

DERIVADOS N-SUSTITUIDOS DE CARBAZOL: POLÍMEROS ORGÁNICOS PARA EL DESARROLLO DE SISTEMA DE ENERGÍA SOSTENIBLE.

VAZQUEZ, Darián¹; MANGIONE, M. Inés^{1.}; SPANEVELLO, Rolando A.¹; HEREDIA, Daniel²; OTERO, Luis²; RENFIGE, Melisa²; GERVALDO, Miguel²

¹Instituto de Química Rosario, Dpto. de Química Orgánica, Facultad de Ciencias Bioquímicas y Farmacéuticas, Universidad Nacional de Rosario, Rosario, S2002LRK, Argentina/ palumbo@iquir-conicet.gov.ar.
²Instituto de Investigaciones en Tecnologías Energéticas y Materiales Avanzados, Universidad Nacional de Río Cuarto, Departamento de Química, Río Cuarto, Córdoba, Argentina

Palabras claves: carbazol; electropolimero; baterías de litio.

INTRODUCCIÓN

En los últimos años, la creciente demanda de sistemas de almacenamiento energético ha evidenciado las limitaciones de las baterías de ion-litio (LIBs) basadas en metales de transición, por su disponibilidad, costo y bajo reciclaje. Como alternativa, los materiales orgánicos ofrecen bajo impacto ambiental y buena eficiencia electroquímica. En este contexto, policarbazoles y sus derivados se destacan por su estabilidad y propiedades electrónicas, lo que los hace atractivos para aplicaciones en baterías recargables y dispositivos emisores de luz, con la ventaja de poder modificar su estructura para ajustar el comportamiento electroquímico.¹ En el presente trabajo se describe el diseño, síntesis y propiedades optoelectrónicas de tres sistemas derivados de carbazol como potenciales materiales orgánicos en LIBs.

OBJETIVOS

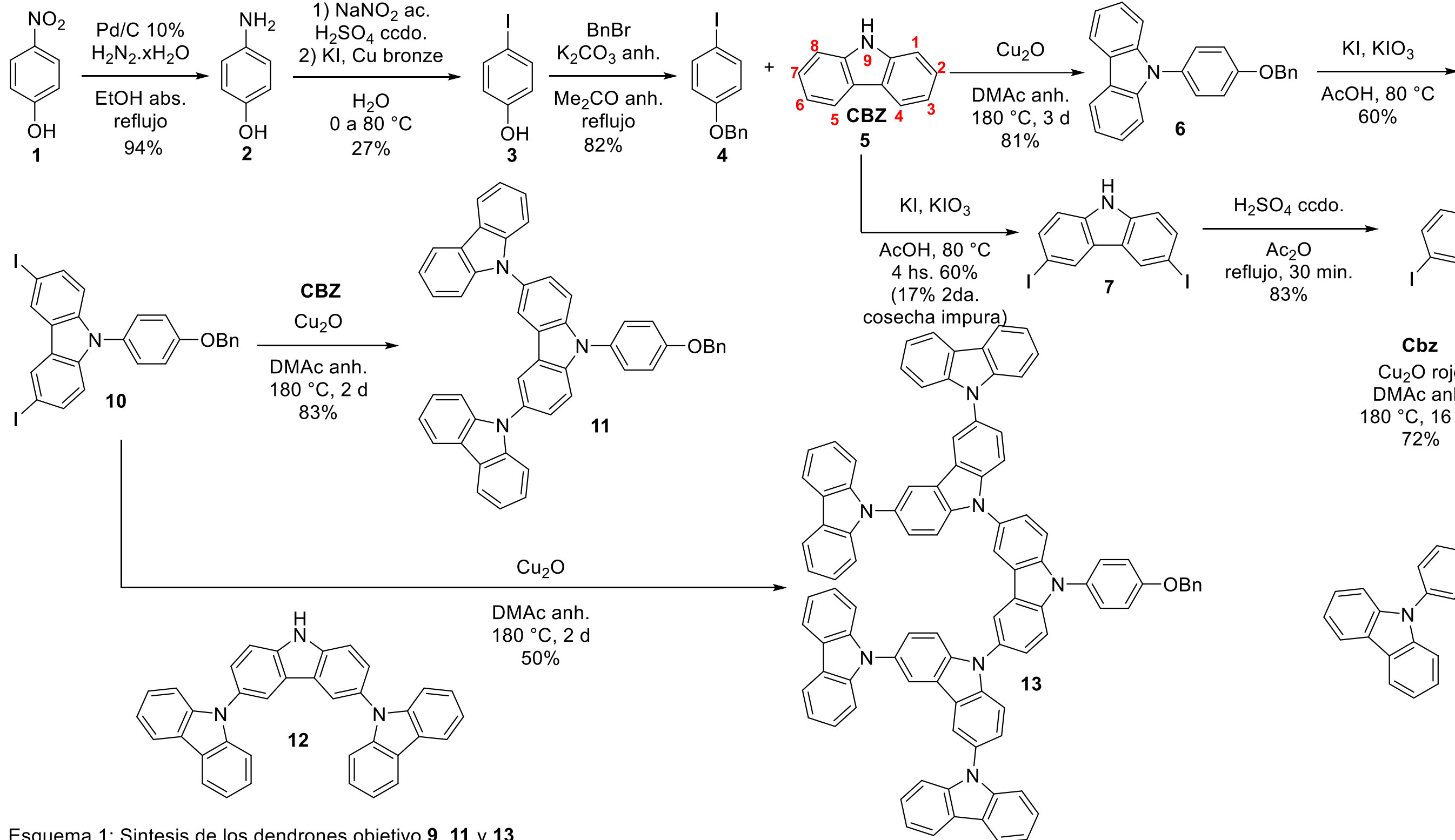
Diseñar y sintetizar dendrones policarbazólicos de generación G2 y G3 mediante la protección del N del carbazol (**CBZ**) y la funcionalización en sus posiciones 3 y 6. Se propone la síntesis de dos dedrones policarbazólicos G2, uno de ellos con protector acetilo y otro con bencilfenil éter y uno de generación G3, con protector bencilfenil éter. Se evaluarán las propiedades optoelectrónicas de los electrofilms de estos monómeros para su potencial aplicación en el diseño de LIBs.

METODOLOGÍA

Los dendrones se sintetizarán desde **CBZ** comercial empleando tres transformaciones químicas clave: protección del N del **CBZ**, iodación de las posiciones 3 y 6 del **CBZ** y acoplamiento tipo Ullmann de las posiciones iodadas con **CBZ** o bis-CBZ. El grupo de trabajo cuenta con sólida experiencia en este tipo de reacciones² y con las colaboraciones necesarias, lo cual respalda la concreción exitosa del presente trabajo.²

RESULTADOS y DISCUSIÓN

Partiendo de 4-nitrofenol **1** comercial se sintetizó el 4-(benciloxi)-1-iodobenceno **4**. El acoplamiento de Ullmann de **4** con **CBZ** **5** generó el intermediario **6**. La iodación de **6** y posterior reacción de Ullmann con **5** de **10** permitió obtener el dendrón **11**. También, el acoplamiento de Ullmann de **10** con el derivado **12** (preparado previamente en el laboratorio) condujo al dendrón **13**. Desde **5**, mediante iodación, acetilación del N y reacción de Ullmann, se obtuvo el dendrón **9**. En todos los casos se obtuvieron rendimientos buenos a muy buenos, y no se utilizó cromatografía en columna para purificar los compuestos, los cuales se aislaron por precipitación con buen grado de pureza (Esquema 1).



Esquema 1: Síntesis de los dendrones objetivo 9, 11 y 13.

En todos los casos se producen dos nuevos sistemas redox los que aumentan sus corrientes de oxidación-reducción a medida que aumenta el número de ciclos, lo que indica la formación de una película sobre la superficie del electrodo (Figura 1). Los estudios espectroelectroquímicos muestran la aparición de una banda en 420 nm y otra ancha desde 500 nm hasta el IR cercano al oxidar entre 0.0 y 1.1 V. A mayores potenciales (1.2–1.5 V) surge una nueva banda con máximo en 750 nm. Estas señales se atribuyen al catión radical y al dicatión del DCBZ, confirmando su presencia en la estructura polimérica.

PROPIEDADES ELECTROQUÍMICAS Y ÓPTICAS

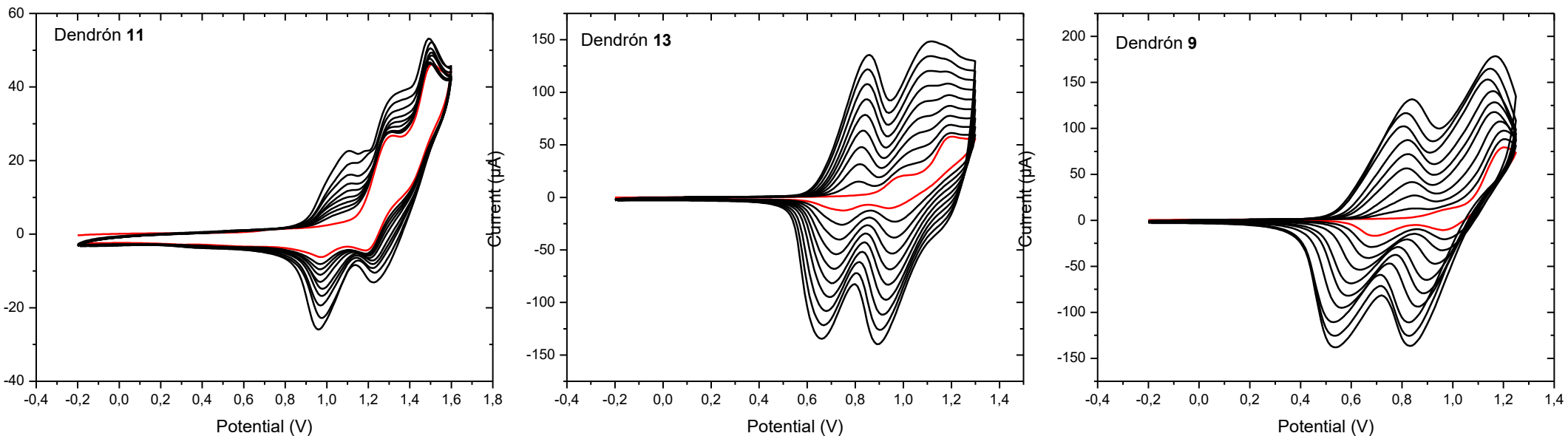


Figura 1: Voltagramas consecutivos (10 ciclos) de los monómeros en DCM conteniendo HPPTBA. Electrodo de trabajo: Pt, Contraelectrodo: rulo de Pt, referencia: alambre Ag. Velocidad de barrido 100 mV/s.

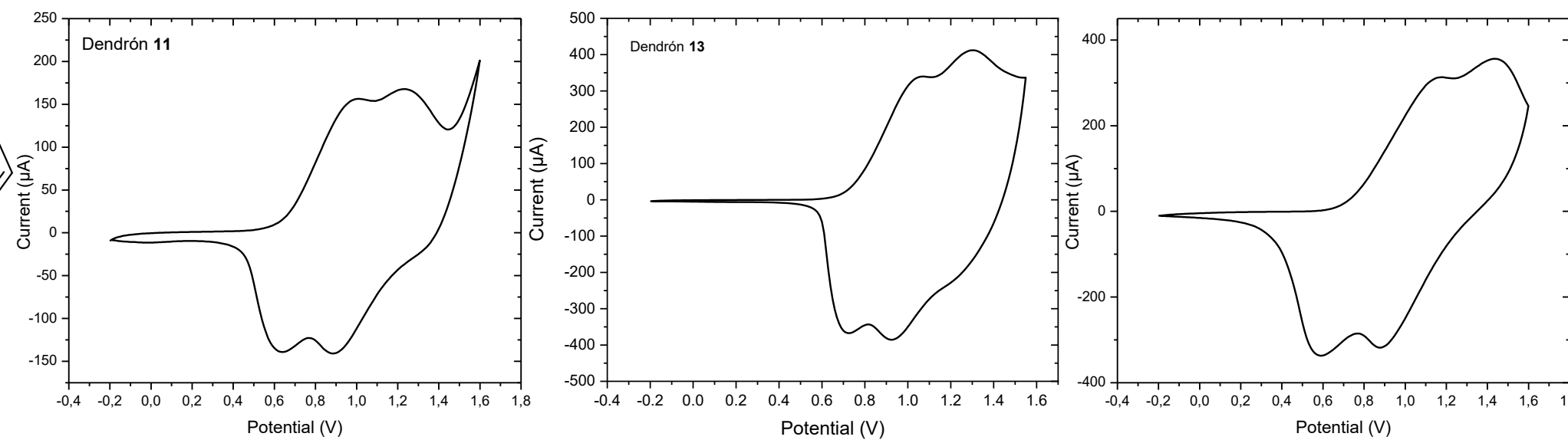


Figura 2: respuestas electroquímicas de las películas después de 10 ciclos voltamétricos en DCM conteniendo HPPTBA. Electrodo de trabajo: ITO, contraelectrodo: rulo de Pt, referencia: alambre Ag. Velocidad de barrido 100 mV/s.

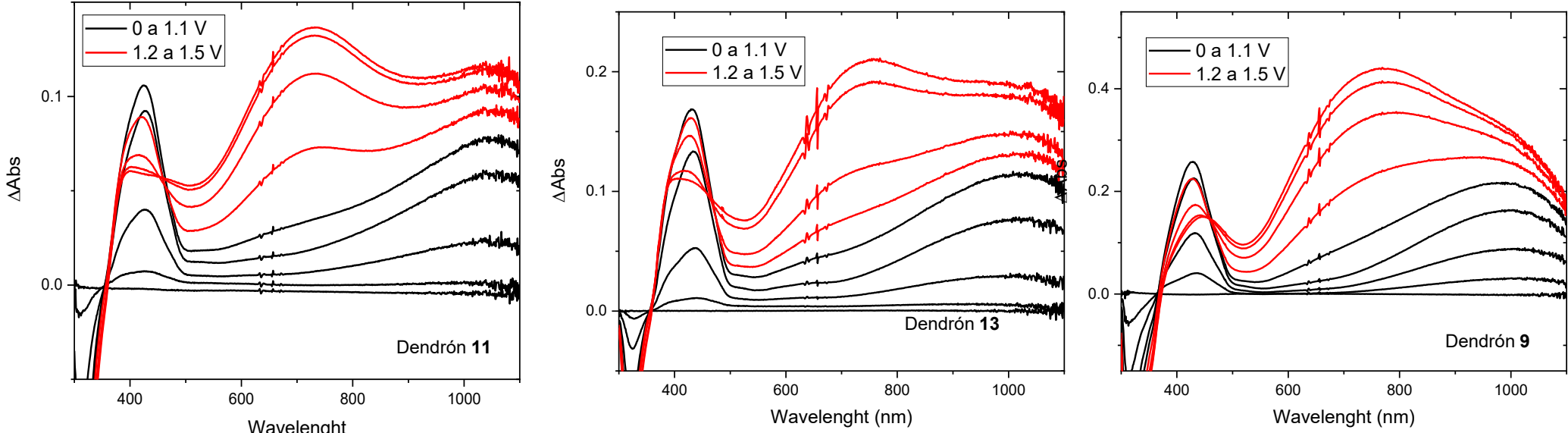


Figura 3: Espectros de Absorción diferencia de las películas obtenidas a diferentes potenciales aplicados. Electrodo de trabajo: ITO, contraelectrodo: rulo de Pt, referencia: alambre Ag. DCM conteniendo HPPTBA.

CONCLUSIONES

Mediante diseño molecular, se ha logrado sintetizar exitosamente los dendrones **9**, **11** y **13** como sistemas policarbazólicos. Las propiedades electroquímicas y ópticas de los electrofilms generados a partir de estos monómeros son muy promisorias para su potencial aplicación como material orgánico en unidades optoelectrónicas como LIBs.

REFERECIAS

- Russo, R., Murugesan, R., Jamali, A., Chotard, J.-N., Toussaint, G., Frayret, C., Stevens, P., & Becuwe, M. (2022). “N-Substituted carbazole derivate salts as stable organic electrodes for anion insertion.” *ChemNanoMat*, 8(18), e202200248. <https://doi.org/10.1002/cnma.202200248>
- Possetto, D., Pedraza Daza, D., Marzari, G., Mondino, T. M., Fungo, F., Vázquez, D., Spanevello, R. A., & Mangione, M. I. (2025). Optoelectronic properties of electrodeposited films from dicarbazole-linked monomers: Interplay between bridging geometry and electronic structure. *European Polymer Journal*, 238, 114201. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2025.114201>.
- Solis, C., Durantini, J., Macor, L., Heredia, D., Gonzalez Lopez, E., Durantini, E., Mangione, M. I., Rappich, J., Dittrich, T., Otero, L., & Gervaldo, M. (2021). “Electrochemical formation of photoactive organic heterojunctions: Porphyrin-C60 polymeric photoelectrochemical cells.” *Electrochimica Acta*, 365, 137333. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2020.137333>

AGRADECIMIENTOS y FINANCIAMIENTO

Agradecemos a CONICET, ANPCyT por las becas y financiamiento otorgados y a UNR.