

16. Ciencia e Ingeniería de Materiales

Síntesis y caracterización de un nuevo monómero para aplicaciones optoelectricas

Compte Alvaredo, Juan; Martins Alho, Miriam; Pozzoli, Valeria

j_alvaredo@hotmail.com; miriam.alho@gmail.com; valeriapozzoli@gmail.com

Facultad de Ingeniería

Universidad de Buenos Aires

Resumen

Dentro del marco de nuestras investigaciones, donde se busca obtener nuevos polímeros capaces de presentar propiedades optoelectricas, y con el objeto de analizar el efecto de un espaciador flexible entre la función polimerizable y un cluster conjugado, se exploró la reacción entre dos reactivos comerciales: la α -naftilamina y la ϵ -caprolactona. La introducción de este espaciador flexible obedece a la hipótesis de que su presencia podría favorecer la auto estructuración del material y modificar su comportamiento. Como resultado de esta tarea y luego de analizar diferentes condiciones de reacción, se ha podido obtener un nuevo monómero, con un espaciador de longitud variable, conteniendo un promedio de entre dos y tres unidades de caprolactona. Actualmente se analiza la reproducibilidad del método y se trabaja en la obtención de mayores cantidades de masa del monómero, lo que permitirá finalmente obtener y analizar el material buscado, corroborando o refutando nuestra hipótesis inicial.

Palabras clave: monómeros vinílicos, propiedades optoelectricas, aromáticos, caprolactona.

Introducción

La aparición de semiconductores orgánicos ha dado origen a la construcción de diversos dispositivos, tales como sensores, células fotovoltaicas, diodos emisores de luz (PLEDs, OLEDs) y transistores (OTFTs, OFETs), presentando algunas ventajas con respecto a semiconductores inorgánicos, debido a su menor costo, mejor

procesabilidad, flexibilidad y mayor área (Lee, Lee, Mazor y Forrest. 2015). El proceso de transporte de carga en estos materiales consta de dos pasos: transporte a través del un esqueleto conjugado y luego un salto intermolecular entre moléculas conjugadas (Coropcenau et al. 2007). Aquellos dispositivos contruidos de forma tal que puedan inducir un ordenamiento supramolecular

(π - π stacking, puentes de hidrógeno y/o interacción dipolo-dipolo) presentan una mejor interacción entre moléculas y el material exhibe movibilidades más altas (Germs, Guo, Janssen y Kamerink 2012). El proyecto en el cual se inscribe este trabajo, propone conseguir un ordenamiento supramolecular del material orgánico por la formación de pinces poliméricos, conteniendo anillos conjugados como grupos colgantes, perpendiculares a la cadena principal, lo que permitiría una interacción de los núcleos duros, que conduzca a su estructuración. Esta estructuración no sólo favorecería la movilidad por salto sino que además podría promover ordenamientos que llevaran a la obtención de mesofases y comportamiento cristal líquido, combinando las áreas duras del núcleo aromático con la naturaleza blanda de los espaciadores. Por otra parte, a la luz de los resultados previamente obtenidos en la polimerización de la *N*-(1-naftil)acrilamida, donde se vio que la presencia de un grupo voluminoso cercano a la función polimerizable incidía negativamente a la hora de alcanzar altos pesos moleculares (Pozzoli y Martins Alho 2017), se prevé que la incorporación de un espaciador flexible modifique este comportamiento.

Objetivos

Teniendo en cuenta el objetivo general del proyecto y en forma paralela a la síntesis de nuevos clusters conjugados que se

lleva a cabo en nuestro laboratorio, se ha comenzado a trabajar con reactivos comerciales para establecer las condiciones experimentales que permitan introducir diferentes espaciadores. Como una primera etapa para llegar al objetivo final, en el presente trabajo se consignan los resultados obtenidos hasta el ahora utilizando una amina aromática como cluster conjugado y la ϵ -caprolactona como espaciador flexible.

Materiales y Métodos

Los reactivos utilizados y la Silicagel-G fueron adquiridos a Merck Argentina y fueron utilizados sin tratamientos previos. Los solventes fueron adquiridos a Sintorgán y se destilaron antes de su uso. Para la realización de los espectros de RMN ^1H y ^{13}C se utilizó un Bruker AMX500 operando a 500 y 125 MHz respectivamente sobre soluciones en DCCl_3 provisto por Sigma-Aldrich. Los espectros de IR fueron realizados por transmisión en un espectrómetro Nicolette 6700, con la muestra depositada como un film sobre una pastilla de NaCl.

Síntesis del cluster con espaciador (**A**). La síntesis de **A** se llevó a cabo como sigue. En un tubo de 50 mm de diámetro se colocaron cantidades equimoleculares de α -naftilamina y ϵ -caprolactona, y se homogenizó el medio utilizando agitación magnética. Una vez homogeneizado el medio, se purgó el tubo con N_2 y se selló con un soplete. El tubo se introdujo en un

horno eléctricamente calefaccionado a 150 °C y se dejó reaccionar por espacio de 48 hs. Se obtuvo una masa viscosa que se extrajo del tubo y se purificó por columna de silicagel-G, utilizando la técnica de cromatografía flash en columna seca y mezclas de ciclohexano : acetona de polaridad creciente. El producto purificado tiene el aspecto de un jarabe y fue caracterizado por IR, RMN-¹H y -¹³C.

Síntesis del monómero **B**

El producto obtenido de la síntesis anterior (**A**) (400 mg) fue disuelto en acetona (10 mL) y se adicionaron 200 mg de NaHCO₃. La suspensión se colocó en un baño de agua y hielo y se agitó magnéticamente. Una vez fría se le adicionó gota a gota el cloruro de acrililoilo (0,2 mL) y se dejó reaccionar hasta llegar espontáneamente a temperatura ambiente. La reacción se dio por finalizada a las 24 hs filtrando las sales y evaporando el medio de reacción en un evaporador rotatorio a baja temperatura (35-40 °C, aproximadamente). El jarabe obtenido se caracterizó por RMN protónico.

Resultados y Discusión

Dado que las aminas son usualmente más nucleofílicas que los alcoholes, es habitual sintetizar amidas a partir de los correspondientes ésteres por ataque nucleofílico al carbonilo. En el caso que nos ocupa, dado que se trata de una amina aromática, ésta posee una

nucleofilia reducida, por lo que las condiciones de reacción no fueron las más habituales. Las primeras pruebas se llevaron a cabo en solución con diferentes solventes, pero aún a reflujo en DMF y con calentamientos prolongados no se obtuvieron los resultados deseados. Por tal motivo se abordó la síntesis sin solvente, para lo cual la mezcla se calentó en un tubo cerrado bajo atmósfera inerte, dentro de un horno eléctrico a 150 °C. Debido a la imposibilidad de seguir el avance de la reacción con métodos cromatográficos usuales, la misma se dio por terminada cuando la apariencia del medio comenzó a aumentar de viscosidad.

Al extraer el producto de la reacción se pudo determinar que aún existía α -naftilamina en el medio, por lo que la reacción había sido incompleta. No obstante el crudo de reacción se purificó por columna cromatográfica y se pudo aislar un componente (al que por el denominamos **A**) que, además de absorber en el UV, presentaba un comportamiento cromatográfico diferente al de los reactivos.

El RMN protónico obtenido para el pre-monómero **A** se muestra en la Figura 1. Tal como puede observarse el mismo consta de dos regiones bien definidas: la zona aromática (entre 7,3 y 8.2 ppm) y la región alifática (entre 1,0 y 4.3 ppm). Si bien es esperable que la zona alifática sea compleja por superposición de los

diferentes metilenos, el espectro obtenido presentaba una complejidad más grande que la esperada. Así por ejemplo el metileno vecino al hidroxilo, claramente deberían destacar del resto (alrededor de 4 ppm) y se esperaría que apareciera como triplete. En dicha zona aparecen no una sino dos señales, lo que indicó que el producto no era el esperado en un principio.

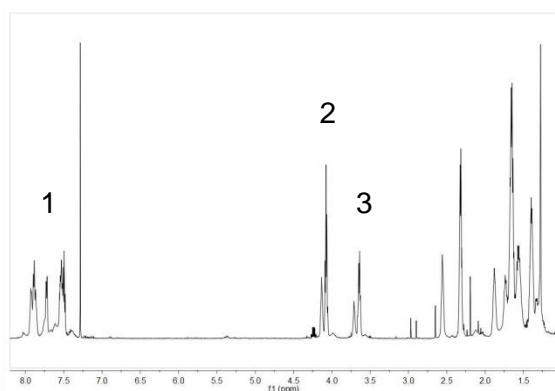


Figura 1. RMN protónico del compuesto **A**.

A partir de este hecho se pudo concluir que existía más de un grupo $-OCH_2-$ en la molécula, con lo cual se concluyó que se había incorporado más de una unidad de caprolactona en la molécula (Figura 2).

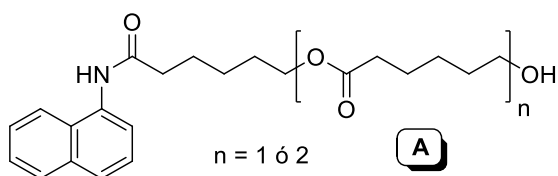


Figura 2. Estructura propuesta para **A**.

Este hecho fue también corroborado por la presencia de más de una señal para el grupo carbonilo en el RMN- ^{13}C , y la

complejidad en las señales alifáticas. La comparación de las áreas relativas de 2 y 3 llevó a asignar a la señal 3 como perteneciente al hidroxilo terminal, por ser de menor intensidad. La comparación matemática de las mismas permitió obtener un valor para n de 1,8. Al no obtenerse un valor entero se concluye que el producto **A** es una mezcla de moléculas con diferente cantidad de unidades del caprolactona. El valor $n=1,8$ se obtuvo consistentemente cuando se compararon diferentes áreas de señales del mismo espectro, por lo que se estima que en la molécula existen entre dos y tres unidades de caprolactona.

A raíz de estos resultados, se trabajó a menores tiempos de reacción para limitar la incorporación de unidades de caprolactona, como así también con diferentes proporciones de la amina y la lactona, pero hasta el momento no se ha podido aislar un derivado que contenga una sola unidad del espaciador.

Si bien se deseaba incorporar una sola unidad de caprolactona, se realizó la acilación del hidroxilo terminal ya que la variación en la longitud del espaciador no debería resultar un obstáculo a la hora de generar polímeros de alto peso molecular. La formación del correspondiente acrilato (**B**) se pudo comprobar por la aparición de señales entre 5,6 y 6,6 ppm en el RMN- 1H (detalle en Figura 3).

La aparición de señales múltiples y de diferente intensidad para el mismo tipo de

hidrógenos pone de manifiesto la heterogeneidad del monómero.

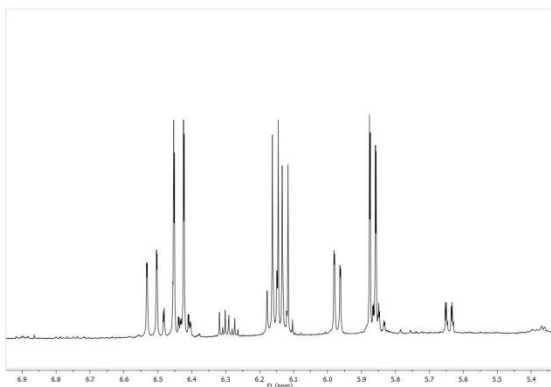


Figura 3. Detalle del RMN protónico de **B**.

Conclusiones

Como resultado de estas investigaciones se ha podido aislar y caracterizar un pre-monómero **A**, obtenido por apertura del anillo lactónico por ataque nucleofílico de una amina. Dada la escasa nucleofilia de la amina empleada, una vez abierto el anillo lactónico, el hidroxilo generado compite con éxito en la apertura de nuevos ciclos, por lo que, si se emplean tiempos de reacción más cortos sólo se consiguen rendimientos bajos y no se limita la cantidad de unidades de lactona adicionadas. Dados los resultados obtenidos hasta ahora, la apertura de anillo no parece ser una alternativa viable para la limitación de unidades en el espaciador, por lo que se han comenzado pruebas sintéticas sobre el metil éster del clorhidrato del ácido aminocaproico.

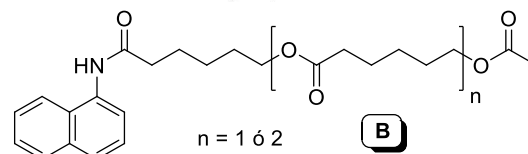


Figura 4. Estructura propuesta para **B**.

Por acilación del pre-monómero **A** se obtuvo con éxito el monómero **B** (Figura 4). En la actualidad se trabaja en la obtención de mayor cantidad de masa de **B** para someterlo a polimerización radicalaria y analizar sus propiedades. Se espera que la inclusión del espaciador, no sólo conduzca a polímeros de mayor peso molecular, sino que además, dicha inclusión también mejore las características de los filmes generados con respecto a los obtenidos con poli-N-(1-naftil)acrilamida, que hasta ahora resultaron frágiles y quebradizos.

Bibliografía

- Pozzoli, A. V. & Martins Alho, M. A. (2017). Polymerization of N-naphthylacrilamide revisited. *J. Material Science and Engineering*, 6(5), 66.
- Lee, K. S., Lee, J. A., Mazor, B. A. & Forrest, S. R. (2015). Transforming the cost of solar-to-electrical energy conversion: Integrating thin-film Ga-As solar cells with non-tracking mini-concentrators. *Light: Sci. Appl.*, 4, 288-295.
- Corpcenau, V., Cornil, J., da Silva Filho, D. A., Olivier, Y., Silbey, R. & Bredas, J. L. (2007). Charge Transport in Organic

Semiconductors. Chem. Rev. 107(4), 926-952.

Germes, W. C., Guo, K., Janssen, R. A. J. & Kemerink, M. (2012). Unusual thermoelectric behavior indicating a hopping to bandlike transport transitions in pentacene. Phys. Rev. Lett., 109, 16601.

Agradecimientos (Opcional)

Los autores agradecen a UBA por el financiamiento parcial del trabajo y a la Dra. María Inés Errea por su invaluable ayuda.

Financiamiento (Si hubiere)

UBACYT 20020160100109BA.