

## ESTUDIO TEORICO DE LA SEMICONDUCTIVIDAD DE ALGUNOS ADUCTOS DIELS-ALDER DEL C<sub>60</sub>

EDUARDO SOBARZO-SANCHEZ\* Y JUAN S. GOMEZ-JERIA

Departamento de Química, Facultad de Ciencias, Universidad de Chile, Casilla 653,  
Santiago, Chile

(Recibido: Octubre 30, 1998 - Aceptado: Abril 5, 1999)

### RESUMEN

A través del estudio de la ubicación e interacción de los orbitales moleculares frontera, se trata de explicar teóricamente el comportamiento donador-aceptor del aducto Diels-Alder C<sub>60</sub>-4,5-dimetoxi-*o*-quinodimetano que es semiconductor en estado sólido. A partir de esto, se tratará de racionalizar el comportamiento de una serie de derivados tetrasustituídos del antraceno que, por analogía estructural al 4,5-dimetoxi-*o*-quinodimetano unido al C<sub>60</sub>, presentarían interesantes comportamientos como precursores de materiales semiconductores. Se calculan para ello los niveles de energía de los orbitales moleculares frontera tanto del C<sub>60</sub> como de los aductos a estudiar a través de cálculos semiempíricos PM3. A través del  $\Delta E$  teórico, se sugiere que el aducto C<sub>60</sub>-2,3,6,7-tetraaminantraceno sería un mejor semiconductor intermolecular en estado sólido describiéndose para ello posibles conformaciones cristalinas similares a las descritas experimentalmente para el caso del aducto C<sub>60</sub>-4,5-dimetoxi-*o*-quinodimetano.

**PALABRAS CLAVES:** Fullerenos, aductos Diels-Alder, antraceno, cálculos semiempíricos, semiconductividad.

### SUMMARY

With the aim of explaining the donor-acceptor and the solid-state semiconductor properties displayed by the Diels-Alder adduct of the 4,5-dimethoxy-*o*-quinodimethane with C<sub>60</sub> we carried out a semiempirical PM3 study of this system. The results show a lower energy gap between the HOMO and the LUMO than the one in C<sub>60</sub>. A different model for the solid-state interaction of these molecules is proposed. These results are employed to analyze the possible semiconductor properties of several Diels-Alder adducts of the C<sub>60</sub> with substituted anthracene. We suggest that the C<sub>60</sub>-2,3,6,7-tetraaminanthracene adduct could be a possible semiconductor in solid state.

**KEY WORDS:** Fullerenes, Diels-Alder adducts, anthracene, semiempirical calculations, semiconductivity.

### INTRODUCCION

La propiedad aceptora de electrones<sup>1)</sup> del Buckminsterfullereno C<sub>60</sub>, se traduce experimentalmente en su buena semiconductividad en estado sólido<sup>2)</sup>. Esto es debido a su capacidad de formar complejos sólidos dadores-aceptores con ligandos donores tales como el ferroceno<sup>3)</sup>. Esto ha generado gran interés en el estudio de la transferencia de carga a través de estructuras cristalinas. Estos estudios se han

\*A quien se debe dirigir la correspondencia.

llevado a cabo principalmente con aductos que poseen una mayor afinidad electrónica que el  $C_{60}$  tales como organofullerenos con sustituyentes atractores de electrones (halógenos y fragmentos de benzo y naftoquinonas<sup>4)</sup> los cuales poseen un LUMO mucho más bajo energéticamente que el del  $C_{60}$ . Esto daría pie, como en el caso del ferroceno, a que dicho tipo de aductos pudieran co-cristalizar con moléculas con propiedades donoras y establecer una transferencia de carga intermolecular<sup>5)</sup>. Un ejemplo típico es el caso de complejos del tipo  $[TDAE]C_{60}[TDAE:tetrakis-(dimetilamino)etileno]^{5a)}$ .

Algunos organofullerenos con grupos dadores de electrones han presentado un interesante aumento de la semiconductividad en estado sólido. Este tipo de transferencia electrónica *intermolecular* entre el  $C_{60}$  y dienos con sustituyentes dadores de electrones se ve confirmada por espectroscopía fotoelectrónica de rayos X y por análisis cristalográfico<sup>6)</sup>, observándose que uno o ambos componentes están en un plano. Esto permite una deslocalización del sistema  $\pi$ , requisito importante para la conductividad en sólidos<sup>7)</sup>. Algunos ejemplos de ello son los complejos de transferencia de carga intermolecular  $C_{60}$ -tetratriafulvaleno<sup>8)</sup>, ferroceno<sup>3)</sup> y el 4,5-dimetoxi-*o*-quinodimetano<sup>6)</sup> (Figura 1) cuyo aducto ha demostrado ser un buen semiconductor en estado sólido. Esto se ha explicado sugiriendo que en la estructura cristalina un átomo de oxígeno de un grupo metoxilo de una molécula del aducto interacciona con un átomo de carbono de la superficie del  $C_{60}$  de otro aducto, con una distancia C-O mucho menor a la de van der Waals.

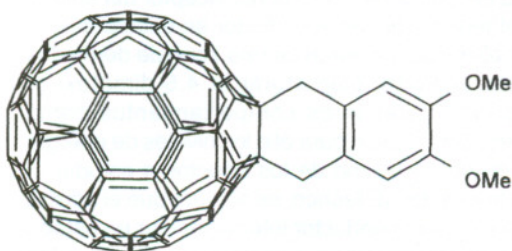


FIG. 1. Estructura química del aducto Diels-Alder  $C_{60}$ -4,5-dimetoxi-*o*-quinodimetano.

Algunos antecedentes han demostrado la tendencia de algunos organofullerenos a funcionar como aceptores de electrones, aumentando así la afinidad electrónica del  $C_{60}$ <sup>9)</sup>. Existen por ejemplo, estudios de orbitales frontera en 1,3-butadienos sustituidos con grupos dadores y atractores de electrones<sup>10)</sup> y de *o*-quinodimetanos<sup>11,12)</sup>.

Con respecto al aducto  $C_{60}$ -4,5-dimetoxi-*o*-quinodimetano, la semiconductividad medida a través de un análisis ESCA<sup>6)</sup>, demuestra efectivamente una disminución de energía entre la banda de valencia y la de conducción de 1.30 eV que es menor para el  $C_{60}$  en estado sólido<sup>2)</sup>. Esto podría ser explicado por la interacción entre el oxígeno del metoxilo y el carbono del  $C_{60}$  en el cristal.

Por otro lado, una molécula propensa a reacciones Diels-Alder frente al  $C_{60}$  es el antraceno, cuyo aducto ha sido caracterizado a través de métodos espectroscópicos<sup>13-15)</sup>. El análisis por espectroscopía UV-VIS del  $C_{60}$  y del aducto en ciclohexano<sup>13)</sup>, muestra un comportamiento similar de bandas lo que refleja una pobre transferencia electrónica entre los anillos del benceno y el  $C_{60}$ .

En este trabajo, se presentan resultados de cálculos teóricos semiempíricos de tipo PM3 del aducto  $C_{60}$ -4,5-dimetoxi-*o*-quinodimetano y el análisis de su interacción intermolecular a través del análisis de los orbitales frontera. Posteriormente, extrapolaremos dicho comportamiento estructural y electrónico a algunos aductos entre el  $C_{60}$  y antracenos tetrasustituidos con grupos donores de electrones.

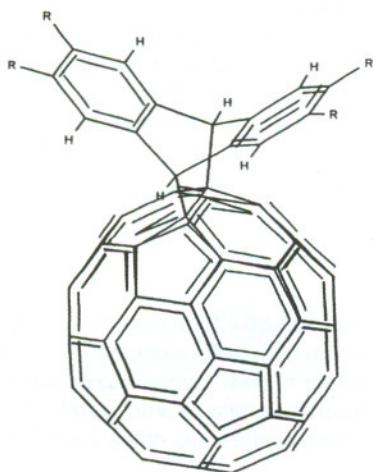
## CALCULOS COMPUTACIONALES

Para llevar a cabo los cálculos, se empleó el paquete computacional Hyperchem® 5.01 (HyperCube Inc.) el cual tiene incorporado el modelo semiempírico PM3. Con él, se optimizó completamente la geometría del  $C_{60}$ , del aducto  $C_{60}$ -4,5-dimetoxi-*o*-quinodimetano y de los aductos tetrasustituidos derivados del  $C_{60}$ . Posteriormente, se calculó la función de onda molecular obteniendo los valores propios de energía y la representación esquemática de los orbitales moleculares (OM) frontera

HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) y LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital). Además se calculó el nivel de Fermi (NF) definido como la distancia media entre el HOMO y el LUMO. Esto último es para tener una primera referencia teórica de la separación de energía ( $\Delta E$ ) entre las bandas de valencia y de conducción, medida experimentalmente en el aducto  $C_{60}$ -4,5-dimetoxi-*o*-quinodimetano, y poder predecir dicha separación en los siguientes aductos tetrasustituidos del  $C_{60}$ :

- $C_{60}$ -antraceno
- $C_{60}$ -2,3,6,7-tetrahydroxi-antraceno
- $C_{60}$ -2,3,6,7-tetrametoxi-antraceno
- $C_{60}$ -2,3,6,7-tetraamin-antraceno

Dichos aductos (Figura 2) son interesantes de estudiar pues presentan una similitud estructural al  $C_{60}$ -4,5-*o*-quinodimetano con dos anillos bencénicos sustituidos cada uno en idénticas posiciones al aducto patrón y, por consiguiente, podrían presentar idénticas o superiores propiedades semiconductoras.



R = -H, -NH<sub>2</sub>, -OH, -OCH<sub>3</sub>

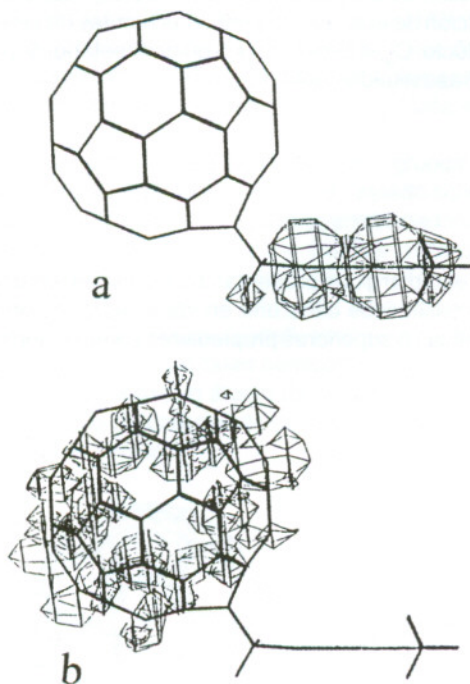
FIG. 2. Estructura química del aducto Diels-Alder  $C_{60}$ -antraceno-2,3,6,7-tetrasustituido.

## RESULTADOS Y DISCUSION

Al optimizar la geometría del  $C_{60}$ , se encuentra que las energías del HOMO y del LUMO son de -9.48 eV y -2.89 eV respectivamente, siendo representadas en toda la superficie de la estructura carbonada como orbitales del tipo  $\pi$ . De estos datos se deduce que el nivel de Fermi tiene un valor de -6.19 eV, y que el ancho de energía entre el HOMO y el LUMO es de 6.60 eV.

La visualización de los OM, HOMO y LUMO del aducto  $C_{60}$ -4,5-dimetoxi-*o*-quinodimetano calculados con PM3 se muestran, respectivamente, en las Figuras 3a y 3b.

Este posee una energía HOMO de -8.85 eV caracterizado como orbital del tipo  $\pi$  y está ubicado en el anillo aromático y en los grupos metoxilos. La energía del LUMO es de -2.78 eV de carácter  $\pi$  y está representado en toda la superficie del  $C_{60}$ . El nivel de Fermi calculado es de -5.82 eV y, por ende, el ancho de energía es de 6.07 eV. Este valor es menor al del  $C_{60}$  calculado y nos dice que hay un aumento de la conductividad por la disminución de la diferencia de energía. Esto se ve apoyado experimentalmente<sup>(6)</sup> ya que la distancia entre el NF y la banda de valencia correspondiente a la banda semi-llena es  $0.65 \pm 0.2$  eV, la cual es significativamente menor que el  $C_{60}$  puro (aprox. 0.85 eV).



**FIG. 3.** a) Representación del nivel de energía HOMO para el aducto  $C_{60}$ -4,5-dimetoxi-*o*-quinodimetano. b) Representación del nivel de energía LUMO para el aducto  $C_{60}$ -4,5-dimetoxi-*o*-quinodimetano.

La ubicación de los orbitales frontera nos sugiere que el tipo de interacción del aducto  $C_{60}$ -4,5-dimetoxi-*o*-quinodimetano en estado sólido propuesto en la referencia 6 no es correcto. Nuestros resultados sugieren que son realmente los orbitales  $\pi$  del HOMO ubicados en el anillo bencénico (activado por los grupos metoxilos) los que se estarían solapando efectivamente con los orbitales  $\pi$  del LUMO ubicados en la superficie de la cavidad de otro  $C_{60}$  vecino. Esto establece una transferencia de carga intermolecular en un conductor molecular de gran proyección.

Por otro lado, analizando los datos de la estructura cristalina del aducto, se sabe que la distancia C-O (carbono  $C_{60}$ -oxígeno metoxilo) entre aductos vecinos es de 3.06 Å. Si tomamos como referencia la distancia entre los planos de anillos de benceno fusionados del grafito (3.5 Å), podemos decir que el solapamiento de los orbitales  $\pi$  del anillo bencénico metoxilado de una molécula de aducto con el  $C_{60}$  de otro aducto, sería real y también la transferencia de carga intermolecular sería óptima a esta distancia siempre y cuando los grupos metoxilos estén en el plano de la molécula y no estorben en el solapamiento de los orbitales con otro aducto vecino.

**TABLA I.** Niveles de energía HOMO y LUMO calculados con el modelo PM3 de los aductos Diels-Alder  $C_{60}$ -antracenos tetrasustituídos.

R	HOMO (eV)	LUMO (eV)	NF (eV)	$\Delta E$ (eV)
-H	-8.84	-3.20	-6.02	5.64
-NH <sub>2</sub>	-7.30	-2.97	-5.14	4.34
-OH	-8.85	-3.22	-6.04	5.62
-OCH <sub>3</sub>	-8.76	-3.20	-5.98	5.56
$C_{60}$	-9.48	-2.89	-6.19	6.60
$C_{60}$ -4,5- <i>o</i> -QDM	-8.85	-2.78	-5.82	6.07

Examinando la Tabla I, se observa que el aducto  $C_{60}$ -antraceno sin sustituir presenta un  $\Delta E$  de casi 1 eV más bajo que el fullereno aislado lo que sugiere que, en estado sólido, este aducto presentaría características de mejor semiconductor. No obstante, la ubicación de los orbitales moleculares frontera HOMO y LUMO del aducto  $C_{60}$ -antraceno no varía con respecto al  $C_{60}$  ya que estos se encuentran distribuidos uniformemente como orbitales del tipo  $\pi$  en toda la superficie de la estructura carbonada. Sin embargo, al sustituir los anillos aromáticos con grupos dadores de electrones como -OH, -OCH<sub>3</sub> y -NH<sub>2</sub> en posiciones análogas al derivado dimetoxi-*o*-quinodimetano, el comportamiento como semiconductor aumentaría gradualmente en todos estos derivados. Examinando el NF de cada uno de estos aductos, encontramos una correlación entre este valor de referencia y la capacidad dadora de electrones de los sustituyentes analizados. De los valores de la Tabla I podemos apreciar que, mientras mayor sea la capacidad dadora de electrones de los sustituyentes sobre los anillos aromáticos del aducto, el NF irá disminuyendo a valores menos negativos; de -6.04 eV para el aducto  $C_{60}$ -2,3,6,7-tetrahidroxiantraceno hasta -5.14 eV para el aducto  $C_{60}$ -2,3,6,7-tetraaminantraceno lo que nos daría una idea del grado de interacción entre los anillos aromáticos activados y la cavidad carbonada que actuaría como receptora entre varios aductos interactuando entre sí. En todos estos aductos, la representación tanto del HOMO (Figura 4a) como del LUMO (Figura 4b) se presenta en los anillos bencénicos activados y en la superficie del  $C_{60}$  respectivamente. Más aún, dicho patrón de comportamiento se ratifica finalmente al disminuir el  $\Delta E$  teórico entre el HOMO y el LUMO el cuál se correlacionaría experimentalmente con el  $\Delta E$  entre la banda de valencia y la conductora. Con esto, podemos advertir la semejanza electrónica que existe entre estos aductos y el 4,5-dimetoxi-*o*-quinodimetano lo cual nos hace predecir que este tipo de aductos, al cristalizar, formarían sistemas estructuralmente ordenados y dispuestos de tal forma que la interacción entre los orbitales frontera entre aductos favorecerían dos posibles conformaciones cristalinas.

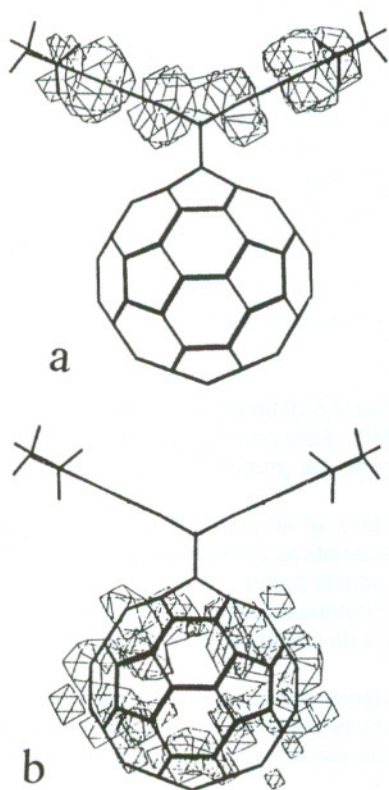
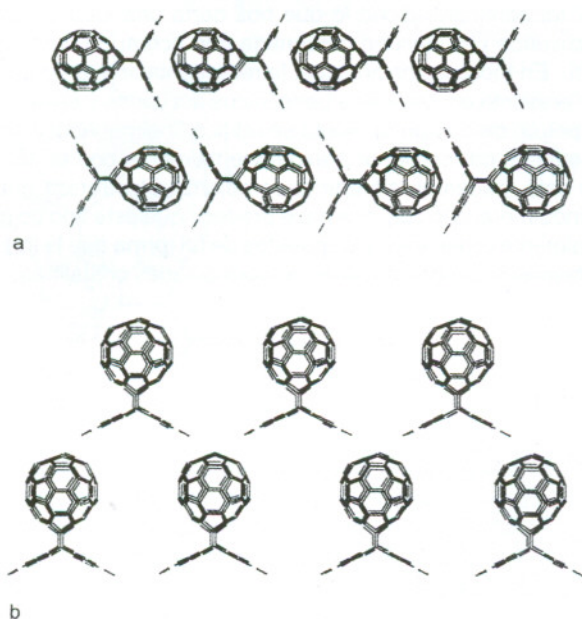


FIG. 4. a) Representación del nivel de energía HOMO para el aducto  $C_{60}$ -2,3,6,7-tetrametoxiantraceno. b) Representación del nivel de energía LUMO para el aducto  $C_{60}$ -2,3,6,7-tetrametoxiantraceno.

Estas dependerían en cierto grado del tamaño de los sustituyentes en los anillos aromáticos. Sustituyentes tales como hidroxilo o amino, al no ofrecer un gran impedimento estérico entre sí, podrían favorecer una estructura del tipo "lineal" tal que la interacción de la densidad electrónica ubicada tanto en los anillos aromáticos como en la superficie del  $C_{60}$  fuera efectiva (Figura 5a). Con el caso de sustituyentes un poco más voluminosos como los grupos metoxilos, ellos podrían favorecer otra estructura del tipo "piramidal" que ofrecería una cierta libertad de movimiento para dichos sustituyentes y una menor repulsión estérica entre los aductos en un cristal (Figura 5b).



**FIG. 5.** a) Posible conformación cristalina "lineal" del aducto  $C_{60}$ -antraceno-2,3,6,7-tetrasustituido. b) Posible conformación cristalina "piramidal" del aducto  $C_{60}$ -antraceno-2,3,6,7-tetrasustituido.

## CONCLUSIONES

De lo expuesto anteriormente podemos concluir:

- 1) El comportamiento donador-aceptor del aducto Diels-Alder 4,5-dimetoxi-*o*-quinodimetano se ve ratificado por la visualización de los OM's HOMO y LUMO. Esto permite que, en estado sólido, puedan interaccionar efectivamente entre aductos tanto los grupos metoxilos y los anillos aromáticos con la superficie del  $C_{60}$ .
- 2) De los posibles derivados tetrasustituidos del antraceno, el aducto Diels-Alder  $C_{60}$ -2,3,6,7-tetramin-antraceno, se espera que presente mejores características como semiconductor orgánico en estado sólido al tener un  $\Delta E$  teórico muy inferior al aducto patrón.
- 3) Las posibles conformaciones cristalinas de los 2,3,6,7-tetrasustituidos serían predecibles de acuerdo a la disposición tanto de la densidad electrónica de los orbitales frontera como del tipo de sustituyentes unidos a dichos aductos.
- 4) Estos aductos derivados del antraceno serían en sí buenos candidatos a ser estudiados más detalladamente en el laboratorio dadas sus características electrónicas y conformacionales y podrían establecer un nuevo estudio en la transferencia electrónica intermolecular en estado sólido.

## AGRADECIMIENTOS

E.S.S. agradece a CONICYT la beca de doctorado concedida y al Prof. Juan S. Gómez-Jeria por su apoyo y confianza.

## BIBLIOGRAFIA

1. a) Q. Xie, E. Pérez-Cordero, L. Echegoyen. *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 3978 (1992).  
b) M. Baumgarten, A. Gügel, L. Gherghel. *Adv. Mater.*, **5**, 458 (1993).
2. "Solid State Physics-fullerenes", H. Ehrenreich y F. Spaepen, Academic Press, Vol. 48, 356 (1994).
3. J.D. Crain, P.B. Hitchcock, H.W. Kroto, R. Taylor y D.R.M. Walton. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1764 (1992).
4. B.M. Illescas, N. Martín, C. Seoane, E. Ortí, P.M. Viruela, R. Viruela y A. De la Hoz. *J. Org. Chem.*, **62**, 7585 (1997).
5. a) P.M. Allemand, K.C. Khemani, A. Koch, F. Wudl, K. Holczer, S. Donovan, G. Grüner, J.D. Thompson. *Science*, **253**, 301 (1991).  
b) P.W. Stephens, D. Cox, J.W. Lauher, L. Mihali, J.B. Wiley, P.M. Allemand, A. Hirsch, K. Holczer, Q. Li, J.D. Thompson y F. Wudl. *Nature*, **355**, 331 (1992).
6. P. Belik, A. Gügel, A. Kraus, J. Spickermann, V. Enkelmann, G. Frank y K. Müllen. *Adv. Mater.*, **5**, 854 (1993).
7. M.R. Bryce. *Chemistry in Britain*, 781 (1988).
8. J. Llacay, M. Mas, E. Molins, J. Veciana, D. Powell y C. Rovira. *Chem. Commun.*, 659 (1997).
9. a) R.C. Haddon. *Acc. Chem. Res.*, **25**, 127 (1992).  
b) R.C. Haddon, L.E. Brus y K. Raghavachari. *Chem. Phys. Lett.*, **125**, 459 (1986).  
c) R.F. Curl y R.E. Smalley. *Science*, **242**, 1017 (1988).  
d) L.S. Wang, J. Conceicao, C. Jin y R.E. Smalley. *Chem. Phys. Lett.*, **182**, 5 (1991).  
e) A Rosén y B. Wästberg. *J. Chem. Phys.*, **90**, 2525 (1989).
10. M. Ohno, T. Azuma, S. Kojima, Y. Shirakawa y S. Eguchi. *Tetrahedron*, **52**, 4983 (1996).
11. M. Ohno, N. Koide, H. Sato y S. Eguchi. *Tetrahedron*, **53**, 9075 (1997).
12. U.M. Fernández-Paniagua, B. Illescas, N. Martín, C. Seoane, P. de la Cruz, A. de la Hoz y F. Langa. *J. Org. Chem.*, **62**, 3705 (1997).
13. K. Komatsu, Y. Murata, N. Sugita, K. Takeuchi y T.S.M. Wan. *Tetrahedron Lett.*, **34**, 8473 (1993).
14. M. Tsuda, T. Ishida, T. Nogami, S. Kurono y M. Ohashi. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1296 (1993).
15. J.A. Schlueter, J.M. Seaman, S. Taha, H. Cohen, K.R. Lykke, H.H. Wang y J.M. Williams. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 972 (1993).