

MATERIALES ORGÁNICOS SEMICONDUCTORES: DISEÑO, SÍNTESIS Y PROPIEDADES OPTOELECTRÓNICAS DE MACROMOLÉCULAS DENDRÍTICAS AROMÁTICAS

Anzardi Maria Betania; Mangione María Inés, Spanevello Rolando Ángel

*Instituto de Química Rosario, Dpto. de Química Orgánica
Facultad de Ciencias Bioquímicas y Farmacéuticas
Universidad Nacional de Rosario*

Área: Ciencias Exactas

Sub-área: Química

Grupo: Y

Palabras clave: Dendrímeros, Triazol, OLEDs

INTRODUCCIÓN

En las últimas dos décadas el desarrollo de materiales orgánicos semiconductores es uno de los campos más emocionantes y pujantes de la investigación científica actual. (Leo y col. 2007) Las unidades semiconductoras orgánicas incluyen a dispositivos orgánicos (DOs), celdas solares, transistores, amplificadores ópticos y láseres. Dentro de los DOs más estudiados se encuentran los OLEDs y las celdas fotovoltaicas, siendo las moléculas ramificadas denominadas dendrímeros las que ocupan un lugar preferencial como materiales orgánicos emisores de luz en el desarrollo de estos dispositivos (Newkome y col., 2008). Los dendrímeros son estructuras moleculares cuidadosamente diseñadas de manera de controlar sus propiedades optoelectrónicas, consisten en una clase de macromoléculas muy importante y son un campo de investigación enérgica en la química de síntesis. (Hourani y col. 2010) Un dendrímero típico consiste en un centro o núcleo rodeado por varias ramas o dendrones. Las unidades triarilaminas han sido ampliamente empleadas como componentes clave en el desarrollo de materiales y unidades con funcionalidades eléctricas y ópticas, debido a su configuración octupolar, excelente solubilidad, estabilidad química, elevadas luminiscencia y eficiencia como transportador de huecos. (Tang y col. 2006)

Además, las arquitecturas dendríticas incluyen un gran número de atractivas propiedades como ser, su mejor facilidad de procesamiento que permite obtener films estables; las generaciones de los dendrímeros que permiten modular el rendimiento de la unidad y su estructura molecular bien definida que permite obtener pureza química de la muestra. Un diodo orgánico de emisión de luz consta de uno o más capas de semiconductores orgánicos entre los contactos adecuados. Cuando se aplica voltaje, las cargas opuestas son inyectadas entre los dos contactos y cuando se reúnen forman de estados excitados que puede emitir luz. El diseño de DOs requiere del desarrollo de dendrímeros capaces de transportar carga y de emitir de luz. Un transporte de carga más eficiente se ha logrado más fácilmente en moléculas conjugadas. (Newkome y col. 2008) Por lo tanto, es de trascendental importancia científica el diseño y síntesis de dendrímeros conjugados y funcionalizados adecuadamente para ser potenciales materiales orgánicos semiconductores.

El concepto del diseño sintético de los dendrímeros está basado en los principios de la "Química Click" o "Click Chemistry". Este tipo de química fue descrita y desarrollada por Barry Sharpless en el año 2001 (Sharpless y col. 2001). Se basa en el diseño químico para generar una molécula a partir de pequeños fragmentos de una manera rápida y confiable. La obtención de dendrímeros mediante este tipo de estrategia puede ser clasificada en dos metodologías: la estrategia divergente desarrollada por

Tomalia (Tomalia y col., 1985) y la estrategia convergente desarrollada por Fréchet y Hawker. (Fréchet y col., 1990) La síntesis convergente tiene mayor aplicación a escala de laboratorio, dado que permite obtener las macromoléculas objetivo con tamaño molecular controlado y mayor facilidad de purificación y aislamiento.

El diseño y síntesis de dendrímeros con características de materiales semiconductores orgánicos y DOs es un campo de trascendente actividad científica en las últimas dos décadas debido a la importancia de estos materiales en la generación y uso racional de energía. (Leo y col., 2007) Uno de estos materiales orgánicos utilizado en los DOs son los dendrímeros electroactivos debido a su capacidad de absorción-emisión de luz y su capacidad de transporte de carga. Las unidades triarilaminas han sido ampliamente empleadas como componentes cruciales en el desarrollo de materiales y unidades con funcionalidades electroópticas debido a su configuración octupolar, excelente solubilidad, estabilidad química, elevadas luminiscencias y eficiencia como transportador de huecos. Particularmente, las macromoléculas *starburst* (forma de estrella) y triarilaminas dendríticas son interesantes candidatos para el diseño de OLEDs (organic light emitting diodes), OFETs (organic field-effect transistors), unidades fotovoltaicas, etc. (Shirota, 2004; Tian y col., 2007; Zhu y col., 2006)

METODOLOGÍA

Objetivos:

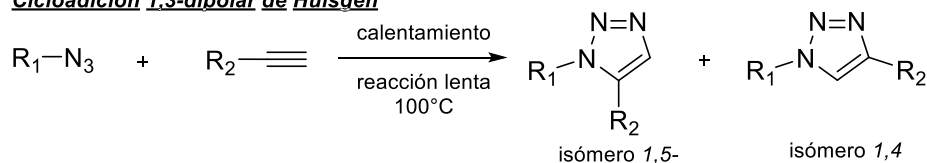
Los objetivos que se plantearon este trabajo son:

- 1) La síntesis de dendrímeros triazólicos en forma de estrella o *starburst* con grupos periféricos electroactivos derivados de las unidades estructurales trifenilamina y carbazol.
- 2) Los dendrímeros serán sintetizados mediante una metodología de síntesis convergente, aplicando como reacción clave la "reacción click". Esta reacción, aplicada ampliamente en la química de materiales, es una cicloadición 1,3-dipolar que permite obtener sistemas cíclicos heteroaromáticos (1,2,3-triazoles).
- 3) Los dendrímeros obtenidos serán purificados, caracterizados estructuralmente y fisicoquímicamente.

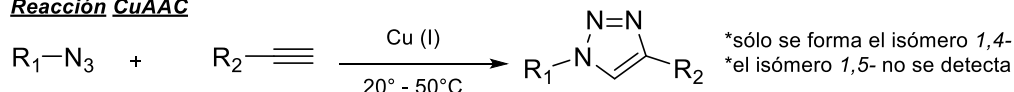
Diseño y síntesis de los dendrímeros triazólicos:

Dentro de la química de materiales, la reacción "click" está siendo intensamente utilizada en la preparación de dendrímeros, polímeros, macrociclos, entre otros. Desde los trabajos pioneros como Folkin y col. (2004) y de Zhang y col. (2011) la aplicación de esta reacción en la preparación de dendrímeros para uso como dispositivos optoelectrónicos ha logrado relevancia. Sharpless y Finn desarrollaron un concepto útil y "ecológico": la reacción "click" con el objetivo de reunir dos sintones orgánicos de una manera fácil, selectiva y con altos rendimientos bajo condiciones no sensibles al oxígeno y agua, y con la generación de pocos o ningún subproducto (Sharpless y col. 2001). Una de las reacciones click más reconocidas es la cicloadición 1,3-dipolar azida/alquino o CuAAC la cual permite sintetizar 1,2,3-triazoles, un heterociclo no natural exclusivamente de origen sintéticos. Este sistema es útil en la química de materiales para la obtención de sistemas ambipolares. La reacción originalmente observada por Michael (1893) y desarrollada por Huisgen y col. (1967) fue optimizada en el año 2002 por los grupos de Medal y Sharpless con el empleo de catálisis de Cu (I) en la cicloadición (**Esquema 1**).

Cicloaddición 1,3-dipolar de Huisgen

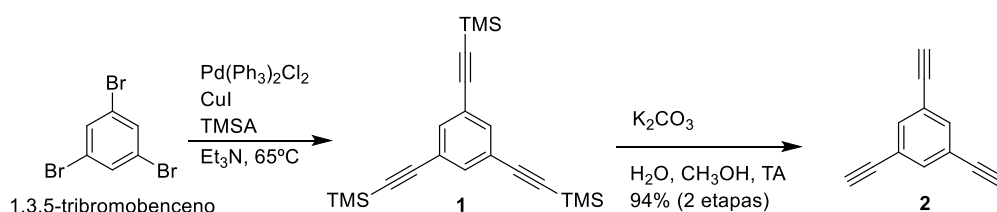


Reacción CuAAC



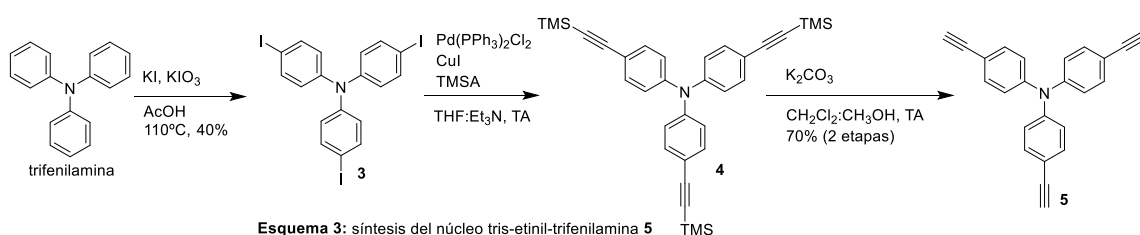
Esquema 1: cicloaddición 1,3-dipolar

Las síntesis de los núcleos **2**, **5** y **10** utilizados en este Proyecto se muestran a continuación. Los mismos se realizaron en base a protocolos optimizados previamente en nuestro laboratorio (Mangione y col., 2013). El núcleo **2** se obtiene a partir del acoplamiento C-C tipo Sonogashira del 1,3,5-tribromobenceno comercial con trimetilsililacetileno (TMSA) y posterior desprotección de los grupos sililo (Esquema 2) con excelentes rendimientos.



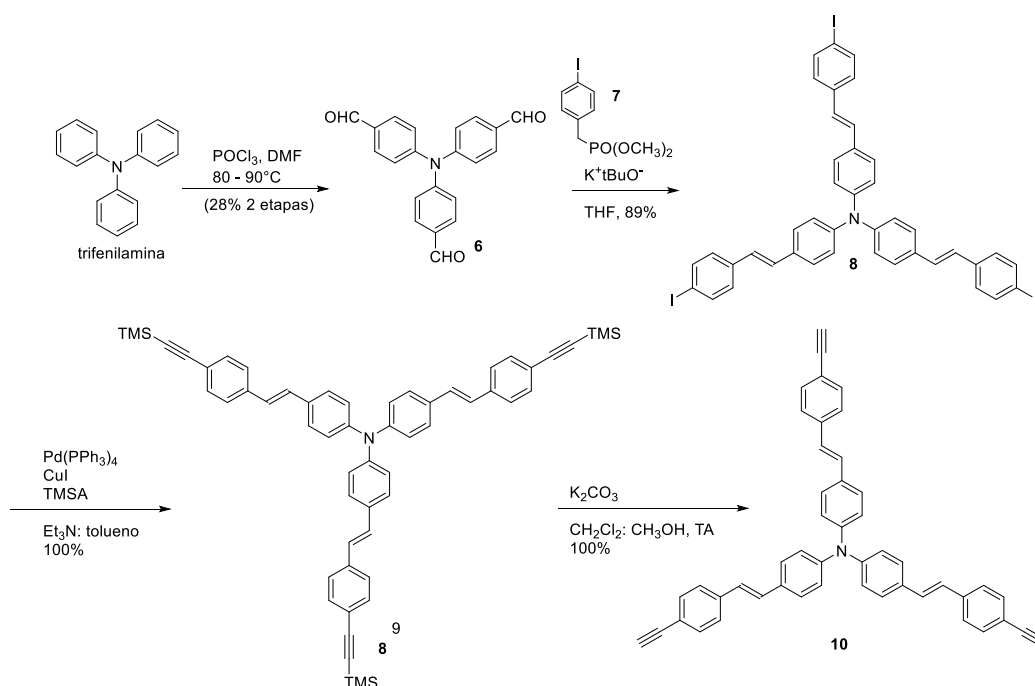
Esquema 2: síntesis del núcleo trietilnilbenceno 2

Los núcleos **5** y **10** se sintetizaron desde trifetilamina. En el caso de **5**, se efectuó en primer lugar una reacción de iodación del sistema aromático para obtener el derivado **3**. Similarmente a los pasos de síntesis empleados para el núcleo **2**, reacción de Sonogashira y desprotección, se obtuvo con buenos rendimientos el núcleo **5** (Esquema 3):



Esquema 3: síntesis del núcleo tris-etinil-trifetilamina 5

Por último, la síntesis del núcleo de conjugación extendida **10** se realizó mediante una reacción de formilación sobre trifetilamina obteniéndose **6**. Una reacción de olefinación tipo Wadsworth-Horner-Emmons de **6** con el fosfonato **7** condujo al derivado **8**, el cual luego de las reacciones anteriormente mencionadas para **2** y **5**, Sonogashira y desprotección, permitió sintetizar **10** con muy buen rendimiento global (Esquema 4):



Esquema 4: síntesis del núcleo tris-etinil-trifenilamina de conjugación extendida 10

Una vez obtenidos los núcleos, se procedió a sintetizar cuatro diferentes azidas aromáticas (**11**, **12**, **13** y **14**), tres de ellas presentan en su periferia compuesta de núcleos electroactivos, como las azidas **12**, **13** y **14** (Figura 2):

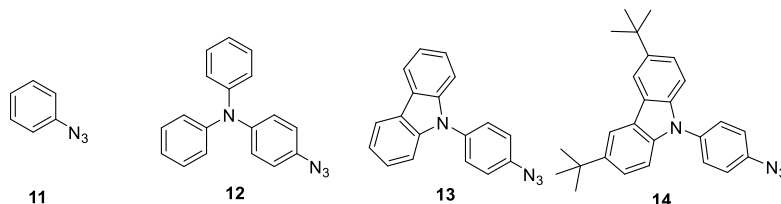
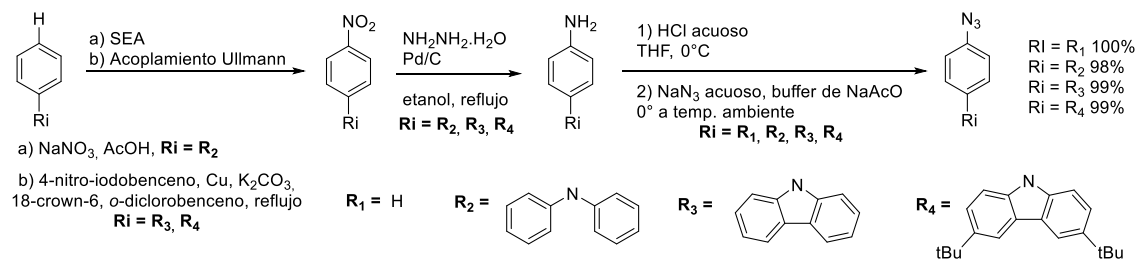


Figura 2: estructuras de las azidas sintetizadas 11-14

El protocolo sintético para la preparación de estos cuatro compuestos se basa en dos pasos clave: obtención del amino derivado de cada uno de los sistemas aromáticos y posterior

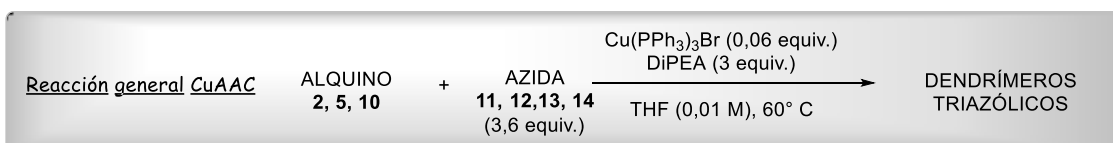
reacción diazotación empleando como nucleófilo NaN_3 (azida de sodio) comercial (Esquema 5). Cada una de las azidas obtenidas se empleó sin purificación en la etapa de acoplamiento con los núcleos.



Esquema 5: reacciones de obtención de las azidas aromáticas 11, 12, 13 y 14.

La síntesis de cada uno de los intermediarios se llevó a cabo en base a protocolos desarrollados previamente en el laboratorio (Mangione y col., 2013; Mangione y col. 2015). Los rendimientos de las azidas fueron excelentes.

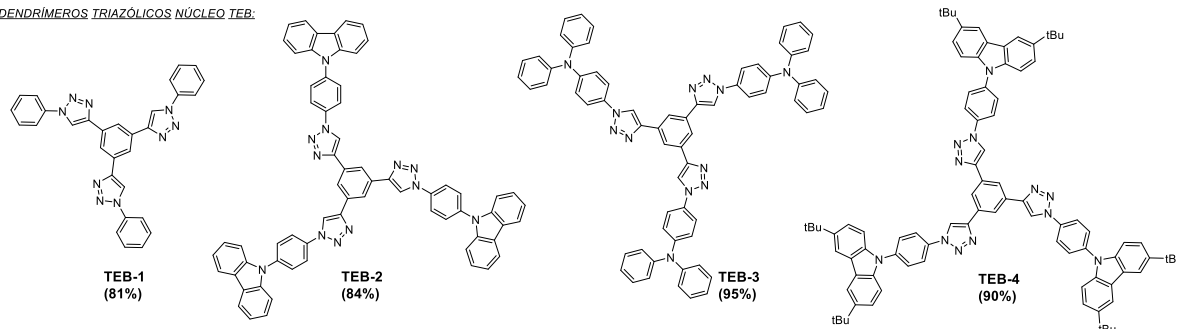
La reacción click se realizó entre los núcleos y las azidas obtenidas, dando lugar así a doce compuestos *starburst*. Los dendrímeros derivados de fenil azida se prepararon a los fines de la realización de los estudios de las propiedades optoelectrónicas de esta familia de compuestos. A pesar de que la mayoría de las reacciones click proceden en una mezcla de solventes acuosos y orgánicos, en este caso, dada la insolubilidad en agua de los compuestos a emplear en el acoplamiento 1,3-dipolar, las reacciones se llevaran a cabo en tetrahidrofurano (THF) y como especie de Cu (I) soluble en solventes orgánicos, se utilizará $\text{Cu}(\text{PPh}_3)_3$. Este catalizador es fácilmente sintetizado a partir de CuBr comercial y trifenilsfosfina, muestra una excelente estabilidad al aire y a la humedad (Díez-González y col., 2011). La reacción general de cicloadición 1,3-dipolar catalizada por Cu (CuAAC) utilizada para obtener los doce dendrímeros se describe a continuación (**Esquema 6**):



Esquema 6: reacción general de cicloadición 1,3-dipolar azida-alquino (CuAAC) empleada.

Como resultado de dichos acoplamientos se obtuvieron tres familias de dendrímeros triazólicos derivadas de cada tipo de núcleo: núcleo trietnilbenceno (TEB), núcleo trifenilamina (TFA) y núcleo trifenilamina extendido o (TFA ext.) (**Figura 3**):

DENDRÍMEROS TRIAZÓLICOS NÚCLEO TEB:



DENDRÍMEROS TRIAZÓLICOS NÚCLEO TFA:

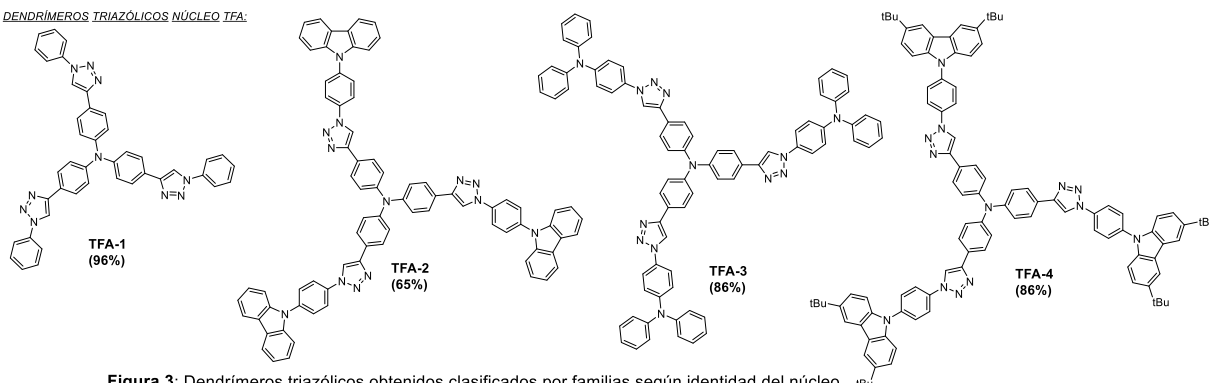


Figura 3: Dendrímeros triazólicos obtenidos clasificados por familias según identidad del núcleo.

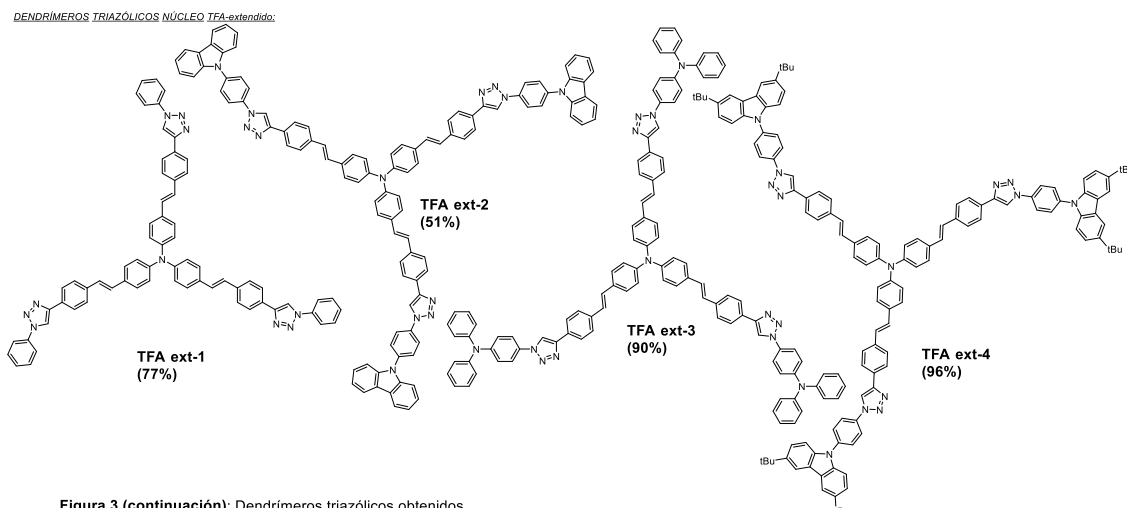


Figura 3 (continuación): Dendrímeros triazólicos obtenidos clasificados por familias según identidad del núcleo.

Cada dendrímero sintetizado fue aislado y purificado por medio de suspensión en dos solventes orgánicos distintos. Cabe destacar no sólo la síntesis eficiente de los compuestos propuestos sino también la implementación de un nuevo método de purificación de los compuestos sólidos obtenidos el cual consistió de dos etapas clave:

- suspender el compuesto sólido crudo obtenido de la evaporación del solvente de la reacción, en etanol absoluto con la finalidad de eliminar sales de Cu y compuestos polares y filtración;
- suspender el compuesto filtrado desde etanol en metil-*terc*-butil éter para eliminar impurezas menos polares y orgánicas, posterior filtración.

Cada una de estas etapas individuales se repitió las veces necesarias hasta obtener un sólido puro, controlando el avance de la purificación en cada filtración por cromatografía en capa delgada (CCD). Esta técnica de suspensión-filtración fue posible aprovechando la baja solubilidad de los productos en solventes orgánicos próticos y apolares. Cada dendrímero puro fue caracterizado por medio de espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN) uni y bidimensional de protones (^1H) y carbono-13 (^{13}C), infrarrojo, espectrometría de masas de alta resolución (MALDI-TOF y ESI) y se evaluaron sus perfiles de absorción UV-visible.

Caracterización espectroscópica:

A partir del análisis de los espectros de RMN ^1H pueden observarse ciertas características distintivas de las estructuras moleculares de los dendrímeros. A modo de ejemplo, los espectros comparativos de los dendrímeros TEB-4, TFA-4 y TFA extendido-4 se muestran en la Figura 4. Todos estos dendrímeros comparten el mismo tipo de dendrón y se diferencian en su núcleo. Las similitudes observadas en los desplazamientos y patrón de los protones aromáticos (sector entre 7,0 – 8,6 ppm) se observa claramente en todos los espectros debido a la unidad en común 3,6-di-*terc*-butil carbazol. El patrón del sistema carbazólico 3,6-disustituido aparece en todos los casos como un sistema de dobletes y un singlete (marcado como CBZ). Se destaca la señal característica en forma de un singlete a valores entre 8,3 – 8,6 ppm que corresponde al protón del anillo 1,2,3-triazol (H-triazol). El valor de desplazamiento químico de esta señal se ve afectado por la identidad estructural del núcleo de cada dendrímero, sin embargo la variación en desplazamiento químico es muy poca. También puede observarse en estos ejemplos, la señal a 1,5 ppm correspondiente al grupo *terc*-butilo (^tBu). El resto de las señales aromáticas observadas en cada caso corresponden al resto del esqueleto carbonado del dendrímero en cuestión (**Figura 4**).

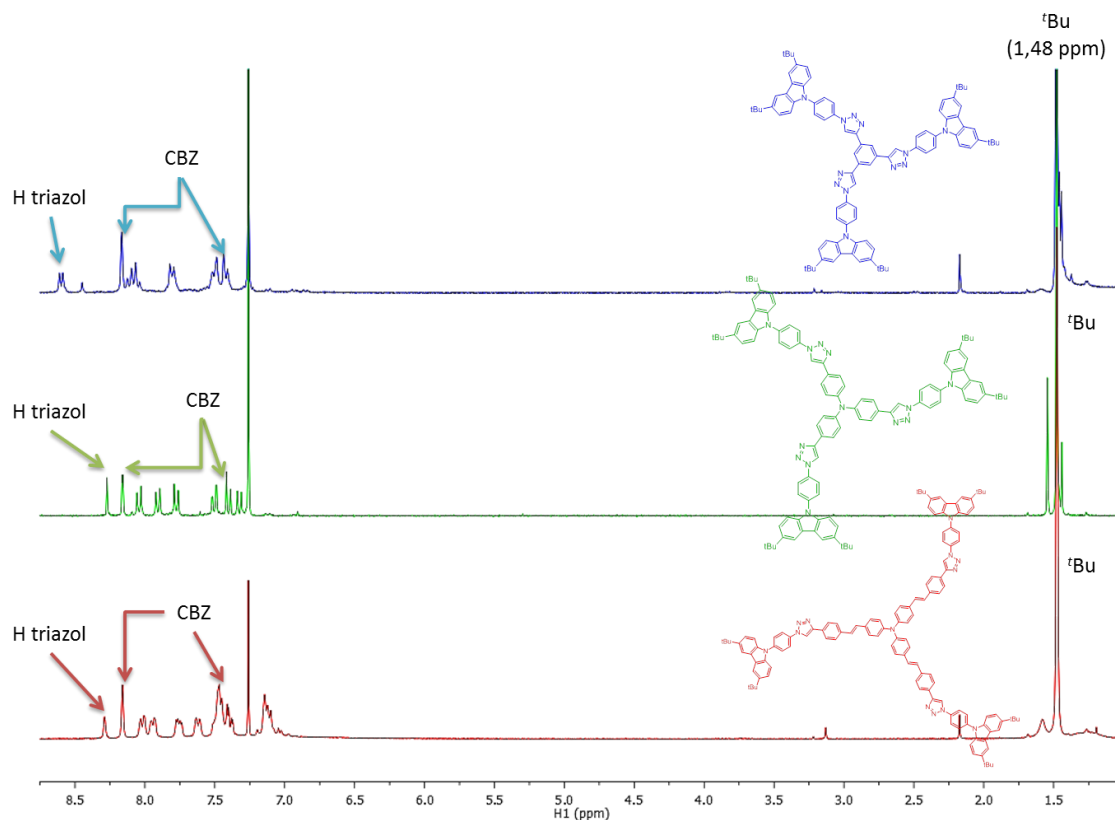


Figura 4: Espectros de RMN ^1H comparativos de los dendrímeros TEB-4, TFA-4 y TFA ext.-4.

En consecuencia, los espectros de ^1H muestran similitudes debido a que todos los dendrímeros presentan el mismo dendrón y las diferencias espectroscópicas se deben a la identidad del núcleo, lo mismo puede observarse en los espectros de absorción. Las mediciones fueron hechas sobre soluciones diluidas de los compuestos en diclorometano de manera cualitativa, buscando que la absorbancia no supere los valores de 0,3 UA y los espectros fueron normalizados. Los espectros compartativos para cada familia se muestran en la **Figuras 5, 6 y 7**.

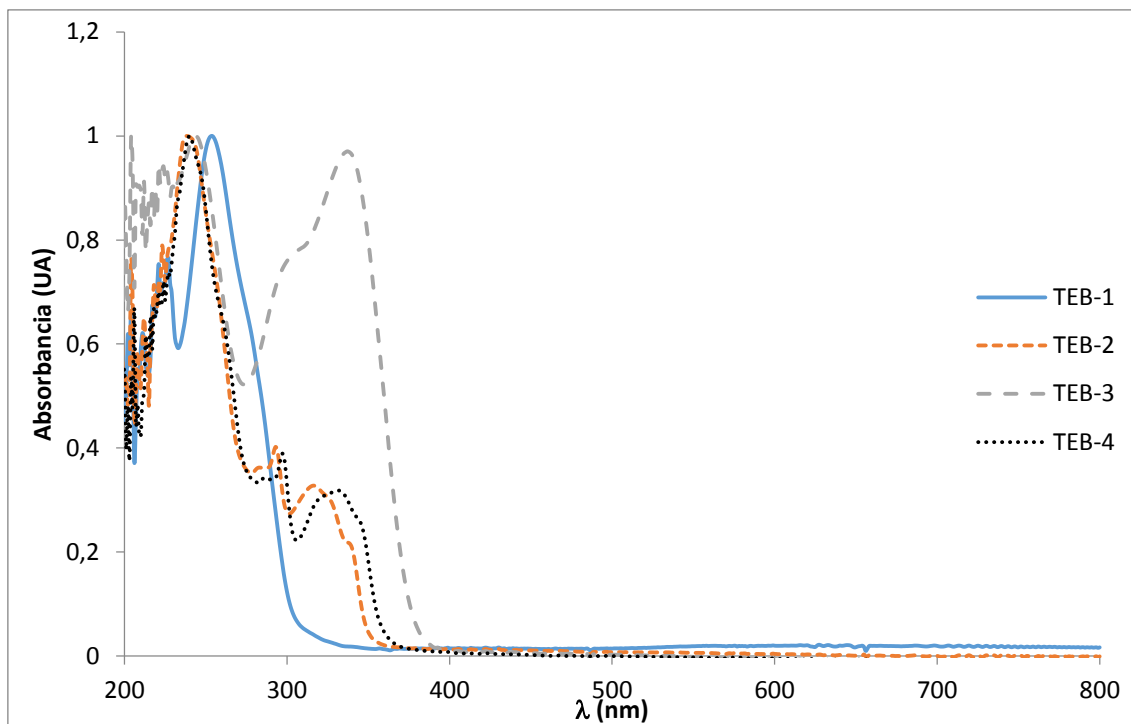


Figura 5: Espectros de absorción normalizados de dendrímeros de núcleo TEB (diclorometano).

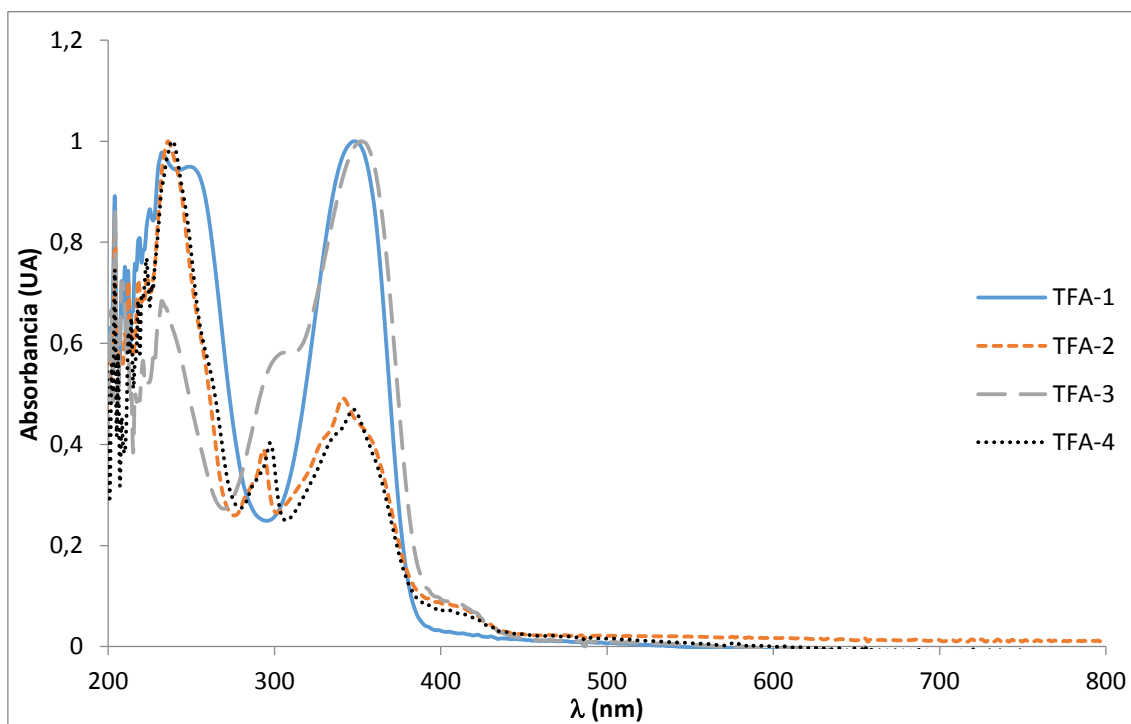


Figura 6: Espectros de absorción normalizados de dendrímeros de núcleo TFA (diclorometano).

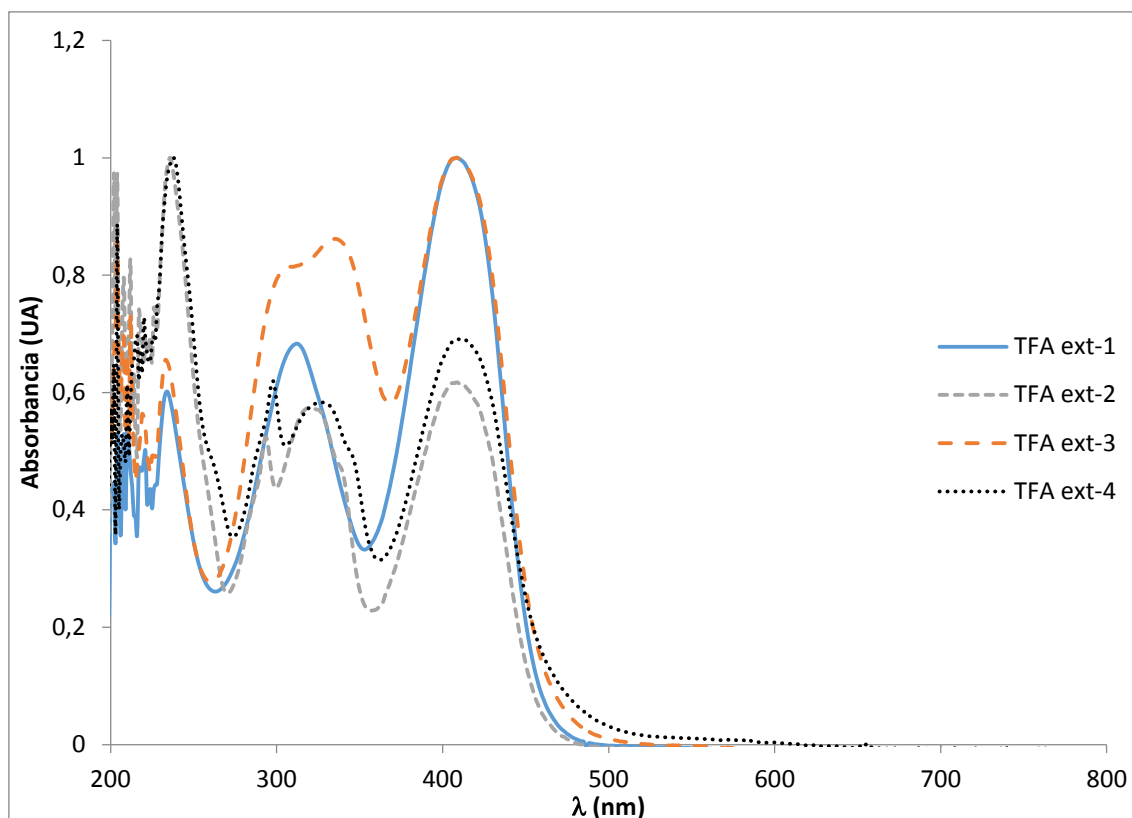


Figura 7: Espectros de absorción normalizados de dendrímeros de núcleo TFA ext. (diclorometano).

Comparando los tres gráficos se puede observar que para cada familia de dendrímeros triazólicos se encuentran similitudes espectroscópicas relacionadas con su estructura química. Por ejemplo, para los dendrímeros con rama electroactiva terminal carbazol se puede observar un perfil similar de absorción en la región desde 300 – 340 nm como en las duplas TEB-2 y TEB-4, TFA-2 y TFA-4 y TFA ext-2 y TFA ext-4. En todos los casos que aparece el sistema electroactivo TFA se observa una banda de intensidad importante a ~ 400nm correspondiente a las transiciones π - π^* . En el caso de los sistemas de núcleo extendido (Figura 7) las bandas de absorción experimentan un marcado efecto batocromico (más al rojo) debido a la extensión de la conjugación en el dendrímero. Este efecto puede estar relacionado a la presencia del fenómeno de transferencia de carga, lo cual suele ocurrir en sistemas aromáticos que presentan a la unidad estructural triazol conjugada con el resto de la molécula. Esta hipótesis y los demás datos fisicoquímicos se evaluarán en los estudios realizados por el grupo del Dr. Fungo de manera de determinar su potencial aplicación optoelectrónica de estos sistemas dendríticos demuestra una influencia de la estructura de los dendrímeros en sus características espectroscópicas. Los dendrímeros TEB-1, TFA-1 y TFA ext-1 muestran el comportamiento de absorción de luz UV-visible para el núcleo de cada familia acoplado a los sistemas 1,2,3-triazol, mostrando bandas entre 230 – 250 nm que corresponden en todos los ejemplos a la transición π - π^* del sistema 1,4-difenil-1,2,3-triazol, estas bandas mostraron un efecto hipsocromico (corrimiento hacia el azul) con la extensión de la conjugación.

RESULTADOS/CONCLUSIONES

Se han logrado sintetizar eficientemente los dendrímeros triazólicos planteados en los objetivos de este trabajo. Todos los compuestos fueron obtenidos con muy buenos rendimientos.

Se desarrolló un nuevo método de purificación de estos dendrímeros el cual resultó ser efectivo para eliminar impurezas polares y no polares utilizando una combinación de solventes como etanol y metil *tert*-butil éter.

Se repitió la síntesis de los dendrímeros triazólicos que habían dado bajo rendimiento y se aplicó el método de purificación de los sólidos crudos desarrollado lográndose optimizar los rendimientos obtenidos desde moderados a muy buenos

Los compuestos fueron aislados y caracterizados, y los resultados espectroscópicos y espectrométricos obtenidos se correspondieron con los productos esperados.

Los sistemas sintetizados mostraron una fuerte relación entre las propiedades fisicoquímicas y la estructura molecular, lo cual los transforma en potenciales candidatos para el desarrollo de materiales orgánicos.

Dado que este tipo de sistemas triazólicos aromáticos son importantes por su emisión en el azul (Tian y col., 2009), estos compuestos son candidatos muy promisorios para presentar este tipo de comportamiento óptico.

BIBLIOGRAFÍA BÁSICA

Walzer K., Maenning B., Pfeiffer M., Leo K., 2007. Highly Efficient Organic Devices Based on Electrically Doped Transport Layers. *Chem. Rev.*, 107, 1233-1271.

Hwang S.H., Moorefield C.N., Newkome G.R., 2008. Dendritic macromolecules for organic light-emitting diodes. *Chem. Soc. Rev.*, 37, 2543-2557.

Hourani R., Kakkar A., 2010. Advances in the Elegance of Chemistry in Designing Dendrimers. *Macromolecules Rapid Commun.*, 31, 947-974.

Zheng R.H., Häussler M., Doug H.C., Lam J.W.Y., Tang B.Z., 2006. Synthesis, Structural Characterization, and Thermal and Optical Properties of Hyperbranched Poly(aminoarylene)s. *Macromolecules*, 39, 7973-7984.

Hartmuth C., Kolb M.G., Finn K., Sharpless K.B., 2001. Click Chemistry: Diverse Chemical Function from a Few Good Reactions. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 40, 2004-2021.

Tomalia D.A., Baker H., Dewald, J., Hall M., Kallos G., Martin S., Roeck J., Ryder J., Smith P., 1985. A New Class of Polymers: Starburst-Dendritic Macromolecules. *Polymer Journal*, 17, 117-132.

Hawker C.J., Fréchet J.M., 1990. Preparation of polymers with controlled molecular architecture. A new convergent approach to dendritic macromolecules. *J. Am. Chem. Soc.*, 112, 7638-7647.

Shirota, Y. 2004. Photo- and electroactive amorphous molecular materials—molecular design, syntheses, reactions, properties, and applications. *J. Mater. Chem.*, 15, 75-93.

Ning, Z.J., Cheng, Z., Zhang, Q., Yan, Y.L., Qian, S.X., Tian, H. 2007. Aggregation-induced Emission (AIE)-active Starburst Triarylamine Fluorophores as Potential Non-doped Red Emitters for Organic Light-emitting Diodes and Cl₂ Gas Chemodosimeter. *Adv. Funct. Mater.*, 17, 3799-3807.

Song, Y.B., Di, C.A., Yang, X.D., Li, S.P., Wu, X., Liu, Y.Q., Yang, L., Shuai, Z., Zhang, D., Zhu, D. 2006. A Cyclic Triphenylamine Dimer for Organic Field-Effect Transistors with High Performance. *J. Am. Chem. Soc.*, 128, 15940-15941.

Wu, P., Feldman, A.K., Nugent, A.K., Hawker, C.J., Scheel, A., Voit, B., Pyun, J., Fréchet, J.M.J., Sharpless, K.B., Fokin, V.V. 2004. Efficiency and fidelity in a click-chemistry route to triazole dendrimers by the copper(i)-catalyzed ligation of azides and alkynes. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 43, 3928-3932.

- Zhang, Q.** 2011. "Click" chemistry synthesis of carbazole dendrimer as host material for electrophosphorescent device. *Synth. Metals*, 161, 330-334.
- Michael A.**, 1893. Ueber die einwirkung von diazodenzolimid auf acetilendicarbon-sauremethylester. *J. Prakt. Chem.*, 48, 94-95.
- Huisgen, R., Szeimies, G., Mobius, L.** 1967. 1,3-Dipolare Cycloadditionen, XXXII. Kinetik der Additionen organischer Azide an CC-Mehrfachbindungen. *Chem. Ber.*, 100, 2494-2507.
- Tornøe, C.W., Christensen, C., Meldal, J.** 2002. Peptidotriazoles on Solid Phase: [1,2,3]-Triazoles by Regiospecific Copper(I)-Catalyzed 1,3-Dipolar Cycloadditions of Terminal Alkynes to Azides. *J. Org. Chem.*, 67, 3057-3064. **Rostovtsev, V.V., Green, L.G.; Fokin, V.V., Sharpless, K.B.**, 2002. A Stepwise Huisgen Cycloaddition Process: Copper(I)-Catalyzed Regioselective "Ligation" of Azides and Terminal Alkynes. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 41, 2596-2599.
- Mangione, M.I., Spanevello, R.A., Rumbero, A., Heredia, D., Marzari, G., Fernández, L., Otero, L., Fungo, F.** 2013. Electrogenerated Conductive Polymers from Triphenylamine End-Capped Dendrimers. *Macromolecules*, 46, 4754-4763.
- Mangione, M.I., Spanevello, R.A.** 2015. Synthesis of nitrogenated scaffolds derived from fluorene by a modified Ullmann type reaction. *Tet. Letters*, 56, 465-467.
- Díez-González, S., Lal, S.** 2011. [CuBr(PPh₃)₃] for Azide-Alkyne Cycloaddition Reactions under Strict Click Conditions. *J. Org. Chem.* 76, 2367-2373.
- Ning, Z.; Tian, H.** 2009. Triarylamine: a promising core unit for efficient photovoltaic materials. *Chem. Commun.*, 5483 – 5495.