ 3289, $\nu(C=O)$ 1693, $\nu(C=N)$ 1640, $\nu(C-H \text{ alif})$ 2917 y 2849 cm^{-1} . **PI3.** Sólido beige con fórmula para la unidad repetitiva $C_{11}H_{12}N_2$, Pf: $63-67^\circ C$. IR (KBr): $\nu(C-H \text{ Ar})$ 3288, $\nu(CO)$ 1693, $\nu(C=N)$ 1641, $\nu(C-H \text{ alif})$ 2958 y 2846 cm^{-1} . **PI6.** Sólido amarillo con fórmula molecular $C_{36}H_{42}N_4O_2$, PM = 562.74 g/mol, pf: $110^\circ C$. IR (KBr): $\nu(C-H \text{ Ar})$ 3048, $\nu(CO)$ 1693, $\nu(C=N)$ 1643, $\nu(C-H \text{ alif})$ 2929 y 2821, $\nu(C-H \text{ aldehído})$ 2746 cm^{-1} . UV-Vis: $\lambda_{\text{max}} = 273 \text{ nm}$. $\epsilon = 136.3$. 1H RMN ($25^\circ C$, $CDCl_3$, 300 MHz): $\delta(\text{ppm}) = 10.0$ (1s, \underline{CHO} , 2H), 8.3 (1d, $J_{\text{trans}} = 16.0 \text{ Hz}$, $\underline{HC=N}$, 4H), 7.9 (1dd, $J_{\text{orto}} = 8.0 \text{ Hz}$, $\underline{H-Ar}$, 12H), 3.60 (m, $\alpha \underline{CH_2-N}$, 8H), 1.70 (m, $\beta \underline{CH_2}$, 8H), 1.4 (m, $\gamma \underline{CH_2}$, 8H). **PI8.** Sólido amarillo brillante con fórmula molecular $C_{64}H_{90}N_8O$, PM = 986 g/mol, pf: $145^\circ C$. IR (KBr): $\nu(N-H)$ 3393, $\nu(C-H \text{ aromático})$ 3026, $\nu(CO)$ 1701, $\nu(C=N)$ 1643, $\nu(C-H \text{ alifático})$ 2926 y 2849, $\nu(C-H \text{ aldehído})$ 2738 cm^{-1} . UV-Vis: $\lambda_{\text{max}} = 273 \text{ nm}$. $\epsilon = 106.8$. 1H RMN ($25^\circ C$, $CDCl_3$, 200 MHz) $\delta(\text{ppm}) = 10.1$ (1s, \underline{CHO} , 1H), 8.3 (1s, $\underline{HC=N}$, 7H), 7.9 (1s, $\underline{H-Ar}$, 4H), 7.7 (1s, $\underline{H-Ar}$, 12H), 3.60 (m, $\alpha \underline{CH_2-N}$, 14H), 1.70 (m, $\underline{CH_2}$, 20H) y 1.4 (m, $\underline{CH_2}$, 30H). **PI9.** Sólido amarillo brillante con fórmula molecular $C_{43}H_{70}N_6$, PM = 670 g/mol, Pf: $> 300^\circ C$. IR (KBr): $\nu(N-H)$ 3425, $\nu(C-H \text{ aromático})$ 3025, $\nu(C=N)$ 1642, $\nu(C-H \text{ alifático})$ 2925 y 2850, $\nu(C-H \text{ aldehído})$ 2743 cm^{-1} . UV-Vis: $\lambda_{\text{max}} = 274 \text{ nm}$. $\epsilon = 186.8$. 1H RMN ($25^\circ C$, $CDCl_3$, 300 MHz) $\delta(\text{ppm}) = 8.25$ (1d, $J_{\text{trans}} = 17.0 \text{ Hz}$, $\underline{HC=N}$, 4H), 7.7 (1d, $J_{\text{orto}} = 7.9 \text{ Hz}$, $\underline{H-Ar}$, 8H), 3.60 (m, $\alpha \underline{CH_2-N}$, 8H), 1.65 (m, $\underline{CH_2}$, 20H), 1.3 (m, $\underline{CH_2}$, 26H), 1.3 (m, $\underline{NH_2}$, 4H).

Caracterización.

Los puntos de fusión se determinaron en un aparato Electrothermal 9100 y en un analizador térmico “Du Pont” 1090 con celda de calorimetría diferencial de barrido (DSC), bajo condiciones experimentales de atmósfera de nitrógeno a una velocidad de calentamiento de $10^\circ/\text{min}$. en un intervalo de temperatura de $25-170^\circ C$. Los espectros de IR fueron registrados en un aparato Nicolet FT-IR Magna 700 en pastilla de KBr. Los espectros de UV-vis y de fluorescencia se obtuvieron en un espectrofotómetro UV-vis Shimadzu 2401 PC y en un espectrofluorímetro Perkin Elmer LS50B, respectivamente con portamuestras para películas y polarizadores. Para la fluorescencia, se excitó 10 nm por abajo de la longitud de onda del pico máximo de absorción. Los GPC se determinaron en un Cromatógrafo de Permeación en Gel de alta temperatura. “Watters”, empleando cloroformo como eluyente a una velocidad de 1 mL/min y a $40^\circ C$, se utilizó una curva de calibración en poliestireno y un detector de índice de refracción. Los espectros de 1H y ^{13}C RMN se efectuaron en un espectrómetro Varian–Gemini 200 (200 MHz) y un Jeol Eclipse 300 (300MHz), los desplazamientos químicos son expresados en ppm tomando de referencia al tetrametilsilano ($\delta=0.0$). Las películas se depositaron en láminas de vidrio y cuarzo por “spin-coating” mediante un equipo “Clay Adams”. La orientación de las películas se llevo acabo en un aparato de orientación inducida por fricción “Rubbing” mediante tejidos sintéticos. El grado de orientación se obtuvo como dicroísmo óptico R de absorbancia o fluorescencia ($R=I_0/I_{90}$) con I_0 y I_{90} intensidad de absorbancia o fluorescencia leída a 0 y 90° con respecto a la dirección de orientación. La morfología de las películas orientadas se llevó a cabo empleando un microscopio Carl-Zeiss LSM Pascal 5 (usando una longitud de onda de excitación de 458 nm y una potencia del láser de 0.25 mW).

Resultados y Discusión

Los productos imínicos designados como PI x con $x = 2$ y 3 unidades metilénicas fueron insolubles, mientras que PI x con $x = 6, 8$ y 9 unidades metilénicas fueron solubles únicamente en cloroformo. Los espectros IR son congruentes con las estructuras esperadas, en particular se observa la banda de vibración del segmento imino aproximadamente en el rango de $1640 - 1643 \text{ cm}^{-1}$ confirmando que se llevó a cabo la reacción de condensación. Para los productos PI2 y PI3 las bandas son anchas sugiriendo que se trata de polímeros, sin embargo debido a su insolubilidad no se pudo determinar el peso molecular. Los espectros ^1H RMN de PI6, PI7 y PI8 confirman la estructura y pureza de los productos. Por GPC se obtienen valores de peso molecular correspondientes a un pentámero, un octámero y un pentámero para los materiales PI6, PI8 y PI9 respectivamente. Estos tres materiales absorben en el UV presentando una sola banda a una longitud de onda máxima de aproximadamente 273 nm. El estudio por fluorescencia indicó que ninguno de los tres materiales emite, esta característica los hace ser candidatos ideales para ser empleados como sustratos patrones orientadores de otras moléculas que emitan en la región del visible sin que haya problemas de reabsorción de luz. A las películas de PI6, PI7 y PI8 sobre láminas de vidrio se les realizaron pruebas de orientación molecular por “rubbing”. Se obtuvieron diferentes grados de dichroísmo en función de la molécula, las variables estudiadas fueron el número de deslizamientos, la presión aplicada y la temperatura de la película. Los mejores resultados se lograron con el PI6. Se encontró que la buena orientación lograda para este material se debía a que presenta propiedades mesomórficas, para lo cual se ha ampliamente demostrado que el rubbing es más eficiente en materiales con propiedades de cristal líquido [1]. Así, el máximo valor de dichroísmo óptico que se obtuvo fue del orden de 3.84. Esta película orientada del PI6 se empleó como un patrón para inducir la orientación molecular de un polímero conjugado fluorescente de tipo feniletinileno pPET3OC12-sqS [8] al depositarse por centrifugación “spin-coating” de una solución de THF, solvente que no disuelve al PI6. La emisión de fluorescencia se sitúa en la región del verde y se pudo comprobar que se obtiene un elevado dichroísmo óptico de emisión ($R = 4.03$ a 500 nm) [Figura 2a]. Por microscopía óptica confocal de la película se pueden apreciar las líneas de orientación [Figura 2b]. Estos resultados son muy prometedores en vista de una posible aplicación en diodos electroluminiscentes polarizados.

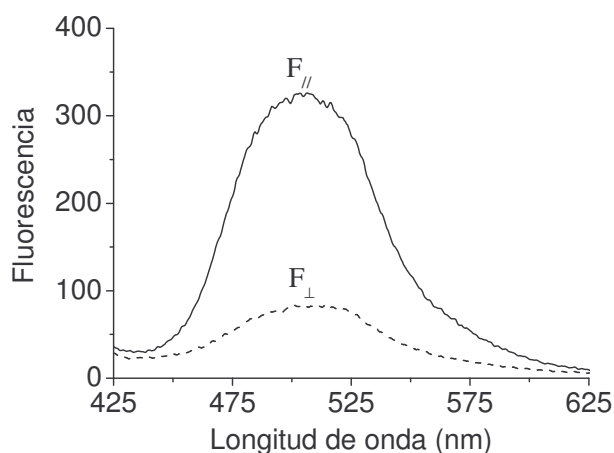


Figura 2a. Espectro de fluorescencia polarizado de pPET3OC12-sqS depositado en una película orientada de PI6.

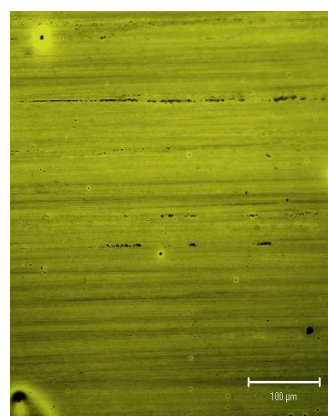


Figura 2b. Análisis por microscopía óptica confocal de una película depositada en cuarzo del polímero pPET3OC12-sqS sobre el PI6.

Conclusiones

La mecanosíntesis constituye un método alternativo y adecuado para la formación de polímeros y oligómeros de tipo imina, con la ventaja de no requerir de la presencia de disolventes y catalizadores y sólo depende del tiempo de reacción y de la relación masa/bola de los reactivos y balines empleados durante la molienda, los cuales resultan ser factores determinantes para la formación de los productos. Los estudios de dicroísmo de los oligómeros PI6, PI8 y PI9 mostraron que los primeros dos oligómeros presentan elevados grados de dicroísmo, sin embargo el que presentó las mejores propiedades de orientación molecular fue PI6 ya que este oligómero presentó dicroísmo aún antes de ser orientado por *rubbing* y se incrementó al ser orientado a una temperatura menor a la de su punto de fusión. Los estudios de análisis confocal de la película orientada de PI6, mostraron que este oligómero al tener un elevado grado de dicroísmo, carecer de fluorescencia y formar nanopelículas con buena calidad morfológica, puede ser empleado como un patrón para inducir orientación molecular a un polímero fluorescente de tipo feniletinileno obteniendo de esta manera emisión polarizada.

Agradecimientos

Conacyt (Proyecto 43166-R) por la beca otorgada a Víctor Hugo Flores y PROMEP (Proyecto UAEH60-CA-8-2005) para el fortalecimiento de Cuerpos Académicos y formación de Redes.

Referencias

1. I. Moggio; J. Le Moigne; E. Arias-Marin; D. Issautier; A. Thierry; D. Comoretto; G. Dellepiane; C. Cuniberti. *Macromolecules* 2001, 34, 7091.
2. DM. O’Niell, S.M. Nelly, *J. Phys.D: Appl. Phys.* 2000, 3, R67.
3. J. Coreño; O. Coreño; J. Cruz; C. Rodríguez *Journal of Optical Materials* 2005, 27, 1281.
4. E. Avvakumov; M. Senna; N. Kosova *Soft Mechanochemical Synthesis. A Basis for new Chemical Technologies*. Hingham, MA, USA: Kluwer Academic Publishers, **2001**.
5. J. F. Fernández *Pure Appl. Chem.* 1999, 71(4), 581.
6. H. Pan ; L.Liu; F. Zhang *Nano Lett.* 2003, 3(1), 29.
7. J. S. Benjamin *Metal Powder Rep.* 1990, 45, 122.
8. E. Vazquez, Tesis Doctoral, CIQA, 2006.