

SÍNTESIS Y PROPIEDADES DE HETEROCICLOS NITROGENADOS DE INTERÉS PARA DISPOSITIVOS ELECTRÓNICOS ORGÁNICOS

Julyleth Paola Jiménez¹, José A. Caram¹, María V. Mirífico^{1,2}

¹Instituto de Investigaciones Físicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA, CCT La Plata-CONICET), Facultad de Ciencias Exactas, Departamento de Química, Universidad Nacional de La Plata (UNLP), calle 64 y Diag. 113 s/n, 1900, La Plata, Buenos Aires, Argentina.

²Facultad de Ingeniería, Departamento de Ingeniería Química, Universidad Nacional de La Plata (UNLP), calles 1 y 47, 1900, La Plata, Buenos Aires, Argentina.

julyleth@inifta.unlp.edu.ar, mirifi@inifta.unlp.edu.ar

RESUMEN: Se preparó un nuevo derivado de 1,2,5-tiadiazol que muestra características fuertementeceptoras de electrones, que son soportadas por DFT, espectroscopia de absorción y medidas electroquímicas. Los resultados enfatizan la importancia de estos compuestos como materiales semiconductores tipo-n que los hace candidatos opcionales para el diseño, desarrollo y fabricación de una amplia gama de materiales orgánicos funcionales.

PALABRAS CLAVE: Electrónica orgánica, semiconductores tipo-n, tiadiazol

La *industria electrónica* progresa velozmente. Estos rápidos avances llevan a la búsqueda de nuevos materiales y campos de aplicación de los dispositivos electrónicos. El nacimiento de la *electrónica orgánica (EO)* ocurrió como un resultado de esta búsqueda. En la *EO* están involucrados *materiales orgánicos* que deben presentar propiedades convenientes para ser empleados en dispositivos electrónicos. Estos *materiales orgánicos* cumplen funciones análogas a los semiconductores y conductores inorgánicos y los pueden reemplazar en varias aplicaciones, con mejor rendimiento y más bajo costo de fabricación. Estos *materiales orgánicos* conductores/semiconductores, han sido y son objeto de continuas investigaciones y desarrollos. El primer dispositivo con esta tecnología, un FET orgánico (OFET), se fabricó en 1985 [1]. A partir de 1997 la industria ha desarrollado papel electrónico, baterías orgánicas, LEDs orgánicos (OLEDs), FETs orgánicos (OFETs), celdas solares orgánicas (OPVs), monitores, condensadores, chips y un sin número de dispositivos y nuevas aplicaciones basadas en *materiales orgánicos* [2].

La investigación de moléculas orgánicas nuevas y el estudio de nuevas propiedades de moléculas conocidas son una oportunidad y un área importante de investigación. Los requisitos de diseño de moléculas pequeñas incluyen una preferencia hacia un ancho perfil de absorción, una alta movilidad de transferencia de carga y niveles de energía HOMO y LUMO apropiados, es decir una baja diferencia energética HOMO-LUMO (pequeño *band gap*).

Existen pocos ejemplos de transportadores de electrones tipo-n que presenten conductividades competitivas con los análogos inorgánicos. El 1,2,5-tiadiazol que contiene la porción N-SO₂-N en su estructura molecular es una unidad atractora de electrones presente en varias moléculasceptoras informadas en la bibliografía [3]. En esas moléculas el tiadiazol está fusionado con anillos con sistemas electrónicos-*π* conjugados. El 1,2,5-tiadiazol dióxido, presenta una capacidad aceptora de electrones mucho mayor que el heterociclo no oxidado a nivel del átomo de azufre.

En este trabajo se presenta la síntesis, caracterización espectroscópica, comportamiento electroquímico y el estudio comparativo de las

propiedades electrónicas de fenantro (T) y 2-iodofenantro[9,10-c]1,2,5-tiadiazol 1,1-dióxido (TI) (Figura 1).

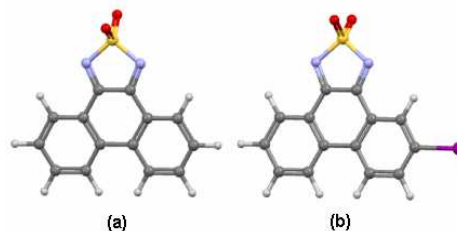


Figura 1. Estructura molecular de T (a) y TI (b)

TI se sintetizó por condensación del precursor 9,10-fenantrenoquinona (FQ), previamente halogenada mediante una reacción de sustitución electrofílica aromática [4], con sulfamida (S) (Figura 2), siguiendo un procedimiento publicado en la bibliografía [5], adaptado convenientemente. T se preparó a partir de FQ y S siguiendo el procedimiento recientemente publicado por el grupo de investigación [6]. Los productos de reacción se caracterizaron por espectroscopia UV-Vis, FT-IR/KBr, RMN (¹H, ¹³C) y voltamperometría cíclica (VC). La optimización de la geometría y los valores de los niveles energéticos de los orbitales frontera HOMO-LUMO para T y TI se obtuvieron a partir de cálculos teóricos DFT usando como base B3LYP/DGDZVP.

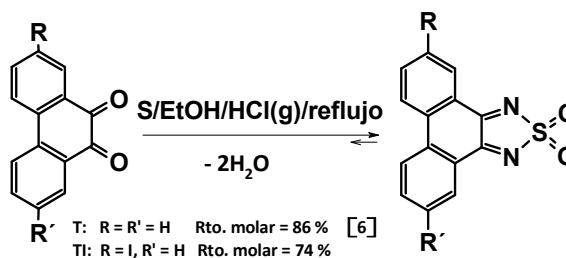


Figura 2. Síntesis de fenantro (T) y 2-iodofenantro [9,10-c] 1,2,5-tiadiazol-1,1-dióxido (TI)

Los voltamperogramas (VsCs) de T y de TI en solución de DMF con NaClO₄ como electrolito soporte muestran dos cuplas de reducción monoelectrónicas reversibles, correspondientes sucesivamente a la generación del anión radical (Epc1) y del dianión (Epc2) (Figura 3). Se

observa que TI se electroreduce a menor potencial catódico que T (Epc1,T = -0,67 V y Epc1,TI = -0,58 V vs. Ag⁰/Ag⁺).

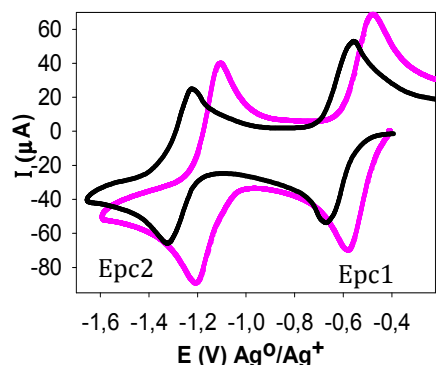


Figura 3. VsCs medidos para T (3,14mM) y TI (2,99mM) en solución de DMF con NaClO₄ (0,1M) como electrolito soporte. Velocidad de barrido de potencial = 0,200 V.s⁻¹.

Los espectros de absorción UV-Vis de T y TI en solución de DMF (Figura 4) presentan tres máximos de absorción. Una banda aguda de mayor energía entre 270-300 nm, un máximo de absorción intermedio a 345 nm y una banda de menor energía centrada en 450 nm para T y en 465 para TI. La absorción del derivado halogenado se encuentra desplazada hacia longitudes de onda mayores que la correspondiente al tiadiazol no sustituido.

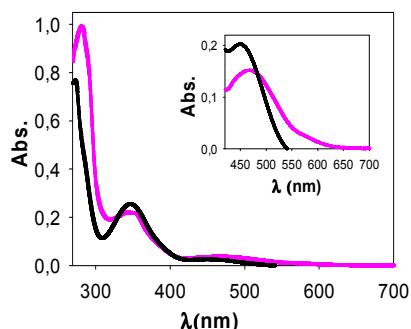


Figura 4. Espectros UV-vis de T (1,25x10⁻⁵mM) y TI (2,90x10⁻⁵mM). Solvente: DMF.

A partir de las medidas de VC y UV-Vis, se estimaron los niveles de energía para los orbitales moleculares HOMO-LUMO y la diferencia de energía entre ellos (*band gap*) y el *band gap* óptico (E_{opt}), y se compararon con los obtenidos a partir de cálculos DFT (Tabla 1).

Los parámetros estimados muestran que la introducción de un halógeno electrón atrayente al sistema electrónico-π conjugado de T permite avanzar en la obtención de nuevas moléculas que exhiben características particulares de un semiconductor tipo-n (TI) entre las cuales se encuentran la capacidad aceptora de electrones, un ancho perfil de

absorción y una diferencia energética HOMO-LUMO comparable con otros compuestos orgánicos evaluados como materiales opcionales para la fabricación de dispositivos de nueva generación [7,8].

Tabla 1. Propiedades electrónicas para T y TI.

Compuestos	E _{1/2} ^a (V)	E _{LUMO} ^b (eV)	DFT ^c		λ ^d (nm)	E _{opt} ^e (eV)	DFT
			E _{LUMO} (eV)	E _{HOMO} (eV)			E _{opt} ^f (eV)
T	-0,572	-4,23	-3,81	-7,19	530	2,34	3,38
TI	-0,482	-4,31	-3,96	-7,04	578	2,14	3,08

^a E_{1/2} = (E_{pc} - E_{pa})/2
^b E_{LUMO} = -(4,8 + E_{1/2}) eV [4].
^c cálculos teóricos DFT usando el método B3LYP/DGDZVP.
^d extrapolación de la banda de menor energía del espectro de absorción [4].
^e E_{opt} (eV) = 1240/λ (nm) (Experimental)
^f E_{opt} (eV) = E_{HOMO} - E_{LUMO} (Teórico)

REFERENCIAS

- [1] M. Mas-Torrent, C. Rovira, "Transistores de efecto de campo basados en moléculas orgánicas (OFETs)", *An. Quím.*, 105(1), **2009**, 18-24.
- [2] M. Rodríguez, J. L. Maldonado, et al, "Moléculas Orgánicas: Nuevos Componentes para Dispositivos Fotónicos y Opto-electrónicos", *Acta Univ.*, 19(2), **2009**, 105-110.
- [3] Y. Xie, Y. Shuku, M.M. Matsushita and K. Awaga, "Thiadiazole dioxide-fused picene: acceptor ability, anion radical formation, and n-type charge transport characteristics", *Chem. Commun.*, 50, **2014**, 4178- 4180.
- [4] T. Linder, E. Badiola, T. Baumgartner and T. C. Sutherland, "Synthesis of π-Extended Thiadiazole (Oxides) and Their Electronic Properties", *Org. Lett.*, 12, **2010**, 4520- 4523.
- [5] J.B. Wright. "The Reaction of Sulfamide with α- and β-Diketones. The Preparation of 1,2,5-Thiadiazole 1,1-Dioxides and 1,2,6-Thiadiazine 1,1-Dioxides", *J. Org. Chem.*, 29, **1964**, 1905-1909.
- [6] N.R. Arroyo, M. F. Rozas, P. Vázquez, G.P. Romanelli, M.V. Mirífico. "Solvent-Free Catalyzed Condensation Reactions to Synthesize Five-Member Heterocycles Containing the Sulphamide Fragment", *Synthesis.*, 48, **2016**, 1344-1352.
- [7] R. Ponce Ortiz, J. Casado, et al, "Magnetic Properties of Quinoidal Oligothiophenes: More Than Good Candidates for Ambipolar Organic Semiconductors?", *Adv. Funct. Mater.*, 16, **2006**, 531-536.
- [8] J. Casado, M. Z. Zgierski, et al, "Exploration of Ground and Excited Electronic States of Aromatic and Quinoid S,S-Dioxide Terthiophenes. Complementary Systems for Enhanced Electronic Organic Materials", *J. Am. Chem. Soc.*, 128, **2006**, 10134-10144.