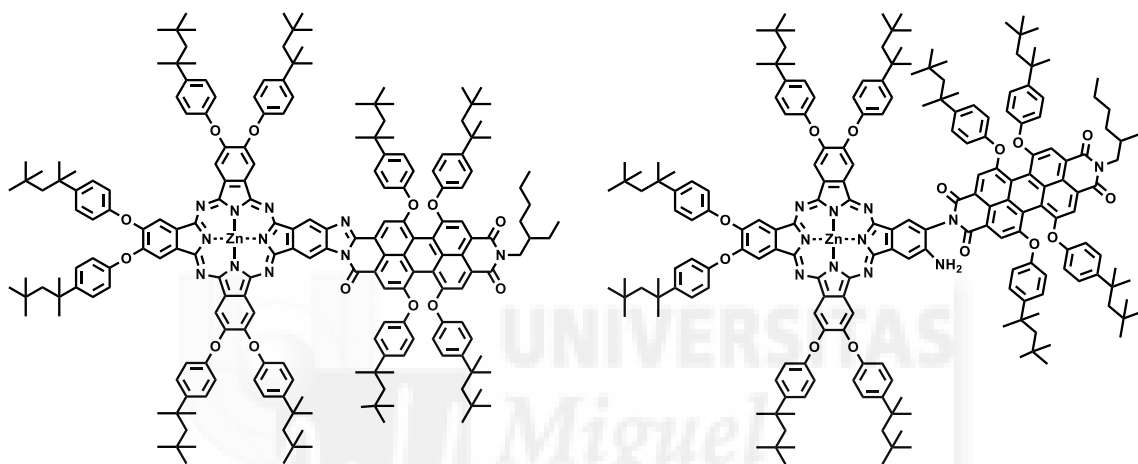


**SÍNTESIS Y PROPIEDADES FOTOFÍSICAS DE SISTEMAS
FTALOCIANINA-PERILENODIIMIDA CONJUGADOS Y NO
CONJUGADOS PARA SU ESTUDIO COMO SISTEMA
FOTOSINTÉTICO ARTIFICIAL**



Memoria de Trabajo de Fin de Grado

Curso 2015/2016

Autor: Félix Manjón Amallobieta

Grado en Biotecnología

Tutora: Prof. Ángela Sastre Santos

Cotutor: Ldo. Jorge Follana Berná

Departamento: Farmacología, Pediatría y Química Orgánica

Área: Química Orgánica

Agradecimientos.

Mis más sinceros agradecimientos:

A la Prof. Ángela Sastre Santos, por haberme dado la oportunidad de trabajar con su grupo de investigación, por haberme incentivado a mejorar cada día y por haber hecho que realizar este proyecto haya sido bastante instructivo y divertido para una persona con escasos conocimientos de Química, a pesar de que ciertos días sólo pensaba: “este no es mi día”.

A Jorge Follana Berná, porque, desde el minuto cero, estuvo explicándome paso a paso mi día a día en el laboratorio, todas las reacciones que íbamos a llevar a cabo, todas las dudas que tenía sobre Química en general y porque, a pesar de que muchas reacciones no han salido bien, siempre buscaba una alternativa para que sí o sí salieran bien.

A Belén Rufete Sáez, porque siempre me ha echado una mano con lo que ha podido, y si no podía ayudarme, se las ingeniaba para que me saliera todo perfecto. Con sus tradicionales broncas y la buena energía que derrochaba, ha hecho que mi paso por el laboratorio sea más ameno y casi nada aburrido.

Y en general, a todo el equipo de DySMol, porque de todos y cada uno de ellos, he aprendido algo, además que, desde el primer día, me acogieron como uno más de los suyos, haciendo del laboratorio un sitio más acogedor. Muchas gracias a todos, ya que sin vuestro “buen rollo” y vuestra profesionalidad, obviamente esta experiencia no hubiera sido la misma.

Y por último, no por ello menos importante, a mi familia. En especial a mis padres, porque desde que empecé esta carrera son los que me han visto reír, enfadarme y llorar. Este trabajo cierra una etapa, y qué menos que dedicárselo a ellos y a mi hermano, porque son y serán mi pilar en la vida.

Listado de abreviaturas y acrónimos.

A	Aceptor
Abs	Absorbancia
AcOEt	Acetato de etilo
AcOH	Ácido acético
CHCl ₃	Cloroformo
CuCN	Cianuro de cobre (I)
d	Doblete (en RMN)
D	Dador
1D*	Estado excitado singlete
DBN	1,5-Diazabicyclo[4.3.0]non-5-eno
DCM	Diclorometano
DMAE	2-dimetilaminoetanol
DMF	<i>N,N</i> -Dimetilformamida
DMSO	Dimetilsulfóxido
EtOH	Etanol
FeCl ₃	Cloruro de hierro (III)
H-Ar	Protón aromático
m	Multiplete (en RMN)
ε	Coefficiente de absorción molar
EM	Espectrometría de masas
FT-IR	Espectroscopía infrarroja con Transformada de Fourier
J	Constante de acoplamiento (en RMN)
HR-MALDI-TOF	Del inglés, <i>high resolution-matrix-assisted laser desorption/ionization- time of flight</i>
IR	Infrarrojo
MPc	Metaloftalocianina
MeOH	Metanol
mL	Mililitro
mmol	Milimol
MW	Del inglés, <i>Microwave</i>
nm	Nanómetros
NMP	<i>N</i> -metil-2-pirrolidona
ns	Nanosegundos
PBI _m	Perilenobisimidazol
PDI	Perilenodiimida

Pc	Ftalocianina
PMAMI	Perilenomonoanhidromonoimida
PMIBI	Perilenomonoimidabenzimidazol
ppm	Partes por millón
ps	Picosegundos
Py	Piridina
¹ H-RMN	Resonancia Magnética Nuclear de protón
SOCl ₂	Cloruro de tionilo
TEA	Trietilamina
THF	Tetrahidrofurano
TLC	Del inglés, <i>Thin Layer Chromatography</i>
T	Triplete (en RMN)
UV-vis	Espectroscopía ultravioleta-visible
ZnPc	Ftalocianina de Zinc
μs	Microsegundos



Índice

RESUMEN	1
1. INTRODUCCIÓN	3
1.1 Transferencia electrónica y sistemas fotosintéticos artificiales.....	4
1.2 Ftalocianinas	5
1.3 Perilendiimidias	7
2. ANTECEDENTES Y OBJETIVOS	8
2.1 Antecedentes.	8
2.2 Objetivos	10
3. MATERIALES Y MÉTODOS	12
3.1 Síntesis de 4,5-bis(<i>p-tert</i> -octilfenoxi)ftalonitrilo (3)	13
3.2 Síntesis de 5,6-diciano-2,1,3-benzotiadiazol (4).....	13
3.3 Síntesis de 2,3,9,10,16,17-hexakis-[<i>p-(tert</i> -octil)fenoxi]-22,23-tiadiazolo[4,5- b]-ftalocianinato de zinc(II), ZnPc 5.....	15
3.4 Síntesis de 2,3,9,10,16,17-hexakis-[<i>p-(tert</i> -octil)fenoxi]-22,23- diaminoftalocianinato de zinc(II), ZnPc 6.	15
3.5 Síntesis de ZnPc-PBI(OR) ₄ 1 y ZnPc-PDI(OR) ₄ 2	16
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	18
4.1 Síntesis de 4,5-bis(<i>p-tert</i> -octilfenoxi)ftalonitrilo (3)	19
4.2 Síntesis de 5,6-diciano-2,1,3-benzotiadiazol (4).....	20
4.3 Síntesis de ZnPc 5	21
4.4 Síntesis de ZnPc 6	22
4.5 Síntesis de las díadas ZnPc-PBI(OR) ₄ 1 y ZnPc-PDI(OR) ₄ 2	23
5. CONCLUSIONES Y PROYECCIÓN FUTURA	31
6. BIBLIOGRAFÍA	32

Resumen.

La demanda de energías renovables obliga a buscar nuevas formas de producir este tipo de energía con el fin de generar fuentes energéticas más respetuosas y eficientes que las actuales. Esto ha despertado el interés en el campo de la energía solar, donde la investigación se centra en la búsqueda de dispositivos capaces de aprovechar la luz solar y generar energía con una alta eficiencia. La Química Orgánica está consiguiendo avances muy importantes en el diseño y la síntesis de sistemas moleculares capaces de absorber la luz solar, produciendo el fenómeno de transferencia de cargas fotoinducida con el fin de aplicarlos en células fotovoltaicas y mejorar los actuales dispositivos que están en uso. Existen cantidad de moléculas capaces de sufrir estos fenómenos, como las ftalocianinas (Pc), los derivados de perileno y los fullerenos (C_{60}), entre otras. En este trabajo nos centraremos en la síntesis y caracterización de dos díadas que presentan en su estructura unidades de ftalocianina y perileno: el sistema conjugado ftalocianina-perilenomonoimidabenzimidazol [$ZnPc-PBI(OR)_4$] y el sistema no conjugado ftalocianina-perilenodiimida [$ZnPc-PDI(OR)_4$]. Los estudios de UV-vis, 1H -RMN y electroquímica revelan la interacción en el estado fundamental entre las subunidades del perileno y la ftalocianina en el sistema conjugado, mientras que carece de ella en el sistema no conjugado. Por último, las medidas de absorción transitoria ultrarrápida muestran que se forma un estado de separación de cargas en ambos sistemas, y que las velocidades de formación y recombinación son mucho más rápidas en el sistema conjugado que en el no conjugado

Abstract.

The demand of renewable energies force to find new ways to produce this kind of energy in order to generate more efficient and respectful energetic sources than the current sources. This fact has awakened greatly the interest in the solar energy field, where the researchs are focused on searching of devices that are capable of use the sunlight and generate energy with a high efficiency. Organic Chemistry is achieving very important advances in the design and synthesis of molecular systems that are capable of absorb sunlight and then, they produce the photoinduced charge transfer phenomenom in order to use in photovoltaic cells and increase the current devices. There are lots of molecules that can suffer this phenomena, such as the phthalocyanines (Pc), perylene derivatives and fullerenes C_{60} . We are going to focus on the synthesis and characterization of different conjugated phthalocyanine-perylenemonoimidebenzimidazole [$ZnPc-PBI(OR)_4$] and non-conjugated phthalocyanine-perylenediimide [$ZnPc-PDI(OR)_4$] dyads. UV-vis, 1H -NMR and electrochemistry

measurements reveal the interaction between perylene and phthalocyanine moieties in the ground state in the conjugated hybrid and the lack of interaction in the non-conjugated one. Ultrafast transient absorption measurements show that a state with substantial charge transfer character is formed in both compounds, but the rates for the formation and recombination from this state are much faster for the conjugated compound.

Palabras clave

Ftalocianina, derivados de perileno, transferencia de carga fotoinducida, sistemas fotosintéticos artificiales.



1. Introducción.

La fotosíntesis artificial consiste en una biomímesis del proceso fotosintético que se da en las plantas, mediante la que, resumidamente, captan la luz del sol para producir energía química. La fotosíntesis natural es esencial para el medio ambiente, pues la liberación de O₂ al ambiente es una de las consecuencias más importantes de este proceso.

A nivel químico-físico, la fotosíntesis es una sucesión de reacciones químicas en la que la transferencia electrónica fotoinducida es el fenómeno esencial.¹ Desde la absorción de la luz hasta la producción de energía hay una serie de reacciones químicas tales como transferencias energéticas y transferencias electrónicas, cuya eficiencia es muy alta. El fenómeno comienza con la captación de luz por un tipo de moléculas pigmento denominadas antena. Cuando dicha molécula absorbe luz, se excita, pasando del estado fundamental (de mínima energía) a uno excitado (de mayor energía). Dado que el estado excitado es muy inestable, la molécula tiende a ceder el exceso de energía a otra molécula que esté cerca y que sea un buen aceptor de electrones, de manera que se produce una transferencia energética desde una molécula excitada a otra en estado fundamental. De esta manera, se genera una molécula con carga positiva debido a la pérdida de un electrón (dador) y otra molécula con carga negativa por la ganancia de un electrón (aceptor), dando lugar a un estado de separación de cargas fotoinducida. Este proceso ocurre en el centro de reacción fotosintético (Figura 1). La clorofila cede ese electrón a una serie de transportadores de electrones, generando un estado de separación de cargas de largo tiempo de vida que es el responsable de producir la energía electroquímica necesaria para la supervivencia del organismo.²

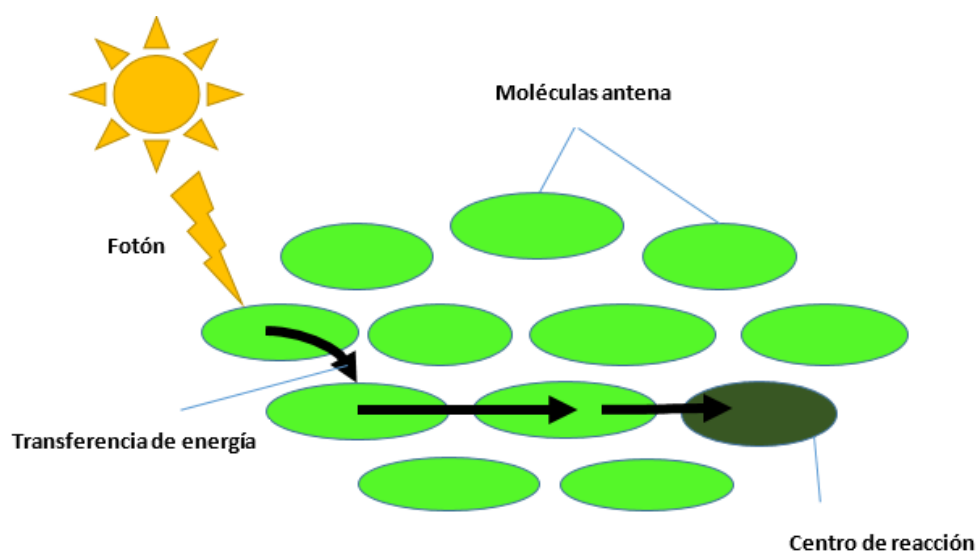


Figura 1. Proceso de transferencia electrónica en fotosistemas

Un aspecto de extrema importancia en estos procesos es la velocidad con la que se producen. Si se tiene en cuenta que el tiempo de vida media de un estado excitado es sólo de varios nanosegundos ($1 \text{ ns} = 10^{-9} \text{ s}$); tras la absorción de luz por parte de los receptores, la separación de cargas debería producirse en este periodo de tiempo. Así, en la fotosíntesis, la velocidad de formación del estado de separación de cargas se lleva a cabo en un tiempo de 3-30 ps ($1 \text{ ps} = 10^{-12} \text{ s}$), y su tiempo de vida media está en torno al segundo. La mayoría de los procesos implicados en la fotosíntesis como la absorción de luz y la transferencia de energía y electrones, se producen en estado sólido (un medio completamente ordenado). Por lo tanto, la estructura de los compuestos implicados en la fotosíntesis es crítica, de tal forma, que los centros de reacción deben estar a una distancia y orientación específicas. En este sentido, la búsqueda de nuevos materiales moleculares orgánicos que puedan actuar como sistemas fotosintéticos artificiales, es un campo en continua investigación.

Actualmente, la síntesis orgánica, dentro del campo de las energías renovables, se centra en aquellos sistemas moleculares capaces de cumplir el esquema mostrado en la figura 1, siendo el objetivo final la generación de un estado de separación de cargas de tiempo de vida media largo³ con el fin de generar una mayor cantidad de energía y conseguir una buena eficiencia. De este modo, se reduciría el uso de combustibles fósiles y, por consiguiente, un menor nivel de producción de contaminantes y de gases de efecto invernadero. Dichos sistemas moleculares son estudiados para su uso en células fotovoltaicas debido a sus propiedades.

1.1 Transferencia electrónica y sistemas fotosintéticos artificiales.

Cuando una molécula es irradiada con luz, da lugar a la formación de un estado excitado que puede desactivarse de varias maneras: de forma radiativa (fluorescencia o fosforescencia) o no radiativa, como por ejemplo a través de procesos de transferencia electrónica. Dichas transferencias electrónicas dan lugar a la formación de un par ión-radical, que a su vez, puede experimentar diferentes procesos para volver a su estado fundamental.

Como ejemplo básico de un sistema fotosintético artificial usaremos el descrito en la figura 2. En dicha figura podemos ver un complejo formado por una molécula aceptora de electrones (A) unida a una molécula dadora de electrones (D). En primer lugar, el fragmento dador es excitado mediante luz, seguido de la formación de un estado excitado deslocalizado entre los fragmentos dador y aceptor. Para llegar a este estado excitado deslocalizado es imprescindible que entre los dos fragmentos exista una distancia y orientación adecuadas. A continuación, el excitón se polariza llegando a un estado de transferencia de carga parcial. Finalmente, se forma el par ión-radical y se llega al estado de separación de cargas final (Figura 2).

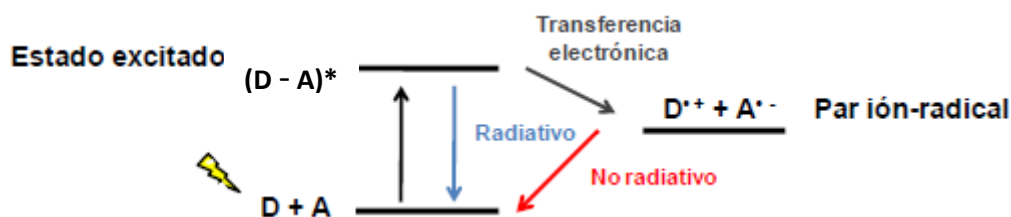


Figura 2. Procesos de transferencia electrónica en un sistema dador-aceptor

En este trabajo nos centraremos en la síntesis de dos díadas que presentan en su estructura unidades de ftalocianina (subunidad dadora de electrones) y perileno (subunidad aceptora de electrones): el sistema conjugado ftalocianina-perilenomonoimidabenzimidazol [ZnPc-PBI_m(OR)₄] y el sistema no conjugado ftalocianina-perilendiimida [ZnPc-PDI(OR)₄] para su estudio como sistemas fotosintéticos artificiales. A continuación, describiremos más a fondo dichas subunidades.

1.2 Ftalocianinas.

Las ftalocianinas (Pcs) constituyen una familia de moléculas consideradas como análogas sintéticas de las porfirinas (Figura 3a).⁴ Las Pcs (Figura 3b) están formadas por la unión de cuatro grupos isoindol mediante 4 átomos de nitrógeno. Se trata de macrociclos aromáticos cuyo esqueleto básico está integrado por una nube de electrones π deslocalizados sobre un conjunto de 40 átomos. Poseen una estructura simétrica y planar. Estas moléculas gozan de ciertas propiedades como la termoestabilidad y la estabilidad fotoquímica,⁴⁻¹⁰ gracias a la deslocalización de los 18 electrones π en el interior del anillo (Figura 3d).

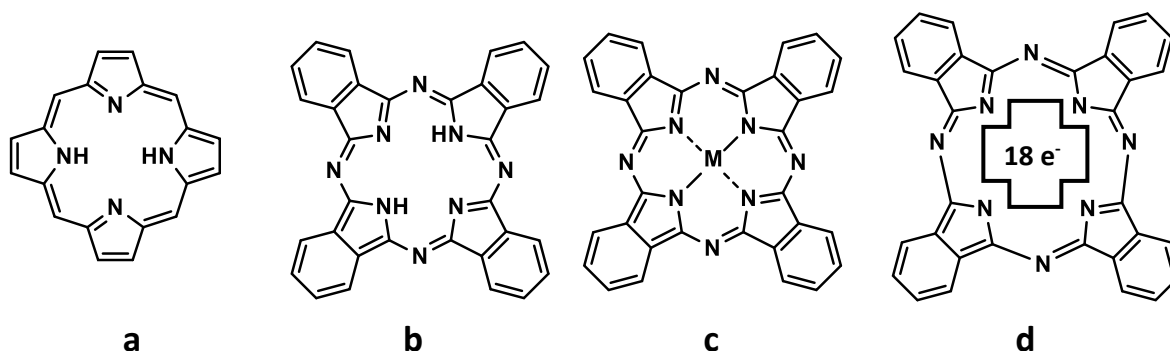


Figura 3. Estructuras de (a) Porfirina, (b) Ftalocianina de base libre, (c) Metaloftalocianina, (d) Deslocalización electrónica en una ftalocianina

Una de las características que hace que las Pcs sean tan interesantes es la capacidad de sustituir los H de la cavidad interior por iones metálicos (Figura 3c), dándole una mayor versatilidad a este tipo de compuestos. A su vez, se le pueden añadir ligandos en posiciones periféricas, no periféricas e incluso en posición axial según el ión central, dotando así al

compuesto de ciertas características químicas diferentes según el ligando unido y la posición (Figura 4). Generalmente, estos ligandos buscan aumentar la solubilidad de la molécula, así como actuar como grupos dadores o aceptores de electrones.

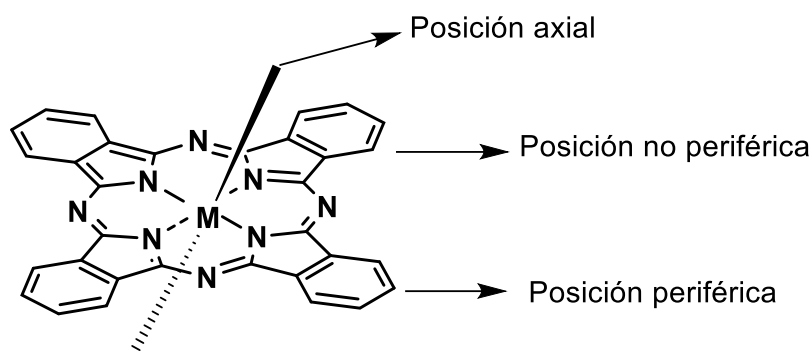


Figura 4. Estructura de una MPc

Las Pc poseen una alta absorción en la región del UV-vis/IR cercano del espectro electromagnético, la cual es muy característica debido a la existencia de dos bandas de absorción fácilmente distinguibles: la banda B o Soret es la menos intensa y se encuentra en torno a los 300-400 nm, mientras que la banda Q, de mayor intensidad, se encuentra entre los 630-700 nm. Ambas surgen como producto de transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$.¹¹ Se observa también una banda vibrónica alrededor de 600 nm resultado de niveles de vibración más altos del estado electrónico (Figura 5).

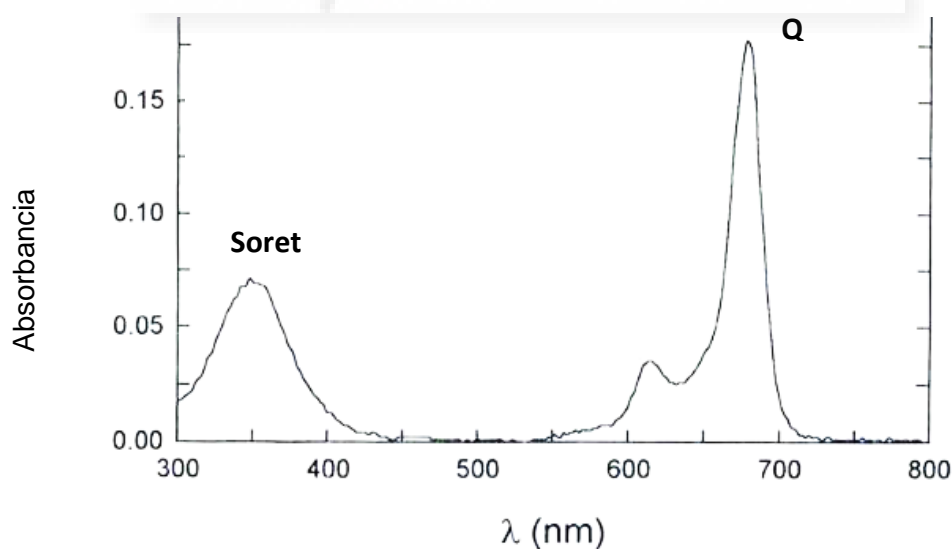


Figura 5. Espectro UV-vis de una metalofthalocianina

1.3 Perilenodiimidias.

Las perilenodiimidias (PDIs) constituyen una de las familias más importantes dentro de las moléculas con carácter aceptor de electrones. Son compuestos derivados del ácido 3,4,9,10-perilenotetracarboxílico. Los perilenos muestran gran tendencia al apilamiento, haciéndolos insolubles en disolventes orgánicos. Este fenómeno de apilamiento puede evitarse mediante la formación de grupos imida con sustituyentes voluminosos debido al impedimento estérico (Figura 6).

Las PDI2 presentan características muy adecuadas para su uso en células fotovoltaicas, entre otros, tales como alta estabilidad química, fotoquímica y térmica.¹²⁻¹⁹ Presentan una alta movilidad electrónica y una gran absorción en el espectro visible, lo que dota a este tipo de compuestos de un gran carácter electrón-aceptor.

A su vez, la incorporación de sustituyentes voluminosos, como cadenas alquílicas largas y ramificadas, en las posiciones bahía y orto aumentan considerablemente la solubilidad en disolventes orgánicos y, por tanto, su procesabilidad, debido a dicho impedimento estérico.

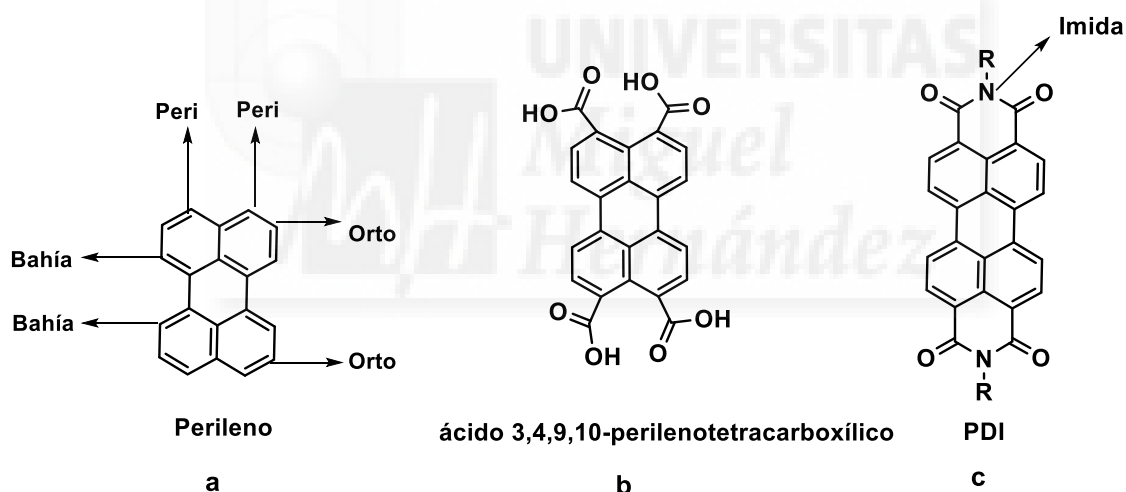


Figura 6. (a) Estructura básica del perileno, (b) del ácido 3,4,9,10-perilenotetracarboxílico y (c) de la perilenodiimida

Teniendo en cuenta el carácter electrón-dador o electrón-aceptor de los grupos incorporados en las posiciones bahía de la perilenodiimida, podremos modular el carácter electrónico de la molécula. Al añadir un grupo dador de electrones se produce un desplazamiento batocrómico del máximo de absorción y emisión del perileno. En este trabajo se utilizará una PDI tetrasustituida con cuatro grupos *tert*-octilfenoxilo en posiciones bahía.

2. Antecedentes y Objetivos.

2.1 Antecedentes.

Debido a la explotación de los combustibles fósiles y sus consecuencias, se han aunado esfuerzos en la búsqueda de otro tipo de energías que sean más limpias y eficientes que éstas. A través de la síntesis de sistemas fotosintéticos artificiales, el ser humano se ha propuesto imitar a los seres vivos capaces de transformar la energía solar en energía química. El problema radica en la complejidad estructural de los sistemas naturales, por lo que se han sintetizado complejos dador-aceptor bastante simples con el fin de emular los procesos de transferencia electrónica fotoinducida que se dan en la fotosíntesis.

Como ya se ha descrito, las Pcs y las PDI exhiben ciertas características químicas y físicas para su uso como sistemas de tipo dador-aceptor. Para ello, se ha de conseguir dos objetivos clave:

- La formación de un estado de separación de cargas rápida con un tiempo de vida medio elevado;
- La absorción de luz por parte de los cromóforos del sistema de manera amplia y eficiente.

El primer artículo publicado donde se estudiaba este tipo de sistemas fue realizado por el Prof. Zhu en 1998,²⁰ donde se describe la obtención de una tríada Pc-PDI-Pc a partir del dianhídrido del ácido perilenotetracarboxílico y de la amino-tri-*tert*-butilftalocianina (Figura 7). Sin embargo, en dicho trabajo no se describía la existencia de un estado de separación de cargas.

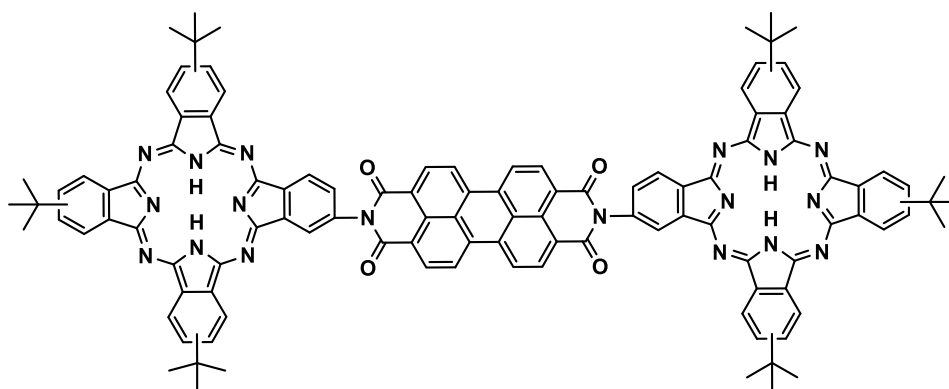


Figura 7. Tríada Pc-PDI-Pc

Por otro lado, el grupo de investigación DySMol del Instituto de Bioingeniería de la UMH ha llevado a cabo varios trabajos sobre la síntesis y el estudio de las propiedades fotofísicas de díadas ZnPc-PDI.²¹ El primero de ellos fue publicado en 2005, donde se describe la síntesis y las propiedades del sistema representado en la figura 8.

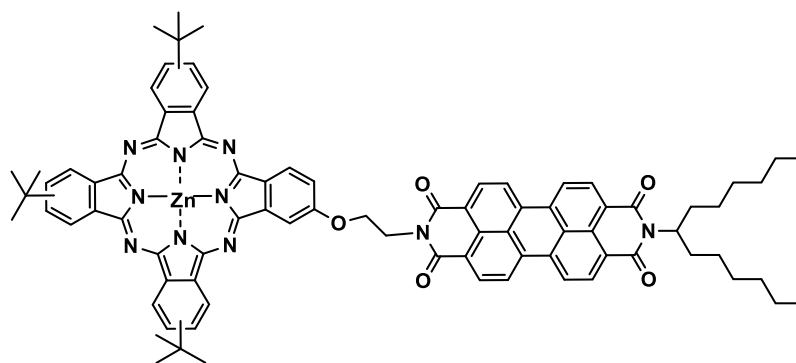


Figura 8. Díada ZnPc-PDI

Los estudios espectroscópicos y electroquímicos evidenciaron que no hay interacción alguna entre la ZnPc y la PDI debido al grupo alifático que los une. Se observó la formación mayoritaria de un estado excitado triplete (${}^3\text{PDI}^*\text{-ZnPc}$). Al adicionar $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ a la disolución, el catión Mg^{2+} se coordina con los oxígenos carbonílicos de la PDI aniónica, provocando que el estado excitado más estable sea el estado de separación de cargas $\text{ZnPc}^+\text{-PDI}^-$, con un tiempo de vida de 240 μs .

Posteriormente se estudió la tríada ZnPc-PDI-ZnPc²² (Figura 9). En este caso, también se observó la formación mayoritaria de un estado excitado triplete, ${}^3\text{PDI}^*\text{-(ZnPc)}_2$. Gracias a los estudios en el rango de femtosegundos se pudo detectar un estado de separación de cargas de 14 ps de vida media. Al adicionar Mg^{2+} , se repitió la situación: aumentó la vida del estado de separación de cargas a 270 μs . Su presencia se confirmó adicionalmente por espectroscopía de espín electrónico (ESR).

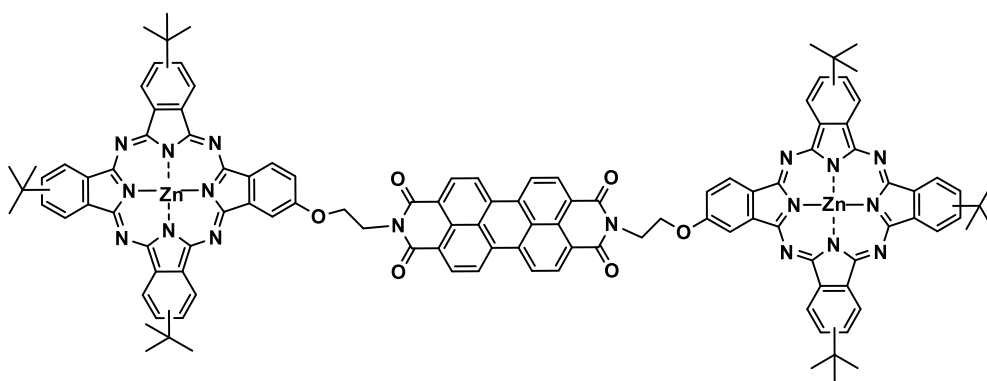


Figura 9. Tríada ZnPc-PDI-ZnPc

En 2014, el grupo DySMol publicó otro trabajo donde se estudió la díada ZnPc-PMIBI,²³ en la que la ZnPc estaba sustituida con grupos electrón-dadores y el PMIBI estaba sustituido con grupos electrón-aceptores, mejorando la transferencia electrónica. A su vez, se eliminó el conector flexible que une ambas subunidades, dando lugar a un sistema con una estructura rígida y conjugada electrónicamente (Figura 10). Se apreciaba una reducción en la agregación

del compuesto debido a la introducción de los grupos voluminosos. Los estudios electroquímicos establecieron la existencia de un estado de separación de cargas a través del estado triplete de la ZnPc, ($^3\text{ZnPc}^*$ -PMIBI), con un tiempo de vida media de 260 μs sin la utilización de sales de Mg^{2+} .

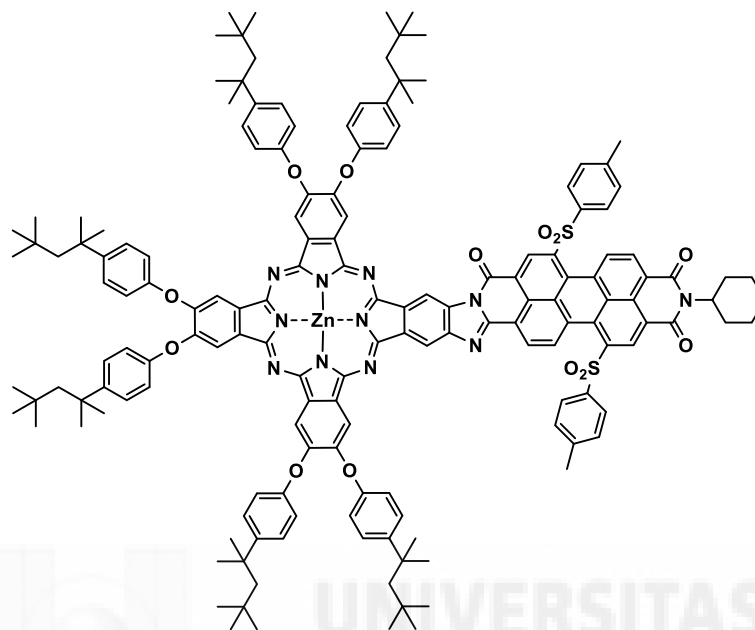
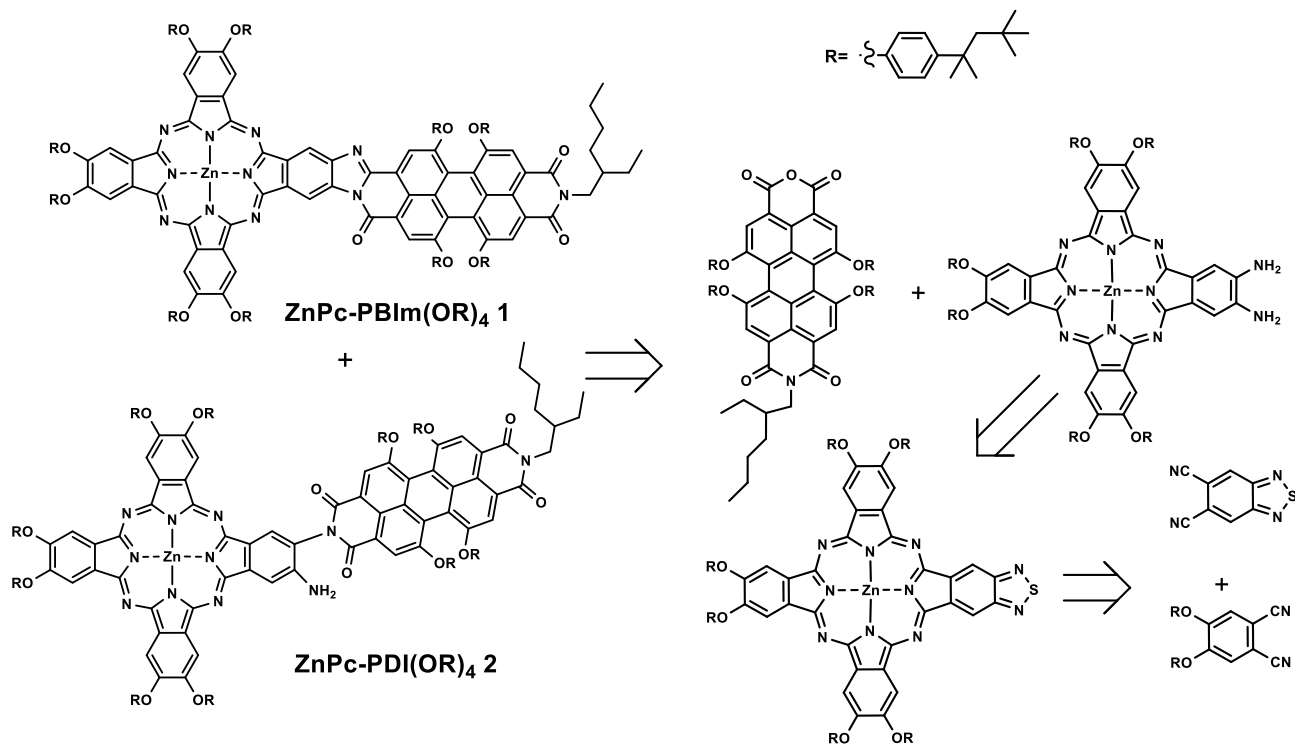


Figura 10. Díada ZnPc-PMIBI conjugada

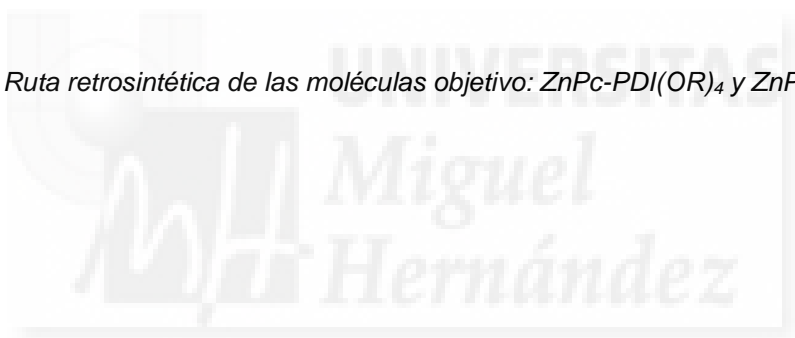
Con este análisis de los antecedentes bibliográficos sobre sistemas dador-aceptor Pc-PDI, mostrando los procesos de transferencia energética y electrónica, se ha mostrado cuál es la situación actual en este campo.

2.2 Objetivos.

Tal y como se ha visto en los antecedentes, la síntesis de sistemas compuestos por subunidades de ZnPc y PDI presentan unas cualidades interesantes para su uso en sistemas fotosintéticos artificiales debido a una capacidad de transferencia de carga fotoinducida eficiente y al tiempo de vida del estado de separación de cargas. El presente trabajo tiene como objetivo la síntesis, caracterización y el estudio de las propiedades fotofísicas de dos díadas, la $\text{ZnPc-PBI}(\text{OR})_4$ y la $\text{ZnPc-PDI}(\text{OR})_4$ con el fin de comparar los resultados entre la díada conjugada y la díada no conjugada. El esquema retrosintético a desarrollar para llevar a cabo la síntesis de los compuestos objetivos se muestra a continuación en el Esquema 1.



Esquema 1. Ruta retrosintética de las moléculas objetivo: $\text{ZnPc-PDI}(\text{OR})_4$ y $\text{ZnPc-PBI}(\text{OR})_4$



3. Materiales y Métodos.

Los disolventes usados se obtuvieron de la casa comercial especializada Sigma-Aldrich y se utilizaron sin ningún tipo de purificación adicional.

Los espectros de ^1H -RMN se realizaron a 25°C con ayuda de un espectrómetro Bruker AC300 y se usó como referencia el TMS. El disolvente utilizado para los estudios espectroscópicos era de grado espectroscópico y deuterado, y se usó sin ningún tipo de tratamiento adicional.

Los espectros de UV-vis se realizaron con un espectrofotómetro Helios Gamma.

Los espectros de masa de alta resolución se llevaron a cabo mediante un Bruker Microflex LRF20 MALDI-TOF, usando ditranol como matriz.

Los espectros de IR se midieron en un espectrofotómetro Nicolet Impact 400D.

La síntesis de 2,3,9,10,16,17-hexakis- $[p$ -(*tert*-octil)fenoxi]-22,23-tiadiazolo[4,5-*b*]-ftalocianinato de zinc(II), ZnPc 5, se llevó a cabo en un microondas (CEM, modelo Discover), equipado con agitador y sensores de presión y temperatura.

El compuesto *N*-(2'-etilhexil)-1,6,7,12-tetrakis-[4'(1'',1'',3'',3''-tetrametilbutil)fenoxi]perileno-9,10-dicarboximida-3,4-dicarboxianhídrido, PMAMI, se sintetizó de acuerdo a los procedimientos descritos en la literatura.²⁴

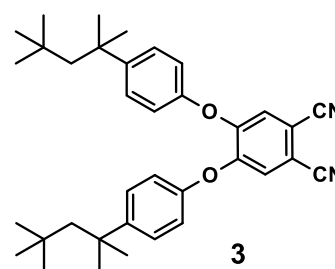
Los experimentos de voltametría diferencial de pulso se realizaron a una velocidad de barrido de 100 mV/s en un potenciostato/galvanostato μ -AUTOLAB tipo III a 298 K, empleando un electrodo de trabajo de Pt, contraelectrodo de Pt y un electrodo de referencia Ag/AgNO₃. En todos los experimentos se utilizó PhCN anhidro como disolvente, Bu₄NPF₆ 0.1 M como electrolito soporte, y fueron realizados en atmósfera de argón. Los valores de potencial obtenidos se refirieron en todos los casos al par Fc/Fc⁺ (referencia interna).

Los experimentos de espectroscopía de absorción transitoria se llevaron a cabo mediante un sistema láser ajustable Yb:KGW. El amplificador óptico paramétrico era ORPHEUS-PO15F5HNP1, Light Conversion). Las cargas fotoducidas en la absorción se midieron usando un espectrómetro de absorción transitoria HELIOS, Ultrafast Systems, con una prueba de rango de 490-910 nm. Las muestras se midieron en tolueno de grado espectroscópico en cubetas de cuarzo de 2 mm.

El seguimiento de las reacciones se efectuó por cromatografía en capa fina analítica, utilizando cromatofolios de gel de sílice de tipo 60F254, con un espesor de capa de 0.2 mm (SDS). La purificación y separación de los diversos productos mediante cromatografía en columna se realizó utilizando como fase estacionaria SiO₂ de tipo 60, con tamaño de partícula de 40-63 μm (SDS), indicándose el eluyente en cada caso.

3.1 Síntesis de 4,5-bis(*p*-*tert*-octilfenoxi)ftalonitrilo²⁵ (3).

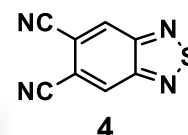
Una mezcla de 12.56 g (60.9 mmol) de *p*-(*tert*-octil)fenol, 4 g (20.3 mmol) de 4,5-dicloroftalonitrilo, 44.2 g (320 mmol) de carbonato potásico se disuelve en 140 mL de DMSO y se calienta a reflujo de 90°C durante 4 horas. Pasado este tiempo se deja enfriar y se gotea sobre una mezcla H₂O/hielo. Se deja en agitación toda la noche. Luego se filtra con büchner y se lava con agua hasta alcanzar la neutralidad, obteniéndose 2.7 g (25%).



- ¹H-RMN (300 MHz, CDCl₃, 25°C): δ = 7.45 (4H, t, H-Ar), 7.11 (2H, s, H-Ar), 7.00 (4H, d, H-Ar), 1.75 (4H, s, 2x -CH₂-), 1.41 (12H, s, 4x -CH₃), 0,73 (18H, s, 6x -CH₃).

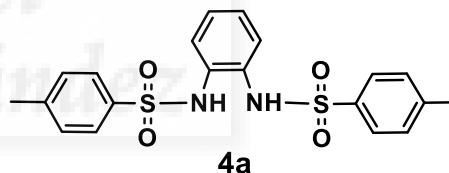
3.2 Síntesis de 5,6-diciano-2,1,3-benzotiadiazol²⁶ (4).

Se trata de una síntesis realizada en cinco etapas que se describen a continuación.



3.2.1 Síntesis del *o*-ditosilaminobenceno (4a)

En un matraz de reacción se añaden 8.65 g (80 mmol) de *o*-fenilendiamina, 12.93 mL (160 mmol) de Py, 30.52 g (160 mmol) de cloruro de tosilo y se disuelven en 200 mL de DCM. La reacción se agita 1 hora en un baño de hielo y luego a temperatura ambiente durante 18 horas.

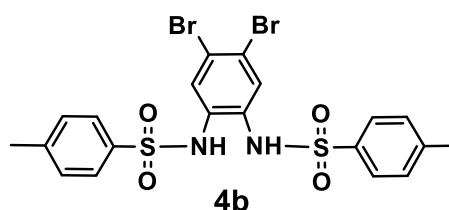


Pasado este tiempo, se filtra a vacío y se deja secar hasta el día siguiente, obteniendo 32.07 g (89%) de un sólido morado.

- ¹H-RMN (300 MHz, CDCl₃, 25°C): δ = 7.57 (4H, d, H-Ar), 7.21 (4H, d, H-Ar), 7.03 (2H, m, H-Ar), 6.97 (2H, m, H-Ar), 6.91 (2H, s, -NH-), 2.39 (6H, s, -CH₃)

3.2.2 Síntesis del 4,5-dibromo-1,2-ditosilaminobenceno (4b)

Se prepara una mezcla con 32.072 g (71.59 mmol) del *o*-ditosilaminobenceno, junto con 11.74 g (143.18 mmol) de acetato de sodio, 120.27 mL de ácido acético y 7.33 mL (143.18 mmol) de Br₂ y se agita bajo atmósfera de Ar durante 2.5 horas a 120°C. Pasado este tiempo se filtra a vacío, obteniendo 35.45 g (82%).



- **¹H-RMN** (300 MHz, CDCl₃, 25°C): δ = 7.6 (4H, d, H-Ar), 7.28 (4H, d, H-Ar), 7.2 (2H, s, H-Ar), 6.76 (2H, s, -NH-), 2.42 (6H, s, -CH₃)

3.2.3 Síntesis del 4,5-dibromo-1,2-diaminobenceno (4c)

Se prepara una mezcla con 35.45 g (58.52 mmol) de 4,5-dibromo-1,2-ditosilaminobenceno junto con 71.40 mL de H₂SO₄ y 3.57 mL de H₂O. Se deja en agitación durante 2 horas y, a continuación, se vierte gota a gota sobre una mezcla de agua/hielo. Filtramos a vacío y neutralizamos con agua.

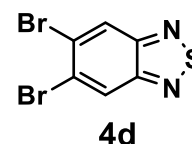


Se deja secar toda la noche. Se obtienen 21.74 g (80%) de un sólido de color rojizo.

- **¹H-RMN** (300 MHz, CDCl₃, 25°C): δ = 6.9 (2H, s, H-Ar), 3.4 (4H, s, -NH₂)

3.2.4 Síntesis del 5,6-dibromo-2,1,3-benzotiadiazol (4d)

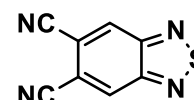
Se añade en un matraz 21.74 g (47 mmol) del 4,5-dibromo-1,2-diaminobenceno junto con 9.92 mL (137.24 mmol) de SOCl₂, 62.04 mL (445.1 mmol) de TEA y 200 mL de DCM. Se agita 3 h a reflujo. Después, se enfría a temperatura ambiente, se añade H₂O y se separan las fases. La fase orgánica se lava con H₂O, brine y se seca sobre MgSO₄. A continuación, se elimina el disolvente y se realiza una columna cromatográfica utilizando DCM como eluyente, obteniendo 9.66g (70%) de un sólido naranja.



- **¹H-RMN** (300 MHz, CDCl₃, 25°C): δ = 8.38 (2H, s, H-Ar)

3.2.5 Síntesis del 5,6-diciano-2,1,3-benzotiadiazol

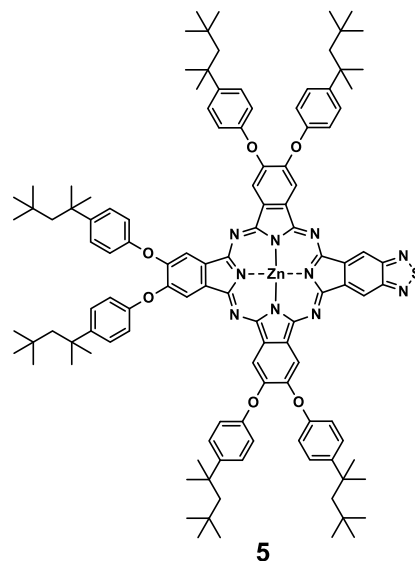
Se añaden 4.42 g (15 mmol) del 5,6-dibromo-2,1,3-benzotiadiazol en un matraz junto con 2.91 g (49 mmol) de CuCN, y 38.03 mL de DMF seco. Se calienta a reflujo de 150°C durante 3 horas. Después, se añaden 13.3 g (74 mmol) de FeCl₃ y se calienta la mezcla a 70°C durante 30 minutos. Pasado este tiempo se realiza una extracción con DCM y se lava la fase orgánica 3 veces con HCl 6M. Se seca la fase orgánica con MgSO₄ y se concentra el producto a vacío. A continuación, se purifica el producto mediante una columna cromatográfica, utilizando DCM como eluyente, obteniendo 1.65 g (89%) de un sólido blanco.



- **¹H-RMN** (300 MHz, CDCl₃, 25°C): δ = 8.62 (2H, s, H-Ar).

3.3 Síntesis de 2,3,9,10,16,17-hexakis-[*p*-(*tert*-octil)fenoxi]-22,23-tiadiazolo[4,5-*b*]ftalocianinato de zinc(II) (5).

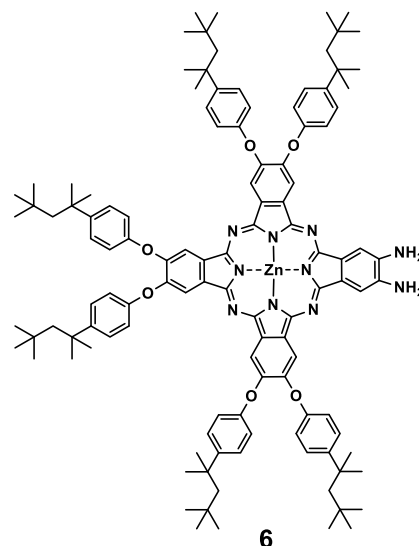
Una mezcla de 100 mg (0.54 mmol) de 5,6-diciano-2,1,3-benzotiadiazol, 864 mg (1.61 mmol) de 4,5-bis(*p*-*tert*-octilfenoxi)ftalonitrilo, 234 mg (1.07 mmol) de acetato de zinc se disuelven en 2 mL de DMAE y dos gotas de DBN. Se sonica la mezcla en atmósfera de Ar durante 5 minutos y se irradia en un microondas, a 150°C durante 10 minutos. Tras este tiempo, se enfría a temperatura ambiente y se lava con MeOH. A continuación, se centrifuga para precipitar el crudo de reacción. El producto se purifica mediante cromatografía en gel de sílice, usando CHCl₃/AcOEt (98:2) como eluyente, obteniendo 112 mg (11%) de ZnPc 5.



- **¹H RMN** (300 MHz, THF-*d*₆, 25 °C): δ = 9.31 (s, 2H; Pc), 8.76 (s, 2H; Pc), 8.71 (s, 2H; Pc), 8.51 (s, 2H; Pc), 7.60–7.47 (m, 12H; fenol), 7.34–7.23 (m, 12H; fenol), 1.92–1.83 (m, 12H; –CH₂–), 1.49–1.42 (m, 36H; –CH₃), 0.85–0.83 ppm (m, 54H; *tert*-butilo).
- **UV-vis** (THF): λ_{max}/nm (log ε): 360 (4.88), 618 (4.37), 682 (4.97), 722 (4.94).
- **HR-MS-MALDI-TOF** (ditranol): m/z: calculado para el compuesto C₁₁₆H₁₃₄N₁₀O₆SZn, 1858.9494; encontrado, 1858.9739 (M⁺).
- **FT-IR**: ν_{max} (KBr)/cm⁻¹: 3441, 2952, 2901, 1603, 1505, 1486, 1401, 1271, 1216, 1177, 1090, 1024, 892, 828.

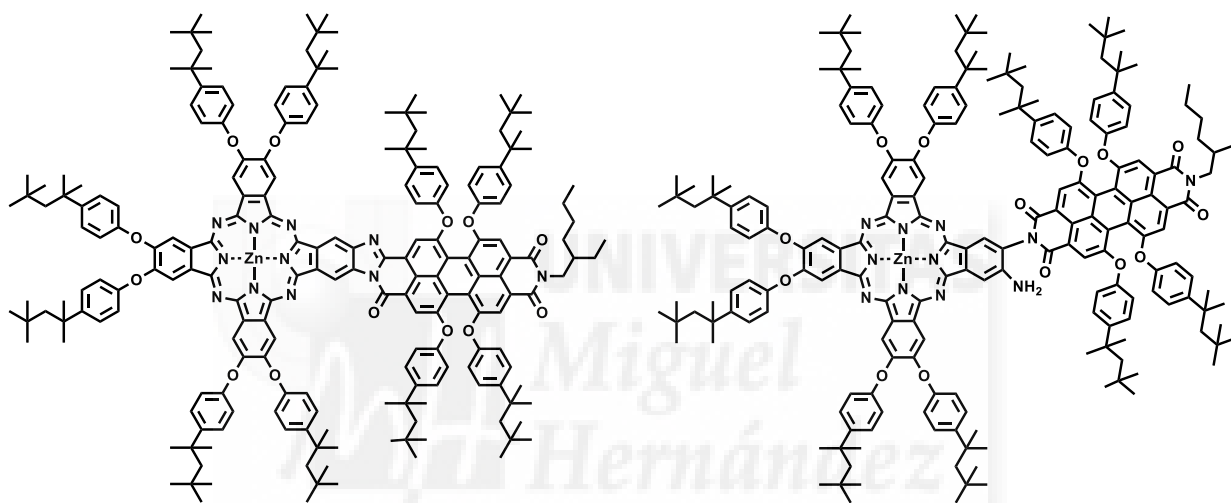
3.4 Síntesis de 2,3,9,10,16,17-hexakis-[*p*-(*tert*-octil)fenoxi]-22,23-diaminoftalocianinato de zinc(II) (6)

Una mezcla de 100 mg (0.05 mmol) de ZnPc 6, 53.5 mg (0.21 mmol) de acetato de níquel tetrahidratado se disuelve en una mezcla de 2 mL de THF seco y 4 mL de etanol y se agita en un baño de hielo durante 30 minutos. Pasado ese tiempo, se añade poco a poco 24.4 mg (0.64 mmol) de borohidruro de sodio y se agita la mezcla bajo atmósfera de Ar durante 3 horas. A continuación, se filtra el crudo sobre celita y se añade CHCl₃. La fase orgánica se lava dos veces con NH₄Cl (aq) y H₂O y se seca con MgSO₄, obteniendo 81 mg (83%).



- **$^1\text{H RMN}$** (300 MHz, THF- d_6 , 25°C): δ = 9.00 (s, 2H; Pc), 8.96 (s, 2H; Pc), 8.95 (s, 2H; Pc), 8.51 (s, 2H; Pc), 7.49–7.42 (m, 12H; fenol), 7.17–7.07 (m, 12H; fenol), 4.94 (s, 4H; $(\text{NH}_2)_2$), 1.94–1.82 (m, 12H; $-\text{CH}_2-$), 1.46–1.41 (m, 36H; $-\text{CH}_3$), 0.85–0.83 ppm (m, 54H; *tert*-butilo).
- **UV-vis** (THF): $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ (log ϵ): 355 (4.88), 679 (4.98), 693 (4.97).
- **HR-MS-MALDI-TOF** (ditranol): m/z: calculado para el compuesto $\text{C}_{116}\text{H}_{138}\text{N}_{10}\text{O}_6\text{Zn}$, 1831.0086; encontrado, 1831.0432 (M^+).
- **FT-IR**: ν_{max} (KBr)/ cm^{-1} : 3438, 3352, 2952, 2901, 1603, 1505, 1452, 1399, 1269, 1218, 1176, 1088, 1028, 890, 829.

3.5 Síntesis de $\text{ZnPc-PBI}(\text{OR})_4$ **1** y $\text{ZnPc-PDI}(\text{OR})_4$ **2**.



Una mezcla de 50 mg de ZnPc **3** (0.03 mmol), 17 μL de AcOH (0,3 mmol) y 40 mg (0.03 mmol) de *N*-(2'-etilhexil)-1,6,7,12-tetrakis-[4'(1'',1'',3'',3'')tetrametilbutil]fenoxi]perileno-9,10-dicarboximida-3,4-dicarboxianhídrido (**4**) se disuelve en 1.5 mL de NMP y se calienta a reflujo bajo atmósfera de Ar durante 18 h. Pasado este tiempo, se disuelve el crudo en CHCl_3 y se lava con HCl 0.5M, NH_4Cl (aq) y H_2O . La fase orgánica se seca con MgSO_4 , se concentra usando vacío y se purifica mediante una columna cromatográfica usando como eluyente $\text{CHCl}_3/\text{Acetona}$ (99:1).

Se obtiene 15.4 mg (18%) de $\text{ZnPc-PBI}(\text{OR})_4$ **1**, como un sólido verdoso y 21.9 mg (26%) de $\text{ZnPc-PDI}(\text{OR})_4$ **2**, como un sólido azul.

Datos de la díada $\text{ZnPc-PBI}(\text{OR})_4$ **1**:

- **$^1\text{H-RMN}$** (300 MHz, THF- d_6 , 25°C): δ = 10.38 (s, 1H; Pc), 9.68 (s, 1H; Pc), 9.17 (s, 1H; Pc), 8.97 (s, 4H; Pc), 8.65 (s, 1H; Pc), 8.53 (s, 1H; H-PBI), 8.13 (s, 1H, H-PBI), 8.09 (s, 2H, H-PBI), 7.68-7.41 (m, 20H, fenol), 7.20-6.94 ppm (m, 20H, fenol), 1.94-1.83 (m, 31H), 1.49-1.42 (m, 66H); 0.94-0.89 (m, 90H).

- **UV-vis** (CHCl₃): λ_{\max}/nm (log ϵ): 356 (4.74), 627 (4.57), 692 (4.95), 731 (4.64).
- **EM**: HR-MALDI-TOF (ditranol): m/z calculado para el compuesto C₂₀₄H₂₃₉N₁₁O₁₃Zn, 3314.766; encontrado, 3314.777.
- **FT-IR**: ν_{\max} (KBr)/cm⁻¹: 2955, 1728, 1699, 1659, 1506, 1453, 1401, 1272, 1218, 1173, 1092, 1029, 890, 825.

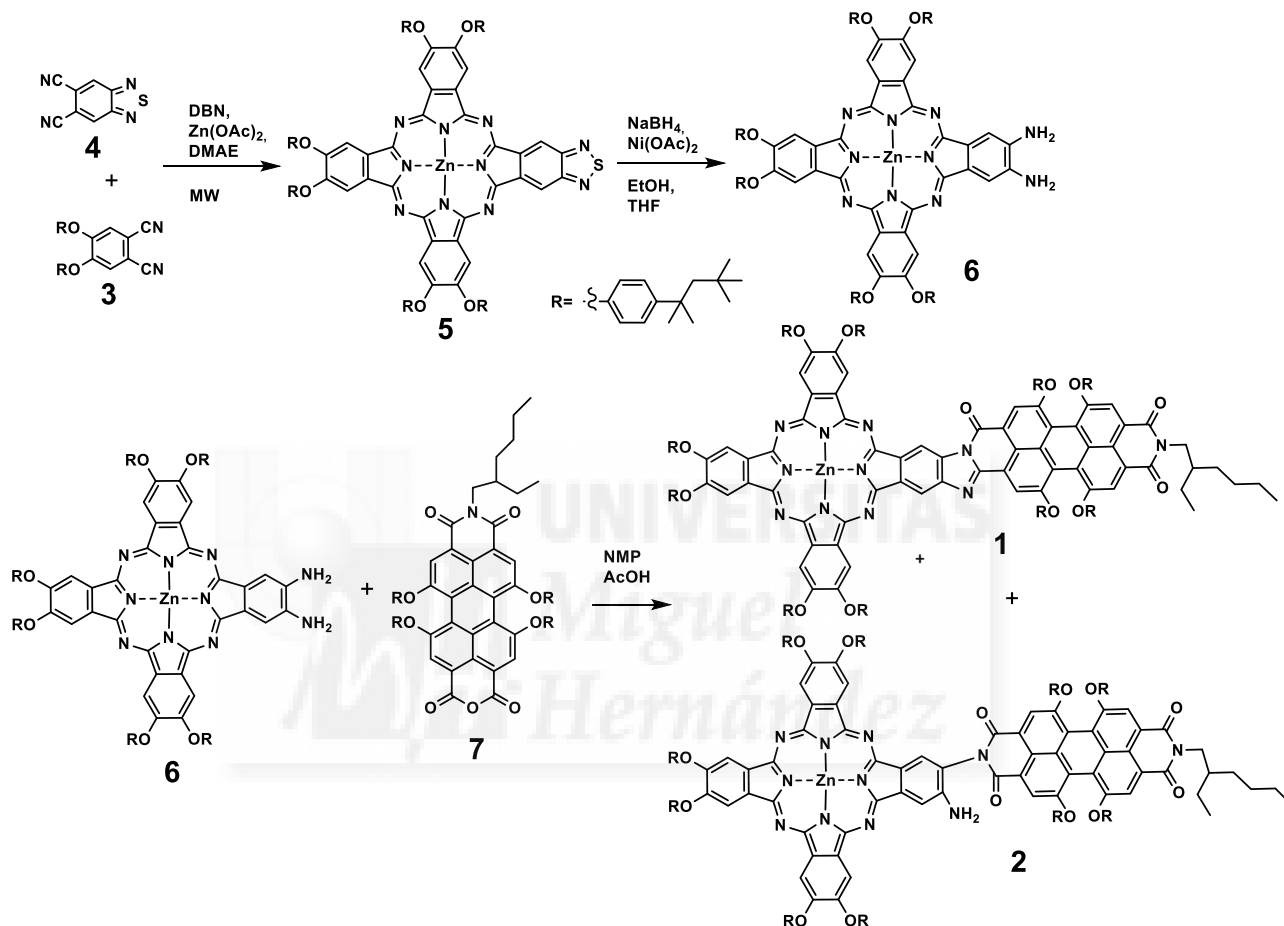
Datos de la díada **ZnPc-PBIm(OR)₄ 2**:

- **¹H-RMN** (300 MHz, THF-*d*₈, 25°C): δ = 9.02 (s, 1H; Pc), 8.97-8.94 (m, 4H; Pc), 8.84 (s, 1H; Pc), 8.82 (s, 1H; Pc), 8.66 (s, 1H; Pc), 8.22 (s, 1H; H-PDI), 8.15 (s, 2H; H-PDI), 8.09 (s, 1H; H-PDI), 7.47-7.36 (m, 20H; fenol), 7-15-6.98 (m, 20H; fenol), 5.64 (t, 2H; NH₂-Pc) 1.94-1.82 (m, 31H), 1.43-1.29 (m, 66H), 0.88-0.80 (m, 90H).
- **UV-vis** (CHCl₃): λ_{\max}/nm (log ϵ): 356 (4.92), 593 (4.61), 619 (4.72), 686 (5.32).
- **EM**: HR-MALDI-TOF (ditranol): m/z calculado para el compuesto C₂₀₄H₂₂₇N₁₁O₁₄Zn, 3132.777; encontrado, 3132.793.
- **FT-IR**: ν_{\max} (KBr)/cm⁻¹: 3440, 3379, 2955, 1667, 1703, 1589, 1505, 1453, 1404, 1272, 1216, 1174, 1091, 1030, 1030, 1015, 891.



4. Resultados y discusión.

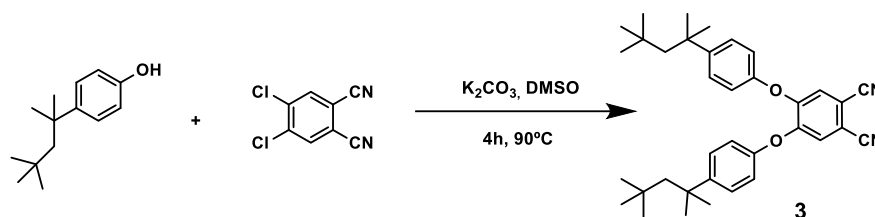
A continuación, se muestra la ruta de síntesis de las díadas **1** y **2** (Esquema 2). Todos los compuestos designados con un número (**1-7**) se han sintetizado en el laboratorio. Dichos compuestos se han caracterizado completamente mediante técnicas analíticas habituales en Química Orgánica tales como espectrometría de masas de alta resolución MALDI-TOF y espectroscopías de ^1H -RMN, de IR y de UV-vis.



Esquema 2. Ruta sintética de **1** y **2**

Una vez sintetizadas y caracterizadas las moléculas **1** y **2**, se llevan a cabo los estudios electroquímicos, fotofísicos y de absorción apropiados para medir las características de nuestras díadas, mostrando así su capacidad de uso como sistemas fotosintéticos. Cabe mencionar que la síntesis de las dos díadas ha sido diseñada para obtener sólo un regioisómero.

4.1 Síntesis de 4,5-bis(*p*-*tert*-octilfenoxi)ftalonitrilo (**3**).



Esquema 3. Ruta sintética de **3**

Para la síntesis del ftalonitrilo **3** se parte del *p*-*tert*-octilfenol el cual, en condiciones básicas, reacciona con el 4,5-dicloroftalonitrilo a partir de una reacción de sustitución nucleófila aromática. Tras 4 horas a 90°C, se obtiene el producto deseado **3** con un rendimiento del 25% (Esquema 3).

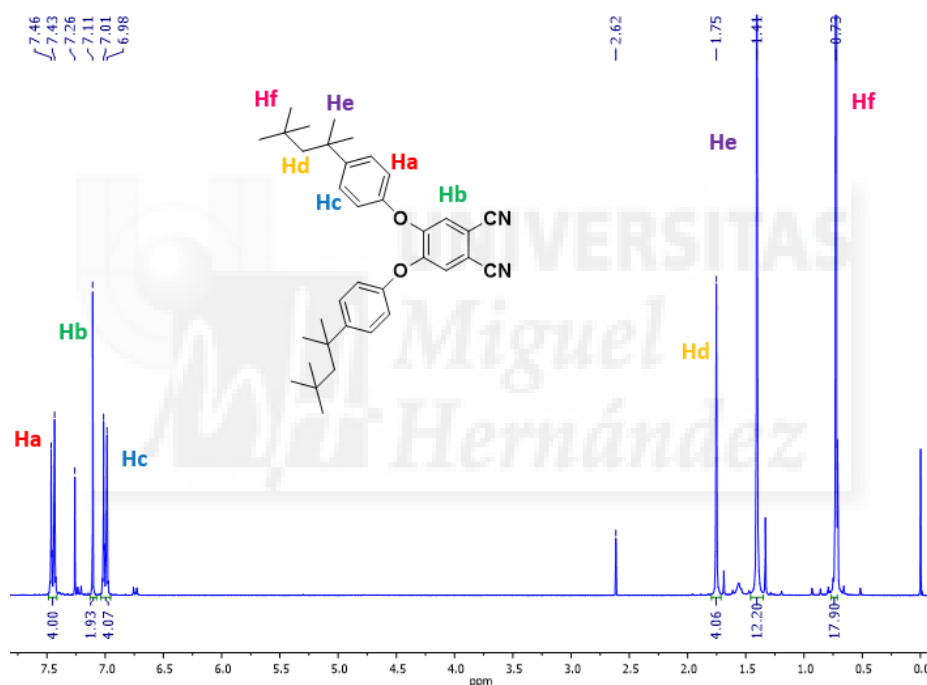
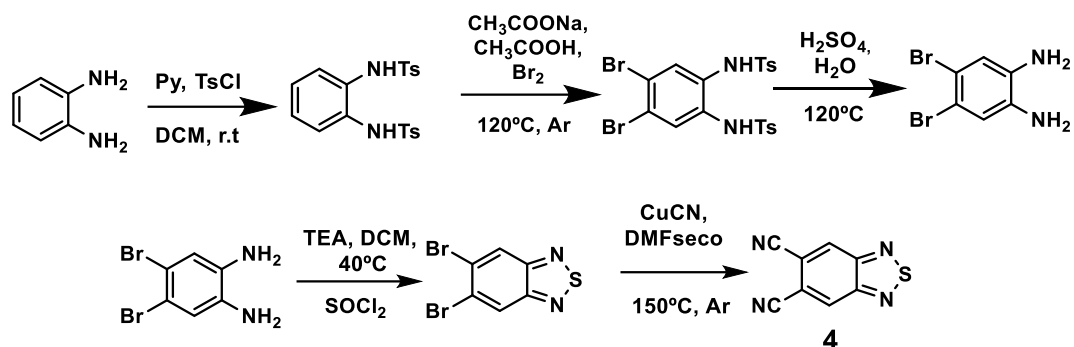


Figura 12. Espectro de 1H -RMN del ftalonitrilo **3**

En la Figura 12 se puede observar el espectro 1H -RMN de **3**, donde aparece un doblete a campos bajos sobre 7.45 ppm (**Ha**) debido a la presencia de un grupo electronegativo (-O-), un singlete a 7.11 ppm (**Hb**) y otro doblete sobre 7.00 ppm (**Hc**), todos ellos corresponden a protones aromáticos, siendo Ha y Hc protones aromáticos de los grupos *tert*-octilfenoxilo mientras que Hb corresponde a los protones del anillo del ftalonitrilo. Por otro lado, se observa un singlete sobre 1.75 ppm (**Hd**) que representa al grupo metileno (-CH₂-). Por último, se aprecian dos singletes más, uno a 1.41 ppm (**He**), que representa los grupos metilo (-CH₃) más cercanos al anillo de benceno, y otro a 0.73 ppm (**Hf**), que representa a los grupos metilo más alejados del sistema aromático.

4.2 Síntesis de 5,6-diciano-2,1,3-benzotiadiazol (4)



Esquema 4. Ruta de síntesis de 4

El ftalonitrilo 4 se preparó siguiendo el método descrito en la literatura.²⁶ Así, en primer lugar, se protegen los grupos amino de la o-fenilendiamina con cloruro de tosilo para evitar reacciones secundarias desfavorables. A continuación, se realiza una bromación y se elimina el grupo protector tosilo en condiciones ácidas. La formación del anillo de tiadiazol se obtiene con muy buen rendimiento en presencia de cloruro de tionilo. Por último, se sustituyen los dos bromos por los grupos nitrilo mediante una reacción de sustitución nucleófila, utilizando CuCN a partir de la reacción de Rosenmund von Braun.

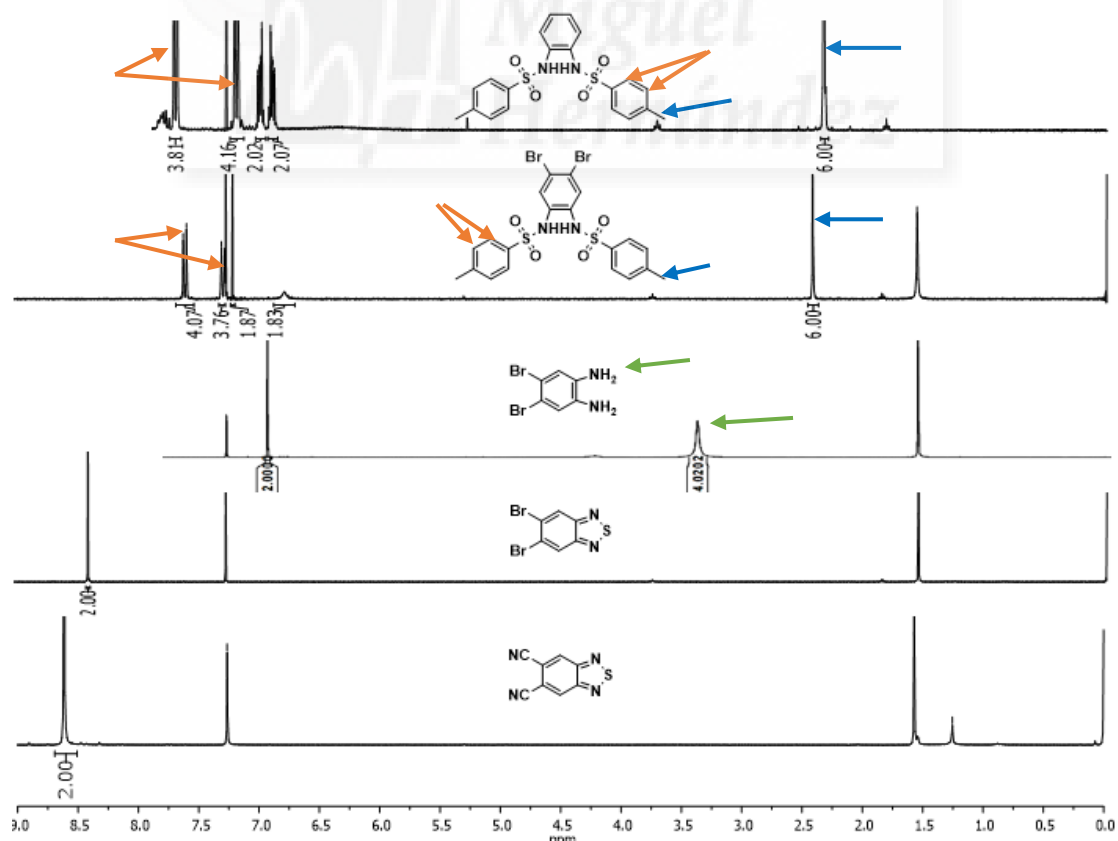
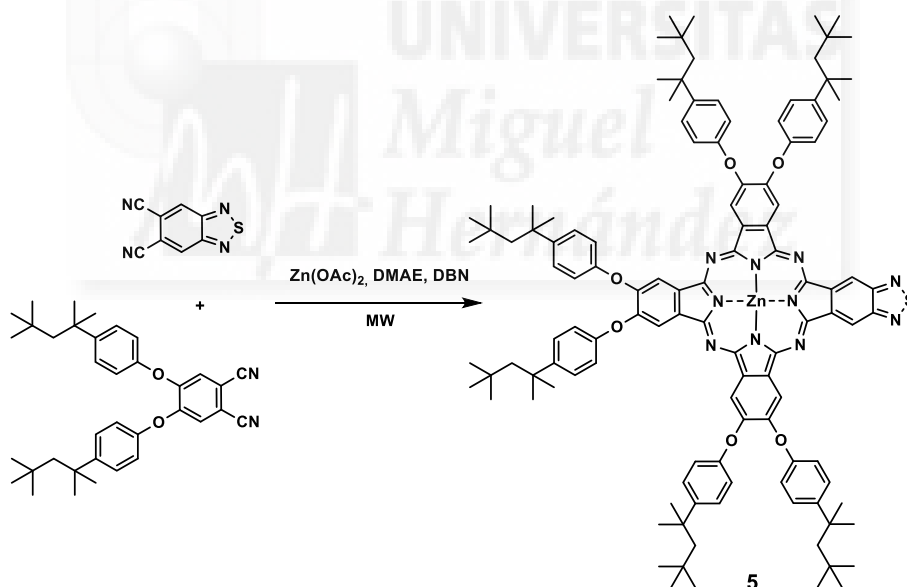


Figura 11. Espectros de $^1\text{H-RMN}$ de los compuestos de la síntesis del ftalonitrilo 4

En la Figura 11 se representa el espectro de $^1\text{H-RMN}$ de **4** comparado con los espectros de los compuestos intermedios de su síntesis. Se aprecia que en los espectros del o-ditosilaminobenceno (**4a**) y del 4,5-dibromo-1,2-ditosilaminobenceno (**4b**) aparecen un conjunto de señales pertenecientes a los protones aromáticos del grupo tosilo en la zona aromática (señalado con flechas naranjas) que no aparecen en el espectro del dibromodiaminobenceno (**4c**), lo que indica que se ha llevado a cabo la desprotección del grupo amino totalmente. A su vez, también se observa en los espectros de **4a** y **4b** un singlete sobre 2.5 ppm perteneciente al grupo metilo del tosilo (señalado con flechas azules). También es visible en el espectro de **4c** un singlete ancho característico del grupo amino (señalado por flechas verdes), que luego desaparece al formarse el anillo de tiadiazol en el espectro del derivado dibromado (**4d**). Finalmente, en el espectro del ftalonitrilo **4**, sólo aparece un singlete a 8.62 ppm que representa los únicos protones aromáticos que tiene dicha molécula. Además, aparecen más desapantallados debido a que los grupos nitrilo retiran más densidad de carga que los átomos de bromo.

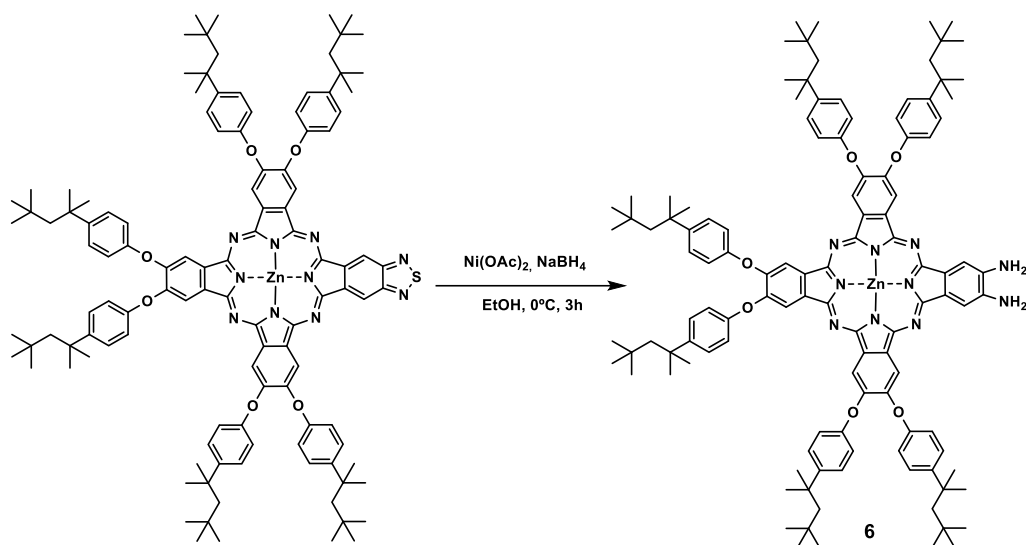
4.3 Síntesis de ZnPc 5



Esquema 5. Ruta sintética de ZnPc 5

La síntesis de la ftalocianina **5** se llevó a cabo siguiendo el procedimiento previamente descrito en la literatura²³ (Esquema 5). A partir de una ciclotetramerización estadística entre los ftalonitrilos **2** y **3**, utilizando acetato de zinc como plantilla y tras una purificación delicada debido a que el compuesto es inestable a la luz y al aire, se obtiene el compuesto puro con un rendimiento del 11%.

4.4 Síntesis de ZnPc 6.



Esquema 6. Ruta sintética de ZnPc 6

La diaminoftalocianina 6 se obtiene por reducción del anillo de tiadiazol. La reducción se lleva a cabo en presencia de borohidruro de sodio y acetato de níquel (II). El rendimiento de esta reacción es del 83%.

La formación de los grupos amino se puede observar fácilmente comparando los espectros de resonancia magnética nuclear de protón de la tiadiazloftalocianina 5 con la diaminoftalocianina 6.

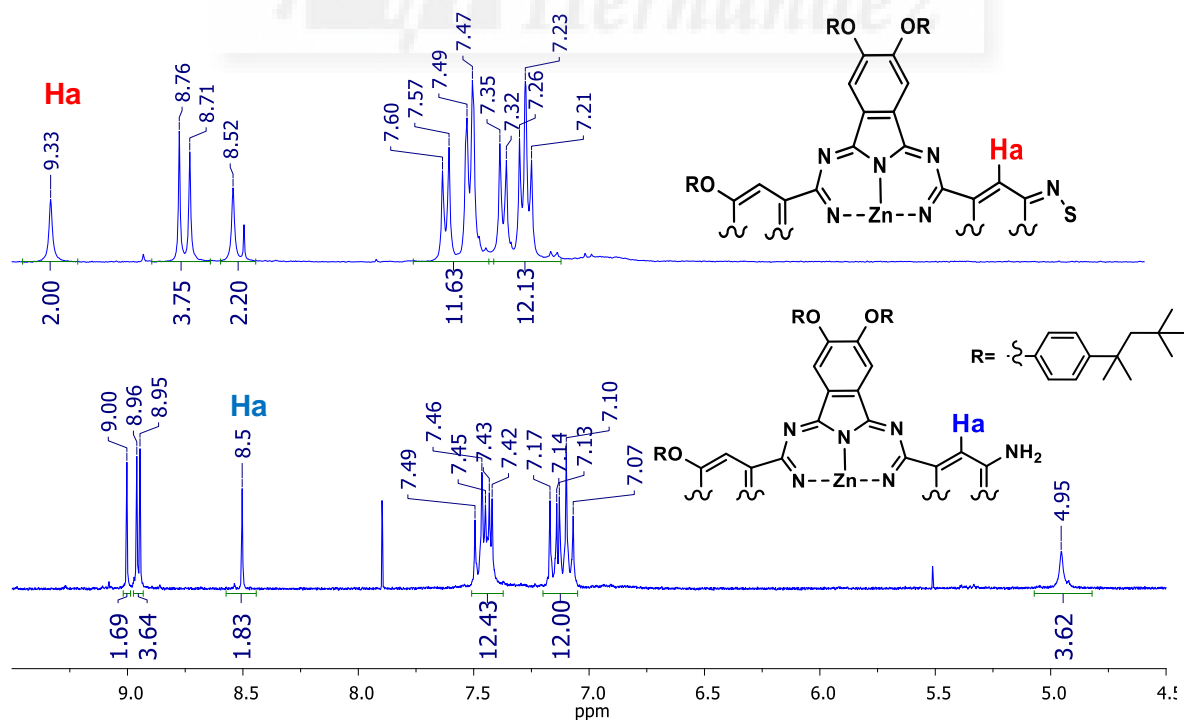
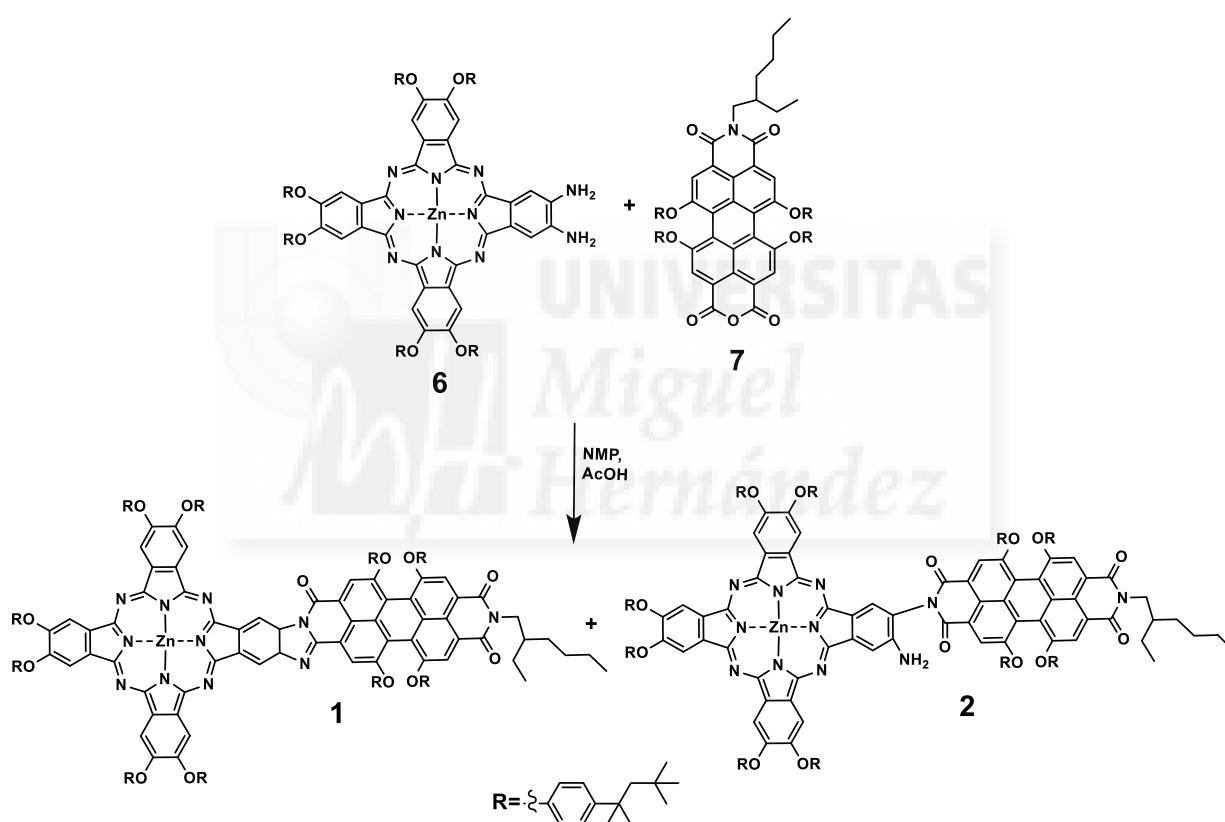


Figura 12. Comparación de los espectros de $^1\text{H-RMN}$ de 5 y 6

Tanto el compuesto **5** como el **6** se han caracterizado mediante espectroscopía UV-vis y espectrometría de masas MALDI—TOF, coincidiendo con los datos publicados en la literatura.²³ En la Figura 12 se observa la comparación de los espectros de ¹H-RMN de dichos compuestos disueltos en THF-*d*₈. En ambos espectros se aprecian cuatro singletes en la región aromática, tal y como cabe esperar, debido a la simetría de los compuestos. En el caso de **6**, se observa un protón apantallado a 8.51 ppm (**Ha**) en posición *orto* al grupo amino. Los otros tres singletes a 8.95, 8.96 y 9.00 ppm se pueden asignar a los protones en posición *orto* a los grupos *tert*-octilfenoxilo. En el caso del compuesto **5**, se aprecia un protón más desapantallado (**Ha**) debido al carácter aceptor del anillo de tiadiazol.

4.5 Síntesis de las díadas ZnPc-PBI(OR)₄ **1** y ZnPc-PDI(OR)₄ **2**



Esquema 7. Ruta de síntesis de los productos objetivo **1** y **2**

La condensación entre la diaminofthalocianina **6** y el perileno monoanhídridomonoimida **7** da lugar a dos díadas. La ZnPc-PBI(OR)₄ **1**, está totalmente conjugada mediante el anillo de benzoimidazol, y la **2** no está conjugada, teniendo un extremo amino libre. La ZnPc-PBI(OR)₄ **1** se obtiene con un 18% de rendimiento, cuyo aspecto es de un sólido verde. La ZnPc-PDI(OR)₄ **2** se obtiene con un 26% de rendimiento, cuyo aspecto es de un sólido azul.

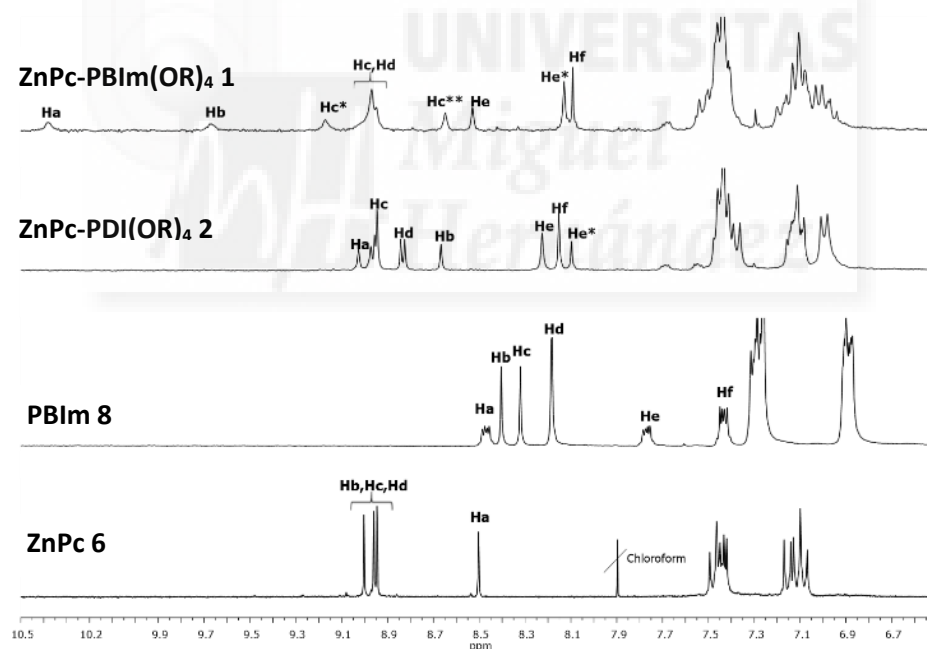
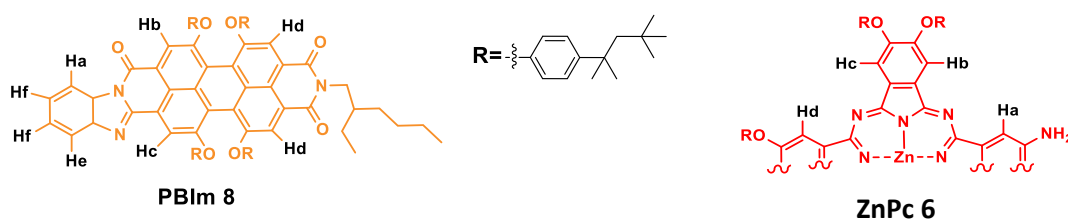
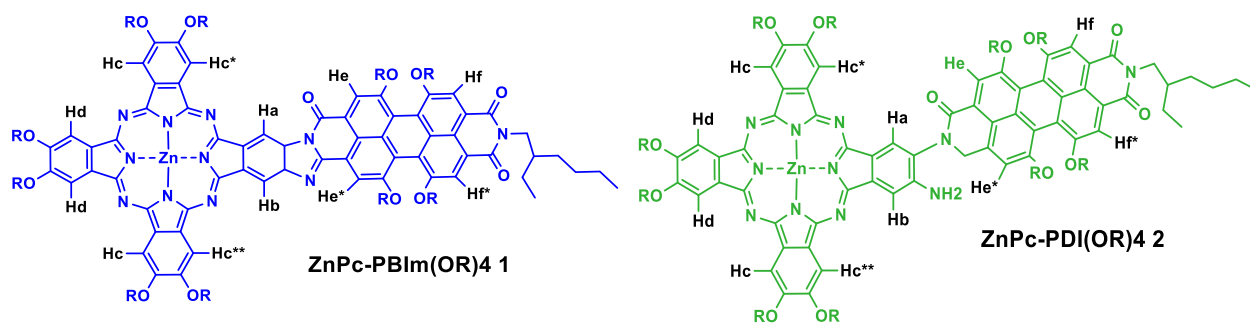


Figura 13. Espectros de ^1H -RMN de **1**, **2**, **8** y **6** en THF-d_8 como disolvente

En la Figura 13 se observa el espectro de ^1H -RMN de **1** y **2** usando THF-d_8 como disolvente. La conjugación de la díada **1** queda demostrada por la aparición de dos singletes anchos que integran por 1H bastante desapantallado a 10.40 (H_A) y a 9.68 (H_B) ppm. Esto es debido a la presencia del anillo de imidazol. Por otro lado, los protones H_A y H_B en la díada **2**, aparecen en campos más altos, a 9.00 y a 8.66 ppm, respectivamente, como consecuencia de una conexión no conjugada entre ambas subunidades. Los H aromáticos de ambos sistemas están

bien identificados en el espectro. La asignación de las señales se ha llevado a cabo comparando con **8** (previamente preparado en el grupo de investigación) y con **6**.

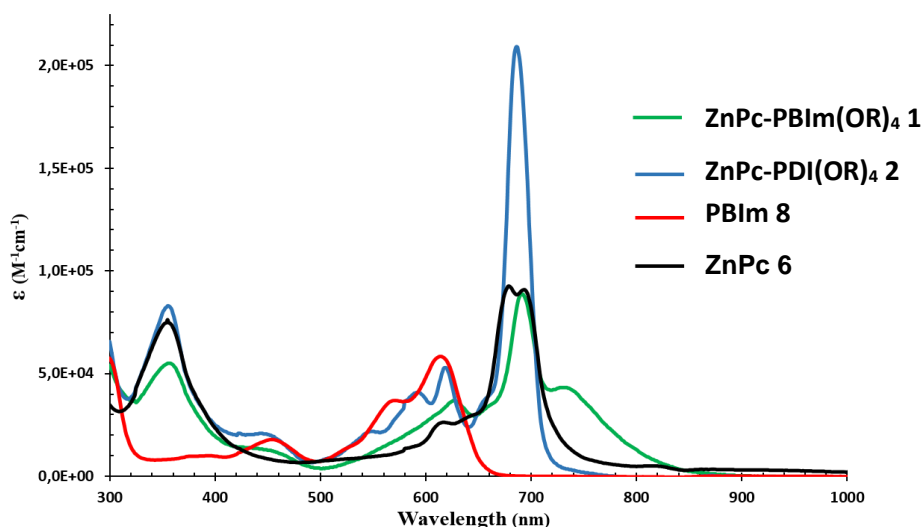


Figura 14. Espectro de absorción UV-vis de **1**, **2**, **7** y **6** en CHCl₃

Los espectros de UV-vis de ambas díadas y de los compuestos de referencia en CHCl₃ se representan en la Figura 14. Ambos sistemas muestran diferentes colores en una disolución 28 μM en CHCl₃. La longitud de onda a la que tiene lugar el máximo de absorción de la banda Q era el mismo para ambas díadas. Hemos de remarcar la aparición de una banda en **1** sobre 731 nm debido a la conjugación existente entre ambas subunidades (línea verde). Además, el espectro de absorción de **8** muestra dos bandas a 572 y 615 nm (línea roja), mientras que el de **1** muestra sólo una a 623 nm que, a su vez, no aparece en **2**. Esta última presenta dos bandas similares al perileno de referencia. Esto también prueba que dicha díada no está conjugada.

Se puede observar, tanto en la Figura 15 como en la Figura 16, los espectros de masas realizados de las díadas **1** y **2**, mediante la técnica MALDI-TOF. Ambos espectros se han registrado en positivo. En la Figura 15 se observa la señal correspondiente al ión molecular $m/z = 3116.7552$ [M⁺], cuyo patrón isotópico coincide con el patrón teórico calculado para ZnPc-PBI(OR)₄ **1**. Por otro lado, en la Figura 16 se observa la señal correspondiente al ión molecular $m/z = 3134.7617$, cuyo patrón isotópico coincide con el patrón teórico calculado para ZnPc-PDI(OR)₄ **2**.

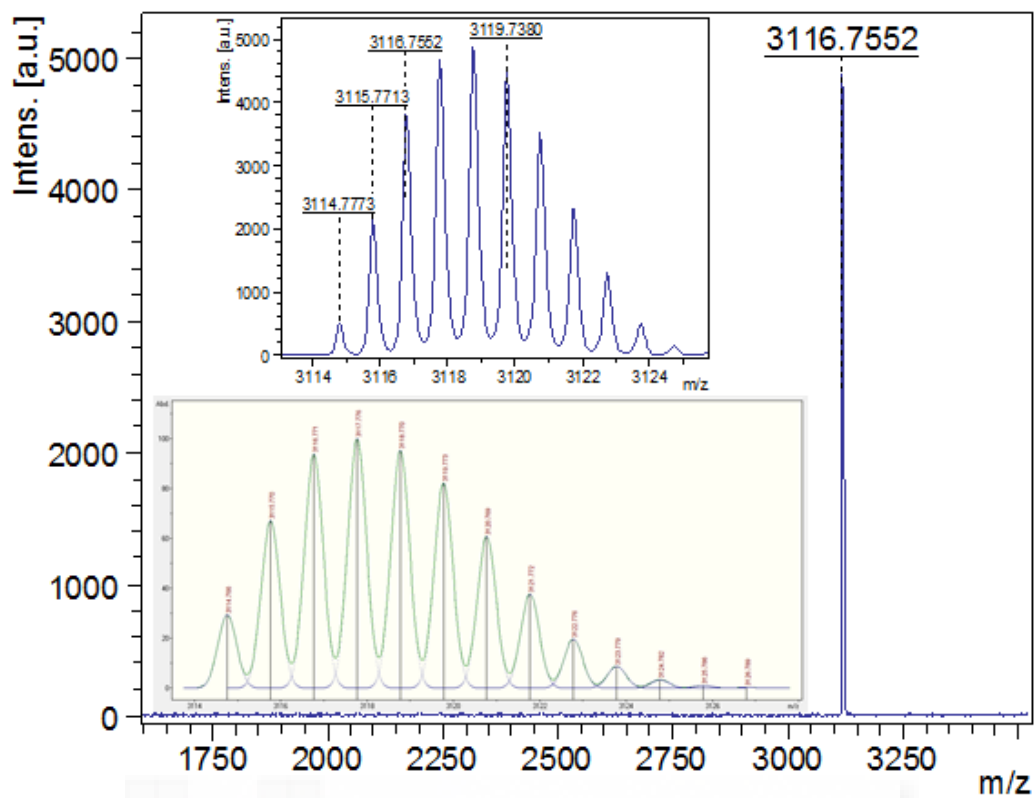


Figura 15. Espectro de masas de la ZnPc-PBI(OR)₄ 1.

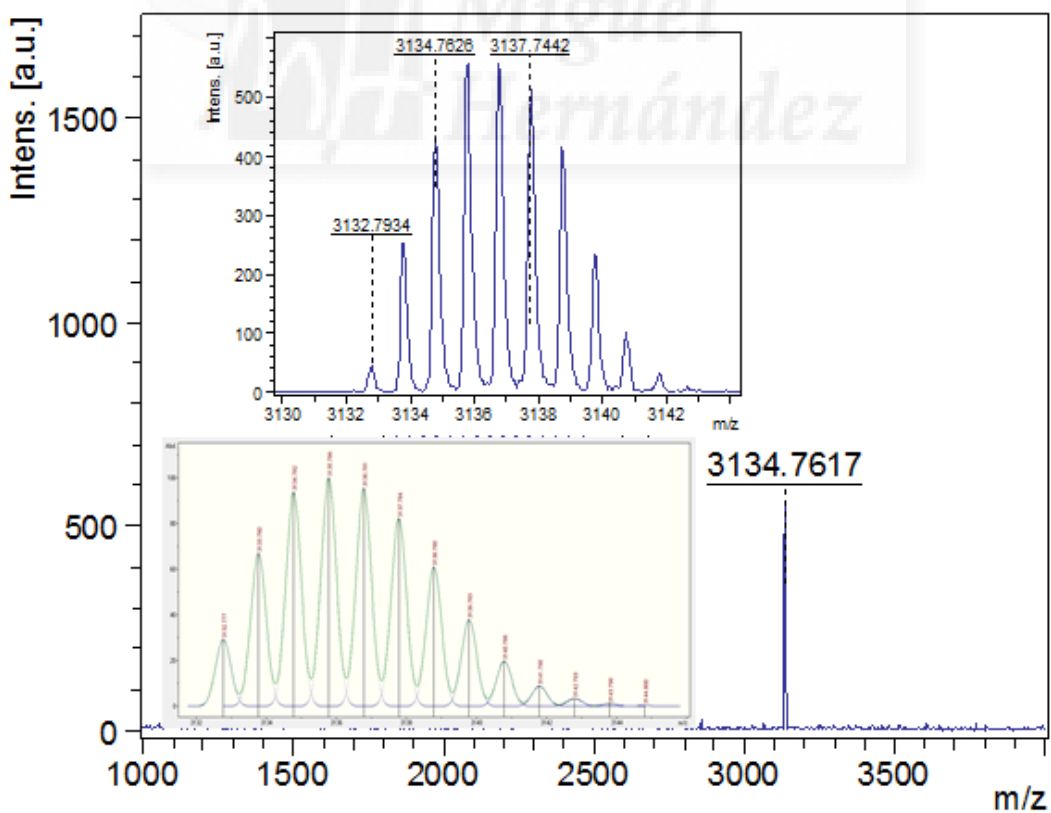


Figura 16. Espectro de masas de la ZnPc-PDI(OR)₄ 2.

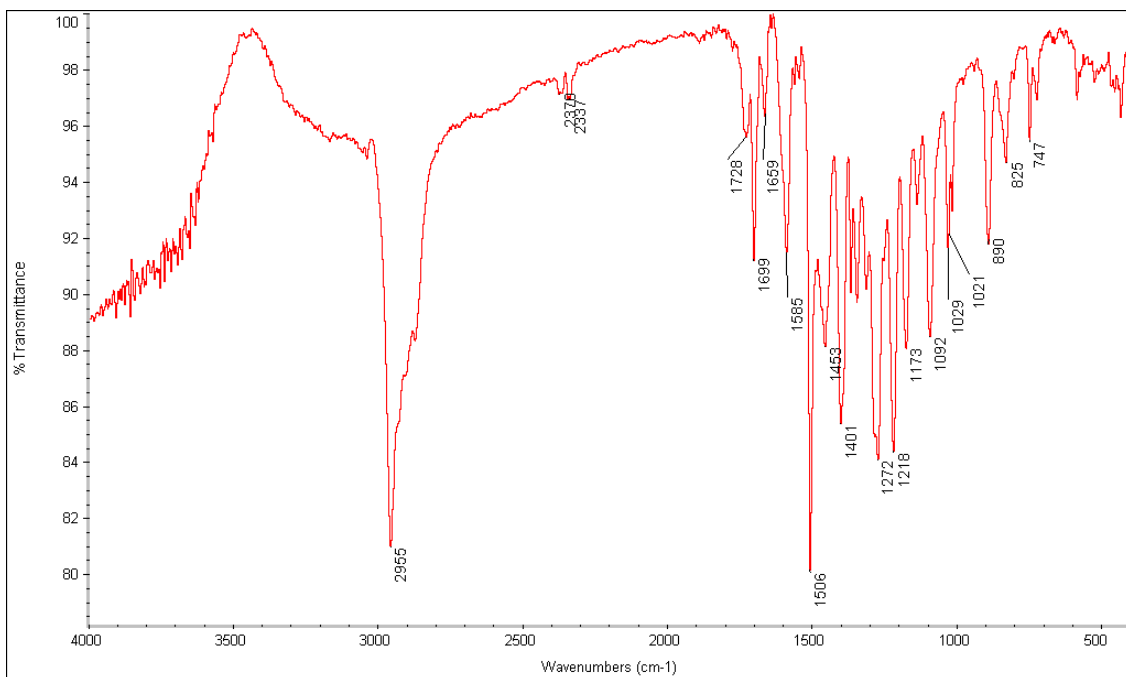


Figura 17. Espectro IR (KBr) de ZnPc-PBI(OR)_4 1

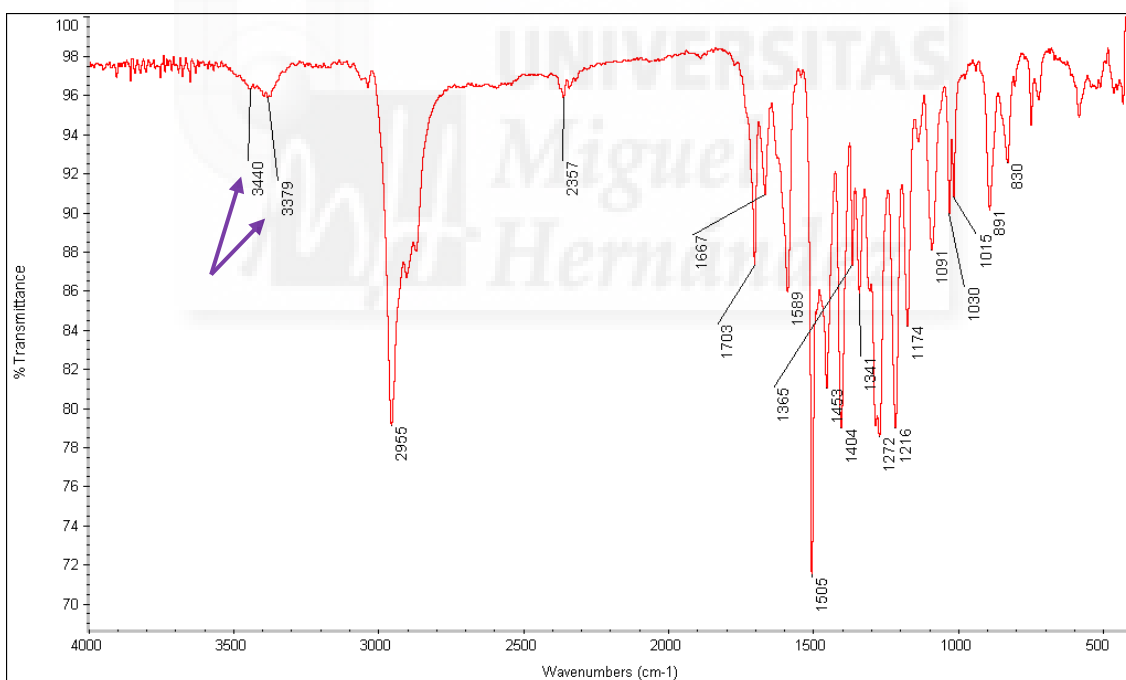


Figura 18. Espectro IR (KBr) de ZnPc-PDI(OR)_4 2.

Se puede observar, comparando los espectros de IR de las Figuras 17 y 18, la existencia del grupo amino en ZnPc-PDI(OR)_4 2 por la presencia de bandas asimétricas del grupo -NH_2 a 3440 y 3379 cm^{-1} (señaladas con líneas moradas).

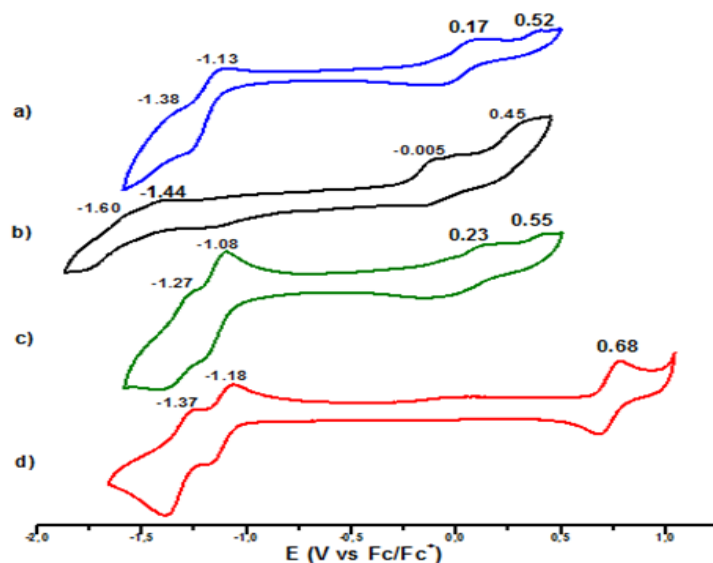


Figura 19. Voltamogramas cíclicos de disoluciones en benzonitrilo seco 1.0 mM de: a) ZnPc-PDI(OR)₄ 2, b) ZnPc 6, c) ZnPc-PBI(OR)₄ 1 y d) PBI 7, conteniendo TBAPF₆ 0.1 M a 298 K.

En la Figura 19 podemos ver la caracterización electroquímica, que se llevó a cabo mediante voltametría cíclica en PhCN seco como disolvente, conteniendo a su vez 0.1M de TBAPF₆ como electrolito soporte. El sistema **2** mostró dos potenciales de oxidación a 0.17 y 0.52 V (vs Fc/Fc⁺), asignados a la subunidad de Pc, y dos picos de reducción sobre -1.13 y -1.38 V (vs Fc/Fc⁺), asignado a la subunidad de perileno. Sin embargo, en la díada **1** se observó dos potenciales de oxidación a 0.23 y 0.55 V asignado a la subunidad de Pc, y dos potenciales de reducción a -1.08 y -1.27 V (vs Fc/Fc⁺), asignado a la subunidad de perileno. Estos resultados indican que la díada **1** se reduce más fácilmente que **2**, lo que corrobora la existencia de interacciones entre las dos subunidades debido a la conjugación.

Los estudios fotofísicos se llevaron a cabo en el grupo del Prof. Ferdinand Grozema de la Universidad Tecnológica de Delft (Holanda). Así, mediante espectroscopía ultrarrápida de absorción transitoria se estudió la dependencia de la dinámica de los estados excitados con el fin de comparar el nivel de conjugación entre el perileno y la Pc.

Para la díada **1** se realizó el estudio tanto en tolueno como en benzonitrilo como disolventes (Figura 20). En ambos disolventes, el espectro de absorción fotoinducido está dominado por una señal que desaparece entre 600 y 800 nm. Además, a longitudes de onda de más de 800 nm se observa una amplia señal de absorción inducida. El decaimiento de la señal parece estar relacionado con la polaridad del disolvente, siendo más rápido en tolueno que en benzonitrilo, lo que sugiere que el estado excitado presenta un carácter marcado de transferencia de carga. Esto indica que, o el estado excitado de las especies se forma directamente en la excitación o se forma dentro del tiempo de resolución del experimento.

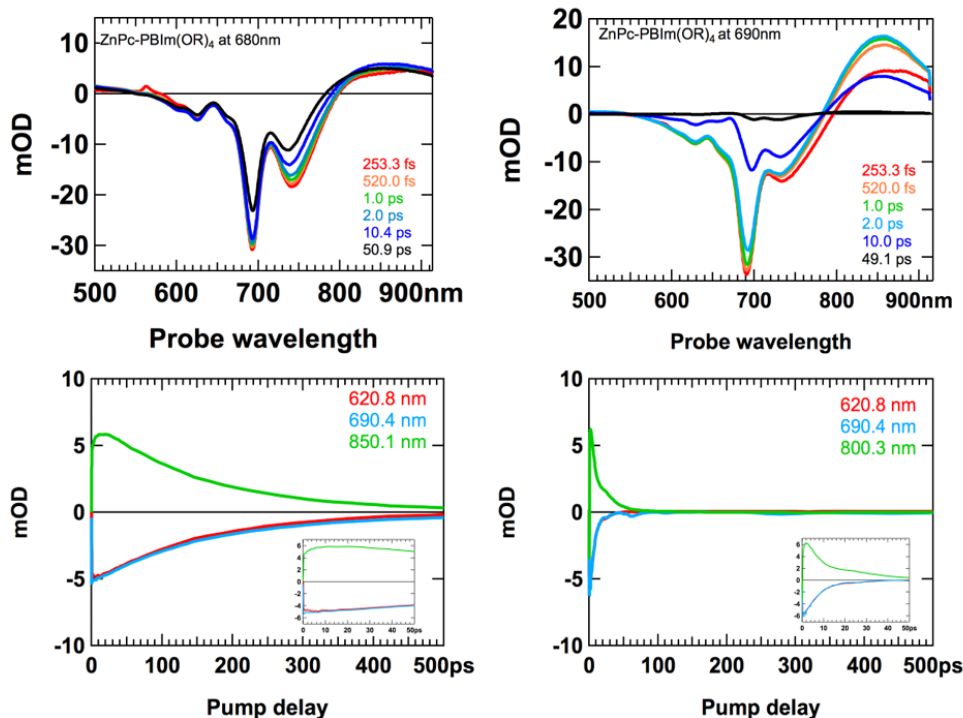


Figura 20. Absorción transitoria de ZnPc-PBIIm(OR)₄ 1 en tolueno a 680nm (izquierda) y en benzonitrilo a 690 nm (derecha), y su cinética a 620 nm (disminución de intensidad del aceptor), 690 nm (disminución de la intensidad normalizada del dador) y 850 nm (absorción fotoinducida).

Por otro lado, para la díada 2, el espectro fotoinducido muestra la desaparición del estado fundamental entre 550 y 750 nm (Fig.21). A longitudes de onda mayores de 750 nm se observan dos máximos en los que absorben tanto el anión como el estado excitado singlete del PDI. En tolueno, esta banda tiene un tiempo de activación de 4.14 ps, más lento que en benzonitrilo, que tarda 2.86 ps. El aumento de la señal de desaparición a 620 nm, correspondiente a la absorción en el estado fundamental de la PDI, aumenta con la misma constante de tiempo que la observada por la absorción inducida a 750 y 900 nm. Por el contrario, el decaimiento de la absorción del estado fundamental de la Pc a 690nm aumenta durante el pulso de excitación tal y como era de esperar. El decaimiento observado de la absorción inducida y las señales de desaparición se dan con un tiempo de vida de 809 ps en tolueno, el cual es mucho mayor que en la díada 1. En benzonitrilo, dicho decaimiento es veinte veces mayor (42.2 ps), aunque sigue siendo más lento que para la díada 1 en el mismo disolvente.

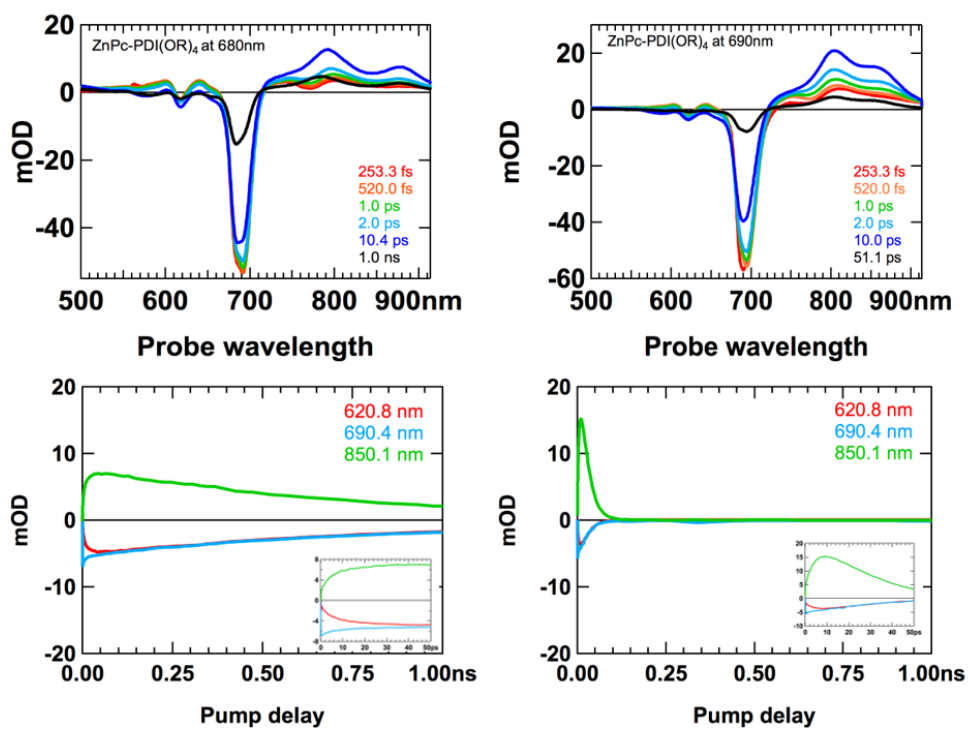


Figura 21. Espectros de absorción transitoria de ZnPc-PDI(OR)₄ **2** en tolueno a 680 nm (izquierda) y en benzonitrilo a 690 nm (derecha), y su cinética a 620 nm (disminución de intensidad del aceptor), 690 nm (disminución de la intensidad normalizada del dador) y 850 nm (absorción fotoinducida).

5. Conclusiones y Proyección futura

1. Se han sintetizado dos díadas diferentes: una conjugada, ZnPc-PBI(OR)₄ y otra no conjugada, ZnPc-PDI(OR)₄, tal y como se había planteado en los objetivos. Dichos sistemas han sido caracterizados mediante técnicas analíticas habituales en Química Orgánica, como ¹H-RMN y EM HR MALDI-TOF, UV-vis e IR.
2. Los experimentos con espectroscopía UV-vis, ¹H-RMN y las medidas electroquímicas revelan la interacción entre las subunidades de perileno y ftalocianinas en el estado fundamental en la díada conjugada **1**, así como la falta de interacción en la díada no conjugada **2**.
3. Las medidas proporcionadas por la espectroscopía ultrarrápida de absorción transitoria muestran la formación de un notable estado de transferencia de cargas en ambos compuestos, aunque la formación y la recombinación desde este estado son mucho más rápidas para la díada conjugada. A su vez, se observa la dependencia de la cinética con la polaridad del disolvente, indicativo de la existencia de un marcado carácter de transferencia de cargas en las especies que se forman.
4. Como proyección futura de este trabajo, cabe comentar la posibilidad de conjugar otro tipo de molécula aceptora o dadora de electrones al grupo amino libre de la díada **2**, obteniendo de este modo una tríada con características mejoradas en cuanto a transferencia energética y electrónica. Así, se podrían preparar sistemas de transferencia electrónica multisequenciales, análogos a los que ocurren en procesos fotosintéticos.
5. El trabajo realizado ha sido recientemente aceptado para su publicación en la revista Journal of Physical Chemistry C, de la editorial "American Chemical Society". Dicha revista se encuentra situada en el primer cuartil de Química con un índice de impacto de 4.509.²⁷

6. Bibliografía

- (1) Koeppel R., Sariciftci N. S., *Photochem. Photobiol. Sci.* **2006**, *5*, 1122.
- (2) Alivisatos A. P., *Science*, **1996**, *271*, 933-937.
- (3) (a) Gilbert M., Albinsson B., *Chem. Soc. Rev.*, **2015**, *44*, 845-862. (b) Natali M., Campagna S., Scandola F., *Chem. Soc. Rev.*, **2014**, *43*, 4005-4018.
- (4) Słota, R.; Dyrda, G. *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 5743–5750.
- (5) Leznoff, C. C.; Lever, A. B. P., VCH: Weinheim, Germany, **1989**; Vol. 1-4.
- (6) McKeown, N. B., Cambridge University Press: Cambridge, **1998**.
- (7) de la Torre, G.; Vázquez, P.; Agulló-López, F.; Torres, T., *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 3723-3750.
- (8) de la Torre, G.; Claessens, C. G.; Torres, T., *Chem. Commun.* **2007**, *20*, 2000-2015.
- (9) Mack, J.; Kobayashi, N., *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 281-321.
- (10) Nemykin, V. N.; Dudkin, S. V.; Dumoulin, F.; Hirel, C.; Gürek, A. G.; Ahsen, V., *Arkivoc* **2014**, *1*, 142-204.
- (11) Xiong, G.; Wang, Z.; Qian, G.; Fan, X.; Wang, M., *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **2000**, *18*, 21–27.
- (12) Huang, C.; Barlow, S.; Marder, S. R., *J. Org. Chem.* **2011**, *76*, 2386-2407.
- (13) Li, C.; Wonneberger, H., *Adv. Mater.* **2012**, *24*, 613-636.
- (14) Kozma, E.; Catellani, M., *Dyes and Pigments* **2013**, *98*, 160-179.
- (15) Guide, M.; Pla, S.; Sharenko, A.; Zalar, P.; Fernández-Lázaro, F.; Sastre-Santos, Á.; Nguyen, T.-Q., *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15*, 18894-18899.
- (16) Yan, Q.; Zhou, Y.; Zheng, Y.-Q.; Pei, J.; Zhao, D., *Chem. Sci.* **2013**, *4*, 4389-4394.
- (17) Zhang, X.; Lu, Z.; Ye, L.; Zhan, C.; Hou, J.; Zhang, S.; Jiang, B.; Zhao, Y.; Huang, J.; Liu, Y.; Shi, Q.; Yao, J., *Adv. Mater.* **2013**, *25*, 5791-5797.
- (18) Shivanna, R.; Shoaee, S.; Dimitrov, S.; Kandappa, S. K.; Rajaram, S.; Durrant, J. R.; Narayan, K. S., *Energy Environ. Sci.* **2014**, *7*, 435-441.
- (19) Fernández-Lázaro F., Zink-Lorre N., Sastre-Santos Á. *Mater. Chem. A*, **2016**, *4*, 9336
- (20) Liu S. G., Liu Y. Q., Xu Y., Jiang X. Z., Zhu D. B., *Tetrahedron Lett.*, **1998**, *39*, 4271-4274.
- (21) Fukuzumi S., Ohkubo K., Ortiz J., Gutiérrez A. M., Fernández-Lázaro F., Sastre-Santos Á., *Chem. Commun.*, **2005**, 3814-3816.
- (22) Fukuzumi, S.; Ohkubo, K.; Ortiz, J.; Gutiérrez, A. M.; Fernández-Lázaro, F.; Sastre-Santos, Á., *J. Phys. Chem. A*, **2008**, *112*, 10744-10752.
- (23) Blas-Ferrando, V. M., Ortiz J., Ohkubo K., Fukuzumi S., Fernández-Lázaro F., Sastre-Santos Á., *Chem. Sci.*, **2014**, *5*, 4785-4793
- (24) Planells, M.; Céspedes-Guirao, F. J.; Forneli, A.; Sastre-Santos, Á.; Fernández-Lázaro, F.; Palomares, E., *J. Mater. Chem.* **2008**, *18*, 5802-5808.
- (25) Barea E. M., Ortiz J., Payá F. J., Fernández-Lázaro F., Fabregat-Santiago F., Sastre-Santos Á., Bisquert J., *Energy Environ. Sci.*, **2010**, *3*, 1985.
- (26) Burmester C., Faust R., *Synthesis*, **2008**, *8*, 1179-1181.
- (27) Follana-Berná, J., Inan, D., Blas-Ferrando, V. M., Gorczak, N., Ortiz, J., Manjón, F., Fernández-Lázaro, F., Grozema, F. C., Sastre-Santos, Á., *J. Phys. Chem. C*, Aceptada para publicación.