



Síntesis de derivados de pirrol, una forma de obtener nuevos materiales semiconductores orgánicos

Marco A. Almaraz-Girón¹, Carla Aguilar-Lugo², Giovanna Angélica Vázquez-Hernández², Sergei Fomine¹, Roberto Salcedo¹, Larissa Alexandrova¹ y Liudmila Fomina¹

¹ Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito exterior s/n, Ciudad Universitaria Coyoacán 04510, Ciudad de México, México.; marcofquim@gmail.com (M.A.A.-G.); fomine@unam.mx (S. F.), salcedo@unam.mx (R.S.); laz@unam.mx (L. A.)

² Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito exterior s/n, Ciudad Universitaria Coyoacán 04510, Ciudad de México, México.; carla.aguilar.lugo@gmail.com (C.A.-L.); ing.giovannavhz@gmail.com (G.A.V.-H.); liudmilafomina@gmail.com (L. F.)

Resumen

En este artículo se describen brevemente a los materiales semiconductores orgánicos y sus aplicaciones tecnológicas en la electrónica y optoelectrónica. La propiedad que determinará si un polímero o una molécula pequeña son buenos candidatos para ser utilizados como materiales semiconductores orgánicos será, principalmente, la diferencia de energía entre sus orbitales frontera (band gap (E_g)), por lo cual se presenta una breve descripción acerca de este parámetro. Finalmente, se describe cómo la síntesis de derivados de pirrol a partir de un dialquino y diferentes aril-aminas mediada por un catalizador de Cu(I), es una forma de poder acceder a este tipo de materiales.

Palabras Clave

Derivados de pirrol, materiales semiconductores orgánicos, síntesis química, energía de band gap.

Introducción

Los semiconductores orgánicos son materiales que han despertado interés por sus atractivas cualidades, entre las cuales podemos mencionar: propiedades optoelectrónicas y electrónicas, tratarse de materiales ligeros, su producción puede ser de bajo costo, tienen flexibilidad mecánica y viabilidad abundante [1-2]. Los materiales semiconductores orgánicos son imprescindibles en aplicaciones optoelectrónicas, incluyendo: dispositivos fotovoltaicos orgá-

nicos, diodos de emisores de luz orgánico (OLEDs, por sus siglas en el idioma inglés de: Organic Light Emitting Diodes), celdas fotovoltaicas orgánicas (OPVCs, por sus siglas en el idioma inglés de: Organic PhotoVoltaic Cells), transistores orgánicos emisores de luz, transistores orgánicos de efecto de campo (OFETs, por sus siglas en el idioma inglés de: Organic Field-Effect Transistors), debido a que poseen fotoluminiscencia, electroluminiscencia y propiedades ópticas no lineales, entre otras más [2-3].

Los semiconductores orgánicos se clasifican dentro de dos principales grupos, dependiendo del peso molecular de sus componentes orgánicos: polímeros conjugados y moléculas pequeñas. Como ejemplo de polímeros conjugados podemos mencionar al poli(3-hexiltiofeno-2,5-diilo) (1) y al poli[1-metoxi-4-(2-etilhexiloxi)-*para*-fenileno vinileno] (2) (Figura 1) [1].

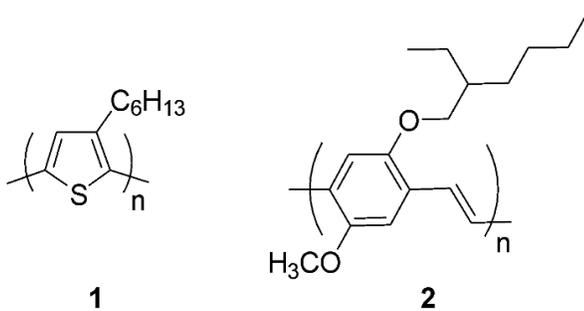


Figura 1. Ejemplos de polímeros conjugados que son utilizados como semiconductores orgánicos

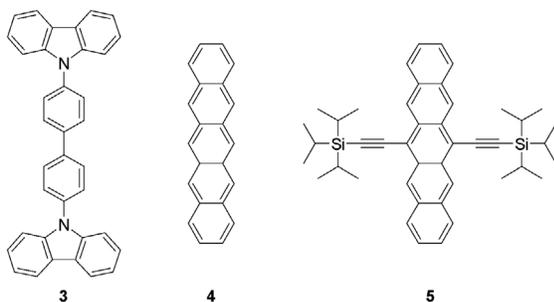


Figura 2. Ejemplos de moléculas pequeñas que son utilizadas como semiconductores orgánicos

Los polímeros son compuestos constituidos por unidades estructurales repetidas (las cuales son llamadas “monómeros”) unidas por enlaces covalentes [1]. Aunque también existen interacciones no covalentes en los polímeros, como por ejemplo “el enlace de hidrógeno”, este tipo de interacciones débiles tienen un efecto significativo en las propiedades de los polímeros [4]. Usualmente, el número de monómeros no puede controlarse con precisión, por lo que los polímeros presentarán una distribución de pesos moleculares. Por otro lado, las moléculas pequeñas tienen pesos moleculares precisos. Como ejemplos de moléculas pequeñas podemos mencionar al 4,4'-N,N'-dicarbazolil-bifenilo (3), al pentaceno (4) y al 6,13-bis[(triisopropilsilil)etnil]pentaceno (5) (Figura 2) [1].

Otra distinción dentro de las dos categorías de los semiconductores orgánicos es su método de fabricación. Muchos polímeros conjugados son solubles en solventes orgánicos y pueden ser procesados usando varios métodos de procesamiento en solución. En contraste, las moléculas pequeñas son usualmente depositadas sobre diferentes sustratos a través de evaporación térmica a alto vacío para formar películas delgadas. En consecuencia, películas muy delgadas de alta calidad de moléculas pequeñas (incluso de hasta unos pocos nanómetros) pueden ser obtenidas con bastante facilidad. Además, las estructuras de las moléculas pequeñas pueden ser modificadas para cambiar sus propiedades, como la solubilidad en algún solvente específico, facilitando el proceso de fabricación en solución. Por ejemplo, el pentaceno (4) puede ser depositado únicamente a través de evaporación térmica porque, debido a su estructura rígida, tiene baja solubilidad en solventes

tradicionales. Mientras que en el caso del 6,13-bis[(triisopropilsilil)etnil]pentaceno (5), los grupos funcionales laterales mejoran su solubilidad (simplificando su procesamiento mediante solución), pero al mismo tiempo se mantiene su alta cristalinidad gracias a su esqueleto rígido [1].

Por otro lado, una molécula orgánica o un polímero conjugado **6** con propiedades semiconductoras tienen una estructura que consiste en enlaces carbono-carbono simples y dobles alternados, donde los átomos de carbono se encuentran en un estado de hibridación sp^2 (Figura 3) [2].

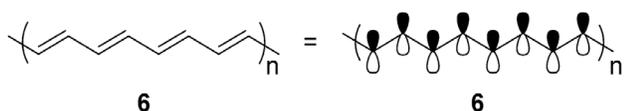


Figura 3. Ejemplo de un polímero conjugado **6**

Los orbitales sp^2 de **6** forman enlaces σ fuertemente localizados, los cuales determinan la estructura geométrica de la molécula. Los orbitales $2p_z$, los cuales están orientados perpendicular al plano de la cadena (Figura 4), se traslapan y forman orbitales π que se extienden a lo largo de la cadena conjugada (Figura 3) [2].

Los electrones en estos orbitales π no están asociados con un átomo específico o enlace y, por lo tanto, están deslocalizados. El número de orbitales de enlace π y de orbitales de antienlace π^* es proporcional al número de átomos de carbono en el sistema conjugado. Por lo tanto, hay una división de los niveles de energía a medida que se duplica el número de carbonos. Para una cadena conjugada infinitamente larga, la diferencia de energía entre los niveles de energía se vuelve insignificanamente pequeña, y las

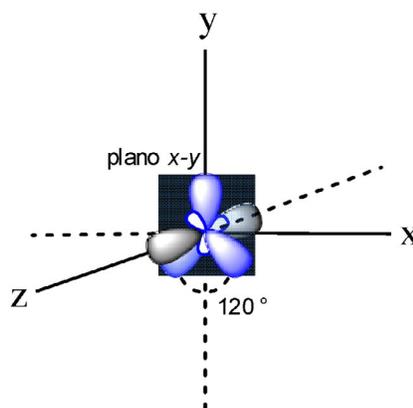


Figura 4. Ilustración de la hibridación de los orbitales sp^2 . Los orbitales sp^2 (aparecen en color azul) se encuentran en el plano x-y (plano azul); los orbitales sp^2 están separados con ángulos de 120° . El orbital $2p_z$ (aparece en color blanco-negro) se encuentra sobre el eje z, perpendicular al plano x-y

zonas de ocupación electrónica pueden entonces describirse como bandas continuas en lugar de niveles discretos. El ancho de la banda, W , depende del acoplamiento entre los orbitales atómicos. El fuerte acoplamiento produce bandas anchas. Para una cadena conjugada infinitamente larga existen distorsiones a lo largo de la cadena (esta distorsión estructural es conocida como "distorsión de Peierls") las cuales estabilizarán la banda π y desestabilizarán la banda π^* lo cual produce una brecha energética llamada *band gap*, E_g (Figura 5) [2].

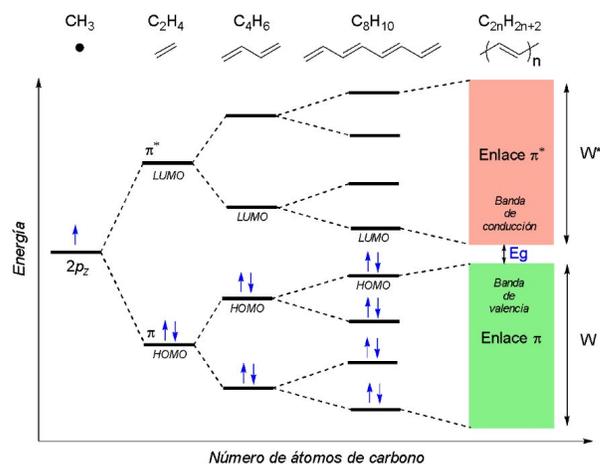


Figura 5. Niveles de energía y formación de bandas de moléculas conjugadas

Las propiedades conductoras de un material semiconductor orgánico dependen de la energía de band gap (E_g) y está bien establecido que para un material aislante esta es grande (>4 eV), pero menor para los materiales semiconductores (<3 eV). La energía de band gap de los semiconductores orgánicos π -conjugados está relacionada con la estructura de la banda electrónica y depende de la presión y la temperatura. El conocimiento de los valores del band gap es el mayor factor determinante en la conductividad eléctrica de los sólidos orgánicos, y es de una importancia fundamental en la preparación de dispositivos electrónicos orgánicos, siendo decisivo para seleccionar los materiales semiconductores orgánicos para la producción de OLEDs y OPVCs estables y eficientes [3].

En nuestro grupo de investigación hemos desarrollado la síntesis de los derivados de pirrol, los cuales, dependiendo de los grupos funcionales en su estructura molecular, pueden ser considerados como semiconductores.

Síntesis química

El pirrol (7) es un heterociclo de cinco miembros que contiene un átomo de nitrógeno y se encuentra presente en algunos productos naturales muy importantes. Por ejemplo, los bilirrubinoides son compuestos coloridos que se encuentran en los vertebrados, en algunos invertebrados e incluso en algas, la bilirrubina (8) de color naranja es el más representativo de ellos; algunos antibióticos contienen el anillo del pirrol, uno de los más simples es la pirrolnitrina (9) (Figura 6) [5].

Existen varios métodos de síntesis para acceder a los derivados del pirrol. El método a escoger depende de los sustituyentes en el

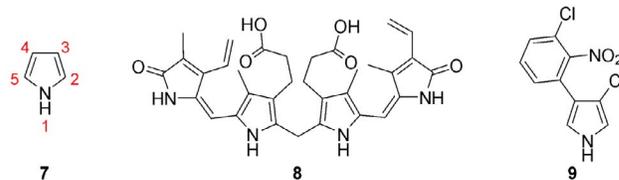
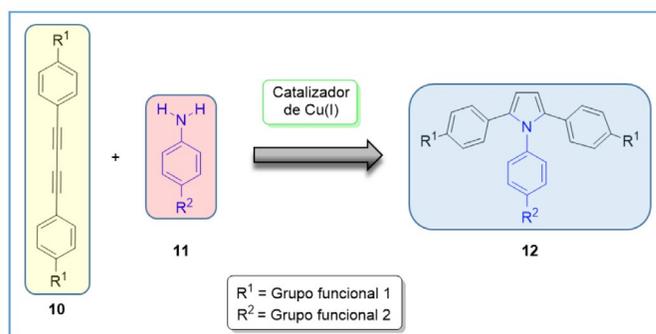


Figura 6. Estructura del pirrol y ejemplos de derivados de pirrol presentes en productos naturales o con actividad biológica

anillo heterocíclico, los grupos funcionales, el costo y la accesibilidad de las materias primas, entre otros factores. Recientemente, Fomina et al. [6] publicaron la síntesis de derivados de pirrol 12, en donde se demuestra cómo los grupos funcionales afectan la síntesis del heterociclo del pirrol y cómo, dependiendo de las condiciones de reacción, pueden formarse las moléculas objetivo. También se demuestra cómo variaciones en los grupos funcionales pueden afectar el rendimiento de la reacción o, en casos muy puntuales, formar subproductos inesperados. La síntesis de derivados del pirrol 12 fue realizada a partir de un dialquino 10 y diferentes aril-aminas 11, la reacción es mediada con un catalizador de Cu(I) (Esquema 1).



Esquema 1. Síntesis de derivados del pirrol 12 a partir de un dialquino 10 y una aril-amina 11

Los derivados de pirrol que se formaron en esta investigación tuvieron una energía de band gap (E_g) desde 3.19 hasta 2.27 eV, los cuales se encuentran en el rango reportado para semiconductores orgánicos. Las moléculas fueron completamente caracterizadas

con las técnicas espectroscópicas de resonancia magnética nuclear, infrarrojo, UV-Vis y espectrometría de masas [6].

Actualmente, en nuestro grupo de investigación se están desarrollando nuevos métodos de síntesis para preparar nuevas moléculas (desde moléculas pequeñas hasta polímeros) con diferentes estructuras, las cuales puedan ser candidatas para semiconductores orgánicos.

Conclusiones

Los semiconductores orgánicos son una clase de materiales muy importantes. Se pueden modificar sus propiedades químicas y su energía de band gap (E_g), cambiando los grupos funcionales en su estructura.

La energía de band gap, E_g , determina las propiedades optoelectrónicas y electrónicas de los materiales orgánicos, y es la propiedad más importante para elegir qué candidato puede ser utilizado como material semiconductor.

La síntesis de derivados de pirrol permite obtener nuevos compuestos que pueden ser buenos candidatos para servir de semiconductores orgánicos.

Apoyo financiero:

Los autores agradecen el apoyo financiero de los proyectos: DGAPA-PAPIIT-UNAM (AG100420 & AG100323) y CONAHCyT (CF-2023-G-220).

Agradecimientos:

Marco A. Almaraz-Girón agradece a la Dirección General de Asuntos del Personal Académico-Universidad Nacional Autónoma de México (DGAPA-UNAM) por la beca postdoctoral.

Referencias

1. Chen, F.-C. *Organic Semiconductors: Encyclopedia of Modern Optics*. Elsevier Ltd. 2018, segunda Ed., Vol. 5, p. 220-231.
2. Dey, A.; Singh, A.; Das, D.; Krishnan Iyer, P. K.; *Thin Film Structures in Energy Applications*; Springer International Publishing: Suiza 2015; Capítulo 4, *Organic Semiconductors: A New Future of Nanodevices and Applications* p. 97-128.
3. Costa, J. C.S.; Taveira, R. J.S.; Lima, C. F.R.A.C.; Mendes, A.; Santos, L. M.N.B.F. Optical band gaps of organic semiconductor materials. *Opt. Mater.* 2016, 58, 51–60.
4. (a) Novikov, A. S. Non-Covalent Interactions in Polymers. *Polymers* 2023, 15, 1139; (b) Pollino, J. M.; Weck, M. Non-covalent side-chain polymers: design principles, functionalization strategies, and perspectives. *Chem. Soc. Rev.* 2005, 34, 193–207.
5. Eicher, T.; Hauptmann, S.; Speicher, A. *The Chemistry of Heterocycles: Structure, Reactions, Syntheses, and Applications*; WILEY-VCH GmbH & Co. KGaA: Federal Republic of Germany 2003; Second Ed., p. 86-98.
6. Almaraz-Girón, M. A.; Aguilar-Lugo, C.; Vázquez-Hernández, G. A.; Fomine, S.; Salcedo, R.; Alexandrova, L.; Fomina, L. Synthesis of 1,2,5-substituted pyrrole derivatives by a modification of the Reisch-Schulte reaction. *J. Mol. Struct.* (2023), <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2023.137232>.