

Funcionalización de moléculas orgánicas: la versatilidad de obtener nuevos materiales semiconductores

G. A. Vázquez-Hernández¹, M.E. Sánchez-Vergara², L. Fomina¹, R. Salcedo¹

¹ Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México, circuito exterior s/n. Ciudad Universitaria, Coyoacán 04510, Ciudad de México

² Departamento de Ingeniería, Universidad Anáhuac México, Avenida Universidad Anáhuac 46, Col. Lomas Anáhuac, Huixquilucan, Estado de México 52786, México

lioudmilafomina@gmail.com, ing.giovannavhz@gmail.com

Resumen

El desarrollo en la investigación de materiales orgánicos con propiedades optoelectrónicas atractivas ha generado gran interés y avances en el campo de los semiconductores orgánicos debido a sus potenciales aplicaciones en diferentes campos, especialmente en el de los dispositivos optoelectrónicos. Actualmente es posible diseñar materiales semiconductores orgánicos ajustando los niveles de los orbitales moleculares HOMO-LUMO para controlar las propiedades electrónicas del material y su potencial aplicación mediante la introducción de grupos atradores de electrones en su estructura. Esta estrategia ha sido utilizada para la fabricación de polímeros derivados del pirrol y se han reportado muy buenos resultados en cuanto a la disminución de las energías HOMO-LUMO comparadas con el polímero sin sustituyentes. En el presente artículo se describe brevemente la síntesis y caracterización de un nuevo material semiconductor

orgánico, funcionalizando la molécula de 1-(*p*-amino-fenil)-2,5-difenilpirrol con fule-reno. Esta síntesis se realizó a partir de una reacción con sales de diazonio. El producto obtenido se caracterizó mediante espectroscopía de Infrarrojo por transformada de Fourier (FT-IR) y Resonancia Magnética Nuclear en estado sólido para corroborar la formación del compuesto y su estructura, así como la realización de análisis térmicos para comprobar su estabilidad térmica. Posteriormente, se determinó de forma teórica y experimental el valor de su energía de banda prohibida (E_g) utilizando los métodos DFT y Kubelka-Munk, respectivamente, mostrando que el compuesto sintetizado presenta un comportamiento como material semiconductor.

Palabras claves:

semiconductores orgánicos, band gap, pirroles sustituidos, síntesis orgánica.

Introducción

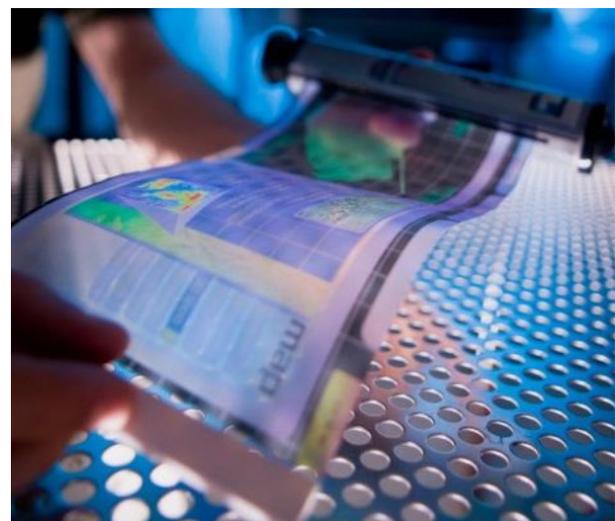
El interés en el desarrollo de los materiales semiconductores orgánicos inició su crecimiento en la década de 1970, cuando se realizaron importantes hallazgos relacionados con la conductividad eléctrica en materiales poliméricos. Entre ellos, la síntesis de nitruro de azufre polimérico, primer material con propiedades superconductoras a temperaturas bajas que podía incrementar su conductividad eléctrica al ser dopado con átomos de yodo [1,2]. Por otro lado, Alan G. MacDiarmid, Alan J. Heeger y Hideki Shirikawa [3,4] estudiaron y llevaron a cabo la polimerización del acetileno, convirtiéndolo en poliacetileno utilizando un catalizador de Ziegler-Natta. De esta reacción se obtuvieron dos isómeros del polímero: la forma cis, y la forma trans. Se descubrió que el trans-poliacetileno, al ser expuesto a vapores de yodo, presentaba propiedades de conductividad eléctrica. En el año 2000 Shirikawa, MacDiarmid y Heeger fueron galardonados con el Premio Nobel de Química por el descubrimiento y desarrollo de polímeros conductores. A partir de estos hallazgos fue posible el inicio de la era de la electrónica orgánica aplicada a los dispositivos electrónicos y al área energética.

El enorme progreso en el desarrollo de aplicaciones en este campo ha llegado a la construcción de diversos dispositivos (Ver Figura 1) tales como circuitos con transistores orgánicos de tipo efecto-campo integrados y de bajo costo (OFETs, abreviación del idioma inglés de *Organic Field-Effect Transistors*) y los diodos orgánicos de emisión de luz (OLEDs, abreviación del idioma inglés de *Organic Light-Emitting Diodes*) los cuales ya se han comercializado en aplicaciones como pantallas de televisión de alta definición. Por último, se encuentran las celdas

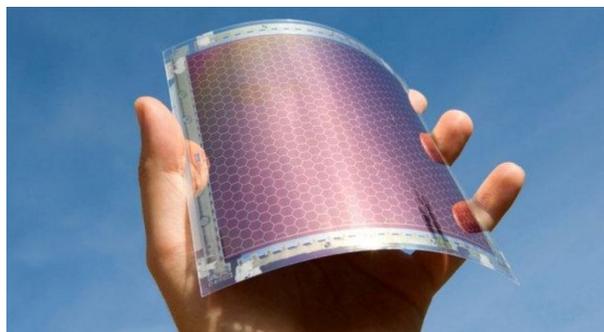
orgánicas fotovoltaicas (OPVs, abreviación del idioma inglés de *Organic Photovoltaic Cells*) las cuales se han fabricado con grandes áreas superficiales y también se han utilizado en ellas sustratos con materiales plásticos. La incorporación de los materiales semiconductores orgánicos al estudio y construcción de dispositivos “flexibles” ha abierto las puertas hacia la investigación de un nuevo campo de aplicación conocido como *electrónica flexible*. En este nuevo campo de investigación se pretende aprovechar la flexibilidad de películas delgadas elaboradas a partir de diversos compuestos orgánicos, con la finalidad de crear dispositivos que puedan almacenar y transmitir información y al mismo tiempo que puedan ser transportados con facilidad al tener la capacidad de doblarse sin que se dañe su estructura electrónica [5-7].



(a)



(b)



(c)

Figura 1. Aplicaciones en dispositivos optoelectrónicos de semiconductores orgánicos: (a) OLEDs, (b) OFETs y (c) OPVs

Dentro de la clasificación de los semiconductores orgánicos existen dos grandes grupos de compuestos: los materiales de bajo peso molecular, conocidos como moléculas pequeñas y los materiales poliméricos (Ver Figura 2). Una de las características más importantes de estos compuestos es que poseen sistemas conjugados de electrones π , en donde la distribución de las cargas juega un papel importante al momento de transferir los electrones. Se ha observado que las excitaciones electrónicas más bajas ocurren en las moléculas que tienen enlaces conjugados donde se llevan a cabo transiciones de tipo $\pi \rightarrow \pi^*$ con una energía de banda prohibida, mejor conocida como band gap (E_g), observada entre 1.5 y 3.0 eV, lo que provoca fenómenos ópticos como absorción y emisión en el rango de la luz visible. Esto representa una gran ventaja en la construcción de diversos dispositivos optoelectrónicos como los antes mencionados, debido a la facilidad del uso de la radiación solar como fuente de activación de estos materiales.

La energía de banda prohibida en los materiales semiconductores orgánicos se define como la diferencia energética entre dos orbitales moleculares llamados HOMO (abreviación del idioma inglés de *Highest Occupied Molecular Orbital*) y LUMO (abvia-

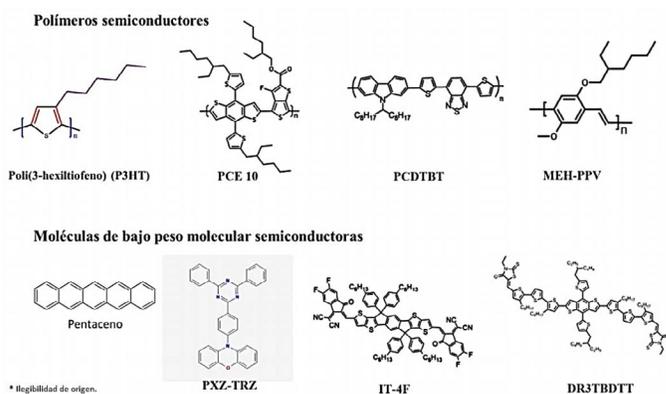


Figura 2. Estructuras químicas de semiconductores orgánicos: moléculas pequeñas y polímeros comúnmente utilizados [8]

ción del idioma inglés de *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*), los cuales podrían compararse con el modelo de bandas de los semiconductores inorgánicos. De acuerdo con la teoría de orbitales frontera, en el orbital HOMO se encuentran los electrones de la última capa de valencia, por lo que la suma de todos los orbitales HOMO en un sistema π -conjugado forma la banda de valencia. Por otro lado, el orbital LUMO se encuentra vacío y podrá alojar electrones, por lo que se puede decir que la suma de todos los orbitales LUMO forma la banda de conducción. A medida que se incrementa el número de enlaces π -conjugados en una molécula, también aumenta el número de orbitales moleculares, los cuales reducen la energía del band gap, como se muestra en la Figura 3 [9].

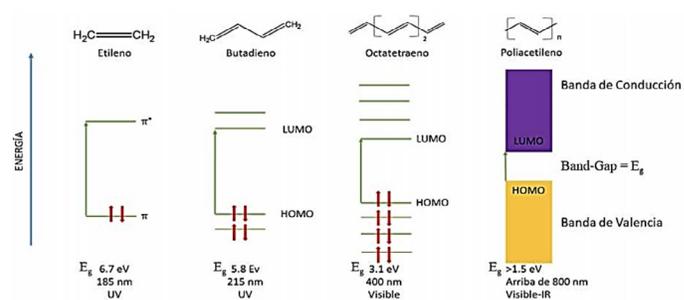


Figura 3. Niveles de energía y formación de bandas en moléculas conjugadas

Como resultado de cálculos computacionales de simulación molecular y experimentos de síntesis orgánica previamente realizados, se ha observado que la funcionalización de moléculas orgánicas (añadiendo a su estructura diferentes sustituyentes con propiedades específicas) modifica de manera importante la distribución de cargas de electrones y al mismo tiempo sus propiedades electrónicas [10,11]. Debido a estas observaciones, la funcionalización de moléculas orgánicas se ha utilizado como una estrategia eficaz en síntesis química para disminuir los valores del *band gap* en materiales orgánicos. Los principales sustituyentes utilizados son los llamados grupos atractores de electrones que, al sustituirse en una molécula orgánica, como en el caso de los anillos de pirrol (Ver Figura 4), en conjunto, forman lo que se conoce como conjunto donador-aceptador de electrones, técnica con la que se mejora el transporte de estos a través de la molécula [12].

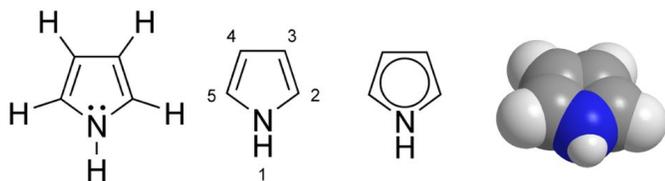


Figura 4. Diferentes representaciones de la estructura de un anillo de pirrol

Los complejos orgánicos conocidos como conjunto donador-aceptador (D-A) son una clase única y emergente de materiales electrónicos de naturaleza orgánica de moléculas pequeñas. Los donadores de electrones (D) son moléculas conjugadas con altos niveles de energía HOMO, mientras que los aceptadores de electrones (A) son moléculas conjugadas con bajos niveles de energía LUMO. Cuando las unidades D-A se unen covalentemente para formar moléculas D-A conjugadas, las energías HOMO y LUMO, así

como los espectros de absorción y las energías de banda prohibida se pueden ajustar debido a las interacciones D-A, confiriendo propiedades semiconductoras de tipo *p* y *n* al nuevo compuesto [13,14]. En la Figura 5 se muestra la formación de un complejo D-A en un soporte mesoporoso, en donde el tiofeno funge como donador de electrones π y el dinitro-9-fluoreno es el aceptador de electrones π . La aplicación reportada de este complejo, junto con el soporte mesoporoso, es la remoción de compuestos azufrados derivados del Diesel [15].

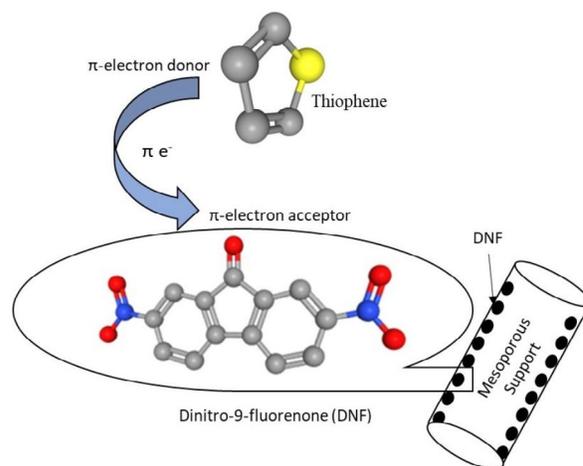


Figura 5. Mecanismo de formación de un complejo D-A en un adsorbente mesoporoso [15]

Anteriormente, en nuestro grupo de trabajo se han sintetizado compuestos orgánicos a partir de moléculas con anillos de pirrol trisustituidos, funcionalizándolas con diferentes grupos electroattractores y electrodonadores de electrones como el $-\text{NO}_2$ y $-\text{NH}_2$, respectivamente, con la finalidad de observar su comportamiento y propiedades. Los resultados de los estudios de sus propiedades electrónicas han sido interesantes, ya que para el caso de los valores de *band gap* obtenidos se encuentran en el rango de 2.27 a 3.19 eV. [16,17]. Retomando estos resultados, nuestro interés se enfoca en plantear un nuevo estudio de rutas de síntesis para

obtener nuevos compuestos semiconductores orgánicos con el objetivo de evaluar sus propiedades electrónicas, en particular, su energía de *band gap*.

Nuestro enfoque está dirigido al estudio de compuestos conocidos como organo-fulerenos a los que anteriormente se han evaluado sus propiedades electrónicas a partir de cálculos teóricos y que cuyos resultados han sido interesantes en cuanto al efecto que tiene la adición de anillos de pirrol en el fullereno. La reacción propuesta para realizar esta funcionalización se basa en utilizar sales de diazonio, cuyo método más utilizado para su preparación es el tratamiento de aminas aromáticas con ácido nitroso a temperaturas por debajo de 5 °C. El ácido nitroso es generado a partir de una solución de nitrito de sodio (NaNO_2) o un nitrito orgánico y un ácido como el clorhídrico (HCl) o el sulfúrico (H_2SO_4) (Ver Figura 6).

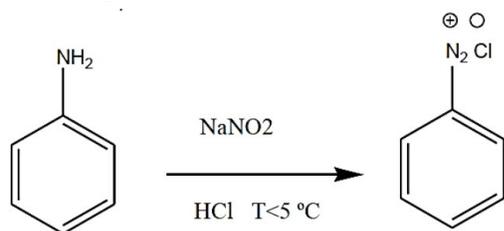


Figura 6. Reacción de formación de sales de diazonio

Síntesis y caracterización del compuesto 1-(p-fulereno-fenil)-2,5-difenilpirrol (III)

Aplicado a nuestro trabajo, el compuesto con el grupo $-\text{NH}_2$ que utilizamos es el 1-(p-amino-fenil)-2,5-difenilpirrol (II) y HCl concentrado, los cuales se colocaron en un matraz de bola en agitación magnética constante durante 2 h con la finalidad de disolver la mayor parte del compuesto amina. Posteriormente, se preparó una solución de NaNO_2 en agua. Tanto la solución del compuesto amina como la de NaNO_2 se en-

friaron a 0 °C. Al alcanzar esta temperatura se añadió el fullereno y al mismo tiempo se adicionó la solución de NaNO_2 , dejando la solución en agitación magnética constante durante 15 días. El producto de la reacción fue lavado en repetidas ocasiones con agua desionizada y secado al vacío, obteniéndose un polvo de color café oscuro. La estructura del compuesto obtenido fue caracterizada por diferentes técnicas espectroscópicas, como Infrarrojo por transformada de Fourier (FT-IR, abreviación del idioma inglés de *Fourier Transform Infrared Spectroscopy*) y Resonancia Magnética Nuclear en sólido (RMN) (debido a su insolubilidad en diferentes disolventes polares y no polares), corroborando de esta manera la presencia del compuesto funcionalizado. También se determinó su estabilidad térmica a través de técnicas como Termogravimetría (TGA, abreviación del idioma inglés de *Thermogravimetric Analysis*) y Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC, abreviación del idioma inglés de *Differential Scanning Calorimetry*), obteniéndose un punto de fusión de 205.23 °C. En la Figura 7 se muestra el esquema de reacción de esta funcionalización.

Posteriormente, se determinó el valor de la energía de *band gap* del compuesto obtenido. Para ello, se realizaron las optimizaciones de geometría usando el método DFT (abreviación del idioma inglés de *Density Functional Theory*) empleando la paquetería del programa GAUSSIAN 16 con el fun-

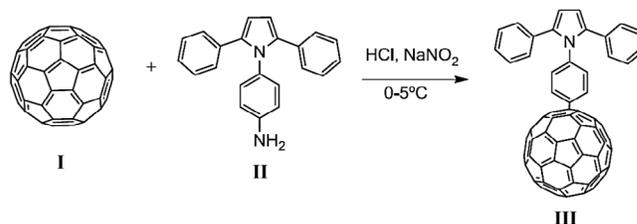


Figura 7. Reacción de funcionalización de fullereno a partir de las sales de diazonio

cional B3PW91 y la función base 6-31G** que son adecuados para modelar moléculas orgánicas con una buena aproximación, reportando un error estándar del 10% [18] (Ver Figura 8). El valor obtenido de band gap fue de 2.160 eV. Como se había comentado anteriormente, se realizaron análisis para determinar los efectos de introducir en la molécula de pirrol trisustituido grupos electroattractores como el $-\text{NO}_2$ (Ver Tabla 1a).

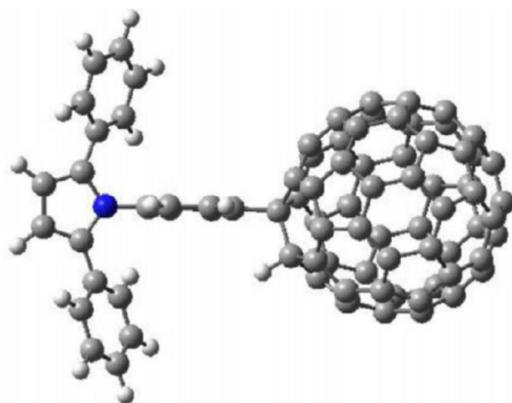


Figura 8. Geometría optimizada del compuesto derivado de fulereno (III)

Se observó que el efecto de este grupo en la molécula es tan fuerte que generó un dipolo, promoviendo la corriente de cargas a lo largo de toda la estructura y evidenciando un comportamiento semiconductor con un valor de E_g de 2.884 eV. Por otro lado, la presencia de un grupo amino $-\text{NH}_2$ en la estructura (Ver Tabla 1b), incrementó considerablemente el valor de band gap, posiblemente por la naturaleza donadora de electrones de este grupo, lo cual provoca un efecto neto de incrementar la densidad de carga en una molécula a través del átomo de carbono al que está unido. Como resultado se obtuvo un valor de E_g de 4.463 eV. Los valores de HOMO-LUMO de cada uno de estos compuestos, así como las imágenes de su geometría optimizada, se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1. Valores de energía HOMO-LUMO y energía de banda prohibida de los compuestos (a) derivado de pirrol con el grupo $-\text{NO}_2$, (b) II y (c) III

Compuesto	HOMO (eV)	LUMO (eV)	E_g (eV)
(a)	-5.496	-2.612	2.884
(b)	-5.034	-0.571	4.463
(c)	-5.450	-3.290	2.160

Por otro lado, para obtener el valor de E_g de forma experimental se utilizó el método de Kubelka-Munk, que utiliza la espectroscopia de absorción UV-Vis, en donde el valor de E_g se atribuye a la transición de energía más baja que tiene lugar por la absorción de un fotón. Para determinar este valor, el método consiste en construir un gráfico de la función de Reemisión $(F(R_\infty) \cdot hv)^2$ con respecto a la energía (hv), realizando una extrapolación de la pendiente de la curva con el eje x para obtener el punto de intersección y con ello el valor de *band gap*. Para el caso de nuestro compuesto, se obtuvo un valor de 1.86 eV, como se muestra en la Figura 9. Ahí se observa la presencia de dos posibles transiciones: la primera en 1.75 eV, la cual puede ser asociada a lo que se conoce como umbral de la absorción óptica y la segunda transición en 1.86 eV, que es la que corresponde al valor del *band gap*.

Estos resultados evidencian que este derivado es un buen candidato para utilizarse en dispositivos fotovoltaicos, debido a la

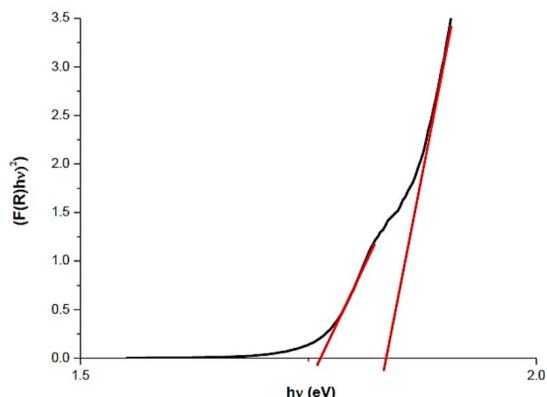


Figura 9. Energía de banda prohibida (E_g) para el compuesto derivado de fulereno: método de Kubelka-Munk absorción de la luz causada por su simetría reducida, lo que da como resultado las transiciones de menor energía del derivado de fulereno. Para ello es importante realizar películas delgadas, con la finalidad de evaluar propiedades eléctricas de la película formada.

Conclusiones

Los semiconductores orgánicos son una clase muy importante de materiales. Se pueden modificar sus propiedades químicas y su energía de banda prohibida cambiando los grupos funcionales en su estructura.

El método de síntesis con sales de diazonio se aplicó exitosamente para funcionalizar la molécula de pirrol 2,5-disustituido con una molécula de fulereno.

El análisis con el método de Kubelka-Munk y el estudio teórico DFT muestran que el nuevo compuesto sintetizado presenta un comportamiento semiconductor, abriendo la posibilidad de fabricar películas delgadas y ser utilizado como dispositivo optoelectrónico.

Agradecimientos

Giovanna Angélica Vázquez Hernández desea agradecer a CONACyT por la beca

de doctorado otorgada (No. De referencia 486055) y al IIM-UNAM por todas las facilidades y apoyo brindado para esta investigación. También se agradece a Gerardo Cedillo Valverde, Miguel Ángel Canseco Martínez y Eriseth Reyes Morales, por su asistencia técnica al realizar los análisis en espectroscopía de RMN, FT-IR y análisis térmicos, respectivamente.

Referencias

- [1] Baughman, R. H., Apgar, P. A., Chance, R. R., MacDiarmid, A. G., & Garito, A. F. Shear transformation to produce a new phase of polymeric sulfur nitride (SN) x. *The Journal of Chemical Physics*, 66(2), (1977), 401-409.
- [2] Greene, R. L., Street, G. B., & Suter, L. J. Superconductivity in polysulfur nitride (SN)X. *Physical Review Letters*, 34(10), (1975). 577-579.
- [3] Shirakawa, H., Ito, T., & Ikeda, S. Raman scattering and electronic spectra of poly(acetylene). *Polymer Journal*, 4(4), (1973). 460-462.
- [4] Shirakawa, H., Louis, E. J., MacDiarmid, A. G., Chiang, C. K., & Heeger, A. J. Synthesis of electrically conducting organic polymers: Halogen derivatives of polyacetylene, (CH)x. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, 16, (1977), 578-580.
- [5] Tang, C.W., Two-layer organic photovoltaic cell, *Appl. Phys. Lett.*, 48, (1986), 183-185.
- [6] Silinsh, E.A., *Organic Molecular Crystals: Their electronic states*, Springer, Berlin, (1980).
- [7] Pope, M. and Swenberg, C.E., *Electronic Processes in Organic Crystals and Polymers*. Clarendon Press, Oxford, (1982).
- [8] Burroughes, J.H., Bradley, D.D.C., Brown, A.R., Marks, R.N., Mackay, K., Friend R.H., Burn, P.L., Holmes, A.B., Light-emitting diodes based on conjugated polymers, *Nature*, 347, (1990), 539-541.
- [9] Estrada Flores, S. L., Garcias-Morales, C., Mirón Velázquez, R. S., Pérez Berumen, C. M. y de la Cruz Duran, F. N.. Una introducción a la Electrónica Orgánica. *Educación Química*, 33(2), (2022).
- [10] Souto M., R.M., Hinkelman, K., Eckert, H., Wudl, F., Synthesis and characterization of two regiochemically defined poly (dialkylbiothiophenes): a comparative study, *Macromol.*, 23, (1990), 1268-1279.
- [11] Fomina L., Zaragoza, G., Bizarro, M., Godínez J., Zaragoza, I. P, Salcedo, R., Semiconductor behavior of 2,5-aromatic disubstituted pyrroles, viewed from an experimental and theoretical perspective, *Materials Chemistry and Physics*, 124, (2010), 257-263.
- [12] Ruiz-Espinoza, A., Ramos, E., Salcedo, R., Theoretical description of benzene-fullerene and its organometallic derivative, *Computational and Theoretical Chemistry*, 1016, (2013), 36-41.
- [13] Park, S. K., Kim, J. H. & Park, S. Y. Organic 2D optoelec-

tronic crystals: charge transport, emerging functions, and their design perspective. *Adv. Mater.* 30, 1704759 (2018).

[14] Zhang, D., & Heeney, M. (2020). Organic Donor-Acceptor Systems. *Asian Journal of Organic Chemistry*, 9(9), 1251-1251.

[15] Cruz, A., Boahene, P. & Vedachalam, S., & Dalai, A... Mesoporous Adsorbents for Desulfurization of Model Diesel Fuel: Optimization, Kinetic, and Thermodynamic Studies. *Fuels*, 1, (2020), 47-58.

[16]. 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.*, 1300, (2024), 137232-

[17] Monroy, O., Fomina L., Sánchez-Vergara, M. E., Gaviño R., Acosta, A., Álvarez Bada, J. R., Salcedo R., Synthesis, characterization and semiconducting behavior of N,2,5-tri-substituted pyrroles, *J. Mol. Struct.*, 1171, (2018), 45-53.

[18] Ari, H., Büyükmumcu, Z., Comparison of DFT functionals for prediction of band gap of conjugated polymers and effect of HF exchange term percentage and basis set on the performance., *Comput. Mater. Sci.*, 138, (2017), 70-76.