



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

**“SÍNTESIS Y PROPIEDADES ELECTRÓNICAS DE UN NUEVO
SEMICONDUCTOR ORGÁNICO OBTENIDO A PARTIR DE ADICIÓN DE
FULERENO Y PIRROL DOBLEMENTE SUSTITUIDO”**

T E S I S

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:

DOCTORA EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

PRESENTA:

M. en C. GIOVANNA ANGÉLICA VÁZQUEZ HERNÁNDEZ

TUTOR PRINCIPAL:

DRA. LIOUDMILA FOMINA

INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

CO-TUTOR:

DR. ROBERTO RENÉ SALCEDO PINTOS

INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

MIEMBROS DEL COMITÉ TUTOR:

DRA. MARÍA DEL PILAR CARREÓN CASTRO

INSTITUTO DE CIENCIAS NUCLEARES

DRA. MARÍA DEL ROCÍO REDÓN DE LA FUENTE

INSTITUTO DE CIENCIAS APLICADAS Y TECNOLOGÍA

CIUDAD UNIVERSITARIA, CD.MX, OCTUBRE 2021.



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

AGRADECIMIENTOS

Al CONACyT por el apoyo económico otorgado para la realización de este trabajo.

Al Instituto de Investigaciones en Materiales (IIM-UNAM) por el apoyo y facilidades otorgadas durante la realización de esta tesis.

Al proyecto PAPIIT IG 100420 por el soporte económico brindado.

A mi asesora de tesis, la Dra. Lioudmila Fomina por su valioso apoyo, dedicación, atención y amistad brindadas a lo largo de mi estancia y trabajo en el Instituto.

A mi co-asesor, el Dr. Roberto René Salcedo Pintos por todo su apoyo, sustento, y ánimo brindados durante la realización de mi tesis. A ambos, con todo cariño.

A los miembros de mi comité tutor: a la Dra. María del Pilar Carreón Castro y la Dra. María del Rocío Redón de la Fuente, por todo su apoyo, sustento, y sugerencias para la conclusión de mi trabajo de tesis doctoral.

A los miembros de mi jurado: Dra. Sofía Guillermina Burillo Amezcua, Dr. Modesto Javier Cruz Gómez, Dra. Janna Douda y Dra. América Rosalba Vázquez Olmos, por su valioso apoyo en la revisión de mi manuscrito.

A la Dra. María Elena Sánchez Vergara, por su invaluable ayuda y sugerencias en la elaboración de esta tesis.

Al Dr. Mikhail Zolotukhin por su valioso apoyo y sugerencias para este trabajo.

A la I.Q. Karla Eriseth Reyes Morales, al M.C. Gerardo Cedillo Valverde, al Q. Miguel Ángel Canseco Martínez, a la M.C. Adriana Tejeda Cruz, al Dr. Omar Novelo Peralta y al Dr. Josué Esaú Romero Ibarra, por su valiosa asistencia técnica en la caracterización de los materiales obtenidos en este trabajo.

A Alonso Acosta Vera y a Roxana Carolina Delgado Cruz por su valioso apoyo y consejos en la síntesis de los materiales obtenidos.

A María Isabel Gómez Romero, a María Luisa Reséndiz Barrera, a la Lic. María Esther Carrillo Espinoza y a Diana Elizabeth Arias Calzadilla, por su valioso apoyo, consejos y guía en el área administrativa, entrega de documentos y procedimientos administrativos durante mi estancia en el Instituto.

A todas aquellas personas, que de una u otra forma me apoyaron para la conclusión de este trabajo.

Dedicatorias

A Dios, especialmente porque me dio la oportunidad de llegar hasta este momento con vida, salud y fuerza.

A mis padres, María Hernández Soria y José Vázquez Carrera por valioso apoyo, confianza, ánimo, amor y por siempre aconsejarme en no darme por vencida a lo largo de toda mi carrera y desarrollo profesional.

A mi hermana, Laura Edith Vázquez Hernández por ser un ejemplo de perseverancia e inteligencia para mí y por su grato apoyo y ánimo para salir adelante.

A mi querido esposo, Pablo J. Noguez Sandoval por su incondicional apoyo, ánimo, esfuerzo mutuo y por su amor en cada momento de este trayecto.

A todos mis queridos amigos que siempre estuvieron pendientes y que con su ánimo y cariño a la distancia hicieron posible continuar hasta finalizar este proyecto.

A mis queridos gatitos, Aslan, Botas y Chester que siempre estuvieron haciéndome compañía en momentos de desvelo y trabajo.

“Science is more than a body of knowledge. It’s a way of thinking, a way of skeptically interrogating the universe”

Carl Sagan

Índice General

Producción de la presente Tesis	9
Publicaciones generadas de este trabajo	9
Congresos en donde se presentó este trabajo	9
Lista de Siglas y Símbolos	12
Lista de Esquemas.....	15
Lista de Figuras.....	17
Resumen	19
Abstract	21
Introducción.....	23
Originalidad.....	25
Justificación	25
Hipótesis	26
Objetivo General	27
Objetivos Particulares	27
Capítulo 1. Antecedentes	29
1.1 Obtención de pirroles 1, 2, 5 -trisustituidos	29
1.2 Reacciones de reducción de compuestos nitro	32
1.3 Sales de Diazonio	35
1.4 Fullereno (C ₆₀)	39
1.4.1 Estructura	41
1.4.2 Reactividad química y aplicaciones	42
1.5 Materiales semiconductores Orgánicos	45
1.6 Band Gap en semiconductores orgánicos	50
1.7 Teoría del funcional de densidad (DFT).....	53
1.7.1 Química Computacional.....	53
1.7.2 Método DFT	54
Capítulo 2. Desarrollo Experimental.....	58
2.1 Reactivos y Disolventes	58

2.2 Caracterización de los materiales sintetizados	58
2.2.1 Espectroscopía FT-IR	58
2.2.2 Espectroscopía de ¹ H-RMN y ¹³ C-RMN.....	59
2.2.3 Análisis térmico.....	59
2.2.4 Espectroscopía UV-Vis	59
2.2.5 Optimizaciones de geometría	60
2.3 Síntesis de los compuestos precursores.....	60
2.3.1 Síntesis del 1,4-difenilbuta-1,3-diino (II).....	60
2.3.2 Síntesis de 1-(p-nitro-fenil)-2,5-difenil-pirrol (IV)	61
2.3.3 Síntesis de 1-(p-amino-fenil)-2,5-difenil-pirrol (V)	62
2.3.4 Síntesis de 1- (p-fulereno-fenil) -2, 5 – difenilpirrol (VI).....	63
2.4 Elaboración y caracterización de la película delgada.....	64
2.4.1 Espectroscopía FT-IR	64
2.4.2 Espectroscopía UV-Vis	65
2.4.3 Perfilometría	65
2.4.4 Difracción de rayos X.....	65
2.4.5 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)	66
2.4.6 Propiedades eléctricas.....	66
Capítulo 3. Resultados y Discusión.....	67
3.1 Síntesis y Caracterización de los compuestos precursores	67
3.1.1 Síntesis de 1,4- difenilbuta-1,3-diino (I)	67
3.2.1 Síntesis del 1-(p-nitro-fenil)-2,5-difenilpirrol (IV)	72
3.2 Síntesis del 1-(p-amino-fenil)-2,5-difenilpirrol (V).....	76
3.3 Síntesis y caracterización del compuesto 1-(p-fulereno-fenil)-2,5-difenilpirrol (VI)	80
3.3.1 Películas delgadas: estructura y morfología	85
3.3.2 Determinación del espesor de la película	90
3.3.3 Band gap óptico	91
3.3.4 Cálculo teórico de la energía de los orbitales HOMO-LUMO.....	94
3.3.5 Propiedades eléctricas de la película delgada	96
Conclusiones.....	100
Perspectivas.....	102
Anexos	103

Termogramas de DSC	103
Termogramas de TGA	105
Gráficos de Transmitancia y Absorbancia (mediciones en polvo del compuesto VI)	106
Gráficos de Transmitancia y Absorbancia (mediciones en película del compuesto VI).....	107
Artículo de Investigación Publicado	109
Bibliografía	121

Producción de la presente Tesis

Publicaciones generadas de este trabajo

Giovanna Angélica Vázquez -Hernández, Roxana Delgado-Cruz, María Elena Sánchez-Vergara, Lioudmila Fomina, Virginia Gómez-Vidales, Beatriz de la Mora, Alonso Acosta, Citlalli Ríos, Roberto Salcedo.

“New 2,5-aromatic disubstituted pyrroles, prepared using diazonium salts procedures.”

Journal of Molecular Structure, 2021, Vol. 1233, 130107 (1-12).
<https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2021.130107> 0022-2860.

Congresos en donde se presentó este trabajo

-G.A Vázquez-Hernández, L. Fomina, R. Salcedo

“Synthesis and characterization of new materials with 1-(p-amine-phenyl)-2,5 diphenyl-pyrrole and the formation of diazonium salts for semiconductor organic compounds”

XXVIII International Materials Research Congress. Simposio: New Trends in Polymer Chemistry and Characterization. Cancún, Quintana Roo, México. 17-25 de agosto de 2019.

-G.A. Vázquez, L. Fomina, R. Salcedo, M.E. Sánchez- Vergara

“Síntesis y caracterización de un nuevo semiconductor orgánico: 1-(p-fulereno-fenil)-2,5- difenilpirrol mediante reacciones de sales de diazonio”

IV Seminario Regional de Materiales Avanzados. UNAM, CDMX, 7-9 de octubre de 2020.

-G.A. Vázquez, L. Fomina, R. Salcedo, M.E. Sánchez- Vergara

“Síntesis y caracterización de un nuevo semiconductor orgánico: 1-(p-fullereno-fenil)-2,5- difenilpirrol mediante reacciones de sales de diazonio”

6ª. Reunión de Resonancia Magnética Nuclear Experimental (modalidad virtual).
Universidad Tecnológica de la Mixteca, Oaxaca, 12-13 de noviembre de 2020.

-Giovanna Angélica Vázquez-Hernández, Lioudmila Fomina, Roberto Salcedo y
María Elena Sánchez Vergara.

“Synthesis and characterization of a new material organic semiconductor: 1-(p-fullerene-phenyl)-2,5 diphenyl-pyrrole by formation of diazonium salts”

SIMPEST 2021. Categoría: Materiales electrónicos. Instituto de Investigaciones en Materiales, CDMX, 4-7 de mayo de 2021.

-Giovanna Angélica Vázquez-Hernández, Lioudmila Fomina, Roberto Salcedo y
María Elena Sánchez Vergara.

“Synthesis and characterization of novel organic compound: 1-(p-fullerene-phenyl)-2,5 diphenyl-pyrrole and its semiconductor behaviour”

63rd EMC (Electronic Materials Conference), Topic: Electronic Materials Science and Technology. Online Event, 23-25 de junio de 2021.

-Giovanna Angélica Vázquez-Hernández, Lioudmila Fomina, Roberto Salcedo y
María Elena Sánchez Vergara.

“Synthesis and characterization of a new organic semiconductor: 1-(p-fullerene-phenyl)-2,5 diphenyl-pyrrole by formation of diazonium salts”

XXIX International Materials Research Congress. Simposio: Polymers and Nanopolymers: Chemistry, Characterization and Applications. Cancún, Quintana Roo, México. 15-20 de agosto de 2021.

-Giovanna Angélica Vázquez-Hernández, Lioudmila Fomina, Roberto Salcedo y María Elena Sánchez Vergara.

“Novel Substituted metallophthalocyanines: synthesis, characterization, and study of semiconductore behaviour”

XXIX International Materials Research Congress. Simposio: Polymers and Nanopolymers: Chemistry, Characterization and Applications. Cancún, Quintana Roo, México. 15-20 de agosto de 2021.

Lista de Siglas y Símbolos

OLEDs	Siglas en inglés de Organic Light-Emitting Diode
OFET's	Siglas en inglés de Organic Field Effect Transistors
OPVC's	Siglas en inglés de Organic Photovoltaic Cells
OSC's	Siglas en inglés de Organic Semiconductors
Pd(OAc)₂	Acetato de Paladio
TCNQ	Tetracianoquinodimetano
eV	Electrón volt
E_g	Energía de banda prohibida
DFT	Siglas en inglés de Density Functional Theory
TDDFT	Siglas en inglés de Time-Dependent of Density Functional Theory
B3LYP	Becke 3 Parameters Hybrid Lee Yang-Parr Correlation
B3PW91	Becke 3 Parameters Hybrid Perdew-Wang 91 Correlation
NaNO₂	Nitrito de sodio
HCl	Ácido clorhídrico
H₂SO₄	Ácido sulfúrico
CuCl (I)	Cloruro de cobre (I)
NH₄Cl	Cloruro de amonio
Pd/C	Catalizador a base de Paladio sobre carbono
C₆₀	Fullereno
Å	Angstrom
IPR	Siglas en inglés de Isolated Pentagon Rule
DMF	N,N-dimetilformamida
°C	Grados centígrados
K	Grados Kelvin
¹H-RMN	Resonancia magnética nuclear de protón
¹³C-RMN	Resonancia magnética nuclear de carbono
ppm	Partes por millón
DSC	Siglas en inglés de Differential Scanning Calorimetry

TGA	Siglas en inglés de Thermogravimetric analysis
T_f	Temperatura de fusión
CuPc-F	Ftalocianina de cobre fluorada
TMEDA	N, N, N', N' -Tetrametiletilendiamina
DMSO	Dimetilsulfóxido
KBr	Bromuro de potasio
cm⁻¹	Centímetros recíprocos
min⁻¹	Minuto recíproco
UPS	Siglas en inglés de Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy
IPES	Siglas en inglés de Inverse Photoemission Spectroscopy
CV	Siglas en inglés de Cyclic Voltammetry
UV-Vis	Espectroscopia de Ultravioleta-Visible
FT-IR	Siglas en inglés de <i>Fourier Transform Infrared Spectroscopy</i>
DRX	Difracción de rayos-X
MAS	Magic Angle Spinning
CP	Cross Polarization
CRAMPS	Combined Rotation and Multiple Pulse Spectroscopy
IR	Infrarrojo
ATR	Siglas en inglés de <i>Attenuated Total Reflectance</i>
mg	Miligramo
TMS	Tetrametilsilano
CDCl₃	Cloroformo deuterado
C₂D₆OS	Dimetilsulfóxido deuterado
CD₃COD₃	Acetona deuterada
CDCl₃	Cloroformo deuterado
MHz	Mega Hertz
mL	Mililitro
g	Gramo
mmol	Milimo
HOMO	Siglas en inglés Highest Occupied Molecular Orbital
LUMO	Siglas en inglés Lowest Unoccupied Molecular Orbital

PET
ITO

Tereftalato de polietileno
Óxido de Indio y Estaño (Indium-Tin-Oxide)

Lista de Esquemas

Esquema 1. Reacción de Paal-Knorr en medio ácido.	29
Esquema 2. Reacción de formación de pirroles a partir de la descomposición de la azida.....	30
Esquema 3. Reacción de Reisch- Schulte en presencia de CuCl (I) como catalizador.....	30
Esquema 4. Reacción de hidroaminación empleando al Titanio como catalizador para la formación de pirroles trisustituidos.	31
Esquema 5. Reacción de reducción del nitrobenzeno a anilina propuesta por Béchamp en 1854.	32
Esquema 6. Reacción de reducción del grupo NO ₂ , utilizando Sm como catalizador en NH ₄ Cl, según Manas y colaboradores	33
Esquema 7. Reacción de hidrogenación catalítica heterogénea y quimioselectiva.	34
Esquema 8. Mecanismo de reducción a partir del HSiCl ₃	35
Esquema 9. Reacción de diazotización de Griess.	36
Esquema 10. Reacción de Sandmeyer.	37
Esquema 11. Reacción de acoplamiento cruzado catalizada con Pd/C entre sales de diazonio y dioxazaborocanos.	38
Esquema 12. Reacción de formación de sales de diazonio.	38
Esquema 13. Reacción de Glaser-Hay para la obtención de 1,4-difenilbuta-1,3-diino.....	67
Esquema 14. Mecanismo de reacción de Glaser-Hay modificado y adaptado para el compuesto II.	68
Esquema 15. Reacción de Reisch-Schulte para la obtención de pirroles 1,2,5-trisustituidos.	72
Esquema 16. Mecanismo de reacción para la obtención de pirroles a partir de diacetilenos y aminas en presencia de CuCl (I) como catalizador.	73

Esquema 17. Reacción de Reducción del compuesto nitro a amino a partir de la reacción de Béchamp.....	77
Esquema 18. Síntesis de 1-(p-fullereno-fenil)-2,5-difenilpirrol a partir de una reacción de sales de diazonio.	82

Lista de Figuras

Figura 1. Principales reacciones que se presentan con sales de diazonio.	36
Figura 2. Diferentes configuraciones estructurales de los fullerenos.	40
Figura 3. Representación de los enlaces (a) [5,6] y [6,6] característicos del C ₆₀ ; subestructuras tipo (b) 1,3,5-ciclohexatrieno y (c) [5] radialeno del C ₆₀ [].	41
Figura 4. Representaciones de los sitios donde se llevan a cabo las reacciones de adición (a) 1,2, (b) 1,4 y (c) cicloadición.	43
Figura 5. Reacciones Generales conocidas para el C ₆₀ . La letra R, representa un grupo funcional.	44
Figura 6. Estructuras de algunos semiconductores de tipo (a) p y (b) n.	49
Figura 7. Espectro de IR comparativo del (a) fenilacetileno y (b) 1,4-difenilbuta-1,3-diino.	69
Figura 8. Espectro de ¹ H-RMN para el compuesto II, en CDCl ₃	70
Figura 9. Espectro de ¹³ C-RMN para el compuesto 1,4-difenilbuta-1,3-diino en CDCl ₃	71
Figura 10. Espectro de FT-IR para el compuesto IV.	74
Figura 11. Espectro de ¹ H-RMN para el compuesto IV en CDCl ₃	75
Figura 12. Espectro de ¹³ C-RMN para el compuesto IV en CDCl ₃	76
Figura 13. Espectro de FT-IR para el compuesto V.	78
Figura 14. Espectro de ¹ H-RMN para el compuesto V en acetona-d ₆	79
Figura 15. Espectro de ¹³ C-RMN del compuesto V en DMSO-d ₆	79
Figura 16. Comparación entre los espectros de FT-IR de los compuestos: (a) 1-(p-amino-fenil)-2,5-difenilpirrol y (b) 1-(p-fulereno-fenil)-2,5-difenilpirrol.	83
Figura 17. Espectro de ¹³ C-RMN en sólido del compuesto VI, utilizando la técnica de CP-MAS.	84
Figura 18. Representación esquemática de la técnica de evaporación a baja presión.	86
Figura 19. Difractograma de la película depositada sobre Silicio monocristalino del compuesto VI.	87

Figura 20. Micrografías realizadas en Microscopía Electrónica de Barrido de las películas depositadas del compuesto VI a diferentes ampliaciones: (a) 5000x (b) 10000x, (c) 25000x y (d) 50000x.....	88
Figura 21. Espectro de transmisión óptica $T(\lambda)$ para la película delgada del compuesto VI.	90
Figura 22. Energía de banda prohibida E_g , para el compuesto VI: gráfico de Tauc.	92
Figura 23. Energía de banda prohibida (E_g) para el compuesto VI: gráfico de Cody.....	93
Figura 24. Energías de banda prohibida (E_g) para el compuesto VI: método de Kubelka-Munk.	93
Figura 25. Geometría optimizada del compuesto derivado de fullereno.	96
Figura 26. Configuración lineal del método de cuatro puntas, la muestra presenta un espesor (b), donde “a” es la distancia del borde de la muestra a las puntas. Las cuatro puntas son equidistantes	97
Figura 27. Curvas de corriente en función del voltaje aplicado (I-V) para la película delgada del compuesto VI a diferentes longitudes de onda.	98
Figura 28. Curvas I-V de la película delgada del compuesto VI en luz y en oscuridad.....	99
Figura 29. Gráfica I-V de la película del compuesto VI.	99

Resumen

En este trabajo de tesis se sintetizó exitosamente un nuevo compuesto semiconductor orgánico a partir de un compuesto pirrólico aminado funcionalizándolo con fulereno utilizando una reacción de sales de diazonio como metodología de síntesis y posteriormente se realizó un estudio de sus propiedades tanto físicas como químicas, y se evaluaron sus propiedades eléctricas para determinar su comportamiento como semiconductor.

Para la obtención del compuesto derivado de fulereno se preparó el precursor 1,4-difenil-1,3-butadieno a partir de la reacción de Glaser-Hay la cual consiste en un acoplamiento de tipo oxidativo para alquinos terminales. En esta reacción se utilizó el fenilacetileno como fuente de alquinos. Una vez obtenido este componente se procedió a la síntesis del 1-p-(nitro-fenil)-2,5-difenil pirrol a partir de la reacción de Reisch-Schulte en la que se adiciona una amina aromática sustituida al 1,4-difenil-1,3-butadieno para formar el anillo de pirrol. Después se llevó a cabo la síntesis del 1-p-(amino-fenil)-2,5-difenil pirrol a partir de una reacción de reducción del compuesto nitro utilizando el método propuesto por Béchamp en el que se utiliza hierro como catalizador. Estos compuestos fueron caracterizados por espectroscopía de FT-IR, espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear de protón y carbono, además de análisis térmico como TGA y DSC. Posteriormente se realizaron diferentes pruebas para determinar las condiciones de reacción para la síntesis del compuesto 1-p-(fulereno-fenil)-2,5-difenil pirrol a partir del método de sales de diazonio. El compuesto derivado de fulereno fue caracterizado por espectroscopia de FT-IR, UV-Vis en el modo de reflectancia difusa para determinar de forma experimental y aproximada el valor del *band gap* óptico del compuesto, también se realizó ^1H y ^{13}C -RMN, además de análisis térmicos y pruebas de solubilidad. Con este compuesto se preparó una película delgada usando la técnica de evaporación a bajas presiones la cual fue caracterizada por UV-Vis, perfilometría, Difracción de rayos-X, Microscopía Electrónica de Barrido y se evaluaron sus propiedades eléctricas utilizando la curva corriente-voltaje. También se llevaron a cabo optimizaciones de geometría de los compuestos de pirroles sustituidos y el

derivado de fullereno, con las cuales se determinaron los valores de los orbitales moleculares HOMO y LUMO y de esta forma, se obtuvo el valor del *band gap* teórico de cada compuesto. Para el caso del derivado de fullereno el valor obtenido fue de 2.16 eV. Posteriormente, se obtuvieron los valores del *band gap* óptico utilizando los métodos de Tauc y Cody, cuyo resultado fue de 2.33 y 2.28 eV, lo que indica una buena correlación con el valor teórico. En la caracterización de propiedades eléctricas a partir de las curvas corriente vs. voltaje, se confirmó el comportamiento semiconductor del compuesto derivado de fullereno y su posible aplicación como un dispositivo optoelectrónico, en este caso como una resistencia.

Abstract

In this thesis, a new organic semiconductor compound was successfully synthesized from an aminated pyrrolic compound by functionalizing it with fullerene using a reaction of diazonium salts as synthesis methodology and subsequently a study of its physical and chemical properties was carried out, as well as its electrical properties were evaluated to determine its behavior as a semiconductor.

To obtain the compound derived from fullerene, the precursor 1,4-diphenyl-1,3-butadiene was prepared from the Glaser-Hay reaction which consists of an oxidative type coupling for terminal alkynes. In this reaction, phenylacetylene was used as the source of alkynes. Once this component was obtained, 1-p- (nitro-phenyl) -2,5-diphenyl pyrrole was synthesized from the Reisch-Schulte reaction in which a 1,4-substituted aromatic amine is added. diphenyl-1,3-butadiene to form the pyrrole ring.

Then the synthesis of 1-p- (amino-phenyl) -2,5-diphenyl pyrrole was carried out from a reduction reaction of the nitro compound using the method proposed by Béchamp in which iron is used as a catalyst. These compounds were characterized by FT-IR spectroscopy, proton, and carbon Nuclear Magnetic Resonance spectroscopy, in addition to thermal analysis such as TGA and DSC. Subsequently, different tests were carried out to determine the reaction conditions for the synthesis of the compound 1-p- (fullerene-phenyl) -2,5-diphenyl pyrrole from the diazonium salts method. The compound derived from fullerene was characterized by FT-IR, UV-Vis spectroscopy in the diffuse reflectance mode to experimentally and approximate the value of the compound's optical *band gap*, ^1H and ^{13}C -NMR were also performed, in addition to thermal analysis and solubility tests. With this compound, a thin film was prepared using the low-pressure evaporation technique which was characterized by UV-Vis, profilometry, X-ray diffraction, Scanning Electron Microscopy and its electrical properties were evaluated using the current-voltage curve. Geometry optimizations of the

substituted pyrrole compounds and the fullerene derivative were also carried out, with which the values of the molecular orbitals HOMO and LUMO were determined and in this way, the value of the theoretical *band gap* of each compound was obtained. For the case of the fullerene derivative, the value obtained was 2.16 eV. Subsequently, the optical *band gap* values were obtained using the Tauc and Cody methods, the result of which was 2.33 and 2.28 eV, which indicates a good correlation with the theoretical value. In the characterization of electrical properties from the curves current vs. voltage, the semiconductor behavior of the fullerene-derived compound and its possible application as an optoelectronic device, in this case as a resistor, were confirmed.

Introducción

A comienzos del siglo XXI, el desarrollo en los estudios de diversos materiales con propiedades similares a los semiconductores inorgánicos dio como resultado una revolución en la creación de una nueva clase de materiales conocida como semiconductores orgánicos. El enorme progreso en el desarrollo de aplicaciones en este campo, ha llegado a la construcción de diversos dispositivos tales como circuitos integrados impresos de bajo costo y celdas solares con grandes áreas superficiales y utilizando sustratos con materiales plásticos lo cual ha abierto las puertas hacia la creación de un área nueva de la electrónica llamada electrónica flexible, en donde se pretende aprovechar sus propiedades como flexibilidad y bajo costo de producción [1, 2].

El interés en el desarrollo de semiconductores orgánicos comenzó su crecimiento en la década de 1980 cuando se realizaron importantes hallazgos relacionados con la conductividad en materiales poliméricos como el polietileno. Con base en este descubrimiento se hizo por primera vez la fabricación exitosa de una celda fotovoltaica a la cual se le incorporó una unión heterogénea del tipo p y n combinando materiales conductores y polímeros [3] iniciando la era de dispositivos aplicados a la electrónica orgánica. Entre las principales aplicaciones desarrolladas en los últimos años para este tipo de materiales han sido los diodos orgánicos de emisión de luz (OLED's) que ya se han comercializado en pantallas de televisión, los circuitos con transistores orgánicos de tipo efecto-campo (OFET's), y las celdas orgánicas fotovoltaicas (OPVC's) [4 ,5].

Existen dos grandes grupos de semiconductores orgánicos: los materiales de bajo peso molecular (oligómeros) y los polímeros. Ambos tipos de materiales poseen un sistema conjugado de electrones π formados por los orbitales p_z y en donde los átomos de carbono tienen hibridación sp^2 . Comparado con los enlaces σ formados entre los átomos de carbono, el enlace π es mucho más débil. Sin embargo, las excitaciones electrónicas más bajas que ocurren en las moléculas que tienen

enlaces conjugados son las transiciones de tipo π - π^* con una energía de *band gap* observada entre 1.5 y 3.0 eV, que provoca fenómenos como absorción y emisión en el rango de la luz visible, lo que representa una gran ventaja para diversas aplicaciones principalmente en la construcción de dispositivos optoelectrónicos como los antes mencionados. Estos valores de *band gap* en semiconductores orgánicos se encuentran relacionados con la posición de los niveles HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital, por sus siglas en inglés) y LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital, por sus siglas en inglés) en la molécula individual y en las interacciones intermoleculares en el sólido.

Se ha observado a través de cálculos computacionales de simulación molecular que la funcionalización de moléculas orgánicas adicionando diversos sustituyentes con propiedades adecuadas modifica dramáticamente su estructura y al mismo tiempo sus propiedades electrónicas [6,7]. Debido a estas características, esta funcionalización se ha utilizado como una estrategia eficaz en síntesis química para disminuir los valores de *band gap* en materiales orgánicos. Los principales sustituyentes usados son los llamados grupos atractores de electrones los cuales han sido usados en la fabricación de polímeros derivados del pirrol y recientemente se han reportado muy buenos resultados en cuanto a la disminución de las energías HOMO-LUMO comparadas con el polímero sin sustituyentes [8].

La evaluación de propiedades electrónicas de compuestos conocidos como organo-fulerenos, se ha realizado anteriormente por nuestro grupo de trabajo y se han obtenido, a partir de cálculos teóricos, resultados interesantes en cuanto al efecto que tiene la adición de sustituyentes como el grupo NH_2 y NO_2 en el fullereno [9]. Por ello el interés de retomar estos compuestos como parte de nuestro estudio, además de crear una ruta para sintetizarlos.

Otro grupo de compuestos muy importante en química orgánica y que también han presentado diversas aplicaciones en la preparación de nuevos dispositivos electrónicos son las sales de diazonio aromáticas, que son muy estables a diferencia de las alifáticas y que se han usado como intermediarios de reacción

para sintetizar compuestos de interés a nivel industrial. Recientemente se han reportado diferentes aplicaciones para estos compuestos tales como el diseño de biosensores electroquímicos modificando la superficie de electrodos metálicos con fines biomédicos [10,11], en la funcionalización del grafeno, la evaluación del efecto de la introducción de estas sales en su estructura y la construcción de estructuras químicas complejas y sensores [12], también se han utilizado como agentes modificadores de superficies para aplicaciones como control de corrosión, uniones electrónicas [13,14], y la construcción de dispositivos para la remoción de metales pesados [15], además de que se han usado como agentes de acoplamiento en reacciones poliméricas [16], resinas y adhesivos [17], biomacromoléculas y nanopartículas para catálisis [18].

Originalidad

La investigación en el diseño de materiales semiconductores orgánicos con niveles HOMO-LUMO ajustables permite obtener propiedades electrónicas deseadas para su potencial aplicación en dispositivos optoelectrónicos.

En este trabajo se sintetizó y caracterizó un nuevo compuesto semiconductor orgánico a partir de pirroles doble sustituidos introduciendo un sustituyente atractor de electrones como fullereno y se diseñó y fabricó un dispositivo optoelectrónico a partir de un nuevo compuesto semiconductor orgánico.

Justificación

El desarrollo en la investigación de materiales orgánicos con propiedades muy atractivas tanto electrónicas como optoelectrónicas ha generado un gran interés y avance en el campo de los semiconductores orgánicos debido a sus aplicaciones potenciales en la construcción de diferentes dispositivos. Estas propiedades,

principalmente el valor de la energía de banda prohibida conocida como *band gap*, ha sido de gran interés para determinar la funcionalidad del compuesto semiconductor en estas aplicaciones.

Actualmente es posible diseñar materiales semiconductores orgánicos ajustando los niveles HOMO y LUMO para controlar las propiedades electrónicas del material a partir de la introducción de grupos atractores de electrones en su estructura. En nuestro grupo de trabajo se han obtenido diferentes compuestos con unidades de pirrol a partir de la adición de aminas aromáticas *para*-sustituidas con grupos tanto electroattractores como electrodonadores. Se ha observado que diferentes sustituyentes electroattractores y sus posiciones son determinantes para modular el *band gap* de estos materiales sintetizados y que los valores del *band gap* de estos compuestos se encuentran entre 1.35 y 2.8 eV. Este rango se encuentra dentro del requerido en los materiales semiconductores para su potencial uso en dispositivos optoelectrónicos. Esto pone en evidencia la necesidad de realizar investigaciones sobre nuevos materiales que contengan grupos sustituyentes que permitan reducir la diferencia entre los valores de los orbitales HOMO-LUMO para obtener así materiales semiconductores orgánicos con mejores propiedades optoelectrónicas y construir con ellos diferentes dispositivos.

Hipótesis

Al emplear la reacción de sales de diazonio aromáticas, las cuales son muy estables y que se han usado como intermediarios de reacción, será posible sintetizar y caracterizar un nuevo compuesto semiconductor orgánico a partir de un compuesto de pirrol trisustituido introduciendo un grupo atractor de electrones, para obtener un nuevo material con características para su potencial aplicación tecnológica.

Objetivo General

Obtener un dispositivo optoelectrónico, a partir de un semiconductor orgánico formado por sales de diazonio y un sustituyente atractor de electrones.

Objetivos Particulares

1.- Sintetizar y caracterizar 1-(p-nitro-fenil)-2,5-difenilpirrol utilizando una modificación de la reacción de Reisch-Schulte.

2.- Sintetizar y caracterizar el compuesto 1-(p-amino-fenil)-2,5- difenilpirrol a través de una reacción de reducción del grupo NO_2 presente en la molécula.

3.- Realizar un estudio de optimización de las condiciones de reacción de la sal de diazonio a partir del 1-(p-amino-fenil)-2,5- difenilpirrol.

4.- Sintetizar y caracterizar un nuevo compuesto semiconductor orgánico a partir de la adición de pirrol doble sustituido con fullereno.

5.- Diseñar y fabricar un dispositivo optoelectrónico a partir del compuesto semiconductor orgánico sintetizado.

El presente trabajo de tesis se encuentra estructurado de la siguiente forma: en el capítulo 1 se describen los diferentes métodos de obtención para los pirroles trisustituídos, también se exponen las diversas metodologías utilizadas para obtener la reducción de los grupos nitro a amino, los métodos de síntesis para la obtención de las sales de diazonio y las características generales y aplicaciones del fullereno. También en este capítulo se aborda una descripción general de los semiconductores orgánicos, sus propiedades y sus aplicaciones. Finalmente se aborda la teoría del funcional de densidad. En el capítulo 2 se presentan los

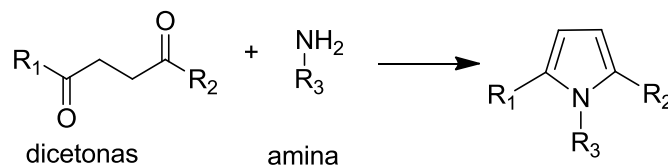
métodos experimentales empleados para la preparación de los diferentes compuestos tanto precursores como el producto final derivado de fullereno y la elaboración de la película delgada de este compuesto; se describen las técnicas de caracterización empleadas y se presentan las herramientas computacionales utilizadas para el procesamiento de los datos experimentales y teóricos. Posteriormente en el capítulo 3 se exponen los resultados de las síntesis y caracterización de los materiales obtenidos, así como la discusión de estos resultados y de las propiedades estudiadas. Finalmente se presentan las conclusiones de este trabajo de tesis.

Capítulo 1. Antecedentes

1.1 Obtención de pirroles 1, 2, 5 -trisustituidos

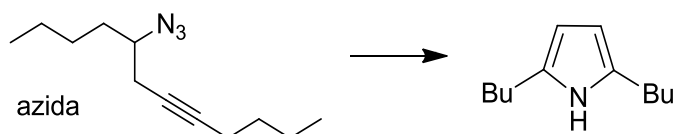
Los pirroles son compuestos heterocíclicos que se encuentran en muchos compuestos naturales y sintéticos los cuales poseen importantes propiedades fisiológicas y biológicas. El desarrollo de diversas metodologías de síntesis para obtener derivados del pirrol ha sido un tema de bastante interés de investigación en las áreas de química orgánica y farmacéutica. En las últimas décadas se han desarrollado novedosas rutas de obtención de derivados de pirrol, teniendo como primera propuesta las reacciones de cicloadición usando compuestos de alquinos como reactivos. El estudio de síntesis de pirroles es muy amplio, sin embargo, en este trabajo de investigación la atención se centra en la síntesis de pirroles 1, 2, 5-trisustituidos como uno de los compuestos precursores del producto final [19].

Uno de los primeros métodos que se desarrollaron para la síntesis de pirroles 1, 2, 5-trisustituidos es el reportado por Paal y Knorr en 1884 [20,21], el cual consiste en una reacción de condensación de 1,4-dicetonas con aminas primarias en medio ácido (Esquema 1).



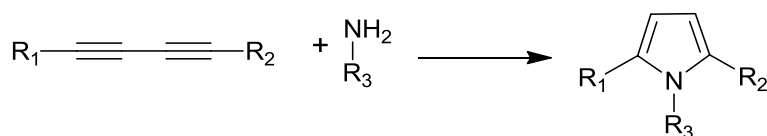
Esquema 1. Reacción de Paal-Knorr en medio ácido.

Otro método reportado por Schmidt y colaboradores [22], realiza la formación de pirroles a partir de la descomposición de la azida por reacciones de cicloadición polar con componentes iónicos, como se muestra en el Esquema 2.



Esquema 2. Reacción de formación de pirroles a partir de la descomposición de la azida.

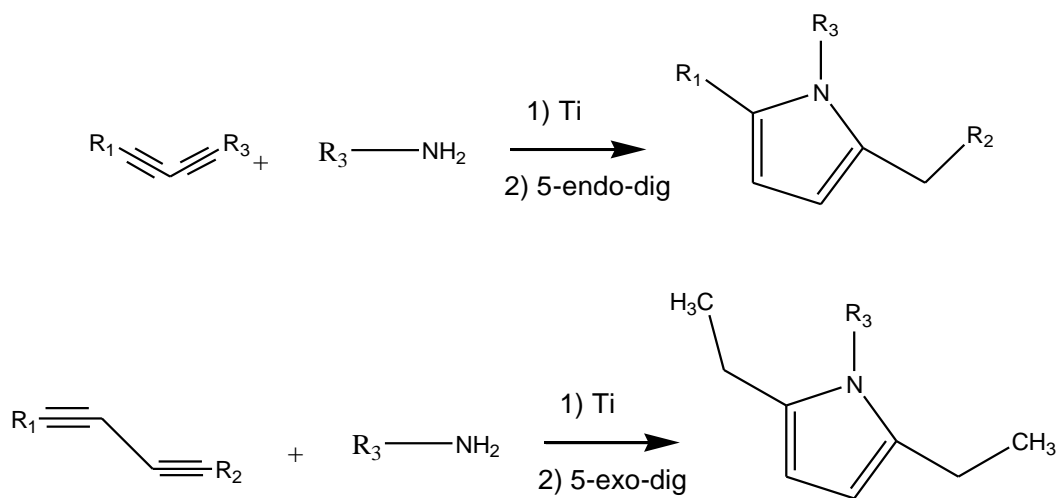
Posteriormente en 1961, Reisch y Schulte [23,24] realizaron estudios de obtención de estos pirroles a partir de 1,3-butadienos y una amina primaria aromática, alifática o amoniaco en presencia de CuCl (I) como catalizador (Esquema 3). Esta metodología ha sufrido varias modificaciones que han tenido como objetivo optimizar las condiciones de reacción y mejorar el rendimiento. Todos estos resultados han sido reportados por varios trabajos [25,26].



Esquema 3. Reacción de Reisch- Schulte en presencia de CuCl (I) como catalizador.

Recientemente otros métodos reportados en la literatura muestran rutas de síntesis en las que se han utilizado diferentes catalizadores a temperaturas intermedias (140-160 °C) que han mejorado su rendimiento, así como su

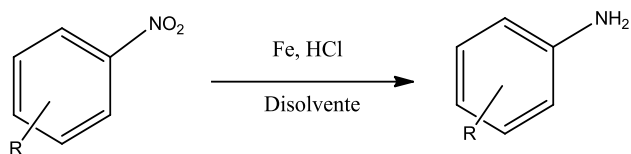
selectividad. En el Esquema 4 se muestra una ruta de síntesis para la formación de pirroles 1, 2, 5- trisustituidos a partir de una reacción de hidroaminación reportada por Odom y colaboradores [27] quien empleó titanio como catalizador, donde generó imino alquinos, los cuales in situ generan los correspondientes anillos de pirrol, a través de reacciones de ciclización 5-endo digonal y 5-exo digonal. Las reacciones de hidroaminación consisten en la adición directa de un enlace N-H de una amina primaria a un enlace carbono-carbono el cual puede ser doble o triple. Se ha observado que la hidroaminación de alquinos es más favorecida, ya que éstos tienen menor impedimento estérico y son mejores donadores de electrones π , sin embargo, estudios termodinámicos demostraron que la barrera energética de esta reacción tiene un valor de entropía altamente negativa lo que hace necesario el uso de catalizadores para mejorar la eficiencia de la reacción [28]. Algunos de los más utilizados son: CuCl, Titanio, Zirconio y Paladio principalmente, aunque también se han usado elementos de las familias de los lantánidos y actínidos, así como varios metales de transición [29,30].



Esquema 4. Reacción de hidroaminación empleando al Titanio como catalizador para la formación de pirroles trisustituidos.

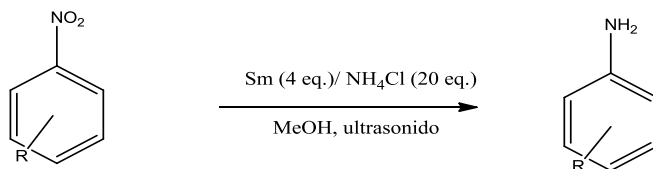
1.2 Reacciones de reducción de compuestos nitro

La formación de aminas a partir de la reducción del grupo nitro representa una reacción fundamental en química orgánica la cual es frecuentemente utilizada en la síntesis de productos farmacéuticos, agroquímicos, intermediarios de otras síntesis y pigmentos, así como una gran variedad de aplicaciones químicas. Uno de los procesos más sencillos y bien conocidos que se han utilizado para la reducción de grupos nitro a amino es el uso de metales en disolución. Los metales con un estado de oxidación bajo tienen la capacidad de donar electrones para formar radicales protonados lo cual favorece a la reacción. En 1854, Béchamp [31], desarrolló por primera vez un método adecuado a escala industrial para la obtención de anilina, producida por una reacción entre nitroarenos y utilizando hierro como catalizador en presencia de pequeñas cantidades de ácido clorhídrico (Esquema 5). Este método ha funcionado exitosamente para la síntesis de compuestos biológicamente activos como la 9,11-dihidroindolizino y quinolinas [32].



Esquema 5. Reacción de reducción del nitrobenzono a anilina propuesta por Béchamp en 1854.

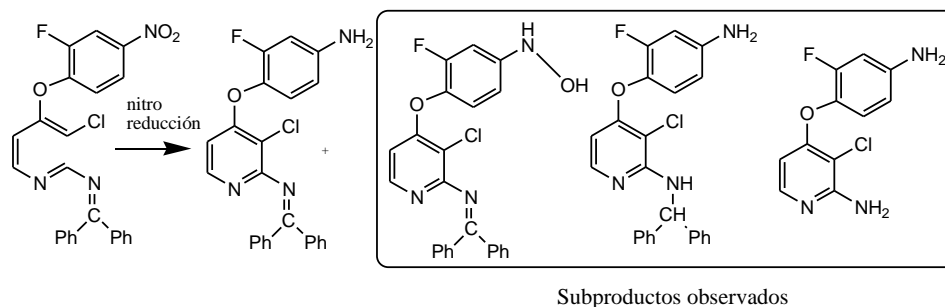
Estudios recientes han revelado que las reacciones en las que intervienen algunos metales tienen un amplio alcance en síntesis orgánica debido a su selectividad y también a la facilidad de manejo. Los más comúnmente utilizados en esta metodología son Mg [33], Fe [34], Zn [35], In [36,37], Sn [38], y Sm [39,40] en combinación con varios compuestos que son fuentes de protones como el agua, AcOH , HCl , NH_4Cl , etc. (Esquema 6).



Esquema 6. Reacción de reducción del grupo NO_2 , utilizando Sm como catalizador en NH_4Cl , según Manas y colaboradores [21].

Otras metodologías han desarrollado diferentes rutas de síntesis que involucran por ejemplo a la hidrogenación de compuestos nitroaromáticos para transformarlos en distintos derivados de la anilina haciendo uso de catalizadores heterogéneos. Una de las principales desventajas de este método es la presencia de grupos sustituyentes que son reducibles en la molécula, por lo que en las últimas décadas se han diseñado diferentes tipos de catalizadores para que éstos sean altamente quimioselectivos para los grupos nitro localizados en el anillo aromático [41].

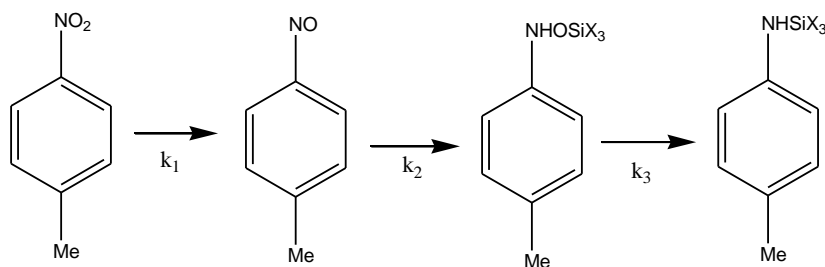
Una alternativa eficaz para evitar los problemas de selectividad en la reacción de hidrogenación fue implementar las síntesis a partir de reacciones catalizadas con nanopartículas [42,43]. Estas reacciones se ven fuertemente influenciadas por diferentes factores como el tamaño, la forma y la naturaleza del soporte de las nanopartículas. Un ejemplo interesante de esta síntesis fue reportado en 2004 por Higginson y colaboradores [44] (Esquema 7) en donde la reacción de hidrogenación de tres productos farmacéuticos que tienen grupos nitro, se analizó realizando una gran cantidad de pruebas controlando varios factores que influyeron fuertemente en la síntesis como el tipo de catalizador usado, la presencia de aditivos y las condiciones de reacción después de las cuales lograron obtener la reducción de los grupos NO_2 con una excelente selectividad.



Esquema 7. Reacción de hidrogenación catalítica heterogénea y quimioselectiva.

Corma y Serna, en 2006 reportaron una metodología basada en diseñar diferentes soportes de nanopartículas haciéndolo de forma eficaz y eficiente [45]. Utilizaron nanopartículas de oro soportadas en TiO_2 y Fe_2O_3 como catalizador realizaron la reacción de hidrogenación de nitroarenos funcionalizados bajo condiciones muy suaves y sin la acumulación de hidroxilaminas.

Finalmente, se han estudiado otros métodos como los llamados “Metal-free” que podrían representar una atractiva alternativa utilizando al triclorosilano (HSiCl_3) como reductor en donde las aplicaciones van dirigidas hacia la reducción de compuestos altamente funcionalizados. Muy recientemente, la compañía DexLeChem ha estado muy interesada en el desarrollo de esta metodología por lo que ha creado su propia patente para continuar con la investigación sobre esta síntesis para llevarla a escala industrial. Sin embargo, para poder lograrlo es necesario estudiar varias cuestiones que se involucran en esta síntesis: la influencia de las impurezas residuales de Silicio en el producto, la influencia de la temperatura, la limpieza del reactor, la estequiometría entre otros factores [46]. En el Esquema 8 se observan los posibles productos obtenidos en esta síntesis donde la amina que contiene en su estructura silicio se hidroliza a una amina libre a partir de un tratamiento en medio básico.



Esquema 8. Mecanismo de reducción a partir del HSiCl_3 .

La complejidad de los últimos métodos desarrollados para la reducción de los compuestos NO_2 , permite deducir que las síntesis más sencillas de manejar, menos costosas y eficientes son las que utilizan a los metales como catalizadores, específicamente el hierro a partir del método de Béchamp.

1.3 Sales de Diazonio

Las sales de diazonio constituyen una importante serie de compuestos de uso muy común en química orgánica debido a que el grupo diazonio es un fuerte agente activante en las reacciones de sustitución nucleofílica aromática dando paso a la introducción de una amplia gama de sustituyentes como halógenos, grupos CN, OH, H, etc. en el anillo aromático formando una gran variedad de compuestos como se muestra en la Figura 1 [47,48]. Las sales de diazonio, especialmente las que contienen un grupo arilo, son importantes intermediarios y tienen amplias aplicaciones en síntesis orgánica, además de su mayor estabilidad gracias a la deslocalización electrónica del anillo aromático a diferencia de las derivadas de grupos alquilo [49].

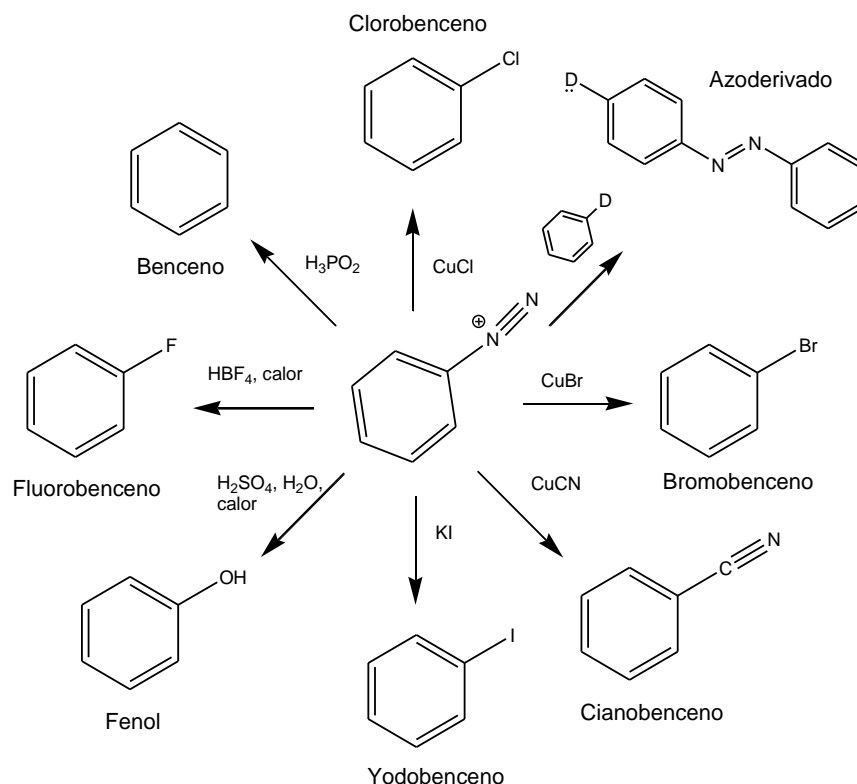
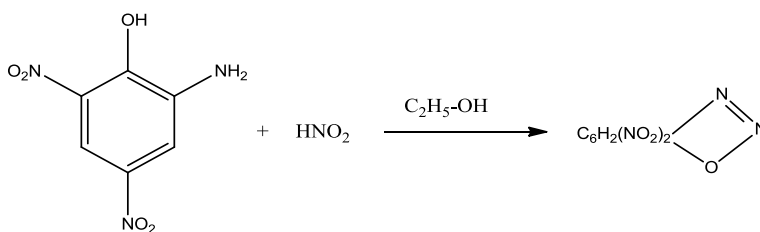


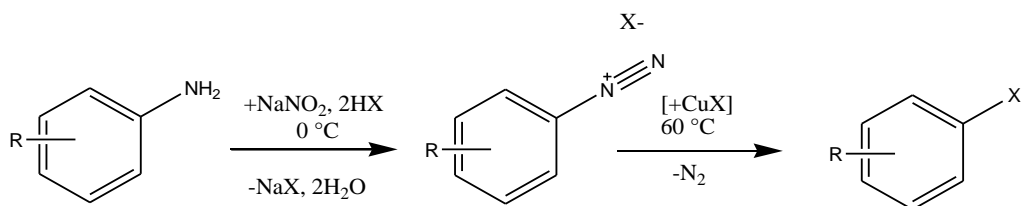
Figura 1. Principales reacciones que se presentan con sales de diazonio.

Desde el descubrimiento de las sales de diazonio en 1858 por Peter Griess [50], cuando sintetizaba un producto conocido como diazonitrofenol y obtuvo dinitrofenol diazotizado (Esquema 9), han ido evolucionado diferentes metodologías para su obtención y al mismo tiempo distintos usos a nivel industrial especialmente en la elaboración de tintes y pigmentos para la preparación de azo compuestos.



Esquema 9. Reacción de diazotización de Griess.

En 1884, Sandmeyer [51] publicó un trabajo en el que desarrolló una ruta de síntesis para transformar la sal de bencenodiazonio en clorobenceno a partir del uso de cloruro de cobre (I). También mostró que el bromobenceno podría formarse utilizando bromuro de cobre (I) y el benzonitrilo fue obtenido a partir del cianuro de cobre (I). El desarrollo general de la síntesis se observa en el Esquema 10.

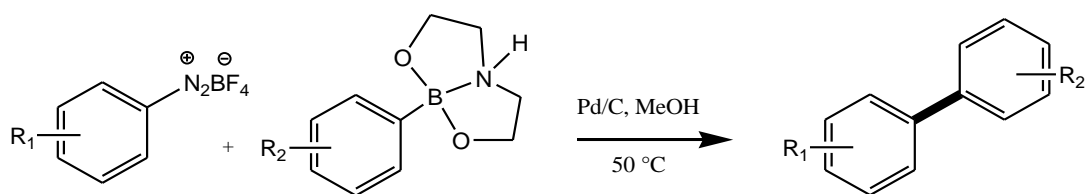


Esquema 10. Reacción de Sandmeyer.

Años más tarde en 1927, Balz y Schienmann [52] reportaron un avance importante al realizar la descomposición térmica de compuestos con tetrafluoroboratos de diazonio aromáticos. La reacción consecuentemente condujo a la formación de fluoruros aromáticos lo cual no se pudo conseguir con las reacciones de Sandmeyer.

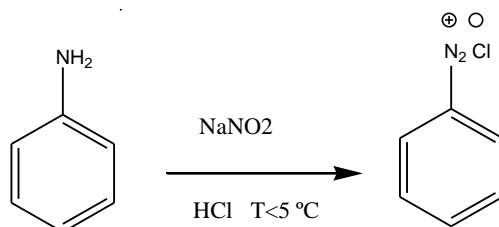
No fue hasta 1977 que Doyle y colaboradores [53] encontraron un método diferente para la generación de sales de diazonio en el cual el uso de soluciones acuosas en medio ácido ya no era necesario, lo cual amplió el alcance de las síntesis de las sales de diazonio en química orgánica. Además de las reacciones clásicas anteriormente mencionadas, las sales de diazonio también sirvieron como sustitutos de aril haluro cuyos compuestos se han utilizado en reacciones de acoplamiento cruzado catalizadas con Pd para la formación de enlaces carbono-carbono y enlaces carbono-heteroátomo. Estas reacciones de acoplamiento han sido bien estudiadas en los últimos cuarenta años desde el trabajo pionero que realizaron Kikukawa y Matsuda en 1977 [54]. Posteriormente, Gras y colaboradores [55] reportaron una de las primeras aplicaciones de las sales de

diazonio en reacciones de acoplamiento cruzado con dioxazaborocanos activados bajo condiciones estables. En su estudio, el uso de $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ solo mostró una eficiencia moderada logrando el homoacoplamiento de los dioxazaborocanos como el principal producto, mientras que el uso de Pd/C demostró ser un catalizador altamente selectivo hacia productos de acoplamiento cruzado (Esquema 11).



Esquema 11. Reacción de acoplamiento cruzado catalizada con Pd/C entre sales de diazonio y dioxazaborocanos.

Aunque a través de los años, se han realizado una gran cantidad de modificaciones a las síntesis para obtener las sales de aril diazonio, el método más utilizado para su preparación es el tratamiento de aminas aromáticas con ácido nitroso a temperaturas por debajo de $5\text{ }^\circ\text{C}$. El ácido nitroso se genera in situ a partir de nitrito de sodio (NaNO_2) o un nitrito orgánico y un ácido comúnmente utilizado como HCl o H_2SO_4 en medio acuoso (Esquema 12).



Esquema 12. Reacción de formación de sales de diazonio.

Actualmente se han realizado nuevas investigaciones sobre el uso de las sales de diazonio en distintas aplicaciones, muchas de ellas relacionadas con la funcionalización de diversos materiales entre los que destacan la funcionalización del grafeno mediante una reacción de transferencia de electrones para su uso como aditivo en polímeros, biosensores y catalizadores en combinación con nanopartículas [56,57], la modificación de superficies de electrodos y nanotubos de carbono para uso en sensores y biosensores [58], y como modificadoras de nanopartículas metálicas y semiconductoras para aplicaciones como sensores electroquímicos, adsorbentes de compuestos peligrosos, almacenamiento de energía y para semiconductores orgánicos más eficientes [59].

1.4 Fullerenos (C₆₀)

El carbono posee muchas formas alotrópicas como el diamante y el grafito las cuales son dos materiales con propiedades muy distintas basadas en la configuración estructural de cada uno. A lo largo de varias décadas, estos materiales han sido utilizados en innumerables aplicaciones a nivel industrial y en la investigación. Debido a las grandes diferencias entre estos alótropos, el papel del carbono como un material precursor en síntesis químicas sofisticadas se redujo a través de los años.

A mediados de la década de los 50's, varios grupos de investigación estaban interesados en el estudio de estructuras aromáticas condensadas y no-planares y a finales de 1960, Barth y Lawton desarrollaron con éxito la síntesis de un nuevo compuesto llamado coranuleno [60] una de las primeras estructuras de hidrocarburos aromáticos policíclicos.

Inspirado por este trabajo, Osawa propuso la posible existencia de una serie de nuevas formas alotrópicas del carbono con estructuras esféricas que se mantuvieran enlazadas con átomos de carbono con hibridación sp^2 . Él sugirió que la forma de esta estructura podría ser similar a la de un balón de fútbol de fórmula

química C_{60} y con una simetría icosaédrica [61]. Para los siguientes años, se reportaron varios estudios teóricos que confirmaron la existencia de esta hipotética estructura a través de diferentes cálculos incluyendo la metodología de Hückel [62].

Finalmente, en 1985 Robert F. Curl, Harold W. Kroto y Richard E. Smalley [63], descubrieron por accidente los fulerenos C_{60} y C_{70} durante experimentos sobre el mecanismo de formación de cadenas largas de moléculas de carbono en el espacio interestelar. El experimento consistía en hacer incidir un láser sobre un disco rotatorio de grafito, al terminar el experimento, los fragmentos vaporizados eran enfriados por un haz de helio a alta presión hasta llegar a un detector de masas donde observaron que había una señal que correspondía a un agregado de 60 átomos que sobresalía de todas las demás, lo que llevó al grupo de trabajo a optimizar los experimentos con la finalidad de favorecer la síntesis de este último [64]. Por su topología semejante a las cúpulas geodésicas diseñadas por el arquitecto Richard Buckminster Fuller, le dieron el nombre genérico de Buckminsterfullereno. En la Figura 2 se observan diferentes configuraciones estructurales de los fulerenos.

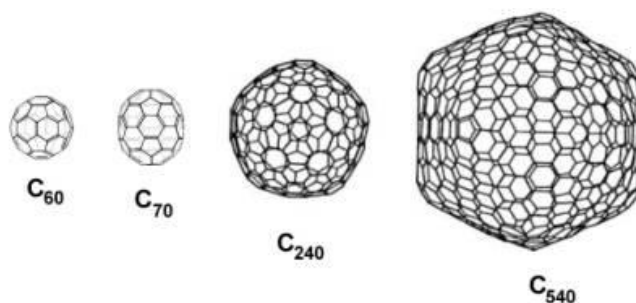


Figura 2. Diferentes configuraciones estructurales de los fulerenos.

La producción de C_{60} a escala de miligramos usando la técnica de calentamiento resistivo de grafito, fue reportada en principio por Wolfgang Krätschmer y Donald Huffman en 1990 [65]. Este avance permitió el rápido desarrollo en la

caracterización de sus propiedades físicas y químicas relacionadas con su estructura y reactividad las cuales demostraron un enorme potencial de aplicación en varios campos de la ciencia que van desde las celdas solares [66] hasta aplicaciones médicas [67].

1.4.1 Estructura

Los fullerenos son moléculas aromáticas de alta simetría, constituidas únicamente por átomos de carbono. El más estable y abundante es el C_{60} , que tiene simetría icosaédrica truncada (I_h) con 12 anillos pentagonales y 20 hexagonales. En su estructura hay dos tipos de enlaces, por un lado, los enlaces [6,6] con una longitud de 1.37 Å, situados en la fusión de dos anillos hexagonales y por otro lado los [5,6] situados en la fusión de un anillo hexagonal y otro pentagonal y son más largos (1.45 Å) (ver Figura 3). La curvatura hace que la fuerza motriz de su reactividad esté basada en la liberación de la energía que se produce al saturar un doble enlace. Por tanto, los enlaces más reactivos serán los dobles enlaces [6,6].

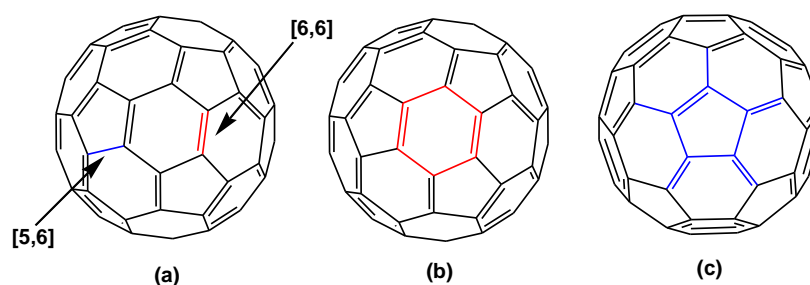


Figura 3. Representación de los enlaces (a) [5,6] y [6,6] característicos del C_{60} ; subestructuras tipo (b) 1,3,5-ciclohexatrieno y (c) [5] radialeno del C_{60} [68].

La estabilidad de los fullerenos obedece al teorema de Euler y a la regla del pentágono aislado (IPR, por sus siglas en inglés), propuestos por H. Kroto en 1987 [46]. El teorema establece que para cada estructura cerrada de n hexágonos son

necesarios doce pentágonos para cerrar la estructura curvada. Además, la regla del pentágono aislado predice que las estructuras de fullereno en las que todos los pentágonos estén rodeados de hexágonos estarán más favorecidas que aquellas que presenten pentágonos adyacentes fusionados, ya que los pentágonos contiguos provocan mayor tensión del ángulo de enlace con la consecuente disminución del solapamiento del orbital, así como la desestabilización de la nube π del sistema. El C_{60} , la estructura más pequeña de los fullerenos, cumple con ambas condiciones.

1.4.2 Reactividad química y aplicaciones

La gran estabilidad y las múltiples propiedades que presentan los fullerenos y las moléculas relacionadas han hecho que hayan sido propuestas para una gran y variada cantidad de posibles aplicaciones, no sólo en el campo de la ciencia de los materiales, sino también en otros como la biología o la medicina [69]. Estas propiedades se presentan como resultado de la alta afinidad electrónica (2.7 a 2.8 eV) [70] dentro de la estructura del C_{60} en combinación con su gran cantidad de dobles enlaces conjugados que pueden ser atacados fácilmente por varias especies como los radicales.

Como se mostró en la Figura 3, su estructura está conformada por una combinación tridimensional de ambas subunidades 1, 3, 5-ciclohexatrieno y [5] radialeno las cuales están caracterizados por los enlaces [6,6] y [5,6]. La reactividad de éstos, depende de sus características y de los grupos que se vayan a sustituir en la molécula: (i) los enlaces sencillos presentes en los pentágonos impiden la deslocalización de los electrones π por lo que por esta razón el fullereno se comporta como una poliolefina conjugada deficiente en electrones en lugar de una molécula aromática, (ii) los grupos con impedimentos estéricos no significativos como el átomo de hidrógeno, tienen afinidad por la adición 1,2 a través del enlace [6,6] (Figura 4a),(iii) los grupos con impedimentos estéricos significativos son favorecidos por la adición 1,4 (Figura 4b) con una reubicación de

un doble enlace en el anillo de pentano, (iv) las reacciones de cicloadición (Figura 4c) normalmente ocurren en átomos de carbono adyacentes al doble enlace [6,6] con menor extensión que los [5,6] y (v) la regioselectividad de las múltiples adiciones es gobernada por la estructura de los orbitales moleculares. Energéticamente los enlaces [5,6] se ven desfavorecidos mientras que los sitios de los dobles enlaces [6,6] que son cis-1 son favorecidos para adiciones estéricamente no demandantes y los sitios trans-3 para adiciones estéricamente demandantes [71,72].

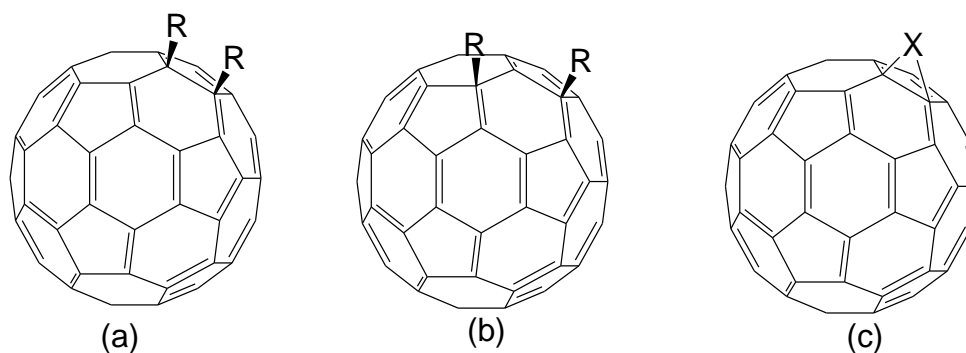


Figura 4. Representaciones de los sitios donde se llevan a cabo las reacciones de adición (a) 1,2, (b) 1,4 y (c) cicloadición.

En general, los fulerenos son moléculas deficientes de electrones y se someten fácilmente a la transferencia de éstos lo que permite que reaccionen con diferentes tipos de reactivos como por ejemplo con metales electropositivos, compuestos organometálicos y nucleófilos. Una ventaja de estas reacciones es que sus propiedades físicas y químicas pueden modificarse mediante la funcionalización. Algunas reacciones en general que son conocidas para el C_{60} se muestran en la Figura 5 de las cuales se han obtenido una gran cantidad de aplicaciones que se mencionan a continuación [54].

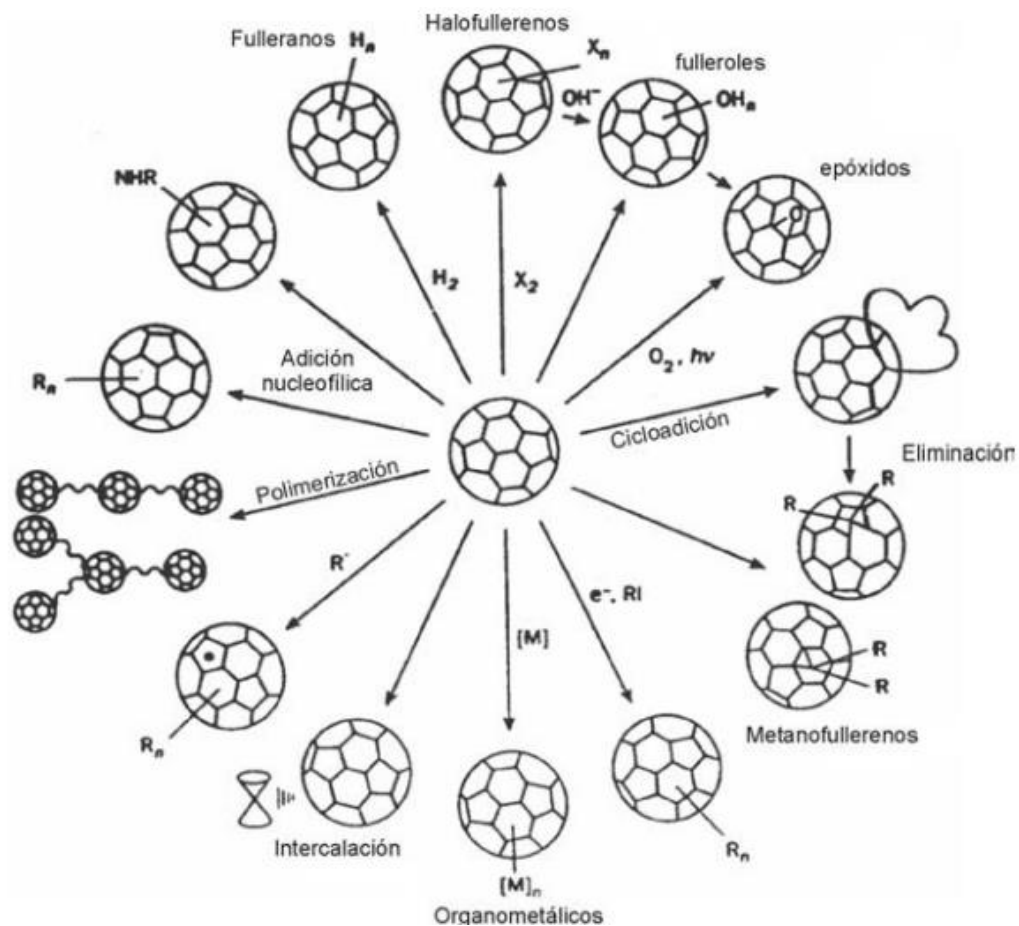


Figura 5. Reacciones Generales conocidas para el C₆₀. La letra R, representa un grupo funcional.

Dentro de las primeras aplicaciones de la química de los fullerenos se encuentran las reacciones con radicales libres, que hasta la fecha, se han considerado como una de las metodologías más importantes para la funcionalización de estos compuestos [73,74] para utilizarlos en el campo de la biología como poderosos antioxidantes y esta propiedad ha estimulado a grandes empresas farmacéuticas a explorar el uso de fullerenos y elaborar medicamentos en el control de muchas enfermedades neurodegenerativas como el Alzheimer y Parkinson, la esclerosis lateral amiotrófica (enfermedad de Lou Gehring) así como aplicaciones más

comerciales como su uso en cremas para el antienviejamiento de la piel. Otras aplicaciones biológicas importantes se han estudiado en dirección hacia la genética y a inhibir células tumorales para evitar el cáncer [75-61].

Otras aplicaciones que se han obtenido en el área de la electrónica es su uso como componentes electrónicos especialmente en los OFET's (Organic Field Effect Transistors, por sus siglas en inglés), en donde se construye este dispositivo colocando primero una capa de SiO_2 y sobre ésta, una lámina delgada de fulerenos con un grosor de entre 10 y 200 nm. En la lámina donde se encuentra el fulereno se colocan unas terminales de oro que funcionan como los conectores del dispositivo [79,80].

También en óptica no lineal se ha observado que el fulereno y sus derivados han sido estudiados para su uso en aplicaciones como fluorescencia o transferencia electrónica inducida por luz [81,82].

Otra área consiste en la combinación de polímeros del tipo donador con fulerenos del tipo aceptor ha permitido el estudio de celdas solares basadas en estos compuestos para la obtención de energía. Esta aplicación en particular es una de las más factibles y en vías de desarrollo [83,84].

Finalmente, otra propiedad encontrada para el C_{60} es la superconductividad ya que se ha observado que los fulerenos presentan una transición superconductora, particularmente cuando se han añadido a su estructura metales alcalinos con distintos valores de temperaturas críticas. Por ejemplo, se ha observado que para el compuesto derivado de fulereno con K [85] se ha logrado alcanzar una temperatura crítica de 19 K y 33 K para el compuesto formado por $\text{RbCs}_2\text{C}_{60}$ [86].

1.5 Materiales semiconductores Orgánicos

De acuerdo con sus propiedades eléctricas, los materiales se pueden clasificar en tres grandes grupos: metales, semiconductores y aislantes. Así, una de las

propiedades más sencillas para clasificarlos es la resistividad. En el caso de los metales esta propiedad oscila entre 10^{-6} y 10^{-4} ohm-cm, por ejemplo, la resistividad del cobre es del orden de 10^{-6} ohm-cm. Para los aislantes este valor es mayor a 10^{10} ohm-cm; el vidrio tiene un valor de resistividad que se encuentra entre 10^8 - 10^{15} ohm-cm. En los semiconductores estos valores de resistividad se encuentran comprendidos entre 10^{-4} y 10^{10} ohm-cm [87].

Una forma de explicar el comportamiento eléctrico de los materiales se basa en la estructura de los estados energéticos que están vacíos y los que se encuentran llenos, conocidos también como bandas de conducción (BC) y banda de valencia (BV), respectivamente. Los materiales conductores se caracterizan por conducir la corriente eléctrica a bajas temperaturas o a temperatura ambiente; con base en la teoría de bandas, las bandas de valencia y de conducción de estos materiales se encuentran muy cercanas entre sí, de tal modo que en ocasiones llegan a traslaparse. Por lo tanto, los electrones pueden experimentar promociones a niveles energéticos vacíos dando surgimiento a corrientes eléctricas. En el caso de los aislantes, la banda de valencia está llena de electrones y la banda de conducción vacía y además se encuentran muy separadas entre sí por lo que no permiten la conducción de la corriente eléctrica. En el caso de un semiconductor, la separación entre las bandas de conducción y de valencia es menor que en los aislantes, de modo que existe una mayor probabilidad de que los electrones puedan excitarse térmicamente de estados cercanos a la parte superior de la banda de valencia hasta los cercanos a la base de la banda de conducción que se encuentra vacía. La densidad electrónica que alcanza la banda de conducción por este proceso es relativamente baja, pero no despreciable, de manera que la conductividad eléctrica es casi siempre mucho menor que la de un metal debido a la baja concentración de electrones libres y huecos y además esta propiedad tiene una relación directamente proporcional con la temperatura, entonces si ésta se incrementa, la conductividad eléctrica también.

Los semiconductores se clasifican en dos grandes grupos: los semiconductores inorgánicos y los semiconductores orgánicos. El primer grupo representa la base

de todos los tipos de dispositivos electrónicos convencionales comercializados. La composición química para estos materiales se basa principalmente en Silicio y Germanio aunque también se han construido semiconductores binarios de los tipos IV-IV, III-IV, II-IV, etc., que están formados por parejas de elementos procedentes de cada una de las columnas indicadas de la tabla periódica, aunque también se pueden encontrar los constituidos por tres o más elementos que se han utilizado principalmente para la construcción de celdas solares y como agentes de degradación de colorantes en fotocátalisis [88,89]. Entre los semiconductores más utilizados para aplicaciones en electrónica [90] se encuentran los siguientes: el SiC, GaAs, GaP, AlSb, InAs, ZnS, ZnSe, ZnTe, CdS, CdSe, CdTe, SnS, SnS₂ y TiO₂.

El segundo grupo, constituido por los semiconductores orgánicos han recibido una notable atención y desarrollo en las últimas décadas debido a sus propiedades atractivas que incluyen su ligereza en peso, producción a bajo costo, procesamiento a baja temperatura, flexibilidad mecánica y abundante disponibilidad además de su versatilidad de síntesis para crear una gran cantidad de compuestos, características que los distinguen de su contraparte inorgánica convencional. Al mismo tiempo, la exitosa y reciente comercialización de los diodos emisores de luz orgánicos de matriz activa OLED's para pantallas de teléfonos inteligentes y para televisores de alta gama, sugiere que los compuestos orgánicos tienen perspectivas prometedoras para su uso en varios dispositivos eléctricos y optoelectrónicos. Por ejemplo, la fabricación de celdas solares, transistores, fotodetectores y láseres con OSC's (Organic Semiconductors, por sus siglas en inglés) puede ser muy factible y eficiente. Otra propiedad atractiva de los OSC's es que pueden procesarse utilizando técnicas como impresión a chorro de tinta, fabricación de carrete a carrete, lo que hace que la elaboración de dispositivos electrónicos sea mucho más fácil y económica a escala industrial [91,92].

El descubrimiento de la conductividad eléctrica en los compuestos orgánicos se remonta a los años 50's, lo que abrió a un nuevo campo del conocimiento en esta

área. La electroluminiscencia observada en los cristales de antraceno fue reportada por Pope y colaboradores [93] en 1963. Otro descubrimiento importante fue el desarrollo de los complejos del Tetracianoquinodimetano (TCNQ) a principios de los años 70's con valores de conductividad tan altos como los de un metal 10^4 - 10^5 S cm⁻¹ [94]. En 1977, Shirakawa, Heeger y MacDiarmid [95] encontraron que la conductividad del poliacetileno podría incrementarse considerablemente hasta valores cercanos al de un metal, después de exponerlo a vapores de cloro, bromo o yodo a través de una reacción redox. A mediados de los años ochenta, diferentes grupos de investigación estudiaron las propiedades semiconductoras y de óptica no lineal de oligómeros y polímeros π -conjugados. De esta forma, la ciencia de estos materiales tuvo un desarrollo considerable en los últimos años principalmente para la elaboración de tres aplicaciones de gran importancia: la investigación en transistores de efecto-campo (OFET's), diodos emisores de luz (OLED's) y celdas fotovoltaicas (OPVC's, Organic Photovoltaic cells, por sus siglas en inglés) [96].

Los semiconductores orgánicos poseen niveles de energía discretos que consisten en orbitales moleculares por lo que el transporte de carga depende de la movilidad de las cargas para pasar de una molécula a otra. Esta propiedad está fuertemente relacionada con los orbitales π y la función de onda superpuesta, llamada la energía de los niveles ocupados HOMO y los desocupados LUMO además de la distancia de separación entre ellos, el *band gap*. Otra característica importante es que estos materiales contienen comúnmente sistemas conjugados π , con orbitales π superpuestos que unen a los enlaces sencillos adyacentes, lo cual permite la deslocalización de los electrones π en todos los orbitales π alineados en la molécula y por tanto la transferencia de carga en ellos.

Otro aspecto importante que mencionar es que la naturaleza de los enlaces en los cristales orgánicos moleculares son principalmente de Van der Waals y, en algunos casos, puentes de hidrógeno, lo cual implica la existencia de un enlace intermolecular débil comparado con el enlace covalente de los semiconductores

inorgánicos lo cual afecta directamente algunas propiedades físicas como el punto de fusión y la dureza.

Los semiconductores orgánicos, al igual que los inorgánicos, se dividen en semiconductores tipo *p* (transportadores de huecos) y tipo *n* (transportadores de electrones). Los semiconductores orgánicos tipo *p* suelen poseer altos valores de energía del orbital HOMO (entre 4.9 y 5.5 eV), energía necesaria para promover el transporte de huecos y favorecer la movilidad de estos. Los tipo *n* tienen valores bajos en el orbital LUMO entre -3 y -4 eV lo cual posibilita una gran movilidad de electrones. Algunos ejemplos de semiconductores tipo *n* y *p* más estudiados y utilizados en aplicaciones optoelectrónicas se muestran en la Figura 6.

De acuerdo con estas características, los semiconductores orgánicos en comparación con los inorgánicos, ofrecen algunas ventajas intrínsecas relacionadas con el diseño y ajuste de sus propiedades electrónicas lo cual permite combinarlas y obtener nuevos materiales con características específicas para aplicaciones particulares en dispositivos optoelectrónicos.

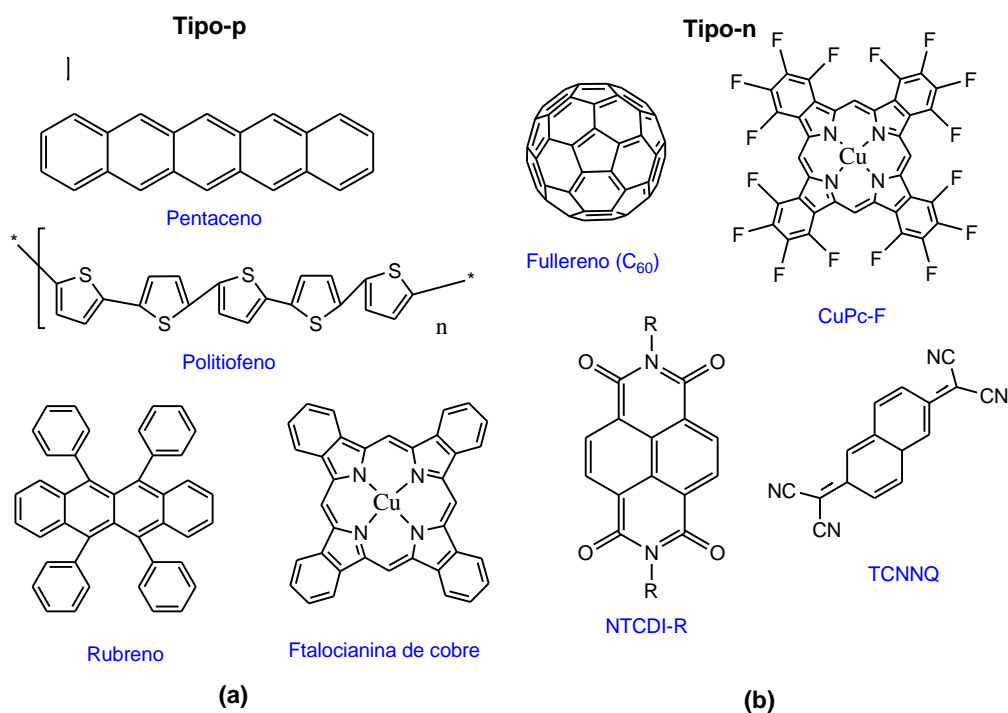


Figura 6. Estructuras de algunos semiconductores de tipo (a) *p* y (b) *n*.

1.6 *Band Gap* en semiconductores orgánicos

El transporte de carga es uno de los procesos más importantes en los semiconductores orgánicos. Como se mencionó anteriormente los semiconductores orgánicos se pueden clasificar en dos grandes categorías: moléculas pequeñas u oligómeros y polímeros. En cada caso, varios materiales han sido diseñados para transportar preferentemente huecos o electrones (tipo p y tipo n). En la mayoría de los casos esta distinción no se basa en la capacidad actual de los materiales para transportar la carga sino más bien con la facilidad de inyectar carga en los dispositivos diseñados. En este contexto, un material es frecuentemente denominado transportador de huecos (electrones) cuando su energía de ionización se encuentra muy cerca del nivel de Fermi del material del electrodo y el llamado transporte ambipolar, que es la capacidad de transportar electrones y huecos [97].

Una de las grandes ventajas de los semiconductores orgánicos es la posibilidad de ajustar el valor del *band gap* por modificación química. De esta forma es posible tener control sobre las propiedades electrónicas de los materiales. Las moléculas con bajas diferencias de energía HOMO-LUMO son de particular importancia por su facilidad para donar (HOMO) o aceptar (LUMO) un electrón. Existen dos caminos para reducir el valor del *band gap*: (i) extendiendo la conjugación π de la molécula y (ii) agregando sustituyentes electroattractores al sistema. La primera estrategia es utilizada comúnmente en la síntesis de polímeros conductores y la segunda en el diseño de semiconductores tipo n. Para el caso de los polímeros semiconductores también se han determinado algunos factores que influyen en los valores del *band-gap* como, por ejemplo: alternar la longitud de enlace, la energía de resonancia, la planaridad de la estructura conjugada y la construcción de la estructura donador-aceptor. La investigación sobre cómo modificar estos factores, ha permitido reducir los valores del *band gap* hasta 1.5 eV, para sistemas poliénicos [98,99].

Existen dos tipos de *band gap*: el eléctrico y el óptico. El primero es la energía mínima requerida para crear un par hueco-electrón en un semiconductor, mientras que el segundo es la energía del excitón que determina el inicio de las transiciones entre la banda de conducción y la banda de valencia. Un excitón es un estado ligado de un par electrón-hueco que se mantiene unido por fuerzas electrostáticas de Coulomb. Éste se forma cuando un fotón es absorbido por un semiconductor, por lo que el *band gap* óptico es el umbral para que los fotones sean absorbidos [100].

La determinación precisa del valor del *band gap* de un semiconductor orgánico representa un gran desafío. Afortunadamente, existen diferentes técnicas experimentales que permiten determinar los valores de los orbitales HOMO y LUMO a partir de mediciones directas como la espectroscopia UV de fotoelectrones (UPS) y la espectroscopia de fotoelectrón inverso (IPES) [101]. A menudo estas técnicas no se encuentran disponibles por lo que otras alternativas utilizadas son la voltamperometría cíclica (CV) que, aunque es una técnica sencilla, requiere de una calibración muy cuidadosa y precisa en el control de las condiciones experimentales [102]. Otra opción es la determinación por espectroscopia UV y el uso de aproximaciones por métodos matemáticos como el de Tauc, Cody y Kubelka-Munk que se describen a continuación.

De acuerdo con la teoría establecida por Tauc [103], quien propuso un método para estimar el valor del *band gap* de semiconductores usando el espectro de absorción óptica, se basa en la suposición de que el coeficiente de absorción α puede ser expresado de acuerdo con la Ecuación 1:

$$(\alpha \cdot hv)^{1/\gamma} = B(hv - E_g) \quad \text{Ecuación 1}$$

Donde hv es la energía del fotón incidente, E_g es la energía del *band gap* óptico, y B es una constante. El factor γ depende de la naturaleza de la transición del electrón la cual es igual a $\frac{1}{2}$ o 2 para valores de *band gap* de transiciones directas

e indirectas, respectivamente. Se ha demostrado que cuando se ejecuta correctamente, este método proporciona valores precisos de E_g . Sin embargo, debido a que el parámetro α se utiliza para construir el gráfico de Tauc, se necesita de una dispersión de luz muy pequeña para aplicar este método satisfactoriamente. En el caso de muestras en polvo, el componente que corresponde a la dispersión de la luz no puede despreciarse; por lo tanto, la espectroscopia de absorción óptica no es una técnica adecuada para determinar el valor de E_g . En este caso, la espectroscopía de reflectancia difusa es un método más apropiado para analizar los valores de las energías del *band-gap*.

Los parámetros necesarios para el método gráfico se obtienen analizando los resultados obtenidos por reflectancia difusa mediante la ecuación de Kubelka-Munk [104] que permite convertir la reflectancia medida experimentalmente en valores del coeficiente de absorción α , para que después puedan ser graficados y así obtener el valor del *band gap*. Para ello, es necesario calcular primero la función de Reemisión $F(R_\infty)$ análoga a los gráficos de Tauc (ver la Ecuación 2):

$$F(R_\infty) = \frac{K}{S} = \frac{(1 - R_\infty)^2}{2R_\infty} \quad \text{Ecuación 2}$$

Donde $R_\infty = \frac{R_{muestra}}{R_{estandar}}$ es la reflectancia de una muestra de espesor infinito, en donde K y S son los coeficientes de absorción y dispersión, respectivamente. Finalmente, si se sustituye $F(R_\infty)$ en lugar de α en la ecuación 1 se llega a la siguiente ecuación (Ecuación 3) [105, 106]:

$$(F(R_\infty) \cdot h\nu)^{1/\gamma} = B(h\nu - E_g) \quad \text{Ecuación 3}$$

Aunque el método de Tauc fue uno de los primeros modelos utilizado para el cálculo los valores de E_g óptico de materiales amorfos y en la actualidad es

empleado con frecuencia en la determinación de estos valores, Cody y colaboradores [107] realizaron un estudio en el que observaron que el valor del *band gap* obtenido por el método de Tauc depende del espesor de la muestra, ya que, a medida que el espesor de la muestra disminuye, el valor del *band gap* aumenta; por lo tanto, Cody y colaboradores proponen el siguiente modelo para que esta dependencia sea poco significativa:

$$(\alpha/h\nu)^n = A(h\nu - E_g) \quad \text{Ecuación 4}$$

La obtención del *band gap* por el método de Cody se lleva a cabo de una forma similar a la del método de Tauc, sólo que en este caso se traza la gráfica $(\alpha/h\nu)^n$ vs. $h\nu$. Este método tiene un error del 15% [108].

1.7 Teoría del funcional de densidad (DFT)

1.7.1 Química Computacional

La química computacional permite simular numéricamente estructuras moleculares y reacciones químicas, basándose total o parcialmente en las leyes fundamentales de la física. Algunos métodos dentro de esta área pueden utilizarse no sólo para modelar moléculas estables, sino también estados de transición o intermediarios de vida corta imposibles de ver experimentalmente. Ésta se divide en dos áreas importantes: la mecánica molecular basada en la mecánica clásica y los métodos fundamentados en la teoría de la estructura electrónica que se basan en la aplicación de la mecánica cuántica a los sistemas atómicos y moleculares. Ambas metodologías permiten calcular un conjunto de propiedades moleculares de amplio interés, por ejemplo, la geometría molecular óptima, que describe las formas de las moléculas lo cual incluye longitudes de enlace, ángulos y estructuras; energías

de moléculas y estados de transición, lo que permite identificar isómeros y velocidades de reacción; reactividad química, frecuencias vibracionales, momentos dipolares y espectros de Infrarrojo, UV-Vis y Resonancia Magnética Nuclear [109].

Como se ha mencionado anteriormente, los métodos de estructura electrónica emplean la mecánica cuántica para estudiar el tratamiento de núcleos y electrones que se consideran como partículas puntuales con carga y masa fijas e invariables, que interactúan según la Ley de Coulomb. Los métodos de estructura electrónica, se dividen en tres grupos:

- (a) Métodos *ab initio* (primeros principios) que realizan predicciones de alta calidad y cuantitativas, aunque con un costo computacional alto además de que se basa en las aproximaciones de Born-Oppenheimer y la ecuación de Schrödinger;
- (b) Métodos semiempíricos que son de bajo costo computacional y ofrecen una buena descripción cualitativa de los sistemas moleculares;
- (c) Métodos del funcional de la densidad que incluyen efectos de la correlación electrónica y dan resultados comparables con los mejores métodos *ab initio*, con un costo computacional menor que éstos.

1.7.2 Método DFT

Entre los cálculos modernos más importantes utilizados en la química computacional son: la teoría de Hartree Fock (HF), la teoría de perturbaciones de Møller-Plesset (MP), el cálculo por interacción de configuración (CI) y la teoría funcional de densidad (DFT) [110] La principal dificultad práctica para todas estas teorías de la estructura electrónica, es el tratamiento adecuado de interacciones electrón-electrón en especies que contienen dos o más electrones.

La teoría del funcional de densidad (DFT, por sus siglas en inglés), aplicada a sistemas electrónicos, es un procedimiento variacional alternativo a la solución de

la ecuación de Schrödinger, donde el funcional de la energía electrónica es minimizado con respecto a la densidad electrónica. Es uno de los métodos más utilizados en cálculos cuánticos de la estructura electrónica de la materia, tanto en la física de la materia condensada como en la química cuántica.

La química cuántica tradicional plantea la ecuación de Schrödinger y trata de resolverla con aproximaciones más exactas como los métodos de Hartree- Fock y post-Hartree-Fock. Estas aproximaciones están basadas en la complejidad de la función de onda y pueden resumirse de la siguiente manera:

$$V(r) \rightarrow \psi(r_1, r_2, \dots, r_N) \rightarrow observables$$

La expresión anterior hace referencia a que la primera parte especifica el sistema con un potencial $V(r)$, que se introduce en la ecuación de Schrödinger, resuelve la ecuación para la función de onda $\psi(r_1, r_2, \dots, r_N)$ y entonces calcula las observables con los valores de expectación de los operadores con la función de onda. Uno de los observables calculados de esta forma es la densidad electrónica:

$$\rho(r) = N \int d^3r_2 \int d^3r_3 \dots \int d^3r_N \Psi^*(r, r_2, \dots, r_N) \Psi(r, r_2, \dots, r_N) \quad \text{Ecuación 5}$$

En el caso de la DFT se puede resumir en la siguiente ecuación:

$$\rho(r) \rightarrow \Psi(r, r_2, \dots, r_N) \rightarrow V(r) \quad \text{Ecuación 6}$$

Esto es, conocer $\rho(r)$ implica conocer la función de onda y el potencial, y entonces todos los potenciales. Por lo tanto, la densidad no es una función de onda sino una observable. La DFT reformula el problema para ser capaz de obtener, por ejemplo, la energía y la distribución electrónica del estado fundamental, trabajando con el

funcional de la densidad electrónica en vez de la función de onda. Una ventaja es que la densidad es una magnitud mucho más simple que la función de onda y por lo tanto más fácil de calcular y en la práctica son accesibles sistemas mucho más complejos: la función de onda de un sistema de N electrones depende de N variables, mientras que la densidad electrónica sólo depende de 3. Una desventaja es que, salvo los casos más simples, no se conoce de manera exacta el funcional que relaciona esta densidad con la energía del sistema. En la práctica, se usan funcionales que se han comprobado dan buenos resultados.

La base teórica para la DFT fue desarrollada primeramente por los modelos de Fermi y Slater [111,112]. Posteriormente Hohenberg y Kohn [113], demostraron que, para el estado fundamental, existe una relación uno a uno entre la densidad electrónica y el potencial externo, $V(r)$. Esto quiere decir que la densidad electrónica en el estado fundamental contiene la información de un sistema electrónico.

En particular, mostraron que la energía es funcional de la densidad a través de la relación:

$$E[\rho] = F[\rho] + \int dr \rho(r)v(r) \quad \text{Ecuación 7}$$

Donde $F[\rho]$ representa al funcional universal que contiene la energía cinética, $T[\rho]$, y la interacción electrón-electrón, $V_{ee}[\rho]$. Con un segundo teorema los mismos autores demostraron que la densidad electrónica del estado basal es aquella que minimiza al funcional de energía.

Un año después, Kohn y Sham [114] presentaron una forma de aproximar el funcional universal, recurriendo a un modelo ficticio constituido por un sistema de electrones no interactuantes. Esto significa que tal sistema puede estar representado por un determinante (determinante de Slater) cuyos elementos son funciones que representan a cada uno de los electrones del sistema (orbitales). Con este punto de partida la energía cinética corresponde a una suma de energías

cinéticas individuales y la densidad electrónica a la suma de densidades orbitales como se muestra en la Ecuación 8:

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^N \rho_i(r) \sum_{i=1}^N \phi_{i*}(r) \phi_i(r) \quad \text{Ecuación 8}$$

Un elemento adicional en el modelo de Kohn y Sham es la aproximación a la interacción electrón-electrón ya que proponen como parte principal de ésta a la interacción coulombica.

Aun cuando el planteamiento de Kohn y Sham es exacto, hasta el momento el funcional de intercambio y correlación, es desconocido y por lo tanto son necesarias aproximaciones a este funcional y para ellos se han desarrollado otros funcionales que involucran la interacción cuántica de los electrones, los cuales fueron definidos por Becke [115], otro muy conocido propuesto por Lee, Yang y Parr (LYP), una combinación de ambas formas conocido como el funcional BLYP y los propuestos por Perdew. En los últimos años, se han presentado una variedad de funcionales híbridos, los cuales se definen como una combinación lineal de términos de intercambio local y gradiente-correctado. La mejor combinación conocida es la formulación de tres parámetros de Becke (B3LYP, B3PW91) [116]. El problema de estos funcionales es que computacionalmente son más costosos de tratar.

Finalmente, la teoría del funcional de la densidad ha sido generalizada para tratar sistemas más complejos. Una de las generalizaciones más importantes es la teoría del funcional de la densidad tiempo-dependiente (TDDFT por sus siglas en inglés) que permite ampliar la teoría para el estudio de sistemas bajo excitaciones [117].

Capítulo 2. Desarrollo Experimental

2.1 Reactivos y Disolventes

Los reactivos y disolventes empleados en todas las síntesis fueron adquiridos de Sigma-Aldrich Química y se mencionan a continuación: fenilacetileno (98%), N,N,N',N'-Tetrametiletilendiamina (Reagent Plus, 99%), cloruro de cobre (I) (Reagent Plus, $\geq 99\%$), 4-nitroanilina ($\geq 99\%$), hierro ($\geq 99\%$ reduced, powder, fine), fullereno (98%), ácido clorhídrico (ACS reagent, 37%), nitrito de sodio (ACS reagent, $\geq 97\%$), 2-propanol (ACS reagent, $\geq 99.5\%$), N, N-Dimetilformamida (ACS reagent, $\geq 99.8\%$) y acetato de etilo (ACS reagent, $\geq 99.5\%$).

2.2 Caracterización de los materiales sintetizados

2.2.1 Espectroscopía FT-IR

Los espectros de infrarrojo se registraron en un espectrómetro de FT-IR marca Thermo Scientific modelo Nicolet 6700 con capacidad de trabajar a una resolución de hasta 0.16 cm^{-1} . El equipo dispone de una fuente de IR medio con un intervalo de trabajo entre 4000 y 500 cm^{-1} . Cuenta con un accesorio ATR modelo Smart Orbit con el cual se obtuvieron los espectros. La muestra fue colocada sobre la superficie plana de un cristal de diamante sobre el ATR y haciendo uso del tornillo micrométrico, se presionó la muestra sobre la superficie del cristal. Para este estudio, se emplearon aproximadamente 30 mg de muestra y los datos fueron procesados con el programa OMNIC versión 7.4.0.127.

2.2.2 Espectroscopía de ^1H -RMN y ^{13}C -RMN

Los espectros de ^1H -RMN y ^{13}C -RMN se obtuvieron mediante el espectrómetro Avance III HD 400 MHz de la marca Bruker, empleando TMS como estándar. Para realizar este análisis se prepararon disoluciones de 20 mg para cada muestra en aproximadamente 0.65 mL de disolvente deuterado (CDCl_3 , $\text{C}_2\text{D}_6\text{OS}$, acetona- d_6).

Para el material derivado de fullereno se realizó el estudio de RMN en sólido (únicamente ^{13}C -RMN) y se utilizaron 250 mg de polvo finamente pulverizado.

Los espectros fueron procesados con el programa MestReNova versión 12.0.0-20080.

2.2.3 Análisis térmico

Los estudios de TGA se realizaron en un equipo Q5000IR de TA Instruments, en una atmósfera de aire con un flujo de 25 mL min^{-1} y una velocidad de calentamiento de $10^\circ\text{C min}^{-1}$ desde temperatura ambiente hasta 350°C , utilizando 20 mg de muestra. Los análisis de DSC se realizaron en un Q2000 de TA Instruments en atmósfera de N_2 con flujo de 50 mL min^{-1} y una rampa de calentamiento de $10^\circ\text{C min}^{-1}$ utilizando 20 mg de muestra. Los termogramas fueron analizados con el programa Universal Analysis 2000 versión 4.5A.

2.2.4 Espectroscopía UV-Vis

Los espectros en la región UV-Vis se obtuvieron en un espectrofotómetro Unicam UV-300, en un intervalo de longitud de onda de 200-1100 nm.

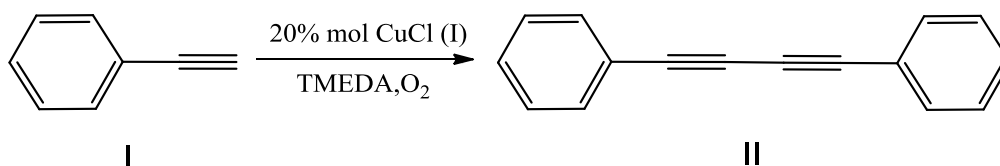
Las muestras se analizaron en polvo finamente pulverizado utilizando la técnica de reflectancia difusa para determinar sus valores de *band gap* a través de las ecuaciones de Kubelka-Munk.

2.2.5 Optimizaciones de geometría

Las optimizaciones de geometría se obtuvieron usando el método DFT empleando la paquetería del programa GAUSSIAN 16 con el funcional B3PW91 y la función base 6-31G** que son adecuados para modelar moléculas orgánicas con una buena aproximación.

2.3 Síntesis de los compuestos precursores

2.3.1 Síntesis del 1,4-difenilbuta-1,3-diino (II)



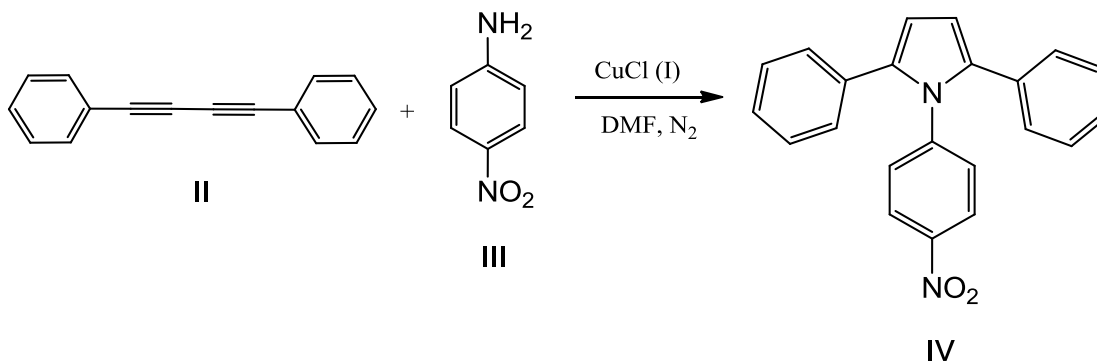
En un matraz de dos bocas provisto de agitación magnética se agregaron 4.65 g (45.53 mmol) de fenilacetileno (I), 0.9 g (9.09 mmol) de cloruro de cobre (I), 0.3 mL (0.23 g, 1.99 mmol) de N, N, N', N'-tetrametiletilendiamina (TMEDA) y 10 mL de 2-propanol. La mezcla de reacción se tuvo en agitación durante 3 horas en atmósfera de oxígeno a temperatura ambiente. La reacción fue monitoreada por cromatografía en capa fina. Al final de la síntesis, a la mezcla resultante se le adicionó agua acidificada, previamente preparada con HCl, y el producto fue separado por filtración y secado al vacío. Se obtuvo un sólido de color amarillo en polvo muy fino el cual fue recristalizado en hexano obteniéndose cristales blancos con un punto de fusión de 86.5 °C y un rendimiento del 90 %.

IR (cm⁻¹): ν (C-H): 3049, ν (C≡C): 2146, ν (C=C): 1592, ν (C-H): 1438 y 1484.

¹H-RMN (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) 7.71 (s, 2H), 7.53 (m, 3H).

^{13}C -RMN (100 MHz, CDCl_3 , ppm): δ (ppm) 73.92 (C-1), 81.55 (C-2), 121.81 (C-3), 128.43 (C-5), 129.19 (C-6), 132.49 (C-4).

2.3.2 Síntesis de 1-(p-nitro-fenil)-2,5-difenil-pirrol (IV)



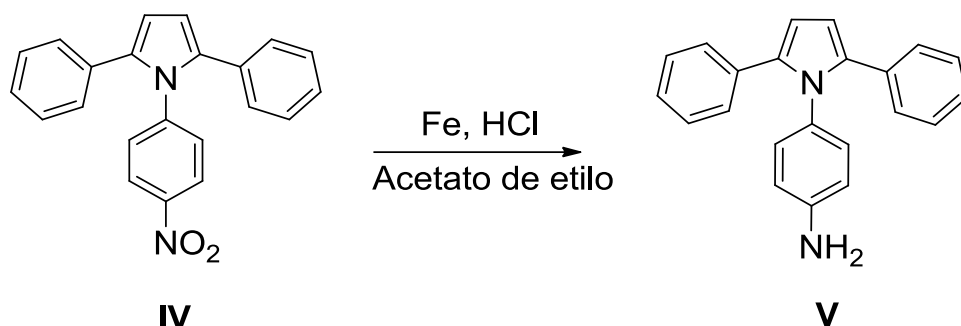
A una solución de 1,4-difenilbuta-1,3-diino (**II**) (2 g, 9.8 mmol) en N, N-dimetilformamida (DMF) (15mL), se adicionó CuCl (I) (0.2 g, 1.97 mmol) y 4-nitroanilina (**III**) (1.36 g, 9.84 mmol). La mezcla de reacción se llevó a agitación constante durante 48 horas en atmósfera de nitrógeno a una temperatura de 153°C . El producto de la reacción fue lavado en varias ocasiones en acetona fría, posteriormente se separó por filtración y se secó al vacío. Se obtuvo un sólido color amarillo con rendimiento del 50% y punto de fusión de 248.59°C .

IR (cm^{-1}): ν (C-H): 3063, (-NO₂): 1521, 1496, (C-H): 1677, 1595, (-NO₂): 857.

^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3): δ (ppm) 6.65 (s, 1H), 7.27 (m), 8.23 (s, 1H).

^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3): δ (ppm) 111.26, 132.52, 135.72, 128.26, 128.97, 129.31, 144.50, 126.95, 124.10 y 146.07.

2.3.3 Síntesis de 1-(p-amino-fenil)-2,5-difenil-pirrol (V)



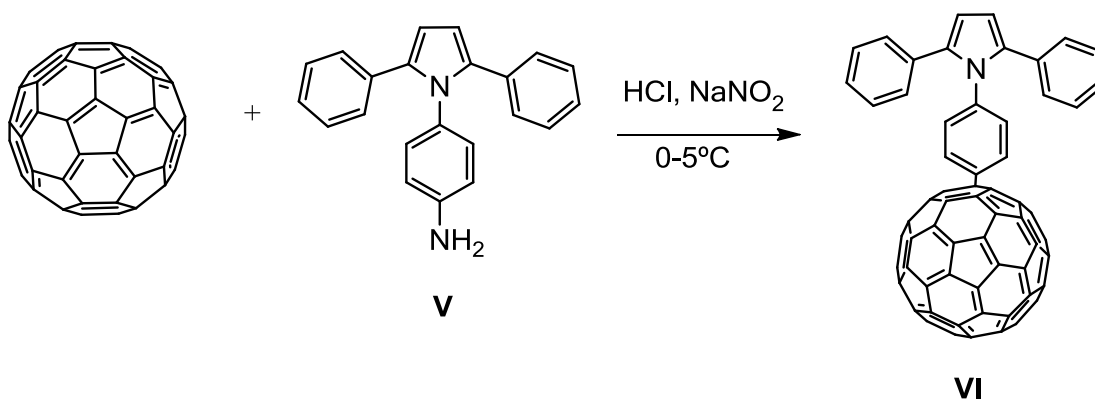
0.5 g (1.47 mmol) de 1-(p-nitro-fenil)-2,5-difenilpirrol (**IV**) en 75 mL de acetato de etilo fue colocado en un matraz de bola de 3 bocas en agitación constante durante 10 min a 60°C. Después fueron adicionados 0.6 g (10.74 mmol) de Fe metálico y 5 mL de HCl concentrado. La mezcla fue sometida en agitación magnética constante a reflujo a 75°C por 3.5 h en atmósfera de nitrógeno. Una vez que la síntesis fue completada, la mezcla de reacción fue filtrada a vacío y el sólido retenido fue lavado varias veces con agua destilada, el producto obtenido fue disuelto en acetona. La disolución con el producto fue separada de la acetona en el rotavapor. El sólido obtenido fue color café caramelo con un 70% de rendimiento y un punto de fusión de 240.31 °C.

IR (cm⁻¹): ν (N-H): 3413 y 3331, ν (C-H): 3061, ν (N-H): 1623 y 1597, ν (-C-H): 1513 y 1482.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) 6.42 (s, 1H), 6.74 (s, 1H), 7.16 (m, 3H), 5.58 y 6.60 (d, 1H) 4.22 (s, 1H).

¹³C-NMR (100 MHz, C₂D₆OS): δ (ppm) 110.13, 128.7, 130.28, 128.50, 128.60, 128.78, 133.40, 127.31, 126.71, 136.11.

2.3.4 Síntesis de 1-(p-fulereno-fenil)-2,5-difenilpirrol (VI)



0.09 g (0.290 mmol) de 1-(p-amino-fenil)-2,5-difenilpirrol (**V**) con 3 mL de HCl concentrado fueron añadidos en un matraz de bola el cual se colocó en agitación magnética constante durante 2 h. Posteriormente se preparó una solución de NaNO_2 (0.03 g, 0.434 mmol) en 2 mL de agua. Tanto la solución de NaNO_2 como la preparada en el matraz de bola fueron enfriadas a 0°C . Una vez alcanzada esta temperatura, fueron añadidos 0.1 g de fulereno (0.138 mmol) y al mismo tiempo se agregó la solución de NaNO_2 a la mezcla. Posteriormente la mezcla de reacción se colocó en agitación magnética constante durante 15 días a temperatura ambiente. Al finalizar la reacción, el producto obtenido fue lavado en varias ocasiones con agua destilada y el sólido de color café oscuro fue secado a temperatura ambiente. El rendimiento de la reacción fue de 57.89 % y el punto de fusión medido para la muestra fue de 205.35°C .

IR (cm^{-1}): ν (C-H): 3056, ν (C-H): 1513 y 1483, C_{60} : 1427, 1180, 574 y 524.

^{13}C -RMN (400MHz, sólido): δ (ppm) 148.01, 135.49, 118.50, 127.99, 129.53, 110.17 y 78.58.

2.4 Elaboración y caracterización de la película delgada

El polvo obtenido del compuesto derivado de fullereno (VI) fue depositado en forma de película delgada en diferentes materiales utilizados como sustratos, usando la técnica de sublimación dentro de una cámara de alto vacío. Los sustratos utilizados fueron: PET recubierto con una película de Óxido de Indio-Estaño (ITO, por sus siglas en inglés), obleas de silicio monocristalino tipo “n” (c-Si) y vidrio. Los sustratos de silicio y vidrio fueron preparados y lavados previamente empleando un baño ultrasónico con diferentes solventes y posteriormente fueron secados al vacío.

Para realizar el depósito del material, cada sustrato fue puesto sobre una base de acero inoxidable utilizada como soporte y después se colocó dentro de la cámara de vacío del evaporador a una altura de aproximadamente 8 cm por encima de la posición del crisol de molibdeno donde se puso la muestra en polvo a temperatura ambiente. Una vez cerrada la cámara de vacío, se encendió el equipo y comenzó el proceso de sublimación de la muestra. Cuando el proceso de calentamiento inició, la temperatura alcanzada dentro de la cámara fue de aproximadamente 573 K. La velocidad de deposición de la película fue de 0.2 \AA s^{-1} y la presión de vacío alcanzada en la cámara fue de 10^{-6} torr.

2.4.1 Espectroscopía FT-IR

Para la caracterización de las películas, el análisis de infrarrojo se realizó utilizando las que se depositaron sobre las obleas de silicio usando un espectrofotómetro FT-IR Thermo Scientific Nicolet iS5. Cabe mencionar que antes de depositar las películas, también se hicieron mediciones de la muestra en polvo utilizando pastillas de KBr con la finalidad de determinar si la muestra sufrió un cambio significativo por el efecto de la temperatura. Este equipo está calibrado únicamente para utilizar sustratos de silicio por lo que antes de realizar la medición de la muestra se hizo un background con una oblea de silicio montada sobre un

soporte especial que cuenta con una rejilla por donde pasa el haz de radiación. Los datos obtenidos fueron procesados con el programa OMNIC versión 7.4.0.127.

2.4.2 Espectroscopía UV-Vis

Los estudios de absorción óptica de las películas depositadas sobre sustratos de vidrio fueron realizados en un espectrofotómetro Thermo Scientific Evolution 220 UV-Vis en un rango de longitud de onda de 200-1100 nm.

Todos los datos obtenidos fueron procesados utilizando el programa Origin 2018 (64 bit) SR1 b9.5.195.

Con estos resultados, se determinó el valor del *band gap* óptico de las películas utilizando el método de Tauc y Cody.

2.4.3 Perfilometría

Las mediciones del espesor de cada película depositada sobre silicio y vidrio se realizaron en un perfilómetro modelo Dektak 150 Surface Profiler marca Veeco utilizando una fuerza de 1 mg sobre la superficie. Se hicieron 5 mediciones para cada muestra con lo que se obtuvo un espesor promedio.

2.4.4 Difracción de rayos X

Los patrones de difracción de rayos-X fueron obtenidos de las películas depositadas sobre sustratos de vidrio y obleas de silicio en un difractorómetro Bruker-D8 Advance con radiación $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1.54183 \text{ \AA}$). Las mediciones se hicieron en modo haz rasante a 1° de inclinación sobre la muestra en un intervalo

de medición de 2° - 60° , con tamaño de paso angular de 0.02° y un tiempo de conteo de 1.5 s en cada paso.

2.4.5 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

Las imágenes de SEM se obtuvieron de un microscopio electrónico de barrido SEM JEOL 7600 operado a un voltaje de 20 kV, usando las películas depositadas sobre silicio. Las ampliaciones que se realizaron fueron de 5000x, 10000x, 25000x y 50000x.

2.4.6 Propiedades eléctricas

Con la finalidad de estimar individualmente las propiedades de carga del material sintetizado, se fabricaron dispositivos unipolares. La película del material depositada sobre ITO fue preparada para las mediciones a través del método de cuatro puntas. Se dibujó una serie de cuatro puntos con pintura de plata que actuó como cátodo mientras que la película de ITO actuó como ánodo. En el método de cuatro puntas la corriente eléctrica pasa a través de un circuito con cables terminales y mide la diferencia de potencial entre los cables colocados en el centro del equipo. Todas las mediciones de I-V (intensidad de corriente en función del voltaje) se realizaron empleando una fuente de voltaje programable Keithley 4200-SCS-PK1. Una estación de detección con circuito de iluminación y controlador de temperatura Next Robotix se usó como un simulador solar el cual emite radiaciones electromagnéticas en el intervalo de longitudes de onda entre UV e Infrarrojo.

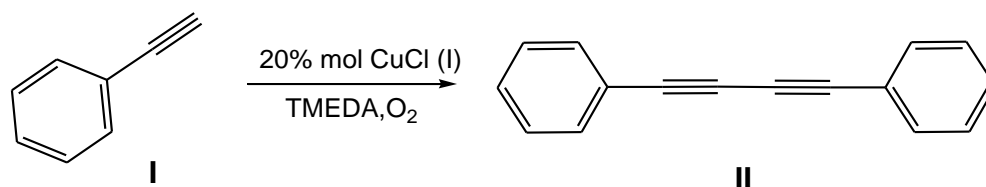
Las mediciones se realizaron en un intervalo de voltaje de -2.0 a 2.0 eV en oscuridad y a la luz con un tiempo de exposición para cada medición de 5 minutos para cada longitud de onda en el intervalo anteriormente mencionado.

Capítulo 3. Resultados y Discusión

3.1 Síntesis y Caracterización de los compuestos precursores

3.1.1 Síntesis de 1,4- difenilbuta-1,3-diino (I)

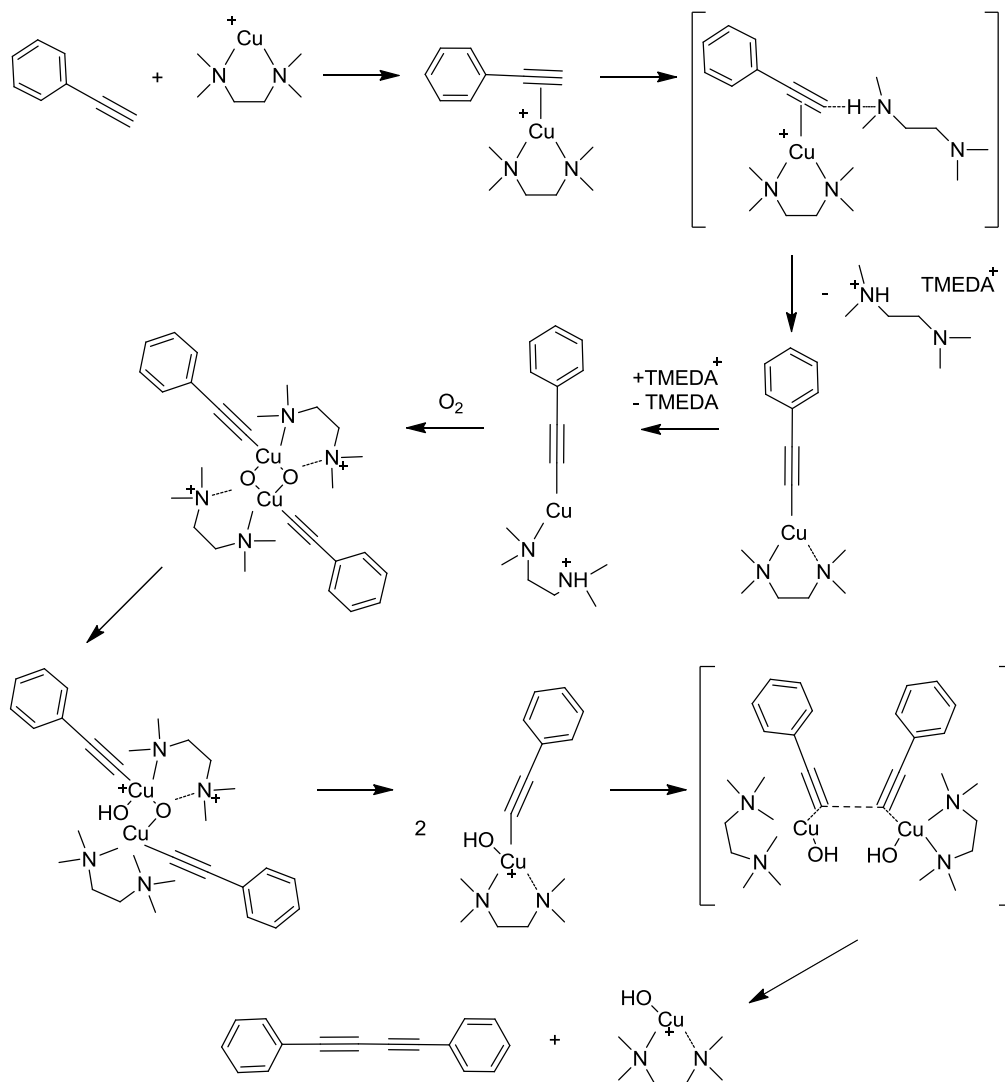
El compuesto 1,4-difenilbuta-1,3-diino fue sintetizado a través de la reacción de Glaser con la modificación de Hay [118], que consiste en el acoplamiento oxidativo de alquinos terminales; en este caso se utilizó el fenilacetileno, en presencia de una sal de cobre, comúnmente CuCl (I) en cantidades catalíticas usando un compuesto ligante complejante bidentado como la N, N, N', N'-tetrametiletilendiamina (TMEDA) de acuerdo con el Esquema 13. Para esta reacción se adicionó isopropanol como disolvente, lo cual facilitó la precipitación del compuesto II y posteriormente su purificación hasta obtener el producto recristalizado en hexano.



Esquema 13. Reacción de Glaser-Hay para la obtención de 1,4-difenilbuta-1,3-diino.

En el Esquema 14, se muestra el mecanismo de reacción para la obtención de diacetilenos a partir de la reacción de Glaser en la modificación de Hay el cual ha sido reportado anteriormente [119] y adaptado al compuesto II. El estudio realizado muestra que la TMEDA es un agente complejante más poderoso en

comparación con el NH_3 en medio acuoso y favorece de forma más significativa la formación de iones Cu^+ provenientes de la interacción entre este agente y el CuCl (I) en presencia de disolventes orgánicos.



Esquema 14. Mecanismo de reacción de Glaser-Hay modificado y adaptado para el compuesto II.

Otro aspecto importante es que, al realizar un análisis termodinámico sobre la energía de activación de la reacción en solución, éste tiene un valor de 8.0

kcal/mol, lo que permite que la reacción se lleve a cabo a temperatura ambiente. Esto representa una ventaja importante desde el punto de vista energético para poder llevar a cabo esta reacción.

Posteriormente, el compuesto II fue caracterizado por espectroscopia de IR. En la Figura 7 se muestra el espectro de IR, en el que se pueden observar las bandas que corresponden a las vibraciones $\nu(\text{C}_{\text{ar}}-\text{H})$ en 3049 cm^{-1} ; las vibraciones del triple enlace localizadas en $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$: 2146 cm^{-1} y $\nu(\text{C}=\text{C})$ en 1592 cm^{-1} , $\nu(\text{C}-\text{H})$: 1484 y 1438 cm^{-1} .

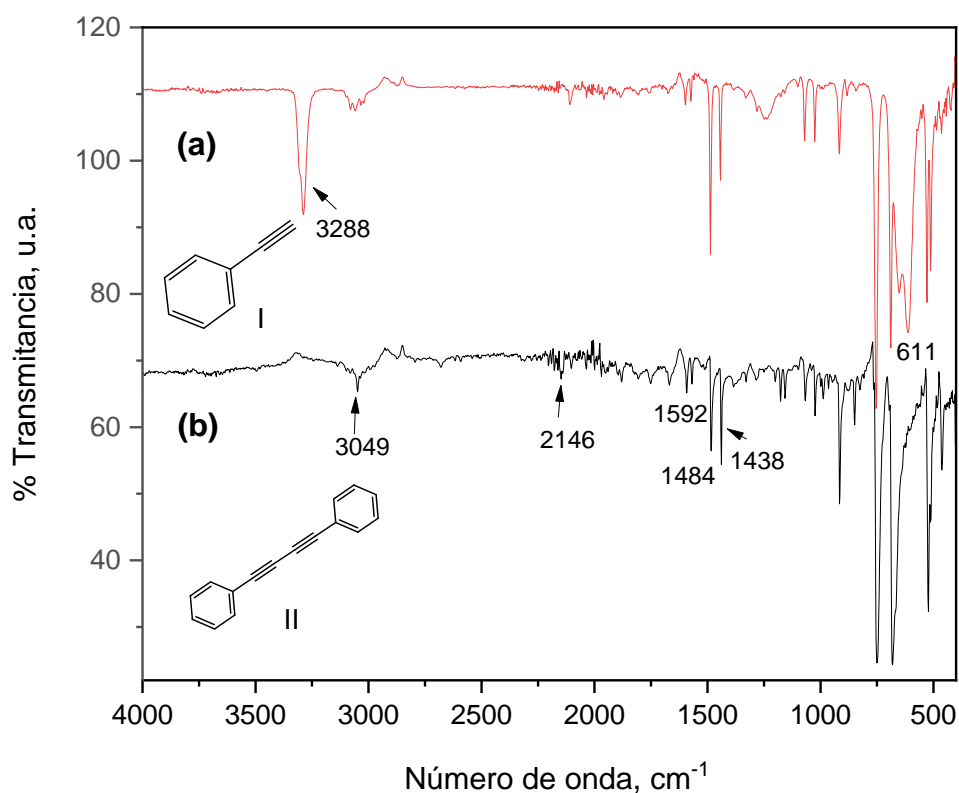


Figura 7. Espectro de IR comparativo del (a) fenilacetileno y (b) 1,4-difenilbuta-1,3-diino.

Es importante mencionar que las bandas características del alquino terminal correspondientes al fenilacetileno ubicadas en $\nu(\equiv\text{C}-\text{H})$: 3288 cm^{-1} y $\omega(\equiv\text{C}-\text{H})$: 611

cm^{-1} ya no están presentes, lo que confirma la obtención de nuestro producto. Para verificar su pureza y la ausencia de trazas, se realizaron técnicas de caracterización complementarias las cuales se mencionan a continuación.

Para continuar con la caracterización del compuesto II, se realizó un análisis mediante la técnica de Resonancia Magnética Nuclear de protón y carbono. En la Figura 8, se muestra el espectro de ^1H -RMN en donde se pueden observar las señales correspondientes a los protones aromáticos, representados por un multiplete que se encuentra centrado en 7.71 ppm que integra para tres hidrógenos que corresponden a los protones H-5 y H-6, además de un multiplete centrado en 7.53 ppm que integra para dos átomos asociados al H-4. Es importante mencionar que en el espectro no se observa la señal correspondiente al singulete del protón del alquino terminal del fenilacetileno el cual aparece en 3.06 ppm [120].

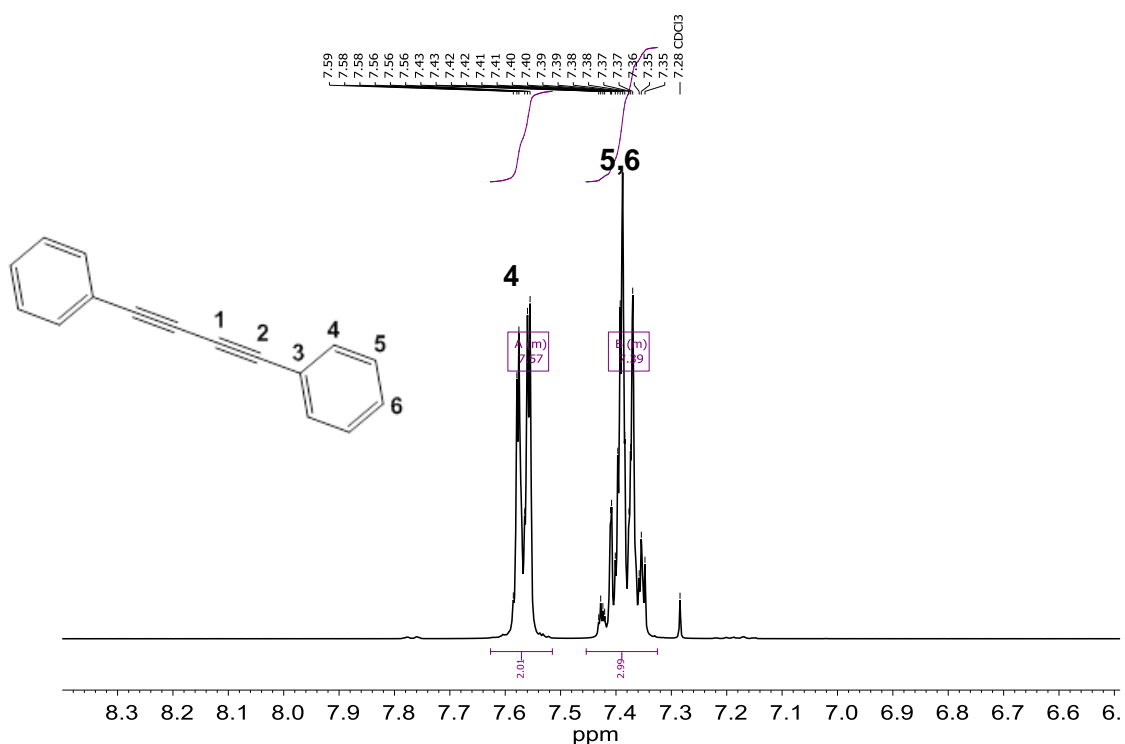


Figura 8. Espectro de ^1H -RMN para el compuesto II, en CDCl_3 .

En la Figura 9 se presenta el espectro de ^{13}C -RMN del compuesto II en donde se pueden observar las señales correspondientes a los carbonos acetilénicos en 73.92 ppm para C-1 y 81.55 ppm para C-2, así como las señales de los átomos de carbono de carácter aromático que tienen desplazamientos químicos en 121.81 ppm para C-3, en 128.43 ppm correspondiente al C-5, 129.19 ppm para C-6 y 132.49 ppm para C-4.

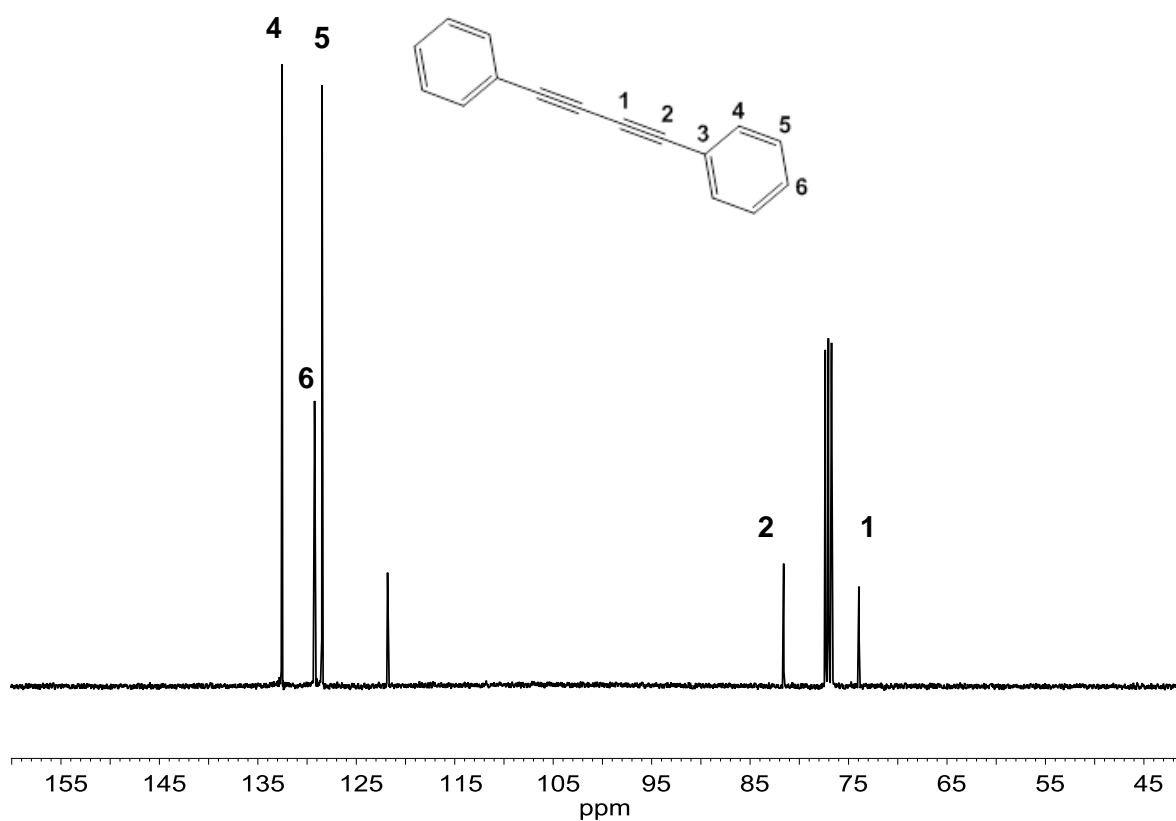


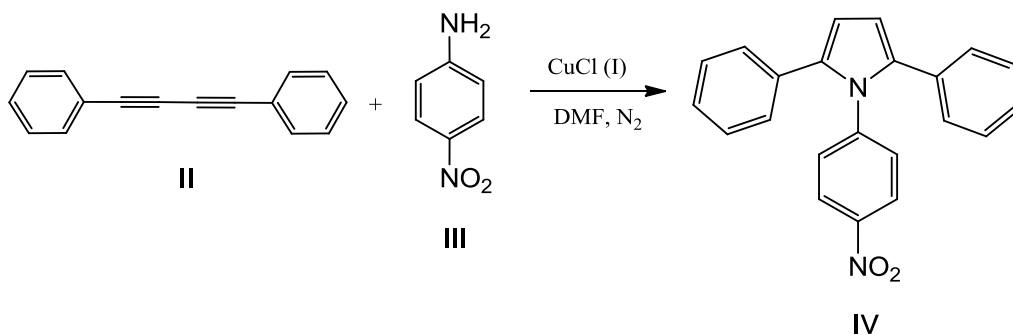
Figura 9. Espectro de ^{13}C -RMN para el compuesto 1,4-difenilbuta-1,3-diino en CDCl_3 .

Posteriormente para determinar la estabilidad térmica del compuesto II, se realizaron análisis de TGA y DSC, en donde fue determinado el valor del punto de fusión de este compuesto que fue de 86.5 °C que corresponde al pico endotérmico que aparece en el termograma derivado del análisis de DSC. Cabe mencionar que

este valor concuerda con el reportado anteriormente por nuestro grupo de trabajo [121] por lo que podemos decir que la síntesis y la caracterización del compuesto II se llevó a cabo satisfactoriamente.

3.2.1 Síntesis del 1-(p-nitro-fenil)-2,5-difenilpirrol (IV)

Para la síntesis del compuesto 1-(p-nitro-fenil)-2,5-difenilpirrol se modificó el método reportado en la literatura por Reisch y Schulte [122], con el objetivo de buscar las mejores condiciones de reacción para la obtención del heterociclo. Esta modificación ha sido reportada previamente por nuestro grupo de trabajo [123] y consiste en elevar la temperatura hasta condiciones de reflujo de DMF a 153 °C durante 48 horas y sometiendo a la reacción a una atmósfera de N₂. En estas condiciones se encontró que la reacción es muy sensible a la pureza del CuCl (I) como catalizador y además se comprobó que, en cantidades catalíticas, favorece un alto rendimiento (Esquema 15).

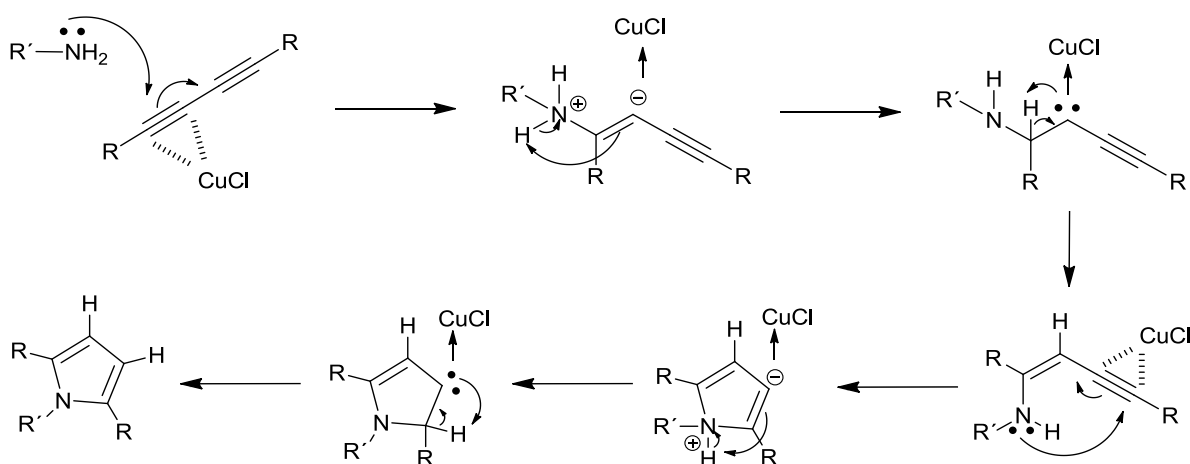


Esquema 15. Reacción de Reisch-Schulte para la obtención de pirroles 1,2,5-trisustituidos.

La adición de aminas a diacetilenos se favorece por la presencia de sales de cobre (I). En un reporte reciente [124] se propone un mecanismo de reacción para

la adición de aminas a diacetilenos, en el cual el cobre facilita la adición de las aminas a la triple ligadura y con la posterior intervención de intermediarios carbénicos se da lugar a la formación del heterociclo (ver Esquema 16).

Las reacciones de ciclación para formar heterociclos de pirrol, genera mejores resultados al emplear aminas aromáticas y aminas activadas [125]. Es bien conocido que la adición nucleofílica a los alquinos es catalizada por diferentes metales de transición como el Ni, Co, Pd, Ti, entre otros, el cloruro de cobre (I) como catalizador es más fácil de manejar, es menos costoso y produce reacciones más amigables con el medio ambiente además de que se ha comprobado de que es altamente regioselectivo [126].



Esquema 16. Mecanismo de reacción para la obtención de pirroles a partir de diacetilenos y aminas en presencia de $CuCl$ (I) como catalizador.

La conversión del grupo diacetileno fue estudiada por espectroscopía de FT-IR y RMN. El espectro de IR del compuesto IV que se muestra en la Figura 10, presenta bandas características en 3063 cm^{-1} que pertenecen a las vibraciones del grupo ν (C-H) y las correspondientes a las vibraciones simétrica y asimétrica del

grupo NO_2 en 1521 y 1496 cm^{-1} . Cabe destacar que las vibraciones correspondientes a las vibraciones del triple enlace localizadas en $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$: 2146 cm^{-1} y $\nu(\text{C}=\text{C})$ en 1592 , $\nu(\text{C}-\text{H})$: 1484 y 1438 cm^{-1} ya no se presentan en el espectro, por lo que el compuesto IV se obtuvo de forma exitosa.

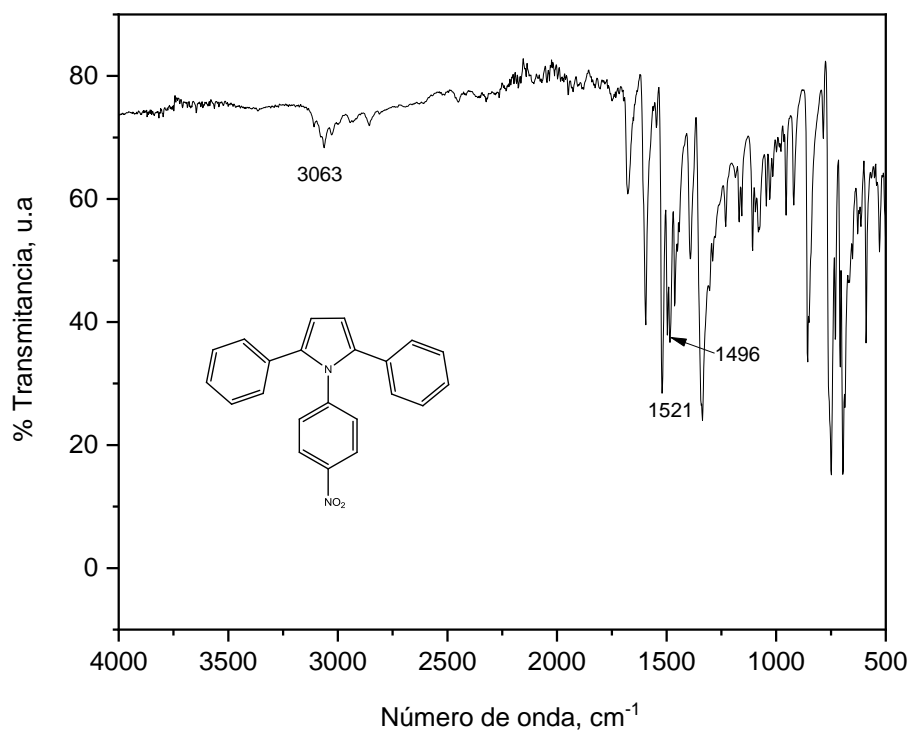


Figura 10. Espectro de FT-IR para el compuesto IV.

El espectro de ^1H -RMN (ver Figura 11) muestra la aparición del singulete en 6.65 ppm que corresponde al átomo de hidrógeno característico del anillo de pirrol (H-1), lo cual confirma su formación. El singulete que aparece con un desplazamiento químico en 8.23 ppm, integra para dos protones que corresponde a los hidrógenos H-9, los cuales son los protones más desplazados hacia campo bajo y los más desprotegidos por el efecto inductivo que causa el grupo $-\text{NO}_2$ lo que verifica la presencia de este grupo en el compuesto IV. Finalmente, en la región de los aromáticos, entre 7.27 y 7.4 ppm aparecen las señales correspondientes a los

protones H-4, H-5, H-6 y H-8 pertenecientes a los anillos aromáticos del pirrol di-sustituido.

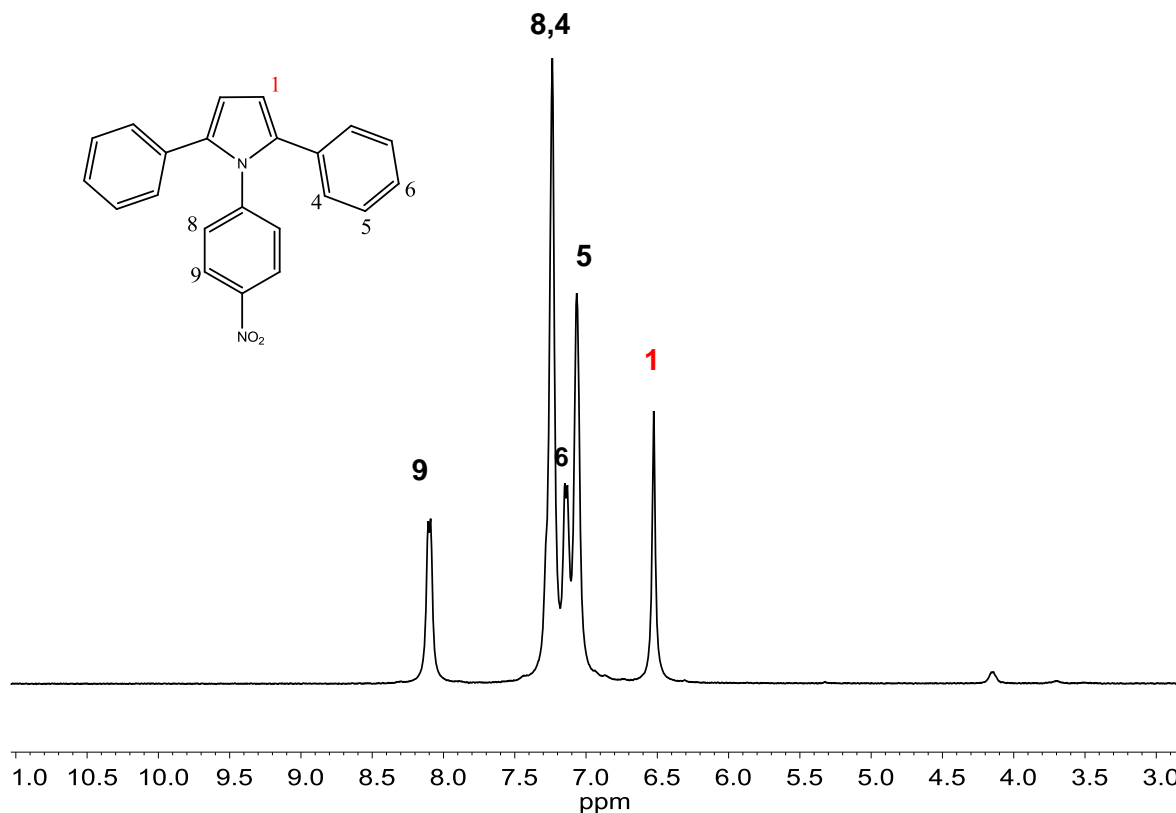


Figura 11. Espectro de ^1H -RMN para el compuesto **IV** en CDCl_3 .

En el espectro de ^{13}C -RMN (Figura 12) las señales en 73.99 y 81.61 ppm, correspondientes a los átomos de carbono acetilénicos, desaparecen después de la reacción. La señal en 111.26 ppm se atribuye al pirrol 2,5-disustituido (C-1), así también las señales de los átomos de carbono aromáticos con desplazamientos químicos en 132.52 ppm (C-2), 135.72 ppm (C-3), 128.26 ppm (C-4), 128.97 ppm (C-5), 129.31 ppm (C-6), 144.50 ppm (C-7), 126.95 ppm (C-8), 124.10 ppm (C-9) y 146.07 ppm (C-10). Debido a que la molécula es simétrica los singuletes de los carbonos C-7 y C-10 integran para un átomo, los singuletes de C-1, C-2, C-3, C-6, C-8 y C-9 integran para dos átomos de carbono y los singuletes C-4 y C-5 integran para cuatro átomos de carbono, respectivamente.

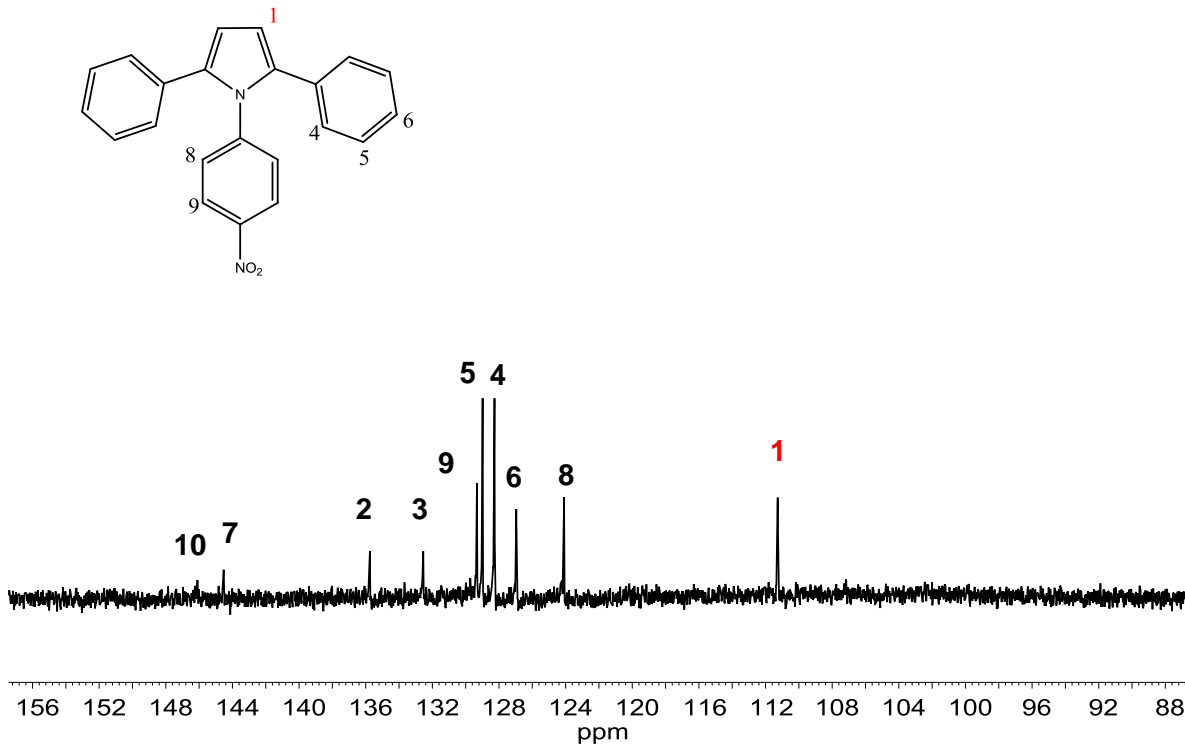
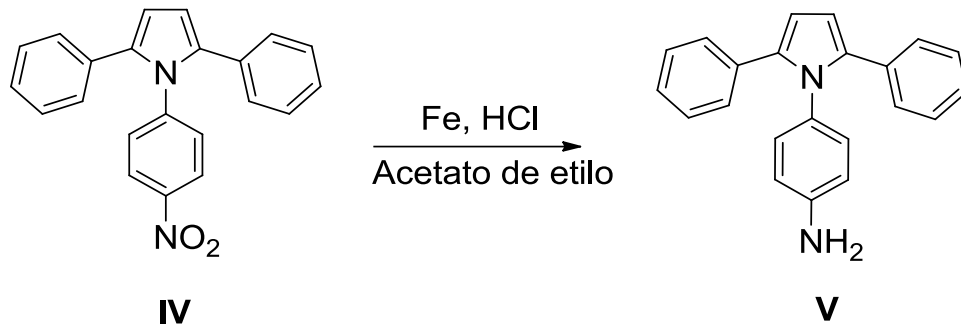


Figura 12. Espectro de ^{13}C -RMN para el compuesto IV en CDCl_3 .

La temperatura de fusión del compuesto IV es de 248.49 °C, valor que es congruente con el reportado [6]. Por lo tanto, la síntesis y la caracterización de este compuesto se llevaron a cabo satisfactoriamente.

3.2 Síntesis del 1-(p-amino-fenil)-2,5-difenilpirrol (V)

La síntesis del 1-(p-amino-fenil)-2,5-difenilpirrol (V) se llevó a cabo a partir de la reacción de Béchamp, la cual consiste en la reducción del grupo nitro a amina. En el método de síntesis reportado, se emplea hierro como catalizador, con la adición de un ácido de Brønsted lo cual permite incrementar el rendimiento de la reacción (ver Esquema 17). Esta reacción ha sido modificada para favorecer la solubilidad del 1-(p-nitro-fenil)-2,5-difenilpirrol y al mismo tiempo incrementar su rendimiento.



Esquema 17. Reacción de Reducción del compuesto nitro a amino a partir de la reacción de Béchamp.

En este mecanismo, el compuesto nitro aromático se adsorbe sobre la superficie del hierro. Es aquí donde reacciona con el ion hidrógeno H^+ como resultado de la reacción entre el agua y el ácido, lo que genera la producción de la amina [127], la concentración de este ácido gobierna la transferencia electrónica, ya que un exceso de éste favorece el paso determinante de la reacción formando el grupo amino $-NH_2$.

La caracterización por FT-IR, muestra la aparición de bandas de absorción características de aminas primarias en 3413 y 3331 cm^{-1} correspondientes a las vibraciones simétrica y antisimétrica del grupo N-H, además de la vibración de flexión del mismo grupo en 1623 cm^{-1} confirmando la formación del compuesto. Es importante mencionar que no se observa la banda del nitro en 1521 cm^{-1} con lo que podemos afirmar que se obtiene el producto puro y que se llevó a cabo la reducción del compuesto nitro (Figura 13).

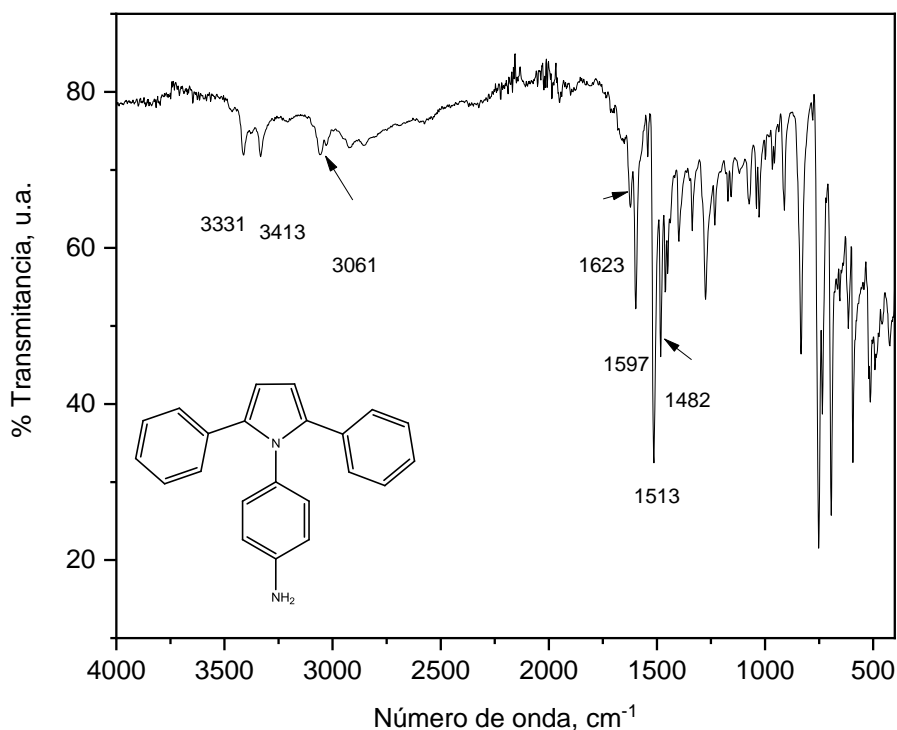


Figura 13. Espectro de FT-IR para el compuesto **V**.

En el espectro de ^1H -RMN (ver Figura 14) se observan las señales correspondientes a los protones del anillo de pirrol en 6.42 ppm y los protones de la amina cuyo desplazamiento se observa en 4.22 ppm. De acuerdo con la simetría de la molécula, la señal en $\delta=6.42$ ppm integra para dos protones (H-1), los dobletes ubicados en $\delta= 6.74$ y 6.78 ppm integran para dos átomos de hidrógeno (H-4), un multiplete centrado en $\delta=7.16$ ppm integra para 10 protones (H-2, H-3 y H-5) y también se puede observar un doblete en $\delta= 5.58$ y 6.60 ppm que integra para dos protones (H-6). Por otro lado, en el espectro de ^{13}C -RMN (ver Figura 15) se observan las señales del pirrol en 110.13 ppm (C-1) y en 136.11 ppm (C-10) correspondientes al carbono más cercano al grupo amino. Además, también se pueden apreciar las señales de los átomos de carbono aromáticos con desplazamientos químicos de 128.7 ppm (C-2), 130.28 ppm (C-3), 128.50 ppm (C-4), 128.60 ppm (C-5 y C-6), 133.40 ppm (C-7), 127.31 ppm (C-8) y 126.71 ppm (C-9).

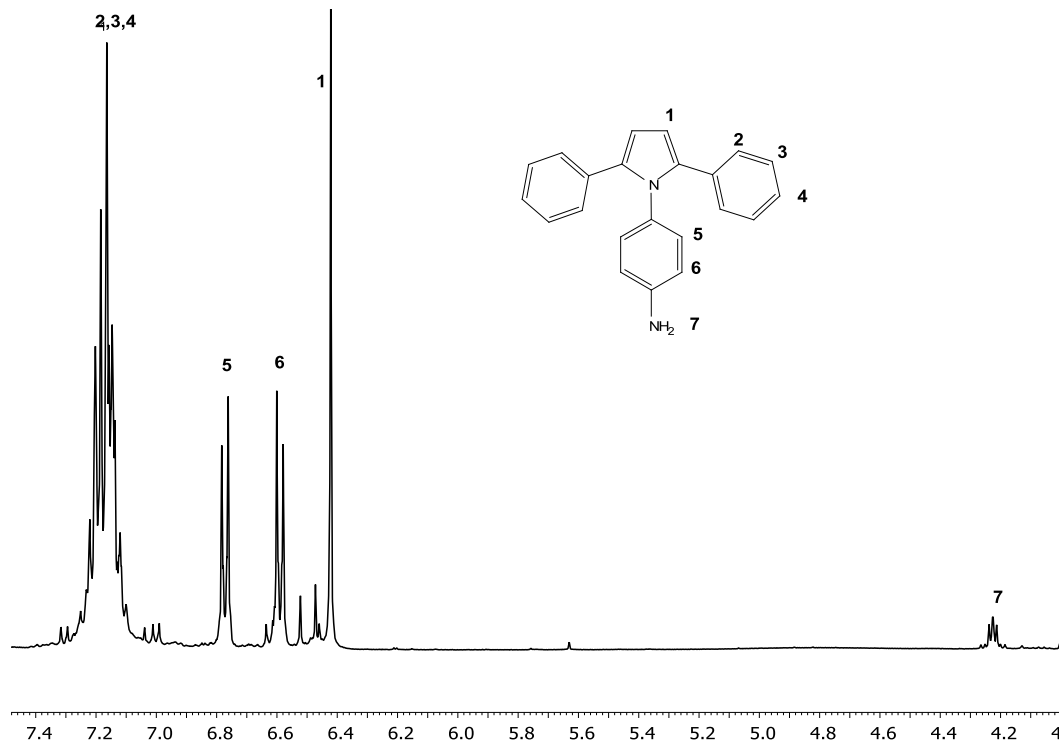


Figura 14. Espectro de $^1\text{H-RMN}$ para el compuesto **V** en acetona- d_6 .

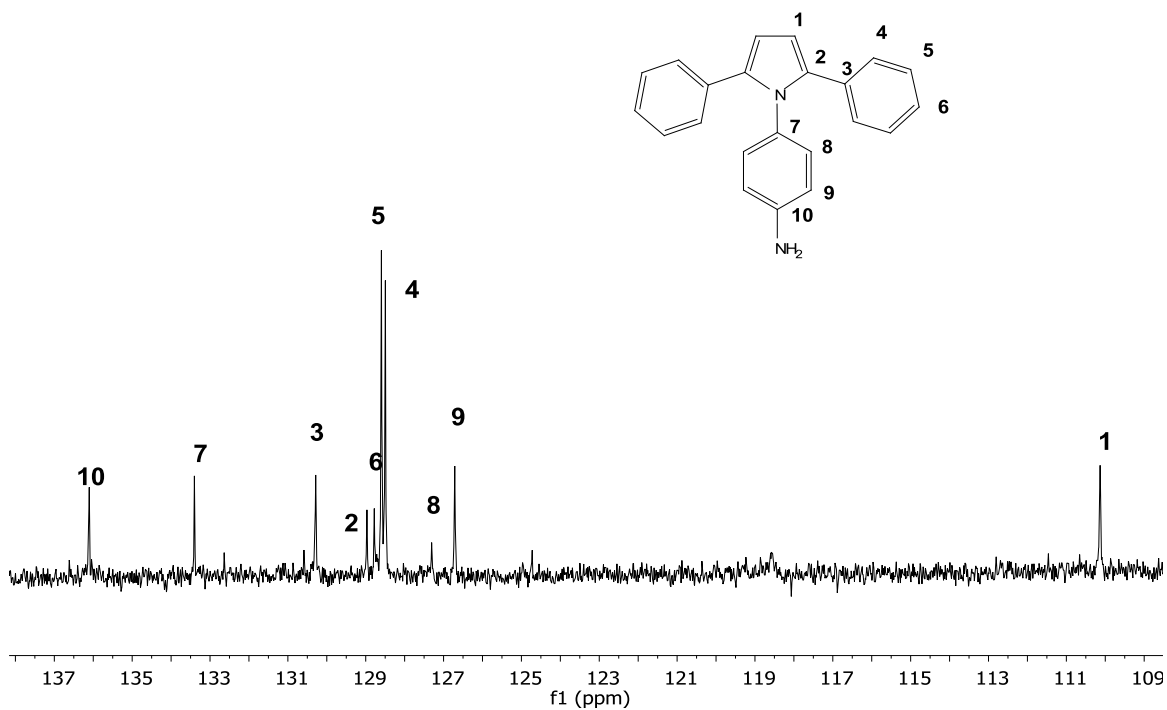


Figura 15. Espectro de $^{13}\text{C-RMN}$ del compuesto **V** en DMSO-d_6 .

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

Los compuestos conocidos como organo-fulerenos comprenden una clasificación poco usual de sustancias debido a que las reacciones directas entre el fullereno y los compuestos orgánicos no son comunes [128]. Existen varios métodos que pueden usarse para sintetizar los llamados organo-fulerenos en los que se rompe un doble enlace en la superficie del fullereno para producir la sustitución de un grupo funcional y un átomo de hidrógeno. Entre éstos, es importante mencionar aquellos compuestos en los que la sustitución hace posible que un anillo aromático tome un sustituyente en un extremo de un doble enlace y un átomo de hidrógeno en el otro causando una sustitución electrofílica aromática [129,130]. Para la síntesis de este compuesto (VI), fue utilizada la reacción de sales de diazonio.

Para efectuar la adaptación de este procedimiento de síntesis, se realizaron diferentes pruebas para determinar las condiciones de reacción adecuadas para la obtención del compuesto derivado de fullereno. Se realizaron pruebas con dos parámetros: tiempo de reacción y dos ácidos diferentes. Todos los experimentos fueron monitoreados utilizando técnicas como cromatografía en capa fina y espectroscopia de IR.

Para el caso de análisis del tiempo de reacción, se observó que a tiempos cortos de $t < 10$ días la aparición de un compuesto intermediario caracterizado por una banda ubicada en 2300 cm^{-1} , cuya intensidad, después de 10 días, disminuyó hasta desaparecer en un tiempo de 15 días por lo que se estableció como periodo óptimo de la reacción.

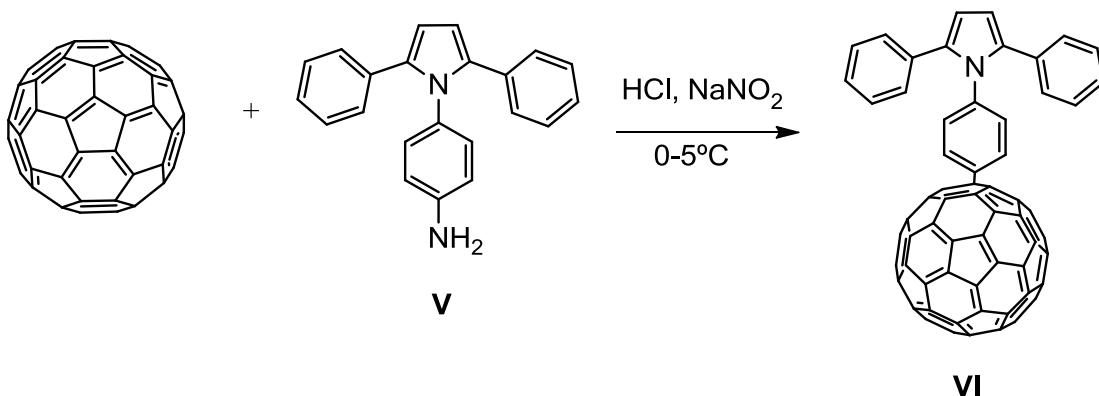
El siguiente parámetro que evaluar fue el tipo de ácido. Para ello se realizaron experimentos utilizando dos ácidos diferentes: ácido clorhídrico y ácido acético. Éstos fueron seleccionados, debido a su eficacia al momento de realizar la reacción con sales de diazonio y que han sido reportados en la literatura [131,132]. Los resultados de los experimentos indican que el ácido clorhídrico

exhibe un mayor rendimiento de la reacción en comparación con el ácido acético, además los resultados observados en cromatografía de capa fina y en espectroscopia de IR muestran que la formación del compuesto es mayormente favorecida por este ácido. Para el caso del ácido acético, la intensidad de la banda del compuesto intermediario observado en IR es alta. En la Tabla 1 se muestran los rendimientos de reacción obtenidos para los ácidos utilizados.

Tabla 1. Rendimientos de reacción obtenidos a partir de diferentes ácidos para las reacciones de sales de diazonio.

Ácido	% Rendimiento
HCl (ácido clorhídrico)	57.89
CH ₃ COOH (ácido acético)	23.59

Finalmente, al establecer el tiempo de reacción óptimo y el ácido adecuado fue posible realizar la síntesis del compuesto VI por el método de sales de diazonio, utilizando HCl como medio ácido para la generación de ácido nitroso y posterior generación del ion diazonio a una temperatura de 0-5 °C para garantizar la estabilidad de la reacción, la cual es mucho más estable cuando se utilizan aminas aromáticas en comparación con las alifáticas [132]. Una vez terminada la adición del fulereno y el NaNO₂ en la mezcla de reacción, se dejó en agitación constante durante 15 días a temperatura ambiente. La reacción tuvo un rendimiento del 57.89% obteniéndose un polvo color café oscuro (ver Esquema 18).



Esquema 18. Síntesis de 1-(p-fulereno-fenil)-2,5-difenilpirrol a partir de una reacción de sales de diazonio.

En el espectro de FT-IR, la formación de este compuesto es confirmada por la desaparición de las bandas del grupo amino localizadas en 3413 y 3331 cm^{-1} correspondientes a las vibraciones del enlace N-H de aminas primarias (Figura 16 a); se observa la banda en 3056 cm^{-1} característica del enlace C-H del pirrol y las bandas en 1427 , 1180 , 574 y 524 cm^{-1} atribuidas a los modos de vibración del enlace C-C de la molécula de fullereno (Figura 16 b) [133,134].

Debido a la baja solubilidad del compuesto se realizó un estudio de RMN en sólido usando la técnica de CP-MAS (ver Figura 17). A diferencia de los espectros que se registran para moléculas en solución, donde la movilidad de los átomos y moléculas se encuentra muy restringida, los espectros que se obtienen muestran señales anchas que son el resultado de la suma de las señales procedentes de todas las posibles orientaciones de espines. Las principales interacciones responsables del ensanchamiento de las señales son la anisotropía del desplazamiento químico, los acoplamientos dipolares (homo y heteronucleares) y el acoplamiento cuadrupolar.

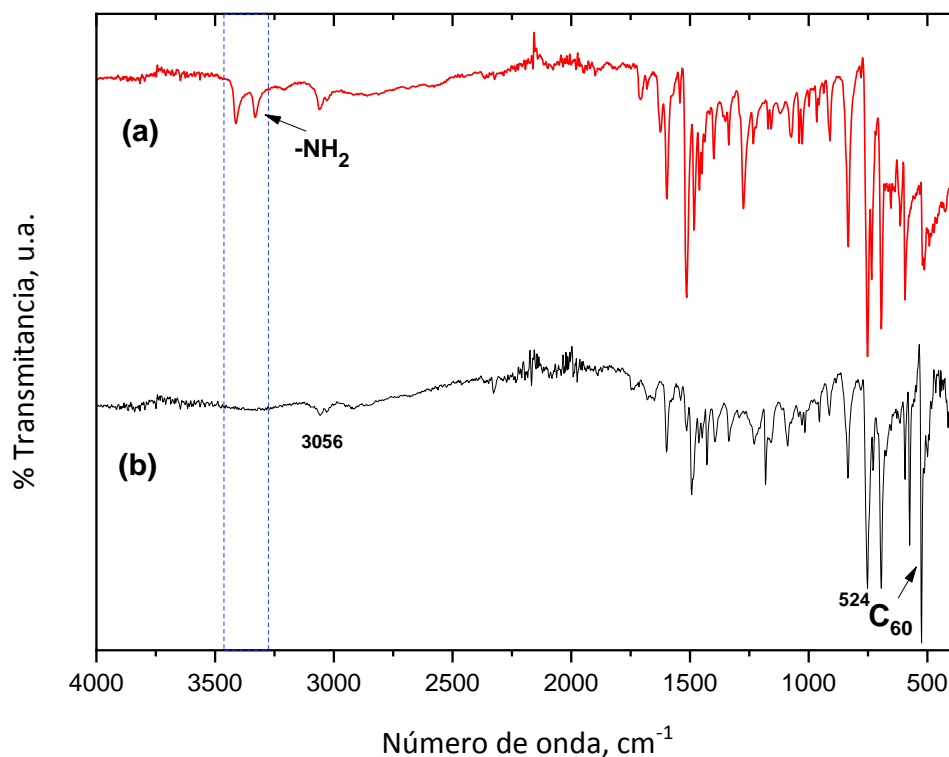


Figura 16. Comparación entre los espectros de FT-IR de los compuestos: (a) 1-(p-amino-fenil)-2,5-difenilpirrol y (b) 1-(p-fulfereno-fenil)-2,5-difenilpirrol.

Se han desarrollado técnicas que permitan obtener espectros de alta resolución conservando en lo posible la información que aportan estas interacciones: giro con ángulo mágico (MAS, Magic Angle Spinning), polarización cruzada (CP, Cross Polarization) o secuencias multipulso específicas para sólidos (CRAMPS, Combined Rotation and Multiple Pulse Spectroscopy) [135].

En el espectro de ^{13}C -RMN (Figura 17) se observa la aparición de la señal en $\delta = 110.07$ ppm que corresponde al carbono característico del anillo de pirrol. Por otro lado, se observan las señales de la molécula de C_{60} entre 135.53 y 148.07 ppm que pertenecen a los carbonos con hibridación sp^2 y la señal que emerge en 78.47 ppm que caracterizan a los carbonos con hibridación sp^3 [136,137].

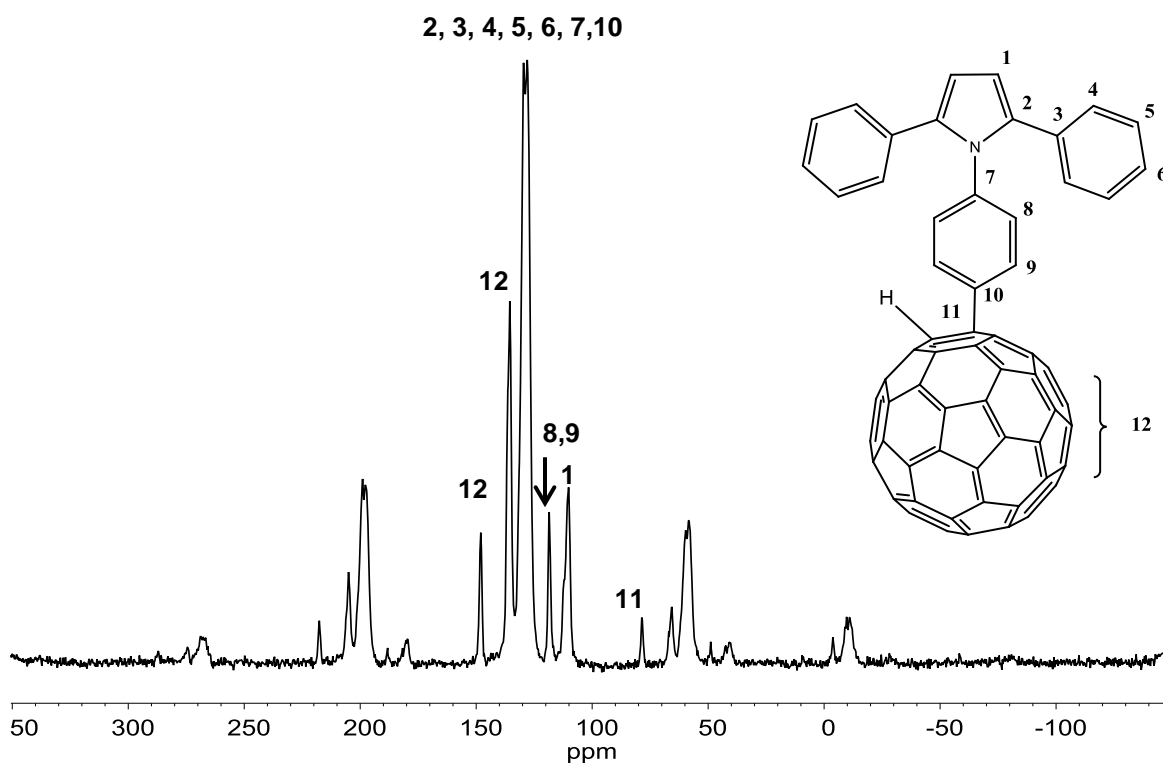


Figura 17. Espectro de ^{13}C -RMN en sólido del compuesto **VI**, utilizando la técnica de CP-MAS.

Para elegir la técnica de depósito del compuesto VI y formar una película delgada fue necesario realizar pruebas de solubilidad y análisis térmicos en TGA y DSC para determinar el punto de fusión del compuesto y observar su degradación y pérdida de masa con respecto a la temperatura, además de los anteriores análisis mostrados en las secciones previas. Esto con la finalidad de obtener una película uniforme en la que se pudieran realizar las mediciones necesarias para observar su comportamiento eléctrico y electrónico.

En la Tabla 2 se muestra la solubilidad del compuesto derivado de fullereno en donde se observa la baja compatibilidad con una gran cantidad de disolventes principalmente de origen polar debido a su estructura en parte aromática y a la

presencia del fulereno. Se puede ver que el compuesto VI es soluble en 1,2-diclorobenceno y en tolueno, dos disolventes orgánicos.

Tabla 2. Determinación de la solubilidad para el compuesto **VI** en polvo.

Disolventes	Insoluble	Soluble
Acetona	x	
Cloroformo	x	
Etanol	x	
DMF	x	
DMSO	x	
Hexano	x	
Agua	x	
1,2-Diclorobenceno		x
Tolueno		x

Posteriormente se determinó el punto de fusión del compuesto VI por DSC, obteniendo un valor de 205.35 °C, lo cual permitió que la muestra fuera un buen candidato para utilizar la técnica de depósito por evaporación a bajas presiones, sin afectar la estructura del compuesto una vez depositado sobre el sustrato.

3.3.1 Películas delgadas: estructura y morfología

Para estudiar las posibles aplicaciones en optoelectrónica de este material, se prepararon películas delgadas con el compuesto de fulereno (VI) utilizando la

técnica de sublimación a baja presión. El uso de esta técnica de depósito de películas delgadas sobre diferentes sustratos para este material orgánico, ofrece una alta calidad y uniformidad en las películas (ver Figura 18), en comparación con otras técnicas, tales como spin-coating. Otro aspecto importante que considerar, si se espera que este material pueda usarse en dispositivos optoelectrónicos, es su estabilidad térmica durante la evaporación a bajas presiones. El estudio de FT-IR, tanto de los polvos en pastillas de KBr como de las películas depositadas sobre sustratos de silicio monocristalino, se realizaron para verificar la presencia de los principales grupos funcionales del compuesto una vez sometido a altas temperaturas. Los resultados muestran la presencia de la banda característica del enlace $\nu(\text{C-H})$ del anillo de pirrol y las características del fullereno (3055 cm^{-1} y $1428, 1182, 575$ y 525 cm^{-1} , respectivamente) lo que comprueba que el compuesto no se degradó durante el proceso de deposición de la película delgada.

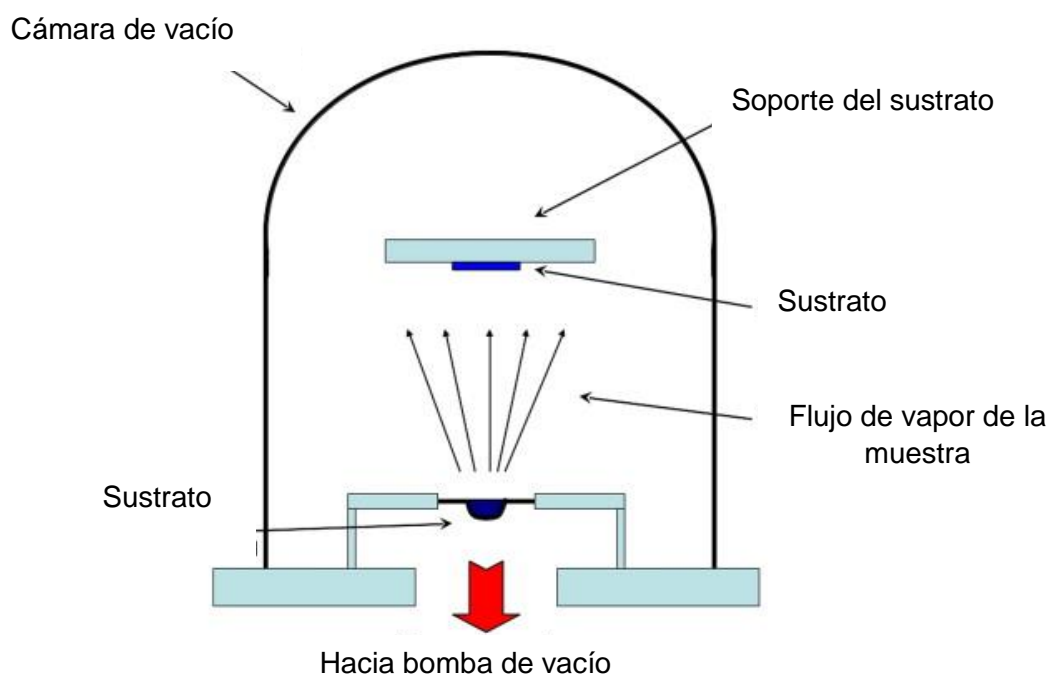


Figura 18. Representación esquemática de la técnica de evaporación a baja presión.

Otra característica importante de las películas delgadas usadas para aplicaciones en optoelectrónica es su estructura cristalina debido a que al existir un mayor grado de cristalinidad en ella favorecerá el transporte de las cargas eléctricas y para el caso de los semiconductores orgánicos, las transiciones directas de los electrones entre los orbitales HOMO-LUMO. En la Figura 19 se muestra el difractograma de la película del compuesto VI depositada sobre el sustrato de silicio monocristalino. Se puede observar que la película presenta picos de difracción bien definidos indicando que es policristalina lo que puede asociarse a que existan transiciones electrónicas directas. Las señales observadas en el patrón de difracción corresponden a la fase cúbica centrada en las caras características del C_{60} . La serie de picos observados en $2\theta = 10.76^\circ$, 17.742° , 20.815° , 28.168° , 30.956° y 32.994° corresponden a los planos de reflexión en las direcciones (111), (220), (311), (331), (422) y (511) respectivamente [138,139].

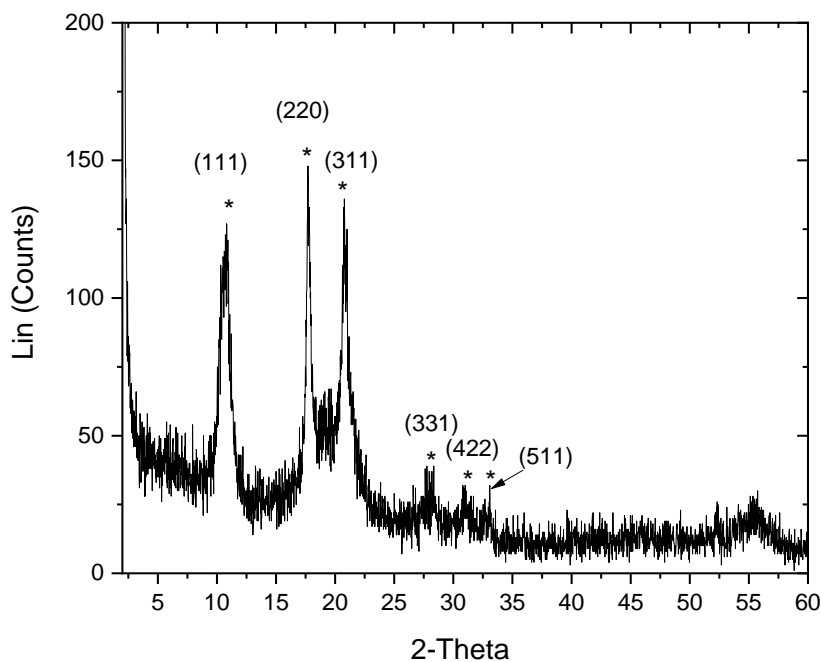


Figura 19. Difractograma de la película depositada sobre Silicio monocristalino del compuesto **VI**.

El estudio de la morfología y la uniformidad de las películas de este compuesto juegan un papel importante debido a que se relaciona directamente con sus propiedades eléctricas produciendo una mayor eficiencia en el transporte de las cargas al incrementar su uniformidad. En la Figura 20 se muestran las micrografías tomadas en SEM de la película depositada sobre obleas de silicio a diferentes ampliaciones: 5000x, 10000x, 25000x y 50000x.

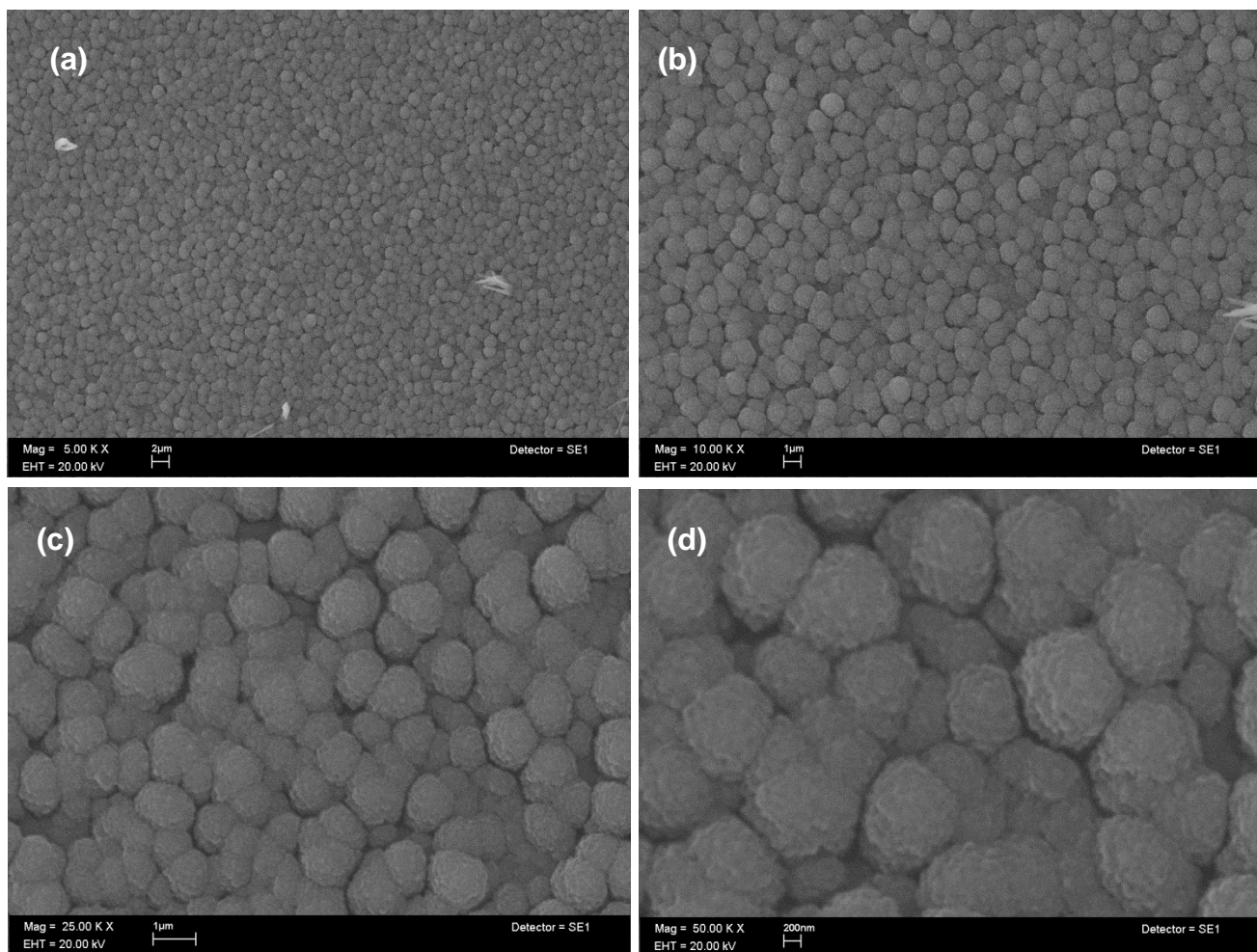


Figura 20. Micrografías realizadas en Microscopía Electrónica de Barrido de las películas depositadas del compuesto **VI** a diferentes ampliaciones: (a) 5000x (b) 10000x, (c) 25000x y (d) 50000x.

Como se puede observar en la Figura 20 a y 20 b, la superficie de la película es uniforme y tiene una distribución homogénea sobre la base. No se observan agujeros ni aglomeraciones de partículas. A mayor amplificación (25000x, Figura 20 c) se muestra que la superficie de la película se encuentra granulada y con pequeñas cavidades entre los gránulos. Una amplificación de 50000x (Figura 20 d) muestra que los gránulos formados en la película presentan también una textura rugosa. Este tipo de morfología podríamos atribuirlo al proceso de crecimiento de la película el cual se lleva a cabo a muy altas temperaturas al realizar el depósito y una vez terminado la película es sometida a un proceso de enfriamiento gradual lo cual pudo haber favorecido la formación de los gránulos en toda la superficie. Estos atributos aunados a las características de cristalinidad de la película sugieren que sus propiedades eléctricas pueden ser fuertemente favorecidas.

Posteriormente se realizaron estudios de transmitancia $T(\lambda)$ en un intervalo de longitud de onda de 200 a 1000 nm para la película depositada sobre el sustrato de vidrio. El gráfico correspondiente a esta medición se muestra en la Figura 21. Realizando un análisis en la región ubicada a longitudes de onda menores a 500 nm, la película presenta transparencia. A valores de longitud de onda mayores a 500 nm, la película presenta transmisión. También se puede observar que la película muestra un incremento en la transmitancia entre 500 y 700 nm. En 700 nm esta propiedad comienza a oscilar entre un 70 y 83 %. También fue posible observar la aparición de dos picos de absorbancia en 864 y 960 nm los cuales tienen un corrimiento hacia el infrarrojo, los cuales se han observado como dos señales características presentes en derivados de fullereno reportados anteriormente en la literatura [140]. Esta última característica indica que la funcionalización de la molécula de pirrol di-sustituido con el fullereno se llevó a cabo de forma satisfactoria.

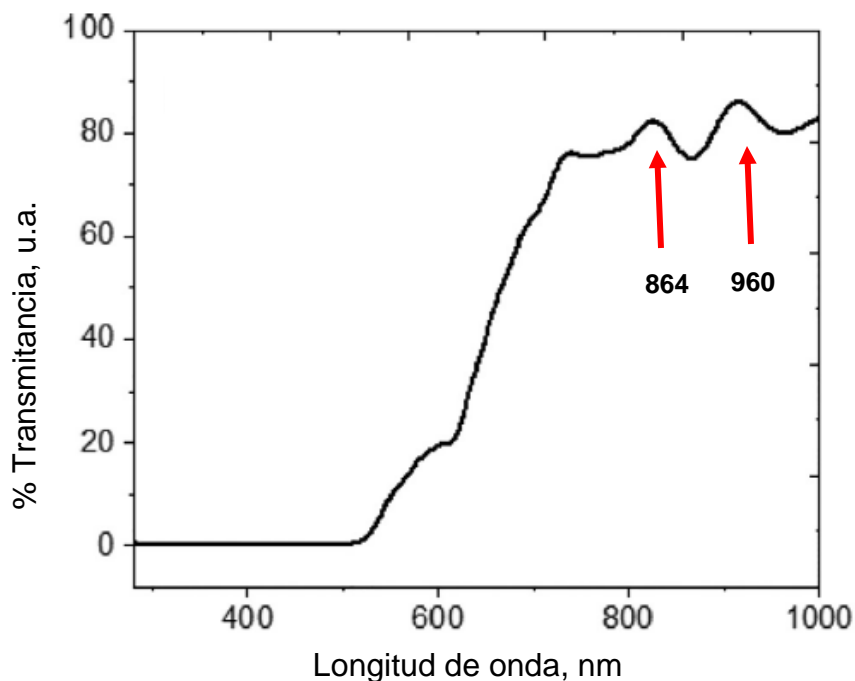


Figura 21. Espectro de transmisión óptica $T(\lambda)$ para la película delgada del compuesto **VI**.

3.3.2 Determinación del espesor de la película

La perfilometría es una técnica relativamente sencilla, sensible y de alta precisión para determinar el espesor de una película delgada. Un perfilómetro mide con exactitud las características verticales (grosor) de películas delgadas depositadas sobre una amplia variedad de sustratos. Para medir el espesor solo se requiere de una pequeña área de sustrato sin depósito que permita observar el escalón que corresponde al paso del sustrato a la película. Se determinó el valor del espesor de la película del compuesto VI a partir de una serie de mediciones obteniendo un valor promedio de $1.227 \mu\text{m}$ el cual fue utilizado para determinar el valor de *band gap* para esta película.

3.3.3 *Band gap* óptico

Las transiciones electrónicas son importantes en el comportamiento de los semiconductores ya que uno de los parámetros que proporcionan información útil para cuantificar las propiedades de los semiconductores orgánicos es la diferencia entre la energía de los orbitales HOMO y LUMO, conocido también como HOMO-LUMO gap. El valor de este gap puede obtenerse asumiendo la aproximación de que las primeras transiciones electrónicas del estado fundamental al estado excitado generalmente corresponden a la promoción de un electrón del orbital HOMO al orbital LUMO del material que ha sido excitado [141].

Para realizar este cálculo de forma experimental, se recurre frecuentemente a la espectroscopia de absorción UV-vis, en donde el valor del gap para películas delgadas puede atribuirse a la transición de energía más baja que tiene lugar por la absorción de un fotón. Por otro lado, la caracterización del compuesto VI por DRX, es una herramienta útil para determinar el tipo de transiciones presentes en el material, el cual presentó cristalinidad en su estructura por lo que las transiciones electrónicas asociadas a él son de naturaleza directa. A partir de esta información se emplearon los métodos de Tauc y Cody para obtener el valor del *band gap* óptico y determinar la influencia del espesor en esta propiedad. Estas metodologías consisten en extrapolar la sección lineal de los gráficos $(\alpha h\nu)^2$ vs. $h\nu$ (Tauc) y $(\alpha/h\nu)^2$ vs. $h\nu$ (Cody), hasta llegar a la intersección con el eje $h\nu$ y el punto de intersección con la abscisa es lo que se considera el *band gap* de Tauc y de Cody, respectivamente.

En la Figura 22 y en la Figura 23 se observan los gráficos de Tauc y Cody para determinar el valor del *band gap* óptico de la película del compuesto VI, el cual es de 2.33 y 2.28 eV, respectivamente. Al obtener estos valores, se realizó una comparación con el obtenido a partir del método de Kubelka-Munk que fue aplicado para analizar el compuesto VI en polvo. Esta metodología está basada en mediciones de reflectancia difusa, lo que lo hace independiente del espesor. Se determinó el ancho de banda prohibida, construyendo un gráfico de forma similar al método de Tauc y Cody, con la diferencia de que el gráfico construido

representa a la función $(F(R_{\infty}) \cdot hv)^2$ vs. hv y de igual forma se realiza la extrapolación con el eje x para obtener el punto de intersección y con ello el valor del *band gap*. En la Figura 24 se muestra el gráfico obtenido por el método de Kubelka-Munk, en donde se pueden observar aparentemente dos tipos de transiciones: la primera transición en 1.75 eV corresponde al umbral de la absorción óptica mientras que la segunda transición en 1.86 eV es la correspondiente al valor del *band gap*. De los resultados anteriores, es evidente que la presencia del fullereno en el compuesto VI, además de mejorar su capacidad de transporte de carga, genera un material con un valor bajo de banda prohibida [142]. Por lo tanto, es apto para su uso como un componente en dispositivos optoelectrónicos. Aparentemente, los niveles de energía frontera del fullereno están alineados, de tal modo que se logra una transferencia de electrones eficiente cuando forma un par con compuestos con funciones donadoras de electrones (especialmente en polímeros) [143,144]. Así mismo el derivado de fullereno tiene bajas energías de reorganización tras la transferencia de electrones.

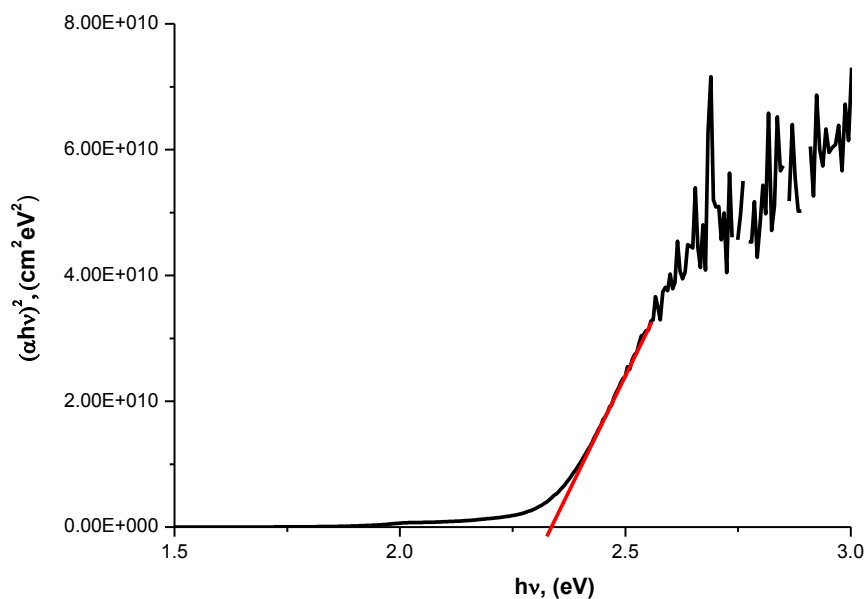


Figura 22. Energía de banda prohibida E_g , para el compuesto VI: gráfico de Tauc.

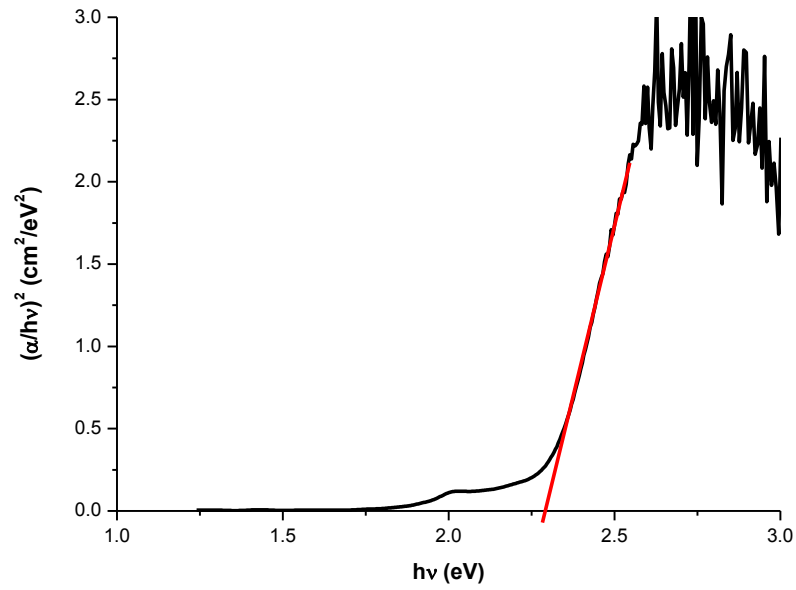


Figura 23. Energía de banda prohibida (E_g) para el compuesto **VI**: gráfico de Cody.

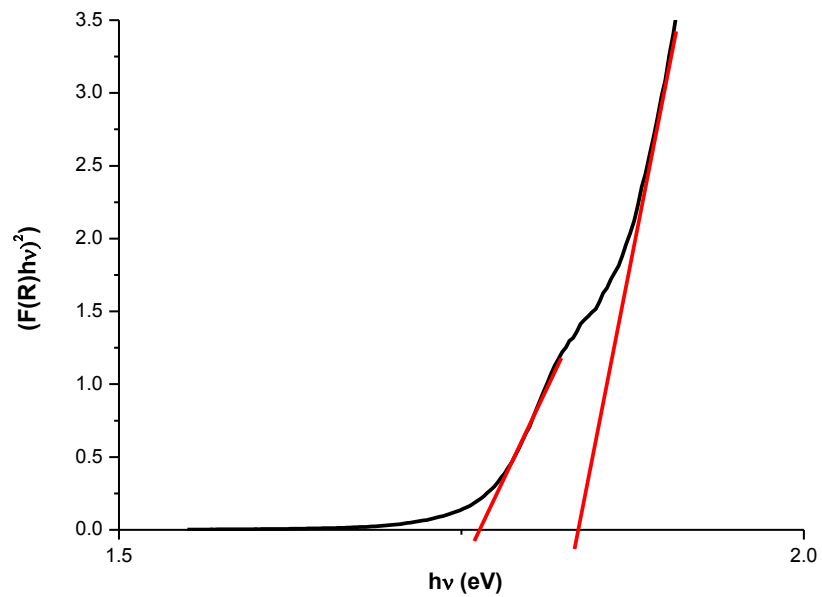


Figura 24. Energías de banda prohibida (E_g) para el compuesto **VI**: método de Kubelka-Munk.

Este derivado se puede utilizar en dispositivos fotovoltaicos en conjunto con polímeros semiconductores, debido a la absorción de la luz causada por su simetría reducida, lo que da como resultado las transiciones de menor energía del derivado de fullereno.

3.3.4 Cálculo teórico de la energía de los orbitales HOMO-LUMO

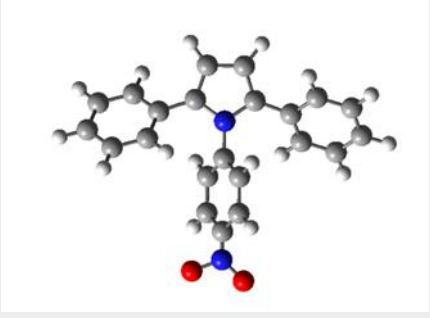
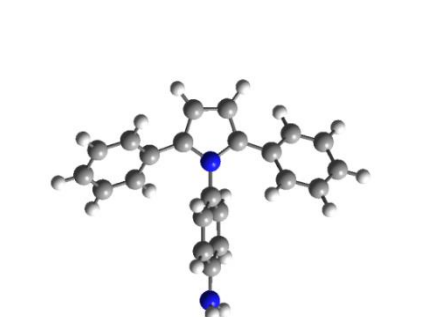
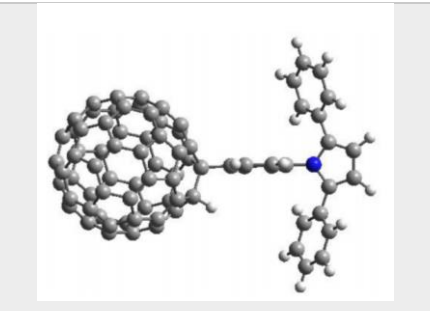
La aplicación de los materiales en dispositivos optoelectrónicos tiene como base el comportamiento de los electrones que se encuentran localizados en los niveles HOMO y LUMO y de la interacción entre éstos, por lo que, los compuestos con bajas diferencias energéticas entre los orbitales frontera, son los más adecuados de obtener ya que su habilidad para donar o aceptar electrones entre sus orbitales es mayormente favorecida y este es un proceso básico que rige a los dispositivos electrónicos. Es por ello que el cálculo teórico de la energía de los orbitales HOMO-LUMO para obtener los valores del *band gap* teórico de los materiales, especialmente para los semiconductores orgánicos, es indispensable para el diseño de nuevos materiales y la determinación de posibles aplicaciones.

Para determinar el valor de la energía de los orbitales HOMO y LUMO, se llevaron a cabo cálculos teóricos basados en optimizaciones de geometría en donde fue empleado el método DFT cuya principal ventaja consiste en que las ecuaciones utilizadas para esta metodología son mucho más simples de resolver y requiere un menor costo computacional comparado con otros métodos. También se empleó el funcional BPW91 y la función base 6-31G los cuales se ha demostrado que son adecuados para modelar particularmente moléculas orgánicas con una buena aproximación, reportando un error estándar del 10 % [145]. Los cálculos realizados para los compuestos tanto del derivado de fullereno como los compuestos previamente sintetizados (compuestos IV y V) se muestran en la Tabla 3.

Anteriormente en nuestro grupo de trabajo, se realizaron análisis sobre los efectos de introducir en la molécula de pirrol disustituido grupos atrectores de electrones

como el $-NO_2$. 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, evidenciando un comportamiento semiconductor con un valor de E_g de 2.884 eV [7]. Por otro lado, la presencia de un grupo amino $-NH_2$ en la estructura, incrementó considerablemente el valor de *band gap*, posiblemente por la naturaleza donadora de electrones de este grupo, la cual provoca un efecto neto de incrementar la densidad de carga en una molécula a través del átomo de carbono al que está unido.

Tabla 3. Valores de energía HOMO-LUMO y energía de banda prohibida de los compuestos IV, V y VI.

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

Para el caso del compuesto VI, en donde la molécula de pirrol fue funcionalizada con fullereno, se observó que el valor del *band gap* disminuye considerablemente, y que comparándolo con los valores obtenidos de forma experimental con los métodos de Tauc, Cody y Kubelka-Munk, existen diferencias significativas entre el resultado obtenido con el método de Kubelka-Munk y el teórico, 1.86 y 2.16 eV, respectivamente. Ahora bien, con respecto a los valores del *band gap* obtenidos por los métodos de Tauc y Cody comparados con el teórico, se puede decir que existe una buena correlación entre estos resultados con 2.33, 2.28 y 2.16 eV, respectivamente. En la Figura 25, se muestra la geometría optimizada del compuesto VI.

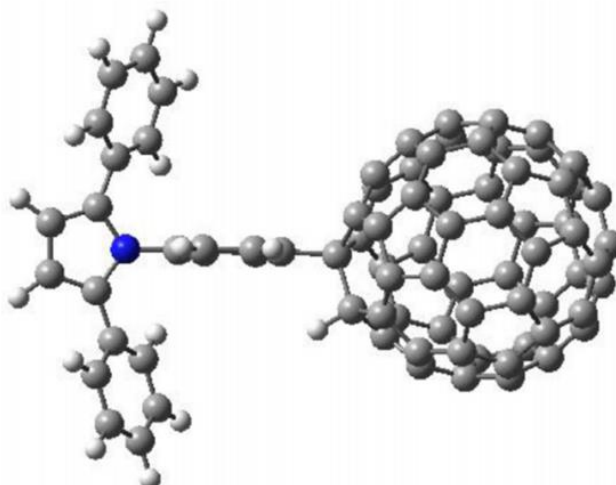


Figura 25. Geometría optimizada del compuesto derivado de fullereno.

3.3.5 Propiedades eléctricas de la película delgada

Para caracterizar las propiedades eléctricas de la película delgada, es necesario utilizar una de las técnicas de medición eléctrica más fundamentales las cuales ayudan a determinar características importantes como concentración de portadores, movilidad, conductividad, características de absorción, resistividad, tiempo de vida, entre otras. Por lo tanto, las mediciones se realizaron utilizando la

técnica de curvas corriente-voltaje (I-V) la cual provee información sobre la densidad de estados de un material. Para incrementar la precisión y reproducibilidad de esta medición, cuatro contactos son usados en una configuración lineal o en combinación con el método de Van der Pauw éstos se colocan en las esquinas del perímetro de un cuadrado dependiendo de la muestra [146].

Para el caso de la película delgada del compuesto VI, estas mediciones se realizaron sobre la película depositada en el sustrato de vidrio en donde se utilizaron ITO (óxido de estaño e indio) y pintura de plata como electrodos, colocando los cuatro contactos en configuración lineal, manteniendo las 4 puntas sobre la muestra a una presión constante (el sistema es retráctil al posicionarse sobre la muestra). Para ajustar las puntas y asegurar que éstas se coloquen sobre la muestra, se utiliza el tornillo de ajuste del eje “z” para bajar lentamente las puntas y se va posicionando hasta hacer contacto con los electrodos de pintura de plata sobre la muestra (ver Figura 26).

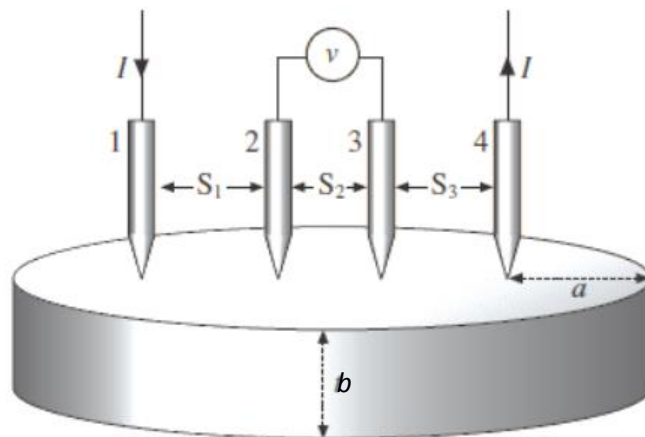


Figura 26. Configuración lineal del método de cuatro puntas, la muestra presenta un espesor (b), donde “ a ” es la distancia del borde de la muestra a las puntas. Las cuatro puntas son equidistantes [147].

Se realizaron varias mediciones para poder determinar el comportamiento del compuesto VI en película delgada las cuales consistieron en i) irradiar la película a diferentes longitudes de onda (desde el infrarrojo hasta el ultravioleta); ii) realizar las mediciones en oscuridad. En la Figura 27 se muestra el gráfico de corriente (I) en función del voltaje (V), en donde es importante resaltar que el efecto que la radiación electromagnética sobre la muestra es prácticamente nulo ya que el comportamiento de la curva es el mismo para cada longitud de onda irradiada sobre la muestra. Un comportamiento similar se puede observar en el gráfico de la Figura 28, en donde la medición se realizó irradiando luz normal y en oscuridad. En la Figura 29 se puede observar que la muestra presenta un comportamiento completamente simétrico, como resultado de la ambipolaridad del compuesto derivado de fullereno. Esto significa que no hay rectificación de la corriente por lo que cuando la polaridad del voltaje aplicado se invierte a través de los electrodos, las intensidades de la corriente tienen la misma magnitud. Por lo tanto, esto indica que existe una buena correlación entre la función trabajo de los electrodos ($\Phi_{ITO}=4.7$ eV; $\Phi_{Ag}=4.2$ eV) y los niveles energéticos del compuesto derivado de fullereno (HOMO=-5.45 eV y LUMO=-3.29 eV) los cuales participan en el transporte de carga.

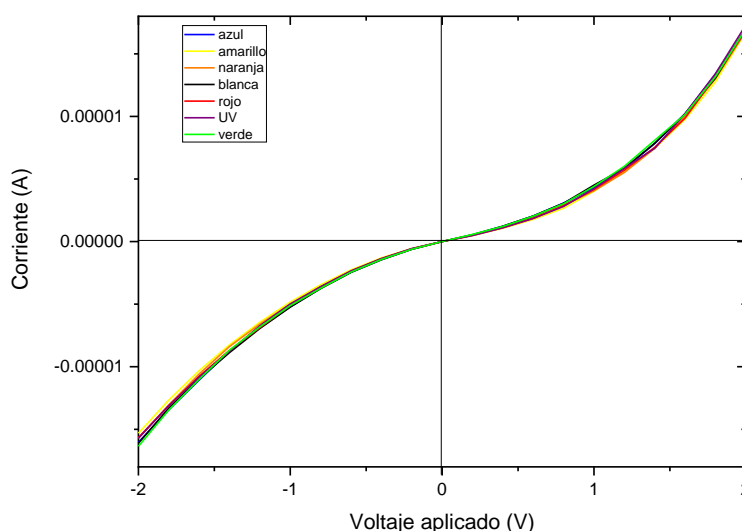


Figura 27. Curvas de corriente en función del voltaje aplicado (I-V) para la película delgada del compuesto VI a diferentes longitudes de onda.

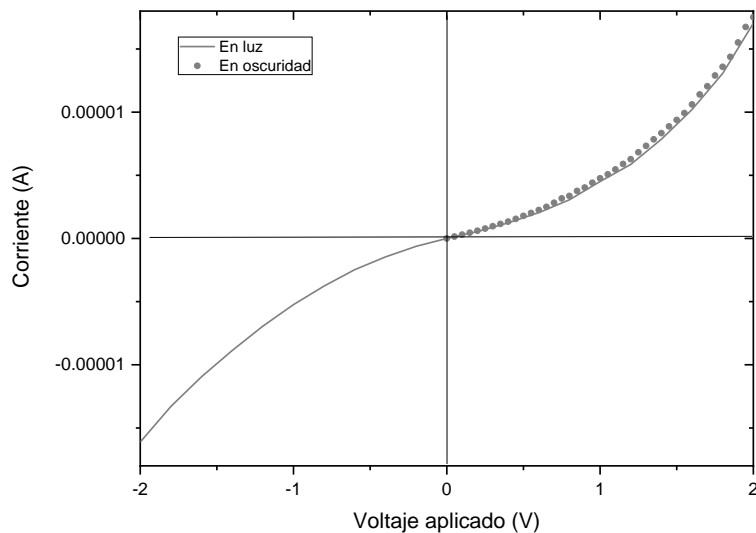


Figura 28. Curvas I-V de la película delgada del compuesto **VI** en luz y en oscuridad.

Las cargas eléctricas fluyen a lo largo de la película sin barreras entre las interfaces de la película delgada del electrodo. Este comportamiento óhmico y el valor de la energía de banda prohibida, indican el carácter semiconductor del compuesto **VI**, demostrando la posibilidad de utilizarlo en dispositivos optoelectrónicos; probablemente como una resistencia.

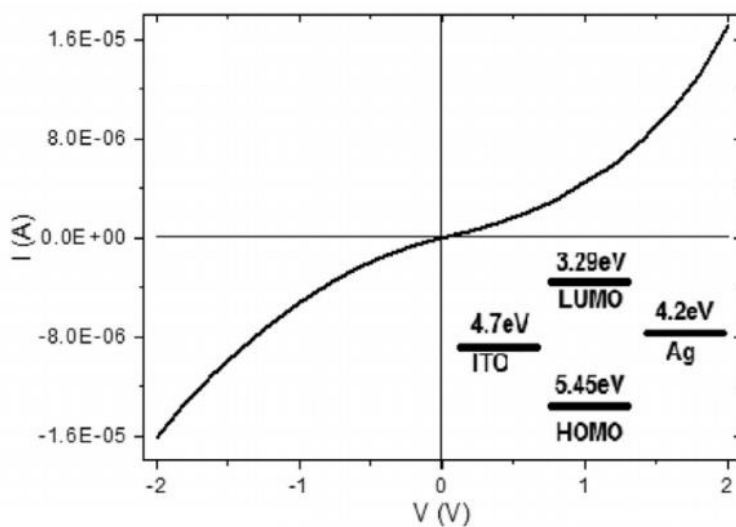


Figura 29. Gráfica I-V de la película del compuesto **VI**.

Conclusiones

- Se sintetizó exitosamente un nuevo compuesto semiconductor orgánico 1-(p-fulereno-fenil)-2,5-difenilpirrol a partir del compuesto 1-(p-amino-fenil)-2,5-difenilpirrol mediante la reacción de sales de diazonio. Para ello, se determinaron las condiciones de síntesis adecuadas basándose en el tiempo de reacción y el ácido utilizado. El compuesto obtenido de esta síntesis fue caracterizado por espectroscopia de FT-IR, RMN en sólido con la técnica de CP-MAS, Termogravimetría (TGA) y Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).
- Para la obtención del compuesto derivado de fullereno se preparó el precursor como el 1,4-difenil-1,3-butadieno a partir de un acoplamiento de tipo oxidativo para alquinos terminales (la reacción de Glaser-Hay).
- A partir del precursor 1,4-difenil-1,3-butadieno se obtuvo el 1-p-(nitro-fenil)-2,5-difenil pirrol por medio de la reacción de Reisch-Schulte.
- A partir de 1-p-(nitro-fenil)-2,5-difenil pirrol se obtuvo 1-p-(amino-fenil)-2,5-difenil pirrol por medio de una reacción de reducción de Béchamp.
- Los compuestos precursores obtenidos fueron caracterizados por espectroscopía de FT-IR, espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear de protón y carbono, además de análisis térmico como TGA y DSC.
- El compuesto derivado de fullereno obtenido de la síntesis en forma de polvos fue depositado como película delgada sobre diferentes sustratos (vidrio, silicio y PET) con la finalidad de determinar sus propiedades eléctricas y su posible aplicación como un dispositivo optoelectrónico. Las técnicas de caracterización realizadas sobre la película delgada fueron:

Difracción de rayos-X, UV-Vis, perfilometría y Microscopía electrónica de Barrido (SEM).

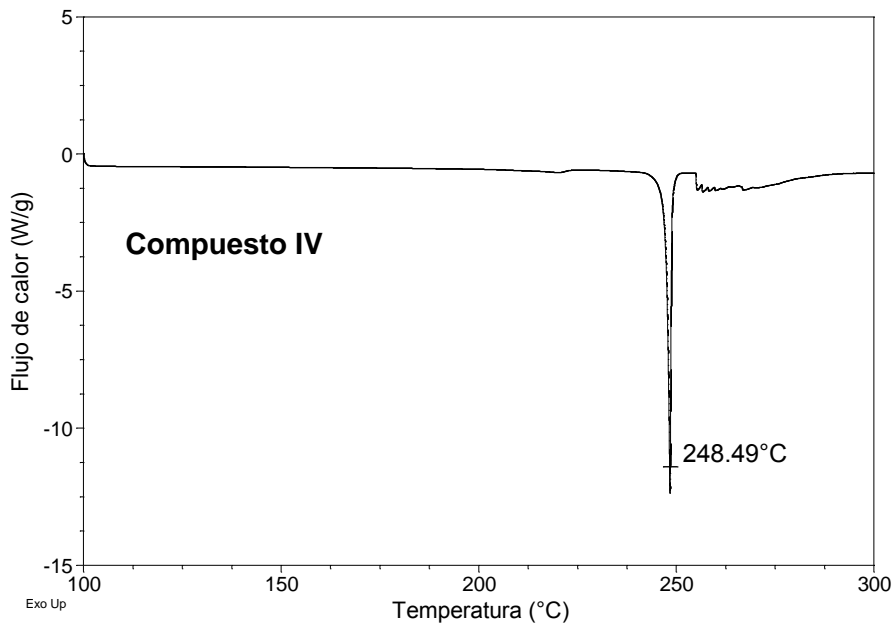
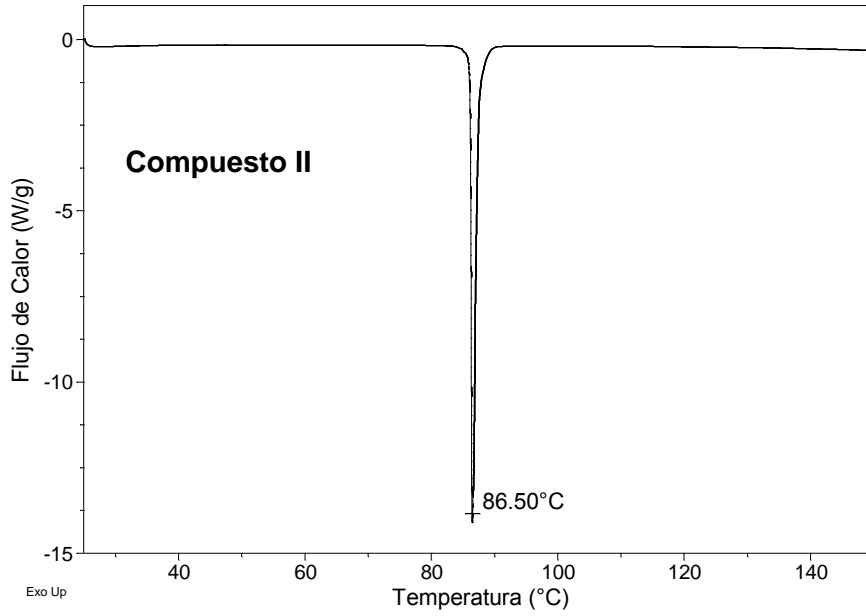
- Se realizaron optimizaciones de geometría para el compuesto derivado de fulereno con las que se determinó la energía de los orbitales HOMO y LUMO para obtener el valor de *band gap* teórico del compuesto, el cual fue de 2.16 eV.
- Se determinó el valor del *band gap* óptico para el compuesto derivado de fulereno a partir de los métodos de Kubelka-Munk, Tauc y Cody cuyos resultados fueron 1.86, 2.33 y 2.28 eV, respectivamente. Estos valores exhiben que el compuesto obtenido 1-(p-fulereno-fenil)-2,5-difenilpirrol tiene un comportamiento semiconductor.
- El compuesto derivado de fulereno posee el valor del *band gap* más bajo en comparación con los compuestos precursores obtenidos en etapas previas de síntesis, los cuales contienen grupos como -NO₂ y -NH₂ como sustituyentes en la estructura del pirrol. La funcionalización de la molécula de pirrol disustituida con fulereno permitió mejorar su capacidad de transporte de carga a través de ella.
- Finalmente, se realizó la caracterización de las propiedades eléctricas de la película del compuesto 1-(p-fulereno-fenil)-2,5-difenilpirrol. Según los resultados obtenidos del análisis de los gráficos I-V (intensidad de corriente vs. voltaje), este semiconductor presenta un comportamiento ambipolar, lo que significa que el compuesto puede ser empleado en un dispositivo optoelectrónico como una resistencia.

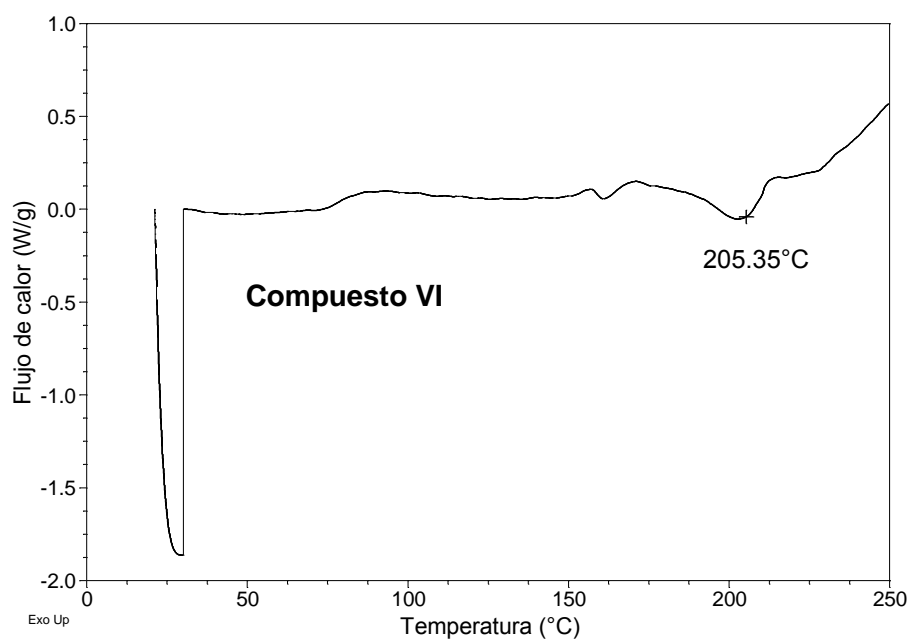
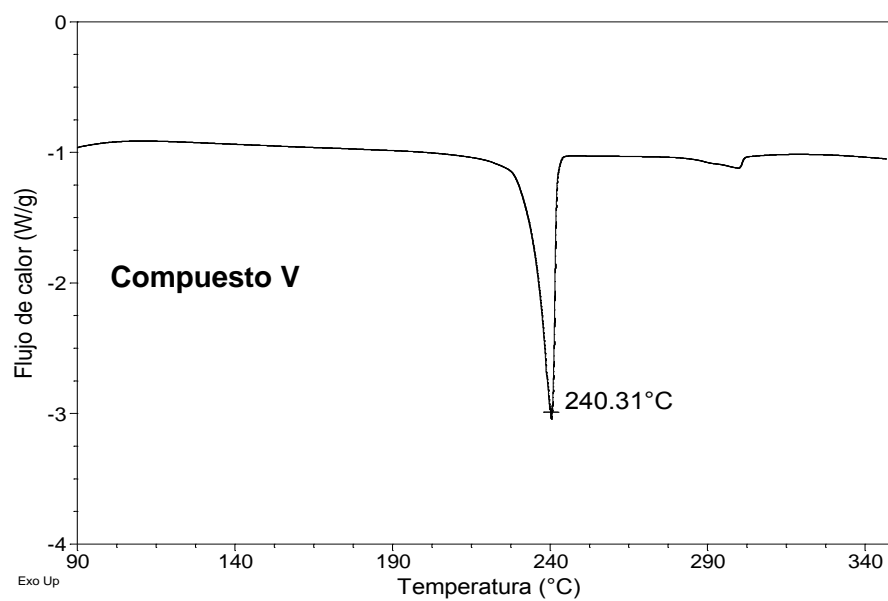
Perspectivas

- Continuar la síntesis de nuevos compuestos semiconductores orgánicos utilizando la reacción de sales de diazonio, funcionalizando a la molécula de pirrol disustituida con compuestos de hidrocarburos poliaromáticos como las ftalocianinas con centros metálicos e hidrocarburos aromáticos para mejorar sus propiedades como semiconductores.
- Realizar el estudio de las condiciones de síntesis para obtener estos nuevos compuestos a partir del método de sales de diazonio. Una vez sintetizados, realizar toda la caracterización tanto química como física.
- Elaborar películas delgadas de los materiales obtenidos a partir de los derivados de ftalocianinas e hidrocarburos poliaromáticos para realizar las mediciones de propiedades eléctricas como conductividad y su comportamiento en el gráfico I-V para definir su utilidad en dispositivos optoelectrónicos.
- Realizar pruebas para la construcción de la resistencia con el material sintetizado derivado de fullereno y probar su funcionamiento.

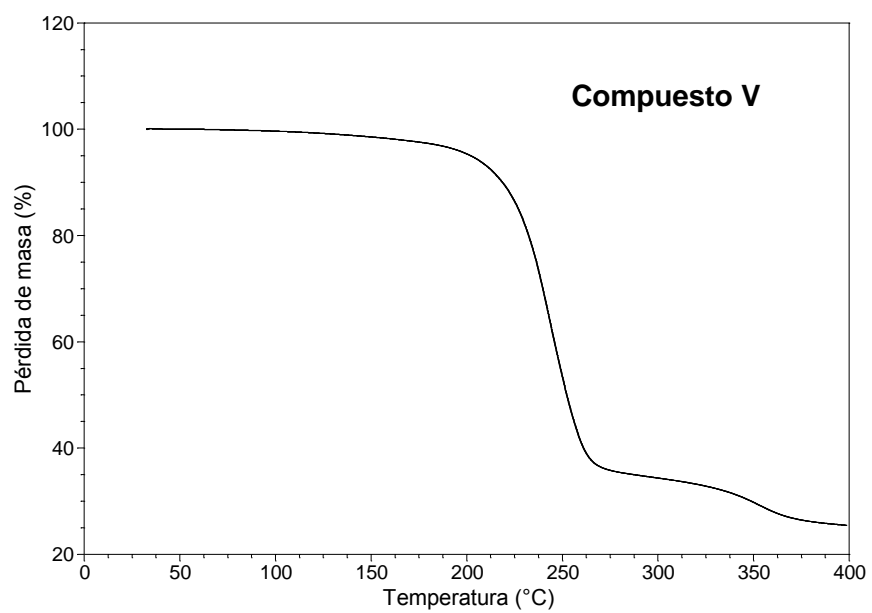
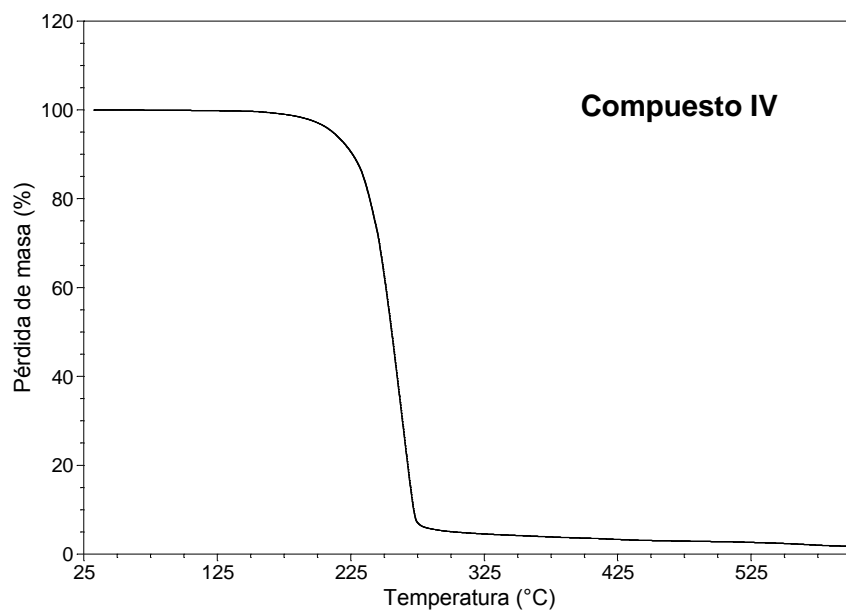
Anexos

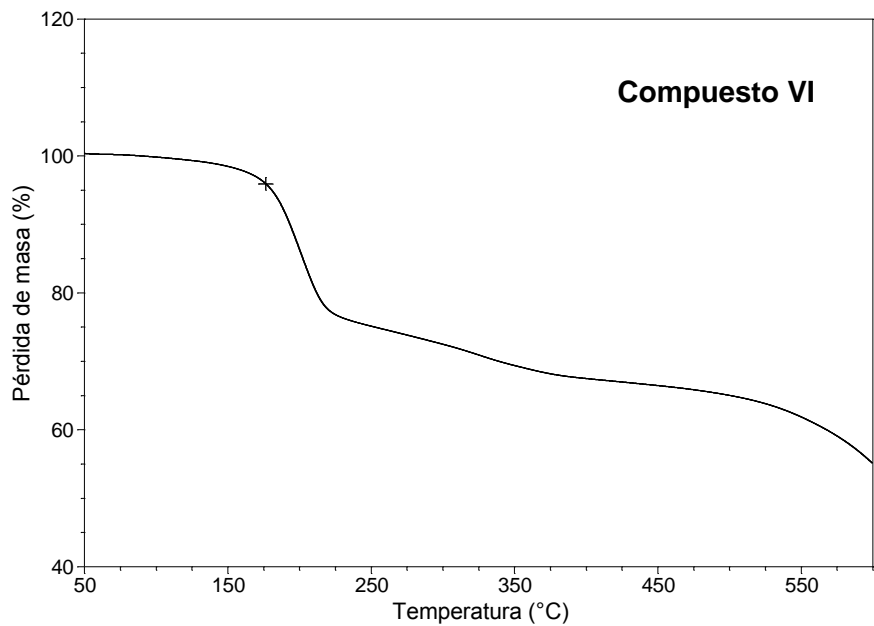
Termogramas de DSC



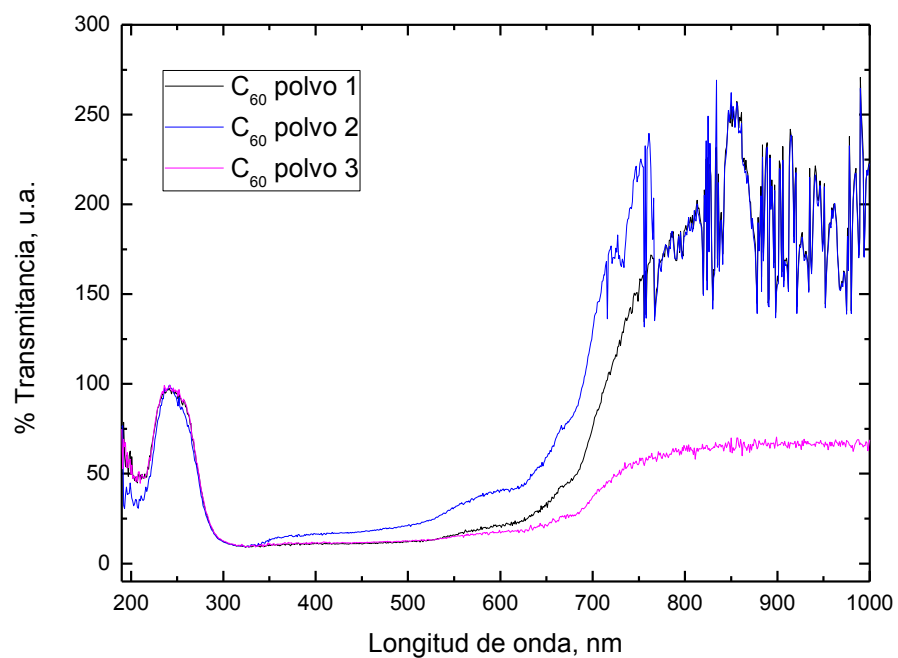


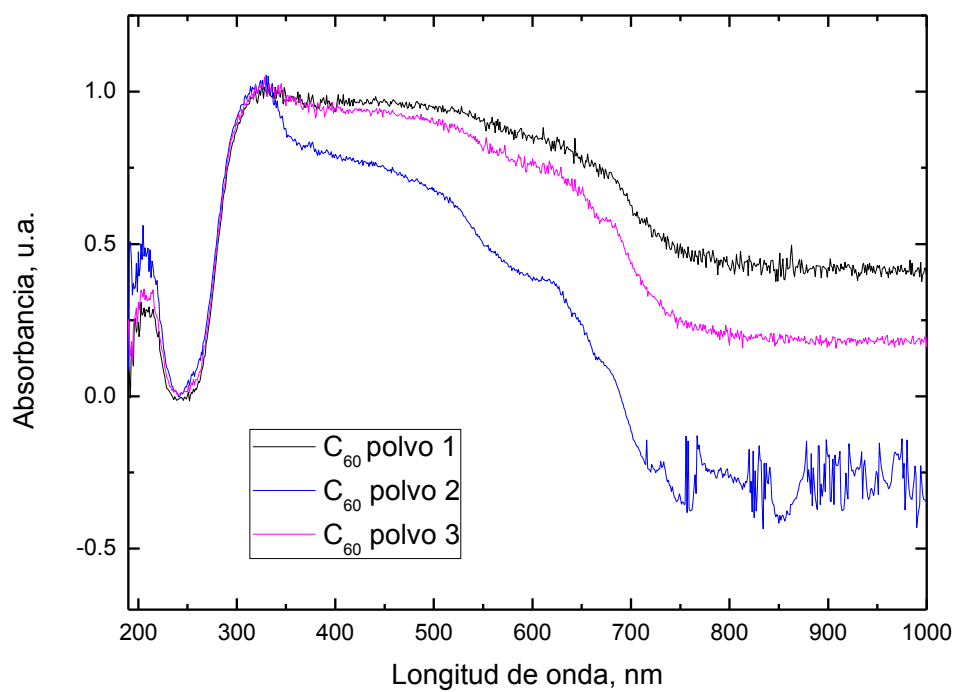
Termogramas de TGA



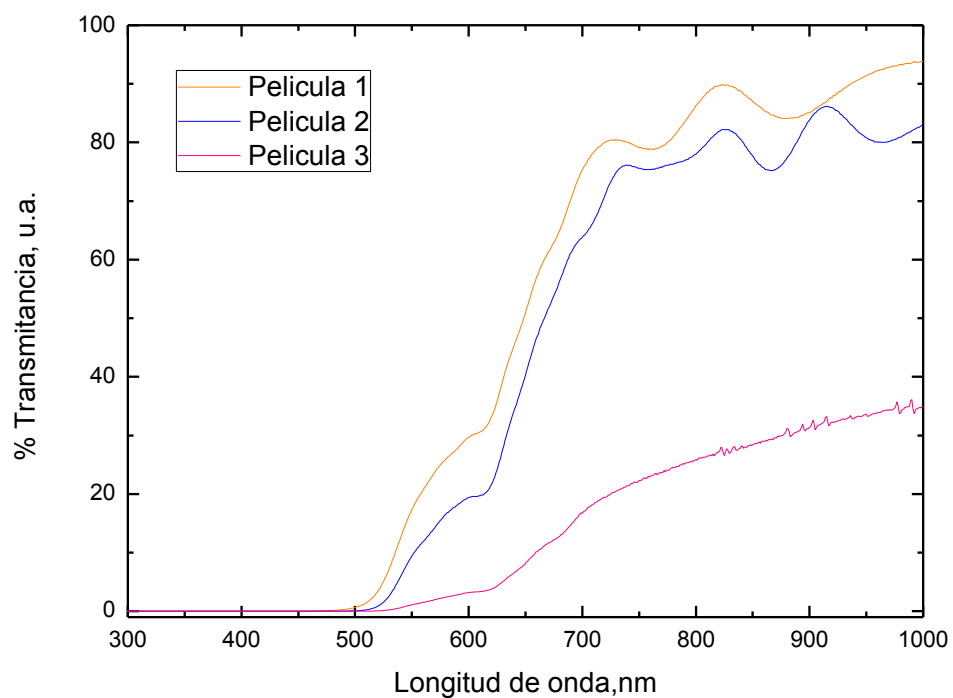


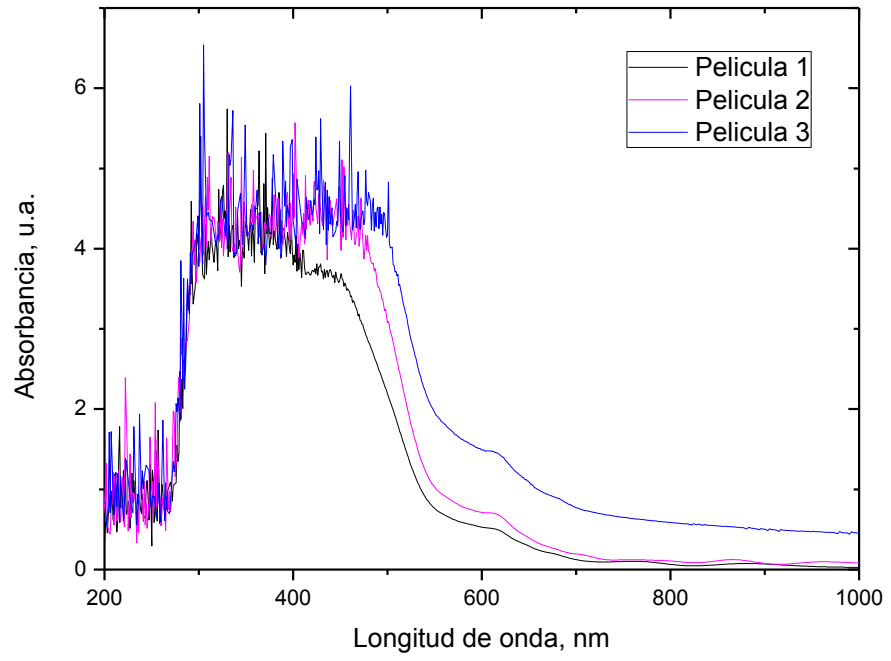
Gráficos de Transmitancia y Absorbancia (mediciones en polvo del compuesto VI)

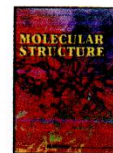




Gráficos de Transmitancia y Absorbancia (mediciones en película del compuesto VI







New 2, 5-aromatic disubstituted pyrroles, prepared using diazonium salts procedures



Giovanna Angélica Vázquez-Hernández^a, Roxana Delgado-Cruz^a,
María-Elena Sánchez-Vergara^b, Lioudmila Fomina^a, Virginia Gómez-Vidales^c, Beatriz de la Mora^d, Alonso Acosta^a, Citlalli Ríos^a, Roberto Salcedo^{a,*}

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

^bEngineering Department, Universidad Anáhuac México, Avenida Universidad Anáhuac 46, Col. Lomas Anáhuac, Huixquilucan, Estado de México, 52786, México

^cInstituto de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito Exterior s/n Circuito Exterior s/n, Ciudad Universitaria, Coyoacán Ciudad de México 04510, México

^dInstituto de Ciencias Aplicadas y Tecnología, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito Exterior s/n Circuito Exterior s/n, Ciudad Universitaria, Coyoacán Ciudad de México 04510, México

ARTICLE INFO

Article history:

Received 14 November 2020

Revised 20 January 2021

Accepted 9 February 2021

Available online 15 February 2021

Keywords:

Fullerene
Organic semiconductor
Ferrocene
Diazonium salts

ABSTRACT

In this work, we have prepared new derivatives of the 2, 5 -aromatic disubstituted pyrrole. Fullerene and ferrocene were used as substituent fragments. These compounds are chemically different, however all of them withdraw electronic charge from the aromatic ring in which they are supported; as a result all the derivatives exhibit semiconductor behaviour. We describe the preparation of these species, and also characterize all of the new compounds. DFT calculations were carried out in order to establish the source of electronic behaviour and to make comparisons between the experimental results. The Kubelka-Munk method indicates that the fullerene compound is a low band gap semiconductor, thus we used this material to prepare thin films. The films were characterized and their optoelectronic behaviour was evaluated.

© 2021 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Since the introduction of semiconductor substances as the main components of transistors in 1947 [1,2], a large variety of different substances with semiconductor behaviour have been studied from experimental and theoretical standpoints, in order to assess their propensity to work in transistors or similar devices. In 1950, Akamatu and Inokuchi made way for the introduction of organic semiconductor substances [3], by initiating a very interesting research project that had very fruitful results. Among these studies, research related to π -conjugated monomers and polymers stands out [4,5], which has provided fundamental materials for the design of devices, including photovoltaic cells [6], light emitting diodes [7,8] and transistors [9]. To date, polymer photovoltaic cells have undergone vast improvement, thanks to the photoconductivity in their polymers, furthering their future application in organic solar cells [10]. With reference to their chemical qualities, there

are four groups of photoconductive polymers [10,11]: (i) polymers with a saturated backbone, (ii) polymers with polynuclear aromatic moieties, (iii) polymers with a high degree of π -conjugation in the main chain and (iv) polymers with a σ -conjugated backbone [10,12].

Pyrrole is a heterocyclic compound with a high degree of π -conjugation in the main chain, which has manifested semiconductor behaviour [13] and been probed as a corner stone for the design of materials with interesting electronic properties [14]. In particular, 2, 5 -aromatic disubstituted derivatives of pyrrole [15,16] show electronic tuning behaviour, and it has been demonstrated that the introduction of different substituent groups on the aromatic, dramatically changes its behaviour from insulator to semiconductor, resulting in better semiconductor capacity when the functional groups participate in an electron release, consisting of $-\text{NO}_2$ [17,18]. Moreover, the diketopyrrolopyrrole (DPP) acceptor unit has recently emerged as a promising candidate for use in optoelectronic applications [10,19,20]. For example, the PDPP3T was designed with unsubstituted terthiophene units between each pair of DPP units, and has exhibited not only high charge carrier mobili-

* Corresponding author.

E-mail address: salcevitc@gmail.com (R. Salcedo).

ties of around $10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ for electrons and holes, but also extended optical absorption towards the infrared region, with a low band gap of 1.36 eV [10]. Most recently, furans have been incorporated into DPP acceptor units to produce a low-band gap of between 1.35 and 1.41 eV, in these conjugated polymers [10].

A diazonium salt is an ionic unstable organic species, which bears a triple-bonded di-nitrogen unit [21]. Above all, aryl diazonium salts constitute an important series of compounds that are commonly used in organic chemistry because the diazonium group activates nucleophilic aromatic substitutions and provides a routine way for introducing a wide range of compounds, as well as the fact it can be easily synthesised, manifests rapid electron-reduction and strong aryl-surface covalent bonding [22]. It can be prepared from aniline or an aromatic species bearing $-\text{NH}_2$ substituents, which can be obtained from the reduction of the corresponding nitroarene [23]. This type of chemistry has been successfully applied to various processes for the functionalization of materials, for example the modification of carbon surfaces via grafting of electrochemically reduced aryl diazonium salts [24,25], covalent functionalization of CNO's [26], SWCNT's [27], semiconductors, fullerene and metal-oxide nanoparticles [26–28]. Considering that the conductivity of pyrrole derivatives can be improved by the inclusion of new electron withdrawing groups into the N-substituted aromatic ring of the framework species, the diazonium salts method may offer an interesting alternative for the preparation of new substances. In this case, the introduction of organic and organometallic compounds such as ferrocene and fullerene to the pyrrole unit may generate an interesting group of semiconductor compounds, due to favourable physical, chemical and electronic properties. Ferrocene (Fc) is one of the most widely used organometallic molecules in functional materials for sensors [29], solar cells [30], magnets [31], and biological applications [32,33]. Chemically, Fc groups have unique redox characteristics and a pi-conjugated system, which potentially offer superb electron-transfer capacity. In another context, fullerene has attracted interest due to its highly symmetric structure, its ability to undergo multiple addition reactions and its exceptional electron accepting characteristics. With its strong electron accepting properties and remarkably low reorganization energy, C_{60} is one of the most popular chromophores to have been incorporated into multicomponent molecular architecture [34].

This work therefore aims to prepare new derivatives of 2,5-aromatic disubstituted pyrroles, functionalized with fullerene and ferrocene, by applying the diazonium salts procedure. Subsequently, we implemented chemical and structural characterization of these pyrrole derivatives. Finally, their optoelectronic nature was evaluated, applying a thin film analysis, in the case of the fullerene derivative. DFT calculations were undertaken, in order to establish the source of electronic behaviour and then compared with experimental results and in the case of ferrocene derivatives calculations of the same nature were carried out in order to compare the intrinsic electronic differences between both isomers.

2. Materials and methods

2.1. Synthesis of precursor compounds

Reagents and solvents employed in all syntheses were purchased from Sigma-Aldrich Chemistry. The preparation of these precursor compounds has been reported previously [15,18].

1, 4-diphenylbuta-1, 3-diyne (I). We added copper (I) chloride (0.9 g, 9.09 mmol) and N, N, N, N'-tetramethylethylenediamine (TMEDA), 0.3 mL (0.23 g, 1.99 mmol) to a solution of phenyl acetylene (4.65 g, 45.53 mmol) in isopropanol. The mixture was stirred continuously for 3 hours in an oxygen atmosphere. Acidified water was added to the resulting solution. The product was separated by

filtration, dried in a vacuum, and purified by recrystallization from hexane. Yield: 95%, white solid, m.p. 86.5°C.

IR (cm^{-1}): $\nu(\text{C-H})$: 3049, $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$: 2146, $\nu(\text{C}=\text{C})$: 1592, $\nu(\text{C-H})$: 1438 y 1484.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ (ppm) 7.71 (s, 2H), 7.53 (m, 3H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100MHz, CDCl_3): δ (ppm) 73.92, 81.55, 121.81, 128.43, 129.19, 132.49.

1- (p-nitro-phenyl) -2, 5-diphenylpyrrole (II). We added CuCl (I) (0.2g, 1.97mmol) and 4-nitroaniline 1.36 g (9.84 mmol) to a solution of 1, 4-diphenylbuta-1, 3-diyne (2g, 9.8mmol) in N, N-dimethylformamide (DMF) (15mL). The reaction mixture was then stirred constantly for 48 hours in a nitrogen atmosphere, at a temperature of 153°C. Subsequently, this product was washed several times in cold acetone, separated by filtration and dried in a vacuum. Yield: 50%, yellow solid, m.p. 253-255°C.

IR (cm^{-1}): $\nu(\text{C-H})$:3063, ($-\text{NO}_2$): 1521, 1496, (C-H): 1677, 1595, ($-\text{NO}_2$): 857.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ (ppm) 6.65 (s, 1H), 7.27 (m), 8.23 (s, 1H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ (ppm) 111.26, 132.52, 135.72, 128.26, 128.97, 129.31, 144.50, 126.95, 124.10 y 146.07.

Synthesis of 1- (p-amino-phenyl) -2, 5-diphenylpyrrole (III). 0.5 g (1.47 mmol) of 1- (p-nitro-phenyl) -2, 5-diphenylpyrrole in 75 mL of ethyl acetate was placed in a three-necked flask, and stirred constantly for 10 min at 60°C. Then we added 0.6 g (10.74 mmol) of metallic Fe and 5 mL of concentrated HCl. The mixture was stirred constantly for 3.5 h at reflux in a nitrogen atmosphere, at 75°C. When synthesis was complete, the reaction mixture was filtered in a vacuum and the extracted solid was washed several times with distilled water and the product dissolved in acetone. The product solution was concentrated in the rotavapor. Yield: 70%, caramel brown solid, m.p. 240.42°C.

IR (cm^{-1}): $\nu(\text{N-H})$:3413 y 3331, $\nu(\text{C-H})$: 3061, $\nu(\text{N-H})$: 1623 y 1597, $\nu(\text{-C-H})$: 1513 and 1482.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ (ppm) 6.42 (s, 1H), 6.74 (s, 1H), 7.16 (m, 3H), 5.58 and 6.60 (d, 1H), 4.22 (s, 1H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, $\text{C}_2\text{D}_6\text{OS}$): δ (ppm) 110.13, 128.7, 130.28, 128.50, 128.60, 128.78, 133.40, 127.31, 126.71, 136.11.

Synthesis of ferrocene derivatives (IV, V). 0.093 g (0.3 mmol) of 1- (p-amino-phenyl) -2, 5 - diphenylpyrrole was placed in a ball-flask (1) with 10 mL of concentrated H_2SO_4 , then stirred for 20 min in another ball flask, in which (2) 0.06 g (0.32 mmol) of ferrocene was placed in 10 mL of ether and stirred constantly for 10 min. A solution of 0.28 g of NaNO_2 (4 mmol) with 5 mL of H_2O was stirred continuously for 10 min. The solution in the ball flask (1) and the NaNO_2 solution were added dropwise to the ball flask (2). The reaction mixture was kept for 3 h, stirring continuously at room temperature. The mixture was then washed with distilled water. Subsequently, the reaction mixture was washed with chloroform and another solid and the solution was retrieved. The part dissolved in chloroform was transferred to the rotavapor, obtaining a dark brown compound IV, with a yield of 41.97%. Solid compound V was light brown in colour, with a yield of 23.67%.

IR of compound IV (cm^{-1}): $\nu(\text{C-H})$: 3050 y 2917, $\nu(\text{-C=C})$: 1677, $\nu(\text{Fe-Cp})$: 593, $\nu(\text{-C-H})$: 1596 and 1494.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ (ppm) 6.93 (s, 1H), 0.90 (s, 1H), 1.28 (s, 3H), 7.56 (m, 5H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ (ppm) 110.23, 88.25, 57.21, 29.71, 128.94, 136.90, 133.92, 128.94.

IR of compound V (cm^{-1}): $\nu(\text{C-H})$: 3060, $\nu(\text{C=C})$: 1514, $\nu(\text{C-C})$: 1483 and 1598, $\nu(\text{-C-H})$: 1040, $\nu(\text{Fe-Cp})$: 588, (Fe-C): 401.

Synthesis of 1- (p-fullerene-phenyl) -2, 5 - diphenylpyrrole (VI). We placed 0.09 g (0.290 mmol) of 1- (p-amino-phenyl) -2, 5-diphenylpyrrole with 3 mL of concentrated HCl in a ball flask and stirred for 2 h. A solution of NaNO_2 (0.03 g, 0.434 mmol) in 2 mL of H_2O was prepared. The ball flask solution and the NaNO_2 solu-

tion were cooled to 0°C. Once this temperature was reached, 0.1 g of fullerene (0.138 mmol) and the NaNO₂ solution were added to the mixture in the ball flask. The reaction mixture was stirred continuously for 15 days, at room temperature. Yield: 57.89%, dark brown solid, m.p. 205.23 °C.

IR (cm⁻¹): ν (C-H): 3056, ν (C-H): 1513 y 1483, C₆₀: 1427, 1180, 574 y 524.

¹³C-RMN (400MHz, solid): δ (ppm) 148.01, 135.49, 118.50, 127.99, 129.53, 110.17 and 78.58.

2.2. Pyrrole derivative characterization

Infrared spectra were recorded on a Thermo Scientific model Nicolet 6700 FT-IR spectrometer. ¹H and ¹³C NMR spectra were obtained using the Bruker Avance 400 MHz spectrometer, with TMS as standard. TGA thermal analyzes were performed on a TA Instruments Q5000IR in an air atmosphere with a flow of 25 mL min⁻¹ and a heating rate of 10°C min⁻¹. DSC analyzes were performed on a TA Instruments Q2000 in an N₂ atmosphere with a flow of 50 mL min⁻¹ and a heating rate of 10°C min⁻¹. UV-vis spectroscopy was carried out on a spectrophotometer Unicam UV-300, at a wavelength range of 200-1100 nm.

For ferrocene compounds, electronic paramagnetic spectroscopy (EPR) was undertaken in a quartz tube at room temperature with a Jeol JES-TE300 spectrometer, operating at X-Band fashions at 100 kHz modulation frequency and a cylindrical cavity in the TE₀₁₁ mode. The external calibration of the magnetic field was made using a precision gaussmeter, Jeol ES-FCS. These values were corrected by isotropic simulation using the ES-PRITS/TE programme from Jeol.

The diffuse reflectance of the samples of ferrocene and fullerene derivatives were measured in powder form at 25°C using a UV-Vis NIR Cary 5000 spectrophotometer, at a wavelength ranging from 200-800nm. We used the Kubelka-Munk method to obtain band gap energies.

Tauc's theory [35] proposes a method to estimate the band gap energy of amorphous semiconductors using the optical absorption spectrum, based on the assumption that the absorption coefficient α can be expressed according to the following Eq. (1):

$$(\alpha \cdot hv)^{1/\gamma} = B(hv - E_g) \quad (1)$$

Where hv is the energy of the incident photon, E_g is the optical band gap energy, and B is a constant. The γ factor depends on the nature of the electron transition, which is equal to $\frac{1}{2}$ or 2 for direct and indirect band gap energy transitions, respectively. It has been proved that when properly executed; this method provides accurate values for E_g . However, because α is used to construct the Tauc plot, negligible light scattering is required for this method to function successfully. In the case of powder samples, the scattering component cannot be ignored; thus optical absorption spectroscopy does not constitute an appropriate technique for determining the value of E_g . In this case, diffuse reflectance spectroscopy offers a better method for analysing band-gap energies.

The parameters necessary for implementing the graphical method are obtained by analysing the results deduced from diffuse reflectance, using the Kubelka-Munk equation [36]. This makes it possible to convert the reflectance measured in experiments, into values for the absorption coefficient α , so that they can subsequently be plotted, thus reveal the band gap value. Firstly, it is necessary to calculate the Kubelka-Munk or reemission function $F(R_\infty)$, analogous to Tauc's plots (see Eq. 2):

$$F(R_\infty) = \frac{K}{S} = \frac{(1 - R_\infty)^2}{2R_\infty} \quad (2)$$

Where $R_\infty = \frac{R_{\text{sample}}}{R_{\text{standard}}}$ is the reflectance from an infinitely thick specimen, and K and S represent absorption and scattering co-

efficients, respectively. Finally, putting $F(R_\infty)$ instead of α into Eq. 1 yields the form (Eq. 3) [37,38]:

$$(F(R_\infty) \cdot hv)^{1/\gamma} = B(hv - E_g) \quad (3)$$

2.3. Geometry optimization

Geometry optimizations were obtained using the DFT method based on a combination of Becke's gradient corrections [39] for exchange and Perdew-Wang's for correlation [40]. This is the scheme for the B3PW91 method, which is included in the GAUSSIAN16 package [41]. These calculations were performed using the 6-31 G** basis set.

2.4. Deposition and characterization of thin films

The powder obtained from the fullerene compound was deposited in the form of thin films on different substrates, in a high vacuum chamber, using the sublimation technique. The substrates used were: PET coated with an indium tin oxide film (ITO), monocrystalline silicon wafers type "n" (c-Si) and glass. The silicon and glass substrates were previously washed, employing an ultrasonic bath cleaning process with different solvents and then vacuum dried. Subsequently, to effect the deposition, the substrates were placed on a stainless-steel base inside the vacuum chamber at approximately 8 cm above the crucible, where evaporation was carried out. The powders of the synthesized material were placed on a molybdenum crucible at room temperature. When the heating process was initiated, the temperature reached within the chamber was approximately 573 K. The deposition rate was 0.2 Å/s and the pressure in the vacuum chamber was 10⁻⁶ torr.

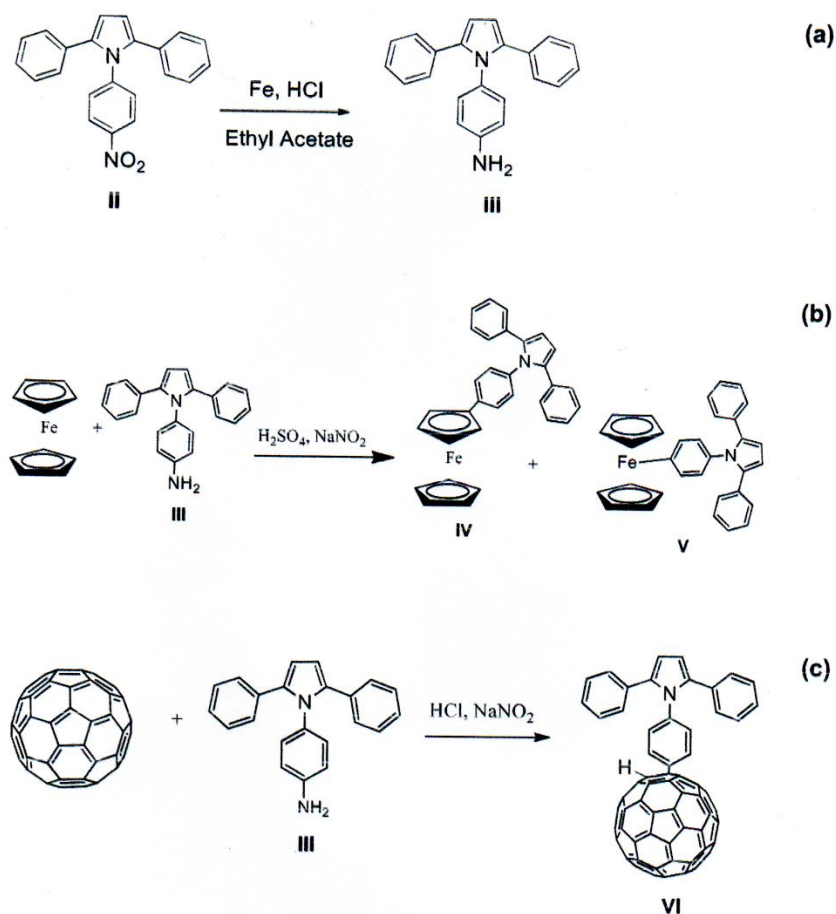
Infrared analysis was carried out for the films deposited on the silicon wafers. IR spectroscopy was performed on a Thermo Scientific Nicolet iS5 FT-IR spectrometer. Optical absorption studies of films deposited on quartz substrates were measured on a Thermo Scientific Evolution 220 UV-Vis spectrophotometer, at a wavelength ranging from 200-1100 nm. X-ray diffraction patterns were obtained from the films deposited on the glass and silicon wafer substrate with CuKα radiation ($\lambda = 1.54183 \text{ \AA}$) in a Bruker-D8 Advance diffractometer. Measurements were made in grazing beam mode at 1° inclination on the sample, with a measurement interval of 2°-60°, a step size of 0.02° and a step time = 1.5 s. SEM images were obtained on a SEM JEOL 7600 scanning electron microscope, operated at a voltage of 20 kV, using the films deposited on glass and silicon. For the electrical characterization of the devices made on PET-ITO films, we used a programmable voltage source; a sensing station with a lighting and temperature controller circuit from Next Robotix and auto-ranging Keithley 4200-SCS-PK1 picoammeter analyser.

3. Results and discussion

3.1. Synthesis and characterization of precursor compounds

The preparation of **1, 4-diphenylbuta-1, 3-diyne (I)** was carried out based on the Glaser reaction, which includes the Hay modification. This method consists of the oxidative coupling of terminal alkyne groups, employing a catalyst of copper chloride, and isopropanol as solvent [42,43].

The trisubstituted pyrrole (**II**) compound was prepared by means of the Reisch and Schulte reaction [44-46]. During this procedure, the 4-nitroaniline, containing an electron withdrawing group (-NO₂) reacts in the presence of copper chloride at 153°C in DMF and N₂ atmosphere for a 48 h period. The use of polar solvents as DMF favors the formation of pyrroles [47]. The IR spectrum corresponding to compound **II** manifests the characteristic



Scheme 1. Chemical reactions: (a) Reduction of the NO₂ group to NH₂, (b) Formation of ferrocene derivatives, (c) Formation of 1-(p-fullerene-phenyl)-2,5-diphenylpyrrole.

adsorption band at 3063 cm⁻¹ pertaining to the (C-H) group vibrations, as well as the symmetric and asymmetric vibrations from the NO₂ group at 1521 and 1496 cm⁻¹. The ¹H NMR spectrum from this same compound shows a singlet signal at 6.65 ppm, which corresponds to the two hydrogen atoms supported on the pyrrole ring, a fact confirming that this ring was formed in the reaction. The signals of 73.99 and 81.61 ppm from the ¹³C spectrum, which belong to the acetylenic groups, disappear after the reaction, whereas the signal at 111.26 ppm, corresponding to the 2, 5-disubstituted pyrrole group, appears after the reaction.

3.2. Synthesis and characterization of compound 1-(p-amino-phenyl)-2, 5-diphenylpyrrole

1-(p-amino-phenyl)-2, 5-diphenylpyrrole (III), was prepared following the Béchamp method [48], which consists of the reduction of nitro groups to the corresponding amine species. The catalyst is iron powder and a Brønsted acid is added in order to in-

crease the yield from the reaction (see Scheme 1a). In this reaction, aromatic nitro compound is adsorbed onto the iron surface. Here, it reacts with hydrogen ion H⁺ produced from the water and acid reaction, which generates the production of amine [49] and the concentration of this acid rules this electronic transfer, because its excess helps it pass through the reaction determining step, leading to the formation of -NH₂ [50]. The FT-IR analysis shows the appearance of typical absorption bands at 3413 and 3331 cm⁻¹, corresponding to the symmetric and asymmetric vibrations from the amine group, besides the bending vibration from this same group at 1623 cm⁻¹ and the disappearance of the nitro group band of 1521 cm⁻¹; a set of signals which confirms the formation of the desired compound in pure form. The NMR analysis makes it possible to observe the 6.42 ppm peak from the pyrrole ring and the 4.22 ppm peak from the hydrogen atoms of amine in the ¹H spectra. Furthermore, the 110.13 ppm signal from the pyrrole group and the 136.11 ppm signal from the carbon atom joined to the amine group, appear in the ¹³C spectrum.

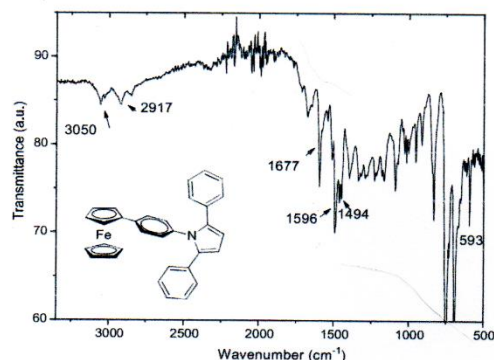


Fig. 1. IR spectrum of 1-(p-ferrocene-phenyl)-2, 5-diphenylpyrrole (IV).

3.3. Synthesis and characterization of the ferrocene derivatives (IV, V)

The preparation of **1-(p-ferrocene-phenyl)-2, 5-diphenylpyrrole (IV)** was carried out, following the diazonium salts procedure, which consists of the formation of the cationic species $R-N_2^+$ and the posterior formation of an N_2 molecule. The reported method of preparation [51] was modified using H_2SO_4 instead of HCl in order to improve solubility of the reactant substance 1-(p-amino-phenyl)-2, 5-diphenylpyrrole, in the sulfuric acid (see Scheme 1b). The reactant mixture was washed with distilled water, and the resulting solid was put in chloroform, yielding two phases; one soluble (IV) and one insoluble (V), in this solvent.

Analysis of compound IV includes the experimental FT-IR, which was compared to the theoretical one, a comparison which was undertaken from 400 to 3700 cm^{-1} , for which the following bands match well, with a tolerance of 5 cm^{-1} ; those corresponding to the (C-H) group at 3050 and 2917 cm^{-1} , on the theoretical spectrum 3292 y 3220 cm^{-1} , and those belonging to the (C=C) group at 1677 cm^{-1} (theoretical: 1676 cm^{-1}). The bands at 1596 and 1494 cm^{-1} correspond to the ν (C-H) group (theoretical values: 1596 and 1588 cm^{-1}) and the one at 593 cm^{-1} corresponds to the stretching of the FeCp group (theoretical: 628 cm^{-1}). The amine bands do not appear; confirming that the compound is pure (see Fig. 1). The same analysis for compound V shows almost the same bands that appear in compound IV, here again the band at 588 cm^{-1} is evident, corresponding to the Fe-C bond of the cyclopentadienyl ring (see Fig. 2a). However, there is a new band at 401 cm^{-1} which corresponds to an Fe-C σ bond, indicating that in this isomer, the bond between the metal atom and the benzene ring is σ (see Fig. 2b).

In Fig. 3, the 1H -NMR spectrum of compound IV is shown. The signals corresponding to the proton atoms of pyrrole are visible, with chemical shifts of 6.93 ppm (H-1) (theoretical 6.89); 0.90 ppm (H-7) (theoretical 0.88) and 1.28 ppm (H-8, H-9, H-10) (theoretical 1.25), corresponding to the protons of the ferrocene cyclopentadiene. Aromatic proton atoms found in a multiplet centred at 7.56 ppm (H-2, H-3, H-4, H-5, and H-6) (theoretical 7.52).

Compound V is paramagnetic, with an unpaired electron; this is demonstrated by the corresponding 1H -NMR spectrum (Fig. 4a) and EPR spectrum, shown in Fig. 4b. Results from this study confirm this electronic behaviour. As ferrocene is a silent epr compound, given the oxidation state of iron Fe^{+2} , the appearance of an isotropic broad signal in the EPR spectrum in the central field with $g=2.0019$ and $\Delta H_{pp} = 10$ mT, suggests the oxidation of a part

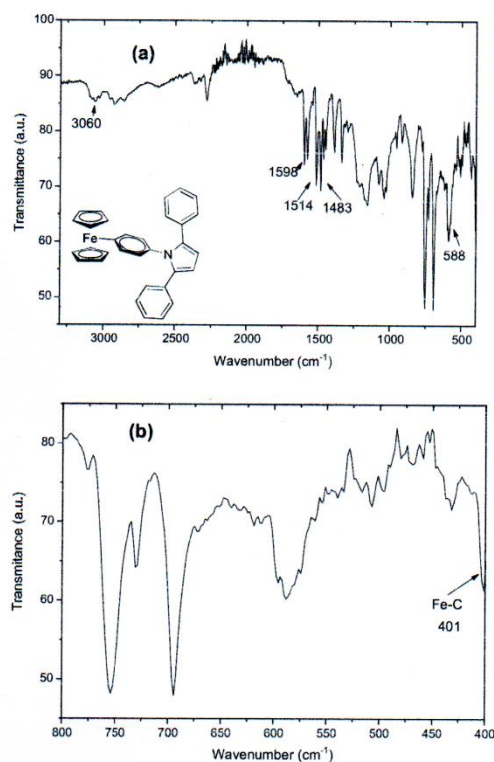


Fig. 2. (a) IR spectrum of compound V. (b) Amplification of the area where the Fe-C bond band is at 401 cm^{-1} .

of the sample at Fe^{+3} , in low spin $S=1/2$. Overlapping with this signal assigned to Fe^{+3} , another very narrow signal was detected, also isotropic in character with $g=2.0019$ and $\Delta H_{pp} = 0.38$ mT; it does not present hyperfine coupling, so due to its characteristics, the presence of an organic radical was assumed. The oxidation state of iron changes from 2+ to 3+; a state which characteristically appears in the EPR spectrum, meaning that this is a free radical species; it also manifests a very uncommon σ Fe-C bond [52–54].

The DSC study shows an exothermic peak at 127.6°C, an energy release which can possibly be explained in two ways. Firstly, this may be crystallization energy or the broken of energy from the σ ; the fact that the compound does not manifest fusion temperature would seem to suggest that the second possibility is correct.

4. Synthesis and characterization of compound 1-(p-fullerene-phenyl)-2, 5-diphenylpyrrole (VI)

Organo-fullerene compounds are not common species because direct reactions between a fullerene species and organic compounds have seldom been witnessed [55]. Known reactions for this feature entail the rupture of the double bond at the surface of the fullerene cage and the substitution of a functional group and a hydrogen in that position, employing the mecha-

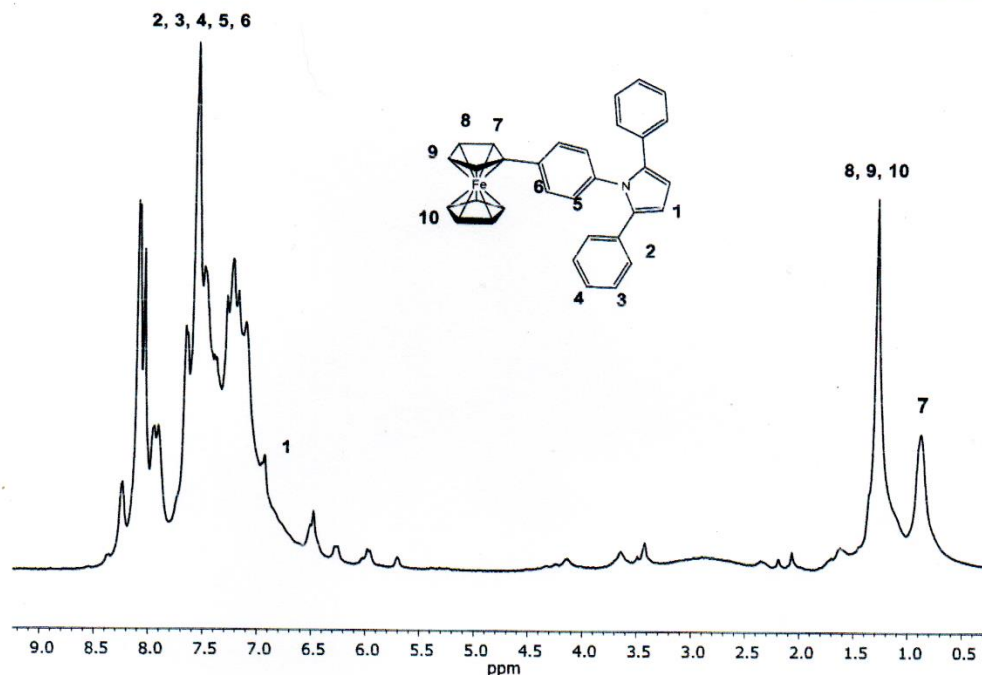


Fig. 3. $^1\text{H-NMR}$ spectrum of compound IV in CDCl_3 .

nism for aromatic electrophilic substitution [56,57]. The synthesis of compound VI was also carried out by means of a diazonium salts reaction, related to the signalling mechanism. In this case, the HCl environment was used to search for the generation of nitrous acid and the generation of the diazonium ion at 0°C (this low temperature was necessary because of the poor stability of this reaction, when aromatic amines are involved). After the addition of NaNO_2 and fullerene (C_{60}), the mix was stirred for 15 days at room temperature, yielding 57.89%; the resultant powder was dark brown in colour and stable in air and light (see Scheme 1c).

In the FT-IR spectra for this species the absorption bands corresponding to the amino group on 3413 and 3331 cm^{-1} disappear (see Fig. 5a) and the pyrrole characteristic band of 3056 cm^{-1} is visible, as well as those at 1427 , 1180 , 574 and 524 cm^{-1} , which are attributed to the C-C and C=C bonds on fullerene, (see Fig. 5b) [58,59]. The NMR study (see Fig. 6) was carried out on solid state because of the strong insolubility of compound VI. The signal on 110.17 ppm from the ^{13}C spectrum can be attributed to the pyrrole fragment, whereas the 135.49 and 148.01 ppm correspond to the sp^2 carbon atoms from fullerene and the 78.58 ppm to the sp^3 carbon atoms [60,61].

All these results show that the diazonium salts methodology can act as a useful and versatile method for functionalizing species, which are not commonly structurally modified. This approach offers several ways to search for interesting derivatives of metallocene substances, in which even the metal centre can participate in novel bonding. Besides, the fullerene cages can find an alternative strategy for producing different classes of decorates, leading to some useful new materials.

4.1. Band gap values

The E_g band gap of paramagnetic ferrocene and fullerene derivative (samples V and VI) was calculated using the Kubelka-Munk method, with Eq. (3). The $(F(R_\infty) \cdot hv)^2$ vs hv graphs were plotted. In the graphs, a straight line is fitted to the straight segment. The extrapolation of this straight line to the axis hv indicates the band gap value for compound V, which was 2.01 eV . For compound VI, apparently two types of transitions occur: the first transition in 1.75 eV corresponds to the onset of optical absorption and the second transition in 1.86 eV is the fundamental energy gap (see Fig. 7). From the previous results, it is apparent that the presence of fullerene in compound VI, in addition to enhancing its charge carrying capacity, generates a material with a low band gap [10]. Therefore, it is apt for use as a component in optoelectronic devices. Apparently, the frontier energy levels of the fullerene are aligned, so that efficient electron transfer is achieved, when paired with polymer electron donors [62,63]. Likewise, the fullerene derivative has low reorganization energies upon electron transfer [62,64]. This derivative can be utilized in polymer photovoltaic devices, due to the light absorption caused by its reduced symmetry, which results in the lower-energy transitions of the fullerene derivative [62,65]. To determine its possible function in optoelectronic devices, an analysis of its properties must be carried out on thin films of this material.

4.2. Thin films: structure, morphology, and properties

Thin films were prepared from compound VI, and retrieved by means of the low pressure sublimation process, a technique which

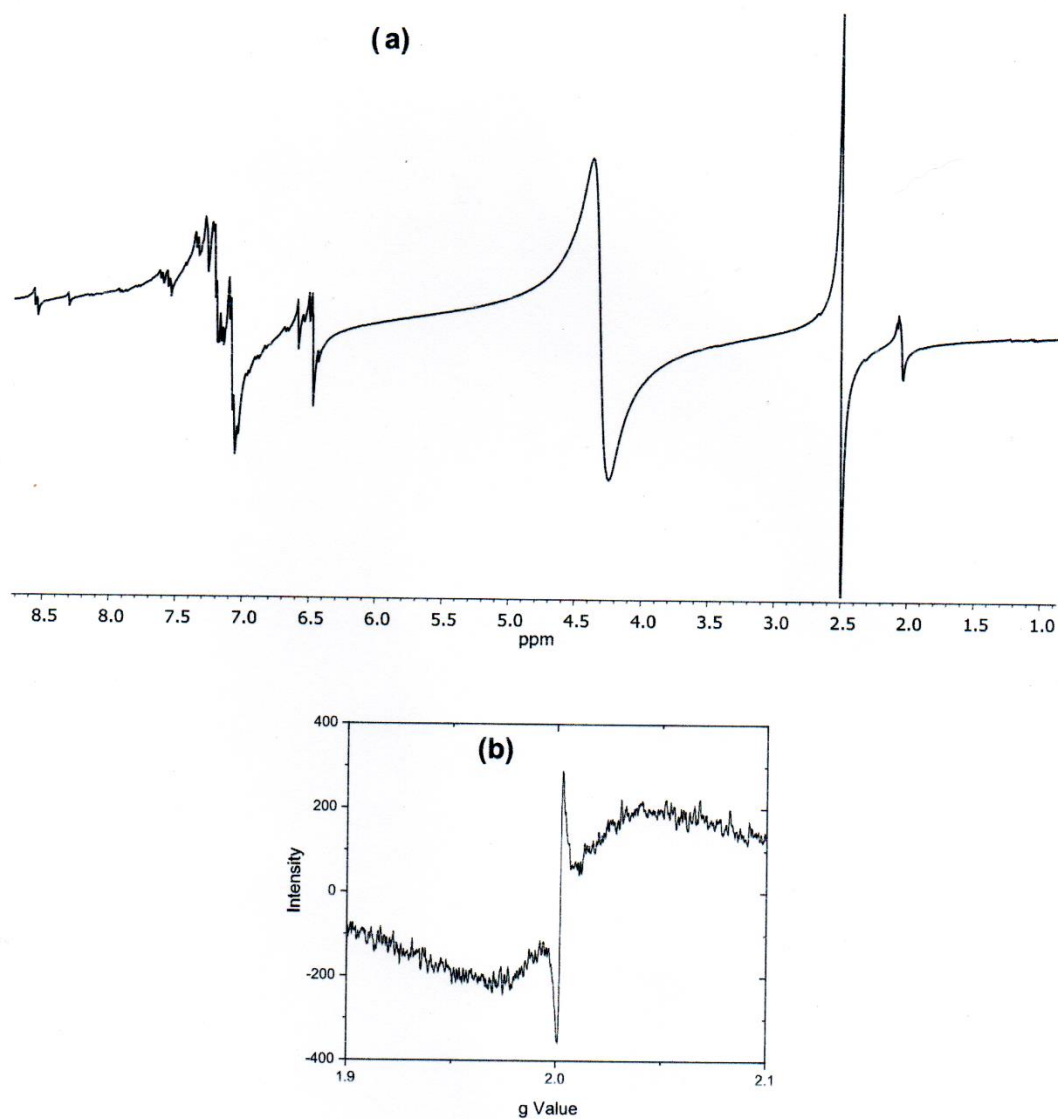


Fig. 4. (a) $^1\text{H-NMR}$ spectrum of compound V in DMSO-d_6 , (b) EPR graphic of the behaviour of V.

was chosen because of the high quality and uniformity of the resulting surfaces. It is also important to consider the thermal stability of the film during the vaporization under low pressure, bearing in mind its possible application for optoelectronic devices. An FT-IR analysis was carried out after the deposition procedure in order to ensure the preservation of the integrity of the compound. The characteristic bands in the film closely match the spectrum of the KBr pellet: the pyrrole band at 3055 cm^{-1} as well the bands at 1428 , 1182 , 575 and 525 cm^{-1} , which can be attributed to the bonds on fullerene.

The crystallinity of the sample was studied because this feature can have compelling influence in terms of promoting electronic transport through frontier molecular orbitals (HOMO-LUMO gap). The x-ray diffractogram, corresponding to the thin film from compound VI, deposited on a substrate of monocrystalline silicon, is shown in Fig. 8. The fact that diffraction peaks are well defined is very significant as this may indicate that the sample is polycrystalline, meaning that electronic transitions will be well defined. The signals correspond to a cubic phase centred on the faces, which is characteristic of C_{60} ; the set of peaks observed at $2\theta =$

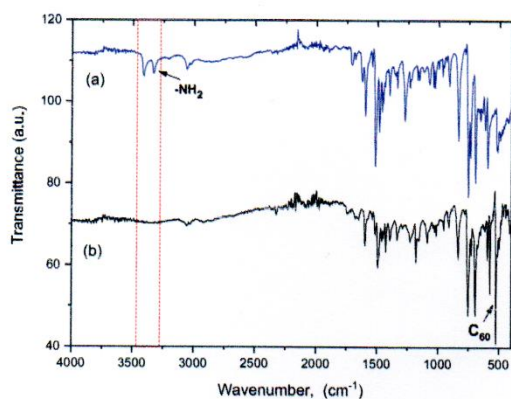


Fig. 5. Comparison of IR spectra of (a) 1-(p-amino-phenyl)-2, 5-diphenylpyrrole and (b) 1-(p-fullerene-phenyl)-2, 5-diphenylpyrrole.

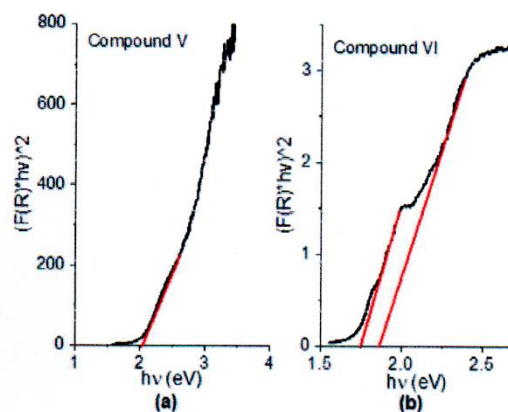


Fig. 7. (E_g) band gap energies of (a) Compound V and (b) Compound VI.

10.76°, 17.742°, 20.815°, 28.168°, 30.956° and 32.994° correspond to the reflection planes in the directions (111), (220), (311), (331), (422) and (511), respectively [66,67]. The study of morphology and uniformity was achieved using the SEM technique. Fig. 9 shows the SEM micrographs of the thin film deposited on silicon wafers with amplifications of 5000x, 25000x and 50000x. Fig. 9a shows the uniformity of the surface with homogeneous distribution over the base. There are no holes or particle clusters. Fig. 9b shows the magnification at 25000x and the granular nature of the surface is highlighted, also revealing small caves among the grains, whereas the 50000x amplifications (Fig. 9c) show the rough texture of these grains. This morphology is the result of the film growing process, which initially reacts to high temperatures, with a subsequent gradual lowering of these values, favouring the formation of grains

on the surface. These attributes strongly suggest good electronic characteristics.

Transmittance $T(\lambda)$ measured, at a wavelength range of 200–1000 nm for the compound VI film deposited on glass substrate, is shown in Fig. 10a. Apparently at shorter wavelengths ($\lambda < 500$ nm), the film becomes nearly transparent. At longer wavelengths, $\lambda > 500$ nm, the film presents transmission. The film shows increased transmittance in the visible region from 500 to 700 nm and from 700 nm it begins to oscillate between 70 and 83% transmittance. The absorbance of fullerene derivative is enhanced slightly and shows two weak red-shifted peaks at 864 and 960 nm, possibly considered a characteristic property of fullerene derivatives [68]. This further indicates the successful connection of the pyrrole moiety to the fullerene [68].

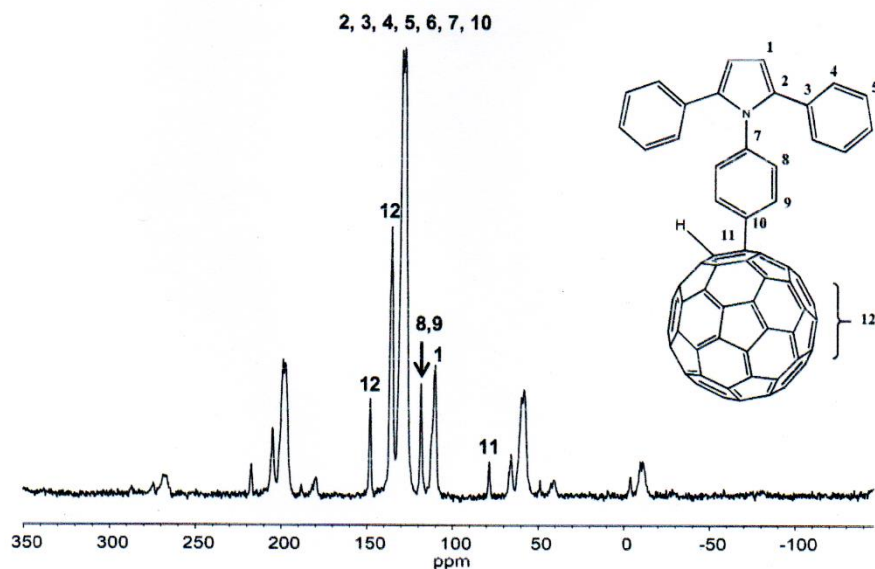


Fig. 6. ^{13}C -NMR spectrum of compound VI in solid.

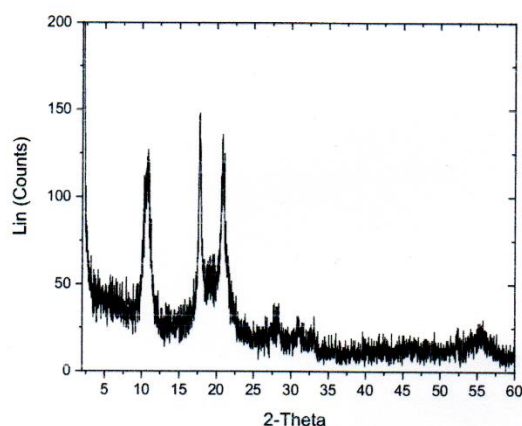


Fig. 8. Diffractogram of thin film of compound VI.

Finally, the film of compound VI was evaluated in terms of its electrical behaviour and the results are shown in Fig. 10b. To carry out measurements of electrical current-voltage (I-V), the film was

deposited on a glass substrate, using ITO (indium tin oxide) and silver as electrodes. According to the I-V graph, the film exhibits symmetrical behaviour, as a result of the ambipolarity of compound VI. Reversing the polarity of the electrodes does not result in rectification of the current, thus indicating that there is good energetic correlation between the work function of the electrodes ($\Phi_{\text{ITO}} = 4.7\text{eV}$; $\Phi_{\text{Ag}} = 4.2\text{eV}$) and the energetic level of the fullerene derivative (HOMO = -5.45 eV and LUMO = -3.29 eV) that participates in charge transport (see energetic diagram in Fig. 10b). There is evident ohmic-like behaviour. Electric charges flow along the film with no barriers between the electrode-thin film interfaces. This ohmic behavior and the value of the band gap are an indication of the semiconductor character of compound VI, demonstrating the possibility of using it in optoelectronic devices; probably as a resistor.

5. Theoretical results

The optimized geometries of the three compounds under study are shown in Figs. 11 and 12:

The most important comparison of these results with the experimental ones involves the HOMO-LUMO energy gap of the described species, the results are the next:

In the case of the ferrocene derivatives it is found a good matching, compound V which is an open shell species yields a re-

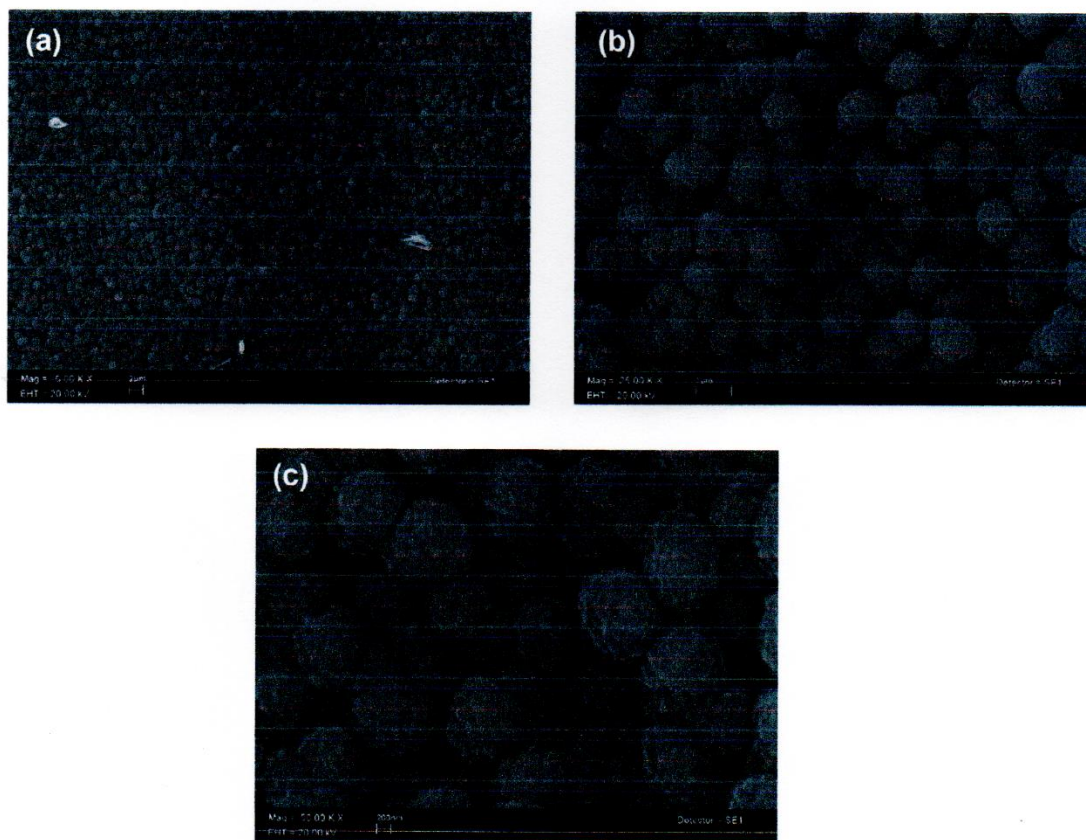


Fig. 9. SEM micrographs taken of thin film of compound VI at different amplifications: (a) 5000x, (b) 25000x and (c) 50000x.

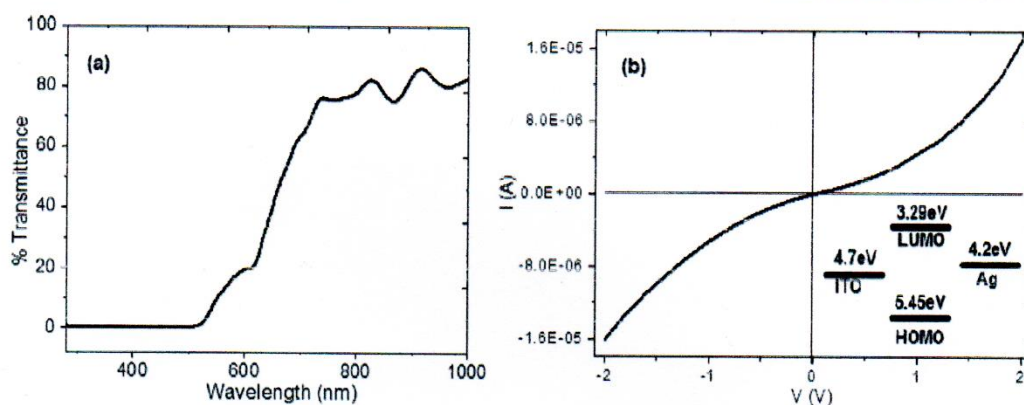


Fig. 10. (a) Optical transmission $T(\lambda)$ and (b) I-V graph of the compound VI film.

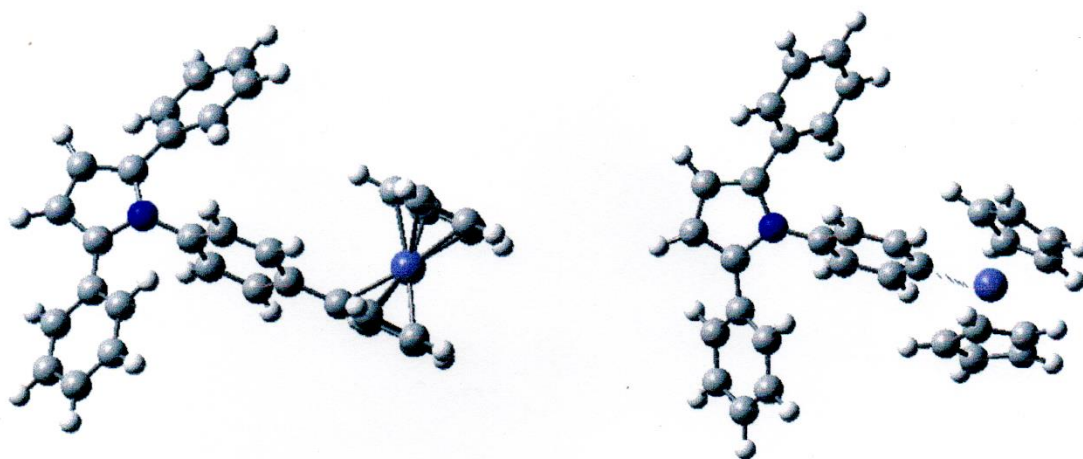


Fig. 11. Optimized structures of the isomers of ferrocene derivatives.

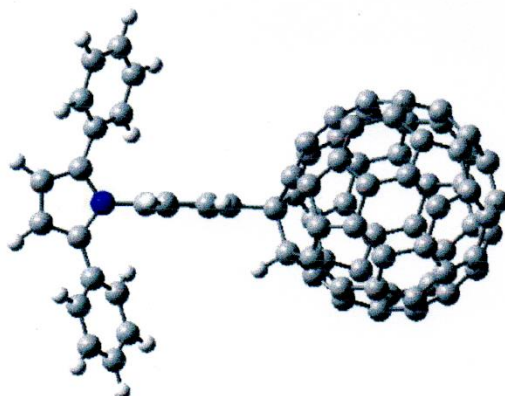


Fig. 12. Optimized geometry of the fullerene derivative.

sult of 1.97 eV which agree with the Kubelka –Munk result, compound IV shows an insulator behaviour because in that case the value is 4.03 eV. With the respect of fullerene derivative VI the theoretical result is 1.82 eV which also shows good correlation with the experimental result.

In order to validate the quality of the calculations the geometries of the compounds were compared with published similar cases and we obtain a good comparison, for example, the sigma bond between the iron atom and carbon in compound V has a bond length of 2.1 Å which corresponds well with other reported compounds of this kind [53].

6. Conclusions

The synthesis of diazonium salts method has been applied successfully to functionalize fullerene and ferrocene molecules, with the known 2, 5-disubstituted pyrrole. The reaction of ferrocene with 2, 5- diphenylpyrrole gives place to two new species, one which entails the formation of a C-C bond and the other with an uncommon Fe-C σ bond, which manifests paramagnetic behaviour. The reaction with fullerene makes it possible to create a fullerene species with a C-C bond, which using a SEM, shows a globular

conformation, characteristic of fullerene derivatives. The Kubelka – Munk analysis and the DFT study show that these three new compounds manifest semiconductor behaviour. The values of E_g obtained for each compound fall within the organic semiconductor range (2–2.9 eV). The fullerene derivative has the lowest E_g value, making it possible to enhance its charge carrying capacity in the pyrrole disubstituted molecule. Likewise, we characterized the film of this compound. Based on the results obtained from the I - V analysis, it appears that this semiconductor can be used as a resistor.

Credit author statement

The preparation of precursors and new substances was carried out by GAVH, RDC and LF. The characterization and lab measurements were carried out by VGV, BM, AA and CR. The semiconductor behavior studies were achieved by MESV and RS. The theoretical calculations were carried out by RS and CR. The writing and drawing was carried out by GAVH, LF, MESV, CR and RS.

Declaration of Competing Interest

The authors Giovanna-Angélica Vázquez-Hernández, Roxana Delgado-Cruz, María Elena Sánchez-Vergara, Lioudmila Fomina, Virginia Gómez-Vidales, Beatriz de la Mora, Alonso Acosta, Citlalli Ríos, and Roberto Salcedo declare no conflict of interest.

Acknowledgments

Thanks are due to Gerardo Cedillo and Miguel Angel Canseco for their assistance with Nuclear Magnetic Resonance and IR analysis, respectively. The authors wish to express their gratitude to Karla Eriseth Reyes Morales, Omar Novelo Peralta, Adriana Tejeda Cruz and Josué Esaú Romero Ibarra for technical assistance and support in thermal analysis, SEM analysis, DRX analysis and TEM analysis, respectively. We would also like to thank Oralia L Jiménez A., María Teresa Vázquez, Alejandro Pompa, Alberto López-Vivas and Caín González for their technical support. Giovanna Angélica Vázquez-Hernández is grateful for the fellowship and for support from CONACYT.

References

- W. Shockley, G.L. Pearson, Modulation of conductance of thin films of semiconductors by surface charges, *Phys. Rev.* 74 (1948) 232–233.
- J. Bardeen, W.H. Brattain, Physical principles involved in transistor action, *Bell. Syst. Tech. J.* 28 (1949) 239–277.
- H. Akamatu, H. Inokuchi, On the electrical conductivity of violanthrone, iso-violanthrone and pyranthrone, *J. Chem. Phys.* 18 (1950) 810–811.
- J.H. Burroughes, D.D.C. Bradley, A.R. Brown, R.N. Marks, R.H. Friend, P.L. Burn, A.B. Holmes, Light-emitting-diodes based on conjugated polymers, *Nature* 347 (1990) 539–541.
- J.L. Bredas, D. Beljone, V. Coropceanu, J. Cornil, Charge-transfer and energy-transfer process in π -conjugated oligomers and polymers: a molecular picture, *Chem. Rev.* 104 (2004) 4971–5003.
- H. Hoppe, N.S. Sariciftci, Organic solar cells. An overview, *J. Mat. Res.* 19 (2004) 1924–1945.
- H. Kaur, S. Sundriyal, V. Pachauri, S. Ingebrandt, K.H. Kim, A.L. Sharma, A. Deep, Luminescent metal-organic framework and their composites: potential future materials for light emitting displays, *Coord. Chem. Rev.* 401 (2019) Art. No. UNSP213077.
- H. Bronstein, C.B. Nielsen, B.C. Schroeder, I. McCulloch, The role of chemical design in the performance of organic semiconductors, *Nat. Rev. Chem.* (2020), doi:10.1038/s41570-019-0152-9.
- H. Kleeman, K. Krechan, A. Fischer, K. Leo, A review of vertical organic transistors, *Adv. Funct. Mat.* (2020) 113 Art. No. 1907.
- H. Dong, H. Zhu, Q. Meng, X. Gong, W. Hu, Organic photoresponse materials and devices, *Chem. Soc. Rev.* 41 (2012) 1754–1808.
- S. Nešpůrek, V. Cimrová, J. Pfeifer, I. Kmínek, Free charge carrier formation in polymers under illumination, *Polym. Adv. Technol.* 7 (1996) 459–470.
- J. Pfeifer, S. Kmínek, Nešpůrek, W. Schnabel, Electronic transport in poly(methylphenylsilylene) modified by π -conjugated chromophores, *IEEE Trans. Electr. Insul.* 27 (1992) 856–860.
- Y. Qiao, J. Zhang, W. Xu, D. Zhu, Incorporation of pyrrole to oligothiophene-based quinoids endcapped with dicyanomethylene: a new class of solution processable n-channel organic semiconductors for air-stable organic field-effect transistors, *J. Mat. Chem.* 22 (2012) 5706–5714.
- A. Facchetti, L. Beverina, M.E. van der Boom, P. Dutta, G. Evmenenko, A.D. Shukla, C.E. Stern, G.A. Pagani, T.J. Marks, Strategies for electrooptic film fabrication. Influence of Pyrrol-Pyridine-based dibranched chromophore architecture on covalent self-assembly, thin film microstructure and non-linear optical response, *J. Am. Chem. Soc.* 128 (2006) 2142–2153.
- G. Huerta, L. Fomina, L. Rumsh, M. Zolotukhin, New polymers with N-phenyl pyrrole fragments obtained by chemical modifications of diacetylene containing polymers, *Polym. Bull.* 57 (2006) 433–443.
- O.G. Morales-Saavedra, G. Huerta, R. Ortega-Martínez, L. Fomina, Linear and non-linear optical properties of 2,5-disubstituted pyrroles supported by a catalyst-free SiO_2 sonogel network, *J. Non-Cryst. Sol.* 353 (2007) 2557–2566.
- L. Fomina, G. Zaragoza-Galan, M. Bizarro, J. Godínez-Sánchez, I.P. Zaragoza, R. Salcedo, Semiconductor behaviour of 2,5-aromatic disubstituted pyrrole, viewed from an experimental and theoretical perspective, *Mat. Chem. Phys.* 124 (2010) 257–263.
- O. Monroy, L. Fomina, M.E. Sánchez-Vergara, R. Gaviño, A. Acosta, J.R. Álvarez-Bada, R. Salcedo, Synthesis, characterization and semiconducting behavior of N,2,5-trisubstituted pyrroles, *J. Mol. Struct.* 1171 (2018) 45–53.
- J.C. Bijleveld, A.P. Zoombelt, S.G.J. Mathijssen, M.M. Wienk, M. Turbiez, D.M. de Leeuw, A.J. Janssen, Poly(diketopyrrolopyrrole-tertiophene) for ambipolar logic and photovoltaics, *J. Am. Chem. Soc.* 131 (2009) 16616–16617.
- C.H. Woo, P.M. Beaujuge, T.W. Holcombe, O.P. Lee, J.M.J. Fréchet, Incorporation of furan into low band-gap polymers for efficient solar cells, *J. Am. Chem. Soc.* 132 (2010) 15547–15549.
- J. March, *Advanced Organic Chemistry*, 4th Ed., J. Wiley and Sons, New York, 1992.
- S. Mahouche-Chergui, S. Gam-Derouich, C. Mangeny, M. Chehimi, Aryl diazonium salts: a new class of coupling agents for bonding polymers, biomacromolecules and nanoparticles to surfaces, *Chem. Soc. Rev.* 40 (2011) 4143–4166.
- S. Patai, *The Chemistry of Diazonium and Diazo Group*, Parts 1 and 2, Wiley, New York, 1978.
- L. Bahr, J. Yang, D.V. Kosynkin, M.J. Bronikowsky, R.E. Smalley, J.M. Tour, Functionalization of carbon nanotubes by electrochemical reduction or aryl diazonium salts: a Bucky paper electrode, *J. Am. Chem. Soc.* 123 (2001) 6536–6542.
- J.J. Gooding, Advances in interfacial design for electrochemical biosensors and sensors: aryl diazonium salts for modifying carbon and metal electrodes, *Electroanalysis* 20 (2008) 573–582.
- K. Flavin, M.N. Chaur, L. Echegoyen, S. Giordani, Functionalization of multi-layer fullerenes (carbon nano-onions) using diazonium compounds and “click” chemistry, *Org. Lett.* 12 (2010) 840–843.
- J.R. Lomeda, C.D. Doyle, D.V. Kosynkin, W.F. Hwang, J.M. Tour, Diazonium functionalization of surfactant-wrapped chemically converted graphene sheets, *J. Am. Chem. Soc.* 130 (2008) 16201–16206.
- A.A. Mohamed, Z. Salmi, S.A. Dahoumane, A. Mekki, B. Carbonnier, M.M. Chehimi, Functionalization of nanomaterials with aryl diazonium salts, *Adv. Colloid Interfac.* 225 (2015) 16–36.
- A. Thader, B. Mallik, Observation of persistent photoconductivity at room temperature in ferrocene-doped poly(methyl methacrylate) thin films containing chloroform molecules, *Solid State Commun.* 121 (2002) 2159–2164.
- T. Daeneke, T.H. Kwon, A.B. Holmes, N.W. Duffy, U. Bach, L. Spiccia, High-efficiency dye-sensitized solar cells with ferrocene-based electrolytes, *Nat. Chem.* 3 (2011) 211–215.
- E.P. Chuhmanov, N.L. Ermolaev, B.N. Plakhotin, S.K. Ignatov, Tris(perfluoroalkyl) germylethynyl derivatives of biphenyl containing ferrocenyl donor group: structure, spectra, and photoinduced intramolecular electron transfer, *Comput. Theor. Chem.* 1123 (2018) 50–60.
- Hillard E.A., Vessières A., Jaouen G. (2010) Ferrocene functionalized endocrine modulators as anticancer agents. In: Jaouen G., Metzler-Nolte N. (eds) *Medicinal Organometallic Chemistry. Topics in Organometallic Chemistry*, vol. 32. Springer, Berlin, Heidelberg.
- C.S. Allardyce, A. Dorcier, C. Scolaro, P.J. Dyson, Development of organometallic (organo-transition metal) pharmaceuticals, *Appl. Organometal. Chem.* 19 (2005) 1–10.
- E. Xenogiannopoulou, M. Medved, K. Iliopoulos, S. Couris, M.G. Papadopoulos, D. Bonifazi, C. Sooambar, A. Mate-Alonso, M. Prato, Nonlinear optical properties of ferrocene- and porphyrin- [60]fullerene dyads, *ChemPhysChem* 8 (2007) 1056–1064.
- J. Tauc, R. Grigorovici, A. Vancu, Optical properties and electronic structure of amorphous germanium, *Phys. Status Solidi B* 15 (1966) 627–637.
- P. Kubelka, F. Munk, A contribution to the optics of pigments, *Z. Technol. Phys.* 12 (1931) 593–599.
- P. Makula, M. Pacia, W. Macyk, How to correctly determine the band gap energy of modified semiconductor photocatalysts based on UV-Vis spectra, *J. Phys. Chem. Lett.* 9 (2018) 6814–6817.
- A.B. Murphy, Band-gap determination from diffuse reflectance measurements of semiconductor films, and application to the photoelectrochemical water-splitting, *Solar Energy Mater. Solar Cells* 91 (2007) 1326–1337.
- A.D. Becke, Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior, *Phys. Rev. B* 38 (1988) 3098–3100.
- J.P. Perdew, Y. Wang, Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy, *Phys. Rev. B* 45 (1992) 13244–13249.

- [41] M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H.P. Hratchian, A.F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J.L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J.A. Montgomery, J.E. Peralta Jr., F. Ogliaro, M. Bearpark, J.J. Heyd, E. Brothers, K.N. Kudin, V.N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J.C. Burant, S.S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J.M. Millam, M. Klene, J.E. Knox, J.B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R.E. Stratmann, O. Yazyev, A.J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J.W. Ochterski, R.L. Martin, K. Morokuma, V.G. Zakrzewski, G.A. Voth, P. Salvador, J.J. Dannenberg, S. Dapprich, A.D. Daniels, Ö. Farkas, J.B. Foresman, J.V. Ortiz, J. Cioslowski, D.J. Fox, Gaussian 09, Revision A.1, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.
- [42] C. Glaser, Beiträge zur Kenntniss des Acetylenbenzols, Ber. Dtsch. Chem. Ges 2 (1869) 422–424.
- [43] A.S. Hay, Oxidative coupling of acetylenes. II, J. Org. Chem. 27 (1962) 3320–3321.
- [44] J. Reisch, K.E. Shulte, Pyrrol-Derivate aus Diacetylenen, Angew. Chemie 73 (1961) 241.
- [45] K.E. Schulte, J. Reisch, H. Walker, Eine neue Pyrrolsynthese aus Butadien-Derivaten, Chem. Ber. 98 (1965) 98–103.
- [46] K.E. Schulte, J. Reisch, H. Walker, Dipyrrole und Porphin aus Acetylenverbindungen, Arch. Pharm. 299 (1966) 1–7.
- [47] G. Gillies, D. Dönnecke, W. Imhof, How to control the chemoselectivity of the catalytic formation of chiral γ -lactams or 2-3 disubstituted pyrroles by the choice of solvent, Monatshefte für Chemie 138 (2007) 683–686.
- [48] A.J. Béchamp, De l' action des protoxides de fer sur la nitronaphthaline et la nitrobenzine, Nouvelle méthode de formation des bases organiques artificielles de Zinin, Ann. Chim. Phys. 42 (1854) 186–196.
- [49] P.A. Pasha, V.P. Jayashankara, Sn/NH₄ Br assisted selective reduction of nitroarenes into anilines under neutral conditions, Indian J. Chem. 43B (2004) 2464–2466.
- [50] A. Agrawal, P.G. Tratnyek, Reduction of nitro aromatic compounds by zero-valent iron metal, Environ. Sci. Technol. 30 (1996) 153–160.
- [51] D. Koziakov, G. Wu, A. Jacobi von Wangelin, Aromatic substitutions of arenediazonium salts via metal catalysis, single electron transfer and weak base mediation, Org. Biomol. Chem. 16 (2018) 4942–4953.
- [52] C. Rowlands, D.M. Murphy, in: Chemical Applications of EPR, Handbook of Nuclear Chemistry, Cardiff University, UK, 2006, p. 190.
- [53] M.W. Wallasch, D. Weismann, C. Riehn, S. Ambrus, G. Wolmershäuser, A. Lagutschenkov, G. Niedner-Schatteburg, H. Sitzmann, Reactive Sigma-Aryl-iron complexes or iron-promoted coupling of two phenyl anions to one bis(cyclohexadienylidene) ligand: synthesis, structure, mass spectrometry, and DFT calculations, Organometallics 29 (2010) 806–813.
- [54] C.P. Chai, Y.P. Wang, R.M. Wang, H.X. Ren, C.J. Hao, Condensation polymers of dicyclopentadienyl iron with aromatic diazonium salts and magnetism, Polym. Adv. Technol. 15 (2004) 55–60.
- [55] R. Taylor, The Chemistry of Fullerenes, World Scientific, Singapore, 1995.
- [56] A. Hirsch, T. Grösser, A. Skiebe, A. Sol, Synthesis of isomerically pure organohydrofullerenes, Chem. Ber. 126 (1993) 1061–1067.
- [57] A. Hirsch, A. Sol, H.R. Karfunkel, Tritation of C₆₀: a method for the synthesis of organofullerenes, Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 31 (1992) 766–768.
- [58] G.V. Andrievsky, V.K. Klochov, A.B. Boryduh, G.I. Dovbeshko, Comparative analysis of two aqueous-colloidal solutions of C₆₀-fullerene with help of FTIR reflectance and UV-Vis spectroscopy, Chem. Phys. Lett. 364 (2002) 8–17.
- [59] H.U. Kim, D. Mi, J.H. Kim, J.B. Park, S.C. Yoon, U.C. Yoon, D.H. Hwang, Carbazole-containing fullerene derivatives for P3HT-base bulk-heterojunction solar cells, Solar Energy Mater. Solar Cells 105 (2012) 6–14.
- [60] T. Huang, B. Jin, F.R. Peng, C.D. Chen, R.Z. Zheng, Y. He, S.J. Chu, Synthesis and characterization of [60]fullerene-glycidyl azide polymer and its thermal decomposition, Polymers 7 (2015) 896–908.
- [61] D.M. Guldi, C. Luo, A. Swartz, R. Gomez, J.L. Segura, N. Martin, C. Brabec, N.S. Sariciftci, Molecular engineering of C₆₀-based conjugated oligomer ensembles: modulating the competition between photoinduced energy and electron transfer processes, J. Org. Chem. 67 (2002) 1141–1152.
- [62] A.W. Hains, Z. Liang, M.A. Woodhouse, B.A. Gregg, Molecular semiconductors in organic photovoltaic cells, Chem. Rev. 110 (2010) 6689–6735.
- [63] M. Carano, M. Da Ros, M. Fanti, K. Kordatos, M. Marcaccio, F. Paolucci, M. Prato, S. Roffia, F. Zerbetto, Modulation of the reduction potentials of fullerene derivatives, J. Am. Chem. Soc. 125 (23) (2003) 7139–7144.
- [64] H. Imahori, S. Fukuzumi, Porphyrin and fullerene-based molecular photovoltaic devices, Adv. Funct. Mater. 14 (2004) 525–536.
- [65] M.M. Wienk, J.M. Kroon, W.J.H. Verbees, J. Knol, J.C. Hummelen, P.A. van Hal, R.A.J. Janssen, Efficient methanol [70]fullerene/MDMO-PPV bulk heterojunction photovoltaic cells, Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 42 (2003) 3371–3375.
- [66] J. Labille, A. Masion, F. Ziarelli, J. Rose, J. Brant, F. Villiéras, M. Pelletier, D. Borschneck, M.R. Wiesner, Y. Bottero, Hydration and dispersion of C₆₀ in aqueous systems: the nature of water-fullerene interactions, Langmuir 25 (2009) 11232–11235.
- [67] A. Hazanzadeh, A. Khataee, M. Zarei, Y. Zhang, Two-electron oxygen reduction on fullerene C₆₀-carbon nanotubes covalent hybrid as a metal-free electrocatalyst, Sci. Rep. 9 (2019) 13780.
- [68] Dongbo D. Mi, DoD.-Hoon H. Hwang, Synthesis and characterization of novel soluble fulleropyrrolidine derivatives and their photovoltaic performance, J. Nanosci. Nanotechnol. 13 (2013) 3474–3479.

Bibliografía

-
- [1] Silinsh, E.A., *Organic Molecular Crystals: Their electronic states*, Springer, Berlin, (1980).
- [2] Pope, M. and Swenberg, C.E., *Electronic Processes in Organic Crystals and Polymers*. Clarendon Press, Oxford, (1982).
- [3] Tang, C.W., Two-layer organic photovoltaic cell, *Appl. Phys. Lett.*, **48**, (1986), 183-185.
- [4] 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.
- [5] Braun D., Heeger, A. J., Visible light emission from semiconducting polymer diodes, *Appl. Phys. Lett.*, **58**, (1991), 1982-1984.
- [6] Souto Maior, 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.
- [7] 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.
- [8] Tuzun, N.S., Bayata, F., Sarac, A.S., An experimental and quantum mechanical study on electrochemical properties of N-substituted pyrroles, *J. Mol. Structure: Theochem*, **857**, (2008), 95-104.
- [9] Ruiz-Espinoza, A., Ramos, E., Salcedo, R., Theoretical description of benzene-fullerene and its organometallic derivative, *Computational and Theoretical Chemistry*, **1016**, (2013), 36-41.
- [10] Gooding J. J., Advances in interfacial design for electrochemical biosensors and sensors: aryl diazonium salts for modifying carbon and metal electrodes, *Electroanalysis*, **20**, (2008), 573-582.

-
- [11] Liu G., Böcking, T., Gooding, J. J., Diazonium salts: stable monolayers on gold electrodes for sensing applications, *J. of Electroanalytical Chemistry*, **600**, (2007), 335-344.
- [12] Palaus, G. L. C., Wang, Q.H., Strano, M.S., Covalente electron transfer chemistry of graphene with diazonium salts, *Acc. Chem. Res.*, **46**, (2013), 160-170.
- [13] McCreery, R.L., Molecular electronic junctions, *Chem. Mater.*, **16**, 23, (2004), 4477-4496.
- [14] Aswal, D.K., Koiry, S.P., Jousseme, B., Gupta, S.K., Palacin, S., Yakhmi, J.V., Hybrid molecule on silicon nanoelectronics: Electrochemical processes for grafting and printing of monolayers, *Phys. E.: low dimensional systems and nanostructures*, **41**, (2009), 325-344.
- [15] Üstündag, Z., Solak, A.O., EDTA modified glassy carbon electrode: preparation and characterization, *Electrochim Acta*, **54**, (2009), 6426-6432.
- [16] Salmi, Z., Gam, S., Derouich, S. Mahouche-Chergui, M. Turmine, M.M. Chehimi, Diazonium salt-derived 4-(dimethylamino)phenyl groups as hydrogen donors in surface-confined radical photopolymerization for bioactive poly(2-hydroxyethyl methacrylate) grafts, *Langmuir*, **28**, 21, (2012), 8035-8045.
- [17] Delamar, M., Désarmot, G., Fagebaume, O., Hitmi, R., J. Pinson, J.M. Savéant, Modification of carbon fiber surfaces by electrochemical reduction of aryl diazonium salts: Application to carbon epoxy composites, *Carbon*, **35**, (1997), 801-807.
- [18] B.P. Corgier, C.A. Marquette, L. J. Blum, Diazonium-protein adducts for graphite electrode microarrays modification: direct and addressed electrochemical immobilization, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 51, (2005), 18328-18332.
- [19] For reviews see: (a) Gilchrist, T. L. *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* 11999, 2849-2866. (b) Jones, R. A., Ed. *Pyrroles, Chemistry of Heterocyclic Compounds*; Wiley: New York, (1990); Vol. 48.
- [20] Paal, C., Synthese von Thiophen-und Pyrrolderivaten, *Chem. Ver.*, **18**, (1885), 2254.

-
- [21] (a) Knorr, L., Synthetische Versuche mit dem Acetessigester, *Annalen der Chemie*, (1886), **236**, 290-332. (b) Knorr, L., Synthese von pyrrolderivaten, *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, **17**, (1886), 1635-1642.
- [22] Schmidt, R.R., Polar Cycloadditions, *Angew. Chem.*, **12**, (1973), 212-224.
- [23] Reisch, J., Schulte, K.E., Pyrrol-Derivate aus Diacetylenen, *Angew. Chem.*, **73**, (1961), 241-241.
- [24] Schulte, K.E., Reisch, J., Walker, H., Dipyrrole und Porphin aus Acetylenverbindungen, *Arch. Pharm.*, **299**, (1966), 1-7.
- [25] Makhsumov, A. G., Safaev, A., Madikhanov, N., Method of obtaining pyrrole derivatives, *Chem. Heterocycl. Compd.*, **6**, (1970), 120.
- [26] Ackerman, L., Born, R., $\text{TiCl}_4/\text{t-BuNH}_2$ as the sole catalyst for a hydroamination-based Fischer indole synthesis. *Tetrahedron Lett.*, **45**, (2004), 9541-9544.
- [27] Odom, A. L., Ciszewski, J. W., Harris, S.A., Titanium eta¹-pyrrolyl complexes: electronic and structural characteristics imposed by N, N-di(pyrrolyl-alpha-methyl)-N-methylamine (dpma) ligand, *Inorg. Chem.*, **40**, (2001), 1987-1988.
- [28] Molander, G.A., Romero, J.A.C., Lanthanocene Catalysts in selective organic synthesis, *Chem. Rev.*, **102**, (2002), 2161-2185.
- [29] Douglas M.R., Marks, T.J., Organolanthanide-catalyzed intramolecular hydrophosphination/cyclization of phosphinoalkenes and phosphinoalkynes, *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, (2000), 1824-1825.
- [30] Straub, T., Haskel, A., Neyroub, T.G., Kapon, M., Botoshanski, M., Eisen, M.S., *Organometallics*, **20**, (2001), 517.
- [31] Béchamp, A. J., De l' action des protosels de fer sur la nitronaphtaline et la nitrobenzine. Nouvelle méthode de formation des bases organiques artificielles de Zinin, *Ann. Chim. Phys.*, **42**, (1854), 186-196.
- [32] Khedkar, V.; Tillack, A.; Michalik, M.; Beller, M., Efficient one-post synthesis of tryptamine homologues by amination of chloroalkynes, *Tetrahedron Lett.*, **45**, (2004), 3123-3126.
- [33] Blomberg, C.; Hartog, F.A. The barbier reaction—A one-step alternative for syntheses via organomagnesium compounds. *Synthesis*, **1**, (1977), 18–30.

-
- [34] Pehlivan L., Métay, E., Laval, S., Dayoub, W., Demonchaux, P., Mignani, G., Lemaire, M., Iron-catalyzed selective reduction of nitro compounds to amines, *Tetrahedron Lett.*, **51**, (2010), 1939–1941.
- [35] Zhou, J.-Y.; Chen, Z.-G.; Wu, S.-H. Tin promoted stereocontrolled intramolecular allylation of carbonyl compounds: a facile and stereoselective method for ring construction. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **24**, (1994), 2783–2784.
- [36] Ranu, B.C.; Dutta, P.; Sarkar, A., Indium promoted reductive homocoupling of alkyl and aryl halides, *Tetrahedron Lett.*, **57**, (1998), 9557–9558.
- [37] Banik, B.K.; Suhendra, M.; Banik, I.; Becker, F.F., Indium/ammonium chloride mediated selective reduction of aromatic nitro compounds: practical synthesis of 6-amino chrysene, *Synth. Commun.*, **20**, (2000), 3745–3754.
- [38] Jubert, C.; Knochel, P., Preparation of new classes of aliphatic, allylic, and benzylic zinc and copper reagents by the insertion of zinc dust into organic halides, phosphates, and sulfonates, *J. Org. Chem.*, **20**, (1992), 5425–5431.
- [39] Manas K. Basu, Frederick F. Becker and Bimal K. Banik, Ultrasound-promoted highly efficient reduction of aromatic nitro compounds to the aromatic amines by samarium/ammonium chloride, *Tetrahedron Lett.*, **41**, (2000), 5603-5606.
- [40] Banik, B.K., Mukhopadhyay, C., Venkatraman, M., S., Becker F.F., A facile reduction of aromatic nitro compounds to aromatic amines by samarium and iodine, *Tetrahedron Lett.*, **39**, (1998), 7243-7246.
- [41] Gowda, S., Gowda, B.K., Gowda, D.C., Hydrazinium monoformate: a new hydrogen donor. Selective reduction of nitrocompounds catalyzed by commercial zinc dust, *Synthetic Communications*, **33**, (2003), 281-289.
- [42] Takasaki, M.; Motoyama, Y.; Higashi, K.; Yoon, S.-H.; Mochida, I.; Nagashima, H., Chemoselective hydrogenation of nitroarenes with carbon nanofiber-supported platinum and palladium nanoparticles, *Org. Lett.*, **10**, (2008), 1601-1604.
- [43] Wu, H.; Zhuo, L.; He, Q.; Liao, X.; Shi, B., Heterogeneous hydrogenation of nitrobenzenes over recyclable Pd (0) nanoparticle catalysts stabilized by polyphenol-grafted collagen fibers, *Appl. Catal., A*, **366**, (2009), 44-56.

-
- [44] Hoogenraad, M.; Van der Linden, J. B.; Smith, A. A.; Hughes, B.; Derrick, A. M.; Harris, L. J.; Higginson, P. D., Accelerated Process Development of Pharmaceuticals: selective catalytic hydrogenations of nitro compounds containing other functionalities, *Org. Proc. Res. Dev.*, **8**, (2004), 469-476.
- [45] Corma, A.; Serna, P., Chemoselective Hydrogenation of nitro compounds with supported gold catalysts, *Science*, **313**, (2006), 332-334.
- [46] (a) Orlandi, M.; Tosi, F.; Bonsignore, M.; Benaglia, M., Metal-free reduction of aromatic and aliphatic nitro compounds to amines: a HSiCl₃-mediated reaction of wide general applicability, *Org. Lett.*, **17**, (2015), 3941-3943. (b) The methodology is described in a patent: Bonsignore, M.; Benaglia, M. (Università degli Studi di Milano, Milano, Italy). Int. Pat. Appl.PCT/EP/2013/0683, now owned by DexLeChem GmbH (Berlin, Germany).
- [47] Milcent, R., Chimie Organique. Stéréochimie, Entités Réactives et Réactions, EDP Sciences, Les Ulis, France, ed., (2007).
- [48] Morrison, R. T. and Boyd, R. N., Organic Chemistry, Allyn & Bacon, Inc., Boston USA, 3rd ed., (1981), Ch. 23.
- [49] Boukerma, K., Chehimi, M. M., Pinson, J., and Blomfield, C., X-ray photoelectron spectroscopy evidence for the covalent bond between an iron surface and aryl groups attached by the electrochemical reduction of diazonium salts, *Langmuir*, **19**, (2003), 6333-6335.
- [50] (a) Griess, P., Vorläufige Notiz über die Einwirkung von salpetriger Säure auf Amidinitro- und Aminitrophenylsäure, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, **106**, (1858), 123-125. (b) Kratschmer, W., Lamb, L. D., Fostiropoulos, K., and Human, D. R., Solid C₆₀: a new form of carbon, *Nature*, **347**, (1990), 354.
- [51] (a) Sandmeyer, T., Ueber die Ersetzung der amid-gruppe durch Chlor, Brom und cyan in den aromatischen substanzen, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, (1884), **17**, 1633; (b) Sandmeyer T., *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **17**, (1884), 2650.
- [52] Balz G., Schiemann, G., Über aromatische fluorverbindungen, I: ein neues verfahren zu ihrer darstellung, *Ber. Dtsch. Chem. Ges. B*, **60**, (1927), 1186-1190.
- [53] (a) Doyle, M. P., Siegfried, B., and Dellaria, J. F Jr., Alkyl nitrite-metal halide deamination reactions. 2. Substitutive deamination of arylamines by alkyl nitrites

and copper (II) halides. A direct and remarkably efficient conversion of arylamines to aryl halides, *J. Org. Chem.*, **42**, (1977), 2426-2431; (b) Doyle, M. P., Dellaria, J. F. Jr., Siegfried, B., and Bishop, S. W., *J. Org. Chem.*, **42**, (1977), 3494.

[54] (a) Kikukawa, K., and Matsuda, T., Reaction of diazonium salts with transition metals. I. arylation of olefins with arenediazonium salts catalyzed by zero valent palladium, *Chem. Lett.*, **6**, (1977), 159-162; (b) Kikukawa, K., Nagira, K., and Matsuda, T., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **50**, (1977), 2207; (c) Kikukawa, K., Nagira, K., Terao, N., Wada, F., and Matsuda, T., Reaction of diazonium salts with transition metals. II. Palladium-catalyzed arylation of ethylene with arenediazonium salts, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **52**, (1979), 2609-2610.

[55] Bonin, H., Delbrayelle, D., Demonchaux, P., and Gras, E., Base free aryl of diazonium compounds and boronic esters: self-activation allowing an overall highly practical process, *Chem. Commun.*, **46**, (2010), 2677-2679.

[56] Mahouche-Chergui, S., Gam-Derouich, S., Mangeney, C., Chemimi, M.M., Aryl diazonium salts: a new class of coupling agents for bonding polymers, biomacromolecules and nanoparticles surfaces, *Chem. Soc. Rev.*, **40**, (2011), 4143-4166.

[57] Mohamed, A. A., Salmi, Z., Dahoumane S. A., Mekki, A., Carbonnier, B., Chemimi, M. M., Functionalization of nanomaterials with aryl diazonium salts, *Adv. Coll. Interf. Sci.*, **225**, (2015), 16-36.

[58] Gooding, J.J., Advances in interfacial design for electrochemical biosensors and sensors: aryl diazonium salts for modifying carbon metal electrodes. *Electroanalysis*, **20**, (2008), 572-582.

[59] Flavin, K., Chaur, M. N., Echevoyen, L., Giordani, S., Functionalization of multilayer fullerenes (carbon nano-onions) using diazonium compounds and "click" chemistry, *Org. Lett.*, **12**, (2010), 840-843.

[60] Lawton, R. G, Barth, W. E., The synthesis of corannulene, *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, (1971), 1730-1745.

[61] Osawa, E., Superaromaticity, *Kagaku*, **25**, (1970), 854-863.

[62] Bochvar, D. A., Gal'pern, E. G., Dokl. Akad. Nauk SSSR **209**, (1973), 610-612.

-
- [63] Kroto, H. W., Tilden Lecture. Semistable molecules in the laboratory and in space, *Chem. Soc. Rev.*, **11**, (1982), 435-491.
- [64] Kroto, H. W., Heath, J. R., O'Brien, S. C., Curl, R. F., Smalley, R. E., C₆₀: Buckminsterfullerene, *Nature*, **318**, (1985), 162–163.
- [65] Kräetschmer, W., Lamb, L. D., Fostiropoulos, K., Huffman, D. R., C₆₀: a new form of carbon, *Nature*, **347**, (1990), 354–358.
- [66] Mi, D., Hwang, D. H., Synthesis, and characterization of novel soluble fulleropyrrolidine derivatives and their photovoltaic performance, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **13**, (2013), 3474-3479.
- [67] Yan, W., Seifermann, S. M., Pierrat, P., Bräse, S., Synthesis of highly functionalized C₆₀ fullerene derivatives and their applications in material and life sciences, *Org. Biomol. Chem.*, **13**, (2015), 25-54.
- [68] Beuerle, F., Synthesis of spherically well-defined [60] Fullerene multiple adducts with up to four independently addressable addend zones, Den Naturwissenschaftlichen Fakultäten der Friederich- Alexander- Universität Erlangen-Nürnberg zur, (2008).
- [69] Tzirakis, M. D., Orfanopoulos, M., Radical reactions of fullerenes: from synthetic organic chemistry to materials science and biology, *Chem. Rev.*, **113**, (2013), 5262-5321.
- [70] McEwen, C. N.; McKay, R. G.; Larsen, B. S., C₆₀ as a radical sponge, *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, (1992), 4412-4414.
- [71] A. Hirsch, M. Brettreich, Fullerenes - Chemistry and Reactions. Wiley-VCH Verlag, Weinheim (2005).
- [72] Taylor, R., Walton, D.R.M., The chemistry of fullerenes, *Nature*, **363**, (1993), 685-693.
- [73] Tumanskii, B. L.; Kalina, O. G., Radical Reactions of Fullerenes, and their Derivatives; Kluwer Academic Publishers: New York, (2002).
- [74] Tzirakis, M. D.; Orfanopoulos, M. In Encyclopedia of Radicals in Chemistry, Biology & Materials; Chatgililoglu, C., Studer, A., Eds.; John Wiley & Sons, Ltd.: Chichester, U.K., (2012); 2171–2196.

-
- [75] Bakry, R.; Vallant, R. M.; Najam-ul-Haq, M.; Rainer, M.; Szabo, Z.; Huck, C. W.; Bonn, G. K., Medicinal applications of fullerenes, *Int. J. Nanomed.*, **2**, (2007), 639-649.
- [76] Partha, R.; Conyers, J. L., Biomedical applications of functionalized fullerene-based nanomaterials, *Int. J., Nanomed*, **4**, (2009), 261-275.
- [77] Anilkumar, P.; Lu, F.; Cao, L.; Luo, P. G.; Liu, J.-H.; Sahu, S.; Tackett, K. N.; Wang, Y.; Sun, Y.-P., Fullerenes for applications in biology and medicine, *Curr. Med. Chem.*, **18**, (2011), 2045-2059.
- [78] Chen, Z.; Mao, R.; Liu, Y., Fullerenes for cancer diagnosis and therapy: preparation, biological and clinical perspectives, *Curr. Drug Metab.*, **13**, (2012), 1035-1045.
- [79] Nelson, J., Polymer: fullerene bulk heterojunctions solar cells, *Materials today*, **14**, (2011), 462-470.
- [80] Pramanik, A., Sarkar, S., Pal, S., Sarkar, P., Pentace-fullerene bulk-heterojunction solar cell: a computational study, *Phys. Lett. A*, **379**, (2015), 1036-1042.
- [81] Mateo-Alonso, A., Ehli, C., Rahman, G. M. A., Guldi, D. M., Fioravanti, G., Marcaccio, M., Paolucci, F. and Prato, M., Tuning Electron Transfer through Translational Motion in Molecular Shuttles, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **46**, (2007), 3521–3525.
- [82] Ostroverkhova, O., Shcherbyna, S., Cooke, D.G., Egerton, R.F., Hegmann F.A., Tykwinski, R.R., Parkin, S.R., Anthony, J.E., Optical and transient photoconductive properties of pentacene and functionalized pentacene thin films: dependence on film morphology, *J. Appl. Phys.*, **98**, (2005), 033701.
- [83] Chirvase, D., Chiguvare, Z., Knipper, M., Parisi, J., Dyakonov, V. and Hummelen, J. C., Temperature dependent characteristics of poly (3 hexylthiophene)-fullerene based heterojunction organic solar cells, *J. Appl. Phys.*, **93**, (2003), 3376–3383.
- [84] Clarke, T.M., Durrant, J.R., Charge Photogeneration in organic solar cells, *Chem. Rev.*, **110**, (2010), 6736-6767.

-
- [85] Stephens, P. W., Mihaly, L., Lee, P. L., Whetten, R. L., Huang, S. M., Kaner, R., Deiderich, F. and Holczer, K., Structure of single-phase superconducting K_3C_{60} , *Nature*, **351**, (1991), 632–634.
- [86] Tanigaki, K., Hirosawa, I., Mizuki, J. and Ebbesen, T. W., Lattice parameters of alkali-metal-doped C_{60} fullerenes, *Chem. Phys. Lett.*, **213**, (1993), 395–400.
- [87] K. V: Shalimova, Semiconductores, en Física de los semiconductores, Edit. Mir, Moscú, Capítulo 1, (1984), 6-10.
- [88] Zardetto, V., Brown, T. M., Reale, A. & Di Carlo, A. Substrates for flexible electronics: A practical investigation on the electrical, film flexibility, optical, temperature, and solvent resistance properties, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, **49**, (2011), 638–648
- [89] Fujishima, A., Honda, K., Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode, *Nature*, **238**, (1972), 37-38.
- [90] Yu, K. J., Yan, Z., Han, M., Rogers, J.A., Inorganic semiconducting materials for flexible and stretchable electronics, *npj Flexible Electronics*, **4**, (2017), 1-14.
- [91] Costa, J.C.S., Lima, C.F.R.A.C., Santos, L.M.N.B.F., Electron transport materials for Organic Light-Emitting Diodes: understanding the crystal and molecular stability of Tris(8-hydroxyquinilines) of Al, Ga and In, *J. Phys. Chem. C*, **118**, (2014), 21762-21769.
- [92] Brinkmann, M., Gadret, M. Muccini, G., Taliani, C., Masciocchi, N., Sironi, A., Correlation between molecular packing and optical properties in different crystalline polymorphs and amorphous thin films of mer-Tris(8-hydroxyquinoline) aluminum (III), *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, (2000), 5147-5157.
- [93] Pope, M., Swenberg, C.E., Electronic processes in organic crystals and polymers. New York, NY: Oxford University Press, (1999).
- [94] Wudl, F., Smith, G.M., Hunfnagel, E.J., Bis-1,3-dithiolium chloride: an unusually stable organic radical cation, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1970), 1453-1454.

-
- [95] 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, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **16**, (1977), 578-580.
- [96] Reineke S, Lindner F, Schwartz G, White organic light-emitting diodes with fluorescent tube efficiency, *Nature*, **459**, (2009), 234-238.
- [97] Köhler, A., Bässler, H., *Electronic Processes in Organic Semiconductors*, 1st. Edition, Wiley-VCH, (2015).
- [98] Roncali, J., Molecular engineering of the *band gap* of π -conjugated systems: facing technological applications, *Macromol. Rapid Commun.*, **28**, (2007), 1761-1775.
- [99] Scharber, C. M., Sariciftci, N. S., Low *band gap* conjugated semiconducting polymers, *Adv. Mater. Technol.*, **2000857**, (2021), 1-9.
- [100] Vandewal, K., Benduhn, J., Nikolis V. C., How to determine optical gaps and voltage losses in organic photovoltaic materials, *Sustainable Energy Fuels*, **2**, (2018), 538-544.
- [101] Manm G., Endres, J., Lin, X., Kahn, A., in *The WSPC Reference on Organic Electronics: Organic Semiconductors*, (Eds.: J.-L. Brédas, S. R. Marder), Vol. 1, World Scientific, Singapore (2016), 159–191.
- [102] Ueno, N., Kera, S., Kanai, K., *The Molecule-Metal Interface*, (Eds.: N. Koch, N. Ueno, A. T. S. Wee), Wiley-VCH, Weinheim (2013), Ch. 7.
- [103] Tauc, J., Grigorovici, R., Vancu, A., Optical properties, and Electronic Structure of Amorphous Germanium. *Phys. Status Solidi B*, **15**, (1966), 627-637.
- [104] Kubelka, P., Munk, F., A Contribution to the Optics of Pigments. *Z. Technol. Phys*, **12**, (1931), 593-599.
- [105] Makula, P., Pacia, M., Macyk, W., How to correctly determine the *Band Gap* Energy of modified semiconductor photocatalysts based on UV-Vis Spectra, *J. Phys. Chem. Lett.*, **9**, (2018), 6814-6817.
- [106] Murphy, A.B., Band-gap determination from diffuse reflectance measurements of semiconductors films, and application to the photoelectrochemical water-splitting, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, **91**, (2007), 1326-1337.

-
- [107] Cody, G.D., Tiedje, T., Abeles, B., Moustakas, T.D., Brooks, B., Goldstein, Y., Disorder and the optical absorption edge of hydrogenated amorphous silicon, *Journal de Physique*, **10**, (1981), 42, 301-304.
- [108] Sánchez-Vergara, M.E., Alonso-Huitron, J.C., Rodríguez-Gómez, A., Reider-Burstin, J.N., Determination of the optical GAP in thin films of amorphous dilithium phthalocyanine using the Tauc and Cody Models, *Molecules*, **17**, (2012), 10000-10013.
- [109] Lewars, E. G., Computational Chemistry. Introduction to the Theory and applications of molecular and quantum mechanics. 2nd. Edition, (2011), 1-10.
- [110] (a) Politzer, P.; Seminario, J. M. Modern Density Functional Theory: A Tool for Chemistry; Elsevier: Amsterdam, The Netherlands, (1995). (b) Fiolhais, C.; Nogueira, F.; Marques, M. A. L. A Primer in Density Functional Theory; Fiolhais, C., Nogueira, F., Marques, M. A. L., Eds.; Springer-Verlag: New York, NY, (2003).
- [111] (a) Fermi, E. Un metodo statistico per la determinazione di alcune proprietà dell'atome. Rend. Accad. Naz. Lincei, (1927), **6**, 602. (b) Fermi, E. Eine statistische Methode zur Bestimmung einiger Eigenschaften des Atoms und ihre Anwendung auf die Theorie des periodischen Systems der Elemente. *Z. Phys.* **48**, (1928), 73.
- [112] Slater, J. C. A Simplification of the Hartree-Fock Method. *Phys. Rev.*, **81**, (1951), 385-390.
- [113] Hohenberg, P.; Walter, K. Inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev.*, **136**, (1964), B864-B871.
- [114] Kohn, W.; Sham, L. J. Self-Consistent Equations Including Exchange, and Correlation Effects. *Phys. Rev.* **140**, (1965), A1133-A1138.
- [115] Lee C., Yang, W., Parr, R.G., Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density, *Phys. Rev. B*, **37**, (1988), 785-789.
- [116] Becke A.D., A new inhomogeneity parameter in density-functional theory, *J. Chem. Phys.*, **109**, (1998), 2092-2098.
- [117] Baseden K. A., Tye, J. W., Introduction to density functional theory: calculations by hand on the helium atom, *J. Chem. Educ.*, **91**, (2014), 2116-2123.

-
- [118] Glaser C., Beiträge zur Kenntniss des Acetenylbenzols, *Ber. Dtsh. Chem. Ges.*, **2**, (1869), 422-424.
- [119] Fomina, L., Vázquez B., Tkatchouk E., Fomine S, The Glaser reaction mechanism. A DFT study, *Tetrahedron*, **58**, (2002), 6741-6747.
- [120] Pouchert C., Benke J., J. Aldrich Library of 13 C and 1 H FT-NMR Spectra. Aldrich Chemical Co., 1993.
- [121] Huerta, G., Fomina, L., Rumsh L., Zolotukhin, M., New polymers with N-phenyl pyrrole fragments obtained by chemical modifications of diacetylene containing-polymers, *Polym. Bull.*, **57**, (2006), 433-443.
- [122] Schulte, K.E., Reisch, J., Walker, H., Eine neue Pyrrolsynthese aus Butadiin-Derivaten, *Chem. Ber.*, **98**, (1965), 98-103.
- [123] Huerta, G., Modificación de Polímeros que contienen diacetilenos. (UNAM, 2006).
- [124] Gulevich, A.V., Dudnik, A.S., Chernyak, N., Gevorgyan, V., Transition metal - mediated synthesis of monocyclic aromatic heterocycles, *Chem. Rev.*, **113**, (2013), 3084-3113.
- [125] Colquhoun, H., Zolotukhin, M. G., Khalilov, L., Dzhemilev, U.M., Superelectrophiles in aromatic polymer chemistry, *Macromolecules*, **34**, (2001), 1122-1124.
- [126] Ramanathan, B., Keith, A.J., Armstrong, D., Odom, A.L., Pyrrole syntheses based on titanium -catalyzed hydroamination of dyines, *Org. Lett.*, **6**, (2004), 2957-2960.
- [127] Agrawal, A., Tratnyek, P. G, Reduction of nitro aromatic compounds by zero-valent iron metal, *Environmental Science and Technology*, **30**, (1996), 153-160.
- [128] Taylor, R., *The Chemistry of Fullerenes*, World Scientific, Singapore, 1995.
- [129] Hirsch A., Grösser, T., Skiebe A., Soi A., Synthesis of isomerically pure organohydrofullerenes, *Chem. Ber.*, **126**, (1993) 1061-1067.
- [130] Hirsch, A., Soi, A., Karfunkel, H.R., Tritation of C60: a method for the synthesis of organofullerenes, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **31**, (1992), 766-768.

-
- [131] Pasha, P.A., Jayashankara, V.P, Sn/NH₄ Br assisted selective reduction of nitroarenes into anilines under neutral conditions, *Indian J. Chem.*, **43B**, (2004), 2464-2466.
- [132] Koziakov, D., Wu, G., Jacobi von Wangelin, A., Aromatic substitutions of arenediazonium salts via metal catalysis, single electron transfer and weak base mediation, *Org. Biomol. Chem.*, **16**, (2018), 4942-4953.
- [133] Huang, T., Jin, B., Peng, R.F., Chen, C. D., Zheng, R. Z., He, Y., Chu, S. J., *Polym.*, **7**, (2015), 896.
- [134] Kim, H. U., Mi, D., Kim, J. H., Park, J. B., Yoon, S. C., Yoon, U. C., Hwang, D. H., Carbazole -containing fullerene derivatives for P3HT-base bulk-heterojunction solar cells, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, **105**, (2012), 6-14.
- [135] Taylor, R.E., C-13 CP/MAS: Application to glycine, *Concepts in Magnetic Resonance Part A*, **2**, (2004), 79-89.
- [136] Khalilov, L.M., Tulyabaev, A.R., Akhmetov, A.R., Tuktarov, A.R., Synthesis and ¹³C NMR features of N-substituted aziridino [C₆₀] fullerenes, *Russ.Chem. Bull.*, **64** (2015), 2725-2730.
- [137] Guldi, D. M., Luo, C., Swartz, A., Gomez, R., Segura, J. L., Martin, N., Brabec C., Sariciftci, N. S., Molecular Engineering of C₆₀-Based Conjugated Oligomer Ensembles: Modulating the competition between photoinduced energy and electron transfer processes, *J. Org. Chem.*, **67**, (2002), 1141-1152.
- [138] Labille, J., Masion, A., Ziarelli, F., Rose, J., Brant, J., Villieras, F., Pelletier, M., Borschneck, D., Wiesner, M. R., Bottero, J. Y., Hydration and Dispersion of C₆₀ in Aqueous Systems: The nature of water-Fullerene interactions, *Langmuir*, **25**, (2009), 11232-11235.
- [139] Hazanzadeh, A., Khataee, A., Zarei, M., Zhang, Y., Two-electron oxygen reduction on fullerene C₆₀-carbon nanotubes covalent hybrid as a metal-free electrocatalyst, *Scientific Reports*, **9**, (2019), 13780.
- [140] Dongbo D., Hoon, D., Hwang H., Synthesis, and characterization of novel soluble fulleropyrrolidine derivatives and their photovoltaic performance, *J. Nanosc. Nanotechnol.*, **13** (2013), 3474-3479.

-
- [141] Sánchez Vergara, M.E., Medel V., Ríos C., Salcedo R., Doping of molecular materials based on ferrocene and the study of their properties as organic semiconductors for their application in optoelectronic devices, *J. Mol. Struct.*, **1193**, (2019), 365-372.
- [142] Dong, H., Zhu, H., Meng, Q., Gong, X., Hu, W., Organic photoresponse materials and devices, *Chem. Soc. Rev.*, **41**, (2012), 1754-1808.
- [143] Hains, A. W., Liang, Z., Woodhouse, M. A., Gregg, B. A. Molecular Semiconductors in Organic Photovoltaic Cells. *Chem. Rev.*, **110**, (2010), 6689-6735.
- [144] Carano, M. Da Ros, M., Fanti, M., Kordatos, K. Marcaccio, M., Paolucci, F., Prato, M., Roffia, S. Zerbetto, F. Modulation of the Reduction Potentials of Fullerene Derivatives, *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, (2003), 23, 7139–7144
- [145] 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.
- [146] Bube, R.H., Photovoltaic Materials, Imperial college press, (1998), 171-181.
- [147] De Greef, M., Modelado de curvas corriente tensión y respuesta espectral de celdas solares y sensores ópticos de película delgada. (Universidad Nacional de Litoral, Facultad de Ingeniería Química, 2016).