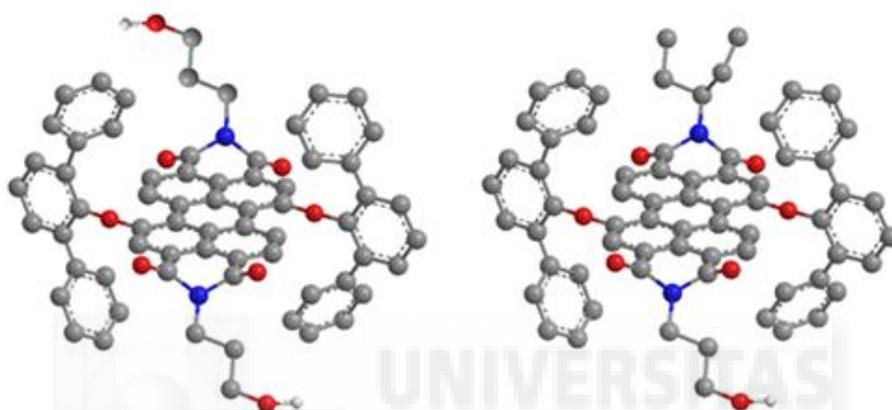


SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE DERIVADOS DE PERILENODIIMIDA PARA LA PREPARACIÓN DE SISTEMAS FOTOSINTÉTICOS ARTIFICIALES CON N-GRAFENO



Memoria de Trabajo de Fin de Grado

Curso 2016/2017

Autor: Joaquín Rives Gambín

Grado en Biotecnología

Tutores:

Dr. Fernando Fernández Lázaro

Dra. Ana M^a Gutiérrez Vílchez

Departamento: Farmacología, Pediatría y Química Orgánica

Área: Química Orgánica

Agradecimientos

En primer lugar quiero agradecer a mi tutora Ana M^a Gutiérrez por su disposición y conocimientos brindados a la hora de afrontar los retos presentados durante esta investigación, por todas las horas que me ha dedicado durante el desarrollo de este trabajo, y por su paciencia y ayuda infinita.

A mi tutor Fernando Fernández Lázaro por sus orientaciones científicas y ayuda indispensable para llevar a cabo este trabajo.

A David, Nathalie y Jorge por su ayuda y desinteresados consejos pero sobre todo por la gran amabilidad con la que me han tratado desde el primer día.

A Ángela y Belén por su apoyo y por haber estado ahí para cualquier cosa que pudiese necesitar.

Y en general a todo el equipo de Dymol por toda la ayuda, material, instalaciones y equipo necesario que me han aportado para desarrollar el trabajo, pero sobre todo por haberme acogido dándome esta gran oportunidad.



Listado de abreviaturas y acrónimos.

A	Aceptor
Abs	Absorbancia
AcOH	Ácido acético
CSS	Estado de separación de cargas
d	Doblete (RMN)
D	Dador
DCM	Diclorometano
Dysmol	Diseño y síntesis molecular
ϵ	Coefficiente de extinción molar
EM	Espectrometría de masas
FT-IR	Espectroscopía infrarroja con Transformada de Fourier
H-Ar	Protón aromático
HOMO	Orbital molecular ocupado de mayor energía
IR	Espectroscopía infrarroja
J	Constante de acoplamiento (RMN)
LUMO	Orbital molecular desocupado de menor energía
m	Multiplete (RMN)
MALDI	Desorción/ionización láser asistida por matriz (EM)
mmol	Milimoles
N-grafeno	Grafeno dopado con nitrógeno
nm	Nanómetros
NMP	N-metil-2-pirrolidona
PBA	Perilenobisanhídrido
PDI	Perilenodiimida
PMAMI	Perilenomonoanhídromonoimida
ppm	Partes por millón
q	Cuadruplete (RMN)
RMN	Resonancia magnética nuclear
t	Triplete (RMN)
TBAB	Bromuro de tetrabutilamonio
TBAPF ₆	Hexafluorofosfato de tetrabutilamonio
TGA	Análisis termogravimétrico
TOF	Tiempo de vuelo (EM)
UV-vis	Espectroscopía ultravioleta-visible

Índice:

1. INTRODUCCIÓN	6
1.1 Transferencia electrónica fotoinducida	6
1.2 Perilendiimidias.....	8
1.3 Grafeno.....	8
1.4 Grafeno N-dopado:	9
2. ANTECEDENTES	11
3. OBJETIVOS	14
4. MATERIALES Y MÉTODOS	15
4.1 <i>N,N'</i> -diciclohexil-1,7-dibromoperileno-3,4:9:10-tetracarboxidiimida (PDI-2).....	16
4.2 <i>N,N'</i> -diciclohexil-1,7-bis(2',6'-difenilfenoxi)perileno-3,4:9:10-tetracarboxidiimida (PDI-3).....	16
4.3 Dianhídrido del ácido 1,7-bis(2',6'-difenilfenoxi)perileno-3,4:9,10-tetracarboxílico (PBA-4)	17
4.4 <i>N</i> -(3'-hidroxipropil)-1,7-bis(2',6'-difenilfenoxi)perileno-3,4:9,10-tetracarboxi-3,4-anhídrido-9,10-imida (PMAMI-5) y <i>N,N'</i> -(3'-hidroxipropil)-1,7-bis(2',6'-difenilfenoxi)perileno-3,4:9,10-tetracarboxidiimida (PDI-6).....	18
4.5 <i>N</i> -(1'-etilpropil), <i>N'</i> -(3'-hidroxipropil)-1,7-bis(2',6'-difenilfenoxi)perileno-3,4:9:10-tetracarboxidiimida (PDI-7).....	19
4.6 PDI-(N)Grafeno	19
5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	20
5.1 Síntesis y caracterización de <i>N,N'</i> -diciclohexil-1,7-dibromoperileno-3,4:9:10-tetracarboxidiimida (PDI-2).....	21
5.2 Síntesis y caracterización de <i>N,N'</i> -diciclohexil-1,7-bis(2',6'-difenilfenoxi)perileno-3,4:9:10-tetracarboxidiimida (PDI-3).....	22
5.3 Dianhídrido del ácido 1,7-bis(2',6'-difenilfenoxi)perileno-3,4:9,10-tetracarboxílico (PBA-4)	23
5.4 Síntesis y caracterización de <i>N</i> -(3'-hidroxipropil)-1,7-bis(2',6'-difenilfenoxi)perileno-3,4-anhídrido-9,10-imida (PMAMI-5) y <i>N,N'</i> -(3'-hidroxipropil)-1,7-bis(2',6'-difenilfenoxi)perileno-3,4:9,10-tetracarboxidiimida (PDI-6)	26
5.5 Síntesis y caracterización de <i>N</i> -(1'-etilpropil), <i>N'</i> -(3'-hidroxipropil)-1,7-bis(2',6'-difenilfenoxi)perileno-3,4:9:10-tetracarboxidiimida (PDI-7)	27
5.6 Estudios UV-Vis y fluorescencia en disolución	29
5.7 Estudio electroquímico	31
5.8 Síntesis del sistema PDI-(N)Grafeno	33
6. CONCLUSIONES Y PROYECCIÓN FUTURA	35
7. BIBLIOGRAFÍA	36

Resumen

El sol es una de las principales fuentes de energía renovable en la actualidad, el método más comúnmente utilizado para su aprovechamiento es mediante células solares basadas en silicio. Sin embargo, estos dispositivos inorgánicos presentan gran cantidad de inconvenientes, como el bajo rendimiento y su alto coste de fabricación hace que sea inviable el reemplazamiento por completo de otras fuentes energéticas no renovables de mayor impacto ambiental.

Actualmente, la investigación se centra en la búsqueda de nuevos dispositivos capaces de aprovechar la luz solar y generar energía con una mayor eficiencia. En este aspecto la química orgánica está consiguiendo avances muy importantes en el diseño y la síntesis de sistemas moleculares capaces de absorber la luz solar, y producir el fenómeno de transferencia de carga fotoinducida, con el fin de aplicarlos en células fotovoltaicas y mejorar los actuales dispositivos inorgánicos que están en uso. Son varios los compuestos que presentan características adecuadas para formar este tipo de sistemas, entre ellos se encuentran el grafeno y los derivados de perilenediimida, en los cuales nos centraremos.

Con este fin, en el presente trabajo de fin de grado se expone el diseño de un nuevo sistema dador-aceptor para transferencia electrónica fotoinducida formado por N-grafeno funcionalizado con subunidades de perilenediimida. Para ello llevaremos a cabo la síntesis y caracterización de un nuevo derivado electro-activo de perilenediimida para su unión a N-grafeno mediante N-alkilación.

Abstract

The sun is one of the main sources of renewable energy today. The most commonly used method for its exploitation is through silicon-based solar cells. However, these inorganic devices present a great number of disadvantages: their low performance and high manufacturing cost, which prevents the replacement of other non-renewable energy sources of greater environmental impact.

Nowadays, investigation is focused on the search for new devices able to benefit from sunlight and generate energy with greater efficiency. In this respect, organic chemistry is making very important advances in the design and synthesis of molecular systems capable of absorbing sunlight. These systems undergo photoinduced charge transfer so as to apply them in photovoltaic cells and improve the current inorganic devices which are in use. Graphene and derivatives of perylenediimide present adequate characteristics to form these systems and therefore will be the focus of our study.

Consequently, we have selected as target a new donor-acceptor system for photoinduced electron transfer composed of N-graphene functionalized with perylenediimide subunits. In order to achieve this, we will carry out the synthesis and characterization of a new perylenediimide electro-active derivative which in a near future will be bound to N-graphene through N-alkylation.

1. INTRODUCCIÓN

A pesar de que se conocen muchos de los procesos químicos básicos que tienen lugar en la fotosíntesis ^[1], aún quedan diferentes aspectos por comprender. Por ello, este método de generación de energía desarrollado por la naturaleza ha impulsado a una gran cantidad de investigadores de distintos ámbitos a intentar imitarlo en el laboratorio. La utilización de sistemas miméticos que reducen el complicado mecanismo natural a sus aspectos más básicos, puede conducir a un mejor entendimiento de la fotosíntesis y a la obtención de fuentes energéticas alternativas.

De esta manera, a lo largo de los últimos años se han desarrollado un elevado número de sistemas fotosintéticos artificiales con usos potenciales en optoelectrónica, fotónica, diseño de sensores y, muy especialmente, en la conversión de energía solar en energía eléctrica. La búsqueda de nuevos materiales moleculares orgánicos que puedan actuar como sistemas fotosintéticos artificiales, es un campo en continua investigación. En particular, los materiales basados en las nuevas nanoformas de carbono, han mostrado la capacidad de contribuir positivamente en los procesos de transferencia electrónica que tienen lugar en dichos sistemas.

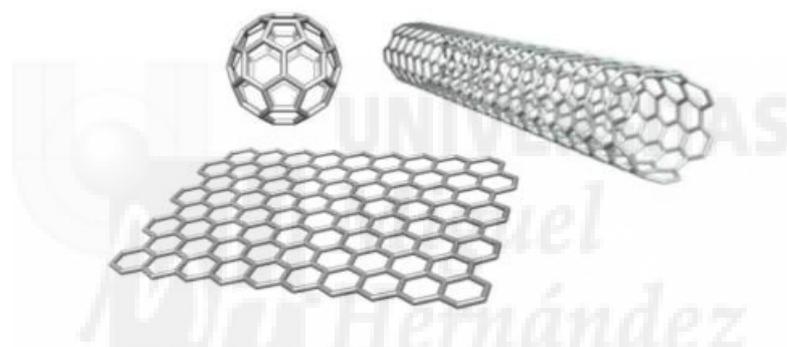


Figura 1. Estructura de nanoformas de carbono: Fullereno, nanotubo de pared sencilla y grafeno.

1.1 Transferencia electrónica fotoinducida.

La transferencia electrónica fotoinducida constituye uno de los procesos básicos para que se lleve a cabo la fotosíntesis. Es un proceso por el cual un electrón es transferido de una molécula a otra (o en el caso de ser un proceso intramolecular de un fragmento de la molécula a otro distinto) tras una excitación luminosa. Cuando una molécula es irradiada con luz pasa a 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). Dicha transferencia electrónica da lugar a la formación de un par ión-radical que, a su vez, vuelve a su estado fundamental por un proceso de retro-transferencia electrónica acompañado, o no, por procesos radiativos.

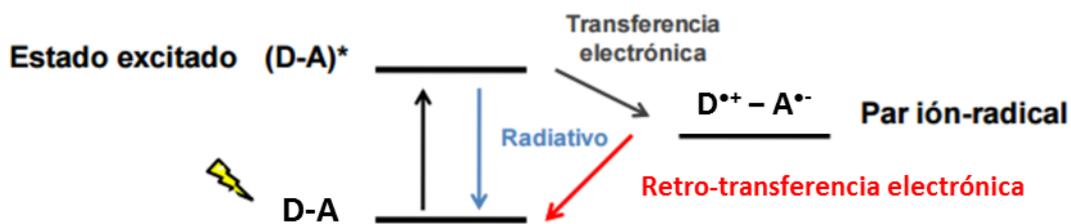


Figura 2. Proceso de transferencia electrónica en una molécula de tipo dador-aceptor (D-A).

El proceso de transferencia electrónica fotoinducida que se lleva a cabo en un sistema dador-aceptor (D-A) puede describirse de una manera muy básica según el siguiente esquema:

1. $D-A \rightarrow {}^1D^*-A$
2. ${}^1D^*-A \rightarrow D-{}^1A^*$
3. ${}^1D^*-A \rightarrow D^{\bullet+}-A^{\bullet-}$
4. $D-{}^1A^* \rightarrow D^{\bullet+}-A^{\bullet-}$
5. $D^{\bullet+}-A^{\bullet-} \rightarrow D-A$

En primer lugar, la irradiación del fragmento dador origina el estado excitado singlete (1), que puede sufrir un proceso de transferencia de energía para dar el estado excitado singlete del fragmento aceptor (2). A continuación, desde cualquiera de los estados excitados, o desde ambos, puede producirse la transferencia electrónica, dando lugar al estado de separación de cargas (CSS) (3, 4). Finalmente, un proceso de retro-transferencia electrónica conduce al estado fundamental (5). Sólo si la diferencia energética entre los orbitales LUMO de los fragmentos D y A es suficientemente grande como para superar la atracción coulombica entre las cargas, la separación de cargas será posible. Este proceso puede llevarse a cabo tanto en sistemas D-A que estén unidos covalentemente, como en sistemas supramoleculares, siendo en este último caso requisito indispensable que D y A se encuentren suficientemente cerca. Por último, hay que indicar que este esquema de reacción puede complicarse con la aparición de estados excitados triplete, tanto del dador, como del aceptor.

Por lo tanto, para conseguir una transferencia electrónica fotoinducida, las moléculas orgánicas utilizadas deben absorber fuertemente la radiación solar y poseer una parte dadora y otra parte aceptora de electrones. En esta memoria se plantea la síntesis de una perilenodiimida que, en un trabajo posterior, se anclará sobre N-grafeno y actuará como parte dadora del sistema D-A formado.

1.2 Perilenodiimidias

Los perilenos son moléculas formadas por la unión dos naftalenos por las posiciones 1 y 8. Sus derivados más interesantes son las perilenodiimidias ^[2]. Éstas son moléculas altamente fluorescentes que inicialmente se usaron como colorantes industriales. Pero gracias a sus propiedades físico-químicas y a sus excelentes estabilidades química, térmica y fotoquímica hoy en día también son candidatas para el desarrollo de muchas otras nuevas aplicaciones tecnológicas. Su gran absorción en el visible, su alta movilidad electrónica y su versatilidad hace que sean una de las moléculas más interesantes para el estudio de la transferencia electrónica fotoinducida ^[3].

La gran versatilidad química de esta molécula deriva de la capacidad del núcleo PDI central de ser funcionalizado en diferentes posiciones.

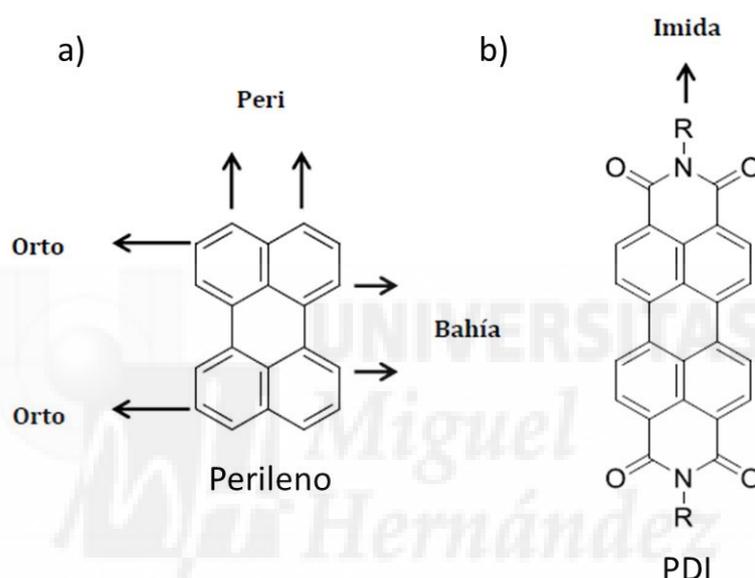


Figura 3. Estructura básica de a) perileno y b) perilenodiimida.

La funcionalización de las posiciones imida se emplea a menudo para introducir diferentes sustituyentes solubilizantes, mientras que la química realizada en las posiciones orto y bahía, además de modificar la solubilidad de la molécula, también se usa para modular las propiedades electrónicas de la misma.

1.3 Grafeno

El grafeno es un alótropo del carbono, en el que los átomos muestran hibridación sp^2 y se hallan dispuestos en un patrón regular hexagonal formando una estructura bidimensional. Los enlaces entre las distintas capas de grafeno apiladas se deben a fuerzas de Van der Waals e interacciones de los orbitales π de los átomos de carbono.

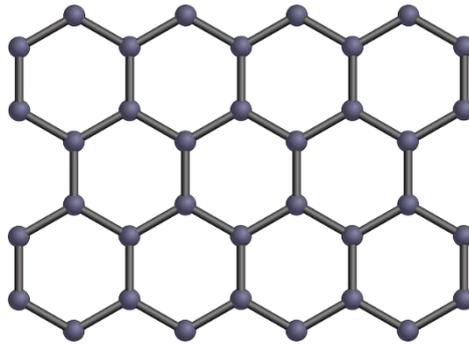


Figura 4. Estructura básica del grafeno.

Atendiendo a su módulo de Young, el grafeno es 100 veces más fuerte que el acero, y su densidad es aproximadamente la misma que la de la fibra de carbono. La superposición de capas de grafeno es el grafito.

Gracias a esta excepcional estructura, el grafeno presenta una alta transparencia y resistencia, además de excelentes propiedades electrónicas y de transporte de carga. Todo ello hace que sea un excelente candidato para su aplicación en dispositivos de transferencia electrónica fotoinducida, en nuestro caso como material aceptor de electrones.

Por otro lado, el grafeno puede ser funcionalizado aprovechando toda la metodología orgánica desarrollada durante los últimos 30 años para la modificación covalente o supramolecular de fullerenos, nanotubos y otras nanoformas basadas en carbono.

Desde que en 2004 el grafeno de una sola lámina fuera aislado por Geim y Novoselov ^[4], las técnicas para su síntesis han alcanzado altos niveles de rendimiento y pureza. En la literatura se pueden encontrar los métodos más usados para la preparación de grafeno: deposición química en fase vapor ^[5], apertura de nanotubos de carbono ^[6] y exfoliación a partir de grafito ^[7].

1.4 Grafeno N-dopado

Además del control de la morfología, el dopaje químico es otro enfoque importante para modificar las propiedades del grafeno. Normalmente existen dos métodos para el dopaje químico del grafeno: la adsorción de gases, metales, u moléculas orgánicas a la superficie del grafeno y el dopaje sustitutivo, que introduce heteroátomos, tales como átomos de nitrógeno o boro, en el entramado de carbono del grafeno. Ambos métodos pueden modular las propiedades electrónicas del grafeno.

Entre los posibles dopantes, el dopaje con nitrógeno se ha convertido en el más ampliamente usado debido a su facilidad y a la modulación efectiva de las propiedades electrónicas que origina, manteniendo al mismo tiempo una alta conductividad eléctrica.

Se suelen obtener tres configuraciones de unión comunes cuando se introduce nitrógeno en la red de carbono: N cuaternario (N grafitico), N piridínico y N pirrólico, siendo este último el más común.

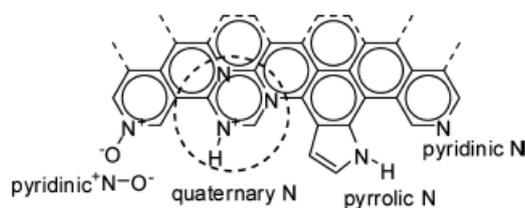


Figura 5. Configuraciones de unión de los átomos de nitrógeno al grafeno. ^[8]

El nitrógeno contiene 1 electrón más que el carbono y puede, como tal, introducir electrones π adicionales. La naturaleza rica en electrones del nitrógeno induce un efecto semiconductor de tipo n abriendo un intervalo de banda entre la banda de valencia y la banda de conducción ^[8], por lo que el dopaje con nitrógeno proporciona la posibilidad de ajustar el gap del grafeno, convirtiendo a estos materiales dopados en excelentes candidatos para aplicaciones en dispositivos electrónicos. Además, a los átomos de nitrógeno del N-grafeno se les puede unir fácilmente distintos grupos mediante N-alquilación ^[9] por lo que constituyen un excelente punto de anclaje para su funcionalización.

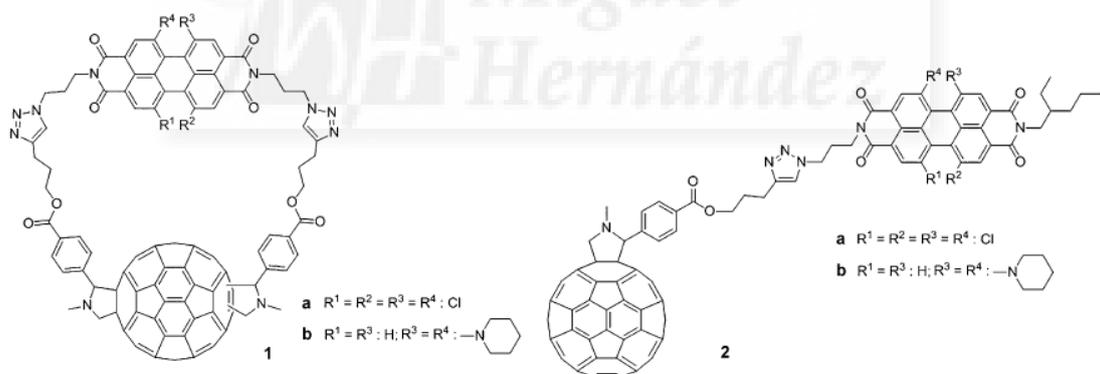
La síntesis de N-grafeno se puede obtener de dos formas diferentes: síntesis directa y post tratamiento. Actualmente, el uso de una nueva metodología innovadora para la síntesis directa de N-grafeno a partir de quitosano ^[10, 11] está ganado protagonismo y parece ser una nueva apuesta muy prometedora para la preparación de grandes superficies (cm de longitud) de N-grafeno de alta calidad, sobre distintos materiales. Este proceso emplea como única fuente de carbono y nitrógeno un residuo económico de biomasa que puede ser usado sin riesgo y es completamente inocuo. El N-grafeno se obtiene por pirólisis de películas de quitosano a temperaturas moderadas (600-800°C) en ausencia de oxígeno y sin ayuda de ácido o catalizador como requisito previo, por lo que se trataría además de un procedimiento verde, evitando la necesidad de catalizadores de níquel y cobre.

2. ANTECEDENTES

En la literatura podemos encontrar diversos ejemplos de funcionalización con perilenodimimidias de estructuras basadas en carbono para el estudio de la transferencia electrónica fotoinducida.

Por ejemplo en el trabajo descrito por Á. Sastre-Santos, S. Pla *et cols.* [12] se logra la funcionalización covalente de nanotubos de carbono con distintos derivados de perilenodiimida aceptores de electrones. Sin embargo, aunque se consiguió observar una comunicación electrónica entre ambas unidades, la evidencia de la transferencia de electrones al singlete excitado de la PDI en los estudios de absorción transitoria de femtosegundos los estudios fotocatalíticos de agrupamiento de electrones fue bastante débil.

El fullereno es otra de las estructuras basadas en carbono en las que se ha estudiado la funcionalización con perilenodiimidas para su aplicación a transferencia electrónica fotoinducida. En concreto en el grupo de investigación de Dymol del Instituto de Bioingeniería de la UMH también se han llevado a cabo diversos trabajos en este campo, como el artículo publicado en 2014 [13], en el cual se lleva a cabo la síntesis y caracterización de dos díadas perilenodiimida-fullereno[60] conectadas mediante unidades de 1,2,3-triazol. La transferencia de energía fotoinducida entre las unidades PDI y C₆₀ se pudo confirmar mediante técnicas de emisión en tiempo resuelto y de absorción transitoria. Por otra parte, no se detectó transferencia de electrones de las unidades Pip₂-PDI donantes al resto C₆₀ aceptor.



Esquema 1. Estructura química de las díadas cíclicas (1a y 1b) y lineales (2a y 2b) de PDI-C₆₀.

En lo referente a la funcionalización de grafeno, uno de los primeros ejemplos que podemos encontrar en la literatura para tomar como antecedente de este trabajo, es el recientemente descrito por L. Martín-Gomis, F. Fernández-Lázaro *et cols.* [14] en el cual se llevó a cabo la funcionalización de grafeno con un derivado de PDI como dopante electro-activo unido de forma no covalente, que además también cumple una función como agente auxiliar exfoliante del grafito.

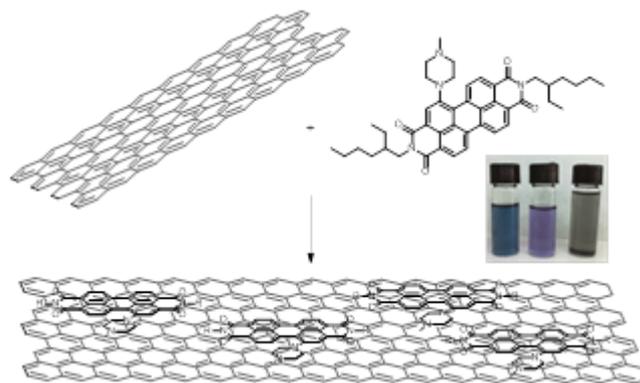


Figura 6. Ilustración esquemática del híbrido Pip-PDI / grafeno.

Esta perilenodiimida porta una unidad de piperazina en la bahía que le confiere propiedades dadoras de electrones. La caracterización del híbrido demostró fuertes y claras interacciones entre ambos.

Los estudios ópticos, basados en mediciones electrónicas de absorción y fotoluminiscencia mostraron interacciones π - π en el estado fundamental entre el grafeno y la Pip-PDI en el híbrido Pip-PDI/grafeno, así como también se pudo comprobar la presencia de fuertes interacciones electrónicas en el estado excitado.

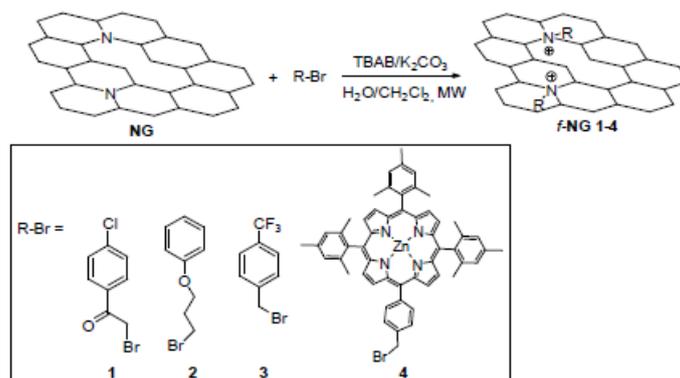
Material	E_{ox}^1 (V)	E_{ox}^2 (V)	E_{ox}^3 (V)	E_{red} (V)	E_{red}^1 (V)	E_{red}^2 (V)
Pip-PDI	0.41	0.82	1.17		-1.10	-1.36
Pip-PDI/graphene ensemble	0.39	0.68		-0.62	-1.08	-1.33

Tabla 1. Potenciales redox de Pip-PDI y el complejo Pip-PDI/grafeno.

Los datos reducción y oxidación obtenidos mediante voltametría mostraron cambios y desplazamientos en los potenciales redox debidos también a la presencia de interacciones supramoleculares. Se pudo identificar la reducción de un electrón del grafeno por Pip-PDI, mientras que la oxidación de Pip-PDI también se detectó desplazada catódicamente con respecto a la observada para Pip-PDI libre, corroborando así una oxidación más fácil.

Si lo que buscamos es una funcionalización covalente como es nuestro caso, los átomos de nitrógeno del N-grafeno pueden constituir un excelente punto de anclaje al que unir los grupos para la funcionalización del grafeno.

La primera funcionalización de grafeno mediante N-alquilación que se encuentra en la literatura es la desarrollada por M. Barrejón, M. J. Gómez-Escalonilla *et cols.* [9] En este trabajo, usando una técnica de catálisis de transferencia de fase en combinación con irradiación de microondas, se realiza con éxito la N-alquilación con distintos grupos lográndose a conseguir con una eficiencia de 1 grupo por cada 2,2 átomos de nitrógeno o 34 átomos de carbono, o lo que es lo mismo, la alquilación del 44% de los átomos de N totales presentes en el grafeno determinado mediante análisis de combustión elemental.



Esquema 2. Ruta sintética de la N-alkilación con los distintos grupos usados. ^[9]

Además, mediante esta funcionalización covalente también se observaron variaciones en el intervalo de banda electrónica del N-grafeno funcionalizado.

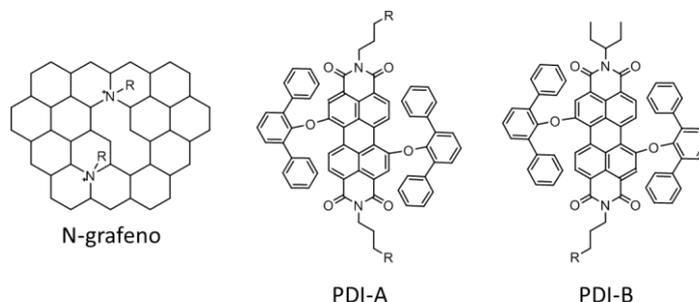
Dado que la ingeniería de *band gap* o *intervalo de banda* es uno de los objetivos de alta prioridad en el desarrollo de la electrónica de grafeno, la influencia experimental de la brecha de banda óptica en función del sustituyente en el átomo de N aparece como un nuevo método general para ajustar el intervalo de banda óptico mediante la funcionalización de grafeno.

Otra de las ventajas de usar N-grafeno consiste en la capacidad de los átomos de nitrógeno del grafeno para actuar como sitios de anclaje mediante reacciones de N-alkilación. Dado que la funcionalización del grafeno se produce comúnmente en los bordes, la unión covalente a través de los átomos de N podría ser una buena forma de lograr la funcionalización del plano basal de la red de grafeno.

Como la funcionalización y alquilación de N-grafeno mediante el uso de perilenos no se ha intentado hasta ahora, nos proponemos el siguiente objetivo.

3. OBJETIVOS

Nuestro objetivo consistirá en el diseño de un nuevo sistema dador-aceptor para transferencia electrónica fotoinducida. Este sistema estará formado por una subunidad de perilendiimida como parte dadora unida a N-grafeno que actuará como aceptor.

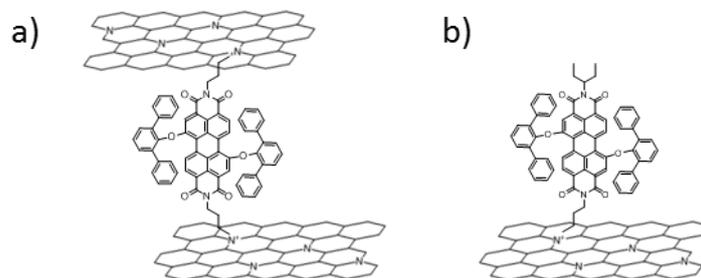


Esquema 3. Estructura química del N-grafeno y de los nuevos derivados de perilendiimida (PDI-A y PDI-B).

Para ello llevaremos a cabo la síntesis y caracterización de 2 nuevos derivados electroactivos de perilendiimida (PDI-A y PDI-B) para la funcionalización, en el futuro, de N-grafeno mediante N-alquilación.

Estos 2 nuevos derivados de PDI que hemos diseñado se basan en una perilendiimida con dos sustituyentes de difenilfenoxilo en las posiciones bahía como agentes electroactivos para la modulación de las propiedades electrónicas del núcleo de la perilendiimida. El difenilfenoxilo es un grupo electrón-dador por lo que se espera que estabilice la carga positiva del perileno mejorando sus propiedades electrón-dadoras y estabilizando el estado de separación de carga.

En la posiciones imida el PDI-A portará 2 grupos 3-hidroxi-propilo mientras que en el PDI-B la funcionalización de las posiciones imida se realizara de forma asimétrica con los sustituyentes 1-etilpropil y 3-hidroxi-propil. Estos grupos proporcionan una mayor solubilidad en disolventes orgánicos, y el sustituyente 3-hidroxi-propilo además también permitirá, previa modificación, unir la PDI al nitrógeno del N-grafeno ya que el grupo hidroxilo puede sustituirse fácilmente por bromo para realizar la N-alquilación del grafeno.



Esquema 4. Sistemas PDI-grafeno con PDI-A (a) y PDI-B (b).

Además, todas las moléculas sintetizadas se caracterizarán para determinar sus propiedades estructurales y físico-químicas, y así poder analizar su posible potencial tanto para transferencia electrónica fotoinducida, como para su posible uso en otras aplicaciones.

4. MATERIALES Y MÉTODOS

Los reactivos utilizados, tanto orgánicos como inorgánicos, se obtuvieron a través de casas comerciales especializadas y se utilizaron sin ningún tipo de purificación adicional.

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, y visualizándolos con una lámpara de UV (254nm y 365nm) modelo Vilder Lourmat.

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 40-63µm. En cada cromatografía realizada se indica el eluyente escogido.

Los espectros de resonancia magnética nuclear se registraron en un espectrofotómetro BRUKER AC-300, perteneciente a la Unidad de Diseño y Síntesis Molecular del Instituto de Bioingeniería de la Universidad Miguel Hernández de Elche (SSTTI-UMH). Los disolventes deuterados empleados se indican entre paréntesis, junto con la temperatura de registro del espectro, y los valores de desplazamiento químico se dan en unidades δ (ppm), utilizando tetrametilsilano (TMS) como referencia interna.

Los espectros de masas (EM) se obtuvieron con un espectrómetro Bruker Microflex LRF20, utilizando la técnica MALDI y un detector TOF en el modo HR, utilizando como matriz, en todos los casos, ditranol.

Los experimentos de voltametría diferencial de pulso se realizaron a una velocidad de barrido de 100 mV/s en un potenciostato/galvanoestato µ-AUTOLAB tipo III a 298 K, empleando un electrodo de trabajo de Pt, un contraelectrodo de Pt y un electrodo de referencia Ag/AgNO₃. En todos los experimentos se utilizó DCM de “grado espectroscópico” como disolvente, TBAPF₆ 0.1 M como electrolito soporte, y fueron realizados en atmósfera de Argón. Los valores de potencial obtenidos se convirtieron a valores referidos a ferroceno.

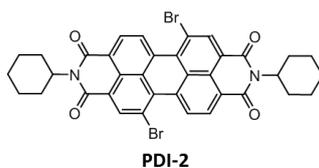
Los espectros de IR se midieron en un espectrofotómetro Nicolet Impact 400D.

Los espectros de absorción ultravioleta-visible (UV-vis) se obtuvieron siempre en disolución, empleando en todos los casos disolventes de “grado espectroscópico” y utilizando un espectrofotómetro Helios Gamma.

Los espectros de emisión fluorescente se registraron con un espectrofotómetro Perkin Elmer LS 55 y empleando también disolventes de “grado espectroscópico”. Se utilizó como referencia interna la *N,N'*-di(1'-hexilheptil)perileno-3,4:9,10-tetracarboxidiimida.

Los análisis de termogravimetría se registraron bajo flujo de nitrógeno en un aparato TGA Mettler-Toledo.

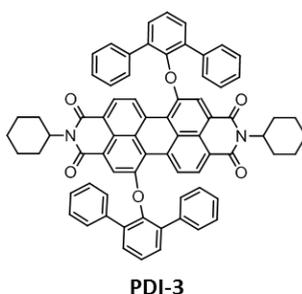
4.1 *N,N'*-d Ciclohexil-1,7-dibromoperileno-3,4:9:10-tetracarboxidiimida (PDI-2)



La preparación del *N,N'*-d Ciclohexil-1,7-dibromoperileno - 3,4:9:10-tetracarboxidiimida (PDI-2) se realiza de acuerdo al procedimiento descrito en la literatura^[15]. Para ello se prepara una disolución de 5 g de 1,7-dibromoperileno-3,4:9,10-tetracarboxidiano (9.09 mmol), 3,11 ml (27,27 mmol) de ciclohexilamina, 3,8 mL de AcOH en 100 mL de NMP. Se deja a 85°C con agitación durante 10 horas bajo atmósfera de argón. Transcurrido este tiempo se enfría a temperatura ambiente y se filtra a vacío en un embudo Büchner. La purificación se realiza mediante cromatografía en columna de gel de sílice con DCM como eluyente. Se obtienen 1,733g de un sólido rojo (36%).

- **H-RMN** (300Hz, CDCl₃, 25°C) δ 9.43 (d, *J*=8.2 Hz, 2H, 2xPDI-H), 8.85 (s, 2H, 2xPDI-H), 8.63(d, *J*=8.2 Hz, 2H, 2xPDI-H), 5.01 (tt, *J*=12.3, 3.9Hz, 2H, 2xPDI-CH), 2.51 (qd, *J*=12.4, 3.6Hz, 4H, 2x-CHH-CH-CHH-), 1.9 (d, *J*=13.4 Hz, 4H, 2x-CHH-CH-CHH-), 1.73-1.77, 1.25-1.53 (2m, 12H, 2x-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-).
- **UV-vis** (CHCl₃): λ max/nm (log ε): 462 (3.87), 490 (4.28), 526 (4.46).
- **EM** (MALDI-TOF, ditranol): calculado para C₃₆H₂₈Br₂N₂O₄ m/z=710.0416 [M⁻], encontrado: m/z= 709.990[M⁻].
- **FT-IR:** λ_{max} (KBr)/cm⁻¹: 2929, 2852, 1700, 1660, 1589, 1382, 1328, 1239, 1187, 808, 746.

4.2 *N,N'*-d Ciclohexil-1,7-bis(2',6'-difenilfenoxi)perileno-3,4:9:10-tetracarboxidiimida (PDI-3)

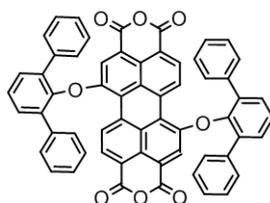


De acuerdo con el procedimiento descrito en la literatura^[16] se prepara una disolución de 2,42 g (9.62 mmol) de 2,6-difenilfenol, 2,65 g (19,2 mmol) de K₂CO₃, 10,36 g (38,4 mmol) de 18-crown-6 en 200 mL de tolueno. La mezcla se agita 20 min y luego se añaden 1,73 g (2.43 mmol) de PDI-2. Se sube la temperatura a 80° durante 3h y 30min. La purificación se realiza mediante cromatografía en columna de gel de sílice con DCM como eluyente. Se obtienen 1,49 g de un sólido rojo (60 %).

- **H-RMN** (300Hz, CDCl₃, 25°C) δ 9.20 (d, *J*=8.4 Hz, 2H, 2xPDI-H), 8.40 (d, *J*=8.4Hz, 2H, 2xPDI-H), 7.91(s, 2H, 2xPDI-H), 6.93-7.6(m, 13H, ArH), 4.95 (tt, *J*=12.2, 3.4Hz, 2H, 2xN-CH), 2.47 (q, *J*=12.4Hz, 4H, 2x-CHH-CH-CHH-), 1.87 (d, *J*=12.4Hz, 4H, 2x-CHH-CH-CHH-), 1.7-1.74 , 1.26-1.45 (2m, 12H, 2x-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-).

- **¹³C NMR** (CDCl₃): 164.0, 163.4, 155.1, 149.3, 149.0, 147.4, 138.2, 138, 137.5, 137.3, 136.2, 135.9, 133.1, 131.1, 130.5, 130.1, 129.9, 129.5, 129.3, 129, 128.8, 128.8, 128.7, 128.6, 128.3, 127.9, 127.8, 127.6, 127.4, 126.7, 126.7, 125.7, 124.9, 123.8, 123, 121.8, 120.8, 120.6, 119.5, 81.3, 53.8, 29.1, 26.5, 25.4.
- **UV-vis** (CHCl₃): λ max/nm (log ε): 488 (3.82), 521 (4.36), 562 (4.61).
- **EM** (MALDI-TOF, ditranol): calculado para C₇₂H₅₄N₂O₆ m/z=1042.3982, encontrado: m/z= 1042.483[M⁺].
- **FT-IR**: λ max (KBr)/cm⁻¹: 3518, 2930, 1693, 1656, 1592, 1419, 1330, 1263, 1222, 1187, 760, 699.

4.3 Dianhídrido del ácido 1,7-bis(2',6'-difenilfenoxi)perileno-3,4:9,10-tetracarboxílico (PBA-4)

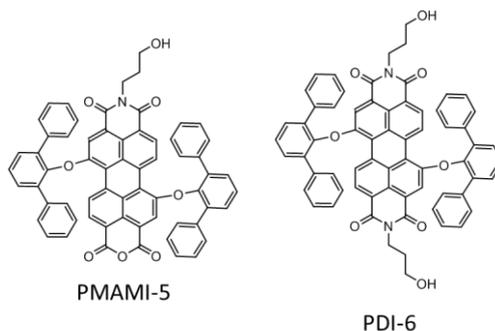


PBA-4

Sobre una disolución de 27,36 mL de 2-propanol y 2,74 mL H₂O se añaden 13,6 g de KOH triturado. Se agita hasta total disolución del KOH y luego se adicionan 200 mL tolueno y 220 mg (0.21 mmol) de PDI-3. La mezcla se deja a reflujo durante 24h. Se enfría a temperatura ambiente y se vierte sobre 96 mL de AcOH previamente enfriado en un baño de hielo. Se deja precipitar durante 2 horas y se filtra en una placa filtrante P4 a vacío. Después se lava con agua hasta obtener pH neutro y se seca durante una noche en la estufa a vacío. Se purifica por cromatografía en columna de gel de sílice con DCM como eluyente. Se obtienen 97,5 mg de un sólido marrón-rojizo (53%).

- **H-RMN** (300Hz, CDCl₃, 25°C) δ 9.16 (d, *J*=8.4 Hz, 2H, 2xPDI-*H*), 8.41 (d, *J*=7.8Hz, 2H, 2xPDI-*H*), 7.89 (s, 2H, 2xPDI-*H*), 7.56 (m, 6H, Ar*H*), 7.35-7.38 (m, 8H, Ar*H*), 6.98-7.06 (m, 12H, Ar*H*).
- **¹³C-NMR** (CDCl₃): δ 159.7, 159.6, 155.4, 147, 137, 136, 133.9, 131.3, 131.1, 129, 129, 128.8, 128.1, 127.6, 127.2, 125.8, 121.8, 121.4, 118.8, 117.6.
- **UV-vis** (CHCl₃): λ max/nm (log ε): 485 (3.87), 516 (4.36), 557 (4.61).
- **EM** (HR-MALDI-TOF, ditranol): calculado para C₆₀H₃₂NO₈ m/z= 880.20, encontrado: m/z= 880.20 [M⁻].
- **FT-IR**: λ max (KBr)/cm⁻¹: 1763, 1736, 1597, 1509, 1401, 1295, 1257, 1222, 1188, 1073, 1010, 758, 700.

4.4 *N*-(3'-hidroxipropil)-1,7-bis(2',6'-difenilfenoxi)perileno-3,4:9,10-tetracarboxi-3,4-anhídrido-9,10-imida (PMAMI-5) y *N,N'*-(3'-hidroxipropil)-1,7-bis(2',6'-difenilfenoxi)perileno-3,4:9,10-tetracarboxidiimida (PDI-6)



Se disuelven 370 mg (0.39 mmol) de PBA-4 en 15.7 ml de tolueno, se hace atmósfera de argón y se añaden 30 μ L (0.40 mmol) de 3-aminopropanol. Se deja a reflujo durante 24h. El crudo se purifica mediante cromatografía en columna de gel de sílice con DCM:AcOH (50:1) \rightarrow DCM:AcOH (25:1) como eluyente. Se obtiene en primer lugar 146 mg de un sólido color marrón-rojizo (37%) (PMAMI-5) seguido de 229 mg de un sólido de color marrón (59%) (PDI-6).

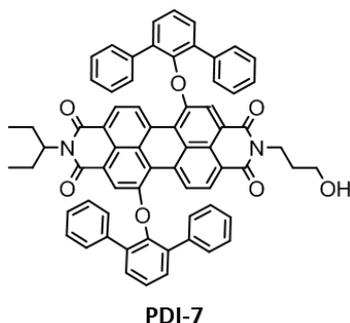
Caracterización del **PMAMI-5**:

- **H-RMN** (300Hz, CDCl_3 , 25°C) δ 9.15 (d, $J=8.4$ Hz, 1H, PDI-H), 9.10 (d, $J=8.3$ Hz, 1H, PDI-H), 8.42 (d, $J=8.4$ Hz, 1H, PDI-H), 8.36 (d, $J=8.3$ Hz, 1H, PDI-H), 7.93 (s, 1H, PDI-H), 7.87 (s, 1H, PDI-H), 7.5 (m, 6H, ArH), 7.31-7.34 (m, 8H, ArH), 6.91-7.00 (m, 12H, ArH), 4.25 (t, $J=6.1$ Hz, 2H, -N-CH₂-), 3.53 (q, $J=5.7$ Hz, 2H, -CH₂-OH), 2.89 (t, $J=7.1$ Hz, 1H, -OH), 1.93 (m, 2H, N-CH₂-CH₂-).
- **¹³C-NMR** (CDCl_3): δ 164, 163.5, 159.9, 159.8, 155.6, 155.1, 147.2, 147.1, 137.2, 137, 136.1, 136, 134.5, 132.9, 131.3, 131.2, 131.1, 129.4, 129, 128.8, 128.8, 128.8, 128.5, 128, 127, 127.5, 127.1, 127, 125.9, 123.6, 122.7, 122.4, 121.5, 121.3, 120.7, 120, 118.3, 117.1, 58.9, 53.4, 37, 30.9.
- **UV-vis** (CHCl_3): λ max/nm (log ϵ): 489 (3.99), 521 (4.54), 562 (4.78).
- **EM** (MALDI-TOF, ditranol): calculado para $\text{C}_{63}\text{H}_{39}\text{NO}_8$ $m/z=937.26$, encontrado: $m/z=937.63$ [M^+].
- **FT-IR**: λ max (KBr)/ cm^{-1} : 3475, 1772, 1733, 1696, 1654, 1596, 1511, 1405, 1323, 1258, 1232, 1183, 1071, 1015, 808, 758, 701.

Caracterización del **PDI-6**:

- **H-RMN** (300Hz, CDCl_3 , 25°C) δ 9.19 (d, $J=8.4$ Hz, 2H, 2xPDI-H), 8.42 (d, $J=8.4$ Hz, 2H, 2xPDI-H), 7.96 (s, 2H, 2xPDI-H), 7.5 (m, 6H, ArH), 7.41-7.38 (m, 8H, ArH), 7.04-6.96 (m, 12H, ArH), 4.30 (t, $J=6.1$ Hz, 4H, 2x-N-CH₂-), 3.58 (m, 4H, 2x-CH₂-OH), 3.02 (t, 2H, 2x-OH), 1.97 (m, 4H, 2xN-CH₂-CH₂-).
- **¹³C-NMR** (CDCl_3): δ 164.1, 163.6, 155.2, 147.3, 137.2, 136.1, 133.4, 131.2, 131, 129.4, 128.8, 128.6, 128.5, 128, 127.9, 127.4, 126.8, 123.7, 122.1, 121.2, 121, 119.9, 58.9, 36.9, 30.9.
- **UV-vis** (CHCl_3): λ max/nm (log ϵ): 492 (4.04), 525 (4.53), 567 (4.77).
- **EM** (MALDI-TOF, ditranol): calculado para $\text{C}_{63}\text{H}_{39}\text{NO}_8$ $m/z=994.32$ encontrado: $m/z=994.55$ [M^-].
- **FT-IR**: λ max (KBr)/ cm^{-1} : 3450, 1651, 1596, 1510, 1441, 1404, 1335, 1264, 1213, 1180, 1073, 1035, 810, 754, 700.

4.5 *N*-(1'-etilpropil),*N'*-(3'-hidroxipropil)-1,7-bis(2',6'-difenilfenoxi)perileno-3,4:9:10-tetracarboxidiimida (PDI-7)



Se prepara una mezcla de 80 mg (0.085 mmol) de PMAMI-5 y 1.18 mg de acetato de cinc (7.5 %). Se hace atmósfera de argón y se añade 1 mL de NMP y 40 μ L (0.36 mmol) de 1-etilpropilamina. Se deja 24h a 110°C. El crudo se purifica mediante cromatografía en columna de gel de sílice con DCM \rightarrow DCM-AcOH (50:1) como eluyente. Se obtienen 79 mg de un sólido marrón-rojizo (92%).

- **H-RMN** (300Hz, CDCl_3 , 25°C) δ 9.20 (d, $J=13.2$ Hz, 1H, PDI-H), 9.16 (d, $J=13.1$ Hz, 1H, PDI-H) 8.40 (d, $J=8.4$ Hz, 1H, PDI-H), 8.38 (d, $J=8.4$ Hz, 1H, PDI-H), 7.96 (s, 2H, 2xPDI-H), 7.95 (s, 2H, 2xPDI-H), 7.51-7.56 (m, 6H, ArH), 7.37-7.42(m, 8H, ArH), 6.96-7.06 (m, 12H, ArH), 4.97 (m, $J=5.4$, 1H, -N-CH-), 4.30 (t, $J=5.9$ Hz, 2H, -N-CH₂), 3.57 (q, $J=5.4$ Hz, 2H, -CH₂-OH), 3.05 (t, $J=7.1$ Hz, 1H, -OH), 2.18 (m, 2H, -CH₂-CH₂-CH₂-), 1.90 (m, 4H, 2x-CH₂-CH₃), 0.89 (t, $J=7.5$ Hz, 6H, 2x-CH₃).
- **¹³C-NMR** (CDCl_3): δ 164.2, 163.7, 155.2, 155, 147.4, 147.2, 137.3, 137.3, 136.1, 136, 133.7, 132.8, 131.2, 131.2, 128.8, 128.8, 128.7, 128.5, 128, 127.9, 127.4, 127.4, 123.8, 123.8, 121.8, 121.4, 120.7, 119.8, 58.8, 57.5, 36.8, 30.9, 25, 11.2.
- **UV-vis** (CHCl_3): λ max/nm (log ϵ): 490 (4.03), 523 (4.53), 565 (4.78).
- **EM** (HR-MALDI-TOF, ditranol): calculado para $\text{C}_{68}\text{H}_{50}\text{N}_2\text{O}_7$ $m/z=1006.36$, encontrado: $m/z=1006.36$ [M^+].
- **FT-IR**: λ max (KBr)/ cm^{-1} : 3503,52, 2961, 1693, 1655, 1596, 1512, 1404, 1333, 1261, 1180, 1072, 811, 754, 699.

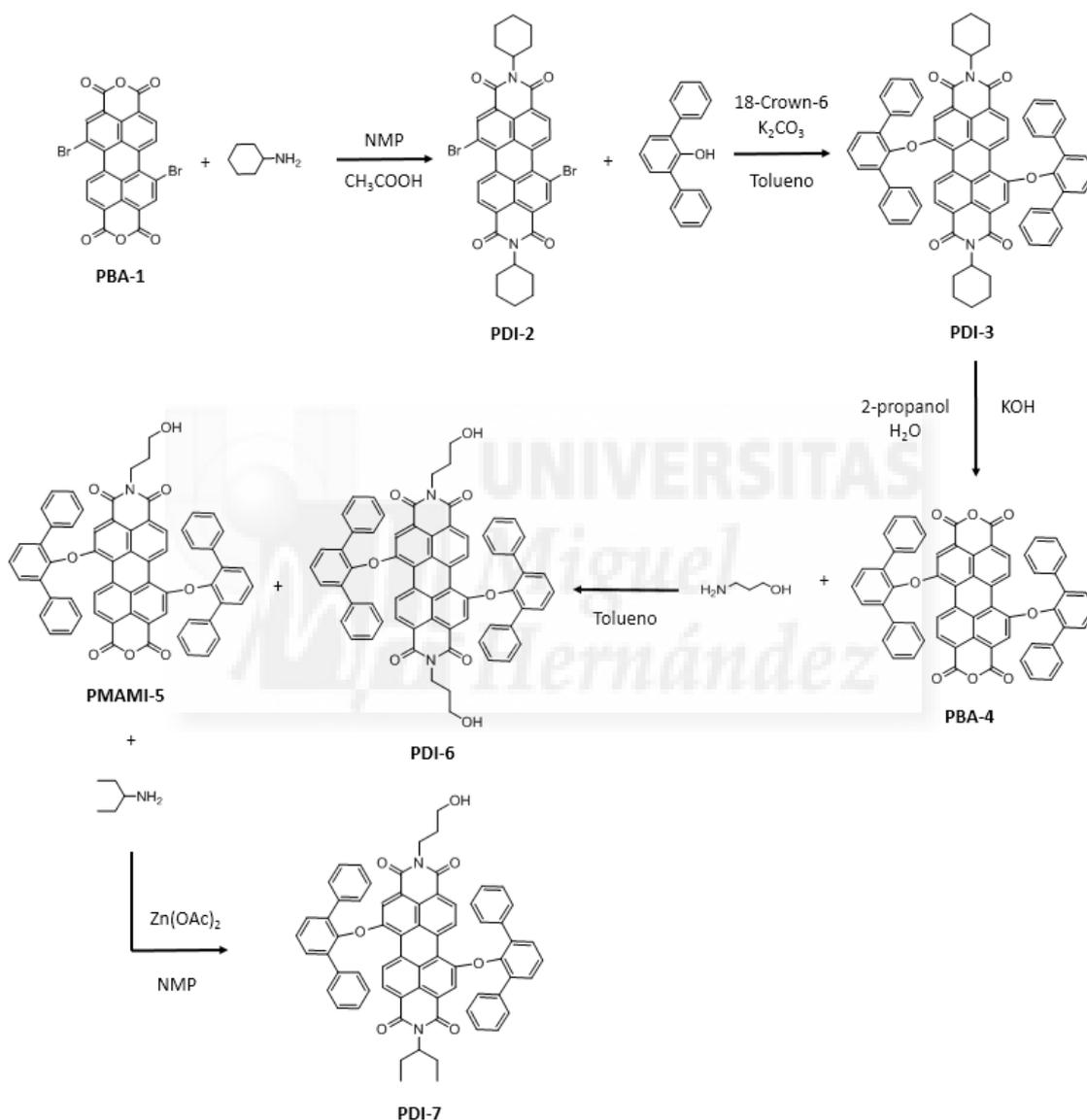
4.6 PDI-(N)Grafeno

La exfoliación del N-grafeno en NMP (100 mg/ 50 mL de NMP) se realiza manteniendo una temperatura constante de 25° durante 16h obteniendo una concentración de 0.042 mg/ml (2mg en 50 mL de NMP). La reacción con el PDI-7 se lleva a cabo en NMP con K_2CO_3 a 150°C durante 24h.

La exfoliación en H_2O (100 mg/50 mL de H_2O) se realiza en NMP con TBAB y K_2CO_3 durante 2h a 25°C obteniendo una concentración de 3 mg/ 100 mL. La reacción con el PDI-7 se lleva a cabo en microondas durante 1h y en condiciones clásicas a 70°C durante 4 días.

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

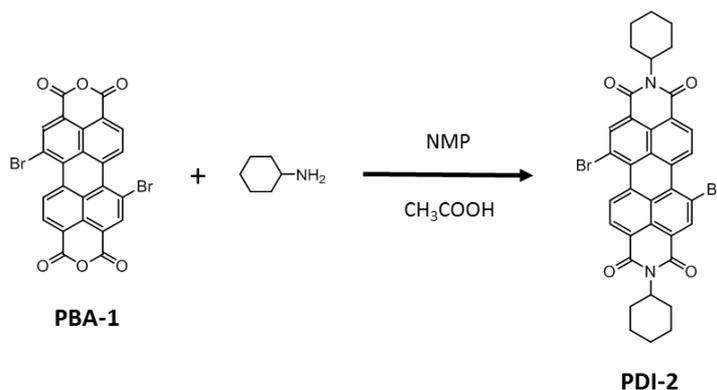
A continuación se muestra la ruta general de síntesis (Esquema 1) que se ha seguido para alcanzar la preparación del compuesto *N*-(1'-etilpropil),*N'*-(3'-hidroxipropil)-1,7-bis(2',6'-difenilfenoxi)perileno-3,4:9:10-tetracarboxidiimida. Todos los derivados de perileno mostrados en esta ruta han sido caracterizados mediante espectroscopía de resonancia magnética, tanto de ^1H como de ^{13}C , espectroscopías UV-vis e IR, espectrometría de masas (MS MALDI-TOF) y también mediante estudios de voltametría.



Esquema 3. Ruta sintética completa para la obtención de *N,N'*-(3'-hidroxipropil)-1,7-bis(2',6'-difenilfenoxi)perileno-3,4:9,10-tetracarboxidiimida (PDI-6) y *N*-(1'-etilpropil),*N'*-(3'-hidroxipropil)-1,7-bis(2',6'-difenilfenoxi)perileno-3,4:9:10-tetracarboxidiimida (PDI-7).

5.1 Síntesis y caracterización de *N,N'*-diciclohexil-1,7-dibromoperileno-3,4:9,10-tetracarboxidiimida (PDI-2)

Se toma como producto de partida el 1,7-dibromoperileno-3,4:9,10-tetracarboxidianhidrido (PBA-1) para la síntesis de *N,N'*-diciclohexilperileno-3,4:9,10-tetracarboxidiimida (PDI-2) mediante una reacción de condensación con la ciclohexilamina.



Esquema 5. Ruta sintética para la obtención de PDI-2.

La molécula de perileno por sí sola es una molécula muy insoluble debido a su tendencia a apilarse, por lo que en primer lugar, se procede a añadirle en las posiciones imida un grupo voluminoso como es el ciclohexilo para así conseguir una buena solubilidad y poder realizar en el siguiente paso la reacción en las posiciones bahía de forma adecuada. La reacción se lleva a cabo en atmosfera de argón con NMP como disolvente y en medio ácido (AcOH). Una vez transcurrida la reacción y tras la purificación se obtiene el PDI-2 con un rendimiento del 36%.

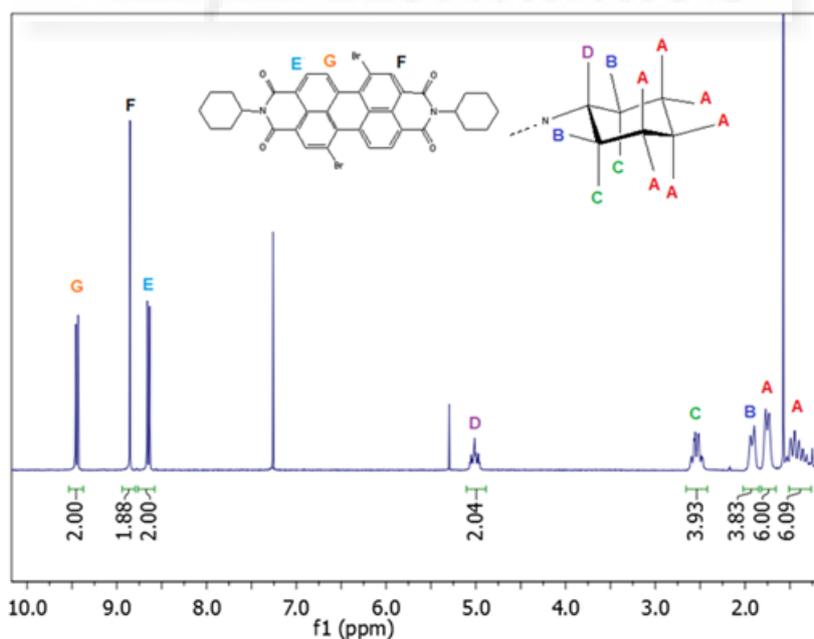
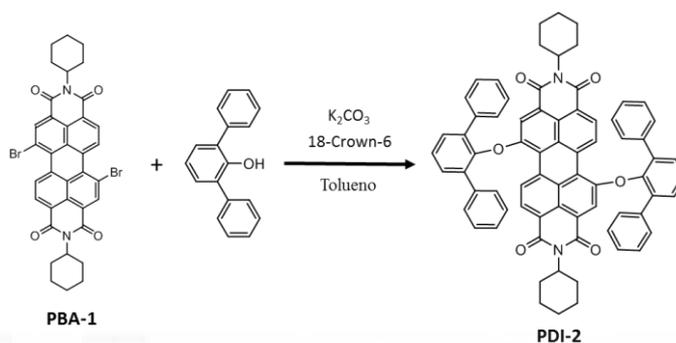


Figura 7. Espectro ^1H -RMN (300 MHz, CDCl_3 , 25°C) de PDI-2.

En la Figura 7 se muestra el espectro $^1\text{H-NMR}$ donde todas las señales se asignan a protones del PDI-3. Las señales correspondientes al ciclohexilo aparecen en la región alifática como dos multipletes a 1.25-1.53 y 1.73-1.77 ppm (A), un doblete a 1.9 ppm (B), un cuartete de dobletes a 2.51 ppm (C) y un triplete de triplete a 5.01 ppm (D), esta última con un mayor desplazamiento debido a la cercanía de la imida. Las señales del núcleo aromático del perileno se sitúan como un doblete a 8.63 ppm (E), un singlete a 8.85 ppm (F) y otro doblete a 9.43 ppm (G).

5.2 Síntesis y caracterización de *N,N'*-diciclohexil-1,7-bis(2',6'-difenilfenoxi)perileno-3,4:9:10-tetracarboxidiimida (PDI-3)



Esquema 6. Ruta sintética para la obtención de PDI-3.

El PDI-2 con el ciclohexilo en las posiciones imida ya es lo suficientemente soluble para poder llevar a cabo la siguiente reacción. La obtención del *N,N'*-diciclohexil-1,7-bis(2',6'-difenilfenoxi)perileno-3,4:9:10-tetracarboxidiimida (PDI-3) se realiza a partir del PDI-2 obtenido en la reacción anterior mediante una sustitución nucleófila aromática de los bromos de las posiciones bahía para unir el 2,6-difenilfenol. Para favorecer la sustitución se ha usado K_2CO_3 y el reactivo 18-corona-6, un éter de corona con gran afinidad para ligar y coordinar cationes potasio. Transcurrida la reacción y tras la purificación obtenemos el PDI-3 con un rendimiento del 88%.

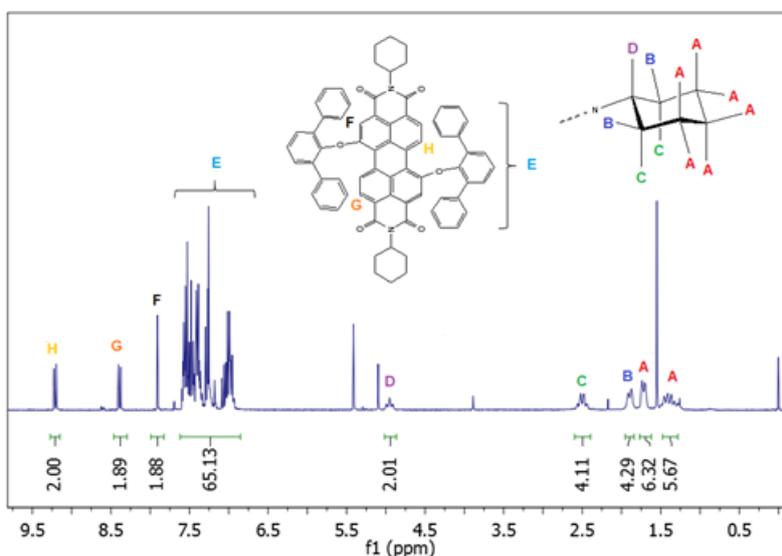
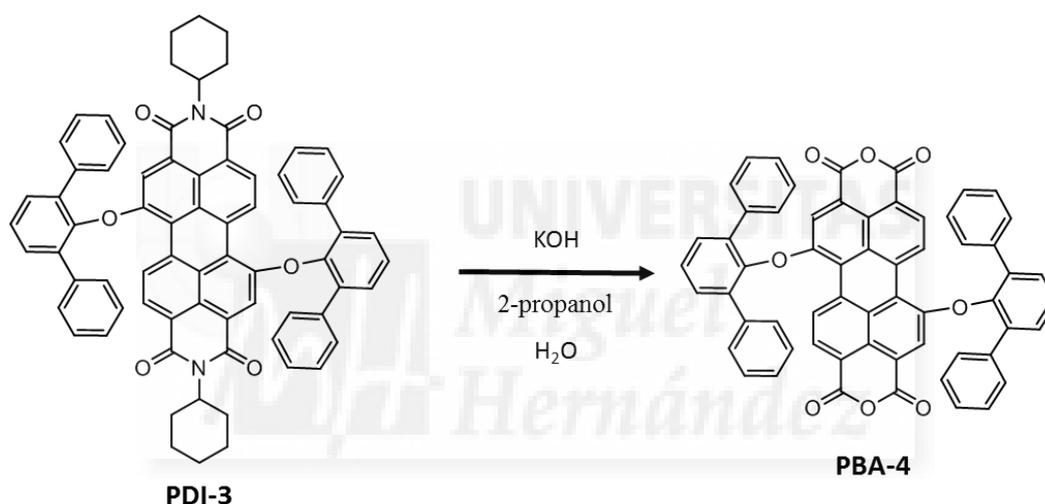


Figura 8. Espectro $^1\text{H-RMN}$ (300 MHz, CDCl_3 , 25 °C) de PDI-3.

En la Figura 8 se muestra el espectro $^1\text{H-NMR}$ del PDI-3. En la región aromática ahora además de las señales correspondientes a los protones del núcleo de perileno también se pueden observar las señales de los protones del 2,6-difenilfenoxilo entre 6.93-7.6 ppm (E). También se puede comprobar en las señales del núcleo del perileno como al introducir el 2,6-difenilfenoxilo el protón más cercano a este (F) ahora ha cambiado considerablemente su desplazamiento situándose como un singlete a 7.91 ppm (F) mientras que el resto de protones conservan un desplazamiento similar situándose como un doblete a 8.40 ppm (G) y otro doblete a 9.20 ppm (H). Las señales correspondientes al ciclohexilo aparecen en la región alifática como dos multipletes a 1.26-1.45 y 1.7-1.74 ppm (A), un doblete a 1.87 ppm (B), un cuartete a 2.47 ppm (C) y un triplete de triplete a 4.95 ppm (D).

5.3 Dianhídrido del ácido 1,7-bis(2',6'-difenilfenoxi)perileno-3,4:9,10-tetracarboxílico (PBA-4)



Esquema 7. Ruta sintética para la obtención de PBA-4.

En esta reacción sintetizamos el dianhídrido del ácido 1,7-bis(2',6'-difenilfenoxi)perileno-3,4:9,10-tetracarboxílico (PBA-4) mediante la hidrólisis en medio básico (KOH) de las 2 imidas del perileno PBA-3. Transcurrida la reacción se enfría a temperatura ambiente y se neutraliza la base en ácido acético dejándolo precipitar para posteriormente recoger el precipitado mediante filtración. A continuación se lava el precipitado con agua y se seca en estufa a vacío. Por la técnica de espectrometría de masas se observa que el precipitado no está puro, ya que se puede apreciar una pequeña cantidad de producto de partida que ha quedado sin reaccionar (PM: 1042). Por lo que se procede a purificar por cromatografía en columna.

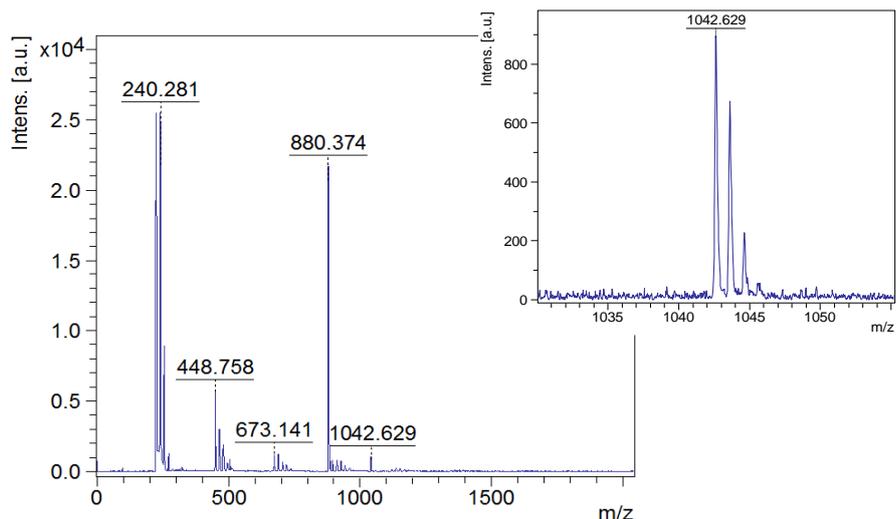


Figura 8.- Espectro de masas (MALDI-TOF, ditranol) de PBA-4 [M] antes de la purificación en columna.

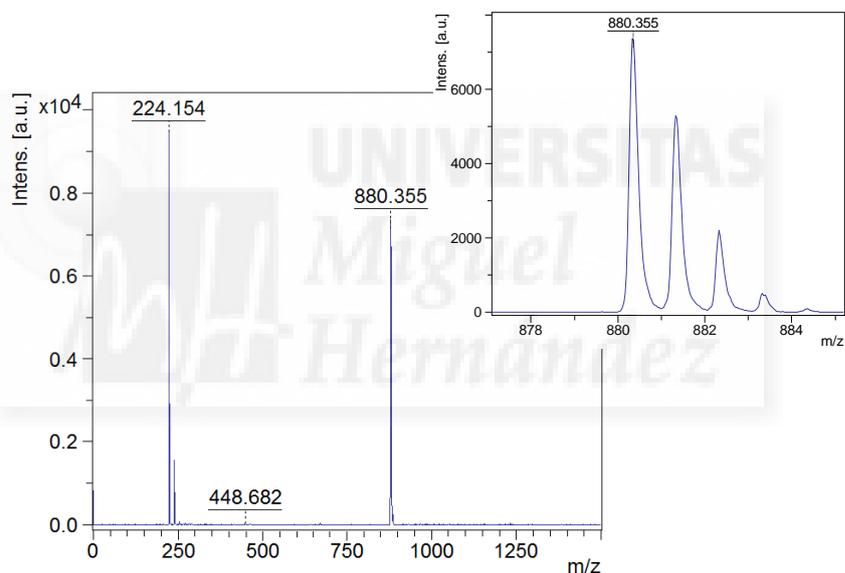


Figura 9.- Espectro de masas (MALDI-TOF, ditranol) de PBA-4 [M] tras la purificación en columna.

Se puede comprobar claramente como en el segundo espectro (Figura 9), después de la purificación en columna, los restos de PDI-3 han desaparecido por completo. Cabe aclarar que la muestra esta pura y sin impurezas y que los picos que se observan con m/z en torno a 224, 448 y 673 corresponden y coinciden con las distintas fragmentaciones del PBA-3 que se producen en la realización de la espectrometría de masas debido la irradiación con láser e ionización de la muestra. Además de la propia señal que provoca la matriz de ditranol (PM: 226,227 g/mol).

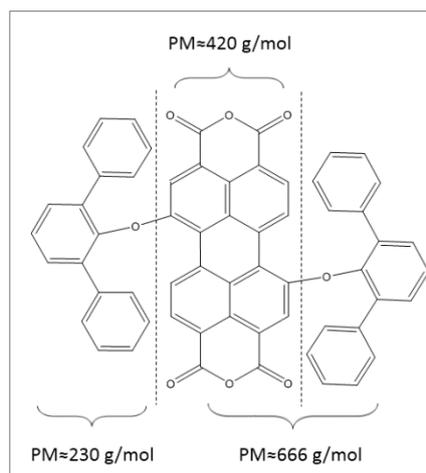


Figura 10.- Puntos críticos de fragmentación más probables.

Esto se puede corroborar en el siguiente espectro de ^1H -RMN donde sólo aparecen las señales correspondientes al PBA-3:

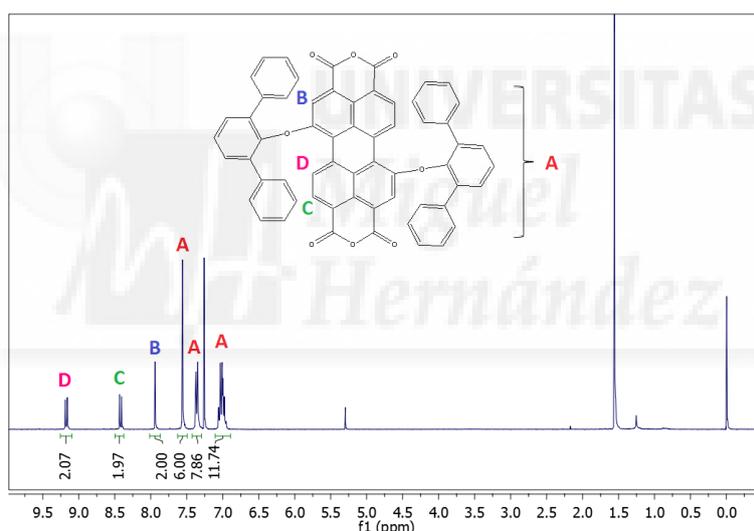
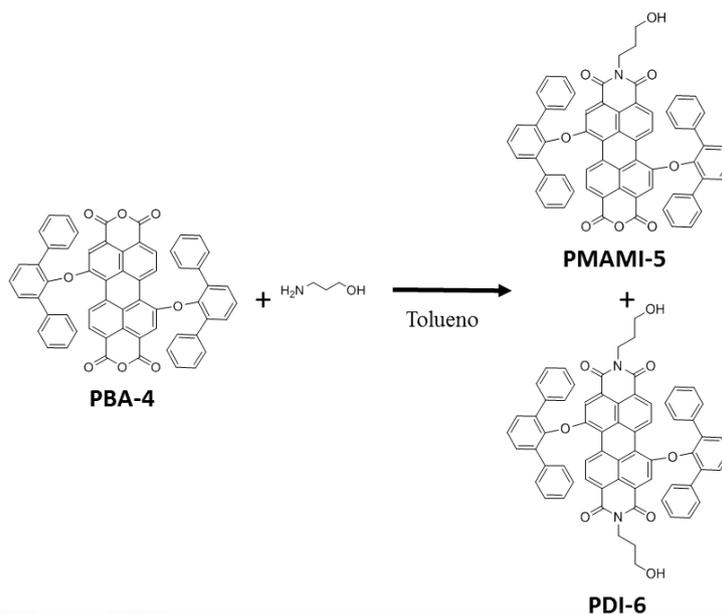


Figura 11. Espectro ^1H -RMN (300 MHz, CDCl_3 , 25 °C) de PBA-4.

En la Figura 11 se muestra el espectro ^1H -NMR del PBA-4, donde como es de esperar no aparece ninguna señal en la región alifática y todas las señales se concentran en la región aromática. Las señales correspondientes al núcleo aromático del perileno aparecen como un singlete a 7.89 ppm (B), un doblete a 8.41 ppm (C) y otro doblete a 9.16 ppm (D). Mientras que las señales correspondientes al 2,6-difenilfenoxi ahora con una menor multiplicidad y separación debido a la eliminación de la influencia de los grupos ciclohexilo se concentran tres multipletes a 7.56 ppm, 7.35-7.38 ppm y 6.98-7.06 ppm (A).

5.4 Síntesis y caracterización de *N*-(3'-hidroxipropil)-1,7-bis(2',6'-difenilfenoxi)perileno-3,4-anhídrido-9,10-imida (PMAMI-5) y *N,N'*-(3'-hidroxipropil)-1,7-bis(2',6'-difenilfenoxi)perileno-3,4:9,10-tetracarboxidiimida (PDI-6)



Esquema 8. Ruta sintética para la obtención de PMAMI-5 y PDI-6.

La síntesis de ambos productos se lleva a cabo mediante una reacción de condensación bajo atmosfera de argón entre el PBA-4 y un solo equivalente de 3-aminopropanol. Transcurrida la reacción y tras la purificación del crudo se obtienen por separado los productos PMAMI-5 (37%) y PDI-6 (59%).

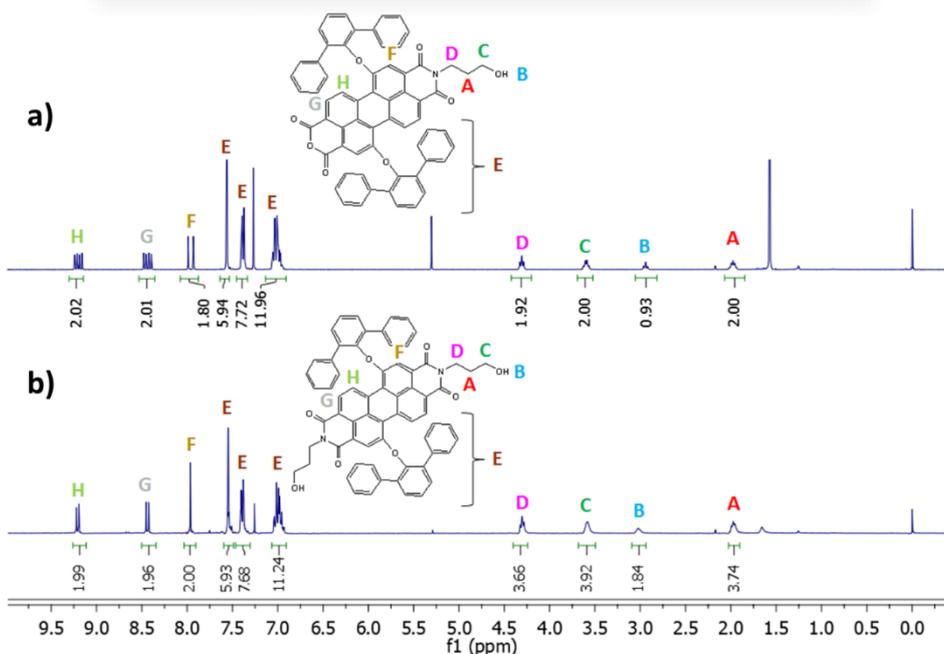
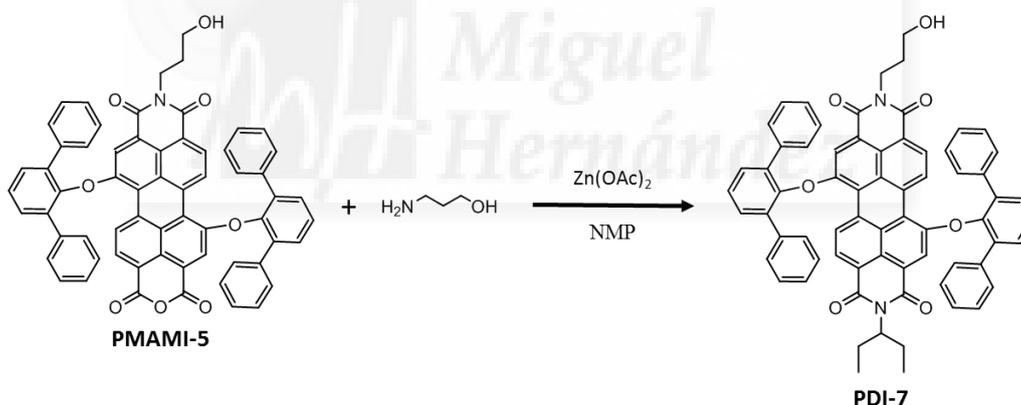


Figura 12. Espectro ¹H-RMN (300 MHz, CDCl₃, 25 °C) de PMAMI-5 (a) y PDI-6 (b).

En la Figura 12 se muestran los espectros $^1\text{H-NMR}$ de a) PMAMI-5 y b) PDI-6 donde ahora se pueden observar claramente las señales correspondientes al grupo 3-hidroxi-propilo en la región alifática. En el PMAMI-5 estas señales son un multiplete a 1.93 ppm (A), un triplete a 2.89 ppm (B), un cuartete a 3.53 ppm (C) y un triplete a 4.25 ppm (D). Por otro lado en la región aromática encontramos las señales correspondientes al resto de 2,6-difenilfenoxilo como tres multipletes a 6.91-7.00 ppm, 7.31-7.34 ppm y 7.5 ppm (E). Y las señales de los protones del núcleo del perileno, que a diferencia del PDI-6 se encuentran todos ellos con diferentes desplazamientos debido a la marcada asimetría del compuesto. Estas señales son dos singletes a 7.87 ppm y a 7.93 ppm (F), dos dobles a 8.36 ppm y a 8.42 ppm (G) y otros dos dobles a 9.10 ppm y a 9.15 ppm (H). Mientras que en el PDI-6 las señales de los protones del núcleo del perileno del PDI-6 al tener este una mayor simetría aparecen simplemente como un singlete a 7,96 ppm (F), un doblete a 8.42 (G) y otro doblete a 9.19 ppm (H). El resto de señales del PDI-6 aparecen con un desplazamiento similar al del PMAMI-5. Las señales correspondientes al fragmento 2,6-difenilfenoxilo aparecen como tres multipletes a 7.04-6.96 ppm, 7.41-7.38 ppm y 7.5 ppm (E). Y las señales correspondientes al grupo 3-hidroxi-propilo como un multiplete a 1.97 ppm (A), un triplete a 3.02 ppm (B), un cuartete a 3.58 ppm (C) y un triplete a 4.30 ppm.

5.5 Síntesis y caracterización de *N*-(1'-etilpropil),*N'*-(3'-hidroxipropil)-1,7-bis(2',6'-difenilfenoxi)perileno-3,4:9:10-tetracarboxidiimida (PDI-7)



Esquema 9. Ruta sintética para la obtención de PDI-7.

Por último, para la síntesis final del producto PDI-7 se realizó de nuevo una reacción de condensación entre el PMAMI-5 y la 1-etilpropilamina, pero en esta ocasión la reacción se llevó a cabo añadiendo como catalizador un 7,5% de acetato de cinc para disminuir el tiempo de reacción. Transcurrida la reacción y tras la purificación se obtiene el PDI-7 con un 92 % de rendimiento. Mediante espectrometría de masas exactas confirmamos la presencia de PDI-2.

EM (HR-MALDI-TOF, ditranol): calculado para $\text{C}_{68}\text{H}_{50}\text{N}_2\text{O}_7$ $m/z=1006.36$, encontrado: $m/z= 1006.36$ [M^+].

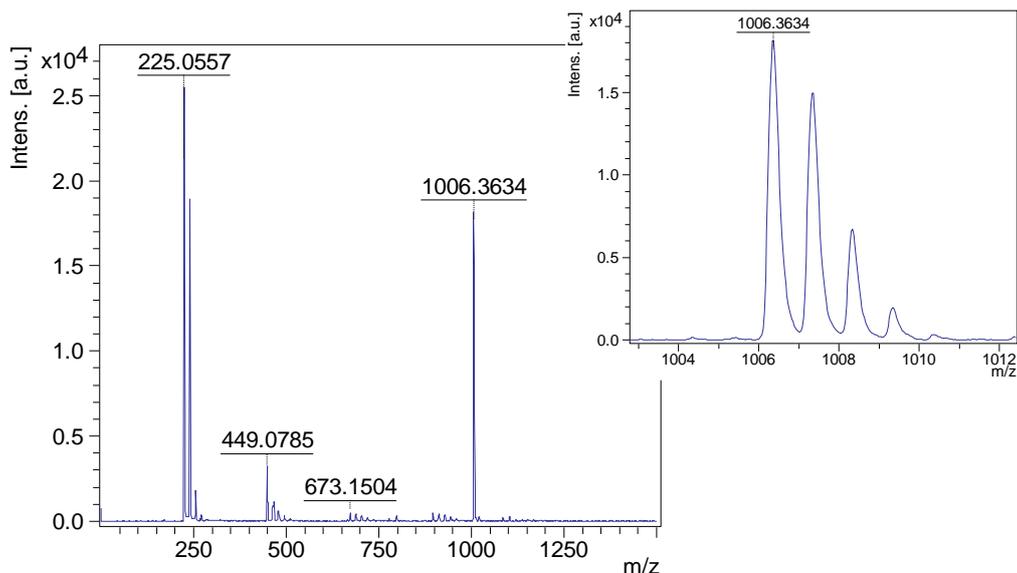


Figura 13.- Espectro de masas (MALDI-TOF, ditranol) de PDI-7 [M^+].

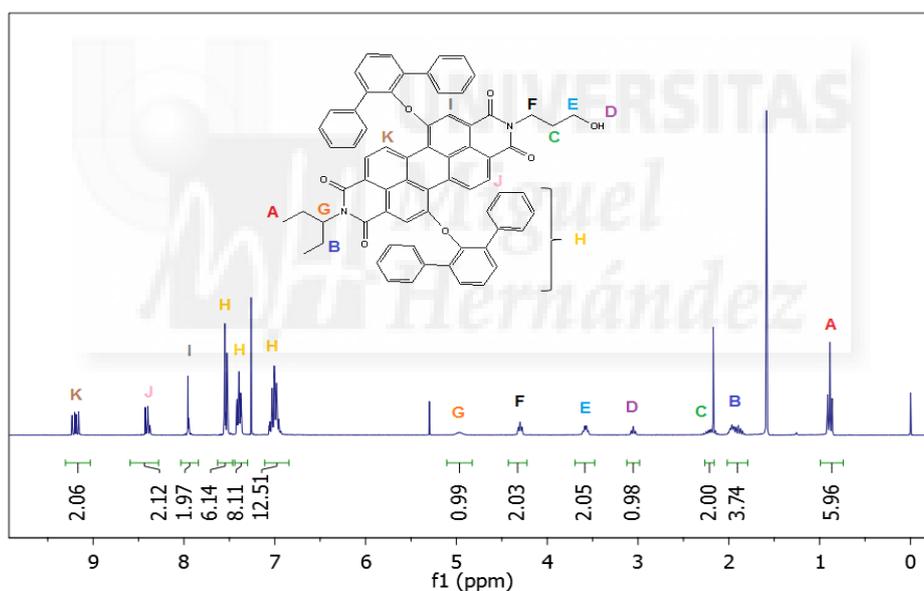


Figura 14. Espectro ^1H -RMN (300 MHz, CDCl_3 , 25 °C) de PDI-7.

En la Figura 13 se muestra el espectro ^1H -NMR del PDI-7 donde se observan las señales correspondientes a los grupos 3-hidroxipropilo y 1-etilpropilo en la región alifática, estas señales son un triplete a 0.89 ppm (A), un multiplete a 1.09 ppm (B), un multiplete a 2.18 ppm (C), un triplete a 3.05 ppm (D), un cuartete a 3.57 (E), un triplete a 4.30 ppm (F) y un multiplete a 4.97 ppm (G). Por otro lado, en la región aromática encontramos de nuevo las señales correspondientes al 2,6-difenilfenoxilo como tres multipletes a 6.96-7.06 ppm, 7.37-7.42 ppm y 7.51-7.56 ppm (H), y las señales del núcleo del perileno, que de nuevo están separadas debido a la asimetría de la molécula, aparecen como dos singletes a 7.95 y 7.96 ppm (I), dos dobletes a 8.38 ppm y a 8.40 ppm (J) y otros dos dobletes a 9.16 ppm y a 9.20 ppm (J).

5.6 Estudios UV-vis y fluorescencia en disolución

En la Figura 14 se representan los espectros de absorción ultravioleta-visible de los compuestos PDI-6 y PDI-7 junto con su espectro de emisión excitando a su máximo de absorción. Para el PDI-6 los picos de los máximos de absorción se encuentran en 492nm, 525 nm y 567 nm, mientras que el máximo de emisión se sitúa a 583 nm. Para la fluorescencia, su rendimiento cuántico calculado es del 46%. En el caso del PDI-7 los máximos de absorción se encuentran en 490 nm, 523 nm y 565 nm, y el máximo de emisión se sitúa a 583 nm. Su rendimiento cuántico de fluorescencia es del 46%. Como se puede observar, los espectros son prácticamente iguales. Esto es debido a la presencia, tanto en el HOMO como en el LUMO de las PDIs, de nodos sobre los átomos de nitrógeno de las imidas, de modo que el núcleo de perileno está desacoplado electrónicamente de los sustituyentes en dichas posiciones.

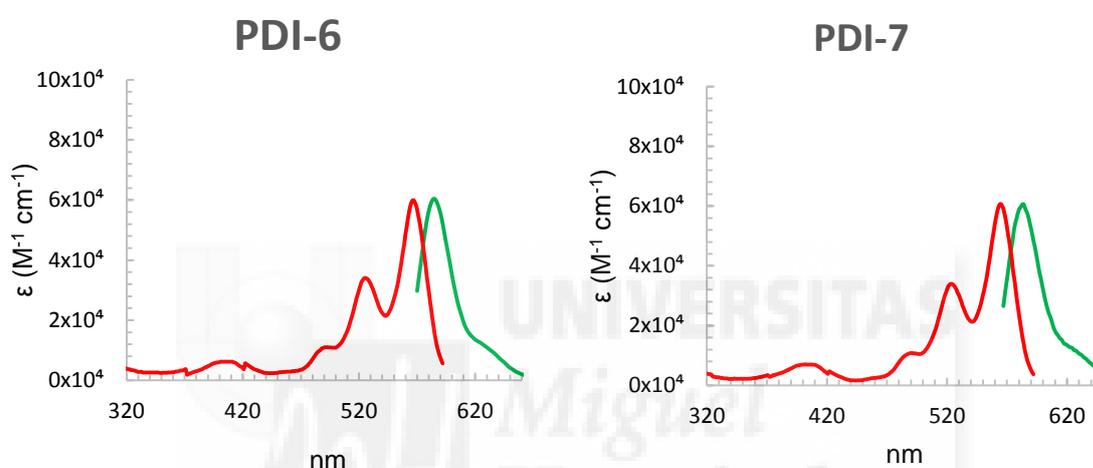


Figura 15. Espectro UV-vis y fluorescencia (CHCl_3) de PDI-6 y PDI-7.

Al comparar los espectros de absorción de los distintos compuestos sintetizados (Figura 15) se puede apreciar un claro aumento del coeficiente de extinción molar a partir del PMAMI-5, sin embargo como era de esperar el grupo que más ha afectado a las propiedades ópticas del perileno han sido los dos sustituyentes 2,6-difenilfenoxilo que se introdujeron en las posiciones bahía con el objetivo de modificar las propiedades óptoelectrónicas del perileno. Al introducir este grupo se observa un ligero aumento del coeficiente de extinción molar y una disminución del rendimiento cuántico a prácticamente la mitad. Además la introducción del 2,6-difenilfenoxilo ha producido un desplazamiento batocrómico de los máximos de absorción propio de los grupos dadores de electrones, mientras que los cambios en las posiciones imida no han afectado al desplazamiento, como ya se ha comentado anteriormente.

A pesar de todo ello la forma y simetría del espectro es similar en todos los compuestos.

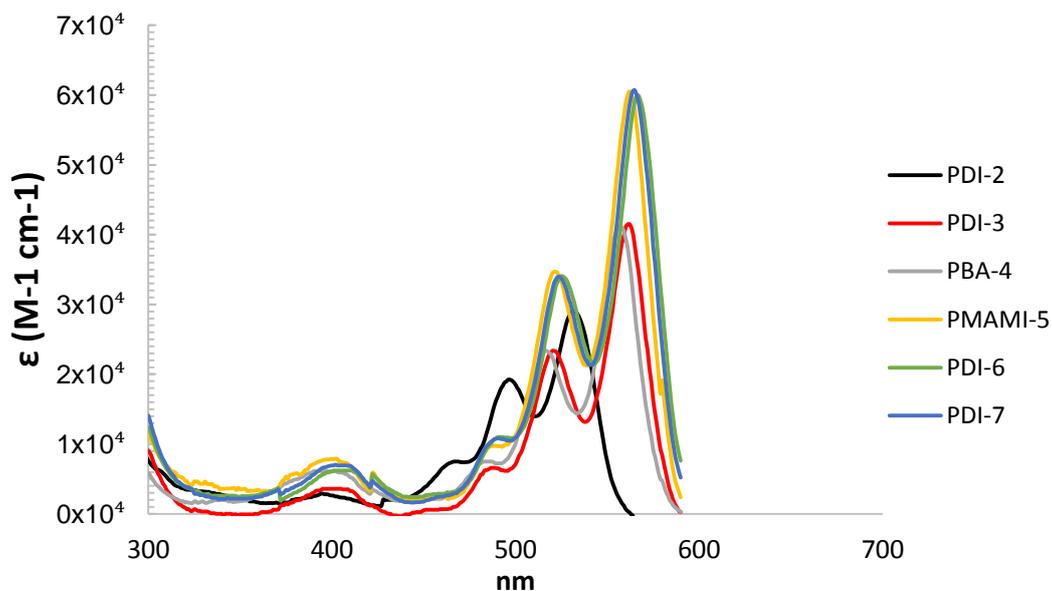


Figura 16. Espectro UV-vis (CHCl_3) de PDI-2, PDI-3, PBA-4, PMAMI-5, PDI-6 y PDI-7.

Compuesto ^[a]	λ_{abs} [nm] ($\epsilon \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)			λ_{emi} [nm] ^[b]	ϕ (disolución) ^[c]
PDI-2	462 (0.74)	490 (1.92)	526 (2.90)	545	0.80
PDI-3	488 (0.66)	521 (2.33)	562 (4.15)	579	0.43
PBA-4	485 (0.75)	516 (2.33)	557 (4.13)	574	0.50
PMAMI-5	489 (0.98)	521 (3.46)	562 (6.04)	579	0.43
PDI-6	492 (1.10)	525 (3.40)	567 (5.99)	584	0.40
PDI-7	490 (1.08)	523 (3.39)	565 (6.06)	583	0.46

[a] Propiedades ópticas medidas en cloroformo, [b] Excitando a la λ_{max} , [c] Determinado usando N,N'-bis(1-hexilheptil)perileno-3,4:9,10-tetracarboxidiimida en CHCl_3 como estándar.

Tabla 2. Propiedades ópticas.

5.7 Estudio electroquímico

En la Figura 16 se muestra la caracterización electroquímica de los distintos compuesto sintetizados. Esta se llevó a cabo mediante voltametría cíclica en una disolución 0.1M de TBAPF₆ (electrolito) en CH₂Cl₂ como disolvente.

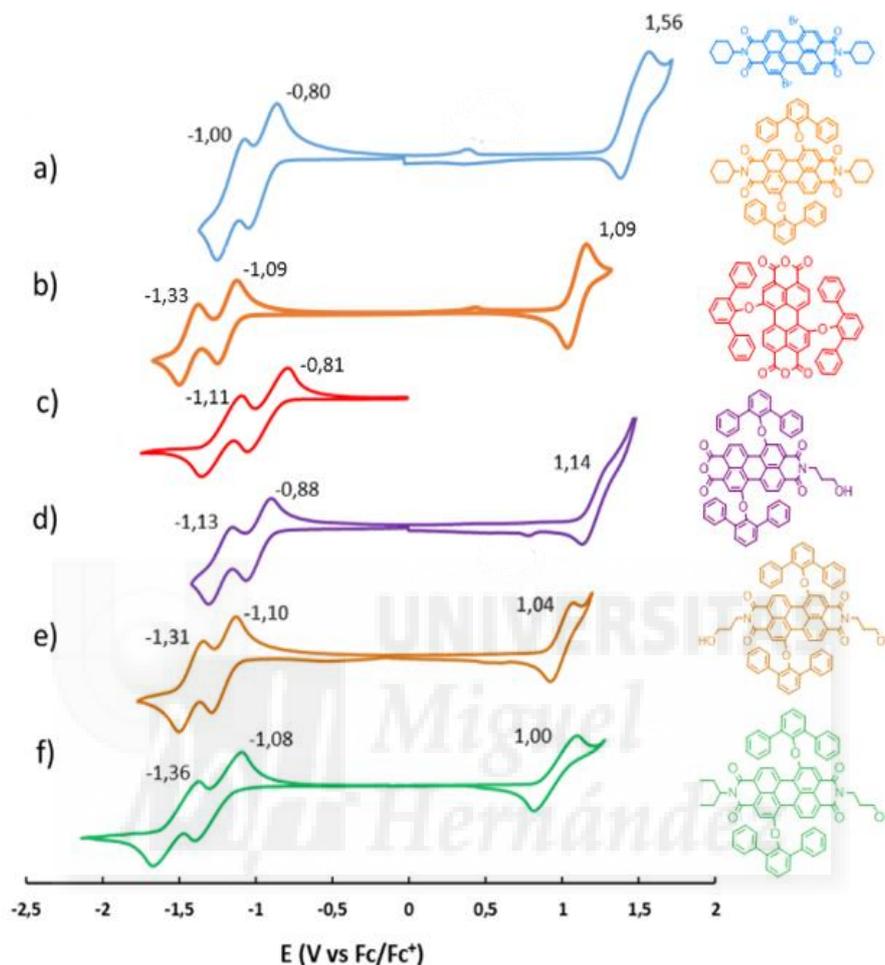


Figura 17. Medidas de voltametría cíclica en CH₂Cl₂ con TBAPF₆ (0,1 m) de: a) PDI-2, b) PDI-3, c) PBA-4, d) PMAMI-5, e) PDI-6 y f) PDI-7.

Compuesto	E _{red1}	E _{red2}	E _{ox1}
PDI-2	-1.00	-0.80	1.56
PDI-3	-1.33	-1.09	1.09
PBA-4	-1.11	-0.81	
PMAMI-5	-1.13	-0.88	1.14
PDI-6	-1.31	-1.10	1.04
PDI-7	-1.36	-1.08	1.00

Tabla 3. Valores de los potenciales redox medidos mediante voltametría cíclica en CH₂Cl₂ con TBAPF₆ (0,1 m).

En todos los compuestos se observan los dos potenciales de reducción característicos de los perilenos y, adicionalmente, en los compuestos PDI-2, PDI-3, PMAMI-5, PDI-6 y PDI-7 se puede apreciar también un proceso de oxidación. En concreto, si nos fijamos en el potencial de oxidación podemos observar como este es mucho mayor en el PDI-2 (1.56) que en los derivados PDI-3 (1.09), PMAMI-5 (1.14), PDI-6 (1.04) y PDI-7 (1.00) los cuales portan el sustituyente electrón-dador 2,6-difenilfenoxilo en las posiciones bahía. Esta menor energía de oxidación parece indicar que la modulación de las propiedades electrónicas de la molécula mediante la adición de los sustituyentes 2,6-difenilfenoxilo ha tenido éxito, confiriéndole una mayor densidad electrónica a la molécula.

También se realizaron medidas mediante voltametría de pulso diferencial de oxidación. Los voltamogramas obtenidos se muestran en la figura 22. En ellos se puede apreciar claramente que todas las oxidaciones y reducciones de estos derivados de perileno son procesos monoeléctricos.

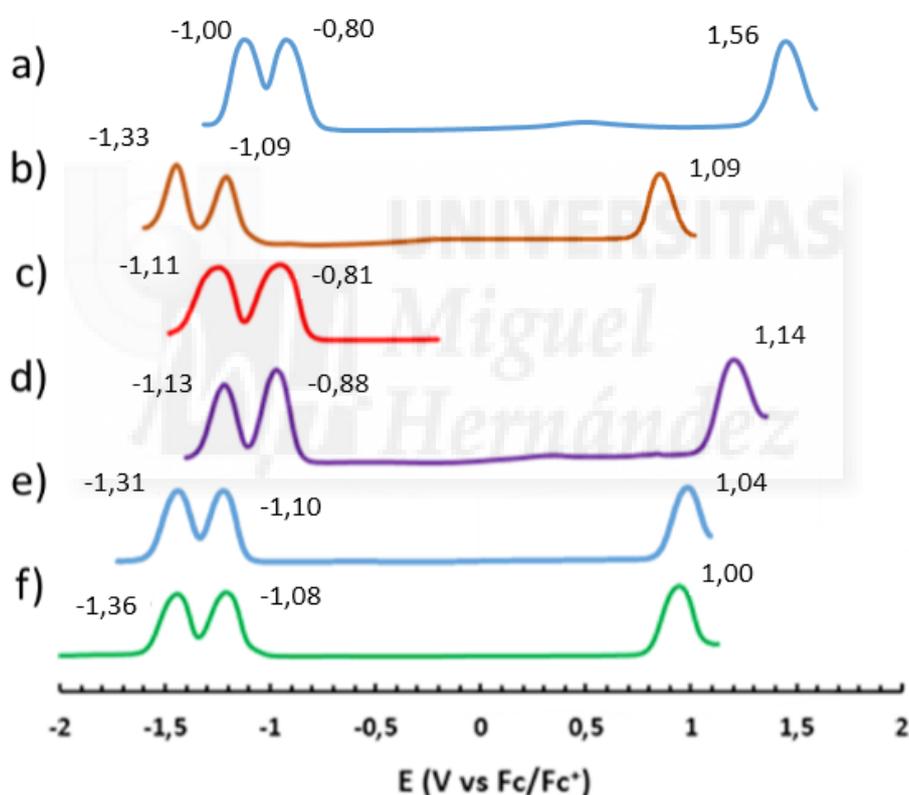


Figura 18. Medidas voltametría de pulso diferencial de oxidación en CH_2Cl_2 con TBAPF_6 (0,1 M) de: a) PDI-2, b) PDI-3, c) PBA-4, d) PMAMI-5, e) PDI-6 y f) PDI-7.

5.8 Síntesis del sistema PDI-(N)Grafeno

Para la síntesis de los nuevos sistemas PDI-(N)Grafeno se enviaron muestras de PDI-6 y PDI-7 al grupo de materiales moleculares de la universidad de Castilla la Mancha especializado en química del grafeno y liderado por el profesor Fernando Langa, en donde se realizó el anclaje del PDI-7 al N-grafeno. El N-grafeno fue proporcionado por el Profesor Hermenegildo García de la Universidad Politécnica de Valencia. Para realizar el anclaje primero se sustituyó el grupo hidroxilo por bromo, y luego se llevó a cabo una reacción de N-alquilación. Esta última se ha ensayado cambiando los disolventes de exfoliación (NMP y H₂O), así como la base y los catalizadores.

Exfoliación en NMP:

El grafeno N-dopado se exfolia en NMP durante 16h manteniendo una temperatura constante de 25 °C (100 mg/50 mL de NMP). Después de dejar reposar durante una noche se obtiene una concentración de 0,042 mg/mL (2mg en 50 mL de NMP).

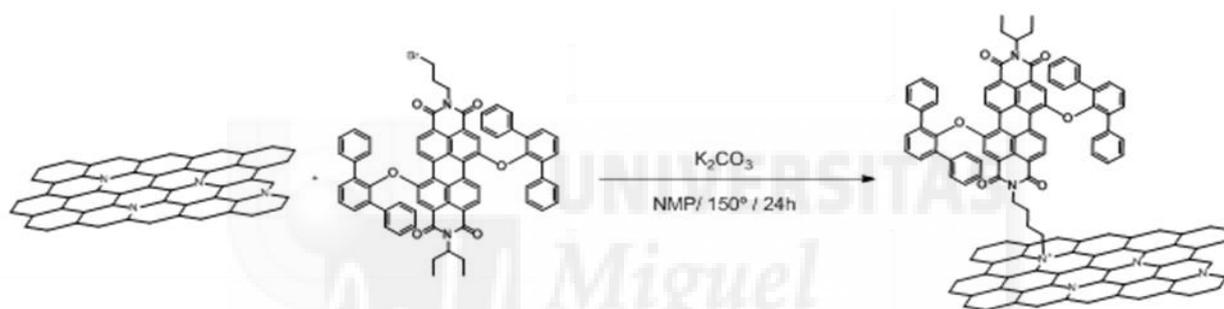


Figura 19. Ruta sintética para la obtención del sistema PDI-(N)Grafeno con NMP.

La unión del PDI se realiza por reacción a 150 °C durante 24h, y se estudia mediante análisis termogravimétrico (figura 19) mostrando una pérdida de peso que se corresponde con una unidad de PDI cada 1147 átomos de carbono.

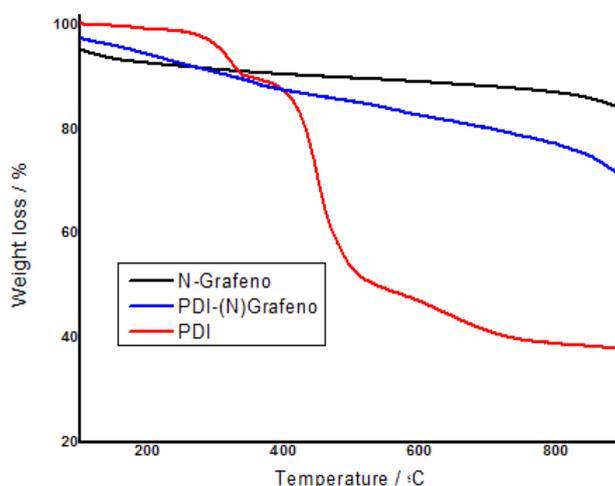


Figura 20. Análisis termogravimétrico del compuesto obtenido al emplear grafeno exfoliado en NMP.

Exfoliación en H₂O:

El grafeno N-dopado se exfolia en H₂O durante 2h manteniendo una temperatura constante de 25 °C (100 mg/50 mL de H₂O). Después de dejar reposar durante la noche se obtiene una concentración de 3 mg/100 mL. La reacción se lleva a cabo usando condiciones de catálisis por transferencia de fase con TBAB y K₂CO₃, por dos vías alternativas, (a) durante 1h en microondas y (b) en condiciones clásicas a 70 °C durante 4 días).

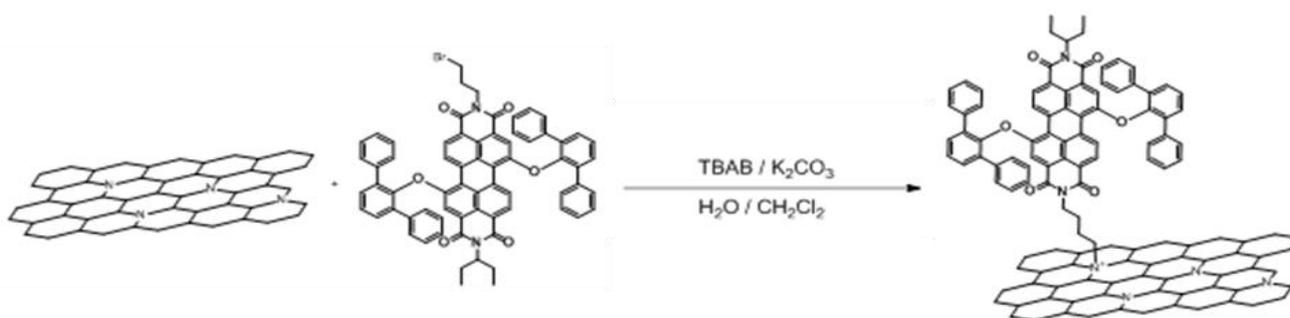


Figura 21. Ruta sintética para la obtención del sistema PDI-(N)Grafeno con H₂O.

Comparando los resultados del análisis termogravimétrico de las reacciones sobre el material exfoliado en agua, vemos que apenas se ha producido incorporación del cromóforo.

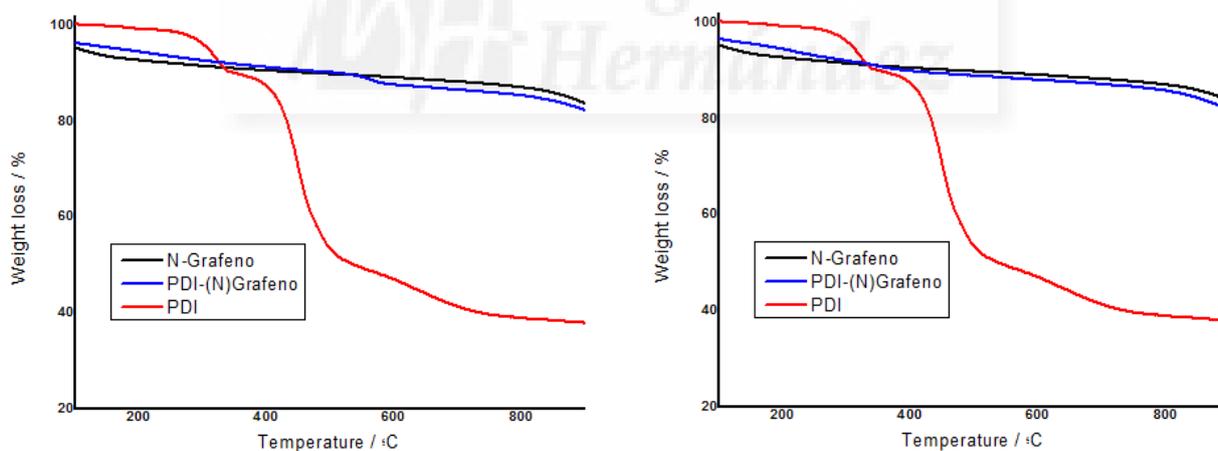


Figura 22. Análisis termogravimétrico del producto obtenido al emplear grafeno exfoliado en agua tras la reacción (a) en microondas (izquierda) y (b) en condiciones clásicas (derecha).

6. CONCLUSIONES Y PROYECCIÓN FUTURA

Se han sintetizado con éxito dos nuevos derivados de perilenodimida adecuadamente funcionalizados para su unión a N-grafeno, y con los sustituyentes 2,6-difenilfenoxilo en las posiciones bahía para aportar una solubilidad óptima, tal como se planteó en los objetivos. Para llegar a estas moléculas ha sido necesario sintetizar una serie de intermedios, los cuales también han sido caracterizados mediante técnicas estándar como RMN (^1H y ^{13}C), espectroscopías UV-vis e IR, espectrometría de masas (EM-MALDI-TOF) y voltametría, para así poder analizar su posible potencial tanto para transferencia electrónica fotoinducida, como para su posible uso en otras aplicaciones.

Se ha conseguido además la modulación de las propiedades electrónicas de la molécula de perilenodimida tal como se propuso en los objetivos confiriéndole un mayor carácter electrón-dador, como se ha podido confirmar mediante los estudios de voltametría.

Finalmente, estudios preliminares acerca del anclaje de las PDIs sobre N-grafeno han dado resultados prometedores en el caso de utilizar NMP como agente exfoliante.

Como proyección futura, dados los buenos resultados de la investigación realizada hasta ahora, se propone seguir trabajando en la síntesis de las construcciones PDI-(N) Grafeno propuestas al inicio, así como en el estudio de las propiedades foto-electrónicas de las mismas.



7. BIBLIOGRAFÍA

- [1] Koeppe, R.; Sariciftci, N. S., *Photochem. Photobiol. Science*. **2006**, 5, 1122.
- [2] Huang, C.; Barlow, S.; Marder, R. S., *J. Org. Chem.* **2011**, 76, 2386-2407.
- [3] Fernández-Lázaro, F.; Zink-Lorre, N.; Sastre-Santos, A., *J. Mater. Chem.* **2016**, 1-3.
- [4] Novoselov, K. S.; Geim, A. K.; Morozov, S. V., *Science*. **2004**, 666-669.
- [5] Choi, W.; Lahiri, I.; Seelaboyina, R.; Kang, Y. S., *Crit. Rev. Sol. State Mater.* **2010**, Sci, 35, 52-75.
- [6] Terrones, M.; López-Urías, F.; Terrones, H., *Nano Today*. **2010**, 5, 351-372.
- [7] Park, S.; Ruoff, R. S., *Nat Nanotechnol.* **2009**, 4, 217-224.
- [8] Wang, H.; Maiyalagan, T.; Wang, X., *ACS Catal.* **2012**, 2, 781-794.
- [9] Barrejón, M.; Primo, A.; Gómez-Escalonilla, M. J.; Fierro, J. L.; García, G. H.; Langa F., *Chem. Commun.* **2015**, 1-3.
- [10] Primo, A.; Atienzar, P.; Garcia, H., *Chem. Commun.* **2012**, 48, 9254-9256.
- [11] Lavorato, A. Primo Molinari, R., *Chem. Eur. J.* **2014**, 20, 187-194.
- [12] Barrejón, M.; Pla, S.; Berlanga, I.; Gómez-Escalonilla, M. J.; Martín-Gómis, L.; José Luis, G.; Zhang, M.; Yudasaka, M.; Sumio, L.; Habtom, B.; D'Souza, F. Sastre-santos A.; Langa, F. J., *Mater. Chem. C.* **2015**, 3, 4960-4969.
- [13] Pla, S.; Fernández-Lázaro, F.; Ohkubo, K.; Fukuzumi, S.; Fernández-Lázaro, F.; Sastre-santos, A., *Asian J. Org. Chem.* **2014**, 3, 185-197
- [14] Martín-Gomis, L.; Karousis, N.; Fernández-Lázaro, F.; Petsalakis, D.; Ohkubo, K.; Fukuzumi, S.; Tagmatarchis, N.; Sastre-Santos, A., *Phys. Chem. Chem. Phys.* Aceptada para publicación.
- [15] Rajasingh, P.; Cohen, R.; Shirman, E.; Shimon, L. J. W.; Rybtchinski, B., *J. Org. Chem.* **2007**, 72 (16), 5973-5979.
- [16] Jiménez, A. J.; Lin, M.; Burschka, C.; Becker, J.; Settels, V.; Engels, B.; Würthner, F., *Chem. Sci.* **2014**, 5, 608-619.