

# Síntesis de precursores para polímeros fotoconductores

## Synthesis of precursors for photoconductive polymers

Presentación: 4 y 5 de Octubre de 2022

Doctorando/a:

**Angela Valeria Pozzoli**

Laboratorio de Materiales Orgánicos (LabMOr)-Instituto de Química Aplicada a la Ingeniería (IQAI), Facultad de Ingeniería de la Universidad de Buenos Aires y Universidad Tecnológica Nacional - Argentina.  
valeriapozzoli@gmail.com

Director/a:

**Miriam Martins Alho**

Co-director:

**Martin Conda Sheridan**

### Resumen

Continuando nuestra búsqueda de nuevos materiales orgánicos con propiedades optoelectricas, se abordó la síntesis de un nuevo monómero acrílico conteniendo tiofenos como grupos colgantes. La inclusión de un espaciador alifático se logró mediante la formación de una imina a partir del aldehído heterocíclico, mientras que la introducción de la función polimerizable se realizó por una reacción de acilación con cloruro de acrililo. Los ensayos de inclusión de espaciadores alifáticos fueron muy prometedores, en vista de su aplicación a otros heterociclos de interés. En este trabajo se presentan los resultados obtenidos en la síntesis del monómero trabajando con tertiofeno-2-carbaldehído y 3-aminopropanol como espaciador alifático, precursor del material polimérico de interés, y su caracterización por RMN-<sup>1</sup>H. Estos trabajos fueron realizados en colaboración con el Prof. Dr. Martín Conda-Sheridan, desarrollándose las tareas experimentales en su laboratorio de la Universidad de Nebraska Medical Center (UNMC)-EEUU.

**Palabras clave:** Tertiofeno, Heterociclo, Monómero, Optoelectrico.

### Abstract

Following our search for new organic materials with optoelectric properties, we perform the synthesis of a new acrylic monomer containing thiophenes as pendant groups. The inclusion of an aliphatic spacer was achieved by the formation of an imine from the heterocyclic aldehyde, while the introduction of the polymerizable function was carried out by an acylation reaction with acryloyl chloride. The tests for the inclusion of aliphatic spacers were very promising, mainly considering their application to other heterocycles of interest. In this work we present the results obtained in the synthesis of the monomer working with tertiofene-2-carbaldehyde and 3-aminopropanol as aliphatic spacer, precursor of the polymeric material of interest, and its

characterization by  $^1\text{H-NMR}$ . This work was performed in collaboration with Prof. Dr. Martin Conda-Sheridan. Experimental task were performed in his laboratorio of Nebraska Medical Center University – USA.

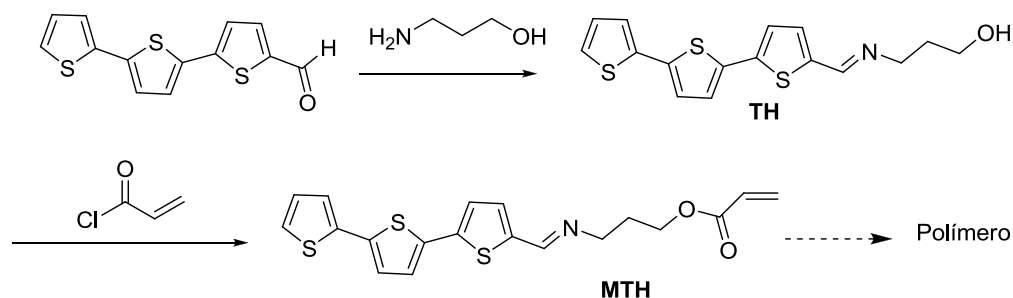
**Keywords:** Tertiophene, Heterocycle, Monomer, Optoelectric.

## Introducción

Los materiales orgánicos conjugados presentan sólidas propiedades ópticas no lineales y atraen considerable interés debido a su potencial aplicación en dispositivos ópticos y fotónicos de alta tecnología (Shi et al. 2000:1-3). El politiofeno es un material ampliamente conocido debido a sus características optoelectricas y su alta procesabilidad (Nielsen y McCulloch 2013: 2053-2069) (McQuade et al., 2000: 2537-74) (Mehmood et al., 2016: 550-561), aunque la pérdida de coplanaridad suele afectar sus propiedades de conductor de canal p. Existen actualmente gran cantidad de trabajos donde investigan las propiedades de polímeros que incluyen grupos tiofeno como sustituyentes colgantes de polímeros flexibles no conjugados (Qiao et al. 2015: 1-10). La síntesis de estos polímeros ofrece materiales flexibles con propiedades mejoradas en comparación con los polímeros conjugados y amplían grandemente sus áreas de aplicación. Es por eso que en nuestra búsqueda de nuevos materiales con propiedades optoelectricas nos hemos planteado la obtención de un polímero acrílico conteniendo tertiofenos como grupos colgantes, unidos mediante espaciadores flexibles.

## Desarrollo

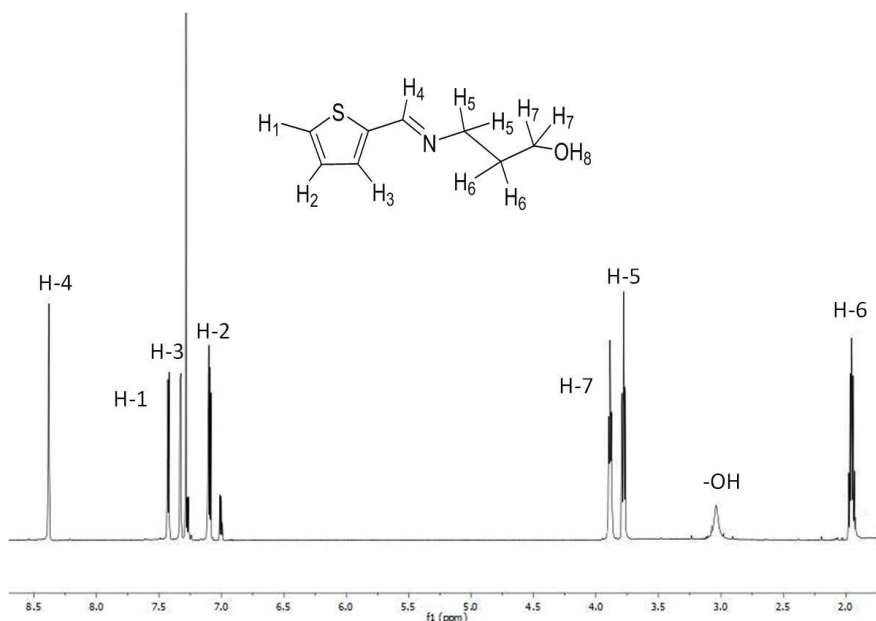
El esquema de síntesis planteado para el polímero buscado se muestra en la **Figura 1**.



**Figura 1:** Esquema sintético planteado

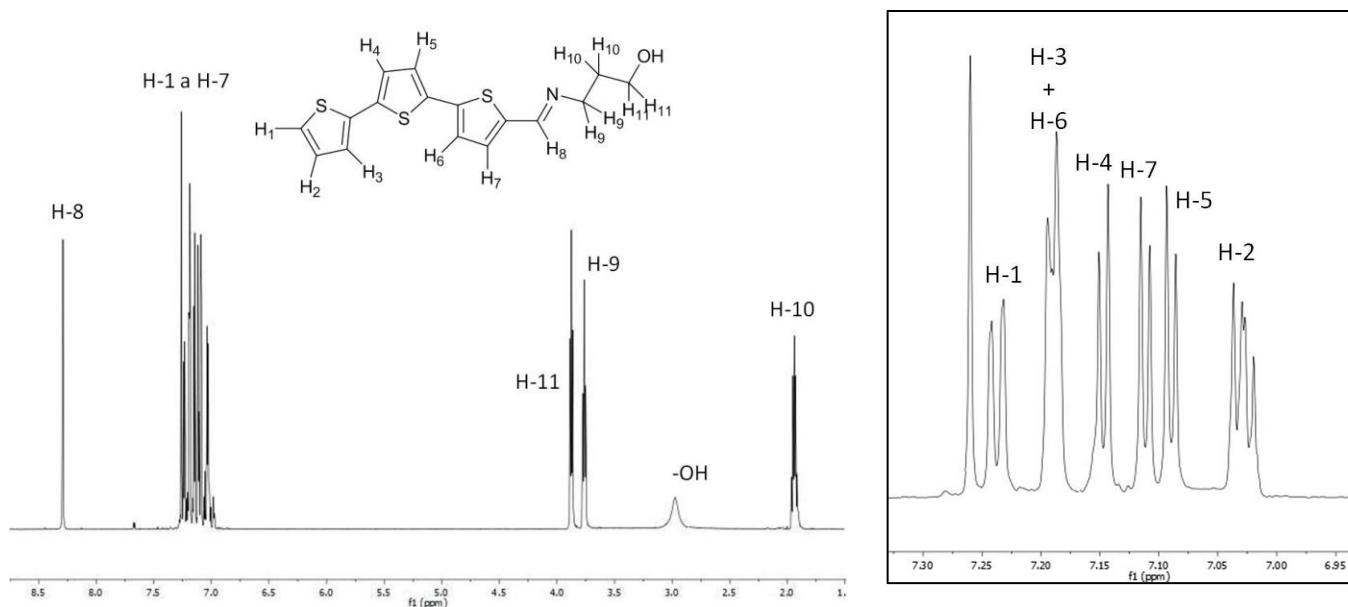
La inclusión del espaciador alifático se realiza bajo la suposición de que la flexibilidad otorgada por dicha cadena, genere la suficiente libertad conformacional como para permitir algún grado de autoestructuración desde el core, originando una mejor interacción de los bloques considerados como agentes donores (del tipo p), lo que habilitaría el fenómeno de conducción por el mecanismo de “hopping”. Dado que contiene un trímero de tiofeno, los cálculos previos para **MHT** realizados con Chem3D, muestran una diferencia energética entre el HOMO y el LUMO de esta molécula de 4.89 eV, bastante alejado de los 2.1 eV del politiofeno (Bakhshi, 1995: 249-255), pero no tan alejado del valor del polivinilcarbazol (3.6 eV) (Ramar y Saraswathi, 2015: 3740-3749), por lo que se consideró apropiado realizar la síntesis de este monómero.

Para abordar la vinculación del espaciador con moléculas fotoactivas a través de la formación de la imina, se realizó una síntesis preliminar con una molécula más pequeña y menos costosa, el 2-tiofencarbaldeído. Luego de varios ensayos sintéticos en diferentes condiciones de reacción, se obtuvo el producto buscado (**TAOL**). Aún en las mejores condiciones ensayadas se encontró que el producto final se encontraba impurificado con el carbaldeído de partida. La purificación cromatográfica se llevó a cabo mediante columna flash (Biotage<sup>TM</sup>) y se caracterizó por RMN- $^1\text{H}$  (**Figura 2**).



**Figura 2:** RMN-<sup>1</sup>H de **TAOL**

Considerando el éxito alcanzado con un compuesto modelo, se realizó la misma reacción sobre el tertiofeno-2-carbaldehído (**TH**), sin embargo, fue necesario cambiar el solvente de metanol a acetonitrilo para poder alcanzar una mayor temperatura de reacción. Al igual que **TAOL**, **TH** fue caracterizado por su espectro de RMN-<sup>1</sup>H (**Figura 3**).



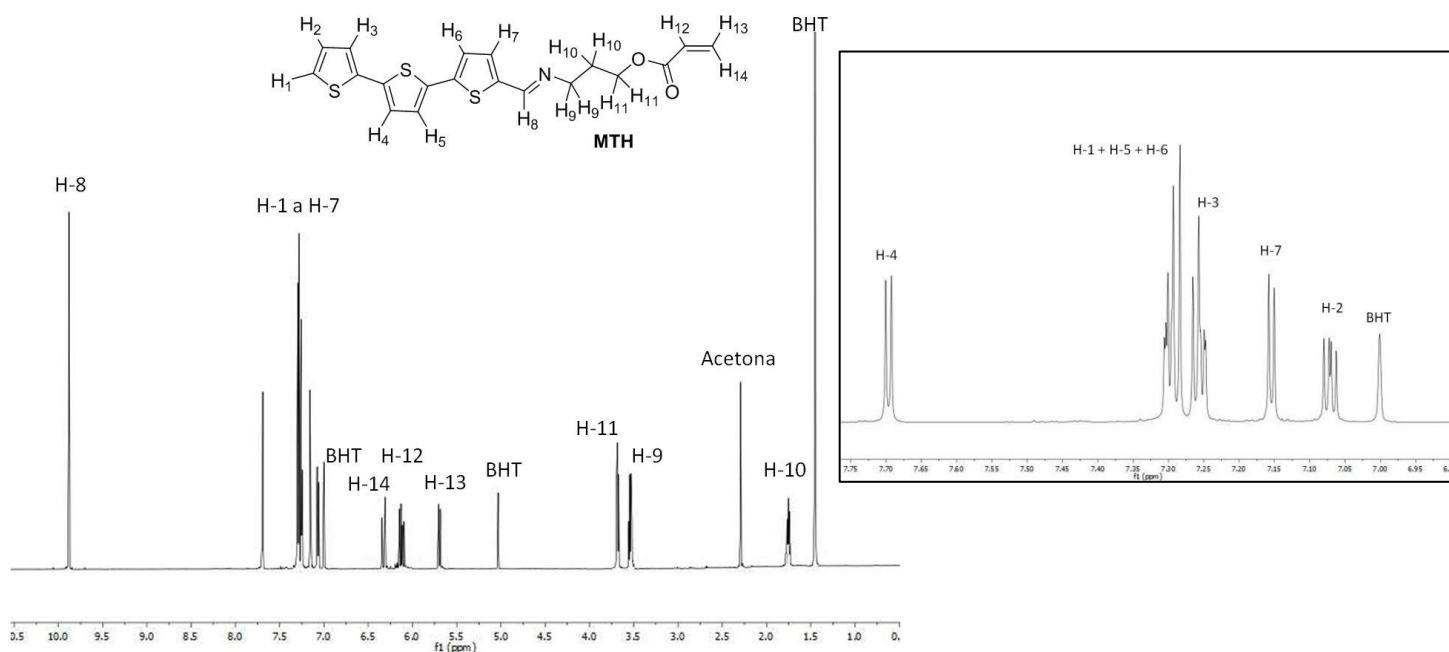
**Figura 3:** RMN-<sup>1</sup>H de **TH** y detalle de zona aromática

Tal como puede observarse del espectro de RMN-<sup>1</sup>H se destaca claramente la señal correspondiente a la imina en 8.29 ppm, como así también la presencia de la cadena alifática, similar a la observada en el espectro de **TAOL**. Con respecto a este último es evidente la complejización de la región aromática, básicamente debido a la presencia de tres tiofenos en lugar de uno. Los valores obtenidos de su RMN-<sup>13</sup>C también resultan concordantes con la estructura propuesta, y se listan en la **Tabla 1**.

C1	C2	C3	C3'	C4'	C4	C5	C5'
125.6	127.8	125.2	135.4	136.5	124.3	124.2	134.0
C6'	C6	C7	C7'	C8	C9	C10	C11
139.7	125.1	126.7	140.5	153.7	55.5	32.4	60.33

**Tabla 1:** Desplazamientos de RMN-<sup>13</sup> para TH y su asignación correspondiente

Una vez obtenido el producto deseado (**TH**), se realizó una reacción de acilación obteniéndose la formación del monómero correspondiente (**MTH**). Como puede observarse en su RMN-<sup>1</sup>H (**Figura 4**), es clara la inserción del grupo acrílico distinguiéndose las señales típicas de alqueno monosustituído, asignándose las correspondientes identidades en función de sus constantes de acoplamiento.



**Figura 4:** RMN-<sup>1</sup>H de THM y detalle de zona aromática

## Conclusiones

Los resultados de la inclusión de espaciadores alifáticos difuncionalizados en monómeros con anillos heterocíclicos han resultado exitosos. La concreción de la síntesis de TAOL, TH y su correspondiente monómero, THM, es muy prometedora ya que valida el proceso de formación de la imina como un recurso eficiente en la vinculación del cluster de interés con la función polimerizable a través de un espaciador alifático. La futura polimerización del monómero obtenido confirmará o refutará nuestra hipótesis de posible autoestructuración por introducción del espaciador flexible y resolverá los interrogantes acerca del posible uso de este material como agente fotoconductor o en otras aplicaciones optoelectrónicas.

## Referencias

- Bakhshi, A. K. (1995). "Theoretical tailoring of electrically conducting polymers: some new results". *Materials Science and Engineering*, C3, 249-255. doi.org/10.1016/0928-4931(95)00087-9.
- McQuade, D. T., Pullen, A. E. y Swager, T. M. (2000). "Conjugated Polymer-Based Chemical Sensors". *Chemicals Reviews*, 100, 2537-2574. doi:10.1021/cr9801014.
- Mehmood, U., Al-Ahmed, A. y Hussein, I. A. (2016). "Review on recent advances in polithiophene based photovoltaic devices". *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 57, 550-561. doi:10.1016/j.rser.2015.12.177).
- Nielsen, C. B. y McCulloch, I. (2013). "Recent advances in transistor performance of polythiophenes". *Progress in Polymer Science*, 38(12), 2053-2069. doi:10.1016/j.progpolymsci.2013.05.003.
- Qiao, Y., Yin, X. y Tang, C. (2015). "Progress in side-chain thiophene-containing polymers: synthesis, properties and applications". *Science China Chemistry*, 58, 1641–1650. doi: 10.1007/s11426-015-5434-6.
- Ramar, A. y Saraswathi, R. (2015). "Synthesis and characterization of a charm-bracelet-type poly(N-vinylcarbazole)-C<sub>60</sub> double-cable polymer". *Journal of Material Science*. 50, 3740-3749. doi: 10.1007/s10853-015-8936-x.
- Shi, Y., Lin, W., Olson, D. J., Bechtel, J. H., Zhang, H., Steier, H., Zhang, C. y Dalton, L. R. (2000). "Electro-optic polymer modulators with 0.8 V half-wave voltage". *Applied Physics Letters*, 1-3. doi.org/10.1063/1.126857.