



UNIVERSIDAD MIGUEL HERNÁNDEZ DE ELCHE

INSTITUTO DE BIOINGENIERÍA

Área de Química Orgánica

TESIS DOCTORAL

**Síntesis de Sistemas basados en Ftalocianinas como
Análogos y Modelos Fotosintéticos Artificiales y
como Componentes Activos en Células Solares**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR PRESENTADA POR:

Jorge Follana Berná

Bajo la dirección de:

Prof. Dra. Ángela Sastre Santos

Programa de Doctorado en Bioingeniería

Elche, 2020

INDICIOS DE CALIDAD

La tesis doctoral titulada “**Síntesis de Sistemas basados en Ftalocianinas como Análogos y Modelos Fotosintéticos Artificiales y como Componentes Activos en Células Solares**”, realizada por D. Jorge Follana Berná, con DNI: 48557643C, bajo la dirección de la Prof. Dra. Ángela Sastre Santos, se presenta bajo la modalidad de Tesis Convencional con los siguientes índices de calidad según el campo de evaluación de la ANEP de Química y como indicio de calidad se presenta con trabajos previamente publicados o aceptados para publicación y que se enumeran a continuación:

Publicaciones científicas:

1. Laura Calìò, Jorge Follana-Berná, Samrana Kazim, Morten Madsen, Horst-Günter Rubahn, Ángela Sastre-Santos, Shahzada Ahmad, “Cu(II) and Zn(II) based phthalocyanines as hole selective layers for perovskite solar cells”, *Sustainable Energy Fuels*, **2017**, *1*, 2071-2077; doi: 10.1039/C7SE00367F; FI: 4.912; área de conocimiento: Chemistry, Physical; puesto que ocupa/total de revistas en el área: 38/148.
2. Jorge Follana-Berná, Sairaman Seetharaman, Luis Martín-Gomis, Georgios Charalambidis, Adelais Trapali, Paul A. Karr, Athanassios G. Coutsolelos, Fernando Fernández-Lázaro, Francis D’Souza, Ángela Sastre-Santos, “Supramolecular complex of a fused zinc phthalocyanine–zinc porphyrin dyad assembled by two imidazole-C₆₀ units: ultrafast photoevents”, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2018**, *20*, 7798-7807; doi: 10.1039/C8CP00382C; FI: 3.567; área de conocimiento: Chemistry, Physical; puesto que ocupa/total de revistas en el área: 55/148.
3. Sairaman Seetharaman, Jorge Follana-Berná, Luis Martín-Gomis, Georgios Charalambidis, Adelais Trapali, Paul A. Karr, Athanassios G. Coutsolelos, Fernando Fernández-Lázaro, Ángela Sastre-Santos, Francis D’Souza, “Sequential, Ultrafast Energy Transfer and Electron Transfer in a Fused Zinc Phthalocyanine-free-base Porphyrin-C₆₀ Supramolecular Triad”, *ChemPhysChem*, **2019**, *20*, 163-172; doi: 10.1002/cphc.201800847; FI:3.077; área de conocimiento: Chemistry, Physical; puesto que ocupa/total de revistas en el área: 63/148.



Programa de Doctorado en Bioingeniería

Dña. Piedad Nieves de Aza Moya, Catedrática del área de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica y Coordinadora de la Comisión Académica del Programa de Doctorado en Bioingeniería de la Universidad Miguel Hernández de Elche por Resolución Rectoral 3120/19, de 09 de diciembre de 2019,

INFORMA

Que la tesis doctoral titulada **“Síntesis de Sistemas basados en Ftalocianinas como Análogos y Modelos Fotosintéticos Artificiales y como Componentes Activos en Células Solares”**, ha sido realizada por D. Jorge Follana Berná, con DNI: 48557643C bajo la dirección de la Prof. Dra. Ángela Sastre Santos, y da su conformidad para que sea presentada a la Comisión de Doctorado de la Universidad Miguel Hernández.

Y para que así conste, y a los efectos oportunos, firma el presente documento en Elche, a
de de 2020.

Fdo.: Prof. Dra. Piedad Nieves de Aza Moya
Coordinadora del Programa de Doctorado en Bioingeniería



Programa de Doctorado en Bioingeniería

Dña. Ángela Sastre Santos, Catedrática del área de Química Orgánica, perteneciente al Departamento de Farmacología, Pediatría y Química Orgánica y Directora del Instituto de Bioingeniería de la Universidad Miguel Hernández de Elche,

CERTIFICA

Que el presente trabajo titulado “**Síntesis de Sistemas basados en Ftalocianinas como Análogos y Modelos Fotosintéticos Artificiales y como Componentes Activos en Células Solares**”, el cual constituye la memoria que presenta el licenciado JORGE FOLLANA BERNÁ para optar al Grado de Doctor por la Universidad Miguel Hernández de Elche, ha sido realizado bajo su dirección en el Instituto de Bioingeniería, cumpliendo todos los requisitos necesarios y da su conformidad a la lectura de la tesis doctoral.

Y para que conste, expide y firma el presente certificado en Elche, a de
de 2020.

Fdo.: Prof. Dra. Ángela Sastre Santos



Financiación

La realización de la tesis que aquí se presenta ha sido posible gracias a la financiación obtenida que se indica a continuación:

1. Proyecto de investigación “Moléculas y Polímeros Conjugados Innovadores para la preparación de Células Solares Orgánicas e Híbridas y para aplicación en Optoelectrónica”, - Referencia: CTQ2014-55798-R, financiado por el Ministerio de Economía y Competitividad y por la Unión Europea a través del Fondo Social Europeo de Desarrollo Regional - FEDER – “Una manera de hacer Europa”. Responsable: Prof. Dra. Ángela Sastre Santos.
2. Plaza de personal docente e investigador (Categoría: Ayudante) en el Departamento de Farmacología, Pediatría y Química Orgánica de la Universidad Miguel Hernández de Elche.

Agradecimientos

Inicié mi experiencia en el laboratorio de Diseño y Síntesis Molecular del Instituto de Bioingeniería el 1 de julio de 2014 y unos cuantos años después me dispongo a defender una tesis doctoral y a obtener el mayor grado académico que concede una universidad: el doctorado. Obviamente, esto no habría sido posible sin la ayuda y el apoyo de mucha gente a la que quiero agradecer su contribución.

En primer lugar, a mi directora de tesis, Ángela Sastre Santos. Confió en mí cuando me contrató gracias al Programa Gerónimo Forteza y me ofreció realizar el doctorado. Si no fuese por ella, la investigación de calidad que hacemos en el grupo no sería posible. Además, lucha con todas sus fuerzas moviendo cielo y tierra para que los doctorandos, alumnos de máster y alumnos de grado obtengamos financiación para nuestro trabajo, algo que a día de hoy no es nada fácil. Muchas gracias Ángela.

A todos los miembros y exmiembros del grupo:

Vicente, contigo empezó todo. Gracias por enseñarme cómo trabajar con las ftalocianinas. Estas “amigas” nuestras tan complicadas de sintetizar, pero que te dan muchas alegrías cuando por fin las tienes en las manos o, mejor dicho, en los viales.

Belén, una de las piezas fundamentales del grupo. Sin ti, las cosas del día a día no saldrían adelante. Cuando necesitamos algún reactivo, alguna masa exacta o incluso una tarta de queso, ahí estás tú para ayudarnos.

Javi, un gran investigador y gran profesor. Cualquier duda que he tenido con las reacciones me has sabido ayudar, aunque te haya quitado tiempo con tus cosas.

Luis, gracias por tu ayuda siempre que te la he pedido. Especialmente con las valoraciones en RMN y problemas con los programas informáticos.

A Ana, Desi, Nathalie, David, Maria João y Sara. Gracias por vuestra ayuda y los buenos ratos en el laboratorio. Con personas como vosotros las jornadas extensas que tenemos que dedicarle a la investigación se hacen más cortas.

Adrián, Jose (sin tilde) y Valeria, las últimas incorporaciones al grupo. Dadle fuerte a la investigación que las cosas no salen solas.

A Conchi, Julio y Enrique. Aunque no hayamos compartido muchas horas de laboratorio, me habéis ayudado en todo lo que os he pedido.

Y Fernando. La otra mitad que hace posible que este grupo funcione. Sé que te hubiese encantado formar parte del tribunal, pero la normativa y el matrimonio lo impidieron. ¡Con la Iglesia hemos topado! Gracias por resolverme las dudas que he tenido a lo largo del doctorado. La nomenclatura de algunas ftalocianinas no habría sido posible sin tu ayuda.

Gracias también al grupo del Prof. Ally Aukauloo por permitirme hacer una estancia en París. El capítulo 2 de esta tesis está centrado en la investigación que llevé a cabo allí y va especialmente dedicado a todos vosotros por vuestra inestimable ayuda. Also thanks to Prof. Ally Aukauloo's group for allowing me to stay in Paris. Chapter 2 is focused on the research I carried out there and it is especially dedicated to all of you for your help.

A mi familia. En especial a mis padres por invertir en mi formación y ayudarme a convertirme en el primer doctor de la familia (siempre y cuando no se adelante mi hermano Guillermo). A ti Guillermo también quiero agradecerte tu ayuda en los momentos difíciles que pasé durante estos años. A mi novia, por tu apoyo incondicional a pesar de las largas jornadas que he pasado fuera de casa. Por último, quiero dedicarle esta tesis a mi pequeña Valentina.

RESUMEN

El uso en exceso de los combustibles fósiles desde la llegada de la Revolución Industrial hasta la actualidad está provocando el aumento de emisiones de CO₂ a la atmósfera. Este tipo de emisiones están ocasionando a su vez un calentamiento global del planeta y efectos negativos en el medio ambiente.

Para disminuir estos efectos negativos es necesario sustituir esas fuentes de energía por otras más respetuosas con el medio ambiente como son las llamadas fuentes de energía renovable: eólica, geotérmica, hidroeléctrica, solar, etc. Por ello, se hace imprescindible una investigación amplia de los materiales utilizados en ellas para mejorar de forma notable la relación coste-eficiencia.

Mezclando las ideas de eficiencia energética, coste de los nuevos materiales y energía solar, nos viene a la cabeza la fotosíntesis. Este es un proceso natural mediante el cual se obtiene energía a partir de la luz. Dicho de esta manera parece un proceso muy sencillo, pero engloba etapas de absorción de luz, transferencia energética y transferencia de electrones a través de una serie de complejas subunidades. Por lo tanto, conocer cada evento que se produce, así como las subunidades que intervienen en ellos supone un gran reto.

Estas subunidades, que se encuentran en los Fotosistemas I y II del centro de reacción fotosintético, no son más que moléculasceptoras o dadoras de electrones organizadas de tal forma que exista una transferencia electrónica entre ellas hasta dar lugar a un estado de separación de cargas con un tiempo de vida medio en el caso de la fotosíntesis, de aproximadamente 1 segundo. El diseño y síntesis de subunidades del tipo dador-aceptor puede permitirnos conocer mejor los procesos que tienen lugar en la fotosíntesis y la aplicación de estas moléculas en sistemas fotosintéticos artificiales como las células solares.

La tesis que va a comenzar a leer se ha centrado en la síntesis de una serie de moléculas como análogos y modelos fotosintéticos artificiales y como componentes activos en células solares. Estas moléculas son las ftalocianinas (Pc) y ya que son las protagonistas de esta tesis, se presenta a continuación una introducción sobre ellas.

El capítulo 1 versa sobre el diseño y síntesis de cuatro sistemas dador-aceptor basados en Pc para su estudio como análogos fotosintéticos artificiales. Dos de ellos constituidos por una subunidad de Pc conjugada a otra subunidad de porfirina (P) (metalada o libre), otro constituido por una subunidad de Pc y una subunidad de pireno (Pyr) y el último, formado por dos subunidades de Pc unidas a través del Pyr. En todos los sistemas anteriores las uniones entre las subunidades se realizan a través de anillos de pirazina (Pyrz) y posteriormente se enlazarán supramolecularmente a un derivado de imidazol-C₆₀ (ImC₆₀) (**Figura 1**).

Las constantes de asociación del derivado de imidazol-C₆₀ (aceptor de electrones) con los átomos metálicos de **ZnPc-ZnP 1**, **ZnPc-H₂P 2** y **ZnPc-Pyrz-Pyr 3** se obtuvieron mediante valoraciones por ¹H-RMN. En el primer caso, la unión de las dos subunidadesceptoras tiene lugar mediante un proceso no cooperativo. Además, los valores de las constantes de asociación para **ZnPc-H₂P 2** y **ZnPc-Pyrz-Pyr 3** tienen un valor un orden de magnitud mayor que para el caso **ZnPc-ZnP 1** revelando interacción π-π del fullereno con las subunidades de P y Pyr, respectivamente. Los estudios electroquímicos y

espectroscópicos revelaron una transferencia de energía desde la subunidad de porfirina hacia la Pc y posterior transferencia electrónica hasta el C₆₀, dando lugar a un estado de separación de cargas. Por último, los cálculos computacionales del sistema supramolecular **C₆₀Im:ZnPc-ZnP:ImC₆₀ 1** indicaron una geometría *trans* de las dos subunidades de C₆₀.

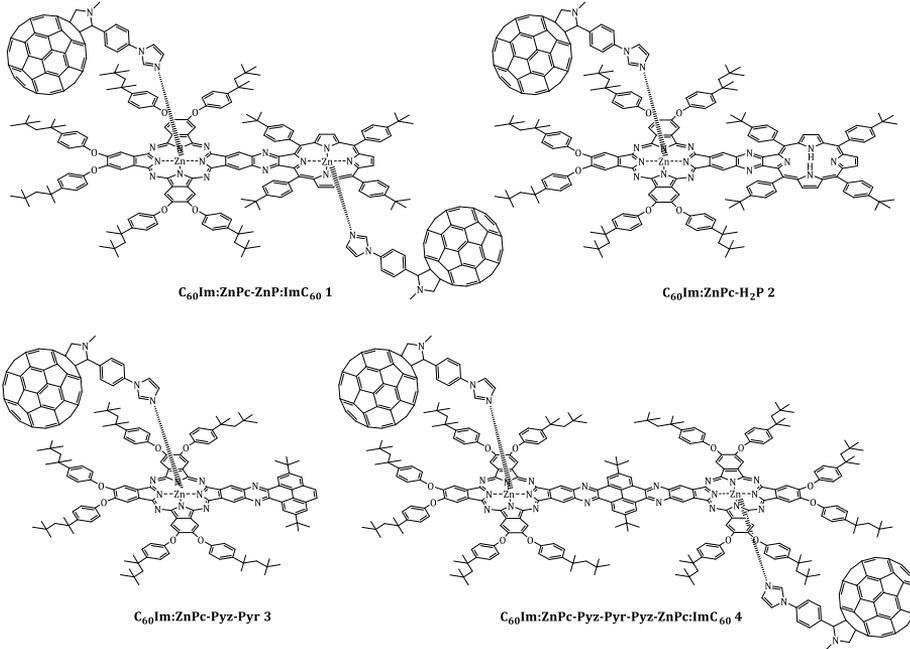


Figura 1. Estructura de los sistemas supramoleculares objetivo del capítulo 1.

El capítulo 2 está enfocado hacia la síntesis de dos sistemas basados en ZnPc que son biomiméticos del fotosistema II (PSII). Este fotosistema es uno de los dos que intervienen en la fotosíntesis y contiene dos residuos aminoácidos, uno de tirosina y otro de histidina. Se han sintetizado dos familias de ZnPc que contienen un grupo imidazol y un grupo fenol en su estructura que servirán como análogos de estos aminoácidos para estudiar el proceso de transferencia de electrones que tiene lugar en el PSII (**Figura 2**). La primera familia, **ZnPc-Im 21** y **ZnPc-ImPhOH 22**, contiene grupos electrón dadores y la segunda familia, **ZnPc-Im 23** y **ZnPc-ImPhOH 24**, grupos electrón aceptores. Los resultados electroquímicos y fotofísicos han mostrado resultados totalmente opuestos. En el caso de la primera familia, no se ha observado oxidación intramolecular del residuo de tirosina y, por lo tanto, no hay existencia de transferencia electrónica. En cambio, en la segunda familia que contenía los grupos aceptores de electrones se obtuvieron buenos resultados observándose oxidación del residuo fenólico y transferencia de protón desde el residuo de tirosina al residuo de histidina, tal y como tiene lugar en la fotosíntesis.

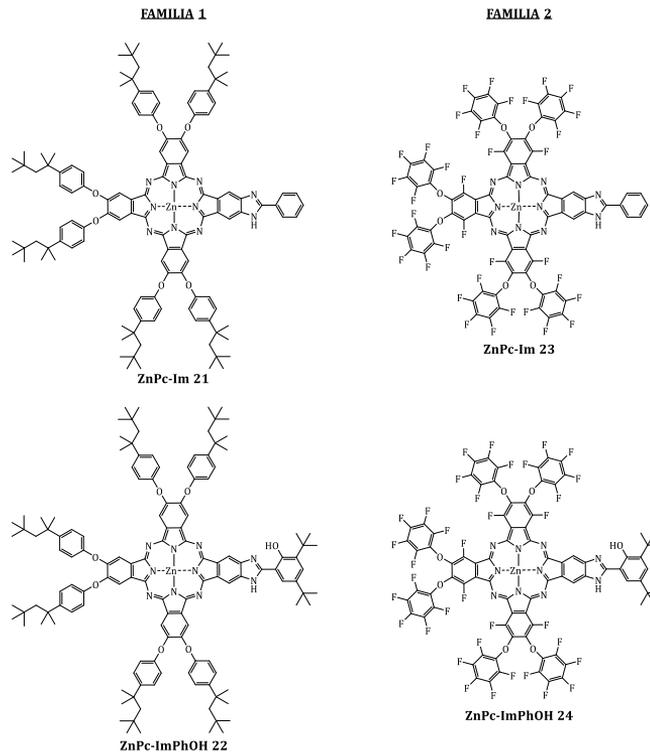


Figura 2. Estructuras de los modelos biomiméticos del PSII basados en ZnPc del capítulo 2.

En el capítulo 3 podemos ver la aplicación de cuatro Pc en dispositivos fotovoltaicos. Concretamente, se han sintetizado dos Pc con grupos electrón dadores, una de zinc y otra de cobre, para su aplicación como material transportador de huecos (HTM) en células solares de perovskita (**Figura 3a**). La **CuPc 30** mostró mejores eficiencias y ambas demostraron que pueden ser un recambio del Spiro-OMeTAD como HTM debido a su mayor estabilidad a lo largo del tiempo. Las otras dos Pc sintetizadas, una de zinc y otra de cobre, contienen grupos electrón aceptores y se han utilizado como aceptores no fullerénicos en células solares ternarias de heterounión masiva (**Figura 3b**). Ambas mostraron buenos resultados de eficiencia de conversión energética, siendo el de la **CuPc 31** superior al del sistema binario de referencia compuesto por el dador PTB7-Th y el aceptor PCBM.

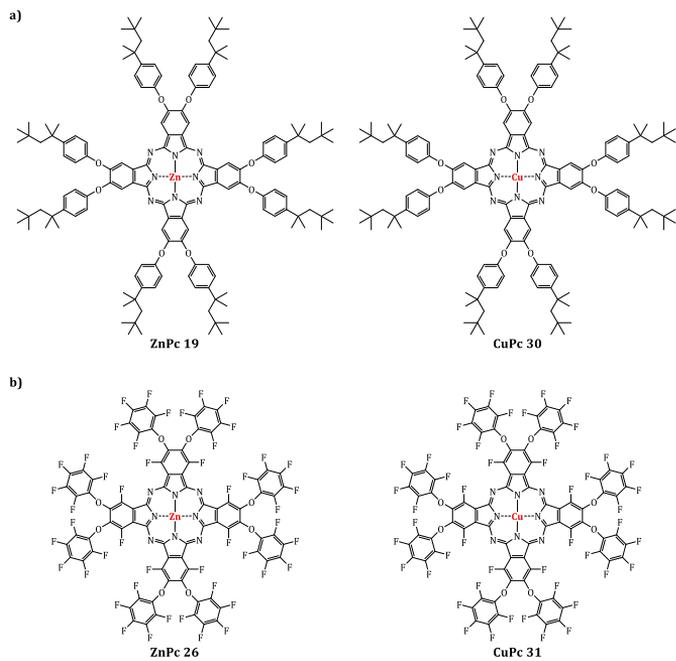


Figura 3. Estructuras de las Pc objetivo del capítulo 3.

Summary

The excessive use of fossil fuels since the arrival of the Industrial Revolution until today is causing the increase in CO₂ emissions into the atmosphere. These types of emissions are increasing global warming of the planet and negative effects on the environment.

To reduce these negative effects, it is necessary to replace the energy sources with others which are more respectful of the environment, such as the so-called renewable energy sources: wind, geothermal, hydroelectric, solar, etc. For this reason, further research of materials used in them is essential to improve cost-efficiency ratio.

When we think about energy efficiency, cost of new materials and solar energy, photosynthesis comes to our mind. This is a natural process where energy is obtained from light. It seems to be a very simple process, but it takes place through several stages of light absorption, energy transfer and electronic transfer between a series of complex subunits. Therefore, knowing each event that occurs, as well as the subunits involved in them, is a great challenge.

These subunits, which are located in Photosystems I and II of the photosynthetic reaction center, are electron acceptor or donor molecules organized to obtain an electronic transfer between them until giving a charge-separated state with an average lifetime for photosynthesis of approximately 1 second. The design and synthesis of donor-acceptor subunits can allow us to understand the processes that take place in photosynthesis and the application of these molecules in artificial photosynthetic systems such as solar cells.

The thesis that you will begin to read is focused on the synthesis of a molecules as analogs and artificial photosynthetic models and as active components in solar cells. These molecules are phthalocyanines (Pc) and because they are the protagonists of this thesis, an introduction of them is presented.

Chapter 1 is related to the design and synthesis of four donor-acceptor systems based on Pc for their study as artificial photosynthetic systems. Two of them constituted by a subunit of Pc conjugated to another subunit of porphyrin (P) (metal or free), another one constituted by a subunit of Pc and a subunit of pyrene (Pyr) and the last one, formed by two units of Pc bonded through the Pyr unit. The subunits of this systems are linked by pyrazine (Pyz) rings and later they will be supramolecularly connected to an imidazole-C₆₀ derivative (ImC₆₀) (**Figure 1**).

Association constants between imidazole-C₆₀ derivative (electron acceptor subunit) and **ZnPc-ZnP 1**, **ZnPc-H₂P 2** and **ZnPc-Pyz-Pyr 3** were obtained by ¹H-NMR titrations. In the first case, the union of two C₆₀ subunits takes place through a non-cooperative process. Furthermore, the values of the association constants for **ZnPc-H₂P 2** and **ZnPc-Pyz-Pyr 3** have an order of magnitude higher than for the **ZnPc-ZnP 1** showing π - π interactions between fullerene and porphyrin or pyrene subunit, respectively. Electrochemical and spectroscopic studies revealed an energy transfer from P to ZnPc and subsequent electronic transfer to C₆₀, leading to a charge-separated state. Finally, computational calculations of the supramolecular system **C₆₀Im:ZnPc-ZnP:ImC₆₀ 1** show a *trans* geometry of both C₆₀ subunits.

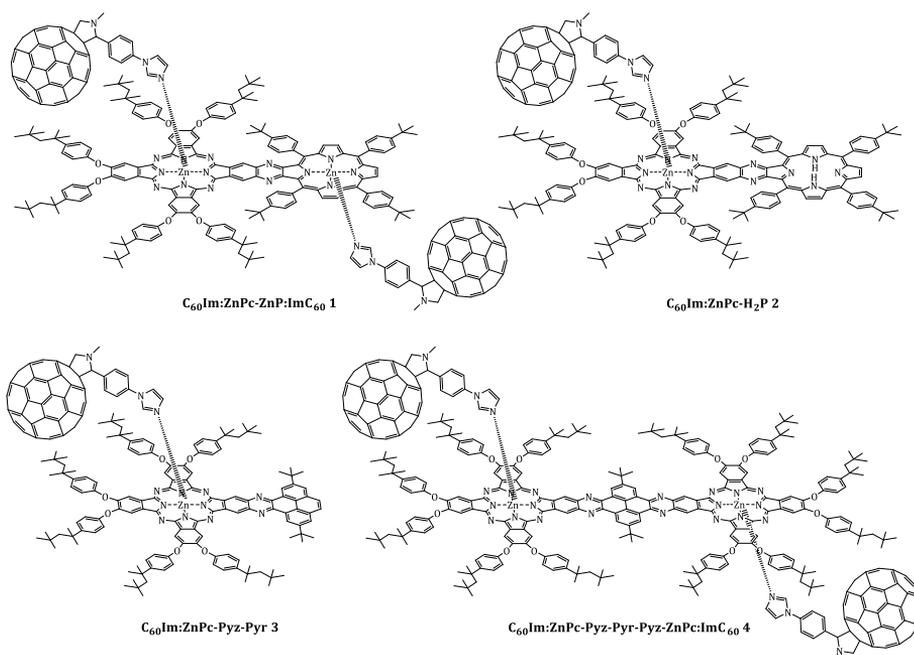


Figure 1. Structures of supramolecular systems in chapter 1.

Chapter 2 is focused on the synthesis of two systems based on ZnPc that are biomimetic to photosystem II (PSII). This photosystem is one of the two involved in photosynthesis and contains two amino acid residues, tyrosine and histidine. Two families of ZnPc that contain an imidazole group and a phenol group in their structure that will serve as analogues of these two aminoacids have been synthesized to study the electron transfer processes that occurs in PSII (**Figure 2**). The first family, **ZnPc-Im 21** and **ZnPc-ImPhOH 22**, contains electron donor groups and the second family, **ZnPc-Im 23** and **ZnPc-ImPhOH 24**, electron acceptor groups. Electrochemical and photophysical results have shown completely opposite results. In the case of the first family, no intramolecular oxidation of the phenol group has been observed and, therefore, no electronic transfer. On the other hand, in the second family which include the electron acceptor groups, the results were fruitful, observing oxidation of the phenolic residue and proton transfer from the tyrosine residue to the histidine residue, as it occurs in photosynthesis.

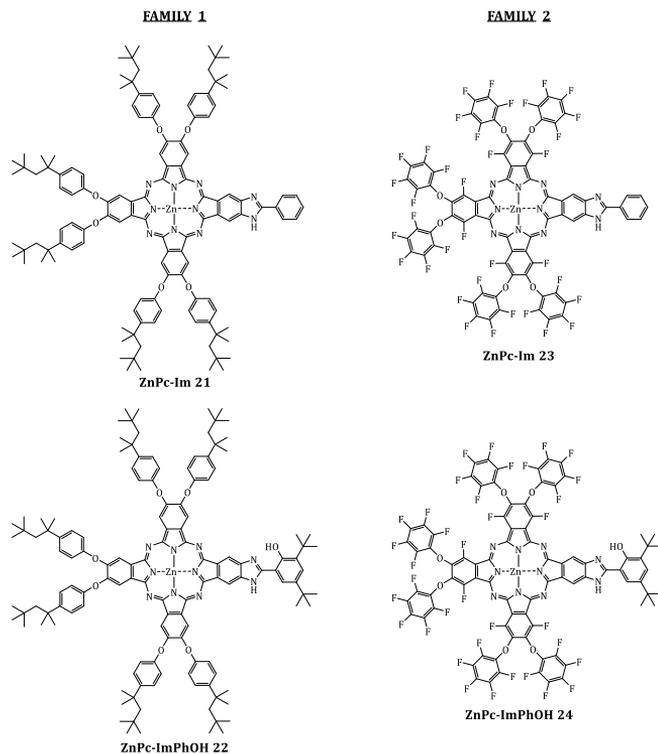


Figure 2. Structures of biomimetic models of PSII based on Pc in chapter 2.

Chapter 3 shows the application of four Pc in photovoltaic devices. Specifically, two Pc with electron donor groups, one with zinc and the other with copper, have been synthesized for their application as hole transporting material (HTM) in perovskite solar cells (**Figure 3a**). **CuPc 30** shows better efficiencies and it is demonstrated that both Pc can be a replacement for the Spiro-OMeTAD as HTM due to its greater stability over time. The other two Pc, one with zinc and the other with copper, contain electron acceptor groups and have been used as non-fullerene acceptors in bulk heterojunction ternary solar cells (**Figure 3b**). Both showed good results of energy conversion efficiency, being **CuPc 31** higher to the binary reference system composed by PTB7-Th and PCBM.

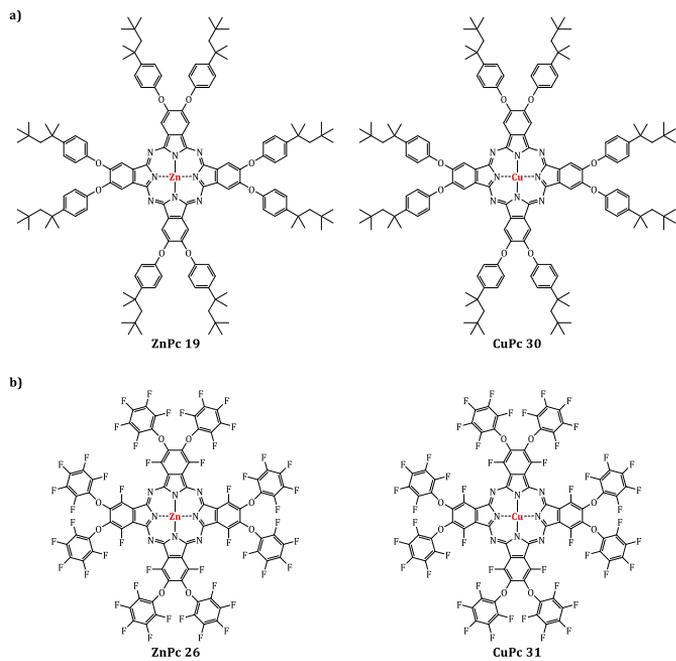


Figure 3. Structures of Pc used in organic photovoltaics in chapter 3.

ÍNDICE

Lista de abreviaturas y acrónimos	I
INTRODUCCIÓN.....	1
Estructura de las ftalocianinas	5
Síntesis de ftalocianinas	6
Propiedades y aplicaciones de las ftalocianinas.....	11
CAPÍTULO 1.....	17
1.1. Introducción	19
1.1.1. Porphirina (P).....	19
1.1.2. Pireno (Pyr)	23
1.1.3. [60]Fullereno	28
1.1.4. Fotosíntesis.....	30
1.1.4.1. Cromóforos	31
1.1.4.2. Centro de reacción fotosintético	32
1.1.5. Procesos fotofísicos.....	33
1.1.6. Transferencia electrónica fotoinducida	34
1.1.7. Espectroscopía de absorción transitoria.....	36
1.1.8. Química supramolecular.....	37
1.1.9. Antecedentes.....	39
1.2. Objetivos.....	45
1.2.1 Síntesis y caracterización de sistemas supramoleculares basados en ftalocianinas para su estudio como análogos fotosintéticos artificiales.....	45
1.2.2 Estudio de las propiedades fotofísicas y constantes de asociación supramolecular	46
1.3. Resultados y discusión.....	47
1.3.1. Síntesis y caracterización de moléculas precursoras.....	47
1.3.2. Síntesis y caracterización de los sistemas objetivos basados en ftalocianinas 51	
1.3.2.1. Síntesis y caracterización de la díada ZnPc-ZnP 1.....	51

1.3.2.2. Síntesis y caracterización de la díada ZnPc-H ₂ P 2.....	58
1.3.2.3 Síntesis y caracterización del sistema objetivo ZnPc-Pyz-Pyr 3.....	65
1.3.2.4. Síntesis y caracterización del sistema ZnPc-Pyz-Pyr-Pyz-ZnPc 4.....	66
1.4. Conclusiones.....	70
1.5. Parte experimental.....	71
1.5.1. Materiales y métodos.....	71
1.5.2. Síntesis.....	72
1.5.2.1. Síntesis de 4,5-bis(<i>p-terc</i> -octilfenoxi)ftalonitrilo (5).....	72
1.5.2.2. Síntesis de <i>N,N'</i> -(1,2-fenilen)bis(4-metilbencensulfonamida) (6).....	73
1.5.2.3. Síntesis de <i>N,N'</i> -(4,5-dibromo-1,2-fenilen)bis(4-metilbencensulfonamida) (7).....	73
1.5.2.4. Síntesis de 1,2-diamino-4,5-dibromobenceno (8).....	73
1.5.2.5. Síntesis de 5,6-dibromo-2,1,3-benzotiadiazol (9).....	73
1.5.2.6. Síntesis de 5,6-diciano-2,1,3-benzotiadiazol (10).....	74
1.5.2.7. Síntesis de 9,10,16,17,23,24-hexakis(<i>p-terc</i> -octilfenoxi)[1,2,5]tiadiazolo[3,4- <i>b</i>]ftalocianinato de zinc (11).....	74
1.5.2.8. Síntesis de 23,24-diamino-2,3,9,10,16,17-hexakis(<i>p-terc</i> -octilfenoxi)-ftalocianinato de zinc (ZnPc 12).....	74
1.5.2.9. Síntesis de <i>p</i> -(1-imidazolil)benzaldehído (13).....	75
1.5.2.10. Síntesis de ImC ₆₀ 14.....	75
1.5.2.11. Síntesis de 2,7-di- <i>terc</i> -butilpireno (Pyr 15).....	75
1.5.2.12. Síntesis de 2,7-di- <i>terc</i> -butilpireno-4,5-diona (Pyr 16).....	76
1.5.2.13. Síntesis de 2,7-di- <i>terc</i> -butilpireno-4,5,9,10-tetraona (Pyr 17).....	76
1.5.2.14. Síntesis de 2,3-dioxo-5,10,15,20-tetrakis(4- <i>terc</i> -butilfenil)-21 <i>H</i> ,23 <i>H</i> -porfirina (H ₂ P 18).....	76
1.5.2.15. Síntesis de 2,3,9,10,16,17,23,24-octakis(<i>p-terc</i> -octilfenoxi)ftalocianinato de zinc (ZnPc 19).....	77
1.5.2.16. Síntesis de ZnPc-Pyz-PyrO ₂ 20.....	77
1.5.2.17. Síntesis de la díada ZnPc-ZnP 1.....	78
1.5.2.18. Síntesis de la díada ZnPc-H ₂ P 2.....	78
1.5.2.19. Síntesis del sistema ZnPc-Pyz-Pyr 3.....	79
1.5.2.20. Síntesis del sistema ZnPc-Pyz-Pyr-Pyz-ZnPc 4.....	79
1.5.3. Obtención de las constantes de equilibrio.....	80

CAPÍTULO 2	83
2.1. Introducción	85
2.1.1. Complejo de evolución de oxígeno (OEC)	85
2.1.2 Transferencia de electrón acoplada a protón (PCET).....	86
2.1.3. Antecedentes.....	88
2.2. Objetivos	91
2.3. Resultados y discusión	92
2.3.1. Síntesis y caracterización de moléculas precursoras.....	92
2.3.2. Síntesis y caracterización de las ftalocianinas objetivo	97
2.3.2.1. Síntesis y caracterización de la ZnPc-Im 21 y la ZnPc-ImPhOH 22	97
2.3.2.2. Síntesis y caracterización de la ZnPc-Im 23 y la ZnPc-ImPhOH 24	99
2.3.3. Estudios de las propiedades de las moléculas objetivo	101
2.3.3.1. Electroquímica	101
2.3.3.2. UV-vis	102
2.3.3.3. Fotofísica.....	102
2.3.3.4. Espectroelectroquímica infrarroja (IRSEC)	105
2.4. Conclusiones	106
2.5. Parte experimental	107
2.5.1. Materiales y métodos	107
2.5.2. Síntesis	108
2.5.2.1. Síntesis de 3,6-difluoro-4,5-bis(pentafluorofenoxi)ftalonitrilo (25).....	108
2.5.2.2. Síntesis de 1,4,8,11,15,18,22,25-octafluoro-2,3,9,10,16,17,23,24- octakis(pentafluorofenoxi)ftalocianinato de zinc (ZnPc 26).....	109
2.5.2.3. Síntesis de 8,11,15,18,22,25-hexafluoro-9,10,16,17,23,24- hexakis(pentafluorofenoxi)[1,2,5]tiadiazolo[3,4- <i>b</i>]ftalocianinato de zinc (27)..	109
2.5.2.4. Síntesis de 23,24-diamino-1,4,8,11,15,18-hexafluoro-2,3,9,10,16,17- hexakis(pentafluorofenoxi)ftalocianinato de zinc (28)	110
2.5.2.5. Síntesis de 2-(1 <i>H</i> -benzo[<i>d</i>]imidazol-2-il)-4,6-di- <i>terc</i> -butilfenol (29).....	110
2.5.2.6. Síntesis de ZnPc-Im 21.....	110
2.5.2.7. Síntesis de ZnPc-ImPhOH 22	111
2.5.2.8. Síntesis de ZnPc-Im 23.....	111
2.5.2.9. Síntesis de ZnPc-ImPhOH 24	112

CAPÍTULO 3.....	113
3.1. Introducción	115
3.1.1. Células solares de tercera generación	116
3.1.1.1. Células solares sensibilizadas por colorante (DSSC)	117
3.1.1.2. Células fotovoltaicas de heterounión plana (FHJ).....	119
3.1.1.3. Células fotovoltaicas de heterounión masiva (BHJ)	120
3.1.1.4 Células solares ternarias de heterounión masiva	122
3.1.1.5. Células solares de perovskita	123
3.1.2. Parámetros fotovoltaicos	126
3.1.3. Antecedentes	127
3.2. Objetivos	136
3.3. Resultados y discusión.....	138
3.3.1. Síntesis de las ftalocianinas objetivo.....	138
3.3.1.1. Síntesis y caracterización de 2,3,9,10,16,17,23,24-octakis(<i>p-terc</i> - octilfenoxi)ftalocianinato de zinc, ZnPc 19	138
3.3.1.2. Síntesis y caracterización de 2,3,9,10,16,17,23,24-octakis(<i>p-terc</i> - octilfenoxi)ftalocianinato de cobre, CuPc 30.....	138
3.3.1.3. Síntesis y caracterización de 1,4,8,11,15,18,22,25-octafluoro- 2,3,9,10,16,17,23,24-octakis(pentafluorofenoxi)ftalocianinato de zinc, ZnPc 26	139
3.3.1.4. Síntesis y caracterización de 1,4,8,11,15,18,22,25-octafluoro- 2,3,9,10,16,17,23,24-octakis(pentafluorofenoxi)ftalocianinato de cobre, CuPc 31	139
3.3.2. Caracterización de las células solares.....	140
3.3.2.1. Células solares de perovskita	140
3.3.2.2. Células solares ternarias de heterounión masiva	144
3.4. Conclusiones.....	146
3.5. Parte experimental	147
3.5.1. Materiales y métodos	147
3.5.2. Síntesis.....	148
3.5.2.1. Síntesis de 2,3,9,10,16,17,23,24-octakis(<i>p-terc</i> -octilfenoxi)ftalocianinato de cobre (CuPc 30)	148
3.5.2.2. Síntesis de 1,4,8,11,15,18,22,25-octafluoro-2,3,9,10,16,17,23,24- octakis(pentafluorofenoxi)ftalocianinato de cobre (CuPc 31)	148

3.5.3. Fabricación de los dispositivos	148
3.5.4. Caracterización de los dispositivos	150
ANEXO I	151
ANEXO II.....	165

Lista de abreviaturas y acrónimos

^1H -RMN	Resonancia magnética nuclear de protón
^{13}C -RMN	Resonancia magnética nuclear de carbono
AcOEt	Acetato de etilo
AcOH	Ácido acético
ATR	Reflectancia total atenuada (del inglés, <i>attenuated total reflection</i>)
BHJ	Heterounión masiva (del inglés, <i>bulk heterojunction</i>)
br	Ancho (del inglés, <i>broad</i>)
Chl	Clorofila
CIGS	Seleniuro de cobre, indio y galio
CoPc	Ftalocianina de cobalto
CuPc	Ftalocianina de cobre
CZTS	Sulfuro de cobre, zinc y estaño
d	Doblete
DBN	1,5-diazabicyclo[4.3.0]non-5-eno
DBU	1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno
DCM	Diclorometano
DMAE	Dimetilaminoetanol
DMF	Dimetilformamida
DMSO	Dimetilsulfóxido
DPP	Dicetopirrolopirrol
DPV	Voltametría de pulso diferencial (del inglés, <i>differential pulse voltammetry</i>)
DSSC	Célula solar sensibilizada por colorante (del inglés, <i>dye-sensitized solar cell</i>)
EBETL	Capa transportadora de electrones y bloqueante de excitones (del inglés, <i>exciton blocking electron transporting layer</i>)
ESC	Estado de separación de cargas
ETL	Capa transportadora de electrones (del inglés, <i>electron transporting layer</i>)
ETM	Material transportador de electrones (del inglés, <i>electron transporting material</i>)
EtOH	Etanol

LISTA DE ABREVIATURAS Y ACRÓNIMOS

EQE	Eficiencia cuántica externa (del inglés, <i>external quantum efficiency</i>)
FAI	Yoduro de formamidinio (del inglés, <i>formamidinium iodide</i>)
FF	Factor de llenado (del inglés, <i>fill factor</i>)
FHJ	Heterounión plana (del inglés, <i>flat heterojunction</i>)
FNR	Ferredoxina-NADP+ reductasa
FTO	Óxido de estaño dopado con flúor (del inglés, <i>fluorine doped tin oxide</i>)
G	Guest (huésped, sustrato)
H	Host (anfitrión, receptor)
H ₂ P	Porfirina base libre
H ₂ Pc	Ftalocianina base libre
HRMS	Espectrometría de masas de alta resolución (del inglés, <i>high resolution mass spectrometry</i>)
HTL	Capa transportadora de huecos (del inglés, <i>hole transporting layer</i>)
HTM	Material transportador de huecos (del inglés, <i>hole transporting material</i>)
IPCE	Eficiencia de conversión de fotón a corriente (del inglés, <i>incident photon to current conversion efficiency</i>)
IRSEC	Espectroelectroquímica infrarroja (del inglés, <i>infrared spectroelectrochemistry</i>)
ISFET	Transistor de efecto campo selectivo a iones (del inglés, <i>ion selective field effect transistor</i>)
ITO	Óxido de indio dopado con estaño (del inglés, <i>tin-doped indium oxide</i>)
J_{sc}	Corriente de cortocircuito (del inglés, <i>short circuit current</i>)
MABr	Bromuro de metilamonio (del inglés, <i>methylammonium bromide</i>)
MAI	Yoduro de metilamonio (del inglés, <i>methylammonium iodide</i>)
MeCN	Acetonitrilo
MeOH	Metanol
MP	Metaloporfirina
MPc	Metaloftalocianina
η	Eficiencia de conversión de energía. Similar a PCE.

NaOAc	Acetato sódico
NFA	Aceptor no fullerénico (del inglés, <i>Non-fullerene acceptor</i>)
Ni(OAc) ₂	Acetato de níquel
ODCB	<i>o</i> -diclorobenceno
OEC	Complejo de evolución de oxígeno (del inglés, <i>oxygen evolving complex</i>)
OSC	Células solares orgánicas (del inglés, <i>organic solar cells</i>)
P	Porfirina
PAH	Hidrocarburos policíclicos aromáticos (del inglés, <i>polycyclic aromatic hydrocarbons</i>)
Pc	Ftalocianina
PCBM	Éster metílico del ácido [6,6]-fenil-C ₇₁ -butírico (del inglés, <i>[6,6]-phenyl-C₇₁-butyric acid methyl ester</i>)
PCE	Eficiencia de conversión de energía (del inglés, <i>power conversion efficiency</i>). Similar a η .
PCET	Transferencia de electrón acoplada a protón (del inglés, <i>proton-coupled electron transfer</i>)
PDBIm	Perilenodibencimidazol
PDI	Perilenodiimida
PFN	Polímero poli[(9,9-bis(3'-(<i>N,N</i> -dimetilamino)propil)-2,7-fluoreno)- <i>alt</i> -2,7-(9,9-dioctilfluoreno)]
PhCN	Benzonitrilo
Pheo	Feofitina
PMIBIm	Perilenomonoimidabencimidazol
PPA	Pirazaacenos fusionados con pireno (del inglés, <i>pyrene-fused pyrazaacenes</i>)
ppm	Partes por millón
Pyr	Pireno (del inglés, <i>pyrene</i>)
Pyz	Pirazina (del inglés, <i>pyrazine</i>)
RC	Recombinación de cargas
RMN	Resonancia magnética nuclear
rpm	revoluciones por minuto
RuPc	Ftalocianina de rutenio
s	Singlete

LISTA DE ABREVIATURAS Y ACRÓNIMOS

S	Estado excitado singlete
SCE	Electrodo saturado de calomelanos (del inglés, <i>saturated calomel electrode</i>)
SiPc	Ftalocianina de silicio
SPM	Microscopía de sonda de barrido (del inglés, <i>scanning probe microscopy</i>)
t	triplete
T	Estado excitado triplete
TBAPF ₆	Hexafluorofosfato de tetrabutilamonio
^t BuCl	Cloruro de <i>terc</i> -butilo
TE	Transferencia electrónica
TEA	Trietilamina
THF	Tetrahidrofurano
TLC	Cromatografía en capa fina (del inglés, <i>thin layer chromatography</i>)
Tol	Tolueno
TOSC	Célula solar orgánica ternaria (del inglés, <i>ternary organic solar cell</i>)
TsCl	Cloruro de tosilo
Tyr	Tirosina (del inglés, <i>tyrosine</i>)
UV-vis	Ultravioleta-visible
V _{oc}	Voltaje de circuito abierto (del inglés, <i>open-circuit voltage</i>)
Zn(OAc) ₂	Acetato de zinc
ZnP	Porfirina de zinc
ZnPc	Ftalocianina de zinc

INTRODUCCIÓN

FTALOCIANINAS

En las tierras áridas surgirán colonias industriales sin humo y sin chimeneas; los bosques de tubos de vidrio se extenderán sobre las llanuras y edificios de cristal se elevarán en todas partes; dentro de éstos se llevarán a cabo los procesos fotoquímicos que hasta ahora han sido el secreto guardado de las plantas. (*La fotoquímica del futuro*, **1912**). G. Ciamician

Estructura de las ftalocianinas

Las Pc son análogos sintéticos de las porfirinas, formadas por 4 unidades de isoindol unidas a través de las posiciones 1 y 3 mediante átomos de nitrógeno. Debido a la rigidez que le confieren los anillos aromáticos, su estructura es plana y presenta una deslocalización electrónica de 42 electrones π en todo el macrociclo, 18 de los cuales provienen del anillo interior y confieren a la estructura gran estabilidad química, térmica y fotoquímica (**Figura 1**).

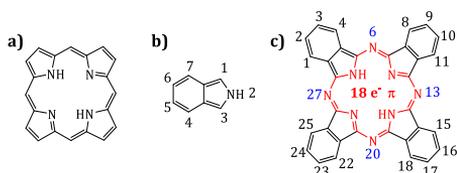


Figura 1. Estructuras de a) porfirina, b) isoindol y c) Pc base libre (H₂Pc).

Las Pc son insolubles en la mayoría de disolventes orgánicos, pero solubles en ácidos fuertes o en disolventes orgánicos de alto punto de ebullición. Más de 70 átomos metálicos pueden reemplazar a los átomos de hidrógeno de la cavidad central, dando lugar a las metalofthalocianinas (MPc) y una gran variedad de sustituyentes pueden funcionalizar las posiciones periféricas (β) y no periféricas (α) mejorando la solubilidad, impidiendo el apilamiento π en disolución y modificando sus propiedades. Además, dependiendo del átomo metálico introducido, se puede obtener también la funcionalización de la posición axial (**Figura 2**).¹

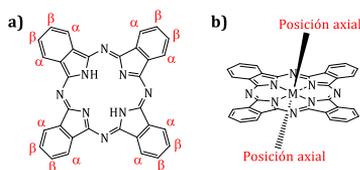


Figura 2. Estructura de a) H₂Pc y b) MPc. Señalización de las distintas posiciones que pueden ser funcionalizadas (α , β y axial).

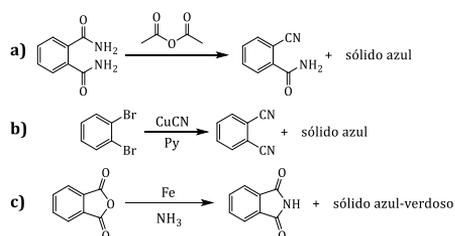
Aunque la introducción de sustituyentes en los anillos periféricos de la Pc puede tener lugar,² no es el método más adecuado para la funcionalización de las mismas pues requiere extremas condiciones de reacción y da lugar a mezclas isoméricas complejas con sustituyentes en cualquiera de las 16 posiciones disponibles (**Figura 2a**). Además, la purificación de las distintas Pc es demasiado compleja y por ello, el método más utilizado, y a la vez más sencillo, es la condensación de precursores con distintos sustituyentes para dar lugar al macrociclo final.

¹ *The Phthalocyanines* (Eds.: F. H. Moser, A. L. Thomas), C. R. C. Press, Boca Ratón, Florida, **1983**, vols. 1-2.

² H. Ali, R. Langlois, J. R. Wagner, N. Brasseur, B. Paquette, J. E. van Lier, *Photochem. Photobiol.*, **1988**, 47, 713-717.

Síntesis de ftalocianinas

La primera síntesis de una ftalocianina (Pc) se realizó de forma casual en 1907 cuando Braun y Tcherniac obtuvieron un sólido azulado como subproducto de la reacción para la preparación de 2-cianobenzamida (**Esquema 1a**).³ Unos años más tarde, de Diesbach y von der Weid, describieron un sólido de color azul al hacer reaccionar 1,2-dibromobenceno con cianuro de cobre, a reflujo de piridina (**Esquema 1b**).⁴ No fue hasta 1928 cuando empezó la dilucidación de la estructura de una Pc cuando en una planta química del Reino Unido se sintetizaba ftalimida a partir de anhídrido ftálico en un reactor de hierro, dando como resultado otro compuesto estable e insoluble de color azul-verdoso (**Esquema 1c**). El análisis de este compuesto y de otros sintetizados por Linstead concluyó en 1935 dando como resultado el esclarecimiento de la estructura de la Pc.⁵



Esquema 1. Síntesis de a) 2-cianobenzamida, b) ftalonitrilo y c) ftalimida.

Actualmente, la síntesis de Pc se puede llevar a cabo a través de diferentes métodos:⁶

Síntesis de ftalocianinas simétricas

Como su nombre indica, las Pc simétricas se sintetizan a partir de la condensación de cuatro subunidades idénticas. Estas subunidades pueden ser: 1,2-dibromobenceno, ftalonitrilos, 1,3-diiminoisoindoleninas, anhídridos ftálicos, ftalimidias, ácidos ftálicos y 2-cianobenzamidas (**Esquema 2**). La reacción de autocondensación, también llamada ciclotetramerización, se lleva a cabo a elevadas temperaturas en disolventes polares con alto punto de ebullición como pentanol, hidroquinona, dimetilaminoetanol (DMAE), 1-cloronaftaleno, *N,N*-dimetilformamida (DMF) o quinolina y en presencia de una base no nucleófila como DBU o DBN que actúa como catalizador. Además, la adición de una sal metálica facilita la ciclotetramerización debido al efecto plantilla del metal.⁷

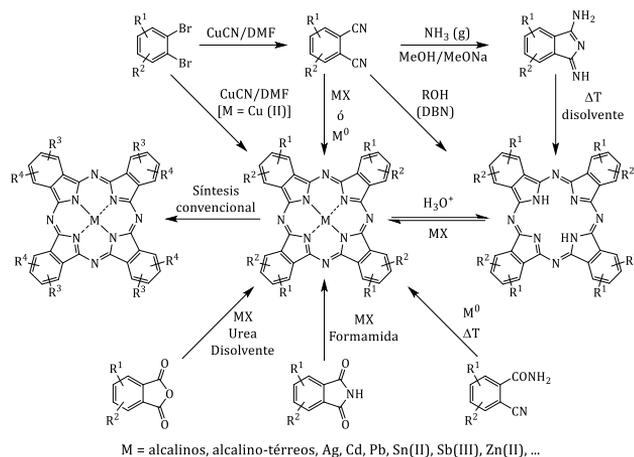
³ A. Braun, B. Tcherniac, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **1907**, *40*, 2709-2714.

⁴ H. de Diesbach, E. von der Weid, *Helv. Chim. Acta*, **1927**, *10*, 886-888.

⁵ R. P. Linstead, *J. Chem. Soc.*, **1934**, 1016-1039.

⁶ *The Porphyrin Handbook* (Eds. K. M. Kadish, K. M. Smith, R. Guilard), Academic Press, San Diego, **2003**, vol 15.

⁷ V. N. Nemykin, E. A. Lukyanets, *Arkivoc*, **2010**, *24*, 136-208.



Esquema 2. Métodos de síntesis de Pc simétricas.

En el caso de precursores monosustituídos, la ciclotetramerización de estas subunidades da lugar a una mezcla de cuatro isómeros estructurales (regioisómeros) con simetrías C_{4h} , C_{2v} , C_s y D_{2h} (**Figura 3**).

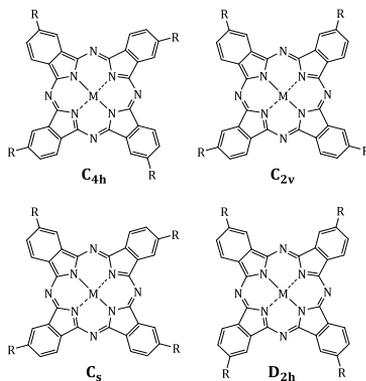


Figura 3. Regioisómeros de una MPC tetrasustituída.

Síntesis de ftalocianinas asimétricas

La síntesis de Pc asimétricas también tiene lugar a partir de precursores como los nombrados anteriormente, pero los sustituyentes de estos son diferentes por lo que dan lugar a diversos tipos de Pc asimétricamente sustituidas. El método de obtención dependerá del tipo de Pc que se quiera obtener (**Figura 4**).

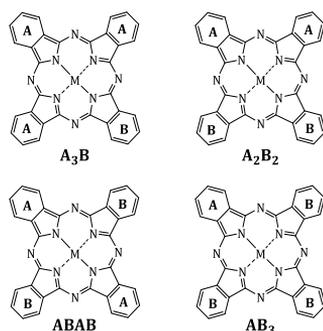
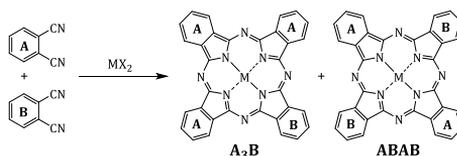


Figura 4. Estructura y nomenclatura de las diferentes MPC asimétricamente sustituidas.

• Condensación (ciclotetramerización) estadística:

La condensación estadística se lleva normalmente a cabo a partir de dos ftalonitrilos o diiminoisindolinas funcionalizados de manera diferente (**Esquema 3**). Es uno de los métodos más utilizados para la síntesis de Pc del tipo A₃B, aunque también se ha utilizado para la obtención de Pc del tipo ABAB partiendo de ftalonitrilos con sustituyentes voluminosos.⁸



Esquema 3. Síntesis de Pc mediante el método de la condensación estadística.

• Reacción de expansión de anillo:⁹

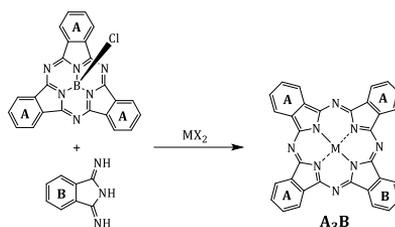
El método de la expansión de anillo fue descrito por Kobayashi *et al.* en 1990 y en él tiene lugar la reacción entre una subftalocianina y una 1,3-diiminoisindolina (**Esquema 4**).¹⁰ Este método no es selectivo porque depende mucho de la naturaleza de los sustituyentes de la subftalocianina, de la reactividad de la 1,3-diiminoisindolina, del disolvente, etc., limitando su utilidad sintética.¹¹

⁸ a) E. Fazio, J. Jaramillo-García, M. Medel, M. Urbani, M. Grätzel, M. K. Nazeerudin, G. de la Torre, T. Torres, *ChemistryOpen*, **2017**, *6*, 121-127; b) M. Á. Revuelta-Maza, M. Mascaraque, P. González-Jiménez, A. González-Camuñas, S. Nonell, Á. Juaranz, G. de la Torre, T. Torres, *Molecules*, **2020**, *25*, 213; c) M. Á. Revuelta-Maza, P. González-Jiménez, C. Hally, M. Agut, S. Nonell, G. de la Torre, T. Torres, *Eur. J. Med. Chem.*, **2020**, *187*, 111957.

⁹ a) L. Zhao, K. Wang, H. Shang, J. Jiang, *Dyes Pigments*, **2015**, *120*, 52-56; b) Q. Hu, E. Rezaee, L. Dong, Q. Dong, H. Shan, Q. Chen, M. Li, S. Cai, L. Wang, Z.-X. Xu, *Sol. RRL*, **2019**, *3*, 1900182.

¹⁰ N. Kobayashi, R. Kondo, S. Nakajima, T. Osa, *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, *112*, 26, 9640-9641.

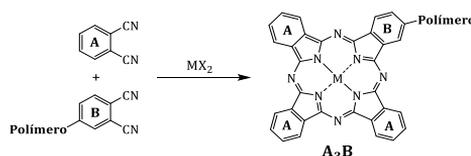
¹¹ M. Geyer, F. Plenzig, J. Rauschnabel, M. Hanack, B. del Rey, Á. Sastre, T. Torres, *Synthesis*, **1996**, 1139-1151.



Esquema 4. Síntesis de Pc mediante el método de la expansión de anillo.

• Síntesis en fase sólida:

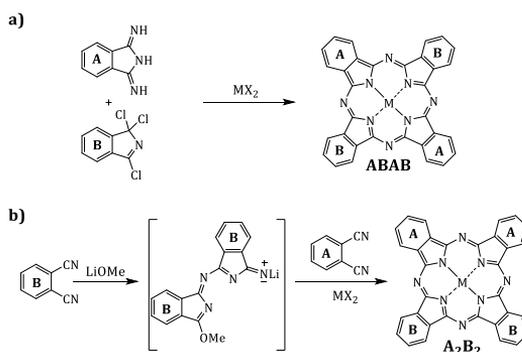
La síntesis en fase sólida consiste en unir un ftalonitrilo o una 1,3-diiminoisoindolina (B) a un polímero para hacerlo reaccionar con un exceso de otro diferente (A). En este proceso se obtiene la Pc A_3B enlazada al polímero. Procedimientos posteriores consiguen la liberación de la Pc del polímero (**Esquema 5**).¹²



Esquema 5. Síntesis de Pc en fase sólida.

• Reacción de condensación cruzada:

La condensación cruzada es un método eficaz para la síntesis de Pc del tipo A_3B y $ABAB$ haciendo reaccionar derivados de 1,3-diiminoisoindolina con 1,3,3-tricloroisoindolenina (**Esquema 6a**),¹³ y para la síntesis de Pc del tipo A_2B_2 haciendo reaccionar ftalonitrilos (A) con dímeros previamente sintetizados (B₂) (**Esquema 6b**).¹⁴



Esquema 6. Síntesis de Pc mediante condensación cruzada.

¹² S. S. Erdem, I. V. Nesterova, S. A. Soper, R. P. Hammer, *J. Org. Chem.*, **2009**, 74, 9280-9286.

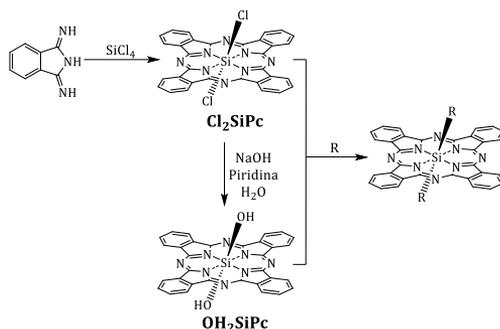
¹³ a) J. G. Young, W. Onyebugu, *J. Org. Chem.*, **1990**, 55, 2150-2159; b) S. B. Ekren, F. Dumoulin, E. Musluoğlu, V. Ahsen, Ö. Güngör, *J. Porphyrins Phthalocyanines*, **2019**, 23, 1448-1454.

¹⁴ Y. Kikukawa, T. Fukuda, A. Fuyuhira, N. Ishikawa, N. Kobayashi, *Chem. Commun.*, **2011**, 47, 8518-8520.

Síntesis de ftalocianinas axialmente sustituidas

Ya hemos visto que un inconveniente de las Pc es su baja solubilidad en disolventes comunes. Para poder aumentarla se lleva a cabo la funcionalización de las posiciones periféricas y no periféricas, pero también podemos funcionalizar la posición axial con ciertos átomos metálicos.

Uno de los metales que más se utilizan para permitir esta funcionalización es el silicio,¹⁵ y la síntesis de este tipo de Pc (SiPc) se realiza mediante dos rutas sintéticas consecutivas (**Esquema 7**).



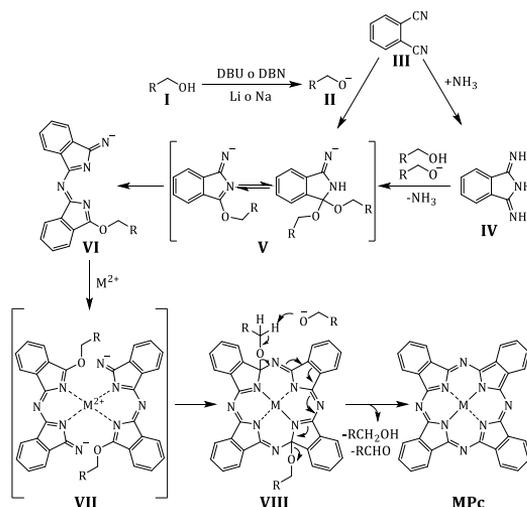
Esquema 7. Síntesis y funcionalización axial de SiPc.

- 1) Síntesis de la SiPc precursora. Las más comunes son la diclorofthalocianina (Cl_2SiPc), obtenida a partir de la ciclización estadística de 1,3-diiminoisindolina en presencia de tetracloruro de silicio y la dihidroxifthalocianina (OH_2SiPc), obtenida mediante la hidrólisis en medio básico de la diclorofthalocianina.
- 2) Funcionalización axial de la SiPc sintetizada previamente.

Mecanismo de síntesis de ftalocianinas

El mecanismo de síntesis de las reacciones anteriormente descritas para la síntesis de Pc no se conoce con exactitud, pero se han propuesto diferentes posibilidades. En el caso de reaccionar un ftalonitrilo en presencia de una base no nucleófila y utilizando un alcohol como disolvente, se propuso el mecanismo del **Esquema 8**:

¹⁵ a) M. Brewis, G. J. Clarkson, V. Goddard, M. Helliwell, A. M. Holder, N. B. McKeown, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1998**, 37, 1092-1094; b) Y. Bandera, M. K. Burdette, J. A. Shetzline, R. Jenkins, S. E. Creager, S. H. Foulger, *Dyes Pigments*, **2016**, 125, 72-79.



Esquema 8. Posible mecanismo de formación de una MPc.

La desprotonación de un alcohol primario (**I**) mediante una base (DBU o DBN) conduce a la formación del correspondiente alcóxido (**II**) (también se obtiene el alcóxido haciendo reaccionar el alcohol con Li o Na). Este fuerte nucleófilo (**II**) reacciona con el ftalonitrilo (**III**) obteniendo los intermedios **V**, que también pueden obtenerse a partir de la correspondiente 1,3-diiiminoisindolina (**IV**) obtenida a partir de la reacción del ftalonitrilo (**III**) con amoníaco y posterior reacción con el alcóxido (**II**). Los intermedios **V** reaccionan después con otro ftalonitrilo (**III**) u otra 1,3-diiiminoisindolina (**IV**) para obtener el dímero **VI**. La reacción de dos de estas moléculas con el ion metálico que les sirve de plantilla produce el complejo ácido-base de Lewis (**VII**) que cicla hasta formar el complejo **VIII**. La pérdida de una molécula de aldehído y otra de alcohol da lugar a la formación final de la MPc.⁶

Propiedades y aplicaciones de las ftalocianinas

Las Pc poseen colores verdes o azules muy intensos debido a la fuerte absorción que tienen en el espectro UV-vis con coeficientes de extinción molar del orden de $10^5 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$. Presentan a su vez dos bandas de absorción denominadas banda B o Soret ($\sim 350 \text{ nm}$), debida a transiciones $\pi\text{-}\pi^*$ HOMO-LUMO de elevada energía y banda Q (600-800 nm), debida a transiciones del tipo $\pi\text{-}\pi^*$ HOMO-LUMO energéticamente más bajas que las anteriores entre orbitales de diferente simetría. Además, existe una correlación de estas bandas con la estructura del compuesto. En una H₂P, la banda Q se encuentra desdoblada (Q₁ y Q₂) debido a la presencia de un orbital LUMO y LUMO+1 muy próximos en energía, en cambio en los espectros UV-vis de las MPc solo aparece una banda (**Figura 5**).¹⁶

¹⁶ a) M. J. Cook, A. J. Dunn, S. D. Howe, A. J. Thomson, K. J. Harrison, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1988**, 2453-2458; b) E. Ortí, J. L. Brédas, *J. Chem. Phys.*, **1990**, 92, 1228-1235.

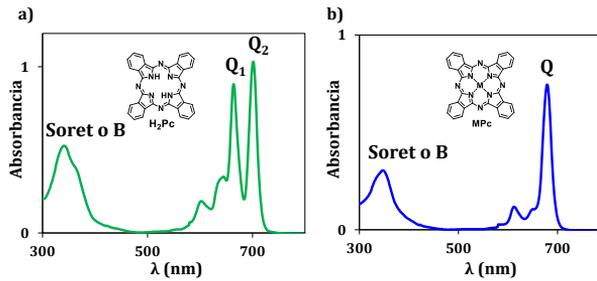
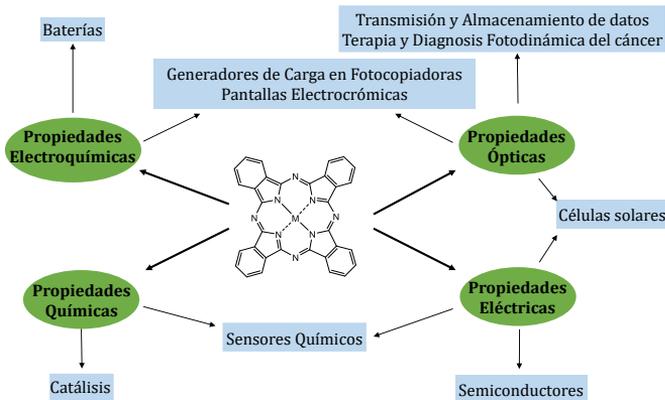


Figura 5. Espectro UV-Vis de a) una H₂Pc y b) una MPc.

Gracias a sus propiedades ópticas, químicas, eléctricas y electroquímicas, las Pc tienen diferentes aplicaciones (**Esquema 9**):



Esquema 9. Diferentes aplicaciones de las Pc.

Biomedicina

Una de las aplicaciones más prometedoras que tienen las Pc es su uso en biomedicina. En este amplio campo existen varias aplicaciones siendo una de ellas la terapia fotodinámica contra el cáncer.¹⁷ Esta terapia es posible gracias a la formación del estado singlete del oxígeno (¹O₂) obtenido a partir del estado triplete (³O₂, estado fundamental del oxígeno molecular). Una vez acumulada la Pc en las células tumorales tiene lugar el proceso por el cual se obtiene el ¹O₂ (**Figura 6**). Primero la Pc absorbe la luz de longitud de onda adecuada y pasa a un estado excitado singlete. Después, a través de un cruce intersistema el estado singlete excitado pasa a un estado triplete más bajo energéticamente. En este estado, la Pc es capaz de transferir su energía al ³O₂ y obtener el ¹O₂ aprovechable en esta terapia debido a su vida útil de aproximadamente 3 μs.

¹⁷ P.-C. Lo, M. S. Rodríguez-Morgade, R. K. Pandey, D. K. P. Ng, T. Torres, F. Dumoulin, *Chem. Soc. Rev.*, **2020**, 49, 1041-1056.

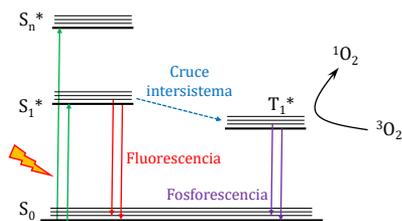


Figura 6. Diagrama de Jablonski para la formación de $^1\text{O}_2$.

La longitud de onda ideal para este tipo de terapia suele estar entre 650 y 900 nm debido a la mayor penetración en los tejidos por lo que las Pc son grandes candidatos para este tipo de terapia gracias, además a su alta absorción en el espectro UV-vis y sus elevados coeficientes de extinción molar.

En el grupo del Prof. Torres han estudiado distintos tipos de Pc para su aplicación en la terapia fotodinámica contra el cáncer obteniendo grandes resultados en los estudios *in vitro*. Se han estudiado RuPc funcionalizadas axialmente con una subunidad de carbohidratos y un ligando DMSO en cada una de las dos posiciones axiales (**Figura 7a**),¹⁸ así como ZnPc del tipo ABAB funcionalizadas en α con sustituyentes fluorados voluminosos en dos de los anillos isoindol enfrentados y sustituyentes etilenglicol en las posiciones periféricas de las otras dos unidades isoindol para mejorar la solubilidad (**Figura 7b**).^{8b} Asimismo, aprovechando la capacidad de las Pc para la formación del $^1\text{O}_2$ se han utilizado como fotosensibilizadores para la inactivación de bacterias Gram-positivas y Gram-negativas bajo irradiación de luz roja. En este caso se utilizaron también Pc del tipo ABAB con grupos voluminosos que impiden la agregación y grupos alquilamonio o piridinio que permiten su solubilidad en agua (**Figura 7c**).^{8c}

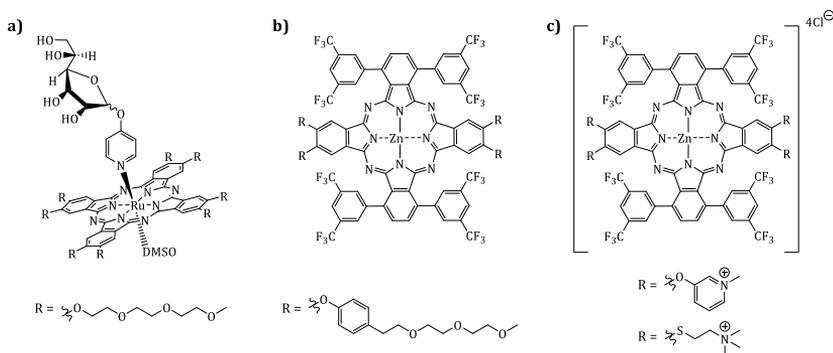


Figura 7. Estructuras de Pc para su aplicación en terapia fotodinámica contra el cáncer.

En nuestro grupo, también se ha investigado la utilización de ZnPc en terapia fotodinámica contra el cáncer. Uno de estos ejemplos es el dímero formado por una ZnPc y una secuencia peptídica que aparece en la **Figura 8**. Esta cadena peptídica mejoraba tanto la absorción celular (el dímero se localizaba en los lisosomas) como la solubilidad en agua, aumentando los rendimientos cuánticos de fluorescencia del conjunto en el interior

¹⁸ J. T. Ferreira, J. Pina, C. A. F. Ribeiro, R. Fernandes, J. P. C. Tomé, M. S. Rodríguez-Morgade, T. Torres, *Chem. Eur. J.*, **2020**, *26*, 1789-1799.

celular. Los ensayos biológicos se realizaron con células tumorales de la línea HeP2 (cáncer de laringe) donde se observó una baja citotoxicidad en la oscuridad, pero una alta fototoxicidad ($IC_{50} = 1.9 \mu M$).¹⁹

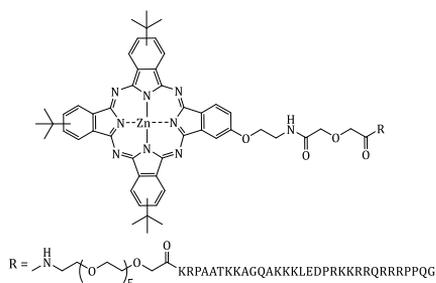


Figura 8. Estructura de un conjugado ZnPc-peptido con aplicaciones en biomedicina.

Por último, las Pc también tienen aplicación en diagnóstico médica ya que, tras excitación de la molécula, pueden volver al estado fundamental emitiendo fluorescencia. Esta fluorescencia puede ser aprovechada para monitorizar tumores.²⁰

Fotovoltaica

La investigación en tecnología fotovoltaica ha tenido un rápido crecimiento en los últimos años gracias a la toma de conciencia por parte de la población de disminuir el uso de los combustibles fósiles. Por ello, se busca aprovechar al máximo la ingente cantidad de energía solar que llega a la Tierra para transformarla en electricidad para satisfacer las altas demandas energéticas de la población mundial.

Esto puede realizarse mediante la creación de dispositivos fotovoltaicos que contengan compuestos capaces de absorber la luz, realizar procesos de transferencia electrónica y participar en procesos redox. Es aquí donde las Pc juegan un papel importante gracias a sus propiedades y la modificación de las mismas con la introducción de diferentes sustituyentes.²¹ Esta tecnología engloba múltiples dispositivos como los de silicio o las células solares orgánicas de las que se hablará en el capítulo 3.

¹⁹ M. Sibrian-Vazquez, J. Ortiz, I. V. Nesterova, F. Fernández-Lázaro, Á. Sastre-Santos, S. A. Soper, M. G. H. Vicente, *Bioconjugate Chem.*, **2007**, *18*, 410-420.

²⁰ K. Li, W. Dong, Q. Liu, G. Lv, M. Xie, X. Sun, L. Qiu, J. Lin, *J. Photochem. Photobiol. B. Biol.*, **2019**, *190*, 1-7.

²¹ a) M. Urbani, M.-E. Ragoussi, M. K. Nazeeruddin, T. Torres, *Coord. Chem. Rev.*, **2019**, *381*, 1-64; b) M. Urbani, G. de la Torre, M. K. Nazeeruddin, T. Torres, *Chem. Soc. Rev.*, **2019**, *48*, 2738-2766.

Catálisis

Hemos visto que las Pc son análogos sintéticos de las porfirinas y estas últimas, se encuentran en la naturaleza catalizando diversas reacciones.²² Gracias a sus propiedades y a la facilidad de síntesis, las Pc se han utilizado en reacciones de catálisis como oxidaciones,²³ formación de enlaces carbono-carbono,²⁴ reducción de CO₂,²⁵ etc. En este último caso, la síntesis de una CoPc mostró una actividad catalítica superior que otros catalizadores para la obtención de productos reducidos a partir del CO₂ (**Figura 9**). La CoPc está funcionalizada con anillos de piridina en las posiciones periféricas que mejoran la adsorción del CO₂ y reducen el potencial para la reducción de CO₂ a CO.

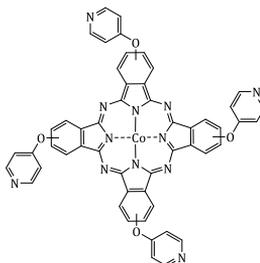


Figura 9. Estructura de CoPc utilizada como catalizador en la reducción de CO₂.

Otras aplicaciones

Además de todas las aplicaciones vistas anteriormente, las Pc también se han utilizado en diferentes campos de ciencia de materiales que incluyen la fabricación de semiconductores,²⁶ dispositivos electrocrómicos,²⁷ óptica no lineal,²⁸ diodos orgánicos emisores de luz (OLEDs),²⁹ aplicaciones como cristales líquidos³⁰ y como transistores de efecto campo selectivos a iones.³¹ En este último ejemplo, se sintetizó una ZnPc con cadenas polioxoetilénicas sustituidas con grupos metacrilato (**Figura 10**). Estos grupos permiten

²² *Handbook of Porphyrin Science*, (Eds: K. M. Kadish, K. M. Smith, R. Guilard), World Scientific, **2013**, vol. 10-11.

²³ a) E. S. Brown, J. R. Robinson, A. M. McCoy, R. W. McGaff, *Dalton Trans.*, **2011**, 40, 5921-5925; b) Z. Tang, J. Xiao, F. Li, Z. Ma, L. Wang, F. Niu, X. Sun, *ACS Omega*, **2020**, 5, 10451-10458.

²⁴ a) L. X. Alvarez, E. V. Kudrik, A. B. Sorokin, *Chem. Eur. J.*, **2011**, 17, 9298-9301; b) P. K. Prajapati, S. Saini, S. L. Jain, *J. Mater. Chem. A*, **2020**, 8, 5246-5254.

²⁵ a) U. Sharma, N. Kumar, P. K. Verma, V. Kumar, B. Singh, *Green Chem.*, **2012**, 14, 2289-2293; b) A. De Riccardis, M. Lee, R. V. Kazantsev, A. J. Garza, G. Zeng, D. M. Larson, E. L. Clark, P. Lobaccaro, P. W. W. Burroughs, E. Bloise, J. W. Ager, A. T. Bell, M. Head-Gordon, G. Mele, F. M. Toma, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2020**, 12, 5251-5258.

²⁶ a) O. A. Melville, B. H. Lessard, T. P. Bender, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2015**, 7, 13105-13118; b) O. A. Melville, T. M. Grant, B. Mirka, N. T. Boileau, J. Park, B. H. Lessard, *Adv. Electron. Mater.*, **2019**, 5, 1900087.

²⁷ D. Arican, A. Erdogmus, A. Koca, *Thin Solid Films*, **2014**, 550, 669-676.

²⁸ a) G. de la Torre, P. Vázquez, F. Agulló-López, T. Torres, *Chem. Rev.*, **2004**, 104, 3723-3750; b) Y. Zu, C. He, D. Liu, L. Chen, *Dyes Pigments*, **2020**, 173, 107841.

²⁹ Y.-Y. Ma, X.-C. Hua, T.-S. Zhai, Y.-H. Li, X. Lu, S. Duhm, M.-K. Fung, *Org. Electron.*, **2019**, 68, 236-241.

³⁰ a) T. V. Basova, R. G. Parkhomenko, I. K. Igumenov, A. Hassan, M. Durmus, A. G. Gürek, V. Ahsen, *Dyes Pigments*, **2014**, 111, 58-63; b) B. Canımurbey, M. C. Taşkan, S. Demir, E. Duygulu, D. Atilla, F. Yuksel, *New J. Chem.*, **2020**, 44, 7424-7435.

³¹ Á. Sastre, P. Bassoul, C. Fretigny, J. Simon, J.-P. Roger, T. Thami, *New J. Chem.*, **1998**, 22, 569-578.

la fotocopolimerización con la superficie de Si de un transistor de efecto campo selectivo a iones (ISFET) H^+ , Na^+ , K^+ y Cl^- .³¹

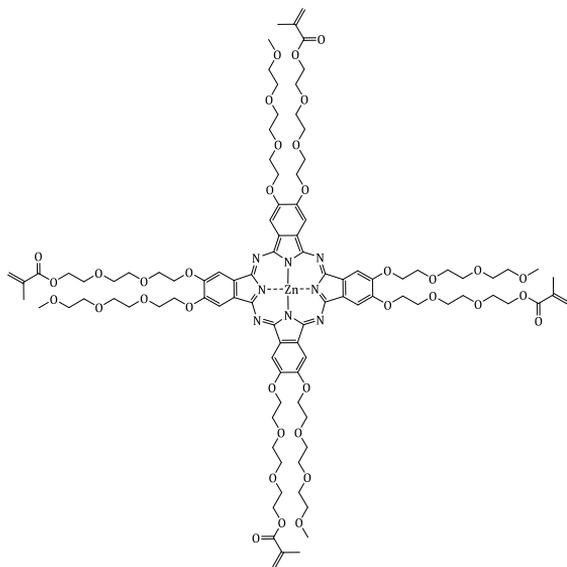


Figura 10. Estructura de una ZnPc utilizada en un ISFET.

CAPÍTULO 1

SISTEMAS MULTICROMOFÓRICOS COMO ANÁLOGOS FOTOSINTÉTICOS ARTIFICIALES

1. Sistemas Multicromofóricos como Análogos Fotosintéticos Artificiales

1.1. Introducción

Uno de los mayores retos que existen hoy en día es poder imitar los procesos que realizan los organismos fotosintéticos para obtener energía de manera limpia y sostenible con el medioambiente. Esto ha hecho que los investigadores se centren en la búsqueda de nuevos sistemas que generen un estado de separación de cargas de larga vida al igual que ocurre en la fotosíntesis. Así, la idea es que estos sistemas artificiales absorban luz dando lugar a una transferencia electrónica fotoinducida que genere un estado de separación de cargas aprovechable en dispositivos electrónicos. En la fotosíntesis, este estado tiene un tiempo de vida de aproximadamente 1 s y puede medirse experimentalmente mediante la técnica denominada espectroscopía de absorción transitoria. En cuanto a este tipo de sistemas, están formados por una parte dadora y otra aceptora de electrones y se diseñan y sintetizan mediante la unión de diversas subunidades que describiremos a continuación.

1.1.1. Porfirina (P)

El nombre de porfirina proviene del griego *porphura*,³² que significa púrpura, lo que ya da una idea del intenso color que poseen estos compuestos. Su estructura está formada por 4 unidades de pirrol enlazadas a través de las posiciones 2 y 5 mediante 4 grupos metino, presentando 18 electrones π en la periferia del macrociclo lo que le confiere su carácter aromático y una gran estabilidad térmica y química (**Figura 1.1**).



Figura 1.1. Estructura de a) una unidad de pirrol y b) una porfirina.

Su estructura fue propuesta por Küster en 1912,³³ y más tarde confirmada por Hans Fischer a través de estudios experimentales.³⁴ Este último también propuso un sistema de nomenclatura sencillo (**Figura 1.2a**), como era costumbre en la época, e incluso creó una nomenclatura para los distintos tipos de isómeros que se podían obtener.³⁵ No obstante, esta nomenclatura quedó obsoleta ya que no numeraba todos los átomos de la porfirina. Más tarde la IUPAC creó el sistema definitivo que se utiliza hoy en día (**Figura 1.2b**).³⁶

³² L. R. Milgrom, *The Colours of Life: An Introduction to the Chemistry of Porphyrins and Related Compounds*, Oxford University Press, Oxford, **1997**.

³³ W. Küster, *Hoppe-Seyler's Z. Physiol. Chem.*, **1912**, *82*, 463-483.

³⁴ H. Fischer, K. Zeile, *Ann. Chem.*, **1929**, *468*, 98-116.

³⁵ H. Fischer, H. Orth, *Die Chemie des Pyrrols*, Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig, **1934**, *vol 1*, **1937**, *vol. 2 (1)*, **1940**, *vol 2 (2)*.

³⁶ *Pure & Appl. Chem.*, **1987**, *59*, 779-832.

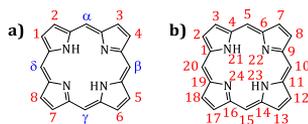


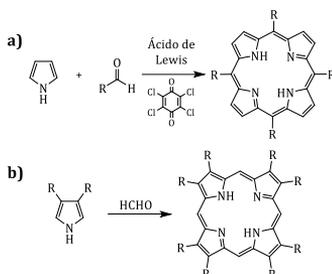
Figura 1.2. Nomenclatura de porfirinas según a) Fischer y b) IUPAC.

Al igual que en las ftalocianinas, en el interior del macrociclo de porfirina pueden introducirse átomos metálicos dando lugar a las metaloporfirinas y sus propiedades ópticas y electrónicas pueden modificarse mediante la funcionalización de las posiciones *meso* y β (**Figura 1.1b**), y la variación del centro metálico.

La síntesis de porfirinas se inició gracias a Fischer,³⁵ y aunque hay varias rutas de síntesis se va a describir sólo algunas de ellas. Así, la elección de la ruta de síntesis, dependerá del tipo de porfirina que se quiera sintetizar. Se hablará de la síntesis de porfirinas a partir de la tetramerización de unidades de pirrol, de la llamada ruta MacDonald [2+2] y de una modificación de la misma (ruta [3+1]).³⁷

• Vía tetramerización de pirroles:

Se trata de la síntesis de porfirinas a partir de su correspondiente pirrol y el aldehído que dará lugar a los carbonos *meso*. Esta síntesis puede proporcionar porfirinas con sustituyentes en la posición *meso* (**Esquema 1.1a**), en las posiciones β (**Esquema 1.1b**) o una combinación de ambas.

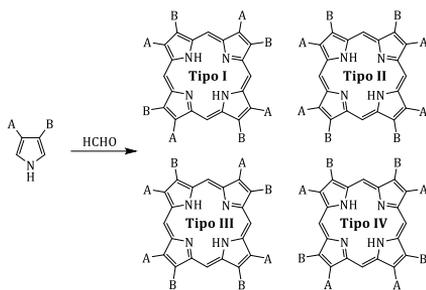


Esquema 1.1. Síntesis de a) porfirinas *meso*-tetrasustituidas y b) porfirinas β -octasustituidas.

Lindsey optimizó la síntesis de tetraarilporfirinas simétricas con sustituyentes en las posiciones *meso* utilizando altas diluciones, un ácido de Lewis como catalizador y un oxidante (**Esquema 1.1a**).³⁸ No obstante, ninguna de las porfirinas naturales posee sustituyentes en la posición *meso* por lo que este tipo de porfirinas presenta escaso interés como imitador fotosintético artificial. Es por eso que hay mayor interés en la síntesis de porfirinas con sustituyentes en las posiciones β (**Esquema 1.1b**). El problema reside en que su síntesis es mucho más compleja debido a la dificultad de preparar los materiales de partida. Además, si los sustituyentes 3 y 4 del pirrol son diferentes se producirá una mezcla de isómeros (**Esquema 1.2**), teniendo que ser aislados mediante distintas técnicas.

³⁷ M. da G. H. Vicente, K. M. Smith, *Curr. Org. Synth.*, **2014**, *11*, 3-28.

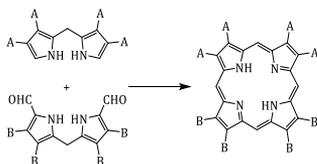
³⁸ a) J. S. Lindsey, K. A. MacCrum, J. S. Tyhonas, Y.-Y. Chuang, *J. Org. Chem.*, **1994**, *59*, 579-587; b) J. S. Lindsey, *Acc. Chem. Res.*, **2010**, *43*, 300-311.



Esquema 1.2. Isómeros posibles de la reacción con distintos sustituyentes en las posiciones 3 y 4 del pirrol.

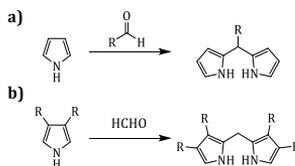
• Vía síntesis de MacDonald [2+2]:

MacDonald desarrolló el método partiendo de dipirrometanos y actualmente es una de las estrategias más utilizadas para la síntesis de porfirinas (**Esquema 1.3**).³⁹



Esquema 1.3. Síntesis de porfirinas a partir de dipirrometanos (método de MacDonald [2+2]).

El paso clave es la síntesis de dipirrometanos, a partir de los correspondientes pirroles (**Esquema 1.4**). Estos dipirrometanos pueden estar funcionalizados en las posiciones 3 y 4 del pirrol y/o en los carbonos puente que serán las futuras posiciones *meso* del anillo de porfirina.

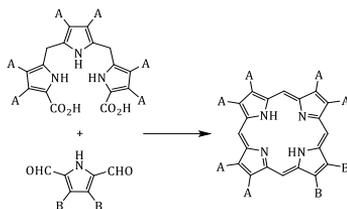


Esquema 1.4. Síntesis de dipirrometanos.

• Ruta [3+1]:

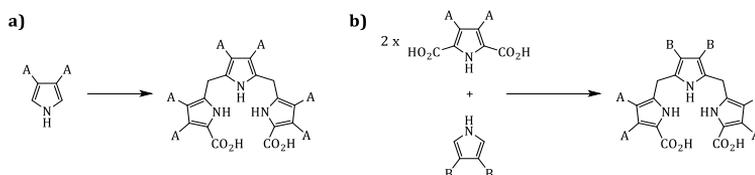
Se basa también en el método de MacDonald, pero con una modificación al hacer reaccionar un intermediario tripirrólico con un pirrol (**Esquema 1.5**).

³⁹ G. P. Arsenault, E. Bullock, S. F. MacDonald, *J. Am. Chem. Soc.*, **1960**, *82*, 4384-4389.



Esquema 1.5. Síntesis de porfirinas mediante el método [3+1].

La ventaja de esta síntesis frente a la anterior es la funcionalización de la porfirina en una única unidad pirrólica, que puede servir para “anclarla” a otra especie y así crear sistemas del tipo dador-aceptor, por ejemplo. Al igual que en el ejemplo anterior, para sintetizar la porfirina se necesita sintetizar antes los tripirranos. Estos pueden obtenerse a partir de una única unidad de pirrol (**Esquema 1.6a**) o mediante la reacción de 2 equivalentes de un pirrol con 1 equivalente de otro pirrol con sustituyentes diferentes (**Esquema 1.6b**).



Esquema 1.6. Síntesis de intermediarios tripirrólicos.

En cuanto a las propiedades de las porfirinas, hay que destacar que tienen una alta absorción en el espectro visible con una banda de elevado coeficiente de absorción molar situada en torno a los 400 nm (banda Soret o B) y entre 2 y 4 bandas de menor intensidad, alrededor de 500-700 nm (bandas Q). El número y la forma de estas bandas puede dar una idea sobre el grado de sustitución y de si está metalada o no.⁴⁰

Estas características hacen que las porfirinas sean esenciales en los procesos de transporte de oxígeno de la respiración celular y en la fotosíntesis.⁴¹ A su vez se están investigando en aplicaciones nanotecnológicas y biotecnológicas.⁴² En el primer caso se han utilizado en espintrónica posibilitando la transmisión de información gracias a sus propiedades magnéticas y electrónicas, como por ejemplo en microscopía de efecto túnel creando un puente molecular entre la punta del microscopio y la superficie a analizar.⁴³ Un ejemplo del segundo caso es su aplicación en biomedicina en la terapia fotodinámica contra

⁴⁰ M. Gouterman, *The Porphyrins*, (Ed. D. Dolphin), Academic Press, New York, **1978**.

⁴¹ S. Pareek, N. A. Sagar, S. Sharma, V. Kumar, T. Agarwal, G. A. González-Aguilar, E. M. Yahia, *Chlorophylls: Chemistry and Biological Functions, Fruit and Vegetable Phytochemicals*, (Ed. E. M. Yahia), John Wiley & Sons, **2017**.

⁴² J.-F. Longevial, S. Clément, J. A. Wytko, R. Ruppert, J. Weiss, S. Richeter, *Chem. Eur. J.*, **2018**, *24*, 15442-15460.

⁴³ J. Li, N. Friedrich, N. Merino, D. G. de Oteyza, D. Peña, D. Jacob, J. I. Pascual, *Nano Lett.*, **2019**, *19*, 3288-3294.

el cáncer⁴⁴ o como agente de contraste para imagen de resonancia magnética.⁴⁵ Además, también se está investigando su aplicabilidad en células solares y fotocatalisis.⁴⁶

1.1.2. Pireno (Pyr)

El nombre de pireno proviene del griego y significa fuego porque se creía que se obtenía a través de la reacción de sustancias orgánicas con fuego. Se trata de un hidrocarburo aromático policíclico compuesto por 4 anillos de benceno fusionados (**Figura 1.3**). Tiene una alta simetría y a pesar de tener 16 electrones π y no seguir la regla $4n+2$ de Hückel, ¡es aromático!⁴⁷ Esto puede explicarse gracias a Platt,⁴⁸ el cual propuso que la regla de Hückel fuera aplicada sólo a la periferia. Esta nueva forma de entender la regla $4n+2$ sólo es aplicable a sistemas bencenoides,⁴⁷ por lo que Clar puntualizó que los sistemas policíclicos conjugados debían seguir la regla de los $6n$ electrones π (sextetos) en el que la aromaticidad viene marcada por las distintas estructuras resonantes del hidrocarburo aromático policíclico.⁴⁹

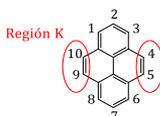


Figura 1.3. Estructura del pireno.

Su síntesis fue descrita a partir de la destilación del alquitrán de hulla,⁵⁰ extracción con disulfuro de carbono⁵¹ y la pirólisis de acetileno e hidrógeno en la destrucción del alquitrán de hulla⁵² y del petróleo,⁵³ entre otros. Actualmente, los avances en la destilación del alquitrán de hulla y en la hidrogenación del carbón han hecho que el pireno pueda ser obtenido en grandes cantidades y utilizado comercialmente.

El pireno es procesable en disolución, es estable térmicamente y tiene una elevada movilidad electrónica que permite su utilización como molécula dadora o aceptora de electrones. Desafortunadamente, el pireno tiene gran tendencia al apilamiento π que puede evitarse modificando su estructura y dando lugar a varios tipos de pirenos sustituidos (**Figura 1.4**).

⁴⁴ J.-F. Longevial, K. El Cheikh, D. Aggad, A. Lebrun, A van der Lee, F. Tielens, S. Clément, A. Morère, M. Garcia, M. Gary-Bobo, S. Richeter, *Chem. Eur. J.*, **2017**, *23*, 14017-14026.

⁴⁵ M. J. F. Calvete, S. M. A. Pinto, M. M. Pereira, C. F. G. C. Geraldés, *Coord. Chem. Rev.*, **2017**, *333*, 82-107.

⁴⁶ J. M. Park, J. H. Lee, W.-D. Jang, *Coord. Chem. Rev.*, **2020**, *407*, 213157.

⁴⁷ M. Randić, *Chem. Rev.*, **2003**, *103*, 3449-3606.

⁴⁸ J. R. Platt, *In Handbuch der Physik*, Springer-Verlag, Berlin, **1961**, 205-209.

⁴⁹ E. Clar, *The Aromatic Sextet*, John Wiley & Sons, London, **1972**.

⁵⁰ A. Laurent, *Ann. Chim. Phys.*, **1837**, *66*, 136.

⁵¹ C. Graebe, *Liebigs Ann.*, **1871**, *158*, 285.

⁵² R. Meyer, *Chem. Ber.*, **1912**, *45*, 1609.

⁵³ H. Steiner, *J. Inst. Pet.*, **1947**, *33*, 410.

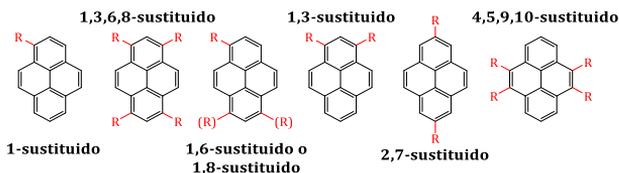
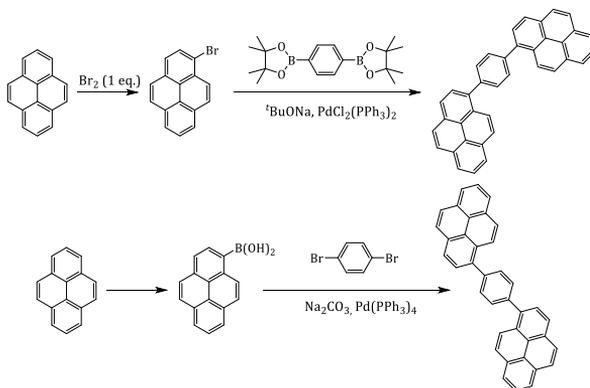


Figura 1.4. Estructuras del pireno con las posibles sustituciones.

Como se puede observar a partir de la estructura del pireno, las posiciones 1, 3, 6 y 8 son más favorables a la sustitución electrófila aromática que las posiciones 4, 5, 9 y 10 (región K) y que las posiciones 2 y 7. Concretamente, se ha comprobado teóricamente obteniendo valores de 8.8 kcal/mol menores en las primeras que en las segundas y terceras.⁵⁴ No obstante, esto no quiere decir que las menos favorables no puedan ser sustituidas. A continuación, se expondrán algunas de las posibles reacciones que pueden tener lugar para la funcionalización de todas las posiciones.⁵⁵

• Pireno 1-sustituido:

Las reacciones más utilizadas son los acoplamientos cruzados catalizados por metal, como la reacción de Suzuki.⁵⁶ Normalmente se parte del 1-bromopireno obtenido a través de la reacción del pireno con 1 equivalente de bromo. Mediante esta reacción, podemos sintetizar dienos conjugados (**Esquema 1.7**).



Esquema 1.7. Síntesis de pireno 1-sustituido mediante reacción de Suzuki.

⁵⁴ a) H. Cerfontain, K. Laali, H. J. A. Lambrechts, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, **1983**, *102*, 210-214; b) M. J. J. Dewar, R. D. Dennington II, *J. Am. Chem. Soc.*, **1989**, *111*, 3804-3808.

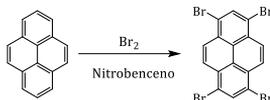
⁵⁵ a) T. M. Figueira-Duarte, K. Müllen, *Chem. Rev.*, **2011**, *111*, 7260-7314; b) X. Feng, J.-Y. Hu, C. Redshaw, T. Yamato, *Chem. Eur. J.*, **2016**, *22*, 11898-11916.

⁵⁶ S.-Y. Qiu, H. Xu, L. Li, H.-T. Xu, L.-K. Meng, H.-S. Pang, C. Tang, Z.-Q. Pang, J. Xiao, X. Wang, S.-H. Ye, Q.-L. Fan, W. Huang, *J. Phys. Chem. C*, **2017**, *121*, 9230-9241.

También se pueden sintetizar a partir de la reacción de acoplamiento de Heck,⁵⁷ reacción de Wittig⁵⁸ y reacción de Sonogashira.⁵⁹

• Pireno 1,3,6,8-tetrasustituido:

Los derivados tetrasustituidos se obtienen generalmente a partir del 1,3,6,8-tetrabromopireno, mediante la bromación a altas temperaturas del pireno (**Esquema 1.8**).



Esquema 1.8. Síntesis de 1,3,6,8-tetrabromopireno.

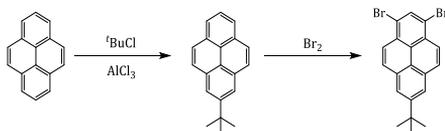
Al igual que en el caso anterior, la funcionalización de estas posiciones se puede dar a través de las reacciones de Heck⁶⁰ y Sonogashira.⁶¹

• Pireno 1,6 y 1,8-disustituido:

Los precursores pueden obtenerse también mediante bromación del pireno, pero el inconveniente radica en la difícil separación de los dos compuestos. Esta se suele realizar mediante cristalización fraccionada en tolueno gracias a las diferentes solubilidades. Los productos pueden ser funcionalizados mediante reacciones de Suzuki y Sonogashira.⁶²

• Pireno 1,3-disustituido:

La síntesis de esta clase de pirenos es complicada porque, a pesar de que las posiciones 1, 3, 6 y 8 son las más reactivas y también se obtienen pirenos disustituidos en las posiciones 1,6 y 1,8, apenas se da la disustitución en las posiciones 1,3. La estrategia seguida para sintetizarlos ha sido descrita por Müllen *et col.* y consiste en una reacción inicial de Friedel-Crafts que protege el pireno en la posición 2 con un grupo voluminoso y más tarde, bromación a baja temperatura (**Esquema 1.9**).⁶³ Tras la síntesis de este precursor y al igual que en los casos anteriores, la funcionalización puede realizarse mediante reacciones de Suzuki, Sonogashira o Heck.



Esquema 1.9. Síntesis de 1,3-dibromo-7-terc-butilpireno.

⁵⁷ Z. Gou, X. Zhang, Y. Zuo, M. Tian, B. Dong, W. Lin, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2019**, *11*, 30218-30227.

⁵⁸ F. Moggia, C. Videlot-Ackermann, J. Ackermann, P. Raynal, H. Brisset, F. Fages, *J. Mater. Chem.*, **2006**, *16*, 2380.

⁵⁹ P. Leonard, D. Kondhare, X. Jentgens, C. Daniliuc, F. Seela, *J. Org. Chem.*, **2019**, *84*, 13313-13328.

⁶⁰ R. Sun, S. Feng, B. Zhou, Z. Chen, D. Wang, H. Liu, *ACS Macro Lett.*, **2020**, *9*, 43-48.

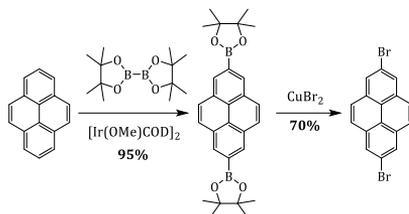
⁶¹ A. Hayer, V. de Halleux, A. Köhler, A. El-Garouhy, E. W. Meijer, J. Barberá, J. Tant, J. Levin, M. Lehman, J. Gierschner, J. Cornil, Y. H. Geerts, *J. Phys. Chem. B*, **2006**, *110*, 7653-7659.

⁶² D. Zych, *Molecules*, **2019**, *24*, 2551.

⁶³ T. M. Figueira-Duarte, S. C. Simon, M. Wagner, S. I. Druzhinin, K. A. Zachariasse, K. Müllen, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2008**, *47*, 10175-10178.

• Pireno 2,7-disustituido:

La sustitución en las posiciones 2 y 7 es complicada debido a la existencia de un plano nodal a través de las posiciones 2 y 7, perpendicular al plano molecular en los orbitales HOMO y LUMO,⁶⁴ y por ello no son posiciones accesibles para la sustitución electrófila siendo necesaria una ruta indirecta. No fue hasta 2005 cuando se logró funcionalizar estas posiciones. Se trata de un sencillo paso con altos rendimientos, mediante la utilización de complejos de iridio para la obtención de ésteres borónicos (**Esquema 1.10**).⁶⁵



Esquema 1.10. Síntesis de 2,7 dibromopireno.

• Pireno 4,5,9,10-tetrasustituido:

Estas posiciones se encuentran en la llamada región K la cual tiene grandes contribuciones de los orbitales HOMO y LUMO así como HOMO-1 y LUMO-1 y se ha demostrado que esta zona tiene un carácter de alqueno más que de anillo aromático.⁶⁶ Además, los sustituyentes en la región K pueden ejercer propiedades ópticas interesantes, la mayoría de las cuales son consecuencia de una transición $S_0 \rightarrow S_1$ muy débil a lo largo del plano de la región K (**Figura 1.5**).⁶⁷

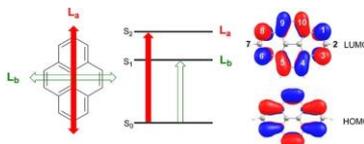


Figura 1.5. Transiciones ópticas en el pireno.⁶⁷

Estas son las posiciones más interesantes desde el punto de vista estructural porque nos permiten crear sistemas con extensión de la conjugación. Pero, ¿por qué es importante aumentar la conjugación?

A partir del descubrimiento del grafeno, se ha elevado el interés de los llamados hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAHs) ya que estos pueden considerarse como “trozos” de grafeno cuyos gaps energéticos pueden modificarse a través del aumento o la disminución en el número de anillos y sus diferentes disposiciones.⁶⁸ Lamentablemente, la estabilidad de los PAHs disminuye a medida que crece el número de anillos aromáticos a

⁶⁴ A. G. Crawford, A. D. Dwyer, Z. Liu, A. Steffen, A. Beeby, L.-O. Pålsson, D. J. Tozer, T. B. Marder, *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, *133*, 13349-13362.

⁶⁵ a) D. N. Coventry, A. S. Batsanov, A. E. Goeta, J. A. K. Howard, T. B. Marder, R. N. Perutz, *Chem. Commun.*, **2005**, 2172-2174; b) Y. Qiao, J. Zhang, W. Xu, D. Zhu, *Tetrahedron*, **2011**, *67*, 3395-3405.

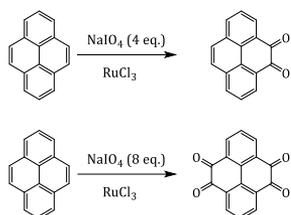
⁶⁶ M. Ottonelli, M. Piccardo, D. Duce, S. Thea, G. Dellepiane, *J. Phys. Chem. A*, **2012**, *116*, 611-630.

⁶⁷ C. Lambert, J. Ehbets, D. Rausch, M. Steeger, *J. Org. Chem.*, **2012**, *77*, 6147-6154.

⁶⁸ a) J. E. Anthony, *Chem. Rev.*, **2006**, *106*, 5028-5048; b) J. E. Anthony, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2008**, *47*, 452-483.

lo largo del cuerpo central y la complejidad de su síntesis se incrementa. En cambio, la introducción de heteroátomos puede facilitar la síntesis de los mismos, estabilizar la estructura y también modificar sus propiedades.⁶⁹ Surgen así los heteroacenos,⁷⁰ un ejemplo de los cuales son los llamados pirazaacenos (acenos con un anillo de pirazina) fusionados con pireno (PPAs).

Para llevar a cabo la síntesis de los PPAs se parte, principalmente, del pireno-4,5-diona o del pireno-4,5,9,10-tetraona (**Esquema 1.11**). Estos, se obtuvieron por primera vez en 1937 partiendo del pireno y tras una compleja síntesis en varias etapas.⁷¹ En 1950 se descubrió una nueva ruta de síntesis que solo incluía una etapa para la obtención de dichos pirenos, pero el inconveniente era la utilización de OsO₄, altamente tóxico, como reactivo oxidante.⁷² Para evitar este problema, se diseñó otra ruta de síntesis que constaba de 5 pasos de reacción, lo cual volvía a generar un problema de tiempo y rendimiento.⁷³ Así, en 2005, en el grupo del Prof. Harris se sintetizaron los pirenos 4,5-diona y 4,5,9,10-tetraona a partir de la oxidación en un solo paso mediante la utilización de NaIO₄ catalizada por RuCl₃.⁷⁴ Hay que destacar que los distintos productos se obtienen mediante la variación en la estequiometría del reactivo oxidante y además, lo hacen en cantidades de gramos.



Esquema 1.11. Síntesis de pireno-4,5-diona y pireno-4,5,9,10-tetraona.

Una vez sintetizados estos pirenos se puede llevar a cabo reacciones de ciclocondensación con diaminas (**Esquema 1.12**) hasta dar lugar a los PPAs,⁷⁵ y aunque estos son bastante insolubles en disolventes orgánicos, la introducción de grupos alquilo en el resto de posiciones del pireno puede mejorar la solubilidad y disminuir la tendencia al apilamiento.⁷⁶

⁶⁹ a) A. L. Appleton, S. M. Brombosz, S. Barlow, J. S. Sears, J.-L. Bredas, S. R. Marder, U. H. F. Bunz, *Nat. Commun.*, **2010**, *1*, 91; b) G. J. Richards, J. P. Hill, T. Morib, K. Ariga, *Org. Biomol. Chem.*, **2011**, *9*, 5005-5017; c) Z. Liang, Q. Tang, J. Xu, Q. Miao, *Adv. Mater.*, **2011**, *23*, 1535-1539.

⁷⁰ U. H. F. Bunz, *Chem. Eur. J.*, **2009**, *15*, 6780-6789.

⁷¹ H. Vollmann, H. Becker, M. Corell, H. Streeck, *Liebigs Ann. Chem.*, **1937**, *531*, 1-159.

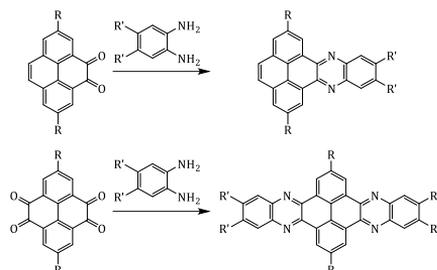
⁷² F. G. Oberender, J. A. Dixon, *J. Org. Chem.*, **1959**, *24*, 1226-1229.

⁷³ T. Yamato, M. Fujimoto, A. Miyazawa, K. Matsuo, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1997**, 1201-1208.

⁷⁴ J. Hu, D. Zhang, F. W. Harris, *J. Org. Chem.*, **2005**, *70*, 707-708.

⁷⁵ A. Mateo-Alonso, *Chem. Soc. Rev.*, **2014**, *43*, 6311-6324.

⁷⁶ N. Kulisic, S. More, A. Mateo-Alonso, *Chem. Commun.*, **2011**, *47*, 514-516.



Esquema 1.12. Síntesis de PPAs.

Tanto la introducción de distintos grupos que favorezcan la solubilidad, como la extensión del PPA, muestran cambios en la emisión que van desde el azul hacia el rojo.⁷⁷ Además, el estudio de las propiedades del pireno a partir de la década de los 50 permitió la observación de excímeros intermoleculares y de estados excitados de larga vida⁷⁸ con altos rendimientos cuánticos de fluorescencia.⁷⁹ Estas excepcionales propiedades han hecho que el pireno sea una de las moléculas más estudiadas debido a sus aplicaciones en biología,⁸⁰ como sonda ambiental de fluorescencia⁸¹ y más actualmente en optoelectrónica.⁸²

1.1.3. [60]Fulfereno

El fulfereno es uno de los alótropos del carbono y dentro de los mismos, el denominado Buckminsterfulfereno es el más estable y el más abundante obtenido por los métodos de preparación más usuales. Su nombre original proviene del arquitecto Richard Buckminster Fuller, creador de cúpulas geodésicas, debido al parecido de éstas con el fulfereno y aunque su nombre IUPAC debería ser Hentriacontaciclo[29.29.0.0^{2,14}.0^{3,12}.0^{4,59}.0^{5,10}.0^{6,58}.0^{7,55}.0^{8,53}.0^{9,21}.0^{11,20}.0^{13,18}.0^{15,30}.0^{16,28}.0^{17,25}.0^{19,24}.0^{22,52}.0^{23,50}.0^{26,49}.0^{27,47}.0^{29,45}.0^{32,44}.0^{33,60}.0^{34,57}.0^{35,43}.0^{36,56}.0^{37,41}.0^{38,54}.0^{39,51}.0^{40,48}.0^{42,46}] hexaconta-1,3,5(10),6,8,11,13(18),14,16,19,21,23,25,27,29(45),30,32,(44),33,35(43),36,38(54),39(51),40(48),41,46,49,52,55,57,59-triacontaeno, la complejidad del mismo llevó a la IUPAC a utilizar una nomenclatura que hacía referencia al número de carbonos de su estructura, al grupo de simetría y a la relación entre los anillos de 5 y 6 miembros. Así, el nombre IUPAC

⁷⁷ a) B. Gao, M. Wang, Y. Cheng, L. Wang, X. Jing, F. Wang, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, *130*, 8297-8306; b) S. More, R. Bhosale, S. Choudhary, A. Mateo-Alonso, *Org. Lett.*, **2012**, *14*, 4170-4173; c) R. García, M. Melle-Franco, A. Mateo-Alonso, *Chem. Commun.*, **2015**, *51*, 8037-8040.

⁷⁸ T. Förster, K. Z. Kasper, *Elektrochem.*, **1955**, *59*, 976.

⁷⁹ J. B. Birks, *Photophysics of Aromatic Molecules*, Wiley-Interscience, London, **1970**.

⁸⁰ a) C. G. Oliveira, I. Romero-Canelón, M. M. Silva, J. P. C. Coverdale, P. I. S. Maia, A. A. Batista, S. Castelli, A. Desideri, P. J. Sadler, V. M. Deflon, *Dalton Trans.*, **2019**, *48*, 16509-16517; b) J. Chao, M. Li, Y. Zhang, C. Yin, F. Huo, *J. Fluoresc.*, **2019**, *29*, 1241-1248; c) U. S. Pat. Appl. Publ., **2019**, US 20190345121 A1 20191114.

⁸¹ a) R. H. Templer, S. J. Castle, A. R. Curran, G. Rumbles, D. R. Klug, *Faraday Discuss.*, **1998**, *111*, 41-53; b) Z. Duan, Y.-J. Gao, Z.-Y. Qiao, S. Qiao, Y. Wang, C. Hou, L. Wang, H. Wang, *Nanotechnology*, **2015**, *35*, 355703.

⁸² a) H. Liu, L. Wang, Y. Wu, Q. Liao, *RSC Adv.*, **2017**, *7*, 19002-19006; b) X. Yang, Z. Zhao, H. Ran, J. Zhang, L. Chen, R. Han, X. Duan, H. Sun, J.-Y. Hu, *Dyes Pigments*, **2020**, *173*, 107881.

del Buckminsterfullereno es $(C_{60-I_h})[5,6]$ fullereno,⁸³ aunque en muchos casos lo encontraremos como [60]fullereno o simplemente C_{60} .

Su estructura está formada por 20 hexágonos y 12 pentágonos que le otorgan curvatura a la molécula, para un total de 60 átomos de carbono (**Figura 1.6**), en la que ningún pentágono comparte arista con otro pentágono.

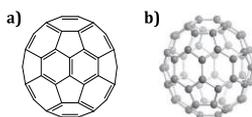
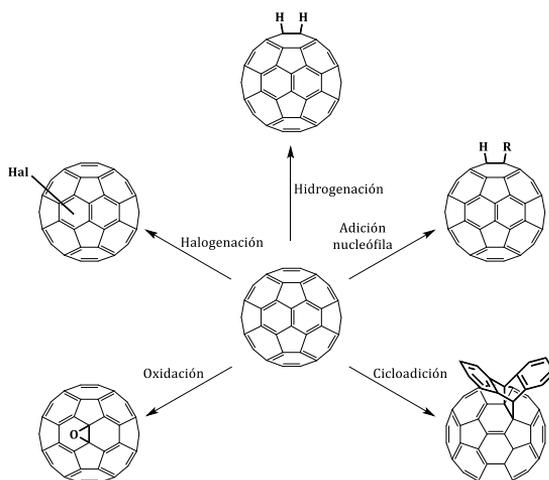


Figura 1.6. Estructura del C_{60} a) en el plano y b) en 3D.⁸⁴

El C_{60} fue descubierto por Kroto, Smalley y Curl en 1985 de forma inesperada cuando estaban estudiando los mecanismos a través de los cuales se forman las moléculas de carbono de cadena larga en la atmósfera de las estrellas gigantes rojas, mediante la vaporización de grafito por irradiación láser.⁸⁵ Este descubrimiento les valió el Premio Nobel de Química en 1996.

Actualmente, su obtención puede realizarse mediante el calentamiento de grafito a través de una resistencia, mediante vaporización en arco, generadores solares y calentamiento inductivo, además de mediante pirólisis de hidrocarburos.⁸⁴

El C_{60} puede verse envuelto en reacciones de hidrogenación, adición nucleófila, cicloadiciones, oxidación, halogenaciones, polimerizaciones, etc. (**Esquema 1.13**).⁸⁴



Esquema 1.13. Algunas de las reacciones que puede sufrir el C_{60} .

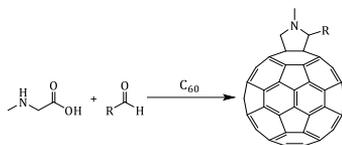
Un ejemplo de cicloadición 1,3-dipolar es la reacción de Prato (**Esquema 1.14**), en la que se genera un iluro de azometino altamente reactivo a partir de sarcosina y un aldehído

⁸³ W. H. Powell, F. Cozzi, G. P. Moss, C. Thilgen, R. J. R. Hwu, A. Yerin, *Pure Appl. Chem.*, **2002**, 74, 629-695.

⁸⁴ A. Hirsch, M. Brettreich, *Fullerenes. Chemistry and Reactions*, Wiley-VCH, Weinheim, **2005**.

⁸⁵ H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, R. E. Smalley, *Nature*, **1985**, 318, 162-163.

dando lugar a la *N*-metilpirrolidina en el C₆₀.⁸⁶ Esta pirrolidina, también puede estar funcionalizada abriendo un gran abanico de posibilidades.



Esquema 1.14. Reacción de Prato.

El C₆₀ es una molécula insoluble en disolventes polares, pero ligeramente soluble en disolventes aromáticos y en disulfuro de carbono. Su espectro de absorción se caracteriza por unas bandas de absorción sobre 200 y 400 nm, provocando que su color en disolución sea violeta. Además, debido a su bajo potencial de reducción ($E_{1/2} = -0.44$ V vs. SCE) posee un carácter aceptor de electrones que lo capacita para la formación de sistemas dador-aceptor⁸⁷ e incluso en el campo de la nanomedicina, como agente liberador de fármacos.⁸⁸

1.1.4. Fotosíntesis

La palabra fotosíntesis toma su nombre de las palabras griegas *photo* (luz) y *synthesis* (composición) y describe el proceso por el cual las plantas, algas y cianobacterias obtienen energía a partir de la luz solar y el H₂O, fijando el CO₂ atmosférico y produciendo O₂ como subproducto.

El proceso de fotosíntesis se puede dividir en varias etapas fotoquímicas que incluyen absorción de luz, transferencia de energía, oxidación de H₂O, almacenamiento de energía química en forma de NADPH y ATP y posterior reducción de CO₂ para la obtención de azúcares. Por lo tanto, el estudio de este proceso es fundamental para, en un futuro, ser capaces de diseñar sistemas que permitan obtener energía a partir del sol de manera “gratuita” mediante la oxidación del H₂O o la reducción de CO₂.⁸⁹

Para dicho proceso sería necesario disponer de los componentes que aparecen en la **Figura 1.7:**

- Cromóforo, que actúe de antena para absorber la luz a la longitud de onda deseada y transferir la energía de forma eficiente a un centro de reacción.
- Centro de reacción, que convierta esta energía en una transferencia de electrones para generar el estado de separación de cargas.
- Aceptor electrónico, en el que tenga lugar la reacción deseada; esto es, obtención de energía como podría ser H₂ o hidrocarburos. Este componente suele ser un catalizador acoplado al centro de reacción.

⁸⁶ M. Maggini, G. Scorrano, M. Prato, *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, *115*, 9798-9799.

⁸⁷ *Fullerenes. Principles and Applications*, (Eds: F. Langa, J.-F. Nierengarten), RSC Publishing, **2007**.

⁸⁸ N. Panwar, A. M. Soehartono, K. K. Chan, S. Zeng, G. Xu, J. Qu, P. Coquet, K.-T. Yong, X. Chen, *Chem. Rev.*, **2019**, *119*, 9559-9656.

⁸⁹ R. E. Blankenship, *Molecular Mechanisms of Photosynthesis*, Wiley Blackwell, **2014**.

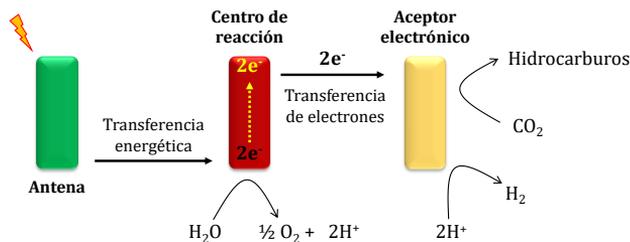


Figura 1.7. Representación de un sistema fotosintético artificial.

1.1.4.1. Cromóforos

En la fotosíntesis, existen tres tipos de pigmentos encargados de la absorción de luz: clorofilas, ficobilinas y carotenoides (Figura 1.8).⁹⁰

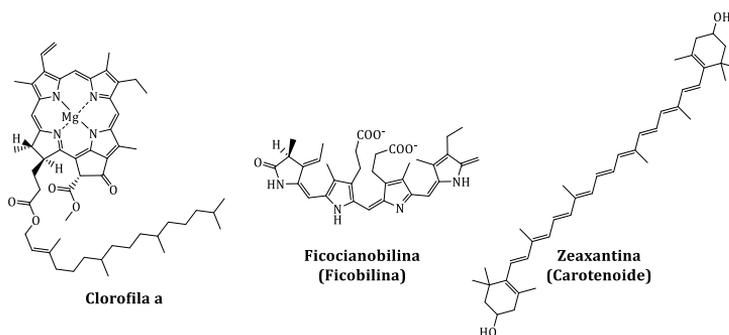


Figura 1.8. Estructuras de clorofila a, ficocianobilina y zeaxantina.

Cada uno de estos pigmentos absorben a una longitud de onda distinta cubriendo casi todo el espectro visible, permitiendo una mayor captura de luz (Figura 1.9).

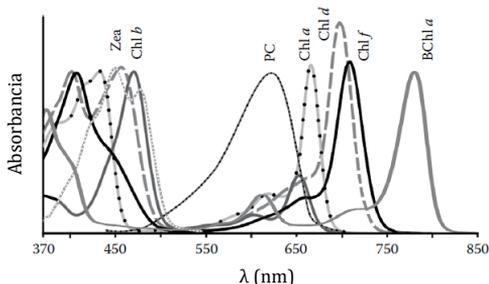


Figura 1.9. Espectros UV-vis de las moléculas antena. Chl = clorofila, Zea = zeaxantina (carotenoide), PC = ficocilina, BChl = bacterioclorofila.⁹⁰

Existen 5 tipos de clorofilas las cuales son derivados de las porfirinas (Figura 1.10): Chl a, b, c, d y f. La Chl a se considera que existe en todos los organismos fotosintéticos oxigenados y se encuentra en todos los centros de reacción, así como en todos los

⁹⁰ M. Chen, R. E. Blankenship, *Pigments: General properties and biosynthesis, Light Harvesting in Photosynthesis*, (Eds. R. Croce, R. van Grondelle, H. van Amerongen, I. van Stokkum), CRC Press, 2018.

complejos de captación de luz asociados a clorofilas, por lo tanto puede decirse que es el tipo de clorofila más importante.⁹¹ No obstante, se ha descubierto que la Chl *d* puede sustituir a esta en los centros de reacción de los organismos fotosintéticos oxigenados.⁹² La última clorofila descubierta ha sido la Chl *f*.⁹³ Este descubrimiento ha sido un gran avance ya que esta clorofila es capaz de absorber en longitudes mayores (706 nm), algo que hasta la fecha se creía imposible, permitiendo un aprovechamiento de la luz en lugares más profundos o con sombra, debido a la capacidad de penetración de la luz infrarroja, lo que favorece que esta pueda sustituir a la Chl *a*.⁹⁴

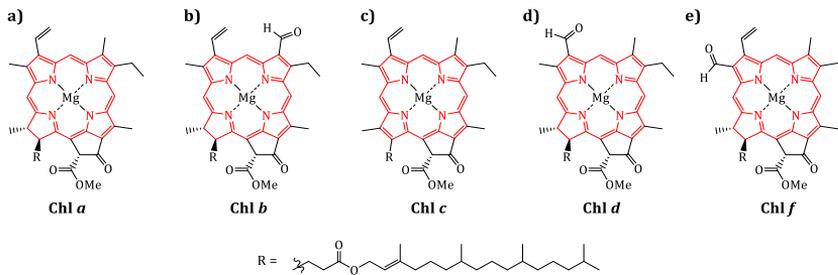


Figura 1.10. Estructuras de las clorofilas. En rojo se muestran los anillos de clorina (a, b, d, e) y de porfirina (c).

Los otros dos pigmentos son las ficobilinas,⁹⁵ que absorben en la zona central del espectro sobre 500-650 nm y son pigmentos tetrapirrólicos de cadena abierta, y los carotenoides, que además de absorber la luz azul-verde del espectro, se encargan de la fotoprotección desactivando los estados triplete de las clorofilas e impidiendo la formación del estado singlete del oxígeno, altamente reactivo.⁹⁶

1.1.4.2. Centro de reacción fotosintético

La conversión de la energía solar en energía química tiene lugar en el centro de reacción fotosintético mediante la excitación de los electrones a un nivel de mayor energía dando lugar a un estado de separación de cargas. En el caso de la fotosíntesis oxigénica, existen dos centros de reacción denominados Fotosistema II (PSII) y Fotosistema I (PSI).⁹⁷

Como se observa en la **Figura 1.11**, tras la absorción de luz, las clorofilas P_{680} del PSII, denominadas así por la longitud de onda a la que absorben, se excitan a un nivel energético superior (P_{680}^*) y transfieren los electrones a una serie de cofactores entre los que se encuentran la feofitina (Pheo), la plastoquinona A (Q_A) y la plastoquinona B (Q_B), que más tarde se reduce a plastoquinol (QH_2), y el citocromo *b₆f*, estabilizando los estados de separación de carga ($P_{680}^+ - \text{Aceptor}^-$), cuya vida media es de 1 segundo. Estos electrones son transferidos posteriormente a las clorofilas P_{700} del PSI, y vuelven a ser excitados por acción de la luz, hasta llegar a la ferredoxina (F_D). Allí, son utilizados para la producción de

⁹¹ L. O. Björn, G. C. Papageorgiou, R. E. Blankenship, Govindjee, *Photosynth. Res.*, **2009**, *99*, 85-98.

⁹² S. Itoh, H. Mino, K. Itoh, T. Shigenaga, T. Uzumaki, M. Iwaki, *Biochemistry*, **2007**, *46*, 12473-12481.

⁹³ M. Chen, M. Schliep, R. D. Willows, Z.-L. Cai, B. A. Neilan, H. Scheer, *Science*, **2010**, *329*, 1318-1319.

⁹⁴ D. J. Nürnberg, J. Morton, S. Santabarbara, A. Telfer, P. Joliot, L. A. Antonaru, A. V. Ruban, T. Cardona, E. Krausz, A. Boussac, A. Fantuzzi, A. W. Rutherford, *Science*, **2018**, *360*, 1210-1213.

⁹⁵ T. Dammeyer, N. Frankenberg-Dinkel, *Photochem. Photobiol. Sci.*, **2008**, *7*, 1121-1130.

⁹⁶ H. Staleva, J. Komenda, M. K. Shukla, V. Slouf, R. Kana, T. Polivka, R. Sobotka, *Nat. Chem. Biol.*, **2015**, *11*, 287-291.

⁹⁷ N. Nelson, *Biochim. Biophys. Acta*, **2011**, *1807*, 856-863.

NADPH gracias a la acción de la ferredoxina-NADP⁺ reductasa (FNR). Ahora bien, el dador primario P₆₈₀⁺, que actúa como un oxidante fuerte, tiene que volver a su estado fundamental, así que se reduce gracias al complejo Mn₄CaO₅, más conocido como complejo de evolución de oxígeno (OEC, del inglés *oxygen evolving complex*), el cual oxida el H₂O y obtiene O₂ como subproducto.⁹⁸

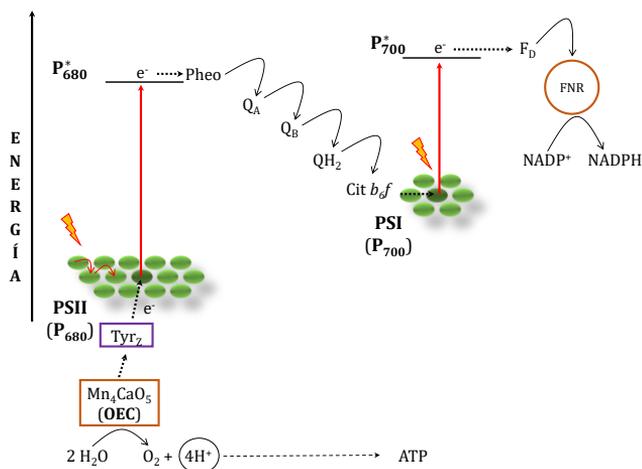


Figura 1.11. Representación del proceso de la fotosíntesis.

1.1.5. Procesos fotofísicos

Para que exista una transferencia electrónica como ocurre en la fotosíntesis, primero tiene que haber una absorción de luz. Así, cuando una molécula absorbe luz, se excita y pasa del estado fundamental singlete (S_0) a un estado de mayor energía, pero con la misma multiplicidad (S_1 , S_2 , ...), según el principio de Franck-Condon. Como este estado excitado no es estable, decae rápidamente al estado fundamental en un tiempo aproximado de entre 10^{-12} y 10^{-10} s, por lo que podemos asumir que los procesos fotofísicos tienen lugar desde el nivel más bajo del primer estado excitado. Además de estos estados electrónicos con la misma multiplicidad que el estado fundamental, existen también otros con multiplicidad distinta llamados estados triplete (T_1 , T_2 , ...). Esto es importante ya que la desactivación del estado excitado puede tener lugar mediante dos tipos de procesos que compiten entre sí y que pueden representarse mediante el diagrama de Jablonski (Figura 1.12):

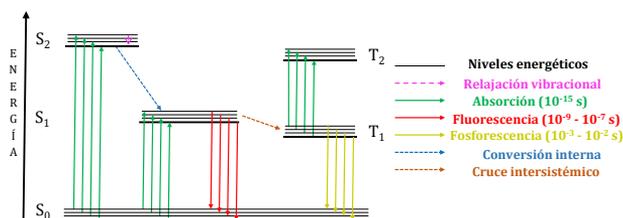


Figura 1.12. Diagrama de Jablonski.

⁹⁸ C. B. KC, F. D'Souza, *Coord. Chem. Rev.*, **2016**, 322, 104-141.

•**Radiativos.** En este caso se produce una emisión espontánea de radiación electromagnética. Dentro de los procesos radiativos, existen dos tipos:

- **Fluorescencia:** desactivación del nivel excitado S_1 al estado fundamental produciendo una emisión de fotones a una longitud de onda mayor que la de absorción. El tiempo del proceso es del orden de 10^{-9} - 10^{-7} s.
- **Fosforescencia:** se trata de una transición prohibida en la que se produce la desactivación del nivel excitado triplete al estado fundamental (S_0). El tiempo del proceso es del orden de 10^{-3} - 10^{-2} s.

•**No radiativos.** Dentro de los cuales tenemos dos tipos:

- **Conversión interna:** se produce el paso desde un nivel vibracional de un estado excitado a un nivel vibracional superior de un estado de menor energía.
- **Cruce intersistémico:** se produce el paso de un nivel vibracional de un estado hacia otro de distinta multiplicidad.

1.1.6. Transferencia electrónica fotoinducida

En un sistema compuesto por una unidad dadora y otra aceptora, la fotoexcitación de una de ellas conduce a un estado de separación de cargas formado por una especie catión radical ($D^{\bullet+}$) y otra especie anión radical ($A^{\bullet-}$) que interactúan entre ellas dependiendo de su distancia, orientación y naturaleza de los enlaces que las conectan.

El sistema dador-aceptor se excitará desde el estado fundamental a un estado singlete excitado. Este, puede volver al estado fundamental mediante un proceso radiativo con una constante de velocidad K_D o dar lugar a una transferencia electrónica, con una constante de velocidad K_{TE} , que da lugar al estado de separación de cargas. Este estado también puede sufrir una recombinación de cargas, con una constante de velocidad K_{RC} , obteniendo el estado fundamental inicial (**Figura 1.13**).

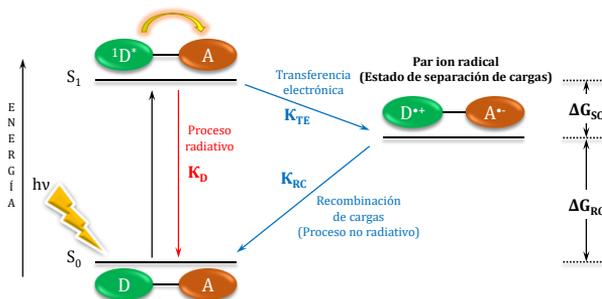


Figura 1.13. Diagrama energético de un sistema dador-aceptor.

Idealmente, para que un sistema dador-aceptor pueda ser utilizado eficientemente debe tener un estado de separación de cargas (ESC) con una vida suficientemente larga en competencia con los procesos de recombinación de cargas (RC). Así, es necesario conocer el valor de las constantes de velocidad del proceso. Su estudio y cálculo se obtiene mediante la siguiente ecuación, a partir de la teoría de Marcus (**Ecuación 1.1**).⁹⁹

⁹⁹ R. A. Marcus, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1993**, 32, 1111-1121.

$$K_{TE} = \left(\frac{4\pi^3}{h^2\lambda K_B T} \right)^{1/2} \cdot V^2 \cdot \exp \left[-\frac{(\Delta G_{TE}^0 + \lambda)^2}{4\lambda K_B T} \right]$$

Ecuación 1.1. Ecuación de la teoría de Marcus.

En esta ecuación, h es la constante de Planck, λ es la energía de reorganización (energía requerida para reorganizar estructuralmente el dador, el aceptor y su esfera de solvatación después de la transferencia electrónica), K_B es la constante de Boltzman, T es la temperatura absoluta, V es el acoplamiento electrónico de las funciones entre los productos y los reactivos; es decir, entre el estado de separación de cargas y la molécula excitada y ΔG^0_{TE} es el cambio de energía libre de Gibbs para la reacción de transferencia electrónica entre los dos estados.

En resumen, lo que obtenemos es que el logaritmo de la constante de velocidad ($\log K_{TE}$) está relacionado mediante una parábola tanto con el cambio de energía libre del proceso ($-\Delta G^0_{TE}$) como con la energía de reorganización (λ) (**Figura 1.14**), por lo que, según la teoría de Marcus:

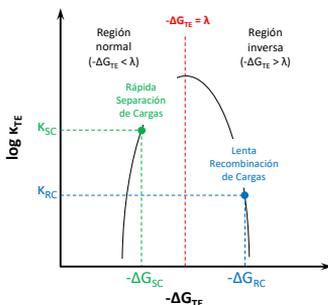


Figura 1.14. Parábola de Marcus de los procesos de transferencia electrónica.

- En la región normal de la parábola ($-\Delta G^0_{TE} < \lambda$), el valor del $\log K_{TE}$ aumenta al aumentar el valor de la energía libre del proceso ($-\Delta G^0_{TE}$).
- Cuando la energía libre es igual al valor de la energía de reorganización ($-\Delta G^0_{TE} = \lambda$), la velocidad de reacción alcanza un máximo y está controlada por el acoplamiento electrónico (V) entre la molécula excitada y el estado de separación de cargas.
- Después de este máximo, entramos en lo que se conoce como región invertida de Marcus ($-\Delta G^0_{TE} > \lambda$), en la que un incremento de la energía libre del proceso conduce a una disminución de la velocidad de reacción.

En resumen, la magnitud clave para controlar la velocidad del proceso es λ . Cuanto más pequeña es esta, más rápido es el proceso de transferencia electrónica y más lento es el proceso de recombinación de cargas.¹⁰⁰ A su vez, el valor de λ está relacionado con la naturaleza del dador y el aceptor, con el tipo de enlace entre ellos y con el disolvente utilizado.

¹⁰⁰ a) S. Fukuzumi, K. Ohkubo, T. Suenobu, *Acc. Chem. Res.*, **2014**, 47, 1455-1464; b) Y. Hou, X. Zhang, K. Chen, D. Liu, Z. Wang, Q. Liu, J. Zhao, A. Barbon, *J. Mater. Chem. C*, **2019**, 7, 12048-12074.

1.1.7. Espectroscopía de absorción transitoria

Durante la fotosíntesis se produce la absorción de luz por parte de los pigmentos fotosintéticos hasta obtener una separación de cargas a través de procesos de transferencia electrónica y de energía tremendamente rápidos que compiten con los procesos radiativos y no radiativos. Al ser unos procesos tan rápidos (menores a 1 ms), se necesita una técnica especial capaz de excitar las moléculas, detectar las especies transitorias y medir el tiempo de vida del estado de separación de cargas. Esta técnica se denomina espectroscopía de absorción transitoria y se lleva a cabo mediante un láser.¹⁰¹ Debido a que los tiempos que hay que medir son tan pequeños, los láseres empleados engloban desde los femtosegundos a los nanosegundos.

La técnica consiste en enviar dos pulsos láser a través de la muestra; el primero de ellos da lugar a la excitación de la molécula y el segundo de ellos, con una baja energía que evite la excitación de la molécula, se envía tras un cierto tiempo para evaluar los procesos de excitación o relajación obtenidos del primer pulso. Según la ley de Lambert-Beer, la diferencia de absorbancias puede calcularse de la siguiente manera (**Ecuación 1.2**):

$$\Delta A(\lambda, \tau) \equiv A_{\text{exc}} - A_{\text{noexc}} = \log \frac{I_{\text{noexc}}}{I_{\text{exc}}}$$

Ecuación 1.2. Cálculo de la diferencia de absorbancias respecto del tiempo.

Además, se varía el tiempo de llegada del segundo pulso con respecto del primero, obteniendo una variación de absorbancias de la muestra a lo largo del tiempo ($\Delta A(\lambda, \tau)$) (**Figura 1.15**).

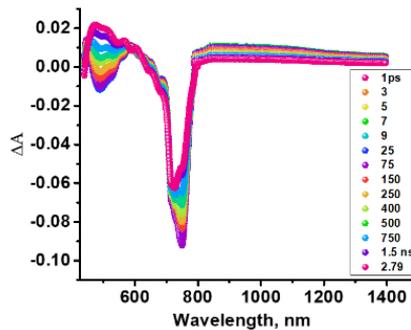


Figura 1.15. Espectro de absorción transitoria.

Estos espectros contienen información sobre varios procesos (**Figura 1.16**):

¹⁰¹ R. Berera, R. van Grondelle, J. T. M. Kennis, *Photosynth. Res.*, **2009**, *101*, 105-118.

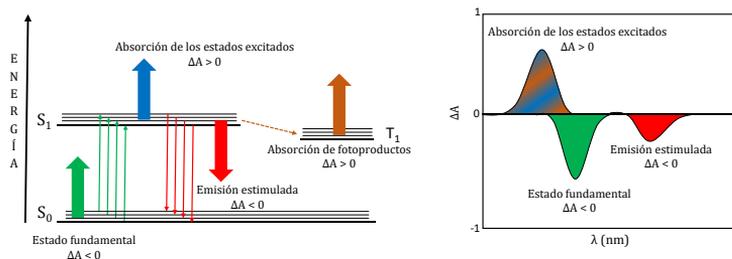


Figura 1.16. Diagramas de energía (izquierda)¹⁰² y espectro de absorción correspondiente (derecha).

- **Decaimiento del estado fundamental:** cuando se excita la molécula con el láser, una cierta cantidad de moléculas promocionan hacia el estado excitado, provocando la disminución en la concentración de moléculas en el estado fundamental. Así, la absorción del estado fundamental es menor en la muestra excitada que en la no excitada, lo que provoca una señal negativa en el espectro ($\Delta A < 0$).
- **Emisión estimulada:** las moléculas que se encuentran en el estado excitado pueden relajarse al estado fundamental mediante la emisión de luz ($\Delta A < 0$) en el mismo rango de longitud de onda que la fluorescencia.
- **Absorción del estado excitado y nuevos fotoproductos:** las moléculas en el estado excitado pueden pasar a un estado excitado de más alta energía, produciendo una absorción ($\Delta A > 0$).

Además, mediante el espectro de decaimiento de una señal a cierta longitud de onda podemos calcular el tiempo de vida media del estado excitado (**Figura 1.17**).

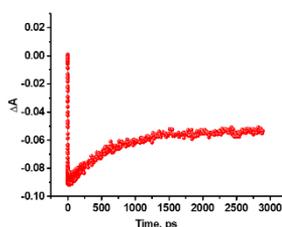


Figura 1.17. Espectro de decaimiento de la absorbancia.

1.1.8. Química supramolecular

Aunque la química supramolecular es un campo de rabiosa actualidad, sus inicios datan del siglo XIX.¹⁰³ La definición de esta fue realizada por Jean-Marie Lehn, Premio Nobel de Química en 1987 junto con Donal J. Cram y Charles J. Pedersen, como “la química de los conjuntos moleculares y del enlace intermolecular” o como “la química detrás de la molécula”.¹⁰⁴ Según esta definición, la química supramolecular trata sobre los enlaces no covalentes, siendo muy válida cuando hablamos de interacciones *host-guest* (anfitrión-

¹⁰² C. Ruckebusch, M. Sliwa, P. Pernot, A. de Juan, R. Tauler, *J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev.*, **2012**, *13*, 1-27.

¹⁰³ J. W. Steed, J. L. Atwood, *Supramolecular Chemistry*, Wiley, **2009**.

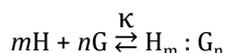
¹⁰⁴ J. M. Lehn, *Proc. Nat. Acad. Sci.*, **2002**, *99*, 4763-4768.

huésped o receptor-sustrato). En cambio, también incluye las máquinas y dispositivos moleculares, el reconocimiento molecular, el autoensamblaje, etc. y en estos casos, puede existir enlace covalente. Por ello, cuando hablamos de química supramolecular, es tanto la definición de Lehn como la de “un grupo de unidades enlazadas covalentemente o no covalentemente, que aportan propiedades que cada unidad posee individualmente” y la podemos resumir como el estudio en el que las moléculas interaccionan entre ellas.

Este campo de investigación obtuvo gran reconocimiento en 2016 con la entrega del Premio Nobel de Química a Jean-Pierre Sauvage, Sir J. Fraser Stoddart y Bernard L. Feringa por “el diseño y síntesis de máquinas moleculares”.¹⁰⁵ El primero de ellos unió dos moléculas en forma de anillo formando una cadena que llamó catenano.¹⁰⁶ Estas moléculas no estaban unidas a través de enlaces covalentes, sino que interaccionaban entre ellas a través de un enlace “libre”. El segundo, permitió la interacción entre un anillo molecular y un eje y demostró que el primero podía moverse mediante una serie de estímulos a través del segundo.¹⁰⁷ A este conjunto lo llamó rotaxano. Por último, Feringa realizó un motor molecular y fue capaz de diseñar un nanocoche.¹⁰⁸

Esta química supramolecular nos ayuda a estudiar muchas de las interacciones que tienen lugar en la naturaleza como los procesos de catálisis enzimáticos, el transporte del oxígeno por la hemoglobina, los canales iónicos, etc., lo que nos ayudaría a imitarlos. Por ejemplo, en el proceso de la fotosíntesis lo que existe es un sistema supramolecular compuesto por varias subunidades que al final obtienen energía en forma de ATP a partir de la luz solar mediante una serie de reacciones de transferencia electrónica. Mediante la química supramolecular, podemos sintetizar y estudiar nuevos sistemas dador-aceptor para su aplicación en la obtención de energía. Estos pueden ser del tipo *host-guest* y su interacción puede ser estudiada mediante el cálculo de la constante de equilibrio (o constante de asociación).

La obtención de esta constante o constantes (dependiendo de la relación *host:guest*) no siempre es sencilla y puede realizarse mediante valoraciones supramoleculares utilizando técnicas espectroscópicas como RMN o UV-vis.¹⁰⁹ En general, para un sistema definido como *m host : n guest* (H:G) (**Esquema 1.15**):



Esquema 1.15. Reacción de equilibrio entre un *host* y un *guest*.

donde K es la constante de equilibrio definida como:

$$K_{mn} = \frac{[H_m G_n]}{[H]^m [G]^n}$$

Ecuación 1.3. Ecuación del sistema *host-guest* en el equilibrio.

¹⁰⁵ <https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/2016/press-release/>

¹⁰⁶ C. O. Dietrich-Buchecker, J. P. Sauvage, J. P. Kintzinger, *Tetrahedron Lett.*, **1983**, 24, 5095-5098.

¹⁰⁷ M. M. Boyle, R. A. Smaldone, A. C. Whalley, M. W. Ambrogio Y. Y. Botros, J. F. Stoddart, *Chem. Sci.*, **2011**, 2, 204-210.

¹⁰⁸ N. Koumura, R. W. J. Zijlstra, R. A. van Delden, N. Harada, B. L. Feringa, *Nature*, **1999**, 401, 152-155.

¹⁰⁹ P. Thordarson, *Chem. Soc. Rev.*, **2011**, 40, 1305-1323.

y en el caso de un sistema 1:1,

$$[H]_{\text{inicial}} = [H] + [HG]$$

$$[G]_{\text{inicial}} = [G] + [HG]$$

obtendremos la **Ecuación 1.4**, tras sustituir los anteriores datos en la **Ecuación 1.3**:

$$[HG] = \frac{1}{2} \left[\left([G]_0 + [H]_0 + \frac{1}{K} \right) - \sqrt{\left([G]_0 + [H]_0 + \frac{1}{K} \right)^2 - 4[H]_0[G]_0} \right]$$

***Ecuación 1.4.** Cálculo de la concentración host-guest.*

Mediante esta ecuación y el uso de un software informático podremos obtener fácilmente el valor de la constante de equilibrio del sistema *host-guest*. De ello se hablará en el apartado 1.5.3.

1.1.9. Antecedentes

Debido a la concienciación medioambiental de los seres humanos, se está llevando a cabo una amplia investigación en las energías renovables. Uno de estos tipos de energía es la solar por ello, ser capaces de imitar los procesos que tienen lugar en la fotosíntesis para la obtención de energía es probablemente uno de los temas más investigados hoy en día. Detrás de estos procesos se encuentran una serie de moléculas estructuralmente muy complejas cuya síntesis y estudio resulta muy difícil. Para minimizar esto, desde hace bastante tiempo, muchos grupos de investigación están creando sistemas supramoleculares del tipo dador-aceptor electrónico que imitan los procesos de transferencia electrónica fotoinducida que tienen lugar en la fotosíntesis.¹¹⁰

Los sistemas basados en ftalocianinas y porfirinas tienen un gran interés ya que cubren gran parte del espectro solar debido a sus absorbancias complementarias haciéndolos grandes candidatos para aplicaciones fotovoltaicas.¹¹¹ En la bibliografía se encuentran ejemplos en el que la buena superposición entre la banda de emisión de la porfirina y la absorción de la ftalocianina da lugar a una transferencia electrónica altamente eficiente desde el estado singlete de la porfirina a la ftalocianina.¹¹²

También se han realizado estudios de sistemas Pc-P no conjugados y supramolecularmente conectados con C₆₀ en el que la Pc está enlazada a una de las posiciones *meso* de la porfirina formando una tétrada (**Figura 1.18a**),¹¹³ formando una tríada con el fullereno en una estrategia de “dos puntos” (**Figura 1.18b**)¹¹⁴ o incluso unidas covalentemente a través de la unidad de C₆₀ (**Figura 1.18c**).¹¹⁵

¹¹⁰ F. D'Souza, O. Ito, *Coord. Chem. Rev.*, **2005**, *249*, 1410-1422.

¹¹¹ G. de la Torre, G. Bottari, M. Sekita, A. Hausmann, D. M. Guldi, T. Torres, *Chem. Soc. Rev.*, **2013**, *42*, 8049-8105.

¹¹² a) V. Bandi, M. E. El-Khouly, V. N. Nesterov, P. A. Karr, S. Fukuzumi, F. D'Souza, *J. Phys. Chem. C*, **2013**, *117*, 5638-5649; b) M. E. El-Khouly, S. Fukuzumi, *Photochem. Photobiol. Sci.*, **2016**, *15*, 1340-1346.

¹¹³ C. B. KC, G. N. Lim, F. D'Souza, *Nanoscale*, **2015**, *7*, 6813-6826.

¹¹⁴ C. B. KC, K. Ohkubo, P. A. Karr, S. Fukuzumi, F. D'Souza, *Chem. Commun.*, **2013**, *49*, 7614-7616.

¹¹⁵ R. F. Enes, J.-J. Cid, A. Hausmann, O. Trukhina, A. Gouloumis, P. Vázquez, J. A. S. Cavaleiro, A. C. Tomé, D. M. Guldi, T. Torres, *Chem. Eur. J.*, **2012**, *18*, 1727-1736.

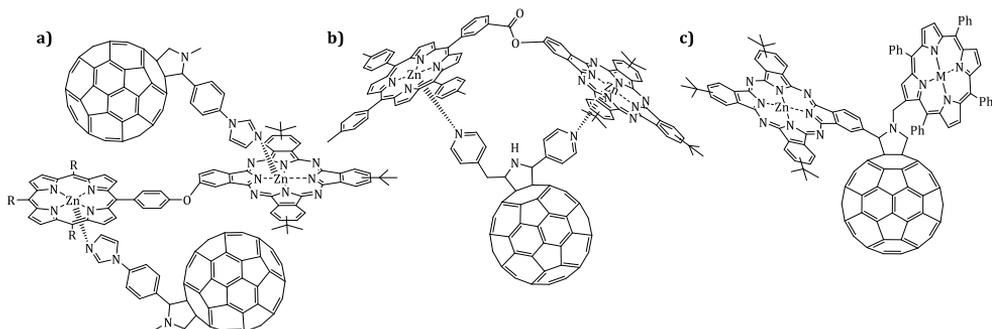


Figura 1.18. a) Tétrada C_{60} :ZnP-ZnP: C_{60} , b) tríada ZnP: C_{60} :ZnPc formada a través de una estrategia supramolecular de "dos puntos" y c) tríada ZnPc- C_{60} -MP.

Por otro lado, también existen sistemas Pc-P completamente conjugados a través de la posición β de la porfirina (**Figura 1.19a**)¹¹⁶ o "distorsionados" (**Figura 1.19b**),¹¹⁷ supramolecularmente conectados a una unidad de piridilfuleropirrolidina a través de la ZnPc. En estos trabajos, los estudios fotofísicos revelaron transferencia de energía intramolecular desde la MP a la ZnPc, seguida de una transferencia de carga al C_{60} hasta la obtención del estado de separación de cargas MP-ZnPc^{•+}: $C_{60}^{\bullet-}$.

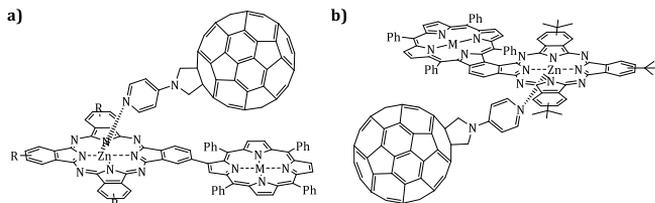


Figura 1.19. Sistemas conjugados C_{60} :ZnPc-MP.

Si bien los ejemplos anteriores estudian los procesos de transferencia electrónica fotoinducida entre un dador y un aceptor a través de la coordinación metal-ligando, otros grupos estudiaron la interacción π - π entre dímeros planos de porfirinas fusionadas y C_{60} concluyendo que la complejación de una primera unidad de C_{60} lleva consigo un efecto cooperativo negativo al introducir la segunda unidad de C_{60} ; es decir, existe una disminución de la afinidad del receptor con la segunda unidad (**Figura 1.20a**).¹¹⁸ Lo mismo ocurre en los sistemas conjugados de porfirina con éteres corona actuando de receptores (**Figura 1.20b**).¹¹⁹

¹¹⁶ A. M. V. M. Pereira, A. Hausmann, J. P. C. Tomé, O. Trukhina, M. Urbani, M. G. P. M. S. Neves, J. A. S. Cavaleiro, D. M. Guldi, T. Torres, *Chem. Eur. J.*, **2012**, *18*, 3210-3219.

¹¹⁷ A. M. V. M. Pereira, A. R. M. Soares, A. Hausmann, M. G. P. M. S. Neves, A. C. Tomé, A. M. S. Silva, J. A. S. Cavaleiro, D. M. Guldi, T. Torres, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2011**, *13*, 11858-11863.

¹¹⁸ H. Sato, K. Tashiro, H. Shinmori, A. Osuka, Y. Murata, K. Komatsu, T. Aida, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, 13086-13087.

¹¹⁹ L. Moreira, J. Calbo, J. Aragón, B. M. Illescas, I. Nierengarten, B. Delavaux-Nicot, E. Ortí, N. Martín, J.-F. Nierengarten, *J. Am. Chem. Soc.*, **2016**, *138*, 15359-15367.

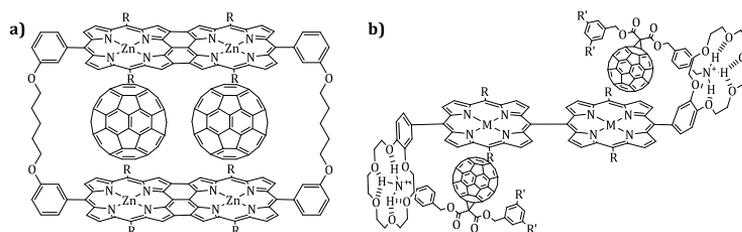


Figura 1.20. Sistemas con interacciones π entre porfirinas y C_{60} .

Además, muchos de los estudios entre díadas Pc-P han revelado que la mayoría de los sistemas no son planos, impidiendo una correcta unión metal-ligando debido a los impedimentos estéricos y una buena transferencia electrónica tras la excitación entre los dadores y los aceptores.⁹⁸ Por ello, para la síntesis de sistemas planos del tipo grafeno, la estrategia se basa en el aumento de la conjugación a través de la introducción de “unidades puente”. En este caso, la introducción de 1,2-diaminoarenos formando anillos de pirazina (Pz) ha resultado muy eficaz (Figura 1.21).¹²⁰

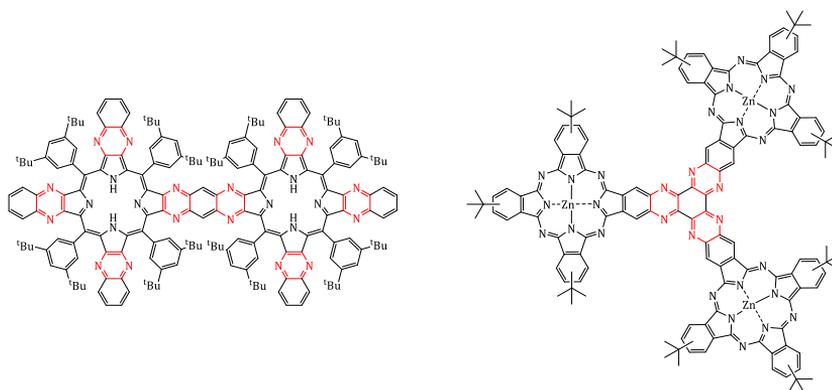


Figura 1.21. Sistemas 2D. En rojo se señalan los anillos de Pz.

En nuestro grupo de investigación se ha diseñado una gran cantidad de sistemas del tipo dador-aceptor basados en ZnPc y perilendiimidias (PDI) para el estudio de los fenómenos de transferencia electrónica fotoinducida.¹²¹ Ejemplos de ellos son los que se encuentran en la Figura 1.22a. Ambas díadas contienen grupos electrón dadores en la subunidad de ZnPc y grupos aceptores de electrones en la PDI. Además, el primer sistema

¹²⁰ a) T. Khoury, M. J. Crossley, *Chem. Commun.*, **2007**, 4851-4853; b) V. M. Blas-Ferrando, J. Ortiz, J. Follana-Berná, F. Fernández-Lázaro, A. Campos, M. Mas-Torrent, Á. Sastre-Santos, *Org. Lett.*, **2016**, *18*, 1466-1469.

¹²¹ a) S. Fukuzumi, K. Ohkubo, J. Ortiz, A. M. Gutiérrez, F. Fernández-Lázaro, Á. Sastre-Santos, *Chem. Commun.*, **2005**, 3814-3816; b) S. Fukuzumi, K. Ohkubo, J. Ortiz, A. M. Gutiérrez, F. Fernández-Lázaro, Á. Sastre-Santos, *J. Phys. Chem. A*, **2008**, *112*, 10744-10752; c) F. J. Céspedes-Guirao, K. Ohkubo, S. Fukuzumi, F. Fernández-Lázaro, Á. Sastre-Santos, *J. Org. Chem.*, **2009**, *74*, 5871-5880; d) F. J. Céspedes-Guirao, L. Martín-Gomis, K. Ohkubo, S. Fukuzumi, F. Fernández-Lázaro, Á. Sastre-Santos, *Chem. Eur. J.*, **2011**, *17*, 9153-9163; e) F. J. Céspedes-Guirao, K. Ohkubo, S. Fukuzumi, F. Fernández-Lázaro, Á. Sastre-Santos, *Chem. Asian. J.*, **2011**, *6*, 3110-3121; f) N. Zink-Lorre, E. Font-Sanchis, S. Seetharaman, P. A. Karr, Á. Sastre-Santos, F. D'Souza, F. Fernández-Lázaro, *Chem. Eur. J.*, **2019**, *25*, 10123-10132.

(ZnPc-PDI 1) se encuentra enlazado mediante un conector alifático y el segundo (ZnPc-PMIBIm 2), de forma conjugada a través de un anillo imidazol. Se observaron fenómenos de transferencia electrónica fotoinducida para ambos casos y se obtuvieron unos tiempos de vida media de 72 μs y 260 μs , respectivamente. El tiempo de vida del estado de separación de cargas en el sistema ZnPc-PMIBIm 2 ha resultado ser el mayor para un sistema ZnPc-PDI en disolución.¹²² Más tarde, se sintetizó otra díada (ZnPc-PMIBIm 3) funcionalizada con los mismos grupos en la subunidad de ZnPc, pero con grupos dadores de electrones en las posiciones bahía del PDI (**Figura 1.22b**), observándose la formación de un estado de transferencia de carga.¹²³

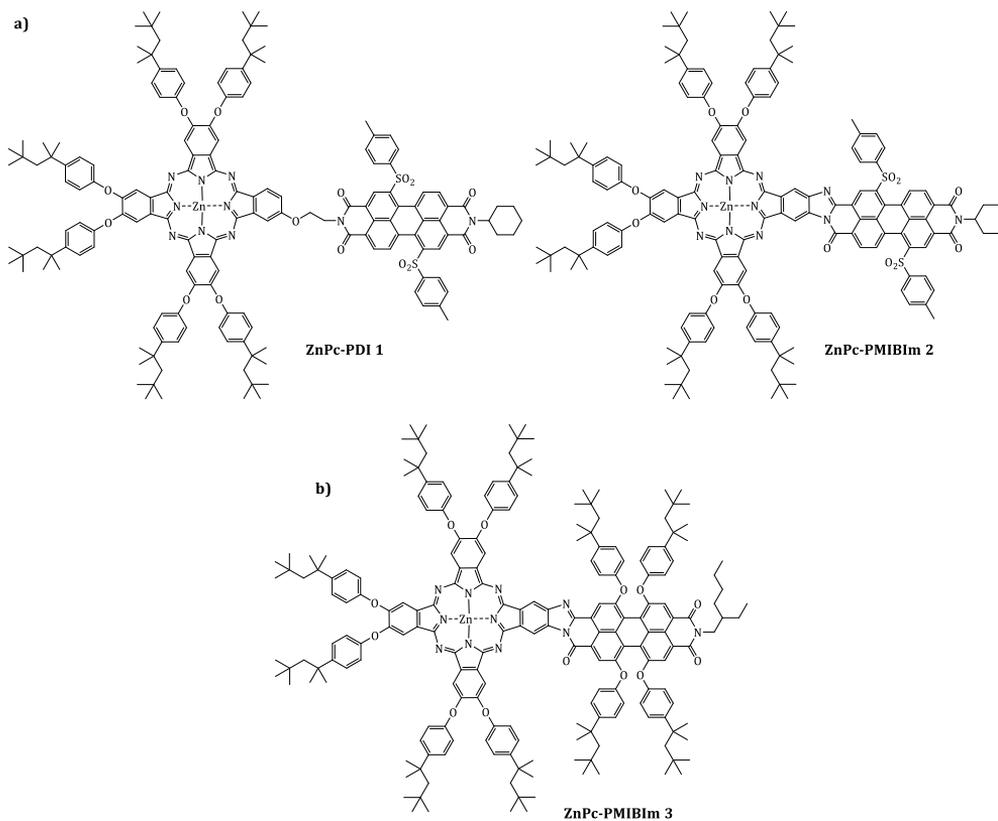


Figura 1.22. Díadas ZnPc-PDI.

Otras ftalocianinas utilizadas para sintetizar sistemas dador-aceptor con las PDI han sido las de silicio. En estos sistemas, se introdujo además otra molécula aceptora, el C₆₀ (**Figura 1.23**). En el caso del ejemplo C₆₀-SiPc-PDI 1, tras irradiar la PDI tenía lugar una transferencia de energía desde esta a la SiPc y posterior transferencia electrónica hasta el C₆₀, a pesar de que la PDI es mejor aceptor electrónico. Se concluyó que la cercanía del C₆₀

¹²² (a) V. M. Blas-Ferrando, J. Ortiz, L. Bouissane, K. Ohkubo, S. Fukuzumi, F. Fernández-Lázaro, Á. Sastre-Santos, *Chem. Commun.*, **2012**, 48, 6241-6243; b) V. M. Blas-Ferrando, J. Ortiz, K. Ohkubo, S. Fukuzumi, F. Fernández-Lázaro, Á. Sastre-Santos, *Chem. Sci.*, **2014**, 5, 4785-4793.

¹²³ J. Follana-Berná, D. Inan, V. M. Blas-Ferrando, N. Gorczak, J. Ortiz, F. Manjón, F. Fernández-Lázaro, F. C. Grozema, Á. Sastre-Santos, *J. Phys. Chem. C*, **2016**, 120, 26508-26513.

a la SiPc era el motivo principal.¹²⁴ Para corroborar este hecho se sintetizó la tríada C₆₀-SiPc-PDI 2 en la que tanto la subunidad de C₆₀ como la PDI estaban a la misma distancia de la SiPc. En este estudio se observó que el C₆₀ no intervenía en la formación del estado de separación de cargas ya que, tras fotoexcitar la PDI se producía una transferencia de energía a la SiPc y posterior transferencia de electrones desde la SiPc a la PDI. Se concluyó que la distancia entre las subunidades es clave para diseñar sistemas dador-aceptor.¹²⁵

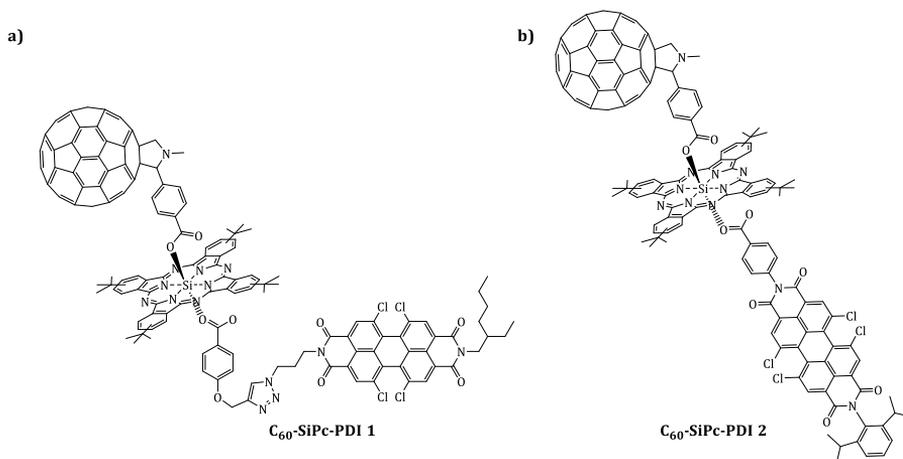


Figura 1.23. Sistemas C₆₀-SiPc-PDI.

También se han diseñado y sintetizado sistemas basados en ftalocianinas y estructuras nanocarbonadas como los nanotubos de carbono, el grafeno, C₆₀ u otros sistemas 2D como el Mo₂S (**Figura 1.24**). En el primer caso, se sintetizó una ZnPc del tipo A₃B con tres grupos *tert*-butilo en las posiciones periféricas de 3 anillos isoindol y un grupo 2-aminoetoxi que permitía su anclaje al grafeno en otro de los anillos isoindol, creando así un material híbrido ZnPc-grafeno (**Figura 1.24a**).¹²⁶ Los estudios fotofísicos revelaron el estado de separación de cargas ZnPc⁺⁺-grafeno^{-•}. Además, se creó una celda fotoelectroquímica utilizando el sistema híbrido como fotoánodo y obteniendo una fotocorriente estable y reproducible haciendo posible la utilización de estos sistemas híbridos en aplicaciones fotovoltaicas. En el segundo caso, se sintetizaron dos ftalocianinas, una de zinc y la otra de silicio, y se anclaron a la pared exterior de unos nanotubos de carbono de pared doble a través de las posiciones periféricas y de la posición axial, respectivamente (**Figura 1.24b**). En ambos casos se observó transferencia de carga entre las subunidades y se determinó que los sistemas tenían potenciales aplicaciones en fotocatalisis.¹²⁷ En el tercer caso, se sintetizó un sistema supramolecular del tipo H₂Pc⁴⁻

¹²⁴ L. Martín-Gomis, F. Peralta-Ruiz, M. B. Thomas, F. Fernández-Lázaro, F. D'Souza, Á Sastre-Santos, *Chem. Eur. J.*, **2017**, *23*, 3863-3874.

¹²⁵ L. Martín-Gomis, R. Díaz-Puertas, S. Seetharaman, P. A. Karr, F. Fernández-Lázaro, F. D'Souza, Á Sastre-Santos, *Chem. Eur. J.*, **2020**, *26*, 4822-4832.

¹²⁶ N. Karousis, J. Ortiz, K. Ohkubo, T. Hasobe, S. Fukuzumi, Á. Sastre-Santos, N. Tagmatarchis, *J. Phys. Chem. C*, **2012**, *116*, 20564-20573.

¹²⁷ a) L. M. Arellano, L. Martín-Gomis, H. B. Gobeze, M. Barrejón, D. Molina, M. J. Gómez-Escalonilla, J. L. G. Fierro, M. Zhang, M. Yudasaka, S. Iijima, F. D'Souza, F. Langa, Á. Sastre-Santos, *J. Mater. Chem. C*, **2015**, *3*, 10215-10224; b) L. M. Arellano, L. Martín-Gomis, H. B. Gobeze, D. Molina, C. Hermosa, M. J.

—(Li@C₆₀)₂ en el que se obtuvo un tiempo de vida del estado de separación de cargas de 1.2 ms (**Figura 1.24c**).¹²⁸ Finalmente, se ha conseguido funcionalizar el semiconductor Mo₂S en los defectos de los bordes con ZnPc a través de un conector con 1,2-ditiolano y se observó transferencia de electrones bidireccional hasta la formación de un estado de separación de cargas ZnPc^{•+}—Mo₂S^{•-} (**Figura 1.24d**).¹²⁹

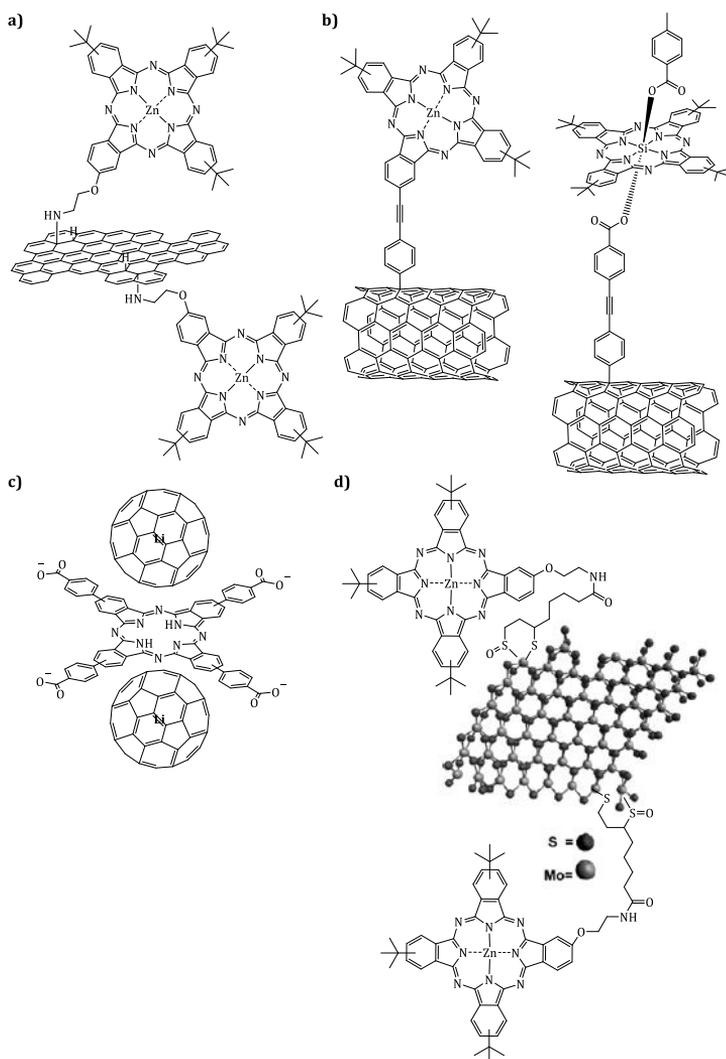


Figura 1.24. Estructuras de los sistemas a) ZnPc-grafeno, b) Pc-nanotubos de carbono y c) H₂Pc⁺—(Li@C₆₀)₂.

Gómez-Escalonilla, J. L. G. Fierro, Á. Sastre-Santos, F. D'Souza, F. Langa, *Nanoscale*, **2018**, *10*, 5205-5213.

¹²⁸ Y. Kawashima, K. Ohkubo, V. M. Blas-Ferrando, H. Sakai, E. Font-Sanchis, J. Ortiz, F. Fernández-Lázaro, T. Hasobe, Á. Sastre-Santos, S. Fukuzumi, *J. Phys. Chem. B*, **2015**, *119*, 7690-7697.

¹²⁹ R. Canton-Vitoria, H. B. Gobeze, V. M. Blas-Ferrando, J. Ortiz, Y. Jang, F. Fernández-Lázaro, Á. Sastre-Santos, Y. Nakanishi, H. Shinohara, F. D'Souza, N. Tagmatarchis, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2019**, *58*, 1-7.

Por último, también se han realizado estudios de sistemas dador-aceptor basados en Pc que incluyen a los dicetopirrolpirroles (DPP) como subunidadesceptoras.¹³⁰ En este caso, tras la fotoexcitación del DPP se observó una transferencia de energía a la ZnPc y subsiguiente transferencia de electrones desde la ZnPc al DPP.

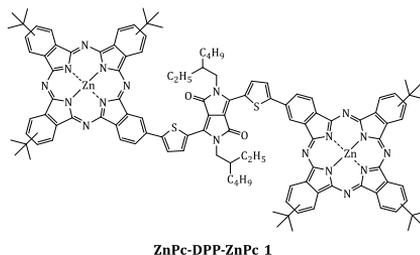


Figura 1.25. . Sistemas dador-aceptor basados en Pc y DPP.

1.2. Objetivos

1.2.1 Síntesis y caracterización de sistemas supramoleculares basados en ftalocianinas para su estudio como análogos fotosintéticos artificiales

Anteriormente, hemos visto distintos sistemas dador-aceptor en el que una subunidad de Pc está unida de forma tanto conjugada como no conjugada a otra de P. Además, también se ha visto cómo expandir la conjugación de estos sistemas mediante la introducción de anillos de Pyz entre las subunidades y aumentar la longitud de los sistemas 2D. Después, estos sistemas son capaces de unirse supramolecularmente a una subunidad aceptora de electrones como el C₆₀ a través del átomo metálico de los macrociclos o mediante interacciones π-π.

Estos antecedentes nos han inspirado para la síntesis y caracterización de varios sistemas Pc-P totalmente conjugados y su unión a través de unidades de Pyr entre sistemas Pc-Pc. La unión de estas subunidades se llevará a cabo mediante la formación de anillos de Pyz.

Los nuevos sistemas fotosintéticos artificiales que se quieren estudiar se encuentran en la **Figura 1.26:**

¹³⁰ D. Molina, M. E. El-Khouly, M. El-Kemary, S. Fukuzumi, F. Fernández-Lázaro, Á. Sastre-Santos, *Chem. Eur. J.*, **2016**, 22, 17800–17807.

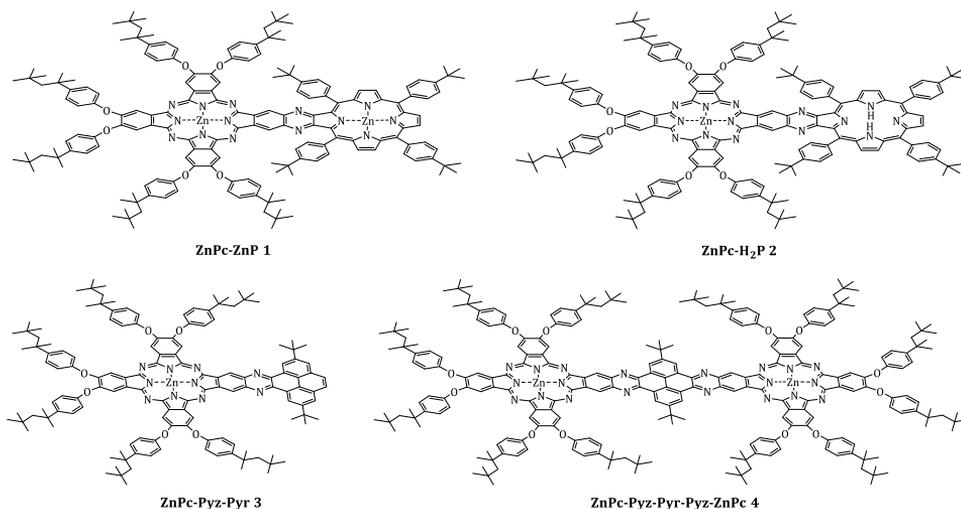


Figura 1.26. Estructura de las moléculas objetivo.

El sistema **ZnPc-ZnP 1** contiene una ZnPc unida de manera conjugada a una subunidad de ZnP. Esta nueva díada se unirá supramolecularmente a dos subunidades de C_{60} de manera axial a través de los átomos metálicos de Zn. En el caso del sistema **ZnPc-H₂P 2**, la principal diferencia es que la subunidad de P no está metalada impidiendo así la unión con el C_{60} .

En el caso del sistema **ZnPc-Pyz-Pyr 3**, tendremos una unidad de ZnPc unida covalentemente a una subunidad de Pyr. Por el contrario, en el sistema **ZnPc-Pyz-Pyr-Pyz-ZnPc 4** tendremos dos unidades de ZnPc enlazadas entre sí a través de una unidad de Pyr. Ambas se encontrarán supramolecularmente unidas a C_{60} .

1.2.2 Estudio de las propiedades fotofísicas y constantes de asociación supramolecular

Los sistemas objetivo basados en Pc se enlazarán a un aceptor electrónico (C_{60}) de manera supramolecular a través de la unión axial con el átomo metálico (**Figura 1.27**) y en el grupo del Prof. Francis D'Souza (University of North Texas, EEUU) se llevarán a cabo los estudios de espectroscopía de absorción transitoria y los estudios computacionales y espectrales de los cuatro sistemas supramoleculares dador-aceptor. Las constantes de asociación entre las díadas y el C_{60} se obtendrán a partir de valoraciones $^1\text{H-RMN}$ realizadas en nuestro grupo y valoraciones UV-vis realizadas en el grupo del Prof. D'Souza.

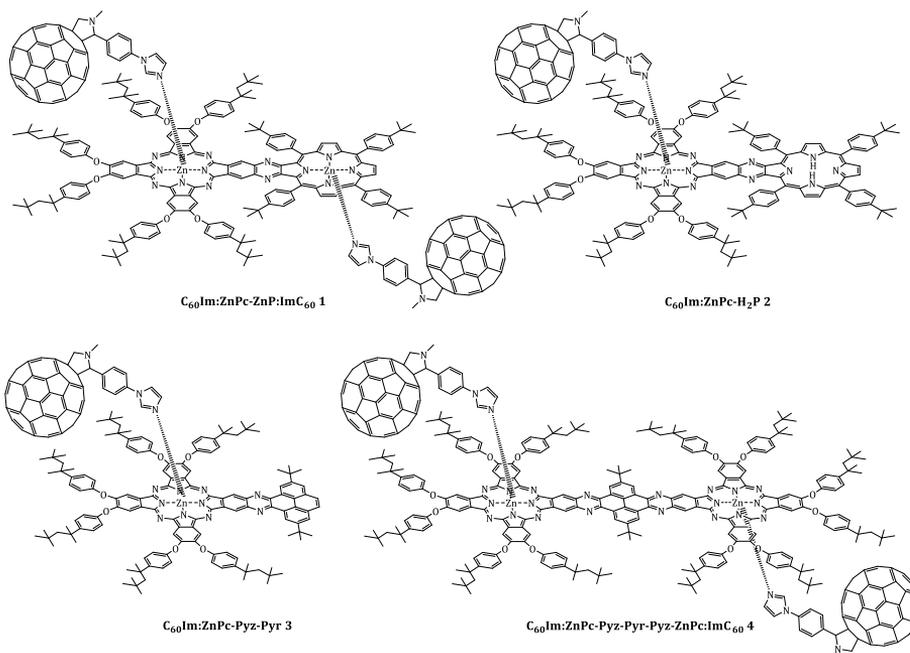


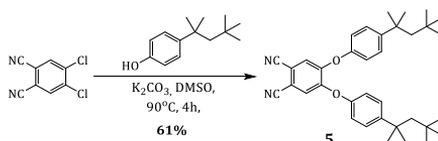
Figura 1.27. Estructura de los sistemas supramoleculares objetivo.

1.3. Resultados y discusión

1.3.1. Síntesis y caracterización de moléculas precursoras

Para la síntesis de los sistemas basados en Pc se necesitó sintetizar y purificar una serie de moléculas precursoras, alguna de las cuales se encuentran descritas en la bibliografía.

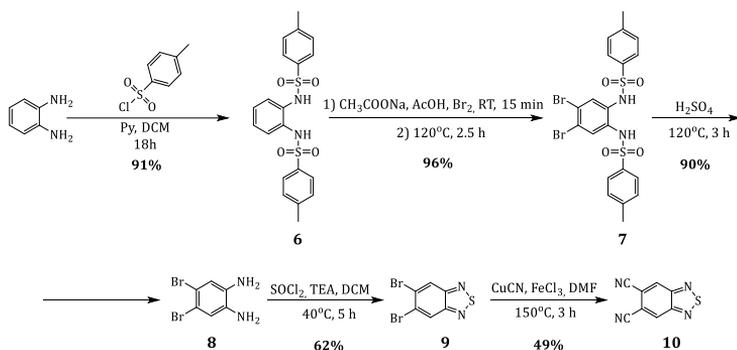
El ftalonitrilo **5** se obtuvo a través de la ruta de síntesis que se describe en el Esquema 1.16.^{121e}



Esquema 1.16. Síntesis del ftalonitrilo **5**.

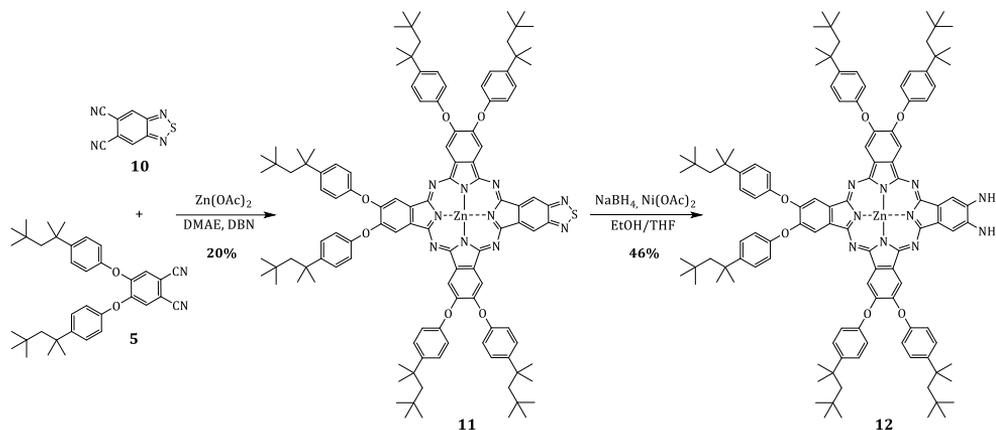
El ftalonitrilo **5** se sintetizó mediante una reacción nucleófila aromática entre el 4,5-dicloroftalonitrilo y el *p*-*terc*-octilfenol, en medio básico. Se eligió el grupo *terc*-octilfenoxilo para obtener solubilidad en disolventes orgánicos y minimizar la agregación de las moléculas objetivo debido al apilamiento π - π . El producto final se purificó por columna cromatográfica y posterior recrystalización, obteniendo un sólido blanco con un rendimiento del 61%. El 1H -RMN obtenido coincide con el descrito en la bibliografía.

El ftalonitrilo **10** se obtuvo tras cinco reacciones siguiendo el procedimiento ya descrito en la literatura tal y como se muestra en el **Esquema 1.17**.¹³¹ Este se inicia mediante una reacción de protección del grupo amino de la *o*-fenilendiamina con TsCl. A continuación, se procede a la bromación de las posiciones 4 y 5, y posterior desprotección del grupo tosilo en medio ácido, para obtener el 1,2-diamino-4,5-dibromobenceno **8**. Ninguno de estos intermedios se purificó mediante columna cromatográfica para evitar la pérdida de producto por retención en el gel de sílice debido a los grupos amino. Más tarde, en presencia de SOCl₂, tiene lugar la formación del anillo de tiadiazol obteniendo el 5,6-dibromo-2,1,3-benzotiadiazol **9**. En el último paso tiene lugar la sustitución nucleófila aromática de los bromos por los grupos nitrilo (reacción de Rosenmund von Braun) utilizando un disolvente de alto punto de ebullición para obtener el ftalonitrilo **10**. El rendimiento total de las reacciones, teniendo en cuenta las purificaciones llevadas a cabo en cada reacción, es del 24%. Los datos de ¹H-RMN de todos los compuestos coinciden con los descritos en la bibliografía.¹³¹



Esquema 1.17. Síntesis del ftalonitrilo **10**.

Una vez sintetizados los ftalonitrilos, se procedió a la síntesis de las correspondientes Pc como se muestra en el **Esquema 1.18**:

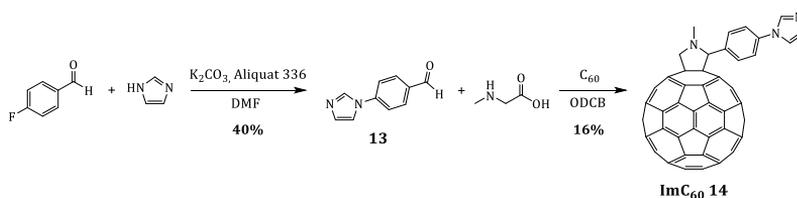


Esquema 1.18. Síntesis de las ZnPc **11** y **12**.

¹³¹ J. Shao, J. Chang, C. Chi, *Org. Biomol. Chem.*, **2012**, *10*, 7045-7052.

La síntesis de la ZnPc **11** se realizó mediante la condensación estadística de los ftalonitrilos **5** y **10** utilizando Zn(OAc)₂ como plantilla. Este método sufrió una variación del ya descrito hasta ahora en nuestro grupo de investigación,^{122b} ya que se utilizó el microondas para disminuir el tiempo de reacción a 10 minutos. Esto fue realmente útil ya que, como hemos visto en la introducción, además de la ZnPc que se pretende obtener también se obtienen otras ZnPc y, por lo tanto, es necesaria una posterior purificación mediante columna cromatográfica para obtener el compuesto puro. Así, la disminución del tiempo de reacción es una ayuda importante. Tras la obtención de la ZnPc **11**, procedemos a su reducción empleando NaBH₄ y Ni(OAc)₂. El rendimiento global de las dos reacciones es del 9%, debido tanto a los múltiples productos de condensación que aparecen en la primera reacción y al posterior aislamiento de la ZnPc **11**, como a la retención de la ZnPc **12** en la columna cromatográfica. Los espectros de ¹H-RMN confirmaron los productos.

La síntesis del sistema aceptor de electrones formado por el C₆₀ se realizó como se describe a continuación:



Esquema 1.19. Síntesis de ImC₆₀ **14**.

El compuesto **13** se obtuvo mediante una reacción de sustitución nucleófila aromática entre el 4-fluorobenzaldehído y el imidazol en atmósfera inerte durante 2 días.¹³² La reacción se siguió por TLC (cromatografía en capa fina) utilizando un revelador de aldehídos y se utilizó en el siguiente paso sin purificación alguna. A continuación, se procedió a realizar la reacción de Prato. Se trata de una cicloadición 1,3-dipolar entre el iluro de azometino formado tras la reacción del compuesto **13** con la sarcosina y posterior reacción con el doble enlace del C₆₀ hasta obtener el ImC₆₀ **14**.⁸⁶ La purificación se lleva a cabo mediante columna cromatográfica y, si bien el rendimiento del 16% no es demasiado alto, el C₆₀ se puede recuperar para posteriores reacciones.

El espectro de ¹H-RMN del ImC₆₀ **14** se puede observar en la **Figura 1.28**. Lo más característico son los protones **H** y **F**, ya que no aparecen como una señal, sino como dos dobletes a 5.02 y 4.30 ppm debido a la presencia de un estereocentro en el carbono del protón **G**.

¹³² A. Tanaka, T. Terasawa, H. Hagihara, Y. Sakuma, N. Ishibe, M. Sawada, H. Takasugi, H. Tanaka, *J. Med. Chem.*, **1998**, *41*, 2390-2410.

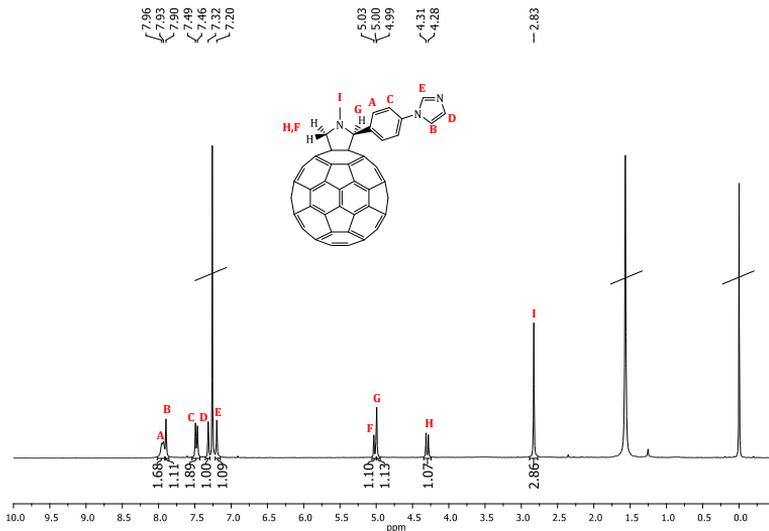
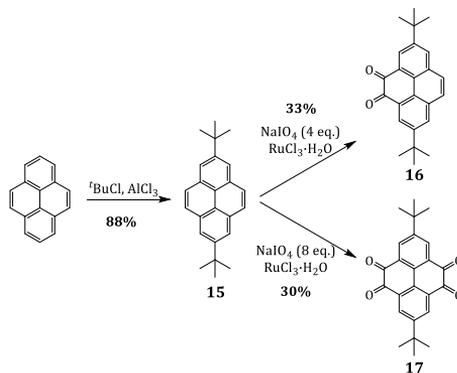


Figura 1.28. $^1\text{H-RMN}$ (CDCl_3) del ImC_{60} **14**.

La síntesis de los Pyr **15-17** se encuentra indicada en el Esquema 1.20, siguiendo los procedimientos descritos en la bibliografía.⁷⁴



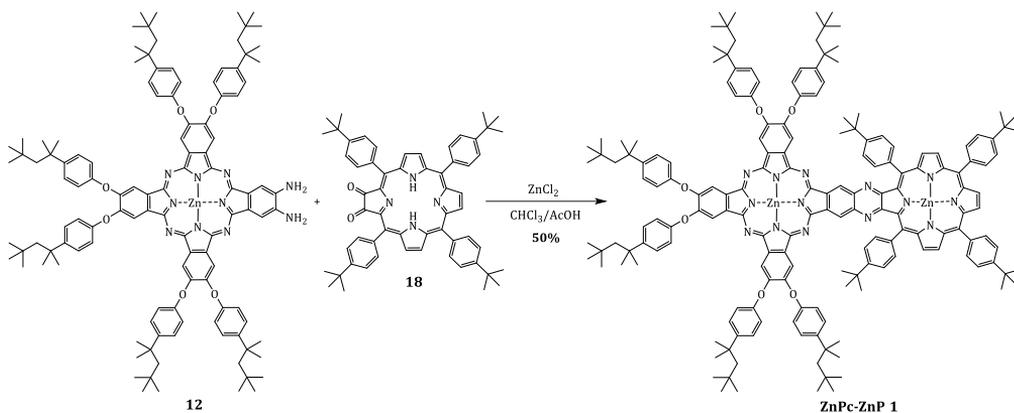
Esquema 1.20. Síntesis del Pyr **15**, Pyr **16** y Pyr **17**.

El Pyr **15** se sintetizó mediante una reacción de alquilación de Friedel-Crafts a temperatura ambiente, utilizando el ácido de Lewis AlCl_3 como catalizador. Se optó por una alquilación con $t\text{BuCl}$ debido a que el volumen del grupo *terc*-butilo en las moléculas objetivo evita el apilamiento π - π .¹³³ La oxidación del Pyr **15** mediante NaIO_4 y RuCl_3 como catalizador permite obtener Pyr **16** y Pyr **17** con unos rendimientos en torno al 30%. Ambos productos se obtienen en la misma reacción, pero la variación de las cantidades de oxidante y la posterior columna cromatográfica, permiten obtener siempre uno mayoritario frente al otro. Los espectros de $^1\text{H-RMN}$ confirmaron que los productos obtenidos eran similares a los descritos en la bibliografía.

¹³³ T. Yamato, A. Miyazawa, M. Tashiro, *Chem. Ber.*, **1993**, *126*, 2505-2511.

1.3.2. Síntesis y caracterización de los sistemas objetivos basados en ftalocianinas

1.3.2.1. Síntesis y caracterización de la díada ZnPc-ZnP 1¹³⁴



Esquema 1.21. Síntesis de ZnPc-ZnP 1.

La síntesis de la díada **ZnPc-ZnP 1** se llevó a cabo mediante la condensación de la H₂P **18** sintetizada previamente en el grupo del Prof. Athanassios G. Coutsolelos de la Universidad de Creta (Grecia) y la ZnPc **12**, en una mezcla CHCl₃/AcOH y utilizando ZnCl₂ durante la reacción para metalar la porfirina. El sistema se caracterizó mediante ¹H-RMN, espectrometría de masas y UV-vis. La asignación de las señales de ¹H-RMN se llevó a cabo mediante el estudio comparativo de las señales de la ZnPc **12** y de la H₂P **18** (**Figura 1.29**).

¹³⁴ J. Follana-Berná, S. Seetharaman, L. Martín-Gomis, G. Charalambidis, A. Trapali, P. A. Karr, A. G. Coutsolelos, F. Fernández-Lázaro, F. D'Souza, Á. Sastre-Santos, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2018**, *20*, 7798-7807.

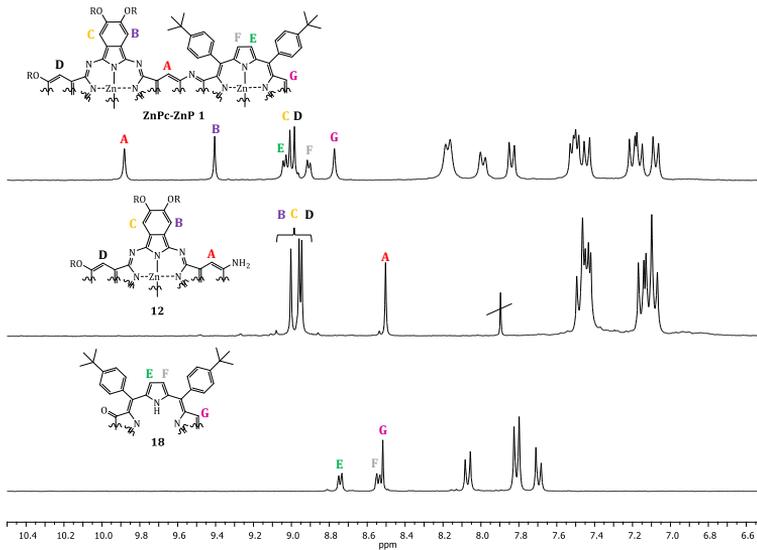


Figura 1.29. ^1H -RMN comparativo (THF-d_8) de **ZnPc-ZnP 1**, **ZnPc 12** y **H₂P 18**.

Debido a la simetría de la molécula objetivo **ZnPc-ZnP 1**, el anillo de ZnPc contiene 4 singletes situados a 9.88, 9.40, 9.01 y 8.98 ppm, siendo la señal **A** prueba inequívoca de la conexión entre las dos subunidades ya que se encuentra más desapantallada que el singlete **A** de la referencia **12**. En cambio, el anillo de porfirina del sistema objetivo da lugar a 3 señales, un singlete a 8.77 ppm y dos dobletes a 9.04 y 8.98 ppm. También podemos confirmar la metalación del anillo de porfirina debido a la desaparición de la señal a -1.98 ppm la cual sí aparece en la referencia **H₂P 18** (Figura A1 y A2). Además, el patrón isotópico teórico del ión molecular, $[\text{M}+\text{H}]^+$, coincide también con el patrón isotópico experimental (Figura 1.30).

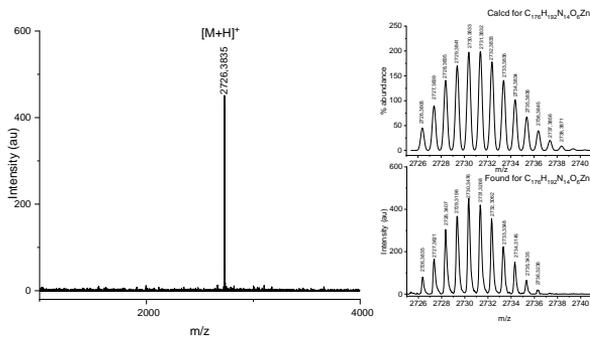


Figura 1.30. HR-MALDI-TOF de **ZnPc-ZnP 1**.

En la **Figura 1.31a** podemos observar los espectros de absorción UV-vis de la **ZnP 18** (verde), de la **ZnPc 19** utilizada como referencia (rojo),¹³⁵ de una mezcla 1:1 entre la **ZnPc**

¹³⁵ Ver estructura en página 77.

19 y la ZnP **18** (azul) y del sistema objetivo **ZnPc-ZnP 1** (rosa). La ZnP **18** tiene máximos de absorción a 417, 428 y 492 nm, mientras que la ZnPc **19** tiene los máximos de absorción a 354, 616 y 684 nm. El espectro obtenido de la mezcla 1:1 no muestra interacciones intermoleculares debido a que lo que obtenemos es una superposición de los espectros individuales. Por contra, el espectro del sistema objetivo **ZnPc-ZnP 1** muestra una serie de picos a 360, 415, 488, 645, 682 y 720 nm, siendo interesante la banda Q de la ZnPc, pues da lugar a un desplazamiento batocrómico de 36 nm respecto a su referencia, atribuible a la extensión de la conjugación.

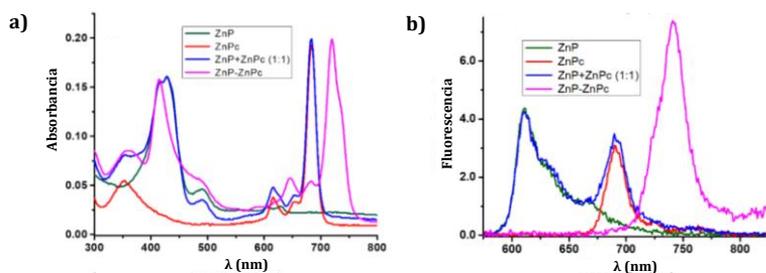


Figura 1.31. Espectros de a) absorción UV-vis normalizados y b) fluorescencia ($\lambda_{exc} = 417$ nm).

En la **Figura 1.31b** se muestran los espectros de fluorescencia obtenidos mediante la excitación de las muestras a 417 nm. En el caso de la ZnP **18** se observa un máximo de emisión a 610 nm y para la ZnPc **19** el máximo se encuentra a 690 nm. Si observamos la fluorescencia de la mezcla 1:1 (curva azul) encontramos un pico a 610 nm con la misma intensidad que el de la referencia ZnP **18** y otro a 690 nm con la misma intensidad que el de la referencia ZnPc **19**, llegando a la conclusión, al igual que en el espectro de absorbancia, que no hay interacciones intermoleculares. En cambio, en el caso del sistema objetivo **ZnPc-ZnP 1** se observa una falta de emisión en el rango de la subunidad de porfirina, pero una fuerte emisión a 742 nm correspondiente con la subunidad de ftalocianina, con un desplazamiento batocrómico debido a la conjugación de las dos subunidades. El hecho de que no exista un pico de emisión correspondiente a la subunidad de porfirina, indica que hay una transferencia de energía desde el singlete excitado de la porfirina ($^1ZnP^*$) a la subunidad de ZnPc.

Los estudios de complejación supramolecular se realizaron añadiendo pequeñas cantidades de ImC₆₀ **14** (*guest*) a una disolución que contenía una concentración constante de **ZnPc-ZnP 1** (*host*) en CDCl₃ (**Figura 1.32**). A pesar de la baja resolución en las primeras valoraciones, podemos ver un desplazamiento hacia campos más altos en todas las señales. Por ejemplo, la señal inicial a 9.20 ppm (\bullet) se desplaza hasta 9.10 ppm. También aparecieron nuevas señales, aumentando su intensidad, correspondientes al ImC₆₀ **14**. Los desplazamientos de 7 de estas señales fueron analizados y se ajustaron de forma no lineal con sistemas *host:guest* 1:1 y 1:2, observándose un ajuste más preciso para la relación 1:2. Se obtuvo los valores de las constantes de asociación del complejo supramolecular $K_1=0.8 \times 10^4$ M⁻¹ y $K_2=2.4 \times 10^4$ M⁻¹. Estos valores nos indican que se trata de un caso no cooperativo ya que, si existiese cooperatividad intermolecular en un complejo 1:2 con un *host* divalente y dos *guest* el orden de magnitud del valor de las constantes K_1 y K_2 debería ser completamente distinto.¹³⁶ Se realizaron los mismos estudios para las moléculas de

¹³⁶ L. K. S. von Krbeek, C. A. Schalley, P. Thordarson, *Chem. Soc. Rev.*, **2017**, *46*, 2622-2637.

referencia ZnPc **19** y ZnP **18** obteniendo valores de constantes de asociación de $K_{\text{C}_{60}\text{Im}:\text{ZnPc}} = 1.6 \times 10^4 \text{ M}^{-1}$ y $K_{\text{C}_{60}\text{Im}:\text{ZnP}} = 2.3 \times 10^4 \text{ M}^{-1}$, respectivamente (**Figura A3 y A4**).

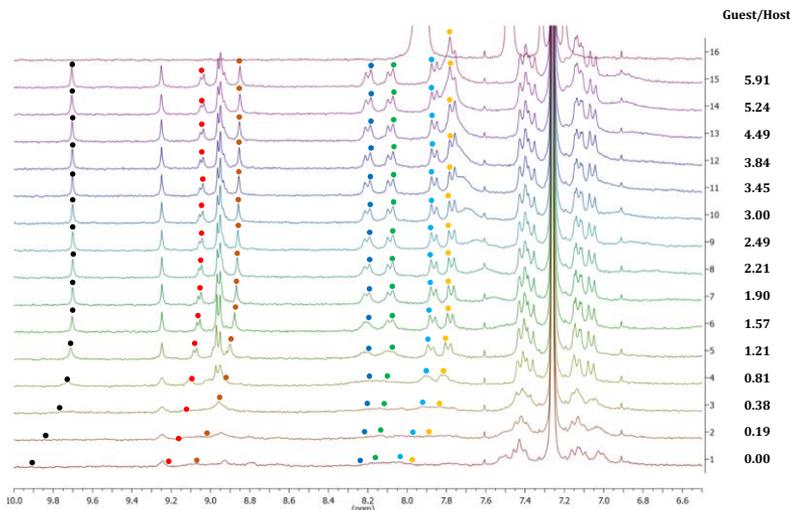


Figura 1.32. Espectros ¹H-RMN de una disolución en CDCl₃ de ZnPc-ZnP **1** ($3.9 \times 10^{-4} \text{ M}$) tras la adición de varios equivalentes de ImC₆₀ **14** ($3.9 \times 10^{-3} \text{ M}$).

El valor de estas constantes de asociación también puede obtenerse mediante UV-vis. La **Figura 1.33a** muestra los cambios observados en el espectro UV-vis tras la formación del complejo supramolecular, después de añadir ImC₆₀ **14** a una disolución de ZnPc-ZnP **1** en tolueno. A 645 y 720 nm tiene lugar la disminución de intensidad y la aparición de 3 puntos isobésticos en 658, 692 y 755 nm. A partir de estos puntos, se analizó el valor de las constantes de asociación empleando el método de Benesi-Hildebrand,¹³⁷ obteniendo unos valores de $K_1 = 5.4 \times 10^4 \text{ M}^{-1}$ y $K_2 = 6.8 \times 10^4 \text{ M}^{-1}$. El valor de estos datos es del mismo orden que los obtenidos mediante la valoración por RMN.

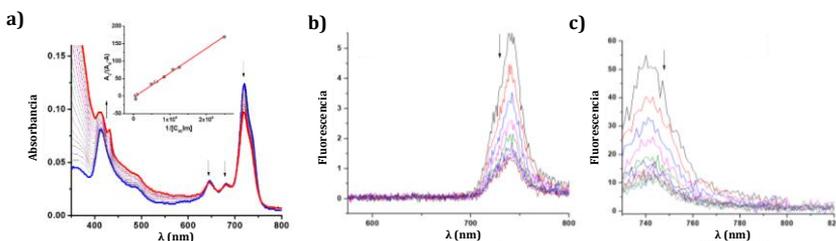


Figura 1.33. Cambios en el espectro a) UV-vis, b) fluorescencia ($\lambda_{\text{exc}} = 417 \text{ nm}$) y c) fluorescencia ($\lambda_{\text{exc}} = 720 \text{ nm}$), tras la adición de ImC₆₀ **14** en una disolución de ZnPc-ZnP **1** en tolueno.

La **Figura 1.33** también muestra los espectros de fluorescencia del sistema objetivo ZnPc-ZnP **1** observándose una desactivación de la fluorescencia a 742 nm correspondiente al estado excitado singlete de la ZnPc (¹ZnPc*), cuando se excita a 417 nm correspondiendo con la absorción de la ZnP (**Figura 1.33b**) y cuando se excita a 720 nm correspondiendo con la absorción de la ZnPc (**Figura 1.33c**). Esto sugiere eventos fotoquímicos adicionales

¹³⁷ H. A. Benesi, J. H. Hildebrand, *J. Am. Chem. Soc.*, **1949**, *71*, 2703-2707.

desde la formación de $^1\text{ZnPc}^*$, tanto por excitación directa de la ZnPc , como por transferencia de excitación desde la ZnP .

La electroquímica de **ZnPc-ZnP 1** muestra tres potenciales de oxidación y tres de reducción situados a 0.67, 0.88, 1.34, -0.95, -1.37 y -1.48 V vs Ag/AgCl (**Figura 1.34a**). La adición sucesiva de ImC_{60} **14** (**Figura 1.34b**) da lugar a un desplazamiento anódico de 40 mV para el primer potencial de oxidación debido a la coordinación del imidazol con el átomo de zinc de la ZnPc ($\text{C}_{60}\text{Im:ZnPc-ZnP}$), y de 20 mV para el segundo potencial de oxidación relacionado con la coordinación con el átomo de zinc de la ZnP (ZnPc-ZnP:ImC_{60}). Con la adición de 2 equivalentes de ImC_{60} **14** y por lo tanto, formación del complejo $\text{C}_{60}\text{Im:ZnPc-ZnP:ImC}_{60}$, se observa el primer potencial de reducción a -0.53V vs Ag/AgCl, asignado a la formación de $\text{C}_{60}^{0/-\cdot}$. Este y los otros potenciales de reducción encontrados evidencian la interacción axial del C_{60} con el sistema **ZnPc-ZnP 1**.

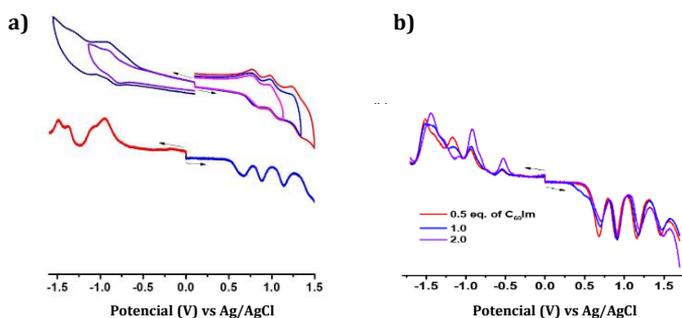


Figura 1.34. Voltamogramas cíclicos de a) **ZnPc-ZnP 1** y b) **ZnPc-ZnP 1** tras la adición de ImC_{60} **14** en ODCB.

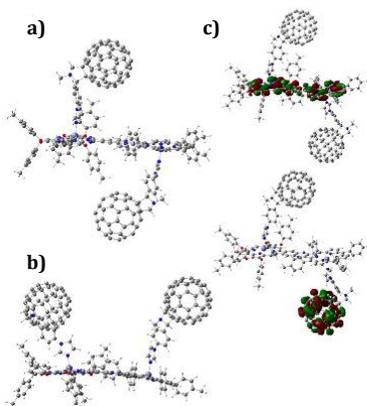


Figura 1.35. Estructura optimizada B3LYP/6-31G(dp) de la tétrada $\text{C}_{60}\text{Im:ZnPc-ZnP:ImC}_{60}$ en las configuraciones a) *trans* y b) *syn* y c) orbitales HOMO y LUMO en la configuración *trans*.

En la **Figura 1.35** se observa la estructura del complejo supramolecular optimizado mediante software informático revelando la casi planaridad de la estructura (ángulo diedro $<1^\circ$). Se obtuvo una distancia próxima entre los dos átomos metálicos de 13.3 Å. Se hicieron cálculos para conocer cuál de las dos posibles estructuras, isómero *trans* (**Figura 1.35a**) o isómero *syn* (**Figura 1.35b**), era más probable obteniendo un valor de 0.088 kcal

más favorable para el primero, probablemente debido al menor impedimento estérico en esta estructura. Además, el orbital HOMO se localizó en toda la díada **ZnPc-ZnP 1** (Figura 1.35c, arriba), mientras que el orbital LUMO se localizó sobre la subunidad de C_{60} (Figura 1.35c, abajo), posibilitando una estabilización del estado de separación de cargas. Estos estudios se realizaron en el grupo del Prof. Paul A. Karr del Wayne State College (EEUU).

A partir de los datos espectrales, computacionales y redox, se evaluaron los cambios de energía libre para la energía inducida por la luz y/o la transferencia de electrones dentro de la díada **ZnPc-ZnP 1** y del complejo supramolecular $C_{60}Im:ZnPc-ZnP:ImC_{60}$.¹³⁸ Dichos cálculos revelaron que la transferencia de energía de $^1ZnP^*$ a la subunidad de ZnPc en la díada y la tétrada supramolecular son factibles en aproximadamente 0.3 eV. Además, la separación de carga en el complejo supramolecular desde $^1ZnP^*$ fue exotérmica con un valor de -0.57 eV, mientras que en $^1ZnP^*$ fue de -0,46 eV. Es decir, la separación de carga de cualquiera de los estados excitados de los dadores con el C_{60} coordinado era termodinámicamente posible en el complejo $C_{60}Im:ZnPc-ZnP:ImC_{60}$.

En los estudios de fluorescencia anteriores se observó una pérdida casi por completo de la fluorescencia con aparición de la emisión de la ZnPc que indicaba una transferencia de energía singlete-singlete en la díada. Para los estudios de absorción transitoria llevados a cabo en el grupo del Prof. Francis D'Souza (Universidad de North Texas, EEUU), primero se analizaron las moléculas de referencia. Para la ZnP **18** (Figura 1.36a y b) se observaron señales positivas a 473, 594, 657, 1050 y 1192 nm y picos negativos a 580 nm, correspondiente al estado fundamental, y a 630 y 698 nm, correspondientes a la emisión estimulada. El tiempo de decaimiento o recuperación de estas señales se tradujo en nuevas señales a 483 y 858 nm correspondientes a $^3ZnP^*$. Para la referencia ZnPc **19** (Figura 1.36c y d) se observaron señales positivas a 443, 504, 545, 740 y 1160 nm debido a transiciones en el estado $^1ZnPc^*$ y dos picos negativos a 615 nm y 684 nm debidos al estado fundamental y a la emisión estimulada, respectivamente.

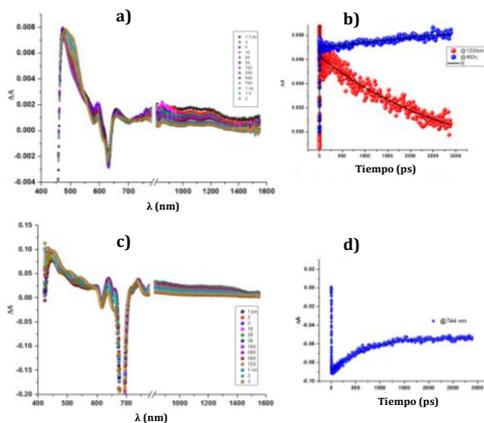


Figura 1.36. Espectros de absorción transitoria de femtosegundos de a) ZnP **18** ($\lambda_{exc} = 435$ nm) y c) ZnPc **19** ($\lambda_{exc} = 682$ nm). Perfiles de tiempo para b) ZnP **18** (rojo 1200 nm, azul 482 nm) y d) ZnPc **19** (744 nm).

A continuación, se realizaron estudios de absorción transitoria de femtosegundos de la díada objetivo **ZnPc-ZnP 1** (Figura 1.37a y b), con pulsos de 100 fs y con una longitud

¹³⁸ D. Rehm, A. Weller, *Isr. J. Chem.*, **1970**, *8*, 259-271.

de excitación de 417 nm correspondiente a la subunidad de porfirina. Estos espectros sólo mostraron picos correspondientes a $^1\text{ZnPc}^*$ indicando una rápida transferencia de energía de menos de 1 ps desde $^1\text{ZnP}^*$ a la subunidad de ftalocianina, obteniendo un valor de la constante de transferencia de energía singlete-singlete de $K_{\text{TE}} > 10^{12} \text{ s}^{-1}$ en el caso de la díada. Los estudios de transferencia electrónica en el caso del complejo supramolecular $\text{C}_{60}\text{Im:ZnPc-ZnP:ImC}_{60}$ se muestran en la **Figura 1.37c y d**.

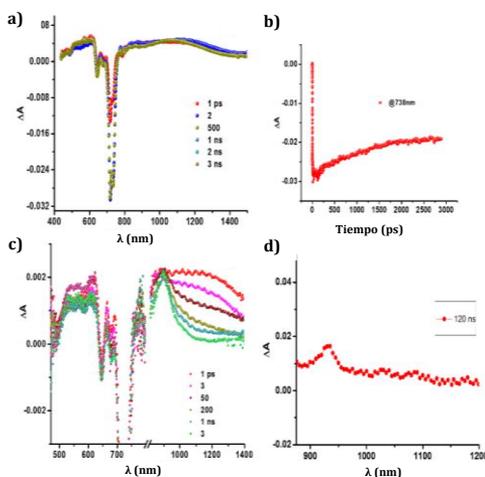


Figura 1.37. a) Espectro de absorción transitoria de femtosegundos de **ZnPc-ZnP 1** en tolueno ($\lambda_{\text{exc}} = 417 \text{ nm}$) y b) perfil de tiempo del pico a 738 nm correspondiente a la emisión estimulada de **ZnP 18**. c y d) Espectros de absorción transitoria de femtosegundos y nanosegundos del complejo supramolecular $\text{C}_{60}\text{Im:ZnPc-ZnP:ImC}_{60}$ en tolueno ($\lambda_{\text{exc}} = 417 \text{ nm}$).

En estudios anteriores, se obtuvo las constantes de transferencia electrónica de los complejos supramoleculares de referencia $\text{C}_{60}\text{Im:ZnPc}$ ¹³⁹ y $\text{C}_{60}\text{Im:ZnP}$,¹⁴⁰ siendo $K_{\text{TE}}=5.7 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$ y $K_{\text{TE}}=5.0 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$, respectivamente. Los menores valores de estas constantes en comparación con la constante de transferencia de energía de la díada objetivo **ZnPc-ZnP 1** se traducen en que, al excitar la subunidad de porfirina se promueve preferentemente una transferencia de energía hacia la subunidad de ftalocianina, en vez de la transferencia electrónica hacia la subunidad de ImC_{60} **14**. En cambio, el estado $^1\text{ZnPc}^*$ formado por esa transferencia de energía o por excitación directa, puede llevar a cabo el proceso de transferencia electrónica con el C_{60} dando lugar al estado de separación de cargas $\text{ZnPc}^{++}:\text{ImC}_{60}^{*-}$, por lo que se producen dos eventos fotoquímicos distintos en el nuevo complejo supramolecular (transferencia de energía seguida de transferencia electrónica), como se muestra en la **Figura 1.38**. Además, se obtuvieron los valores de la constante de velocidad para la separación de cargas $K_{\text{SC}}=4.35 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$ y se determinó el tiempo del estado de separación de cargas en el complejo supramolecular observando una desaparición completa de este a los 200 ns.

¹³⁹ S. K. Das, B. Song, A. Mahler, V. N. Nesterov, A. K. Wilson, O. Ito, F. D'Souza, *J. Phys. Chem. C*, **2014**, *118*, 3994-4006.

¹⁴⁰ S. K. Das, A. Mahler, A. K. Wilson, F. D'Souza, *ChemPhysChem*, **2014**, *15*, 2462-2472.

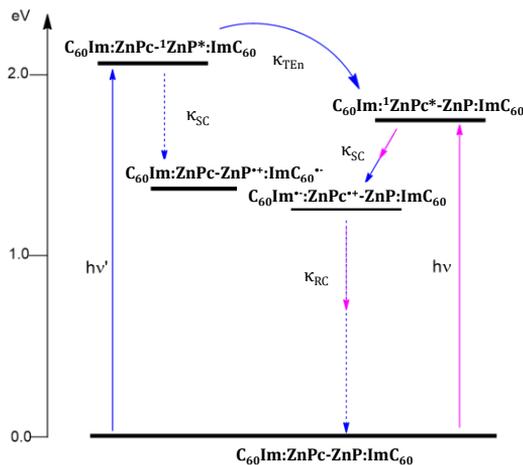
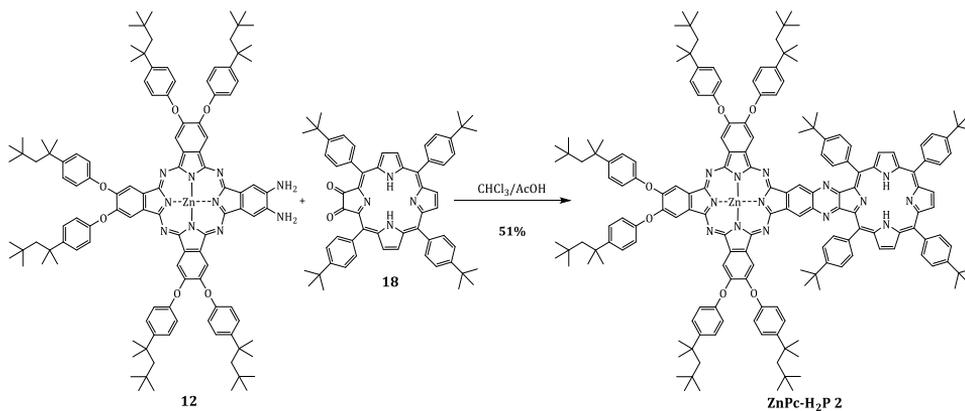


Figura 1.38. Diagrama de energía del complejo supramolecular $C_{60}Im:ZnPc-ZnP:ImC_{60}$ con los eventos fotoquímicos que tienen lugar.

1.3.2.2. Síntesis y caracterización de la díada $ZnPc-H_2P$ 2¹⁴¹



Esquema 1.22. Síntesis de $ZnPc-H_2P$ 2.

Para la díada objetivo $ZnPc-H_2P$ 2 se realiza el mismo procedimiento que para la anterior, pero sin utilizar $ZnCl_2$ ya que no se busca metalar la porfirina. La caracterización se llevó a cabo mediante 1H -RMN, HR-MALDI-TOF y UV-vis.

¹⁴¹ S. Seetharaman, J. Follana-Berná, L. Martín-Gomis, G. Charalambidis, A. Trapali, P. A. Karr, A. G. Coutsolelos, F. Fernández-Lázaro, Á. Sastre-Santos, F. D'Souza, *ChemPhysChem*, **2019**, *20*, 163-172.

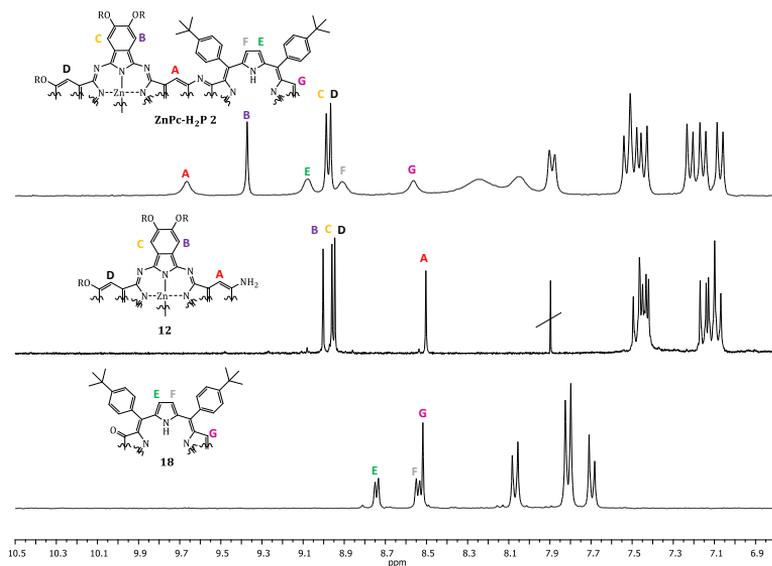


Figura 1.39. ^1H -RMN comparativo (THF-d_6) de **ZnPc-H₂P 2**, **ZnPc 12** y **H₂P 18**.

A pesar de no obtener un ^1H -RMN muy bien resuelto, la presencia de la porfirina libre se confirma por la señal ancha a -2.79 ppm correspondiente a los NH pirrólicos (**Figura A5**). Esta baja resolución, es debido a las interacciones intermoleculares π - π , muy presentes en este tipo de moléculas; pero, además, debido a la no metalación de la porfirina el disolvente utilizado para la obtención de este espectro no puede coordinarse de manera correcta y por lo tanto, intercalarse entre las moléculas, obteniendo al final un espectro menos resuelto que si lo comparamos con la **ZnPc-ZnP 1** (**Figura 1.29**). La agregación de esta molécula también puede observarse en la amplitud de las señales de la subunidad de porfirina (**E**, **F** y **G**) si las comparamos con la referencia **H₂P 18**. A pesar de ello, puede verse el efecto de la conjugación en la señal desapantallada a 9.70 ppm (**A**), correspondiente al protón del anillo de benceno próximo al de pirazina. El espectro HR-MALDI-TOF también confirma la estructura del compuesto obtenido mediante el pico m/z correspondiente a 2664.467 con una distribución isotópica experimental que coincide con la distribución isotópica teórica $[\text{M}]^+$ (**Figura 1.40**).

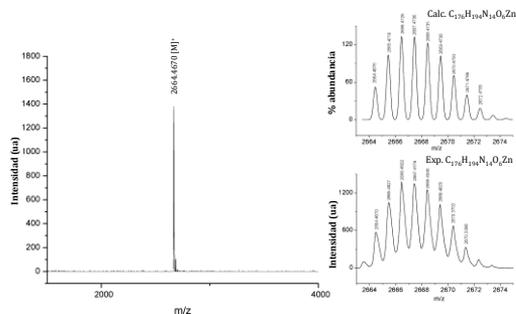


Figura 1.40. HR-MALDI-TOF de **ZnPc-H₂P 2**.

Al igual que en la caracterización del sistema objetivo anterior, se compararon los espectros UV-vis de **ZnPc-H₂P 2** con las moléculas de referencia ZnPc **19** y H₂P **18**, así como con una mezcla 1:1 ZnPc **19**:H₂P **18** (**Figura 1.41a**). La mezcla resultó en un espectro superponible de las moléculas de referencia, descartando las interacciones intermoleculares entre ellas. En cambio, en el espectro de la díada **ZnPc-H₂P 2** se observa una banda Soret con un desplazamiento batocrómico de 14 nm respecto a la H₂P **18** y una banda Q con otro desplazamiento batocrómico de 34 nm respecto a la ZnPc **19** revelando una fuerte interacción entre las dos subunidades.

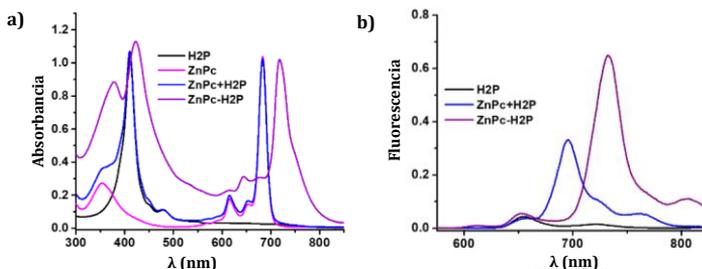


Figura 1.41. Espectros de a) absorción UV-vis normalizados y b) fluorescencia ($\lambda_{exc}=410\text{nm}$).

Los estudios de fluorescencia de la **Figura 1.41b** se realizaron a la longitud de onda de excitación de la subunidad de porfirina (410 nm), revelando dos picos de fluorescencia en la referencia H₂P **18** (curva negra) situados a 656 y 722 nm. En la mezcla ZnPc **19**:H₂P **18** (curva azul) se observó una banda a 658 nm sin cambio de intensidad respecto a la H₂P **18** de referencia y la aparición de dos bandas a 695 y 761 nm debido a la excitación de la ZnPc **19**. Por el contrario, en el espectro de fluorescencia de la díada **ZnPc-H₂P 2** sólo se obtuvo picos de emisión procedentes de la subunidad de ftalocianina a 732 y 806 nm con desplazamiento batocrómico respecto de las referencias. Estos picos también se confirmaron al excitar la díada a la longitud de onda de la subunidad de ftalocianina. El desplazamiento batocrómico obtenido es debido a la conjugación de las subunidades, lo que indica una transferencia de energía desde ¹H₂P* hasta la ZnPc.

La complejación supramolecular de ImC₆₀ **14** en la díada **ZnPc-H₂P 2** se observó mediante valoraciones por ¹H-RMN hasta obtener el valor de la constante de asociación (**Figura 1.42**). En este caso se eligió el ImC₆₀ **14** como *host* debido a la simplicidad de sus señales y porque el espectro de la díada en CDCl₃ no permitía la asignación de los picos debido a su baja resolución. Aun así, debido a la complejación del ImC₆₀ **14** con el átomo de Zn, la resolución de los diferentes espectros no fue la deseada. La valoración se llevó a cabo añadiendo pequeñas alícuotas de una disolución de **ZnPc-H₂P 2** a otra inicial de ImC₆₀ **14** en CDCl₃ y siguiendo el desplazamiento de la señal del protón del *N*-metilpirrolidino, inicialmente a 2.83 ppm (•). El ajuste no lineal a un sistema *host:guest* 1:1 nos permitió obtener un valor para la constante de asociación de $K_{C_{60}Im:ZnPc-H_2P} = 1.08 \times 10^5 \text{ M}^{-1}$, siendo un orden de magnitud mayor que con la referencia ZnPc **19**, lo que sugiere la existencia de interacciones supramoleculares π - π entre el anillo de porfirina y el C₆₀.

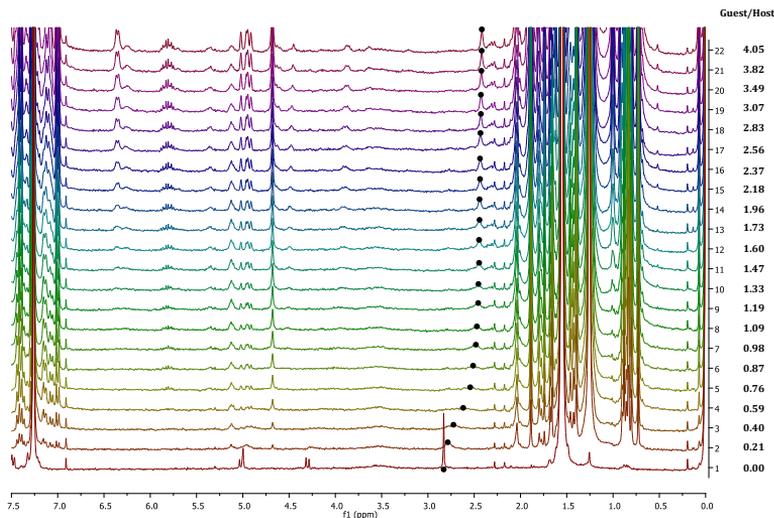


Figura 1.42. Espectros ^1H -RMN de una disolución en CDCl_3 de ImC_{60} **14** (2.9×10^{-4} M) tras la adición de varios equivalentes de $\text{ZnPc-H}_2\text{P}$ **2** (2×10^{-3} M).

El valor de esta constante también se obtuvo mediante valoraciones UV-vis a través de la adición de cantidades de ImC_{60} **14** a una disolución de $\text{ZnPc-H}_2\text{P}$ en tolueno, lo que llevó a la formación del complejo supramolecular $\text{C}_{60}\text{Im:ZnPc-H}_2\text{P}$ (**Figura 1.43a**). La constante de asociación se obtuvo mediante el método de Benesi-Hildebrand con un valor de $K_{\text{C}_{60}\text{Im:ZnPc-H}_2\text{P}} = 1.24 \times 10^5 \text{ M}^{-1}$, comparable con el valor obtenido mediante la valoración por RMN. Además, la fluorescencia de esta díada tras la adición de ImC_{60} **14** revela una disminución a 732 nm cuando se excita a la longitud de onda de la subunidad de ftalocianina o de la porfirina (**Figura 1.43b**). Esto sugiere que hay otros eventos fotoquímicos tanto por excitación de la ZnPc como por transferencia de excitación desde la H_2P .

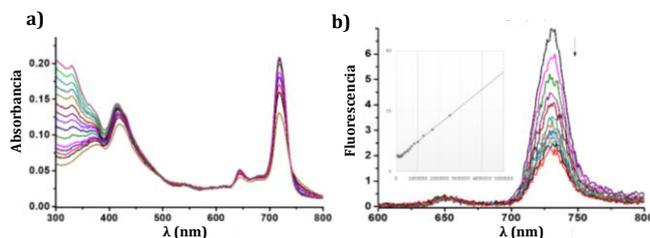


Figura 1.43. Cambios en los espectros a) UV-vis y b) fluorescencia ($\lambda_{\text{exc}} = 410\text{nm}$) al añadir cantidades de ImC_{60} **14** a una disolución de $\text{ZnPc-H}_2\text{P}$ en tolueno.

La electroquímica de la ZnPc **19** utilizada como referencia (**Figura 1.44a**) muestra dos potenciales de oxidación a 0.70 y 1.46 V vs Ag/AgCl y dos reducciones a -1.03 y -1.41 V vs Ag/AgCl . En la díada $\text{ZnPc-H}_2\text{P}$ **2** se obtuvo 4 potenciales de oxidación a 0.70, 1.15, 1.41 y 1.50 V, siendo el segundo y el cuarto atribuibles a la H_2P . Respecto a la reducción, se localizó 4 potenciales a -1.01 (superposición de dos de ellos), -1.50 y -1.60 V, teniendo el primero de ellos contribución de la ZnPc y de la H_2P . Después de la complejación con ImC_{60} **14** para formar $\text{C}_{60}\text{Im:ZnPc-H}_2\text{P}$ se obtuvo otras reducciones atribuibles a la subunidad de

C₆₀, como un potencial de reducción con un valor de -0.53 V debido a la coordinación con C₆₀, confirmando la fácil reducción del C₆₀ debido a su carácter aceptor de electrones.

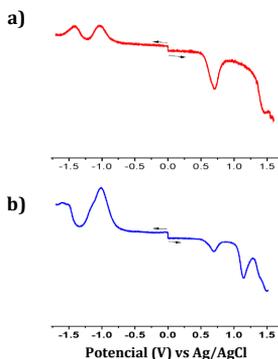


Figura 1.44. Voltamogramas de pulso diferencial de a) ZnPc **19** y b) ZnPc-H₂P **2** en ODCB.

Las estructuras de la díada **ZnPc-H₂P 2** y de la tríada supramolecular **C₆₀Im:ZnPc-H₂P** se optimizaron utilizando un modelo parametrizado en el software Gaussian 09 (**Figura 1.45**). En la díada se observó una estructura casi plana (ángulo diedro de 2.8°) en la que el átomo de Zn se encuentra fuera del plano con respecto a los nitrógenos pirrólicos en ~16.8° y la distancia entre los centros de las dos subunidades es de 13.2 Å. La mayor parte del HOMO se encuentra en la subunidad de ZnPc con algunas influencias en la H₂P. Por el contrario, la mayor parte del LUMO se encontró en la H₂P con considerables cantidades en la ZnPc (**Figura 1.45a**). La propagación de estos orbitales es consecuencia de la fusión directa de los sistemas π. La interacción de esta díada con el ImC₆₀ **14** se tradujo en un cambio de la planaridad (ángulo diedro de 5°) y mayor extracción del átomo de Zn del plano de la ZnPc a ~31.6°. También se observó que la mayor diferencia se encuentra en los orbitales moleculares ya que el HOMO se localiza casi exclusivamente en la ZnPc, mientras que el LUMO se localizó solamente en el C₆₀ (**Figura 1.45b**).

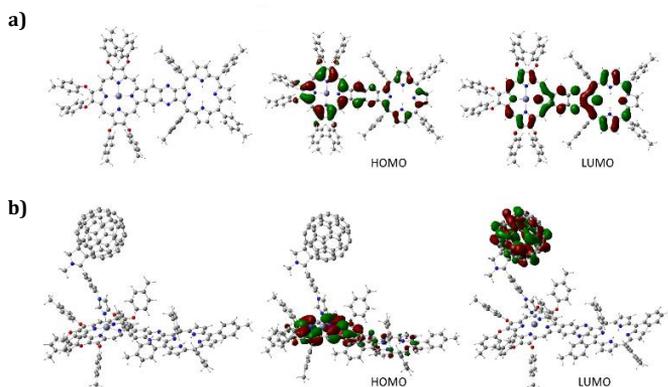


Figura 1.45. Estructura optimizada B3LYP/6-31G(dp) de a) ZnPc-H₂P **2** y b) C₆₀Im:ZnPc-H₂P, con los orbitales HOMO y LUMO.

También se realizaron cálculos para evaluar los cambios en la energía libre para el estado excitado y/o la transferencia electrónica en la díada y la tríada, revelando que la

separación de cargas en el complejo **C₆₀Im:ZnPc-H₂P** desde el ¹ZnPc* es un proceso exotérmico con un valor de -0.46 eV.

Los experimentos de absorción transitoria de femtosegundos llevados a cabo en el grupo del Prof. Francis D'Souza, no presentan picos transitorios para la subunidad de H₂P cuando se excitó a 418 nm (**Figura 1.46a**), pero sí para la subunidad de ZnPc. Estos picos son los mismos que cuando se excitaba a 718 nm (**Figura 1.46b**) lo que sugiere una transferencia de energía ultrarrápida desde ¹H₂P* hasta la ZnPc (la escala de tiempo no se pudo medir debido a las características del experimento). El valor de la constante de transferencia de energía fue de $K_{TEH} > 10^{12} \text{ s}^{-1}$, similar al caso del sistema objetivo anterior **ZnPc-ZnP 1**.

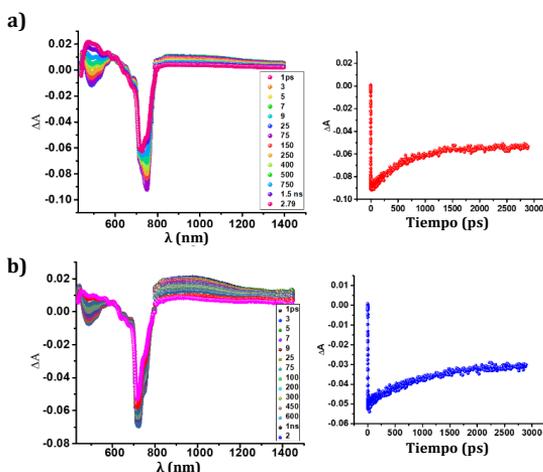


Figura 1.46. Espectros de absorción transitoria de femtosegundos de **ZnPc-H₂P 2** en tolueno y perfiles de tiempo del pico a 744 nm con una longitud de excitación de a) 418 nm y b) 718 nm.

El complejo supramolecular **C₆₀Im:ZnPc-H₂P** se excitó a las longitudes de onda tanto de la H₂P (**Figura 1.47a**) como de la ZnPc (**Figura 1.47b**), pero independientemente de la longitud de excitación, ambos espectros resultaron ser parecidos originando picos debidos al ¹ZnPc*, especialmente cuando se excitó a la longitud de onda de 418 nm. La ausencia de picos de ¹H₂P* sugiere una rápida transferencia energética desde este estado hasta la subunidad de ZnPc, que no fue modificada por la presencia de ImC₆₀ **14**. Los espectros iniciales revelaron picos correspondientes a las transiciones singlete-singlete y señales negativas debidas tanto al estado fundamental como a la emisión estimulada originada desde el ¹ZnPc*. Nuevas señales a 886 y 1000 nm representan la formación de las especies transitorias ZnPc^{•+} e ImC₆₀^{•-}, dando lugar a la formación del estado de separación de cargas ImC₆₀^{•-}:ZnPc^{•+}-H₂P.

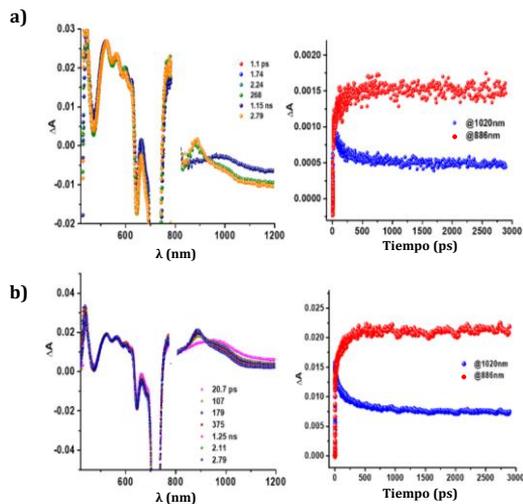


Figura 1.47. Espectros de absorción transitoria de femtosegundos de $C_{60}Im:ZnPc-H_2P$ en tolueno con una longitud de excitación de a) 418 nm y b) 718 nm. Perfiles de tiempo del pico a 886 nm ($ZnPc^{*+}$) y a 1020 nm (decaimiento de la señal de $^1ZnPc^*$).

Debido a que la disminución de los picos de estos radicales duró más de 3 ns, se realizaron estudios de absorción transitoria de nanosegundos para evaluar el tiempo de vida medio del estado de separación de cargas. En la **Figura 1.48** se observan los picos correspondientes a 45 y 109 ns de las especies $ZnPc^{*+}$ e ImC_{60}^{*+} . La desaparición de estos picos a 123 ns sugieren que el estado de separación de cargas del sistema objetivo ($ImC_{60}^{*+}:ZnPc^{*+}-H_2P$) se mantiene durante aproximadamente 120 ns.

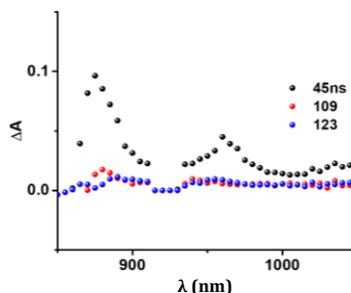


Figura 1.48. Espectros de absorción transitoria de nanosegundos a los tiempos de decaimiento indicados de $C_{60}Im:ZnPc-H_2P$ ($\lambda_{exc} = 418nm$).

Podemos resumir todos los procesos que tiene lugar tras la excitación con luz en la **Figura 1.49**. Pueden producirse tres rutas de desactivación del $^1H_2P^*$ a través de una emisión de fluorescencia, un cruce intersistema para dar $^3H_2P^*$ y/o una transferencia de energía singlete-singlete desde la subunidad de H_2P hasta la $ZnPc$ para dar lugar al $^1ZnPc^*$. Los estudios de fluorescencia en estado estacionario revelaron una extinción de la emisión de H_2P en más del 96% lo que sugiere que esta ruta no es la fundamental. Además, los espectros de absorción transitoria de femtosegundos no mostraban las señales de $^3H_2P^*$. Por lo tanto, la transferencia de energía desde la H_2P a la $ZnPc$ es la ruta principal de desactivación. Para el caso del $^1ZnPc^*$ en la diáda **ZnPc-H₂P 2**, se pueden dar dos rutas de

desactivación. La primera de ellas es la emisión por fluorescencia y la segunda es un cruce intersistemas hacia el estado $^3\text{ZnPc}^*$. Se obtuvo una fuerte emisión por fluorescencia en la díada lo que sugiere que esta es la ruta de desactivación principal. Por el contrario, la coordinación del ImC_{60} **14** para dar lugar al sistema supramolecular $\text{C}_{60}\text{Im}:\text{ZnPc}-\text{H}_2\text{P}$ ofrece una ruta de desactivación a través de la transferencia electrónica entre las subunidades que lleva a la generación del estado de separación de cargas $\text{ImC}_{60}^{\bullet-}:\text{ZnPc}^{\bullet+}-\text{H}_2\text{P}$, con un tiempo de vida medio de 120 ns.

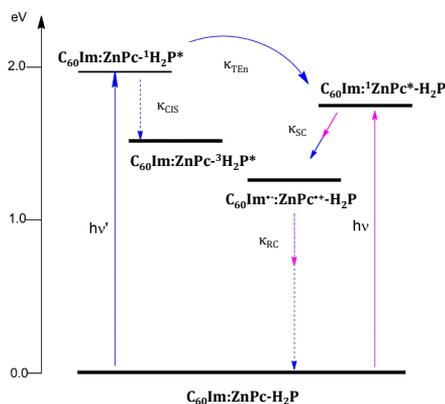
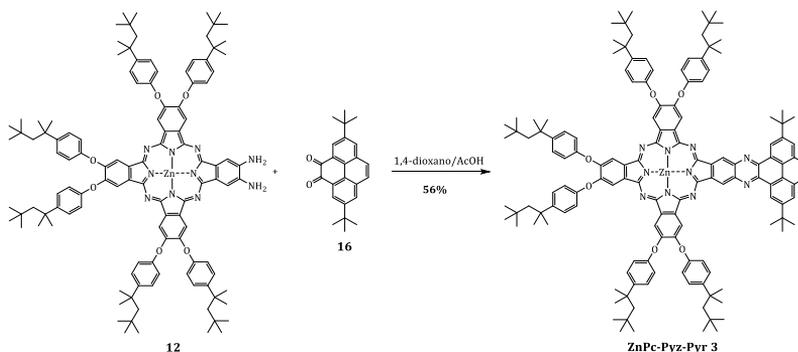


Figura 1.49. Diagrama energético del complejo supramolecular $\text{C}_{60}\text{Im}:\text{ZnPc}-\text{H}_2\text{P}$ con los eventos fotoquímicos que tienen lugar.

1.3.2.3 Síntesis y caracterización del sistema objetivo $\text{ZnPc}-\text{Pyz}-\text{Pyr}$ **3**¹⁴²



Esquema 1.23. Síntesis de $\text{ZnPc}-\text{Pyz}-\text{Pyr}$ **3**.

La obtención de $\text{ZnPc}-\text{Pyz}-\text{Pyr}$ **3** se llevó a cabo mediante la reacción de condensación de la ZnPc **12** y el Pyr **16** en una mezcla dioxano/ AcOH a reflujo, con un 56% de rendimiento.

En el espectro de $^1\text{H}-\text{RMN}$ se observan 4 singletes a 10.10, 9.14, 8.94 y 8.88 ppm (**A**, **B**, **C** y **D**) pertenecientes al anillo de ZnPc y 3 singletes a 9.98, 8.45 y 8.07 ppm (**E**, **F** y **G**) asignables al Pyr (**Figura 1.50**). El efecto producido por la unión covalente del Pyr con la

¹⁴² J. Follana-Berná, F. D'Souza, Á. Sastre-Santos, *en preparación*.

subunidad de ZnPc es observable gracias al mayor desapantallamiento del protón **A** con respecto a la ZnPc **12** de referencia, que aparecía a 8.51 ppm.

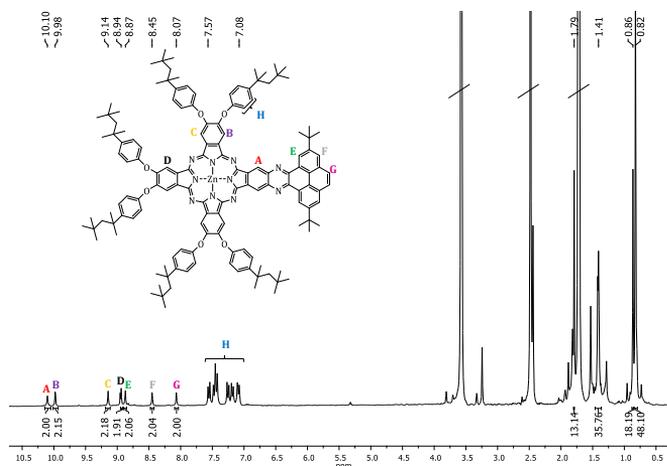
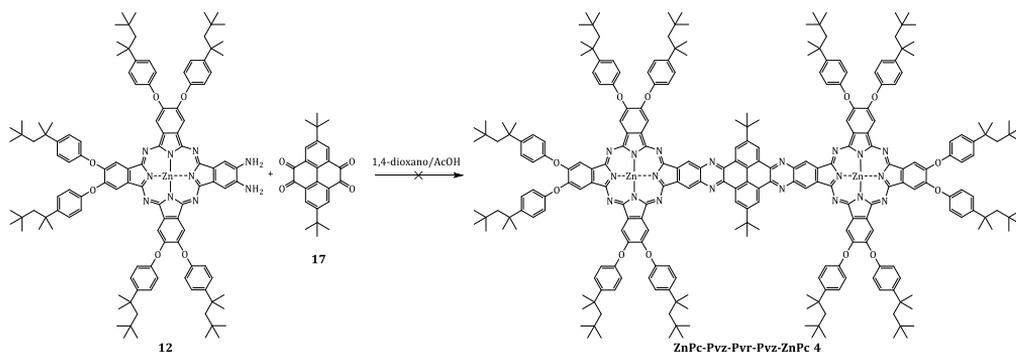


Figura 1.50. ^1H -RMN (THF-d_6) de ZnPc-Pyz-Pyr **3**.

La espectrometría de masas también confirmó la estructura del producto (Figura A6).

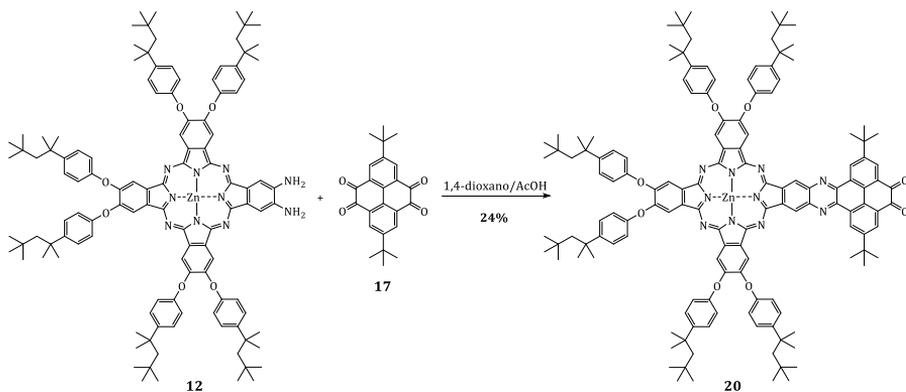
1.3.2.4. Síntesis y caracterización del sistema ZnPc-Pyz-Pyr-Pyz-ZnPc **4**¹⁴²



Esquema 1.24. Síntesis de ZnPc-Pyz-Pyr-Pyz-ZnPc **4**.

La síntesis del sistema ZnPc-Pyz-Pyr-Pyz-ZnPc **4** se inició mediante una doble condensación entre la ZnPc **12** y el Pyr **17** utilizando una mezcla de 1,4-dioxano y AcOH a reflujo siguiendo el procedimiento descrito en la bibliografía (Esquema 1.24).¹⁴³ No obstante, no se obtuvo el producto deseado por lo que se decidió sintetizar previamente la ZnPc-Pyz-PyrO₂ **20** como se muestra en el Esquema 1.25.

¹⁴³ H. Shang, Z. Xue, K. Wang, H. Liu, J. Jiang, *Chem. Eur. J.*, **2017**, *23*, 8644-8651.



Esquema 1.25. Síntesis de la ZnPc-Pyz-PyrO₂ 20.

Se trata de una reacción de condensación entre la ZnPc **12** y el Pyr **17** utilizando una mezcla de 1,4-dioxano y AcOH a reflujo, que permite obtener la ZnPc-Pyz-PyrO₂ **20** con un rendimiento del 24%. Mediante el seguimiento de la reacción por TLC, se observó que la ZnPc **12** no era muy estable. Además, en la reacción se obtenían muchos productos secundarios por lo que la purificación mediante columna cromatográfica fue tediosa y por ello se obtuvo con tan bajo rendimiento. La caracterización del producto obtenido se llevó a cabo mediante ¹H-RMN, UV-vis y espectrometría de masas confirmando la coincidencia del patrón isotópico teórico y el patrón isotópico experimental del ión molecular [M]⁺ de ZnPc-Pyz-PyrO₂ **20** (Figura A7).

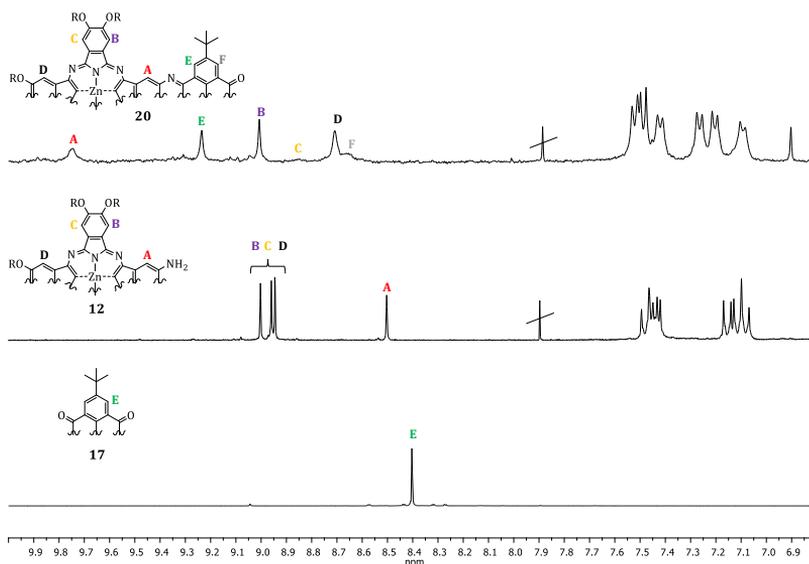
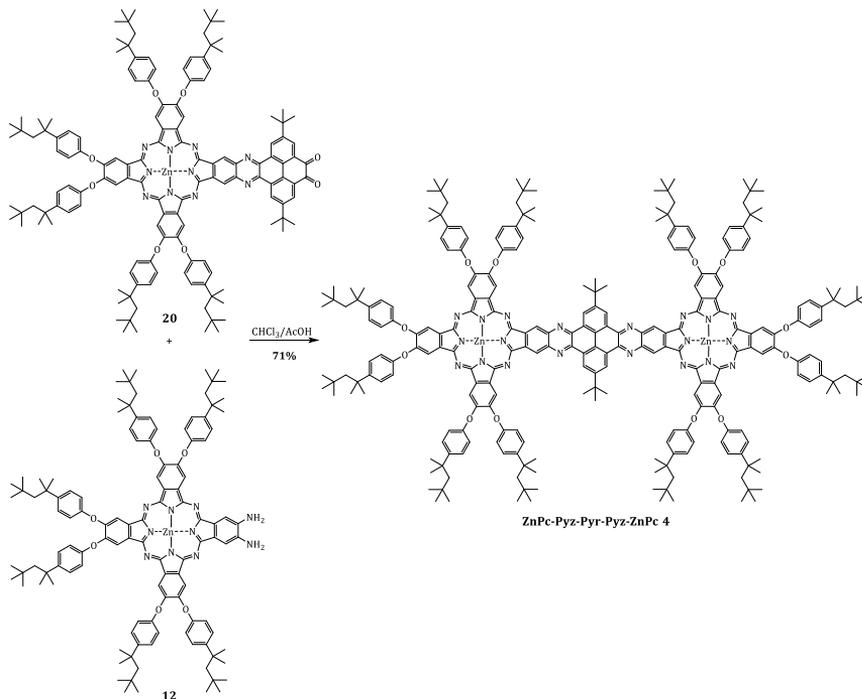


Figura 1.51. ¹H-RMN (THF-*d*₈) comparativo de ZnPc-Pyz-PyrO₂ **20**, ZnPc **12** y Pyr **17** (ampliación 6.8-10 ppm).

El análisis de RMN se realizó mediante un estudio comparativo entre los reactivos de partida. Se realizó en THF-*d*₈, ya que disminuye la agregación debido a su capacidad coordinante con el átomo de zinc (Figura 1.51). El espectro de la ZnPc-Pyz-PyrO₂ **20** no tiene una buena resolución debido a las interacciones π-π intermoleculares, pero a pesar

de ello, podemos observar el efecto del Pyr en el nuevo sistema, tanto en el protón **A** que aparece más desapantallado respecto a la ZnPc **12**, como en el protón **E** del Pyr **17**.

Posteriormente se siguió el procedimiento descrito en el **Esquema 1.26** obteniendo el sistema objetivo **ZnPc-Pyz-Pyr-Pyz-ZnPc 4**.



Esquema 1.26. Síntesis de **ZnPc-Pyz-Pyr-Pyz-ZnPc 4**.

El sistema objetivo **ZnPc-Pyz-Pyr-Pyz-ZnPc 4** se obtuvo con un rendimiento del 71% por condensación de la ZnPc-Pyz-PyrO₂ **20** anteriormente descrita y la ZnPc **12**, en una mezcla CHCl₃/AcOH. Las subunidades utilizadas para la condensación se purificaron varias veces, pues se observó que cualquier impureza disminuía el rendimiento en exceso o incluso hacía que la reacción no se produjera. Además, la reacción se siguió por TLC, añadiendo más cantidades de la ZnPc **12** conforme esta se iba agotando debido a su inestabilidad.

Debido a la simetría de la molécula aparecen 4 singletes en 9.94, 9.42, 9.19 y 8.96 ppm (**A**, **B**, **C** y **D**) correspondientes al anillo de ZnPc, cuyo protón más desapantallado (**A**) confirma la interacción de las dos subunidades, y otro singlete a 8.32 ppm (**E**) correspondiente al Pyr (**Figura 1.52**).

El patrón isotópico teórico también coincide con el patrón isotópico experimental, confirmando la estructura del producto (**Figura A8**).

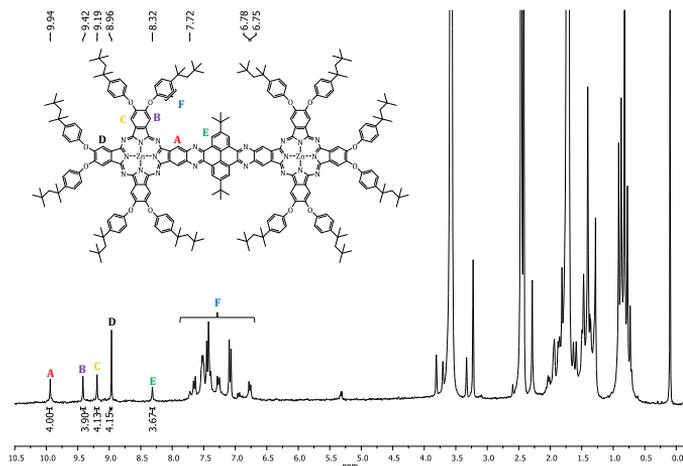


Figura 1.52. $^1\text{H-NMR}$ (THF-d_3) de **ZnPc-Pyz-Pyr-Pyz-ZnPc 4**.

La Figura 1.53 muestra los espectros UV-vis medidos en CHCl_3 de los sistemas objetivo **ZnPc-Pyz-Pyr 3** (negro), **ZnPc-Pyz-Pyr-Pyz-ZnPc 4** (verde) y de las referencias **ZnPc 19** (naranja) y **ZnPc-Pyz-PyrO₂ 20** (azul). La referencia **ZnPc 19** muestra una banda Soret localizada a 356 nm y una fuerte banda Q a 681 nm. En el caso de **ZnPc-Pyz-Pyr 3**, al igual que para la **ZnPc-Pyz-PyrO₂ 20**, la introducción del pireno lleva aparejado un desdoblamiento de la banda Q junto con un desplazamiento batocrómico de 20 nm para la primera banda y 43 nm para la segunda. En el caso de **ZnPc-Pyz-Pyr-Pyz-ZnPc 4**, no se observa claramente el desdoblamiento de la banda Q, pero sí una amplitud de esta debido al apilamiento π . Por otro lado, podemos indicar que los sistemas objetivo **ZnPc-Pyz-Pyr 3** y **ZnPc-Pyz-Pyr-Pyz-ZnPc 4** no se encuentran conjugados a través del Pyr ya que, si comparamos los espectros de ambos sistemas objetivo, la banda Q se encuentra a la misma longitud de onda y la mayor absorbancia del sistema **ZnPc-Pyz-Pyr-Pyz-ZnPc 4** es debido a la inclusión de una segunda subunidad de ZnPc. En el caso de que existiera conjugación, debería tener un desplazamiento batocrómico mayor. No obstante, los estudios computacionales para conocer tanto los niveles HOMO y LUMO como la existencia de nodos en los sistemas objetivo nos permitirán afirmar esta hipótesis. Estos estudios se están llevando a cabo en el grupo del Prof. Paul A. Karr.

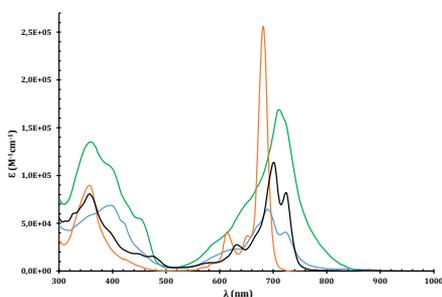


Figura 1.53. Espectros UV-vis de la **ZnPc 19** (naranja), **ZnPc-Pyz-PyrO₂ 20** (azul), **ZnPc-Pyz-Pyr 3** (negro) y de **ZnPc-Pyz-Pyr-Pyz-ZnPc 4** (verde).

Para el estudio de la interacción supramolecular entre **ZnPc-Pyz-Pyr 3** y el ImC_{60} **14** se realizaron valoraciones por ^1H -RMN (Figura 1.54). El análisis sugirió una estequiometría 1:1 debido a que no hubo más cambios en las señales tras la adición de más de un equivalente de **ZnPc-Pyz-Pyr 3** (*guest*) a una disolución de ImC_{60} **14** (*host*) en CDCl_3 . Todas las señales mostraron un apantallamiento al aumentar las alícuotas de **ZnPc-Pyz-Pyr 3**. Por ejemplo, el singlete inicialmente a 2.8 ppm (●) fue apantallado hasta 2.5 ppm tras la adición de 1.02 equivalentes de *guest*. El análisis de ajuste global permitió obtener un valor para la constante de asociación de $K_{\text{C}_{60}\text{Im}:\text{ZnPc-Pyz-Pyr 3}} = 1.6 \times 10^5 \text{ M}^{-1}$, un orden de magnitud mayor que el sistema de referencia $\text{C}_{60}\text{Im}:\text{ZnPc}$ ($K_{\text{C}_{60}\text{Im}:\text{ZnPc}} = 1.6 \times 10^4 \text{ M}^{-1}$) sugiriendo la existencia de interacciones π entre las subunidades de C_{60} y Pyr.

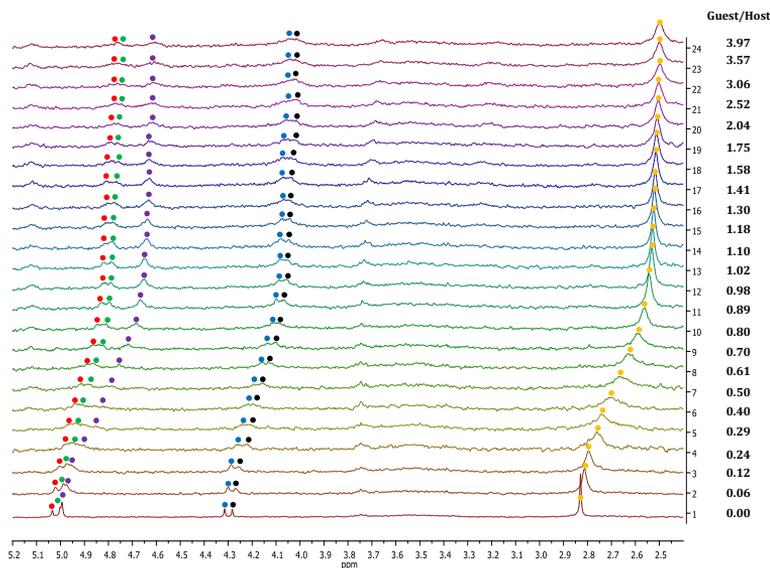


Figura 1.54. Espectros ^1H -RMN de una disolución de ImC_{60} **14** ($4.6 \times 10^{-4} \text{ M}$) en CDCl_3 tras la adición de varios equivalentes de **ZnPc-Pyz-Pyr 3** ($2.8 \times 10^{-3} \text{ M}$).

Intentos de valoraciones supramoleculares por ^1H -RMN del sistema **ZnPc-Pyz-Pyr-Pyz-ZnPc 4** con ImC_{60} **14** resultaron ineficaces debido al apilamiento π . El valor de estas constantes será obtenido mediante valoraciones de UV-vis que se realizarán en el grupo del Prof. Francis D'Souza (University of North Texas, EEUU). Además, también estamos a la espera de los resultados fotofísicos que se están realizando en el mismo grupo.

1.4. Conclusiones

Se han sintetizado 4 sistemas dador-aceptor **ZnPc-ZnP 1**, **ZnPc-H₂P 2**, **ZnPc-Pyz-Pyr 3** y **ZnPc-Pyz-Pyr-Pyz-ZnPc 4** cuyas subunidades se encuentran conectadas a través de anillos de pirazina.

En los cuatro casos, los ^1H -RMN confirman la unión covalente de ambas subunidades debido, principalmente, al desapantallamiento de los protones **A** próximos a los anillos de Pyz.

La espectrometría de masas confirma las estructuras de todas las moléculas objetivo debido a que los patrones isotópicos teóricos coinciden con los experimentales.

Los espectros UV-vis de absorción de los sistemas **ZnPc-ZnP 1** y **ZnPc-H₂P 2** revelan una fuerte interacción entre las dos subunidades debido a la conjugación y los estudios de fluorescencia revelaron una transferencia de energía desde el ¹ZnP* o el ¹H₂P* hasta la ZnPc. En cambio, el UV-vis de los sistemas **ZnPc-Pyz-Pyr 3** y **ZnPc-Pyz-Pyr-Pyz-ZnPc 4** no mostraron conjugación entre las subunidades de ZnPc y de Pyr, debido a la probable existencia de un nodo en los anillos de Pyz. Esta hipótesis deberá ser confirmada mediante los estudios computacionales.

En el caso de **ZnPc-ZnP 1** y **ZnPc-H₂P 2**, los cálculos realizados de la geometría revelan que las dos subunidades se encuentran en el mismo plano promoviendo una rápida transferencia de energía. Estos sistemas pueden acomodar de manera axial a dos subunidades de ImC₆₀ **14** en el primer caso y a una subunidad de ImC₆₀ **14** en el segundo. Además, la disposición de estas subunidadesceptoras de electrones en el sistema **ZnPc-ZnP 1** tiene dos geometrías posibles, *syn* y *trans*, siendo la segunda de ellas más probable.

Los estudios electroquímicos y espectroscópicos de **ZnPc-ZnP 1** y **ZnPc-H₂P 2** revelan, en ambos casos, transferencia energética desde ¹ZnP* o ¹H₂P* hacia la ZnPc y posterior transferencia electrónica hasta la subunidad de ImC₆₀ **14**, dando lugar a los estados de separación de cargas C₆₀Im^{•-}:ZnPc^{•+}—ZnP:ImC₆₀ en el primer caso y C₆₀Im^{•-}:ZnPc^{•+}—H₂P en el segundo. Los tiempos de vida de estos estados son de 200 ns y 120 ns, respectivamente.

Las constantes de asociación del ImC₆₀ **14** con los sistemas objetivo se calcularon mediante valoraciones de ¹H-RMN y UV-vis. Los valores de las dos constantes para el caso **ZnPc-ZnP 1** son del mismo orden por lo que se trata de un proceso no cooperativo entre las subunidades dadoras yceptoras. Tanto en el caso de **ZnPc-H₂P 2** como en el caso de **ZnPc-Pyz-Pyr 3**, se obtuvo un valor de constante de 10⁵ M⁻¹. Este valor es un orden de magnitud más elevado que en el caso del sistema **ZnPc-ZnP 1**, debido a la existencia de interacciones π entre las subunidades de P y Pyr con el C₆₀. La constante de asociación del sistema **ZnPc-Pyz-Pyr-Pyz-ZnPc 4** no pudo ser calculada mediante valoraciones por RMN debido a la dificultad de localizar señales claras por culpa del apilamiento π.

Actualmente, estamos a la espera de las valoraciones por UV-vis, de los estudios fotofísicos y de los estudios computacionales de los sistemas **ZnPc-Pyz-Pyr 3** y **ZnPc-Pyz-Pyr-ZnPc 4**.

1.5. Parte experimental

1.5.1. Materiales y métodos

Todos los disolventes implicados en las síntesis fueron utilizados como se recibieron, sin ninguna purificación previa, a menos que se indique lo contrario. El C₆₀ (+99.95%) se obtuvo de la casa comercial SES Research (Houston, TX).

- **Resonancia Magnética Nuclear (RMN)**: los espectros de RMN fueron realizados en un espectrómetro Bruker AC300 a 25°C utilizando disolvente deuterado y se referenciaron frente a tetrametilsilano. Las constantes de acoplamiento (J) se expresan en hercios (Hz). Las señales se designaron como: s=singlete, d=doblete, m=multiplete, br=ancho y los desplazamientos de estas se dan en ppm.

- **UV-Vis**: Las medidas se realizaron en un espectrofotómetro Helios Gamma. Se utilizaron disolventes calidad espectrosol.

- **Fluorescencia:** se obtuvo mediante un fluorímetro Varian Eclipse.

- **Espectrometría de masas:** se obtuvieron en un espectrómetro Bruker Microflex LRF20 matrix-assisted laser desorption/ionization – time of flight (MALDI-TOF) utilizando ditranol como matriz.

- **Electroquímica:** Las medidas se realizaron mediante un potencióstato/galvanostato EG&G 263A utilizando un sistema de tres electrodos: uno de platino como electrodo de trabajo, otro electrodo de platino como contraelectrodo y un electrodo de Ag/AgCl como referencia. Perclorato de tetra-*n*-butilamonio, (*n*-Bu₄N)ClO₄, se utilizó como electrolito soporte y todas las disoluciones fueron purgadas con gas inerte antes de las medidas.

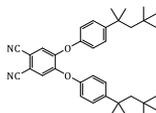
- **Cromatografía en columna:** se utilizó SiO₂ (40-63 μm) como fase estacionaria.

- **Fotofísica:** La fotólisis por destello láser de femtosegundos se llevó a cabo mediante una fuente láser ultrarrápida de femtosegundos (LIBRA) y la incorporación de pulsos de diodo coherentes, modo bloqueado láser Ti:Sapphire (Vitesse) y cavidad interna de pulsos de diodo duplicados Nd:YLF, para generar una salida de láser comprimida de 1.45 W. Para la detección óptica, se acopló un espectrómetro de absorción transitoria Helios con generador de armónicos de femtosegundos con Ultrafast Systems LLC. La fuente de los pulsos de la bomba y la sonda se obtuvieron de la salida Libra (salida comprimida 1.45W, anchura de pulso de 100 fs) a una velocidad de repetición de 1 kHz. El 95% de la producción del láser se introdujo en el sistema TOPAS-Prime-OPA con un rango de sintonización de 290-2600 nm de Altos Photonics Inc. (Bozeman, MT), mientras que el resto se utilizó para la generación de luz blanca continua. Un generador de segundo armónico se introdujo proporcionando pulsos láser de 400 nm. Las trazas cinéticas a las longitudes de onda apropiadas se obtuvieron a partir de los datos espectrales resueltos en el tiempo. El análisis de datos se realizó utilizando el software Surface Explorer de Ultrafast Systems. Todas las medidas se realizaron a 25°C en disoluciones desgasificadas.

La fotólisis por destello láser de nanosegundos se llevó a cabo con un Opolette HE 355 LD bombeado por un láser Nd:YAG de alta energía con segundo y tercer armónicos OPO (rango de sintonización 410–2200 nm, frecuencia de repetición de pulso 20 Hz, longitud de pulso 7 ns) con potencias de 1 a 3 mJ por pulso. Las mediciones de absorción transitoria se realizaron utilizando un espectrómetro de fotólisis flash Proteus UV-Vis-NIR (Ultrafast Systems, Sarasota, FL) con una luz de sonda blanca de fibra óptica y un detector de fotodiodo de silicio de aumento rápido que cubre el rango de 200-1000 nm o un detector de fotodiodos InGaAs que cubre un rango de 900-1600 nm. La salida de los fotodiodos y un tubo fotomultiplicador se registraron con un osciloscopio digitalizador Tektronix.

1.5.2. Síntesis

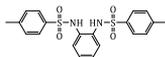
1.5.2.1. Síntesis de 4,5-bis(*p*-*terc*-octilfenoxi)ftalonitrilo (5)^{121e}



Una mezcla de 4,5-dicloroftalonitrilo (5 g, 25 mmol), *p*-*terc*-octilfenol (16 g, 75mmol), K₂CO₃ (56 g, 406 mmol) y DMSO (120 mL) se calienta a 90°C en atmósfera inerte durante 3 h. Se enfría a temperatura ambiente y se vierte sobre 600 mL H₂O/hielo. El precipitado obtenido se filtra en Büchner, se lava con H₂O hasta neutralidad y se seca. La purificación

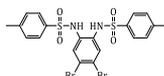
en columna cromatográfica (DCM) y posterior recristalización (Hexano/AcOEt) permite obtener 10.162 g (75%) de un sólido blanco. $^1\text{H-RMN}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.45$ (d, $J = 8.8$ Hz, 4H), 7.11 (s, 2H), 6.99 (d, $J = 8.8$ Hz, 4H), 1.75 (s, 4H), 1.40 (s, 12H), 0.73 (s, 18H).

1.5.2.2. Síntesis de *N,N'*-(1,2-fenilen)bis(4-metilbencensulfonamida) (**6**)¹³¹



Se disuelve la *o*-fenilendiamina (9 g, 83 mmol) en DCM (100 mL) y se enfría en un baño de H_2O /hielo. A continuación, se añade la piridina (14 mL), una disolución gota a gota de TsCl (32 g, 166 mmol) en DCM (100 mL) y se deja reaccionar 30 min. en el baño de H_2O /hielo. Después, se retira el baño y se deja reaccionar a temperatura ambiente durante 18 h. Se elimina el disolvente a vacío y se añade acetona (100 mL). Se vierte sobre 1 L H_2O , se filtra en placa porosa y se lava con H_2O . Se deja secar toda la noche obteniendo 33.8 g (91%). $^1\text{H-RMN}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.57$ (d, $J = 8.2$ Hz, 4 H), 7.22 (d, $J = 8.2$ Hz, 4 H), 7.04-7.01 (m, 2 H), 6.98-6.94 (m, 2 H), 6.91 (br, 2 H), 2.39 (s, 6 H).

1.5.2.3. Síntesis de *N,N'*-(4,5-dibromo-1,2-fenilen)bis(4-metilbencensulfonamida) (**7**)¹³¹



A una disolución de **6** (33.8 g, 75 mmol) y NaOAc (12.4 g, 151 mmol) en AcOH (120 mL) en atmósfera inerte, se le añade Br_2 (8 mL, 151 mmol) gota a gota a temperatura ambiente y se agita durante 15 min. Tras ese tiempo, se calienta a reflujo durante 3.5 h. Se enfría a temperatura ambiente y se vierte sobre 400 mL de H_2O /hielo. Se filtra en Büchner y se lava con H_2O hasta neutralidad obteniendo 43.7 g (96%). $^1\text{H-RMN}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.60$ (d, $J = 8.2$ Hz, 4 H), 7.28 (d, $J = 8.2$ Hz, 4 H), 7.20 (s, 2 H), 6.75 (br, 2 H), 2.42 (s, 6 H).

1.5.2.4. Síntesis de 1,2-diamino-4,5-dibromobenceno (**8**)¹³¹



El compuesto **7** (43.7 g, 72 mmol) se calienta en H_2SO_4 concentrado a 120°C durante 3 h. Después, se enfría a temperatura ambiente y se añade sobre 400 mL de H_2O /hielo. Se filtra y se lava con H_2O obteniendo 17.2 g (90%). $^1\text{H-RMN}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 6.92$ (s, 2 H), 3.40 (br, 4 H).

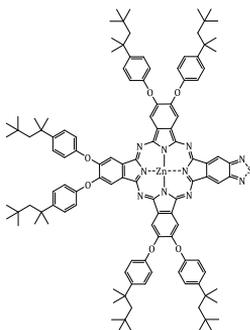
1.5.2.5. Síntesis de 5,6-dibromo-2,1,3-benzotiadiazol (**9**)¹³¹



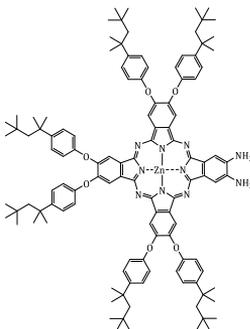
A una disolución de **8** (17.2 g, 65 mmol) en TEA (130 mL) y DCM (250 mL), se le añade una disolución de SOCl_2 (20 mL, 276 mmol) en DCM (100 mL) gota a gota. Una vez terminada la adición, se calienta 5 h a reflujo. Se enfría a temperatura ambiente y se lava con NaCl. Las fases orgánicas se secan sobre MgSO_4 , se filtran y el disolvente se elimina a vacío. El residuo se purifica mediante columna cromatográfica (CHCl_3) obteniendo 11.8 g (62%) de un sólido marrón. $^1\text{H-RMN}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 8.38$ (s, 2H).

1.5.2.6. Síntesis de 5,6-diciano-2,1,3-benzotiadiazol (10)¹³¹

Una mezcla de **9** (11.8, 40 mmol) y CuCN (10.8 g, 120 mmol) se disuelve en DMF seca (150 mL) y se calienta a 150°C durante 3 h. La mezcla se enfría a temperatura ambiente y se añade una disolución de FeCl₃ (32.5 g, 200 mmol) en HCl 37% (19 mL) y 114 mL H₂O y se calienta a 80°C durante 30 min. Se enfría a temperatura ambiente y se extrae con CHCl₃ (3x250mL). Las fases orgánicas se juntan y se lavan con HCl 6 M (2x200mL), NaCl (2x200mL) y H₂O (2x200mL). Se secan sobre MgSO₄, se filtra y se elimina el disolvente a vacío. El residuo se purifica mediante columna cromatográfica (DCM/Hexano 2:1) obteniendo 3.7 g (49%) de un sólido blanco. ¹H-RMN (300 MHz, CDCl₃): δ = 8.61 (s, 2H).

1.5.2.7. Síntesis de 9,10,16,17,23,24-hexakis(*p*-terc-octilfenoxi)[1,2,5]tiazolol[3,4-*b*]ftalocianinato de zinc (11)

Una mezcla del ftalonitrilo **10** (100 mg, 0.54 mmol), del ftalonitrilo **5** (864 mg, 1.61 mmol), Zn(OAc)₂ (234 mg, 1.27 mmol) y DBN (2 gotas) se disuelve en DMAE (1 mL) y se hace reaccionar 10 min en microondas (T=150°C, P=240 psi, Potencia=250 W). La mezcla verde resultante se enfría a temperatura ambiente y se precipita con MeOH. El sólido se purifica mediante columna cromatográfica (DCM/THF 99:1) obteniendo 198 mg de un sólido verde (20%). ¹H-RMN (300 MHz, THF-*d*₈): δ = 9.31 (s, 2H), 8.76 (s, 2H), 8.71 (s, 2H), 8.51 (s, 2H), 7.60-7.47 (m, 12H), 7.34-7.23 (m, 12H), 1.92-1.83 (m, 12H), 1.49-1.42 (m, 36H), 0.85-0.83 (m, 54H).

1.5.2.8. Síntesis de 23,24-diamino-2,3,9,10,16,17-hexakis(*p*-terc-octilfenoxi)-ftalocianinato de zinc (ZnPc 12)^{122b}

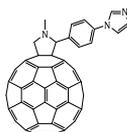
Se disuelve la ZnPc **11** (197 mg, 0.11 mmol) y el Ni(OAc)₂ (105 mg, 0.44 mmol) durante 15 min. en una mezcla EtOH 96%/THF 2:1 a 0°C en atmósfera inerte. A continuación, se añade NaBH₄ (48 mg, 1.27 mmol) y se deja reaccionar 1.5 h. Se filtra sobre Celite, se lava con NH₄Cl y la fase orgánica se seca sobre MgSO₄, se filtra y se elimina el disolvente a vacío. El sólido resultante se purifica mediante columna cromatográfica (CHCl₃/THF 94:6) obteniendo 89 mg de un sólido verde (46%). ¹H-RMN (300 MHz, THF-*d*₈): δ = 9.00 (s, 2H), 8.96 (s, 2H), 8.95 (s, 2H), 8.51 (s, 2H), 7.49-7.42 (m, 12H), 7.17-7.07 (m, 12H), 4.94 (s, 4H), 1.94-1.82 (m, 12H), 1.46-1.41 (m, 36H), 0.85-0.83 (m, 54H).

1.5.2.9. Síntesis de *p*-(1-imidazolil)benzaldehído (**13**)¹³²



Una mezcla de *p*-fluorobenzaldehído (1.5 mL, 14.2 mmol), K₂CO₃ (2.8 g, 20.6 mmol) y Aliquat 336 (2 gotas) en DMF seca (20 mL) se calienta a 100°C en atmósfera inerte durante 2 días. Se enfría a temperatura ambiente y se vierte sobre 150 mL de una mezcla H₂O/hielo. Se filtra a vacío obteniéndose 987 mg (40%). ¹H-RMN (300 MHz, CDCl₃): δ = 10.05 (s, 1H), 8.04 (d, J = 8.5 Hz, 2H), 7.98 (s, 1H), 7.60 (d, J = 8.5 Hz, 2H) 7.38 (s, 1H), 7.27 (s, 1H).

1.5.2.10. Síntesis de ImC₆₀ **14**⁸⁶

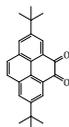


Una mezcla de C₆₀ (180 mg, 0.25 mmol), sarcosina (111 mg, 1.25 mmol) y **13** (43 mg, 0.25 mmol) en ODCB (9 mL) se calienta a 150°C durante 1 h. Se enfría a temperatura ambiente, se añade tolueno y se elimina el disolvente a vacío. La mezcla resultante se purifica mediante columna cromatográfica (Tol/Acetona 4:1) obteniendo 36 mg de un sólido marrón (16%). ¹H-RMN (300 MHz, CDCl₃): δ = 7.96 (d, J = 8 Hz, 2H), 7.90 (s, 1H), 7.49 (d, J = 8 Hz, 2H), 7.32 (s, 1H), 7.20 (s, 1H), 5.03 (d, J = 9 Hz, 1H), 4.99 (s, 1H), 4.31 (d, J = 9 Hz, 1H), 2.83 (s, 3H).

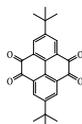
1.5.2.11. Síntesis de 2,7-di-*tert*-butilpireno (**Pyr 15**)⁷⁴



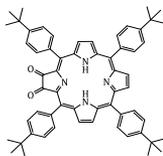
A una disolución de Pyr (20 g, 99 mmol) y ^tBuCl (120 mL) se le añade AlCl₃ (843 mg, 6 mmol) a 0°C y se agita durante 30 min. Después, se agita a temperatura ambiente durante 6 h, tras lo cual se vierte sobre 200 mL de H₂O/hielo y se extrae con DCM (3x150mL). Se juntan las fases orgánicas, se lavan con H₂O (3x150mL), se secan sobre MgSO₄, se filtra y se elimina el disolvente a vacío obteniéndose 19.4 g (88%) de Pyr **15**. ¹H-RMN (300 MHz, CDCl₃): δ = 8.20 (s, 4H), 8.04 (s, 4H), 1.60 (s, 18H).

1.5.2.12. Síntesis de 2,7-di-*terc*-butilpireno-4,5-diona (Pyr 16)⁷⁴

A una disolución de Pyr **15** (777 mg, 2.5 mmol), acetonitrilo (10 mL) y DCM (10 mL) se le añade una disolución de NaIO₄ (2.5 g, 12 mmol), RuCl₃·H₂O (50 mg, 0.2 mmol) y H₂O (13 mL) y se deja reaccionar a temperatura ambiente durante 24 h. La suspensión se vierte en 150 mL de H₂O y se extrae con DCM (3x100mL). Las fases orgánicas se lavan con NaCl, se secan con MgSO₄, se filtran y se elimina el disolvente a vacío. El sólido resultante se purifica por columna cromatográfica (DCM/Hexano 9:1) obteniendo 278 mg (33%) de Pyr **16** como un sólido naranja. ¹H-RMN (300 MHz, CDCl₃): δ = 8.54 (d, J = 1.9Hz, 2H), 8.12 (d, J = 1.9 Hz, 2H), 7.80 (s, 2H), 1.48 (s, 18H).

1.5.2.13. Síntesis de 2,7-di-*terc*-butilpireno-4,5,9,10-tetraona (Pyr 17)⁷⁴

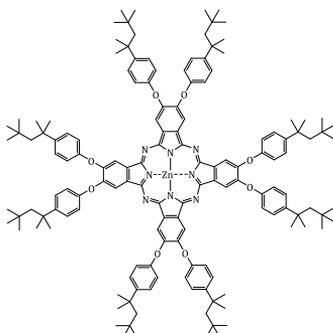
A una disolución de Pyr **15** (500 mg, 1.6 mmol), acetonitrilo (8 mL) y DCM (8 mL) se le añade una disolución de NaIO₄ (2.8 g, 13 mmol), RuCl₃·H₂O (40 mg, 0.2 mmol) y H₂O (12 mL) y se deja reaccionar a temperatura ambiente durante 24 h. La suspensión se vierte en 150 mL de H₂O y se extrae con DCM (3x50mL). Las fases orgánicas se lavan con NaCl, se secan con MgSO₄, se filtran y se elimina el disolvente a vacío. El sólido resultante se purifica por columna cromatográfica (DCM) obteniendo 180 mg (30%) de Pyr **17** como un sólido naranja. ¹H-RMN (300 MHz, CDCl₃): δ = 8.48 (s, 4H), 1.42 (s, 18H).

1.5.2.14. Síntesis de 2,3-dioxo-5,10,15,20-tetrakis(4-*terc*-butilfenil)-21H,23H-porfirina (H₂P 18)¹⁴⁴

La síntesis se llevó a cabo en el grupo del Prof. Athanassios G. Coutsolelos de la Universidad de Creta (Grecia). ¹H-RMN (300 MHz, THF-*d*₈): δ = 8.75 (d, 2H), 8.55 (d, 2H), 8.52 (s, 2H), 8.08 (d, 4H), 7.82 (d, 8H), 7.71 (d, 4H), 1.58 (s, 36H), -1.98 (s, 2H).

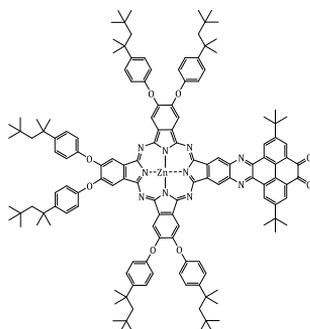
¹⁴⁴ P. Thordarson, A. Marquis, M. J. Crossley, *Org. Biomol. Chem.*, **2003**, *1*, 1216-1225.

1.5.2.15. Síntesis de 2,3,9,10,16,17,23,24-octakis(*p*-*terc*-octilfenoxi)ftalocianato de zinc (ZnPc 19)^{121e}

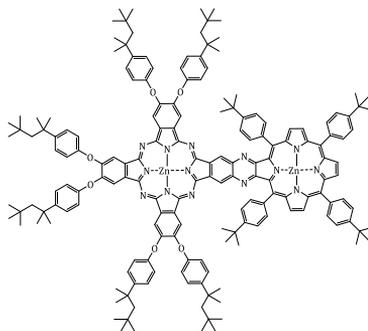


Una mezcla del ftalonitrilo **5** (500 mg, 0.93 mmol), Zn(OAc)₂ (43 mg, 0.23 mmol) y DBN (2 gotas) se disuelve en DMAE (1 mL) y se agita bajo atmósfera inerte a 140°C durante 18 h. La mezcla verde resultante se enfría a temperatura ambiente y se precipita con MeOH. El sólido obtenido se purifica mediante columna cromatográfica (Tol/Acetona 100:1) obteniendo 206 mg de un sólido verde (40%). ¹H-RMN (300 MHz, CDCl₃): δ = 8.46 ppm (s, 8H), 7.29 (d, 16 H, J=9 Hz), 6.98 (d, 16H, J=9 Hz), 1.72 (s, 16H), 1.36 (s, 48H), 0.72 (s, 72H).

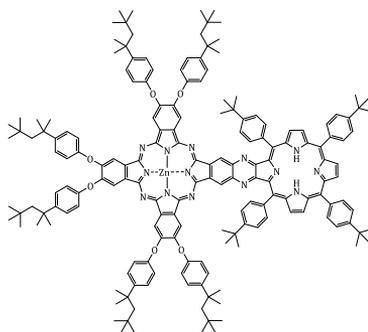
1.5.2.16. Síntesis de ZnPc-Pyz-PyrO₂ **20**¹⁴²



Una mezcla de ZnPc **12** (60 mg, 0.03 mmol) y Pyr **17** (12 mg, 0.03 mmol) se agita en una mezcla 1,4-dioxano/AcOH (1:4) a reflujo durante 3h. Se enfría a temperatura ambiente, se añade 40 mL KOH 2M y se extrae con CHCl₃ (3x10 mL). Las fases orgánicas se juntan y se lavan con H₂O (2x20mL), se secan sobre MgSO₄, se filtran y se elimina el disolvente a vacío. El sólido resultante se purifica mediante columna cromatográfica (CHCl₃/THF 150:1) obteniendo 17 mg (24%) de un sólido verde. ¹H-RMN (300 MHz, THF-*d*₈): δ = 9.75 (s, 2H), 9.23 (s, 2H), 9.01 (s, 2H), 8.85-8.65 (m, 6H), 7.53-6.90 (m, 24H), 1.88-1.81 (m, 12H), 1.55-1.39 (m, 36H), 1.28 (s, 18H), 0.88-0.81 (m, 54H). UV-vis (CHCl₃): λ_{max}/nm (log ε): 398 (4.83), 690 (4.80), 723 (4.60). HRMS (MALDI-TOF): *m/z* para C₁₄₀H₁₅₆N₁₀O₈Zn calcd, 2169.139; encontrada, 2169.138.

1.5.2.17. Síntesis de la díada ZnPc-ZnP 1¹³⁴

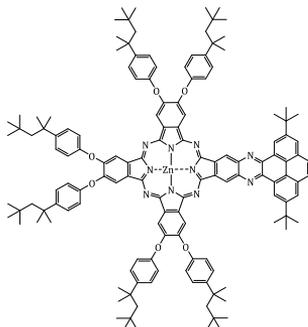
Una mezcla de ZnPc **12** (39 mg, 0.02 mmol), H₂P **18** (9 mg, 0.01 mmol), ZnCl₂ (2.9 mg, 0.02 mmol) y dos gotas de AcOH se disuelve en CHCl₃ (0.2 mL) y se calientan a reflujo en atmósfera inerte durante 18 h. La mezcla resultante se enfría a temperatura ambiente, se diluye con CHCl₃ y se lava con H₂O. La fase orgánica se seca sobre MgSO₄, se filtra y el disolvente se elimina a vacío. El sólido obtenido se purifica mediante columna cromatográfica (DCM/AcOEt 98:2), obteniendo 14 mg (51%) de un sólido verde. ¹H-RMN (300 MHz, THF-*d*₈): δ = 9.88 (s, 2H), 9.40 (s, 2H), 9.04 (d, 2H, J=4.5 Hz), 9.01 (s, 2H), 8.98 (s, 2H), 8.91 (d, 2H, J=4.5 Hz), 8.77 (s, 2H), 8.18 (d, 8H, J=7.1 Hz), 8.00 (d, 4H, J=7.9 Hz), 7.85 (d, 4H, J=8.3 Hz), 7.53–7.43 (m, 12H), 7.22–7.06 (m, 12H), 1.98 (s, 12H), 1.64 (s, 36H), 1.49–1.42 (m, 36H), 0.87–0.83 (m, 54H). UV-vis (CHCl₃): λ_{max} /nm (log ε): 358 (4.82), 415 (5.06), 644 (4.59), 716 (5.18). HRMS (MALDI-TOF): *m/z* para C₁₇₆H₁₉₂N₁₄O₆Zn₂ calcd, 2726.380; encontrada, 2726.383.

1.5.2.18. Síntesis de la díada ZnPc-H₂P 2¹⁴¹

Una mezcla de ZnPc **12** (39 mg, 0.02 mmol), H₂P **18** (9 mg, 0.01 mmol) y 2 gotas de AcOH se disuelve en CHCl₃ (0.2 mL) y se calienta a reflujo en atmósfera inerte durante 18 h. La mezcla resultante se enfría a temperatura ambiente, se diluye con CHCl₃ y se lava con H₂O. La fase orgánica se seca sobre MgSO₄, se filtra y el disolvente se elimina a vacío. El sólido obtenido se purifica mediante columna cromatográfica (DCM/AcOEt 98:2), obteniendo 14 mg (51%) de un sólido verde. ¹H-RMN (300 MHz, THF-*d*₈): δ = 9.70 (s, 2H), 9.36 (s, 2H), 9.06 (s, 2H), 9.00 (s, 2H), 8.97 (s, 2H), 8.90 (s, 2H), 8.56 (s, 2H), 8.24 (br, 8H), 8.05 (s, 4H), 7.87 (d, 4H, J=7.9 Hz), 7.53–7.39 (m, 12H), 7.30 (s, 2H), 7.22–6.92 (m, 12H), 1.98 (s, 18H), 1.86–1.83 (m, 12H), 1.65 (s, 18H), 1.50 (m, 36H), 0.88–0.75 (m, 54H), -2.79

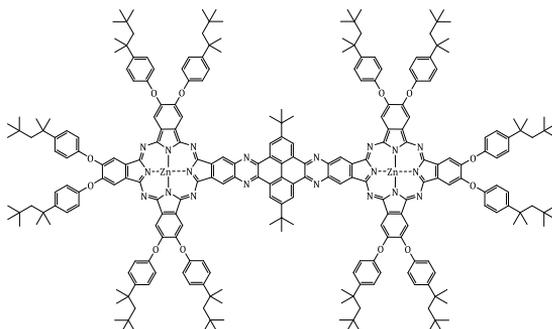
(br, 2H). UV-vis (CHCl₃): λ_{max}/nm (log ε): 360 (4.67), 413 (4.95), 642 (4.30), 715 (4.97). HRMS (MALDI-TOF): *m/z* para C₁₇₆H₁₉₄N₁₄O₆Zn calcd, 2664.467; encontrada, 2664.467.

1.5.2.19. Síntesis del sistema ZnPc-Pyz-Pyr 3¹⁴²



Una mezcla de ZnPc **12** (15 mg, 0.01 mmol) y Pyr **16** (3 mg, 0.01 mmol) se agita en una mezcla 1,4-dioxano/AcOH (1:4) a reflujo durante 3h. Se enfría a temperatura ambiente, se añade 40 mL KOH 2M y se extrae con CHCl₃ (3x10 mL). Las fases orgánicas se juntan y se lavan con H₂O (2x20mL), se secan sobre MgSO₄, se filtran y se elimina el disolvente a vacío. El sólido resultante se purifica mediante columna cromatográfica (CHCl₃/THF 99:1) obteniendo 10 mg (56%) de un sólido verde. ¹H-RMN (300 MHz, THF-*d*₆): δ = 10.10 (s, 2H), 9.98 (s, 2H), 9.14 (s, 2H), 8.94 (s, 2H), 8.87 (s, 2H), 8.45 (s, 2H), 8.07 (s, 2H), 7.57-7.43 (m, 12H), 7.28-7.08 (m, 12H), 1.79 (s, 12H), 1.41 (s, 36H), 0.86 (s, 18H), 0.82 (s, 54H). UV-vis (CHCl₃): λ_{max}/nm (log ε): 357 (4.90), 632 (4.42), 701 (5.04), 724 (4.90). HRMS (MALDI-TOF): *m/z* para C₁₄₀H₁₅₈N₁₀O₆Zn calcd, 2139.165; encontrada, 2139.163.

1.5.2.20. Síntesis del sistema ZnPc-Pyz-Pyr-Pyz-ZnPc 4¹⁴²



Una mezcla de ZnPc-Pyz-PyrO₂ **20** (17 mg, 0.01 mmol) y ZnPc **12** (14 mg, 0.01 mmol) se agita en una mezcla AcOH/CHCl₃ (1:2) a reflujo en atmósfera inerte. Cada 30 min se añade ZnPc **12** (9 mg, 0.005 mmol) durante 1.5 h. La mezcla resultante se enfría a temperatura ambiente, se añade 20 mL KOH 2M y se extrae con CHCl₃ (3x10 mL). Las fases orgánicas se juntan y se lavan con H₂O (2x20mL), se secan sobre MgSO₄, se filtran y se elimina el disolvente a vacío. El sólido resultante se purifica mediante columna cromatográfica (CHCl₃/THF 98:2) obteniendo 22 mg (71%) de un sólido verde. ¹H-RMN (300 MHz, THF-*d*₆): δ = 9.94 (s, 4H), 9.42 (s, 4H), 9.19 (s, 4H), 8.96 (s, 4H), 8.32 (s, 4H), 7.72-6.75 (m, 48H), 1.94-1.81 (m, 24H), 1.50-1.36 (m, 72H), 1.28 (s, 18H), 0.87-0.78 (m, 108H).

UV-vis (CHCl₃): λ_{max}/nm (log ε): 359 (5.13), 710 (5.24). HRMS (MALDI-TOF): *m/z* para C₂₅₆H₂₉₀N₂₀O₁₂Zn₂ calcd, 3965.131; encontrada, 3965.131.

1.5.3. Obtención de las constantes de equilibrio

Como hemos visto anteriormente, a partir de la ecuación **Ecuación 1.4** podemos obtener el valor de la constante de asociación supramolecular a partir de la integración y la relación de los picos en RMN, siempre que conozcamos las concentraciones de las especies involucradas (*host* y *guest*). El problema es que esto casi nunca es posible, por lo que el valor de la constante debe ser obtenido a partir de los desplazamientos de las señales cuando mantenemos fija la concentración de uno de los componentes (*host*), mientras variamos la concentración del otro (*guest*). Si el complejo formado tiene una relación 1:1 obtendremos la **Ecuación 1.5**:

$$\Delta\delta_{obs} = \frac{1}{2} \frac{\delta_{HG}}{H_0} \left[\left([G]_0 + [H]_0 + \frac{1}{K} \right) - \sqrt{\left([G]_0 + [H]_0 + \frac{1}{K} \right)^2 - 4[H]_0[G]_0} \right]$$

Ecuación 1.5. Variación del desplazamiento químico de una señal para un complejo *host-guest* 1:1.

siendo Δδ_{obs} la variación del desplazamiento químico de una señal del *host*, δ_{HG} el desplazamiento químico de la señal del *host* en el complejo H-G y H₀ y G₀ son las concentraciones iniciales de *host* y *guest*, respectivamente.

En el caso de un complejo 1:2 obtendremos la **Ecuación 1.6**:

$$\Delta\delta_{obs} = \frac{\delta_{HG1}K_1[G] + \delta_{HG2}K_1K_2[G]^2}{1 + K_1[G] + K_1K_2[G]^2}$$

Ecuación 1.6. Variación del desplazamiento químico de una señal para un complejo *host-guest* 1:2.

donde,

$$(A)[G]^3 + (B)[G]^2 + (C)[G] - [G]_0 = 0$$

y,

$$A = K_1K_2$$

$$B = [K_1(2K_2[H]_0 - K_2[G]_0 + 1)]$$

$$C = [K_1([H]_0 - [G]_0) + 1]$$

De este modo se obtiene una curva de valoración en función del *guest* añadido (**Figura 1.55**), que se ajusta más tarde a un modelo matemático para obtener la constante de asociación.

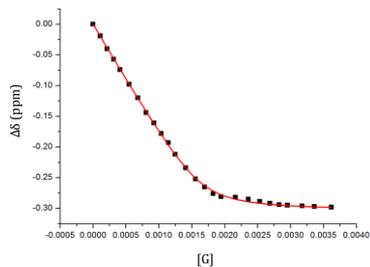


Figura 1.55. Curva de valoración.

Las valoraciones de los compuestos objetivo se realizaron en CDCl_3 con ImC_{60} **14** debido a la capacidad coordinante del imidazol con el átomo de Zn de la ftalocianina. Este, actuaba como *host* o *guest*, dependiendo de la complejidad de las señales a observar.

CAPÍTULO 2

MODELOS FOTOSINTÉTICOS DEL FOTOSISTEMA II BASADOS EN FTALOCIANINAS

2. Modelos Fotosintéticos del Fotosistema II basados en Ftalocianinas

2.1. Introducción

Desde hace millones de años, los organismos fotosintéticos han eliminado enormes cantidades de CO₂ de la atmósfera, transformándose una buena parte de él en combustibles fósiles. Ahora, los seres humanos estamos haciendo uso de esas fuentes de energía y desmontando a una velocidad abismal lo que tanto tiempo les ha costado hacer a las plantas, provocando un aumento de los niveles de CO₂ en todo el planeta y contribuyendo al cambio climático. Es necesario, por lo tanto, la búsqueda de nuevas estrategias que reduzcan la dependencia de los combustibles fósiles.

Actualmente, una de las fuentes de energía renovable más utilizada es la energía solar y en el mercado existen multitud de paneles solares fotovoltaicos, pero su construcción basada en silicio tiene un coste elevadísimo. Además, está también el inconveniente de que la energía solar es intermitente ya que no disponemos de sol durante todo el día, lo que nos llevaría a tener que almacenar la energía obtenida. Una de las formas para almacenarla puede ser en forma de “enlaces químicos”, por lo que la obtención de hidrógeno y oxígeno a partir del agua o la reducción de CO₂ para la obtención, por ejemplo, de metano, metanol, etc., sería un proceso excelente sin generación de residuos contaminantes. Esto se puede conseguir imitando la fotosíntesis, prometiendo un futuro en el que la energía solar se pueda utilizar no sólo cuando esté disponible, sino también almacenada en enlaces químicos como combustibles, desencadenando una distribución espacial y temporal de energía renovable. Es lo que se conoce como fotosíntesis artificial.

2.1.1. Complejo de evolución de oxígeno (OEC)

En el capítulo anterior vimos que, tras la oxidación del dador primario P₆₈₀⁺, este tiene que volver a su estado fundamental. En este paso interviene el complejo Mn₄CaO₅ o complejo de evolución de oxígeno (OEC), utilizando los electrones provenientes de la oxidación del H₂O y obteniendo O₂ como subproducto. La estructura del OEC ha sido determinada por cristalografía de rayos X y consiste en cuatro átomos de manganeso y un átomo de calcio unidos por ligandos oxo en una disposición tipo cubano (**Figura 2.1**).¹⁴⁵

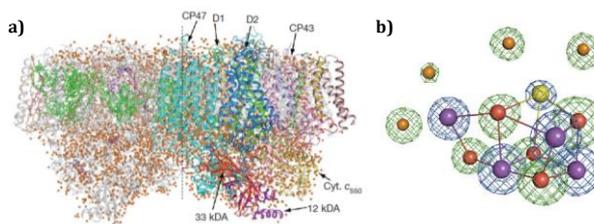
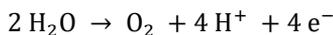


Figura 2.1. a) Estructura general del PSII y b) estructura del OEC. Mn = violeta, Ca = amarillo, O = rojo, H₂O = naranja.¹⁴⁵

¹⁴⁵ Y. Umena, K. Kawakami, J.-R. Shen, N. Kamiya, *Nature*, **2011**, 473, 55-61.

La reacción que tiene lugar en este complejo es la oxidación de 2 moléculas de H₂O obteniendo una de oxígeno, además de 4 electrones y 4 protones como se muestra en la **Ecuación 2.1**.



Ecuación 2.1. Oxidación del H₂O.

El mecanismo propuesto por Kok afirma que la oxidación tiene lugar a través de 5 intermedios llamados estados S (S₀-S₄). El estado S₀ es el estado más reducido del complejo de Mn, también conocido como el estado de reposo del catalizador OEC, mientras que el estado S₄ es el estado más oxidado.¹⁴⁶ Además, entre el dador electrónico primario P₆₈₀ y el OEC, se encuentra un residuo de tirosina y otro de histidina (Tyr_z-His₁₉₀) que actúan como transportador electrónico intermedio (**Figura 2.2**).¹⁴⁷

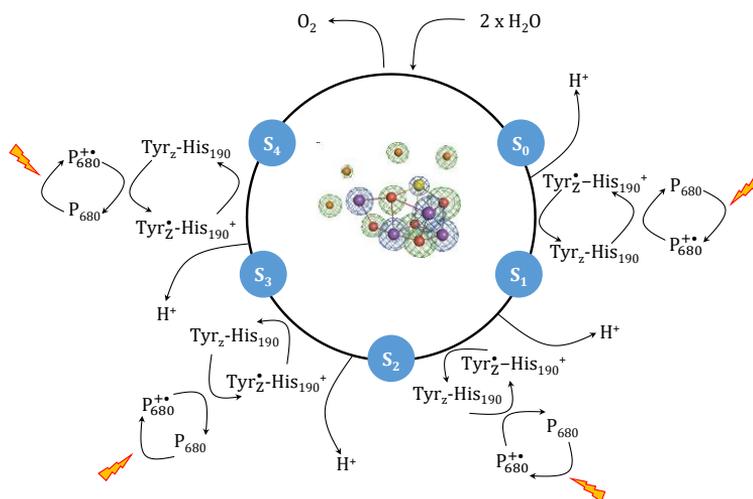


Figura 2.2. Ciclo de Kok.

2.1.2 Transferencia de electrón acoplada a protón (PCET)

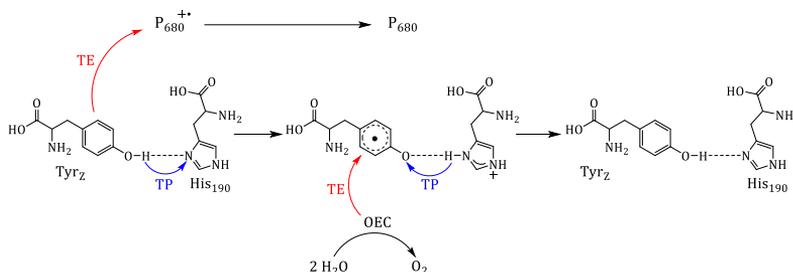
La clorofila P₆₈₀ participa en la oxidación del H₂O a través de la oxidación de la Tyr_z, donando esta última el protón al residuo vecino de histidina, protonándola (His₁₉₀H⁺), y produciendo un radical neutro de tirosina (Tyr_z[•]). A continuación, este radical vuelve a su estado fundamental mediante transferencia electrónica del complejo OEC (**Esquema 2.1**). Se ha demostrado mediante estudios electroquímicos que el par fenol/fenoxilo de la tirosina (Tyr_z/Tyr_z[•]) es químicamente reversible y capaz de oxidar el H₂O y también el efecto que tiene el pH, concluyendo que si el protón asociado al par Tyr_z-His₁₉₀ se pierde, el potencial del par Tyr_z[•]/Tyr_z⁻ sería demasiado bajo para oxidar el H₂O, y si el protón no se transfiere al residuo de His₁₉₀, la oxidación y formación de Tyr_zH^{•+} mediada por P₆₈₀⁺⁺ sería termodinámicamente desfavorable.¹⁴⁸ Por lo tanto, es necesaria la formación de Tyr_z[•], pero también la oxidación del OEC por medio de Tyr_z[•]. Esto sólo puede darse con el proceso

¹⁴⁶ B. Kok, B. Forbush, M. McGloin, *Photochem. Photobiol.*, **1970**, *11*, 457-475.

¹⁴⁷ S. Styring, J. Sjöholm, F. Mamedov, *Biochim. Biophys. Acta*, **2012**, *1817*, 76-87.

¹⁴⁸ J. Mora, E. Odella, G. F. Moore, D. Gust, T. A. Moore, A. L. Moore, *Acc. Chem. Res.*, **2018**, *51*, 445-453.

de transferencia de electrones acoplados a protones (PCET, del inglés *proton-coupled electron transfer*).¹⁴⁹



Esquema 2.1. Representación del proceso de transferencia de electrón acoplada a protón. TE = transferencia electrónica, TP = transferencia de protón.

Esta PCET es un aspecto fundamental y probablemente tiene mucha importancia para el éxito de la fotosíntesis artificial. Además, los protones formados durante la oxidación del agua en sistemas naturales o artificiales deben eliminarse de manera eficiente del sitio activo, y posteriormente transportarse a un sitio reductor, donde pueden convertirse y/o almacenarse como combustible químico. Por ello, los estudios del par Tyr_Z/His₁₉₀ en la oxidación del H₂O son muy importantes.

El resumen de todos los procesos, se puede ver en la **Figura 2.3**:

1. Tras la absorción de luz por parte de las moléculas antena, se produce una transferencia de energía hacia la clorofila P₆₈₀ que se excita y produce una transferencia electrónica hacia el resto de cofactores, formándose el estado de separación de cargas.
2. La clorofila P₆₈₀ es ahora un fuerte oxidante que debe volver a su estado fundamental, reduciéndose por medio de la Tyr_Z, que cede también un protón a la subunidad vecina de His₁₉₀ dando lugar a un proceso PCET.
3. La Tyr_Z debe reducirse para volver a su estado fundamental gracias al OEC, el cual obtiene los electrones de la oxidación del H₂O.

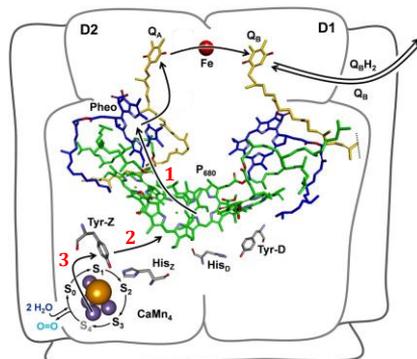


Figura 2.3. Resumen de las distintas etapas que tienen lugar en el PSII.¹⁴⁷

¹⁴⁹ A. Migliore, N. F. Polizzi, M. J. Therien, D. N. Beratan, *Chem. Rev.*, **2014**, *114*, 3381-3465.

2.1.3. Antecedentes

Tanto los fulerenos como las porfirinas se han utilizado para sintetizar análogos del centro de reacción fotosintético que den lugar a procesos de separación de carga fotoinducida.¹⁵⁰ El mejor modelo hasta la fecha es una péntada formada por un trímero de subunidades de porfirina enlazadas a través de las posiciones *meso* de los extremos a una unidad de C₆₀ y a otra de ferroceno (**Figura 2.4**). El tiempo de vida de este sistema se encontró en los 0.53 s, pero la capacidad oxidante del sistema era bastante baja impidiendo la oxidación del H₂O.¹⁵¹ Lo que ocurre en la fotosíntesis es que hay dos fotosistemas (I y II) que se encargan de recuperar esas pérdidas de energía, por lo que el diseño de un sistema artificial que imite a estos dos resulta extremadamente difícil.

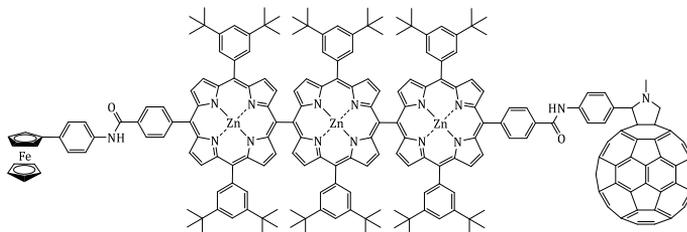


Figura 2.4. Modelo fotosintético artificial del centro de reacción fotosintético.

No obstante, se ha demostrado que los sistemas moleculares simples como los de la **Figura 2.5** son capaces de una separación de carga rápida y una recombinación de carga extremadamente lenta. Estas moléculas con capacidad dadora y aceptora pueden utilizarse en sistemas fotocatalíticos para la obtención de hidrógeno y se consideran modelos del PSI, ya que el hidrógeno obtenido puede reducir el NADP⁺ a NADPH.¹⁵²

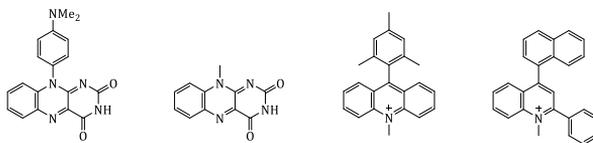


Figura 2.5. Sistemas sencillos utilizados como centro de reacción fotosintético.

Respecto al proceso PCET se ha estudiado y aplicado para el desarrollo de nuevos métodos sintéticos,¹⁵³ así como para la oxidación de H₂O, obtención de H₂ y reducción de O₂ y CO₂.¹⁵⁴ Este proceso es clave en la fotosíntesis puesto que, como hemos visto, permite la oxidación del H₂O en el OEC por mediación del par Tyr_z-His₁₉₀. Por lo tanto, conocer exactamente dicho proceso y el papel que juega dicho par de aminoácidos es fundamental para la búsqueda de nuevos sistemas fotosintéticos artificiales. Si además nos ayudamos

¹⁵⁰ a) M. Wolf, A. Herrmann, A. Hirsch, D. M. Guldi, *J. Am. Chem. Soc.*, **2017**, *139*, 11779-11788; b) S. Fukuzumi, Y.-M. Lee, W. Nam, *Biochem. Soc. Trans.*, **2018**, *46*, 1279-1288; c) A. J. Stasyuk, O. A. Stasyuk, M. Solà, A. A. Voityuk, *Chem. Eur. J.*, **2019**, *25*, 2577-2585.

¹⁵¹ H. Imahori, Y. Sekiguchi, Y. Kashiwagi, T. Sato, Y. Araki, O. Ito, H. Yamada, S. Fukuzumi, *Chem. Eur. J.*, **2004**, *10*, 3184-3196.

¹⁵² S. Fukuzumi, Y.-M. Lee, W. Nam, *Tetrahedron*, **2020**, *76*, 131024.

¹⁵³ a) E. C. Gentry, R. R. Knowles, *Acc. Chem. Res.*, **2016**, *49*, 1546-1556; b) J. W. Darcy, B. Koronkiewicz, G. A. Parada, J. M. Mayer, *Acc. Chem. Res.*, **2018**, *51*, 2391-2399.

¹⁵⁴ I. Siewert, *Chem. Eur. J.*, **2015**, *21*, 15078-15091.

de la energía lumínica para iniciar el proceso, tendremos un sistema catalítico mimético del de la fotosíntesis.

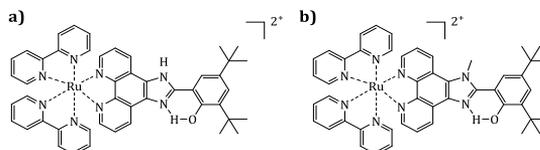
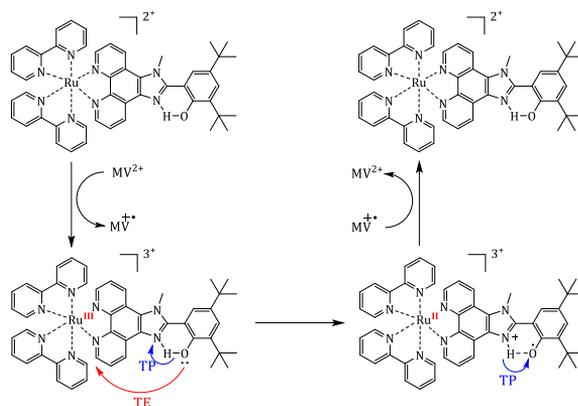


Figura 2.6. Complejos de Ru estudiados como sistemas fotosintéticos artificiales del PSII.

Siguiendo estas ideas, se han sintetizado diferentes sistemas fotosintéticos artificiales. Dos de ellos constan de un complejo de rutenio en el que la unidad de fenol (residuo de tirosina) e imidazol (residuo de histidina) están enlazadas mediante conjugación π a una unidad de fenantrolina coordinada al Ru. En el primer caso (**Figura 2.6a**), se estudió si el estado de oxidación del cromóforo era capaz de oxidar al ligando en presencia de un aceptor electrónico externo como el metil viológeno (MV^{2+}), observando que la reducción de Ru^{III} a Ru^{II} es el resultado de una transferencia electrónica desde el dador electrónico.¹⁵⁵ En el segundo caso (**Figura 2.6b**), se sintetizó un complejo de Ru similar al anterior para estudiar si el proceso de PCET ocurría un mecanismo paso a paso (primero transferencia electrónica y después, transferencia de protón, o viceversa) o de manera concertada (los dos procesos se dan a la vez). Se observó que, tras la oxidación de Ru^{II} a Ru^{III} con ayuda del MV^{2+} , se producía una transferencia electrónica adiabática y posterior transferencia de protones desde el fenol al imidazol a través de un mecanismo paso por paso, para dar lugar a la reducción del complejo de Ru^{III} . Además, se estudió la reacción inversa de oxidación del Ru^{II} con el radical metil viológeno formado en el proceso anterior observándose una reducción concertada de fenoxilo, siendo este paso muy importante para los sistemas fotosintéticos artificiales (**Esquema 2.2**).¹⁵⁶



Esquema 2.2. Procesos de oxidación paso por paso y reducción concertada de Ru.

Otro ejemplo es el que aparece en la **Figura 2.7**. Se trata de una tríada formada por un complejo de rutenio que actúa como cromóforo, una subunidad de fenol que actúa como

¹⁵⁵ F. Lachaud, A. Quaranta, Y. Pellegrin, P. Dorlet, M.-F. Charlot, S. Un, W. Leibl, A. Aukauloo, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2005**, *44*, 1536-1540.

¹⁵⁶ G. F. Manbeck, E. Fujita, J. J. Concepción, *J. Am. Chem. Soc.*, **2016**, *138*, 11536-11549.

dador de electrones y protones y una subunidad bipyridina (monoquat) actuando como aceptor de protones y electrones, dándose un proceso tras la reacción fotoinducida que implica la transferencia de un electrón y dos protones (E2PT).¹⁵⁷ Este sistema es fotoquímicamente interesante porque puede ser utilizado como almacén de energía gracias a los múltiples equivalentes redox; es decir, que el dador puede ser oxidado y desprotonado y el aceptor puede ser tanto reducido como protonado.¹⁵⁸

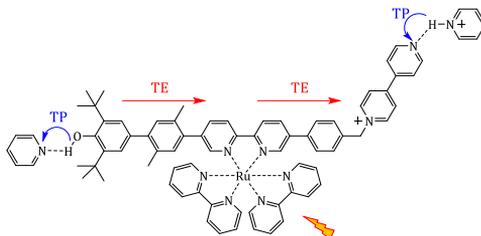


Figura 2.7. Sistema fotosintético artificial basado en Ru.¹⁵⁷

También se han sintetizado dos sistemas fotosintéticos artificiales del PSII basados en porfirinas. El primero de ellos es un sistema híbrido orgánico-inorgánico con una unidad de benzimidazol-fenol conjugada a una porfirina y ésta última, unida a nanopartículas de TiO₂. Una vez fotoexcitada la porfirina, se produce una transferencia de electrones hacia la nanopartícula. Esto desencadena un proceso de PCET de transferencia de electrones del fenol para regenerar el anillo de porfirina y transferencia de protones al benzimidazol (**Figura 2.8a**).¹⁵⁹ El segundo sistema está compuesto por una porfirina libre fusionada con una unidad de imidazol-fenol. Tras la excitación de la porfirina se observa que el proceso PCET sólo tiene lugar en presencia de H₂O. Esto es debido a que se produce una transferencia de electrones desde el fenol al catión radical de la porfirina, posterior transferencia de protones desde el fenol al imidazol y, gracias a las moléculas de H₂O, transferencia de protones desde el imidazol a la porfirina (**Figura 2.8b**).¹⁶⁰

¹⁵⁷ A. Pannwitz, O. S. Wenger, *J. Am. Chem. Soc.*, **2017**, *139*, 13308-13311.

¹⁵⁸ a) M. Kuss-Petermann, M. Orazierti, M. Neuburger, P. Hamm, O. S. Wenger, *J. Am. Chem. Soc.*, **2017**, *139*, 5225-5232; b) J. Nomrowski, O. S. Wenger, *J. Am. Chem. Soc.*, **2018**, *140*, 5343-5346.

¹⁵⁹ J. D. Megiatto Jr, D. D. Méndez-Hernández, M. E. Tejada-Ferrari, A.-L. Teillout, M. J. Llansola-Portolés, G. Kodis, O. G. Poluektov, T. Rajh, V. Mujica, T. L. Groy, D. Gust, T. A. Moore, A. L. Moore, *Nature Chem.*, **2014**, *6*, 423-428.

¹⁶⁰ G. Charalambidis, S. Das, A. Trapali, A. Quaranta, M. Orío, Z. Halime, P. Fertey, R. Guillot, A. Coutsolelos, W. Leibl, A. Aukauloo, M. Sircoglou, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2018**, *57*, 9013-9017.

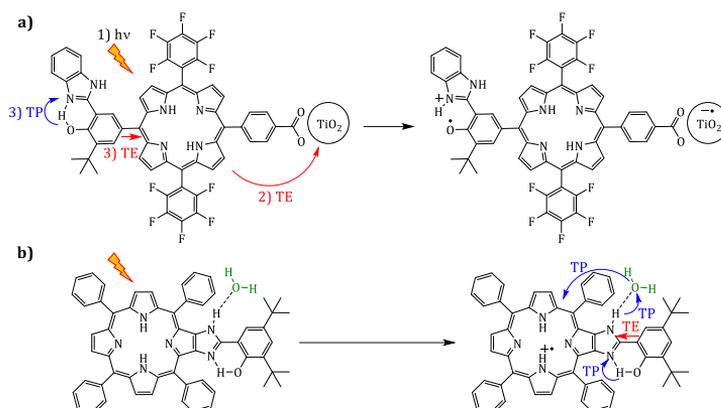


Figura 2.8. Procesos PCET resultantes de la fotoexcitación de los sistemas fotosintéticos artificiales miméticos del PSII basados en porfirinas.

Es importante subrayar que los sistemas anteriormente descritos absorben a una longitud de onda de 300-400 nm, en el caso de los complejos de rutenio y sobre 400-450 nm en el caso de las porfirinas.

2.2. Objetivos

En este estudio, nos ha interesado desarrollar un modelo que nos permita investigar sobre la viabilidad del primer evento de transferencia de electrones que tiene lugar en el PSII con un cromóforo con propiedades de absorción a longitudes de onda mayores que los descritos anteriormente y parecido en este aspecto a la Chl *f*. Como hemos visto, el par Tyr_z/His₁₉₀ juega un papel fundamental en la reducción del PSII, así como en la oxidación del H₂O por lo que diseñaremos dos familias de sistemas moleculares basados en ftalocianinas que contendrán un grupo imidazol y un grupo fenol que servirán como análogos de la histidina y la tirosina, respectivamente. Dos de estas ftalocianinas, **ZnPc-Im 21** y **ZnPc-Im 23**, nos servirán como referencias (**Figura 2.9a,c**) y las otras dos, **ZnPc-ImPhOH 22** y **ZnPc-ImPhOH 24**, contendrán un grupo hidroxilo que permita formar enlace de hidrógeno con el nitrógeno del imidazol vecino (**Figura 2.9b,d**) para permitir la transferencia del protón. Además, la primera familia contendrá grupos *terc*-octilfenoxilo en las posiciones periféricas (**Figura 2.9a,b**), aprovechando el conocimiento que tenemos en el grupo de investigación de este grupo dador de electrones que favorece la solubilidad y evita la agregación. La segunda familia contendrá grupos fluoruro como aceptores de electrones modificando las propiedades redox respecto a la primera familia (**Figura 2.9c,d**).

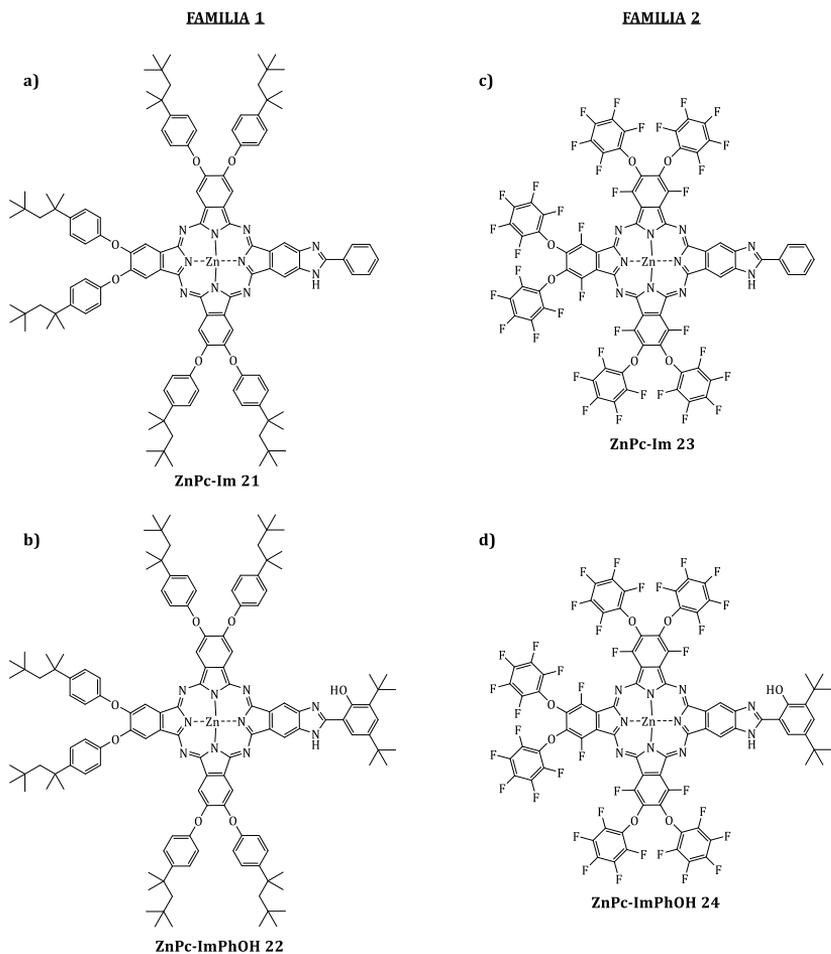


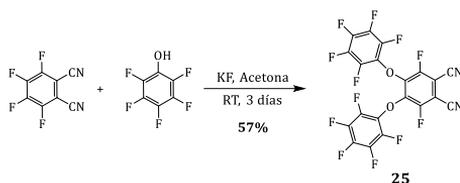
Figura 2.9. Estructuras de las ZnPc objetivo.

La caracterización de estas moléculas se efectuará mediante $^1\text{H-RMN}$, HR-MALDI-TOF, UV-Vis y FT-IR. Por último, en el grupo del Prof. Ally Aukauloo del Institut de Biologie Intégrative de la Cellule (CEA) se llevarán a cabo las medidas electroquímicas y de absorción transitoria para conocer si se producen los procesos PCET. El autor de esta tesis realizó una estancia de investigación en la que se obtuvieron parte de los estudios fotofísicos indicados a continuación.

2.3. Resultados y discusión

2.3.1. Síntesis y caracterización de moléculas precursoras

La síntesis de la ZnPc **12** necesaria para la preparación de la primera familia de ftalocianinas, así como de la ZnPc **19** utilizada como referencia han sido descritas en el capítulo 1, página 48 y 77, respectivamente. Para la síntesis de la segunda familia de ftalocianinas fluoradas hay que comenzar con la síntesis de un nuevo ftalonitrilo (**Esquema 2.3**).



Esquema 2.3. Síntesis del ftalonitrilo 25.

El ftalonitrilo **25** se sintetizó a partir de la reacción de sustitución nucleófila aromática entre el tetrafluorofthalonitrilo y el pentafluorofenol, en medio básico. Para que la reacción se completase fueron necesarios 3 días ya que el fluoruro no es un buen grupo saliente. Cabe la posibilidad que la sustitución nucleófila aromática se dé en las posiciones 3 y 6 pero, es más probable en las posiciones indicadas debido a que el fluoruro es un desactivante débil que orienta a *orto* y *para*, y el grupo nitrilo es un desactivante fuerte que orienta a la posición *meta* en el anillo bencénico. Una vez concluida la reacción y aislado el producto se realizó un experimento de ^1H -RMN que no mostró ninguna señal de protón, por lo que no teníamos fenol de partida. Para la caracterización del ftalonitrilo, se realizó un experimento ^{13}C -RMN obteniendo un espectro muy complejo debido al acoplamiento ^{13}C - ^{19}F y la asignación de las señales se realizó mediante comparación con los reactivos de partida (**Figura 2.10**). La señal **A** aparece más desapantallada por el efecto desactivante del grupo nitrilo, pero no tanto respecto al ftalonitrilo de partida debido al efecto dador del grupo fenoxilo. Este grupo, también tiene efecto sobre la señal **C**, apantallándola respecto al tetrafluorofthalonitrilo de referencia. Además, la señal **A** pasa de ser un multiplete en el caso del tetrafluorofthalonitrilo, a ser un doblete de dobletes con valores de la constante de acoplamiento de 4 y 265 Hz en el ftalonitrilo **25**. Este último valor es típico de acoplamientos ^{13}C - ^{19}F . El resto de señales permanecen prácticamente inalteradas con respecto a los reactivos de partida.

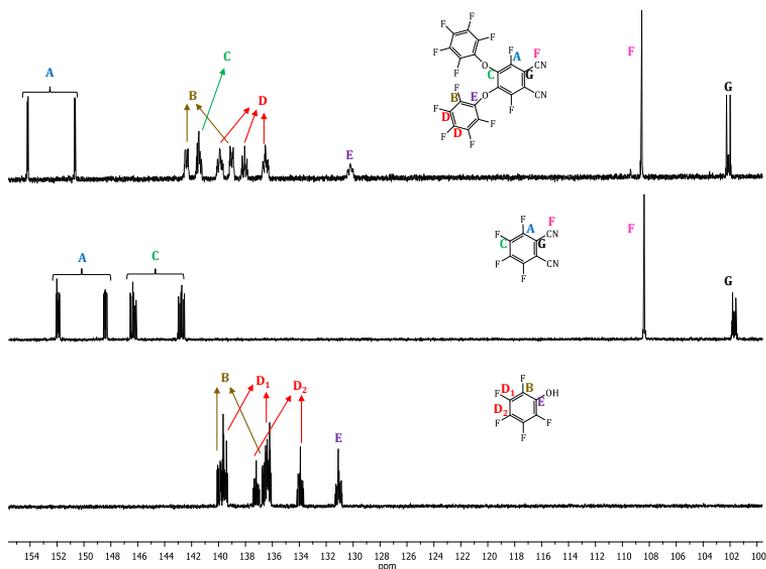
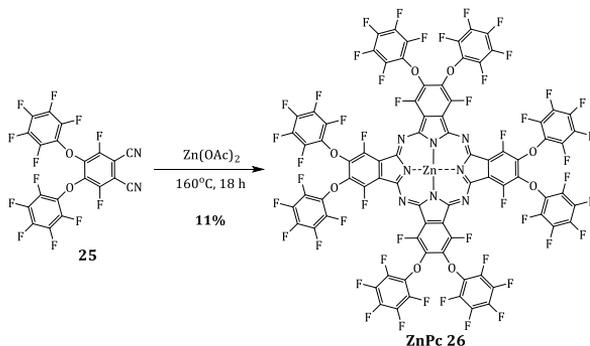


Figura 2.10. ^{13}C -RMN comparativo (CDCl_3) del ftalonitrilo **25**, del tetrafluorofthalonitrilo y del pentafluorofenol.

El ftalonitrilo **25** también se caracterizó mediante espectrometría de masas obteniendo el valor esperado de $m/z = 527.872$ [M]⁻, además de observarse la pérdida tanto de C₆F₅ como de C₆F₅O (**Figura A9**). En el espectro FT-IR se observó la señal característica del grupo nitrilo a 2245 cm⁻¹ (**Figura A10**).

La síntesis de la **ZnPc 26**, más tarde utilizada como referencia, se realizó como se indica en el **Esquema 2.4**:



Esquema 2.4. Síntesis de la **ZnPc 26**.

La **ZnPc 26** se obtuvo por reacción del ftalonitrilo **25** utilizando Zn(OAc)₂ como plantilla, en un tubo de presión a 160°C. Intentos de sintetizar la **ZnPc 26** en condiciones habituales de síntesis de ftalocianinas utilizando DMAE y DBN fueron infructuosos debido, probablemente a reacciones secundarias como la sustitución del F. Otro procedimiento intentado fue mediante reacción del ftalonitrilo **25** con Li en pentanol, pero tampoco fue posible obtener el producto esperado. Su caracterización se llevó a cabo por espectrometría de masas observando que el patrón isotópico teórico coincidía con el patrón isotópico experimental (**Figura A11**) y mediante ¹³C-RMN en THF-*d*₈ para evitar el apilamiento π, gracias a la capacidad coordinante del THF con el átomo de zinc (**Figura 2.11**).

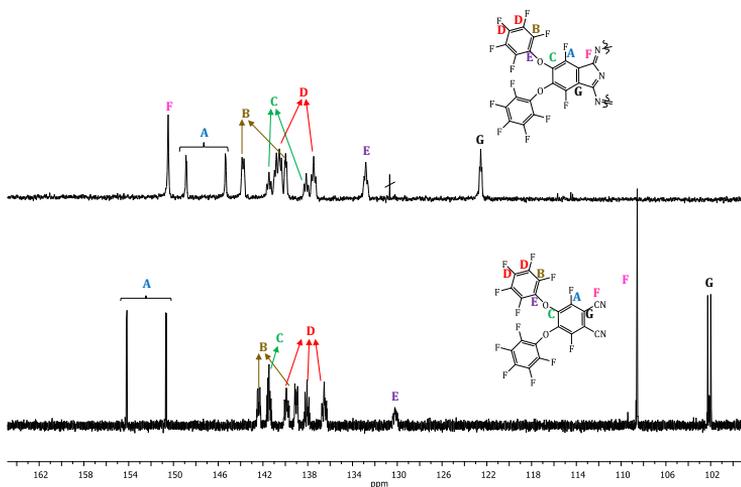
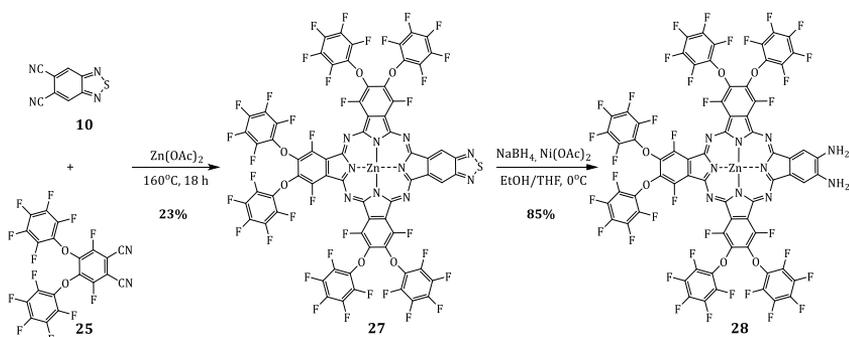


Figura 2.11. ¹³C-RMN comparativo de la **ZnPc 26** (arriba) y del ftalonitrilo **25** (abajo).

Al igual que en el espectro del ftalonitrilo **25**, se observa multiplicidad de señales debido al acoplamiento ^{13}C - ^{19}F obteniendo un espectro complejo cuyas señales tuvieron que asignarse mediante estudio comparativo con el ftalonitrilo **25**. En este espectro, los carbonos que sufren un mayor desplazamiento son el **F** y el **G** debido a la formación del anillo de ftalocianina, apareciendo ambos más desapantallados que en el ftalonitrilo **25**. Además, la existencia de los grupos fluoruro en las posiciones no periféricas de la **ZnPc 26** se demuestra por la señal **A** ya que aparece como un doblete de dobletes con dos constantes de acoplamiento, una de 4 Hz y otra de 265 Hz.

La síntesis de la diamino ftalocianina fluorada, **ZnPc 28**, necesaria para obtener dos de las moléculas objetivos se realizó como se muestra en el **Esquema 2.5**:



Esquema 2.5. Síntesis de la **ZnPc 28** a partir de la **ZnPc 27**.

Primero se sintetizó la **ZnPc 27** mediante la ciclometramerización estadística de los ftalonitrilos **10** y **25** en un tubo de presión a 160°C y utilizando $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ como plantilla. Su purificación se realizó mediante columna cromatográfica para separar las distintas ftalocianinas formadas. Su posterior reducción en una mezcla de $\text{NaBH}_4/\text{Ni}(\text{OAc})_2$ permitió obtener la **ZnPc 28**, con un rendimiento del 85%. La caracterización de ambas ftalocianinas fue llevada a cabo mediante ^1H -RMN, HRMS-MALDI-TOF, UV-vis y FT-IR

Como se observa en la **Figura 2.12**, la **ZnPc 27** tiene una única señal perteneciente al protón vecino al anillo de tiadiazol (**A**). Esta señal, se ve más apantallada en el espectro de la **ZnPc 28** debido al carácter dador del grupo amino. Además, aparece una nueva señal a 5.27 ppm que integra por cuatro correspondiente a los grupos amino.

Mediante la espectrometría de masas se obtuvo también los patrones isotópicos experimentales de **ZnPc 27** y **ZnPc 28**, coincidiendo ambos con los patrones isotópicos teóricos (**Figura A12** y **A13**).

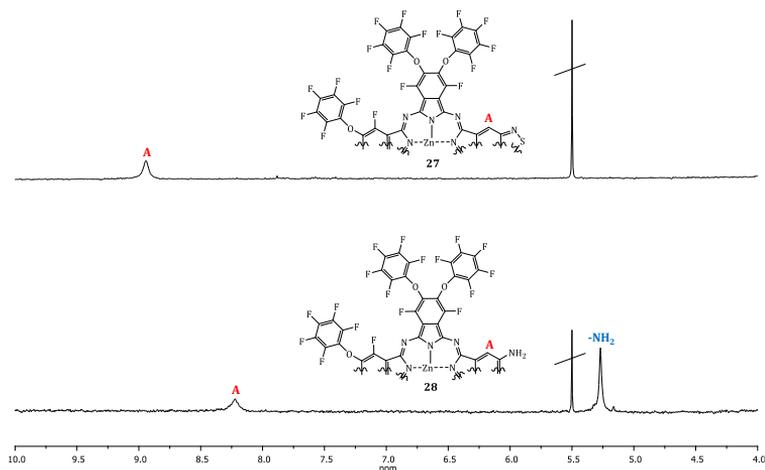


Figura 2.12. ^1H -RMN comparativo en THF-d_8 de la ZnPc **27** (arriba) y de la ZnPc **28** (abajo) (4-10 ppm).

La **Figura 2.13** muestra los espectros UV-vis de la ZnPc **26**, ZnPc **27** y ZnPc **28**. Como se observa la ZnPc **26** tiene la banda Soret situada sobre 370 nm y un máximo de absorbancia a 694 nm (banda Q) con un coeficiente de extinción molar (ϵ) elevado. En cambio, en la ZnPc **27** y en la ZnPc **28**, la banda Q aparece desdoblada y con menores coeficientes de extinción molar debido a la pérdida de simetría por la presencia del anillo de tiadiazol en el primero y de los grupos amino en el segundo. Además, se observa un desplazamiento hacia el rojo en el caso de la ZnPc **27** debido al carácter aceptor del anillo de tiadiazol comparando con la ZnPc **28**.

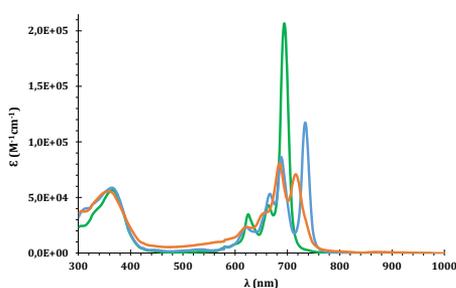
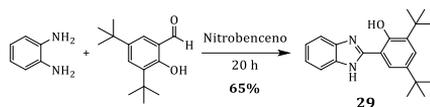


Figura 2.13. Espectros UV-vis de la ZnPc **26** (verde), ZnPc **27** (azul) y ZnPc **28** (naranja).

El 2-(1*H*-benzo[*d*]imidazol-2-il)-4,6-di-*tert*-butilfenol (BIP) **29** se sintetizó para tener una referencia en los experimentos de absorción transitoria. Su obtención se llevó a cabo mediante la condensación de la *o*-fenilendiamina con el 3,5-di-*tert*-butil-2-hidroxibenzaldehído a reflujo de nitrobenzeno como se muestra en el **Esquema 2.6**.¹⁶¹

¹⁶¹ M. T. Huynh, S. J. Mora, M. Villalba, M. E. Tejada-Ferrari, P. A. Liddell, B. R. Cherry, A.-L. Teillout, C. W. Machan, C. P. Kubiak, D. Gust, T. Moore, S. Hammes-Schiffer, A. Moore, *ACS Cent. Sci.*, **2017**, *3*, 372-380.



Esquema 2.6. Síntesis de BIP 29.

La **Figura 2.14** muestra el espectro de $^1\text{H-RMN}$ realizado en CDCl_3 pudiendo observarse la existencia de un enlace de hidrógeno entre el OH y el N del benzimidazol debido a la señal desapantallada a 13.46 ppm (**A**). Las señales **E** y **F** aparecen como un doblete debido al acoplamiento entre ambas y con un valor de la constante de acoplamiento de 2.4 Hz correspondiente a un acoplamiento *meta*. El multiplete que aparece entre 7.32-7.27 ppm puede asignarse a los protones **G** debido al acoplamiento con las señales vecinas **C** y **D**.

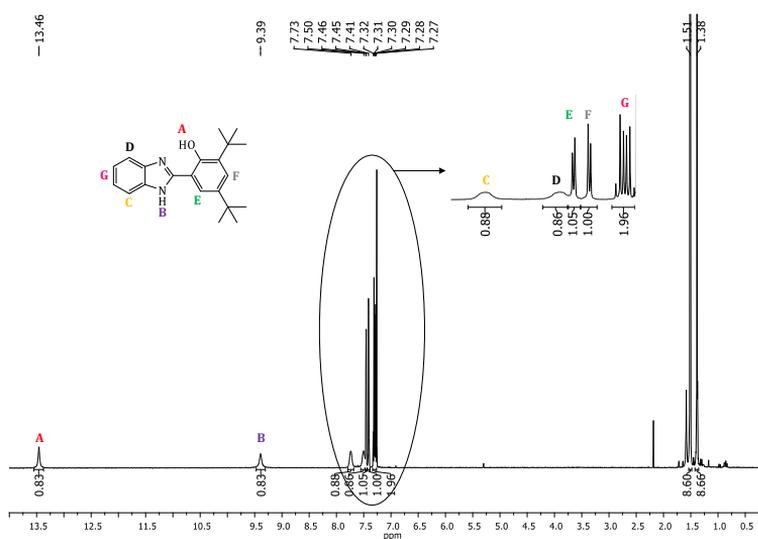
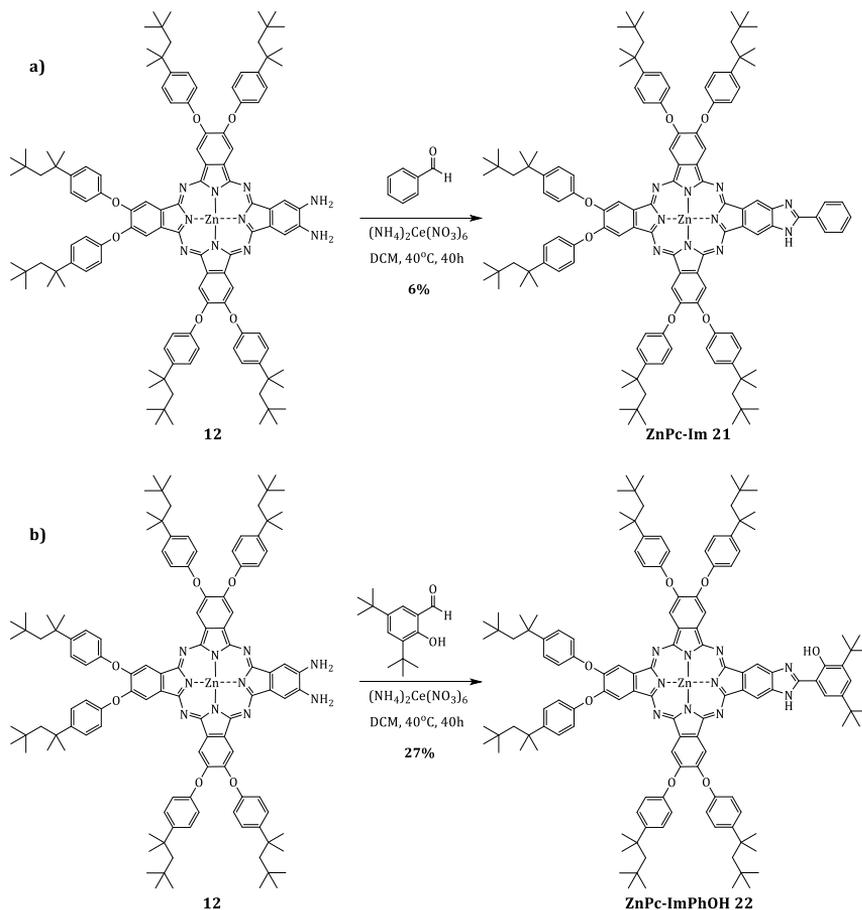


Figura 2.14. $^1\text{H-RMN}$ en CDCl_3 de BIP 29.

2.3.2. Síntesis y caracterización de las ftalocianinas objetivo

2.3.2.1. Síntesis y caracterización de la ZnPc-Im 21 y la ZnPc-ImPhOH 22

La síntesis de la **ZnPc-Im 21** y la **ZnPc-ImPhOH 22** se realizó de acuerdo al **Esquema 2.7**. Ambas ftalocianinas se obtienen utilizando el nitrato amónico de cerio (IV) como oxidante y un aldehído. En el caso de la **ZnPc-Im 21** se trata del benzaldehído y en el caso de **ZnPc-ImPhOH 22** es el 3,5-di-*terc*-butil-2-hidroxibenzaldehído. La diferencia de rendimiento de una reacción respecto a la otra se debe a la formación del enlace de hidrógeno. Este influye positivamente en la síntesis de la **ZnPc-ImPhOH 22**, aumentando el rendimiento de forma considerable.



Esquema 2.7. Síntesis de la a) ZnPc-Im 21 y b) ZnPc-ImPhOH 22.

La caracterización por medio de ^1H -RMN de ambas ftalocianinas no resulta sencilla debido al tipo de simetría de estas. Es por ello que se realizó mediante un estudio comparativo entre los espectros ^1H -RMN de la ZnPc-Im 21 y la ZnPc-ImPhOH 22 (Figura 2.15). La principal diferencia está en el protón del grupo OH de la ZnPc-ImPhOH 22, ya que en esta aparece desapantallado a 13.83 ppm debido al enlace de hidrógeno con el N del anillo de imidazol. El singlete correspondiente al NH también aparece ligeramente desapantallado en la ZnPc-ImPhOH 22 con respecto a la ZnPc-Im 21. La señal correspondiente al protón aromático E, también aparece más apantallada en el caso de la ZnPc-ImPhOH 22 debido al carácter dador de los *tert*-butilos (7.56 ppm frente a 8.99 ppm en la ZnPc-Im 21). Lo mismo ocurre con la señal del protón aromático D. Los espectros de ^1H -RMN al completo pueden observarse en el Anexo (Figura A14 y A15). También se realizó un espectro de ^1H -RMN de la ZnPc-ImPhOH 22 añadiendo una gota de D_2O pudiendo observar la desaparición de las señales OH y NH y favoreciendo así su identificación en el espectro (Figura A16).

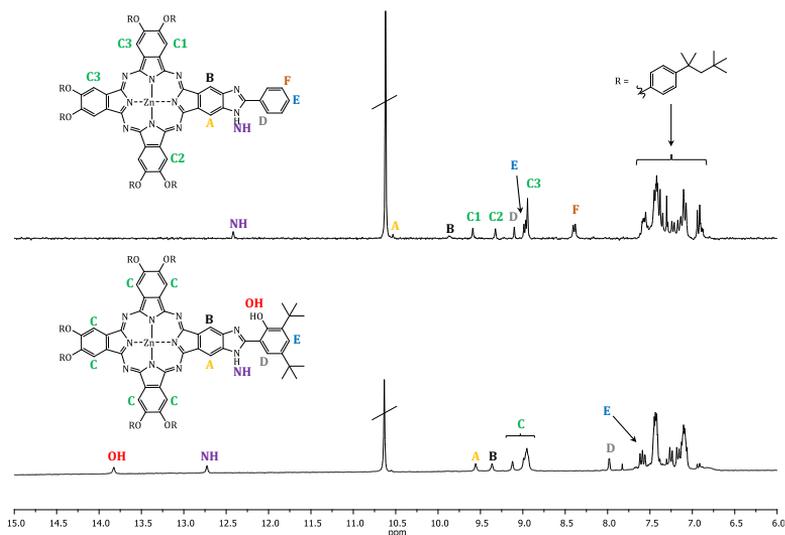


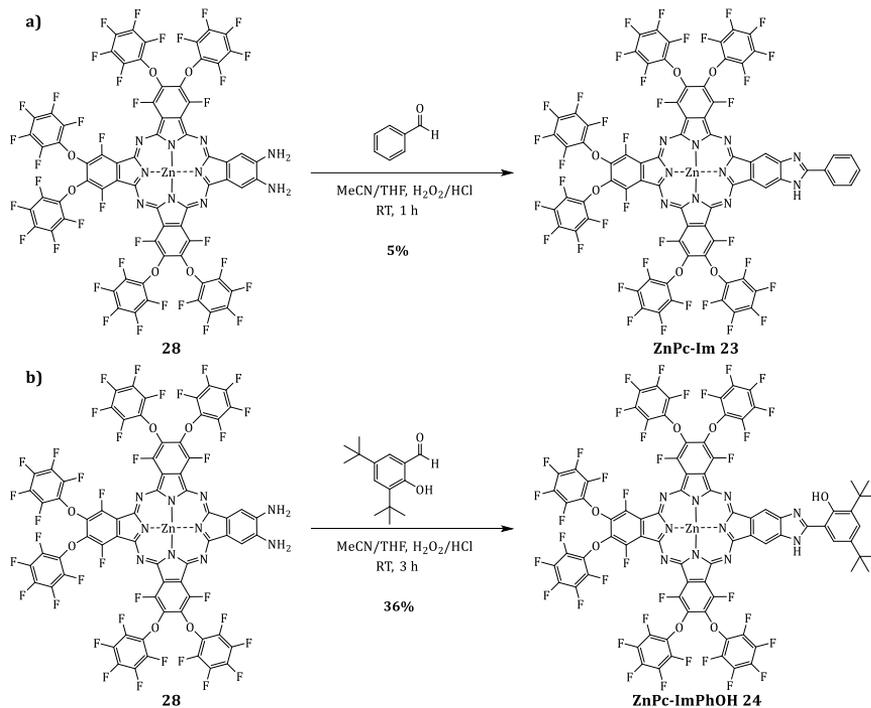
Figura 2.15. ^1H -RMN comparativo en $\text{THF-}d_8$ de la **ZnPc-Im 21** (arriba) y de la **ZnPc-ImPhOH 22** (abajo) (ampliación de 6-15 ppm).

El análisis de los espectros de masas de ambas ZnPc también confirma los productos debido a la equivalencia de los patrones isotópicos teóricos con los patrones isotópicos experimentales (**Figura A17** y **A18**).

2.3.2.2. Síntesis y caracterización de la **ZnPc-Im 23** y la **ZnPc-ImPhOH 24**

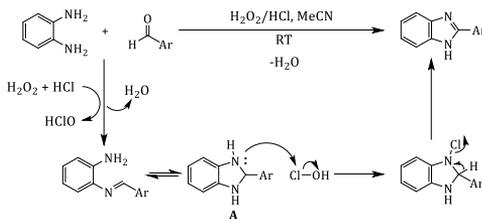
Los intentos de sintetizar la **ZnPc-Im 23** y la **ZnPc-ImPhOH 24** siguiendo el mismo procedimiento que para la familia 1, en el que se utilizaba $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ como oxidante, resultaron infructuosos. Por ello, se hizo reaccionar a temperatura ambiente la ZnPc **28** con el correspondiente aldehído utilizando como agente oxidante HClO producido *in situ* mediante la adición de HCl y H_2O_2 al medio de reacción,¹⁶² tal y como se muestra en el **Esquema 2.8**.

¹⁶² K. Bahrami, M. M. Khodaei, I. Kaviani, *Synthesis*, **2007**, 4, 547-550.



Esquema 2.8. Síntesis de a) **ZnPc-Im 23** y b) **ZnPc-ImPhOH 24**.

El mecanismo de reacción se encuentra representado en el **Esquema 2.9** y tiene lugar a partir de la formación de HClO, el cual reacciona con el hidrobenzimidazol **A** hasta obtener el producto deseado.



Esquema 2.9. Mecanismo por el cual tiene lugar la formación del benzimidazol.

Gracias a la escasez de señales, el análisis de ¹H-RMN es más sencillo que en el caso de la anterior familia (**Figura 2.16**). Podemos observar que en la **ZnPc-ImPhOH 24**, la señal a 13.63 ppm es la correspondiente al **OH**. Esta señal no aparece tan desapantallada si la comparamos con la misma señal a 13.83 ppm, para la **ZnPc-ImPhOH 22** (Ver **Figura 2.15**), demostrando que el enlace de hidrógeno es más débil en el caso de la **ZnPc-ImPhOH 24** debido al carácter aceptor de los grupos fluoruro. Los espectros de ¹H-RMN al completo pueden observarse en el Anexo (**Figura A19 y A20**). También se realizó un espectro de ¹H-RMN en THF-*d*₈ de la **ZnPc-ImPhOH 24** añadiendo una gota de D₂O y observando la desaparición de las señales de **OH** y **NH** (**Figura A21**).

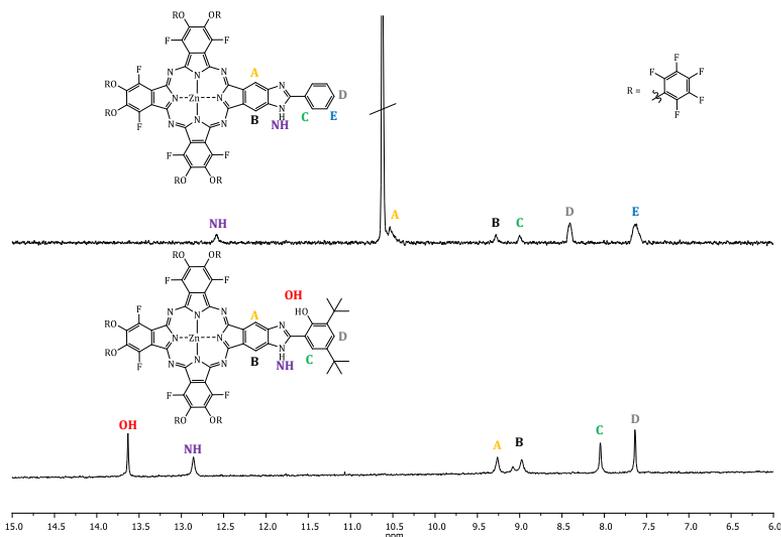


Figura 2.16. ^1H -RMN comparativo en THF-d_8 de la **ZnPc-Im 23** (arriba) y la **ZnPc-ImPhOH 24** (abajo) (ampliación de 6-15 ppm).

Los análisis de los espectros de masas también confirman la obtención de las dos ZnPc mediante la correlación de los patrones isotópicos teóricos con los patrones isotópicos experimentales (**Figura A22** y **A23**).

2.3.3. Estudios de las propiedades de las moléculas objetivo

Se realizaron estudios electroquímicos y fotofísicos de las cuatro ZnPc objetivo y de sus compuestos de referencia para ver si se comportaban como un sistema mimético del PSII dando lugar a la oxidación del fenol cuando se excita en presencia de un aceptor electrónico reversible.

2.3.3.1. Electroquímica

Los potenciales de oxidación y reducción de las moléculas objetivo y las referencias se muestran en la **Tabla 2.1**. Respecto a la familia 1, la ftalocianina de referencia ZnPc **19** muestra dos potenciales de oxidación cuasi-reversibles a 0.71 y 1.35 V vs SCE pertenecientes al anillo de ftalocianina. Del mismo modo, la **ZnPc-Im 21** muestra dos potenciales de oxidación a 0.59 y 1.38 V vs SCE, valores similares a los de la ZnPc **19**. El desplazamiento de 120 mV del primer potencial de oxidación, se atribuye a la deslocalización parcial del radical en el anillo de imidazol.^{122b} Por el contrario, la **ZnPc-ImPhOH 22** muestra un potencial de oxidación adicional situado a 0.80 V vs SCE atribuido al fenol. Respecto a la familia 2, la **ZnPc 26** se utilizó como compuesto de referencia mostrando dos potenciales de oxidación a 0.98 y 1.23 V vs SCE, siendo el primero de ellos 270 mV más alto que para la ZnPc **19**. En el caso de la **ZnPc-Im 23**, sólo pudimos obtener un potencial de oxidación a 0.93 V vs SCE atribuido al anillo de ftalocianina mientras que la **ZnPc-ImPhOH 24** tiene tres potenciales de oxidación situados a 0.75, 0.96 y 1.13 V vs SCE asignados, el primero de ellos, al fenol y los dos siguientes, al anillo de ftalocianina. Estos datos sugieren que, mientras para la **ZnPc-ImPhOH 22** la oxidación del fenol es un proceso desfavorable, para la **ZnPc-ImPhOH 24** es un proceso termodinámicamente favorable, ya que su oxidación tiene lugar mucho antes que la oxidación del anillo de ftalocianina.

Tabla 2.1. Medidas electroquímicas de las ZnPc objetivo y sus referencias.

		$E_{ox 1}$	$E_{ox 2}$	$E_{ox 3}$	$E_{red 1}$	$E_{red 2}$
		(V vs SCE)	(V vs SCE)	(V vs SCE)	(V vs SCE)	(V vs SCE)
Familia 1	ZnPc 19 (ref.)	0.71	1.35	---	-0.87	-1.09
	ZnPc-Im 21	0.59	1.38	---	-0.94	-1.10
	ZnPc-ImPhOH 22	0.60	0.80	1.40	-0.92	-1.14
Familia 2	ZnPc 26 (ref.)	0.98	1.23	---	-0.40	-0.74
	ZnPc-Im 23	0.93	---	---	---	---
	ZnPc-ImPhOH 24	0.75	0.96	1.13	-0.51	-0.76

2.3.3.2. UV-vis

Los espectros UV-vis del estado fundamental se observan en la **Figura 2.17**. En el caso de **ZnPc-ImPhOH 22** (izquierda, azul), la banda Q tiene menor coeficiente de absorción molar que el resto y se encuentra un poco desdoblada. En cambio, en el caso de **ZnPc-ImPhOH 24** (derecha, azul), hay un incremento en el desdoblamiento de la banda Q con un pico intenso a 685 nm y otro a 720 nm, análogo a las bandas de absorción de la *Chl f* a temperatura ambiente.

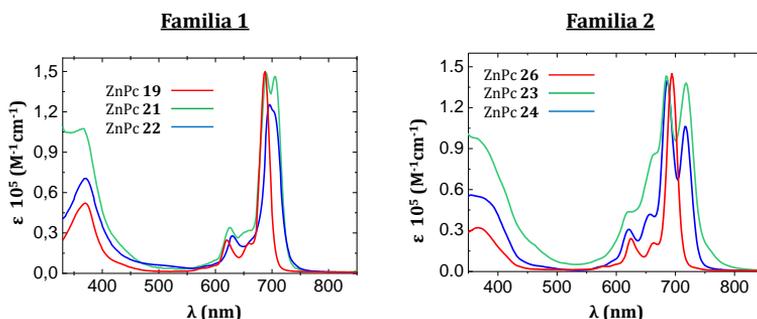


Figura 2.17. Espectros UV-vis de ambas familias en una mezcla PhCN/MeCN (9:1).

2.3.3.3. Fotofísica

Para investigar la hipótesis de que **ZnPc-ImPhOH 22** y **ZnPc-ImPhOH 24** puedan actuar como modelos biomiméticos del PSII, debemos generar su forma oxidada con ayuda de un aceptor de electrones externo reversible, al igual que hace la feofitina (pheo), el aceptor de electrones primario en la cadena de electrones del PSII. A diferencia del sistema natural en el que la transferencia de electrones se inicia desde el estado excitado singlete de las clorofilas, en disolución, la oxidación de las ftalocianinas por un aceptor de electrones externo se lleva a cabo a través del estado triplete, ya que el estado excitado singlete es demasiado corto para reaccionar con un oxidante a concentraciones bajas. Por lo tanto, antes de la adición del quencher, es necesario reconocer los estados excitados de las dos familias mediante la espectroscopía de absorción transitoria (**Figura 2.18**), que como ya vimos en el capítulo 1, se corresponden con el aumento en la absorbancia en los espectros (picos positivos).

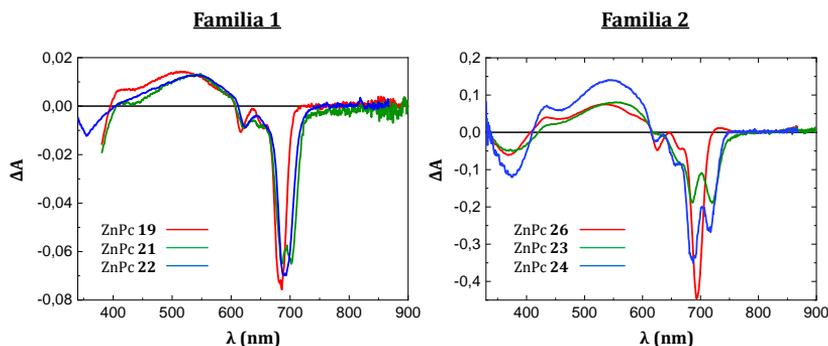


Figura 2.18. Espectros de absorción transitoria de ambas familias en PhCN ($\lambda_{exc}=622\text{nm}$).

Los espectros de absorción transitoria son similares para las dos familias, exhibiendo decaimientos correspondientes a la absorción del estado fundamental de las bandas Soret y Q, y una amplia absorción de los estados excitados en la región de 400-600 nm, de acuerdo con los espectros de otros derivados de ZnPc con sustituyentes en las posiciones periféricas.¹⁶³ En nuestras condiciones experimentales, la vida útil del triplete no dependía de la concentración de la muestra ($<10 \mu\text{M}$), ni de la energía del láser ($<12 \text{ mJ}$), excluyendo así la formación de agregados o excíplexes, respectivamente. Como en nuestro aparato no podíamos excitar con luz roja lejana, se midieron los espectros transitorios de los tripletes y los tiempos de vida en dos longitudes de onda distintas y se observó que éstos no dependían de la longitud de onda de excitación (**Figura 2.19**), por lo que se consideró que los resultados podían aplicarse también a la excitación con una longitud de onda lejana (720 nm).

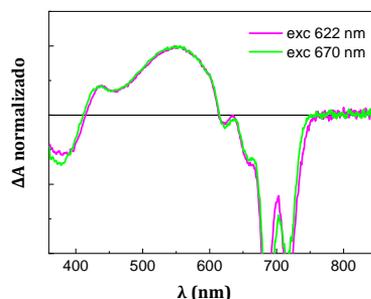


Figura 2.19. Espectros de absorción transitoria normalizados de la **ZnPc-ImPhOH 24** en PhCN a diferentes longitudes de onda de excitación.

Más tarde se realizaron los experimentos con **ZnPc-ImPhOH 22** en presencia de una concentración 5 mM de metil viológeno (MV^{2+}) ($E_{\text{MV}^{2+}/\text{MV}^{•+}} = -0.45 \text{ V vs SCE}$). El estado excitado triplete de la ftalocianina evoluciona hasta la obtención del estado de separación de cargas ($\text{ZnPc}^{•+}/\text{MV}^{•+}$) identificado debido a la formación del pico a 406 nm correspondiente a $\text{MV}^{•+}$,¹⁶⁴ y del pico a 860 nm correspondiente a $\text{ZnPc}^{•+}$ (**Figura 2.20a**).^{122b} El análisis de estos dos picos y del decaimiento de la señal del estado de

¹⁶³ Y. Li, T. M. Pritchett, J. Huang, M. Ke, P. Shao, W. Sun, *J. Phys. Chem. A*, **2008**, *112*, 7200-7207.

¹⁶⁴ T. Watanabe, K. Honda, *J. Phys. Chem.*, **1982**, *86*, 2617-2619.

separación de cargas llevó a la conclusión de que no existía una oxidación intramolecular del fenol (**Figura 2.20b**). Este resultado está de acuerdo con los valores electroquímicos que indicaban que el anillo de ftalocianina era el lugar de oxidación más estable de la molécula y es por ello que se sintetizaron las ftalocianinas de la familia 2, ya que gracias a los grupos fluoruros, se aumenta el potencial de oxidación de la ftalocianina.

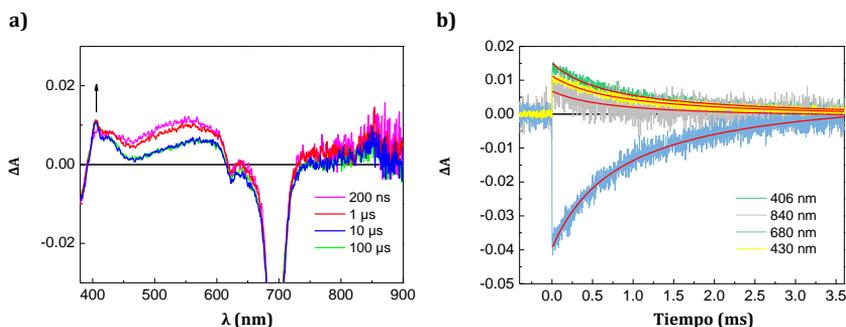


Figura 2.20. Espectros de a) absorción transitoria y b) cinética de **ZnPc-ImPhOH 22** en PhCN/MeCN (9:1) en presencia de 5 mM de MV²⁺ ($\lambda_{exc}=622\text{nm}$).

Respecto a **ZnPc-ImPhOH 24**, se observó una transferencia de electrones lenta con el metil viológeno debido al mayor potencial de oxidación del anillo de la ftalocianina (0.96 V vs SCE) haciendo que el proceso sea endergónico. Por ello, se utilizó bencil viológeno como aceptor electrónico reversible debido a que su potencial de reducción ($E_{BV^{2+}/BV^{•+}} = -0.36\text{ V vs SCE}$) es menor que el del metil viológeno.¹⁶⁵ Inicialmente, se observó en 1 μs el estado triplete de la ftalocianina a ~865 nm (**Figura 2.21**), seguido del estado de separación de cargas ZnPc^{•+}/BV^{•+} (**Figura 2.21**, trazo gris) confirmado por la aparición de nuevos picos a 410 nm y 865 nm correspondientes a BV^{•+} y ZnPc^{•+}, respectivamente. También se encontró que mientras la banda entre 420-590 nm disminuye, el pico a 365 nm crece durante ~100 μs, sugiriendo que este pico se corresponde con la absorción del radical fenoxilo. Para corroborar este hecho, los estudios fotofísicos también fueron realizados con la ZnPc **23** en las mismas condiciones. En ellos, no se observó la presencia de esta banda por lo que no existía transferencia electrónica intramolecular.

¹⁶⁵ J. C. Luong, L. Nadjo, M. S. Wrighton, *J. Am. Chem. Soc.*, **1978**, *100*, 5790-5795.

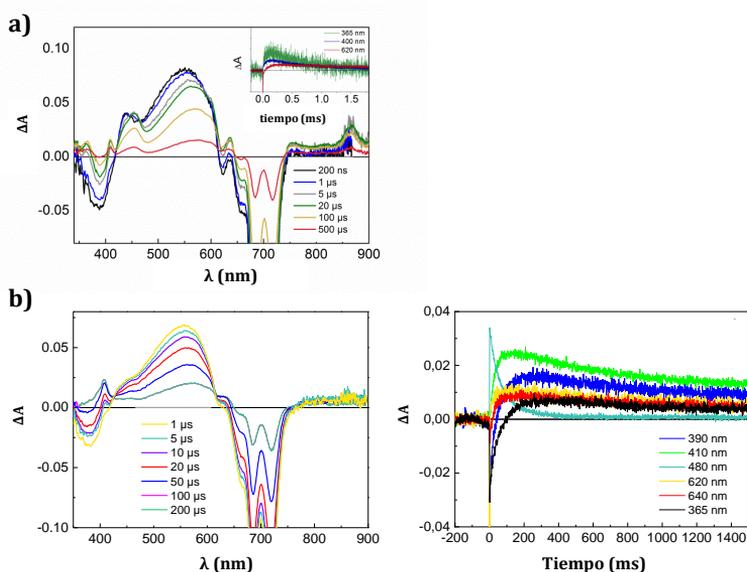


Figura 2.21. Espectros de absorción transitoria y cinéticas en PhCN/MeCN (9:1) en presencia de 5 mM de BV^{2+} ($\lambda_{exc}=622nm$) de la a) **ZnPc-ImPhOH 24** y b) **ZnPc-Im 23**.

El análisis de ajuste global de la evolución de la señal en la **ZnPc-ImPhOH 24** con el tiempo después de la formación del estado de separación de cargas dio unos tiempos de vida de $84 \pm 3 \mu s$ y $520 \pm 10 \mu s$, atribuidos a la oxidación intramolecular del fenol y a procesos de recombinación de carga, respectivamente. La formación del radical fenoxilo ocurrió con una constante de velocidad de $1.2 \times 10^4 M^{-1}s^{-1}$, en concordancia con los datos electroquímicos (**Figura 2.22**).

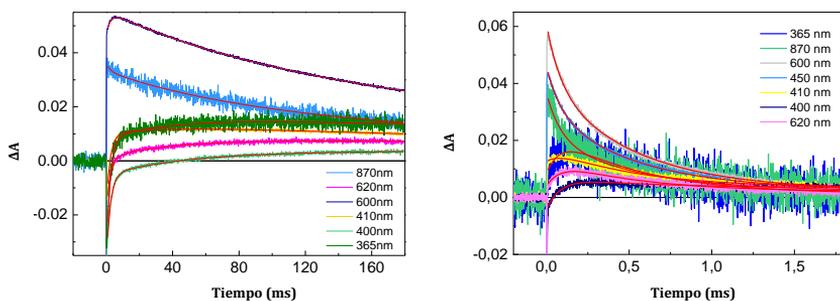


Figura 2.22. Cinéticas de la **ZnPc-ImPhOH 24** en PhCN/MeCN (9:1) en presencia de 5 mM de BV^{2+} .

2.3.3.4. Espectroelectroquímica infrarroja (IRSEC)

La técnica IRSEC permite la identificación de cambios en el enlace debido a la protonación/desprotonación de lugares específicos en las moléculas durante el proceso PCET. Así que, como desconocíamos el papel del imidazol en la formación del radical fenoxilo, se investigó la región del IR entre 1650 y 1500 cm^{-1} , donde se pueden observar cambios relacionados con la protonación del imidazol.¹⁶¹ Cuando se aplicó un potencial de

1.1 V vs SCE a una disolución de DCM que contenía BIP **29** se pudo observar un aumento de las bandas a 1628 y 1554 cm^{-1} (**Figura 2.23b**), al igual que para la **ZnPc-ImPhOH 24** (**Figura 2.23c**). Estas bandas concuerdan bien con las encontradas por Moore *et col.* para el resto benzimidazol.¹⁶¹ En consecuencia, a 1628 cm^{-1} aparece una fuerte contribución del estiramiento C=N del benzimidazol, mientras que la banda a 1554 cm^{-1} contiene la vibración de flexión de N-H en el plano del ion benzimidazolio ya que el momento dipolar de ambas vibraciones aumenta con la formación de benzimidazolio. La oxidación electroquímica de BIP **29** también da lugar a una disminución de la banda a 1526 cm^{-1} , que es la vibración de flexión N-H en el plano del benzimidazol con la participación del radical fenoxilo. Esta banda también se modifica durante la oxidación de la **ZnPc-ImPhOH 24**, pero contiene una fuerte contribución de las vibraciones del anillo de ftalocianina a 1520 cm^{-1} , observada en todos los compuestos de la familia 2. Tras la oxidación electroquímica de la **ZnPc-Im 23** en condiciones experimentales similares, sólo se pudo observar la disminución de la banda a 1525 cm^{-1} (**Figura 2.23d**). Estos datos confirman que la formación del radical fenoxilo en la **ZnPc-ImPhOH 24** se acompaña de la protonación del anillo de imidazol, el cual se comporta como una base interna.

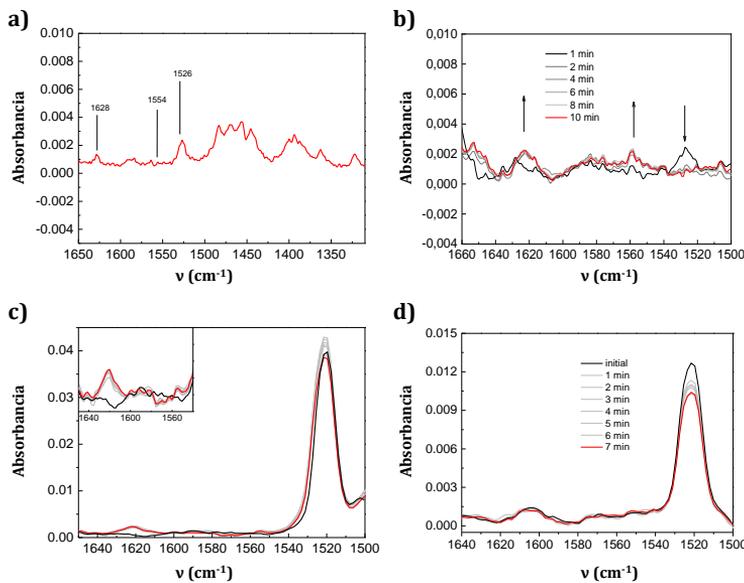


Figura 2.23. IRSEC de a) BIP **29** sin aplicar potencial, y aplicando 1.1 V vs SCE en b) BIP **29**, c) **ZnPc-ImPhOH 24** y d) **ZnPc-Im 23**.

2.4. Conclusiones

Se han sintetizado dos nuevas familias de ftalocianinas para su estudio como modelo fotosintético del PSII mediante la introducción de un grupo imidazol y un grupo fenol que servirán como análogos de los aminoácidos histidina y tirosina, respectivamente. La familia 1 (**ZnPc-Im 21** y **ZnPc-ImPhOH 22**) contiene grupos *terc*-octilfenoxilo en la periferia de la ftalocianina actuando como dadores electrónicos, mientras que la familia 2 (**ZnPc-Im 23** y **ZnPc-ImPhOH 24**) contiene grupos fluoruro actuando como aceptores y modificando sus propiedades respecto a las anteriores.

La síntesis de la **ZnPc-ImPhOH 22** y la **ZnPc-ImPhOH 24** se obtuvo con mejores rendimientos debido a la formación del enlace de hidrógeno. Este enlace formado entre el residuo fenólico y el anillo de imidazol fue confirmado mediante $^1\text{H-RMN}$. La familia 2 no pudo obtenerse utilizando el mismo procedimiento que para la familia 1, por lo que se recurrió a un nuevo método de síntesis mediado por la formación *in situ* de HClO.

La electroquímica confirma que, en el caso de la **ZnPc-ImPhOH 22**, la oxidación del fenol es un proceso desfavorable pues primero se produce la oxidación del anillo de ftalocianina. En cambio, en el caso de la **ZnPc-ImPhOH 24**, la oxidación del fenol es un proceso termodinámicamente favorable debido a que tiene lugar antes que la oxidación del anillo de ftalocianina.

Se realizaron estudios fotofísicos a distintas longitudes de onda confirmando que los espectros transitorios obtenidos no dependían de la longitud de onda de excitación, pudiendo aplicarse los resultados a la longitud de onda de excitación de la *Chl f* (~720 nm).

Los estudios de absorción transitoria para la **ZnPc-ImPhOH 22** se realizaron frente al metil viológeno no observándose una oxidación intramolecular del fenol y confirmando lo obtenido en los estudios electroquímicos. En cambio, los estudios de absorción transitoria para la **ZnPc-ImPhOH 24** se realizaron frente al bencil viológeno debido a su menor potencial de reducción y se compararon con la **ZnPc-Im 23** utilizada como referencia. Se observó el estado de separación de cargas en ambos casos, pero sólo en el primero pudo observarse la oxidación intramolecular del fenol debido al pico aparecido a 365 nm. Los datos apoyan la formación de un radical fenoxilo tras la oxidación de la ftalocianina, sin la participación directa del resto imidazol como intermedio redox, favoreciendo un paso de electrones a través de él gracias a un mecanismo de superintercambio.

Para entender la función que tiene el imidazol, se realizaron experimentos IRSEC observando que la formación del radical fenoxilo lleva consigo la protonación del imidazol el cual se comporta como una base interna.

2.5. Parte experimental

Todos los disolventes implicados en las síntesis fueron utilizados como se recibieron, sin ninguna purificación previa, a menos que se indique lo contrario.

2.5.1. Materiales y métodos

- Resonancia Magnética Nuclear (RMN): los espectros de RMN fueron realizados en un espectrómetro Bruker AC300 a 25°C, a no ser que se indique lo contrario, utilizando disolvente deuterado y se referenciaron frente a tetrametilsilano. Las constantes de acoplamiento (J) se expresan en hercios (Hz). Las señales se designaron como: s=singlete, d=doblete, m=multiplete, br=ancho y los desplazamientos de estas se dan en ppm.

- Espectrometría de masas: se obtuvieron en un espectrómetro Bruker Microflex LRF20 matrix-assisted laser desorption/ionization – time of flight (MALDI-TOF) utilizando ditranol como matriz.

- UV-Vis: las medidas se realizaron en un espectrofotómetro Helios Gamma. Se utilizaron disolventes calidad espectrosol.

- **FT-IR**: los espectros de infrarrojo se obtuvieron con ayuda de un espectrofotómetro Nicolet Impact 400D.

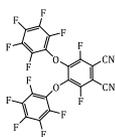
- **Electroquímica**: las medidas de ambas familias se realizaron utilizando DCM seco como disolvente y conteniendo TBAPF₆ 0.1 M como electrolito soporte. Se utilizó un rango de escaneo de 100 mV·s⁻¹. Para la Familia 1 se utilizó un electrodo de carbono como electrodo de trabajo, electrodo saturado de calomelanos (SCE) como referencia y un hilo de platino como contraelectrodo. Para la Familia 2 se utilizó un electrodo de platino como electrodo de trabajo, Ag/AgNO₃ como electrodo de referencia y un hilo de platino como contraelectrodo. Todas las medidas se presentan frente a SCE.

- **Fotofísica**: Se realizaron en un espectrómetro de flash fotólisis Edimburgh LP920 incorporando un oscilador paramétrico óptico (OPO) Continuum Surelite. El OPO se bombea por un láser Q-switched Nd:YAG operando a 355 nm. El sistema LP920 está equipado con una lámpara de arco de Xe de 450 W como sonda para las mediciones de absorción transitoria. La lámpara de arco de Xe se pulsó en el rango de 10 ns a 100 μs. La detección del sistema LP920 se realiza a través de un monocromador Czerny-Turned de 500 nm (ancho de banda: 1-5 nm) acoplado con un tubo fotomultiplicador Hamamatsu R928 (modo cinético), o mediante un espectrógrafo de 500 nm (ancho de banda: 5 nm) junto con una cámara Andor DH720 ICCD (modo espectral). Todas las muestras tenían una absorbancia ~0.2 a la longitud de onda de excitación y se purgaron con Argón antes de cada experimento. La energía del pulso láser fue de ~ 5-10 mJ.

- **IRSEC**: se utilizó un espectrofotómetro Thermo Nicolet 6700 equipado con un accesorio de ATR y un detector MCT. Las muestras se disolvieron en DCM conteniendo TBAPF₆ 0.1M como electrolito soporte. Las muestras se purgaron con argón antes de su uso. La celda electroquímica se fijó en el prisma ATR y se usó un electrodo de carbón como electrodo de trabajo, Ag/AgCl como electrodo de referencia y un hilo de platino como contraelectrodo.

2.5.2. Síntesis

2.5.2.1. Síntesis de 3,6-difluoro-4,5-bis(pentafluorofenoxi)ftalonitrilo (**25**)¹⁶⁶

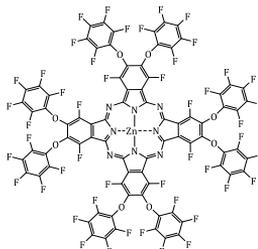


Tetrafluoroftalonitrilo (2.0 g, 10 mmol), pentafluorofenol (3.7 g, 20 mmol), KF (4.0 g, 69 mmol) y acetona (20 mL) se agitan a temperatura ambiente en atmósfera inerte durante 3 días. La disolución amarilla resultante se filtra para eliminar el exceso de sal y el filtrado se evapora a vacío. Se obtiene un aceite al que se le añade MeOH y el precipitado resultante se filtra a vacío y se lava con MeOH obteniendo 3 g (57%) de un sólido blanco. ¹³C-RMN (75 MHz, CDCl₃): δ = 152.0 (dd, J = 265, 3.9 Hz), 142.5-138.9 (m), 141.7-141.2 (m), 140.1-136.3, 138.2-137.9 (m), 130.4-130.1 (m), 108.6, 102.3-101.9 (m). MS (MALDI-TOF) m/z 527.872.

¹⁶⁶ A. A. A. Torim tubun, J. Follana-Berná, J. Pallarès Marzal, Á. Sastre-Santos, L. F. Marsal, *en preparación*.

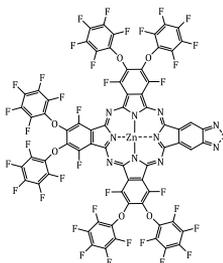
ν_{\max} (KBr)/ cm^{-1} : 2247 (C \equiv N), 1520, 1478, 1397, 1315, 1287, 1164, 1119, 1089, 999. Pf = 120°C.

2.5.2.2. Síntesis de 1,4,8,11,15,18,22,25-octafluoro-2,3,9,10,16,17,23,24-octakis(pentafluorofenoxi)ftalocianinato de zinc (ZnPc 26)¹⁶⁶



En un tubo de presión se añade el ftalonitrilo **25** (300 mg, 0.57 mmol) y Zn(OAc)₂ (208 mg, 1.14 mmol) y se calientan a 160°C durante 18h. La mezcla azul resultante se enfría a temperatura ambiente y se purifica mediante columna cromatográfica (DCM) obteniendo 35 mg (11%) de **ZnPc 26**. ¹³C-RMN (75 MHz, THF-*d*₈): δ = 150.5 (s), 148.9-145.3 (dd, J = 265, 4 Hz), 143.9-139.9 (m), 141.7-137.9 (m), 141.0-137.3 (m), 133.0, 132.7 (m), 122.6-122.5 (m). UV-vis (CHCl₃) λ_{\max} /nm (log ϵ): 365 (4.75), 625 (4.54), 664 (4.62), 694 (5.32). HRMS (MALDI-TOF): *m/z* para C₈₀F₄₈N₈O₈Zn: calcd, 2175.8359; encontrado, 2175.8419. ν_{\max} (KBr)/ cm^{-1} : 1520, 1476, 1416, 1322, 1166, 1122, 1001.

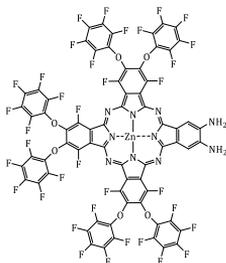
2.5.2.3. Síntesis de 8,11,15,18,22,25-hexafluoro-9,10,16,17,23,24-hexakis(pentafluorofenoxi)[1,2,5]tiadiazolo[3,4-*b*]ftalocianinato de zinc (27)¹⁶⁷



Una mezcla del ftalonitrilo **10** (200 mg, 1.07 mmol), el ftalonitrilo **25** (1.7 g, 3.22 mmol) y Zn(OAc)₂ (394 mg, 2.15 mmol) se añade en un tubo de presión y se calienta a 160°C durante 18h. La mezcla azul resultante se enfría a temperatura ambiente y se purifica mediante columna cromatográfica (DCM/THF 200:1) obteniendo 252 mg (23%) de **ZnPc 27**. ¹H-RMN (300 MHz, THF-*d*₈): δ = 8.94 (s, 2H). UV-vis (CHCl₃) λ_{\max} /nm (log ϵ): 364 (4.75), 621 (4.36), 666 (4.72), 688 (4.93), 734 (5.05). HRMS (MALDI-TOF): *m/z* para C₆₈H₂F₃₆N₁₀O₆SZn: calcd, 1833.8591; encontrado, 1833.8696. ν_{\max} (KBr)/ cm^{-1} : 2921, 2848, 2664, 2464, 1730, 1520, 1477, 1409, 1325, 1001.

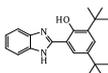
¹⁶⁷ J. Follana-Berná, R. Farran, A. Quaranta, W. Leibl, Á. Sastre-Santos, A. Aukauloo, *en preparación*.

2.5.2.4. Síntesis de 23,24-diamino-1,4,8,11,15,18-hexafluoro-2,3,9,10,16,17-hexakis(pentafluorofenoxi)ftalocianinato de zinc (28)¹⁶⁷



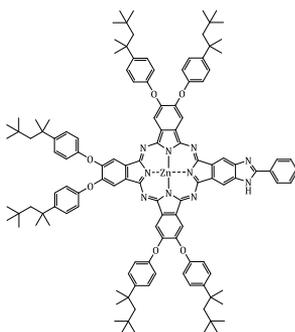
Se disuelve durante 15 min. la ZnPc **27** (67 mg, 0.04 mmol) y Ni(OAc)₂ (40 mg, 0.16 mmol) en una mezcla EtOH 96%/THF 2:1 a 0°C en atmósfera inerte. A continuación, se añade NaBH₄ (18 mg, 0.48 mmol) y se deja reaccionar durante 2 h. Se filtra sobre Celite, se lava con NH₄Cl y la fase orgánica se seca sobre MgSO₄, se filtra y se elimina el disolvente a vacío. El sólido resultante se purifica mediante columna cromatográfica (DCM/THF 94:6) obteniendo 56 mg (85%). ¹H-RMN (300 MHz, THF-*d*₆): δ = 8.22 (s, 2H), 5.27 (s, 4H). UV-vis (CHCl₃) λ_{max}/nm (log ε): 359 (4.73), 622 (4.36), 685 (4.89), 716 (4.83). HRMS (MALDI-TOF): *m/z* para C₆₈H₆F₃₆N₁₀O₆Zn: calcd, 1805.92; encontrado, 1805.92. ν_{max} (KBr)/cm⁻¹: 2921, 2848, 2664, 2464, 1735, 1520, 1477, 1416, 1318, 1163, 1122, 1001.

2.5.2.5. Síntesis de 2-(1*H*-benzo[*d*]imidazol-2-il)-4,6-di-*tert*-butilfenol (29)¹⁶¹



Una mezcla de *o*-fenilendiamina (162 mg, 1.5 mmol) y 3,5-di-*tert*-butil-2-hidroxibenzaldehído (351 mg, 1.5 mmol) se disuelve en nitrobenceno (20 mL) y se calienta a reflujo en atmósfera inerte durante 18 h. Se elimina el disolvente a vacío y el residuo se purifica mediante columna cromatográfica (DCM/Hexano 1:2) obteniendo 313 mg (65%). ¹H-RMN (300 MHz, CDCl₃): δ = 13.46 (s, 1H), 9.39 (s, 1H), 7.73 (br, 1H), 7.50 (br, 1H), 7.46 (d, 1H, *J* = 2.4Hz), 7.41 (d, 1H, *J* = 2.4Hz), 7.32-7.27 (m, 2H), 1.51 (s, 9H), 1.38 (s, 9H).

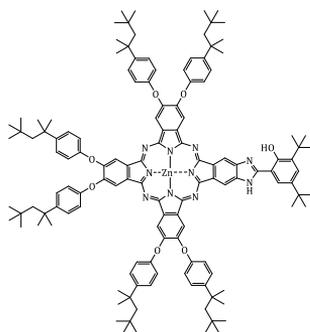
2.5.2.6. Síntesis de ZnPc-Im **21**¹⁶⁷



Una mezcla de la ZnPc **12** (100 mg, 0.05 mmol), benzaldehído (7 μL, 0.07 mmol) y (NH₄)₂Ce(NO₃)₆ (14 mg, 0.03 mmol) se disuelve en DCM seco (4 mL) y se calienta a reflujo durante 40 h. La reacción se enfría a temperatura ambiente y se purifica mediante columna cromatográfica (Tol/THF 98:2) obteniendo 6 mg (6%) de ZnPc-Im **21**. ¹H-RMN (300 MHz,

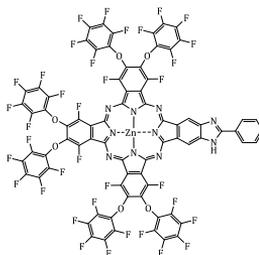
THF-*d*₈, 50°C): δ = 12.42 (s, 1H), 10.53 (s, 1H), 9.87 (s, 1H), 9.59 (s, 1H), 9.32 (s, 1H), 9.10 (s, 1H), 8.98 (d, 2H, *J* = 6Hz), 8.94 (br, 4H), 8.40 (d, 2H, *J* = 6Hz), 7.59-6.87 (m, 24H), 1.50 (s, 12H), 1.44-1.36 (m, 36H), 0.84-0.74 (s, 54H). UV-vis $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ ($\log \epsilon$): 337 (4.64), 620 (4.21), 685 (4.78), 695 (4.76). HRMS (MALDI-TOF): *m/z* para C₁₂₃H₁₄₀N₁₀O₆Zn: calcd, 1917.0243; encontrado, 1917.0257. ν_{max} (KBr)/cm⁻¹: 2962, 2926, 2851, 1731, 1506, 1455, 1262, 1093, 1019, 802.

2.5.2.7. Síntesis de ZnPc-ImPhOH **22**¹⁶⁷



Una mezcla de la ZnPc **12** (50 mg, 0.03 mmol), 3,5-di-*tert*-butil-2-hidroxibenzaldehído (9.5 mg, 0.04 mmol) y (NH₄)₂Ce(NO₃)₆ (7.5 mg, 0.02 mmol) se disuelven en DCM seco (2 mL) y se calienta a reflujo durante 40h. La reacción se enfría a temperatura ambiente y se purifica mediante columna cromatográfica (Tol/THF 98:2), obteniendo 15 mg (27%) de ZnPc-ImPhOH **22**. ¹H-RMN (300 MHz, THF-*d*₈, 50°C): δ = 13.83 (s, 1H), 12.73 (s, 1H), 9.56 (s, 1H) 9.36 (s, 1H), 9.12 (s, 1H), 8.99-8.95 (m, 5H), 7.98 (d, 1H, *J* = 2Hz), 7.56 (d, 1H, *J* = 2Hz), 7.62-6.91 (m, 24H), 1.59 (s, 12H), 1.42 (m, 36H), 1.29 (s, 9H), 1.11 (s, 9H), 0.85 (s, 54H). UV-vis (CHCl₃) $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ ($\log \epsilon$): 358 (4.64), 621 (4.24), 688 (4.91). HRMS (MALDI-TOF): *m/z* para C₁₃₁H₁₅₆N₁₀O₇Zn: calcd, 2046.1523; encontrado, 2046.1521. ν_{max} (KBr)/cm⁻¹: 3400 (OH). 2955, 1728, 1618, 1507. 1452, 1403, 1270, 1221, 1177, 1092, 1031, 892, 744.

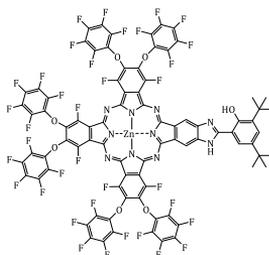
2.5.2.8. Síntesis de ZnPc-Im **23**¹⁶⁷



Se disuelve la ZnPc **28** (100 mg, 0.06 mmol) y el benzaldehído (20 μ L, 0.2 mmol) en una mezcla MeCN/THF 2:1. Después, H₂O₂ 30% (44 μ L) y HCl conc. (22 μ L) se añaden a la reacción y se agita a temperatura ambiente durante 1 h. La mezcla se lava con MeOH/H₂O 3:1 y el sólido resultante se purifica mediante columna cromatográfica (Tol/THF 100:1) obteniendo 5 mg (5%) de ZnPc-Im **23**. ¹H-RMN (300 MHz, THF-*d*₈, 50°C): δ = 12.58 (s, 1H), 10.53 (s, 1H), 9.28 (s, 1H), 9.00 (s, 1H), 8.40 (s, 2H), 7.62 (s, 2H). UV-vis (CHCl₃) $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ ($\log \epsilon$): 325 (4.60), 360 (4.56), 686 (4.69), 717 (4.64). HRMS (MALDI-TOF): *m/z* para

$C_{75}H_8F_{36}N_{10}O_6Zn$: calcd, 1891.9339; encontrado, 1891.9259. ν_{max} (KBr)/ cm^{-1} : 2926, 1520, 1477, 1415, 1001.

2.5.2.9. Síntesis de ZnPc-ImPhOH **24**¹⁶⁷



Se disuelve la ZnPc **28** (100 mg, 0.06 mmol) y el 3,5-di-*tert*-butil-2-hidroxi-benzaldehído (48 mg, 0.2 mmol) en una mezcla MeCN/THF 2:1. Después, H_2O_2 30% (44 μ L) y HCl conc. (22 μ L) se añaden a la reacción y se agita a temperatura ambiente durante 3 h. La mezcla se lava con MeOH/ H_2O 3:1 y el sólido resultante se purifica mediante columna cromatográfica (DCM/THF 99:1) obteniendo 40 mg (36%) de ZnPc-ImPhOH **24**. 1H -RMN (300 MHz, THF- d_6 , 50°C): δ = 13.63 (s, 1H), 12.86 (s, 1H), 9.26 (s, 1H), 8.98 (s, 1H), 8.05 (d, 1H, J = 2Hz), 7.64 (d, 1H, J = 2Hz), 1.63 (s, 9H), 1.55 (s, 9H). UV-vis ($CHCl_3$) λ_{max}/nm (log ϵ): 359 (4.93), 620 (4.51), 655 (4.68), 685 (5.13), 717 (5.08). HRMS (MALDI-TOF): m/z para $C_{83}H_{24}F_{36}N_{10}O_7Zn$: calcd, 2021.0619; encontrado, 2021.0630. ν_{max} (KBr)/ cm^{-1} : 3477 (OH), 2963, 1520, 1477, 1415, 1002.

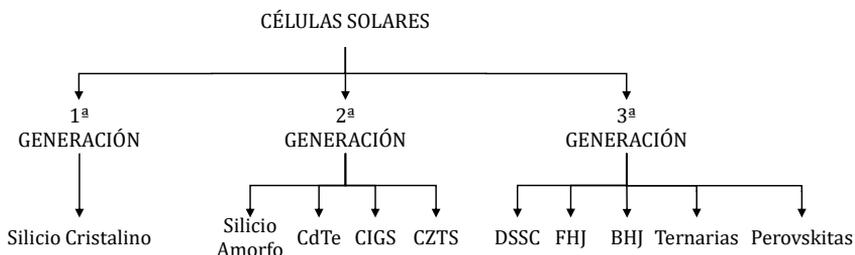
CAPÍTULO 3

**FTALOCIANINAS COMO MATERIALES TRANSPORTADORES DE
HUECOS EN CÉLULAS SOLARES DE PEROVSKITA Y ACEPTORES NO
FULLERÉNICOS EN CÉLULAS SOLARES TERNARIAS DE HETEROUNIÓN
MASIVA**

3. Ftalocianinas como Materiales Transportadores de Huecos en Células Solares de Perovskita y Aceptores No Fulerénicos en Células Solares Ternarias

3.1. Introducción

A lo largo de esta tesis, se ha hablado de la necesidad de utilizar fuentes de energía que sean limpias y sostenibles con el medioambiente y la energía solar es una de ellas. Así, la forma más sencilla de aprovechar la luz solar para la obtención de energía es la fabricación de células fotovoltaicas. Estas se clasifican en células de primera, segunda y tercera generación como se muestra en el **Esquema 3.1**. Dentro de las células de primera generación se encuentran los paneles de silicio, los cuales han sido la tecnología más utilizada hasta la fecha, aunque con el inconveniente de que este tipo de dispositivos tienen un elevado precio y una baja eficiencia ($\sim 25\%$).¹⁶⁸ Además, de acuerdo con el *límite teórico de eficiencia* postulado por Shockley y Queisser, el valor máximo de la eficiencia de conversión de energía (PCE) de una célula solar de este tipo estará en torno al 30% (para un bandgap de 1.2-1.4 eV).¹⁶⁹ Las células solares de segunda generación pueden estar hechas de una película delgada de CdTe, de silicio amorfo, de seleniuro de cobre, indio y galio (CuInGaSe₂ o CIGS) o de sulfuro de cobre, zinc y estaño (Cu₂ZnSnS₄ o CZTS). La ventaja de estas frente a las de primera generación es que su producción es más barata, pero el inconveniente es que su PCE es menor que las de silicio. Debido a esto, actualmente se está investigando otro tipo de tecnología que permita, no sólo disminuir el precio sino también, aumentar la eficiencia. Aquí entran en juego las células solares orgánicas (OSC), las cuales se definen como aquellas en las que al menos una parte está formada por un compuesto orgánico. Este tipo de células solares se engloban dentro de la tercera generación de dispositivos fotovoltaicos y tienen ventajas en cuanto a su fabricación, debido a que su construcción es sencilla y sus costes no son elevados. Además, permite fabricar células solares flexibles y muy finas favoreciendo su aplicabilidad en ventanas, dispositivos electrónicos, prendas de ropa, etc.



Esquema 3.1. Clasificación de los distintos tipos de células solares.

¹⁶⁸ K. Yoshikawa, H. Kawasaki, W. Yoshida, T. Irie, K. Konishi, K. Nakano, T. Uto, D. Adachi, M. Kanematsu, H. Uzu, K. Yamamoto, *Nat. Energy*, **2017**, *2*, 17032.

¹⁶⁹ W. Shockley, H. J. Queisser, *J. Appl. Phys.*, **1961**, *32*, 510-519.

3.1.1. Células solares de tercera generación

La arquitectura de estas células puede ser variable debido a sus componentes, pero básicamente está formada por un cátodo, una capa activa que contiene el cromóforo/s que absorbe la luz solar y se encarga de la fotoconversión y un ánodo (**Figura 3.1**). Su funcionamiento puede explicarse en cuatro pasos:¹⁷⁰

1. La luz incide en el dispositivo provocando que el cromóforo absorba los fotones en la capa activa y creando un excitón unido por fuerzas electrostáticas.
2. Tras la formación del excitón, éste se mueve hacia la zona de difusión que es aquella donde la capa dadora y aceptora se encuentran en contacto.
3. El excitón se divide en dos, generándose un electrón y un hueco debido a las diferentes energías de ionización y diferentes afinidades electrónicas.
4. Después de la disociación del excitón, los electrones son dirigidos a través de la capa aceptora y los huecos se mueven a través de la capa dadora hacia los distintos electrodos.

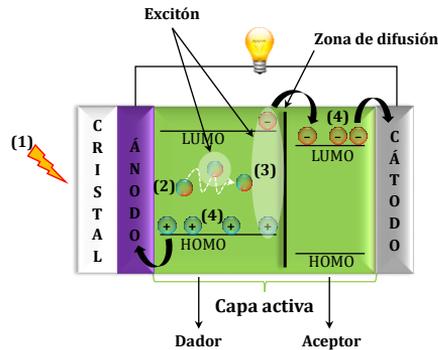


Figura 3.1. Estructura y funcionamiento de una OSC.

De los tres componentes básicos que forman parte de una OSC, el más importante es el cromóforo ya que se encarga de captar los fotones, generar la carga y transferirla. Así, gracias a su capacidad recolectora de luz, empezaron a utilizarse ftalocianinas en este tipo de tecnología en 1958, aunque su eficiencia no fue muy elevada.¹⁷¹ No obstante, la investigación siguió adelante con las ftalocianinas, construyendo Tang en 1986 una célula solar con una capa activa formada por dos elementos, una ftalocianina de cobre (CuPc) como dador electrónico y un derivado de perileno como aceptor electrónico, obteniendo un valor de PCE del 1% y demostrando que la combinación de un material dador con uno aceptor mejoraba significativamente la OSC (**Figura 3.2**).¹⁷²

¹⁷⁰ M. A. Fusella, Y. L. Lin, B. P. Rand, *Handbook of Organic Materials for Electronic and Photonic Devices. Organic photovoltaics (OPV): Device Physics* (Ed. Oksana Ostrverkhova), Elsevier, **2019**, 665-693.

¹⁷¹ D. Kearns, M. Calvin, *J. Chem. Phys.*, **1958**, 29, 950-951.

¹⁷² C. W. Tang, *Appl. Phys. Lett.*, **1986**, 48, 183-185.

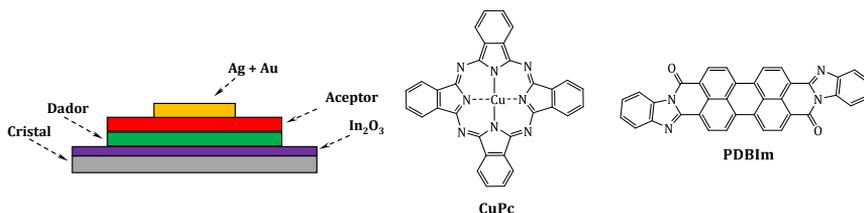


Figura 3.2. Célula solar creada por Tang y estructuras de los cromóforos utilizados.

Cabe decir que dentro de las OSC existen varios tipos dependiendo de la disposición de su estructura y la naturaleza de los componentes utilizados. Podemos encontrar células sensibilizadas por colorante (DSSC), células de heterounión plana (FHJ), células de heterounión masiva (BHJ) y células de perovskita. Lo que se busca con ellas es rebasar el límite de Shockley y Queisser. Esto puede realizarse mediante:

- El aumento del número de niveles de energía.
- La generación de múltiples excitones por cada fotón absorbido.
- La modificación de las propiedades de los materiales con ayuda de agentes dopantes.

3.1.1.1. Células solares sensibilizadas por colorante (DSSC)

La primera DSSC fue descrita por O'Regan y Grätzel en 1991 y estaba basada en tres componentes principales: un cromóforo, un semiconductor de band-gap ancho y un electrolito.¹⁷³ La estructura general de una DSSC aparece en la **Figura 3.3a** y consta de un ánodo hecho de una capa de un óxido mesoporoso (generalmente TiO₂) depositado sobre un cristal transparente conductor (FTO), un cromóforo anclado al óxido mesoporoso, un electrolito que contiene el par redox (normalmente I⁻/I₃⁻) y un contraelectrodo de vidrio recubierto de un metal. La combinación de estos elementos da lugar a una cadena electrónica que permite el funcionamiento de una DSSC y que se explica a continuación (**Figura 3.3b**):^{21a}

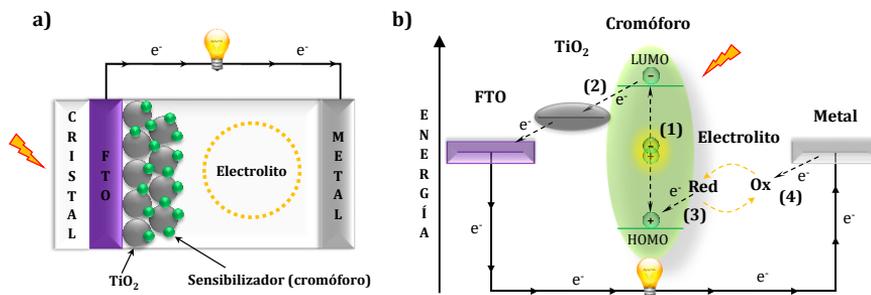
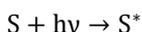


Figura 3.3. a) Estructura de una DSSC de tipo n, y b) diagrama energético de su funcionamiento.

1. El cromóforo absorbe la luz promocionando un electrón del HOMO al LUMO.

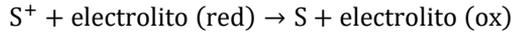


¹⁷³ B. O'Regan, M. Grätzel, *Nature*, **1991**, 353, 737-740.

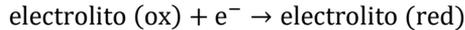
2. Este electrón es inyectado en la banda de conducción del semiconductor (TiO_2) quedando el cromóforo en estado oxidado.



3. El cromóforo oxidado vuelve a su estado fundamental con ayuda de un electrolito.



4. Los electrones se mueven desde el ánodo hacia el cátodo por el circuito externo regenerando el electrolito.



En este tipo de células se han investigado muchos tipos de cromóforos, siendo los complejos de rutenio los primeros en ser utilizados debido a su capacidad de absorción en el rango visible, su estabilidad y sus grandes propiedades de transferencia de carga, llegando a valores de PCE de casi un 12% (**Figura 3.4a**).¹⁷⁴ No obstante, el elevado coste de su síntesis y sus bajos coeficientes de absorción molar ha hecho que la investigación se centre en otros cromóforos como las porfirinas y las ftalocianinas, con alta absorción en el espectro visible y fácil modificación, llegando a valores de PCE del 13% en el caso de las porfirinas (**Figura 3.4b**)¹⁷⁵ y un 6.4% en el de las ftalocianinas (**Figura 3.4c**).¹⁷⁶ Este porcentaje tan bajo con ftalocianinas es debido a su tendencia a la agregación y su baja solubilidad, haciendo que su interés en DSSC sea actualmente muy bajo.

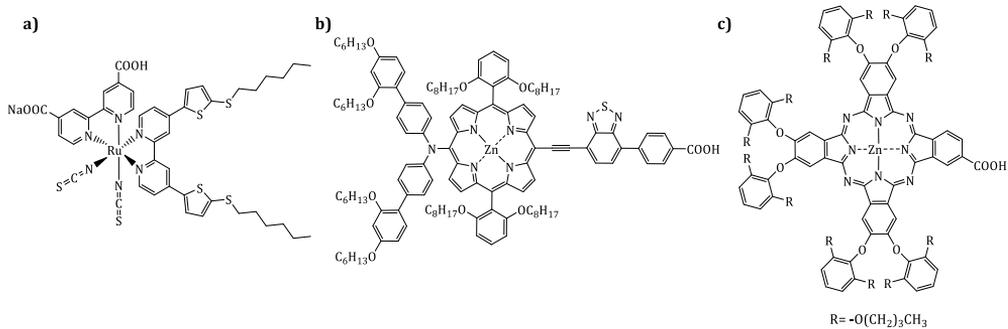


Figura 3.4. Estructuras de distintos cromóforos utilizados en DSSC.

¹⁷⁴ a) C.-Y. Chen, M. Wang, J.-Y. Li, N. Pootrakulchote, L. Alibabaei, C.-H. Ngoc-le, J.-D. Decoppet, J.-H. Tsai, C. Grätzel, C.-G. Wu, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, *ACS Nano*, **2009**, 3, 3103-3109; b) Q. Yu, Y. Wang, Z. Yi, N. Zu, J. Zhang, M. Zhang, P. Wang, *ACS Nano*, **2010**, 4, 6032-6038.

¹⁷⁵ S. Mathew, A. Yella, P. Gao, R. Humphry-Baker, B. F. E. Curchod, N. Ashari-Astani, I. Tavernelli, U. Rothlisberger, M. K. Nazeeruddin, M. Grätzel, *Nat. Chem.*, **2014**, 6, 242-247.

¹⁷⁶ T. Ikeuchi, H. Nomoto, N. Masaki, M. J. Griffith, S. Mori, M. Kimura, *Chem. Commun.*, **2014**, 50, 1941-1943.

3.1.1.2. Células fotovoltaicas de heterounión plana (FHJ)

Las células solares FHJ están formadas por capas de varios componentes en una estructura tipo sándwich. La primera de ellas es el ánodo, formado por una capa de óxido de indio y estaño (ITO) depositada sobre un cristal. A continuación, se deposita una capa del componente dador y sobre éste, el aceptor, formando la capa activa del dispositivo. Por último, se añade un metal que realiza la función de cátodo (**Figura 3.5a**). La célula de Tang es un tipo concreto de células fotovoltaicas de heterounión plana.¹⁷²

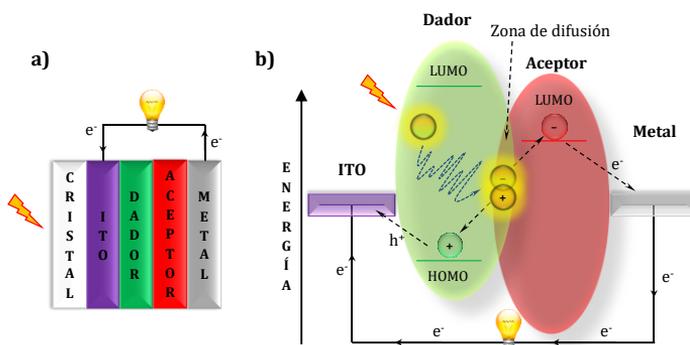


Figura 3.5. a) Estructura de una célula fotovoltaica FHJ y b) diagrama energético de su funcionamiento.

Como en el caso de las DSSC, tras la absorción de los fotones por la capa activa, se forma un excitón que se mueve hasta la zona de difusión localizada entre el sistema dador y el aceptor. Allí, tiene lugar la separación de cargas disociándose en un electrón y un hueco. Finalmente, los electrones se mueven hacia el metal y los huecos hacia el ITO, cerrando el circuito (**Figura 3.5b**).

El primer ejemplo de una célula FHJ es el construido por Tang y si bien el valor de PCE no era muy elevado (1%), marcó el inicio de este tipo de células.¹⁷² Más tarde, este valor se elevó hasta el 2.7% añadiendo una capa de batocuproina que realizaba las funciones de transportador electrónico y bloqueante de excitones (EBETL) y que se situaba entre la capa aceptora y el metal proporcionando protección a la capa aceptora.¹⁷⁷ Unos años después, el valor de PCE aumentó combinando esta nueva capa con C₆₀ hasta el 5.3%.¹⁷⁸ También se han utilizado ftalocianinas, aunque la eficiencia no ha resultado demasiado elevada.¹⁷⁹ Además, estas celdas presentan un gran inconveniente ya que poseen una superficie de difusión muy pequeña que disminuye la disociación de excitones y favorece la recombinación de cargas teniendo que estar los sistemas dador y aceptor separados a una distancia aproximada de 10 nm, equivalente a la distancia de difusión máxima de un excitón.¹⁸⁰ Para evitar estos problemas, se diseñaron las células fotovoltaicas de heterounión masiva (BHJ), de las que hablaremos a continuación.

¹⁷⁷ P. Peumans, V. Bulović, S. R. Forrest, *Appl. Phys. Lett.*, **2000**, 76, 2650-2652.

¹⁷⁸ A. N. Bartynski, C. Trinh, A. Panda, K. Bergeman, B. E. Lassiter, J. D. Zimmerman, S. R. Forrest, M. E. Thompson, *Nano Lett.*, **2013**, 13, 3315-3320.

¹⁷⁹ D. Placencia, W. Wang, R. C. Shallcross, K. W. Nebesny, M. Brumbach, N. R. Armstrong, *Adv. Funct. Mater.*, **2009**, 19, 1913-1921.

¹⁸⁰ a) S. M. Menke, R. J. Holmes, *Energy Environ. Sci.*, **2014**, 7, 499-512; b) L. E. de Sousa, F. T. Bueno, G. M. e Silva, D. A. da Silva, P. H. de O. Neto, *J. Mater. Chem. C*, **2019**, 7, 4066-4071.

3.1.1.3. Células fotovoltaicas de heterounión masiva (BHJ)

En las células BHJ se elimina el problema de la pequeña superficie de difusión que existía en las FHJ mediante la mezcla del sistema dador y el sistema aceptor en la capa activa (**Figura 3.6**). Gracias a esta técnica, se evita la recombinación de cargas al aumentar la probabilidad de que los excitones alcancen la interfase creando un mayor número de portadores de carga.

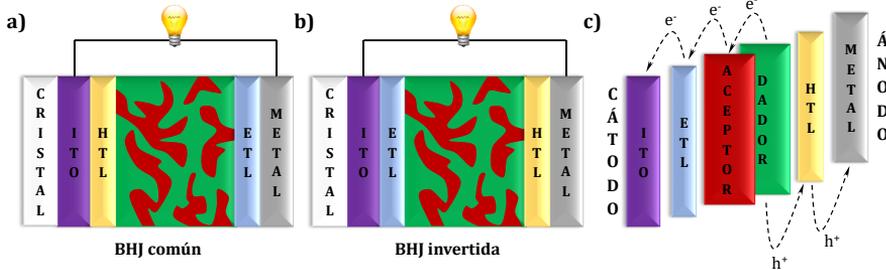


Figura 3.6. a) Estructura de una célula solar BHJ común, b) estructura de una célula solar BHJ invertida y c) diagrama energético de una célula BHJ invertida.

Su estructura final es parecida a la de las células FHJ. El ánodo normalmente está formado por una capa de ITO sobre un sustrato de cristal y el cátodo se compone básicamente de un metal con una función de trabajo baja que posibilita la liberación de los electrones. Entre los dos electrodos se encuentra la capa activa formada por la mezcla de la sustancia dadora y la aceptora de electrones.¹⁸¹ Debido a que los electrodos no forman una correcta interfase con la capa activa y no existe un movimiento definido hacia el ánodo o hacia el cátodo para cada portador, no existe una manera eficiente de extraer las cargas, por lo que a menudo se añade una capa transportadora de huecos (HTL) entre el ánodo y la capa activa y una capa transportadora de electrones (ETL) entre el cátodo y la capa activa, mejorando así los valores de PCE y la estabilidad (**Figura 3.6a**).¹⁸²

Alguno de las ETL más utilizadas en BHJ son el LiF, Ca o ZnO, aunque el problema de estos es que son inestables al aire por su reactividad con el agua, el oxígeno o la luz, por lo que deben añadirse al dispositivo mediante deposición a vacío sublimando en atmósfera controlada. Este tipo de técnica es un inconveniente si se desea fabricar las células solares a gran escala por lo que el uso de distintos tipos de óxidos (TiO₂, CrO_x,...) ¹⁸³ y de polímeros ¹⁸⁴ que puedan utilizarse en disolución está muy extendido.

Como HTL más utilizada se encuentra el polímero conductor PEDOT:PSS (poli(3,4-etilendioxitiofeno)-polisulfonato de estireno), pero su utilización viene acompañada de degradación en el dispositivo debido a su acidez y su carácter higroscópico.¹⁸⁵ Además, debido a que su función de trabajo (5.1 eV) no es lo suficientemente alta, es incapaz de extraer los huecos y de bloquear el retorno de los electrones haciendo que los valores de

¹⁸¹ S. Rafique, S. M. Abdullah, K. Sulaiman, M Iwamoto, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, **2018**, *84*, 43-43.

¹⁸² C. R. Singh, C. Li, C. J. Mueller, S. Hüttner, M. Thelakkat, *Adv. Mater. Interfaces*, **2016**, *3*, 1500422.

¹⁸³ J.-H. Huang, M. A. Ibrahim, C.-W. Chu, *Progress Photovolt.: Res. Appl.*, **2015**, *23*, 1017-1024.

¹⁸⁴ A. Sacramento, V. S. Balderrama, M. Ramírez-Como, L. F. Marsal, M. Estrada, *Solar Energy*, **2020**, *198*, 419-426.

¹⁸⁵ K. Norrman, M. V. Madsen, S. A. Gevorgyan, F. C. Krebs, *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, *132*, 16883-16892.

PCE también disminuyan. Debido a ello, se utilizan distintos tipos de óxidos como el de vanadio (V_2O_5) con una función de trabajo mucho mayor (7.0 eV).¹⁸⁶ Otros óxidos utilizados son el MoO_3 , NiO y WO_3 .

El tipo de estructura también influye en la estabilidad y la eficiencia de las células solares. Así, en BHJ podemos tener dos tipos de estructuras, la convencional y la invertida (**Figura 3.6a y b**), demostrando que la segunda de ellas es mucho más estable.¹⁸⁷

Respecto a la capa activa, los sistemas en los que un polímero actúa como sistema dador frente a una especie aceptora han sido los más estudiados (**Figura 3.7**).¹⁸⁸ No obstante, se están investigando muchos sistemas en los que el dador es una molécula orgánica pequeña tal como derivados de DPP, fluoreno, oligotiofenos o benzoditiofenos, ya que tienen la ventaja de:¹⁸⁹

- Ser modificada fácilmente cambiando sus propiedades fisicoquímicas.
- Mayor reproducibilidad a la hora de medir los dispositivos.
- Mayor pureza que los polímeros debido a su estructura más sencilla.

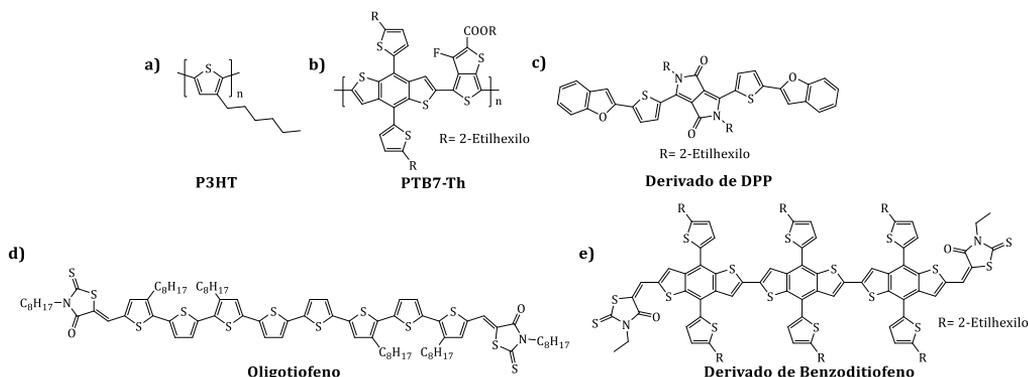


Figura 3.7. Estructuras de a, b) polímeros, c) derivado de DPP, d) oligotiofeno y e) derivado de benzoditiofeno utilizados como dadores en BHJ.

Las moléculasceptoras por excelencia utilizadas en BHJ han sido los derivados de fullereno (**Figura 3.8a**), pero debido al coste y la dificultad de su síntesis, la baja absorbancia en el espectro visible y la dificultad de modificar sus propiedades, la investigación actual se ha centrado en la búsqueda de polímeros conjugados y moléculas pequeñas que se han llamado aceptores no fullerénicos (NFA) (**Figura 3.8b**).¹⁹⁰ Estas

¹⁸⁶ a) J. Meyer, K. Zilberberg, T. Riedl, A. Kahn, *J. Appl. Phys. Chem. C*, **2012**, *116*, 18626-18632; b) F. Wang, Z. Tan, Y. Li, *Energy Environ. Sci.*, **2015**, *8*, 1059-1091.

¹⁸⁷ a) H. R. Yeom, J. Heo, G.-H. Kim, S.-J. Ko, S. Song, Y. Jo, D. S. Kim, B. Walker, J. Y. Kim, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2015**, *17*, 2152-2159; b) S. Nam, J. Seo, S. Woo, W. H. Kim, H. Kim, D. D. C. Bradley, Y. Kim, *Nat. Commun.*, **2015**, *6*, 8929.

¹⁸⁸ H. Gaspar, F. Figueira, L. Pereira, A. Mendes, J. C. Viana, G. Bernardo, *Materials*, **2018**, *11*, 2560.

¹⁸⁹ R. Ilmi, A. Haque, M. S. Khan, *Org. Electron.*, **2018**, *58*, 53-62.

¹⁹⁰ a) J. Hou, O. Inganäs, T. H. Friend, F. Gao, *Nat. Mater.*, **2018**, *17*, 119-128; b) J. Liu, H. Lao, Y. Liu, J. Zhang, C. Li, X. Xu, Z. Bo, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2020**, *12*, 10746-10754.

moléculas han suscitado un rápido interés en BHJ y se han alcanzado eficiencias de un 16%, sobrepasando a aquellas basadas en fulerenos.¹⁹¹

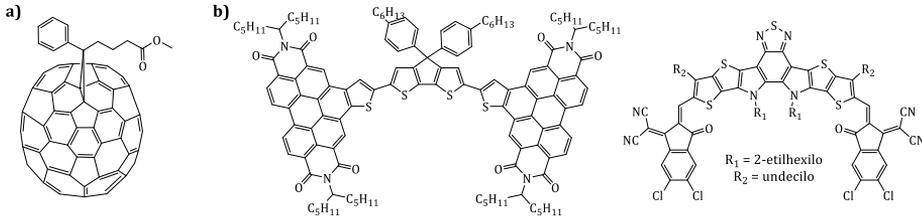


Figura 3.8. Estructuras de a) PC₇₀BM y b) NFA utilizados en BHJ.

3.1.1.4 Células solares ternarias de heterounión masiva

Además de modificar los distintos dadores y aceptores electrónicos, también se ha investigado la cantidad de los mismos. Como hemos visto, durante muchos años la capa activa ha estado formada por únicamente dos tipos de moléculas que actuaban, una como aceptora y otra como dadora, pero desde hace algunos años, tiene gran interés la introducción de otro componente dando lugar a las células solares orgánicas ternarias (Figura 3.9).¹⁹² Estas poseen varias ventajas respecto a las anteriores:¹⁹³

- 1) Aumentar la absorción de luz. El tercer componente puede complementar la absorción de los otros dos en la capa activa, dando como resultado un aumento de J_{sc} .
- 2) Aumentar la transferencia y el transporte de carga en la capa activa mediante la alineación de los niveles de energía HOMO y LUMO.
- 3) Facilitar la recolección de carga y reducir su recombinación. El tercer componente puede separar parcialmente los otros dos componentes, reduciendo la recombinación de carga.
- 4) Mejorar la morfología de la capa activa. El tercer componente puede mostrar una miscibilidad adecuada con los otros componentes o incluso añadir interacciones intermoleculares, mejorando la morfología de la capa activa. Además, algunos materiales de dopaje pueden evitar la agregación de los derivados de fulereno que actúan como aceptores electrónicos, aumentando así la estabilidad de los dispositivos.

¹⁹¹ Y. Cui, H. Yao, J. Zhang, T. Zhang, Y. Wang, L. Hong, K. Xian, B. Xu, S. Zhang, J. Peng, Z. Wei, F. Gao, J. Hou, *Nat. Commun.*, **2019**, *10*, 2515.

¹⁹² a) P. Cheng, J. Wang, Q. Zhang, W. Huang, J. Zhu, R. Wang, S.-Y. Chang, P. Sun, L. Meng, H. Zhao, H.-W. Cheng, T. Huang, Y. Liu, C. Wang, C. Zhu, W. You, X. Zhan, Y. Yang, *Adv. Mater.*, **2018**, *30*, 1801501; b) N. Gasparini, A. Salleo, I. McCulloch, D. Baran, *Nat. Rev. Mater.*, **2019**, *4*, 229-242.

¹⁹³ H. Huang, L. Yang, B. Sharma, *J. Mater. Chem. A*, **2017**, *5*, 11501-11517.

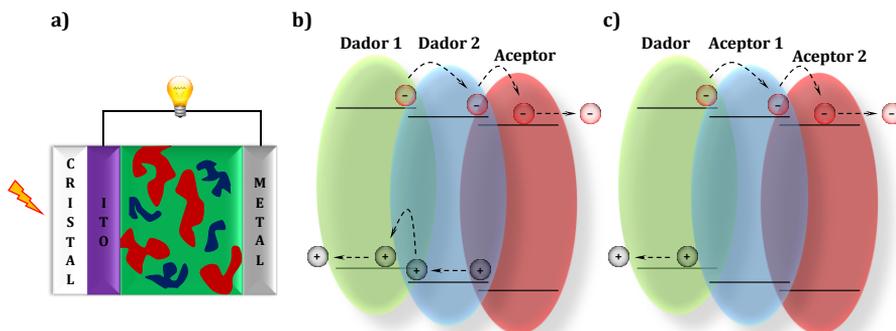


Figura 3.9. a) Estructura de una célula solar orgánica ternaria y diagramas energéticos de un sistema ternario b) dador:dador:aceptor y c) dador:aceptor:aceptor.

En las células solares ternarias, una pequeña cantidad del tercer componente se incorpora a la mezcla binaria que forma la capa activa pudiendo tener mezclas dador:dador:aceptor (**Figura 3.9b**) o dador:aceptor:aceptor (**Figura 3.9c**). Debido a los niveles de energía del tercer componente en la mezcla ternaria, se obtiene una estructura de transferencia de carga en cascada donde el tercer componente puede transferir huecos o electrones al dador y al aceptor, respectivamente, aumentando el transporte de carga y mejorando la eficiencia fotovoltaica.

Al igual que en BHJ, las moléculas pequeñas del tipo NFA pueden ser utilizadas como tercer componente en este tipo de células solares aumentando el valor de PCE. Un ejemplo de los muchos que aparecen en la literatura es el descrito por Tang, Deng *et col.* en el que una molécula derivada de P3HT se utilizó como segundo dador electrónico exhibiendo una eficiente cascada electrónica entre el dador P3HT y el aceptor final PC₇₀BM y obteniendo un valor de PCE de 4.1% mejorando en un 21% el valor de la célula solar binaria.¹⁹⁴ También existen células formadas por un dador-dos aceptores (D:A₁:A₂), como la diseñada por Yang *et col.* En ella, se añadió un polímero aceptor (A₁) en una capa activa formada además, por PTB7-Th como molécula dadora (D) y PC₇₀BM (A₂) como aceptor secundario, obteniendo una eficiencia de conversión de energía del 11.6% y mejorando el valor de la célula binaria en un 18%.¹⁹⁵ Actualmente, el valor máximo de PCE se encuentra en 17.03% combinando dos aceptores no fullerénicos.¹⁹⁶

3.1.1.5. Células solares de perovskita

Las células solares de perovskita se denominan así porque su estructura está basada en las perovskitas, las cuales son un material que posee una estructura cristalina del tipo ABX₃, donde A es un catión de tipo orgánico (CH₃NH₃⁺, CH₃CH₂NH₃⁺ o NH₂CHNH₂⁺) y B es un catión metálico divalente (Pb²⁺ o Sn²⁺), siendo A más grande que B. Por el contrario, X

¹⁹⁴ Q. An, F. Zhang, L. Li, J. Wang, Q. Sun, J. Zhang, W. Tang, Z. Deng, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2015**, 7, 3691-3698.

¹⁹⁵ K. H. Park, Y. An, S. Jung, H. Park, C. Yang, *Energy Environ. Sci.*, **2016**, 9, 3464-3471.

¹⁹⁶ L. Zhan, S. Li, T.-K. Lau, Y. Cui, X. Lu, M. Shi, C.-Z. Li, H. Li, J. Hou, H. Chen, *Energy Environ. Sci.*, **2020**, 13, 635-645.

es un anión haluro (I, Cl o Br). En la estructura cristalina el catión A se encuentra rodeado de un octaedro de BX_6 , como se muestra en la **Figura 3.10**.¹⁹⁷

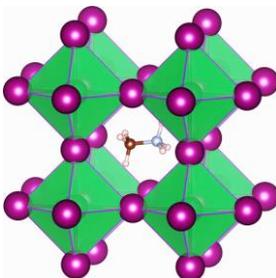


Figura 3.10. Estructura cristalina de perovskita.

En los últimos años, las perovskitas han recibido mucha atención en fotovoltaica debido a sus prometedoras propiedades optoelectrónicas de recolección de luz, movilidad y longitud de difusión elevada y baja recombinación de electrones y huecos, bajo coste y fácil procesabilidad, lo que ha posibilitado su integración en células solares.

La estructura de una célula solar de perovskita puede ser convencional (n-i-p) o invertida (p-i-n) dependiendo de la localización de cada capa. En la **Figura 3.11** se representa una estructura convencional y el diagrama energético con el movimiento de los transportadores de carga. En ella existen capas de TiO_2 compacto y mesoporoso que transportan los electrones desde la perovskita al electrodo. La siguiente capa está compuesta por la perovskita, siendo uno de los compuestos más utilizados $CH_3NH_3PbI_3$. El problema de esta perovskita es que es bastante inestable cuando interacciona con el oxígeno, la luz y el agua del medio.¹⁹⁸ Por ello, se han utilizado perovskitas de haluros o cationes mixtos que han mostrado mejores eficiencias.¹⁹⁹ Además, la eficiencia de las células solares de perovskita depende de la formación del espesor de la capa de perovskita la cual puede ser controlada por diversas técnicas.²⁰⁰ Por último, se deposita un material transportador de huecos (HTM) seguido de un contacto metálico que completa la célula.

¹⁹⁷ S. Kazim, M. K. Nazeeruddin, M. Grätzel, S. Ahmad, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2014**, *53*, 2812-2824.

¹⁹⁸ a) S. Wang, Y. Jiang, E. J. Juarez-Perez, L. K. Ono, Y. Qi, *Nat. Energy*, **2017**, *2*, 16195; b) N. Aristidou, C. Eames, M. S. Islam, S. A. Haque, *J. Mater. Chem. A*, **2017**, *5*, 25469-25475.

¹⁹⁹ M. Salado, L. Calì, R. Berger, S. Kazim, S. Ahmad, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2016**, *18*, 27148-27157.

²⁰⁰ M. Jung, S.-G. Ji, G. Kim, S. I. Seok, *Chem. Soc. Rev.*, **2019**, *48*, 2011-2038.

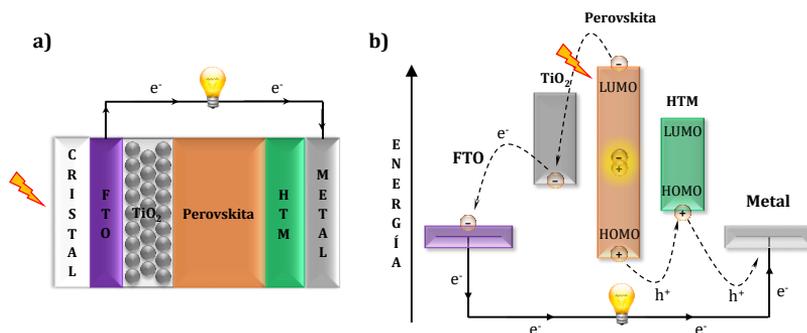


Figura 3.11. a) Estructura de una célula solar de perovskita n-i-p mesoporosa y b) diagrama energético de su funcionamiento.

Inicialmente, la estructura de una célula solar de perovskita no era así. La primera de todas fue realizada por Miyasaka *et col.* obteniendo una eficiencia del 3.8%. Esta se basaba en una estructura tipo DSSC utilizando la perovskita como sensibilizador y depositándola sobre TiO₂. Después, se le añadió un electrolito líquido (I⁻/I₃⁻) para completar el circuito, lo que originó una degradación de la celda.²⁰¹ Unos años después, los grupos de Park y Grätzel sustituyeron el electrolito líquido por un HTM, el 2,2',7,7'-tetrakis(*N,N*-di-*p*-metoxifenilamino)-9,9'-espirobifluoreno (Spiro-OMeTAD) (Figura 3.12), llegando a una eficiencia del 9.7%.²⁰² Más tarde, se cambió la estructura de la celda dejando de imitar a las DSSC y pasando a construirlas mediante capas, obteniendo un valor de PCE de 15.4%.²⁰³ Además, ya no se sintetizaba la perovskita primero para depositarla más tarde en el dispositivo, sino que pasó a hacerse *in situ*.²⁰⁴ Actualmente, el valor máximo alcanzado y certificado en 2020 está en un 25.2%.²⁰⁵

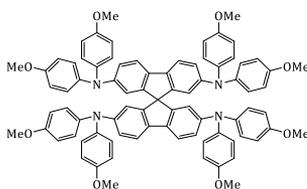


Figura 3.12. Estructura del Spiro-OMeTAD.

²⁰¹ A. Kojima, K. Teshima, Y. Shirai, T. Miyasaka, *J. Am Chem. Soc.*, **2009**, *131*, 6050-6051.

²⁰² H.-S. Kim, C.-R. Lee, J.-H. Im, K.-B. Lee, T. Moehl, A. Marchioro, S.-J. Moon, R. Humphry-Baker, J.-H. Yum, J. E. Moser, M. Grätzel, N.-G. Park, *Sci. Rep.*, **2012**, *2*, 591.

²⁰³ M. Liu, M. B. Johnston, H. J. Snaith, *Nature*, **2013**, *501*, 395-398.

²⁰⁴ J. Burschka, N. Pellet, S.-J. Moon, R. Humphry-Baker, P. Gao, M. K. Nazeeruddin, M. Grätzel, *Nature*, **2013**, *499*, 316-319.

²⁰⁵ NREL Best Research-Cell Efficiencies <https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html>

3.1.2. Parámetros fotovoltaicos

La eficiencia de conversión de energía de una célula solar (PCE o η) se obtiene a partir de la **Ecuación 3.1**:

$$\eta (\%) = \frac{J_{SC} (\text{mA cm}^{-2}) \cdot V_{OC} (\text{V}) \cdot FF}{I_0 (\text{mW cm}^{-2})} \times 100$$

Ecuación 3.1. Cálculo de la eficiencia de una célula solar.

Donde:

- J_{SC} (corriente de cortocircuito): es la densidad de corriente de la célula solar bajo iluminación a potencial cero (en cortocircuito). La corriente de cortocircuito es la corriente máxima que puede producir un dispositivo.

- V_{OC} (voltaje de circuito abierto): es el potencial obtenido entre los dos extremos de la célula solar cuando no pasa ninguna corriente.

- I_0 es la intensidad de luz incidente en la célula solar.

- FF (factor de llenado): se define como el cociente de la potencia máxima obtenida por la célula solar entre la potencia máxima teórica que debería obtener.

$$FF = \frac{\text{Potencia máxima obtenida}}{\text{Potencia máxima teórica}} = \frac{J_{SCmax} \cdot V_{OCmax}}{J_{SC} \cdot V_{OC}}$$

Ecuación 3.2. Cálculo del factor de llenado.

J_{SC} , J_{SCmax} , V_{OC} y V_{OCmax} se obtienen a partir de las llamadas curvas J/V (**Figura 3.13**).

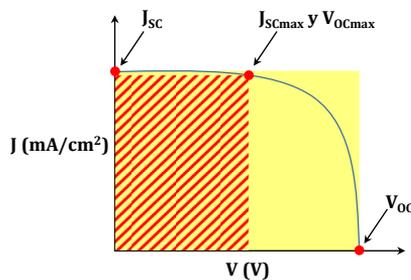


Figura 3.13. Curva J/V de una célula solar.

El valor de J_{SC} depende de la eficiencia que tiene el cromóforo al captar la luz y en la generación y movilidad de los portadores de carga, mientras que el valor de V_{OC} es proporcional a la diferencia de energía entre el HOMO del dador y el LUMO del aceptor.²⁰⁶ Por ello, los niveles de los orbitales moleculares, los coeficientes de absorción molar, la morfología que tienen las capas del dispositivo y su anchura son las características que influyen en el resultado final.

Además de estos datos, mediante la **Ecuación 3.3** se puede obtener el valor de la eficiencia cuántica externa (EQE) o eficiencia de conversión de fotón a corriente (IPCE)

²⁰⁶ N. K. Elumalai, A. Uddin, *Energy Environ. Sci.*, **2016**, 9, 391-410.

(Figura 3.14). Este valor nos informa del porcentaje de electrones que recorren el circuito a partir de los fotones que inciden en la célula solar; es decir, el porcentaje de conversión de fotones en electrones y está relacionado con el cromóforo utilizado, ya que depende del tipo de cromóforo, de la cantidad de este adsorbida en el dispositivo, de su rendimiento cuántico y de la eficiencia de recolección de electrones.

$$IPCE = \frac{n^{\circ} \text{ electrones generados}}{n^{\circ} \text{ fotones incidentes}} = 1240 \text{ (eVnm)} \cdot \frac{J_{sc} \text{ (mA cm}^{-2}\text{)}}{I_0 \text{ (mW cm}^{-2}\text{)} \cdot \lambda \text{ (nm)}}$$

Ecuación 3.3. Cálculo de la eficiencia cuántica externa.

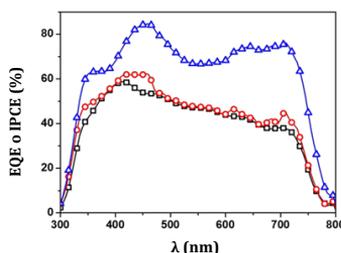


Figura 3.14. Curvas IPCE o EQE de diferentes compuestos.

3.1.3. Antecedentes

Las ventajas, tanto de las células solares ternarias frente a las BHJ, como de las moléculas pequeñas basadas en aceptores no fullerénicos en células solares en general, ha hecho que la combinación de ambas sea un tema de investigación actual. Dentro de este relativo nuevo campo, las ftalocianinas están jugando un papel muy importante como NFA debido a sus altos coeficientes de extinción molar, estabilidad y la complementaridad de sus niveles de energía HOMO-LUMO con los niveles energéticos de los otros dos componentes. No obstante, las ftalocianinas tienen una pobre solubilidad en disolventes orgánicos y la mayoría de las utilizadas hasta la fecha en células solares ternarias han sido las de silicio gracias a la funcionalización de las posiciones axiales.

En 2009, Ito *et col.* utilizaron dos tipos de ftalocianina, una de silicio (SiPc) y otra de zinc (ZnPc), como tercer componente para mejorar la recolección de luz en la región IR-cercano. Los niveles energéticos de estas ftalocianinas se localizaban entre los otros dos componentes de la capa activa, el P3HT (dador) y el PCBM (aceptor). En el caso de la SiPc, se tradujo en una mejora de la eficiencia de un 20% respecto a su homólogo bicomponente. No obstante, en el caso de la ZnPc, el valor de PCE fue inferior a su referencia bicomponente y se atribuyó a un problema de agregación.²⁰⁷ Más tarde se estudió el mecanismo de recolección de luz en la capa activa ternaria con la SiPc, demostrando mediante espectroscopía de absorción transitoria la transferencia eficiente de energía desde el dador P3HT a la SiPc debido a la superposición espectral en la emisión del primero y la absorción de la segunda. Además, también se observó el movimiento de la carga desde la SiPc al PCBM, concluyendo que estas pueden ser utilizadas de manera eficiente para la fabricación de células solares ternarias.²⁰⁸ También presentaron una familia de SiPc con un ligando

²⁰⁷ S. Honda, T. Nogami, H. Ohkita, H. Benten, S. Ito, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2009**, *1*, 804-810.

²⁰⁸ S. Honda, S. Yokoya, H. Ohkita, H. Benten, S. Ito, *J. Phys. Chem. C*, **2011**, *115*, 11306-11317.

hexilo compatible con el polímero P3HT y un ligando bencilo compatible con el PCBM (**Figura 3.15**) lo que aumentaba la cantidad de cromóforo en la interfaz de la mezcla observando una mejora en la generación de fotocorriente de un 30% en el caso de SiPcBz y un valor de PCE del 4.8%.²⁰⁹

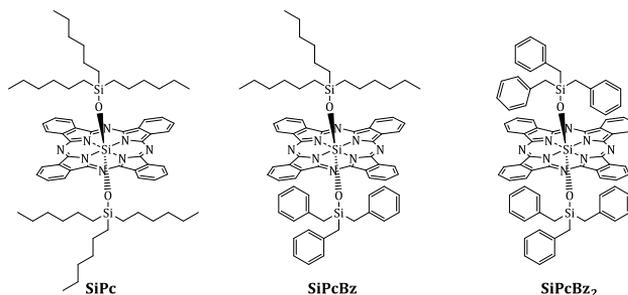


Figura 3.15. Estructura de SiPc utilizadas como tercer componente en células solares ternarias.

Gracias a los buenos resultados en SiPc, en 2016 Tykwiniski *et col.* diseñaron una familia de ftalocianinas de silicio con sustituyentes axiales que contenían pireno y con longitudes de cadena diferentes para actuar como tercer componente en una mezcla de P3HT:PC₆₀BM (**Figura 3.16**). Este nuevo componente mejoró la absorción en la región del infrarrojo cercano y los valores de PCE incrementaron en un 50% respecto a la mezcla binaria. También se estudió el efecto de las longitudes de cadena concluyendo que tanto la transferencia de energía como de carga eran mejores en aquella molécula con la longitud de cadena más corta debido a que las interacciones intermoleculares en el estado sólido eran mucho más fuertes.²¹⁰ Otro estudio realizado con nueve SiPc funcionalizadas con diferentes silanos axiales concluyó que cuando la solubilidad de la SiPc es parecida a la de los otros dos componentes, se favorece la distribución en la capa activa y se mejora la eficiencia de la célula solar.²¹¹

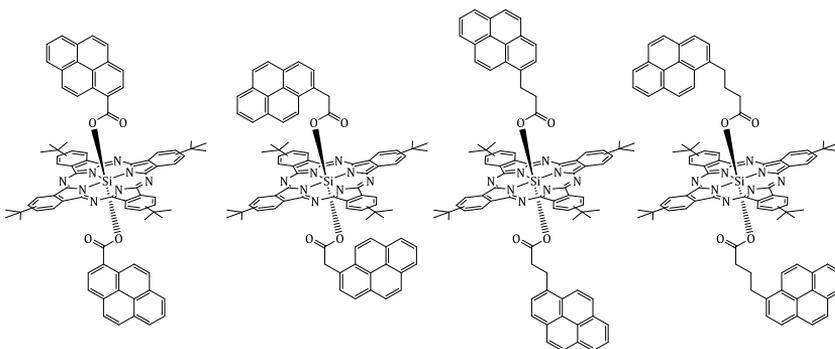


Figura 3.16. Estructuras de SiPc axialmente sustituidas con pireno.

Debido al problema de la agregación en las ftalocianinas no funcionalizadas axialmente, no existen muchas referencias de ellas en células solares ternarias. No

²⁰⁹ H. Xu, H. Ohkita, Y. Tamai, H. Benten, S. Ito, *Adv. Mater.*, **2015**, *27*, 5868-5874.

²¹⁰ L. Ke, J. Min, M. Adam, N. Gasparini, Y. Hou, J. D. Perea, W. Chen, H. Zhang, S. Fladischer, A.-C. Sale, E. Spiecker, R. R. Tykwiniski, C. J. Brabec, T. Ameri, *Adv. Energy Mater.*, **2016**, *6*, 1502355.

²¹¹ M. C. Vebber, T. M. Grant, J. L. Brusso, B. H. Lessard, *Langmuir*, **2020**, *36*, 2612-2621.

obstante, en 2011 Xu *et al.* mostraron un sistema ternario formado por P3HT:CuPc:PCBM que mejoró la eficiencia de conversión de energía (5.3 vs. 3.2% del sistema binario) (**Figura 3.17a**).²¹² También se sintetizó una ftalocianina libre con absorción en el infrarrojo cercano, alta movilidad de huecos y buena movilidad de electrones para dopar un sistema binario P3HT:PCBM. Los resultados de la célula ternaria mejoraron a los de la binaria (3.0 vs. 2.3%) debido a la disposición de las moléculas en la estructura de la capa activa con dominios de P3HT altamente ordenados y estructuras columnares hexagonales de la ftalocianina (**Figura 3.17b**).²¹³

Años más tarde, Stylianakis *et al.* descubrieron que la adición de una ZnPc a una mezcla binaria PTB7:PC₇₀BM permite una cascada electrónica entre los diferentes niveles energéticos. Se observó transferencia de carga entre el dador PTB7 y la ZnPc y se incrementó el valor de PCE desde un 7.38% para el sistema binario PTB7:PC₇₀BM de referencia, hasta un 8.43% para el sistema ternario (**Figura 3.17c**).²¹⁴ También existen diadas formadas por ZnPc y óxido de grafeno o nanotubos de carbono unidos de manera covalente o no covalente que se han utilizado como componente ternario en una mezcla P3HT:PCBM. En estos casos no se observó un aumento significativo de absorbancia, pero sí una diferencia en la morfología de la capa activa mejorando la conductividad eléctrica, así como los valores de PCE desde un 3.5% hasta un 5.3% (**Figura 3.17d**).²¹⁵

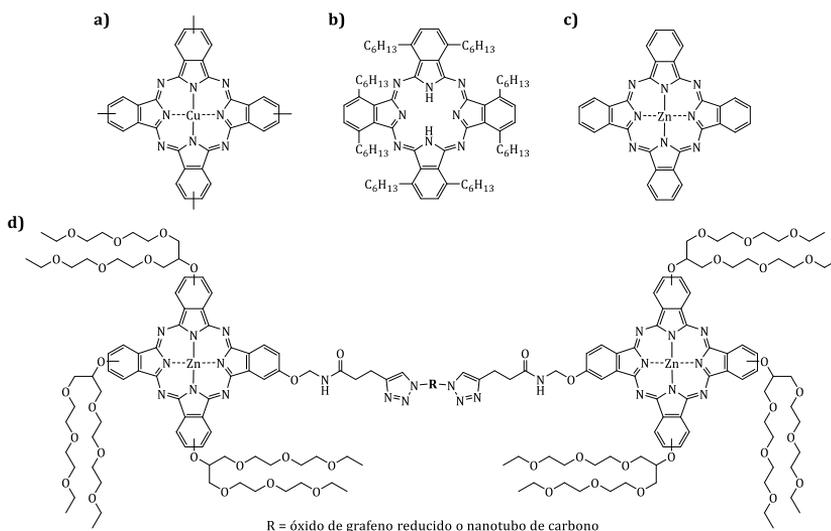


Figura 3.17. Estructuras de ftalocianinas utilizadas como tercer componente en células solares ternarias.

En cuanto a las células solares basadas en perovskitas, se ha hecho muy común y necesario el uso de los HTM. Esto es consecuencia de que la perovskita es capaz de conducir

²¹² Z.-X. Xu, V. A. L. Roy, K.-H. Low, C.-M. Cheb, *Chem. Commun.*, **2011**, 47, 9654-9656.

²¹³ T. Hori, T. Masuda, N. Fukuoka, T. Hayashi, Y. Miyake, T. Kamikado, H. Yoshida, A. Fujii, Y. Shimizu, M. Ozaki, *Org. Electron.*, **2012**, 13, 335-340.

²¹⁴ M. M. Stylianakis, D. Konios, G. Viskadourous, D. Vernardou, N. Katsarakis, E. Koudoumas, S. H. Anastasiadis, E. Stratakis, E. Kymakis, *Dyes Pigments*, **2017**, 146, 408-413.

²¹⁵ B. Kadem, A. Hassan, M. Göksel, T. Basova, A. Şenocak, E. Demirbaş, M. Durmuş, *RSC Adv.*, **2016**, 6, 93453-93462.

tanto huecos como electrones por lo que genera un problema debido a las posibles recombinaciones de carga y la inexistencia de una dirección definida para cada transportador. El papel clave que tiene el HTM es extraer de forma eficiente los huecos e inyectarlos rápidamente en el contacto metálico para evitar la recombinación de cargas, debiendo cumplir los siguientes requisitos: fácil síntesis y purificación que permita ser rentable económicamente; alta movilidad de carga, para evitar la recombinación dentro de la interfaz de perovskita; niveles HOMO-LUMO adecuados que coincidan con los materiales activos y alta estabilidad térmica y a la humedad.

Uno de los que mejores eficiencias ha dado y de los más utilizados es el Spiro-OMeTAD (**Figura 3.12**). No obstante, el elevado coste de su síntesis ha hecho que muchos grupos de investigación estén cambiando este por el PEDOT:PSS o derivados, en células de perovskita invertidas.²¹⁶ Este HTM también posee desventajas como hemos visto en el apartado 3.1.1.3, por lo que otros grupos están utilizando las ftalocianinas como HTM debido a sus propiedades optoelectrónicas.^{21b}

Se han estudiado diferentes tipos de ftalocianinas según su átomo central. Una de las primeras en utilizarse fue una CuPc no sustituida, obteniendo un valor de PCE de 5%.²¹⁷ Este valor fue mejorado poco después mediante una técnica de deposición a vacío hasta el 15.42% y lo más importante fue que la estabilidad de la celda se mantuvo mucho más tiempo que cuando se utilizó Spiro-OMeTAD.²¹⁸ Además, la funcionalización de la ftalocianina con grupos que aumentasen su solubilidad también se ha estudiado,²¹⁹ llegando a eficiencias del 20% con una buena estabilidad térmica y frente a la luz (**Figura 3.18**).²²⁰

²¹⁶ W. Yan, S. Ye, Y. Li, W. Sun, H. Rao, Z. Liu, Z. Bian, C. Huang, *Adv. Energy Mater.*, **2016**, *6*, 1600474.

²¹⁷ C. V. Kumar, G. Sfyri, D. Raptis, E. Stathatos, P. Lianos, *RSC Adv.*, **2015**, *5*, 3786-3791.

²¹⁸ W. Ke, D. Zhao, C. R. Grice, A. J. Cimaroli, G. Fang, Y. Yan, *J. Mater. Chem. A*, **2015**, *3*, 23888-23894.

²¹⁹ G.-W. Kim, H. Choi, M. Kim, J. Lee, S. Y. Son, T. Park, *Adv. Energy Mater.*, **2020**, *10*, 1903403.

²²⁰ T. Duong, J. Peng, D. Walter, J. Xiang, H. Shen, D. Chugh, M. Lockrey, D. Zhong, J. Li, K. Weber, T. P. White, K. R. Catchpole, *ACS Energy Lett.*, **2018**, *3*, 2441-2448.

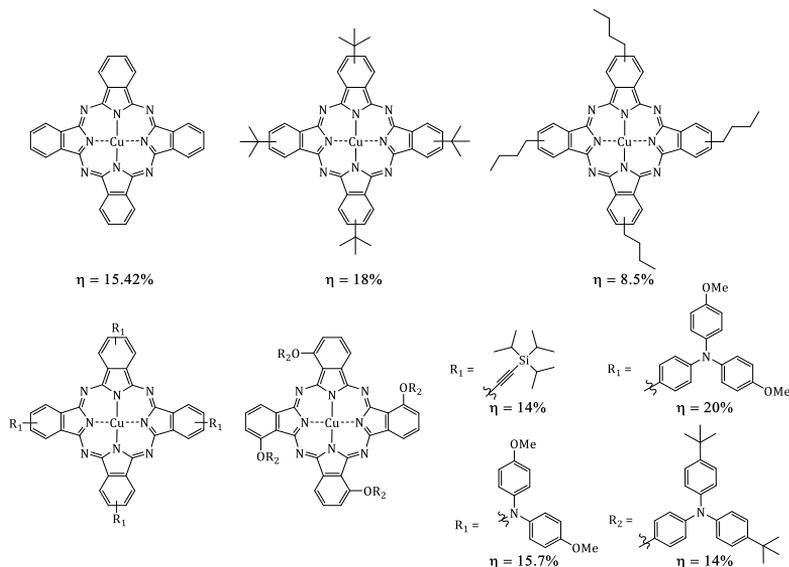


Figura 3.18. Estructuras de diferentes CuPc utilizadas en células solares de perovskita como HTM.

Respecto a las ZnPc como HTM en células de perovskita, se utilizaron por primera vez en 2015 obteniendo una PCE del 6.7% (**Figura 3.19a**).²²¹ Otra ZnPc que contenía grupos funcionales *tert*-butilo los cuales son menos voluminosos que los anteriores obtuvo una eficiencia menor (**Figura 3.19b**)²²² y se concluyó que los grupos voluminosos que impiden la agregación de las moléculas, mejoran la solubilidad de estas y juegan un papel fundamental.

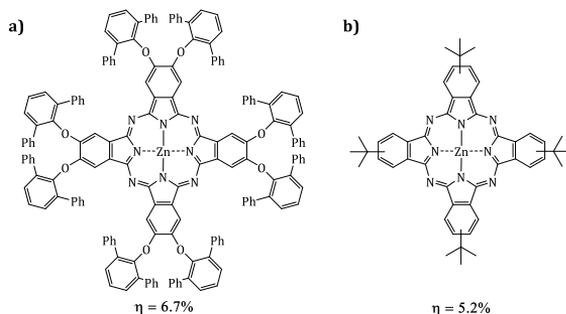


Figura 3.19. Estructuras de ZnPc utilizadas como HTM en células solares de perovskita.

También se ha estudiado la extensión de la conjugación mediante la introducción de grupos hexiltiofeno (HTF) y hexilbistiofeno (HBTF), que además permiten cambiar las propiedades de absorción debido al desplazamiento batocrómico de la banda Q. Estas nuevas ftalocianinas (**Figura 3.20**) se introdujeron en las células solares en las que se encontraba una perovskita mixta, (FAPbI₃)_{0.85}(MAPbBr₃)_{0.15}, y se compararon con la

²²¹ F. J. Ramos, M. Ince, M. Urbani, A. Abate, M. Grätzel, S. Ahmad, T. Torres, M. K. Nazeeruddin, *Dalton Trans.*, **2015**, 44, 10847-10851.

²²² S. Wu, Y. Zheng, Q. Liu, R. Li, T. Peng, *RSC Adv.*, **2016**, 6, 107723-107731.

(^tBu)₄ZnPc (**Figura 3.19b**), obteniendo una eficiencia de 17.5% para (HTF)₄ZnPc, de 15.5% para (HBTF)₄ZnPc y de 13.3% para (^tBu)₄ZnPc.²²³

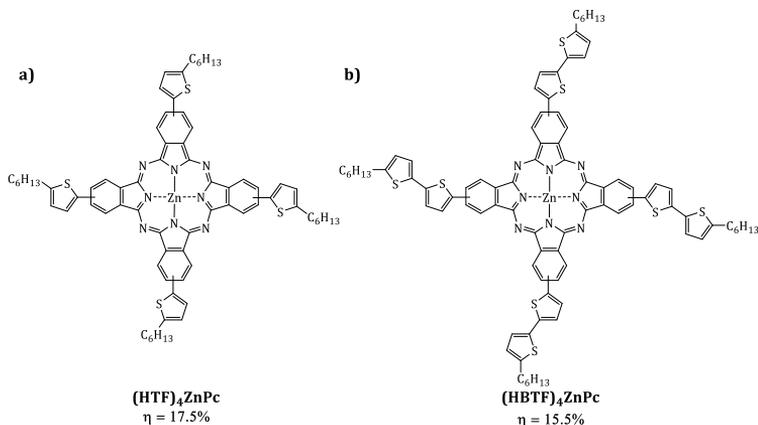


Figura 3.20. Estructuras de ZnPc con grupos tiofeno.

En nuestro grupo de investigación se han sintetizado diferentes moléculas, como son los derivados de perilenos, dicetopirrólopirroles, porfirinas y ftalocianinas, con gran absorción en el UV-vis para su aplicación en células solares. Dentro de los distintos tipos de células solares, estas moléculas se han aplicado en células solares sensibilizadas por colorante (DSSC) obteniendo unas eficiencias bastante bajas (**Figura 3.21**).²²⁴

²²³ K. T. Cho, O. Trukhina, C. Roldán-Carmona, M. Ince, P. Gratia, G. Grancini, P. Gao, T. Marszalek, W. Pisula, P. Y. Reddy, T. Torres, M. K. Nazeeruddin, *Adv. Energy Mater.*, **2017**, *7*, 1601733.

²²⁴ a) M. Planells, F. J. Céspedes-Guirao, A. Forneli, Á. Sastre-Santos, F. Fernández-Lázaro, E. Palomares, *J. Mater. Chem.*, **2008**, *18*, 5802-5808; b) E. M. Barea, J. Ortiz, F. J. Payá, F. Fernández-Lázaro, F. Fabregat-Santiago, Á. Sastre-Santos, J. Bisquert, *Energy Environ. Sci.*, **2010**, *3*, 1985-1994; c) L. Martín-Gomis, E. M. Barea, F. Fernández-Lázaro, J. Bisquert, Á. Sastre-Santos, *J. Porphyrins Phthalocyanines*, **2011**, *15*, 1005-1010; d) L. Martín-Gomis, C. Parejo, J. C. Álvarez, F. Fernández-Lázaro, Á. Sastre-Santos, *Inorg. Chim. Acta*, **2017**, *4*, 327-333; e) R. Nasrollahi, L. Martín-Gomis, F. Fernández-Lázaro, S. Zakavi, Á. Sastre-Santos, *Materials*, **2019**, *12*, 650.

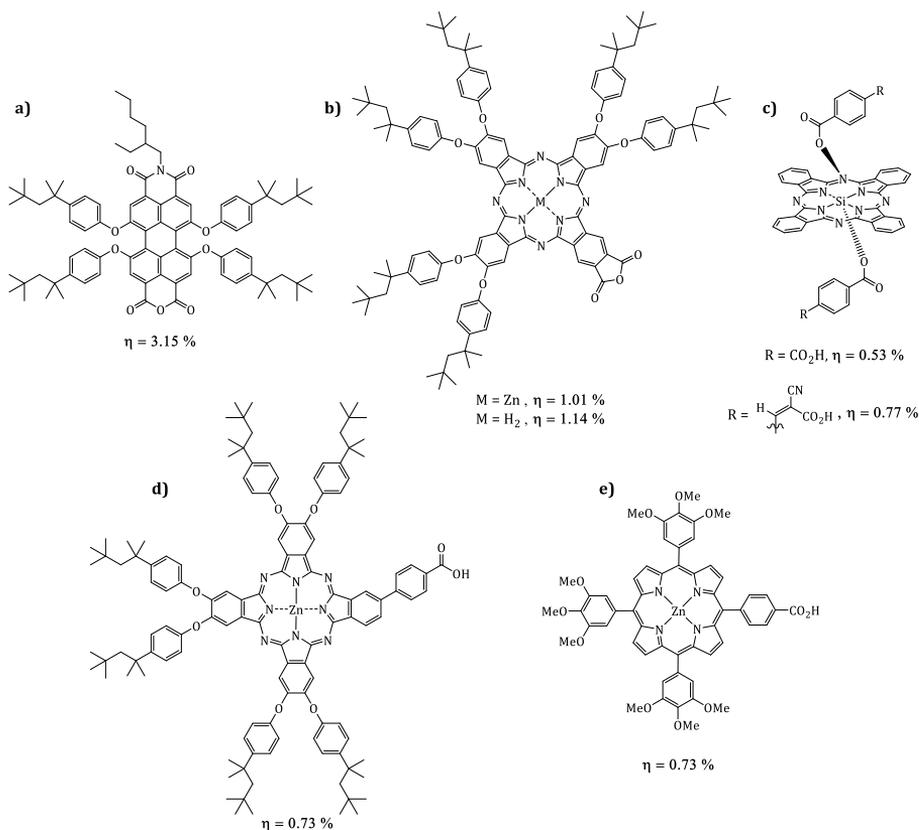


Figura 3.21. Estructuras de moléculas utilizadas como sensibilizantes en DSSC.

En el grupo también se han utilizado ZnPc en células solares de puntos cuánticos aumentando la eficiencia de estos dispositivos en comparación con aquellos que no contenían ftalocianinas (**Figura 3.22**).²²⁵

²²⁵ a) V. M. Blas-Ferrando, J. Ortiz, V. González-Pedro, R. S. Sánchez, I. Mora-Seró, F. Fernández-Lázaro, Á. Sastre-Santos, *Adv. Func. Mater.*, **2015**, 25, 3220-3226; b) V. M. Blas-Ferrando, J. Ortiz, V. González-Pedro, R. S. Sánchez, I. Mora-Seró, F. Fernández-Lázaro, Á. Sastre-Santos, *Chem. Commun.*, **2015**, 51, 1732-1735.

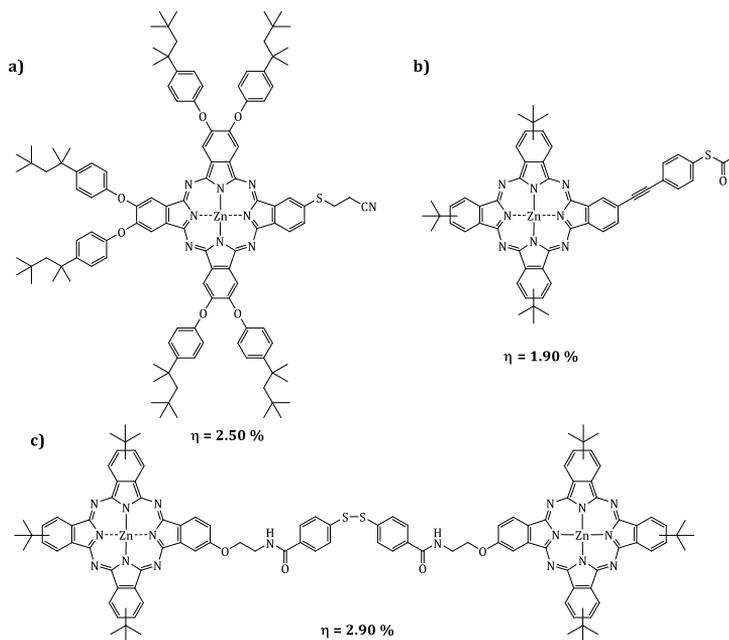


Figura 3.22. Estructuras de ftalocianinas utilizadas en células solares de puntos cuánticos.

Respecto a las células solares de heterounión masiva (BHJ) la mayoría de los trabajos están centrados en los derivados de perileno (**Figura 3.23a, c y d**),²²⁶ aunque también existen trabajos con ftalocianinas conjugadas a través de unidades de DPP (**Figura 3.23b**).²²⁷

²²⁶ a) M. Guide, S. Pla, A. Sharenko, P. Zalar, F. Fernández-Lázaro, Á. Sastre-Santos, T.-Q. Nguyen, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2013**, *15*, 18894-18899; b) C. Stenta, D. Molina, A. Viterisi, M. P. Montero-Rama, S. Pla, W. Cambarau, F. Fernández-Lázaro, E. Palomares, L. F. Marsal, Á. Sastre-Santos, *Nanomaterials*, **2018**, *8*, 211; c) J. Farinhas, D. Molina, A. Olcina, C. Costa, L. Alcácer, F. Fernández-Lázaro, Á. Sastre-Santos, A. Charas, *Dyes Pigments*, **2019**, *161*, 188-196.

²²⁷ D. Molina, A. Guerrero, G. Garcia-Belmonte, F. Fernández-Lázaro, Á. Sastre-Santos, *Eur. J. Org. Chem.*, **2014**, *21*, 4585-4591.

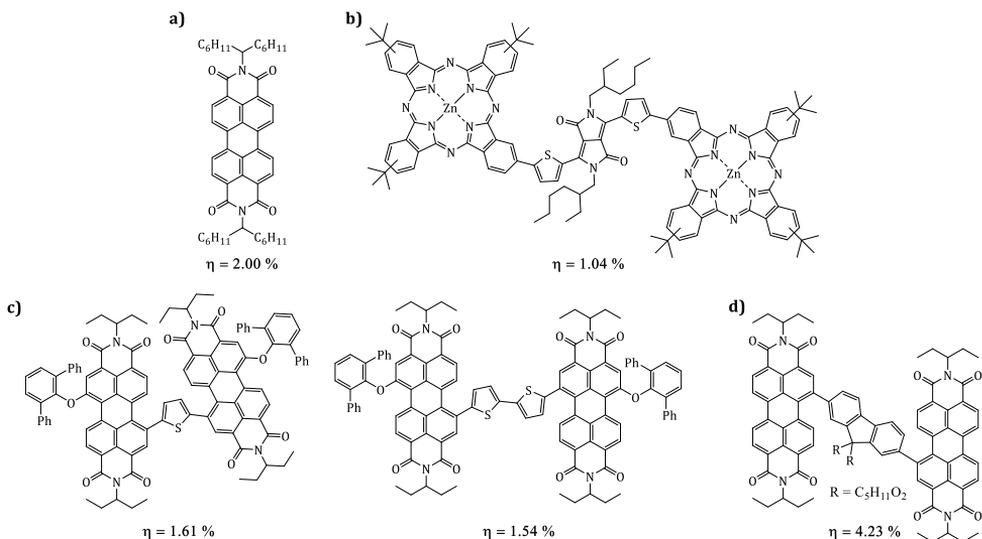


Figura 3.23. Estructuras de moléculas utilizadas en células solares BHJ.

Si bien la eficiencia de conversión de energía en los anteriores dispositivos no ha sido demasiado elevada, esta se ha visto aumentada en las células solares de perovskita. En uno de los primeros trabajos publicados por nuestro grupo en células solares de perovskita, se estudió una PDI como material transportador de electrones (ETM).²²⁸ Se descubrió que este nuevo material era capaz de sustituir al bario en la célula solar mejorando su eficiencia debido a los dipolos generados en la molécula cargada, facilitando la extracción de los electrones y evitando la recombinación.

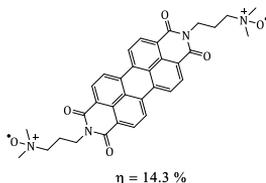


Figura 3.24. Estructura de PDI utilizada como ETM en una célula solar de perovskita.

También se han estudiado moléculas basadas en ZnPc como HTM (**Figura 3.25**).²²⁹ Los estudios revelaron una alta estabilidad de los dispositivos que contenían los dímeros de ZnPc, llegando incluso a superar a aquellos fabricados con Spiro-OMeTAD. Además, la capacidad de extracción de huecos era comparable o incluso superior a la del Spiro-OMeTAD que, junto con el menor coste de su síntesis, los hace grandes candidatos para su utilización en células solares de perovskita.

²²⁸ L. Gil-Escrig, C. Momblona, D. Forgács, S. Pla, F. Fernández-Lázaro, M. Sessolo, Á. Sastre-Santos, H. J. Bolink, *Org. Electron.*, **2016**, *37*, 396-401.

²²⁹ a) D. Molina, M. A. Ruiz-Preciado, F. Sadegh, M. J. Álvaro-Martins, M. Grätzel, A. Hagfeldt, Á. Sastre-Santos, *J. Porphyrins Phthalocyanines*, **2019**, *23*, 546-553; b) D. Molina, M. A. Ruiz-Preciado, B. Carlsen, F. T. Eickemeyer, B. Yang, N. Flores-Díaz, M. J. Álvaro-Martins, K. Nonomura, A. Hagfeldt, Á. Sastre-Santos, *ChemPhotoChem*, **2020**, *4*, 307-314.

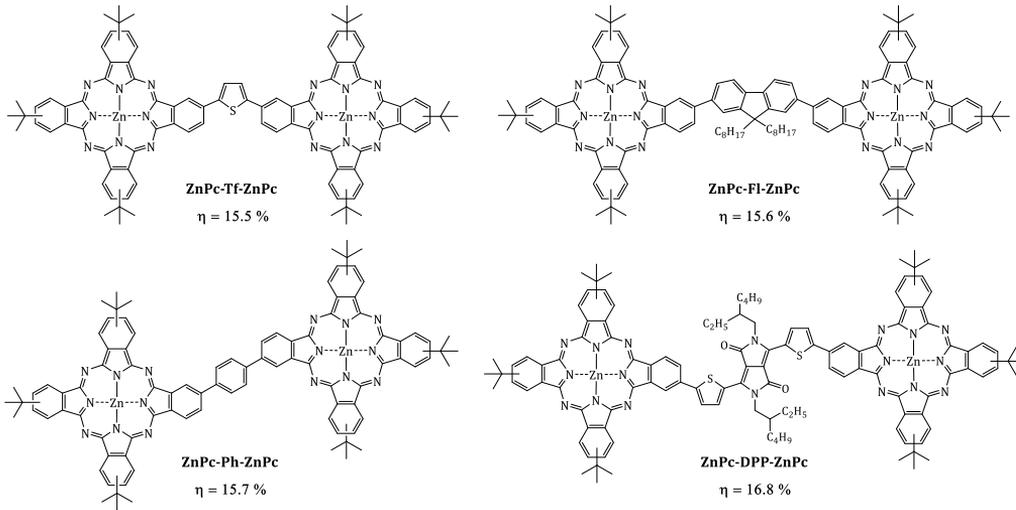


Figura 3.25. Estructuras de moléculas utilizadas como HTM en células solares de perovskita.

3.2. Objetivos

Para las aplicaciones de las ftalocianinas en células solares se ha sintetizado dos familias dependiendo de la sustitución en los anillos benzénicos de las mismas.

La primera de ellas consta de sustituyentes *terc*-octilfenoxilo en las 8 posiciones periféricas permitiendo una reducción de la agregación y una mejora de la solubilidad. Dentro de esta familia, se sintetizarán dos ftalocianinas, una de zinc y otra de cobre (Figura 3.26). Estas ftalocianinas se utilizarán como HTM en células solares de perovskita, que se fabricarán en el grupo del Prof. Shahzada Ahmad del Basque Center for Materials, Applications and Nanostructures, realizándose estudios de eficiencia de conversión de energía y de estabilidad en el tiempo para conocer si pueden sustituir al Spiro-OMeTAD como HTM.

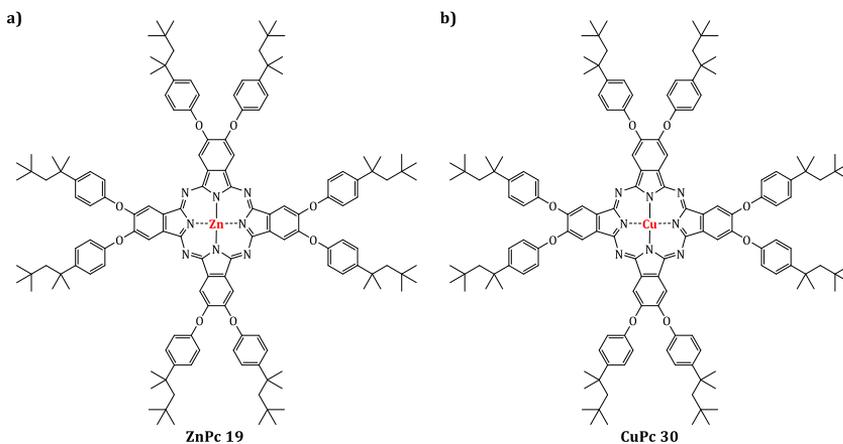


Figura 3.26. Estructuras de ZnPc 19 y CuPc 30 empleadas como HTM en células solares de perovskita.

La segunda familia contiene grupos fluoruro tanto en las posiciones periféricas como no periféricas y, como en el caso anterior, se sintetizará una ftalocianina de zinc y otra de cobre (**Figura 3.27**). Estas ftalocianinas se utilizarán como aceptores no fullerénicos (NFA) en células solares ternarias. La fabricación de estas células y las medidas de eficiencia de conversión de energía se llevarán a cabo en el grupo del Prof. Lluís Marsal de la Universidad Rovira i Virgili.

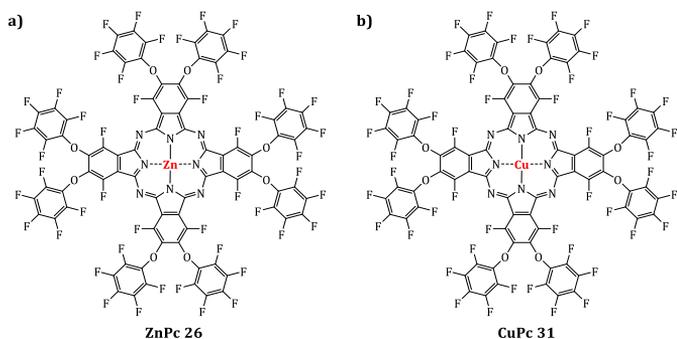


Figura 3.27. Estructuras de **ZnPc 26** y **CuPc 31** empleadas como aceptores no fullerénicos en células solares ternarias.

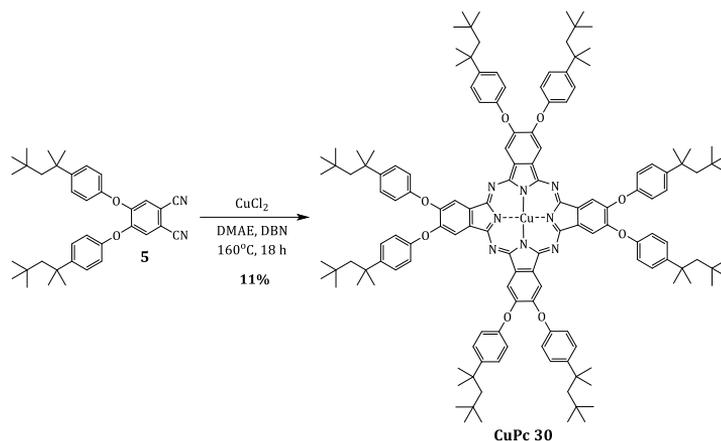
3.3. Resultados y discusión

3.3.1. Síntesis de las ftalocianinas objetivo

3.3.1.1. Síntesis y caracterización de 2,3,9,10,16,17,23,24-octakis(*p*-*terc*-octilfenoxi)ftalocianinato de zinc, ZnPc 19^{121e}

La síntesis de ZnPc 19 aparece descrita con detalle en la página 77 del capítulo 1.

3.3.1.2. Síntesis y caracterización de 2,3,9,10,16,17,23,24-octakis(*p*-*terc*-octilfenoxi)ftalocianinato de cobre, CuPc 30²³⁰



Esquema 3.2. Síntesis de CuPc 30.

La síntesis de la CuPc 30 se llevó a cabo mediante la ciclotetramerización del ftalonitrilo 5 utilizando CuCl₂ como plantilla y DMAE como disolvente mediante calentamiento convencional.

La caracterización de las dos ftalocianinas se realizó mediante ¹H-RMN utilizando CDCl₃ como disolvente, no obstante, debido al carácter paramagnético del cobre, los protones del anillo de la ftalocianina no se observan. En cambio, en la ZnPc 19 estos protones aparecen a 8.43 ppm (**A**) como una señal ancha debido al apilamiento π. Además, los protones de los anillos bencénicos del *terc*-octilfenoxilo a 6.97 y 7.28 ppm (**B**), se observan mucho mejor resueltas que las de la CuPc 30 (**Figura 3.28**).

²³⁰ L. Caliò, J. Follana-Berná, S. Kazim, M. Madsen, H.-G. Rubahn, Á. Sastre-Santos, S. Ahmad, *Sustainable Energy Fuels*, **2017**, *1*, 2071-2077.

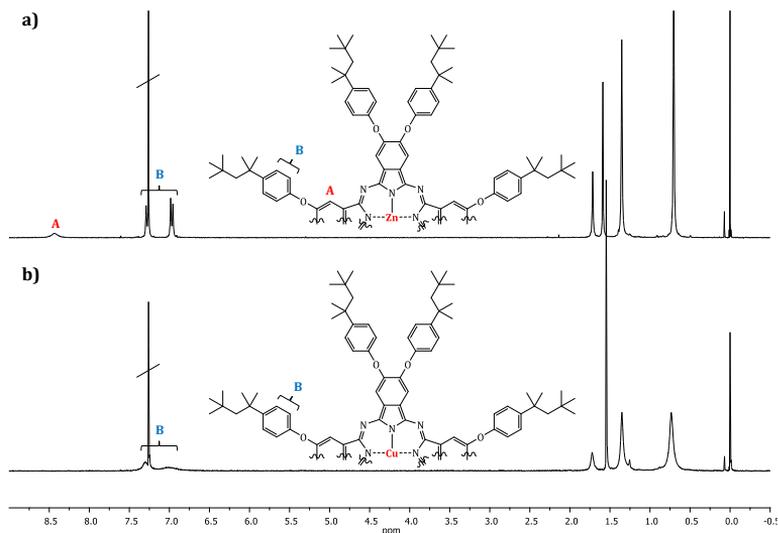


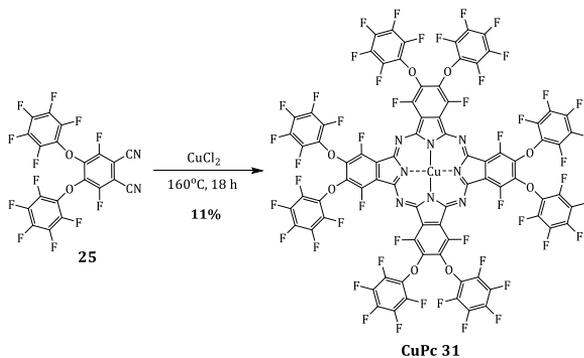
Figura 3.28. ^1H -RMN de a) **ZnPc 19** y b) **CuPc 30** en CDCl_3 como disolvente.

La **CuPc 30** también se caracterizó mediante HRMS observando que el patrón isotópico teórico coincidía con el patrón isotópico experimental (**Figura A24**).

3.3.1.3. Síntesis y caracterización de 1,4,8,11,15,18,22,25-octafluoro-2,3,9,10,16,17,23,24-octakis(pentafluorofenoxi)ftalocianinato de zinc, **ZnPc 26**¹⁶⁶

La síntesis y caracterización de la **ZnPc 26** aparece desarrollada en la página 94 del capítulo 2.

3.3.1.4. Síntesis y caracterización de 1,4,8,11,15,18,22,25-octafluoro-2,3,9,10,16,17,23,24-octakis(pentafluorofenoxi)ftalocianinato de cobre, **CuPc 31**¹⁶⁶



Esquema 3.3. Síntesis de **CuPc 31**.

La síntesis de la **CuPc 31** se llevó a cabo calentando a 160°C en un tubo de presión el ftalonnitrilo **25** con CuCl_2 , siguiendo el mismo procedimiento que para la **ZnPc 26** del capítulo 2. Al no existir ningún protón y ser el cobre paramagnético, no se pudo caracterizar mediante ^1H -RMN ni ^{13}C -RMN. No obstante, se caracterizó mediante HRMS

observando que el patrón isotópico teórico coincidía con el patrón isotópico experimental (Figura 3.29).

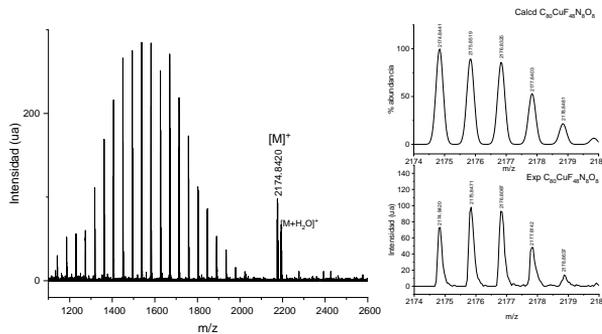


Figura 3.29. HR-MALDI-TOF de CuPc 31.

La Figura 3.30 muestra el UV-vis de ZnPc 26 y CuPc 31 realizado en CHCl₃. Ambas ftalocianinas muestran una banda Soret situada alrededor de 360 nm y la banda Q sobre 694 nm características de ftalocianinas no agregadas.

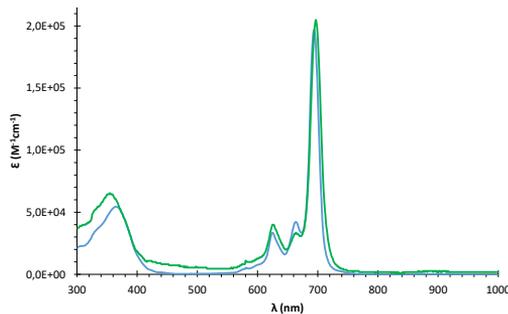


Figura 3.30. UV-vis de ZnPc 26 (azul) y CuPc 31 (verde).

3.3.2. Caracterización de las células solares

3.3.2.1. Células solares de perovskita

En la Figura 3.31 se muestran los niveles energéticos de los materiales utilizados para la fabricación de las células solares de perovskita. Las ftalocianinas de Zn y Cu utilizadas como HTM poseen un HOMO de -5.18 y -5.30 eV, respectivamente, lo que les otorga un nivel energético favorable con el de la perovskita (FAPbI₃)_{0.85}(MAPbBr₃)_{0.15}. Los valores de los niveles energéticos se obtuvieron a partir de las electroquímicas realizadas a las dos ftalocianinas. La ZnPc 19 muestra un potencial de oxidación a 0.38 V y un potencial de reducción a -1.48 V (vs Fc/Fc⁺). En cambio, la ftalocianina CuPc 30 muestra un potencial de oxidación a 0.50 V y un potencial de reducción a -1.62 V (vs Fc/Fc⁺). Además, Los niveles LUMO de ambas ftalocianinas son menos negativos que el LUMO de la perovskita por lo que tiene lugar un bloqueo efectivo de los electrones.

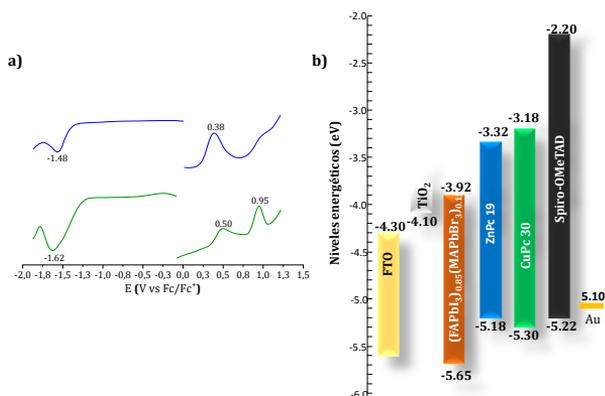


Figura 3.31. a) Voltametrías de pulso diferencial (DPVs) de ZnPc 19 (azul) y CuPc 30 (verde) y b) diagrama energético de los compuestos utilizados en la fabricación de las células solares de perovskita.

Estas células solares se fabricaron con una arquitectura mesoporosa convencional FTO/c-TiO₂/m-TiO₂/(FAPbI₃)_{0.85}(MAPbBr₃)_{0.15}/HTM (ftalocianina)/Au. El grosor de las capas de HTM se optimizó utilizando tres concentraciones diferentes: 10, 20 y 30 mM.

La **Figura 3.32** representa las curvas características de corriente-voltaje (J-V) de ambas ftalocianinas obtenidas para cada concentración. Se observó que las concentraciones más bajas de HTM funcionaron de manera más eficaz en un entorno basado en perovskita mixta ya que, al minimizar las concentraciones, se depositaban capas más delgadas de los HTM dando mejores eficiencias. Esto se debe a una disminución en la resistencia en serie y una extracción más efectiva de las cargas.

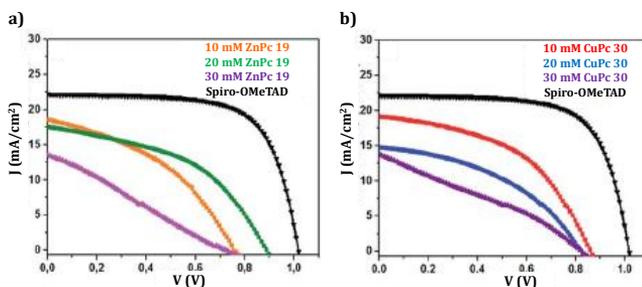


Figura 3.32. Curvas J-V para tres concentraciones diferentes de a) ZnPc 19 y b) CuPc 30.

Los parámetros fotovoltaicos, J_{sc} , V_{oc} , FF y PCE , se resumen en la **Tabla 3.1**.

Tabla 3.1. Parámetros fotovoltaicos empleando tres concentraciones diferentes de **ZnPc 19** y **CuPc 30**.

HTM	V_{oc} (mV)	J_{sc} (mA·cm ⁻²)	FF (%)	PCE (%)
ZnPc 19 (10 mM)	760	18.76	40.56	5.75
ZnPc 19 (20 mM)	890	17.52	46.52	7.25
ZnPc 19 (30 mM)	720	13.49	25.29	2.45
CuPc 30 (10 mM)	870	19.01	50.56	8.33
CuPc 30 (20 mM)	730	16.85	35.00	4.29
CuPc 30 (30 mM)	820	13.78	29.63	3.35
Spiro-OMeTAD	1040	21.52	68.87	15.20

Al disminuir la concentración de **ZnPc 19** la resistencia disminuye desde 399 a 107 y 128 $\Omega\cdot\text{cm}^{-2}$, respectivamente. Lo mismo ocurre con **CuPc 30** pasando de 211 a 136 y 72 $\Omega\cdot\text{cm}^{-2}$. Como podemos observar en la **Tabla 3.1**, los dispositivos basados en **ZnPc 19** obtuvieron el mejor valor de PCE para aquellos con una concentración de 20 mM, con un V_{oc} de 890 mV y un FF 46.52%. Para los dispositivos basados en **CuPc 30**, se obtuvieron los mejores parámetros fotovoltaicos a una concentración de 10 mM, resultando en un J_{sc} de 19.01 mA·cm⁻² y un FF del 50.56%; no obstante, estos valores son relativamente más bajos que los que aparecen en otros trabajos de ftalocianinas como HTM.²²³ En particular, el valor de FF bajo para ambas ftalocianinas es debido a un transporte poco eficiente de huecos, además de una alta resistencia. Esto puede mejorarse disminuyendo la concentración de HTM ya que la capacidad de transporte de carga se atribuye al empaquetamiento molecular. Así, los grupos voluminosos impiden este empaquetamiento efectivo dificultando el proceso de transferencia de carga intermolecular. El valor de V_{oc} se mantiene relativamente constante, incluso al disminuir el grosor de la capa de HTM, pero es bajo comparado con el Spiro-OMeTAD debido, probablemente, a las pobres propiedades de bloqueo de electrones, que producen una recombinación de carga no deseada en la interfaz HTM:perovskita. Esto podría evitarse introduciendo una capa amortiguadora entre las otras dos.²³¹ Para aclarar aún más los efectos de los HTM en la eficiencia del dispositivo, se midió la eficiencia de conversión de fotón a corriente (IPCE) en cada tipo de célula solar de perovskita (**Figura 3.33**). Los resultados del IPCE coincidieron con las características eléctricas de cada tipo de dispositivo. Los dispositivos basados en **ZnPc 19** y **CuPc 30** con la concentración óptima resultante de 20 mM y 10 mM, respectivamente, exhibieron un IPCE mejorado en todo el rango de longitud de onda visible, de 300 a 800 nm.

²³¹ E. Nouri, Y.-L. Wang, Q. Chen, J.-J. Xu, G. Paterakis, V. Dracopoulos, Z.-X. Xu, D. Tasis, M. R. Mohammadi, P. Lianos, *Electrochim. Acta*, **2017**, *233*, 36-43.

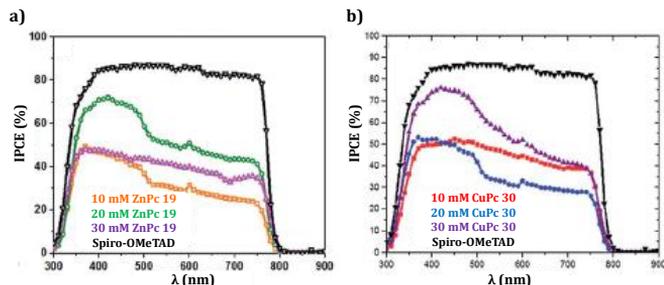


Figura 3.33. Curvas IPCE de las células solares de perovskita con a) ZnPc 19 y b) CuPc 30.

Para dilucidar la microestructura de las capas de la ZnPc 19 y la CuPc 30, estas se depositaron encima de la capa de perovskita y se empleó microscopía de sonda de barrido (SPM) para obtener imágenes de la superficie. Ambos HTM mostraron una cobertura suave y uniforme (Figura 3.34a y b), observando que CuPc 30 era relativamente más suave que ZnPc 19. La rugosidad cuadrática media fue de 14.85 y 12.76 nm para ZnPc 19 y CuPc 30, respectivamente, cuando se midió en 5x5 μm² para estos HTM. Los experimentos de microscopía revelaron una capa uniforme, con menos agujeros y menos irregularidades en la superficie. La imagen de la sección transversal de un dispositivo completo se presenta en la Figura 3.34c y d y muestra capas bien interconectadas y definidas. Aquí las perovskitas son las capas más gruesas, mientras que la capa HTM está enterrada (debido a un espesor muy bajo) entre las perovskitas y la capa de oro, que actúa como el cátodo (capa superior). Una capa compacta muy delgada y un TiO₂ mesoporoso también están representados en la estructura del dispositivo, y estos están de acuerdo con la estructura adoptada para la fabricación del dispositivo, es decir, FTO/c-TiO₂/m-TiO₂/(FAPbI₃)_{0.85}(MAPbBr₃)_{0.15}/HTM (ftalocianina)/Au.

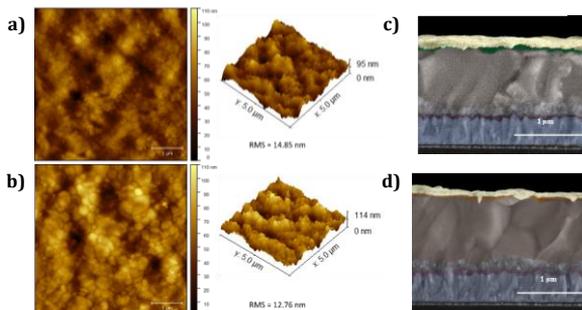


Figura 3.34. Superficie y topografía 3D de a) ZnPc 19 y b) CuPc 30 e imagen SEM transversal de c) ZnPc 19 (20 mM) y d) CuPc 30 (10 mM).

También se han realizado estudios de estabilidad de las células solares de perovskita. Como ya hemos visto, las ftalocianinas exhiben una alta estabilidad térmica y química y esto puede ayudar a mejorar la conservación de la capa de perovskita, permitiendo mejorar la estabilidad de las células solares. La estabilidad al aire de los dispositivos no encapsulados con ZnPc 19 y CuPc 30 se estudió durante más de 200 horas y, con fines comparativos, también se estudiaron los dispositivos estándar basados en Spiro-OMeTAD. Las células solares no selladas se mantuvieron a 25°C y bajo una humedad relativa del 50-60%. La Figura 3.35d ilustra los PCE normalizados en las células solares observando que

para **CuPc 30** como HTM sólo se pierde menos del 10% del valor inicial después de 7 días, y para **ZnPc 19** han mostrado una caída del 15% de su valor inicial, mientras que los dispositivos de referencia con Spiro-OMeTAD, muestrann una pérdida de más del 20% de su valor de eficiencia inicial. De la **Figura 3.35a-c**, se puede deducir que la pérdida para los dispositivos basados en **ZnPc 19** corresponde a una caída del J_{sc} del 15%. En cambio, para Spiro-OMeTAD la degradación corresponde a una disminución significativa en el FF, alrededor del 20%, mientras que todos los demás parámetros permanecieron constantes. Estos resultados apuntan a que la utilización de ftalocianinas como HTM ofrece alternativas prometedoras para la fabricación de dispositivos eficientes ya que su estabilidad permanece durante más tiempo.

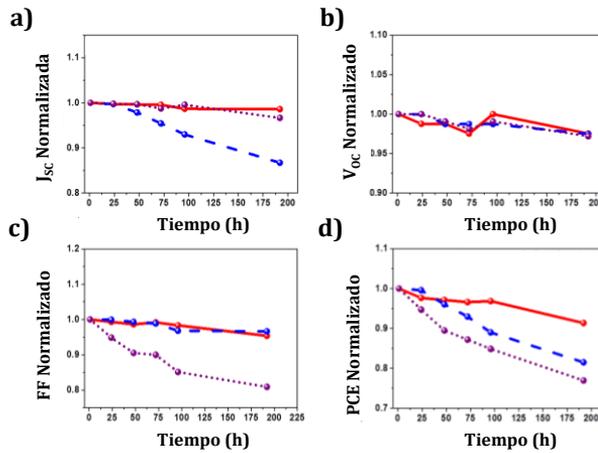


Figura 3.35. Valores normalizados en función del tiempo de a) J_{sc} , b) V_{oc} , c) FF y d) PCE. **ZnPc 19** (20 mM) (azul), **CuPc 30** (10 mM) (rojo) y Spiro-OMeTAD (violeta).

3.3.2.2. Células solares ternarias de heterounión masiva

La configuración del dispositivo fabricado, así como la alineación de los niveles de energía de cada uno de los componentes implicados se muestran en la **Figura 3.36**. Como podemos observar, los niveles HOMO-LUMO de la **ZnPc 26** obtenidos a partir de los datos electroquímicos (-5.37 y -4.02 eV, respectivamente) se encuentran entre los del dador (PTB7-Th) y el aceptor (PC₇₀BM), favoreciendo una reducción del bandgap entre los niveles energéticos del dador y el aceptor. Esto permite disminuir la fuerza impulsora para la separación de cargas y proporcionar más vías que faciliten el movimiento de electrones y huecos en el material al dar lugar a una transferencia de energía en cascada.

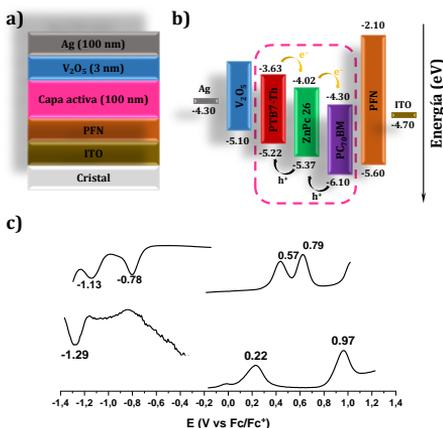


Figura 3.36. Representación esquemática de a) disposición de las distintas capas en la célula solar ternaria, b) niveles energéticos HOMO-LUMO de los distintos componentes con el mecanismo de transferencia de carga y c) DPVs de ZnPc 26 (arriba) y CuPc 31 (abajo).

La composición de estas células solares es PTB7-Th:PC₇₀BM:ZnPc 26 (1:1.45:0.05) y PTB7-Th:PC₇₀BM:CuPc 31 (1:1.40:0.10). Las curvas J/V de las células solares ternarias se midieron bajo iluminación AM 1.5G (100 $mW \cdot cm^{-2}$) y bajo iluminación oscura. Además, también se obtuvieron las curvas J/V del sistema binario de referencia PTB7-Th: PC₇₀BM (1:1.5) (Figura 3.37).

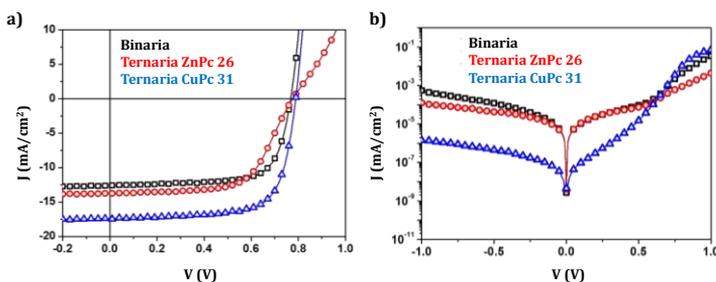


Figura 3.37. Curvas J/V de las células solares ternarias basadas en ZnPc 26 (rojo), CuPc 31 (azul) y célula solar binaria (negro) bajo a) iluminación y b) oscuridad.

Los parámetros J_{SC} , V_{OC} , FF y PCE de los distintos dispositivos se resumen en la **Tabla 3.2**. Para hacer una buena estadística, los datos extraídos se obtuvieron de más de 12 dispositivos. Como se muestra, la adición de un 5% en peso de ZnPc 26 en la capa activa de la célula solar ternaria produce un PCE de 5.88%, un J_{SC} de 13.35 $mA \cdot cm^{-2}$, un V_{OC} de 0.771 V y un FF de 57.01%. Por otro lado, los dispositivos de referencia binarios de PTB7-Th:PC₇₀BM, muestran un PCE de 6.49%, un J_{SC} de 12.19 $mA \cdot cm^{-2}$, un V_{OC} de 0.767 V y un FF de 69.83%. Aunque el PCE y el FF de los dispositivos ternarios con ZnPc 26 como tercer componente son más bajos que los de los dispositivos binarios, inesperadamente el J_{SC} y el V_{OC} de los dispositivos ternarios muestran valores ligeramente más altos. Por el contrario, al agregar un 10% de CuPc 31 a la capa activa basada en la mezcla PTB7-Th: PC₇₀BM, se observa un PCE de 9.32%, un J_{SC} de 16.64 $mA \cdot cm^{-2}$, un V_{OC} de 0.778 V y un FF de 72.07%, mejorando todos los valores de la célula solar binaria.

Tabla 3.2. Resumen de los parámetros fotovoltaicos de las células solares.

D:A ₁ :A ₂	J_{sc} (mA·cm ⁻²)	V_{oc} (mV)	FF (%)	PCE (%)
Binaria	12.19	767	69.83	6.49
ZnPc 26	13.35	771	57.01	5.88
CuPc 31	16.64	778	72.07	9.32

Para obtener más información sobre la mejora en los valores de J_{sc} para ambos sistemas ternarios basados en ftalocianinas, se midieron los espectros de eficiencia cuántica externa (EQE), como se muestra en la **Figura 3.38**. Para las células solares binarias basadas en PTB7-Th: PC₇₀BM, los picos del EQE aparecen en la región de 400-420 nm. En cambio, en los dispositivos ternarios con **ZnPc 26** y **CuPc 31**, se observan algunos picos adicionales en la longitud de onda de 420-450 nm y 620-720 nm, con un porcentaje de eficiencia cuántica externa mucho mayor que respecto a los dispositivos binarios. Esto se debe a la absorción adicional del dispositivo por parte de ambas ftalocianinas, cuyo pico de absorción se encuentra en torno a 700 nm. Por lo tanto, se generan más excitones debido a los fotones absorbidos, lo que sugiere una buena contribución de las ftalocianinas como tercer componente para la recolección de fotones en la capa fotoactiva ternaria.

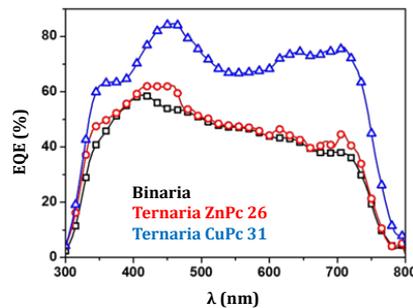


Figura 3.38. Espectro EQE de la célula binaria de referencia (negro) y de las células ternarias con **ZnPc 26** (rojo) y **CuPc 31** (azul).

3.4. Conclusiones

Distintos tipos de Pc metálicas de zinc y de cobre se han sintetizado y caracterizado para su aplicación en células solares de perovskita y en células solares ternarias de heterounión masiva.

En el caso de las células solares de perovskita se han utilizado dos Pc, una de zinc (**ZnPc 19**) y otra de cobre (**CuPc 30**), con grupos *terc*-octilfenoxilo que evitan la agregación y favorecen la solubilidad en la mayoría de disolventes orgánicos. El grosor de las capas del HTM se optimizó variando la concentración y se descubrió que el dispositivo con la capa más delgada ofrecía la mejor eficiencia. Entre las dos Pc utilizadas, la **CuPc 30** mostraba las mejores eficiencias (superiores al 8%) y, aunque no superaban a las obtenidas por los dispositivos con Spiro-OMeTAD como HTM, sí que resultaban ser más estables a lo largo del tiempo, demostrando que las Pc pueden utilizarse como HTM en células solares de perovskita gracias a la eficiente extracción de huecos y transferencia de los mismos.

Con respecto a las células solares ternarias de heterounión masiva, se utilizaron dos Pc fluoradas con capacidad aceptora, una de zinc (**ZnPc 26**) y otra de cobre (**CuPc 31**), y se incorporaron como tercer componente a una mezcla PTB7-Th:PC₇₀BM. Estos nuevos dispositivos, mostraron un valor de PCE de 5.88% para el sistema con **ZnPc 26** y 9.32% para el sistema con **CuPc 31**. El valor de PCE del sistema ternario con **CuPc 31**, fue superior al del sistema binario de referencia PTB7-Th:PC₇₀BM por la mayor capacidad de absorción lumínica de la **CuPc 31**.

3.5. Parte experimental

3.5.1. Materiales y métodos

Todos los reactivos implicados en la síntesis se obtuvieron de la casa comercial Sigma-Aldrich. En la fabricación de las perovskitas: el 2,2',7,7'-tetrakis(*N,N'*-di-*p*-metoxifenilamino)-9,9'-espirobifluoreno (Spiro-OMeTAD) fue adquirido de Merck KGaA, el yoduro de metilamonio (MAI), el yoduro de formamidinio (FAI) y el bromuro de metilamonio (MABr) de Dyesol, el PbI₂ y el PbBr₂ se obtuvieron de Tokyo Chemical Industry (TCI). Para la fabricación de las células solares ternarias, el cristal con el óxido de indio y estaño (ITO) de resistividad 10 Ω m⁻¹ fue adquirido en PsiOTec Ltd, la plata para uno de los electrodos de la TOSC fue adquirida en Testbourne Ltd., el material de la capa activa se basa en el polímero dador PTB7-Th y el aceptor PC₇₀BM, ambos provenientes de la casa comercial One-Material Inc, al igual que el polímero poli[(9,9-bis(3'-(*N,N*-dimetilamino)propil)-2,7-fluoreno)-*alt*-2,7-(9,9-dioctilfluoreno)] (PFN). El V₂O₅ fue adquirido en Sigma-Aldrich. Todos se emplearon sin ningún tipo de purificación previa.

- Resonancia Magnética Nuclear (RMN): los espectros de RMN fueron realizados en un espectrómetro Bruker AC300 a 25°C utilizando disolvente deuterado y se referenciaron frente a tetrametilsilano. Las señales se designaron como: s=singlete, d=doblete, m=multiplote, br=ancho y los desplazamientos de estas se dan en ppm.

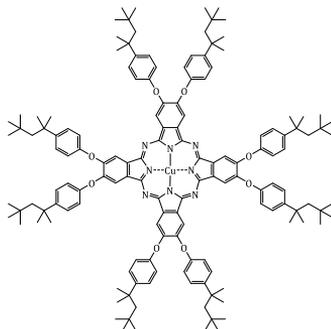
- UV-Vis: Las medidas se realizaron en un espectrofotómetro Helios Gamma. Se utilizaron disolventes calidad espectrosol sin purificación previa.

- Espectrometría de masas: se obtuvieron en un espectrómetro Bruker Microflex LRF20 matrix-assisted laser desorption/ionization – time of flight (MALDI-TOF) utilizando ditranol como matriz.

- Electroquímica: la voltametría cíclica y la voltametría de pulso diferencial se realizó en una celda convencional de tres electrodos en atmósfera inerte utilizando un potencióstato/galvanostato μ-AUTOLAB tipo III a 298 K. Las disoluciones se realizaron en THF o DCM conteniendo TBAPF₆ 0.1 M como electrolito soporte. Se utilizó un electrodo de platino como electrodo de trabajo, un electrodo de Ag/AgNO₃ como electrodo de referencia y un hilo de platino como contraelectrodo. Las medidas se presentan frente al par ferroceno/ferrocenio.

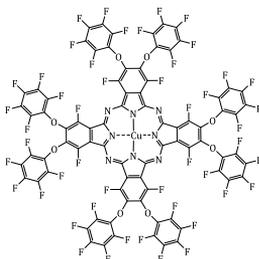
3.5.2. Síntesis

3.5.2.1. Síntesis de 2,3,9,10,16,17,23,24-octakis(*p*-*terc*-octilfenoxi)ftalocianinato de cobre (CuPc 30)²³⁰



Una mezcla del ftalonitrilo **5** (300 mg, 0.56 mmol), CuCl₂ (38 mg, 0.28 mmol) y DBN (2 gotas) se disuelve en DMAE (1 mL) y se calienta a reflujo en atmósfera inerte durante 18 h. La mezcla resultante se enfría a temperatura ambiente y se precipita con MeOH. El sólido se purifica mediante columna cromatográfica (Tol) obteniendo 86 mg de un sólido verde (28%). ¹H-RMN (CDCl₃): δ = 0.73 (s, 72H), 1.35 (s, 48H), 1.72 (s, 16H), 7.02 (s, 16H), 7.30 (s, 16H). UV-vis (CHCl₃): λ_{max}/nm (log ε): 341 (4.92), 615 (4.69), 683 (5.43). HRMS (MALDI-TOF): *m/z* para C₁₄₄H₁₇₆CuN₈O₈ calcd, 2208.2902; encontrado 2208.2930.

3.5.2.2. Síntesis de 1,4,8,11,15,18,22,25-octafluoro-2,3,9,10,16,17,23,24-octakis(pentafluorofenoxi)ftalocianinato de cobre (CuPc 31)¹⁶⁶



3,6-difluoro-4,5-bis(pentafluorofenoxi)ftalonitrilo **25** (300 mg, 0.57 mmol) y CuCl₂ (76 mg, 0.57 mmol) se añaden en un tubo de presión y se calientan a 160°C durante 18h. La mezcla azul resultante se enfría a temperatura ambiente, se disuelve en DCM, se filtra y se concentra a vacío obteniendo 105 mg (34%) de **CuPc 31**. UV-vis (CHCl₃): λ_{max}/nm (log ε): 355 (4.73), 625 (4.50), 664 (4.42), 697 (5.20). HRMS (MALDI-TOF): *m/z* para C₈₀CuF₄₈N₈O₈: calcd, 2174.8441; encontrado, 2174.8420. ν_{max}(KBr)/cm⁻¹: 1520, 1478, 1420, 1321, 1257, 1268, 1125, 1001.

3.5.3. Fabricación de los dispositivos

- Células solares de perovskita: Primero, los cristales conductores recubiertos de óxido de estaño dopado con flúor (FTO) se limpiaron por ultrasonidos en una disolución Hellmanex acuosa al 2% durante 30 minutos, seguido de un lavado con agua desionizada; luego se repitió el mismo proceso con acetona e isopropanol, finalmente se calentó a 500°C para eliminar cualquier residuo orgánico. Después, se depositó una capa compacta de TiO₂

sobre el sustrato FTO mediante pirólisis por pulverización a 450°C a partir de una solución precursora de diisopropóxido-bis(acetilacetato) de titanio en etanol anhidro. A continuación, los sustratos se dejaron a 450°C durante 30 minutos y se enfriaron más tarde hasta temperatura ambiente. Posteriormente, se depositó una capa de TiO₂ mesoporosa de 150-200 nm mediante spin-coating utilizando una pasta de TiO₂ (Dyesol 30 NR-D) diluida en etanol (1:7) durante 20 s a 4000 rpm. Las muestras se secaron inmediatamente a 125°C y luego se recoció hasta 500°C a través de una rampa de temperatura de cuatro pasos y se mantuvieron a 500°C durante 30 minutos para permitir la transformación de TiO₂ amorfo en anatasa (una de las formas minerales del TiO₂). Al enfriar a temperatura ambiente, los sustratos se transfirieron a una caja de guantes llena de argón para depositar la capa superior de perovskita. La solución precursora para preparar la perovskita mixta se preparó disolviendo FAI (1 M), PbI₂ (1.2 M), MABr (0.2 M) y PbBr₂ (0.2 M) en DMF anhidro:DMSO 4:1 (v:v). La solución de perovskita se añadió mediante spin-coating en una secuencia de dos pasos a 1000 y 6000 rpm durante 10 y 20 s, respectivamente. Durante el segundo paso, se usaron 100 µL de clorobenceno y se vertió sobre el sustrato durante 10 s antes del final. Los sustratos fueron recocidos a 100°C durante 1 h en una caja de guantes. Después del recocido y enfriamiento de la perovskita, la capa de transporte de huecos, que consiste en Spiro-OMeTAD (70 mM), **ZnPc 19** o **CuPc 30** (en tres concentraciones diferentes: 10, 20 y 30 mM) fue preparada disolviendo la cantidad correspondiente en clorobenceno. El Spiro-OMeTAD se dopó mediante la adición de la sal bis(trifluorometilsulfonil)imida de litio (Li-TFSI, de Aldrich), de la sal tris(2-(1H-pirazol-1-il)-4-*terc*-butilpiridina) de cobalto (III) tris(bis-(trifluorometilsulfonil)imida) (FK209) y de 4-*terc*-butilpiridina (*t*-BP, de Aldrich) en la relación molar 0.5, 0.01 y 3.3 para Li-TFSI, FK209 y *t*-BP, respectivamente. **ZnPc 19** y **CuPc 30** se doparon agregando LiTFSI y *t*-BP como aditivo en la relación molar de 0.5 y 3.3 respectivamente. Se añadieron por spin-coating 35 µL de las disoluciones de HTM sobre la capa de perovskita a 4000 rpm durante 20 s, en una caja de guantes llena de aire seco. Finalmente, una capa de 70-80 nm de oro como cátodo se evaporó térmicamente a bajo vacío (10⁻⁶ torr) para completar la fabricación del dispositivo. Todas las disoluciones se prepararon dentro de una caja de guantes llena de argón con condiciones controladas de humedad y oxígeno (O₂<10 ppm, H₂O<2 ppm).

- Células solares ternarias: Los dispositivos fueron fabricados con la arquitectura ITO/PFN/PTB7-Th:PC₇₀BM:Ftalocianina/V₂O₅/Ag. El sustrato de vidrio recubierto con ITO se limpió con un agente de limpieza tensoactivo y se diluyó en agua desionizada. Posteriormente, los vidrios recubiertos con ITO se sonicaron en los disolventes anhidros acetona, metanol e isopropanol durante 10 minutos, respectivamente. Luego, se secaron a 120°C en un horno durante 20 minutos y se limpiaron posteriormente con UV/ozono durante 15 minutos. Como capa transportadora de electrones, se utilizó PFN disuelto en metanol, en presencia de una pequeña cantidad de ácido acético (2 µL/mL), obteniendo una concentración final de 2 mg/mL y se depositó mediante spin-coating sobre el sustrato limpio obteniendo un grosor de 10 nm. La disolución de la mezcla de la capa activa se preparó disolviendo el material dador y aceptor en clorobenceno y 1,8-diyodoctano (97:3% v/v) con una concentración final de 25 mg/mL. La composición final de la capa activa PTB7-Th:PC₇₀BM:Ftalocianina fue 1:1.5-x:x con x = 0.05-0.1. La solución se agitó y calentó a 40°C durante la noche. La disolución de la mezcla se mantuvo durante 48 h y después, se depositó mediante spin-coating en la parte superior de la capa intermedia a 750 rpm durante 30 segundos para obtener un espesor de 100 nm. Posteriormente, se

depositó el ánodo que consistía en 3 nm de V_2O_5 y 100 nm de Ag mediante evaporación térmica en condiciones de alto vacío ($\leq 1 \times 10^{-6}$ mbar) con una velocidad de evaporación de 0.01 nm/s. El área efectiva para todos los dispositivos fue de 0.09 cm².

3.5.4. Caracterización de los dispositivos

- **Células solares de perovskita:** Las curvas de densidad de corriente/voltaje (J/V) se registraron con una unidad de medición de fuente Keithley 2400 bajo iluminación AM 1.5 G (100 mW cm⁻²) desde un simulador solar AAA de 450 W (ORIEL, 94023 A). La calibración se realizó utilizando una célula solar de silicio monocristalino certificada por NREL. Se usó una máscara de metal negro (0.16 cm²) sobre el área activa de la célula solar cuadrada (0.5 cm²) para reducir la influencia de la luz dispersa. Los parámetros fotovoltaicos J_{sc} , V_{oc} , FF y PCE se extrajeron de las curvas J/V de las células solares. (Área de superficie activa: 0.16 cm², velocidad de exploración: 100 mV s⁻¹, retraso previo al barrido: 10 s). Las mediciones de IPCE se realizaron utilizando una lámpara de xenón Newport de 150 W acoplada a un monocromador motorizado de 1/4 m Oriel Cornerstone 260 como fuente de luz y un medidor de potencia 2936-R para medir la corriente de cortocircuito. Los experimentos de microscopía de fuerza atómica se realizaron utilizando un Veeco Dimension 3100 y los datos se analizaron utilizando el software Gwyddion, mientras que las imágenes de la sección transversal de las células solares de perovskita se registraron utilizando un SEM Hitachi S-4800.

- **Células solares ternarias:** Los dispositivos se sellaron en un soporte para muestras en condiciones inertes ($H_2O < 0.1$ ppm y $O_2 < 0.1$ ppm) en una caja de guantes. Las propiedades eléctricas de los dispositivos (mediciones J/V) se obtienen utilizando un simulador solar (modelo Abet Technologies modelo 11000 clase A con arco de xenón) y una unidad de medición de fuente Keithley 2400 en condiciones de oscuridad e iluminación. Las mediciones J/V se toman bajo un barrido de voltaje directo de -1 a 1 V. La intensidad de la luz fue calibrada por un fotodiodo de silicio monocristalino certificado por NREL. Las mediciones de la eficiencia cuántica externa (EQE) se llevan a cabo a través de un barrido de longitud de onda de 300 nm a 800 nm utilizando el modelo Lasing IPCE-DC con un número de serie de LS1109-232.

ANEXO I

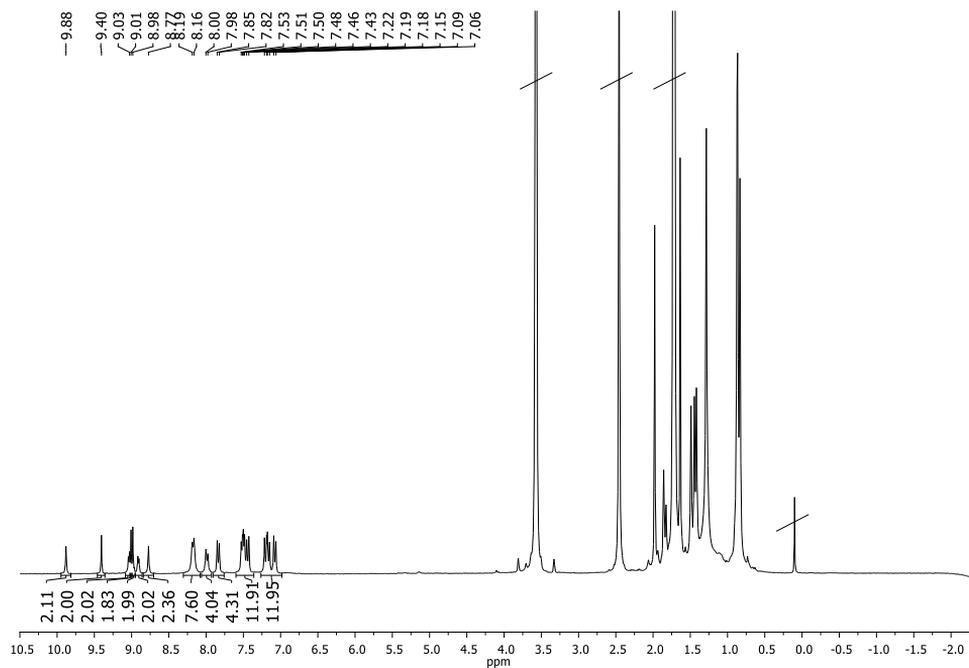


Figura A1. $^1\text{H-RMN}$ (THF-d_8) de ZnPc-ZnP 1 .

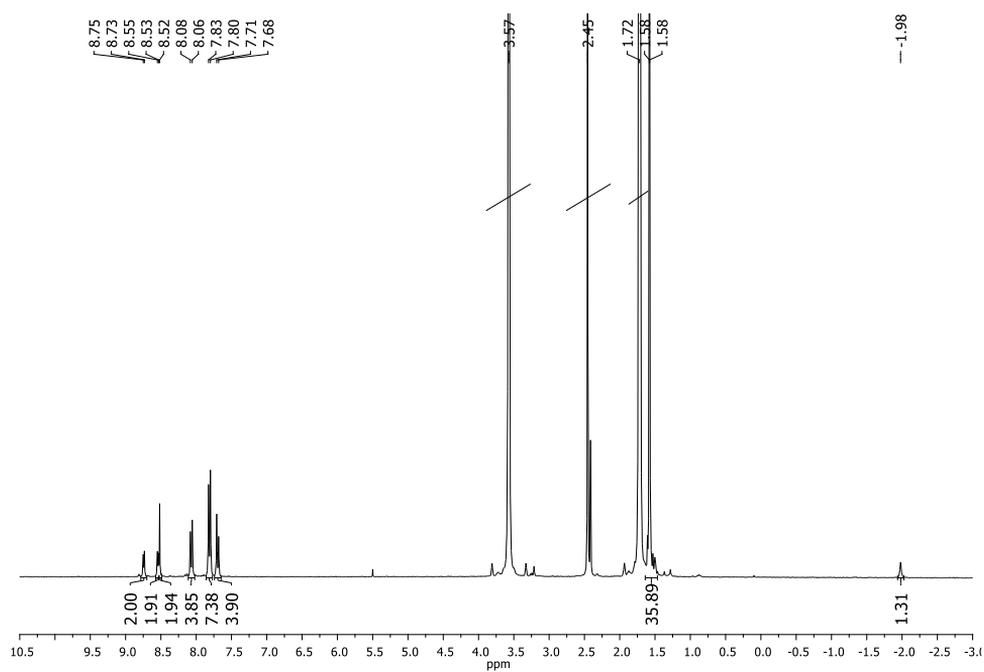


Figura A2. $^1\text{H-RMN}$ (THF-d_8) de $\text{H}_2\text{P 18}$.

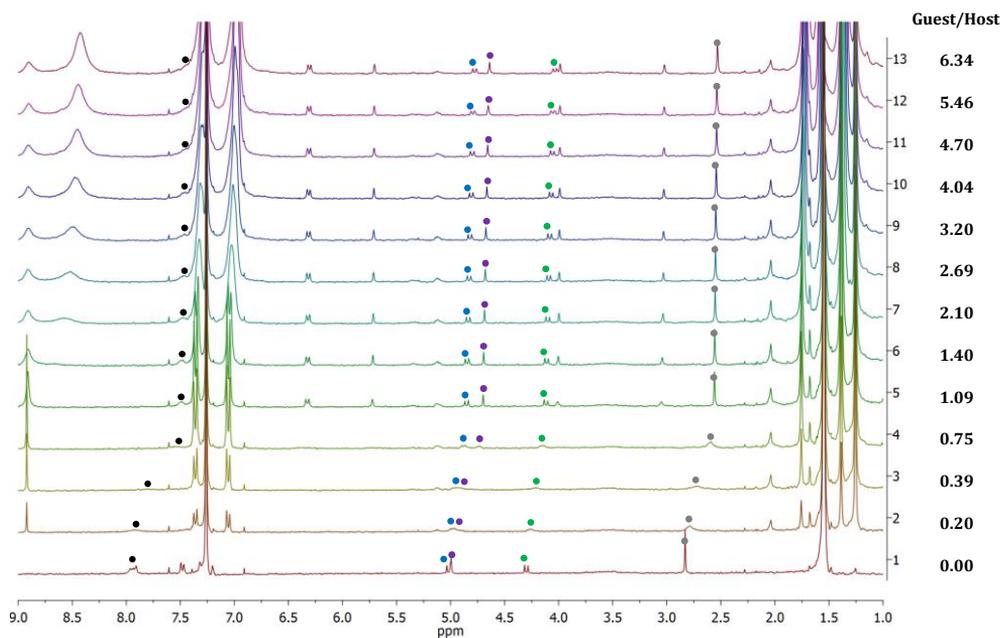


Figura A3. Valoraciones de $^1\text{H-NMR}$ de una disolución en CDCl_3 de ImC_{60} **14** ($3.9 \times 10^{-4}\text{M}$) tras la adición de varios equivalentes de ZnPc **19** ($3.9 \times 10^{-3}\text{M}$).

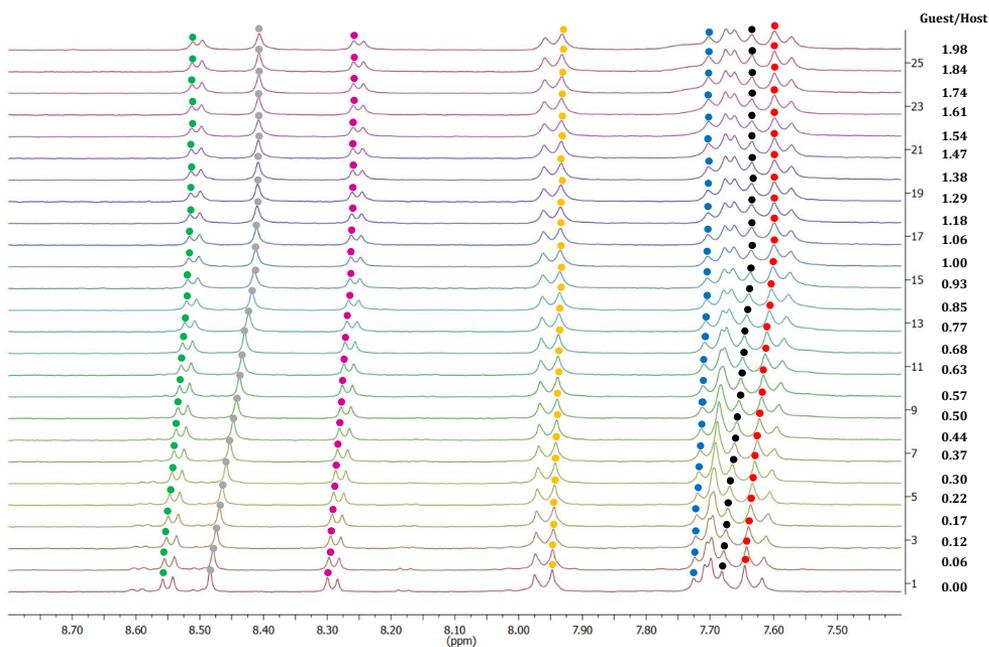


Figura A4. Valoraciones de $^1\text{H-NMR}$ de una disolución en CDCl_3 de ZnP **18** ($1.8 \times 10^{-3}\text{M}$) tras la adición de varios equivalentes de ImC_{60} **14** ($5.5 \times 10^{-3}\text{M}$).

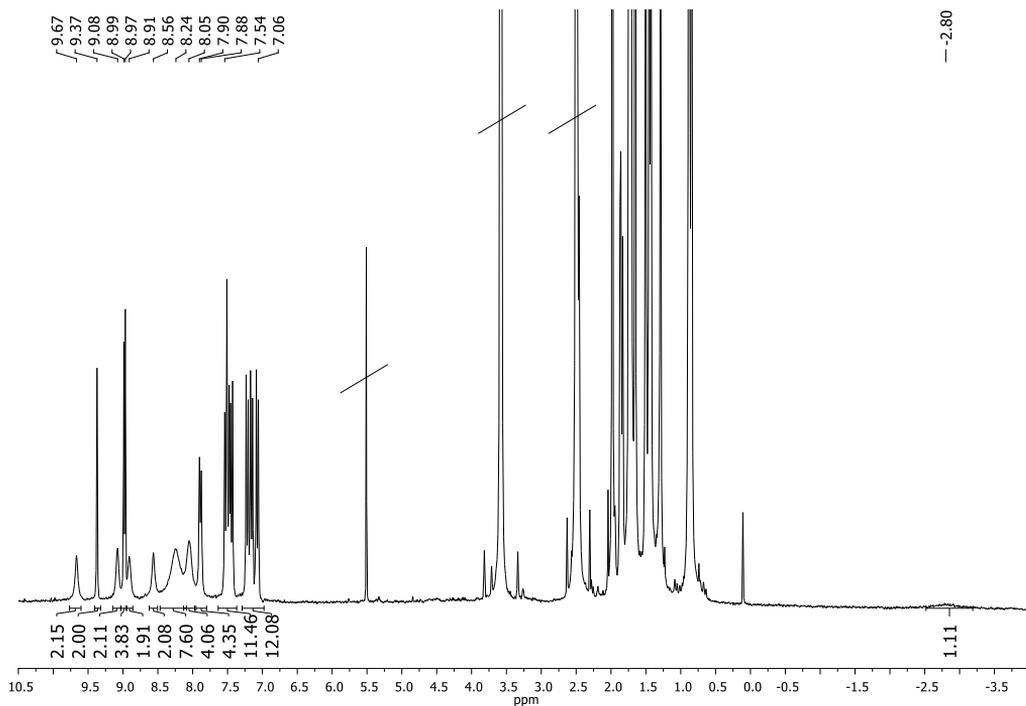


Figura A5. $^1\text{H-RMN}$ (THF-d_8) de $\text{ZnPc-H}_2\text{P 2}$.

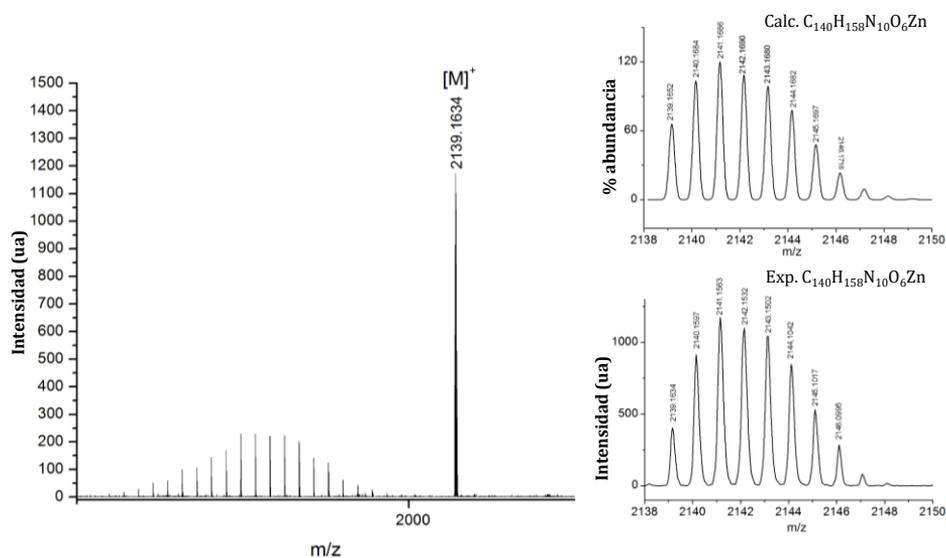


Figura A6. HR-MALDI-TOF de ZnPc-Pyz-Pyr 3 .

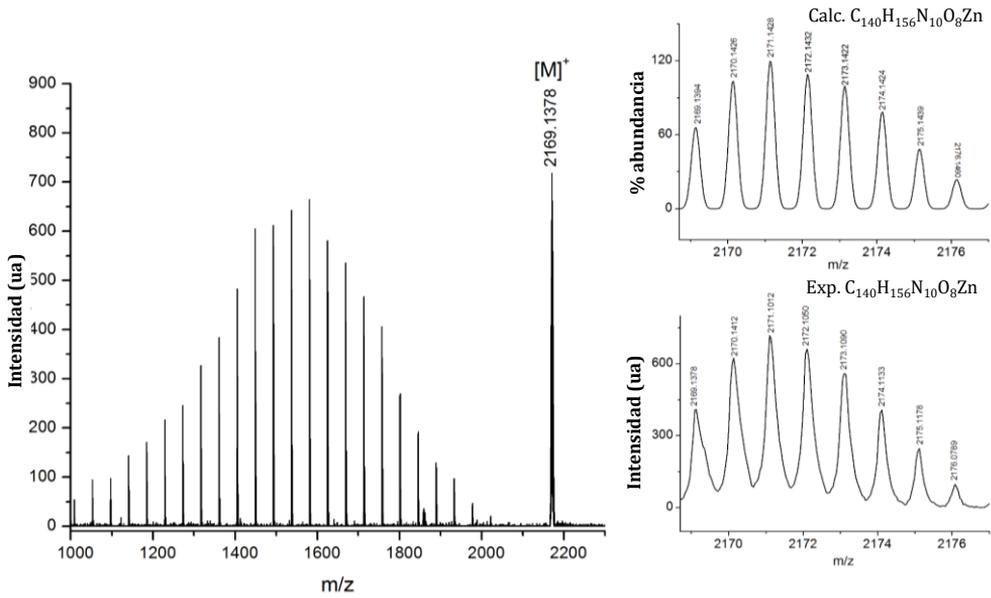


Figura A7. HR-MALDI-TOF de ZnPc-Pyz-PyrO₂ 20.

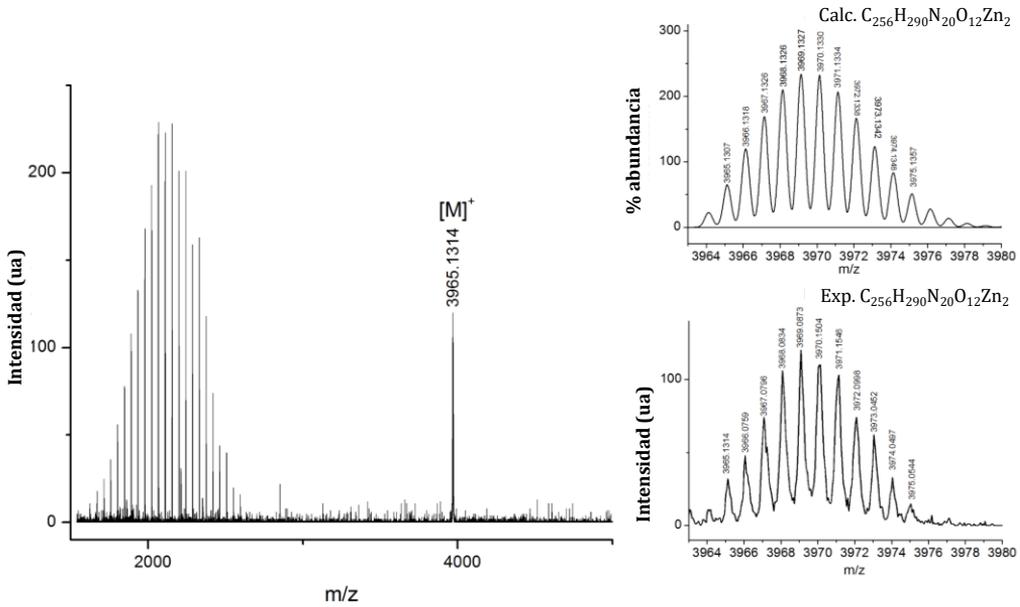


Figura A8. HR-MALDI-TOF de ZnPc-Pyz-Pyr-Pyz-ZnPc 4.

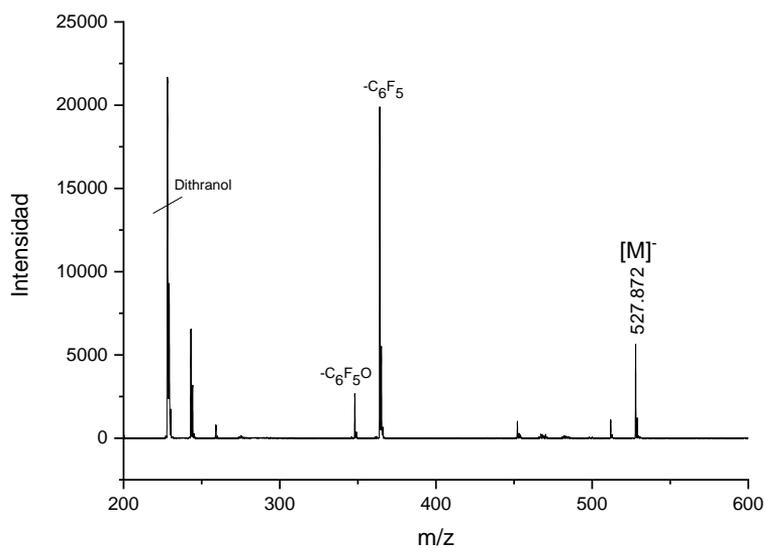


Figura A9. MS-MALDI-TOF del fthalonitrilo 25.

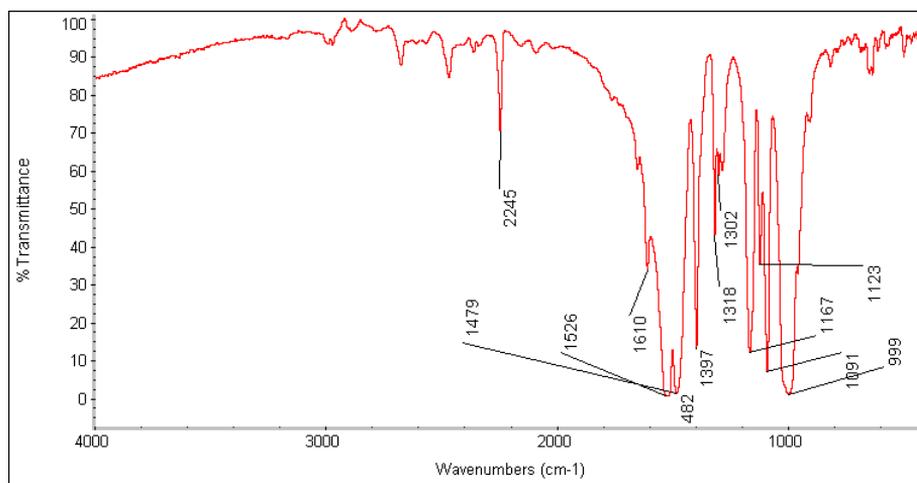


Figura A10. FT-IR del fthalonitrilo 25.

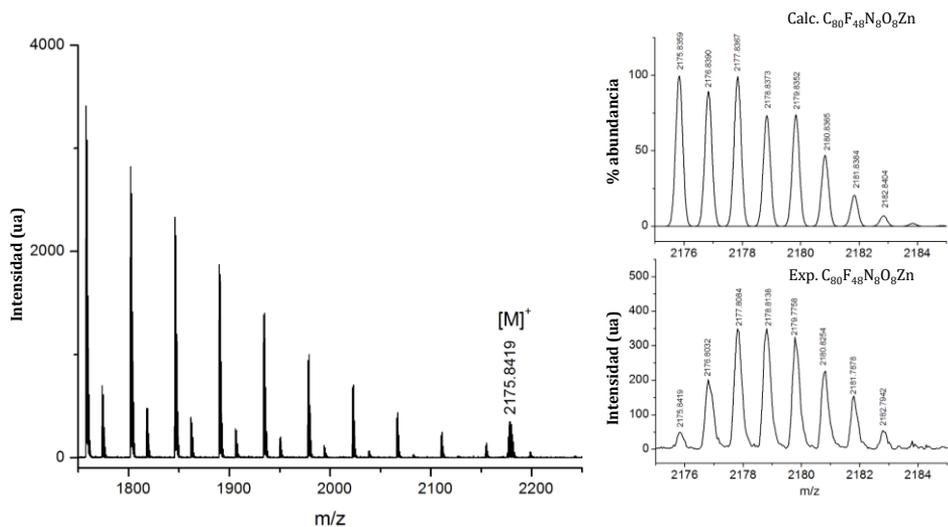


Figura A11. HR-MALDI-TOF de ZnPc 26.

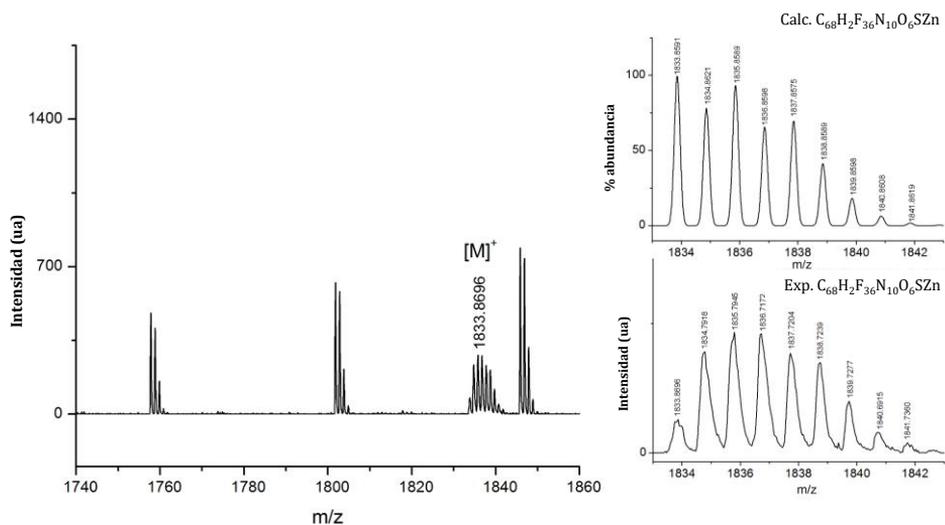


Figura A12. HR-MALDI-TOF de ZnPc 27.

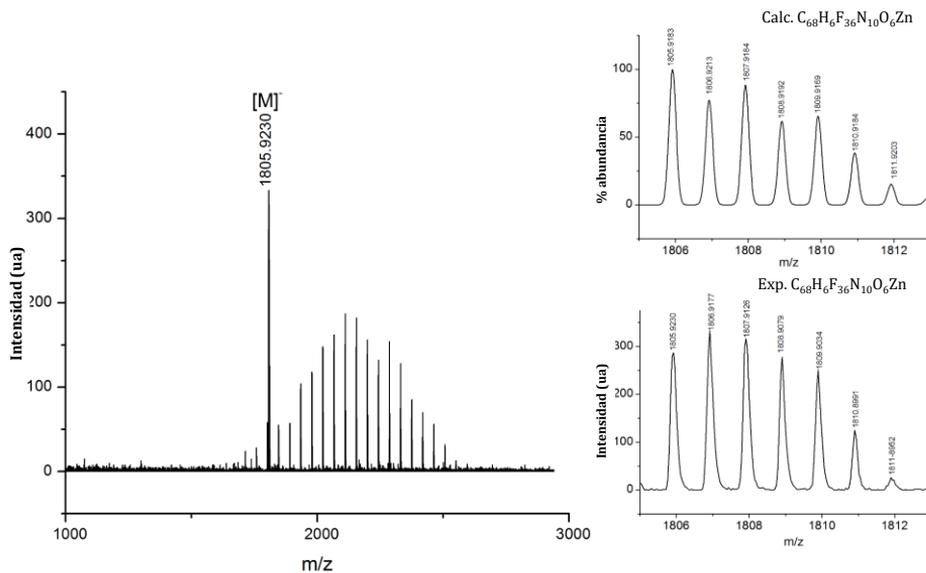


Figura A13. HR-MALDI-TOF de ZnPc 28.

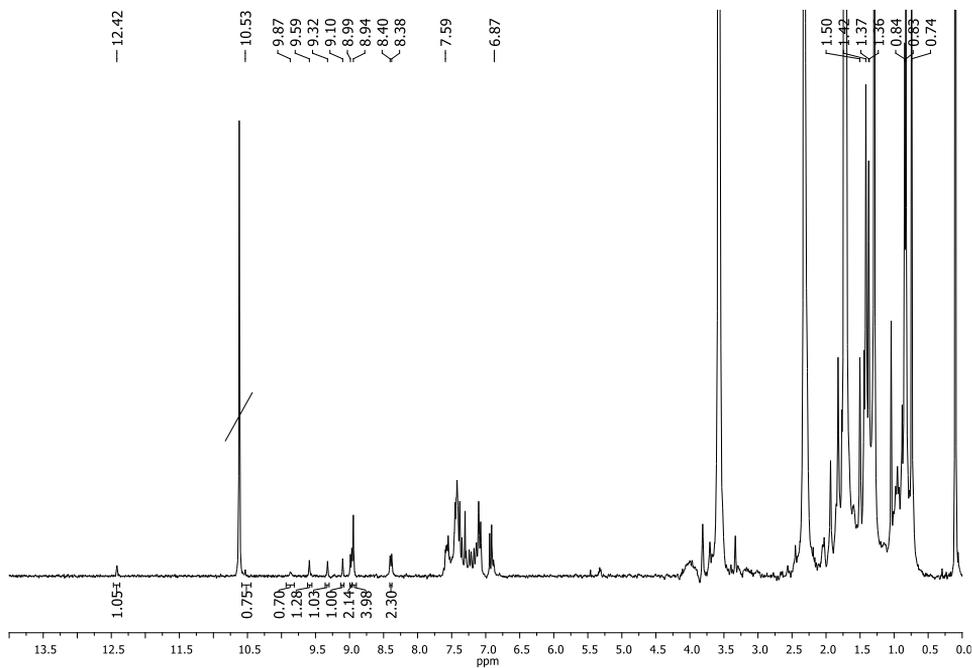


Figura A14. 1H -RMN ($THF-d_8$) de ZnPc-Im 21.

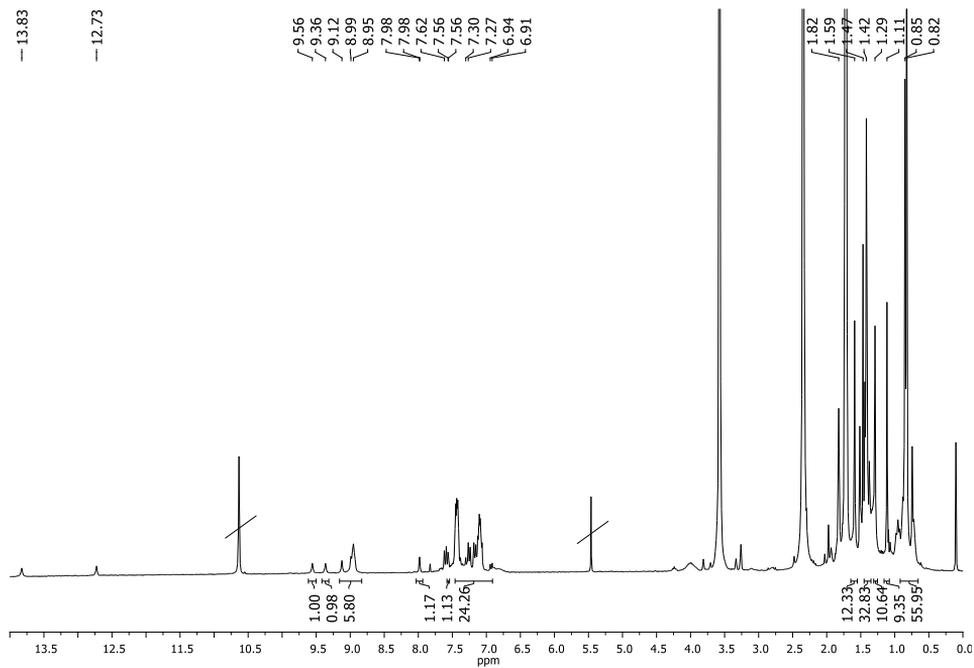


Figura A15. $^1\text{H-RMN}$ (THF-d_8) de ZnPc-ImPhOH 22 .

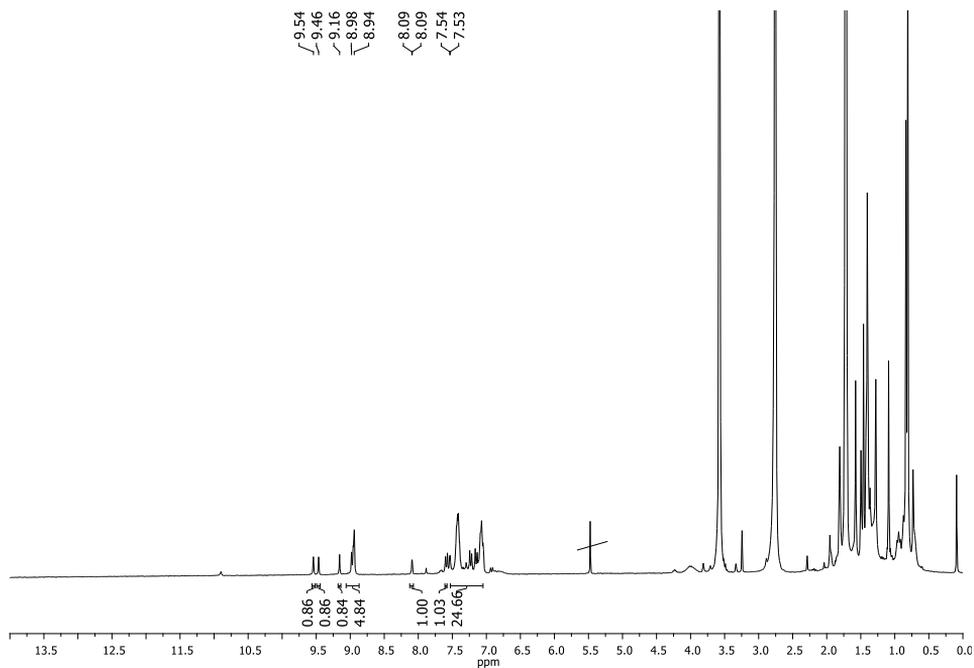


Figura A16. $^1\text{H-RMN}$ ($\text{THF-d}_8 + \text{D}_2\text{O}$) de ZnPc-ImPhOH 22 .

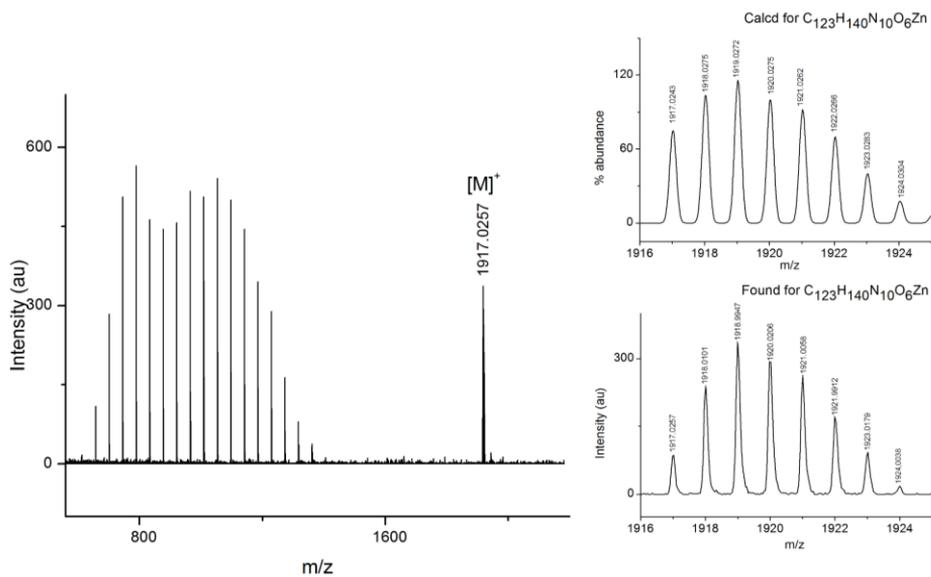


Figura A17. HR-MALDI-TOF de ZnPc-Im 21.

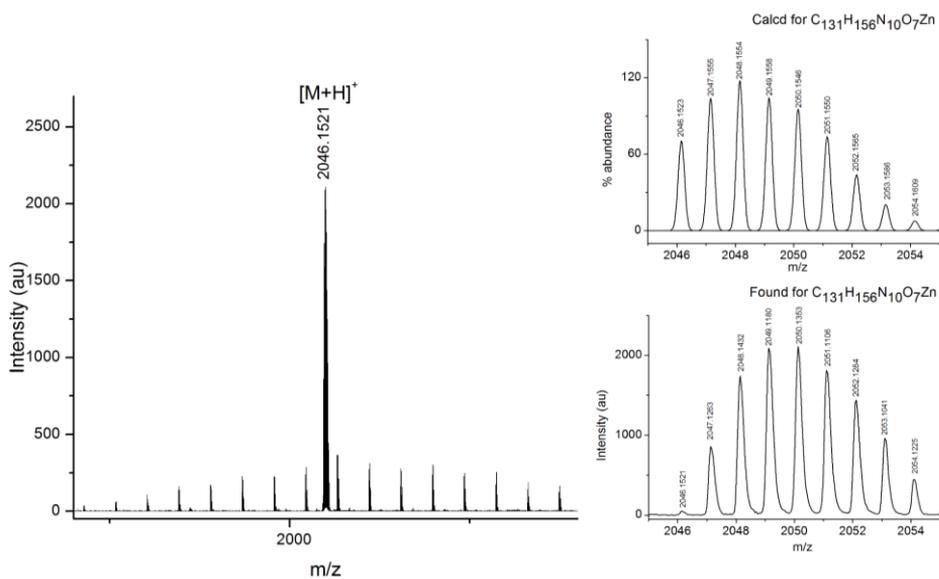


Figura A18. HR-MALDI-TOF de ZnPc-ImPhOH 22.

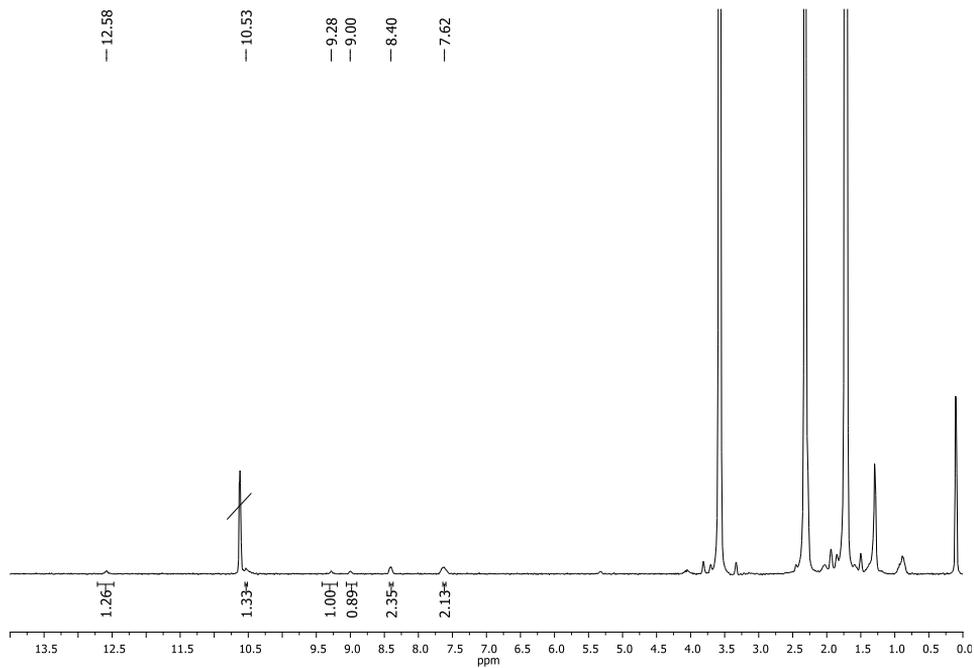


Figura A19. ^1H -RMN (THF-d_8) de ZnPc-ImPh 23 .

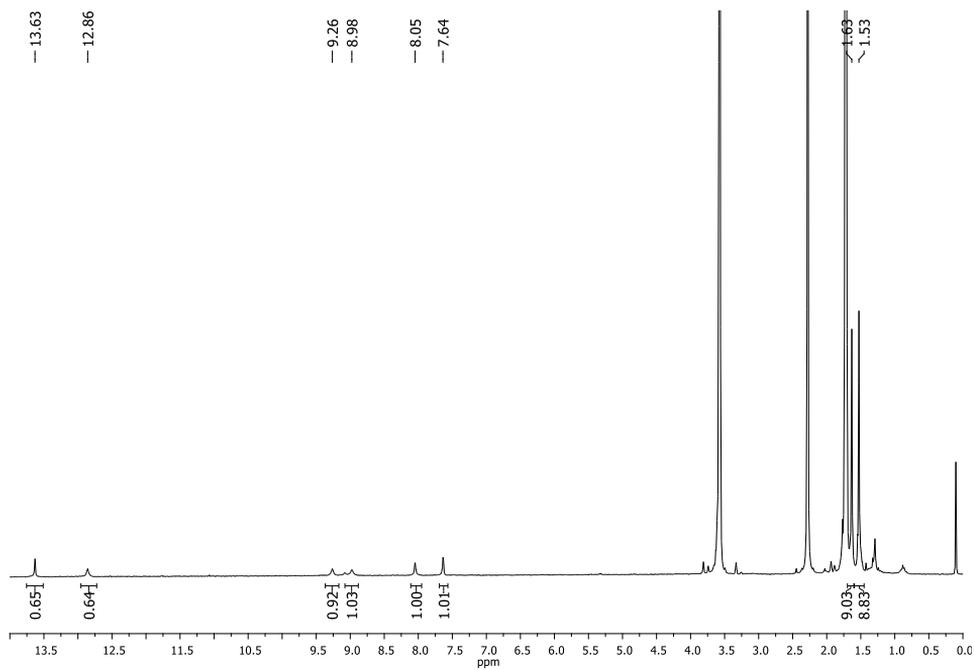


Figura A20. ^1H -RMN (THF-d_8) de ZnPc-ImPhOH 24 .

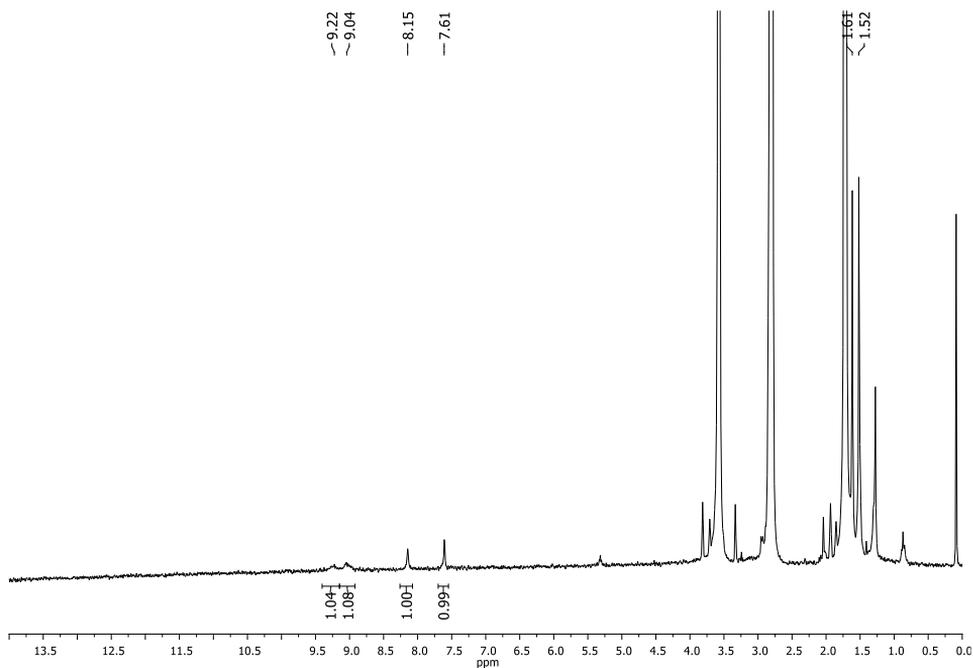


Figura A21. $^1\text{H-RMN}$ ($\text{THF-d}_8 + \text{D}_2\text{O}$) de **ZnPc-ImPhOH 24**.

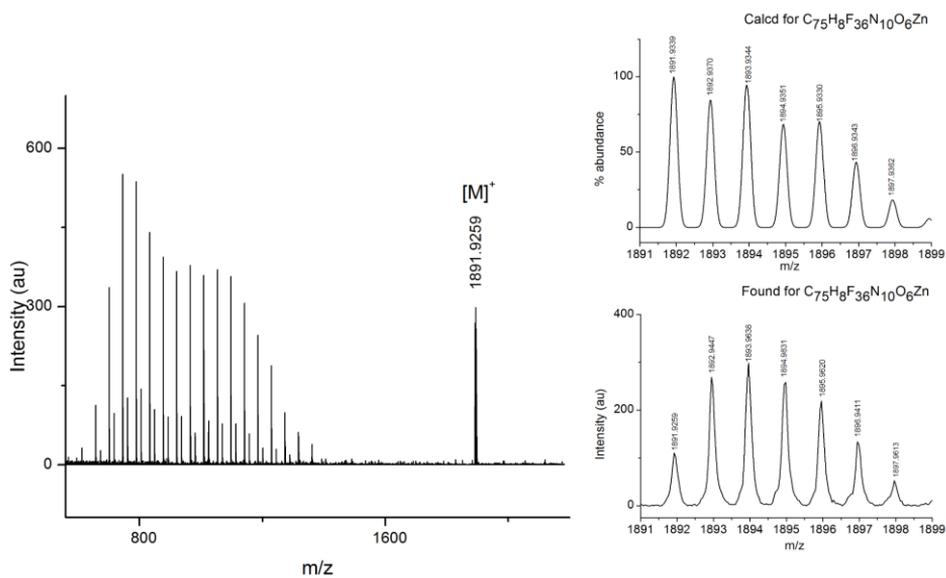


Figura A22. HR-MALDI-TOF de **ZnPc-Im 23**.

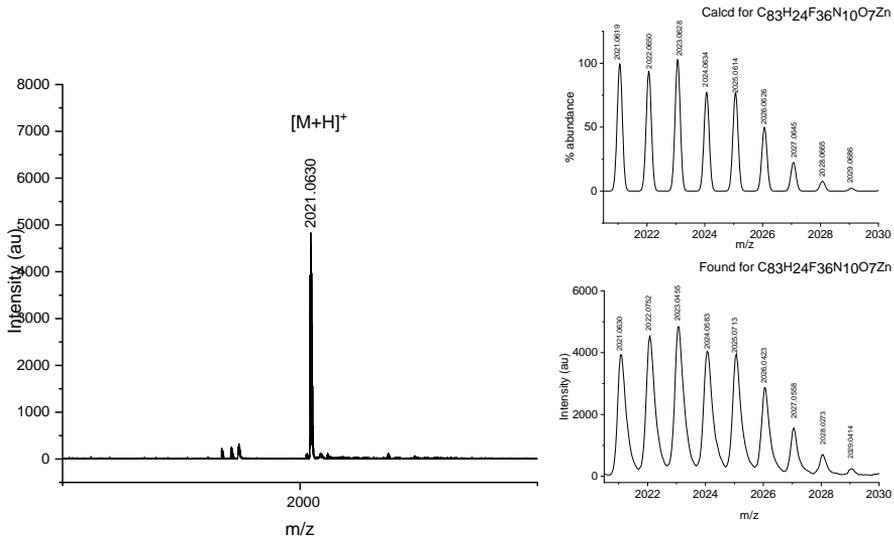


Figura A23. HR-MALDI-TOF de ZnPc-ImPhOH 24.

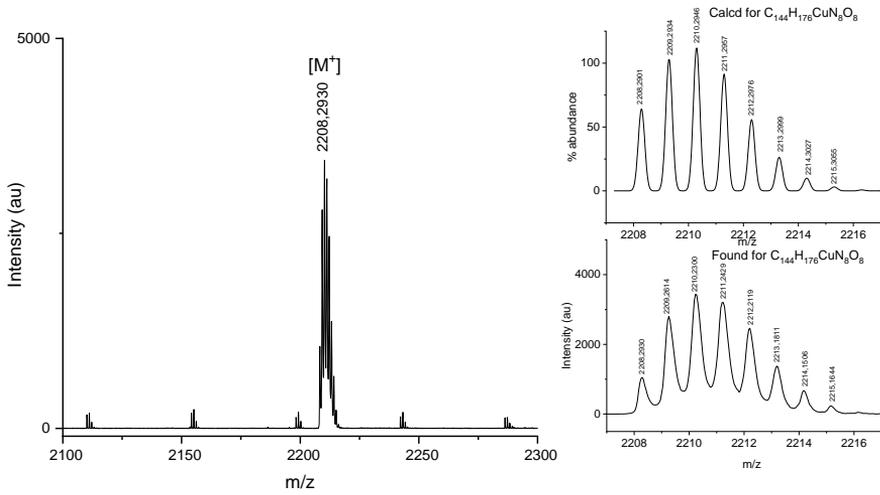


Figura A24. HR-MALDI-TOF de CuPc 30.

ANEXO II
(PUBLICACIONES)



Cu(II) and Zn(II) based Phthalocyanine as Hole selective layers for Perovskite Solar Cells

Laura Calì,^a Jorge Follana-Berná,^b Samrana Kazim,^b Morten Madsen,^c Horst-Günter Rubahn^c Ángela Sastre-Santos,^{b*} and Shahzada Ahmad^{a*}

Received 00th January 20xx,
Accepted 00th January 20xx

DOI: 10.1039/x0xx00000x

www.rsc.org/

Recently, significant progresses have been achieved in the fabrication of highly efficient perovskite solar cells, while major challenges, such as commercial viability of exocytic materials and their instability, remain as an obstacle. Hole transporting materials (HTMs) represent a tricky choice for the fabrication of efficient solar cells and the cost ineffective Spiro-OMeTAD continue to be so far the most obvious candidate. Organometallic complexes, such as phthalocyanine metal complexes appeared as a promising class of p-type material, since they are less expensive and more stable. Herein, we report the synthesis of a novel Cu(II)-based phthalocyanine ((^tOctPhO)₈CuPc 1) with 4-*tert*-octylphenol-substituted function groups that possesses a very good solubility in a wide range of organic solvents, and thus can be applied from solution processing in a wide range of electro-optical devices. In the present work (^tOctPhO)₈CuPc 1, and its Zn(II) analogues phthalocyanine (represented as (^tOctPhO)₈ZnPc 2) were tested in mixed perovskites (FAPbBr₃)_{0.85}(MAPbI₃)_{0.15} for the fabrication of perovskite solar cell. These phthalocyanine based HTMs gave competitive power conversion efficiencies and demonstrated superior stability when compared to classical HTMs.

^a Abengoa Research, Abengoa, C/ Energía Solar nº 1, Campus Palmas Altas-41014, Sevilla, Spain

^b Área de Química Orgánica, Instituto de Bioingeniería, Universidad Miguel Hernández, Avda. Universidad s/n, Elche 03202, Spain.

^c SDU NanoSYD, Mads Clausen Institute, University of Southern Denmark, Alsion 2, 6400 Sønderborg, Denmark

† Electronic Supplementary Information (ESI) available: [MALDI-TOF, interference microscope images and device statistics]. See

DOI: 10.1039/x0xx00000x

Introduction

In recent years, organic-inorganic lead halide perovskite solar cells (PSCs) have received huge interest in photovoltaic research due to being highly efficient, low cost, and easy processability.¹ Notable progress has been achieved since their first introduction in 2009,² and power conversion efficiencies (PCEs) have increased from just 3.8% to >22% in 2016.³ However, some important issues such as use of the low-cost materials and long-term stability still remain unsolved, which represent major obstacles for its commercial endeavour. Recent studies have been addressed on the perovskite compositional engineering or architecture optimization to improve the long-term stability of PSCs devices.^{4,5} A mixed halide or mixed cation perovskite were reported to enhance the long-term stability,⁶ however, perovskite is not the only component of the device architecture that need optimization. Though perovskite behave as an ambipolar material and it can conduct holes and electrons by itself, the use of a hole transporting material (HTM) is paramount in order to fabricate efficient devices.⁷ The key role of HTMs is to efficiently extract the hole and rapidly inject them toward the metal contact, in order to avoid charge recombination. An ideal p-type material used as HTM for efficient and stable PSCs should fulfil these requirements: easy synthetic and purification process to allow being cost-effective; high charge mobility, to avoid recombination within the perovskite interface; proper energetic level matching with active materials, i.e. HOMO-LUMO levels; along with high thermal stability and moisture insensitivity. Up to now, 2,2',7,7'-tetrakis-(*N,N*-di-*p*-methoxyphenylamino)-9,9'-spirobifluorene (Spiro-OMeTAD) represents the most efficient and so far the most explored small organic HTM in PSCs;⁸ even though, it does not fulfil all the requirement for an ideal HTM, mostly due to its complex synthetic route and difficult purification process that increase its cost and decrease its potential large-scale application in commercial photovoltaics. Moreover, it suffer from a relatively poor charge mobility ($1 \cdot 10^{-4}$

$\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$) which compel the usage of additive such as lithium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide (LiTFSI), 4-*tert*-butyl pyridine (*t*-BP) and tris(2-(1H-pyrazol-1-yl)-4-*tert*-butylpyridine) cobalt(III) tri[bis(trifluoromethane)sulfonimide] (FK209)⁹ in order to enhance both conductivity and charge mobility of the HTM. The use of such additives, induce instability in the devices since they accelerate the degradation processes due to their deliquescent and hygroscopic properties.^{10,11} Recently sincere efforts have been made to design a novel HTM in order to replace the expensive Spiro-OMeTAD, by designing of new polymeric, organometallic or small organic molecules with improved opto-electrical properties.¹² Especially efficient small organic molecules, like simplified spiro-type,^{8,13} carbazole,¹⁴ azulene¹⁵ and truxene-based¹⁶ hole transporting materials have been lately synthesized and successfully tested in PSCs, achieving quite good efficiency with such low-cost, easy to be synthesized materials. Metal organic complexes based on phthalocyanines¹⁷⁻²³ have been extensively employed in opto-electrical devices as charge transporting materials, since they can be easily synthesized and purified to cap its cost. Moreover, its 18- π electron macrocyclic conjugated structure confers its excellent semiconductor properties, such as high charge mobility, and excellent thermal and chemical stability. These properties of Cu(II), Ni(II) and Zn(II)-based phthalocyanine (Pc) have recently attracted considerable attention and has been applied in PSCs, exhibiting efficiency of 17%.²⁰⁻²³ However, most of the Cu(II) and Zn(II)-based

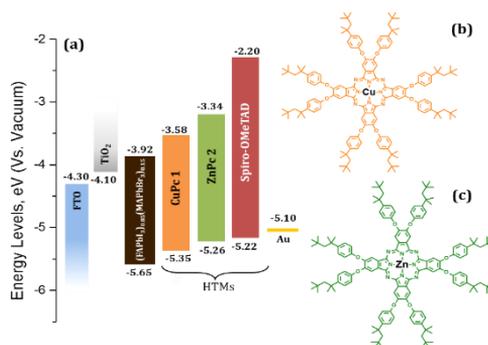


Fig. 1. (a) Energy diagram of the materials used in this study, (b) chemical structure of (tOcpPhO)₈CuPc 1 and (c) (tOcpPhO)₈ZnPc 2.

phthalocyanine developed has poor solubility in common organic solvents, and thermal evaporation procedures are required to deposit it as a thin layer to be used as HTM, this can be tricky and can destroy the underlying perovskite layer. Recently, tetra-*n*-butyl CuPc, as a mixture of isomers, have been developed in order to increase the solubility and allow solution processability.²⁴ Here, we report the synthesis of a novel easily synthesized Cu(II) phthalocyanine, substituted by eight 4-*tert*-octylphenoxy groups that can efficiently reduce aggregation, and possess an excellent solubility in all common organic solvents. Herein, the just one isomer Cu(II) phthalocyanine ((*t*OctPhO)₈CuPc 1) and its Zn(II) homologous ((*t*OctPhO)₈ZnPc 2)²⁵ have been used as HTM in a [(FAPbBr₃)_{0.85}(MAPbI₃)_{0.15}] perovskite solar cells. We have optimized the thickness of the HTM layers, by employing three different concentrations, to tune its behaviour as p-type materials and photovoltaic properties.

Table 1. Summary of photovoltaic parameters of PSCs employing three different concentrations of CuPc(OR)₈ and ZnPc(OR)₈ as HTMs.

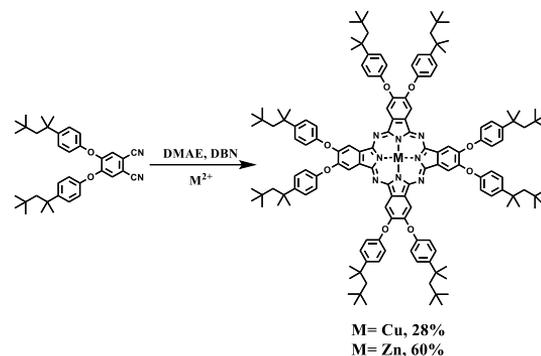
HTM	V_{oc} (mV)	J_{sc} (mA/cm ²)	FF (%)	PCE (%)
((<i>t</i> OctPhO) ₈ CuPc 1 10 mM	870	19.01	50.56	8.33
((<i>t</i> OctPhO) ₈ CuPc 1 20 mM	730	16.85	35.00	4.29
((<i>t</i> OctPhO) ₈ CuPc 1 30 mM	820	13.78	29.63	3.35
((<i>t</i> OctPhO) ₈ ZnPc 2 10 mM	760	18.76	40.56	5.75
((<i>t</i> OctPhO) ₈ ZnPc 2 20 mM	890	17.52	46.52	7.25
((<i>t</i> OctPhO) ₈ ZnPc 2 30 mM	720	13.49	25.29	2.45
Spiro-OMeTAD	1040	21.52	68.87	15.20

Results and discussion

Synthesis and characterization of ((*t*OctPhO)₈CuPc 1 and ((*t*OctPhO)₈ZnPc 2

Phthalocyanines were prepared by cyclotetramerization of 4,5-bis[*p*-(*tert*-octyl)phenoxy]-phthalonitrile using a metal acetate salt as template in the presence of DBN as base and DMAE as solvent (Scheme 1) The *tert*-octylphenoxy

group was chosen due to the strong electron-donor character and furthermore it increases the solubility and prevents the π - π stacking due to its high volume. The new compounds were characterized by UV-vis, ¹H-NMR spectroscopy and HR-MALDI-TOF mass spectrometry.



Scheme 1. Synthetic route to ((*t*OctPhO)₈CuPc 1 and ((*t*OctPhO)₈ZnPc 2.

The ¹H NMR spectra in CDCl₃ of ((*t*OctPhO)₈CuPc 1 and ((*t*OctPhO)₈ZnPc 2 are shown in **Figure S2**. The spectrum of ((*t*OctPhO)₈ZnPc 2 (b) shows two aromatic signals for the protons of *tert*-octylphenoxy groups at 6.97 and 7.28 ppm and one broad signal for the nonperipheral protons of the phthalocyanine core at 8.43 ppm. This broad signal is attributed to a small aggregation phenomenon in CDCl₃ as solvent as compared with the sharp singlet observed at 8.96 ppm when THF-*d*₈ is used (see Fig. S2 SI). Nevertheless, due to the paramagnetic character of copper, there is no signal for the phthalocyanine core and the signals of *tert*-octylphenoxy groups in ((*t*OctPhO)₈CuPc 1 (a) are broader than the ((*t*OctPhO)₈ZnPc 2.

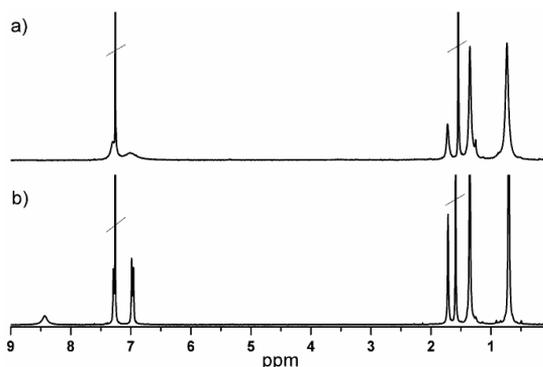


Fig. 2. ^1H NMR spectra of a) $(\text{tOctPhO})_8\text{CuPc}$ 1 and b) $(\text{tOctPhO})_8\text{ZnPc}$ 2 in CDCl_3 as solvent.

The UV-vis spectra of the compounds in CHCl_3 (**[Error! No se encuentra el origen de la referencia.]**) shows the Soret bands around 350 nm and the Q bands around 680 nm, characteristics of

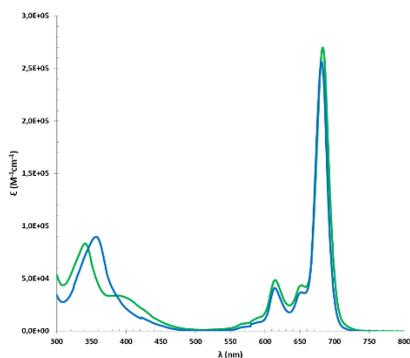


Fig. 3. UV-vis absorption spectra of $(\text{tOctPhO})_8\text{CuPc}$ 1 (green) and $(\text{tOctPhO})_8\text{ZnPc}$ 2 (blue) measured in CHCl_3 .

non-aggregated phthalocyanines. The electrochemical characterization was performed using a cyclic voltammetry in dry THF as solvent containing 0.1 M TBAPF₆ as supporting electrolyte (**[Error! No se encuentra el origen de la referencia.]**). $(\text{tOctPhO})_8\text{CuPc}$ 1 shows one oxidation potential at 0.55 V and one reduction potential at -1.22 V (vs Fc/Fc⁺). $(\text{tOctPhO})_8\text{ZnPc}$ 2 shows one oxidation potential at 0.39 V and one reduction potential at -1.48 V (vs Fc/Fc⁺).

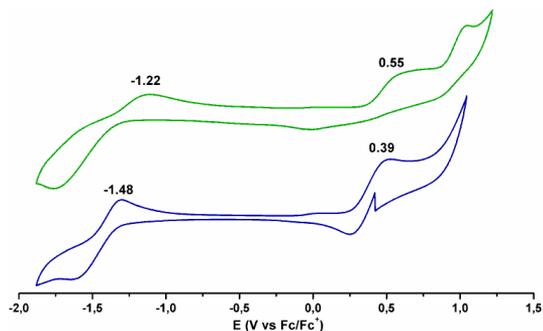


Fig. 4. Cyclic voltammograms (100 mV s^{-1}) of deaerated THF solutions of $(\text{tOctPhO})_8\text{CuPc}$ 1 (green) and $(\text{tOctPhO})_8\text{ZnPc}$ 2 (blue) containing TBAPF₆ (0.1 M) at 298K.

Photovoltaic performance of PSCs with $(\text{tOctPhO})_8\text{CuPc}$ 1 and $(\text{tOctPhO})_8\text{ZnPc}$ 2 as HTM

Figure 1a represents the band alignment and the relative energy levels of all the materials used in this work. The novels Cu(II) and Zn(II) phthalocyanine-based HTMs (chemical structure is depicted in Fig. 1b and Fig. 1c, respectively) possess a HOMO of -5.35 eV and -5.26 eV respectively, and has favourable energy level match with $(\text{FAPbI}_3)_{0.85}(\text{MAPbBr}_3)_{0.15}$. The PSCs were fabricated using these Pc as HTM, using conventional mesoporous architecture such as FTO/c-TiO₂/meso-TiO₂/(FAPbI₃)_{0.85}(MAPbBr₃)_{0.15}/HTM/Au. For both $(\text{tOctPhO})_8\text{CuPc}$ 1 and $(\text{tOctPhO})_8\text{ZnPc}$ 2, the thickness of HTM layers was tuned by using three different concentrations, 10, 20 and 30 mM. Fig. 6a and Fig. 6b depicts the current-voltage (*J-V*) characteristics obtained for each concentration based on $(\text{tOctPhO})_8\text{CuPc}$ 1 and $(\text{tOctPhO})_8\text{ZnPc}$ 2-based PSCs, respectively. The photovoltaic parameters, including short-circuit current density (*J*_{sc}), open-circuit voltage (*V*_{oc}), fill factor (FF), and PCE, are summarized in Table 1, while the statistical values including the average for each configuration is represented in Table S1. We have noted that the thinner layer, of $(\text{tOctPhO})_8\text{CuPc}$ 1, $(\text{tOctPhO})_8\text{ZnPc}$ 2 worked more effectively in mixed perovskite based environment. By minimizing the concentrations thinner layers of the HTMs can be deposited and it showed better performance, due to decrease in series resistance and more effective charge

extraction. As we decrease the CuPc solution concentration, the series resistance decreases from 211.22, to 136.57 and 71.55 $\Omega\cdot\text{cm}^2$, obtained from 30, 20 and 10 mM concentrations, respectively. Similarly, for ZnPc it decreases from 399.45, to 107.23 and 128.82 $\Omega\cdot\text{cm}^2$ as the concentration of the solution decrease. As shown in Table 1, for (^tOctPhO)₈CuPc 1-based devices the best photovoltaic parameters were obtained from 10 mM concentration, resulting in an improved J_{sc} (19.01 mA/cm²) and FF of 50.56%. While in the case of (^tOctPhO)₈ZnPc 2, the 20mM-based devices have shown the best efficiency, resulting in an improved V_{oc} (890 mV) and FF of 46.52%. Even if improvements have been achieved by varying the concentration and so the thickness of the novel hole transporting layers, it has to be recognized that the photovoltaic behaviour are still quite far from being competitive with other recently published phthalocyanine-based molecules as HTMs in PSCs.²⁰ In particular, the relatively low fill factor with both Cu and Zn-based phthalocyanines could be addressed to a poor hole transport ability of these materials, supported significantly by the presence of high series resistance, that only slightly go down by reducing the concentration. This poor charge transport property could be related to an unfavourable molecular packing in the film formation, due to the steric hindrance of the bulky substituents on the phthalocyanine moiety. In fact, the presence of eight orthogonal tert-octylphenoxy groups, could hinder the π -stacking interaction reducing the possibility of aggregation, and so hamper the intermolecular charge-transfer process. Yet, on the other side, the presence of bulky tert-octylphenoxy substituents have an important effect on the solubility, especially in perovskite-friendly solvents like chlorobenzene and toluene. Beside the presence of such hindered substituent, the new developed phthalocyanine-based HTMs are still characterized by an extremely easy synthetic route, without any need of any further purification process such as a material consuming process like sublimation, and extremely suitable for solution processed methods. Another consideration must be addressed to the relatively low open circuit voltage,

which does not improve by reducing the thickness of the hole transporting layer. Since it has been previously demonstrated that it could not be due to a mismatch of the energetic levels of the new molecule with the perovskites, it could more likely be related to a poor electron blocking property, that may cause an undesired recombination of the exciton at the HTM-perovskite interface. Perhaps the introduction of a buffer layer between the developed HTMs and the perovskite could prevent such kind of losses, as reported by by Xu, Lianos et al.²⁴ In order to further elucidate the effects of HTMs on device performance, the incident photon-to-electron conversion efficiency (IPCE) of each type of perovskite solar cells was measured (Fig. 6c-d). The IPCE results were in well agreement with the electrical characteristics of each type of device. The (^tOctPhO)₈CuPc 1-based and (^tOctPhO)₈ZnPc 2-based devices with the resulted optimum concentration of 10 mM and 20 mM respectively, exhibited enhanced IPCE over the whole visible wavelength range, from 300 - 800 nm.

To elucidate the microstructure of (^tOctPhO)₈CuPc 1 (a) and (^tOctPhO)₈ZnPc 2 (b) layers, it was deposited atop of perovskites and scanning probe microscopy was employed to image the surface. Both these HTMs, showed smooth and uniform coverage as HTL. The (^tOctPhO)₈CuPc 1 (a) was found to be relatively smoother than (^tOctPhO)₈ZnPc 2 (b). The RMS roughness was 12.76 nm and 14.85 nm respectively, when measured on a 5 x 5 μm^2 . This hypothesis was also supported by top-view morphology recorded by interference microscope (Fig. S2). Microscopy experiments revealed uniform layer, with less pinholes and surface irregularity. The cross-sectional image of the working device is represented in Fig. 5c and d and it shows well interconnected and defined layers. Here perovskites are the thickest layers, while HTM layer is buried (due to very low thickness) between perovskites and gold layer, which is acting as cathode (top layer). A very thin compact layer and mesoporous TiO₂ is also represented in the anatomy of the device, and these are in accordance of the structure adopted for the

fabrication of the device, i.e. FTO/c-TiO₂/meso-TiO₂/(FAPbI₃)_{0.85}(MAPbBr₃)_{0.15}/HTM/Au.

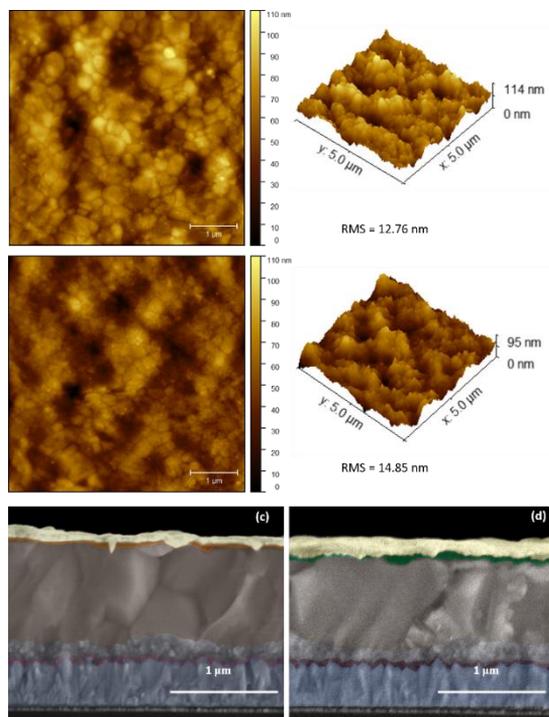


Fig. 5. a) Surface and three-dimensional views topography of (OctPhO)₈CuPc 1 and b) (OctPhO)₈ZnPc 2 layers on top of perovskite, c) cross-sectional SEM images of (OctPhO)₈CuPc 1, at 10 mM concentration and d) (OctPhO)₈ZnPc 2 20 mM concentration of perovskite solar cells.

The stability of PSCs and its component is another important issue that needs to be addressed. Metal phthalocyanines exhibits high thermal and chemical stability and this can help to improve the preservation of the underlying perovskite layer, and will allow enhancing the stability of the PSCs. The air stability of unencapsulated devices with the configurations of Cu(II) and Zn(II) Pc-based PSCs was examined for over 200 hours and for comparative purposes Spiro-OMeTAD based standard devices were also given same treatment. The unsealed PSCs were kept in ambient environment at 25°C and under a relative humidity of 50-60%. The corresponding performance changes versus time are summarized in Fig. 7. Fig. 7d illustrates the normalized PCEs of PSCs with (OctPhO)₈CuPc 1 as the HTM only losing less than 10% of the initial value after a 7-day stability test, (OctPhO)₈ZnPc 2 based devices have shown a drop of 15% of its initial value, while the reference devices with Spiro-OMeTAD, shows loss of over 20% of their initial efficiency value. From Fig. 7a-c, it can be deduced that the influential loss for (OctPhO)₈ZnPc 2 based devices correspond to a drop of the J_{sc} of 15%, while for Spiro-OMeTAD the degradation corresponds to a significant decrease in the FF, around 20%, whereas all the other parameters remained constant. These results points towards the necessity of inorganic based materials such as Cu(II) and Zn(II) Pc derivatives as promising alternative in order to fabricate efficient device with an improved stability.

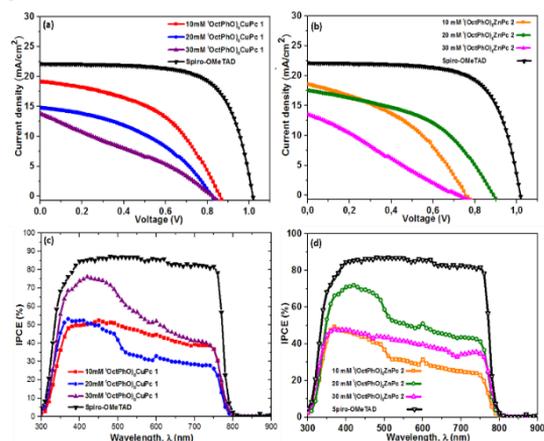


Fig. 6. J-V characteristics with three different concentration of (a) (OctPhO)₈CuPc 1 and (b) (OctPhO)₈ZnPc 2 as HTM in (FAPbI₃)_{0.85}(MAPbBr₃)_{0.15} based PSCs, respectively; (c) and (d) IPCE spectra of the devices with (OctPhO)₈CuPc 1 and (OctPhO)₈ZnPc 2 respectively as HTM in PSCs, with three different concentrations.

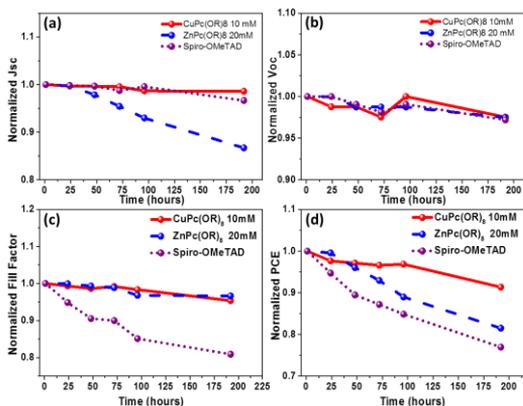


Fig. 7. a) J_{sc} , b) V_{oc} , c) Fill Factor and d) PCE normalized values as a function of time of the devices for the device containing $(^t\text{OctPhO})_8\text{CuPc 1}$ (continuous line), $(^t\text{OctPhO})_8\text{ZnPc 2}$ (dashed line) and Spiro-OMeTAD (dotted line) as hole selective contacts.

Experimental

Materials

All the chemicals were purchased from Sigma Aldrich, whereas 2,2',7,7'-tetrakis(*N,N*-di-*p*-methoxyphenylamine)-9,9-spirobifluorene (Spiro-OMeTAD) was acquired from Merck KGaA, methylammonium iodide (MAI), formamidinium iodide (FAI), methylammonium bromide (MABr) from Dyesol, PbI_2 and PbBr_2 were purchased from Tokyo Chemical Industry (TCI); all the chemicals were employed without any treatment or purification.

All reactions were carried out under an argon atmosphere. 1-hexanol was drying with K_2CO_3 , followed by filtration and distillation before to use. The solvent for spectroscopic studies was of spectroscopic grade and used as received. UV-vis was measured with a Helios Gamma spectrophotometer. High-resolution mass spectra were obtained from a Bruker Microflex LRF20 matrix assisted laser desorption/ionization time of flight (MALDI-TOF) using dithranol as matrix. 4,5-bis[*p*-(*tert*-octyl)phenoxy]phthalonitrile and $(^t\text{OctPhO})_8\text{ZnPc 2}$, was synthesized according to the processes described in the literature.²⁵

Synthesis of $(^t\text{OctPhO})_8\text{CuPc 1}$

300 mg (0.56 mmol) of 4,5-bis[*p*-(*tert*-octyl)phenoxy]phthalonitrile, 38 mg (0.28 mmol) of CuCl_2 and two drops of DBN were dissolved in 1 mL of DMAE and heated to reflux under argon atmosphere overnight. After been cooling at room temperature, the crude was washed with MeOH. Purification by chromatography using toluene as solvent, afforded $(^t\text{OctPhO})_8\text{CuPc 1}$ (86 mg, 28 %) as a green powder. $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3): δ = 0.73 (s, 72H; *tert*-butyl), 1.35 (s, 48H; $-\text{CH}_3$), 1.72 (s, 16H; $-\text{CH}_2-$), 7.02 (s, 16H; phenol), 7.30 (s, 16H; phenol) UV-vis: $\lambda_{\text{max}}(\text{CHCl}_3)/\text{nm}$ (log ϵ): 341 (4.92), 615 (4.69), 683 (5.43). HRMS MALDI-TOF (dithranol): m/z : for $\text{C}_{144}\text{H}_{176}\text{CuN}_8\text{O}_8$ calcd, 2208.2902 [M^+]; found 2208.2930.

Electrochemical Measurements

Cyclic voltammetry was measured in a conventional three-electrode cell using a μ -AUTOLAB type III potentiostat/galvanostat at 298 K over benzonitrile and deaerated sample solutions containing 0.10 M tetrabutylammonium hexafluorophosphate (TBAPF_6) as supporting electrolyte. A platinum working electrode, Ag/AgNO_3 reference electrode, and a platinum wire counter electrode were employed. Ferrocene/Ferrocenium was used as an internal standard for all measurements.

Device fabrication

Initially, fluorine doped tin oxide (FTO) coated glasses (TEC15), used as substrate, were cleaned by ultrasonication in 2% Hellmanex water solution for 30 minutes followed by rinsing with deionized water; then the same process was repeated with the use of acetone and isopropanol finally heated up to 500°C to remove any organic residue. Then, a TiO_2 compact layer was deposited on FTO substrate via spray pyrolysis at 450°C from a precursor solution of titanium diisopropoxide bis(acetylacetonate) in anhydrous ethanol. After the spraying, the substrates were left at 450°C for 30 minutes and allowed to cool down till room temperature. Afterwards, a 150–200 nm of mesoporous TiO_2 layer was deposited by spin coating a (1:7) TiO_2 paste (Dyesol 30 NR-D) diluted in ethanol for 20 s at 4000 rpm. The samples were

immediately dried at 125°C and then annealed until 500°C through a four-step temperature ramp and maintained at 500°C for 30 min in order to allow the transformation of amorphous TiO₂ into anatase. Upon cooling to room temperature, the substrates were transferred in an argon-filled glove-box in order to deposit the upper perovskite layer. The precursor solution for preparing the mixed perovskite was prepared by dissolving FAI (1 M), PbI₂ (1.2 M), MABr (0.2 M), and PbBr₂ (0.2 M) in anhydrous DMF:DMSO 4:1 (v:v). The perovskite solution was spin coated in a two-step sequence at 1000 and 6000 rpm for 10 and 20 s, respectively. During the second step, 100 µL of chlorobenzene was used as an antisolvent approach and poured on the substrate for 10 s prior the end of the spinning. The substrates were then annealed at 100°C for 1 h in a glovebox. After the perovskite annealing and cooling, the hole transport layer, consisting of Spiro-OMeTAD (70 mM), or (tOctPhO)₈CuPc 1 and (tOctPhO)₈ZnPc 2 (in three different concentrations: 10, 20 and 30 mM) was prepared by dissolving the corresponding amount of materials in chlorobenzene. Spiro-OMeTAD was doped by adding bis-(trifluoromethylsulfonyl)imide lithium salt (Li-TFSI, from Aldrich), tris(2-(1H-pyrazol-1-yl)-4-tert-butylpyridine) cobalt(III) -tris(bis-(trifluoromethylsulfonyl)imide) (FK209), and 4-tert-butylpyridine (t-BP, from Aldrich) in the molar ratio 0.5, 0.01, and 3.3 for Li-TFSI, FK209, and t-BP, respectively. (tOctPhO)₈CuPc 1 and (tOctPhO)₈ZnPc 2 were doped by adding LiTFSI and t-BP as additive in the molar ratio of 0.5 and 3.3 respectively. 35 µL of HTM solutions were spin-coated onto the perovskite layer at 4000 rpm for 20 s, in a dry air filled glove-box. Finally, a layer of 70–80 nm of gold as cathode was thermally evaporated under low vacuum (10⁻⁶ torr) to complete the device fabrication. All solutions were prepared inside an argon-filled glove box with controlled moisture and oxygen conditions (O₂<10 ppm, H₂O<2 ppm).

Device characterization

Current density–voltage (*J–V*) curves were recorded with a Keithley 2400 source-measurement-unit under AM 1.5 G, 100 mW cm² illumination from a 450

W AAA solar simulator (ORIEL, 94023 A). This was calibrated using a NREL certified calibrated monocrystalline silicon solar cell. A black metal mask (0.16 cm²) was used over the square solar cell active area (0.5 cm²) to reduce the influence of scattered light. Photovoltaic parameters including *J_{sc}*, *V_{oc}*, fill factor (FF), and power conversion efficiency (PCE) were extracted from the photocurrent–voltage (*J–V*) curves of the solar cells. (Active surface area: 0.16 cm², scan rate: 100 mV s⁻¹, pre-sweep delay: 10 s). The IPCE measurements were performed using a Newport 150 W xenon lamp coupled to an Oriel Cornerstone 260 motorized 1/4 m monochromator as the light source, and a 2936-R power meter to measure the short circuit current. AFM images of FTO/c-TiO₂/meso-TiO₂/(FAPbI₃)_{0.85}(MAPbBr₃)_{0.15}/HTM((tOctPhO)₈CuPc 1 and (tOctPhO)₈ZnPc 2) structures were scanned using Veeco Dimension 3100 scanning probe microscope, while the cross-sectional scanning probe electron images were performed by using a Hitachi S-4800 SEM.

Conclusions

To conclude, we have reported the usage of two non-aggregated Cu and Zn based phthalocyanine, which are highly soluble in most organic solvents. These (tOctPhO)₈CuPc 1 and (tOctPhO)₈ZnPc 2 were then used as a hole-selective contact for perovskite solar cells fabrication. The thickness of hole selective layer was optimized by tuning the concentration and it was found that the device fabricated with thinnest layer gave best performance. The Cu based phthalocyanine outperform the Zn based one and power conversion efficiencies of over 8% was achieved, along with superior stability compared to the classical small molecule based hole transport materials. Our work demonstrates that easily prepared phthalocyanine can be used as HTM for perovskite solar cells, and opens up new pathway to design by molecular engineering new systems based on these molecules.

Acknowledgements

This project has received funding from the European Union Seventh Framework Programme under grant agreement n° 607232 [THINFACE]. This research was financially supported by the Spanish Ministerio de Economía Industria y Competitividad of Spain (CTQ2014-55798-R).

Notes and references

- 1 S. Kazim, M. K. Nazeeruddin, M. Graetzel and S. Ahmad, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2014, **53**, 2812–2824.
- 2 A. Kojima, K. Teshima, Y. Shirai and T. Miyasaka, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, **131**, 6050–6051.
- 3 D. Bi, W. Tress, M. I. Dar, P. Gao, J. Luo, C. Renevier, K. Schenk, A. Abate, F. Giordano, J. C. Baena, J. Decoppet, S. M. Zakeeruddin, M. K. Nazeeruddin, M. Grätzel and A. Hagfeldt, *Sci. Adv.*, 2016, **2**, e1501170.
- 4 Y. Reyna, M. Salado, S. Kazim, A. P??rez-Tomas, S. Ahmad and M. Lira-Cantu, *Nano Energy*, 2016, **30**, 570–579.
- 5 M. Deepa, M. Salado, L. Calio and S. Kazim, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2017, **19**, 4069–4077.
- 6 M. Salado, L. Calio, R. Berger, S. Kazim and S. Ahmad, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2016, **18**, 27148–27157.
- 7 Z. Yu and L. Sun, *Adv. Energy Mater.*, 2015, n/a–n/a.
- 8 D. Bi, B. Xu, P. Gao, L. Sun, M. Grätzel and A. Hagfeldt, *Nano Energy*, 2016, **23**, 138–144.
- 9 J. H. Noh, N. J. Jeon, Y. C. Choi, M. K. Nazeeruddin, M. Grätzel and S. Il Seok, *J. Mater. Chem. A*, 2013, **1**, 11842–11847.
- 10 A. Abate, T. Leijtens, S. Pathak, J. Teuscher, R. Avolio, M. E. Errico, J. Kirkpatrick, J. M. Ball, P. Docampo, I. McPherson and H. J. Snaith, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2013, **15**, 2572–2579.
- 11 A. Abate, D. J. Hollman, J. Teuscher, S. Pathak, R. Avolio, G. D'Errico, G. Vitiello, S. Fantacci and H. J. Snaith, *J. Am. Chem. Soc.*, 2013, **135**, 13538–13548.
- 12 L. Calió, S. Kazim, M. Graetzel and S. Ahmad, *Angew. Chemie - Int. Ed.*, 2016, **55**, 14522–14545.
- 13 M. Saliba, S. Orlandi, T. Matsui, S. Aghazada, M. Cavazzini, J.-P. Correa-Baena, P. Gao, R. Scopelliti, E. Mosconi, K.-H. Dahmen, F. De Angelis, A. Abate, A. Hagfeldt, G. Pozzi, M. Graetzel and M. K. Nazeeruddin, *Nat. Energy*, 2016, **1**, 15017.
- 14 M. Daskeviciene, S. Paek, Z. Wang, T. Malinauskas, G. Jokubauskaite, K. Rakstys, K. T. Cho, A. Magomedov, V. Jankauskas, S. Ahmad, H. J. Snaith, V. Getautis and M. K. Nazeeruddin, *Nano Energy*, 2017, **32**, 551–557.
- 15 H. Nishimura, I. Naoki, A. Shimazaki, A. Wakamiya, A. Saeki, S. Lawrence and Y. Murata, *J. Am. Chem. Soc.*, 2015, **137**, 15656–15659.
- 16 C. Huang, W. Fu, C. Li, Z.-L. Z. Zhang, W. Qiu, M. Shi, P. Heremans, A. K.-Y. Jen and H. Chen, *J Am Chem Soc*, 2016, **138**, 2528–2531.
- 17 Q. Dao, A. Fujii, R. Tsuji, Y. Takeoka and M. Ozaki, *Org. Electron.*, 2017, **43**, 156–161.
- 18 G. Yanga, Y.-L. Wangb, J.-J. Xub, H.-W. Leia, C. Chena, H.-Q. Shanb, X.-Y. Liub, Z.-X. Xub and G.-J. Fanga, *Nano Energy*, 2016, **31**, 322–330.
- 19 Y. Wang, X. Liu, H. Shan, Q. Chen, T. Liu, X. Sun, D. Ma, Z. Zhang, J. Xu and Z. Xu, *Dye. Pigment.*, 2017, **139**, 619–626.
- 20 K. T. Cho, O. Trukhina, C. Roldán-carmona, M. Ince, P. Gratia, G. Grancini, P. Gao, T. Marszalek, W. Pisula and P. Y. Reddy, 2017, **7**, 1601733.
- 21 P. Gao, K. T. Cho, A. Abate, G. Grancini, P. Y. Reddy, M. Srivasu, M. Adachi, A. Suzuki, K. Tsuchimoto, M. Grätzel and M. K. Nazeeruddin, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2016, 27083–27089.
- 22 J. Guo, X. Meng, J. Niu, Y. Yin, M. Han and X. Ma, *Synth. Met.*, 2016, **220**, 462–468.
- 23 A. Z. Yu, X. Jiang, J. Lai, Y. Zhang, X. Jiang, Z. Yu, J. Lai, Y. Zhang, M. Hu and N. Lei, *ChemSusChem*, 2017, **10**, 1838–1845.
- 24 E. Nouri, Y. L. Wang, Q. Chen, J. J. Xu, G. Paterakis, V. Dracopoulos, Z. X. Xu, D. Tasis, M. R. Mohammadi and P. Lianos, *Electrochim. Acta*, 2017, **233**, 36–43.



Supramolecular Complex of a Fused Zinc Phthalocyanine-Zinc Porphyrin Dyad Assembled by Two Imidazole-C₆₀ Units: Ultrafast Energy Transfer Followed by Electron Transfer

Jorge Follana-Berná,^a Sairaman Seetharaman,^b Luis Martín-Gomis,^a Georgios Charalambidis,^d Adelais Trapali,^d Paul A. Karr,^c Athanassios G. Coutsolelos,^d Fernando Fernández-Lázaro,^a Francis D'Souza^{*b} and Ángela Sastre-Santos^{*a}

A new zinc phthalocyanine-zinc porphyrin dyad (ZnPc-ZnP) fused through a pyrazine ring has been synthesized as a receptor for imidazole-substituted C₆₀ (C₆₀Im) electron acceptor. Self-assembly via metal-ligand axial coordination and the pertinent association constants in solution were determined by ¹H-NMR, UV-Vis and fluorescence titration experiments at room temperature. The designed host was able to bind up to two C₆₀Im electron acceptor guest molecules to yield C₆₀Im:ZnPc-ZnP:ImC₆₀ donor-acceptor supramolecular complex. The spectral data showed that the two binding sites behave independently with binding constants similar in magnitude. Steady-state fluorescence studies were indicative of an efficient singlet-singlet energy transfer from zinc porphyrin to zinc phthalocyanine within the fused dyad. Accordingly, the transient absorption studies covering a wide timescale of femto-to-milli seconds revealed ultrafast energy transfer from ¹ZnPc* to ZnPc ($k_{\text{ENT}} \sim 10^{12} \text{ s}^{-1}$) in the fused dyad. Further, a photo induced electron transfer was observed in the supramolecularly assembled C₆₀Im:ZnPc-ZnP:ImC₆₀ donor-acceptor complex leading to charge separated states, which persisted for about 200 ns.

Received 00th January 20xx,
Accepted 00th January 20xx

DOI: 10.1039/x0xx00000x

www.rsc.org/

^d División de Química Orgánica, Instituto de Bioingeniería
Universidad Miguel Hernández
Avda. de la Universidad s/n 03203 Elche, Spain
E-mail: asastre@umh.es

^e Department of Chemistry
University of North Texas at Denton
1155 Union Circle, #305070, Denton, TX 76203-5017, USA
E-mail: francis.dsouza@unt.edu

^f Department of Physical Sciences and Mathematics, Wayne State College, 111
Main Street, Wayne, Nebraska 68787, USA

^g Department of Chemistry, University of Crete, Laboratory of Bioinorganic
Chemistry, Voutes Campus, 70013 Heraklion, Crete, Greece

†Electronic Supplementary Information (ESI) available: See DOI:
10.1039/x0xx00000x

Introduction

There is an increasing interest in the design and synthesis of novel conjugated two-dimensional covalent molecular systems for their application in the areas of optoelectronic,¹⁻⁷ optical data storage⁶ and light energy harvesting.⁸⁻¹⁵ Phthalocyanines (Pc)¹⁶⁻²⁰ and porphyrins (P)^{21,22} have emerged as building blocks for the construction of new materials due to their thermal, chemical and photochemical stability. Moreover, the complementary absorptions of both units have increased the interest in covalently fused Pc-P dyads as they cover a wider range of the solar spectrum, and consequently have generated a great expectation for photovoltaic applications.²³⁻²⁹ Various Pc-P covalently connected systems with different linkers have been synthesized, which could be utilized as possible light harvesting architectures.³⁰ The good overlap between the emission of porphyrin with the Q band absorption of phthalocyanine in most Pc-P conjugates gives rise to an efficient intramolecular energy transfer from singlet excited porphyrin to phthalocyanine core.^{13,14,23-29,31-38} Further, appending one or two electron acceptor entities to the Pc-P dyads make such supramolecular donor-acceptor systems photochemically more attractive as they reveal charge separation upon photoexcitation.^{13,14,31,32}

A literature survey on the Pc-P-C₆₀ triads reveal several interesting features of the supramolecular construction. Conjugated Pc-P dyads in which the phthalocyanines are directly linked to the β -pyrrolic position of a *meso*-tetraphenylporphyrin have been prepared and their photophysical processes have been studied by assembling pyridylfulleropyrrolidine through metal-ligand coordination.³³ In a parallel study, using a *two-point* binding strategy, a Pc-C₆₀-P triad was assembled and occurrence of sequential energy and electron transfer events was demonstrated.³⁴ Synthesis and photochemistry of several Pc-C₆₀-P triads covalently connected by a pyrrolidine spacer have also been reported.³⁵ Recently, a non-fused ZnPc-ZnP system supramolecularly connected with

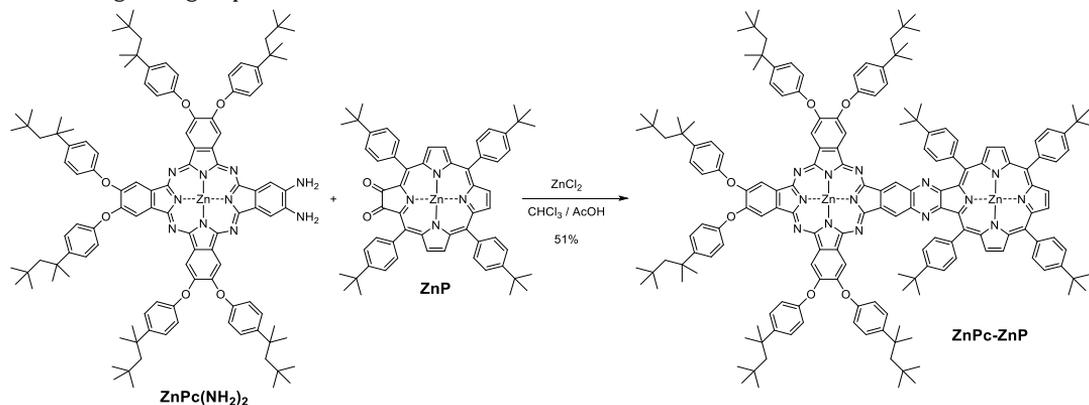
two C₆₀ units has been described by us.³⁶ Detailed photochemical studies of this triad revealed charge stabilization via an electron/hole transfer mechanism. Finally, supramolecular hybrid systems based on distorted fused ZnP-ZnPc conjugates and a pyridylfullerene have also been described,³⁷ and their photophysical measurements corroborate a sequential deactivation in the excited state, namely an initial intramolecular energy transfer from ZnP to ZnPc followed by an intramolecular charge transfer to yield ZnP-(ZnPc)^{•+}-(C₆₀)^{•-} charge separated state.

Supramolecular interaction of planar fused porphyrin dimers and C₆₀ was recently described by Aida and coworkers where a single unit of C₆₀ was complexed, while the introduction of a second fullerene moiety was hindered by a strong negative cooperative effect. In this case, the electronic communication between the two fused porphyrins caused a decrease of the affinity of the receptor toward the second C₆₀ unit.³⁸ Moreover, Martín, Nierengarten and coworkers reported two conjugated porphyrin-based systems endowed with suitable crown ether receptors for a fullerene-ammonium salt derivative presenting negative cooperativity in both cases, although in one of the systems the negative effect was weaker due to fullerene-fullerene interactions in the 2:1 supramolecular assembly.³⁹ In this context, it would be interesting to investigate the complexation properties of a planar fused ZnPc-ZnP system with a fullerene-imidazole ligand to generate a photoactive supramolecular system.

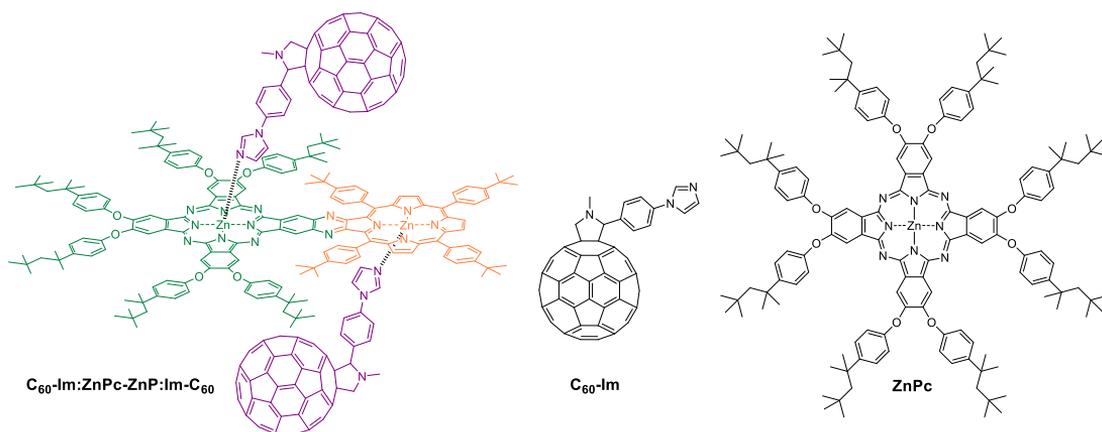
Studies on Pc-P dyads performed to-date have revealed that most of these dyads are not planar with respect to the relative macrocycle geometry and orientation. It is known that excitation transfer is facilitated in energy harvesting donor-acceptor dyads possessing planar geometry that would also facilitate binding of electron acceptors through metal-ligand axial coordination with minimal steric crowding.³² In the present study, we have synthesized a new ditopic conjugated zinc phthalocyanine-zinc porphyrin dyad linked through a pyrazine ring (ZnPc-ZnP, Scheme 2), to verify these predictions. Due to direct ring fusion, the two rings

are arranged in the same plane. Further, the Zn centers were coordinated with imidazole substituted C_{60} to form donor-acceptor supramolecular complex (C_{60} -Im:ZnPc-ZnP:Im- C_{60} , Scheme 3). The formation of the supramolecular system and photochemical events originating upon excitation have been

systematically investigated using various spectral, computational, electrochemical and photochemical techniques, and are summarized in the following sections.



Scheme 2. Synthetic route of ZnPc-ZnP.



Scheme 3. Molecular structures of C_{60} -Im:ZnPc-ZnP:Im- C_{60} supramolecular complex, C_{60} -Im and ZnPc control compound.

Results and Discussion

Synthesis and characterization

The synthesis of ZnPc-ZnP was accomplished by condensation of 1,2-diaminophthalocyanine [$ZnPc(NH_2)_2$] and 2,3-dioxoporphyrin (ZnP) in a mixture of $CHCl_3/AcOH$. During the course of the

reaction, $ZnCl_2$ was added to the reaction mixture, yielding a 51% of the ZnPc-ZnP fused dyad (**¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**). The *tert*-octylphenoxy groups in the phthalocyanine ring were chosen to avoid π - π staking and, as a consequence, aggregation. The phthalocyanine and porphyrin precursors were prepared as previously

described in the literature.^{40–42} The synthesized ZnPc-ZnP dyad was fully characterized using ¹H-NMR, UV-vis absorption and emission spectroscopies and HR-MALDI-TOF mass spectrometry. Figure 4 shows the ¹H-NMR spectrum of ZnPc-ZnP covering the aromatic region in THF-*d*₈ as solvent. All the signals have been assigned by comparing individual spectra of ZnPc(NH₂)₂ and ZnP precursors, and also with the aid of a COSY experiment (see SI). It is worth noting that the de-

shielded singlet at 9.88 ppm corresponding to the pyrazine-fused benzene ring demonstrates the conjugation between both subunits. Finally, HR MALDI-TOF MS experiment showed the expected molecular ion peak at *m/z* = 2726.3835 shows an isotopic distribution that exactly matched the simulated isotopic patterns for C₁₇₆H₁₉₂N₁₄O₆Zn₂ ([M⁺] of the ZnPc-ZnP complex, see SI).

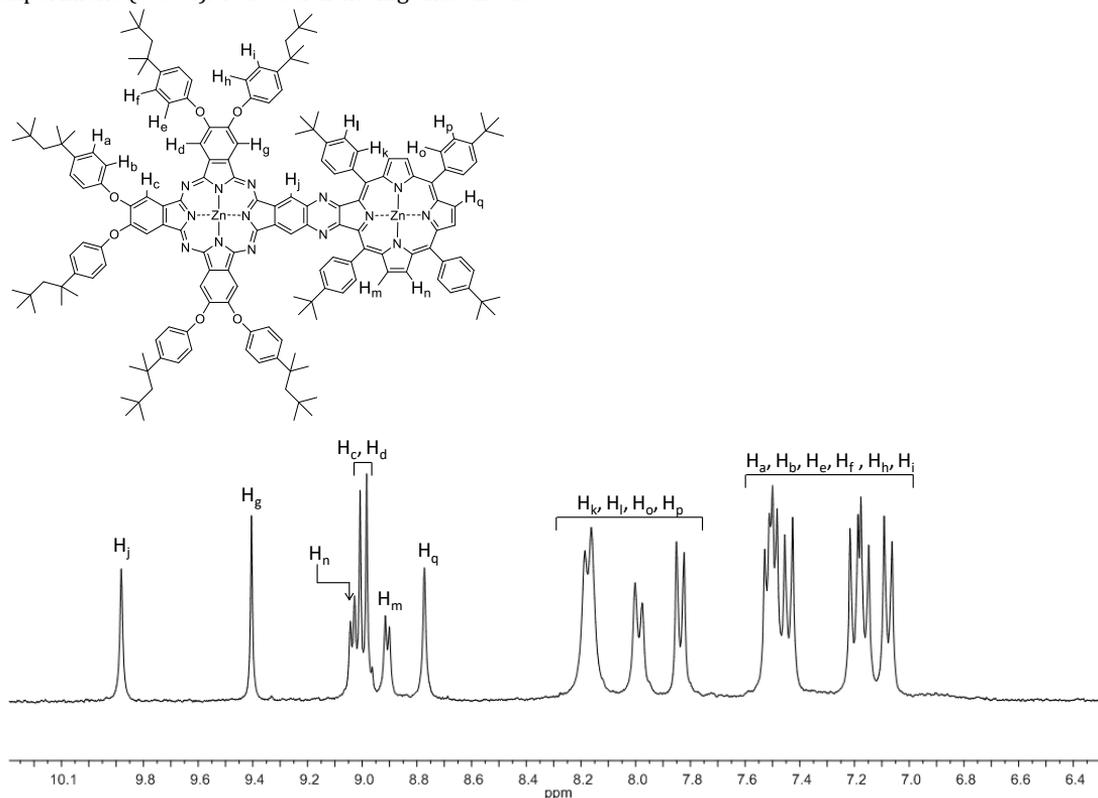


Figure 4. ¹H-NMR spectra of ZnPc-ZnP in THF-*d*₈.

Figure 5a shows the UV-Vis spectra of the highly conjugated ZnPc-ZnP dyad along with those of the reference compounds in toluene (see Figure S1 for structures of control compounds). Absorption peak maxima of ZnP were located at 417, 428 and 492 nm while that of ZnPc were located at 354, 616, and 684 nm. The spectrum recorded for a 1:1 mixture of ZnP and ZnPc was a simple addition of the individual monomers in solution indicating lack of intermolecular interactions between them. Interestingly, the spectrum of ZnPc-ZnP dyad revealed significant changes, peaks at 360, 415, 488 (sh), 645, 682 and 720 nm were observed. The peak corresponding to ZnPc Q band of the ZnPc-ZnP dyad was red shifted by 36 nm due to fusion of these two rings extending their π -conjugation. Moreover, the split Soret band of ZnP emerged as a single peak in the dyad. These results were indicative of strong electronic coupling between the two π -systems facilitated by the fused linker, however, still retaining basic absorption spectral pattern of ZnPc and ZnP.

The fluorescence spectra recorded for the dyad and the control compounds also revealed interesting results. The emission spectrum of ZnP was broad spanning the 600-725 nm region with a maxima at 610 nm (Figure 5b). The emission maxima for ZnPc was located at 690 nm when excited at the visible peak maxima. The fluorescence spectrum recorded for the 1:1 mixture of ZnP and ZnPc at the excitation wavelength of 417 nm, corresponding to ZnP Soret band, revealed peaks at 610 nm with same intensity to that of pristine ZnP with an additional peak at 690 nm due to direct excitation of ZnPc at this wavelength. The absence of quenching of ZnP emission in the mixture once again confirmed the lack of intermolecular interactions between the two entities. Interestingly, the fluorescence spectrum recorded for the ZnPc-ZnP dyad at the excitation wavelength of 417 nm revealed a total lack of ZnP emission but a strong emission at 742 nm corresponding to ZnPc. In a control experiment, the emission peak at 742 nm due to ZnPc emission was confirmed by direct excitation of ZnPc in the dyad. The redshift is due to extended conjugation effect similar to that observed in the absorption spectrum

of the ZnPc-ZnP dyad. These results are indicative of occurrence of very efficient singlet-singlet energy transfer from the $^1\text{ZnP}^*$ to ZnPc within the dyad.⁴³ Excitation spectrum recorded for the dyad by holding the emission wavelength to ZnPc emission and scanning the excitation wavelength revealed peaks corresponding to both ZnP and ZnPc entities thus confirming the occurrence of excitation transfer in the dyad.

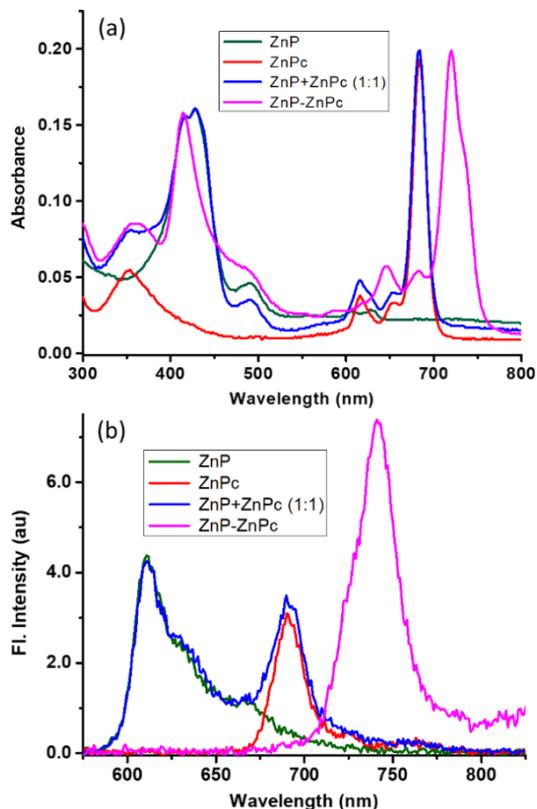


Figure 5. (a) Normalized UV-Vis absorption and (b) fluorescence spectra of ZnPc-ZnP (magenta), ZnPc (red), ZnP (dark green) and 1:1 mixture of ZnP and ZnPc (blue) in toluene ($\lambda_{\text{ex}} = 417$ nm corresponding to ZnP).

^1H NMR studies of supramolecular complexation

In order to quantitatively evaluate the supramolecular interaction between ZnPc-ZnP and C_{60}Im , ^1H -NMR studies were performed probing the

complexation behavior of $C_{60}Im$ with the dyad, and with control ZnPc and ZnP compounds (see Scheme 2 and Scheme 3 for molecular structures). It may be mentioned here that in the present study, we have utilized three non-coordinating solvents, viz., chloroform (d_1) for NMR titrations, toluene for spectral and transient spectral studies due to its higher stability for laser light, and dichlorobenzene for electrochemical measurements since the supporting electrolytes are soluble in this solvent and not in toluene. However, the binding properties (in terms of binding constant and stoichiometry) remain almost same in these solvents.³²

Upon addition of increasing amounts of $C_{60}Im$, while keeping the concentration of ZnP constant in a $CDCl_3$ solution (Figure 6), upfield shifting of all ZnP signals was observed. For example, the doublet centered at 8.55 ppm was shifted to 8.50 ppm, and a similar chemical displacement upon $C_{60}Im$

interaction was observed for rest of the ZnP hydrogens. New signals concomitantly appeared, while increasing their intensity, ascribed to $C_{60}Im$. As an example, when 0.44 equivalent of $C_{60}Im$ was added, imidazole-hydrogen signals could be distinguished as three singlets centered at 5.81, 3.60 and 2.88 ppm. These signals were gradually down field shifted to 5.83, 3.66 and 2.95 ppm when 1 equivalent of $C_{60}Im$ was added (Figure 6d). Further increased addition caused binding-induced broadening of the signals due to slow chemical exchange under the experimental conditions used. Analysis of such NMR changes clearly suggested a ZnP:Im C_{60} 1:1 stoichiometry, with no need of additional experiments. Finally, global nonlinear least-squares curve-fitting analysis of complexation shift ($\Delta\delta$) of seven different host (ZnP) signals, afforded a value for the association constant ($K_{C_{60}Im:ZnP}$), of $2.3 \times 10^4 M^{-1}$ (see SI).

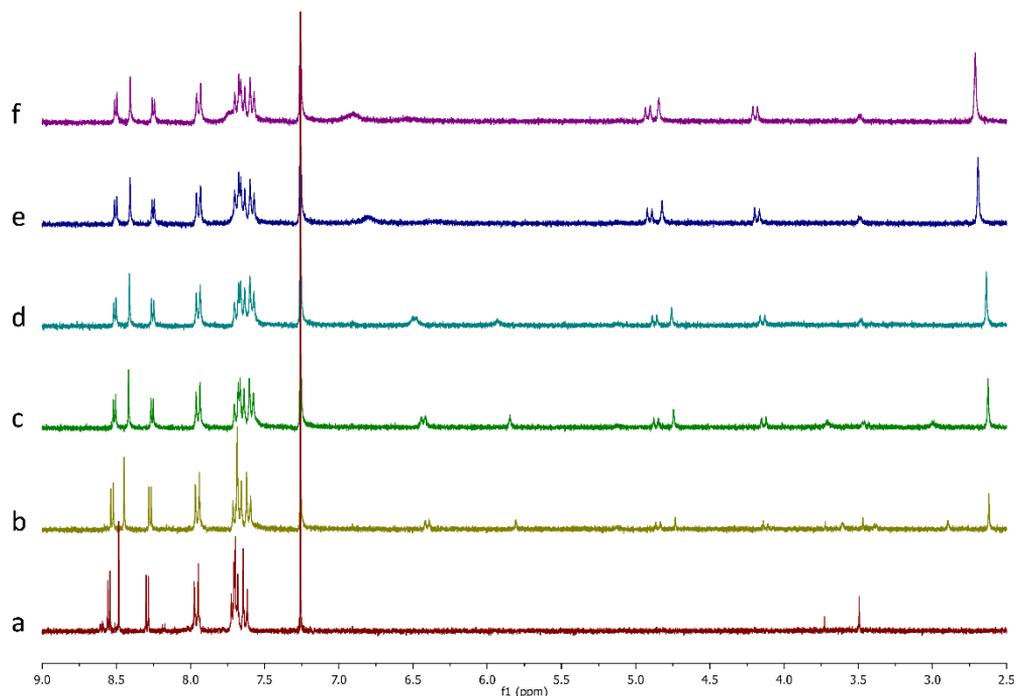


Figure 6. 1H -NMR spectra of a $CDCl_3$ solution of ZnP upon addition of a) 0 equiv, b) 0.44 equiv c) 0.85 equiv d) 1.00 equiv e) 1.54 equiv and f) 1.98 equiv, of $C_{60}Im$.

Following the same methodology, the interaction between $C_{60}Im$ and ZnPc was studied but, in this case, adding increasing quantities of ZnPc (guest) while keeping the concentration of $C_{60}Im$ constant (host). The reason for that is the low resolution of ZnPc NMR spectrum in $CDCl_3$, which makes difficult to acquire reliable data in early titration stages. The analysis of NMR changes clearly suggested again a $C_{60}Im:ZnPc$ 1:1 stoichiometry, while global nonlinear least-squares curve-fitting analysis of complexation shift ($\Delta\delta$) of five different host ($C_{60}Im$) signals, afforded a value for the association constant ($K_{C_{60}Im:ZnPc}$), of $1.6 \times 10^4 M^{-1}$ (see SI). And finally, an analogue titration experiment was performed, adding increasing quantities of $C_{60}Im$ to a ZnPc-ZnP $CDCl_3$ solution. This experimental setup was chosen on purpose due to difficulty in acquiring reliable data in the early stages of titration, and also due to the complexity of fitting experimental data to a 2:1 binding profile equations. In this case, seven selected signals were globally analyzed and non-linearly fitted to 1:1 and 1:2 Host/Guest systems, and found that 1:2 fitting was more accurate than 1:1, expected due to ZnPc-ZnP molecular structure (see SI). These results are indicative of a supramolecular $C_{60}Im:ZnPc-ZnP:ImC_{60}$ complex formation. According to Thordarson *et al.*,⁴⁴ intermolecular cooperativity is present in a 1:2 complex of a divalent host and two monovalent guests if $K_1 \neq K_2$, but in a non-cooperative case, "the two intrinsic binding constants are equal and (ideally) identical to that of a monovalent reference complex". This seems to be our case because the obtained values for K_1 and K_2 , 0.8×10^4 and $2.4 \times 10^4 M^{-1}$ respectively, are close to those obtained for individual control compounds suggesting lack of cooperative binding effect. One could also imagine the supramolecular complex to assume a *trans* 1:2 structure with the two fullerenes on the opposite sides of the dyad or a *syn* structure having both fullerenes at the same side of the dyad. Computational studies were performed to visualize such structures and their energies (*vide infra*).

UV-visible Spectral and Computational Studies of the Supramolecular Donor-Acceptor Complex Formation

Figure 7a shows the UV-Vis spectral changes observed for ZnPc-ZnP dyad upon increasing addition of $C_{60}Im$ in toluene which also point out to the formation of the supramolecular $C_{60}Im:ZnPc-ZnP:ImC_{60}$ complex.^{33,34} Peaks located at 645 and 720 nm revealed a decrease in intensity with the appearance of isosbestic points at 658, 692 and 755 nm. The binding constants were evaluated by analyzing the spectral data according to the Benesi-Hildebrand method.⁴⁵ Such analysis yielded K_1 and K_2 values of $5.4 \times 10^4 M^{-1}$ and $6.8 \times 10^4 M^{-1}$, respectively. The magnitude of these values is comparable to earlier discussed binding constants obtained from NMR titrations. And also slightly smaller to those previously obtained by UV-vis titrations of *o*-dichlorobenzene ZnP and ZnPc solutions with $C_{60}Im$ ($2.1 \times 10^4 M^{-1}$ and $1.3 \times 10^5 M^{-1}$, respectively).^{46,47} This fact can be attributed to

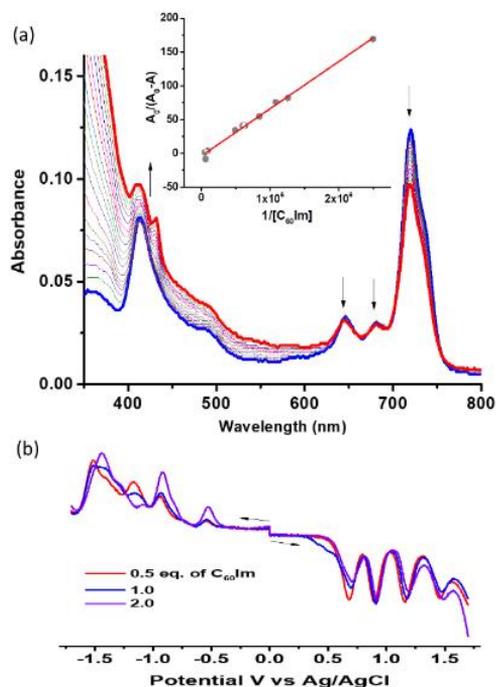


Figure 7. (a) Spectral changes observed after addition of increasing amounts of $C_{60}Im$ to a $2 \mu M$ solution of ZnPc-ZnP in toluene. (b) Differential pulse voltammograms during the course of supramolecular $C_{60}Im:ZnPc-ZnP:ImC_{60}$ complex formation (0.05 mM ZnPc-ZnP and up to 2 equivalents of $C_{60}Im$) in dichlorobenzene containing 0.1 M TBAClO₄.

experimental error caused by overlapping absorption peaks of bound and unbound species at the monitoring wavelength. The mole ratio plot also revealed 1:1 binding to each metal site within the dyad.

As shown in Figure S13, fluorescence spectrum of the ZnPc-ZnP dyad revealed quenching of the 742 nm band corresponding to $^1\text{ZnPc}^*$ upon increasing addition of C_{60}Im , when either directly excited at 720 nm corresponding to ZnPc or excited at 420 nm corresponding to the Soret peak of ZnP. These results suggest additional photochemical events from $^1\text{ZnPc}^*$ formed either by direct excitation or by excitation transfer from $^1\text{ZnP}^*$ in the supramolecular $\text{C}_{60}\text{Im}:\text{ZnPc-ZnP}:\text{ImC}_{60}$ complex.

Figure 7b shows the differential pulse voltammograms during the course of $\text{C}_{60}\text{Im}:\text{ZnPc-ZnP}:\text{ImC}_{60}$ complex formation. The first three oxidations and reductions of ZnPc-ZnP were located at 0.67, 0.88, 1.34, -0.95, -1.37 and -1.48 V vs. Ag/AgCl. Cyclic voltammetry experiments confirmed that these processes were reversible to quasireversible (see Figure S14 in SI). By comparing the voltammograms of control ZnP and ZnPc compounds, the first oxidation process to ZnPc and the second one to ZnP within the dyad was possible to arrive. As shown in Figure 7b, successive addition of C_{60}Im to the solution of ZnPc-ZnP revealed notable changes. That is, anodic shift of about 40 mV of the first oxidation due to ZnPc: ImC_{60} formation, and about 20 mV shift of the second oxidation due to ZnP: ImC_{60} formation, were noted. The first reduction of the $\text{C}_{60}\text{Im}:\text{ZnPc-ZnP}:\text{ImC}_{60}$ complex was located at -0.53 V vs. Ag/AgCl corresponding to $\text{C}_{60}^{0/-}$ formation. Additional reductions of C_{60} at more negative potentials, often overlapping with the reductions of other entities within the complex were observed. These results provide evidence of metal-ligand axial coordination induced subtle redox changes in the supramolecular complex.

The structure of the ZnPc-ZnP dyad and the supramolecular $\text{C}_{60}\text{Im}:\text{ZnPc-ZnP}:\text{ImC}_{60}$ complex were optimized at the B3LYP/6-31G(dp) for H, C, and N, and 6-31G(df) for Zn level on *Gaussian 09*.⁴⁸ The structures were fully optimized on a Born-

Oppenheimer potential energy surface. Figure 8a shows the optimized structure of ZnPc-ZnP on the edge-on and side-on orientations (i and ii). As predicted for the fused dyad, an almost perfect coplanar structure was obtained (dihedral angle < 1°). The Zn-Zn distance between the two metal centers was found to be 13.3 Å revealing close proximity. The frontier orbitals, HOMO and LUMO, were found to be delocalized over both the rings in agreement with the earlier discussed strong electronic coupling between the two π -systems. Further, to visualize the geometry of the supramolecular structures, two structures one in which the two C_{60}Im units occupy the opposite faces of the dyad, *trans*-isomer and the second one in which both C_{60}Im occupy the same side of the ZnPc-ZnP dyad, *syn*-isomer (see Figure 8b i and ii). Energy calculations revealed that the *trans*-isomer is moderately favorable by 0.088 kcal. This could be largely attributed to less steric hindrance in the *trans* structure. In the optimized structure, the HOMO was delocalized over the entire dyad π -system, while the LUMO was found to be localized over the C_{60} entity (Figure 8b, iii), establishing the donor and acceptor identity within the supramolecular system. Such delocalization of the HOMO is known to stabilize the charge separated state.^{49,50}

From the spectral, computational and redox data, free-energy changes for light induced energy and/or electron transfer within ZnPc-ZnP dyad and of the $\text{C}_{60}\text{Im}:\text{ZnPc-ZnP}:\text{ImC}_{60}$ supramolecular complex were evaluated using the Rehm and Weller approach.^{51,8} Such calculations revealed that energy transfer from $^1\text{ZnP}^*$ to ZnPc in the dyad and supramolecular triad are both feasible by ~ 0.3 eV. Additionally, charge separation in the $\text{C}_{60}\text{Im}:\text{ZnPc-ZnP}:\text{ImC}_{60}$ supramolecular complex from the $^1\text{ZnP}^*$ was exothermic by -0.57 eV, while from the $^1\text{ZnPc}^*$ it was -0.46 eV. That is, charge separation from either of the singlet excited states of donors to the coordinated fullerene was thermodynamically possible in the supramolecular $\text{C}_{60}\text{Im}:\text{ZnPc-ZnP}:\text{ImC}_{60}$ complex. However, as discussed earlier, excitation of ZnP in the triad could also promote energy transfer efficiently.

Transient Absorption Studies to Probe Charge Separation

Femtosecond transient absorption spectral studies of the ZnPc-ZnP dyad along with the control compounds were performed in toluene. The fluorescence studies had revealed an almost complete quenching of ZnP fluorescence accompanied by the appearance of the ZnPc emission indicating a very efficient singlet-singlet energy transfer in the dyad. Figure 9a shows the transient spectra of ZnPc-ZnP at the excitation wavelength of 417 nm (100 fs pulses) where ZnP is mainly excited. The transient spectra for the ZnP and ZnPc are shown in SI (Figure S11). The transient signals of ZnP were located at 473, 594, 657, 1050 and 1192 nm corresponding to transitions originating from the singlet excited state (see Figure S11a-b). In addition, negative peaks at 580 nm corresponding to ground

state bleaching and at 630 and 698 nm corresponding to stimulated emission were also observed. Time decay/recovery of these signals resulted in new spectral features corresponding to $^3\text{ZnP}^*$ with peaks at 483 and 858 nm. The transient spectra of ZnPc revealed positive peaks at 443, 504, 545, 740 and 1160 nm due to singlet excited state originated transitions, and a negative peak at 615 nm due to ground state bleaching and another at 684 due to stimulated emission (Figure S11c-d).

Interestingly, the spectra of the ZnPc-ZnP dyad shown in Figure 9a revealed only peaks corresponding to $^1\text{ZnPc}^*$ although the dyad was excited at a wavelength where ZnP absorbs predominantly. These results indicate the occurrence of ultrafast energy transfer in less than 1.9 ps (close to the time resolution of transient setup) from $^1\text{ZnP}^*$ to ZnPc leading to the formation of

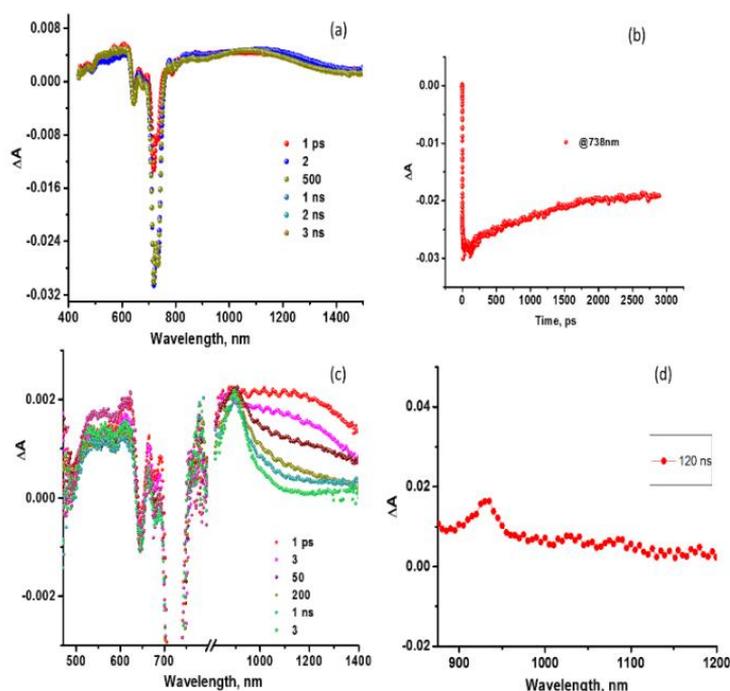


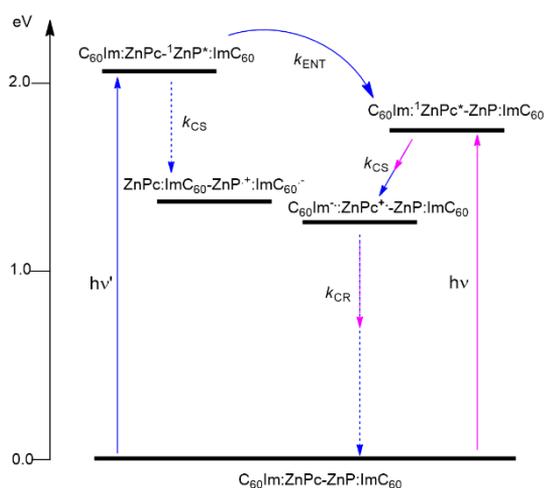
Figure 9. (a) Femtosecond transient absorption spectra of ZnPc-ZnP (0.05 mM in a 2 mm path length cell) in toluene at the excitation wavelength of 417 nm. (b) Time profile of the 738 nm peak corresponding to ZnP stimulated emission. (c and d) Femto- and nanosecond transient spectra of supramolecular $\text{C}_{60}\text{Im}:\text{ZnPc}-\text{ZnP}:\text{ImC}_{60}$ complex (0.05 mM) in toluene at 417 nm excitation.

$^1\text{ZnPc}^*$ within the dyad. The time profile of the ZnPc peak in the dyad (Figure 9b) tracked closely to that of control ZnPc in Figure S10d suggesting the lack of further photochemical reactions from $^1\text{ZnPc}^*$ to ZnP within the dyad. The estimated singlet-singlet energy transfer rate constant was $k_{ENT} > 10^{12} \text{ s}^{-1}$ for the dyad.

Next, photoinduced electron transfer in the supramolecular $\text{C}_{60}\text{Im}:\text{ZnPc}-\text{ZnP}:\text{ImC}_{60}$ complex was investigated. The rate constants for electron transfer in the control dyads were reported to be $k_{ET} = 5.7 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$ for the $\text{C}_{60}\text{Im}:\text{ZnPc}$ dyad⁴⁶ and $k_{ET} = 5.0 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$ for the $\text{ZnP}:\text{ImC}_{60}$ dyad.⁴⁷ These rate constants are about 3 orders of magnitude smaller than the earlier discussed k_{ENT} value in the dyad. Under these conditions, excitation of ZnP in the $\text{C}_{60}\text{Im}:\text{ZnPc}-\text{ZnP}:\text{ImC}_{60}$ complex would preferentially promote energy transfer to ZnPc over electron transfer to the coordinated C_{60}Im . Conversely, the $^1\text{ZnPc}^*$ which is formed via energy transfer process or by direct excitation can undergo electron transfer to the coordinated C_{60}Im yielding the $\text{ZnPc}^{*+}:\text{ImC}_{60}^{-}$ charge separated state. Thus, it can be anticipated that in the novel supramolecular complex one photon promoting two photochemical events (sequential energy and electron transfer processes) as shown in the energy level diagram in Scheme 4 (photochemical path shown in blue arrows).

This is indeed to be the case as shown by the transient spectral data in Figure 9c. Immediately after excitation of ZnP, formation of $^1\text{ZnPc}^*$ was obvious (see spectrum at 1 ps) revealing ultrafast energy transfer. Similar to the ZnP-ZnP dyad, no peaks originating from the $^1\text{ZnP}^*$ could be observed. The decay/recovery of the $^1\text{ZnPc}^*$ peaks was accompanied by new peaks at 900 and 1020 nm (shoulder band) corresponding to ZnPc^{*+} (Figure S12) and ImC_{60}^{-} species providing evidence for the occurrence of electron transfer in the supramolecular complex. By monitoring the time profiles, the determined rate constant for charge separation, k_{CS} was found to be $4.35 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$. As shown in the spectrum recorded at 3 ns (maximum delay time of our instrument setup), the radical ion-pair peaks were still present. This is in agreement with the earlier discussed delocalization of the

HOMO over the entire dyad expecting to slow down the charge recombination process. Further, nanosecond transient spectral measurements were performed to exactly determine the lifetime of the charge separated state. As shown in Figure 9d, the spectrum recorded at 120 ns had signature peaks of both ZnPc^{*+} and ImC_{60}^{-} species thus confirming charge stabilization in the supramolecular complex. A complete disappearance of the radical ion spectrum was observed around at 200 ns.



Scheme 4. Photochemical events occurring in the supramolecular $\text{C}_{60}\text{Im}:\text{ZnPc}-\text{ZnP}:\text{ImC}_{60}$ complex upon excitation of ZnP (blue arrows) and ZnPc (magenta arrows). Solid lines represent major photochemical events while the dashed lines show minor photochemical events. (ENT = energy transfer, CS = charge separation, CR = charge recombination).

Conclusions

In summary, the ZnPc-ZnP dyad fused through a pyrazine ring revealed strong electronic interactions between the two entities, and revealed an optimized geometry in which the two macrocycle rings were in the same plane. The good spectral overlap between the emission of ZnP and absorption of ZnPc along with planar geometry with highly delocalized HOMO and LUMO promoted efficient singlet-singlet energy transfer with an estimated rate of $k_{ENT} > 10^{12} \text{ s}^{-1}$. The ZnPc-ZnP dyad acted as a host to accommodate two C_{60}Im entities via metal-

ligand axial coordination in which the resulting geometry of the supramolecular $C_{60}Im:ZnPc-ZnP:ImC_{60}$ complex had two geometric possibilities, viz., *trans*- and *syn*-isomers. The possibility of occurrence of photoinduced electron transfer in the supramolecular complex was arrived from free-energy calculations performed using spectral, electrochemical and computational data. Transient absorption studies performed using the wide femto-to-millisecond time scale conclusively provided evidence of charge separation in which the charge separated state was $ZnPc^{+•}:ImC_{60}^{-•}-ZnP:ImC_{60}$. Owing to the delocalization of $ZnPc^{+•}$ over the entire π -system, the charge separated state was found to be long-lived that persisted for about 200 ns prior returning to the ground state.

Experimental Section

Synthesis

All solvents were used as received from Sigma-Aldrich. 1H NMR spectra were recorded at 25°C using a Bruker AC300 spectrometer, and were referenced to tetramethylsilane. The solvent for spectroscopic studies was of spectroscopic grade and used as received. The UV-visible spectral measurements were carried out with either a Helios Gamma or Shimadzu Model 2550 double monochromator UV-visible spectrophotometer. The fluorescence emission was monitored by using a Varian Eclipse spectrometer. A right angle detection method was used. High-resolution mass spectra were obtained from a Bruker Microflex LRF20 matrix-assisted laser desorption/ionization time-of-flight (MALDI-TOF) using dithranol as matrix. Differential pulse voltammograms were recorded on an EG&G 263A potentiostat/galvanostat using a three electrode system: a platinum button electrode was used as the working electrode, a platinum wire served as the counter electrode and an Ag/AgCl electrode was used as the reference electrode. Ferrocene/ferrocenium redox couple was used as an internal standard. Tetra-*n*-butylammonium perchlorate, ($n-Bu_4N$)ClO₄, used in electrochemical studies was from Fluka Chemical. All the solutions

were purged prior to electrochemical and spectral measurements using nitrogen gas. Buckminsterfullerene C_{60} (+99.95%) was from SES Research (Houston, TX). Synthesis of $C_{60}Im$ is described elsewhere.⁵²

ZnPc-ZnP: A mixture of $ZnPcNH_2$ (39 mg, 0.02 mmol),⁴⁰ ZnP (9 mg, 0.01 mmol),^{41,42} acetic acid (2 drops), $ZnCl_2$ (2.9 mg, 0.02 mmol) in $CHCl_3$ (0.2 mL) was heated to reflux under argon overnight. Then, the crude was diluted with $CHCl_3$ and washed with H_2O . The organic layer was dried with $MgSO_4$, concentrated in vacuum and purified by column chromatography (DCM/AcOEt), affording 14 mg (51%) of $ZnPc-ZnP$. 1H NMR (300 MHz, THF-*d*₈, 25°C): δ = 9.88 (s, 2H), 9.40 (s, 2H), 9.04 (d, 2H), 9.01 (s, 2H), 8.98 (s, 2H), 8.91 (d, 2H), 8.77 (s, 2H), 8.18 (d, 8H), 8.00 (d, 4H), 7.85 (d, 4H), 7.53-7.43 (m, 12H), 7.22-7.06 (m, 12H), 1.98 (s, 12H), 1.64 (s, 36H), 1.49-1.42 (m, 36H), 0.87-0.83 (m, 54H). UV-vis ($CHCl_3$): λ_{max}/nm (log ϵ): 358 (4.82), 415 (5.06), 644 (4.59), 716 (5.18). HRMS (MALDI-TOF): m/z for $C_{176}H_{192}N_{14}O_6Zn_2$ calcd, 2726.3805; found, 2726.3835.

Femtosecond Pump-Probe Transient Spectroscopy

Femtosecond transient absorption spectroscopy experiments were performed using an Ultrafast Femtosecond Laser Source (Libra) by Coherent incorporating diode-pumped, mode locked Ti:Sapphire laser (Vitesse) and diode-pumped intra cavity doubled Nd:YLF laser (Evolution) to generate a compressed laser output of 1.45 W. For optical detection, a Helios transient absorption spectrometer coupled with femtosecond harmonics generator both provided by Ultrafast Systems LLC was used. The source for the pump and probe pulses were derived from the fundamental output of Libra (Compressed output 1.45 W, pulse width 100 fs) at a repetition rate of 1 kHz. 95% of the fundamental output of the laser was introduced into a TOPAS-Prime-OPA system with 290-2600 nm tuning range from Altos Photonics Inc., (Bozeman, MT), while the rest of the output was used for generation of white light continuum. In the present study, the second

harmonic 400 nm excitation pump was used in all the experiments. Kinetic traces at appropriate wavelengths were assembled from the time-resolved spectral data. Data analysis was performed using Surface Explorer software supplied by Ultrafast Systems. All measurements were conducted in degassed solutions at 298 K.

Nanosecond Laser Flash Photolysis

The studied compounds were excited by a Opolette HE 355 LD pumped by a high energy Nd:YAG laser with second and third harmonics OPO (tuning range 410-2200 nm, pulse repetition rate 20 Hz, pulse length 7 ns) with the powers of 1.0 to 3 mJ *per* pulse. The transient absorption measurements were performed using a Proteus UV-Vis-NIR flash photolysis spectrometer (Ultrafast Systems, Sarasota, FL) with a fibre optic delivered white probe light and either a fast rise Si photodiode detector covering the 200-1000 nm range or a InGaAs photodiode detector covering 900-1600 nm range. The output from the photodiodes and a photomultiplier tube was recorded with a digitizing Tektronix oscilloscope.

Conflicts of interest

There are no conflicts to declare.

Acknowledgments

Support from the Ministerio de Economía Industria y Competitividad of Spain (CTQ2014-55798-R and CTQ2017-87102-R), the Special Research Account of the University of Crete, and US-National Science Foundation (grant no. 1401188 to FD) is gratefully acknowledged

Notes and references

§ Free-energy calculations for charge-separation (ΔG_{CS}) were performed according to the following equation,

$$-\Delta G_{CS} = \Delta E_{00} - e(E_{ox} - E_{red})$$

where ΔE_{00} and ΔG_S correspond to the energy of $^1ZnP^*$ and $^1ZnPc^*$ and electrostatic energy, respectively. The E_{ox} and E_{red} represent the oxidation potential of the electron donor (ZnPc and ZnP) and the reduction potential of the electron acceptor (C_{60}), respectively. ΔG_S refers to the static energy, calculated by using the 'Dielectric continuum model' according to the following equation,

$$-\Delta G_S = -(e^2/(4\pi\epsilon_0))[(1/(2R_+) + 1/(2R_-)) - (1/R_{CC})]/\epsilon_S - (1/(2R_+) + 1/(2R_-))/\epsilon_R$$

where R_+ and R_- are the radio of the radical cation and radical anion, respectively; R_{CC} is the center-center distances between donor and C_{60} , which were evaluated from the optimized structure. The symbols ϵ_R and ϵ_S refer to solvent dielectric constants for electrochemistry and photophysical measurements, respectively.

- G. Bottari, O. Trukhina, M. Ince and T. Torres, *Coord. Chem. Rev.*, 2012, **256**, 2453-2477.
- K. V. Rao, K. K. R. Datta, M. Eswaramoorthy and S. J. George, *Chem. – A Eur. J.*, 2012, **18**, 2184-2194.
- D. F. Perepichka and F. Rosei, *Science (80-.)*, 2009, **323**, 216-217.
- J. M. Mativetsky, M. Kastler, R. C. Savage, D. Gentilini, M. Palma, W. Pisula, K. Müllen and P. Samorì, *Adv. Funct. Mater.*, 2009, **19**, 2486-2494.
- S. Günes, H. Neugebauer and N. S. Sariciftci, *Chem. Rev.*, 2007, **107**, 1324-1338.
- M. Emmelius, G. Pawlowski and H. W. Vollmann, *Angew. Chemie Int. Ed. English*, 1989, **28**, 1445-1471.
- I. Obraztsov, W. Kutner and F. D'Souza, *Sol. RRL*, 2017, **1**, 1600002.
- G. Bottari, G. de la Torre, D. M. Guldi and T. Torres, *Chem. Rev.*, 2010, **110**, 6768-6816.
- Y. Kobuke, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2006, 2333-2351.
- V. Balzani, A. Credi and M. Venturi, *ChemSusChem*, 2008, **1**, 26-58.
- S. Fukuzumi and K. Ohkubo, *J. Mater. Chem.*, 2012, **22**, 4575.
- H. Imahori, T. Umeyama and S. Ito, *Acc. Chem. Res.*, 2009, **42**, 1809-1818.
- M. R. Wasielewski, *Acc. Chem. Res.*, 2009, **42**, 1910-1921.
- D. Gust, T. A. Moore and A. L. Moore, *Acc. Chem.*

- Res., 2009, **42**, 1890–1898.
- 15 F. D'Souza and O. Ito, *Multiporphyrin Arrays: Fundamentals and Applications*, Pan Stanford Publishing: Singapore, 2012.
- 16 C. C. Leznoff and A. B. P. Lever, *Phthalocyanines: Properties and Applications*, WILEY-VCH Verlag, Weinheim, Germany, 1989.
- 17 N. B. McKeown, *Phthalocyanine Materials: Synthesis, Structure, and Function*, Cambridge University Press, 1998.
- 18 V. N. Nemykin, S. V. Dudkin, F. Dumoulin, C. Hirel, A. G. Gürek and V. Ahsen, *ARKIVOC*, 2014, 142–204.
- 19 G. de la Torre, C. G. Claessens and T. Torres, *Chem. Commun.*, 2007, 2000–2015.
- 20 J. Mack and N. Kobayashi, *Chem. Rev.*, 2011, **111**, 281–321.
- 21 J.-H. Chou, H. S. Nalwa, M. E. Kosal, N. A. Rakow and K. S. Suslick, *The Porphyrin Handbook*, World Scientific Press, San Diego, 2000.
- 22 Y. Rio, M. Salome Rodriguez-Morgade and T. Torres, *Org. Biomol. Chem.*, 2008, **6**, 1877–1894.
- 23 M. V. Martinez-Diaz, G. de la Torre and T. Torres, *Chem. Commun.*, 2010, **46**, 7090–7108.
- 24 T. Bessho, S. M. Zakeeruddin, C.-Y. Yeh, E. W.-G. Diau and M. Grätzel, *Angew. Chemie Int. Ed.*, 2010, **49**, 6646–6649.
- 25 J. Malig, N. Jux, D. Kiessling, J.-J. Cid, P. Vázquez, T. Torres and D. M. Guldi, *Angew. Chemie Int. Ed.*, 2011, **50**, 3561–3565.
- 26 S. Mori, M. Nagata, Y. Nakahata, K. Yasuta, R. Goto, M. Kimura and M. Taya, *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, **132**, 4054–4055.
- 27 J.-J. Cid, M. García-Iglesias, J.-H. Yum, A. Forneli, J. Albero, E. Martínez-Ferrero, P. Vázquez, M. Grätzel, M. K. Nazeeruddin, E. Palomares and T. Torres, *Chem. Eur. J.*, 2009, **15**, 5130–5137.
- 28 C. B. KC, K. Stranius, P. D'Souza, N. K. Subbaiyan, H. Lemmetyinen, N. V. Tkachenko and F. D'Souza, *J. Phys. Chem. C*, 2013, **117**, 763–773.
- 29 V. Bandi, M. E. El-Khouly, V. N. Nesterov, P. A. Karr, S. Fukuzumi and F. D'Souza, *J. Phys. Chem. C*, 2013, **117**, 5638–5649.
- 30 G. de la Torre, G. Bottari, M. Sekita, A. Hausmann, D. M. Guldi and T. Torres, *Chem. Soc. Rev.*, 2013, **42**, 8049–8105.
- 31 M. E. El-Khouly, O. Ito, P. M. Smith and F. D'Souza, *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.*, 2004, **5**, 79–104.
- 32 C. B. KC and F. D'Souza, *Coord. Chem. Rev.*, 2016, **322**, 104–141.
- 33 A. M. V. M. Pereira, A. Hausmann, J. P. C. Tomé, O. Trukhina, M. Urbani, M. G. P. M. S. Neves, J. A. S. Cavaleiro, D. M. Guldi and T. Torres, *Chem. - A Eur. J.*, 2012, **18**, 3210–3219.
- 34 C. B. KC, K. Ohkubo, P. A. Karr, S. Fukuzumi and F. D'Souza, *Chem. Commun.*, 2013, **49**, 7614–7616.
- 35 R. F. Enes, J.-J. Cid, A. Hausmann, O. Trukhina, A. Gouloumis, P. Vázquez, J. A. S. Cavaleiro, A. C. Tomé, D. M. Guldi and T. Torres, *Chem. - A Eur. J.*, 2012, **18**, 1727–1736.
- 36 C. B. KC, G. N. Lim and F. D'Souza, *Nanoscale*, 2015, **7**, 6813–6826.
- 37 A. M. V. M. Pereira, A. R. M. Soares, A. Hausmann, M. G. P. M. S. Neves, A. C. Tome, A. M. S. Silva, J. A. S. Cavaleiro, D. M. Guldi and T. Torres, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2011, **13**, 11858–11863.
- 38 H. Sato, K. Tashiro, H. Shinmori, A. Osuka, Y. Murata, K. Komatsu and T. Aida, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, **127**, 13086–13087.
- 39 L. Moreira, J. Calbo, J. Aragón, B. M. Illescas, I. Nierengarten, B. Delavaux-Nicot, E. Ortí, N. Martín and J.-F. Nierengarten, *J. Am. Chem. Soc.*, 2016, **138**, 15359–15367.
- 40 V. M. Blas-Ferrando, J. Ortiz, K. Ohkubo, S. Fukuzumi, F. Fernández-Lázaro and Á. Sastre-Santos, *Chem. Sci.*, 2014, **5**, 4785–4793.
- 41 P. Thordarson, A. Marquis and M. J. Crossley, *Org. Biomol. Chem.*, 2003, **1**, 1216–1225.
- 42 S. Shi, X. Wang, Y. Sun, S. Chen, X. Li, Y. Li and H. Wang, *J. Mater. Chem.*, 2012, **22**, 11006–11008.
- 43 J. R. Lakowicz, *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, Springer, Singapore, 3rd ed., 2006.
- 44 L. K. S. von Krbek, C. A. Schalley and P. Thordarson, *Chem. Soc. Rev.*, 2017, **46**, 2622–2637.
- 45 H. A. Benesi and J. H. Hildebrand, *J. Am. Chem. Soc.*, 1949, **71**, 2703–2707.
- 46 S. K. Das, B. Song, A. Mahler, V. N. Nesterov, A. K. Wilson, O. Ito and F. D'Souza, *J. Phys. Chem. C*, 2014, **118**, 3994–4006.
- 47 S. K. Das, A. Mahler, A. K. Wilson and F. D'Souza, *ChemPhysChem*, 2014, **15**, 2462–2472.

- 48 Gaussian09, *Revision B.01*, Gaussian Inc., Pittsburg PA, 2009.
- 49 F. D'Souza, S. Gadde, D.-M. S. Islam, C. A. Wijesinghe, A. L. Schumacher, M. E. Zandler, Y. Araki and O. Ito, *J. Phys. Chem. A*, 2007, **111**, 8552–8560.
- 50 C. A. Wijesinghe, M. E. El-Khouly, M. E. Zandler, S. Fukuzumi and F. D'Souza, *Chem. - A Eur. J.*, 2013, **19**, 9629–9638.
- 51 D. Rehm and A. Weller, *Isr. J. Chem.*, 1970, **8**, 259–271.
- 52 F. D'Souza, G. R. Deviprasad, M. E. Zandler, V. T. Hoang, A. Klykov, M. VanStipdonk, A. Perera, M. E. El-Khouly, M. Fujitsuka and O. Ito, *J. Phys. Chem. A*, 2002, **106**, 3243–3252.

Sequential, Ultrafast Energy Transfer and Electron Transfer in a Fused Zinc Phthalocyanine-Free-base Porphyrin-C₆₀ Supramolecular Triad

Sairaman Seetharaman,^[a] Jorge Follana-Berná,^[b] Luis Martín-Gomis,^[b] Georgios Charalambidis,^[d] Adelais Trapali,^[d] Paul A. Karr,^[c] Athanassios G. Coutsolelos,^[d] Fernando Fernández-Lázaro,^[b] Ángela Sastre-Santos*^[b] and Francis D'Souza*^[a]

Abstract: A supramolecular triad composed of a fused zinc phthalocyanine-free-base porphyrin dyad (ZnPc-H₂P) coordinated to phenylimidazole functionalized C₆₀ via metal-ligand axial coordination was assembled, as a photosynthetic antenna-reaction centre mimic. The process of self-assembly resulting into the formation of C₆₀Im:ZnPc-H₂P supramolecular triad was probed by proton NMR, UV-Visible and fluorescence experiments at ambient temperature. The geometry and electronic structures were deduced from DFT calculations performed at the B3LYP/6-31G(dp) level. Electrochemical studies revealed ZnPc to be a better electron donor compared to H₂P, and C₆₀ to be the terminal electron acceptor. Fluorescence studies of the ZnPc-H₂P dyad revealed excitation energy transfer from

¹H₂P* to ZnPc within the fused dyad and was confirmed by femtosecond transient absorption studies. Similar to that reported earlier for the fused ZnPc-ZnPc dyad, the energy transfer rate constant, k_{ENT} was in the order of 10^{12} s^{-1} in the ZnPc-H₂P dyad indicating an efficient process as a consequence of direct fusion of the two π -systems. In the presence of C₆₀Im bound to ZnPc, photoinduced electron transfer leading to H₂P-ZnPc^{•+}:ImC₆₀^{•-} charge separated state was observed either by selective excitation of ZnPc or H₂P. The latter excitation involved an energy transfer followed by electron transfer mechanism. Nanosecond transient absorption studies revealed that the lifetime of charge separated state persists for about 120 ns indicating charge stabilization in the triad.

1. Introduction

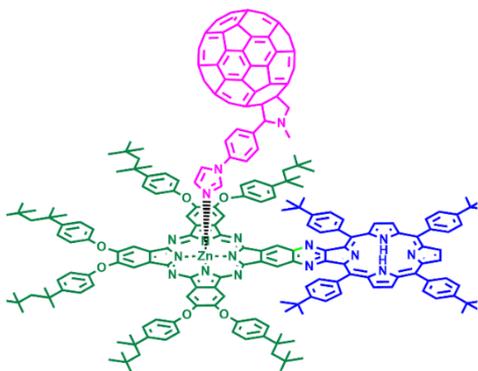
Phthalocyanines (Pc)^[1] and porphyrins (P)^[2] are widely used photosensitizers to mimic the early events of photosynthesis.^[3] These two chromophores possess complementary absorptions and hence, have been covalently linked to cover a broad absorption range typically 300-800 nm,^[4] and have generated a great expectation in the area of photovoltaics.^[5] Additionally, in most of the Pc-P dyads, a good overlap between fluorescence of porphyrin and absorption of phthalocyanine has resulted in efficient excited state energy transfer from singlet excited porphyrin to phthalocyanine core.^[3,5,6]

[a] S. Seetharaman and Prof. Dr. F. D'Souza
Department of Chemistry
University of North Texas
1155 Union Circle, #305070, Denton, TX 76203-5017,
USA
E-mail: francis.dsouza@unt.edu

[b] J. Follana-Berná, Dr. L. Martín-Gomis, Prof. Dr. F. Fernández-Lázaro and Prof. Dr. Á. Sastre-Santos
División de Química Orgánica, Instituto de Bioingeniería
Universidad Miguel Hernández
Avda. de la Universidad s/n 03203 Elche, Spain
E-mail: asastre@umh.es

[c] Prof. Dr. Paul A. Karr
Department of Physical Sciences and Mathematics,
Wayne State College, 111 Main Street, Wayne,
Nebraska 68787, USA

Furthermore, linking an electron acceptor either by covalent or non-covalent means have made such supramolecular triads photochemically even more attractive as they could also undergo photoexcited charge separation. Among the dyads, the fused dyads have shown appealing properties pertinent towards not only light energy harvesting^[7] but also in optoelectronic,^[8] and optical data storage.^[6f] As electron acceptor, C₆₀ has dominated the area^[3,6] due to its facile reduction^[9] and low-reorganization energy demand in electron transfer reactions.^[10]



Scheme 5. Structure of the fused ZnPc-H₂P dyad coordinated to C₆₀Im supramolecular triad.

Several studies have reported on supramolecular triads featuring porphyrin, phthalocyanine and fullerene entities, and have reported on interesting photochemical events governed by the structural arrangement and connectivity between the entities. Conjugated Pc-P dyads consisting of directly linked phthalocyanine unit to β -pyrrolic position on the porphyrin has been recently reported. The photochemical events in such systems are governed by the structural arrangement and connectivity of the individual units.^[8] A *two point* binding strategy to host C₆₀ and the occurrence of energy transfer followed by electron transfer events in a Pc-P-C₆₀ triad was reported.^[11] Torres and Guldi groups have reported studies pertaining to the excited state events in covalently connected P-C₆₀-Pc triads.^[12] Charge stabilization via an electron/hole transfer mechanism in a non-fused ZnP-ZnPc system bound to two C₆₀ units was reported.^[7] A supramolecular triad formed by assembling a distorted ZnP-ZnPc dyad and pyridyl

fullerene was also described,^[13] and intramolecular electron transfer to yield ZnP-(ZnPc)^{+•}-(C₆₀)^{-•} species was demonstrated. Recently, we reported on ultrafast energy transfer in a fused ZnP-ZnPc dyad that when assembled to C₆₀ led to electron transfer.^[14] Additionally, a number of examples where either porphyrin dimers or phthalocyanine dimers connected to C₆₀ were also reported.^[15-16] These examples have expanded our knowledge on understanding the occurrence of consecutive photochemical events in supramolecular assemblies by regulating their structure and electronic properties.

In the present study, we continue investigations on directly fused, almost flat, Pc-P dyads and triads. To be specific, here we report on photochemical studies, supported by complimentary spectral, electrochemical, and computational studies, on fused ZnPc-H₂P dyad and the supramolecular C₆₀Im:ZnPc-H₂P triad (: = coordinate bond). Ultrafast energy transfer from the initially excited ¹H₂P* to ZnPc followed by electron transfer originated from ¹ZnPc* to generate C₆₀Im:ZnPc^{+•}-H₂P charge separated state, as revealed by transient absorption studies covering wide spatial and temporal regions have been reported.

2. Results and Discussion

2.1 Synthesis and characterization

The synthesis of ZnPc-H₂P dyad was accomplished by the reaction of 1,2-diaminophthalocyanine [ZnPc(NH₂)₂] and 2,3-dioxoporphyrin (H₂P) in a mixture of CHCl₃/AcOH followed by chromatographic purification. To minimize π - π staking promoted aggregation, *tert*-octylphenoxy groups in the phthalocyanine ring were introduced. The phthalocyanine and porphyrin precursors used in the dyad synthesis were prepared according to our previous reports.^[17-19] Characterization of the synthesized ZnPc-H₂P dyad was performed by HR-MALDI-TOF, ¹H-NMR, UV-Vis and emission spectroscopies. The HR MALDI-TOF spectrum showed m/z peak at 2644.4670 amu with isotopic distributions matching exactly the simulated isotopic patterns for C₁₇₆H₁₉₂N₁₄O₆Zn₂ ([M⁺] of the ZnPc-H₂P, see SI). A well resolved ¹H NMR spectrum of ZnPc-H₂P in

THF-*d*₈ as solvent is shown in Figure 1. The proton peak assignments were carried out by a comparative study with the ZnPc(NH₂)₂ and the dioxoporphyrin H₂P. It is worth noting that the

shielding of pyrazine-fused benzene ring protons appearing as a singlet at 9.88 ppm demonstrate conjugation between both subunits.

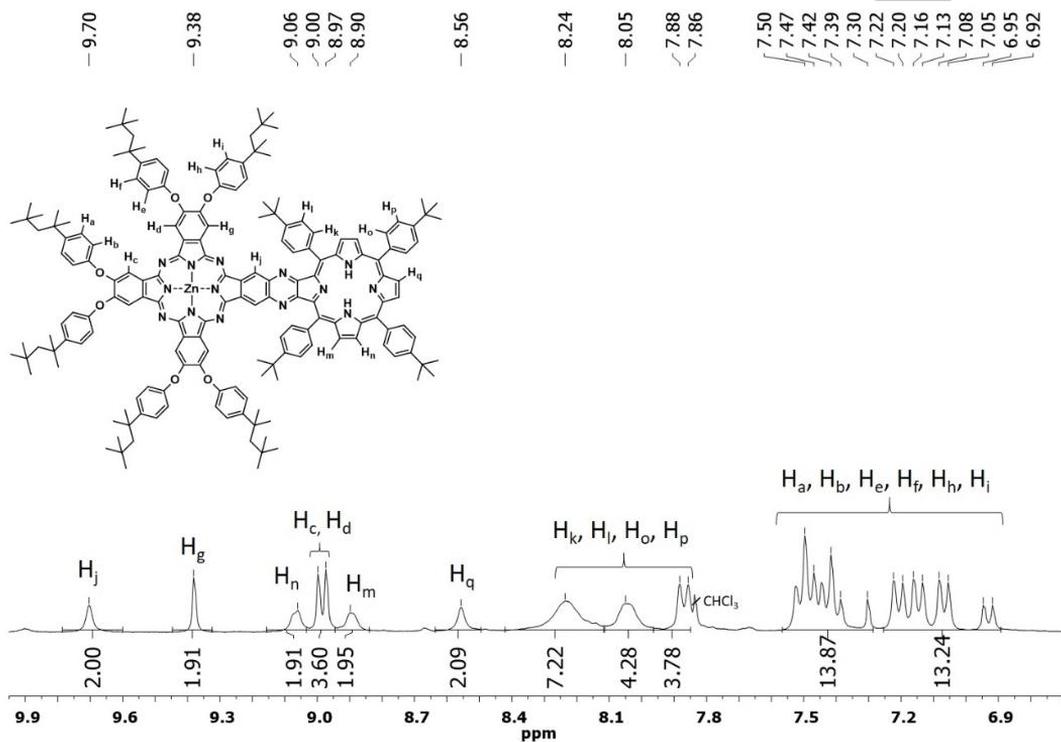


Figure 10: ¹H-NMR spectra of ZnPc-H₂P in THF-*d*₈.

2.1 UV-Vis and Fluorescence Studies

The UV-Vis spectrum of the fused ZnPc-H₂P dyad along with the control compounds recorded in toluene is shown in Figure 2a. The control compound H₂P (see Figure S1 in SI for structures of control compounds) revealed Soret band at 410 nm and a visible band at 480 nm. In addition, broad spectral features covering the 500-780 nm range was also observed. The second control compound, ZnPc revealed peaks at 354, 616, 654, and 684 nm. When the spectrum of a 1:1 mixture of H₂P and ZnPc was recorded, the resulting spectrum was a simple addition of the individual spectrum signifying lack of noticeable intermolecular type interactions between the entities. Interestingly, the spectrum of fused ZnPc-H₂P dyad revealed substantial changes with peaks at 378, 424, 616, 644 and 718 nm. The Soret peak of H₂P was red shifted by 14 nm while for ZnPc, the visible band shift was 34 nm due to fusion of these two rings extending π -conjugation. These results reveal strong electronic coupling between the two π -systems aided by the fused linker while maintaining spectral features of individual ZnPc and H₂P entities.

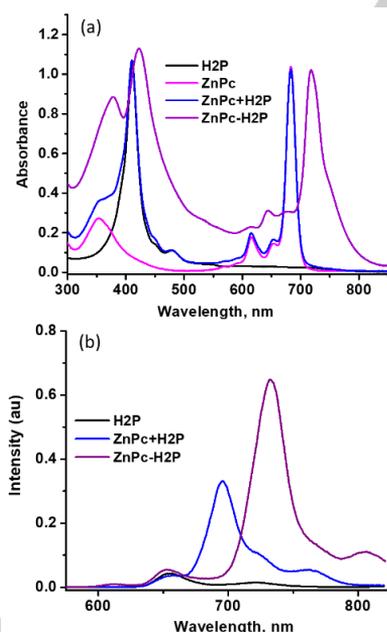


Figure 11. (a) Normalized to ZnPc visible band, UV-Vis absorption and (b) fluorescence spectra of ZnPc-H₂P dyad and the control compounds in toluene ($\lambda_{\text{exc}} = 410$ nm corresponding to H₂P).

Next, fluorescence studies on the dyad and of the control compounds were performed to witness excitation energy transfer. As shown in Figure 2b, H₂P revealed two fluorescence peaks at 656 and 722 nm (Figure 11b) while the peak maxima for ZnPc fluorescence was located at 690 nm. The fluorescence spectrum of a 1:1 mixture of the control free-base porphyrin and zinc phthalocyanine, excited at 410 nm corresponding to H₂P Soret band, revealed peaks at 658 nm without noticeable change in peak intensity. In addition, bands at 695 and 761 nm were also observed due to direct excitation of ZnPc at this wavelength. On the contrary, the fluorescence spectrum of ZnPc-H₂P recorded by exciting the sample at 424 nm corresponding to mainly H₂P Soret band exhibited emission arising mainly from ZnPc of the dyad, that is, peaks at 732 and 806 nm (shoulder peak) were observed. The peaks at 732 and 806 nm (shoulder peak) due to ZnPc emission was confirmed by direct excitation of ZnPc in the dyad in a separate control experiment. The observed red shift of emission bands was a consequence of extended conjugation similar to that observed in the absorption spectrum of the ZnPc-H₂P dyad. These results indicate excitation transfer from ¹H₂P* to ZnPc within the dyad.^[20a,b] To confirm, the excitation spectrum of the dyad was recorded by holding the emission wavelength to ZnPc emission peak maxima and scanning the excitation wavelength. The resulting excitation spectrum revealed peaks corresponding to both H₂P and ZnPc entities of the dyad. These observations confirm occurrence of singlet-singlet energy transfer in the dyad.

2.2 Supramolecular Complexation of ZnPc-H₂P with Fullerene

In order to probe self-assembly of H₂P-ZnPc and C₆₀Im, ¹H-NMR studies were performed, as narrated below.

First, the interaction between C₆₀Im and ZnPc was studied by adding increasing amounts of ZnPc (guest) to a solution of C₆₀Im (host).^[14] The analysis of NMR spectral changes suggested a 1:1 stoichiometry of C₆₀Im:ZnPc. Global nonlinear least-squares curve-fitting analysis of complexation shift ($\Delta\delta$) of five different host (C₆₀Im) signals, resulted in an association constant ($K_{C_{60}Im:ZnPc}$) value of 1.6×10^4 M⁻¹. Subsequently, an

analogue titration experiment was performed by adding increasing quantities of H₂P-ZnPc to a solution of C₆₀Im in CDCl₃. During the process of binding, shielding of phenylimidazole and *N*-methylpyrrolidinyl host peaks were observed (Figure 12). *N*-CH₃ chemical shift signal, originally at 2.83 ppm, was monitored and non-linearly fitted to 1:1 Host/Guest system. Such analysis resulted in a *K* value of 1.08 × 10⁵ M⁻¹, one order of magnitude higher than that of C₆₀Im:ZnPc system. These results suggest existence of additional supramolecular interactions, probably π-π interactions between porphyrin ring and C₆₀ moiety.^[20c]

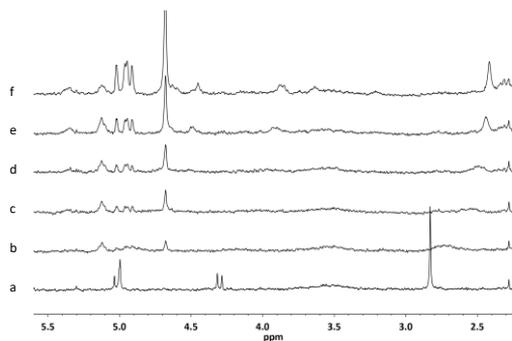


Figure 12: ¹H-NMR spectra of a CDCl₃ solution of C₆₀Im (6.00-2.25 ppm) upon addition of a) 0 equiv, b) 0.40 equiv c) 0.76 equiv d) 0.98 equiv e) 1.96 equiv and f) 4.05 equiv, of H₂P-ZnPc.

Figure 13a exhibits UV-Vis spectral changes during increased addition of C₆₀Im to a solution of ZnPc-H₂P dyad in toluene; a process corresponding to the formation of supramolecular C₆₀Im:ZnPc-H₂P complex.^[21] It may be pointed out here that in the ZnPc-H₂P dyad only ZnPc could bind C₆₀Im via metal-ligand axial coordination. This is unlike the previous study, where the investigated ZnPc-ZnP dyad was able to bind two C₆₀Im entities independently due to the presence of metal ions in both porphyrin and phthalocyanine rings.^[14] The binding constants were evaluated by analyzing the spectral data according to the Benesi-Hildebrand method (see Figure 4b inset).^[22] Such analysis yielded *K* value of 1.24 × 10⁵ M⁻¹ for the 1:1 stoichiometric C₆₀Im:ZnPc-H₂P complex. The magnitude of this value is comparable to earlier discussed binding constant from NMR studies.

As shown in Figure 4b, fluorescence spectrum of the ZnPc-H₂P dyad revealed quenching of the 732 nm band originating from the ZnPc part of the

dyad upon increasing addition of C₆₀Im, when excited at 718 nm corresponding to ZnPc. These results suggest occurrence of additional photochemical events in C₆₀Im:ZnPc-H₂P from the ¹ZnPc* state. Further, such a quenching trend was also observed when the samples were excited at 410 nm corresponding to the Soret band of H₂P. Under these conditions, the initial ¹H₂P* would undergo rapid energy transfer to form ¹ZnPc* which subsequently could undergo an additional photochemical event such as electron transfer involving the coordinated C₆₀Im within the C₆₀Im:ZnPc-H₂P triad.

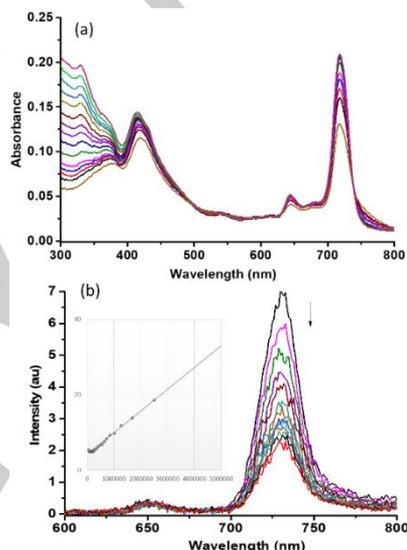


Figure 13. (a) Absorbance and (b) fluorescence spectral changes recorded upon increasing addition of C₆₀Im to a 2 μM solution of ZnPc-H₂P in toluene. The sample was excited at 410 nm corresponding to H₂P. Figure inset in (b) shows Benesi-Hildebrand plot constructed to evaluate the binding constant.

2.3 Electrochemical and Computational Studies

Electrochemical studies using differential pulse voltammetry (DPV) were performed to evaluate the redox potential of the dyad and the supramolecular complex. As shown in Figure 5a, DPVs of ZnPc revealed first two oxidations at 0.70 and 1.46 V vs. Ag/AgCl and first two reductions at -1.03 and -1.41 V vs. Ag/AgCl. Additional oxidation and reduction processes were observed in the ZnPc-H₂P dyad owing to the presence of H₂P. Four oxidations located at 0.70, 1.15, 1.41 and 1.50 V were observed (Figure 5b). By comparison, the first

and third electrode processes were attributed to ZnPc while the second and fourth were attributed to H₂P. Similarly, during the potential excursion in the cathodic side, four reductions located at -1.01 (overlap of two reductions), -1.50 and -1.60 V were observed. The first wave with overlapping two reduction waves had contributions from both ZnPc and H₂P. Upon complexing C₆₀Im to form C₆₀Im:ZnPc-H₂P, additional reductions corresponding to fullerene cage were also observed. Here, the reduction peak located at -0.53 V was due to first reduction of coordinated C₆₀Im.

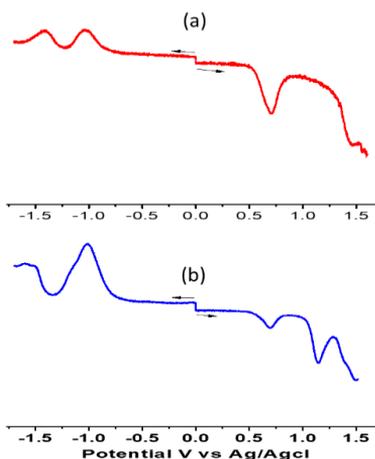


Figure 5. DPVs of (a) ZnPc and (b) ZnPc-H₂P in dichlorobenzene containing 0.1 M (TBA)ClO₄.

The structure of the ZnPc-H₂P dyad and the supramolecular C₆₀Im:ZnPc-H₂P triad were optimized to a stationary point on a Born-Oppenheimer potential energy surface utilizing the B3LYP/3-21G* model chemistry as parameterized in the *Gaussian 09*.^[23] software suite. Figure 6a shows the geometry optimized structure of ZnPc-H₂P; as expected for the fused dyad, a coplanar structure having both ZnPc and H₂P entities in nearly the same plane was observed (dihedral angle = 2.8°). The Zn in ZnPc is pushed out of the Pc plane by ~16.8° with respect to the pyrrole nitrogens. The center-to-center distance between the two entities was found to be 13.2 Å revealing close proximity. The majority of the HOMO was located on the ZnPc entity with considerable amounts on the H₂P entity. Similarly, the majority of the LUMO was on the H₂P entity with considerable amounts on the ZnPc entity. The spreading of the HOMO and LUMO orbitals was a

consequence of direct fusion of the two π-systems causing strong electronic interactions.

Interaction of C₆₀Im resulted in a structure for C₆₀Im:ZnPc-H₂P shown in Figure 6b. Presence of C₆₀Im lifted the planarity of the ZnPc-H₂P to some extent (dihedral angle = 5 Å) and the Zn in ZnPc is pushed out of the Pc plane by ~31.6° with respect to the pyrrole nitrogens. Importantly, majority of the HOMO in the supramolecular triad was located on the ZnPc entity while the LUMO was exclusively on the C₆₀ entity. The earlier discussed electrochemical studies also confirmed facile oxidation of ZnPc over H₂P and facile reduction of C₆₀Im over either ZnPc or H₂P, thus establishing their primary electron donor and acceptor features.

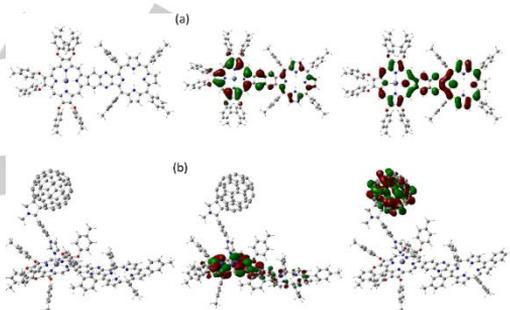


Figure 6. B3LYP/6-31G(dp) optimized structure of (a) ZnPc-H₂P dyad along with frontier HOMO and LUMO, and (b) C₆₀Im:ZnPc-H₂P complex along with frontier HOMO and LUMO.

The free-energy changes for excited state energy and/or electron transfer within the ZnPc-H₂P dyad and the C₆₀Im:ZnPc-H₂P triad were evaluated by utilizing the earlier discussed spectral, electrochemical and computational results according to Rehm and Weller approach,^[24] following equations 1 and 2.

$$-\Delta G_{CS} = \Delta E_{\infty} - e(E_{ox} - E_{red}) \quad (1)$$

where ΔE_{∞} corresponds to the energy of singlet excited state of the donors, ¹H₂P* and ¹ZnPc*. The E_{ox} and E_{red} represent the first oxidation potential of the donor (ZnPc and H₂P) and the first reduction potential of the acceptor (C₆₀), respectively. ΔG_S refers to the electrostatic energy, calculated by using the 'Dielectric continuum model',

$$-\Delta G_S = -\left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}\right) \left[\frac{1}{(2R_+)} + \frac{1}{(2R_-)} - \frac{1}{R_{CC}} \right] / \epsilon_S - \left(\frac{1}{(2R_+)} + \frac{1}{(2R_-)} \right) / \epsilon_R \quad (2)$$

where R_+ and R_- are the radii of the radical cation and radical anion, respectively; R_{CC} is the center-center distances between donor and C_{60} , which were evaluated from the optimized structure. The symbols ϵ_R and ϵ_S refer to dielectric constant of solvents used in electrochemical and photophysical studies, respectively.

Calculations performed using the above procedure revealed that energy transfer from ${}^1H_2P^*$ to ZnPc both in the dyad and supramolecular triad are feasible by ~ 0.1 eV. Additionally, charge separation in the $C_{60}Im:ZnPc-H_2P$ supramolecular triad from the ${}^1ZnPc^*$ was exothermic by -0.46 eV. In order to secure evidence for these photochemical events, pump-probe spectral studies using femto- and nanosecond transient spectroscopic techniques were performed and the results are discussed in the following section.

2.4 Transient Absorption Studies to Probe Energy and Electron Transfer

Figure 7 shows spectral changes at the indicated delay times observed for the ZnPc- H_2P dyad when the sample was excited at 418 nm corresponding to H_2P , and at 718 nm corresponding to ZnPc in toluene. When the sample was excited at 418 nm, no transient peaks expected for H_2P was observed. Largely, the spectral features resembled that of the spectra recorded by directly exciting the ZnPc entity. These results suggest occurrence ultrafast energy transfer from ${}^1H_2P^*$ to ZnPc whose time scale is beyond the detection limit of our instrumental set up being 1 ps. The recovery of the stimulated emission peak of ZnPc located at 744 nm tracked a similar time profile in both cases and was slow consistent with the long-life time of ZnPc. The lifetime of ${}^1ZnPc^*$ determined from time correlated single photon counting (TCSPC), using nanoLED excitation source ($\lambda_{ex} = 624$ nm; $\lambda_{em} = 740$ nm) was found to be 2.25 ns in the dyad and was close to that of pristine ZnPc. These results suggest that the ${}^1ZnPc^*$ formed either by energy transfer in the former case or by direct excitation in the latter case is not involved in additional photochemical events. The rate of energy transfer from the singlet excited free-base porphyrin to zinc phthalocyanine within the dyad was estimated to be $k_{ENT} > 10^{12} s^{-1}$. Earlier, similar k_{ENT} value was reported for the corresponding ZnPc-ZnP dyad in toluene.^[14]

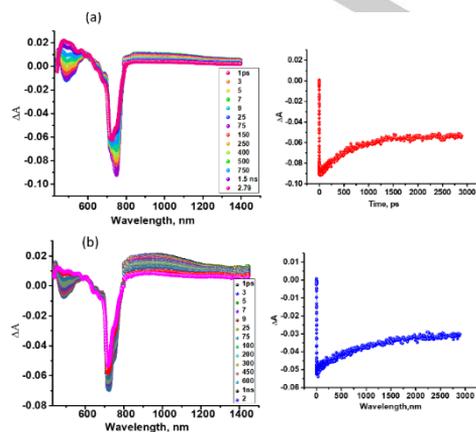


Figure 7. Femtosecond transient absorption spectra of ZnPc- H_2P (0.5 mM) in toluene at the excitation wavelength of (a) 418 nm corresponding to H_2P excitation, and (b) 718 nm corresponding to ZnPc excitation. Time profile of the 744 nm peak corresponding to recovery of ZnPc stimulated emission is shown at the right hand panel.

Next, photoinduced events in the supramolecular $C_{60}Im:ZnPc-H_2P$ triad was investigated. Here too, the sample was excited corresponding to H_2P and ZnPc entities, separately. Earlier, a rate constant for electron transfer in the control $C_{60}Im:ZnPc$ dyad was reported to be $k_{ET} = 5.7 \times 10^9 s^{-1}$.^[21b] This rate constant is about 3 orders of magnitude smaller than the earlier discussed k_{ENT} value in the dyad. Figure 8 illustrates the transient spectra of $C_{60}Im:ZnPc-H_2P:ImC_{60}$ triad at the excitation wavelength of 418 nm corresponding to H_2P , and at 718 nm corresponding to ZnPc. Irrespective of the excitation wavelength, both spectra resembled close to one another, and in that the initial spectra revealed peaks originating from ${}^1ZnPc^*$ and not from ${}^1H_2P^*$, especially in the former case when the sample was excited at 418 nm. Absence of peaks originating from ${}^1H_2P^*$ even when this entity was directly excited and simultaneous appearance of peaks associated to ${}^1ZnPc^*$ in the earliest detectable delay time suggests occurrence of ultrafast energy transfer from ${}^1H_2P^*$ to ZnPc in the $C_{60}Im:ZnPc-H_2P:ImC_{60}$ triad. It appears that the presence of $C_{60}Im$ in the triad did not perturb this initial photochemical event. The initial spectra (recorded at 1-2 ps delay time) revealed positive peaks at 524, 565, 600 nm and a broad peak in the 825-1075 nm corresponding to singlet-singlet transitions of ${}^1ZnPc^*$. In addition, negative signals at 472, 645, and 740 nm were also observed due to ground state bleaching and stimulated emission

originating from ${}^1\text{ZnPc}^*$. Recovery of the negative peaks and decay of positive peaks revealed a set of new peaks located at 886 and 1000 nm (shoulder peak), representing formation of ZnPc^{2+} and $\text{ImC}_{60}^{\bullet-}$ transient signals. This is also evidenced from the time profiles shown in right hand panel of each spectra, where decay of the ${}^1\text{ZnPc}^*$ near-IR peak monitored at 1020 nm and growth of ZnPc^{2+} peak at 886 nm are depicted. The peak corresponding to $\text{ImC}_{60}^{\bullet-}$ at the 1000 nm range appears as a shoulder peak due to overlapping contributions from the ${}^1\text{ZnPc}^*$ and ZnPc^{2+} in the wavelength region. Nonetheless, formation $\text{H}_2\text{P}-\text{ZnPc}^{2+}:\text{ImC}_{60}^{\bullet-}$ charge separated state within the supramolecular triad is established from this study.

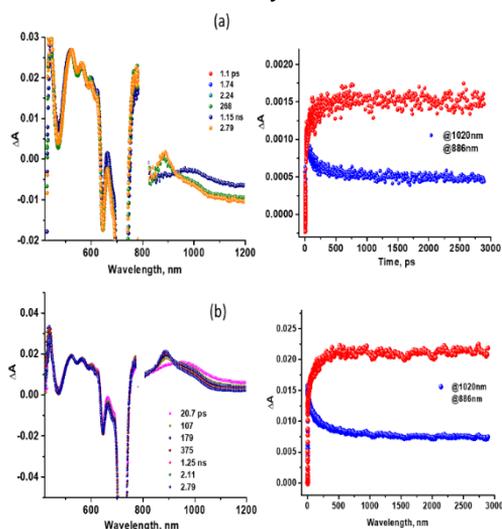


Figure 8. Femtosecond transient absorption spectra of $\text{C}_{60}\text{Im}:\text{ZnPc}-\text{H}_2\text{P}$ (0.5 mM) in toluene at the excitation wavelength of (a) 418 nm corresponding to H_2P excitation, and (b) 718 nm corresponding to ZnPc excitation. Time profile of the 886 nm peak corresponding to ZnPc^{2+} and 1000 nm peak corresponding to decay of ${}^1\text{ZnPc}^*$ is shown at the right hand panel each spectra.

Since the decay of peaks corresponding to ZnPc^{2+} and $\text{ImC}_{60}^{\bullet-}$ lasted over 3 ns, delay time window of our femtosecond instrumental setup, nanosecond transient absorption studies were performed to evaluate the lifetime of the final charge separated state. Figure 9 shows the nanosecond transient spectra at the indicated delay times, the spectra recorded at 45 and 109 ns clearly had peaks corresponding to both ZnPc^{2+} and $\text{ImC}_{60}^{\bullet-}$ at the expected wavelengths, however, at 123 ns, they were almost all gone. These results suggest

that the radical ion-pair persists for about 120 ns in the supramolecular triad.

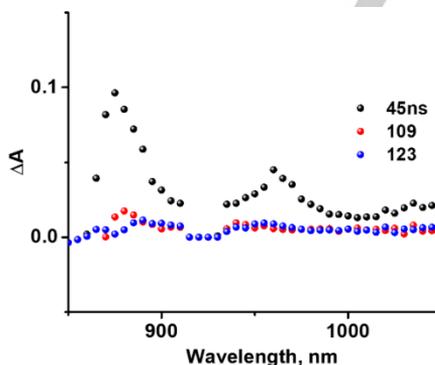


Figure 9. Nanosecond transient absorption spectra at the indicated delay times of $\text{C}_{60}\text{Im}:\text{ZnPc}-\text{H}_2\text{P}$ (0.5 mM) triad in toluene at the excitation wavelength of 418 nm.

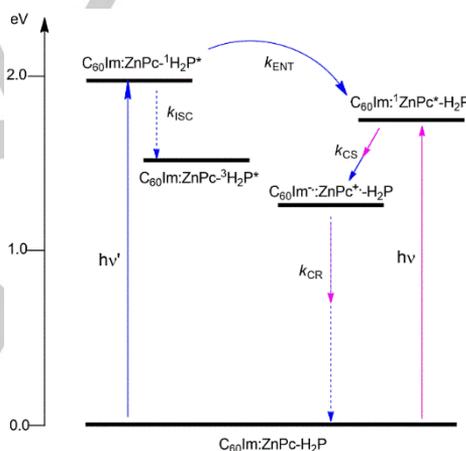


Figure 10. Light induced processes occurring in the supramolecular $\text{C}_{60}\text{Im}:\text{ZnPc}-\text{H}_2\text{P}:\text{ImC}_{60}$ triad upon excitation of free-base porphyrin (blue arrows) and zinc phthalocyanine (magenta arrows). Solid lines represent major processes while the dashed line show minor processes. (ENT = energy transfer, CS = charge separation, CR = charge recombination, ISC = intersystem crossing).

The different light induced processes witnessed in the supramolecular $\text{C}_{60}\text{Im}:\text{ZnPc}-\text{H}_2\text{P}:\text{ImC}_{60}$ triad is summarized in Figure 10. At least three deactivation paths could be envisioned for the ${}^1\text{H}_2\text{P}^*$ generated by direct excitation of H_2P in the dyad and triad, viz., fluorescence emission, intersystem crossing to populate ${}^3\text{H}_2\text{P}^*$, and singlet-singlet energy transfer to the neighboring ZnPc . Steady-state fluorescence studies revealed quenching of H_2P emission over 96% indicating this

deactivation path to be a major one. Femtosecond transient spectra were devoid of $^3\text{H}_2\text{P}^*$ signals meaning this to be a minor deactivation path. Under these circumstances, singlet-singlet energy transfer is the major deactivation path, as revealed by instantaneous formation of $^1\text{ZnPc}^*$ upon H_2P excitation in the dyad and triad. For the $^1\text{ZnPc}^*$ produced as a result of energy transfer or by direct excitation, in the case of the dyad at least two deactivation paths could be envisioned. That is, fluorescence emission or intersystem crossing to populate the triplet excited state. Strong fluorescence was observed under both experimental conditions suggesting this to be the major deactivation path of $\text{H}_2\text{P}\text{-}^1\text{ZnPc}^*$ in the dyad. Interestingly, coordination of C_{60}Im in the $\text{C}_{60}\text{Im}\text{:ZnPc}\text{-H}_2\text{P}$ triad could offer yet another deactivation path for $\text{C}_{60}\text{Im}\text{:}^1\text{ZnPc}^*\text{-H}_2\text{P}$, that is, electron transfer to yield $\text{H}_2\text{P}\text{-ZnPc}^{*\cdot}\text{:ImC}_{60}^{\cdot-}$ charge separated state. This was indeed to be the case where it was possible to spectrally characterize the $\text{ZnPc}^{*\cdot}$ and $\text{ImC}_{60}^{\cdot-}$ transient species. Similar to the earlier discussed $\text{C}_{60}\text{Im}\text{:ZnPc}\text{-ZnP}\text{:ImC}_{60}$ complex, the $\text{H}_2\text{P}\text{-ZnPc}^{*\cdot}\text{:ImC}_{60}^{\cdot-}$ charge separated state persisted for about 120 nm revealing charge stabilization

Conclusions

In summary, strong electronic interactions between the two photoactive entities, viz., ZnPc and H_2P of the $\text{ZnPc}\text{-H}_2\text{P}$ dyad fused through a pyrazine ring was witnessed. Spectral overlap between the emission and absorption of H_2P and ZnPc entities of the $\text{ZnPc}\text{-H}_2\text{P}$ dyad along with highly delocalized planar geometry promoted efficient excitation transfer. The $\text{ZnPc}\text{-H}_2\text{P}$ dyad acted as a host to accommodate a C_{60}Im entity via metal-ligand axial coordination yielding a $\text{C}_{60}\text{Im}\text{:ZnPc}\text{-H}_2\text{P}$ triad. Following spectral binding, electrochemical redox potential evaluation, and geometry optimizations, the established energy levels revealed anticipated singlet-singlet energy transfer from $^1\text{H}_2\text{P}^*$ to ZnPc both in the dyad and triad, and electron transfer from the $^1\text{ZnPc}^*$ to coordinated C_{60}Im to yield $\text{H}_2\text{P}\text{-ZnPc}^{*\cdot}\text{:ImC}_{60}^{\cdot-}$ charge separated state. Femtosecond and nanosecond transient absorption studies revealed this is indeed to be the case where the measured rate constant for energy transfer was greater than 10^{12} s^{-1} while the rate constant for electron transfer was $5.7 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$. Additionally, the charge separated state persisted for about 120 nm,

signifying its importance in light energy harvesting applications.

Experimental Section

Synthesis

All solvents were used as received from Sigma-Aldrich. Buckminsterfullerene C_{60} (+99.95%) was from SES Research (Houston, TX). Synthesis of C_{60}Im is given elsewhere.^[25] The supporting electrolyte, tetra-*n*-butylammonium perchlorate, (*n*- Bu_4N) ClO_4 , used in electrochemical studies was from Fluka Chemical.

^1H NMR spectra were recorded at 25°C using a Bruker AC300 spectrometer, and were referenced to tetramethylsilane as an internal standard. The solvent for spectroscopic studies was of spectroscopic grade in sure-seal bottles and used as received. The UV-visible spectral measurements were carried out with either a Helios Gamma or Shimadzu Model 2550 double monochromator UV-visible spectrophotometer. The fluorescence emission was monitored by using a Varian Eclipse spectrometer. A right angle detection method was used. High-resolution mass spectra were obtained from a Bruker Microflex LRF20 matrix-assisted laser desorption/ionization time-of-flight (MALDI-TOF) using dithranol as matrix. Differential pulse voltammograms were recorded on an EG&G 263A potentiostat/galvanostat using a three electrode system: a platinum button electrode was used as the working electrode, a platinum wire served as the counter electrode and an Ag/AgCl electrode was used as the reference electrode. Ferrocene/ferrocenium redox couple was used as an internal standard. The lifetimes were measured using the Time Correlated Single Photon Counting (TCSPC) lifetime accessory with nano-LED excitation sources on a Nanolog fluorimeter. All the solutions were purged prior to electrochemical and spectral measurements using nitrogen gas.

ZnPc-H₂P: 39 mg (0.02 mmol) of 2,3,9,10,16,17-hexakis- $[p\text{-}(tert\text{-octyl})phenoxy]\text{-}22,23\text{-diaminophthalocyaninate}$ zinc(II), two drops of acetic acid, 9 mg (0.01 mmol) of [2,3-dioxo-5,10,15,20-tetrakis(4-*tert*-butylphenyl)chlorinato] were dissolved in 0.2 mL of CHCl_3 and heated to reflux under argon atmosphere overnight. The crude, after diluting with CHCl_3 was washed with H_2O . The organic layer, dried over MgSO_4 , was concentrated in vacuum and purified by column chromatography (DCM/AcOEt), affording 14 mg (51%) of $\text{ZnPc}\text{-H}_2\text{P}$. ^1H NMR (300 MHz, $\text{THF}\text{-}d_8$, 45°C): δ = 9.70 (s, 2H), 9.36 (s, 2H), 9.06 (s, 2H), 9.00 (s, 2H), 8.97 (s, 2H), 8.90 (s, 2H), 8.56 (s, 2H), 8.24 (br, 8H), 8.05 (s, 4H), 7.87 (d, 4H), 7.53-7.39 (m, 12H), 7.30 (s, 2H) 7.22-6.92 (m, 12H), 1.98 (s,

18H, ^tBu-P), 1.86-1.83 (m, 12H, -CH₂-Pc), 1.65 (s, 18H, ^tBu-P), 1.50 (m, 36H, -CH₃-Pc), 0.88-0.75 (m, 54H, ^tBu-Pc), -2.79 (br, 2H, H₂P). **UV-vis (CHCl₃):** λ_{max}/nm (log ε): 360 (4.67), 413 (4.95), 642 (4.30), 715 (4.97). **HRMS (MALDI-TOF):** m/z for C₁₇₆H₁₉₄N₁₄O₆Zn calcd, 2664.4676; found, 2664.4670.

Femtosecond Pump-Probe Transient Spectroscopy

Femtosecond transient absorption spectroscopy experiments were performed using an Ultrafast Femtosecond Laser Source (Libra) by Coherent incorporating diode-pumped, mode locked Ti:Sapphire laser (Vitesse) and diode-pumped intra cavity doubled Nd:YLF laser (Evolution) to generate a compressed laser output of 1.45 W. For optical detection, a Helios transient absorption spectrometer by Ultrafast Systems (Sarasota, FL) was used. The source for the pump and probe pulses were derived from the fundamental output of Libra (Compressed output 1.45 W, pulse width 100 fs) at a repetition rate of 1 kHz. About 95% of the fundamental output of the laser was introduced into a TOPAS-Prime-OPA system with 290-2600 nm tuning range from Altos Photonics Inc., (Bozeman, MT), while the rest of the output was used for generation of white light continuum. Kinetic traces at appropriate wavelengths were assembled from the time-resolved spectral data. Data analysis was performed using Surface Explorer software supplied by Ultrafast Systems. All measurements were conducted in degassed solutions at 298 K.

Nanosecond Laser Flash Photolysis

The studied systems were excited at appropriate wavelengths by a Opolette HE 355 LD pumped by a high energy Nd:YAG laser with second and third harmonics OPO (tuning range 410-2200 nm, pulse repetition rate 20 Hz, pulse length 7 ns) with the powers of 1.0 to 3 mJ *per* pulse. The transient absorption measurements were performed using a Proteus UV-Vis-NIR flash photolysis spectrometer (Ultrafast Systems, Sarasota, FL) with a fibre optic delivered white probe light and either a fast rise Si photodiode detector covering the 200-1100 nm range or a InGaAs photodiode detector covering 900-1600 nm range. The output from the photodiodes and a photomultiplier tube was recorded with a digitizing Tektronix oscilloscope.

Acknowledgments

Support from the Ministerio de Economía Industria y Competitividad of Spain (CTQ2014-55798-R and CTQ2017-87102-R), the Special Research Account of the University of Crete, and US-National Science Foundation (grant no. 1401188 to FD) is gratefully acknowledged.

Keywords: fused porphyrin-phthalocyanine dyad • supramolecular triad, ultrafast energy transfer • charge separation • long-lived charge separated state

-
- [1] a) C. C. Leznoff, A. B. P. Lever, *Phthalocyanines: Properties and Applications*, WILEY-VCH Verlag, Weinheim, Germany, **1989**; b) N. B. McKeown, *Phthalocyanine Materials: Synthesis, Structure, and Function*, Cambridge University Press, **1998**; c) G. de la Torre, C. G. Claessens, T. Torres, *Chem. Commun.* **2007**, 2000–2015; d) J. Mack, N. Kobayashi, *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 281–321.
- [2] a) J.-H. Chou, H. S. Nalwa, M. E. Kosal, N. A. Rakow, K. S. Suslick, *The Porphyrin Handbook, Vol. 6* (Eds. K. Kadish, K. M. Smith, R. Guilard) World Scientific Press, San Diego, **2000**, pp 43-131; b) Y. Rio, M. Salome Rodriguez-Morgade, T. Torres, *Org. Biomol. Chem.* **2008**, *6*, 1877–1894.
- [3] a) M. E. El-Khouly, O. Ito, P. M. Smith, F. D'Souza, *J. Photochem. Photobiol. C.*, **2004**, *5*, 79-104; b) El-Khouly, M. E.; Fukuzumi, S.; D'Souza, F. *ChemPhysChem*, **2014**, *15*, 30. c) C. B. KC, F. D'Souza, *Coord. Chem. Rev.* **2016**, *322*, 104-141; d) M. R. Wasielewski, *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 1910-1921; e) D. Gust, T. A. Moore, A. L. Moore, *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 1890-1898.
- [4] a) M. V. Martinez-Diaz, G. de la Torre, T. Torres, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 7090–7108; b) T. Bessho, S. M. Zakeeruddin, C.-Y. Yeh, E. W.-G. Diao, M. Grätzel, *Angew. Chem. Int.* **2010**, *49*, 6646–6649; c) J. Malig, N. Jux, D. Kiessling, J.-J. Cid, P. Vázquez, T. Torres, D. M. Guldi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 3561–3565; d) S. Mori, M. Nagata, Y. Nakahata, K. Yasuta, R. Goto, M. Kimura, M. Taya, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 4054–4055; e) J.-J. Cid, M. García-Iglesias, J.-H. Yum, A. Forneli, J. Albero, E. Martínez-Ferrero, P. Vázquez, M. Grätzel, M. K. Nazeeruddin, E. Palomares, T. Torres, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 5130–5137; f) C. B. KC, K. Stranius, P. D'Souza, N. K. Subbaiyan, H. Lemmetyinen, N. V. Tkachenko, F. D'Souza, *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 763-773. h) V. Bandi, M. E. El-Khouly, V. N. Nesterov, P. A. Karr, S.

- Fukuzumi, F. D'Souza, *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 5738-5649.
- [5] a) Z Zhao, A.O. Ogunsipe, M. D. Maree, T. Nyokong, *J. Porphyr Phthalocyanines* **2005**, *9*, 186-197; b) M. Durmus, J. Chen, Z. Zhao, T. Nyokong, *Spectrochim Acta Part A Mol Biomol Spectrosc*, **2008**, *70*, 42-49; c) A. Hausmann, A.R. Soares, M.V. Martínez-Díaz, M.G. Neves, A.C. Tomé, J.A. Cavaleiro, *Photochem. Photobiol. Sci.* **2010**, *9*, 1027-1032. d) Z. Xiao, Z. Li, X. Wu, Y. Fang, G. Ao, J. Huang, D. Liu, Y. Wang, X. Zhang, Y. Song, *Dyes Pigment*. **2016**, *127*, 197-203.
- [6] a) G. Bottari, O. Trukhina, M. Ince, T. Torres, *Coord. Chem. Rev.* **2012**, *256*, 2453-2477; b) K. V. Rao, K. K. R. Datta, M. Eswaramoorthy, S. J. George, *Chem. – A Eur. J.* **2012**, *18*, 2184-2194; c) D. F. Perepichka, F. Rosei, *Science*, **2009**, *323*, 216-217; d) J. M. Mativetsky, M. Kastler, R. C. Savage, D. Gentilini, M. Palma, W. Pisula, K. Müllen, P. Samorì, *Adv. Funct. Mater.* **2009**, *19*, 2486-2494; e) S. Gunes, H. Neugebauer, N. S. Sariciftci, *Chem. Rev.*, **2007**, *107*, 1324-1338. f) M. Emmelius, G. Pawlowski, H. W. Vollmann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1989**, *28*, 1445-1600. g) I. Obraztsov, W. Kutner, F. D'Souza, *Solar RRL*, **2017**, *1*, 1600002.
- [7] a) C. B. KC., G. N. Lim, F. D'Souza, *Nanoscale*, **2015**, *7*, 6813-6826. b) P. K. Poddutoori, G. N. Lim, A. S. D. Sandanayaka, P. A. Karr, O. Ito, F. D'Souza, M. Pilkington, A. van der Est, *Nanoscale*, **2015**, *7*, 12151-12165.
- [8] A. M. V. M. Pereira, A. R. M. Soares, A. Hausmann, M. G. P. M. S. Neves, A. C. Tomé, A. M. S. Silva, J. A. S. Cavaleiro, D. M. Guldi and T. Torres, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2011**, *13*, 11858-11863.
- [9] Q. Xie, E. Perez-Cordero, L. Echegoyen, L. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 3978.
- [10] a) H. Imahori, K. Tamaki, D. M. Guldi, C. Luo, M. Fujitsuka, O. Ito, Y. Sakata, S. Fukuzumi, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 2607. b) D. M. Guldi, H. Imahori, K. Tamaki, Y. Kashiwagi, H. Yamada, Y. Sakata, S. Fukuzumi, *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 541.
- [11] C. B. KC, K. Ohkubo, P. A. Karr, S. Fukuzumi and F. D'Souza, *Chem. Commun.*, **2013**, *49*, 7614-7616.
- [12] R.F. Enes, J.-J. Cid, A. Hausmann, O. Trukhina, A. Gouloumis, P. Va'zquez, J. A. S. Cavaleiro, A. C. Tome', D. M. Guldi and T. Torres, *Chem. – Eur. J.*, **2012**, *18*, 1727-1736.
- [13] A. M. V. M. Pereira, A. R. M. Soares, A. Hausmann, M. G. P. M. S. Neves, A. C. Tome, A. M. S. Silva, J. A. S. Cavaleiro, D. M. Guldi and T. Torres, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2011**, *13*, 11858-11863.
- [14] J. Follana-Berna, S. Seetharaman, L. Martin-Gomis, G. Charalambidis, A. Trapali, P. A. Karr, A. G. Coutsolelos, F. Fernandez-Lazaro, F. D'Souza, A. Sastre-Santos, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2018**, *20*, 7798-7807.
- [15] H. Sato, K. Tashiro, H. Shinmori, A. Osuka, Y. Murata, K. Komatsu and T. Aida, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, 13086-13087.
- [16] L. Moreira, J. Calbo, J. Arago', B. M. Illescas, I. Nierengarten, B. Delavaux-Nicot, E. Ortí', N. Martí'n and J.-F. Nierengarten, *J. Am. Chem. Soc.*, **2016**, *138*, 15359-15367.
- [17] V. M. Blas-Ferrando, J. Ortiz, K. Ohkubo, S. Fukuzumi, F. Fernández-La'zaro and A'. Sastre-Santos, *Chem. Sci.*, **2014**, *5*, 4785-4793.
- [18] P. Thordarson, A. Marquis and M. J. Crossley, *Org. Biomol. Chem.*, **2003**, *1*, 1216-1225.
- [19] S. Shi, X. Wang, Y. Sun, S. Chen, X. Li, Y. Li and H. Wang, *J. Mater. Chem.*, **2012**, *22*, 11006-11008.
- [20] a) J. R. Lakowicz, *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, 3rd ed., Springer, Singapore, **2006**. b) G. Ercolani, L. Schiaffino, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 1762-1768. c) C. B. KC, K. Stranius, P. D'Souza, N. K. Subbaiyan, H. Lemmetyinen, N. V. Tkachenko, F. D'Souza, *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 763-773. (c) L. Moreira, J. Calbo, J. Arago', B. M. Illescas, I. Nierengarten, B. Delavaux-Nicot, E. Ortí, N. Martí'n, J.-F. F. Nierengarten, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 15359-15367)
- [21] a) S. K. Das, B. Song, A. Mahler, V. N. Nesterov, A. K. Wilson, O. Ito, F. D'Souza, *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 3994-4006. b) S. K. Das, A. Mahler, A. K. Wilson, F. D'Souza, *ChemPhysChem* **2014**, *15*, 2462-2472.
- [22] H. A. Benesi, J. H. Hildebrand, *J. Am. Chem. Soc.*, **1949**, *71*, 2703-2707.
- [23] 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, Jr, J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. Keith, 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, O. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski and D. J. Fox, Gaussian 09, Revision B.01, Gaussian, Inc, Wallingford CT. *Gaussian 09*, Revision B.01, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 2009.
- [24] D. Rehm, A. Weller, *Isr. J. Chem.*, **1970**, *8*, 259-271.
- [25] F. D'Souza, G. R. Deviprasad, M. E. Zandler, V. T. Hong, A. Klykov, M. VanStipdonk, A. Perera, M. E. El-Khouly, M. Fujitsuka, O. Ito, *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 3243.