



Instituto de Bioingeniería
Universidad Miguel Hernández

UNIVERSIDAD MIGUEL HERNÁNDEZ DE ELCHE

INSTITUTO DE BIOINGENIERÍA

Área de Química Orgánica

**PERILENODIIMIDAS: FUNCIONALIZACIÓN DIRECTA DE LAS POSICIONES BAHÍA
CON COMPUESTOS NITROGENADOS**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR PRESENTADA POR:

David Gutiérrez Moreno

Bajo la dirección de:

Dr. Fernando Fernández Lázaro

Elche, 2017

Dr. Fernando Fernández Lázaro, Catedrático del área de Química Orgánica, perteneciente al Departamento de Farmacología, Pediatría y Química Orgánica de la Universidad Miguel Hernández de Elche.

CERTIFICA:

Que el presente trabajo titulado: **“PERILENODIIMIDAS: FUNCIONALIZACIÓN DIRECTA DE LAS POSICIONES BAHÍA CON COMPUESTOS NITROGENADOS”**, el cual constituye la memoria que presenta el licenciado DAVID GUTIÉRREZ MORENO para optar al Grado de Doctor por la Universidad Miguel Hernández de Elche, ha sido realizado bajo su dirección en el Instituto de Bioingeniería, cumpliendo todos los requisitos necesarios.

Y para que conste, expide y firma el presente certificado en Elche a 14 de Julio de 2017.

Fdo.: Dr. Fernando Fernández Lázaro

Dr. Eugenio Vilanova Gisbert, Catedrático de Toxicología y Director del Instituto de Bioingeniería.

HACE CONSTAR:

Que da su conformidad a la lectura de la tesis doctoral presentada por David Gutiérrez Moreno, titulada **“PERILENODIIMIDAS: FUNCIONALIZACIÓN DIRECTA DE LAS POSICIONES BAHÍA CON COMPUESTOS NITROGENADOS”**, que se ha desarrollado dentro del programa de Doctorado de Bioingeniería de este instituto, bajo la dirección del Dr. Fernando Fernández Lázaro.

Lo que firmo en Elche, a instancias del interesado y a los efectos oportunos, a 14 de Julio de 2017.

Fdo.: Eugenio Vilanova Gisbert

Catedrático de Toxicología

Director del Instituto de Bioingeniería

Agradecimientos

De esta etapa como doctorando me llevo muchos conocimientos, experiencias, amistades... y, en general, el balance es más que positivo. Todo lo vivido en estos años me ha cambiado a mejor (o eso creo y espero). El camino ha sido muy duro y soy consciente de que si he llegado hasta aquí no ha sido sólo gracias a mi esfuerzo y empeño, también han sido vitales varias personas a las que se lo quiero agradecer. Gracias:

*A **Fernando**, mi director y fuente inagotable de sabiduría. Por todo lo que me has enseñado, tu dedicación y por tu perfeccionismo en el trabajo (en el buen sentido) del cual creo que me estoy contagiando poco a poco. Todo ello me ha hecho crecer enormemente como científico. Además, quiero agradecer tu esfuerzo para que haya podido tener un sueldo durante estos años y el que nunca me hayas puesto pegas cuando te he propuesto hacer nuevos experimentos.*

*A **Ángela**. Por ser la primera persona que me abrió las puertas del laboratorio y me dio la oportunidad de formar parte de este grupo. Es admirable tu esfuerzo, dedicación y la pasión y entusiasmo que le pones a tu trabajo.*

*A mis antiguos profesores y actuales compañeros. Os respetaba cuando me dabais clase y, ahora que os conozco personalmente, puedo decir que sois también grandes personas. A **Enrique** por ser mi primer tutor cuando empecé como becario y enseñarme lo necesario para empezar a trabajar en el laboratorio. A **Javi** y **Ana**, quería destacar todo lo que me habéis enseñado, especialmente a mejorar como docente. El dar clase en la universidad fue todo un reto para mí y si he logrado superarlo ha sido en parte gracias a vuestra ayuda. A **Julio**, **Conchi**, **Luis**... en general a todos os agradezco el haberme formado y por haberme prestado vuestra ayuda cuando la he necesitado.*

*A mis compañeros de doctorado, penas y alegrías: **Nathalie**, **Jorge**, **Desi**, **Sara** y **Vicente**. Iría uno por uno destacando algo y demás, pero es que a todos os quiero decir lo mismo. Gracias por haberme hecho el trabajo en el laboratorio más fácil. En estos años la convivencia con vosotros y el compañerismo ha sido inmejorable. Me habéis ayudado siempre que os lo he pedido y de buena gana, ya sea con una síntesis o haciéndome un simple espectro de resonancia (excepto las pruebas de electroquímica... pero todavía estáis a tiempo de hacérselas a varios de mis compuestos), lo cual dice mucho de vosotros de lo grandísimos que sois como personas y profesionales. Gracias por los momentos divertidos y de desahogo en los descansos y por todo lo vivido dentro y fuera del laboratorio. Me llevo innumerables buenos recuerdos con vosotros. Pero bueno, dejando los sentimentalismos a un lado, ya que estamos quiero decir que el laboratorio donde estamos Nathalie y yo es mejor (por la organización, la música y porque sí), que ya os cobraremos a los del "otro laboratorio" todo lo que nos "robáis" y... ¡vivan las PDI!*

A **Belén**, una técnico de 10 que muchos desearían tener en sus laboratorios. Gracias por lo dedicada y comprometida que eres con el trabajo, por las masas, los pedidos, los envíos, las tartas... A ver si nos toca ya la ansiada lotería de una vez y podemos celebrar todo lo que tenemos pendiente por todo lo alto.

A **Pedro, Adrián, Félix, Ana, Laura**, al resto de estudiantes que habéis pasado por aquí y a los que vendrán os deseo lo mejor en vuestra carrera y os doy mucho ánimo para que podáis conseguir vuestros objetivos. Todo llega con esfuerzo.

A **mi familia**: mis padres, mi hermano y mi tía Sonia. Por la educación que me habéis dado, por estar ahí y haberme respetado y animado a hacer siempre lo que me gusta.

A mis amigas de la carrera **María, Hilda, Tatiana** y **Ana**. Os debo tantísimo que si tuviera que escribirlo no acabaría nunca y esto de los agradecimientos igual se está alargando un poco. Ahora en serio, gracias también por haber seguido ahí en todo momento a pesar de la distancia.

A **Lucía**. Por haberme ayudado siempre, especialmente en los peores momentos. Siempre te estaré agradecido. No te haces una idea lo afortunado que me siento de tenerte como amiga.

A mis antiguos compañeros de piso **Ana** y **Jaime**. Por los ánimos durante esta aventura.

A **Jesús**. Por ser tan maravilloso y formar parte de mi vida. Gracias por todo el apoyo, los ánimos y tu cariño. Espero tenerte conmigo siempre.

Índice

| | |
|---|-----------|
| Abreviaturas, acrónimos y símbolos | 15 |
| Resumen de la tesis | 19 |
| Prólogo..... | 21 |
| Capítulo 1 | 27 |
| 1.1 Perileno | 29 |
| 1.2 Perilenodiimidias | 30 |
| 1.3 Química de las perilenodiimidias..... | 31 |
| 1.3.1 Funcionalización de las posiciones <i>peri</i> e <i>imida</i> | 31 |
| 1.3.2 Funcionalización de las posiciones <i>bahía</i> | 34 |
| 1.3.3 Funcionalización de las posiciones <i>orto</i> | 38 |
| 1.3.4 Funcionalización completa de las posiciones <i>bahía</i> y <i>orto</i> | 40 |
| 1.3.5 Expansión del núcleo de perileno de las perilenodiimidias | 41 |
| 1.4 Propiedades físicas de las perilenodiimidias | 42 |
| 1.4.1 Ordenamiento y solubilidad..... | 42 |
| 1.4.2 Absorbancia..... | 45 |
| 1.4.3 Fluorescencia | 49 |
| 1.4.4 Propiedades rédox | 50 |
| 1.5 Aplicaciones de las perilenodiimidias | 51 |
| Capítulo 2 | 55 |
| 2.1 Introducción..... | 57 |
| 2.2 Antecedentes | 58 |
| 2.2.1 Síntesis de derivados de PDI 1,6,7-trisustituidos | 58 |
| 2.2.2 Anión radical de la perilenodiimida | 60 |
| 2.3 Objetivos | 62 |
| 2.4 Resultados y discusión..... | 63 |
| 2.4.1 Elección de la perilenodiimida de partida y síntesis | 63 |
| 2.4.2 Síntesis y caracterización del compuesto <i>N,N'</i> -di(1'-hexilheptil)-1,6,7-tri(piperidin- <i>N</i> -il)perileno-3,4:9,10-tetracarboxidiimida (4) | 65 |
| 2.4.3 Síntesis de nuevos derivados de PDI 1,6,7-trisustituidos con patrón de sustitución A_3 | 68 |

| | | |
|--|--|------------|
| 2.4.4 | Comparación de la reactividad del isómero 1,6-disustituido frente al 1,7-disustituido en la síntesis de PDI 1,6,7-trisustituidas | 69 |
| 2.4.5 | Síntesis de PDI 1,6,7-trisustituidas con patrón de sustitución A ₂ B.... | 70 |
| 2.4.6 | Síntesis de PDI 1,6,7-trisustituidas y 1,6,7,12-tetrasustituidas con pirazol | 70 |
| 2.4.7 | Propiedades ópticas de las PDI 1,6,7-trisustituidas..... | 71 |
| 2.4.8 | Propiedades rédox de las PDI 1,6,7-trisustituidas | 74 |
| 2.5 | Resumen y conclusiones..... | 76 |
| 2.6 | Parte experimental..... | 77 |
| 2.6.1 | Síntesis y caracterización de las PDI disustituidas de partida..... | 77 |
| 2.6.2 | Síntesis y caracterización de las PDI 1,6,7-trisustituidas | 81 |
| 2.6.3 | Síntesis de los compuestos 5a , 5b y 6 | 91 |
| Capítulo 3 | | 95 |
| 3.1 | Introducción..... | 97 |
| 3.2 | Antecedentes | 99 |
| 3.3 | Objetivos | 100 |
| 3.4 | Resultados y discusión..... | 101 |
| 3.4.1 | Reacción: productos obtenidos y optimización de las condiciones.. | 101 |
| 3.4.2 | Prueba de los métodos 1-3 sobre diferentes perilenodiimidias | 108 |
| 3.4.3 | Aminas secundarias cíclicas..... | 109 |
| 3.4.4 | Aminas secundarias acíclicas..... | 111 |
| 3.4.5 | Aminas primarias alifáticas..... | 112 |
| 3.4.6 | Arilaminas..... | 113 |
| 3.4.7 | Heterociclos aromáticos nitrogenados | 118 |
| 3.4.8 | Propiedades ópticas de las perilenodiimidias 51-53 | 123 |
| 3.5 | Resumen y conclusiones..... | 125 |
| 3.6 | Parte experimental..... | 127 |
| 3.6.1 | Síntesis y caracterización de las PDI obtenidas mediante sustitución radicalaria..... | 127 |
| 3.6.2 | Síntesis y caracterización de los compuestos 24 y 25 | 157 |
| Conclusiones generales de la tesis | | 161 |
| Anexo I: Material y métodos | | 163 |

Abreviaturas, acrónimos y símbolos

| | |
|---------------------|--|
| APTC | Ácido 3,4,9,10-perilenotetracarboxílico |
| C-C | Enlace carbono-carbono |
| CDI | Coronenodiimida |
| ¹³ C-RMN | Resonancia magnética nuclear de carbono 13 |
| CV | Voltametría cíclica, del inglés <i>Cyclic Voltammetry</i> |
| d | Doblete |
| DBN | 1,5-Diazabicyclo[4.3.0]non-5-eno |
| DBU | 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno |
| DPP | Dicetopirrolopirrol |
| DPV | Voltametría de pulso diferencial, del inglés <i>Differential Pulse Voltammetry</i> |
| EM | Espectrometría de masas |
| E_{ox} | Energía de oxidación (V) |
| E_{red} | Energía de reducción (V) |
| Fc | Ferroceno |
| Fc ⁺ | Catión ferrocinio |
| HOMO | Orbital ocupado de mayor energía, del inglés <i>Highest Occupied Molecular Orbital</i> |
| ¹ H-RMN | Resonancia magnética nuclear de protón |
| IC | Índice de colores |
| IR | Espectroscopía infrarroja |
| J | Constante de acoplamiento |
| LCD | Pantalla de cristal líquido, del inglés <i>Liquid Crystal Display</i> |
| LUMO | Orbital desocupado de menor energía, del inglés <i>Lowest Unoccupied Molecular Orbital</i> |

| | |
|----------------|---|
| m | Multiplete |
| M ⁻ | Ion molecular determinado con método negativo |
| MALDI-TOF | MALDI: desorción/ionización láser asistida por matriz, del inglés <i>Matrix-Assisted Laser Desorption/Ionization</i> , TOF: detector de tiempo de vuelo, del inglés <i>Time-Of-Flight</i> |
| NMI | Naftalenomonoimida |
| NMP | N-metil-2-pirrolidona |
| OFET | Transistor de efecto campo orgánico, del inglés <i>Organic Field-Effect Transistor</i> |
| OLED | Diodo orgánico emisor de luz, del inglés <i>Organic Light Emitting Diode</i> |
| OPV | Célula fotovoltaica orgánica, del inglés <i>Organic Photovoltaics</i> |
| OTFT | Transistor orgánico de película delgada, del inglés <i>Organic Thin Film Transistor</i> |
| Pág. | Página |
| PDA | Perilenodianhídrido |
| PDBI | Perilenodibenzimidazol |
| PDI | Perilenodiimida |
| PMAMI | Perilenomonoanhíridomonoimida |
| PMIDE | Perilenomonoimidadiéster |
| ppm | Partes por millón |
| QDI | Cuaterrilenodiimida |
| Ref. | Referencia |
| R _f | Factor de retención, del inglés <i>Retention factor</i> |
| rfl. | Reflujo |
| RT | Temperatura ambiente, del inglés <i>Room Temperature</i> |
| Rto. | Rendimiento |
| s | Singlete |

| | |
|----------------------------|---|
| s. ancha | Señal ancha |
| sh | Hombro, del inglés <i>shoulder</i> |
| S _N Ar | Sustitución Nucleófila Aromática |
| TBAF | Fluoruro de Tetrabutilamonio, del inglés <i>Tetrabutylammonium Fluoride</i> |
| TDI | Terrilenodiimida |
| THDAP | 1,3,8,10-Tetrahidro-2,9-diazadibenzo[<i>cd,lm</i>]perileno |
| THF | Tetrahidrofurano |
| TLC | Cromatografía en capa fina, del inglés <i>Thin Layer Chromatography</i> |
| u. a. | Unidades arbitrarias |
| UV-vis | Ultravioleta visible |
| λ | Longitud de onda |
| $\lambda_{\text{abs-max}}$ | Longitud de onda del máximo de absorción |
| $\lambda_{\text{em-max}}$ | Longitud de onda del máximo de emisión |
| ϵ | Coeficiente de extinción molar ($\text{cm}^{-1} \times \text{M}^{-1}$) |
| θ | Ángulo de torsión ($^{\circ}$) |
| Φ_f | Rendimiento cuántico de fluorescencia |

Resumen de la tesis

Las perilenodiimidias (PDI) son cromóforos orgánicos semiconductores que poseen unas propiedades físicas excepcionales. Estas últimas pueden modificarse estratégicamente introduciendo diferentes sustituyentes en cualquiera de sus posiciones funcionalizables mediante reacciones químicas. Todo ello permite obtener infinidad de moléculas con propiedades únicas, con lo cual el abanico de posibilidades y áreas donde las PDI pueden utilizarse es muy amplio, aunque principalmente se investiguen para ser empleadas en dispositivos electrónicos como células solares orgánicas. Por tanto, es de gran interés investigar nuevas rutas sintéticas de estos derivados para optimizar la síntesis de algunos ya existentes y también para poder conseguir otros nuevos.

Esta tesis doctoral estudia, precisamente, nuevas rutas sintéticas para obtener PDI funcionalizadas con diferentes grupos nitrogenados en las posiciones *bahía*. La misma empieza con un **prólogo** con el objetivo contextualizar el tema principal de investigación.

El **capítulo 1** es una introducción donde se explica qué es una PDI, además de sus propiedades, sus aplicaciones y la gran versatilidad sintética que éstas presentan.

A continuación, en el **capítulo 2** se desarrolla un método sintético para obtener con buenos rendimientos PDI 1,6,7-trialquilaminosustituidas, que nunca antes habían sido descritas, a partir de PDI disustituidas y empleando aniones fluoruro para llevar a cabo la reacción a través de un mecanismo radicalario. Con este método se han obtenido varios derivados trisustituidos con distintos patrones de sustitución, así como una PDI tetrasustituida con pirazoles. De todos los compuestos sintetizados se estudian sus propiedades ópticas y rédox.

Finalmente, en el **capítulo 3** se aplica la misma estrategia sintética, pero con la PDI sin sustituyentes como reactivo de partida. Se ha conseguido la funcionalización directa de la misma con aminas secundarias cíclicas, secundarias acíclicas, arilaminas y heterociclos aromáticos nitrogenados. Asimismo, se han desarrollado tres tipos de condiciones para favorecer la obtención de PDI con un determinado grado u otro de sustitución en función de los equivalentes de amina y fluoruro, así como la cantidad de disolvente empleada. Además, otra de las ventajas que presenta la síntesis de PDI dialquilaminosustituidas con este método es que se obtiene mayoritariamente el isómero 1,6 (con el método de síntesis tradicional se obtiene en mayor proporción el 1,7). Todos los derivados han sido caracterizados por las técnicas habituales. De algunos de éstos se comentan y desarrollan algunas propiedades destacables, como los espectros de absorción de las PDI 1,6-diarilaminosustituidas, o los de emisión de las que presentan heterociclos aromáticos nitrogenados en las posiciones bahía.

Prólogo

La Ciencia de Materiales puede definirse como el campo del conocimiento que, involucrando disciplinas diversas (física, química, ingenierías, etc.), se ocupa de relacionar las propiedades macroscópicas de la materia con sus características a nivel atómico-molecular y su microestructura de fases. Esto implica la posibilidad de influir en las propiedades de la materia desde un nivel fundamental y, por lo tanto, diseñar materiales con unas propiedades predeterminadas y establecidas mediante la modificación de las unidades estructurales que, en primera instancia, los forman. Todo ello permite diseñar y crear una amplia variedad de materiales con diferentes propiedades físicas para ser aplicados en diversos sectores. El papel de la química orgánica en este campo es fundamental, ya que, a través de la síntesis orgánica, permite la obtención de moléculas con características específicas que determinarán en gran medida las propiedades del material del que forman parte.

Dentro de esta área, la aparición de las moléculas orgánicas semiconductoras y su posterior estudio (tanto a nivel de síntesis, como de la relación entre sus estructuras y sus propiedades) dio lugar al origen de nuevos materiales orgánicos. Estos materiales pueden definirse como compuestos orgánicos o metalorgánicos de origen sintético que poseen propiedades físicas no convencionales de tipo fotoquímico, eléctrico, óptico y/o magnético. Los materiales semiconductores poseen una conductividad eléctrica que se encuentra entre la de los aislantes y la de los metales. La mayor parte de estos materiales se basan en sistemas electrónicos π -conjugados, así los electrones pueden moverse libremente en forma de nubes de electrones π , lo que permite la conducción de electricidad. Además, este tipo de materiales han sido ampliamente estudiados para su aplicación en una variada gama de dispositivos electrónicos y se pueden dividir en dos tipos: materiales moleculares¹ y polímeros. Los materiales moleculares presentan algunas ventajas frente a los polímeros como puede ser su purificación y aplicación en dispositivos más pequeños, pero, sin embargo, las moléculas deben de estar convenientemente organizadas en algún tipo de fase condensada (cristal, cristal-líquido, película fina...) para permitir el transporte de cargas. Por otro lado, en los polímeros se observa el transporte de cargas incluso en sistemas desordenados, permitiendo además la fabricación de dispositivos de mayor superficie.^{2,3}

Fue durante el siglo XX cuando estos materiales se descubrieron y se empezó a considerar su uso en dispositivos electrónicos gracias al estudio, síntesis y

¹ Los Materiales Moleculares en España en el Umbral del Siglo XXI, (Eds: P. Vázquez, T. Torres, N. Martín), UAM Ediciones, Colección de Estudios, Madrid, **2001**

² Ostroverkhova, O. *Chem. Rev.* **2016**, 116, 13279

³ Shirota, Y.; Kageyama, H. *Chem. Rev.* **2007**, 107, 953

descubrimiento de nuevas moléculas orgánicas semiconductoras y a la fabricación de nuevos dispositivos.

- En los años 70 se describió la síntesis de los primeros polímeros orgánicos semiconductores derivados de poliacetileno por parte de Shirakawa, MacDiarmid y Heeger,⁴ trabajo por el cual obtuvieron el Premio Nobel en Química en el año 2000.
- En 1985 Curl, Kroto y Smalley descubrían el fullereno, una nueva forma alotrópica del carbono superconductor con forma de esfera hueca,⁵ hecho por el cual también fueron galardonados con el Premio Nobel de Química de 1996.
- También en 1985, C. W. Tang, por aquel entonces investigador de la compañía Kodak, creó la primera OPV (célula fotovoltaica orgánica, del inglés *Organic Photovoltaics*) con una eficiencia del 0,95 % empleando dos moléculas orgánicas: una ftalocianina de cobre y un perileno dibenzoimidazol (**Figura I**).⁶

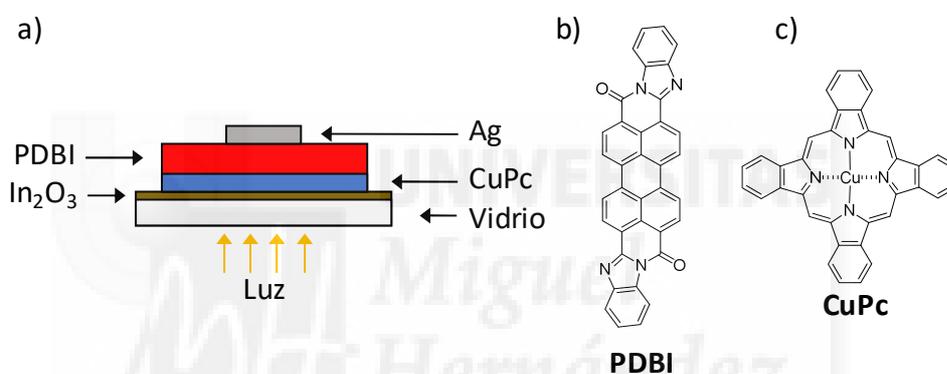


Figura I. Configuración de la OPV descrita por Tang (a) usando un perileno dibenzoimidazol (b) y una ftalocianina de cobre (c).

- En 1987 Tang y VanSlyke crearon el primer OLED (diodo orgánico emisor de luz, del inglés *Organic Light Emitting Diode*) eficiente basado en una fina película amorfa depositada a vacío.⁷
- A principio de los 90, Grätzel y O'Regan publicaron los resultados de la primera célula solar sensibilizada con colorante con una buena eficiencia.⁸

Estos y otros muchos hitos iniciaron una nueva época tecnológica con dispositivos fabricados con materiales orgánicos como los ya mencionados OLED⁹ y OPV,¹⁰ y otros

⁴ Shirakawa, H.; Louis, E. J.; MacDiarmid, A. G.; Chiang, C. K.; Heeger, A. J. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1977**, 578

⁵ Kroto, L. W.; Health, J. R.; O'Brien, S. C.; Curl, R. F.; Smalley, R. E. *Nature* **1985**, 38, 162

⁶ Tang, C. W. *Appl. Phys. Lett.* **1986**, 183

⁷ Tang, C. W.; VanSlyke, S. A. *Appl. Phys. Lett.* **1987**, 51, 913

⁸ O'Regan, B.; Grätzel, M. *Nature* **1991**, 353, 737

⁹ Hung, L. S.; Chen, C. H. *Mater. Sci. Eng.* **2002**, 39, 143

como los OFET (transistor de efecto campo orgánico, del inglés *Organic Field-Effect Transistor*)¹¹ y los OTFT (transistor orgánico de película delgada, del inglés *Organic Thin Film Transistor*).¹²

Dichos dispositivos están revolucionando la tecnología actual en los diversos campos donde son aplicados como pueden ser la electrónica, la robótica o la biomedicina, como, por ejemplo, con la aplicación de OLED en monitores o la creación con OTFT de E-Skin, un fino dispositivo que mimetiza la piel humana con múltiples usos como sensor para detección de calor, presión o temperatura.¹³

Los dispositivos fabricados con materiales orgánicos tienen numerosas ventajas frente a los convencionales basados en silicio: son más ligeros, se pueden ajustar las funcionalidades a través de modificaciones moleculares con reacciones químicas, tienen bajo coste de fabricación y pueden ser flexibles.¹⁴ Además se pueden producir en grandes cantidades de forma sencilla con métodos como el *roll-to-roll*, el *screen-printing* o el *inkjet-printing* entre otras.¹⁵ Aun así, presentan todavía serias desventajas que se están mejorando poco a poco como pueden ser el rendimiento, el tiempo de vida o la eficiencia.

En el grupo de investigación DYSMOL (Diseño y Síntesis Molecular) nos dedicamos a la síntesis y caracterización de nuevos cromóforos para el desarrollo de estos materiales orgánicos. Los cromóforos que sintetizamos suelen ser derivados de perilenediimida,¹⁶ fulereno,¹⁷ ftalocianina¹⁸ y DPP¹⁹ para ser empleados en diferentes ámbitos y dispositivos pero, principalmente, en células solares orgánicas que imitan el modelo de la fotosíntesis natural.²⁰ Estas células solares transforman la radiación electromagnética del Sol en energía eléctrica, con lo cual se puede obtener electricidad

¹⁰ Kaur, N.; Singh, M.; Pathak, D.; Wagner, T.; Nunzi, J. M. *Synth. Met.* **2014**, *190*, 20

¹¹ Siringhaus, H. *Adv. Mater.*, **2014**, *26*, 1319

¹² Dimitrakopoulos, C. D.; Malenfant, P. R. L. *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 99

¹³ Chortos, A.; Bao, Z. *Mater. Today* **2014**, *17*, 321

¹⁴ a) Qian, Y.; Zhang, X.; Xie, L.; Qi, D.; Chandran, B. K.; Chen, X.; Huang, W. *Adv. Mater.* **2016**, *28*, 9243;

b) Flexible Electronics: Materials and Applications, (Eds: W. S. Wong, A. Salleo), Springer, New York, USA, **2009**

¹⁵ Krebs, F. C. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2009**, *93*, 394

¹⁶ Signoretto, M.; Zink-Lorre, N.; Suarez, I.; Font-Sanchis, E.; Sastre-Santos, Á.; Chirvony, V. S.; Fernández-Lázaro, F.; Martínez-Pastor, J. P. *ACS Photonics* **2017**, *4*, 114

¹⁷ Pla, S.; Martín-Gomis, L.; Ohkubo, K.; Fukuzumi, S.; Fernández-Lázaro, F.; Sastre-Santos, Á. *Asian J. Org. Chem.* **2014**, *3*, 185

¹⁸ Blas-Ferrando, V. M.; Ortiz, J.; Follana-Berná, J.; Fernández-Lázaro, F.; Campos, A.; Mas-Torrent, M.; Sastre-Santos, Á. *Org. Lett.* **2016**, *18*, 1466

¹⁹ Molina, D.; El-Khouly, M. E.; El-Kemary, M.; Fukuzumi, S.; Fernández-Lázaro, F.; Sastre-Santos, Á. *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 17800

²⁰ Harriman, A.; Ziessel, R. *Coord. Chem. Rev.* **1998**, *171*, 331

de una fuente de energía renovable, prácticamente inagotable y no contaminante alternativa a los combustibles fósiles.

La presente tesis doctoral se centra en el estudio de la química y reactividad de las perilenodiamidas para obtener nuevos derivados con diferentes propiedades que puedan ser potencialmente usados en diferentes dispositivos.



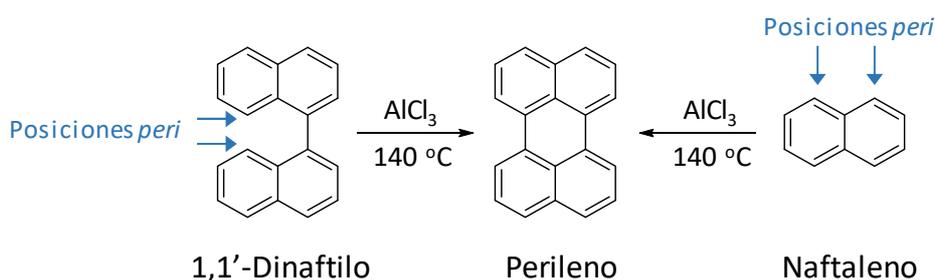
Capítulo 1

Introducción: química y propiedades de las perilenodiimidias



1.1 Perileno

El perileno es un hidrocarburo aromático formado por cinco anillos que fue sintetizado por primera vez por Roland Scholl en 1910. La síntesis original del perileno se llevó a cabo de dos formas: una a partir de naftaleno y otra a partir de 1,1'-dinaftilo. En ambas rutas sintéticas se utilizó tricloruro de aluminio anhidro como agente oxidante para fusionar las posiciones *peri* de ambos compuestos y obtener el perileno (**Esquema 1.1**). El compuesto fue bautizado como perileno ya que es la abreviatura de *peri*-dinaftaleno;²¹ además, a esta reacción de condensación entre dos arenos se la llama desde entonces “reacción de Scholl” en honor a su descubridor.



Esquema 1.1. Síntesis original del perileno a partir de naftaleno y 1,1'-dinaftilo, e indicación de las posiciones *peri*.

Del perileno surgen varios derivados entre los cuales se encuentra el ácido 3,4,9,10-perilentotetracarboxílico (APTC). Del APTC derivan ésteres e imidas denominados perilentotetraéster (PTE) y perilendiimida (PDI) respectivamente. Éstas últimas, las PDI, son las principales moléculas objeto de esta tesis (**Figura 1.1**).

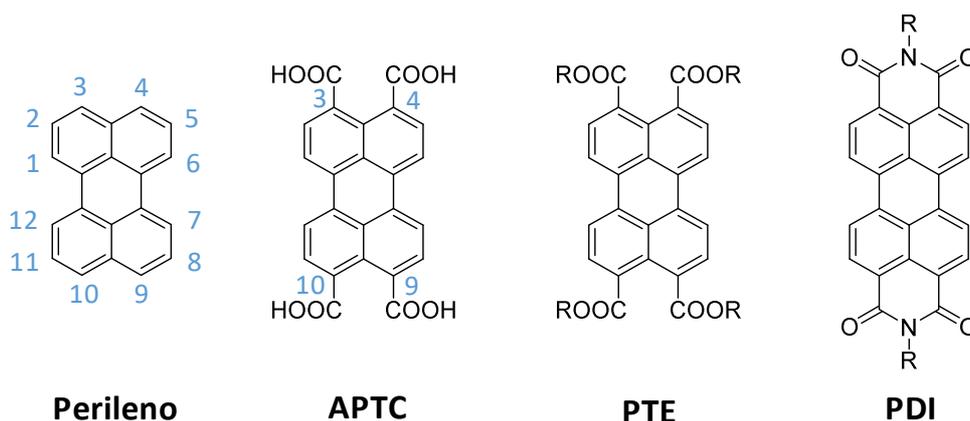
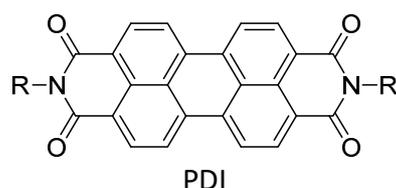


Figura 1.1. Algunos derivados del perileno y su numeración: el ácido 3,4,9,10-perilentotetracarboxílico (APTC), el perilentotetraéster (PTE) y la perilendiimida (PDI).

²¹ Scholl, R.; Seer, C.; Weitzenböck, R. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1910**, 43, 2202

1.2 Perilenodiimidias

Las PDI son cromóforos que fueron patentados en el año 1913 por M. Kardos quien sintetizó la *N,N'*-dimetilPDI (también conocida como pigmento Rojo 179).²² Fueron rápidamente utilizadas como pigmentos en la industria automovilística y en la coloración de fibras sintéticas gracias a sus características como insolubilidad, alta intensidad de color, estabilidad migratoria y resistencia a la intemperie y a la luz. En 1950 se empezaron a producir industrialmente varios derivados de PDI (**Tabla 1.1**),²³ obteniéndose tonos que iban del rojo al negro en función de las estructuras molecular y supramolecular en estado sólido que poseyeran.²⁴



| Nombre IC | R- | Tono |
|------------|----|------------------|
| Rojo 123 | | Rojo escarlata |
| Rojo 149 | | Rojo amarillento |
| Rojo 178 | | Rojo |
| Rojo 179 | | Rojo-marrón |
| Rojo 190 | | Rojo azulado |
| Violeta 29 | | Rojo burdeos |
| Negro 31 | | Negro |
| Negro 32 | | Negro |

Tabla 1.1. Derivados de PDI comercialmente disponibles.

Sin embargo, las PDI tenían otras propiedades únicas que se fueron describiendo en los siguientes años. En 1959 se descubrió que las PDI poseían unos altos rendimientos cuánticos de fluorescencia, incluso iguales a la unidad en algunos derivados.²⁵ Las PDI,

²² Kardos, M. Patente alemana, DE276956, **1913**

²³ High Performance Pigments, (Eds. H. M. Smith), Wiley-VCH, **2001**, pág. 249

²⁴ Kazmaier, P.M.; Hoffmann, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 9684

²⁵ Geissler, G.; Remy, H. Patente alemana, DE1130099, **1959** (*Chem. Abstr.* **1962**, 57, P11346f)

además, poseen una gran versatilidad sintética y altas estabilidades fotoquímica, térmica y física.²⁶ Destaca también su carácter aceptor de electrones debido a los grupos imida electroatrayentes. Esto permite que las PDI se puedan reducir química o electroquímicamente de forma reversible a aniones radicales estables, mientras que son estables frente a la oxidación. Esta capacidad de reducirse y ser resistente a la oxidación hace que las PDI puedan ser usadas como semiconductores orgánicos de tipo n (transportadores de electrones),²⁷ siendo uno de los mejores semiconductores de este tipo que existen actualmente.²⁸

1.3 Química de las perilenodiimidias

El núcleo de perileno de las PDI tiene doce posiciones modificables, lo que permite obtener un sinfín de derivados con diferentes propiedades.²⁹ Las posiciones *peri* son las número 3, 4, 9 y 10, en donde se encuentran los grupos imida cuyo nitrógeno también se puede funcionalizar (posición *imida*). Las posiciones 1, 6, 7 y 12 son las llamadas *bahía* y fueron funcionalizadas por primera vez en la década de los 70. Por último, las posiciones *orto* (2, 5, 8 y 11) son las posiciones más novedosas en cuanto a su funcionalización, ya que su reactividad se describió hace relativamente poco, en el año 2009 (Figura 1.2).

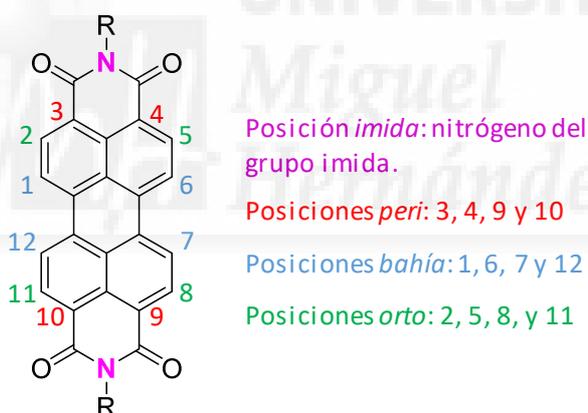


Figura 1.2. Estructura básica de una PDI. Numeración y denominación de sus posiciones.

En los siguientes puntos se explicará, por partes, la reactividad de cada posición para obtener diferentes derivados de las PDI.

1.3.1 Funcionalización de las posiciones *peri* e *imida*

La forma más común de sintetizar PDI es a partir del perilenodianhídrido (PDA) que es un reactivo comercial que se puede obtener de manera sencilla y en grandes

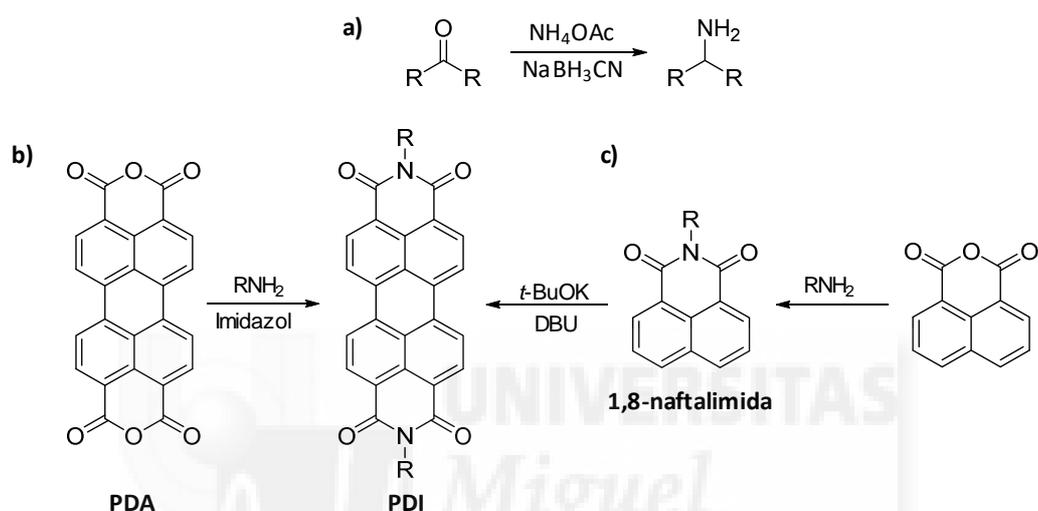
²⁶ Würthner, F. *Chem. Commun.* **2004**, 1564

²⁷ Horowitz, G.; Kouki, F.; Spearman, P.; Fichou, D.; Nogues, C.; Pan, X.; Garnier, F. *Adv. Mater.* **1996**, 8, 242

²⁸ Fernández-Lázaro, F.; Zink-Lorre, N.; Sástre-Santos, Á. *J. Mater. Chem. A* **2016**, 4, 9336

²⁹ Huang, C.; Barlow, S.; Marder, S. R. *J. Org. Chem.* **2011**, 76, 2386

cantidades en la industria. Al hacer reaccionar el PDA con un exceso de una amina primaria aromática o alifática se obtiene, mediante una reacción de condensación, la PDI. Los disolventes más comunes para llevar a cabo esta reacción suelen ser el imidazol, quinolina y/o la NMP (*N*-metil-2-pirrolidona) ya que el PDA es altamente insoluble en los disolventes orgánicos convencionales.³⁰ Las aminas primarias si no son comerciales pueden ser sintetizadas de varias formas, siendo la aminación reductora de grupos carbonilo con cianoborohidruro de sodio una de las más eficaces.³¹ Otra opción para sintetizar PDI con altos rendimientos es a través de la reacción de Scholl entre 1,8-naftalimidias *N*-sustituidas (**Esquema 1.2**).³²



Esquema 1.2. a) Síntesis de una amina primaria por aminación reductora. b) Síntesis tradicional de una PDI a partir del PDA con una amina primaria. c) Síntesis de PDI por acoplamiento de 1,8-naftalimidias *N*-sustituidas.

Con los métodos anteriores se obtienen PDI simétricas. Hay métodos para obtener PDI asimétricas, es decir, con sustituyentes diferentes en las posiciones *imida*. Sintetizar estas PDI asimétricas poniendo juntas en el mismo medio de reacción dos tipos de aminas diferentes no suele funcionar con buenos rendimientos. Esto es debido a la diferencia de reactividad de ambas aminas. El método tradicional para obtener estas PDI consiste en sintetizar una PDI simétrica y, posteriormente, hidrolizar una de las imidas en medio básico para formar un grupo anhídrido, obteniéndose así una perilenomonoanhídridomonoimida (PMAMI). Finalmente, se hace reaccionar la PMAMI con otra amina y se obtiene la PDI asimétrica (**Esquema 1.3-a**). Otra forma de obtener PDI asimétricas es sintetizar la PMAMI a partir de la sal monopotásica del monoanhídrido del ácido perlinenotetracarboxílico obtenida de una hidrólisis parcial del PDA.³³ Posteriormente el PMAMI se hace reaccionar con otra amina como en el

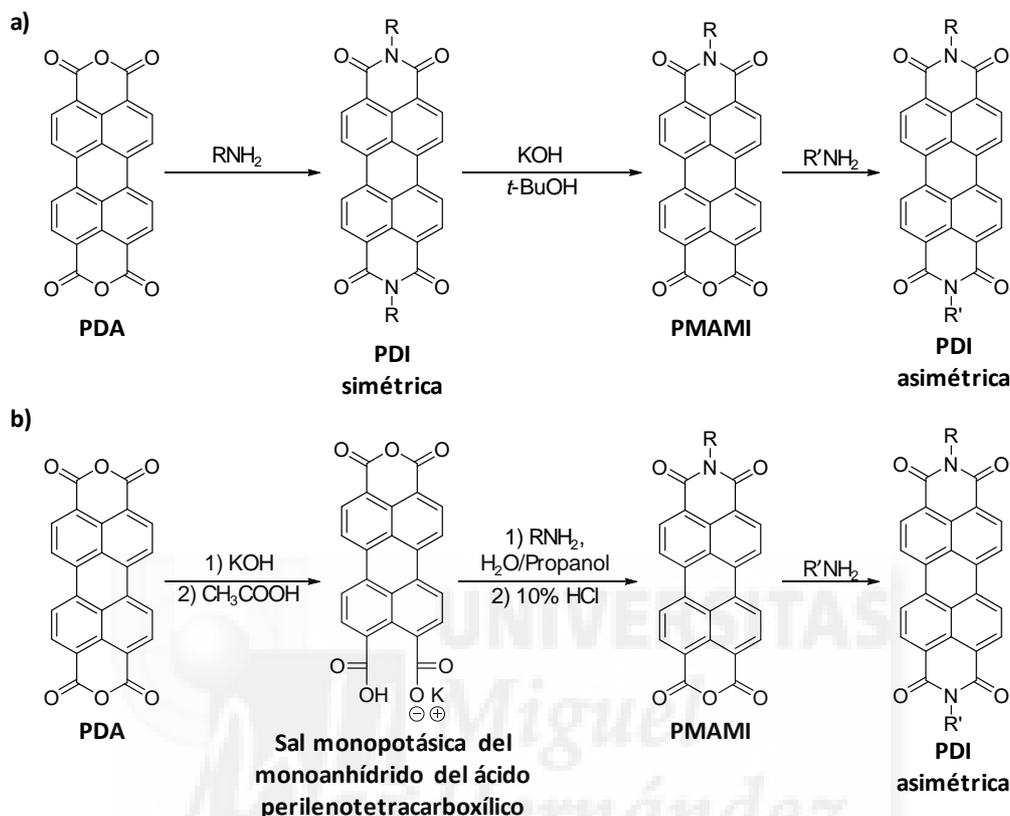
³⁰ Langhals, H. *Heterocycles* **1995**, 40, 477

³¹ Borch, R. F.; Bernstein, M. D.; Durst, H. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, 93, 2897

³² Sakamoto, T.; Pac, C. *J. Org. Chem.* **2001**, 66, 94

³³ Tröster, H. *Dyes Pigments* **1983**, 4, 171

método anterior (**Esquema 1.3-b**).³⁴ Sin embargo, este segundo método es sólo eficaz con aminas primarias de bajo peso molecular y solubles en agua, además de obtenerse rendimientos más bajos y con una purificación más laboriosa si se compara con el método anterior de hidrolizar una PDI para obtener la PMAMI.



Esquema 1.3. a) Síntesis convencional de una PDI asimétrica a través de la hidrólisis de una PDI para obtener una PMAMI y posterior condensación con una amina diferente. **b)** Síntesis de una PDI asimétrica sintetizando una PMAMI desde una sal derivada del PDA con posterior condensación con una amina diferente.

Se pueden llevar a cabo diversas reacciones en las posiciones *peri* e *imida* para obtener varios derivados análogos de las PDI. Entre estas reacciones, por ejemplo, se encuentra la síntesis del perilenodibenzimidazol (PDBI) que se obtiene de forma similar a las PDI, por la condensación entre PDA y *o*-fenilendiamina.³⁵ También es posible la reducción las imidas a las aminas correspondientes. Estas moléculas son conocidas como THDAP (1,3,8,10-tetrahidro-2,9-diazadibenzo[*cd,lm*]perileno).³⁶ Otros compuestos a destacar son las perilenomonoimidias (PMI), obtenidas tras varias reacciones a partir del PDA (**Figura 1.3**).³⁷

³⁴ Tam-Chang, S. W.; Seo, W.; Iverson, I. K. *J. Org. Chem.* **2004**, 69, 2719

³⁵ Perrin, L.; Hudhomme, P. *Eur. J. Org. Chem.* **2011**, 28, 5427

³⁶ Takahashi, M.; Suzuki, Y.; Ichihashi, Y.; Yamashitaa, M.; Kawai, H. *Tetrahedron Lett.* **2007**, 48, 357

³⁷ Feiler, L.; Langhals, H.; Polborn, K. *Liebigs Ann.* **1995**, 8, 1229

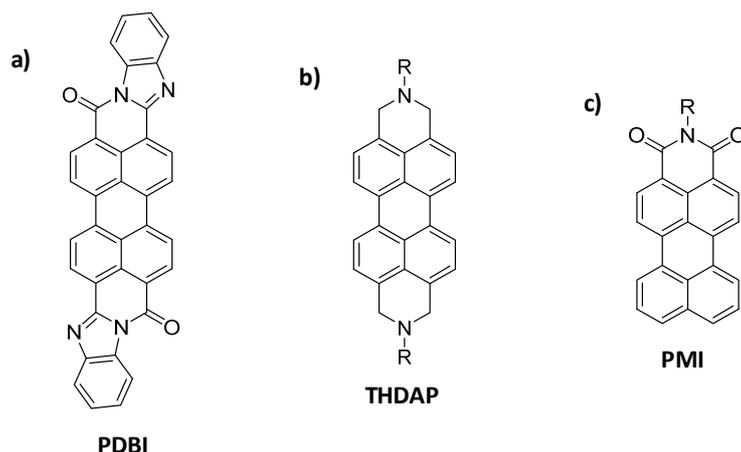


Figura 1.3. Estructuras de un PDBI (a), una THDAP (b) y una PMI (c).

1.3.2 Funcionalización de las posiciones *bahía*

Durante la década de los 80 se sintetizaron y estudiaron los primeros derivados de PDI con sustituyentes en las posiciones *bahía* del núcleo de perileno. Esto supuso una gran revolución en el estudio de las PDI, ya que el hecho de introducir tanto grupos dadores como aceptores en estas posiciones modificaba significativamente las propiedades de las PDI, como se comentará en el apartado 1.4 del presente capítulo. La funcionalización de las PDI comienza, tradicionalmente, con la halogenación (cloración o bromación) de las mismas.³⁸

Para obtener los derivados clorados se puede hacer reaccionar el PDA con cloro en ácido sulfúrico,³⁹ generándose el PDA tetraclorado en las posiciones *bahía* ($b\text{-Cl}_4\text{PDA}$). Si éste se trata con una amina primaria se obtiene una PDI tetraclorada ($b\text{-Cl}_4\text{PDI}$). Este mismo derivado se puede obtener en condiciones más suaves tratando directamente una PDI con cloruro de sulfurilo⁴⁰ (**Esquema 1.4**). Los cuatro cloros de este derivado pueden ser intercambiados mediante sustituciones nucleófilas cuando reaccionan, por ejemplo, con fenoles en medio básico (PDI-Ia),⁴¹ cianuro de cobre (I) (PDI-Ib)⁴² o fluoruro de potasio (PDI-Ic).⁴³ Sobre las $b\text{-Cl}_4\text{PDI}$ se han realizado reacciones de Suzuki-Miyaura con ácido fenilborónico para conseguir acoplamiento C-C (PDI-Id).⁴⁴ A partir de la $b\text{-Cl}_4\text{PDI}$ se puede obtener el derivado 1,12-diclorado (1,12- Cl_2PDI) al tratar con

³⁸ Queste, M.; Cadiou, C.; Pagoaga, B.; Giraudet, L.; Hoffmann, N. *New J. Chem.* **2010**, 34, 2537

³⁹ Rogovik, V.; Gutnik, L. *Zh. Org. Khim.* **1988**, 24, 635.

⁴⁰ Seybold, G.; Wagenblast, G. *Dyes Pigments* **1989**, 11, 303.

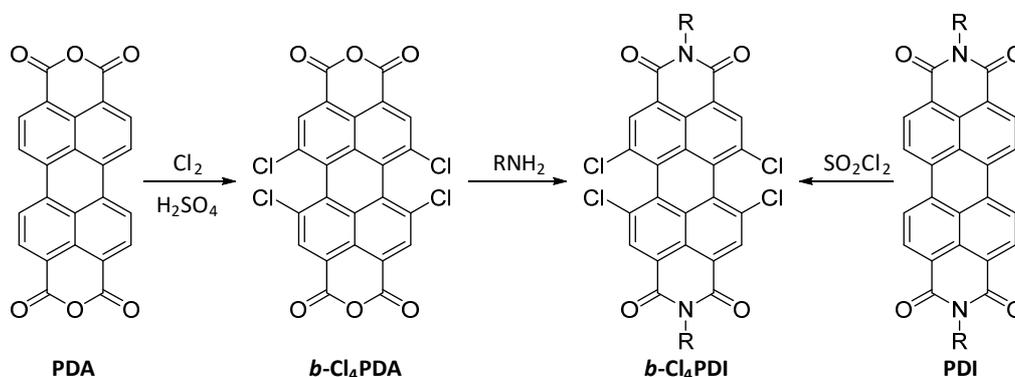
⁴¹ a) Posch, P.; Thelakkt, M.; Schmidt, H. W. *Synth. Met.* **1999**, 102, 1110; b) Schneider, M.; Müllen, K. *Chem. Mater.* **2000**, 12, 352

⁴² Ahrens, J.; Fuller, M. J.; Wasielewski, M. R. *Chem. Mater.* **2003**, 15, 2684

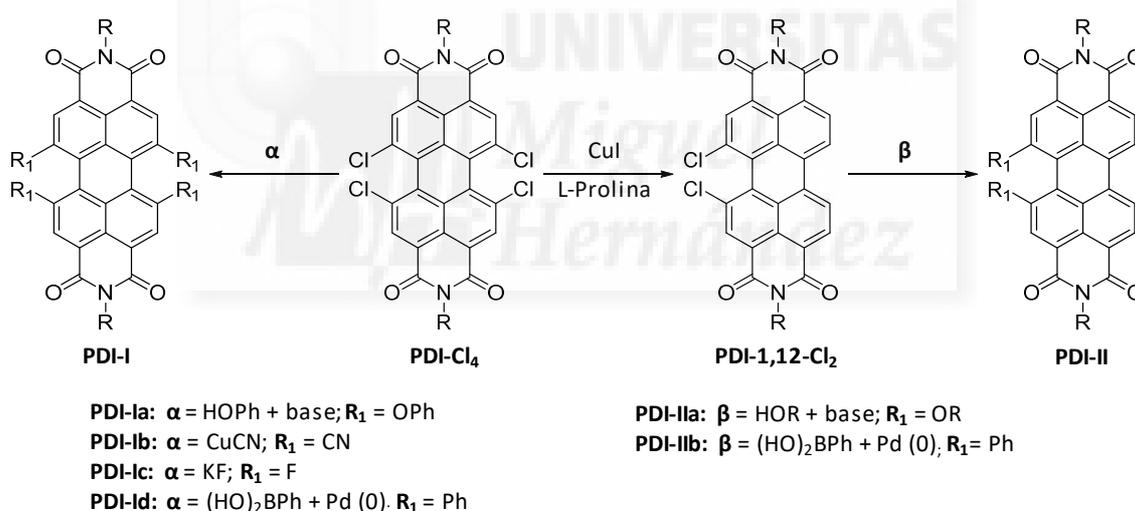
⁴³ Würthner, F.; Osswald, P.; Schmidt, R.; Kaiser, T. E.; Mansikkamaeki, H.; Koenemann, M. *Org. Lett.* **2006**, 8, 3765

⁴⁴ Bernard Pagoaga, B.; Giraudet, L.; Hoffmann N. *Eur. J. Org. Chem.* **2014**, 5178

yoduro de cobre (I) y L-prolina.⁴⁵ Los derivados 1,12-disustituídos de las PDI son muy poco comunes y esta ruta de síntesis la única descrita hasta la fecha. Una vez obtenido el derivado clorado en las posiciones 1 y 12, al igual que con el tetraclorado, se puede hacer reaccionar con nucleófilos, como alcoholes primarios (PDI-IIa)⁴⁶ o con ácidos borónicos (PDI-IIb) (Esquema 1.5).⁴⁴



Esquema 1.4. Rutas de síntesis del $b\text{-Cl}_4\text{PDI}$ a partir del PDA y de la PDI.



Esquema 1.5. Ejemplos de síntesis de derivados tetrasustituídos (PDI-I) y 1,12-disustituídos (PDI-II) a partir de la $b\text{-Cl}_4\text{PDI}$.

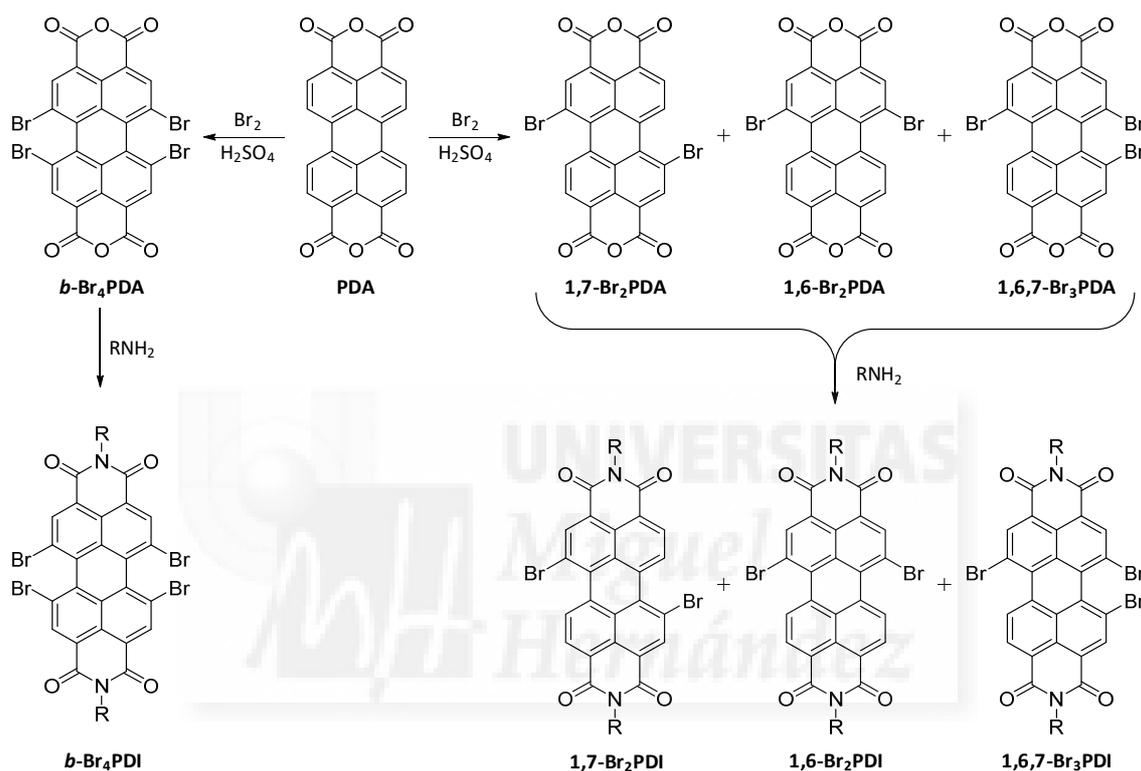
Por otro lado, en 1997 se patentó la síntesis de PDA bromados. Tratando el PDA con bromo en ácido sulfúrico se obtiene mayoritariamente el PDA dibromado.⁴⁷ Esta patente exponía que el compuesto sintetizado era el 1,7-dibromoPDA (1,7- Br_2PDA) puro. Años más tarde se demostró que esto no era cierto ya que, en realidad, el

⁴⁵ Zhen, Y.; Qian, H.; Xiang, J.; Qu, J.; Wang, Z. *Org. Lett.* **2009**, *11*, 3084

⁴⁶ Lu, Z.; Zhang, X.; Zhan, C.; Jiang, B.; Zhang, X.; Chen, L.; Yao, J. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15*, 11375

⁴⁷ Böhm, A.; Arms, H.; Henning, G.; Blaschka, P. Patente alemana, DE 19547209 A1, **1997**, (*Chem. Abstr.* **1997**, 127, 96569g)

producto obtenido de la bromación era una mezcla de los isómeros: 1,7-Br₂PDA y el 1,6-Br₂PDA. Además, en la misma reacción se obtenía en muy pequeña proporción el derivado tribromado (1,6,7-Br₃PDA). Eso sí, el compuesto mayoritario es el 1,7-Br₂PDA siendo la relación de los productos 1,7:1,6:1,6,7 de 76:20:4. Cabe destacar que también es posible obtener el PDA tetrabromado en *bahía* (*b*-Br₄PDA), pero empleando mayor cantidad de bromo y de tiempo de reacción.⁴⁸ Una vez obtenido el PDA bromado en *bahía* se puede pasar a una PDI bromada por medio de la típica reacción de condensación con una amina primaria (**Esquema 1.6**).⁴⁹



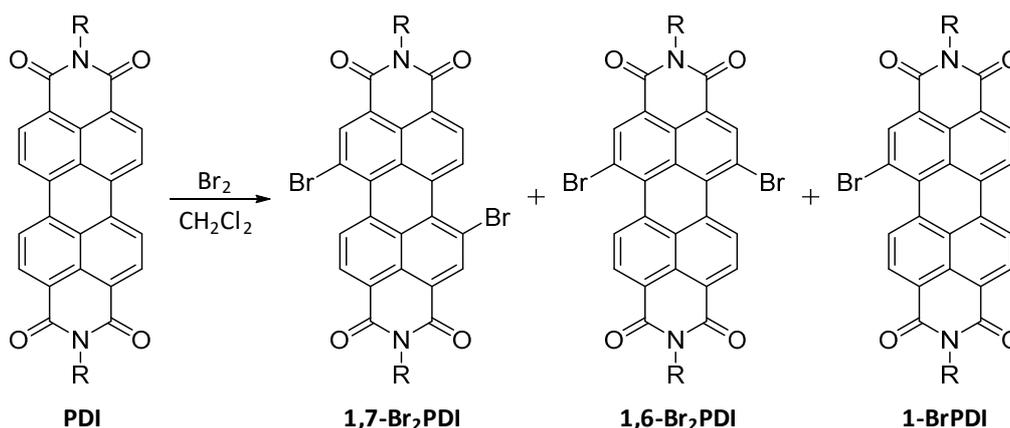
Esquema 1.6. Síntesis de PDA y PDI bromados a partir de PDA.

También se puede realizar una bromación directa de la PDI en condiciones más suaves. Con este método se sigue obteniendo mayoritariamente la PDI 1,7-dibromada (1,7-Br₂PDI) frente a la PDI 1,6-dibromada (1,6-Br₂PDI) pero, además, se puede obtener la PDI monobromada en *bahía* (1-BrPDI) (**Esquema 1.7**).⁵⁰ Tanto los isómeros 1,6 y 1,7-dibromados de PDA, como de PDI, no son separables por cromatografía en columna.

⁴⁸ Qiu, W.; Chen, S.; Sun, X.; Liu, Y.; Zhu, D. *Org. Lett.* **2006**, 8, 867

⁴⁹ Würthner, F.; Stepanenko, V.; Chen, Z.; Saha-Möller, C. R.; Kocher, N.; Stalke, D. *J. Org. Chem.* **2004**, 69, 7933

⁵⁰ Rajasingh, P.; Cohen, R.; Shirman, E.; Shimon, L. J. W.; Rybtchinski, B. *J. Org. Chem.* **2007**, 72, 5973



Esquema 1.7. Bromación de la PDI.

Una vez se ha sintetizado la PDI bromada, ésta se puede funcionalizar con diferentes grupos mediante reacciones de sustitución nucleófila y acoplamiento C-C catalizados por metales, al igual que ocurriría con los derivados clorados. Con el derivado tetrabromado se han descrito mayoritariamente reacciones con fenoles en medio básico para dar derivados tetrasustituídos, como con las *b*-Cl₄PDI (PDI-Ia).⁵¹ Con los derivados monobromados se han publicado, entre otras, reacciones con aminas secundarias (PDI-IIIa) y acoplamiento C-C con alquinos catalizados por paladio (0) (PDI-IIIb).⁵⁰ Sin embargo, el derivado bromado de PDI más utilizado es el dibromado, que se utiliza como mezcla de isómeros porque no es posible la separación de éstos. Así, se ha hecho reaccionar la Br₂PDI con diferentes nucleófilos como fenoles (PDI-IVa),³⁰ alcoholes alifáticos (PDI-IVb), tioles (PDI-IVc), aminas primarias (PDI-IVd),⁵² aminas secundarias cíclicas (PDI-IVe),⁵³ fluoruro (PDI-IVf),⁵⁴ además, se han llevado a cabo acoplamiento C-C catalizados con paladio con cianuro (PDI-IVg),⁵⁵ alquinos (PDI-IVh)⁵⁶ y ácidos fenilborónicos (PDI-IVi)⁵⁷ (**Esquema 1.8**). En este punto es importante subrayar que, dependiendo de los sustituyentes introducidos en las posiciones *bahía* y de las cadenas sobre las *imida*, en algunos casos es posible separar los isómeros 1,6 y 1,7 por recristalizaciones sucesivas o por cromatografía. Por ejemplo, se ha descrito la

⁵¹ Hill, Z. B.; Rodovsky, D. B.; Legera, J. M.; Bartholomew, G. P. *Chem. Commun.* **2008**, 48, 6594

⁵² Zhao, C.; Zhang, Y.; Li, R.; Li, X.; Jiang, J. *J. Org. Chem.* **2007**, 72, 2402

⁵³ Zhao, Y.; Wasielewski, M. R. *Tetrahedron Lett.* **1999**, 40, 7047

⁵⁴ Schmidt, R.; Ling, M. M.; Oh, J. H.; Winkler, M.; Könemann, M.; Bao, Z.; Würthner, F. *Adv. Mater.* **2007**, 19, 3692

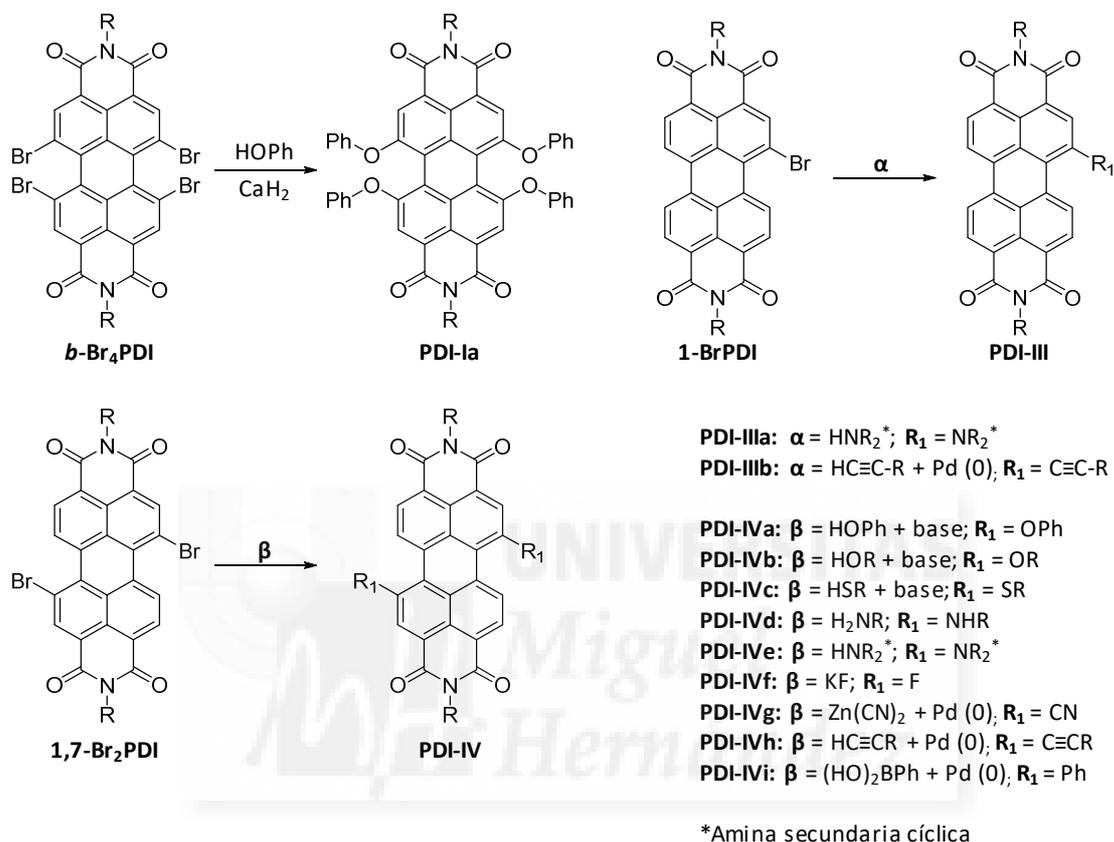
⁵⁵ Jones, B. A.; Ahrens, M. J.; Yoon, M.-H.; Facchetti, A.; Marks, T. J.; Wasielewski, M. R. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 6363

⁵⁶ Rohr, U.; Schlichting, P.; Böhm, A.; Gross, M.; Meerholz, K.; Bräuchle, C.; Müllen, K. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 1434

⁵⁷ Sivamurugan, V.; Kazlauskas, K.; Jursenas, S.; Gruodis, A.; Simokaitiene, J.; Grazulevicius, J. V.; Valiyaveetil, S. J. *Phys. Chem. B* **2010**, 114, 1782

separación de regioisómeros 1,6 y 1,7 con morfolinás en las posiciones *bahía* (unidas por el nitrógeno) y con cadenas *n*-butílicas en las posiciones *imida*.⁵⁸

En cuanto a la PDI tribromada no se ha descrito su utilización en ninguna reacción para obtener un derivado trisustituido, posiblemente debido al discreto rendimiento que se obtiene de aquella a partir de las bromaciones anteriormente descritas.⁵⁹



Esquema 1.8. Síntesis de diferentes derivados de PDI a partir de PDI bromadas.

1.3.3 Funcionalización de las posiciones *orto*

Las posiciones *orto* fueron funcionalizadas por primera vez en el año 2009 por Osuka y su grupo. Consiguieron realizar alquilaciones (PDI-V)⁶⁰ y arilaciones (PDI-VI)⁶¹ directas en estas cuatro posiciones haciendo reaccionar alquenos terminales y fenilboronatos, respectivamente, con PDI en presencia de catalizadores de rutenio (**Figura 1.4**).

⁵⁸ Goretzki, G.; Davies, E. S.; Argent, S. P.; Alsindi, W. Z.; Blake, A. J.; Warren, J. E.; McMaster, J.; Champness, N. R. *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 8808

⁵⁹ Dubey, R. K.; Efimov, A.; Lemmetyinen, H. *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 778

⁶⁰ Nakazono, S.; Imazaki, Y.; Yoo, H.; Yang, J.; Sasamori, T.; Tokitoh, N.; Cedric, T.; Kageyama, H.; Kim, D.; Shinokubo, H.; Osuka, A. *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 7530

⁶¹ Nakazono, S.; Easwaramoorthi, S.; Kim, D.; Shinokubo, H.; Osuka, A. *Org. Lett.* **2009**, *11*, 5426

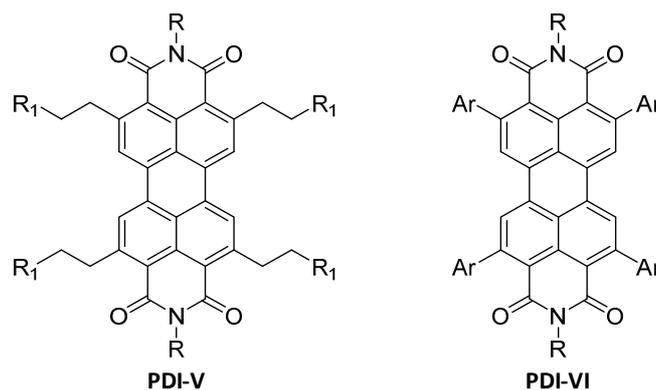


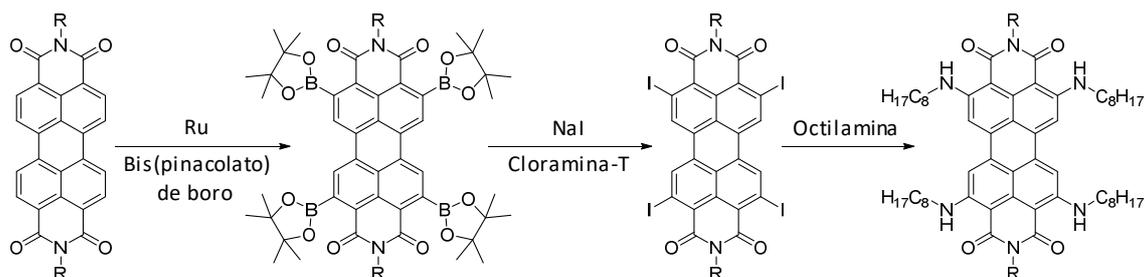
Figura 1.4. Estructura de las primeras PDI funcionalizadas en las posiciones *orto*.

No obstante, esta primera vía de síntesis de PDI con sustituyentes en las posiciones *orto* presentaba algunas desventajas como la limitación de los sustituyentes que podían introducirse en estas posiciones, así como los subproductos que los catalizadores de rutenio podían dar. Por ello se han ido buscando rutas de síntesis alternativas como la propuesta por Müllen en el año 2011.⁶² Según este método, para sintetizar una PDI tetrasustituida en *orto* primero se hace reaccionar una PDI con pinacolato de boro y un catalizador de rutenio para obtener una PDI funcionalizada con cuatro ésteres borónicos en las posiciones *orto* (PDI-VII). Posteriormente se pueden intercambiar estos ésteres borónicos por halógenos (PDI-VIII) que, finalmente, pueden ser desplazados por otros sustituyentes mediante reacciones como la sustitución nucleófila (PDI-IX) (**Esquema 1.9**). Sin embargo, hasta la fecha se han publicado pocos trabajos con PDI funcionalizadas en las posiciones *orto*, posiblemente debido a que han sido sintetizadas por primera vez hace relativamente poco y porque los catalizadores utilizados de rutenio (y en algunos casos iridio) son caros. Es por ello que se están investigando rutas más asequibles, con menos pasos de síntesis y con las que se puedan obtener más variedad de compuestos. Por ejemplo, este mismo año se ha publicado la síntesis de una PDI tetrasustituida en *orto* haciendo reaccionar una PDI con un reactivo de Grignard.⁶³ Además, también se investiga para obtener PDI con diferentes grados de sustitución en las posiciones *orto* y no siempre obtener derivados tetrasustituidos en dichas posiciones. Por ejemplo hay publicaciones con PDI monosustituidas en *orto*.⁶⁴

⁶² a) Battagliarin, G.; Li, C.; Enkelmann, V.; Müllen, K. *Org. Lett.* **2011**, 13, 3012; b) Battagliarin, G.; Zhao, Y.; Li, C.; Müllen, K. *Org. Lett.* **2011**, 13, 3399

⁶³ Li, X.; Wang, H.; Schneider, J. A.; Wei, Z.; Lai, W.-Y.; Huang, W.; Wudl, F.; Zheng, Y. *J. Mater. Chem. C* **2017**, 5, 2781

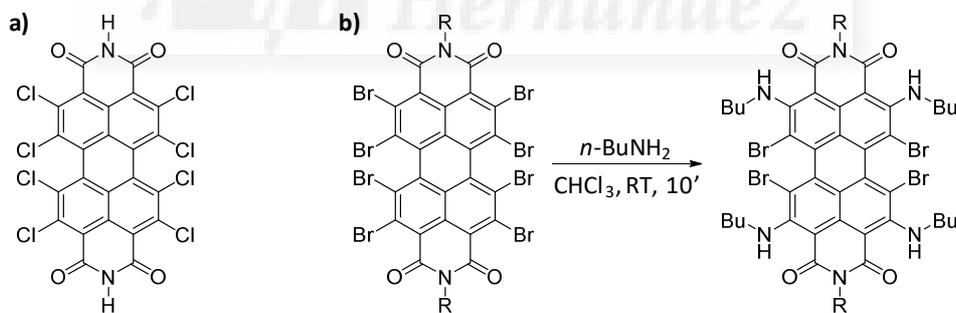
⁶⁴ Fan, Y.; Ziabrev, K.; Zhang, S.; Lin, B.; Barlow, S.; Marder, S. R. *ACS Omega* **2017**, 2, 377



Esquema 1.9. Síntesis de una PDI tetrasustituida en orto a través de la ruta propuesta por Müllen.

1.3.4 Funcionalización completa de las posiciones *bahía* y *orto*

Son pocas las publicaciones hasta la fecha de PDI con todas las posiciones del núcleo de perileno (*bahía* y *orto*) funcionalizadas, es decir, octasustituida. En 2010, Würthner publicó la síntesis de una PDI octaclorada (**Esquema 1.10-a**) tratando una PDI con cloro y ácido clorosulfónico.⁶⁵ Recientemente, en el año 2016, se ha publicado la síntesis tanto de PDA como de PDI octabromadas para estudiar sus propiedades. Un punto interesante a destacar de este trabajo es que tratan una PDI octabromada con butilamina para realizar una S_NAr . Los productos obtenidos en esta reacción son PDI con los bromos en las *bahía* intactos y diferentes grados de sustitución (tetra, tri y disustitución) de aminas en las posiciones *orto* (**Esquema 1.10-b**).⁶⁶ Además de ésta, hay otras publicaciones similares sobre S_NAr en PDI octahalogenadas con diferentes nucleófilos donde también se consigue la regioselectividad de la S_NAr en las posiciones *orto* sobre las *bahía*.⁶⁷



Esquema 1.10. a) Primera PDI octaclorada publicada. **b)** Reacción de *n*-butilamina con una PDI octabromada.

⁶⁵ Gsanger, M.; Oh, J. H.; Könemann, M.; Hoffken, W.; Krause, A. M.; Bao, Z. N.; Würthner, F. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 740

⁶⁶ Kumar, Y.; Kumar, S.; Kumar Keshri, S.; Shukla, J.; Singh, S. S.; Thakur, T. S.; Denti, M.; Facchetti, A.; Mukhopadhyay, A. *Org. Lett.* **2016**, *18*, 472

⁶⁷ Yue, W.; Jiang, W.; Böckmann, M.; Doltsinis, N. L.; Wang, Z. *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 5209

1.3.5 Expansión del núcleo de perileno de las perilenodiimidias

El núcleo de perileno de las PDI se puede expandir longitudinal y lateralmente aumentando así la conjugación del sistema.⁶⁸ La expansión longitudinal permite obtener terrilenodiimidias (TDI) y cuaterrilenodiimidias (QDI). Las TDI se obtienen de la unión entre una PMI y una naftalenomonoimida (NMI) por sus posiciones *peri* y las QDI por la unión de dos PMI por las mismas posiciones (**Figura 1.5**). Estas uniones pueden hacerse mediante acoplamientos de Suzuki, sintetizando los derivados de éster borónicos y bromados correspondientes, o mediante un acoplamiento directo con DBN y *t*-butóxido de sodio.⁶⁹

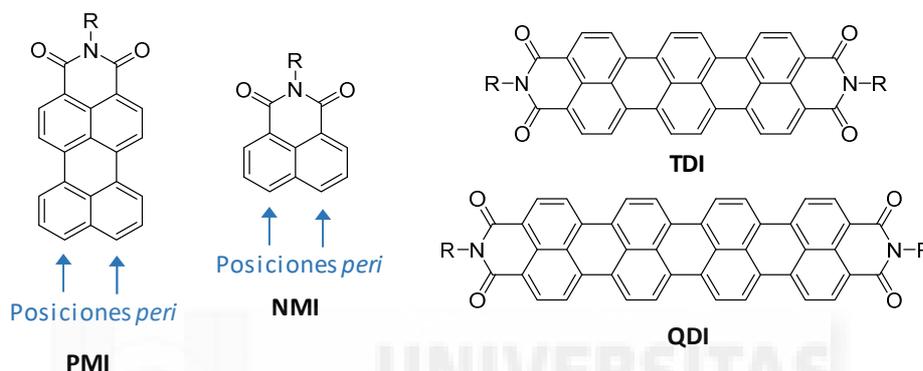
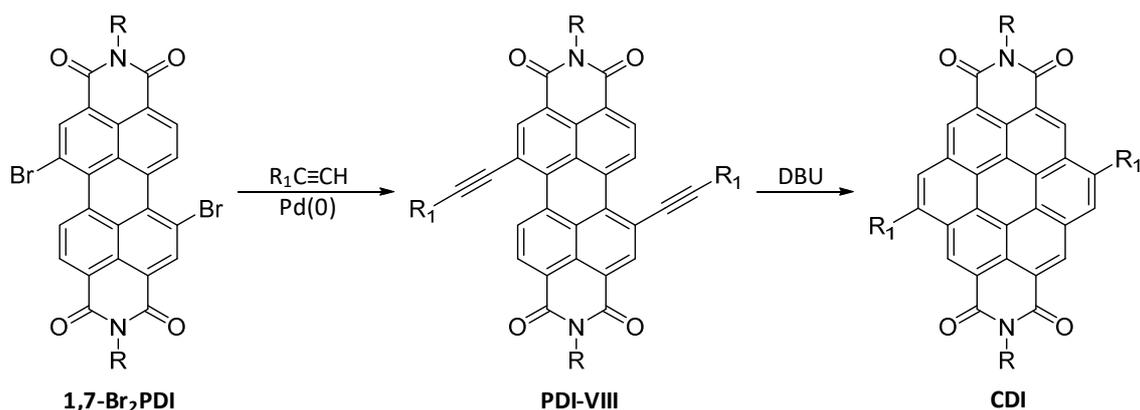


Figura 1.5. Estructuras básicas de una TDI y una QDI y de los reactivos para sintetizarlos: la PMI y la NMI.

Por otro lado, la expansión lateral da como resultado coronendiimidias (CDI). Éstas se suelen obtener por reacciones de 1,7-Br₂PDI con alquinos terminales para obtener un intermedio (PDI-VIII) que, con tratamiento con DBU, cicla para obtener la CDI.⁵⁶



Esquema 1.11. Ejemplo de ruta de síntesis de una CDI.

⁶⁸ Chen, L.; Li, C.; Müllen, K. *J. Mater. Chem. C* **2014**, 2, 1938

⁶⁹ Nolde, F.; Qu, J.; Kohl, C.; Pschirer, N. G.; Reuther, E.; Müllen, K. *Chem. Eur. J.* **2005**, 11, 3959

1.4 Propiedades físicas de las perilenodiimidias

Al comienzo de este capítulo introductorio se ha comentado que las PDI son colorantes aceptores de electrones con altas estabilidades térmica, química, física y fotofísica. En este punto se describirán algunas propiedades destacables de las PDI y de cómo varían dependiendo de los sustituyentes que haya en sus diferentes posiciones funcionalizables.

1.4.1 Ordenamiento y solubilidad

Los PDA son moléculas planas que tienden a agregarse por interacciones π - π de los núcleos aromáticos de perileno. Esto hace que los PDA sean altamente insolubles en los disolventes orgánicos convencionales. En el caso de las PDI sin sustituyentes en las posiciones *bahía* también las moléculas son planas y hay interacciones π - π , sin embargo, a diferencia de los PDA, las PDI tienen sustituyentes en las posiciones *imida*. Estos sustituyentes juegan un papel fundamental ya que influyen tanto en el ordenamiento de la PDI como en su solubilidad, alterando las interacciones π - π en mayor o menor medida.⁷⁰

Ya se ha mencionado al inicio de este capítulo que las PDI son pigmentos que pueden tener diferentes colores en estado sólido. Esto es debido a que estos sustituyentes determinan la distribución longitudinal y transversal de las moléculas de PDI, y con ello el color que tiene cada PDI en estado sólido (**Figura 1.6**).⁷¹

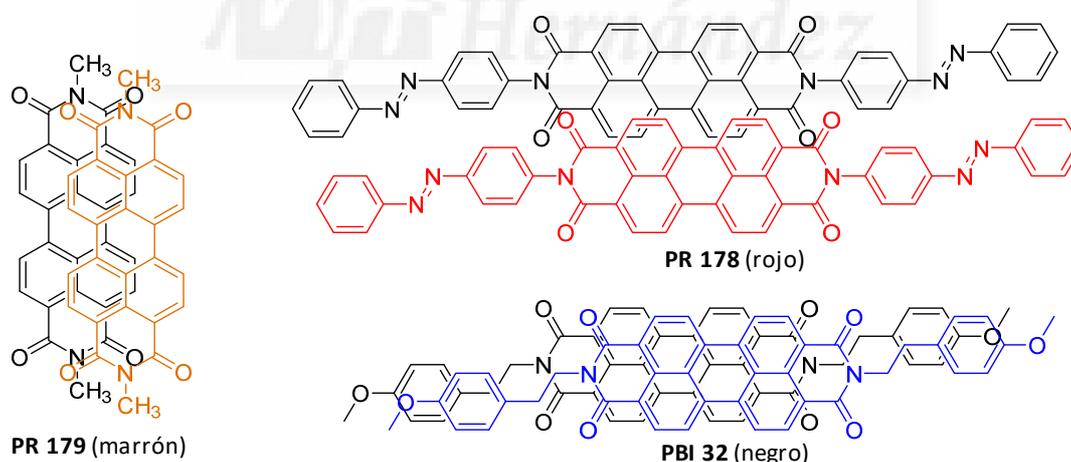


Figura 1.6. Ordenamiento de algunas PDI en estado sólido y color que tienen como consecuencia de aquel.

⁷⁰ Würthner, F.; Saha-Möller, C. R.; Fimmel, B.; Ogi, S.; Leowanawat, P.; Schmidt, D. *Chem. Rev.* **2016**, 116, 962

⁷¹ a) Graser, F.; Hädicke, E. *Liebigs Ann. Chem.* **1980**, 1994; b) Graser, F.; Hädicke, E. *Liebigs Ann. Chem.* **1984**, 483; c) Hädicke, E.; Graser, F. *Acta Crystallogr., Sect. C* **1986**, 42, 189. d) Hädicke, E.; Graser, F. *Acta Crystallogr., Sect. C* **1986**, 42, 195; e) Klebe, G.; Graser, F.; Hädicke, E.; Berndt, J. *Acta Crystallogr., Sect. B*, **1989**, 45, 69

Los sustituyentes en las posiciones *imida* también dan solubilidad a las PDI, consiguiéndose mayores solubilidades en los disolventes orgánicos cuanto más voluminoso y ramificado sea el sustituyente (alto impedimento estérico) como los sustituyentes de tipo cola de golondrina (por ejemplo el 1-hexilheptilo)⁷² o el *t*-butilo entre otros.³⁰ Además, si se incluyen sustituyentes hidrófilos, como sulfonatos o cadenas poli(oxi-etileno), se consigue que las PDI sean solubles en agua.⁷³

Por otro lado, la introducción de sustituyentes en las posiciones *bahía* también aumenta la solubilidad de la PDI. Al añadirse sustituyentes en dichas posiciones el anillo de perileno se deforma, acabando con la planaridad de la molécula y disminuyendo así las interacciones π - π . Lo que ocurre en el núcleo de perileno es una torsión de una subunidad de naftaleno respecto de la otra para acomodar los sustituyentes en la *bahía*, creándose ángulos de torsión (θ). Por ejemplo, de acuerdo con el modelado molecular por el método AM1, existen varias conformaciones en las PDI con cuatro grupos ariloxi (PDI-IX), observándose la torsión de un anillo de naftaleno (rojo) sobre el otro (verde) (Figura 1.7).⁷⁴

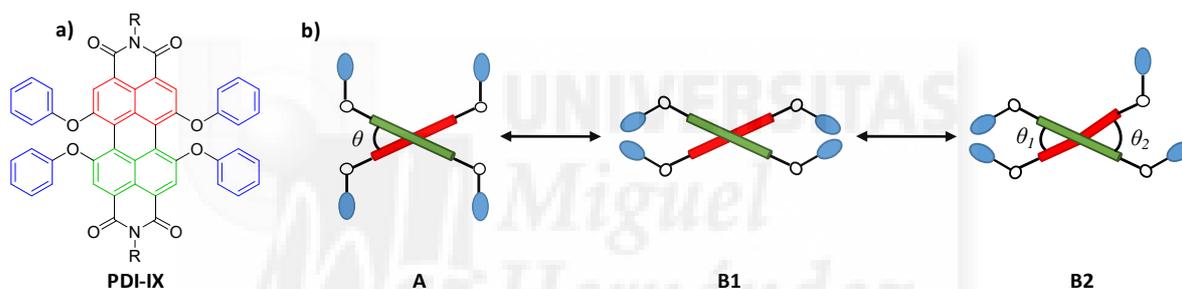


Figura 1.7. a) Estructura de una 1,6,7,12-tetraariloxiPDI. **b)** Representación (vista longitudinal) de la torsión de los naftalenos de esta PDI y las conformaciones derivadas de las diferentes orientaciones de los sustituyentes.

En la **Tabla 1.2** se exponen algunos ángulos de torsión determinados experimentalmente mediante rayos-X en estructuras cristalinas de algunos derivados de PDI.⁷⁵ Como se puede ver cuando la PDI no presenta sustituyentes no se aprecia ángulo de torsión. El ángulo también es mínimo en los derivados 1,7-dicianosustituidos. Para el resto de ejemplos se observa que, dependiendo del tipo y del número de sustituyentes, cambia la magnitud del ángulo de torsión.

⁷² Türkmen, G.; Erten-Ela, S.; Icli, S. *Dyes Pigments* **2009**, 83, 297

⁷³ Ideas in Chemistry and Molecular Sciences: Advances in Synthetic Chemistry, Chapter 13: Water-Soluble Perylene Dyes, Schmidt, C. D.; Hirsch, A. (Eds: B. Pignataro), Wiley-VCH, **2010**

⁷⁴ Würthner, F. *Pure Appl. Chem.* **2006**, 78, 2341

⁷⁵ a) Chen, Z.; Baumeister, U.; Tschierske, C.; Würthner, F. *Chem. Eur. J.* **2007**, 13, 450. b) Ruiz-Delgado, M. C.; Kim, E. -G.; da Silva-Filho, D. A.; Bredas, J. -L. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 3375

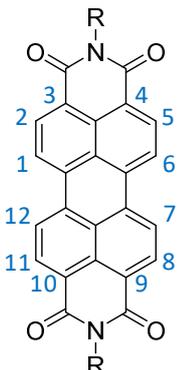
| Estructura PDI | Sustituyentes | Ángulo experimental θ (°) |
|---|-----------------------------------|----------------------------------|
|  | Sin sustituyentes | 0 |
| | 1,7-difenoxiPDI | 15 |
| | 1,7-dipentafluorofenoxiPDI | 18 |
| | 1,7-dibromoPDI | 24 |
| | 1,7-dipirrolidin- <i>N</i> -ilPDI | 25 |
| | 1,6,7,12-tetracloroPDI | 36 |
| | 1,6,7,12-tetrafenoxiPDI | 27 |
| | 1,7-dicianoPDI | 5 |

Tabla 1.2. Ángulos de torsión experimentales de diferentes PDI.

Por otro lado, las PDI en disolución pueden presentar dos tipos de agregación: tipo H y tipo J. Las propiedades ópticas de absorción y emisión de las PDI (que se comentarán en el próximo punto) se ven afectadas según el tipo de agregados que formen éstas (Figura 1.8):

- Agregados de tipo H: las moléculas se apilan de forma paralela, lo que da lugar a un desplazamiento hipsocrómico, tanto de los máximos de absorción como de emisión, directamente proporcional al incremento de la concentración de analito, aunque existe un límite de saturación de este efecto.
- Agregados de tipo J: Las unidades de PDI se disponen en una estructura deslizada y/o rotada, produciendo en este caso un desplazamiento batocrómico de los máximos de absorción y emisión directamente proporcional al aumento de la concentración de PDI. Este tipo de agregación presenta tres posibles variantes: “brickwork-type”, “ladder-type”, “staircase-type” (en castellano: tipo ladrillo, tipo escalera y tipo escalinata, respectivamente).

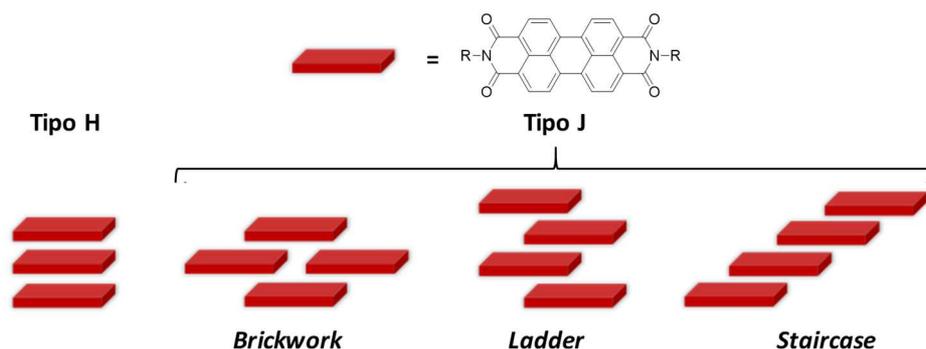


Figura 1.8. Tipos de agregados que pueden formar las PDI en disolución.

La agregación de tipo H es típica en las PDI no sustituidas en las posiciones *bahía*,⁷⁶ aunque éstas también pueden formar agregados de tipo J cuando el sustituyente de

⁷⁶ Zugenmaier, P.; Duff, J.; Bluhm, T. L. *Cryst. Res. Technol.* **2000**, 35, 1095

las posiciones *imida* es de tipo cadena ramificada.⁷⁷ Por otra parte, los derivados de PDI en disolución con sustituyentes en las posiciones *bahía* suelen formar agregados de tipo J, debido a que la estructura del núcleo de perileno no es plana y al impedimento estérico causado por los sustituyentes.⁷⁸

En lo que respecta al estudio de la solubilidad y ordenamiento de las PDI con sustituyentes en las posiciones *orto*, al haber sido sintetizadas hace relativamente poco tiempo, está todavía en desarrollo. Sin embargo, hasta la fecha, se puede afirmar que la introducción de sustituyentes en dichas posiciones aumenta la solubilidad de la PDI pero no se aprecia torsión entre las subunidades de naftaleno, con lo cual la PDI sigue siendo plana.⁶³

Por último, cabe destacar que se ha demostrado que algunas PDI sin sustituyentes en el núcleo de perileno pueden alcanzar el estado cristal líquido. Este estado es un intermedio entre el sólido y el líquido, en el cual las moléculas están ordenadas orientacionalmente, pero no tienen una posición determinada. En el estado cristal líquido las moléculas pueden disponerse de diferentes formas, denominándose cada una de estas ordenaciones mesofase. En el caso de estas PDI alcanzan el estado cristal líquido en función de la temperatura (cristales líquido termótropos) y forman mesofases columnares.⁷⁹

1.4.2 Absorbancia

En el espectro ultravioleta-visible (UV-vis) de disoluciones diluidas de PDI sin sustituyentes en el núcleo de perileno se observa unas bandas intensas entre 450 y 550 nm, con un máximo de absorción en torno a 526 nm (de ahí el color rojo que presentan las PDI)²⁶ y coeficientes de extinción molar cercanos a $10^5 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ (**Figura 1.9a**). Estas bandas surgen de la transición del estado fundamental de la PDI a su estado electrónico excitado ($\pi \rightarrow \pi^*$). Las bandas de un mismo compuesto pueden cambiar de forma, intensidad y desplazarse los máximos de absorción en función del disolvente, ya que según cual sea éste las moléculas se agregan de una forma u otra provocando alteraciones en el espectro de UV-vis.⁸⁰

Cuando se encuentran sustituyentes electrón-dadores en las posiciones *bahía* de la PDI se observan cambios significativos en el espectro de ultravioleta. Por lo general, las bandas suelen tener coeficientes de extinción molar menores y suelen aparecer a longitudes de onda más altas. Estas bandas se asignan a la transición de transferencia de carga de los grupos electrón-dadores al núcleo de perileno (**Figura 1.9b**).⁵² La aparición de estas bandas y el desplazamiento de las anteriores hacen que el perileno

⁷⁷ Ghosh, S.; Li, X. -Q.; Stepanenko, V.; Würthner, F. *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 11343

⁷⁸ Zhang, Z.; Zhang, X.; Zhan, C.; Lu, Z.; Ding, X.; He, S.; Yao, J. *Soft Matter* **2013**, *9*, 3089

⁷⁹ Wicklein, A.; Lang, A.; Muth, M.; Thelakkat, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 14442

⁸⁰ Oltean, M.; Calborean, A.; Mile, G.; Vidrighin, M.; Iosin, M.; Leopold, L.; Maniu, D.; Leopold, N.; Chis, V. *Spectrochim. Acta A* **2012**, *97*, 703.

cambio de color a, por ejemplo, verde oscuro cuando el sustituyente es una piperidina o morado cuando es 1-butoxilo, unidos a la posición *bahía* por el nitrógeno y el oxígeno, respectivamente. De esto también se deduce que en función de la naturaleza del grupo dador se obtendrán bandas de transferencia a una longitud de onda u otra, consiguiéndose mayores desplazamientos batocrómicos (hacia el rojo) cuanto más dador sea el sustituyente.⁸¹ Además, cuanto mayor sea el número de sustituyentes dadores sobre el núcleo de perileno y según en qué posición se encuentren, más se desplazará la banda de transferencia a longitudes de onda más altas.⁸² Por ejemplo, la PDI 1,7-disustituida con piperidinas es verde ($\lambda_{\text{abs-max}}$ 680 nm) y la PDI 1,6-disustituida también con piperidinas es azul ($\lambda_{\text{abs-max}}$ 650 nm) (Figura 1.9c).⁸³

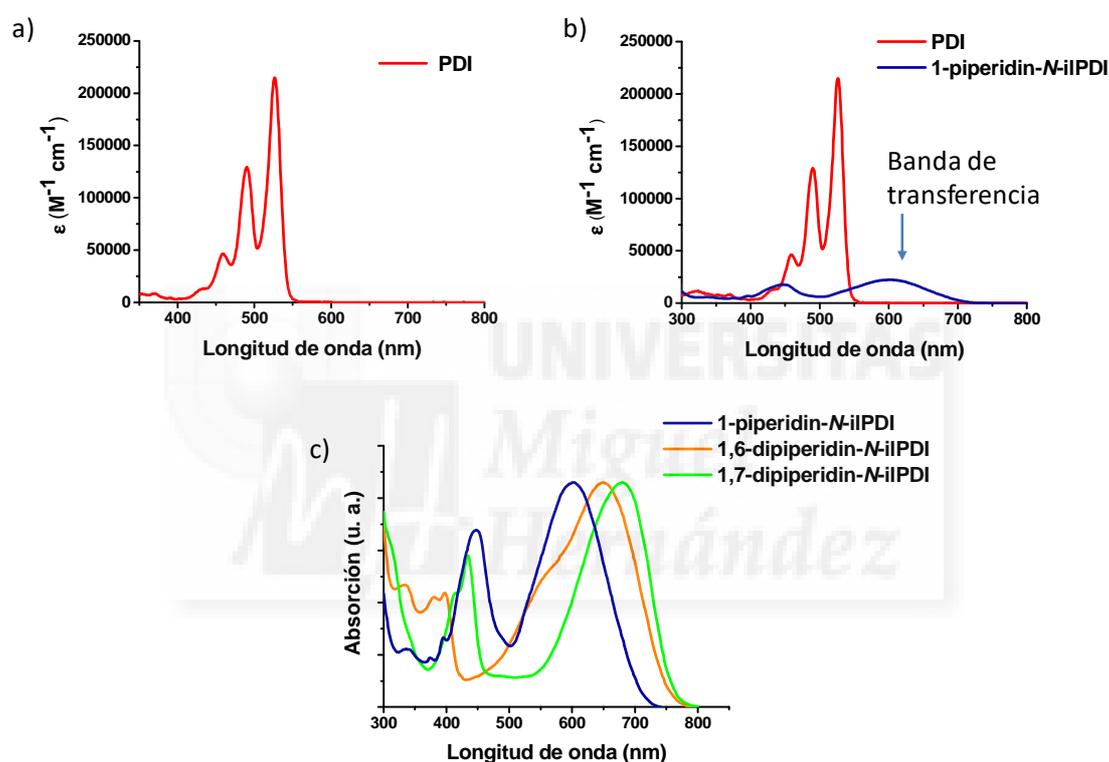


Figura 1.9. **a)** Espectro UV-vis de una PDI sin sustituyentes. **b)** Comparación del espectro de UV-vis de una PDI sin sustituyentes con el de una PDI monosustituida en *bahía* con una piperidina. **c)** Comparación de los espectros de una PDI monosustituida, una 1,6-disustituida y otra 1,7-disustituida con piperidinas.

En la **Tabla 1.3** se presentan algunos ejemplos de máximos de absorción de PDI con sustituyentes dadores en las posiciones *bahía*, así como el color que tienen estos compuestos.

⁸¹ Kong, X.; Gao, J.; Ma, T.; Wang, M.; Zhang, A.; Shi, Z.; Wei, Y. *Dyes Pigments*, **2012**, 95, 450

⁸² Feng, J.; Wang, D.; Wang, H.; Zhang, D.; Zhang, L.; Li, X. *J. Phys. Org. Chem.* **2011**, 24, 621

⁸³ Fan, L.; Xu, Y.; Tian, H. *Tetrahedron Lett.* **2005**, 46, 4443

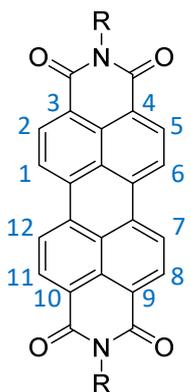
| Estructura PDI | Sustituyentes | $\lambda_{\text{abs-max}}$ (nm) | Color en disolución | Ref. |
|---|-----------------------------------|---------------------------------|---------------------|------|
|  | Sin sustituyentes | 526 | Rojo | 26 |
| | 1,6-dipirrolidin- <i>N</i> -ilPDI | 681 | Azul | 82 |
| | 1,7-dipirrolidin- <i>N</i> -ilPDI | 698 | Verde | 82 |
| | 1,6-dipiperidin- <i>N</i> -ilPDI | 650 | Azul | 82 |
| | 1,7-dipiperidin- <i>N</i> -ilPDI | 680 | Verde | 82 |
| | 1,7-didodeciloxiPDI | 570 | Morado | 52 |
| | 1-hexiltioPDI | 543 | Morado | 84 |
| | 1,6-dideciltioPDI | 530 | Lila | 84 |

Tabla 1.3. Longitudes de onda de máxima absorción de algunos derivados de PDI con sustituyentes dadores de densidad de carga electrónica en las posiciones bahía.

En lo que respecta a las PDI con grupos aceptores en las posiciones *bahía*, en comparación con el espectro UV-vis de la PDI sin sustituyentes en estas posiciones, no se observan desplazamientos significativos de los máximos del espectro, independientemente de cuál sea el sustituyente y el número de sustituyentes.

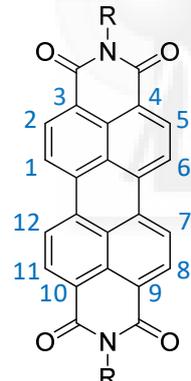
| Estructura PDI | Sustituyentes | $\lambda_{\text{abs-max}}$ (nm) | Ref. |
|---|------------------------|---------------------------------|------|
|  | Sin sustituyentes | 526 | 26 |
| | 1-bromoPDI | 524 | 50 |
| | 1,7-dibromoPDI | 526 | 50 |
| | 1,6,7-tribromoPDI | 529 | 49 |
| | 1-nitroPDI | 518 | 85 |
| | 1,7-dinitroPDI | 515 | 85 |
| | 1,6,7,12-tetracloroPDI | 518 | 38 |
| | 1,7(6)-dicianoPDI | 530 | 55 |

Tabla 1.4. Longitudes de onda de máxima absorción de algunos derivados de PDI con sustituyentes aceptores de densidad de carga electrónica en las posiciones bahía.

En la **Tabla 1.4** se exponen las longitudes de onda de absorción máxima de algunos derivados de PDI con sustituyentes electrón-aceptores, donde se aprecia que son similares a los de la PDI sin sustituyentes. Por ejemplo, se ve que con bromos como sustituyentes el máximo de absorción aparece prácticamente a la misma longitud de onda.⁵⁰ También con un grupo nitro se observan leves desplazamientos hipsocrómicos (hacia el azul), siendo más pronunciados con dos grupos nitro.⁸⁵ Además, como cabría esperar, al no haber transferencia de carga desde el sustituyente al núcleo de perileno,

⁸⁴ Zink-Lorre, N.; Font-Sanchis, E.; Sastre-Santos, Á.; Fernández-Lázaro, F. *Org. Biomol. Chem.* **2016**, *14*, 9375

⁸⁵ Chen, K. -Y.; Chow, T. J. *Tetrahedron Lett.* **2010**, *51*, 5959

no hay presencia de bandas de transferencia en el espectro UV-vis de estos compuestos. Todo esto hace que el color de dichas PDI sea rojo, como el de la PDI sin sustituyentes.

Aunque las posiciones *orto*, como ya se ha dicho, son las menos estudiadas, hay algunos puntos interesantes a resaltar de los espectros UV-vis de las moléculas publicadas. Los máximos de absorción, tanto en grupos dadores como aceptores de densidad de carga, suelen ser o parecidos o con pequeños desplazamientos hipsocrómicos (< 25 nm), en comparación con los espectros de UV-vis de la PDI sin sustituyentes. Curiosamente, no se observa bandas de transferencia al núcleo de perileno en la mayoría de estos espectros, con independencia de si el sustituyente es dador o aceptor. Estos compuestos, por tanto, también son rojos como la PDI sin sustituyentes. En la **Tabla 1.5** se muestran algunos ejemplos de máximos de absorción de diferentes PDI con sustituyentes en *orto*.⁶⁰⁻⁶²

| Estructura PDI | Sustituyentes | $\lambda_{\text{abs-max}}$ (nm) | Ref. |
|----------------|-----------------------------|---------------------------------|------|
| | Sin sustituyentes | 526 | 26 |
| | 2,5,8,11-tetrabutylPDI | 521 | 60 |
| | 2,5,8,11-tetrafenilPDI | 524 | 61 |
| | 2,5,8,11-tetracloroPDI | 505 | 62 |
| | 2,5,8,11-tetrabromoPDI | 509 | 62 |
| | 2,5,8,11-tetrayodoPDI | 518 | 62 |
| | 2,5,8,11-tetrabutilaminoPDI | 512 | 62 |
| | 2,5,8,11-tetracianoPDI | 518 | 62 |

Tabla 1.5. Longitudes de onda de máxima absorción de algunos derivados de PDI con sustituyentes en *orto*.

Por último, mencionar que los sustituyentes en las posiciones *imida* no afectan a los espectros UV-vis. Por ejemplo, no se observan desplazamientos de los máximos de absorción en dos PDI con los mismos sustituyentes en el núcleo de perileno, pero con diferentes sustituyentes en las posiciones *imida*. Esto es debido a la existencia de nodos sobre los átomos de nitrógeno de las imidas en los orbitales HOMO (orbital ocupado de mayor energía, del inglés *Highest Occupied Molecular Orbital*) y LUMO (orbital desocupado de menor energía, del inglés *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*) de las PDI (**Figura 1.10**).⁸⁶

⁸⁶ Langhals, H.; Demmig, S.; Huber, H. *Spectrochim. Acta* **1988**, *44A*, 1189

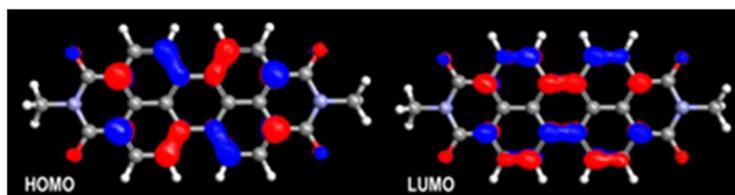


Figura 1.10. Orbitales HOMO y LUMO de la *N,N'*-dimetilperilendiimida a partir de cálculos DFT.

1.4.3 Fluorescencia

Las PDI son compuestos que emiten en disolución e, incluso, algunas de ellas pueden emitir en estado sólido.⁸⁷ El espectro de emisión fluorescente de las PDI típicamente exhibe un pequeño desplazamiento de Stokes y, en algunos casos, aparece casi como una imagen especular del espectro de absorción en disolventes como tolueno y cloroformo (**Figura 1.11**).

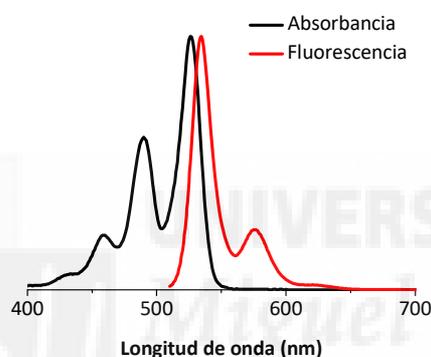


Figura 1.11. Espectros de absorción y emisión de una PDI sin sustituyentes sobre el anillo aromático.

Además, las PDI sin sustituyentes en el núcleo tienen rendimientos cuánticos de fluorescencia (Φ_f) cercanos a la unidad, que no se ven afectados por la presencia de oxígeno, lo que les convierte en buenos patrones para usarlos como referencia a la hora de calcular el Φ_f de otros compuestos.⁸⁸ Los sustituyentes sobre las imidas no afectan tampoco al espectro de emisión de las PDI debido a los nodos sobre los nitrógenos pero, sin embargo, se ha comprobado que si los sustituyentes de las imidas no están en el mismo plano que el perileno el rendimiento cuántico de fluorescencia disminuye.²⁶ Por otro lado, los espectros de emisión sí que se ven afectados por los sustituyentes en las *bahía*. Generalmente, las PDI con sustituyentes electrón-aceptores siguen teniendo Φ_f con un valor cercano a la unidad. Por el contrario, el Φ_f de las PDI con sustituyentes electrón-dadores disminuye significativamente, e incluso en PDI con sustituyentes muy electrón-dadores prácticamente no hay emisión de fluorescencia. En la **Tabla 1.6** se presentan algunos ejemplos de derivados de PDI con sus longitudes de onda de los máximos de emisión (λ_{em-max}) y Φ_f .

⁸⁷ Langhals, H.; Krotz, O.; Polborn, K.; Mayer, P. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 2427

⁸⁸ Langhals, H.; Karolin, J.; Johansson, B. A. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1998**, *84*, 2919

| Estructura PDI | Sustituyentes | λ_{em-max} (nm) | Φ_f (%) | Ref. |
|----------------|------------------------------------|-------------------------|--------------|------|
| | Sin sustituyentes | 533 | 100 | 26 |
| | 1,6,7,12-tetracloroPDI | 549 | 100 | 26 |
| | 1,7-dibromoPDI | 542 | 100 | 26 |
| | 1,7-difenoxiPDI | 608 | 96 | 26 |
| | 1,7- dipirrolidin- <i>N</i> -ilPDI | 721 | 35 | 26 |
| | 1,7-didodeciloxiPDI | 597 | 92 | 52 |
| | 1,7-bis(dimetilamino)PDI | 755 | 20 | 89 |
| | 1,7-bis(difenilamino)PDI | 770 | 4 | 89 |

Tabla 1.6. Longitudes de onda de máxima emisión de algunos derivados de PDI y sus rendimientos cuánticos de fluorescencia.

1.4.4 Propiedades rédox

En la PDI sin sustituyentes se observan dos potenciales de reducción reversibles a -1,0 V y a -1,2 V, así como un potencial de oxidación reversible a +1.2 V. Del mismo modo que ocurre con las propiedades ópticas, el sustituyente en las posiciones *imida* tiene un efecto débil en los potenciales rédox, pero éstos sí que varían según los sustituyentes en el resto de posiciones funcionalizables de la PDI (**Tabla 1.7**).

| PDI | $E_{red 2}$ (V) | $E_{red 1}$ (V) | $E_{ox 1}$ (V) | $E_{ox 2}$ (V) | Ref. |
|------------------------------------|-----------------|-----------------|----------------|----------------|------|
| Sin sustituyentes | -1,21 | -0,98 | +1,21 | | 26 |
| 1,6,7,12-tetracloro-PDI | -1,07 | -0,87 | | | 26 |
| 1,7-diciano-PDI | -0,92 | -0,59 | | | 29 |
| 1,7-dipirrolidin- <i>N</i> -il-PDI | -1,46 | -1,28 | +0,16 | +0,23 | 29 |
| 2,5,8,11-tetracloro-PDI | -1,06 | -0,83 | | | 90 |
| 1,6,7,12-tetrafenoxi-PDI | -1,25 | -1,09 | +0,8 | | 91 |

Tabla 1.7. Propiedades rédox de las PDI según su funcionalización.

En el caso de derivados de PDI sustituidos en las posiciones *bahía* se observa que con grupos que retiran densidad de carga el primer potencial de reducción es menor y, por tanto, se reducen con mayor facilidad, pero se oxidan peor. Con grupos electrodadores pasa lo contrario: la reducción está desfavorecida y la oxidación facilitada. Cuanto mayor es el número de grupos que ceden densidad de carga, mayor es la estabilidad del derivado de PDI a la hora de ceder un electrón.

⁸⁹ Shibano, Y.; Imahori, H.; Adachi, C. *J. Phys. Chem. C* **2009**, 113, 15454

⁹⁰ Battagliarin, G.; Zhao, Y.; Li, C.; Müllen, K. *Org. Lett.* **2011**, 13, 3399

⁹¹ Würthner, F.; Thalacker, C.; Diele, S.; Tschierske, C. *Chem. Eur. J.* **2001**, 7, 2245

El efecto de los sustituyentes en las posiciones *orto* es similar a cuando están en las posiciones *bahía*, pero no tan acusado si tomamos como referencia la PDI sin sustituyentes.

1.5 Aplicaciones de las perilenodiimidias

Las PDI han sido aplicadas en múltiples campos debido a las notables propiedades descritas en este capítulo y a la posibilidad de variar estas propiedades modificando la estructura de la PDI mediante diversas reacciones químicas.

Como se ha comentado al inicio de este capítulo introductorio, las PDI han sido tradicionalmente usadas como pigmentos y como colorantes fluorescentes. Se usan como pigmentos sobre todo en fibras, por ejemplo, para alfombras, y en la industria automovilística. Son pigmentos relativamente caros, pero su durabilidad y alta calidad justifican su utilización.

Por otro lado, gracias a su capacidad de reducirse fácilmente y de forma reversible, las PDI han sido estudiadas como elemento aceptor en dispositivos fotovoltaicos orgánicos. Si se comparan con otras moléculas orgánicas aceptoras comunes como los derivados de fullereno, las PDI sin sustituyentes en el núcleo de perileno, poseen una afinidad electrónica comparable a éstos y, además, desde el punto de vista electrónico, se pueden combinar con prácticamente los mismos semiconductores dadores de electrones. Además, las PDI presentan ciertas ventajas sobre los fulerenos como, por ejemplo, su capacidad de absorber intensamente radiación visible. Por estas razones, las PDI se postulan como una alternativa que podría mejorar las prestaciones que ofrecen los derivados de fullereno.^{28,92} En este tipo de dispositivos se han estudiado, principalmente, PDI sin sustituyentes o con sustituyentes electroaceptores en el núcleo, y tanto en forma de monómeros, como de polímeros.⁹³ Aun así, también se han investigado PDI con grupos electroadores en estos dispositivos.⁹⁴ Cabe mencionar que, aunque se suelen utilizar como elementos aceptores, también se han estudiado como componentes dadores en sistemas dador-aceptor de electrones.⁹⁵

A parte de su uso en dispositivos fotovoltaicos orgánicos, las PDI se han estudiado en muchos otros dispositivos ópticos y optoelectrónicos, como son láseres de colorante,⁹⁶

⁹² Kozma, E.; Catellani, M. *Dyes Pigments* **2013**, 98, 160

⁹³ Li, C.; Müllen, K. *Eco- and Renewable Energy Materials. Chapter 2: Perylenes in Organic Photovoltaics*. (Ed: Y. Zhou), Springer, **2015**

⁹⁴ Shibano, Y.; Umeyama, T.; Matano, Y.; Imahori, H. *Org. Lett.* **2007**, 9, 1971

⁹⁵ a) Shibano, Y.; Umeyama, T.; Matano, Y.; Tkachenko, N. V.; Lemmetyinen, H.; Araki, Y.; Ito, O.; Imahori, H. *J. Phys. Chem. C* **2007**, 111, 6133; b) Pla, S.; Martín-Gomis, L.; Ohkubo, K.; Fukuzumi, S.; Fernández-Lázaro, F.; Sastre-Santos, Á. *Asian J. Org. Chem.* **2014**, 3, 185

⁹⁶ Belfield, K. D.; Bondar, M. V.; Hernandez, F. E.; Przhonska, O. V. *J. Phys. Chem. C* **2008**, 112, 5618

recolectores de luz solar fluorescente,⁹⁷ OLED,⁹⁸ OFET,⁹⁹ fotorreceptores xerográficos¹⁰⁰ o filtros de color en pantallas de cristal líquido (LCD),¹⁰¹ entre otros.

Las PDI también han sido utilizadas con otros fines diferentes al de formar parte de algún dispositivo electrónico como, por ejemplo, detectores de huellas dactilares¹⁰² o, en concreto los PDA, como precursores de nuevas nanoestructuras fluorescentes de carbono bautizadas como nanoaros de cebolla.¹⁰³

Por último, destacar que las PDI también han sido estudiadas en áreas como la biología o la medicina como sensores de biomoléculas (ADN, ARN, proteínas),¹⁰⁴ marcadores de receptores de estrógeno¹⁰⁵ o en terapia fotodinámica contra el cáncer.¹⁰⁶



⁹⁷ Debije, M. G.; Verbunt, P. P. C. *Adv. Energy Mater.* **2012**, 2, 12

⁹⁸ Kozma, E.; Mróz, W.; Villafiorita-Monteleone, F.; Galeotti, F.; Andicsová-Eckstein, A.; Catellani, M.; Botta, C. *RSC Adv.* **2016**, 6, 61175

⁹⁹ Mei, J.; Diao, Y.; Appleton, A. L.; Fang, L.; Bao, Z. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 6724

¹⁰⁰ Law, K. Y. *Chem. Rev.* **1993**, 93, 449

¹⁰¹ Kim, J. Y.; Hwang, T. G.; Kim, S. H.; Namgoong, J. W.; Kim, J. E.; Sakong, C.; Choi, J.; Lee, W.; Kim, J. P. *Dyes Pigments* **2017**, 136, 836

¹⁰² Choi, M. J.; Smoother, T.; Martin, A. A.; McDonagh, A. M.; Maynard, P. J.; Lennard, C.; Roux, C. *Forensic Sci. Int.* **2007**, 173, 154

¹⁰³ Baldoví, H. G.; Herance, J. R.; Víctor, V. M.; Álvaro, M.; García, H. *Nanoscale* **2015**, 16, 12484

¹⁰⁴ Malinovskii, V. L.; Wenger, D.; Häner, R. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, 39, 410

¹⁰⁵ Céspedes-Guirao, F. J.; Roperio, A. B.; Font-Sanchis, E.; Nadal, Á.; Fernández-Lázaro, F.; Sastre-Santos, Á. *Chem. Commun.* **2011**, 47, 8307

¹⁰⁶ a) Keskin, T.; Isgor, B. S.; Isgor, Y. G.; Yukruk, F. *Chem. Biol. Drug Des.* **2012**, 80, 675. b) Yukruk, F.; Dogan, A. L.; Canpinar, H.; Guc, D.; Akkaya; E. U. *Org. Lett.* **2005**, 7, 2885

Capítulo 2

Síntesis de

1,6,7-trialquilaminoperilenodiimidias



2.1 Introducción

Tal y como se ha expuesto en la introducción de la presente tesis doctoral, las PDI presentan una gran versatilidad sintética ya que poseen varias posiciones funcionalizables. Según el tipo de sustituyente introducido, el número de éstos y la posición de la PDI en la que se introduzca (*bahía*, *orto* y/o *imida*), se pueden modificar propiedades de la PDI tales como su solubilidad, longitudes de onda de absorción y emisión, potenciales rédox, etc.

En lo referente a las posiciones *bahía*, se recuerda que el método más común para funcionalizar estas posiciones consiste en halogenar (bromar o clorar) la PDI o el PDA y, posteriormente, intercambiar ese halógeno por otro grupo funcional mediante sustituciones nucleófilas o acoplamiento C-C con catalizadores de paladio.¹⁰⁷ Los derivados halogenados que se han conseguido con mejores rendimientos y, por lo tanto, los más empleados son el monosustituido, el tetrasustituido y el disustituido que era una mezcla de los isómeros 1,6 y 1,7, siendo mayoritario el isómero 1,7.¹⁰⁸

Los derivados de PDI menos estudiados son los 1,6,7-trisustituidos (**Figura 2.1**). Puede ser de gran interés sintetizar estos productos y estudiarlos ya que serían derivados novedosos que poseerían unas propiedades previsiblemente diferentes a las de las PDI mono, di y tetrasustituidas, lo que aumentaría el abanico de posibilidades donde se pudiesen aplicar las PDI.

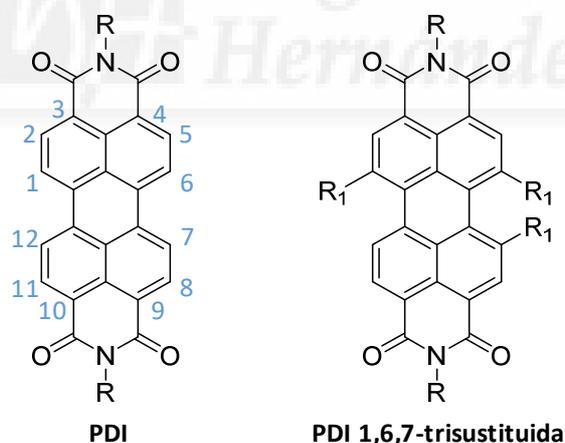


Figura 2.1. Estructuras de una PDI y una PDI 1,6,7-trisustituida.

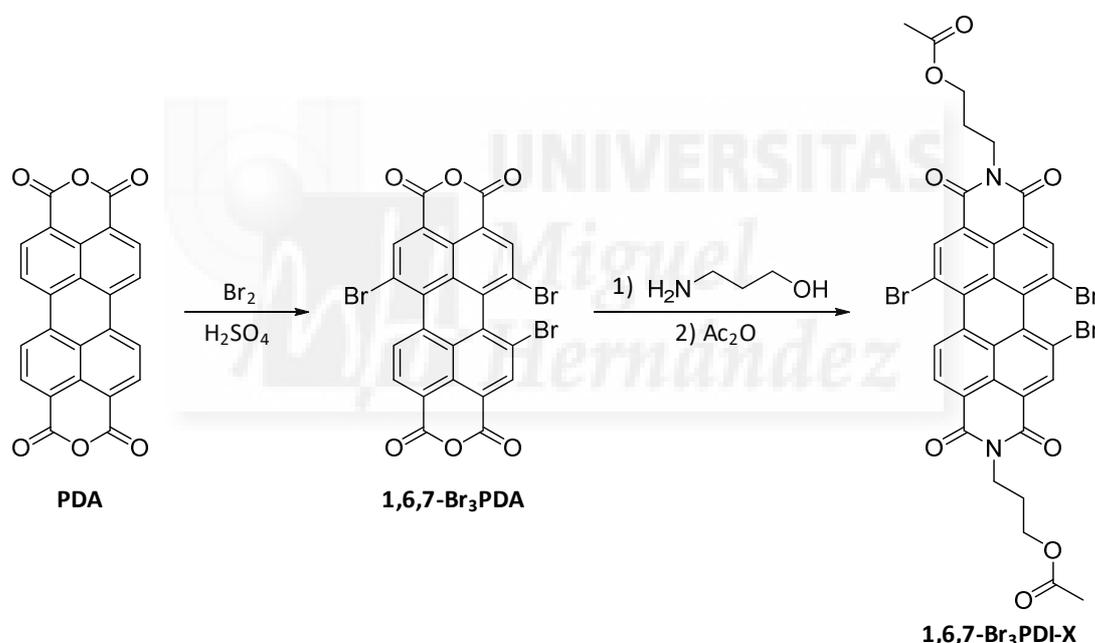
¹⁰⁷ Queste, M.; Cadiou, C.; Pagoaga, B.; Giraudet, L.; Hoffmann, N. *New J. Chem.* **2010**, 34, 2537

¹⁰⁸ Rajasingh, P.; Cohen, R.; Shirman, E.; Shimon, L. J. W.; Rybtchinski, B. *J. Org. Chem.* **2007**, 72, 5973

2.2 Antecedentes

2.2.1 Síntesis de derivados de PDI 1,6,7-trisustituidos

La PDI 1,6,7-tribromada se suele obtener como un subproducto muy minoritario que no se aísla cuando se sintetizan las PDI mono, di o tetrabromadas.¹⁰⁹ En el año 2016 se publicó un artículo donde se describía la síntesis y caracterización completa de una PDI 1,6,7-tribromada (1,6,7-Br₃PDI-X), así como su estructura cristalina y otras propiedades. Para sintetizarla se hizo reaccionar PDA con bromo para obtener el PDA 1,6,7-tribromado (1,6,7-Br₃PDA) que, posteriormente, se haría reaccionar con una amina primaria (**Esquema 2.1**).¹¹⁰ En este artículo, además, se sintetizan la PDI-X sin sustituyentes y sus otros análogos con diferentes grados de bromación en las *bahía*: el 1-monobromado (1-BrPDI-X), el 1,7-dibromado (1,7-Br₂PDI-X) y el 1,6,7,12-tetrabromado (1,6,7,12-Br₄PDI-X). En la **Tabla 2.1** se comparan algunas propiedades de dichos derivados.



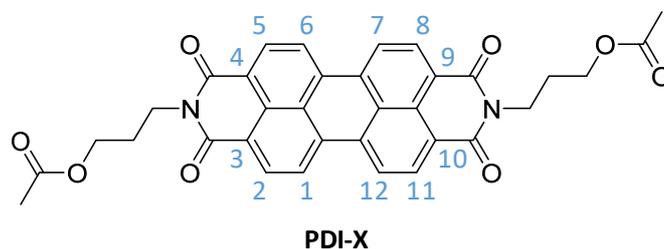
Esquema 2.1. Síntesis de una PDI 1,6,7-tribromada.

Como se observa en la tabla, al aumentar el número de sustituyentes bromados sobre la PDI se desplazan hacia el rojo los máximos de absorbanza y emisión, siendo más acusado este efecto en el espectro de emisión. Se produce, además, una disminución del coeficiente de extinción molar (ϵ) y del rendimiento cuántico de fluorescencia. En cuanto a los potenciales de reducción, se aprecia que en los derivados tri y tetrabromados se vuelven notablemente menos negativos con respecto a los otros derivados. En este artículo también se indica que los derivados trisustituidos forman

¹⁰⁹ Dubey, R. K.; Efimov, A.; Lemmetyinen, H. *Chem. Mater.* **2011**, 23, 778

¹¹⁰ Nagarajan, K.; Mallia, A. R.; Reddy, V. S.; Hariharan, M. *J. Phys. Chem. C* **2016**, 120, 8443

agregados de tipo J y que los dos anillos de naftaleno del perileno están torsionados uno respecto al otro, pero con dos ángulos de torsión de diferentes magnitudes debido a la asimetría de la molécula.



| PDI | $\lambda_{\text{abs-max}}$ (nm) | ϵ (cm ⁻¹ M ⁻¹) | $\lambda_{\text{em-max}}$ (nm) | Φ_f (%) | $E_{\text{red 1}}$ (V) |
|--------------------------------|---------------------------------|--|--------------------------------|--------------|------------------------|
| PDI-X | 525 | 71000 | 536 | 97 | -0,55 |
| 1-BrPDI-X | 526 | 60088 | 543 | 97 | -0,52 |
| 1,7-Br ₂ PDI-X | 526 | 51587 | 550 | 94 | -0,50 |
| 1,6,7-Br ₃ PDI-X | 530 | 39801 | 561 | 85 | -0,39 |
| 1,6,7,12-Br ₄ PDI-X | 532 | 26743 | 570 | 64 | -0,32 |

Tabla 2.1. Propiedades de diferentes derivados de PDI bromados.

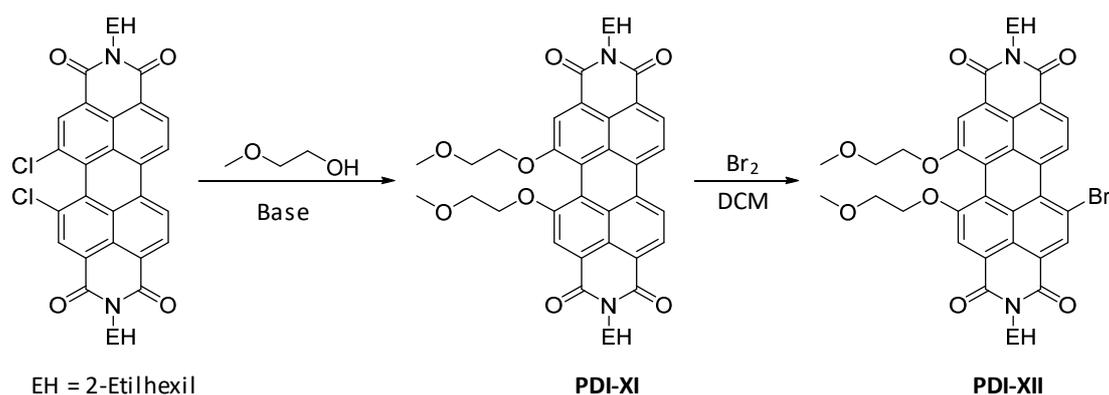
Aunque se ha conseguido describir PDI tribromadas, no se han descrito reacciones de éstas con nucleófilos para obtener otros productos trisustituídos. No está claro si el motivo es porque no se ha probado, por los bajos rendimientos con que se suele obtener la PDI 1,6,7-tribromada o porque la S_NAr de estos derivados presenta algún inconveniente. Por otro lado, las PDI 1,6,7-tricloradas no han sido descritas.

Otras PDI 1,6,7-trisustituídas publicadas son las obtenidas a partir de derivados de PDI 1,12-dialcoxisustituídas (PDI-XI).¹¹¹ Estas PDI se sintetizan mediante la reacción de una PDI 1,12-diclorada con un alcóxido. El producto obtenido es tratado con bromo en diclorometano para bromar una de las posiciones *bahía* restantes y obtener así el compuesto 1,6,7-trisustituído (PDI-XII) (**Esquema 2.2**). Dicho producto ha sido utilizado para sintetizar una tríada con tiofeno a través de reacciones de acoplamiento de Stille¹¹² pero no se ha usado para reacciones de S_NAr con otros nucleófilos.

La escasez de publicaciones sobre derivados de PDI 1,6,7-trisustituídas y lo limitado del tipo de sustituyentes presentes nos hizo plantearnos la necesidad de preparar derivados trisustituídos utilizando una vía alternativa.

¹¹¹ Zhang, X.; Zhan, C.; Zhang, X.; Yao, J. *Tetrahedron* **2013**, 69, 8155

¹¹² Lu, Z.; Zhang, X.; Zhan, C.; Jiang, B.; Zhang, X.; Chen, L.; Yao, J. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, 15, 11375



Esquema 2.2. Síntesis de un derivado de PDI 1,6,7-trisustituido a partir de una PDI 1,12-disustituida.

2.2.2 Anión radical de la perilenoimida

En el año 2013 se publicó un artículo donde se demostró que los aniones fluoruro e hidróxido pueden transferir un electrón a las PDI generando el anión radical de la perilenoimida ($\text{PDI}^{\bullet-}$).¹¹³ La PDI utilizada en dicho estudio era la que presenta el sustituyente 1-hexilheptilo en las posiciones *imida* (PDI **1**). Esta transferencia electrónica se ve favorecida por disolventes polares apróticos como el THF y, curiosamente, se produce con un anión tan electronegativo como el fluoruro, pero no con los otros haluros o aniones como el hexafluorofostafo. En la **Imagen 2.1** se observa el cambio de color que se produce al transformarse la PDI en su anión radical.

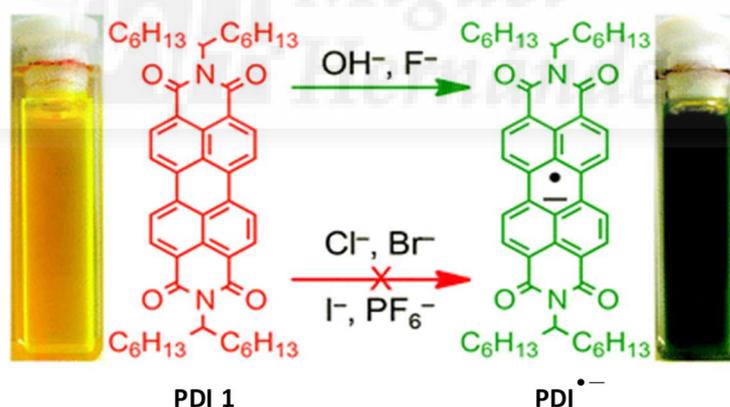


Imagen 2.1. Reducción de una PDI (naranja) a $\text{PDI}^{\bullet-}$ (verde) [Imagen extraída de la referencia 113].

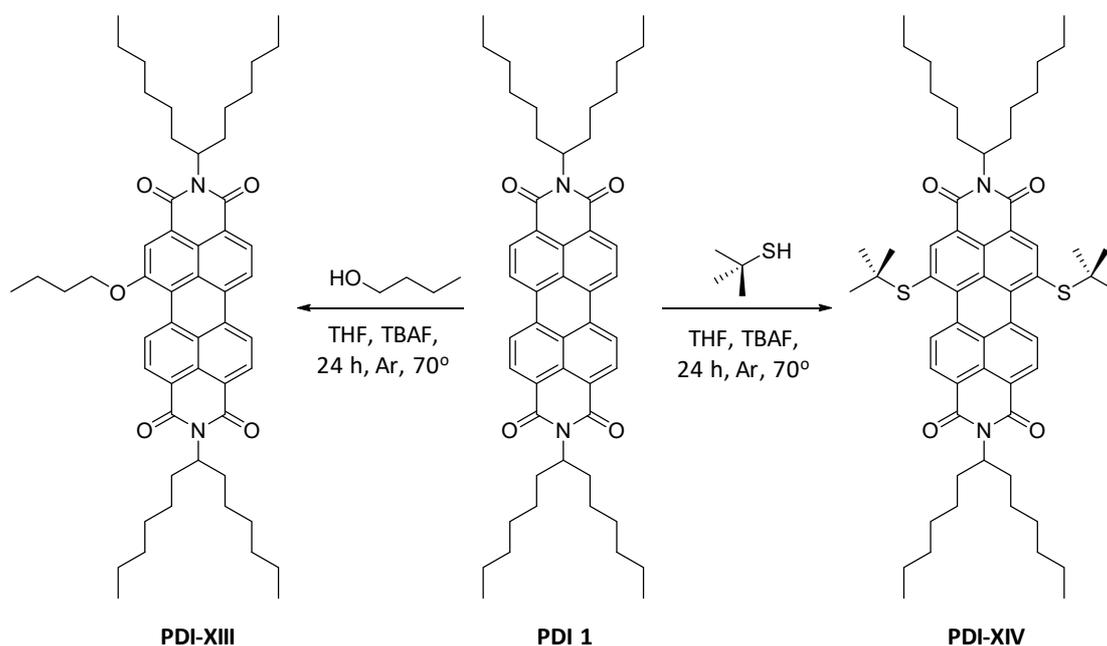
Nuestro grupo de investigación aprovechó la generación del anión radical de la PDI para hacerlo reaccionar con diferentes grupos funcionales como alcoholes alifáticos¹¹⁴ o tioles.¹¹⁵ La reacción se lleva a cabo en atmósfera de argón a 70 °C, usando THF como disolvente y fluoruro de tetrabutilamonio (TBAF) como fuente de fluoruro. El resultado

¹¹³ Goodson, F. S.; Panda, D. K.; Ray, S.; Mitra, A.; Guha, S.; Saha, S. *Org. Biomol. Chem.* **2013**, 11, 4797

¹¹⁴ Zink-Lorre, N.; Font-Sanchis, E.; Sastre-Santos, Á.; Fernández-Lázaro, F. *Dyes Pigments* **2016**, 127, 7

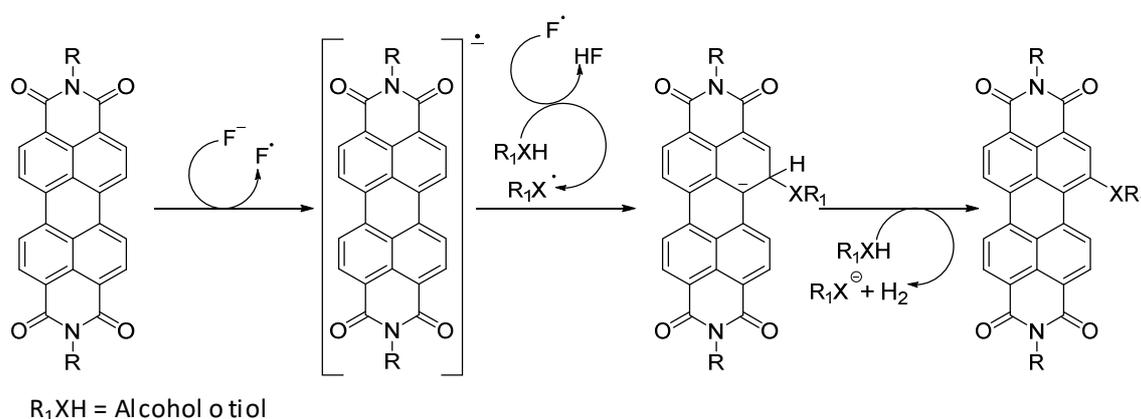
¹¹⁵ Zink-Lorre, N.; Font-Sanchis, E.; Sastre-Santos, Á.; Fernández-Lázaro, F. *Org. Biomol. Chem.* **2016**, 14, 9375

de estas reacciones era la introducción de estos grupos en las posiciones *bahía* de la PDI, obteniéndose derivados mono y disustituídos (**Esquema 2.3**).



Esquema 2.3. Ejemplos de algunos productos sintetizados mediante el uso de aniones fluoruro.

Esta reacción es de gran interés ya que permite obtener derivados de PDI con sustituyentes en las posiciones *bahía* de una forma sencilla y con buenos rendimientos. Además, se evita tener que halogenar previamente la PDI para realizar una S_NAr , lo que ahorra tiempo, costes y el uso de reactivos tan tóxicos como el bromo. Sin embargo, con este método no se obtienen derivados tri o tetrasustituídos a partir de una PDI sin sustituyentes en las posiciones *bahía*. El mecanismo propuesto para esta reacción es radicalario (**Esquema 2.4**).



Esquema 2.4. Mecanismo propuesto para la reacción de funcionalización directa de la PDI en presencia de iones fluoruro.

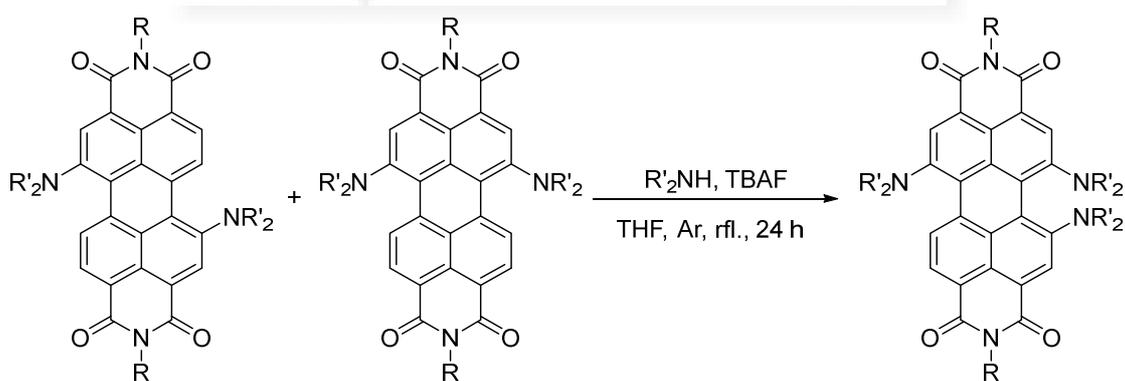
2.3 Objetivos

El objetivo de este capítulo es encontrar un método eficaz para sintetizar derivados de PDI 1,6,7-trisustituidos sin que haya que pasar por los compuestos intermedios 1,6,7-tribromados.

Viendo los antecedentes, con el uso de aniones fluoruros se han obtenido PDI mono y disustituidas con alcoholes y tioles, pero no trisustituidas. Al ser de gran interés este último derivado por la escasez de estudios y publicaciones existentes sobre el mismo, surgió la duda de si éste se podría obtener empleando otros compuestos, como por ejemplo aminas.

Se planteó entonces probar a funcionalizar una diaminoPDI utilizando el anión fluoruro según las condiciones de reacción descritas por nuestro grupo de trabajo para comprobar si de esta forma es posible llegar a obtener derivados 1,6,7-trialquilaminosustituidos.

Para llevar a cabo esta investigación se determinó usar como producto de partida una PDI disustituida en las posiciones *bahía* con dos aminas secundarias cíclicas iguales. Esta PDI puede ser un isómero puro o una mezcla de isómeros 1,6 y 1,7 que no haría falta separar, ya que si se hace reaccionar con la misma amina se formará el mismo producto independientemente del compuesto de partida (**Esquema 2.5**). En el caso de que funcione la reacción, se probarán diferentes aminas secundarias cíclicas y PDI con otros sustituyentes en las posiciones *imida*. Una vez se sinteticen los compuestos se caracterizarán y se estudiarán sus propiedades.



R'_2NH = amina secundaria cíclica

Esquema 2.5. Método de síntesis planteado para obtener derivados de PDI trisustituidos.

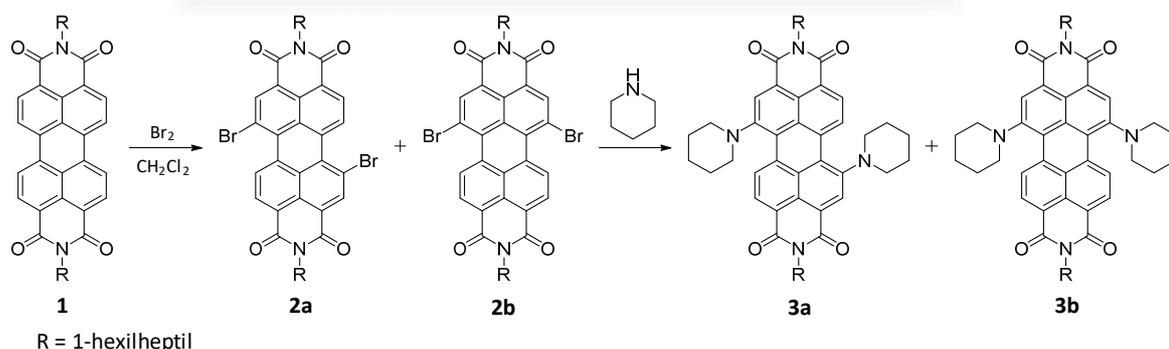
2.4 Resultados y discusión

2.4.1 Elección de la perilenodiimida de partida y síntesis

La primera PDI disustituida utilizada como reactivo de partida es la que posee en las posiciones *bahía* piperidinas y en las posiciones *imida* las cadenas de “cola de golondrina” 1-hexilheptilo (**3**). Este compuesto es la mezcla de los dos isómeros 1,7 (**3a**) y 1,6 (**3b**), siendo el mayoritario el isómero 1,7 y no pudiéndose separar. Se decidió el uso de piperidinas como aminas secundarias cíclicas ya que hay varias publicaciones de PDI mono¹¹⁶ y disustituidas¹¹⁷ con éstas en las posiciones *bahía*, obtenidas a partir de las PDI bromadas, lo que simplifica la síntesis de los reactivos de partida y facilita la comparación de las propiedades con las de las PDI trisustituidas.

Por lo que respecta a la elección de la cadena de 1-hexilheptilo, se debe a que ésta se empleaba en los artículos sobre la generación del anión radical de la PDI¹¹³ y en las reacciones de funcionalización directa de PDI mediadas por fluoruro. De hecho, referente a estos últimos trabajos, los rendimientos más altos se obtuvieron usando PDI con estas cadenas ya que aumentan mucho la solubilidad de los compuestos.^{114,115}

La síntesis de la mezcla **3a-3b** se llevó a cabo partiendo de la *N,N'*-di(1'-hexilheptil)perileno-3,4:9,10-dicarboximida (**1**)¹¹⁸ que se trató con bromo en cloroformo para obtener la mezcla de isómeros inseparables 1,7- (**2a**) y 1,6-dibromoPDI (**2b**), en la que el isómero **2a** es mayoritario.¹¹⁹ Posteriormente se hace reaccionar la mezcla de isómeros con piperidina y se obtienen los compuestos de partida **3a** y **3b** en proporción 4:1, respectivamente (**Esquema 2.6**).



Esquema 2.6. Ruta de síntesis de la mezcla **3a-3b**.

En este punto es conveniente comentar los espectros de resonancia magnética nuclear de protón (¹H-RMN) del compuesto **1** y de la mezcla **3a-3b**. Cabría esperar que los ocho protones aromáticos del núcleo de perileno que posee el compuesto **1** aparecieran

¹¹⁶ Chen, K. Y.; Fang, T. C.; Chang, M. J. *Dyes Pigments* **2012**, 92, 517

¹¹⁷ Raj, M. R.; Ramkumar, S.; Anandan, S. *RSC Adv.* **2013**, 5, 5108

¹¹⁸ Holman, M. W.; Liu, R.; Adams, D. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 12649

¹¹⁹ Yan, Q.; Zhao, D.; *Org. Lett.* **2009**, 11, 3426

como dos dobletes, integrando cada uno para cuatro hidrógenos (**Figura 2.2-a**). La realidad es que estos protones aparecen todos en una única señal ancha poco resuelta (**Figura 2.2-b**).

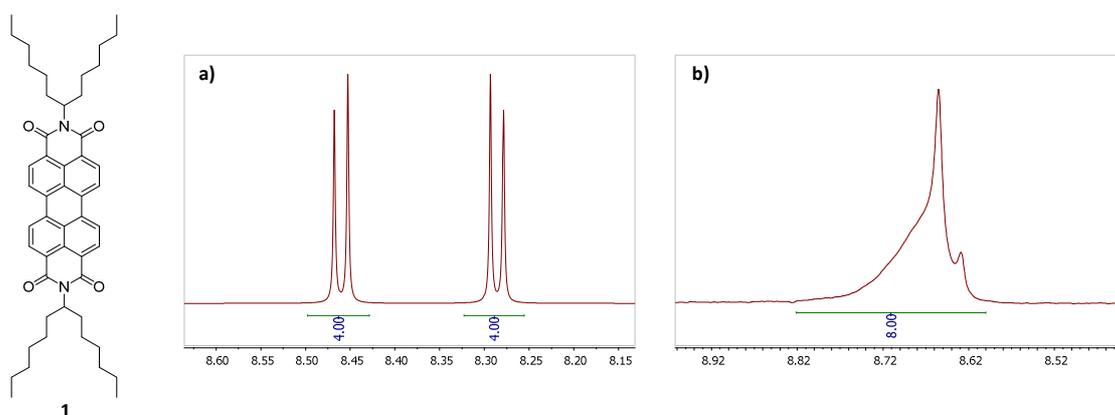


Figura 2.2. Señales aromáticas del compuesto **1** en los espectros de ^1H -RMN simulado (**a**) y real (**b**).

Cuando se introducen un sustituyente en la posición *bahía* (posición 1) de una PDI el protón del otro extremo de la *bahía* (posición 12) suele resolverse bien apareciendo como un doblete en el espectro. En la **Figura 2.3** se muestra el espectro de la mezcla **3a-3b** donde se aprecian estos dobletes (señalados en verde y azul); la integración de estas señales permite determinar la proporción en que se encuentran los dos isómeros. El resto de protones (en rojo) siguen apareciendo en una única señal ancha poco definida.

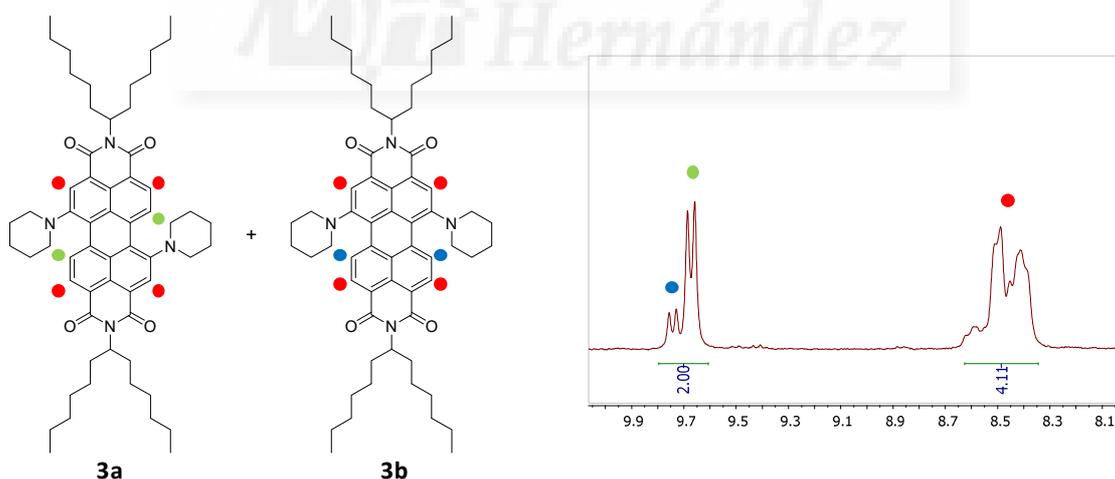


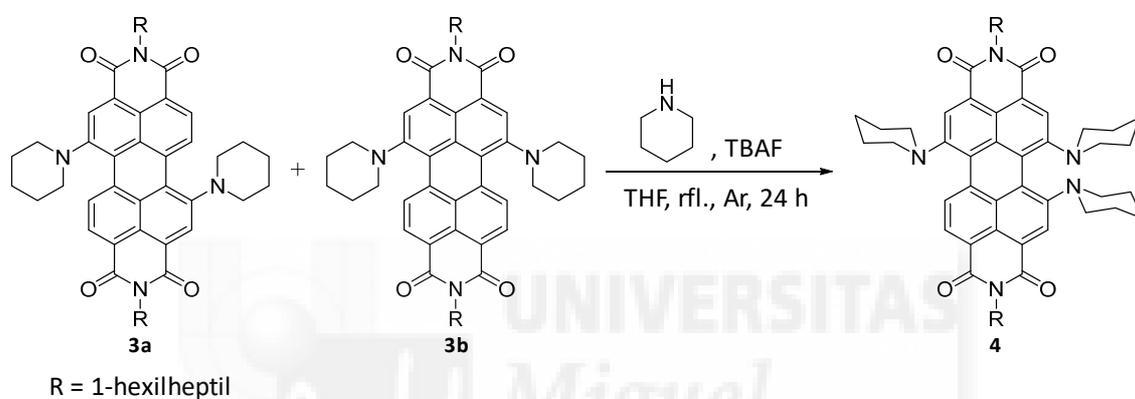
Figura 2.3. Señales aromáticas en el espectro de ^1H -RMN de la mezcla de compuestos **3a-3b**.

El hecho de que no se resuelvan bien las señales aromáticas del compuesto **1** y que aparezcan dobletes al añadir sustituyentes en las posiciones *bahía* será relevante a la hora de identificar los compuestos trisustituidos, como se comprobará más adelante.

2.4.2 Síntesis y caracterización del compuesto *N,N'*-di(1'-hexilheptil)-1,6,7-tri(piperidin-*N*-il)perileno-3,4:9,10-tetracarboxidiimida (**4**)

Para sintetizar la PDI trisustituida **4** se partió de la mezcla de **3a-3b** que se hizo reaccionar con piperidina en exceso en las condiciones descritas en los artículos de funcionalización de PDI mediante el uso de aniones fluoruro,^{114,115} es decir, TBAF como fuente de fluoruro y THF a reflujo durante 24 h en atmósfera de argón (**Esquema 2.7**).

Tras parar la reacción se observó por cromatografía en capa fina (TLC) en gel de sílice usando como eluyente una mezcla de diclorometano:hexano (1:1), que el producto de partida, que es de un color verde azulado, se había consumido y aparecía otro de color azul añil con un factor de retención (R_f) ligeramente menor.



Esquema 2.7. Síntesis de la PDI **4**.

Analizando el compuesto obtenido con espectrometría de masas (EM) MALDI-TOF se observó un pico a m/z 1.003,6931, que coincidía con la masa teórica del compuesto **4** esperado de fórmula molecular $C_{65}H_{89}N_5O_4$ y su patrón isotópico (**Figura 2.4**). Con este dato se podía suponer que el compuesto era una PDI con tres piperidinas ancladas a su estructura, pero se desconocía exactamente dónde se había introducido la tercera unidad.

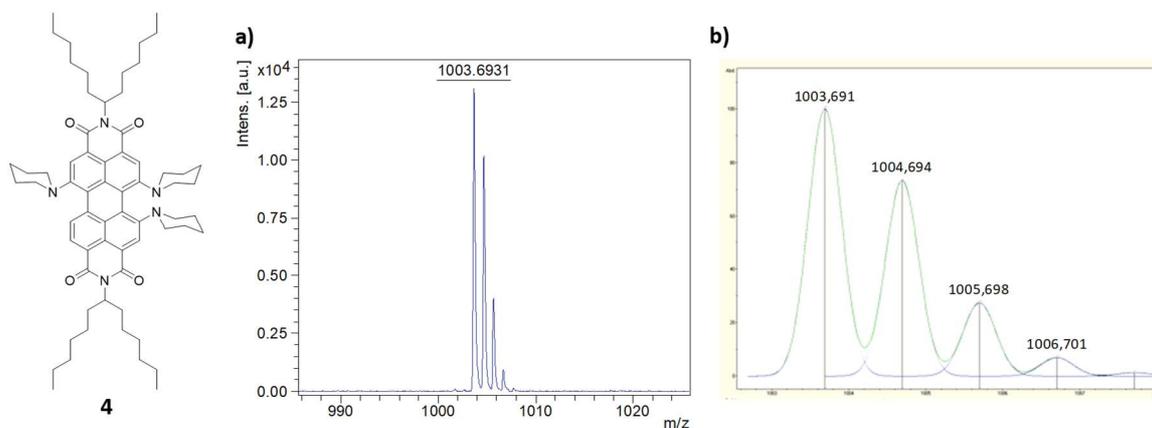


Figura 2.4. Espectro de masas del compuesto **4** (a) y patrón isotópico teórico para $C_{65}H_{89}N_5O_4$ (b).

En el espectro de ^1H -RMN del compuesto obtenido se aprecia que cuadran todas las señales de las piperidinas y las cadenas alquílicas de las posiciones *imida* con la fórmula de **4**. En cuanto a las aromáticas, los protones en las posiciones *orto* aparecen como un multiplete en torno a 8,5 ppm que integran para cuatro hidrógenos. Por otro lado, a 9,84 ppm hay un doblete que integra para un protón y que debe corresponder al único protón en las posiciones *bahía*, puesto que, como se explicó previamente, estos dobletes pertenecen a los protones que hay en la misma *bahía* donde ha entrado un sustituyente (**Figura 2.5**).

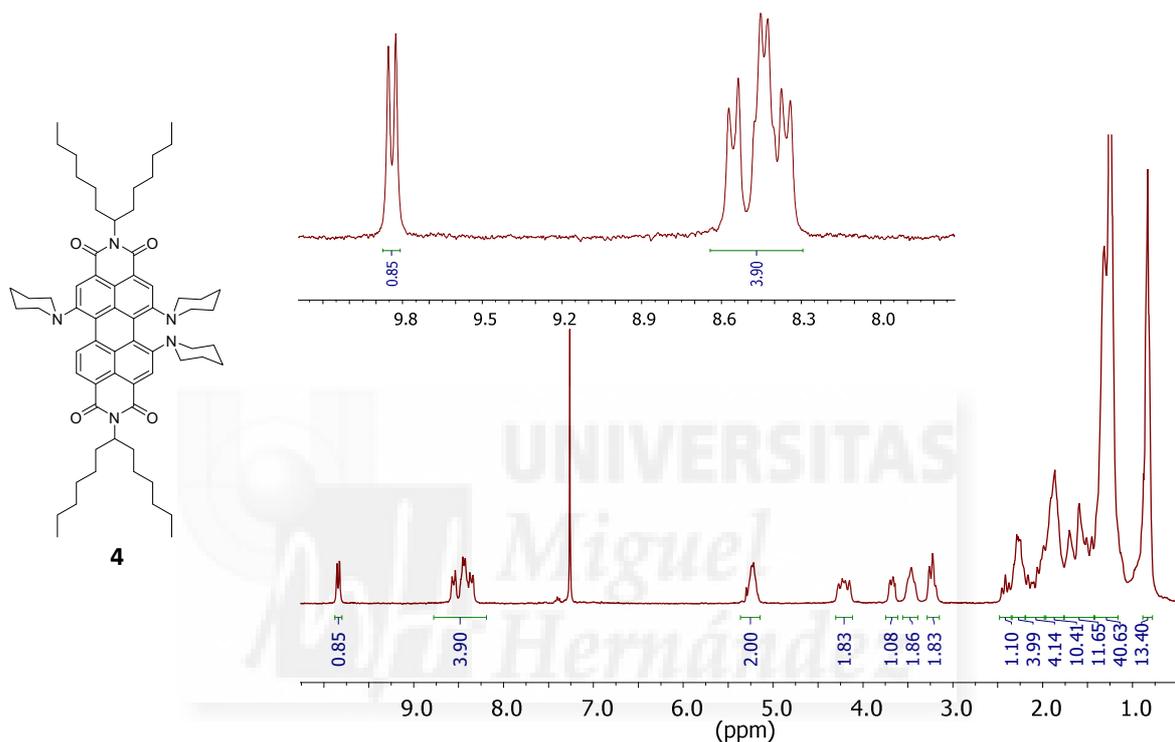
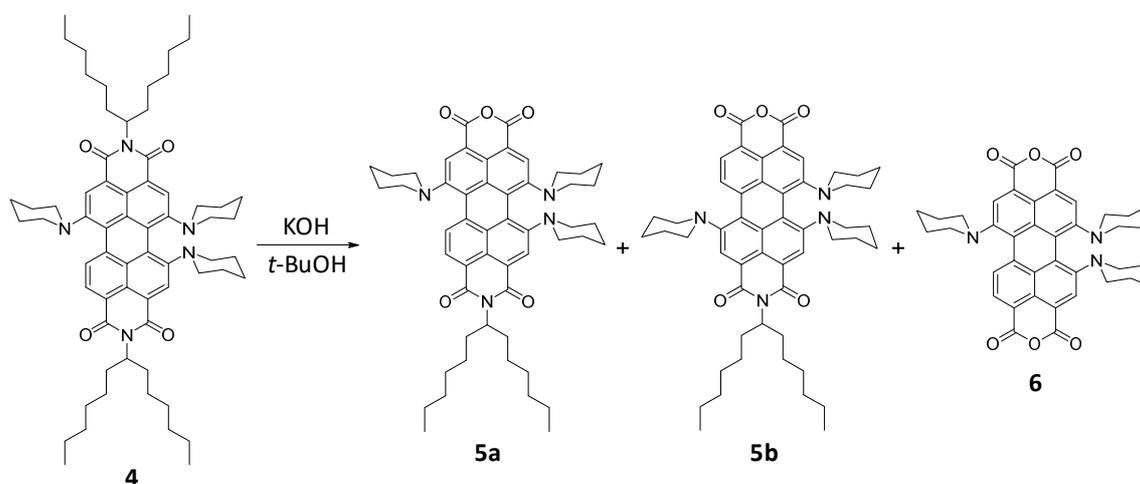


Figura 2.5. Espectro de ^1H -RMN del compuesto **4**.

El análisis de estos resultados ya permite concluir que se ha obtenido la PDI 1,6,7-trisustituida, ya que, al partir de una mezcla de isómeros 1,6 y 1,7, si la tercera piperidina se hubiese introducido en alguna otra posición que no fuese una de las posiciones *bahía* se habrían obtenido diferentes productos y, sin embargo, en el espectro de ^1H -RMN se observa un único compuesto. Aun así, al tratarse de la primera PDI trisustituida por grupos diferentes a halógenos, se quiso corroborar todavía más que las tres piperidinas se encontraban en las posiciones 1, 6 y 7 y no en otras.

Lo ideal para tener la confirmación absoluta de la estructura del compuesto **4** hubiese sido hacer crecer un monocristal de éste y analizarlo con rayos X, pero, desafortunadamente no fue posible obtener dicho cristal. Se ideó entonces otra estrategia para reafirmar la estructura. Se decidió someter a **4** a una hidrólisis en medio básico para obtener los PMAMI (**5a** y **5b**) y PDA (**6**) trisustituidos correspondientes (**Esquema 2.8**). Si el compuesto **4** es el derivado 1,6,7-trisustituido, al

formar la PMAMI tiene que dar dos isómeros. La síntesis y caracterización de las PMAMI y el PDA serían pruebas prácticamente definitivas e irrefutables para la determinación final de la estructura de la PDI **4**.



Esquema 2.8. Síntesis de PMAMI y PDA 1,6,7-trisustituidos.

La reacción se llevó a cabo obteniendo los productos **5a**, **5b** y **6** con rendimientos del 33, 10 y 54 %, respectivamente. Hay que destacar que el aislamiento de las dos PMAMI se consiguió por TLC preparativa.

La identificación de estos derivados se consiguió gracias al estudio de sus espectros de ^1H -RMN. Si analizamos los espectros de los isómeros **5a** y **5b** podemos observar que hay señales aromáticas bien definidas y otras que no. Como ya se ha comentado, cuando en las posiciones *imida* se encuentra la cadena 1-hexilheptilo los protones aromáticos aparecen como una señal ancha poco definida. Las PMAMI sintetizadas tienen una subunidad de naftaleno con un grupo imida y dicho sustituyente, y otra con un grupo anhídrido, por tanto, los protones pertenecientes a esta segunda son los que se resuelven bien. Como ambos isómeros tienen subunidades anhídrido diferentes es relativamente sencillo identificar cada compuesto viendo la multiplicidad de las señales de los protones aromáticos y su integración.

En la **Figura 2.6** se comparan los espectros del compuesto **4-6**. Todos los compuestos tienen el doblete (marcado en azul) en torno a 9,84 ppm perteneciente al protón de la posición *bahía*. El espectro de **5a** presenta dos singletes (marcados en rojo) correspondientes a los dos protones en las posiciones *orto* de la subunidad de naftaleno anhídrido. Por otro lado, los mismos protones en dicha subunidad del compuesto **5b** aparecen como un singlete (marcado en amarillo) y un doblete (marcado en verde) con la misma constante de acoplamiento ($J = 8.3$ Hz) que el doblete del protón adyacente en la posición *bahía*. En lo referente al compuesto **6**, todas las señales aromáticas se resuelven satisfactoriamente y se observa que se corresponden con las asignadas en las PMAMI.

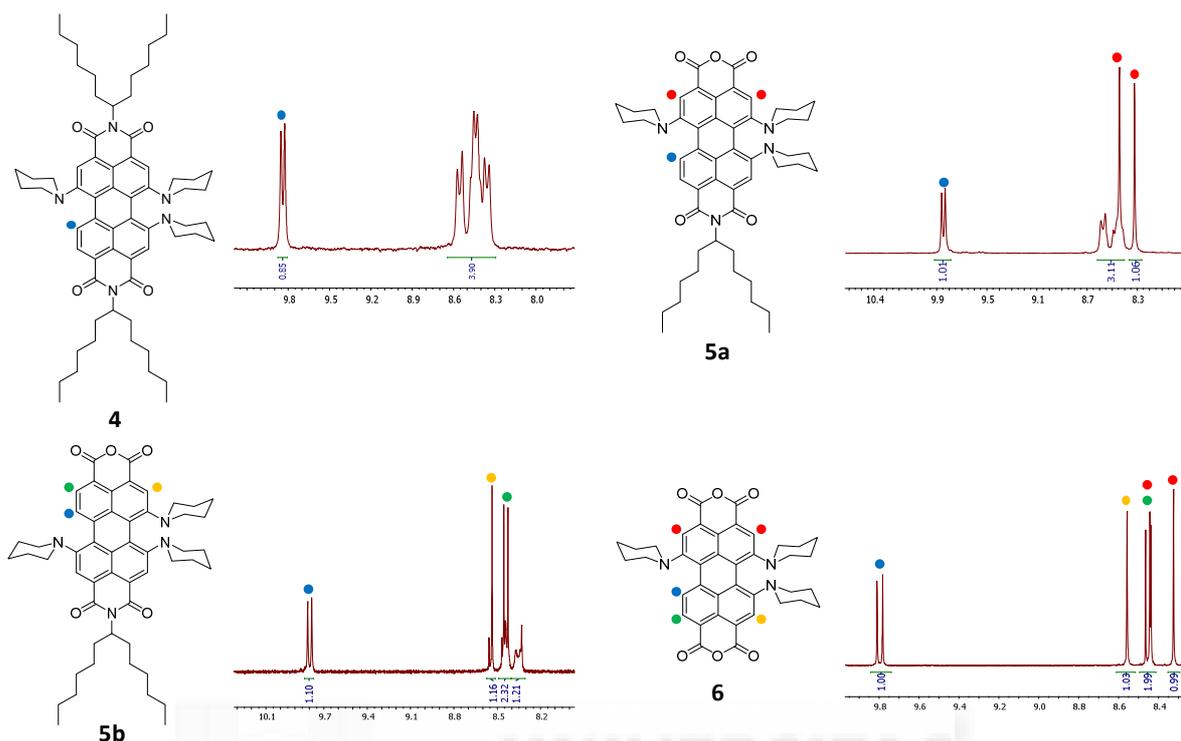
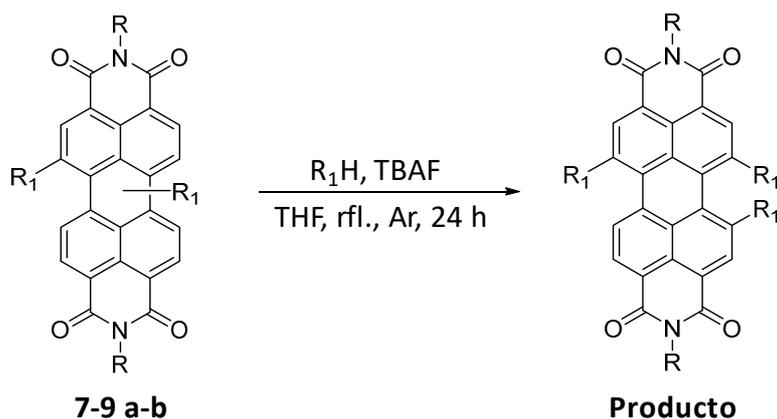


Figura 2.6. Señales aromáticas en los espectros de ^1H -RMN de los compuestos **4**, **5a**, **5b** y **6**.

Al haberse obtenido y caracterizado exitosamente los productos esperados de la hidrólisis se pudo corroborar que el compuesto **4** era la PDI 1,6,7-trisustituida. Con la estructura confirmada se calculó el rendimiento de la reacción de síntesis de la PDI **4**, que fue de un 75 %.

2.4.3 Síntesis de nuevos derivados de PDI 1,6,7-trisustituidos con patrón de sustitución A_3

Tras los buenos resultados en la síntesis de **4** se siguió la misma metodología para conseguir otros compuestos trisustituidos con patrón de sustitución A_3 , es decir, con los tres sustituyentes de las posiciones *bahía* iguales. Se probó, entonces, la reacción con otra amina secundaria cíclica, la morfolina para obtener así el compuesto **10** partiendo de la mezcla de PDI disustituidas **7a-b**. Además, para estudiar si el rendimiento se veía afectado por la solubilidad de la PDI disustituida de partida, se realizó la síntesis de derivados de PDI 1,6,7-tripiperidin y 1,6,7-trimorfolin-*N*-ilsustituidas (**11** y **12**) a partir de sus PDI disustituidas correspondientes, pero con cadenas de 1-etilpropilo en las posiciones *imida*, puesto que dan menos solubilidad a la PDI comparadas con la 1-hexilheptilo. Cabe mencionar que, tal y como ocurría con la síntesis de **4**, los reactivos de partida en estas reacciones son una mezcla de isómeros 1,6 y 1,7, siendo éste último el mayoritario en proporciones entre 1:3 y 1:4 (**Esquema 2.9**).



| Reactivos* | Producto | R | R ₁ | Rendimiento (%) |
|------------|----------|---------------|----------------|-----------------|
| 7a-b | 10 | 1-hexilheptil | | 65 |
| 8a-b | 11 | 1-etilpropil | | 69 |
| 9a-b | 12 | 1-etilpropil | | 80 |

* **a**: isómero 1,7, **b**: isómero 1,6

Esquema 2.9. Síntesis de las PDI **8**, **10** y **12**.

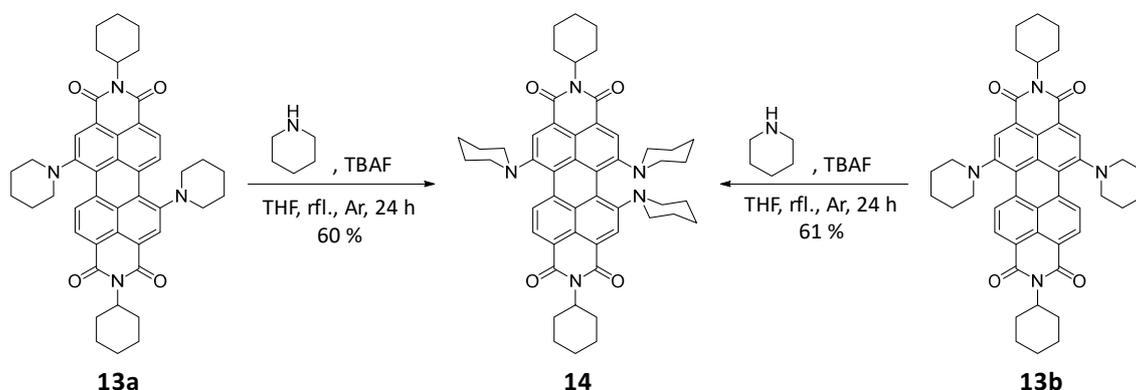
Si nos fijamos en los sustituyentes de las posiciones *imida*, en los derivados 1,6,7-tripiperidin-*N*-ilsustituídos (**4** y **11**) el rendimiento es ligeramente menor en el compuesto con las cadenas de 1-etilpropilo (**11**). Sin embargo, en los compuestos trisustituídos con morfolina (**10** y **12**) ocurre lo contrario. Por lo tanto, no se puede establecer una relación directa entre la diferencia de solubilidad aportada por estas cadenas a los compuestos de partida con los rendimientos de los productos. Aun así, se tiene que destacar el hecho de que todos los rendimientos son bastante gratos.

2.4.4 Comparación de la reactividad del isómero 1,6-disustituído frente al 1,7-disustituído en la síntesis de PDI 1,6,7-trisustituídas

En las anteriores síntesis de PDI trisustituídas se utilizan mezclas de isómeros de PDI 1,6 y 1,7-disustituídas. Para estudiar si uno de ambos es más reactivo que el otro se sintetizaron el *N,N'*-di(ciclohexil)-1,7-di(piperidin-*N*-il)perileno-3,4:9,10-tetracarboxidiimida (**13a**) y el *N,N'*-di(ciclohexil)-1,6-di(piperidin-*N*-il)perileno-3,4:9,10-tetracarboxidiimida (**13b**). Estos dos isómeros, ya publicados, se sintetizan de forma conjunta pero la mezcla se puede separar por cromatografía en columna, obteniéndose así cada compuesto puro.¹²⁰ Al poner a reaccionar los compuestos **13a** y **13b** por separado para obtener la misma PDI trisustituída **14** se pudo comprobar que ambos rendimientos eran prácticamente idénticos. Con lo cual, se puede enunciar que

¹²⁰ Fan, L.; Xu, Y.; Tian, H. *Tetrahedron Lett.* **2005**, 46, 4443

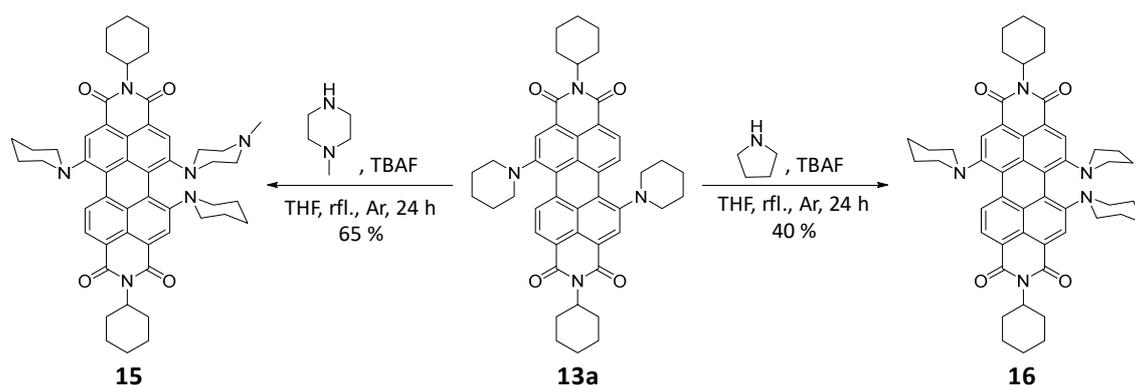
a la hora de sintetizar PDI trisustituidas con este método da igual partir de isómeros puros o de mezclas de isómeros 1,6 y 1,7 en cualquier proporción, ya que ambos isómeros dan el mismo rendimiento (**Esquema 2.10**).



Esquema 2.10. Síntesis de la PDI 14.

2.4.5 Síntesis de PDI 1,6,7-trisustituidas con patrón de sustitución A₂B

Es posible sintetizar PDI trisustituidas con patrón de sustitución A₂B, es decir, con uno de los sustituyentes de las posiciones *bahía* diferente. Éstas se consiguen simplemente haciendo reaccionar una PDI disustituida con una amina secundaria distinta a los sustituyentes de la misma. Sin embargo, para realizar esta síntesis es necesario partir de una PDI disustituida pura y no de una mezcla de isómeros, ya que de lo contrario se formarían dos productos diferentes. Al hacer reaccionar la PDI 13a, en las condiciones habituales, con *N*-metilpiperazina y, por otro lado, con pirrolidina se obtienen los derivados 15 y 16, respectivamente (**Esquema 2.11**). El rendimiento de 16 fue algo menor al de resto de derivados sintetizados con este método.

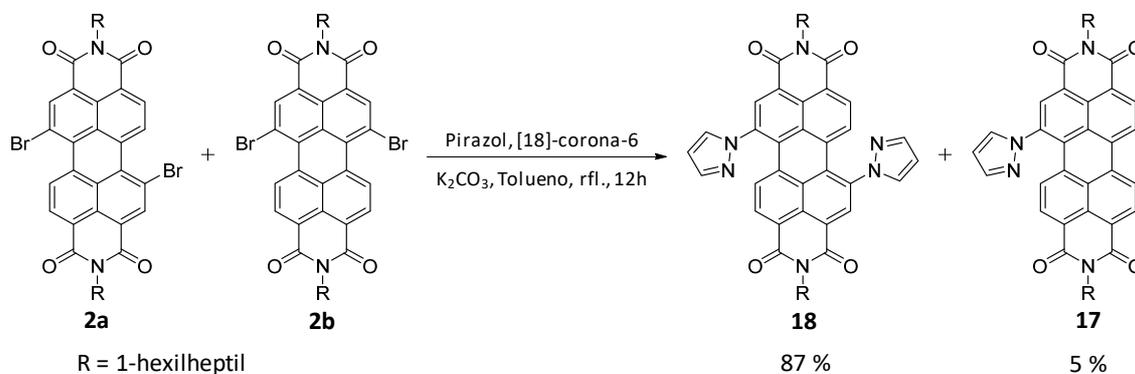


Esquema 2.11. Síntesis de PDI 1,6,7-trisustituidas con patrón de sustitución A₂B.

2.4.6 Síntesis de PDI 1,6,7-trisustituidas y 1,6,7,12-tetrasustituidas con pirazol

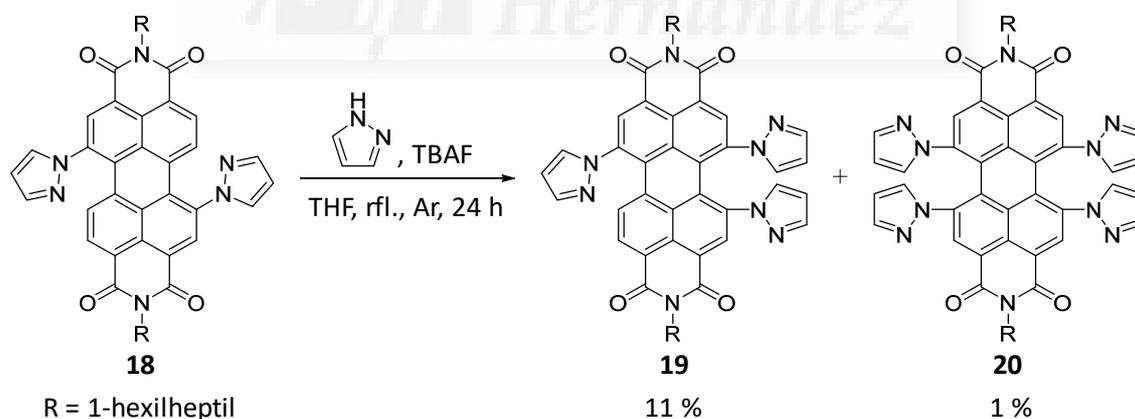
Se probó el método para sintetizar compuestos trisustituidos con pirazol. Para ello se utilizó como reactivo de partida la PDI 1,7-di(pirazol-*N*-il)disustituida 18, que se

synthesized from the dibrominated PDI (**2a** and **2b**) under the reaction conditions described to obtain PDI *N*-heterocyclosubstituted.¹²¹ It should be noted that, starting from the mixture of brominated PDI, only the 1,7 isomer was isolated. In addition, in this reaction the monosubstituted compound **17** is obtained with a very low yield (**Esquema 2.12**).



Esquema 2.12. Síntesis de las PDI **17** y **18**.

Once the PDI starting material **18** was synthesized, it was reacted with pyrazole and TBAF. The 1,6,7-trisubstituted product **19** was synthesized, and unexpectedly, the 1,6,7,12-tetrakisubstituted product **20** was also obtained. Both were purified and characterized perfectly. However, the yields of both products were notably lower than the rest of the compounds synthesized with this method (**Esquema 2.13**).



Esquema 2.13. Síntesis de las PDI **19** y **20**.

2.4.7 Propiedades ópticas de las PDI 1,6,7-trisustituidas

In **Figura 2.7** the UV-vis spectrum in CHCl₃ of compound **4** is shown. In this spectrum, one can appreciate a band at 571 nm and another at 708 nm, being the second wavelength the one of maximum absorption and corresponding to the charge transfer of the

¹²¹ Li, Y.; Li, Y.; Li, J.; Li, C.; Liu, X.; Yuan, M.; Liu, H.; Wang, S. *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 8378

piperdinas al núcleo de perileno. Este espectro justifica también el color azul añil que presenta esta PDI en disolución.

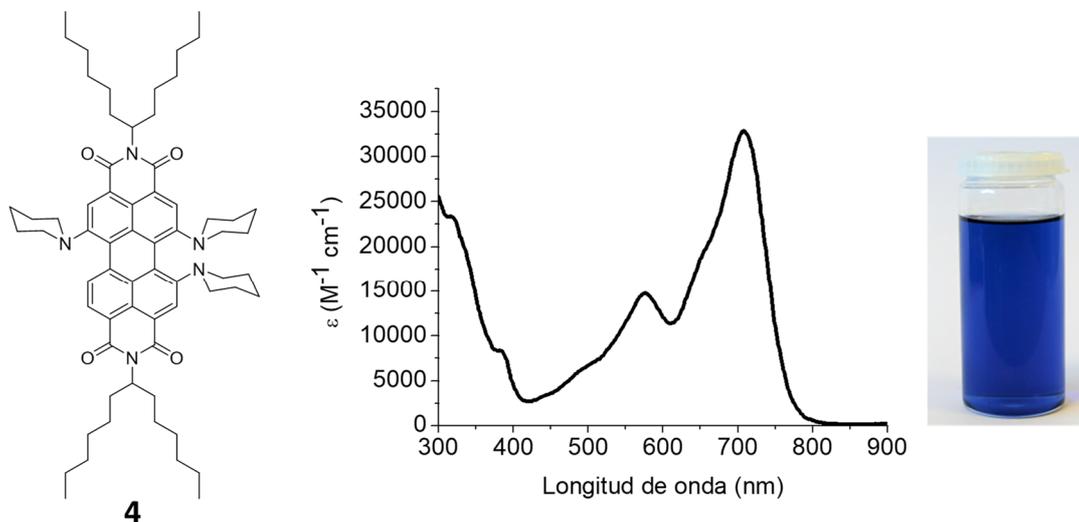


Figura 2.7. Espectro UV-vis del compuesto 4.

Los compuestos **10-12** y **14-16** también presentan un espectro similar, aunque con desplazamientos hipsocrómicos de las bandas en los compuestos con *N*-metilpiperazina (**15**), pirrolidina (**16**) y morfolina (**10** y **12**), siendo más acusado dicho desplazamiento en estos últimos debido, probablemente, al efecto inductivo del oxígeno morfolínico (Tabla 2.2). Estas PDI también son del mismo color añil que **4**.

| Compuesto | $\lambda_{\text{abs-max}}$ (nm) | Log ϵ ($\text{cm}^{-1} \times \text{M}^{-1}$) |
|-----------|---------------------------------|--|
| 4 | 571 | 4,2 |
| | 708 | 4,5 |
| 10 | 556 | 4,2 |
| | 681 | 4,5 |
| 11 | 577 | 4,1 |
| | 707 | 4,4 |
| 12 | 557 | 4,0 |
| | 683 | 4,3 |
| 14 | 577 | 4,0 |
| | 706 | 4,4 |
| 15 | 565 | 4,0 |
| | 703 | 4,3 |
| 16 | 555 | 4,1 |
| | 703 | 4,4 |

Tabla 2.2. Longitud de onda de las bandas de absorción y ϵ de los compuestos trisustituidos.

Si comparamos los espectros de las PDI **13a**, **13b** y **14** podemos observar que, tal y como cabría esperar, al haber introducido un grupo electrodonador adicional en una posición *bahía* se produce un desplazamiento batocrómico del máximo de absorción

(banda de transferencia de carga) con aumento de su coeficiente de extinción molar (Figura 2.8).

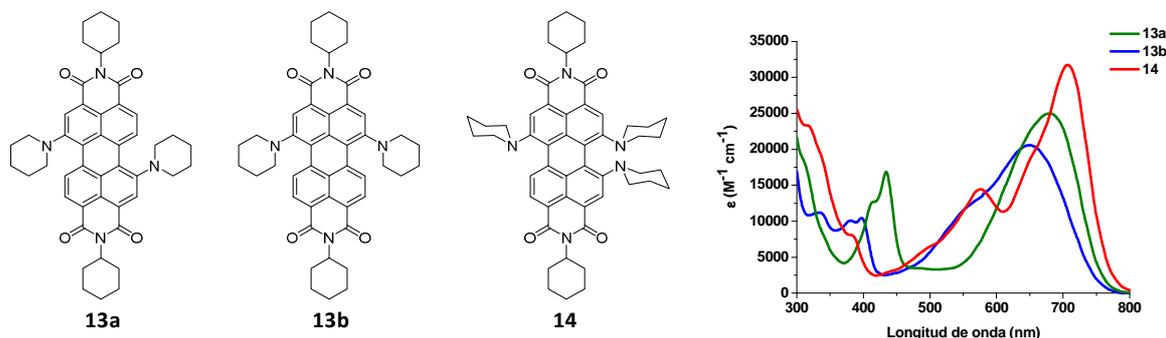


Figura 2.8. Espectros de UV-vis en CHCl_3 de los compuestos **13a**, **13b** y **14**.

En la Figura 2.9 se comparan los espectros de los productos con pirazoles en las posiciones *bahía* (**17-20**). No se observan bandas de transferencia de carga salvo en el compuesto trisustituido **19**, donde se intuye una leve banda entre 600 y 800 nm, pero con un coeficiente de extinción molar muchísimo menor que en el resto de derivados trisustituidos.

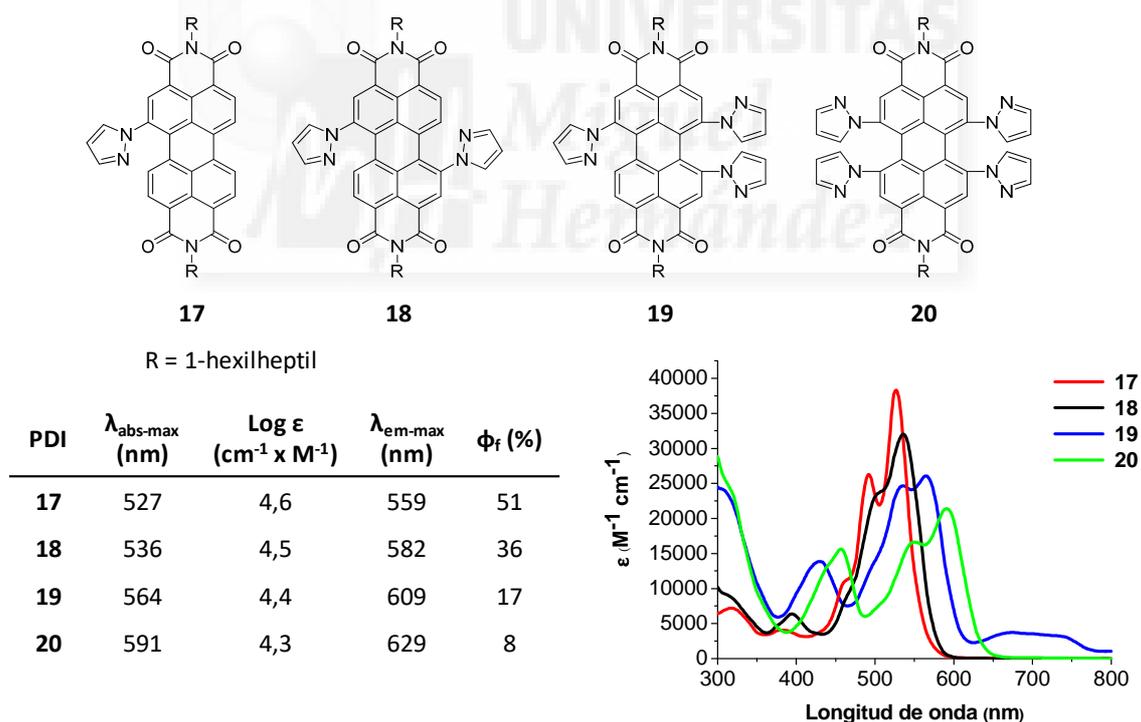


Figura 2.9. Propiedades ópticas de los compuestos **17-20**.

Por otro lado, el máximo de absorción de **17** aparece a 527 nm. Al ir adicionando pirazoles en las posiciones *bahía* se van produciendo ligeros desplazamientos hacia el rojo de los máximos de absorción con disminución de sus ϵ . Además, también se aprecia una banda entre 350 y 450 nm que va aumentando según se añaden pirazoles a la PDI, lo que hace pensar que esta banda podría corresponder a éstos.

Por lo tanto, al no verse fuertes bandas de transferencia se podría pensar que los pirazoles no están cediendo densidad de carga al núcleo de perileno. Sin embargo, el desplazamiento batocrómico de los máximos de absorción con disminución de sus ϵ es un fenómeno que se produce al añadir grupos electrodonadores en la PDI (los grupos electroaceptores apenas variaban los máximos y, si lo hacían, solían ser desplazamientos hipsocrómicos). En conclusión, los pirazoles probablemente estén actuando como dadores débiles por efecto resonante.

Finalmente, mencionar que estas PDI pirazol-*N*-ilsustituidas son de color rojo y fluorescentes en disolución, pero, sin embargo, el ϕ_f va disminuyendo al incrementar el grado de sustitución.

2.4.8 Propiedades rédox de las PDI 1,6,7-trisustituidas

Analizando las voltametrías cíclicas (CV) y las voltametrías de pulso diferencial (DPV) de oxidación y reducción del compuesto **4** se aprecian dos bandas de oxidación y otro par de reducción, todas ellas reversibles (**Figura 2.10**).

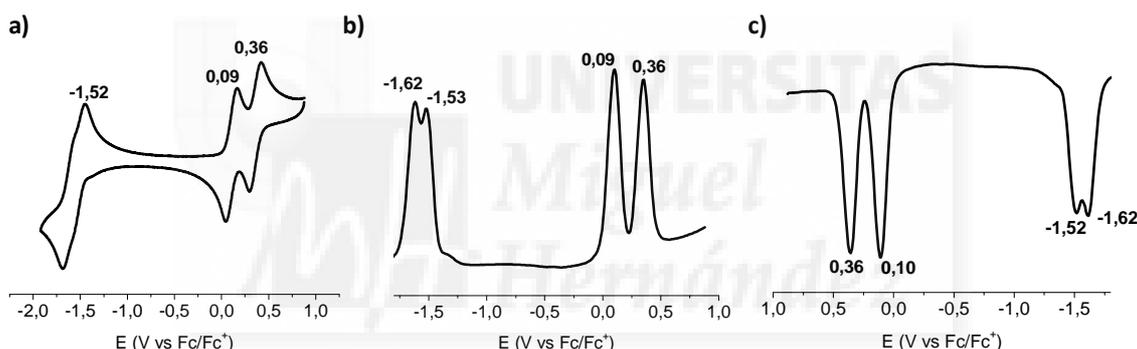


Figura 2.10. CV (a), DPV de oxidación (b) y DPV de reducción (c) de la PDI **4**.

El primer potencial de oxidación de **4** está muy cercano a 0, por lo que este compuesto se oxida muy fácilmente. Por otro lado, sus potenciales de reducción son más negativos que los de la PDI sin sustituyentes **1**, con lo cual se reduce peor al tener las piperidinas, como era de esperar.

En la **Tabla 2.3** se exponen los potenciales de oxidación y reducción de los compuestos sintetizados. Las PDI **10-12** y **14-16** presentan potenciales similares a **4**, e incluso, en el compuesto **14** se observan tres potenciales de oxidación reversibles. Además, si comparamos este último compuesto con los derivados disustituidos **13a** y **13b** vemos como al añadir una piperidina más a la PDI se consiguen potenciales de oxidación y reducción más bajos.

En cuanto a los compuestos con pirazoles en las posiciones *bahía* (**17**, **18**, **19** y **20**) presentan entre dos y tres potenciales de reducción reversibles que van volviéndose más positivos conforme aumenta el número de pirazoles con excepción del

trisustituido **19** que tiene el primer potencial de reducción más alto de todos éstos. Si se comparan los potenciales de reducción con la PDI **1**, se puede afirmar que estos derivados se reducen mejor. Todas las pruebas se realizaron en CH₂Cl₂ seco con 0,1 M de hexafluorofosfato de tetrabutilamonio como electrolito de soporte y Fc/Fc⁺ como estándar interno.

| PDI | $E_{red\ 3}$ (V) | $E_{red\ 2}$ (V) | $E_{red\ 1}$ (V) | $E_{ox\ 1}$ (V) | $E_{ox\ 2}$ (V) | $E_{ox\ 3}$ (V) |
|------------|------------------|------------------|------------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| 1 | | -1,31 | -1,10 | | | |
| 4 | | -1,62 | -1,52 | +0,09 | +0,36 | |
| 10 | | -1,54 | -1,37 | +0,27 | +0,39 | |
| 11 | | -1,55 | -1,47 | +0,11 | +0,37 | |
| 12 | | -1,51 | -1,35 | +0,26 | +0,39 | |
| 13a | | -1,40 | -1,17 | +0,30 | +0,90 | |
| 13b | | -1,44 | -1,27 | +0,43 | +0,86 | |
| 14 | | -1,52 | -1,43 | +0,06 | +0,31 | +1,04 |
| 15 | -1,55 | -1,48 | -1,33 | +0,13 | +0,35 | |
| 16 | -1,68 | -1,50 | -1,33 | +0,12 | +0,37 | |
| 17 | | -1,29 | -1,06 | +1,15 | | |
| 18 | | -1,20 | -0,97 | +1,10 | | |
| 19 | -1,16 | -0,95 | -0,62 | +1,00 | | |
| 20 | | -1,19 | -0,95 | +1,01 | | |

Tabla 2.3. Propiedades rédox de las PDI sintetizadas.

Asimismo, se calcularon los valores de los *gap* óptico o electroquímico (según la PDI) y de los niveles HOMO y LUMO de las moléculas aplicando las siguientes ecuaciones (**Ecuación 2.1**):

$$\text{LUMO: } E_{red1} + 4,8 = E_{LUMO} \quad \text{HOMO: } E_{LUMO} + E_{Gap} = E_{HOMO}$$

$$E_{Gap\ Electroquímico} = E_{ox1} - E_{red1}$$

$$E_{Gap\ Óptico} = \frac{1240}{\lambda_{media}} \quad \lambda_{media} = \frac{\lambda_{abs-max} + \lambda_{em-max}}{2}$$

Ecuación 2.1. Ecuaciones para la obtención del *gap* óptico, *gap* electroquímico y los niveles HOMO-LUMO.

Los resultados de dichos cálculos se representan en la **Tabla 2.4**. Como se puede apreciar, las moléculas trisustituidas sin pirazoles tienen unos niveles HOMO-LUMO

más altos que la PDI **1** y, si comparamos los compuestos **13a**, **13b** y **14**, también mayores a los compuestos disustituídos 1,6 y 1,7.

| PDI | Gap | HOMO | LUMO |
|------------|----------|------|------|
| 1 | 2,35 (a) | 6,05 | 3,70 |
| 4 | 1,61 (b) | 4,89 | 3,28 |
| 10 | 1,64 (b) | 5,07 | 3,43 |
| 11 | 1,58 (b) | 4,91 | 3,33 |
| 12 | 1,61 (b) | 5,06 | 3,45 |
| 13a | 1,47 (b) | 5,10 | 3,63 |
| 13b | 1,68 (b) | 5,31 | 3,63 |
| 14 | 1,58 (b) | 4,86 | 3,28 |
| 15 | 1,46 (b) | 4,93 | 3,47 |
| 16 | 1,45 (b) | 4,92 | 3,47 |
| 17 | 2,28 (a) | 6,03 | 3,75 |
| 18 | 2,22 (a) | 6,06 | 3,84 |
| 19 | 2,11 (a) | 6,29 | 4,18 |
| 20 | 2,03 (a) | 5,88 | 3,85 |

(a) Gap Óptico, (b) Gap Electroquímico

Tabla 2.4. Valores energéticos de los niveles HOMO-LUMO y gap de las PDI sintetizadas.

Por otro lado, en cuanto a los derivados con pirazoles, el compuesto monosustituído (**17**) tiene unos valores similares a la PDI sin sustituyentes (**1**), pero van variando al añadir sustituyentes sin seguir una tendencia clara.

2.5 Resumen y conclusiones

- Se han sintetizado y caracterizado con éxito nuevas PDI 1,6,7-trisustituídas, obtenidas a través de una aminación radicalaria de PDI disustituídas mediada por aniones fluoruro.
- Para sintetizar derivados 1,6,7-trisustituídos con patrón de sustitución A_3 las PDI de partida pueden ser compuestos puros o mezcla de isómeros 1,6 y 1,7 en diferentes proporciones, ya que ambos dan el mismo producto final y son igual de reactivos.
- Con este método de síntesis se pueden obtener también PDI trisustituídas con patrón de sustitución A_2B , pero es recomendable partir de una PDI disustituída pura para no originar una mezcla de isómeros.
- Se han sintetizado PDI tri- y tetrasustituídas en las posiciones *bahía* con pirazoles. Los rendimientos de esta reacción fueron bajos, por lo que se

seguirán investigando condiciones de reacción para mejorarlos, obtener más derivados con heterociclos aromáticos nitrogenados y, posteriormente, estudiar en profundidad las propiedades de estos compuestos con cuatro sustituyentes.

- Las moléculas trisustituidas sin pirazoles tienen el primer potencial de oxidación cercano a 0, con lo cual son moléculas que se oxidan con facilidad. Además, tanto las oxidaciones como las reducciones de éstas son reversibles.
- Los pirazoles, según los espectros UV-vis, ceden densidad de carga a la PDI, aunque considerablemente menos que otros grupos electrodoadores como la piperidina.

2.6 Parte experimental

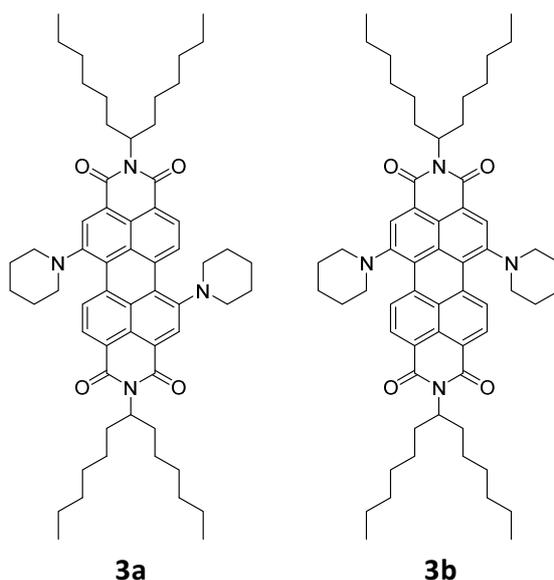
2.6.1 Síntesis y caracterización de las PDI disustituidas de partida

Receta general:

En un matraz de 25 mL se añaden 0,55 mmol de una mezcla de 1,6- y 1,7-dibromoPDI y 0,20 mol de amina. La reacción se calienta a 60 °C bajo argón durante 48 h. Después de enfriar se añaden 150 mL de diclorometano y la fase orgánica se lava con HCl 2 M tres veces. Posteriormente, se seca dicha fase con sulfato de sodio anhidro y se filtra. Se elimina el disolvente en el rotavapor y el sólido obtenido se purifica por cromatografía en columna de gel de sílice usando diferentes eluyentes dependiendo del compuesto sintetizado.

Mezcla PDI 3a-b

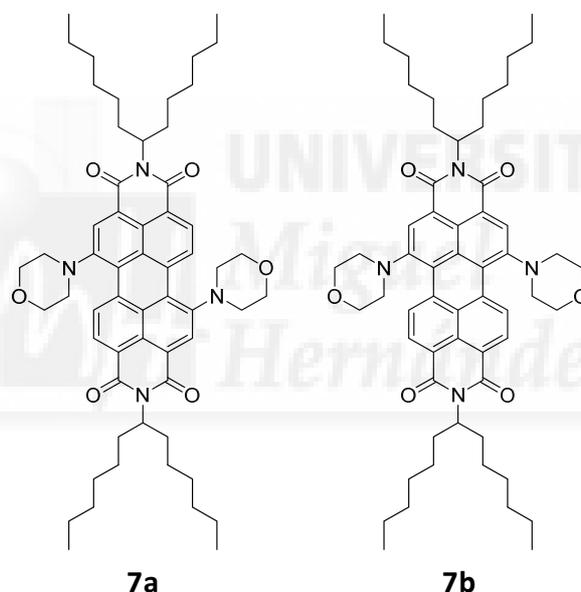
A partir de **2a-2b** con piperidina. El eluyente para la cromatografía fue diclorometano:hexano (1:1). Rendimiento: 86 % (80 % isómero 1,7, 20% isómero 1,6).



^1H -RMN (CDCl_3 , ppm) δ 0,83 (t, $J = 6,6$ Hz, 12H), 1,23 (m, 32H), 1,46 (s. ancha, 2H), 1,82 (m, 14H), 2,27 (m, 4H), 2,96 (m, 4H), 3,39 (m, 1H), 3,53 (m, 3H), 5,19 (m, 2H), 8,49 (m, 4H), 9,67 (isómero 1,7; d, $J = 8,4$ Hz, 2H), 9,74 (isómero 1,6; d, $J = 8,2$ Hz, 2H). ^{13}C -RMN (CDCl_3 , ppm) δ 165,05, 164,83, 164,26, 164,03, 153,47, 151,15, 135,89, 130,39, 130,39, 129,15, 129,08, 128,17, 124,97, 124,02, 123,53, 54,66, 53,30, 53,08, 32,63, 31,93, 29,42, 29,39, 27,09, 25,96, 23,99, 22,77, 22,75, 14,20. EM MALDI-TOF m/z [M^-] calc. para $\text{C}_{60}\text{H}_{80}\text{N}_4\text{O}_4$: 920,6174, experimental: 920,6197. IR (KBr, cm^{-1}): 2925, 2854, 2814, 1693, 1655, 1595, 1583, 1512, 1452, 1412, 1377, 1338, 1325, 1250, 1207, 1111, 1082, 926, 810. UV-vis (CHCl_3) λ_{max} /nm (log ϵ): 413 (4,1), 435 (4,2), 676 (4,4).

Mezcla PDI 7a-b

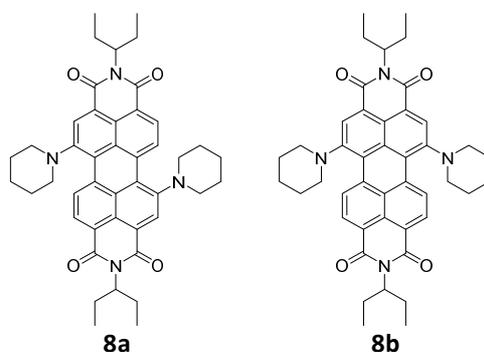
A partir de **2a-2b** con morfolina. El eluyente para la cromatografía fue diclorometano:acetato de etilo (100:1). Rendimiento: 68 % (71 % isómero 1,7, 29 % isómero 1,6).



^1H -RMN (CDCl_3 , ppm) δ 0,83 (t, $J = 6,7$ Hz, 12H), 1,28 (m, 32H), 1,85 (m, 4H), 2,25 (m, 4H), 3,15 (m, 4H), 3,30 (m, 1H), 3,46 (m, 3H), 3,94 (m, 8H), 5,18 (m, 2H), 8,46 (s. ancha, 3H), 8,59 (s. ancha, 1H) 9,83 (isómero 1,7; d, $J = 8,3$ Hz, 2H), 9,89 (isómero 1,6; d, $J = 8,3$ Hz, 2H). ^{13}C -RMN (CDCl_3 , ppm) δ 164,90, 164,62, 163,78, 163,55, 152,06, 150,08, 135,24, 131,75, 130,28, 129,13, 128,95, 128,39, 128,25, 125,19, 124,39, 123,90, 123,58, 122,92, 121,82, 66,61, 66,53, 54,87, 54,67, 51,73, 51,55, 32,43, 31,77, 31,76, 29,26, 29,23, 29,20, 26,98, 26,92, 22,60, 22,59, 14,05. EM MALDI-TOF m/z [M^-] calc. para $\text{C}_{58}\text{H}_{76}\text{N}_4\text{O}_6$: 924,5759, experimental: 924,5761. IR (KBr, cm^{-1}): 2954, 2925, 2854, 1693, 1655, 1595, 1585, 1562, 1512, 1460, 1414, 1363, 1334, 1325, 1252, 1205, 1198, 1120, 931, 810. UV-vis (CHCl_3) λ_{max} /nm (log ϵ): 404 (4,1), 426 (4,2), 646 (4,5).

Mezcla PDI 8a-b

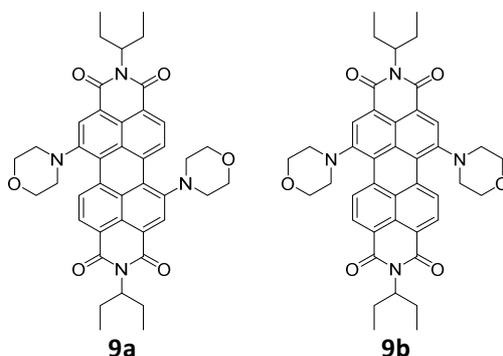
A partir de *N,N'*-di(etilpropil)-1,6(7)-dibromoperileno-3,4:9,10-tetracarboxidiimida¹²² (mayoritario 1,7) con piperidina. El eluyente para la cromatografía en columna fue diclorometano:acetato de etilo (100:1). Rendimiento: 79 % (90 % isómero 1,7, 10 % isómero 1,6).



¹H-RMN (CDCl₃, ppm) δ 0,93 (t, *J* = 7,5 Hz, 12H), 1,46 (s. ancha, 2H), 1,88 (m, 14H), 2,27 (m, 4H), 2,95 (m, 4H), 3,53 (m, 4H), 5,08 (m, 2H), 8,42 (d, *J* = 8,3 Hz, 2H), 8,50 (s, 1H), 9,67 (isómero 1,7; d, *J* = 8,3 Hz, 2H), 9,74 (isómero 1,6; d, *J* = 8,4 Hz, 2H). ¹³C-RMN (CDCl₃, ppm) δ 165,01, 164,70, 164,55, 164,50, 153,49, 151,16, 135,90, 130,38, 124,98, 123,55, 123,49, 57,56, 53,07, 25,94, 25,25, 23,98, 11,58, 11,49. EM MALDI-TOF *m/z* [*M*⁻] calc. para C₄₄H₄₈N₄O₄: 696,3670, experimental: 696,3628. IR (KBr, cm⁻¹): 2960, 2931, 2873, 2856, 2806, 1695, 1657, 1597, 1585, 1562, 1512, 1458, 1412, 1390, 1381, 1342, 1325, 1250, 1227, 1205, 1163, 1138, 1111, 1074, 1034, 1012, 987, 933, 906, 879, 812. UV-vis (CHCl₃) λ_{max}/nm (log ε): 415 (sh, 4,0), 435 (4,1), 679 (4,2).

Mezcla PDI 9a-b

A partir de *N,N'*-di(etilpropil)-1,6(7)-dibromoperileno-3,4:9,10-tetracarboxidiimida¹²² (mayoritario 1,7) con morfolina. El eluyente para la cromatografía en columna fue diclorometano:acetato de etilo (9:1). Rendimiento: 55 % (77 % isómero 1,7, 23 % isómero 1,6).

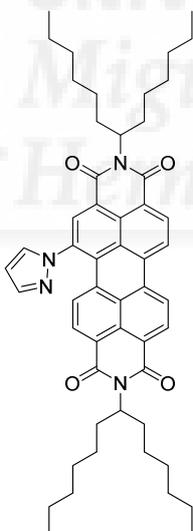


¹²² Rajasingh, P.; Cohen, R.; Shirman, E.; Shimon, L. J. W.; Rybitchinski, B. *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 5973

^1H -RMN (CDCl_3 , ppm) δ 0,92 (t, $J = 7,5$ Hz, 12H), 1,93 (m, 4H), 2,27 (m, 4H), 3,14 (m, 4H), 3,28 (m, 1H), 3,46 (m, 3H), 3,93 (m, 8H), 5,07 (m, 2H), 8,39-8,61 (m, 4H), 9,84 (isómero 1,7; d, $J = 8,3$ Hz, 2H), 9,90 (isómero 1,6; d, $J = 8,4$ Hz, 2H). ^{13}C -RMN (CDCl_3 , ppm) δ 152,24, 150,25, 135,42, 130,45, 125,37, 124,55, 124,09, 123,76, 66,76, 66,69, 57,75, 51,89, 51,71, 25,22, 11,56, 11,48. MALDI-TOF m/z [M^-] calc. para $\text{C}_{42}\text{H}_{44}\text{N}_4\text{O}_4$: 700,3255, experimental: 700,3222. IR (KBr, cm^{-1}): 2964, 2933, 2875, 2854, 1693, 1655, 1595, 1585, 1512, 1460, 1414, 1363, 1334, 1325, 1254, 1203, 1120, 1078, 1026, 935, 810. UV-vis (CHCl_3) $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ ($\log \epsilon$): 404 (4,9), 426 (5,1), 647 (5,4).

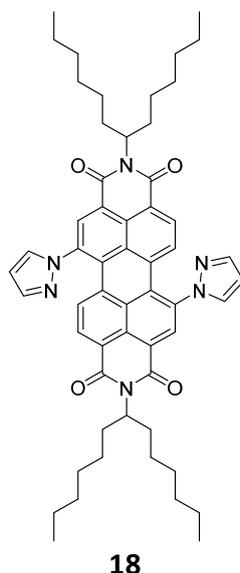
PDI 17 y 18

En un matraz de 250 mL se añade pirazol (204 mg, 3 mmol), carbonato de potasio (83 mg; 0,6 mmol), éter 18-corona-6 (158 mg, 0,6 mmol), tolueno (75 mL) y se agita a temperatura ambiente durante 10 minutos. Seguidamente se adiciona la mezcla **2a-2b** y se calienta a reflujo bajo atmósfera de argón durante 19 h. Después de enfriar el sistema a temperatura ambiente, se elimina el disolvente en el rotavapor y el sólido obtenido se purifica por cromatografía en columna en gel de sílice con cloroformo:acetato de etilo (100:1) para conseguir las PDI **17** (12 mg, 5 %) y **18** (231 mg, 87 %).



17

^1H -RMN (CDCl_3 , ppm) δ 0,83 (m, 12H), 1,26 (m, 32H), 1,86 (m, 4H), 2,23 (m, 4H), 5,19 (m, 2H), 6,60 (d, $J = 8,3$ Hz, 1H), 6,70 (m, 1H), 7,74 (m, 1H), 7,94 (m, 1H), 8,29 (s. ancha, 1H), 8,70 (m, 5H). ^{13}C -RMN (CDCl_3 , ppm) δ 142,88, 137,67, 135,21, 133,77, 131,99, 131,45, 130,69, 129,57, 129,00, 128,89, 128,17, 127,85, 127,07, 123,92, 123,16, 109,74, 54,95, 54,74, 32,33, 31,74, 29,70, 29,36, 29,19, 26,87, 22,57, 14,11, 14,03. EM MALDI-TOF m/z [M^-] calc. para $\text{C}_{53}\text{H}_{64}\text{N}_4\text{O}_4$: 820,4922, experimental: 820,4942. IR (KBr, cm^{-1}): 2956, 2925, 2854, 1699, 1657, 1595, 1458, 1422, 1404, 1335, 1261, 1178, 1110, 1041, 812, 750. UV-vis (CHCl_3) $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ ($\log \epsilon$): 461 (sh, 4,0), 492 (4,4), 527 (4,6).



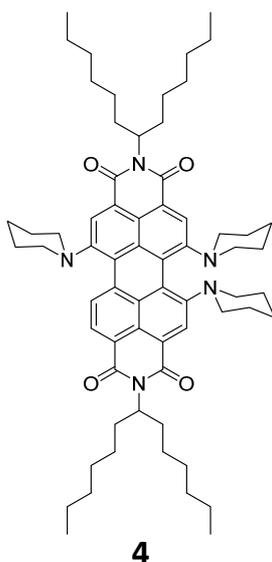
^1H -RMN (CDCl_3 , ppm) δ 0,83 (t, $J = 6,8$ Hz, 12H), 1,25 (m, 32H), 1,82 (m, 4H), 2,23 (m, 4H), 5,15 (m, 2H), 6,67 (m, 2H), 6,75 (d, $J = 8,2$ Hz, 2H), 7,74 (m, 2H), 7,90 (m, 2H), 8,32 (s. ancha, 2H), 8,70 (s. ancha, 2H). ^{13}C -RMN (CDCl_3 , ppm) δ 164,35, 163,97, 163,21, 162,78, 143,14, 143,03, 138,48, 137,78, 132,91, 131,14, 130,05, 130,03, 129,93, 129,55, 129,06, 129,05, 128,41, 128,23, 128,11, 128,07, 127,92, 127,80, 109,99, 109,90, 55,29, 55,06, 54,87, 32,47, 32,42, 31,88, 31,87, 29,83, 29,32, 26,98, 22,71, 14,17. EM MALDI-TOF m/z [M^-] calc. para $\text{C}_{56}\text{H}_{66}\text{N}_6\text{O}_4$: 886,5140, experimental: 886,5155. IR (KBr, cm^{-1}): 2954, 2925, 2854, 1699, 1657, 1599, 1591, 1520, 1421, 1402, 1333, 1261, 1244, 1182, 1113, 1080, 1041, 812, 758. UV-vis (CHCl_3) $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ (log ϵ): 394 (3,8), 501 (sh, 4,4), 536 (4,5).

2.6.2 Síntesis y caracterización de las PDI 1,6,7-trisustituidas

Receta general:

En un matraz de corazón de 5 mL se añaden 0,2 mmol de la PDI disustituida en *bahía* (compuesto puro o mezcla de regioisómeros), 1,2 mL de TBAF (solución 1 M en THF; 1,2 mmol), la amina o heterociclo aromático nitrogenado (3,2 mmol) y 0,3 mL de THF seco. La reacción se calienta a reflujo bajo atmósfera de argón durante 24 h. Después de enfriar, se extrae el producto con diclorometano y agua. La fase orgánica se seca con sulfato de sodio anhidro, se filtra y se elimina el disolvente con un rotavapor. Finalmente se purifica el crudo mediante cromatografía en columna con gel de sílice usando diferentes eluyentes en función de la molécula sintetizada.

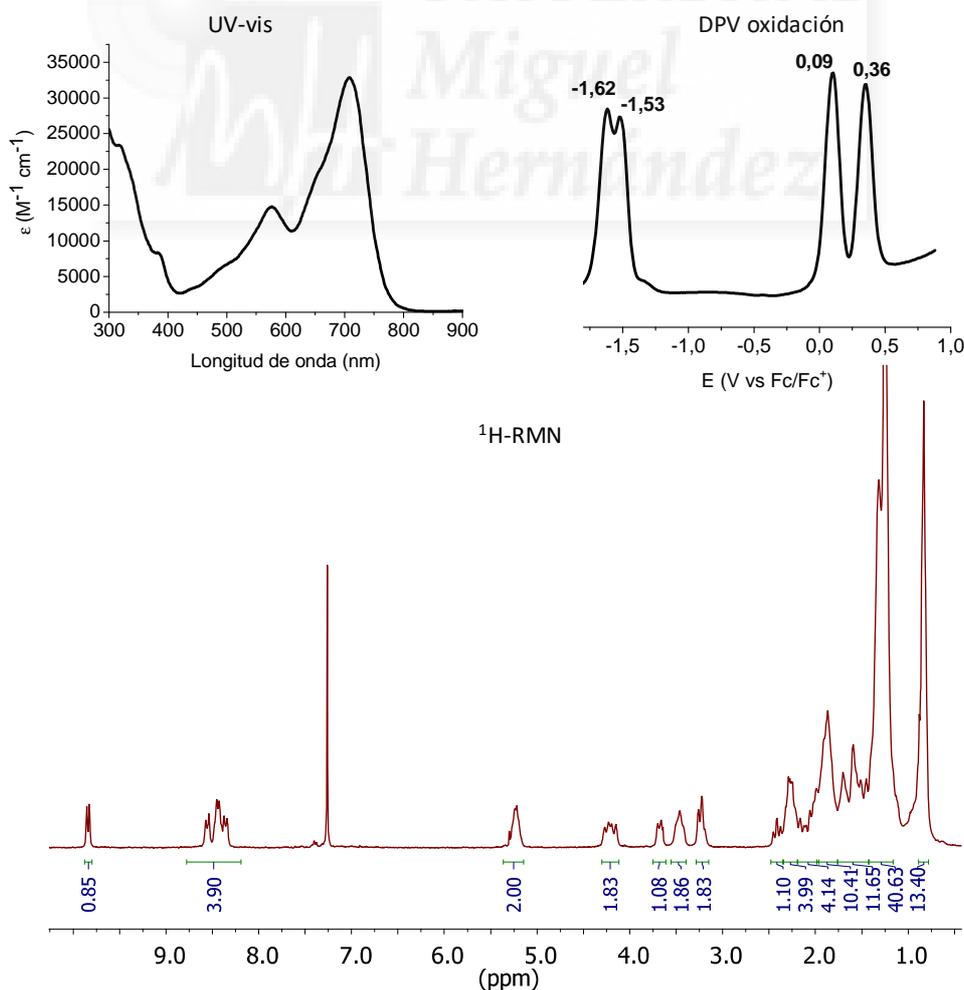
PDI 4



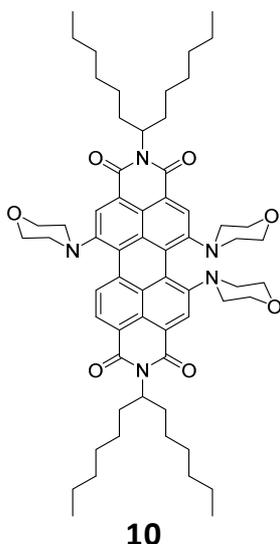
A partir de una mezcla **3a-b** con piperidina. El eluyente para la cromatografía fue diclorometano:hexano (1:1). Rendimiento: 75 %.

$^1\text{H-RMN}$ (CDCl_3 , ppm) δ 0,83 (s.ancha, 12H), 1,26 (s. ancha, 40H), 1,70 (m, 4H), 1,89 (m, 14H), 2,27 (m, 4H), 2,41 (m, 1H), 3,22 (m, 2H), 3,46 (m, 2H), 3,66 (m, 1H), 4,22 (m, 2H), 5,21 (m, 2H), 8,46 (m, 4H), 9,84 (d, $J = 8,3$ Hz, 1H). $^{13}\text{C-RMN}$ (CDCl_3 , ppm) δ 166,11, 165,46, 165,44, 165,24, 151,84, 145,10, 145,10, 143,70, 132,83, 131,41, 123,32, 123,05, 119,91, 119,61, 119,26, 55,50, 54,65, 51,49, 51,33, 51,27, 51,16, 50,90, 32,82, 32,74, 31,95, 29,85, 29,49, 29,46, 29,45, 27,23, 27,15, 26,49, 26,43, 26,35, 25,81, 24,79, 24,73, 24,15, 22,84, 22,78, 14,27, 14,21.

EM MALDI-TOF m/z [M^-] calc. para $\text{C}_{65}\text{H}_{89}\text{N}_5\text{O}_4$: 1003,6909, experimental: 1003,6931. IR (KBr, cm^{-1}): 2925, 2854, 1687, 1650, 1585, 1452, 1438, 1413, 1380, 1334, 1305, 1265, 1257, 1219, 1150, 1117, 1023, 920, 857, 805. UV-vis (CHCl_3) $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ ($\log \epsilon$): 571 (4,2), 708 (4,5).



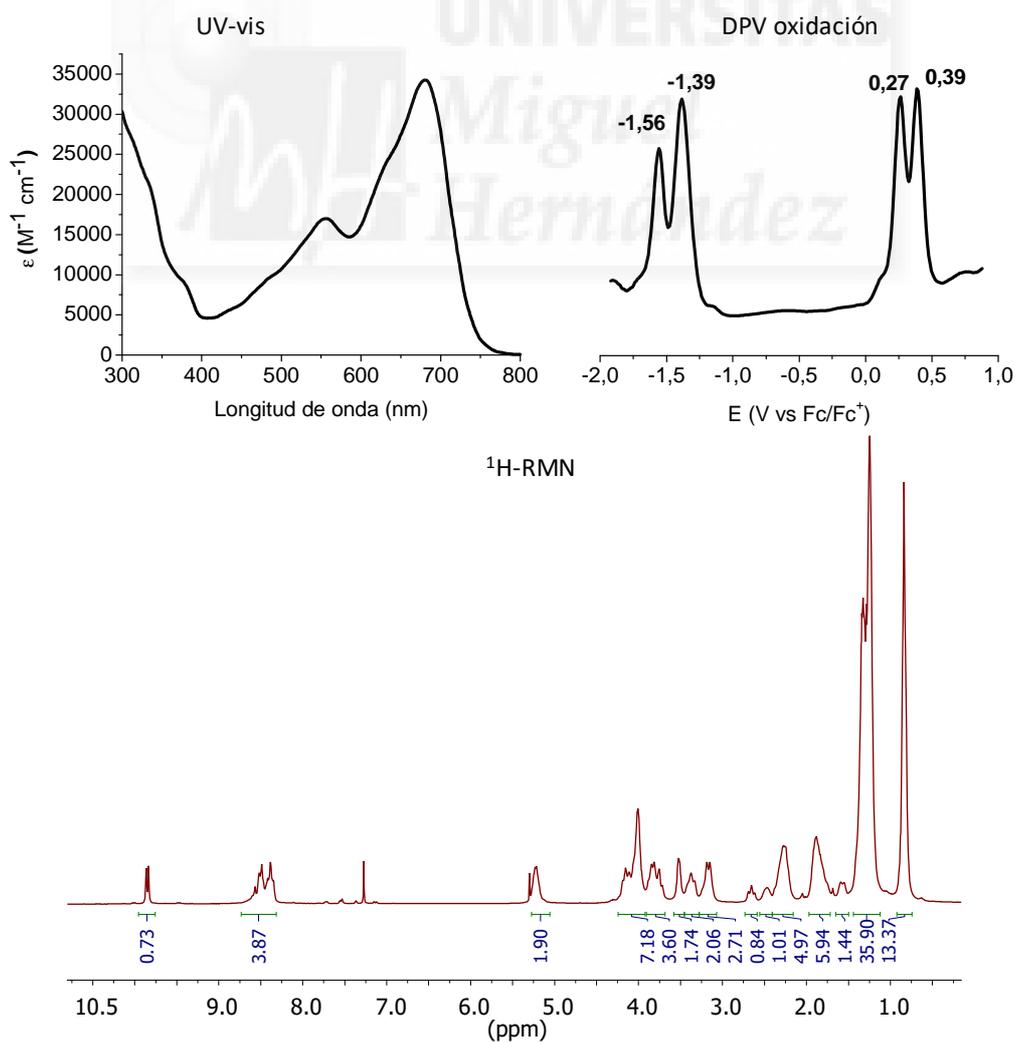
PDI 10



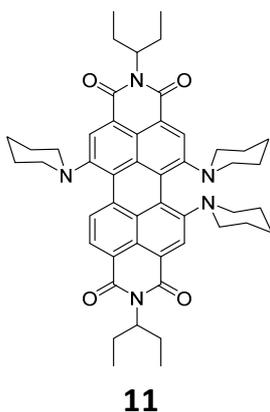
A partir de la mezcla **7a-b** con morfolina. El eluyente para la cromatografía fue diclorometano:acetato de etilo (9:1). Rendimiento: 65 %.

$^1\text{H-RMN}$ (CDCl_3 , ppm) δ 0,84 (s. ancha, 12H), 1,26 (s. ancha, 32H), 1,88 (m, 4H), 2,26 (m, 4H), 2,45 (m, 1H), 2,65 (m, 1H), 3,05-3,62 (m, 8H), 3,63-4,25 (m, 14H), 5,21 (m, 2H), 8,48 (m, 4H), 9,82 (d, $J = 8,3$ Hz, 1H). $^{13}\text{C-RMN}$ (CDCl_3 , ppm) δ 165,66, 165,30, 165,06, 164,69, 164,24, 164,12, 150,73, 145,71, 144,50, 133,93, 132,80, 131,43, 129,93, 127,16, 126,39, 126,15, 123,74, 123,30, 122,48, 122,29, 122,12, 121,72, 121,51, 120,96, 119,95, 119,86, 119,22, 66,51, 54,86, 53,59, 51,20, 50,33, 50,15, 32,58, 31,90, 31,55, 30,31, 29,80, 29,39, 29,37, 29,36, 27,16, 27,09,

22,72, 14,17. EM MALDI-TOF m/z [M^+] calc. para $\text{C}_{62}\text{H}_{83}\text{N}_5\text{O}_7$: 1009,6287, experimental: 1009,6246. IR (KBr, cm^{-1}): 2954, 2923, 2853, 1689, 1651, 1585, 1457, 1415, 1364, 1332, 1305, 1254, 1114. UV-vis (CHCl_3) $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ ($\log \epsilon$): 556 (4,2), 681 (4,5).



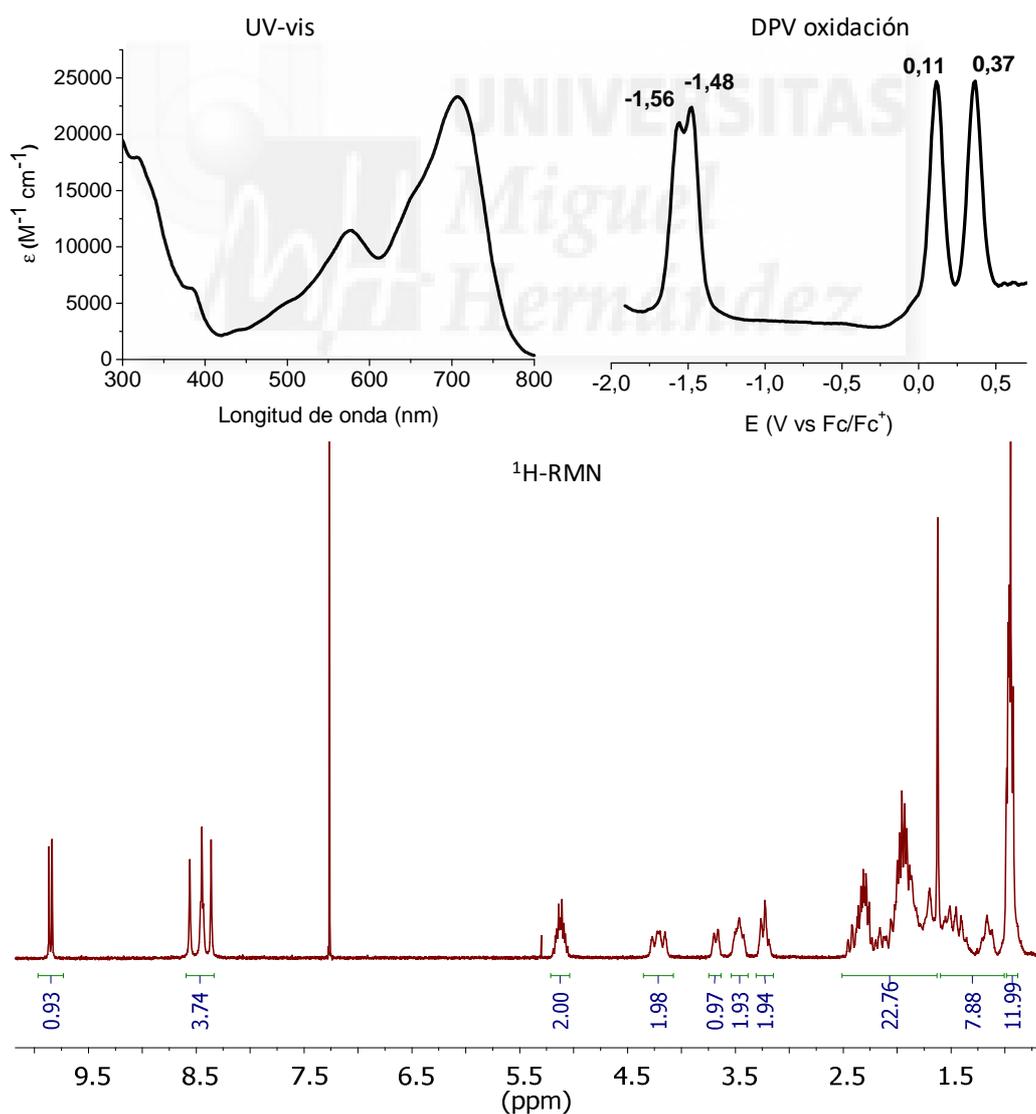
PDI 11



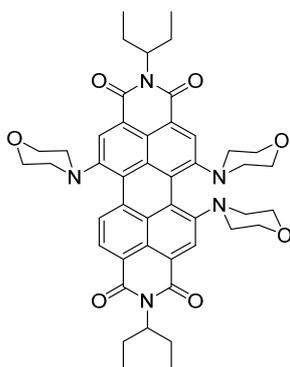
A partir de la mezcla **9a-b** con piperidina. El eluyente para la cromatografía fue diclorometano. Rendimiento: 69 %.

$^1\text{H-RMN}$ (CDCl_3 , ppm) δ 0,94 (m, 12H), 1,05-1,60 (s. ancha, 8H), 1,65-2,48 (s. ancha, 23H), 3,22 (m, 2H), 3,46 (m, 2H), 3,66 (m, 1H), 4,22 (m, 2H), 5,21 (m, 2H), 8,36 (s, 1H), 8,44 (m, 2H), 8,56 (s, 1H), 9,85 (d, $J = 8,4$ Hz, 1H). $^{13}\text{C-RMN}$ (CDCl_3 , ppm) δ 166,13, 166,07, 165,69, 165,02, 151,86, 145,07, 143,68, 134,47, 132,83, 131,40, 124,08, 123,34, 123,07, 119,88, 119,59, 119,27, 57,53, 55,47, 51,50, 51,32, 51,26, 50,88, 26,47, 26,32, 25,78, 25,41,

25,39, 25,31, 24,77, 24,73, 24,13, 11,63, 11,55. EM MALDI-TOF m/z [M^+] calc. para $\text{C}_{49}\text{H}_{57}\text{N}_5\text{O}_4$: 779,4405, experimental: 779,4491. IR (KBr, cm^{-1}): 2927, 2853, 1688, 1652, 1584, 1510, 1458, 1415, 1379, 1335, 1305, 1258, 1206, 1153, 1114, 1066, 1023, 923, 804. UV-vis (CHCl_3) λ_{max} /nm (log ϵ): 577 (4,1), 707 (4,4).



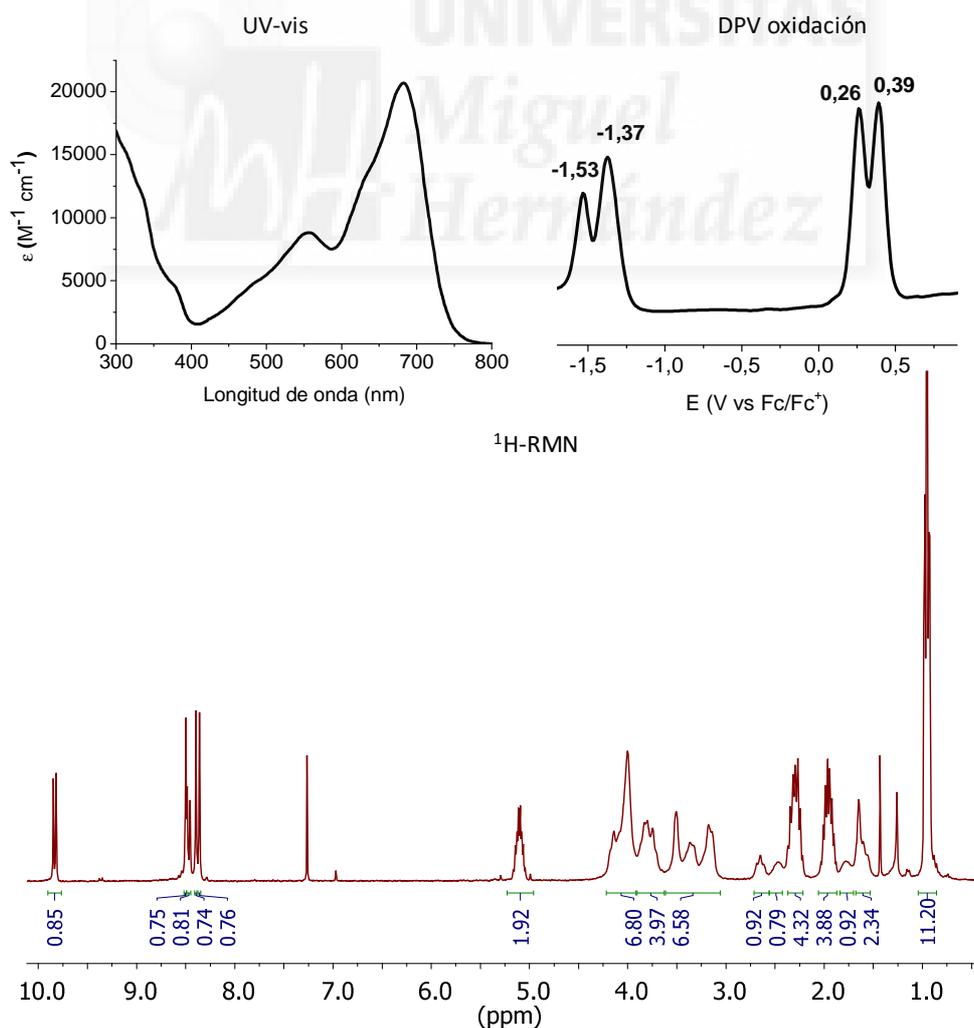
PDI 12

**12**

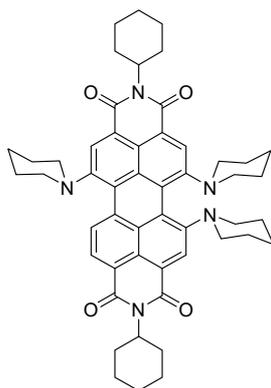
A partir de la mezcla **11a-b** con morfolina. El eluyente para la cromatografía fue diclorometano:acetato de etilo (9:1). Rendimiento: 80 %.

$^1\text{H-RMN}$ (CDCl_3 , ppm) δ 0,95 (m, 12H), 1,52-1,85 (s. ancha, 4H), 1,96 (m, 4H), 2,27 (m, 4H), 2,47 (s. ancha, 1H), 2,65 (m, 1H), 3,05-3,62 (s. ancha, 7H), 3,80 (m, 4H), 4,00 (m, 7H), 5,10 (m, 2H), 8,36 (s, 1H), 8,40 (s, 1H), 8,47 (d, $J = 8,4$ Hz, 1H), 8,50 (s, 1H), 9,83 (d, $J = 8,3$ Hz, 1H). $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , ppm) δ 163,50, 150,78, 145,73, 144,52, 136,12, 133,97, 133,70, 133,23, 132,84, 131,47, 123,79, 123,35, 119,97, 119,91, 119,29, 66,55,

62,25, 57,81, 53,60, 50,34, 32,08, 29,86, 25,37, 25,27, 22,85, 11,63, 11,55. EM MALDI-TOF m/z [M^-] calc. para $\text{C}_{46}\text{H}_{51}\text{N}_5\text{O}_7$: 785,3783, experimental: 785,3751. IR (KBr, cm^{-1}): 2960, 2925, 2854, 1734, 1689, 1653, 1585, 1541, 1510, 1458, 1450, 1417, 1398, 1383, 1365, 1333, 1306, 1257, 1205, 1161, 1114, 1068, 1039, 1024, 928, 908, 804. UV-vis (CHCl_3) $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ ($\log \epsilon$): 557 (4,0), 683 (4,3).



PDI 14

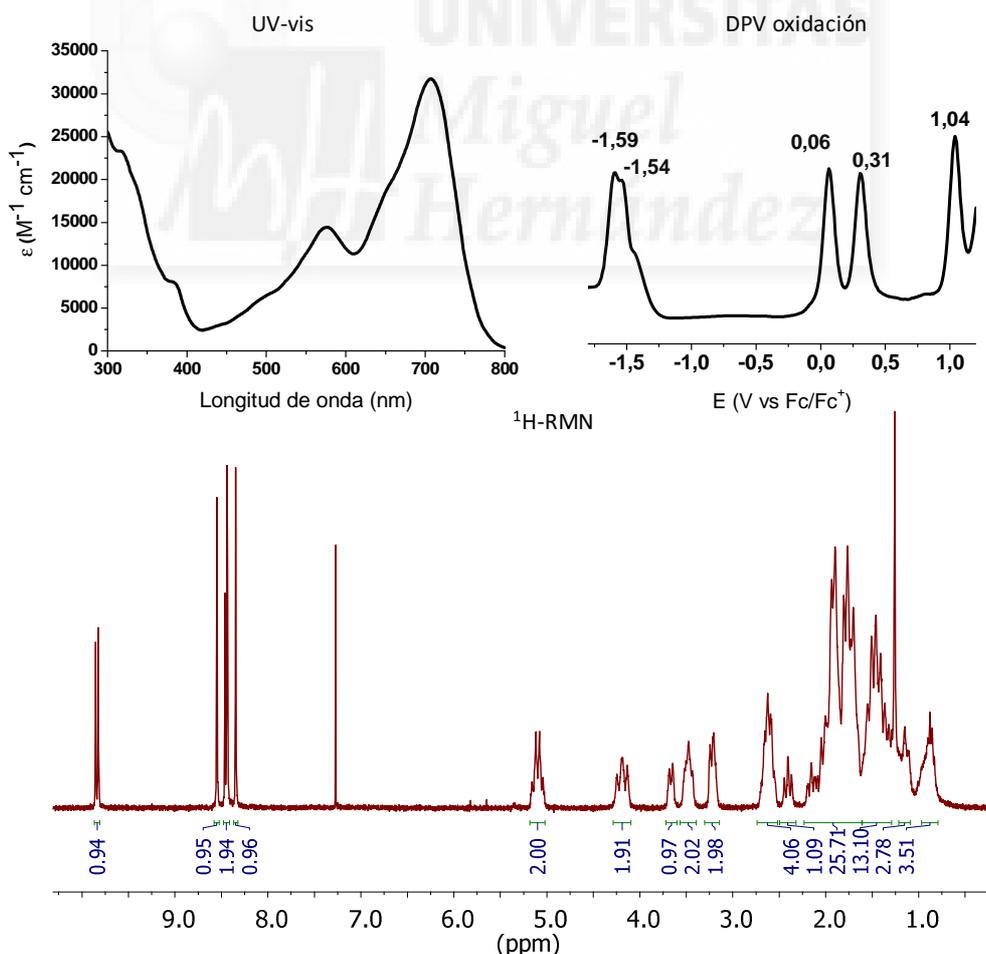


14

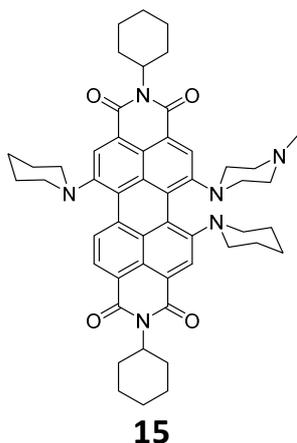
A partir de **13a** (rendimiento: 60 %) o **13b** (rendimiento: 61 %) con piperidina. El eluyente para la cromatografía fue diclorometano.

$^1\text{H-RMN}$ (CDCl_3 , ppm) δ 0,90 (m, 2H), 1,14 (m, 2H), 1,43 (s. ancha, 10H), 1,85 (s. ancha, 22H), 2,14 (m, 1H), 2,40 (m, 1H), 2,61 (m, 4H), 3,20 (m, 2H), 3,46 (m, 3H), 3,64 (m, 1H), 4,19 (m, 2H), 5,10 (m, 2H), 8,34 (s, 1H), 8,44 (m, 2H), 8,54 (s, 1H), 9,84 (d, $J = 8,4$ Hz, 1H). $^{13}\text{C-RMN}$ (CDCl_3 , ppm) δ 165,40, 165,31, 164,93, 164,70, 151,83, 145,10, 143,71, 134,41, 132,76, 131,34, 126,15, 123,98, 123,32, 122,89, 122,79, 122,16, 121,86, 120,74, 120,45,

120,16, 119,78, 119,58, 119,35, 119,08, 55,45, 53,90, 53,76, 51,45, 51,28, 51,17, 50,88, 32,05, 29,82, 29,41, 29,38, 29,32, 26,78, 26,44, 26,26, 25,73, 24,75, 24,70, 24,12, 22,81, 14,24. EM MALDI-TOF m/z [M^-] calc. para $\text{C}_{51}\text{H}_{57}\text{N}_5\text{O}_4$: 803,4405, experimental: 803,4492. IR (KBr, cm^{-1}): 2927, 2852, 1687, 1650, 1581, 1450, 1440, 1413, 1334, 1305, 1259, 1022, 804. UV-vis (CHCl_3) λ_{max} /nm (log ϵ): 577 (4,0), 706 (4,4).

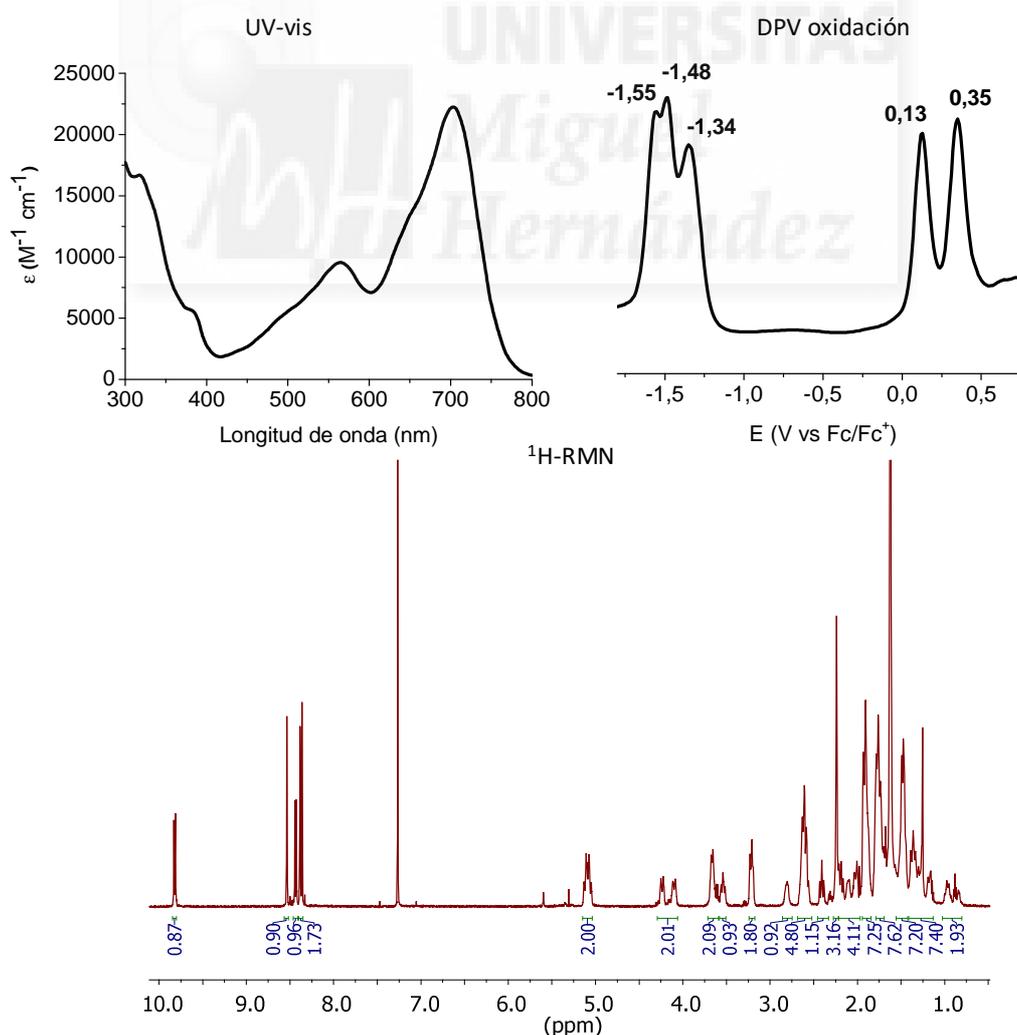


PDI 15

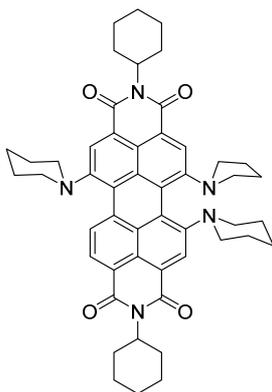


A partir de **13a** con *N*-metilpiperazina. El eluyente para la cromatografía fue diclorometano. Rendimiento: 65 %.

$^1\text{H-RMN}$ (CDCl_3 , ppm) δ 0,93 (m, 2H), 1,25 (m, 6H), 1,48 (s. ancha, 6H), 1,76 (s. ancha, 8H), 1,91 (s. ancha, 7H), 2,09 (m, 5H), 2,24 (s, 3H), 2,41 (m, 1H), 2,61 (m, 5H), 2,81 (s. ancha, 1H), 3,21 (m, 2H), 3,54 (m, 1H), 3,66 (m, 2H), 4,17 (m, 2H), 5,09 (m, 2H), 8,36 (s, 1H), 8,38 (s, 1H), 8,44 (d, $J = 8,3$ Hz, 1H), 8,54 (s, 1H), 9,82 (d, $J = 8,2$ Hz, 1H). $^{13}\text{C-RMN}$ (CDCl_3) δ 165,16, 165,08, 164,70, 164,51, 151,64, 144,56, 144,26, 134,16, 132,60, 131,29, 125,98, 123,90, 123,33, 122,60, 122,04, 121,23, 120,96, 120,90, 120,54, 120,22, 119,77, 119,22, 118,38, 55,28, 54,77, 53,80, 53,69, 51,11, 49,63, 46,04, 29,27, 29,20, 26,64, 25,59, 24,54, 23,96. EM MALDI-TOF m/z [M^-] calc. para $\text{C}_{51}\text{H}_{58}\text{N}_6\text{O}_4$: 818,4514, experimental: 818,4533. IR (KBr, cm^{-1}): 2927, 2852, 2796, 1687, 1651, 1581, 1556, 1450, 1414, 1371, 1334, 1306, 1259, 1198, 1090, 1022, 804. UV-vis (CHCl_3) $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ ($\log \epsilon$): 565 (4,0), 703 (4,3).



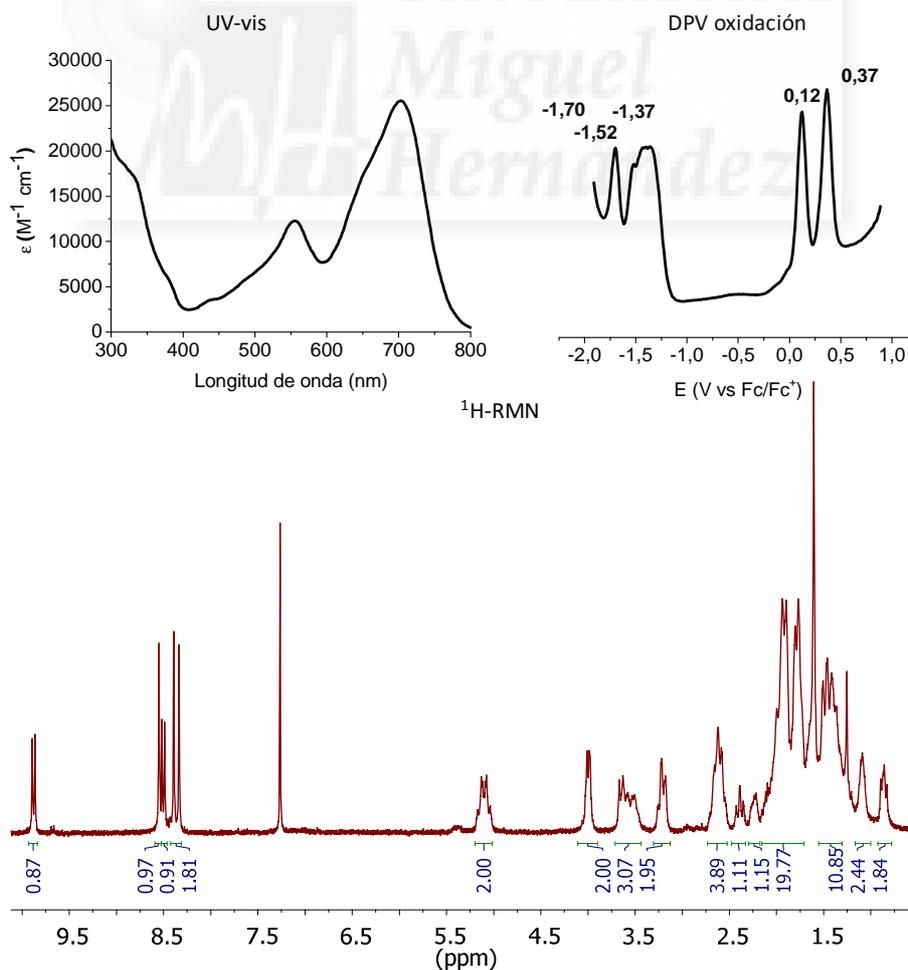
PDI 16



16

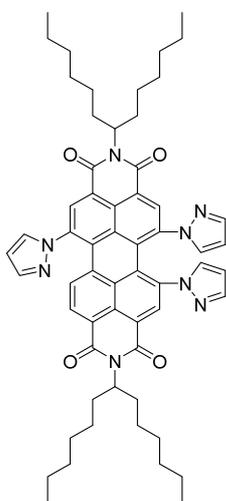
A partir de **13a** con pirrolidina. El eluyente para la cromatografía fue tolueno:diclorometano (1:1). Rendimiento: 40 %.

$^1\text{H-RMN}$ (CDCl_3 , ppm) δ 0,86 (m, 2H), 1,09 (s. ancha, 2H), 1,46 (s. ancha, 10H), 1,90 (s. ancha, 20H), 2,22 (m, 1H), 2,39 (m, 1H), 2,62 (m, 4H), 3,22 (m, 2H), 3,57 (m, 3H), 4,00 (m, 2H), 5,10 (m, 2H), 8,34 (s, 1H), 8,39 (s, 1H), 8,51 (d, $J = 8,4$ Hz, 1H), 8,55 (s, 1H), 9,88 (d, $J = 8,3$ Hz, 1H). $^{13}\text{C-RMN}$ (CDCl_3 , ppm) δ 165,47, 165,26, 165,09, 164,69, 152,59, 144,91, 144,67, 134,70, 131,81, 131,46, 126,92, 123,98, 123,53, 123,49, 123,42, 123,05, 122,57, 121,06, 119,93, 119,58, 118,67, 118,61, 118,41, 115,49, 55,52, 53,94, 53,74, 52,18, 51,48, 50,25, 29,51, 29,37, 29,27, 26,80, 26,43, 26,27, 25,75, 25,61, 24,30, 24,14. EM MALDI-TOF m/z [M^-] calc. para $\text{C}_{50}\text{H}_{55}\text{N}_5\text{O}_4$: 789,4248, experimental: 789,4218. IR (KBr, cm^{-1}): 2927, 2852, 2804, 1687, 1651, 1581, 1556, 1539, 1510, 1433, 1415, 1396, 1377, 1331, 1300, 1257, 1225, 1198, 1151, 1109, 1086, 1034, 985, 804. UV-vis (CHCl_3) $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ ($\log \epsilon$): 555 (4,1), 703 (4,4).

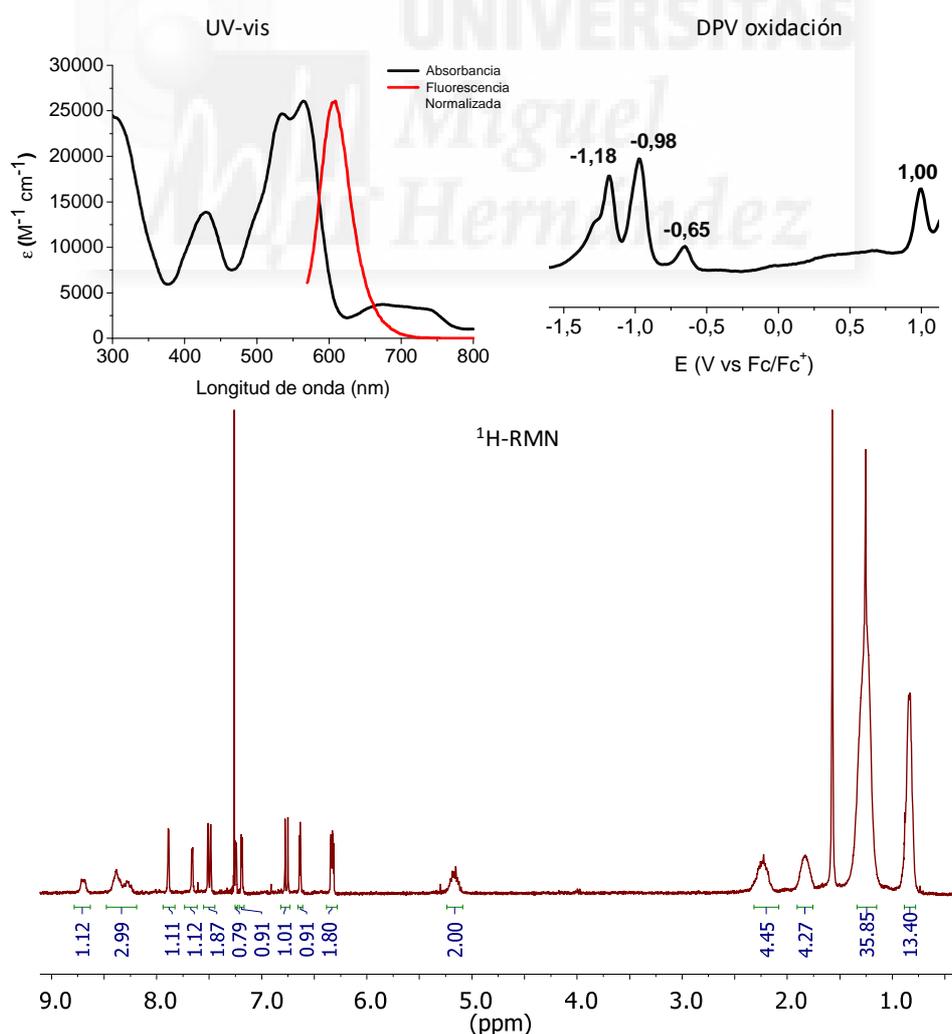


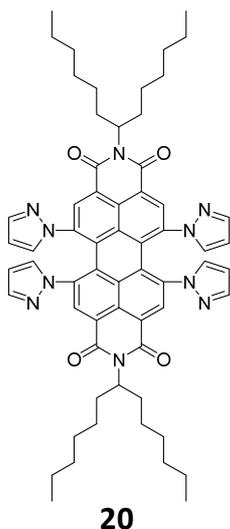
PDI 19 y 20

A partir de **18** con pirazol. El eluyente para la cromatografía fue cloroformo:acetato de etilo (60:1). Rendimiento: 11 % (**19**) y 1 % (**20**).

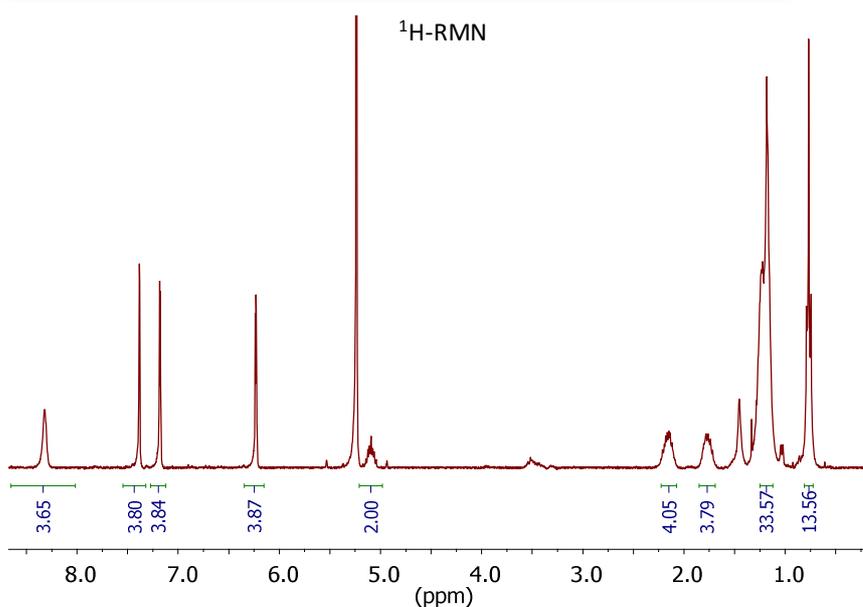
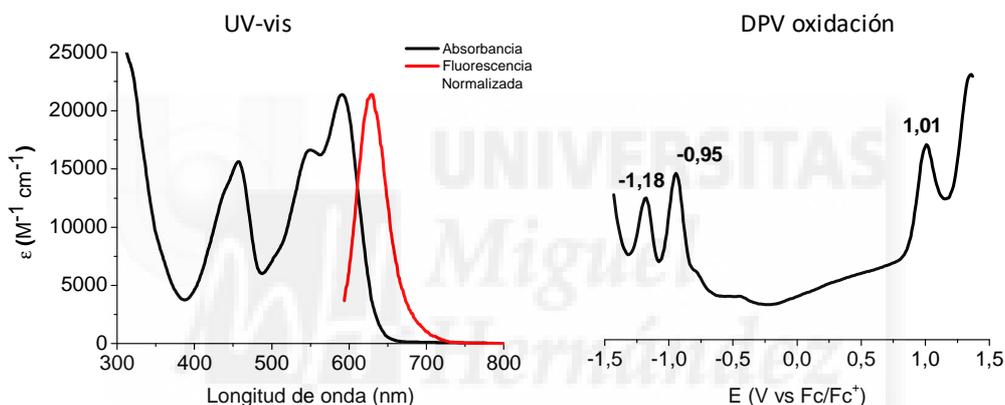
**19**

^1H -RMN (CDCl_3 , ppm) δ 0,83 (s. ancha, 12H), 1,25 (s. ancha, 32H), 1,83 (m, 4H), 2,22 (m, 4H), 5,15 (m, 2H), 6,33 (m, 2H), 6,63 (m, 1H), 6,76 (d, $J = 8,1$ Hz, 1H), 7,19 (d, $J = 2,5$ Hz, 1H), 7,24 (d, $J = 2,8$ Hz, 1H), 7,50 (m, 2H), 7,66 (d, $J = 2,3$ Hz, 1H), 7,89 (m, 1H), 8,22-8,47 (s. ancha, 3H), 8,71 (m, 1H). ^{13}C -RMN (CDCl_3 , ppm) δ 143,15, 142,96, 139,81, 138,83, 130,90, 130,47, 129,11, 128,18, 127,06, 110,01, 109,70, 32,92, 32,34, 30,26, 29,79, 27,43, 23,18, 14,39. EM MALDI-TOF m/z [M^-] calc. para $\text{C}_{59}\text{H}_{68}\text{N}_8\text{O}_4$: 952,5358, experimental: 952,5344. IR (KBr, cm^{-1}): 2954, 2924, 2854, 1703, 1662, 1603, 1522, 1456, 1400, 1319, 1261, 1180, 1084, 1041, 810, 754. UV-vis (CHCl_3) $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ (log ϵ): 429 (4,1), 535 (4,4), 564 (4,4), 675 (sh, 3,6).



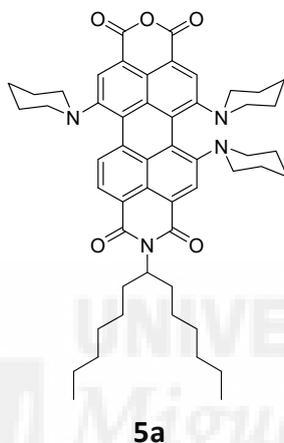


$^1\text{H-RMN}$ (CD_2Cl_2 , ppm) δ 0,77 (t, $J = 6,8$ Hz, 12H), 1,18 (s. ancha, 32H), 1,77 (m, 4H), 2,15 (m, 4H), 5,09 (m, 2H), 6,23 (m, 4H), 7,18 (d, $J = 2,5$ Hz, 4H), 7,38 (d, $J = 1,6$ Hz, 4H), 8,32 (s, 4H). $^{13}\text{C-RMN}$ (CD_2Cl_2 , ppm) δ 142,89, 139,64, 132,42, 129,34, 125,44, 109,63, 55,43, 54,56, 54,20, 53,84, 32,98, 32,90, 32,35, 32,32, 30,26, 29,83, 29,80, 27,46, 23,20, 14,39, EM MALDI-TOF m/z [M^-] calc. para $\text{C}_{62}\text{H}_{70}\text{N}_{10}\text{O}_4$: 1018,5576, experimental: 1018,5575. IR (KBr, cm^{-1}): 3147, 3128, 3103, 2952, 2925, 2856, 1699, 1660, 1595, 1525, 1456, 1421, 1396, 1360, 1321, 1304, 1269, 1236, 1186, 1119, 1078, 1041, 930, 756, 746. UV-vis (CHCl_3) $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ ($\log \epsilon$): 457 (4,2), 550 (4,2), 591 (4,3).

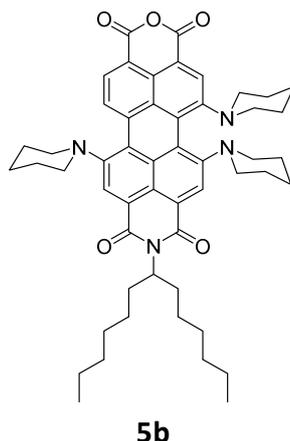


2.6.3 Síntesis de los compuestos **5a**, **5b** y **6**

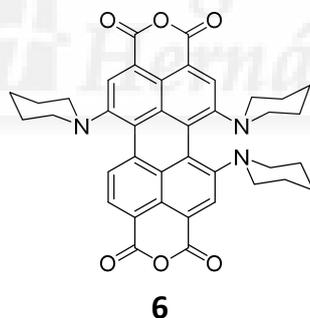
En un matraz de 50 mL se añade la PDI **4** (340 mg, 0,339 mmol), KOH (4,25 g, 75,7 mmol), isopropanol (15 mL) y agua (2,1 mL). Se pone la reacción a reflujo 1 h y, tras este tiempo y una vez fría, se trasvasa a un matraz de 250 mL en un baño de hielo y se adicionan 42,5 mL de ácido acético glacial junto con 42,5 mL de HCl 2 M. Se deja agitando toda la noche y el precipitado formado se filtra en una placa de poro 4. Se purifica el sólido por cromatografía en columna en gel de sílice usando como eluyente cloroformo:acetona (50:1). Se obtiene una mezcla de **5a** con **5b** y, por separado, el compuesto **6** (54 %). Los isómeros se separaron con una placa preparativa con diclorometano: **5a** (31 %) y **5b** (10 %).



$^1\text{H-RMN}$ (CDCl_3 , ppm) δ 0,83 (s. ancha, 6H), 1,26 (s. ancha, 21H), 1,65-2,45 (s. ancha, 20H), 3,21 (m, 2H), 3,47 (m, 2H), 3,64 (m, 2H), 3,98-4,33 (m, 2H), 5,24 (s. ancha, 1H), 8,32 (s, 1H), 8,44 (s, 1H), 8,56 (m, 2H), 9,84 (d, $J = 8,5$ Hz, 1H). $^{13}\text{C-RMN}$ (CDCl_3 , ppm) δ 166,01, 165,28, 165,02, 164,35, 161,88, 161,43, 151,74, 144,46, 144,09, 133,80, 133,04, 131,81, 126,45, 125,67, 123,73, 123,69, 123,53, 122,90, 122,76, 121,78, 121,51, 121,25, 120,47, 120,30, 118,43, 117,30, 115,49, 55,27, 54,74, 54,58, 51,57, 51,28, 51,24, 51,12, 50,98, 38,88, 34,14, 32,68, 31,92, 30,55, 29,83, 29,45, 29,05, 27,19, 26,54, 26,43, 26,30, 26,21, 25,65, 24,66, 24,62, 24,00, 23,93, 23,10, 22,75, 14,19, 11,12. EM MALDI-TOF m/z [M^-] calc. para $\text{C}_{52}\text{H}_{62}\text{N}_4\text{O}_5$: 822,4714, experimental: 822,4711. IR (KBr, cm^{-1}): 2926, 2853, 1762, 1731, 1689, 1651, 1586, 1557, 1510, 1439, 1409, 1346, 1299, 1255, 1211, 1100, 1024, 995, 980, 801. UV-vis (CHCl_3) λ_{max} /nm (log ϵ): 576 (3,8), 711 (4,1).



^1H -RMN (CDCl_3 , ppm) δ 0,83 (t, $J = 6,8$ Hz, 6H), 1,25 (s. ancha, 21H), 1,49-2,04 (s. ancha, 15H), 2,24 (m, 4H), 2,46 (m, 1H), 3,25 (m, 2H), 3,49 (m, 2H), 3,63 (m, 2H), 4,19 (m, 2H), 5,21 (m, 1H), 8,35 (s. ancha, 2H), 8,44 (d, $J = 8,3$ Hz, 1H), 8,54 (s, 1H), 9,80 (d, $J = 8,3$ Hz, 1H). ^{13}C -RMN (CDCl_3 , ppm) δ 162,25, 161,19, 152,52, 145,67, 143,20, 136,28, 133,21, 131,57, 128,16, 125,60, 124,49, 123,01, 121,71, 118,92, 115,10, 55,68, 54,78, 51,56, 51,26, 50,65, 32,77, 32,65, 31,94, 29,84, 29,41, 27,12, 26,56, 26,35, 25,67, 24,67, 24,08, 22,76, 14,21. EM MALDI-TOF m/z [M^-] calc. para $\text{C}_{52}\text{H}_{62}\text{N}_4\text{O}_5$: 822,4714, experimental: 822,4719. IR (KBr, cm^{-1}): 2926, 2853, 1760, 1728, 1692, 1654, 1583, 1538, 1510, 1441, 1406, 1332, 1298, 1255, 1240, 1150, 1116, 1085, 1024, 995, 802. UV-vis (CHCl_3) λ_{max} /nm ($\log \epsilon$): 579 (4,0), 710 (4,2).



^1H -RMN (CDCl_3 , ppm) 1,26 (s. ancha, 10H), 1,89 (m, 12H), 2,46 (m, 1H), 3,21 (m, 2H), 3,47 (m, 2H), 3,64 (m, 1H), 4,16 (m, 2H), 8,33 (s, 1H), 8,44 (s, 1H), 8,45 (d, $J = 8,3$ Hz, 1H), 8,56 (s, 1H), 9,80 (d, $J = 8,4$ Hz, 1H). ^{13}C -RMN (CDCl_3 , ppm) 161,99, 161,62, 161,19, 160,90, 152,42, 145,00, 143,54, 135,62, 133,47, 132,01, 128,03, 125,35, 124,68, 124,62, 123,67, 123,44, 121,20, 121,08, 120,60, 120,54, 118,12, 116,37, 115,90, 115,87, 55,48, 51,66, 51,31, 51,24, 50,90, 32,08, 29,85, 26,52, 26,28, 25,53, 24,56, 24,52, 23,94, 22,84, 14,27. EM MALDI-TOF m/z [M^-] calc. para $\text{C}_{39}\text{H}_{35}\text{N}_3\text{O}_6$: 641,2520, experimental: 641,2568. IR (KBr, cm^{-1}): 2929, 2852, 1752, 1725, 1581, 1558, 1536, 1508, 1438, 1386, 1342, 1265, 1232, 1207, 1155, 1099, 1025, 991, 798. UV-vis (CHCl_3) λ_{max} /nm ($\log \epsilon$): 583 (4,1), 712 (4,3).

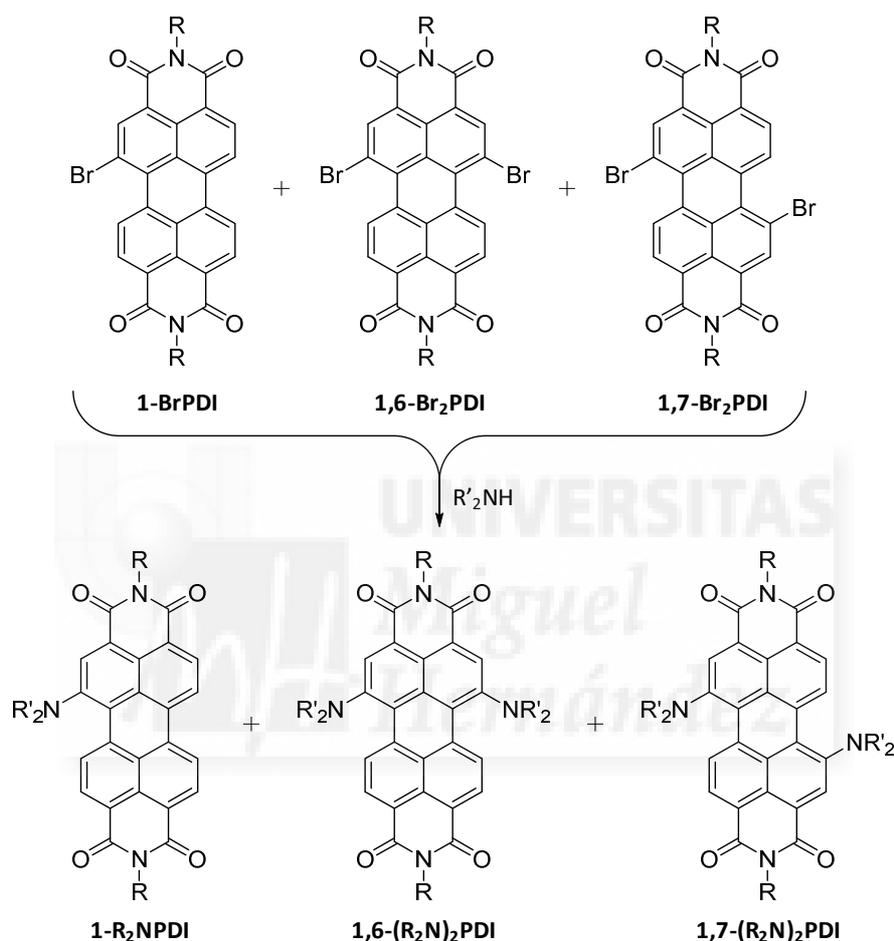
Capítulo 3

Síntesis directa de perilenodiimidias con grupos amino y heterociclos aromáticos nitrogenados mediada por aniones fluoruro.



3.1 Introducción

Como se ha explicado en el capítulo 1, la sustitución con aminas en las posiciones *bahía* de las PDI se suele realizar mediante la habitual S_NAr partiendo de PDI bromadas (**Esquema 3.1**).¹²³ Gracias a este método se han sintetizado derivados mono (1- R_2 NPDI) y dialquilaminosustituídos [1,6(7)-(R_2 N)₂PDI] de gran interés por sus propiedades y con múltiples aplicaciones en, por ejemplo, sistemas fotosintéticos artificiales.¹²⁴



Esquema 3.1. Síntesis de mono y 1,6(7)-dialquilaminoPDI.

Las aminas más empleadas para la funcionalización en las posiciones *bahía* de las PDI son las secundarias (PDI-XIII),¹²⁵ aunque también se han conseguido introducir primarias (PDI-XIV),¹²⁶ arilaminas (PDI-XV)¹²⁷ y heterociclos aromáticos nitrogenados

¹²³ Rajasingh, P.; Cohen, R.; Shirman, E.; Shimon, L. J. W.; Rybtchinski, B. *J. Org. Chem.* **2007**, 72, 5973

¹²⁴ a) Rybtchinski, B.; Sinks, L. E.; Wasielewski, M. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 12268; b) Qi, G.; Li, R.; Wang, L.; Li, X. *J. Photochem. Photobiol. A* **2012**, 239, 28

¹²⁵ Zhao, Y.; Wasielewski, M. R. *Tetrahedron Lett.* **1999**, 40, 7047

¹²⁶ Ahrens, M. J.; Tauber, M. J.; Wasielewski, M. R. *J. Org. Chem.* **2006**, 71, 2107

¹²⁷ Xiao, P.; Dumur, F.; Graff, B.; Gigmès, D.; Fouassier, J. P.; Lalevéé, J. *Macromol. Rapid Commun.* **2013**, 34, 1452

(PDI-XVI)¹²⁸ (Figura 3.1). Además, también se puede realizar una nitración de la PDI y, posteriormente, reducir ese grupo nitro a amino.¹²⁹

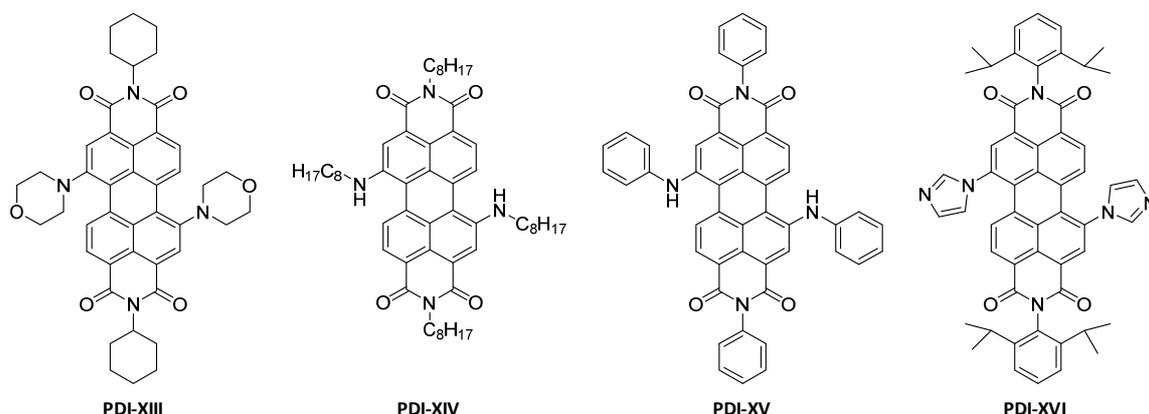


Figura 3.1. PDI funcionalizadas en las posiciones bahía con diferentes aminas y heterociclos aromáticos nitrogenados.

No obstante, aunque ésta sea la ruta sintética habitual para obtener PDI funcionalizadas en las posiciones *bahía*, presenta algunos inconvenientes. El primero sería el tener que sintetizar los reactivos de partida bromados, lo que implica un aumento de tiempo y costes; además de usar una alta proporción de bromo que es peligroso y tóxico.

Por otro lado, tal y como se comentó en el capítulo anterior, empleando este método no se pueden obtener PDI trisustituidas en las posiciones *bahía* al no poder sintetizarse con buenos rendimientos los derivados de partida 1,6,7-tribromados.

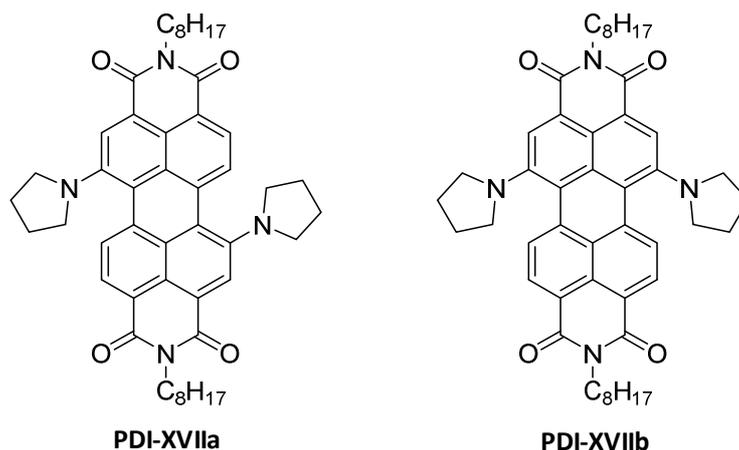
Finalmente, en lo referente a la obtención de PDI disustituidas, esta ruta sintética presenta la desventaja de que siempre se consigue mayoritariamente el isómero 1,7 sobre el 1,6 en proporciones entre 4:1 y 3:1. Es por ello que gran parte de las publicaciones usando PDI disustituidas con grupos amino han sido con el derivado 1,7. Sin embargo, es interesante buscar otros métodos para obtener como producto mayoritario el 1,6, ya que se ha demostrado que tiene propiedades fotoquímicas diferentes al 1,7¹³⁰ y, por ello, podría dar otros resultados a la hora de investigar sus aplicaciones en comparación con éste último. En la **Tabla 3.1** se expone, a modo de ejemplo, la comparación de las propiedades ópticas y rédox de dos PDI disustituidas.¹³¹

¹²⁸ Li, Y.; Li, Y.; Li, J.; Li, C.; Liu, X.; Yuan, M.; Liu, H.; Wang, S. *Chem. Eur. J.* **2006**, 12, 8378

¹²⁹ Chen, K.-Y.; Fang, T.-C.; Chang, M.-J. *Dyes Pigments* **2011**, 92, 517

¹³⁰ a) Goretzki, G.; Davies, E. S.; Argent, S. P.; Alsindi, W. Z.; Blake, A. J.; Warren, J. E.; McMaster, J.; Champness, N. R. *J. Org. Chem.* **2008**, 73, 8808; b) Dubey, R. K.; Niemi, M.; Kaunisto, K.; Efimov, A.; Tkachenko, N. V.; Lemmetyinen, H. *Chem. Eur. J.* **2013**, 19, 6791

¹³¹ Dubey, R. K.; Efimov, A.; Lemmetyinen, H. *Chem. Mater.* **2011**, 23, 779



| Compuesto | $\lambda_{\text{abs-max}}$ (nm)* | $\lambda_{\text{em-max}}$ (nm)* | Φ_f * | $E_{\text{red 1}}$ (V)** | $E_{\text{ox 1}}$ (V)** |
|-----------|----------------------------------|---------------------------------|------------|--------------------------|-------------------------|
| PDI-XVIIa | 702 | 743 | 0,32 | -0,83 | +0,63 |
| PDI-XVIIb | 688 | 752 | 0,06 | -0,83 | +0,77 |

* En cloroformo.

** En benzonitrilo con hexafluorofosfato de tetrabutilamonio (0,1 M) como electrolito de soporte y Ag/AgCl como estándar interno.

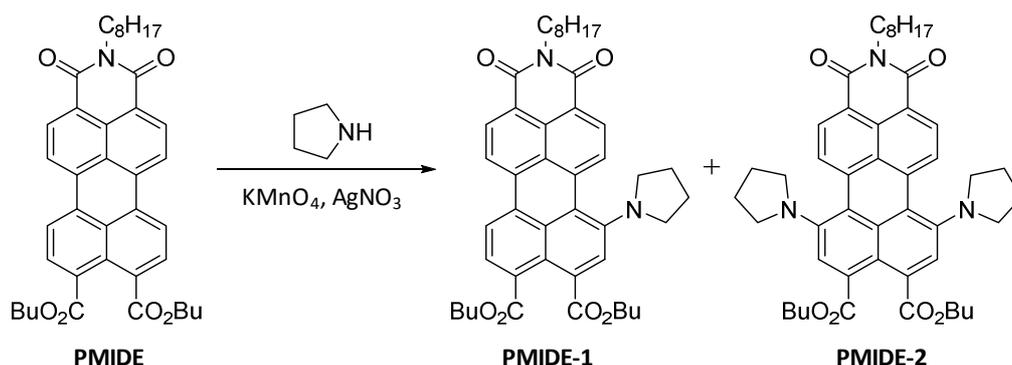
Tabla 3.1. Comparación de las propiedades de los isómeros 1,6 y 1,7 de una PDI disustituida.

Es por todo esto que es de un gran interés buscar métodos para conseguir PDI sustituidas en las posiciones *bahía* con diferentes grupos amino sin necesidad de tener que halogenar éstas previamente. Asimismo, sería útil que con dicho procedimiento se pudiese obtener el isómero 1,6 en mayor proporción que el 1,7, así como otros derivados como los trisustituidos.

3.2 Antecedentes

Entre las escasas publicaciones sobre aminaciones directas en las posiciones *bahía* de la PDI destaca una donde se consigue dicho proceso empleando diversos agentes oxidantes como KMnO_4 o dicromato de piridinio (PDC).¹³² Con este método, ajustando las condiciones de reacción y según el oxidante empleado, se han sintetizado PDI mono- y di(alquilamino)sustituidas con aminas secundarias cíclicas (pirrolidina y piperidina), siendo el isómero mayoritario obtenido el 1,6. Además de sobre la PDI, también se describe la funcionalización de perilenomonoimidadiéster (PMIDE) con este método, consiguiendo con éstos una mayor regioselectividad de la reacción y, por lo tanto, obteniendo sólo los productos funcionalizados en las posiciones *bahía* de la subunidad de naftalenodiéster (**Esquema 3.2**).

¹³² George, L.; Ahmed, Z.; Lemmetyinen, H.; Efimov, A. *Eur. J. Org. Chem.* **2015**, 2015, 584



Esquema 3.2. Aminación regioselectiva de PMIDE.

Por otro lado, hay publicado otro trabajo donde describen un proceso para obtener mono- y di(alquilamino)PDI a partir de una PDI sin sustituyentes en las posiciones *bahía*, pero empleando sales de cobre (II). En este artículo también emplean únicamente aminas secundarias cíclicas (a excepción de una primaria que dio una PDI monosustituida con un rendimiento del 9 %) y, asimismo, obteniendo como isómero mayoritario el 1,6.¹³³

En cuanto a aminaciones directas sobre una PDI para obtener derivados trisustituídos no hay nada descrito.

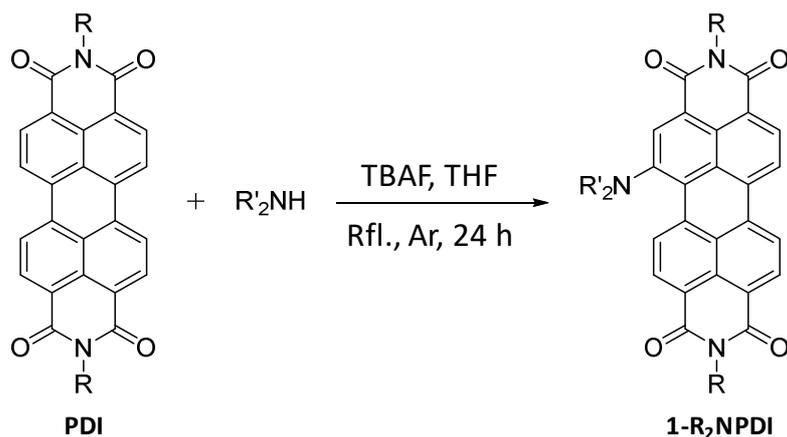
Nuestro grupo de investigación trabaja para buscar nuevas rutas de síntesis de PDI con sustituyentes en las posiciones *bahía* entre las cuales destaca la ya mencionada funcionalización de éstas con alcoholes y tioles¹³⁴ mediante el uso de aniones fluoruro para obtener derivados mono- y disustituídos. Al igual que ocurre en los trabajos citados en este punto, las ventajas de este procedimiento son la evitación de los compuestos bromados y, en cuanto a los productos disustituídos, la obtención mayoritaria del isómero 1,6 sobre el 1,7 en proporciones entre 4:1 y 3:1. Hay que destacar que en estas publicaciones con estos grupos funcionales no se han obtenido derivados trisustituídos. Gracias a nuestra experiencia con el uso de este método y tras los resultados expuestos en el capítulo 2, se pensó en aplicar este procedimiento para funcionalizar directamente la PDI con aniones fluoruro, pero usando diferentes tipos de aminas y compuestos heterocíclicos nitrogenados.

3.3 Objetivos

El objetivo de este capítulo es conseguir una aminación directa en las posiciones *bahía* de las PDI mediada por aniones fluoruro (**Esquema 3.3**).

¹³³ Rauch, G.; Höger, S. *Chem. Commun.* **2014**, 50, 5659

¹³⁴ a) Zink-Lorre, N.; Font-Sanchis, E.; Sastre-Santos, Á.; Fernández-Lázaro, F. *Dyes Pigments* **2016**, 127, 7;
b) Zink-Lorre, N.; Font-Sanchis, E.; Sastre-Santos, Á.; Fernández-Lázaro, F. *Org. Biomol. Chem.* **2016**, 14, 9375



Esquema 3.3. Aminación radicalaria de PDI.

En primer lugar, se probará la reacción usando como referencia las condiciones de los artículos citados previamente¹³⁴ para comprobar si la misma funciona con aminas y qué patrón de sustitución se obtiene (mono, di, tri y/o tetrasustituido).

Una vez identificadas las PDI que se pueden obtener se optimizarán las condiciones de reacción para conseguir los mejores rendimientos de cada producto. Finalmente se probarán estos métodos estandarizados con varias aminas y compuestos nitrogenados diferentes.

Todos los productos sintetizados con este método se caracterizarán y se estudiarán sus propiedades.

3.4 Resultados y discusión

3.4.1 Reacción: productos obtenidos y optimización de las condiciones

Al igual que en el capítulo anterior, para realizar las primeras pruebas de reacción se seleccionó como PDI de partida la que posee en las posiciones *imida* las cadenas de 1-hexilheptilo (**1**), ya que es el compuesto que mejores resultados ha dado en las funcionalizaciones con fluoruro ya publicadas.^{134a} Asimismo, se decidió que la primera amina empleada fuese la piperidina, ya que se demostró en dicho capítulo que podía añadirse por esta vía radicalaria a una PDI disustituida para obtener el compuesto 1,6,7-trisustituido. El resto de componentes fueron TBAF (fuente de fluoruro) y THF (disolvente) a reflujo en atmósfera de argón durante 24 horas.

La reacción funcionó y, al igual que ocurre empleando este método con alcoholes y tioles, gracias a esta aminación radicalaria se obtienen los productos monosustituido (**21**)¹³³ y la mezcla inseparable de disustituidos 1,6 y 1,7 (**22a-b**),¹³⁵ siendo el isómero

¹³⁵ Nota: Esta mezcla de isómeros ya fue sintetizada y caracterizada en el capítulo 2. Sin embargo, se les ha dado una nueva numeración ya que al cambiar la proporción de estos varían algunos datos de las pruebas de caracterización, especialmente el espectro UV-vis.

mayoritario el primero de ambos en proporción 3:2. Sin embargo, a diferencia de las otras sustituciones directas con aniones fluoruro,¹³⁴ se obtienen también la PDI 1,6,7-trisustituida (**4**) y la 1,12-disustituida (**23**) (Figura 3.2).

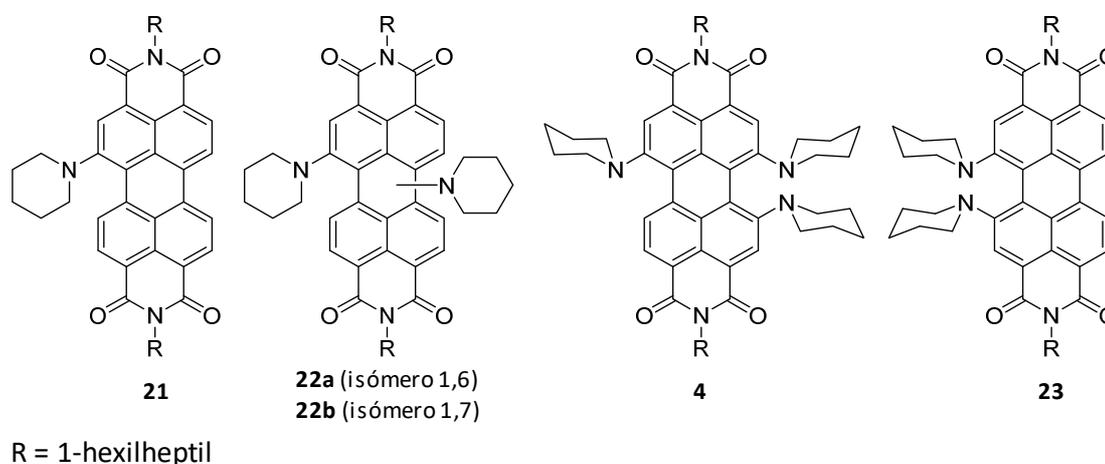


Figura 3.2. PDI obtenidas tras una aminación radicalaria con TBAF y piperidina.

Analizando el compuesto **23** por espectrometría de masas MALDI-TOF se observó un pico a m/z 920,6127 que coincide con la masa teórica de una PDI disustituida con piperidinas con fórmula molecular $C_{60}H_{80}N_4O_4$. Este derivado es de color azul en disolución ($\lambda_{\text{abs-max}} = 676$ nm) y se puede separar de los isómeros 1,6 y 1,7 ya que presenta un R_f menor que éstos. Además, se realizó el espectro de $^1\text{H-RMN}$ de dicho compuesto (Figura 3.3).

Con todas las pruebas realizadas, se llegó a la conclusión de que se habían introducido dos piperidinas unidas por el nitrógeno en las posiciones 1 y 12 por los siguientes motivos:

- Al observarse banda de transferencia electrónica en el UV-vis se deduce que al menos una piperidina tiene que estar unida a través del nitrógeno, ya que es el único átomo de ésta electrodonador. Además, tiene que estar en la posición *bahía* porque si estuviese en las posiciones *orto*, como se explicó en el capítulo 1, no se apreciaría dicha banda.
- Si una piperidina está unida por su nitrógeno a la posición *bahía* 1, la otra es muy improbable que se encuentre en las posiciones *orto*, ya que no se ha descrito la sustitución en las mismas en los otros trabajos con alcoholes y tioles.¹³⁴ Asimismo, si se encontrase en dichas posiciones, en el $^1\text{H-RMN}$ se debería de observar el doblete en torno a 9,7 ppm perteneciente al protón de la posición 12 que se resuelve al haber un sustituyente en la posición 1 en este tipo de PDI con cadenas de tipo cola de golondrina. Al no aparecer este doblete significa que la posición 12 está ocupada por la segunda piperidina.

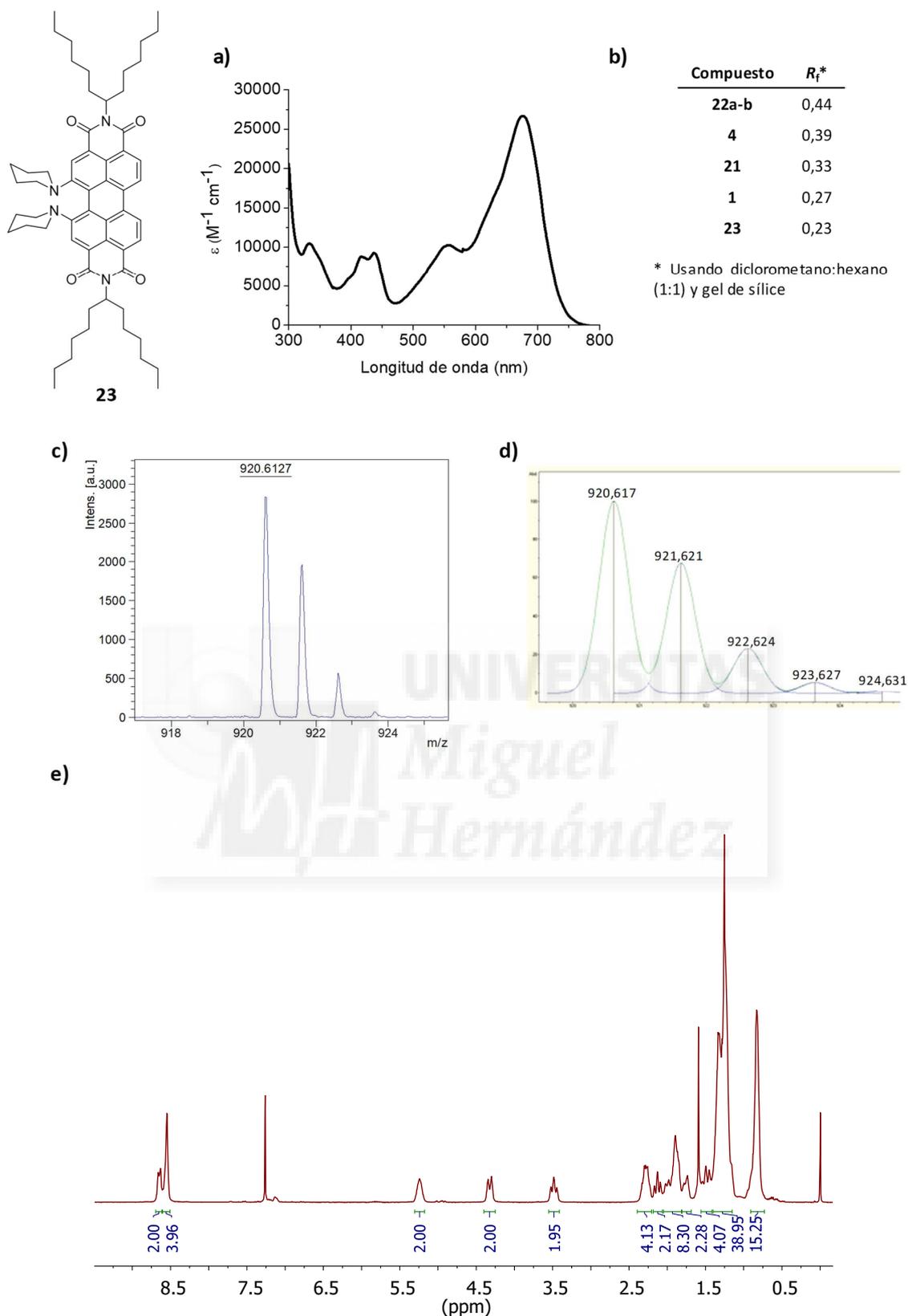
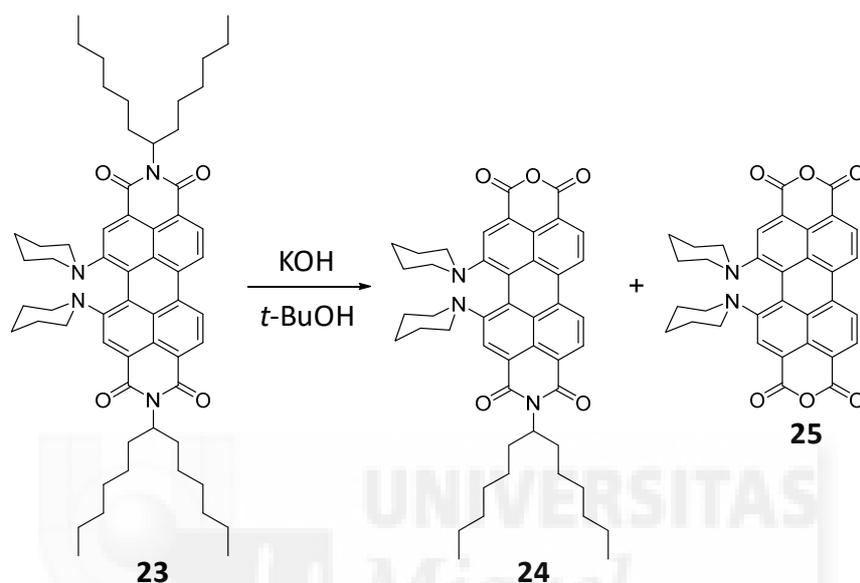


Figura 3.3. Espectro de UV-vis (**a**), espectro de masas (**c**) y 1H -RMN (**e**) del compuesto **23**. Tabla con los R_f de las PDI sintetizadas (**b**) y patrón isotópico teórico para $C_{60}H_{80}N_4O_4$ (**d**).

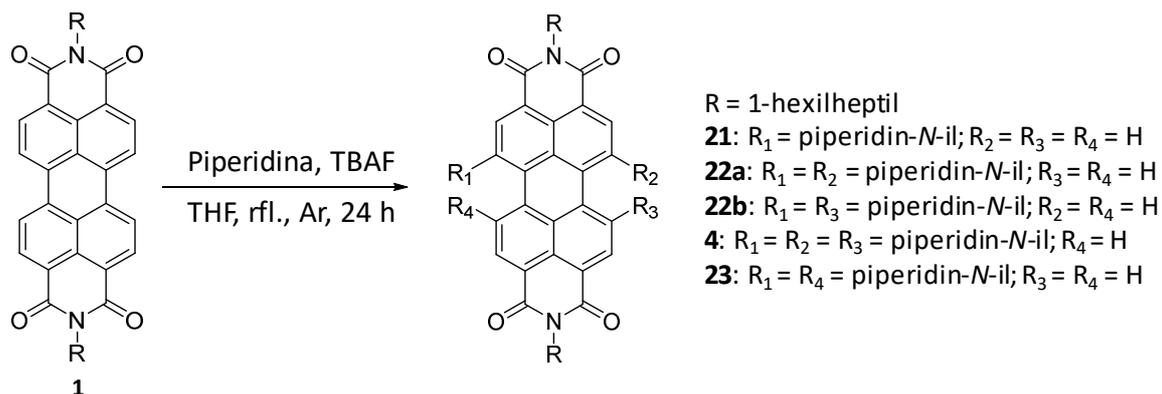
La prueba definitiva para confirmar la estructura del compuesto 1,12-disustituido hubiese sido hacer crecer un monocristal de éste para analizarlo con rayos X. Al no

poder obtenerse el mismo se optó por realizar la misma estrategia que la identificación del compuesto **4**: someter dicho derivado a una hidrólisis para obtener la PMAMI (**24**) y el PDA (**25**) correspondientes. Si la PDI **23** tiene las piperidinas en las posiciones 1 y 12, al ser simétrica, sólo se tiene que obtener un isómero de la PMAMI. La reacción se llevó a cabo con éxito y se obtuvieron y caracterizaron los productos **24** y **25** esperados con rendimientos del 81 y 15 %, respectivamente (**Esquema 3.4**). Con todo lo expuesto queda demostrado que **23** es, sin duda, la PDI 1,12-disustituida.



Esquema 3.4. Síntesis de PMAMI y PDA 1,12-disustituidos.

Una vez identificados todos los compuestos obtenidos de la reacción se procedió a modificar algunos parámetros de ésta para mejorar los rendimientos (rto.) de los mismos. Estos fueron el disolvente (habiendo dos posibilidades: 0,1 o 4 mL) y los equivalentes de la piperidina y de TBAF. En todas las reacciones se mantuvo la cantidad de la PDI de partida **1** (0,2 mmol), la atmósfera de argón y el reflujo durante 24 h. En las **Tablas 3.2.I** y **3.2.II** se exponen los resultados de todas las reacciones que se llevaron a cabo.



Condiciones invariables: 0,2 mmol de **1**, 0,1 mL de THF seco, Ar, reflujo y 24 h.

| Nº | Piperidina (eq) | TBAF (eq) | Rto. 21 (%) | Rto. 22a-b (%) | Rto. 4 (%) | Rto. 23 (%) |
|----|-----------------|-----------|-------------|----------------|------------|-------------|
| 1 | 1,2 | 1,2 | 49 | 10 | 0 | 0 |
| 2 | 2,4 | 1,2 | 35 | 18 | 0 | 0 |
| 3 | 1,2 | 2,4 | 20 | 17 | 0 | 0 |
| 4 | 2,4 | 2,4 | 53 | 16 | 0 | 0 |
| 5 | 4 | 2,4 | 24 | 32 | trazas | 0 |
| 6 | 6 | 2,4 | 45 | 19 | 0 | 0 |
| 7 | 12 | 2,4 | 35 | 18 | 0 | 0 |
| 8 | 4 | 3,6 | 10 | 18 | 3 | Trazas |
| 9 | 6 | 3,6 | 1 | 13 | 12 | 11 |
| 10 | 2,4 | 4,8 | 26 | 7 | 0 | 0 |
| 11 | 4 | 4,8 | 31 | 19 | 0 | 0 |
| 12 | 6 | 4,8 | 20 | 28 | 8 | 0 |
| 13 | 12 | 4,8 | trazas | 33 | 34 | 0 |
| 14 | 16 | 4,8 | 35 | 28 | 10 | 0 |
| 15 | 16 | 6 | 0 | 2 | 55 | 13 |
| 16 | 16 | 8 | 34 | 20 | 0 | 0 |

Tabla 3.2.I. Resultados de las reacciones de aminación radicalaria de PDI con TBAF y piperidina en THF (0,1 mL).

Condiciones invariables: 0,2 mmol de **1**, 4 mL de THF seco, Ar, reflujo y 24 h.

| Nº | Piperidina (eq) | TBAF (eq) | Rto. 21 (%) | Rto. 22a-b (%) | Rto. 4 (%) | Rto. 23 (%) |
|----|-----------------|-----------|--------------------|-----------------------|-------------------|--------------------|
| 17 | 1,2 | 1,2 | 41 | 10 | 0 | 0 |
| 18 | 2,4 | 1,2 | 20 | 19 | 0 | 4 |
| 19 | 2,4 | 2,4 | 13 | 30 | 0 | 0 |
| 20 | 3 | 2,4 | 9 | 23 | 8 | 9 |
| 21 | 4 | 2,4 | 0 | 10 | 35 | 9 |
| 22 | 6 | 2,4 | 53 | 13 | 0 | 0 |
| 23 | 12 | 2,4 | trazas | 12 | 12 | 0 |
| 24 | 2,4 | 4,8 | 11 | 8 | 0 | 0 |
| 25 | 4 | 4,8 | 12 | 20 | 11 | 0 |
| 26 | 6 | 4,8 | trazas | 7 | 15 | 3 |
| 27 | 12 | 4,8 | 8 | 14 | 22 | 0 |
| 28 | 16 | 4,8 | 0 | 7 | 22 | 9 |
| 29 | 16 | 6 | 0 | 13 | 25 | 10 |
| 30 | 16 | 8 | 0 | 0 | 23 | 10 |
| 31 | 16 | 10 | 5 | 7 | 10 | 8 |

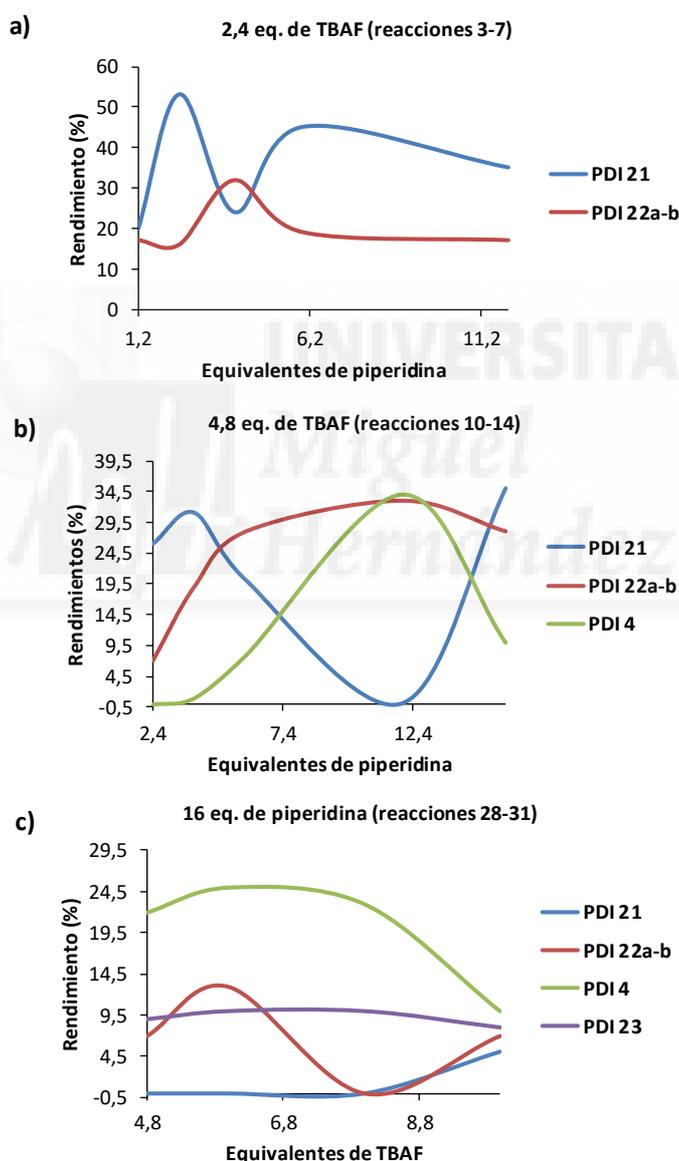
Tabla 3.2.II. Resultados de las reacciones de aminación radicalaria de PDI con TBAF y piperidina en THF (4 mL).

Analizando los resultados obtenidos se pueden realizar algunas conclusiones. En la **Tabla 3.2.I** se observa que, con 0,1 mL de disolvente, el derivado 1,6,7-trisustituido (**4**) depende más de los equivalentes de los de TBAF que de piperidina, ya que empieza a obtenerse a partir de añadir 3,6 eq. o más de TBAF y, por ejemplo, entre las reacciones nº 3-7, donde los equivalentes de TBAF permanecen constantes (2,4 eq.) y van aumentando los de amina, no se observa dicho derivado.

Por otro lado, en la **Tabla 3.2.II** se aprecia que con 4 mL de disolvente empieza a aparecer el compuesto trisustituido **4** con menos equivalentes de TBAF (2,4 eq.). Otro dato a destacar en ambas tablas es que, salvo en la reacción nº 18, la PDI 1,12-disustituida aparece junto con el derivado 1,6,7-trisustituido.

Por último, se puede concluir que la reacción tiene un límite de eficacia. Se podría pensar que al aumentar gradualmente los equivalentes de TBAF y/o amina se favorecería el que se añadan más grupos a la PDI, es decir, obtener derivados más sustituidos. Sin embargo, esto no ocurre así, ya que esa premisa se mantiene hasta un punto donde, al aumentar la cantidad de un reactivo u otro, disminuyen los

rendimientos de los derivados más sustituidos en beneficio de los menos sustituidos. Por ejemplo, en la **Gráfica 3.1.a** se comparan las reacciones nº 3-7 donde vemos que, ante una cantidad fija de TBAF (2,4 eq.), al ir aumentando los equivalentes de piperidina va mejorando el rendimiento de la mezcla de productos disustituidos **22a-b** hasta que a partir de 6 eq. disminuye volviendo a obtenerse mayoritariamente el compuesto monosustituido (**21**) pero con rendimientos menores que empeoran al ir aumentando la proporción de amina. Este fenómeno también se aprecia en las **Gráficas 3.1.b** y **3.1.c**, donde se confrontan las reacciones nº 10-14 y 28-31, respectivamente. Hay que resaltar que en esta última la cantidad de piperidina es invariable (16 eq.) y varía la de TBAF.



Gráfica 3.1. Evolución de los rendimientos de las PDI en función de los equivalentes de TBAF y piperidina.

Con todos los resultados obtenidos se escogieron las proporciones de amina y TBAF, así como la cantidad de disolvente (THF seco), que mejores rendimientos daban de

cada PDI para desarrollar tres métodos sintéticos en función de si se quería obtener mayoritariamente un derivado u otro (**Tabla 3.3**). Se recuerda que el resto de parámetros invariables de la reacción son 0,2 mmol de la PDI de partida, atmósfera de argón y reflujo durante 24 h.

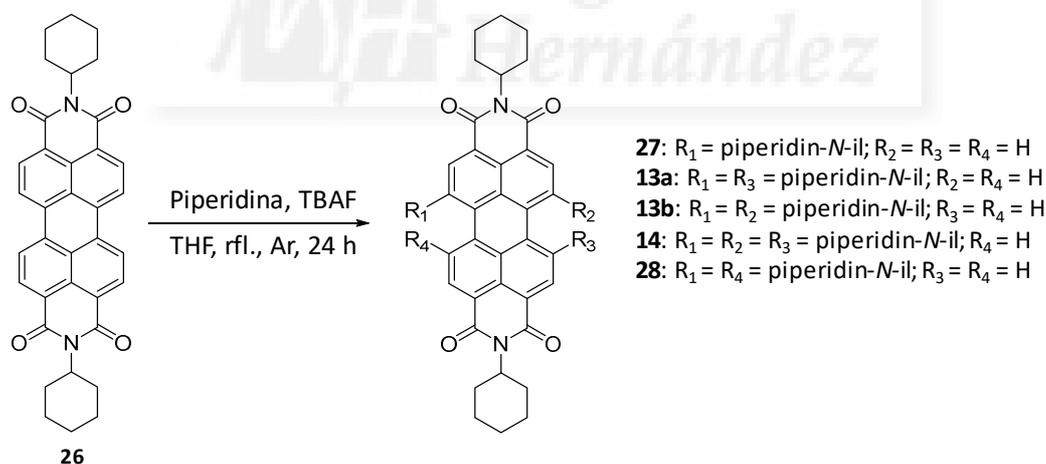
Una vez desarrollados los diferentes métodos se procedió a probar los mismos con otras PDI de partida y con otras aminas diferentes y heterociclos aromáticos nitrogenados.

| Método | PDI buscada | Eq. amina | Eq. TBAF | mL THF seco |
|--------|---|-----------|----------|-------------|
| 1 | 1-Monosustituída | 2,4 | 2,4 | 0,5 |
| 2 | Mezcla 1,6- y 1,7-disustituída | 2,4 | 2,4 | 4 |
| 3 | 1,6,7-trisustituída y 1,12-disustituída | 16 | 6 | 0,5 |

Tabla 3.3. Cantidades de amina, TBAF y disolvente de cada método sintético desarrollado.

3.4.2 Prueba de los métodos 1-3 sobre diferentes perilenodiimidias

Se probaron los métodos establecidos en el punto anterior con la misma amina (piperidina) pero con otras PDI poseedoras de diferentes sustituyentes en las posiciones *imida*. En primer lugar se probó la *N,N'*-bis(ciclohexil)perileno-3,4:9,10-dicarboximida (**26**)¹³⁶ (**Esquema 3.5**).



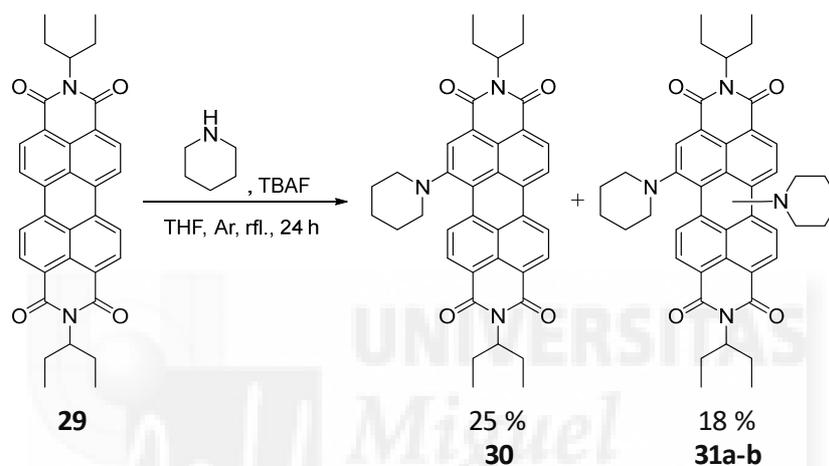
| Método | Rto. 27 (%) | Rto. 13a (%) | Rto. 13b (%) | Rto. 14 (%) | Rto. 28 (%) |
|--------|-------------|--------------|--------------|-------------|-------------|
| 1 | 5 | 9 | 19 | 4 | 8 |
| 2 | 37 | trazas | 6 | 0 | 0 |
| 3 | trazas | 0 | trazas | 31 | 7 |

Esquema 3.5. Síntesis y rendimientos de los productos obtenidos en la aminación radicalaria de **26**.

¹³⁶ Ma, Y. -S.; Wang, C. -H.; Zhao, Y. -J.; Yu, Y., Han, C. -X.; Qiu, X. -J.; Shi, Z. *Supramol. Chem.* **2007**, *19*, 141

En estas reacciones se obtuvieron los mismos derivados que con la PDI **1**: el monosustituido (**27**),¹²⁹ los 1,7, 1,6 y 1,12 disustituídos (**13a**, **13b** y **28**, respectivamente) y el 1,6,7-trisustituido (**14**). Sin embargo, los rendimientos fueron menores, posiblemente debido a la menor solubilidad de la PDI **26**. También resultó sorprendente que en las condiciones del método 1 resultara mayoritario el compuesto disustituido, en vez del monosustituido, mientras que con el método 2 ocurre lo contrario. Como en el caso de la PDI **1**, se puede comprobar que en el proceso de disustitución predomina el isómero 1,6 sobre el 1,7.

Finalmente, también se probó el método 3 con piperidina pero usando como PDI de partida la *N,N'*-di(1'-etilpropil)perileno-3,4:9,10-dicarboximida (**29**)¹³⁷ (Esquema 3.6).



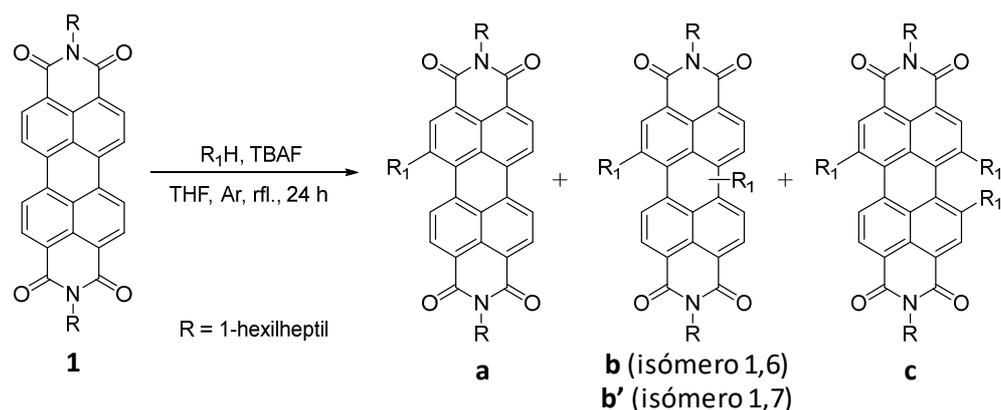
Esquema 3.6. Síntesis de derivados de alquilaminoPDI a partir de **29**.

A pesar de que aplicando el método 3 a la PDI **1** se obtenían mayoritariamente los derivados de PDI 1,6,7-trisustituido y 1,12-disustituido, con la PDI **29** sólo se obtuvieron los compuestos monosustituido (**30**)¹²³ y la mezcla inseparable de isómeros 1,6 y 1,7 (**31a-b**)¹³⁵ en proporción 7:3. Esto, al igual que en caso anterior, puede ser debido, probablemente, a la menor solubilidad del compuesto **29** en comparación con **1**.

3.4.3 Aminas secundarias cíclicas

Tras optimizar las condiciones de la aminación con aniones fluoruro y comprobar que la PDI **1** es la que mejores rendimientos da gracias a su solubilidad, se procedió a probar los métodos 1, 2 y 3 desarrollados utilizando diferentes aminas. Se comenzó por estudiar la reacción con aminas secundarias cíclicas diferentes a piperidina: morfolina, *N*-metilpiperazina y *N*-(2-hidroxiethyl)piperazina (Esquema 3.7).

¹³⁷ Handa, N. V.; Mendoza, K. D.; Shirtcliff, L. D. *Org. Lett.* **2011**, 13, 4724



| PDI | R ₁ | Método | a (%) | b-b' (%) | c (%) |
|-----|----------------|--------|-----------------|----------------------------------|----------------|
| 32 | | 1 | 32a (28) | 32b-b' (6) | 10 (5) |
| | | 2 | 32a (21) | 32b-b' (15) | - |
| | | 3 | - | 32b-b' (22) | 10 (40) |
| 33 | | 1 | 33a (44) | - | - |
| | | 2 | 33a (20) | 33b (6), 33b' (2) | - |
| | | 3 | 33a (43) | 33b (19), 33b' (5) | - |
| 34 | | 1 | 34a (54) | - | - |

Esquema 3.7. Síntesis de derivados de PDI con aminas secundarias cíclicas en las posiciones bahía.

En el caso de la morfolina se obtuvieron resultados similares que con la piperidina. Se sintetizaron y caracterizaron todos los derivados sustituidos en las posiciones *bahía* posibles (mono, di y trisustituidos) excepto el 1,12-disustituido. Este último fue detectado por EM MALDI-TOF, pero se obtuvo muy impuro y a nivel de trazas. Sería conveniente optimizar las condiciones de reacción con morfolina para aumentar el rendimiento de este compuesto y así poder purificarlo y caracterizarlo mejor, con el fin de confirmar su estructura. Por otro lado, hay que resaltar que, curiosamente, la proporción entre las PDI disustituidas **32b-b'**¹³⁵ es prácticamente 1:1 en todos los casos.

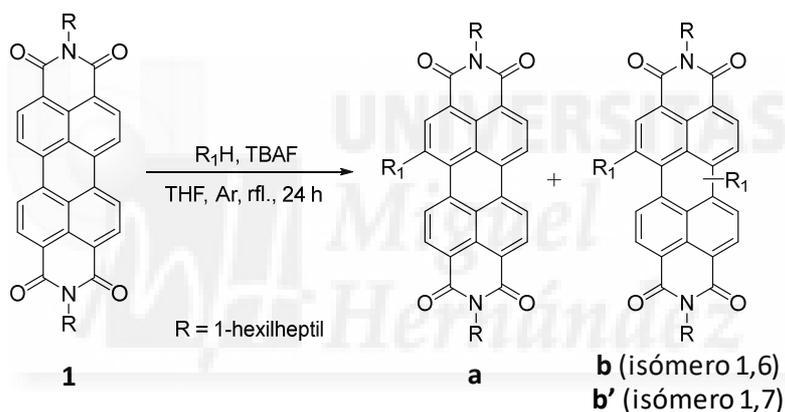
Con *N*-metilpiperazina sólo se obtuvieron los derivados mono- (**33a**) y 1,6- y 1,7-disustituidos (**33b** y **33b'**, respectivamente). Ya se comentó en el anterior capítulo que esta mezcla de isómeros es difícil de separar cuando la PDI posee en las posiciones *imida* las cadenas 1-hexilheptilo. Sin embargo, los compuestos **33b** y **33b'** se pudieron separar por cromatografía en columna en gel de sílice. Como puede apreciarse en el **Esquema 3.7**, la proporción 1,6:1,7 oscila entre 3:1 y 4:1.

Por último, se hizo la prueba con *N*-(2-hidroxietil)piperazina empleando el método 1, ya que, al estar descrita la alcoxilación directa en posiciones *bahía* de una PDI con aniones fluoruro,^{134a} se quería estudiar la competencia entre una amina secundaria y

un alcohol primario para ver qué grupo funcional es más reactivo en este tipo de reacciones. Se obtuvo un producto que, por EM MALDI-TOF, se identificó como derivado monosustituido. Por su color verde oscuro en disolución, se sospechó que tenía unida la *N*-(2-hidroxietil)piperazina a través del nitrógeno, ya que las PDI monoalcoxisustituidas suelen ser de color morado en disolución ($\lambda_{\text{abs-max}}$ en torno a 560 nm).^{134a} Gracias a los espectros de ¹H-RMN y UV-vis se confirmó dicha hipótesis y se pudo determinar la estructura de la PDI **34a**. El isómero constitucional de ésta última (la PDI monosustituida pero con el sustituyente unido a través del oxígeno) no se observó, por lo que si se obtuvo fue en una proporción muy pequeña que no se aisló. Con esta prueba se pudo concluir que las aminas secundarias son más reactivas que los alcoholes primarios, bajo estas condiciones de reacción.

3.4.4 Aminas secundarias acíclicas

Como siguiente etapa del estudio de esta reacción, se determinó emplear aminas secundarias acíclicas (**Esquema 3.8**).



| PDI | R ₁ | Método | a (%) | b-b' (%) |
|-----|----------------|--------|----------|------------------|
| 41 | | 1 | - | - |
| 36 | | 1 | 36a (11) | - |
| 37 | | 1 | 37a (16) | 37b-b' (3) |
| | | 3 | 37a (13) | 37b-b' (8) |
| 38 | | 1 | 38a (16) | 38b (4) 38b' (1) |
| | | 3 | 38a (10) | 38b-b' (trazas) |

Esquema 3.8. Síntesis de derivados de PDI con aminas secundarias acíclicas en las posiciones bahía.

Según los resultados obtenidos se puede deducir que las aminas secundarias acíclicas son menos reactivas que las aminas secundarias cíclicas, ya que, si las comparamos, sólo se obtuvieron los derivados monosustituidos y, en algunos casos, los 1,6- y 1,7-disustituidos; y con rendimientos mucho más bajos.

La reacción con diisopropilamina no dio ningún producto de sustitución, posiblemente debido al impedimento estérico de la misma. Al realizar la reacción con dietilamina se obtuvo el derivado monosustituido (**36a**) y con un bajo rendimiento, presumiblemente debido a que el punto de ebullición de aquella (55 °C) es menor que del disolvente (66 °C). Al añadir tan poca cantidad de la amina en la reacción y realizar ésta a reflujo de THF, posiblemente, la mayor parte de la amina se estaba evaporando del medio de reacción y no estaba disponible para reaccionar. Al haber menos equivalentes de amina en la disolución se podría justificar el por qué sólo se obtiene con bajo rendimiento la PDI **36a**. Sin embargo, esta hipótesis no es del todo válida, ya que al probar la reacción con dipropilamina y dihexilamina, que tienen puntos de ebullición más altos, no se produce una mejora notable de los rendimientos, aunque sí que es verdad que, a diferencia de la dietilamina, con éstos se consiguieron los derivados 1,6- y 1,7-disustituidos.

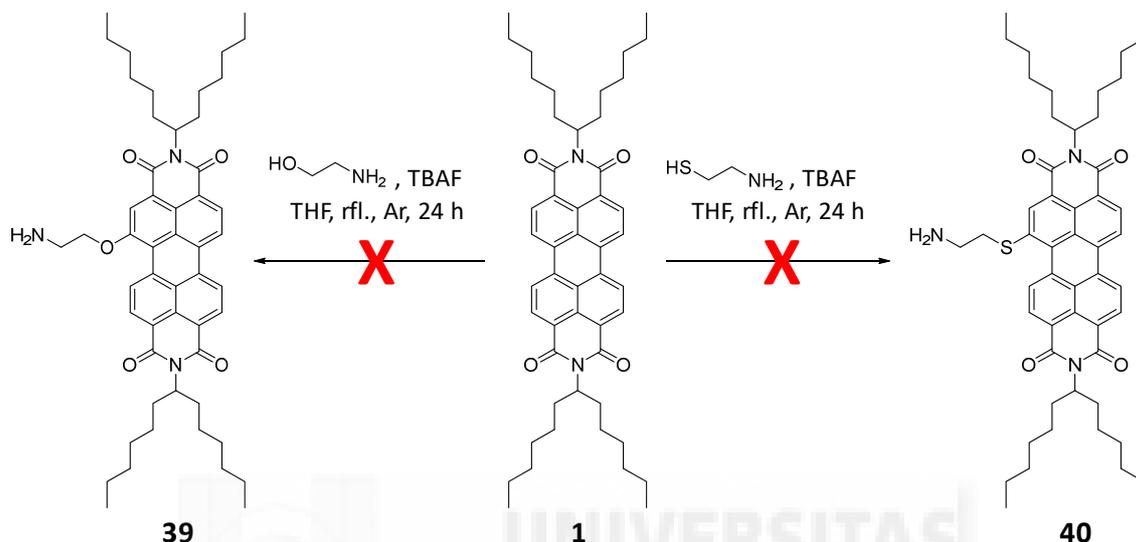
A pesar de los bajos rendimientos y de no haber obtenido las PDI tri- y 1,12-disustituidas, hay que destacar que en el caso de la mezcla de isómeros **37b-b'** el mayoritario sigue siendo el 1,6 en proporción 3:2. Por otro lado, en el caso de los productos disustituidos con dihexilamina (**38b** y **38b'**), éstos se pudieron separar por columna cromatográfica en gel de sílice aun teniendo en las posiciones *imida* las cadenas de 1-hexilheptilo.

3.4.5 Aminas primarias alifáticas

Se estudió la reacción con las siguientes aminas primarias alifáticas: isopropilamina, octilamina y alilamina. Probando los tres métodos desarrollados, en ningún caso se consiguió sintetizar una PDI alquilamino sustituida en las posiciones *bahía*. Se obtenía el producto de partida y, en alguna reacción, trazas de algunos subproductos que no se consiguieron identificar, aunque, gracias a la EM MALDI-TOF, se descartó que éstos fueran alguno de los derivados objetivo.

Al estar descritas las reacciones de funcionalización de PDI con alcoholes y tioles mediadas por aniones fluoruro,¹³⁴ se probó dos reacciones con el método 1 desarrollado usando en una etanolamina y en la otra 2-aminoetanotiol (**Esquema 3.9**). Estos compuestos, además del grupo amino, poseen respectivamente un hidroxilo y un sulfhidrilo. El objetivo era sintetizar, al menos, los derivados de PDI monosustituidas en las posiciones *bahía* con el sustituyente unido a ésta a través del oxígeno (**39**) y el azufre (**40**). Si esto se conseguía significaría que en presencia de aminas primarias alifáticas la reacción sigue funcionando, ya que se seguiría generando el anión radical de la PDI para reaccionar con el alcohol o el tiol, pero que aquellas, por algún motivo, son menos reactivas que las secundarias y no son capaces de reaccionar dicho anión radical.

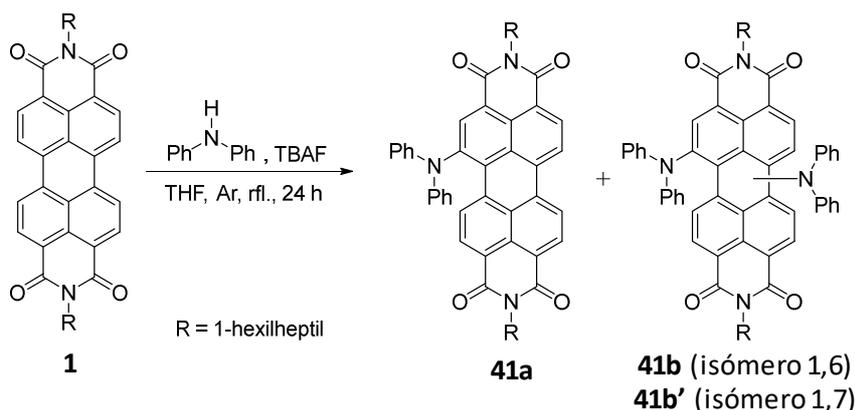
Sin embargo, ninguna de las dos reacciones dio resultado, lo que hace pensar que las aminas primarias alifáticas están interfiriendo de alguna forma con algún componente de la reacción o en el mecanismo propuesto de la misma (representado en el apartado 2.2 del anterior capítulo). Según éste se tiene que generar el anión radical de la amina para dar la sustitución radicalaria con la PDI. Una de las hipótesis que se baraja es que la amina, en lugar de formar dicho anión, se esté oxidando hasta formar un nitreno.



Esquema 3.9. Síntesis planteada para las PDI 39 y 40.

3.4.6 Arilaminas

El siguiente grupo de aminas que se probaron con esta reacción fueron las arilaminas, comenzando con la difenilamina (Esquema 3.10).

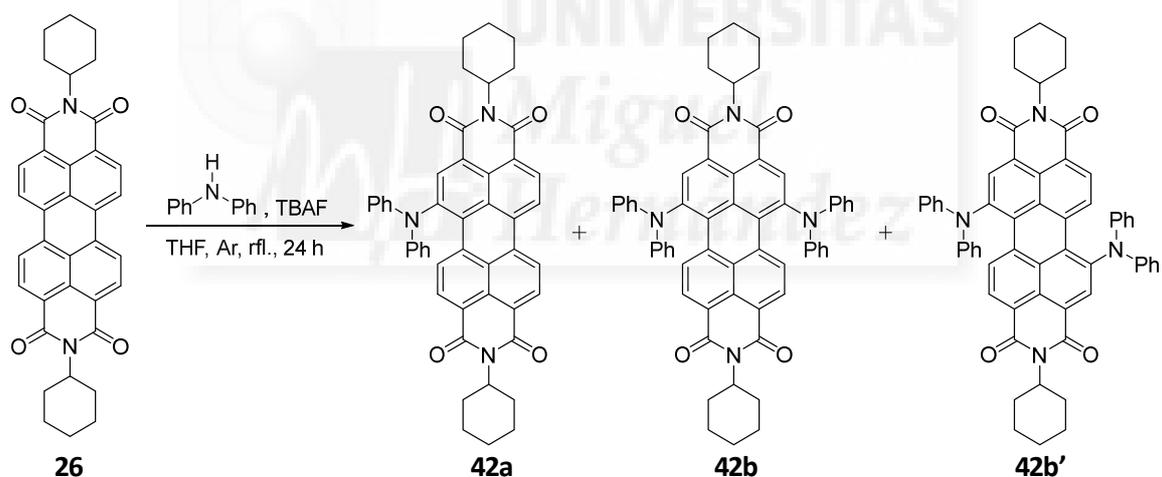


Esquema 3.10. Síntesis de las PDI 41a y la mezcla de isómeros 41b-b'.

Se obtuvieron dos productos que se identificaron como el derivado monosustituido 41a y la mezcla de isómeros 41b-b', la cual era de color verde en disolución. Este último punto llamaba la atención, ya que el resto de mezclas que se habían obtenido en este capítulo eran azules. Se recuerda que esto es debido a que las PDI

dialquilaminosustituidas son de color azul cuando dichos sustituyentes se encuentran en las posiciones 1,6 y verde cuando los mismos están en las posiciones 1,7 (apartado 1.4.2.), con lo cual, según el isómero mayoritario la mezcla de compuestos disustituidos presenta un color u otro. Al no haber descrita hasta la fecha ninguna PDI 1,6-disustituida con aril o diarilaminas surgieron dudas de si estos compuestos también son verdes en disolución o si lo que en realidad pasaba es que en esta reacción el isómero mayoritario era el 1,7.

Con el objetivo de separar y estudiar de forma independiente cada compuesto de la mezcla, se decidió realizar la misma reacción pero partiendo de la PDI **26** (Esquema 3.11), ya que los isómeros con ciclohexilos en las posiciones *imida* se han conseguido separar en algunas ocasiones por cromatografía en columna.¹³⁸ Tras esta reacción se sintetizaron los derivados monosustituido (**42a**), el 1,6- (**42b**) y el 1,7-disustituido (**42b'**).¹³⁹ La mezcla de isómeros se consiguió separar con éxito usando una TLC preparativa y, al estar ya descrito el **42b'**, se pudo identificar cada compuesto correctamente. Con todos estos resultados se pudo comprobar que, al contrario de lo que ocurría en las anteriores reacciones expuestas en el presente capítulo, el isómero mayoritario obtenido en esta reacción fue el 1,7.



| Método | 42a (%) | 42b (%) | 42b' (%) |
|--------|---------|---------|----------|
| 1 | 7 | 3 | 11 |
| 2 | 1 | 2 | 9 |

Esquema 3.11. Síntesis de derivados de PDI con difenilaminas en las posiciones bahía.

En los espectros de ¹H-RMN de los compuestos **42b** y **42b'** se puede apreciar que ambos presentan, en la zona donde aparecen las señales aromáticas, dos dobletes y un singlete que integran cada uno para dos protones, pero a distintas ppm. El

¹³⁸ Fan, L.; Xu, Y.; Tian, H. *Tetrahedron Lett.* **2005**, 46, 4443

¹³⁹ Shibano, Y.; Imahori, H.; Adachi, C. *J. Phys. Chem. C* **2009**, 113, 15454

desplazamiento del doblete correspondiente a los protones de las posiciones *bahía* sin funcionalizar de cada compuesto ayudó a determinar la proporción de isómeros de **41b-b'**, ya que el del isómero 1,7 aparece a ppm un poco más altas que el del 1,6 (**Figura 3.4**). Se pudo corroborar que en esta mezcla también se obtenía mayoritariamente la PDI 1,7-disustituida.

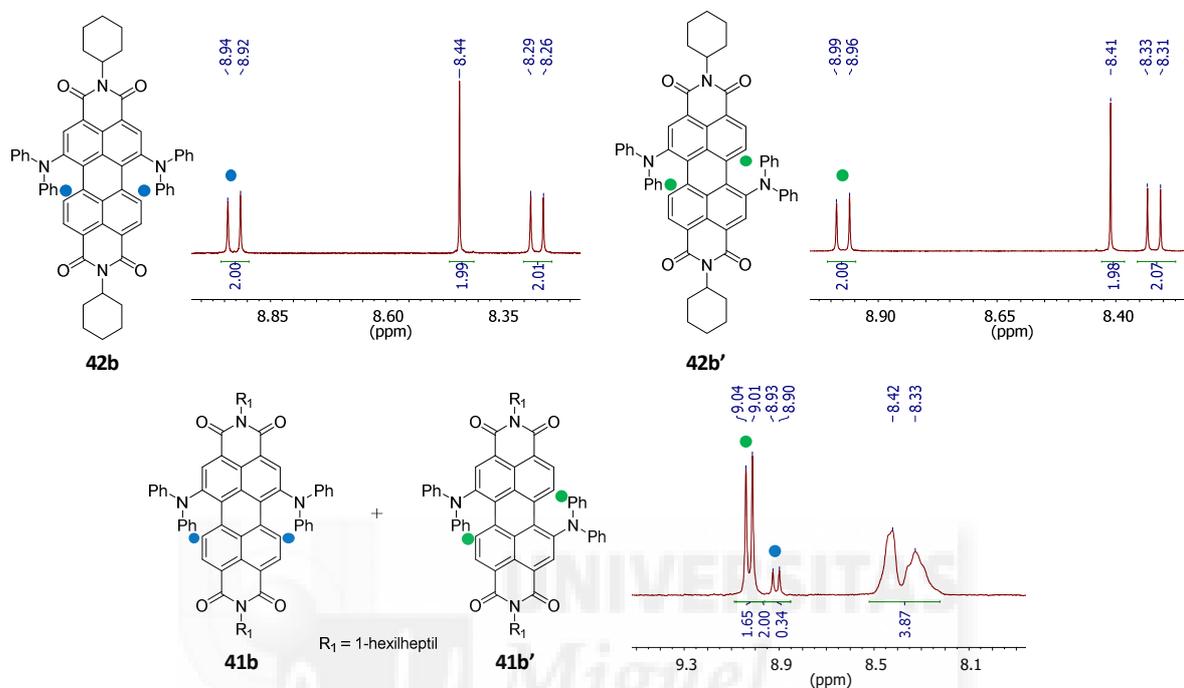


Figura 3.4. Señales aromáticas de los espectros de $^1\text{H-RMN}$ de las PDI **42b**, **42b'** y **41b-b'**.

Cabe mencionar que, aunque efectivamente la mezcla de las PDI **41b-b'** era verde y en ella es mayoritario el isómero 1,7, el isómero 1,6 es de color verde esmeralda y no azul como ocurre cuando en las mismas posiciones se encuentran alquilaminas como, por ejemplo, con la PDI **13b** que posee dos piperidinas. En la **Figura 3.5** se comparan los espectros de UV-vis de las PDI **42b** y **13b** donde se aprecia que ambos son diferentes y de ahí que los compuestos 1,6-disustituidos tengan colores distintos en disolución.

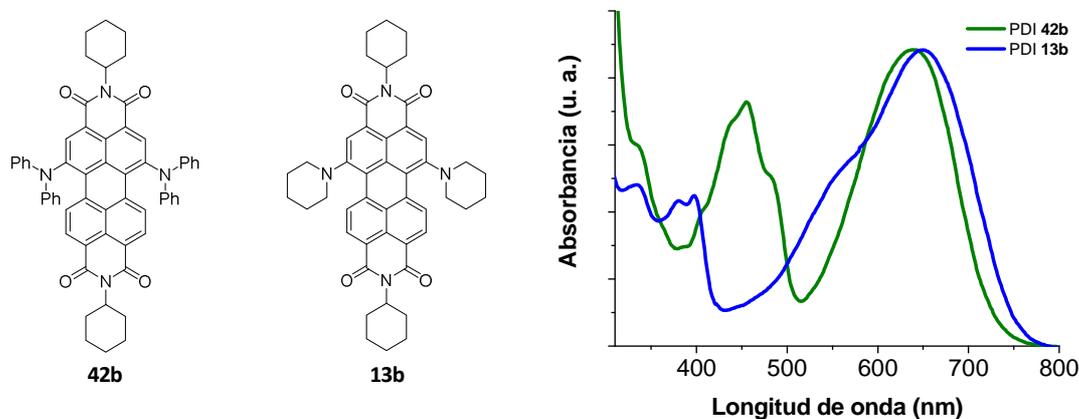
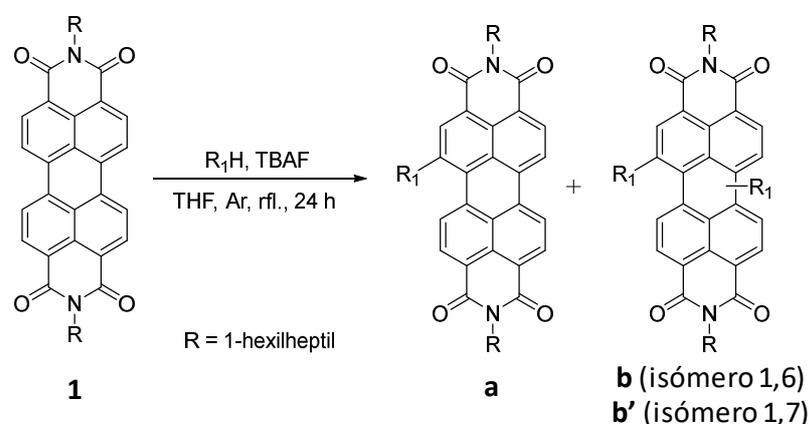


Figura 3.5. Espectros de absorción de las PDI **42b** y **13b**.

Una vez identificados los compuestos obtenidos se completaron las pruebas de la reacción con la PDI **1** y difenilamina, además de realizar estudios con otras arilaminas (Esquema 3.12).



| PDI | R ₁ | Método | a (%) | b-b' (% , b:b') |
|-----------|----------------|--------|-----------------|-------------------------|
| 41 | | 1 | 41a (37) | 41b-b' (35, 1:4) |
| | | 2 | 41a (33) | 41b-b' (36, 1:4) |
| | | 3 | 41a (43) | 41b-b' (20, 1:4) |
| 43 | | 1 | 43a (72) | - |
| 44 | | 1 | 44a (63) | - |
| 45 | | 1 | 45a (17) | 45b-b' (59, 3:7) |
| 46 | | 1 | - | - |

Esquema 3.12. Síntesis de derivados de PDI con arilaminas en las posiciones bahía.

Analizando los resultados obtenidos se puede concluir que:

- Las arilaminas pueden dar sustituciones radicalarias en las posiciones *bahía* de la PDI mediadas por aniones fluoruro y con rendimientos notables. Este punto es interesante puesto que, según los trabajos publicados, los fenoles y tiofenoles no funcionan en este tipo de reacciones.¹³⁴
- Las aminas primarias alifáticas no reaccionaban, pero, por el contrario, con anilina (**43**) y sus derivados (**44**) la reacción se lleva a cabo perfectamente y con muy buenos rendimientos.
- Se comentó anteriormente que las aminas alifáticas primarias dificultan la reacción de la PDI con otros grupos funcionales a través de este mecanismo. Este fenómeno se vuelve a constatar al probar la reacción con la 4-

aminobencilamina (**46**) donde se observa que, a pesar de ser un derivado de anilina, no se produce reacción, presuntamente por la interferencia del grupo amino alifático primario.

- En este caso no se han obtenido ni el derivado 1,6,7-trisustituido, ni el 1,12-disustituido. Esto posiblemente pueda ser debido al impedimento estérico, ya que los grupos fenilos que poseen las arilaminas son relativamente voluminosos y pueden dificultar la entrada de otro sustituyente en las posiciones 7 o 12 de la PDI.

Por otro lado, hay que destacar el espectro de ^1H -RMN de las PDI disustituidas con *N*-metilanilina **45b-b'**. Los protones del metilo unido al nitrógeno, al ser una mezcla de isómeros, cabría esperar que apareciesen como dos singletes que en total integrasen para 6 protones. Sin embargo, se observan cuatro singletes con esta integración, lo que indica que había cuatro metilos químicamente diferentes. Esto hizo pensar que los grupos unidos al nitrógeno de las posiciones *bahía* no tienen libertad de giro, con lo cual se había obtenido una mezcla de atropisómeros (**45bI-II** y **45b'I-II**). Esta hipótesis se confirmó al repetir el espectro de ^1H -RMN calentando a 75 °C, posibilitando la interconversión de los grupos y observándose así los dos singletes esperados (**Figura 3.6**).

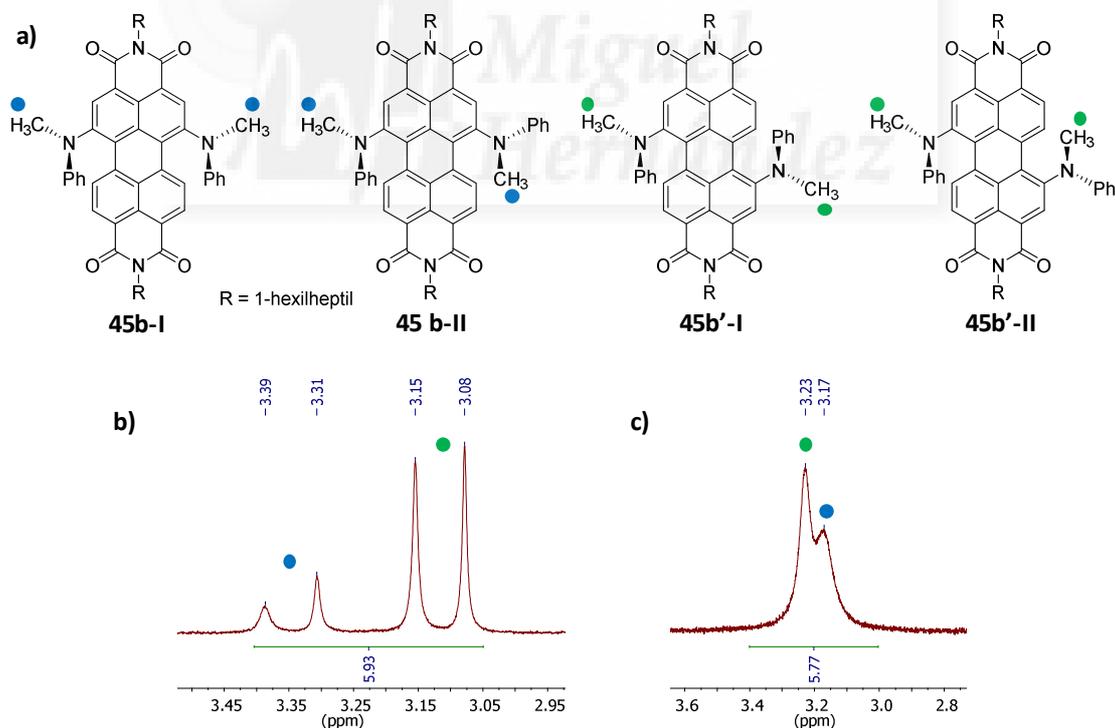
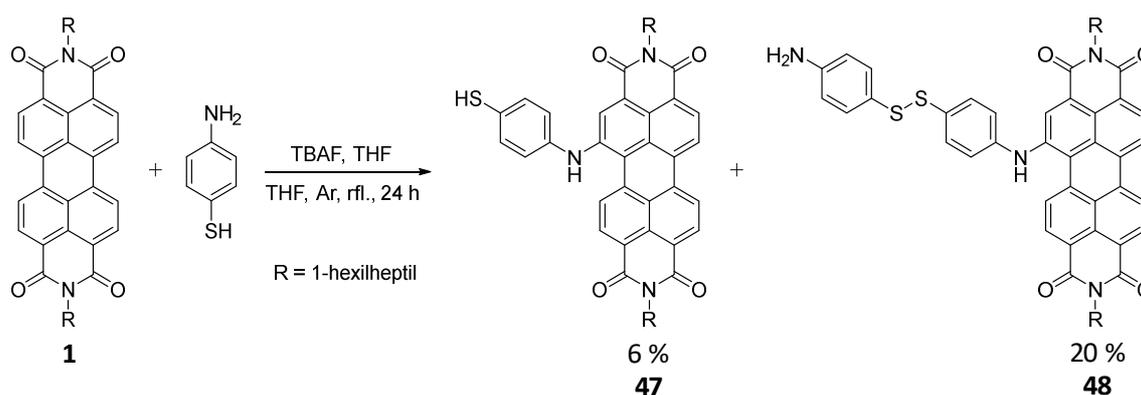


Figura 3.6. Mezcla de atropisómeros (a) y las señales de los protones de sus metilos sobre los nitrógenos a temperatura ambiente (b) y a 75 °C (c) en 1,1,2,2-tetracloroetano deuterado.

Finalmente, se quiso comprobar la competencia entre una amina y un tiol aromáticos. Para ello se hizo reaccionar la PDI **1** con 4-aminotiofenol empleando las condiciones

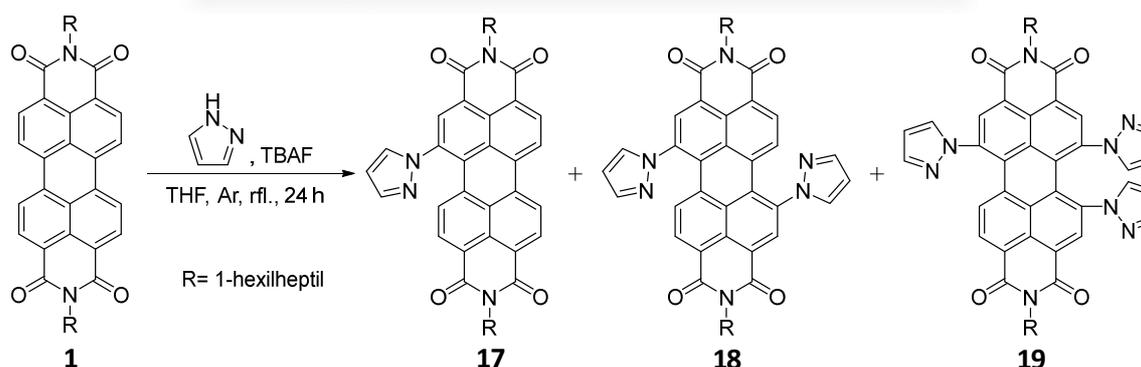
del método 1. En teoría, tal y como se ha comentado previamente, los tiofenoles no reaccionan con las PDI usando aniones fluoruro, sin embargo, se quería comprobar que esta premisa se mantenía incluso con la presencia de aminas aromáticas. Tras realizar la reacción se obtuvieron dos productos monoarilaminosustituídos, **47** y **48**, poseyendo éste un segundo grupo 4-aminotiofenol unido mediante un puente disulfuro. El derivado monosustituído a través del átomo de azufre no se obtuvo (**Esquema 3.13**).



Esquema 3.13. Síntesis de las PDI **47** y **48**.

3.4.7 Heterociclos aromáticos nitrogenados

Finalmente se probó la reacción con heterociclos aromáticos de nitrógeno. Se comenzó usando el pirazol, ya que en el anterior capítulo se observó que funcionaba hasta dar los derivados tri- y tetrasustituídos (**Esquema 3.14**).



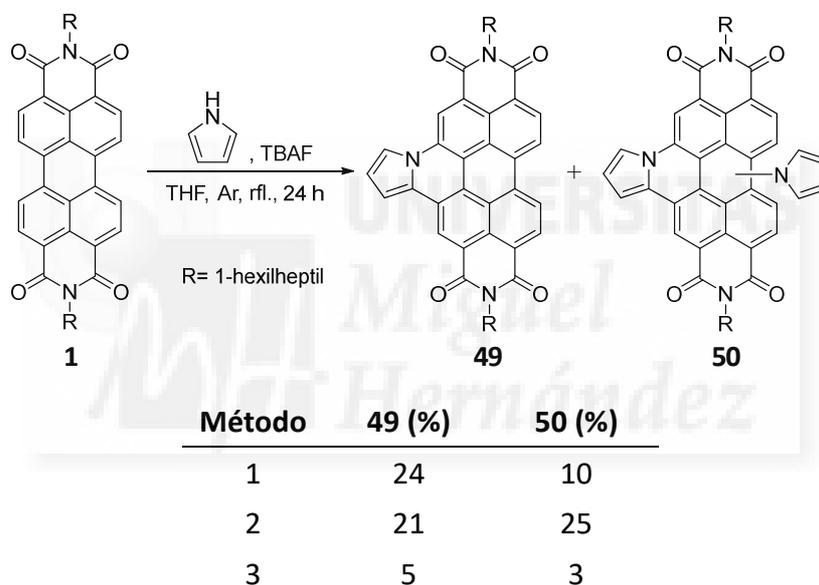
| Método | 17 (%) | 18 (%) | 19 (%) |
|--------|--------|--------|--------|
| 1 | 3 | 44 | 4 |
| 3 | 20 | 43 | 6 |

Esquema 3.14. Síntesis de las PDI **17-19** a partir de **1** usando aniones fluoruro.

Se obtuvieron las PDI mono- (**17**), di- (**18**) y trisustituídas (**19**). Hay que destacar que en EM MALDI-TOF se observó un pico con una relación m/z como la esperable para el

derivado 1,6,7,12-tetrasustituido, pero no se consiguió aislar porque se obtuvieron trazas. Por otro lado, al analizar el espectro de $^1\text{H-RMN}$ del derivado disustituido se comprobó que era igual que el de la PDI **18** caracterizada en el capítulo anterior, con lo cual, al igual que con las arilaminas, al emplear este método sintético con pirazol para obtener derivados disustituidos, se obtiene mayoritariamente el isómero 1,7, mientras que el 1,6 no se aisló. No se sabe si este último se llegó a formar o no, ya que al tener un peso molecular idéntico al 1,7 no se pudo confirmar por EM MALDI-TOF. Asimismo, cabe mencionar que en esta reacción se obtienen varias impurezas, lo que dificulta el análisis del resto de trazas obtenidas. Posiblemente alguna de ellas sea algún producto con el sustituyente ciclado, ya que este fenómeno ocurre en estos productos en diclorometano con luz.¹²⁸

Al estudiar la reacción con pirrol se obtuvieron los siguientes resultados (**Esquema 3.15**):



Esquema 3.15. Síntesis de las PDI **49** y **50**.

Como se puede comprobar se obtuvieron el derivado mono y disustituido con pirroles. Sin embargo, estos sustituyentes ciclaron con la otra posición *bahía* libre de la PDI, provocando una expansión del anillo de perileno de la PDI y formando los derivados de benzoperilendiimida **49** y **50**, respectivamente. En el derivado **50** sólo cicló uno de los dos pirroles. El otro no se determinó exactamente en qué posición estaba, aunque viendo los resultados con el pirazol se sospecha que se encuentra en la 7 con respecto al nitrógeno del anillo ciclado de la posición 1 del núcleo de perileno. Esta ciclación de los compuestos se cree que ocurre después de la reacción. Si tomamos como referencia los productos **17-19**, tal y como se comentó en el capítulo anterior (apartado 2.4.7) en el UV-vis de éstos no se aprecian bandas de transferencia electrónica (salvo una muy poco intensa en la PDI **19**) y se producían leves desplazamientos hipsocrómicos de los máximos de absorción, ya que los pirazoles eran

electrodadores débiles, por lo que estos compuestos eran de color rojo. En cambio, los productos **49** y **50** son verdes. Al parar la reacción donde se sintetizan estos dos últimos, el crudo de la misma es de color rojo y cuando se purifica por cromatografía en columna de gel de sílice se observa que se separan dos fracciones de color rojo diferentes de la PDI **1** de partida, es decir, serían los análogos de **49** y **50** sin ciclar. Sin embargo, al recolectarlas en viales la primera de éstas (**50**) se aprecia que a los 20 minutos, aproximadamente, la disolución pasa de un color rojo a verde (**Imagen 3.1**). Dicho cambio de color también ocurre en la segunda fracción, pero dentro de la propia columna. Como ya se ha comentado anteriormente, la ciclación de estos compuestos está propiciada con luz cuando los mismos se encuentran disueltos.¹²⁸ Se deduce que el pirrol es más reactivo que el pirazol a la hora de ciclar, ya que dicha ciclación se produce a los pocos minutos mientras que, según el artículo citado, la de los pirazoles de las posiciones *bahía* en las PDI tarda tres horas.

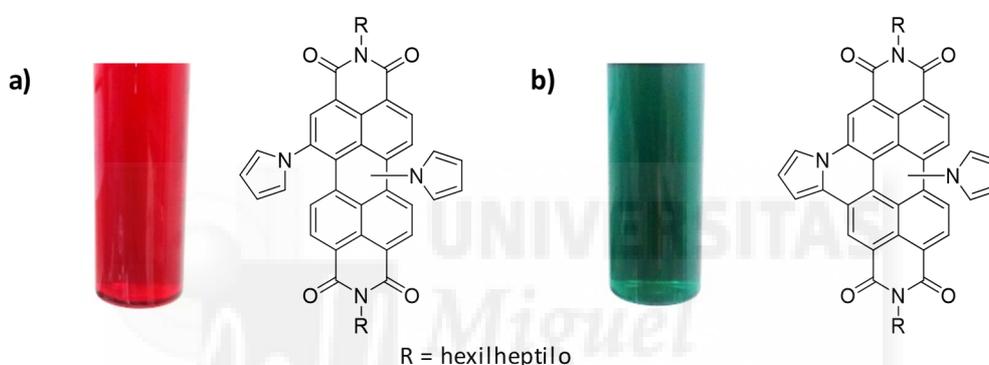
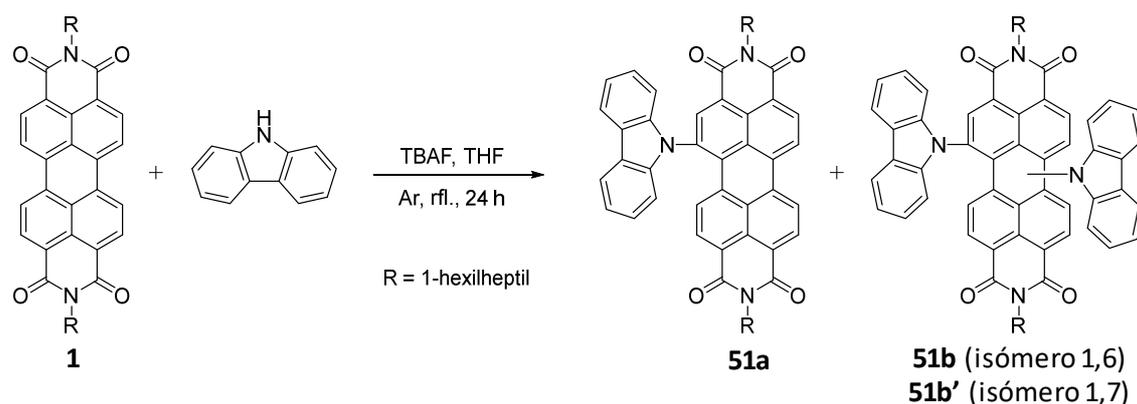


Imagen 3.1. Primera fracción de la columna cromatográfica recién recolectada (a) y tras 20 minutos (b) con las respectivas estructuras de las PDI que contienen.

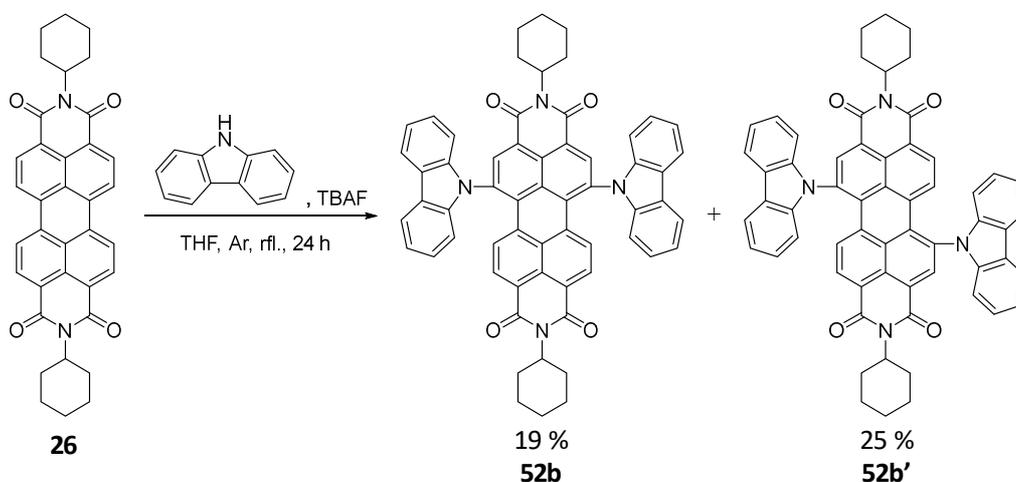
Por otro lado, se llevó a cabo la reacción con carbazol (**Esquema 3.16**).



Esquema 3.16. Síntesis de las PDI **51a** y la mezcla de isómeros **51b-b'**.

Al igual que ocurría con las primeras pruebas con la difenilamina, se obtiene el derivado monosustituido **51a** y la mezcla de isómeros **51b-b'**, siendo la proporción de éstos últimos desconocida. Por lo tanto, se siguió la misma estrategia para identificar

los isómeros 1,6 y 1,7: se realizó la misma reacción con el método 1, pero partiendo de la PDI **26** que posee ciclohexilos en las posiciones *imida* y, en teoría, con éstos grupos se puede conseguir la separación de la mezcla (**Esquema 3.17**).



Esquema 3.17. Síntesis de las PDI **52b** y **52b'**.

En esta reacción no se obtuvo el derivado monosustituido, pero sí los disustituidos **52b** y **52b'** que se pudieron aislar por TLC preparativa. Gracias a que la PDI **52b'** ya está descrita¹³⁹ se pudo caracterizar fácilmente el isómero 1,6. La proporción de los isómeros es muy similar, aunque es un poco mayor la del isómero 1,7.

En el espectro de ¹H-RMN del compuesto **52b** (1,6-disustituido) observamos un singlete a 8,83 ppm correspondiente a los protones en las posiciones *orto* adyacentes a las posiciones *bahía* funcionalizadas. Por otro lado, también se aprecia un doblete a 7,84 ppm perteneciente a los protones de las posiciones *bahía* sin sustituir. Dichos singlete y doblete son identificados en el espectro de **52b'** (1,7) pero a 8,80 y 7,94 ppm, respectivamente. Además, las señales de los protones de los carbonos terciarios unidos a las posiciones *imida* también son diferentes en ambos compuestos. En el **52b'** aparecen ambos protones en un mismo multiplete (4,94 ppm) puesto que la molécula es simétrica, mientras que en el **52b** surge cada uno en un multiplete (4,83 y 5,03 ppm) debido a que las subunidades de naftaleno son diferentes. La integración y desplazamientos de estas señales fueron clave para determinar la proporción de los isómeros **51b-b'** (2:3) en cuyo espectro se observan éstas, aunque hay que mencionar que los dobletes no se resuelven bien y aparecen como señales anchas (**Figura 3.7**).

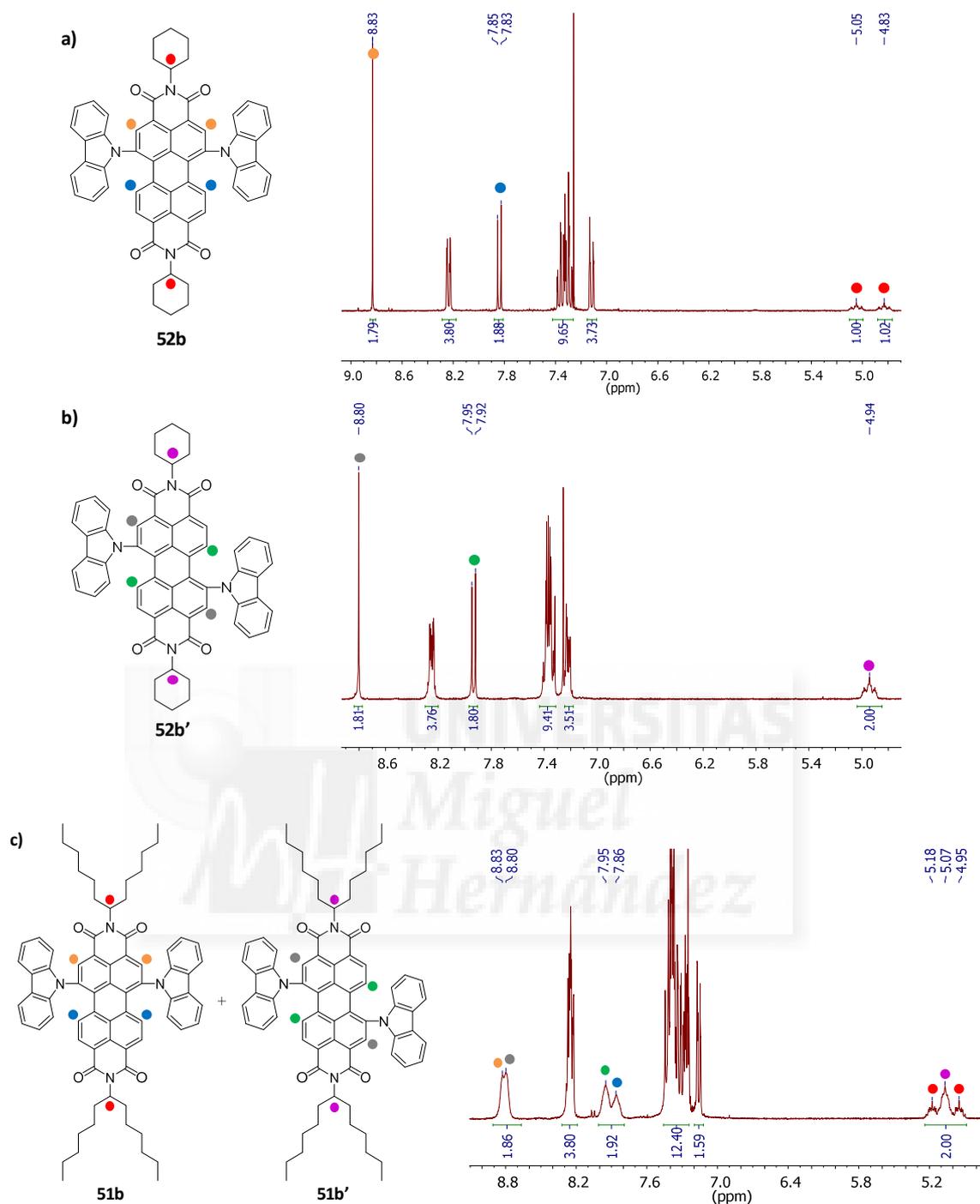


Figura 3.7. Espectros ^1H -RMN de los compuestos **52b** (a), **52b'** (b) y **51b-b'** (c).

Tras identificar y caracterizar los compuestos se procedió a completar el estudio de la reacción con el carbazol e indol (**Esquema 3.18**).

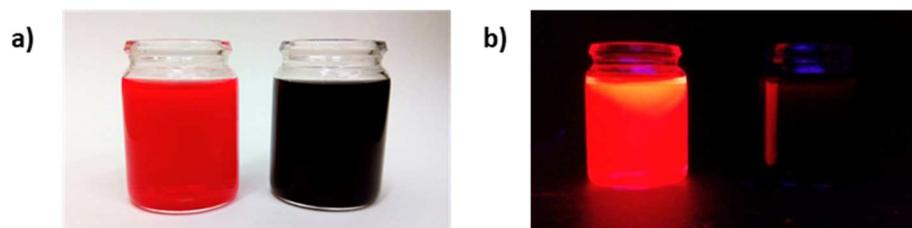
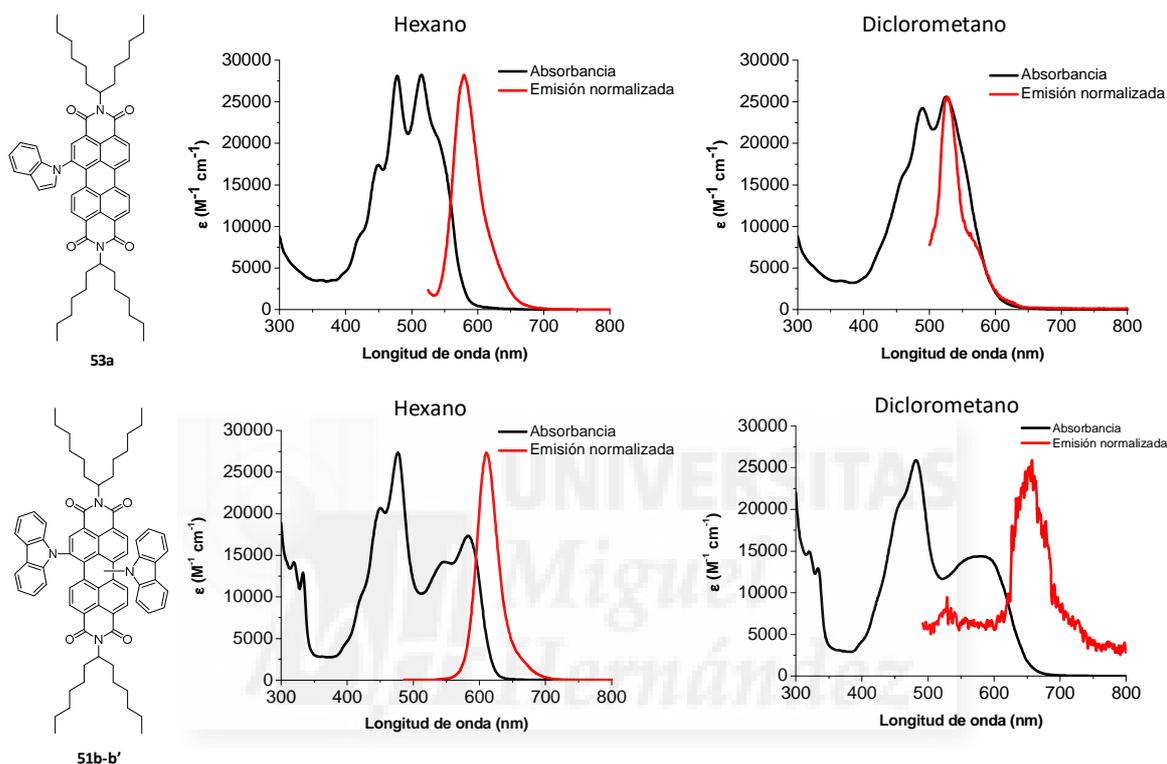


Imagen 3.2. PDI **51b-b'** disuelta en hexano (vial izquierdo) y diclorometano (vial derecho) con luz ambiente (a) y con luz ultravioleta a 365 nm (b).



| PDI | Φ_f (%) en hexano | Φ_f (%) en diclorometano |
|---------------|------------------------|-------------------------------|
| 53a | 39 | 4 |
| 51b-b' | 19 | 0,2 |

Figura 3.8. Espectros de absorción-emisión y rendimientos cuánticos de fluorescencia de las PDI **53a** y **51b-b'**.

Observando la figura anterior se puede plantear una hipótesis de por qué ocurre este fenómeno. Los espectros de absorción tienen prácticamente los mismos coeficientes de extinción molar y los máximos aparecen a similares longitudes de onda (son en torno a 10 nm más bajos en hexano). Sin embargo, la forma del espectro es diferente, apreciándose en hexano bandas bien definidas, mientras que en diclorometano son bandas anchas. Esto significa que en el disolvente halogenado las moléculas se están agregando y esto podría ser la causa de la desactivación de la fluorescencia

(*quenching*).¹⁴⁰ Sería interesante desarrollar un estudio de la fluorescencia de estas moléculas en otros disolventes para ver si aumentan o disminuyen sus rendimientos cuánticos de fluorescencia.

El resto de PDI mencionadas tienen el mismo comportamiento. Según un trabajo publicado¹³⁹ el Φ_f de la PDI **52b'** es del 4,6 % en diclorometano, mientras que en hexano es del 25 % tal y como se expone en la **Tabla 3.3**. En ésta también se muestran los valores del resto de PDI en hexano y podemos destacar que los compuestos monosustituídos tienen rendimientos cuánticos de fluorescencia mayores que los disustituídos. De éstos últimos, si comparamos **52b** con **52b'**, se puede comprobar que el isómero 1,7 emite más del doble que el 1,6 en hexano.

| PDI | Φ_f (%) en hexano |
|---------------|------------------------|
| 51a | 41 |
| 51b-b' | 19 |
| 52b | 10 |
| 52b' | 25 |
| 53a | 39 |
| 53b-b' | 21 |

Tabla 3.3. Rendimientos cuánticos de fluorescencia en hexano de las PDI **51-53**.

3.5 Resumen y conclusiones

- Se han sintetizado y caracterizado con éxito nuevos derivados de PDI con sustituyentes nitrogenados en las posiciones *bahía* obtenidos a través de una reacción radicalaria mediada por aniones fluoruro. Esta funcionalización de la PDI se consigue sin necesidad de partir de derivados halogenados.
- Con esta reacción se consiguen, según la amina o el compuesto nitrogenado empleado, derivados mono-, di- y trisustituídos. Los derivados disustituídos se obtienen como mezcla de isómeros 1,6 y 1,7, que en algunos casos se ha podido separar. Además, usando piperidina se ha llegado a obtener la primera 1,12-dialquilaminoPDI.
- En cuanto a la proporción de derivados 1,6 y 1,7 se obtiene mayoritariamente el primero cuando se emplean en la reacción aminas secundarias alifáticas, mientras que el otro isómero es el predominante en las reacciones donde se utilizan arilaminas o heterociclos aromáticos nitrogenados.

¹⁴⁰ Lasitha, P.; Prasad, E. *Chem. Eur. J.* **2016**, 22, 10558

- Se estudió la reacción con diferentes equivalentes de piperidina y TBAF y, en función de los resultados obtenidos, se desarrollaron tres métodos sintéticos. Cada uno de los mismos favorece la formación de un producto sustituido u otro.
- La reacción tiene un límite de eficacia, llegando un punto que al aumentar los equivalentes de TBAF y/o amina disminuyen los rendimientos.
- El sustituyente de las posiciones *imida* influye en los rendimientos de la reacción, siendo mejores cuanto más soluble es la PDI de partida.
- Las aminas secundarias cíclicas, arilaminas y heterociclos aromáticos nitrogenados reaccionan bien con PDI a través de esta sustitución radicalaria, mientras que con las aminas secundarias acíclicas se consiguen bajos rendimientos. Las aminas primarias alifáticas no reaccionan y, además, impiden que se produzca la reacción con otros grupos funcionales.
- Entre una amina secundaria cíclica y un alcohol primario es más reactiva la primera de éstos. Por otro lado, entre una amina primaria aromática y un tiol aromático sólo reacciona también el grupo nitrogenado con la posición *bahía* de la PDI.
- Con las arilaminas y los heterociclos aromáticos de nitrógeno no se obtienen los derivados 1,6,7-trisustituido ni 1,12-disustituido, posiblemente debido al impedimento estérico de estos grupos.
- Además, si se sintetizan derivados disustituidos con arilaminas que poseen dos sustituyentes diferentes sobre el nitrógeno de éstas, se obtiene una mezcla de atropoisómeros.
- Los pirroles en las posiciones *bahía* de las PDI pueden ciclar en diclorometano con luz produciendo una expansión del anillo de perileno de las mismas. Es conveniente repetir esta reacción y purificación en sistemas aislados de la luz para ver si se consigue el derivado sin ciclar y así comparar las propiedades de estos compuestos.
- Las PDI con grupos carbazol-*N*-il e indol-*N*-il emiten cuando están disueltas en hexano. Sería conveniente elaborar un estudio de la emisión de estas moléculas en diferentes disolventes y determinar cuál es el motivo de que suceda este fenómeno.
- Los métodos desarrollados con la piperidina parece que son adecuados cuando se realiza la reacción con aminas secundarias cíclicas, ya que se consiguen las moléculas esperadas con rendimientos similares a ésta. Sin embargo, los resultados difieren cuando se emplea otro tipo de amina o compuesto nitrogenado (secundaria acíclica, arilamina y heterociclos aromáticos de nitrógeno), con lo cual sería conveniente elaborar los mismos estudios con éstos para obtener métodos personalizados para cada uno.

3.6 Parte experimental

3.6.1 Síntesis y caracterización de las PDI obtenidas mediante sustitución radicalaria

Los métodos generales que se desarrollaron tras las pruebas con piperidina para la obtención de PDI con diferente número de sustituyentes en las posiciones *bahía* son:

Método 1: Síntesis de PDI 1-monosustituidas

En un matraz de corazón de 5 mL se añaden 0,2 mmol de perileno-3,4:9,10-tetracarboxidiimida *N,N'*-disustituida, 0,48 mL de fluoruro de tetrabutilamonio (disolución 1M en THF, 0,48 mmol), 0,48 mmol de la amina o heterociclo aromático nitrogenado correspondiente y 0,1 mL de THF seco para homogeneizar la mezcla. Se calienta a reflujo de THF bajo atmósfera de argón durante 24 horas. El crudo se disuelve en CH₂Cl₂ y se lava con agua. La fase orgánica se seca con Na₂SO₄, se filtra y se elimina el disolvente a presión reducida. Se purifica mediante cromatografía en columna con gel de sílice usando diferentes eluyentes en función de la molécula sintetizada.

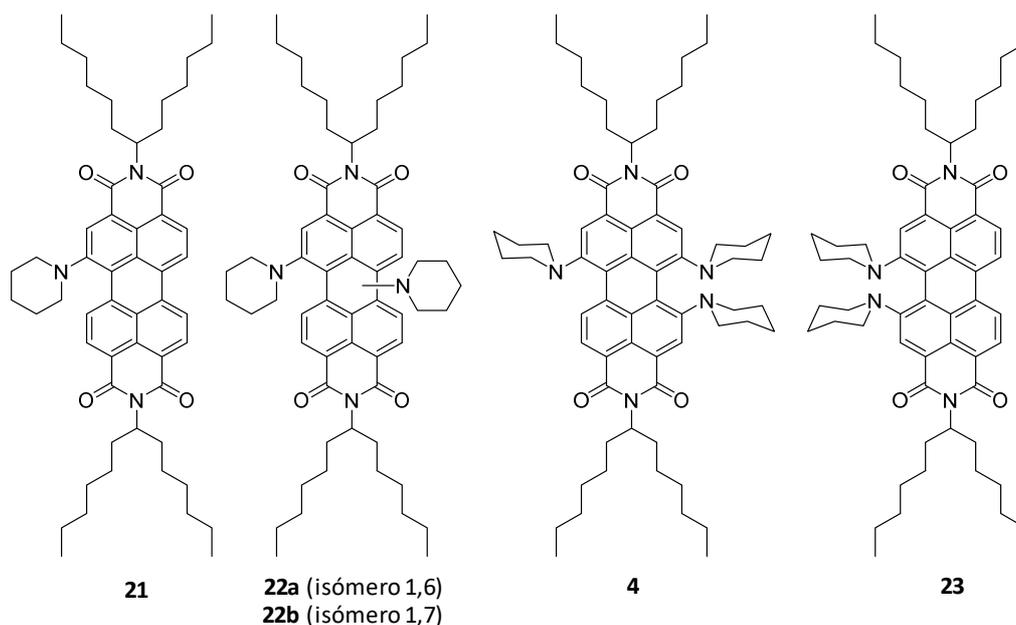
Método 2: Síntesis de PDI 1,6(7)-disustituidas

En un matraz de fondo redondo de 10 mL se disuelven 0,2 mmol de perileno-3,4:9,10-tetracarboxidiimida *N,N'*-disustituida en 4 mL de THF seco. A continuación, se añaden 0,48 mmol de la amina o heterociclo aromático nitrogenado correspondiente y 0,48 mL de TBAF (disolución 1M en THF, 0,48 mmol). Se calienta a reflujo de THF bajo atmósfera de argón durante 24 horas. El crudo se disuelve en CH₂Cl₂ y se lava con agua. La fase orgánica se seca con Na₂SO₄, se filtra y se elimina el disolvente a presión reducida. Se purifica mediante cromatografía en columna con gel de sílice usando diferentes eluyentes en función de la molécula sintetizada.

Método 3: Síntesis de PDI 1,6,7-trisustituidas y 1,12-disustituidas

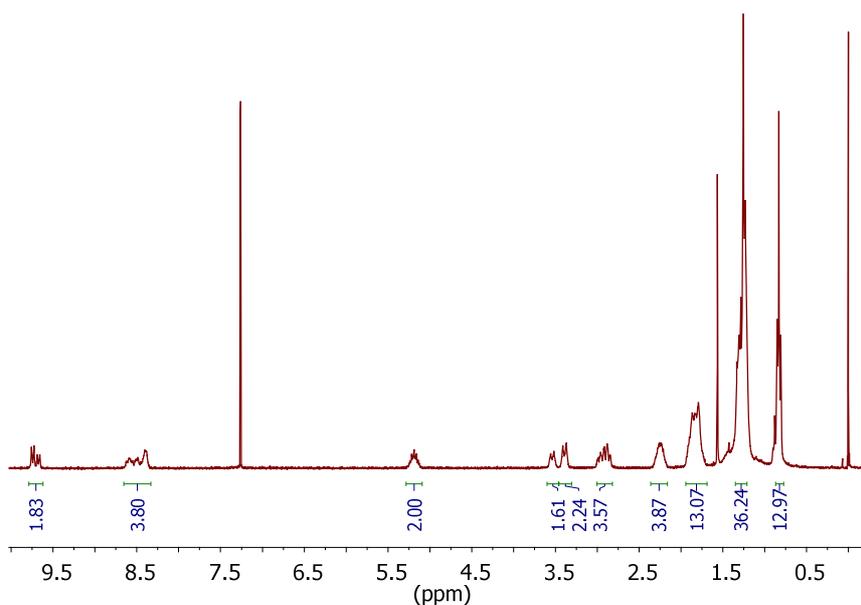
En un matraz de corazón de 5 mL se añaden 0,2 mmol de perileno-3,4:9,10-tetracarboxidiimida *N,N'*-disustituida, 1,2 mL de fluoruro de tetrabutilamonio (disolución 1M en THF, 1,2 mmol), 3,2 mmol de la amina o heterociclo aromático nitrogenado correspondiente (16 eq) y 0,1 mL de THF seco para homogeneizar la mezcla. Se calienta a reflujo de THF bajo atmósfera de argón durante 24 horas. El crudo se disuelve en CH₂Cl₂ y se lava con agua. La fase orgánica se seca con Na₂SO₄, se filtra y se elimina el disolvente a presión reducida. Se purifica mediante cromatografía en columna con gel de sílice usando diferentes eluyentes en función de la molécula sintetizada.

PDI 21, 22a-b, 4 y 23

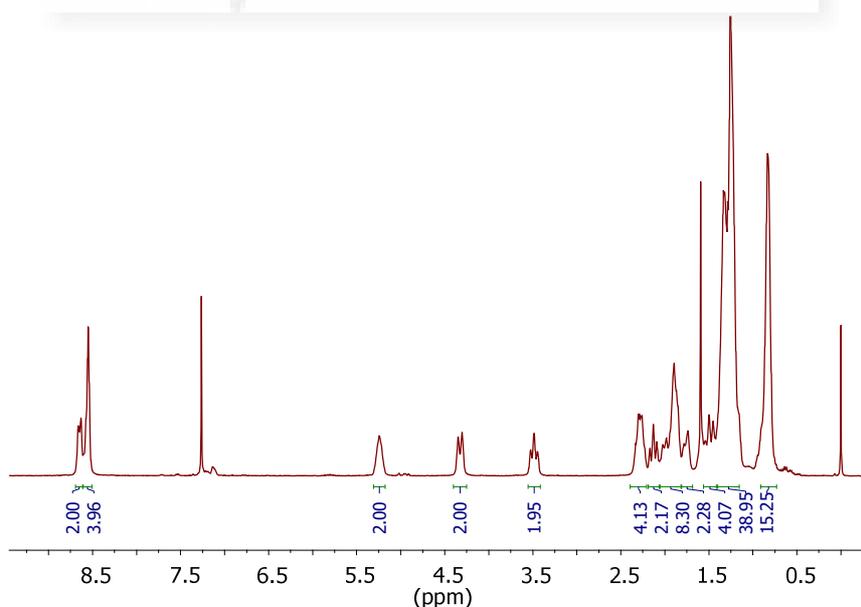


A partir de **1** con piperidina. El eluyente para la cromatografía fue diclorometano:hexano (1:1). Rendimiento método 1: 53 % (**21**) y 16 % (**22a-b**). Método 2: 13 % (**21**) y 30 % (**22a-b**). Método 3: 2 % (**22a-b**), 55 % (**4**) y 13 % (**23**).

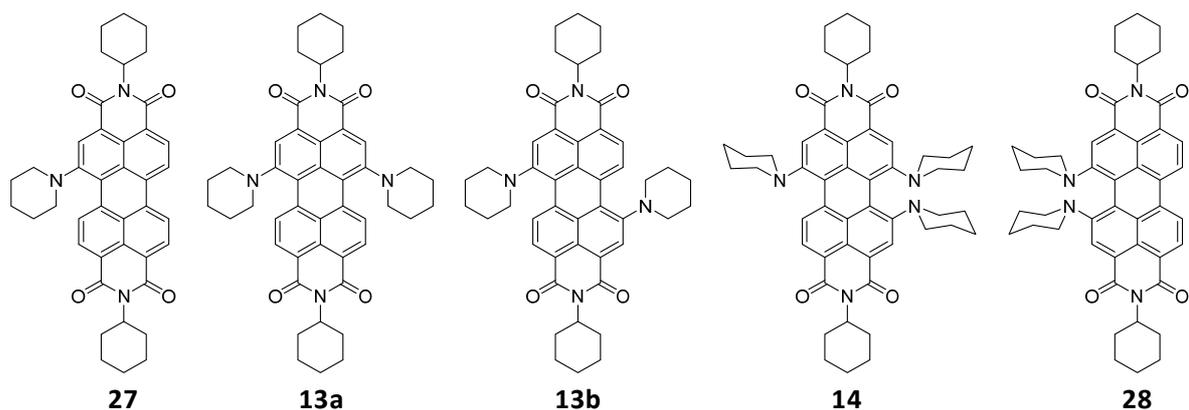
22a-b. Isómeros 1,6:1,7 (3:2). $^1\text{H-RMN}$ (CDCl_3 , ppm) δ 0,83 (t, $J = 6,7$ Hz, 12H), 1,19-1,36 (s. ancha, 35H), 1,82 (m, 13H), 2,26 (m, 4H), 2,92 (m, 4H), 3,39 (m, 2H), 3,54 (m, 2H), 5,19 (m, 2H), 8,33-8,66 (m, 4H), 9,67 (isómero 1,7 ; d, $J = 8,7$ Hz, 2H), 9,74 (isómero 1,6 ; d, $J = 8,4$ Hz, 2H). $^{13}\text{C-RMN}$ (CDCl_3 , ppm) δ 165,05, 164,83, 164,26, 164,03, 153,47, 151,15, 135,89, 130,39, 130,39, 129,15, 129,08, 128,17, 124,97, 124,02, 123,53, 123,53, 54,66, 53,30, 53,08, 32,63, 31,93, 29,42, 29,39, 27,09, 25,96, 23,99, 22,77, 22,75, 14,20. EM MALDI-TOF m/z [M^-] calc. para $\text{C}_{60}\text{H}_{80}\text{N}_4\text{O}_4$: 920,6174, experimental: 920,6104. IR (KBr, cm^{-1}): 2924, 2853, 1692, 1653, 1584, 1451, 1411, 1338, 1321, 1249, 1219, 809. UV-vis (CHCl_3) $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ ($\log \epsilon$): 400 (4,0), 435 (3,9), 659 (4,4).



23. ^1H -RMN (CDCl_3 , ppm) δ 0,83 (s, 12H), 1,15-1,40 (s.ancha, 36H), 1,48 (m, 4H), 1,74 (m, 2H), 1,89 (m, 8H), 2,13 (m, 2H), 2,28 (m, 4H), 3,48 (t, 2H), 4,33 (m, 2H), 5,24 (s, 2H), 8,51-8,61 (s, 4H), 8,64 (m, 2H). ^{13}C -RMN (CDCl_3 , ppm) δ 143,85, 133,41, 131,05, 130,02, 128,95, 127,27, 126,55, 124,98, 124,24, 123,65, 121,74, 120,90, 120,28, 118,61, 63,26, 54,64, 51,45, 50,68, 32,77, 32,07, 31,94, 29,85, 29,51, 29,45, 27,16, 26,57, 26,49, 24,79, 22,84, 22,76, 14,26, 14,20. EM MALDI-TOF m/z [M] calc. para $\text{C}_{60}\text{H}_{80}\text{N}_4\text{O}_4$: 920,6174, experimental: 920,6127. IR (KBr, cm^{-1}): 2954, 2925, 2854, 1689, 1652, 1585, 1461, 1438, 1411, 1376, 1307, 1259, 806. UV-vis (CHCl_3) λ_{max} /nm (log ϵ): 436 (4,0), 556 (4,0), 676 (4,4).

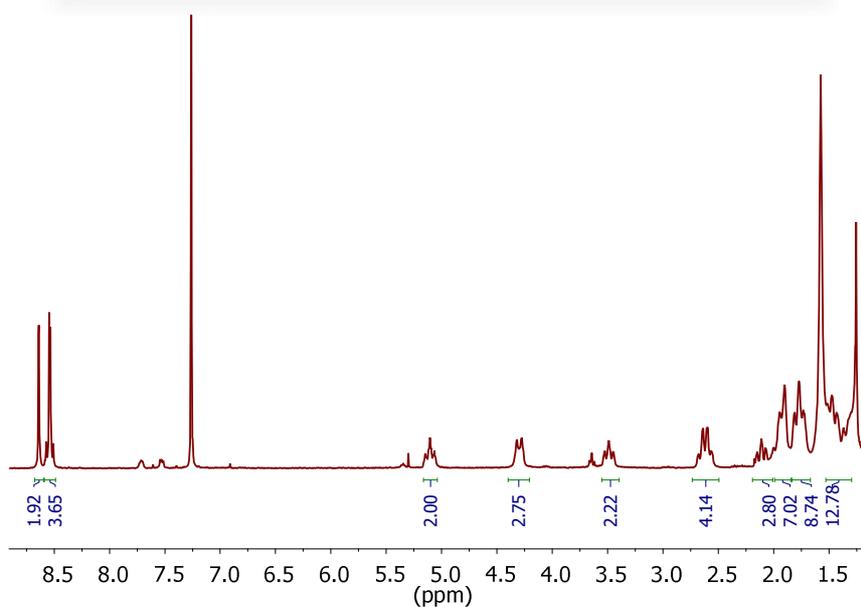


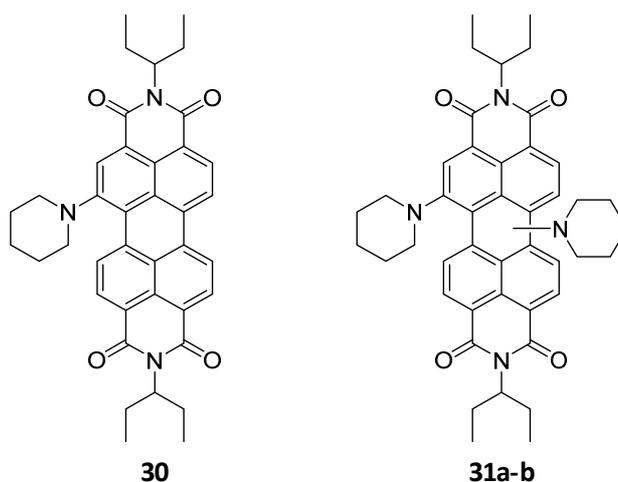
PDI 27, 13a, 13b, 14 y 28



A partir de **26** con piperidina. El eluyente para la cromatografía fue diclorometano. Rendimiento método 1: 5 % (**27**), 19 % (**13a**), 9 % (**13b**), 4 % (**4**) y 8 % (**28**). Método 2: 37 % (**27**) y 6 % (**13a**). Método 3: 31 % (**4**) y 7 % (**28**).

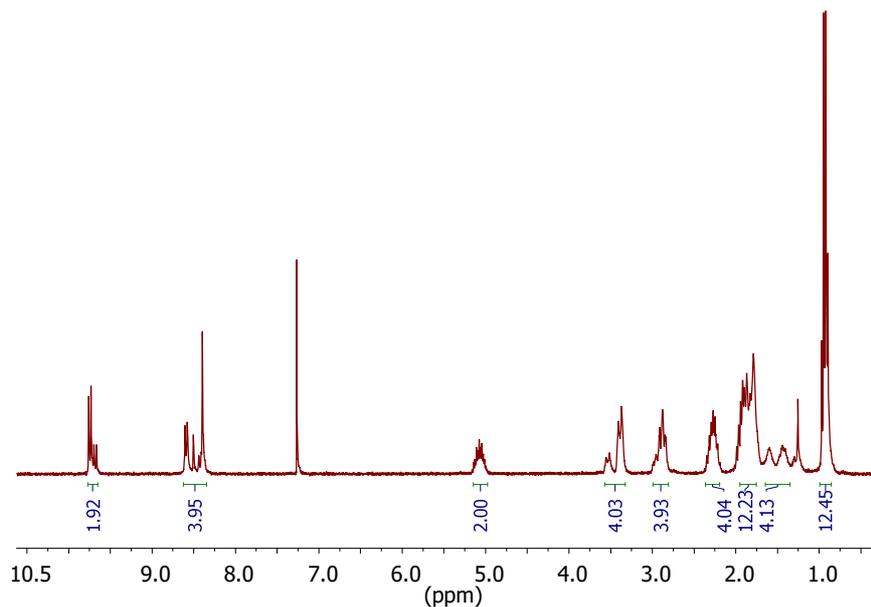
28. $^1\text{H-RMN}$ (CDCl_3 , ppm) δ 1,43 (m, 12H), 1,77 (m, 9H), 1,90 (m, 7H), 2,11 (m, 3H), 2,62 (m, 4H), 3,49 (m, 2H), 4,30 (m, 3H), 5,11 (m, 2H), 8,54 (m, 4H), 8,64 (s, 2H). $^{13}\text{C-RMN}$ (CDCl_3 , ppm) δ 165,21, 165,00, 143,85, 133,39, 129,99, 126,81, 124,35, 123,50, 121,76, 121,49, 120,98, 118,60, 53,96, 51,48, 51,06, 50,67, 32,09, 29,86, 29,41, 29,33, 26,78, 26,56, 26,43, 25,73, 24,79, 22,85, 14,27. EM MALDI-TOF m/z [M^-] calc. para $\text{C}_{46}\text{H}_{48}\text{N}_4\text{O}_4$: 720,3670, experimental: 720,3615. IR (KBr, cm^{-1}): 2923, 2852, 1689, 1650, 1585, 1438, 1409, 1375, 1307, 1259, 1022, 804. UV-vis (CHCl_3) λ_{max} /nm (log ϵ): 417 (3,8), 437 (3,8), 558 (3,9), 674 (4,2).



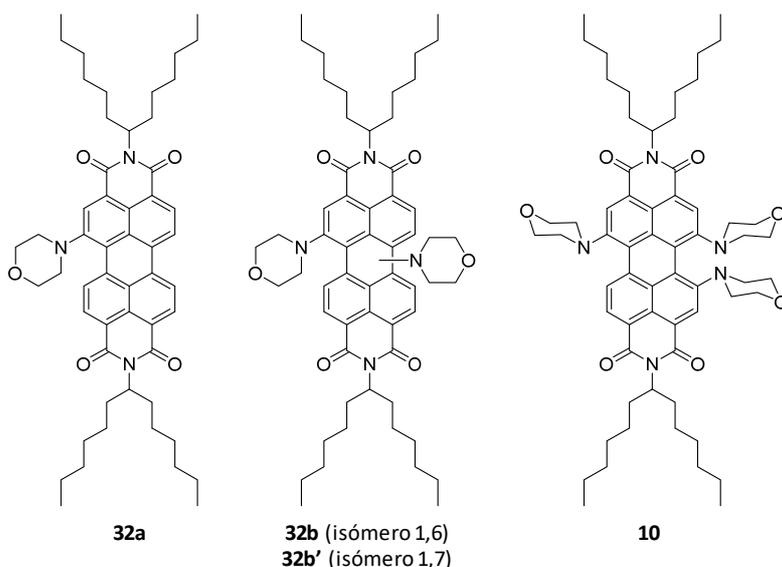
PDI 30 y 31a-b

A partir de **26** con piperidina. El eluyente para la cromatografía fue diclorometano. Rendimiento método 1: 5 % (**27**), 19 % (**13a**), 9 % (**13b**), 4 % (**4**) y 8 % (**28**). Método 2: 37 % (**27**) y 6 % (**13a**). Método 3: 31 % (**4**) y 7 % (**28**).

31a-b. Isómeros 1,6:1,7 (7:3). $^1\text{H-RMN}$ (CDCl_3 , ppm) δ 0,93 (m, 12H), 1,44 (m, 4H), 1,87 (m, 12H), 2,27 (m, 4H), 2,88 (m, 4H), 3,44 (m, 4H), 5,08 (m, 2H), 8,40-8,60 (m, 4H), 9,68 (isómero 1,7; d, $J = 8,5$ Hz, 2H), 9,74 (isómero 1,6; d, $J = 8,3$ Hz, 2H). $^{13}\text{C-RMN}$ (CDCl_3 , ppm) δ 165,24, 164,81, 153,51, 151,17, 136,07, 135,92, 131,88, 130,40, 129,18, 128,18, 125,00, 124,03, 123,57, 123,51, 123,36, 121,23, 57,77, 57,56, 57,41, 53,29, 53,08, 29,84, 26,02, 25,94, 25,26, 25,24, 23,98, 22,70, 11,58, 11,49, 11,46. EM MALDI-TOF m/z [M^-] calc. para $\text{C}_{44}\text{H}_{48}\text{N}_4\text{O}_4$: 696,3670, experimental: 696,3690. IR (KBr, cm^{-1}): 2960, 2927, 2852, 2806, 1695, 1656, 1587, 1513, 1461, 1413, 1368, 1340, 1322, 1250, 1091, 1072, 1030, 923, 810. UV-vis (CHCl_3) $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ ($\log \epsilon$): 399 (4,1), 435 (3,9), 655 (4,4).

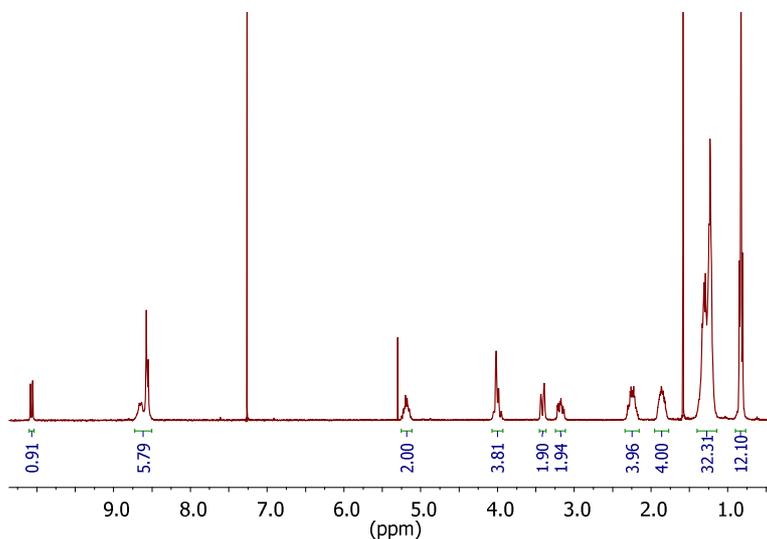


PDI 32a, 32b-b' y 10

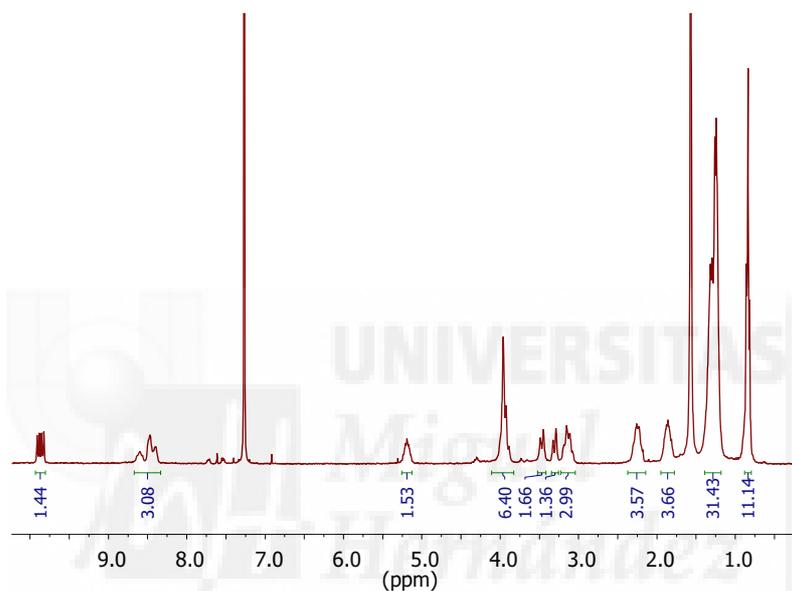


A partir de **1** con morfolina. El eluyente para la cromatografía fue diclorometano:acetato de etilo (50:1). Rendimiento método 1: 28 % (**32a**), 6 % (**32b-b'**) y 5 % (**10**). Método 2: 21 % (**32a**) y 15 % (**32b-b'**). Método 3: 22 % (**32b-b'**) y 40 % (**10**).

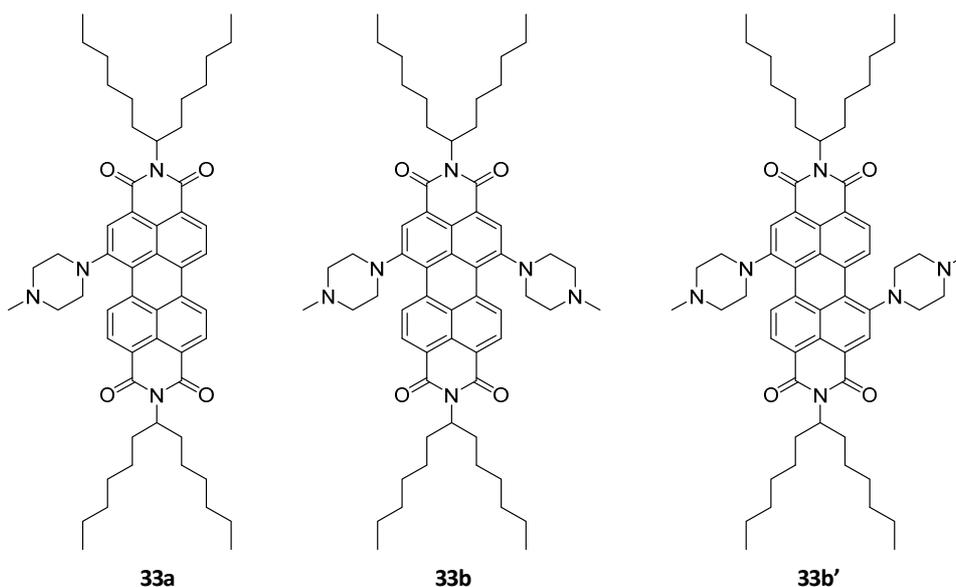
32a. $^1\text{H-RMN}$ (CDCl_3 , ppm) δ 0,83 (t, $J = 6,5$ Hz, 12H), 1,15-1,40 (s. ancha, 32H), 1,86 (m, 4H), 2,24 (m, 4H), 3,17 (m, 2H), 3,41 (m, 2H), 3,99 (m, 4H), 5,19 (m, 2H), 8,51-8,73 (m, 6H), 10,07 (d, $J = 8,4$ Hz, 1H). $^{13}\text{C-RMN}$ (CDCl_3 , ppm) δ 164,76, 163,71, 151,66, 135,64, 134,76, 134,28, 131,66, 130,96, 129,52, 129,19, 127,31, 127,30, 125,86, 125,26, 123,98, 123,60, 122,05, 66,75, 54,96, 54,79, 51,75, 32,53, 31,91, 31,90, 29,38, 29,35, 27,08, 27,06, 22,73, 22,72, 14,18. EM MALDI-TOF m/z [M^-] calc. para $\text{C}_{54}\text{H}_{69}\text{N}_3\text{O}_5$: 839,5231, experimental: 839,5262. IR (KBr, cm^{-1}): 2955, 2925, 2855, 1696, 1655, 1589, 1458, 1410, 1333, 1251, 1206, 1121, 943, 811. UV-vis (CHCl_3) $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ (log ϵ): 395 (3,8), 444 (4,2), 579 (4,4).



32b-b'. Isómeros 1,6:1,7 (1:1). ^1H -RMN (CDCl_3 , ppm) δ 0,84 (t, $J = 6,5$ Hz, 12H), 1,26 (s ancha, 32H), 1,86 (m, 4H), 2,26 (m, 4H), 3,14 (m, 4H), 3,30 (m, 2H), 3,46 (m, 2H), 3,96 (m, 8H), 5,19 (m, 2H), 8,33-8,69 (m, 4H), 9,84 (isómero 1,6; d, $J = 8,3$ Hz, 1H), 9,90 (isómero 1,7; d, $J = 8,3$ Hz, 1H). ^{13}C -RMN (CDCl_3 , ppm) δ 164,90, 164,62, 163,78, 163,55, 152,06, 150,08, 135,24, 131,75, 130,28, 129,13, 128,95, 128,39, 128,25, 125,19, 124,39, 123,90, 123,58, 122,92, 121,82, 66,61, 66,53, 54,87, 54,67, 51,73, 51,55, 32,43, 31,77, 31,76, 29,26, 29,23, 29,20, 26,98, 26,92, 22,60, 22,59, 14,05. EM MALDI-TOF m/z [M^-] calc. para $\text{C}_{58}\text{H}_{76}\text{N}_4\text{O}_6$: 924,5759, experimental: 924,5710. IR (KBr, cm^{-1}): 2958, 2923, 2854, 1693, 1652, 1594, 1585, 1413, 1334, 1322, 1259, 1118, 1093, 1024. UV-vis (CHCl_3) $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ ($\log \epsilon$): 400 (3,9), 426 (4,0), 640 (4,3).

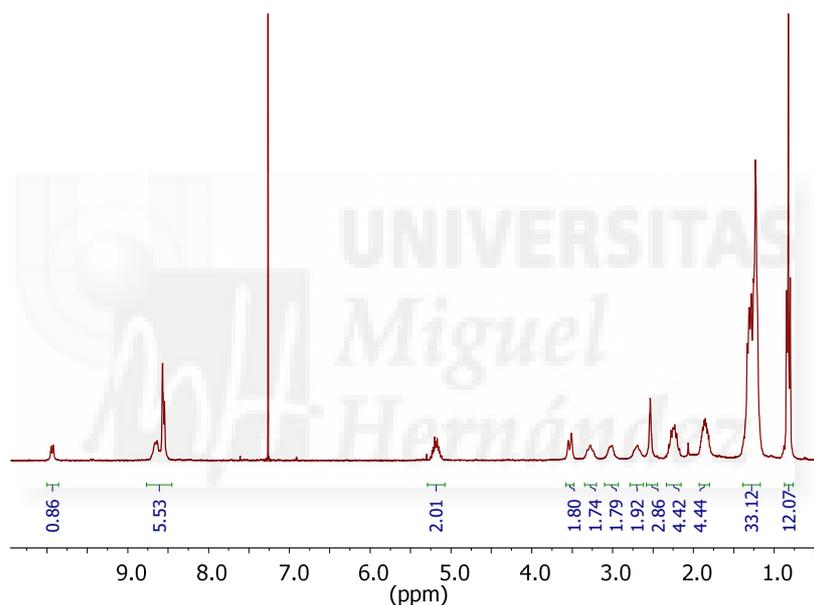


PDI 33a, 33b y 33b'

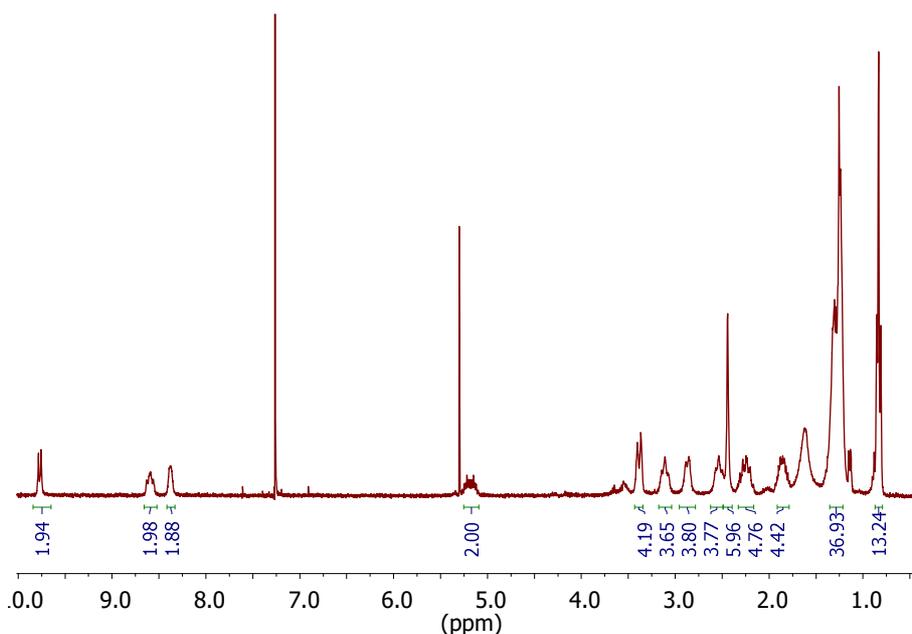


A partir de **1** con *N*-metilpiperazina. El eluyente para la cromatografía fue diclorometano:acetato de etilo (1:2). Rendimiento método 1: 44 % (**33a**). Método 2: 20 % (**33a**), 6 % (**33b**) y 2 % (**33b'**). Método 3: 43 % (**33a**), 19 % (**33b**) y 5 % (**33b'**).

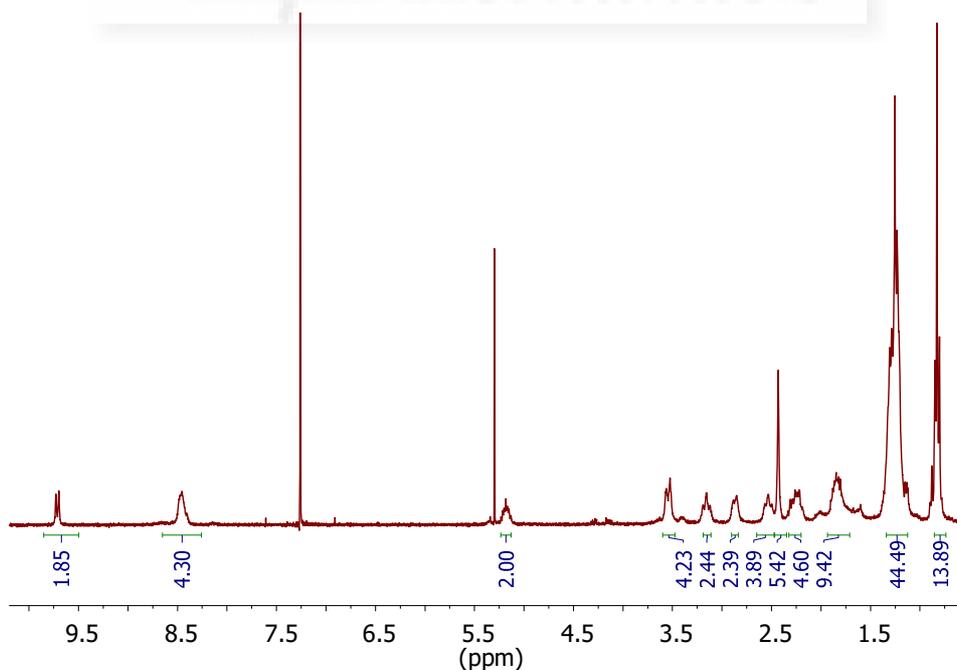
33a. $^1\text{H-RMN}$ (CDCl_3 , ppm) δ 0,83 (t, $J = 6,8$ Hz, 12H), 1,28 (m, 32H), 1,85 (m, 4H), 2,23 (m, 4H), 2,53 (s, 3H), 2,69 (m, 2H), 3,01 (m, 2H), 3,27 (m, 2H), 3,52 (m, 2H), 5,18 (m, 2H), 8,60 (m, 6H), 9,93 (d, $J = 7,9$ Hz, 1H). $^{13}\text{C-RMN}$ (CDCl_3 , ppm) δ 164,88, 163,89, 151,72, 135,77, 134,89, 134,24, 129,52, 129,19, 127,30, 125,71, 125,16, 123,96, 123,34, 121,93, 55,02, 54,76, 51,35, 46,22, 32,55, 31,91, 31,89, 29,84, 29,39, 29,35, 27,08, 27,06, 22,74, 22,72, 22,71, 14,19. EM MALDI-TOF m/z [M^-] calc. para $\text{C}_{55}\text{H}_{72}\text{N}_4\text{O}_4$: 852,5548, experimental: 852,5526. IR (KBr, cm^{-1}): 2952, 2925, 2854, 1695, 1654, 1589, 1459, 1409, 1332, 1249, 809. UV-vis (CHCl_3) $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ ($\log \epsilon$): 446 (3,2), 591 (3,3).



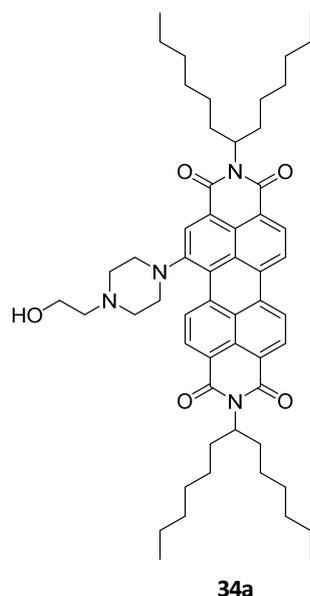
33b. $^1\text{H-RMN}$ (CDCl_3 , ppm) δ 0,83 (m, 12H), 1,25 (m, 32H), 1,85 (m, 4H), 2,25 (m, 4H), 2,44 (s, 6H), 2,54 (m, 4H), 3,85 (m, 4H), 3,11 (m, 4H), 3,39 (m, 4H), 5,18 (m, 2H), 8,38 (m, 2H), 8,59 (m, 2H), 9,77 (d, $J = 8,2$ Hz, 2H). $^{13}\text{C-RMN}$ (CDCl_3 , ppm) δ 165,59, 164,77, 152,29, 135,58, 132,10, 130,62, 129,09, 128,33, 124,55, 123,46, 121,74, 55,01, 54,68, 51,44, 51,38, 46,20, 42,99, 32,66, 32,60, 31,94, 31,91, 29,85, 29,44, 29,37, 27,16, 27,07, 22,77, 22,74, 14,21. EM MALDI-TOF m/z [M^-] calc. para $\text{C}_{60}\text{H}_{82}\text{N}_6\text{O}_4$: 950,6392, experimental: 950,6321. IR (KBr, cm^{-1}): 2924, 2852, 1693, 1653, 1585, 1460, 1426, 1339, 1319, 1261, 1246, 1142. UV-vis (CHCl_3) $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ ($\log \epsilon$): 379 (4,0), 634 (4,3).



33b'. ^1H -RMN (CDCl_3 , ppm) δ 0,83 (t, $J = 6,9$ Hz, 12H), 1,25 (m, 32H), 1,85 (m, 8H), 2,24 (m, 4H), 2,43 (s, 6H), 2,53 (m, 4H), 2,85 (m, 2H), 3,15 (m, 2H), 3,54 (m, 4H), 5,18 (m, 2H), 8,46 (m, 4H), 9,71 (d, $J = 8,2$ Hz, 2H). ^{13}C -RMN (CDCl_3 , ppm) δ 164,10, 163,89, 161,39, 150,11, 144,08, 135,47, 130,40, 129,24, 128,50, 125,21, 123,95, 123,59, 123,32, 54,93, 53,56, 51,27, 46,17, 32,62, 31,93, 29,86, 29,40, 27,10, 22,75, 14,21. EM MALDI-TOF m/z [M^-] calc. para $\text{C}_{60}\text{H}_{82}\text{N}_6\text{O}_4$: 950,6392, experimental: 950,6390. IR (KBr, cm^{-1}): 2954, 2925, 2854, 1693, 1652, 1594, 1583, 1413, 1340, 1324, 1255. UV-vis (CHCl_3) λ_{max} /nm (log ϵ): 429 (3,8), 661 (4,0).

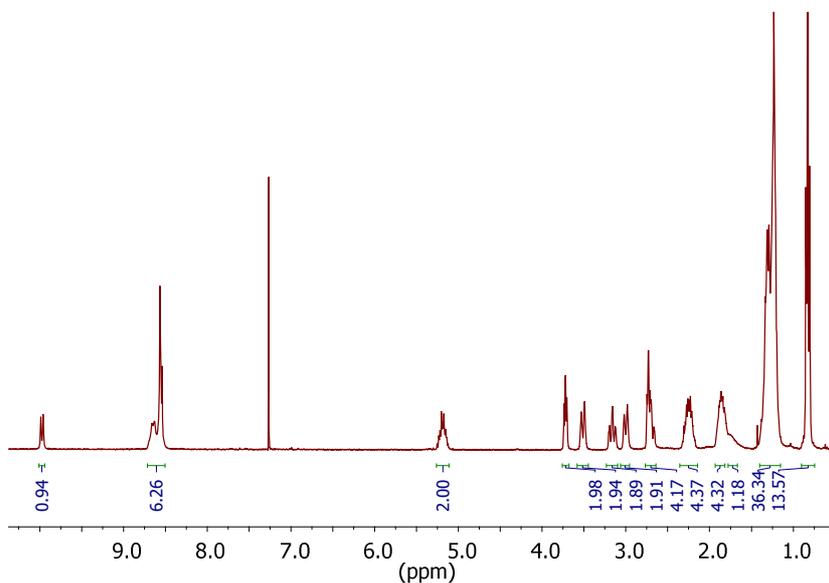


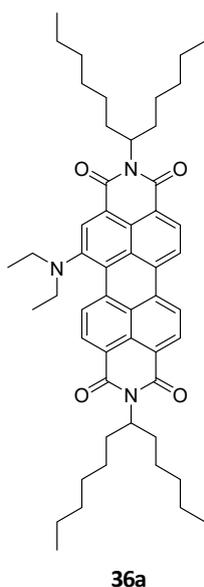
PDI 34a



A partir de **1** con *N*-(2-hidroxietil)piperazina. El eluyente para la cromatografía fue hexano:acetato de etilo (1:1). Rendimiento método 1: 54 %.

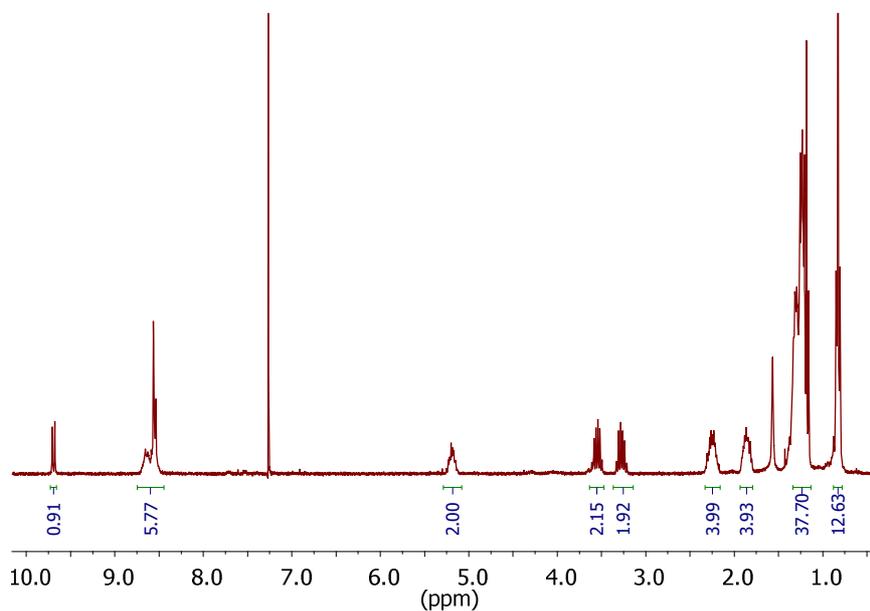
34a. $^1\text{H-RMN}$ (CDCl_3 , ppm) δ 0,83 (t, $J = 6,8$ Hz, 12H), 1,26 (m, 32H), 1,73 (s, 1H), 1,86 (m, 4H), 2,24 (m, 4H), 2,73 (m, 4H), 3,00 (m, 2H), 3,16 (m, 2H), 3,51 (m, 2H), 3,72 (m, 2H), 5,20 (m, 2H), 8,50-8,72 (m, 6H), 9,97 (d, $J = 8,4$ Hz, 1H). $^{13}\text{C-RMN}$ (CDCl_3 , ppm) δ 164,92, 164,82, 164,02, 163,74, 151,70, 135,76, 134,86, 134,25, 131,88, 131,03, 129,53, 129,19, 127,31, 125,78, 125,25, 123,98, 123,39, 121,98, 59,60, 57,95, 54,94, 54,77, 52,92, 51,57, 32,55, 31,92, 31,90, 29,84, 29,39, 29,35, 27,08, 27,06, 22,72, 14,19. EM MALDI-TOF m/z [M^-] calc. para $\text{C}_{56}\text{H}_{74}\text{N}_4\text{O}_5$: 882,5653, experimental: 882,5660. IR (KBr, cm^{-1}): 3440, 2952, 2925, 2854, 1695, 1654, 1589, 1508, 1457, 1409, 1332, 1251, 1201, 1132, 1008, 944, 809. UV-vis (CHCl_3) λ_{max} /nm (log ϵ): 396 (3,9), 445 (4,2), 586 (4,4).

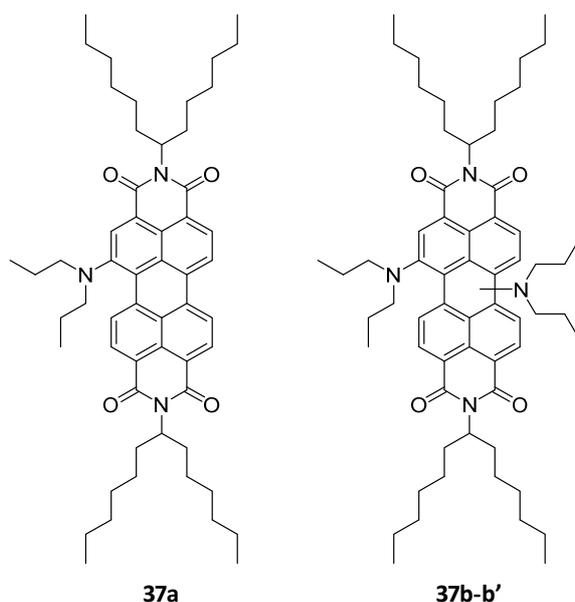


PDI 36a

A partir de **1** con dietilamina. El eluyente para la cromatografía fue cloroformo:tolueno (1:1). Rendimiento método 1: 11 %.

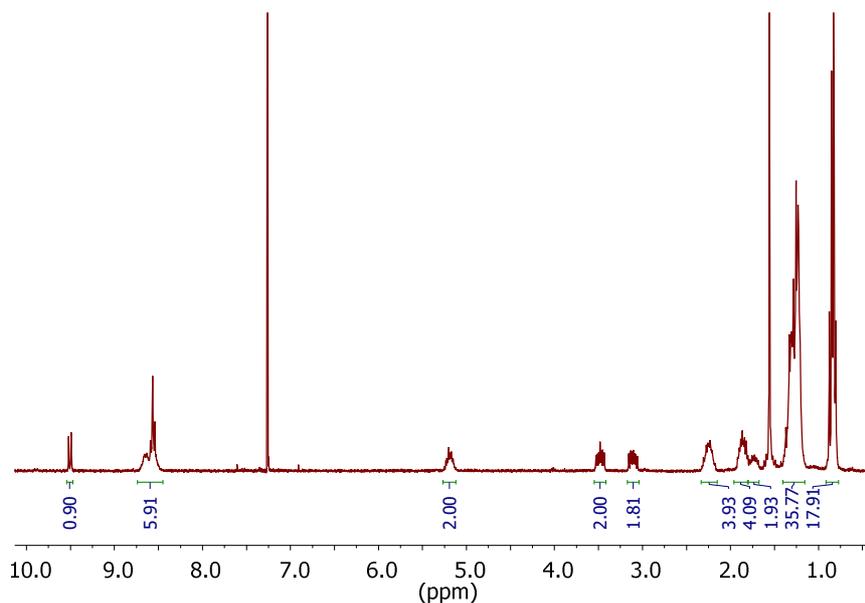
36a. $^1\text{H-RMN}$ (CDCl_3 , ppm) δ 0,83 (m, 12H), 1,14-1,36 (m, 38H), 1,86 (m, 4H), 2,25 (m, 4H), 3,28 (m, 2H), 3,54 (m, 2H), 5,20 (m, 2H), 8,47-8,73 (m, 6H), 9,69 (d, $J = 8,3$ Hz, 1H). $^{13}\text{C-RMN}$ (CDCl_3 , ppm) δ 165,19, 165,01, 164,09, 163,88, 150,31, 135,94, 135,08, 134,14, 129,55, 129,34, 127,38, 125,51, 124,46, 123,79, 123,64, 121,66, 54,69, 46,63, 32,59, 32,55, 32,07, 31,92, 31,90, 29,84, 29,51, 29,40, 29,37, 27,09, 22,84, 22,74, 22,73, 14,26, 14,19, 12,91. EM MALDI-TOF m/z [M^-] calc. para $\text{C}_{54}\text{H}_{71}\text{N}_3\text{O}_4$: 825,5439, experimental: 825,5447. IR (KBr, cm^{-1}): 2956, 2925, 2855, 1695, 1655, 1589, 1458, 1417, 1333, 1260, 1096, 1024, 810. UV-vis (CHCl_3) $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ ($\log \epsilon$): 456 (4,1), 614 (4,1).



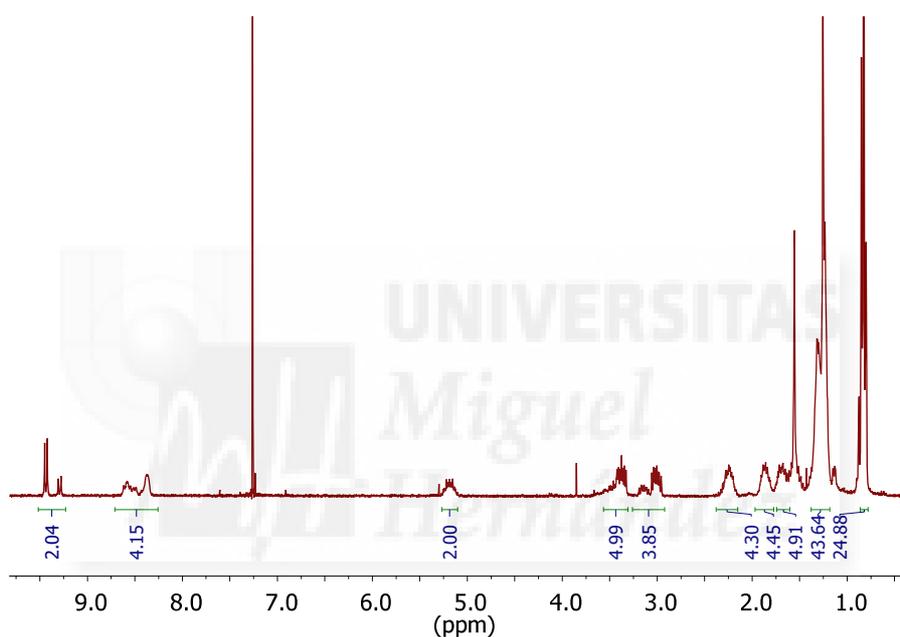
PDI 37a y 37b-b'


A partir de **1** con dipropilamina. El eluyente para la cromatografía fue diclorometano:hexano (1:1). Rendimiento método 1: 16 % (**37a**) y 3 % (**37b-b'**). Método 3: 13 % (**37a**) y 8 % (**37b-b'**).

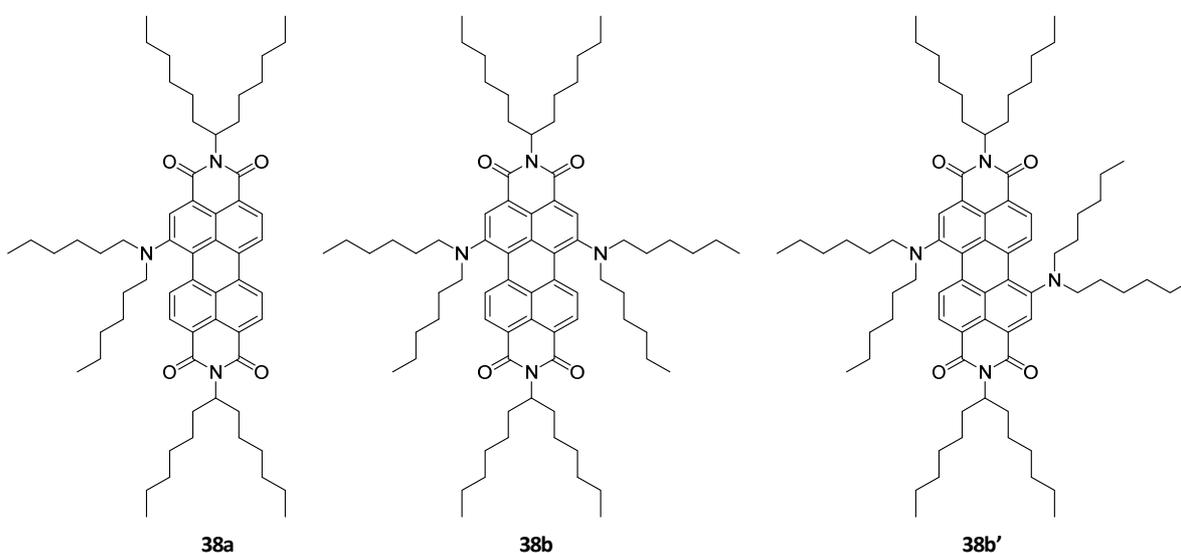
37a. $^1\text{H-RMN}$ (CDCl_3 , ppm) δ 0,83 (m, 18H), 1,16-1,41 (m, 34H), 1,73 (m, 2H), 1,87 (m, 4H), 2,23 (m, 4H), 3,10 (m, 2H), 3,48 (m, 2H), 5,20 (m, 2H), 8,45-8,73 (m, 6H), 9,50 (d, $J = 8,4$ Hz, 1H). $^{13}\text{C-RMN}$ (CDCl_3 , ppm) δ 164,50, 163,33, 160,89, 159,72, 150,81, 129,62, 129,39, 127,40, 125,35, 124,41, 123,87, 122,81, 121,64, 54,75, 32,60, 31,92, 31,91, 29,85, 29,40, 29,37, 27,10, 22,75, 22,73, 21,04, 14,19, 13,74, 11,91. EM MALDI-TOF m/z [M^-] calc. para $\text{C}_{56}\text{H}_{75}\text{N}_3\text{O}_4$: 853,5752, experimental: 853,5731. IR (KBr, cm^{-1}): 2958, 2925, 2854, 1696, 1656, 1589, 1465, 1414, 1332, 1260, 1180, 1096, 1023, 810. UV-vis (CHCl_3) λ_{max} /nm (log ϵ): 396 (3,6), 442 (4,0), 456 (4,0), 623 (4,1).



37b-b'. Isómeros 1,6:1,7 (3:2). $^1\text{H-RMN}$ (CDCl_3 , ppm) δ 0,82 (m, 24H), 1,18-1,38 (m, 36H), 1,69 (m, 4H), 1,86 (m, 4H), 2,25 (m, 4H), 2,95-3,21 (m, 4H), 3,32-3,60 (m, 4H), 5,19 (m, 2H), 8,33-8,65 (m, 4H), 9,29 (isómero 1,7; d, $J = 8,4$ Hz, 2H), 9,43 (isómero 1,6; d, $J = 8,4$ Hz, 2H). $^{13}\text{C-RMN}$ (CDCl_3 , ppm) δ 168,56, 165,30, 151,33, 149,00, 136,09, 136,05, 132,13, 130,56, 130,48, 129,19, 128,22, 124,65, 123,33, 123,23, 122,89, 122,21, 120,65, 54,91, 54,73, 54,48, 32,67, 32,62, 32,08, 31,93, 31,91, 29,85, 29,81, 29,51, 29,45, 29,42, 29,37, 27,17, 27,12, 22,77, 22,76, 22,74, 20,96, 20,80, 14,27, 14,20, 11,96, 11,95. EM MALDI-TOF m/z [M^+] calc. para $\text{C}_{62}\text{H}_{88}\text{N}_4\text{O}_4$: 952,6800, experimental: 952,6825. IR (KBr, cm^{-1}): 2959, 2926, 2855, 1692, 1654, 1585, 1512, 1458, 1424, 1325, 1259, 1097, 1022, 810. UV-vis (CHCl_3) $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ ($\log \epsilon$): 396 (3,6), 442 (4,0), 456 (4,0), 623 (4,1).

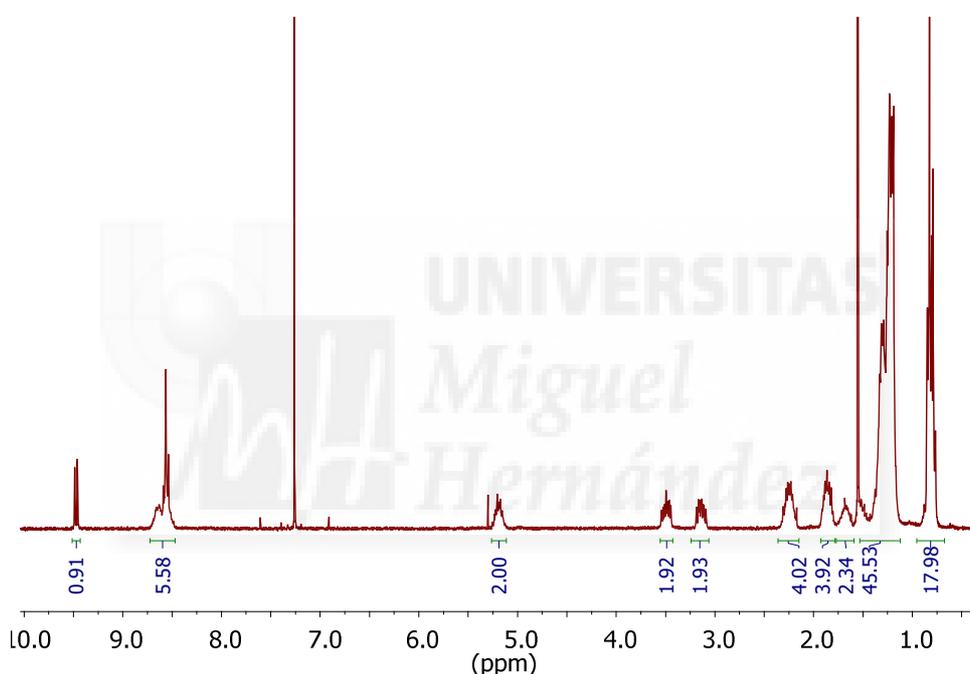


PDI 38a, 38b y 38b'

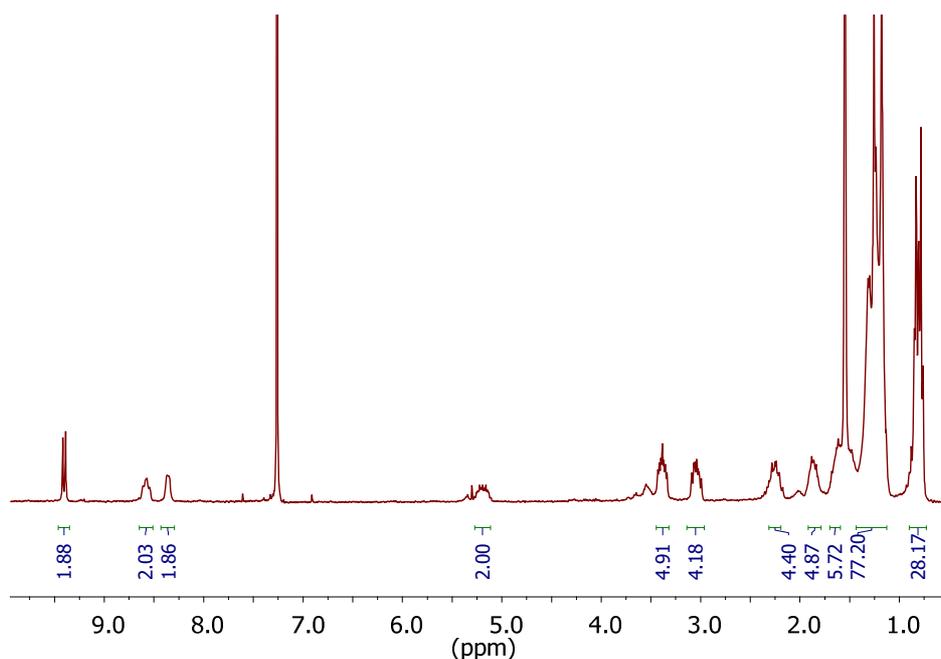


A partir de **1** con dihexilamina. El eluyente para la cromatografía fue diclorometano:hexano (7:8). Rendimiento método 1: 16 % (**38a**), 4 % (**38b**) y 1 % (**38b'**). Método 3: 10 % (**38a**).

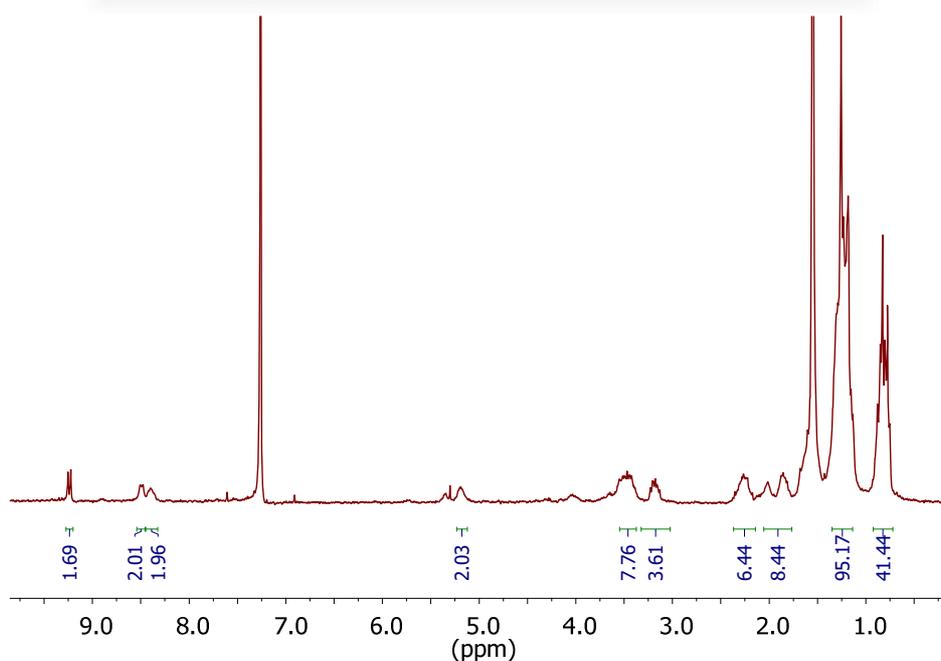
38a. $^1\text{H-RMN}$ (CDCl_3 , ppm) δ 0,83 (m, 18H), 1,14-1,54 (m, 46H), 1,69 (m, 2H), 1,87 (m, 4H), 2,24 (m, 4H), 3,16 (m, 2H), 3,49 (m, 2H), 5,18 (m, 2H), 8,47-8,73 (m, 6H), 9,47 (d, $J = 8,3$ Hz, 1H). $^{13}\text{C-RMN}$ (CDCl_3 , ppm) δ 165,07, 164,26, 150,88, 135,95, 133,99, 131,60, 129,62, 129,36, 127,38, 125,28, 124,19, 123,82, 122,46, 121,52, 54,70, 52,78, 32,57, 31,91, 31,59, 29,85, 29,41, 29,37, 27,69, 27,10, 22,75, 22,73, 22,69, 14,19, 14,05. EM MALDI-TOF m/z [M^-] calc. para $\text{C}_{62}\text{H}_{87}\text{N}_3\text{O}_4$: 937,6691, experimental: 937,6667. IR (KBr, cm^{-1}): 2956, 2926, 2856, 1695, 1655, 1588, 1509, 1463, 1417, 1332, 1257, 1100, 1021, 810. UV-vis (CHCl_3) λ_{max} /nm (log ϵ): 396 (3,8), 443 (4,2), 457 (4,2), 629 (4,3).



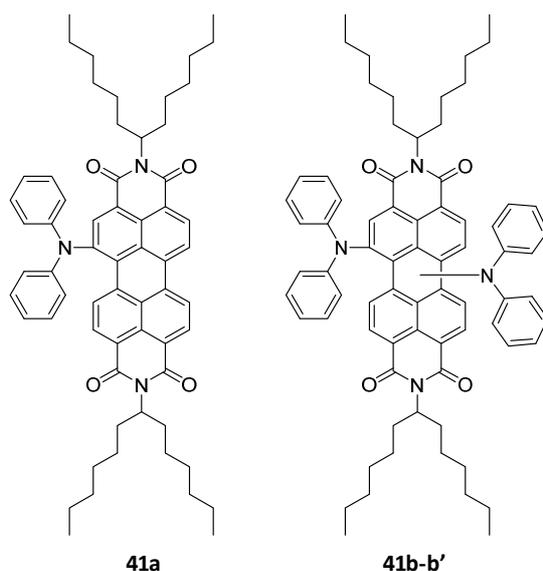
38b. $^1\text{H-RMN}$ (CDCl_3 , ppm) δ 0,83 (m, 24H), 1,10-1,46 (m, 68H), 1,62 (m, 6H), 1,86 (m, 4H), 2,25 (m, 4H), 3,04 (m, 4H), 3,39 (m, 4H), 5,19 (m, 2H), 8,37 (s, 2H), 8,57 (m, 2H), 9,41 (d, $J = 8,4$ Hz, 2H). $^{13}\text{C-RMN}$ (CDCl_3 , ppm) δ 163,21, 160,34, 151,40, 137,66, 136,15, 132,12, 130,77, 129,27, 128,28, 123,24, 120,55, 54,89, 54,54, 52,75, 32,62, 31,93, 31,61, 29,85, 29,45, 29,37, 27,45, 27,17, 27,09, 22,77, 22,73, 22,69, 14,19, 14,07. EM MALDI-TOF m/z [M^-] calc. para $\text{C}_{74}\text{H}_{112}\text{N}_4\text{O}_4$: 1120,8678, experimental: 1120,8609. IR (KBr, cm^{-1}): 2956, 2926, 2855, 1691, 1655, 1585, 1513, 1464, 1427, 1398, 1342, 1324, 1262, 1100, 810. UV-vis (CHCl_3) λ_{max} /nm (log ϵ): 340 (4,0), 407 (3,9), 599 (4,1), 661 (4,2).



38b'. ^1H -RMN (CDCl_3 , ppm) δ 0,83 (m, 24H), 1,07-1,44 (m, 64H), 1,72-2,08 (s. ancha, 8H), 2,27 (m, 6H), 3,18 (m, 4H), 3,47 (m, 8H), 5,19 (m, 2H), 8,40 (m, 2H), 8,49 (m, 2H), 9,23 (d, $J = 8,3$ Hz, 2H). ^{13}C -RMN (CDCl_3 , ppm) δ 164,25, 161,09, 156,89, 140,00, 135,54, 134,99, 124,43, 122,67, 119,64, 119,33, 32,49, 31,77, 31,41, 29,69, 29,26, 27,42, 26,96, 26,89, 22,60, 22,50, 14,04, 13,89. EM MALDI-TOF m/z [M] calc. para $\text{C}_{74}\text{H}_{112}\text{N}_4\text{O}_4$: 1120,8678, experimental: 1120,8659. IR (KBr, cm^{-1}): 2956, 2924, 2854, 1738, 1694, 1651, 1595, 1465, 1413, 1327, 1261, 1097, 809. UV-vis (CHCl_3) λ_{max} /nm ($\log \epsilon$): 421 (3,8), 443 (3,9), 705 (4,1).

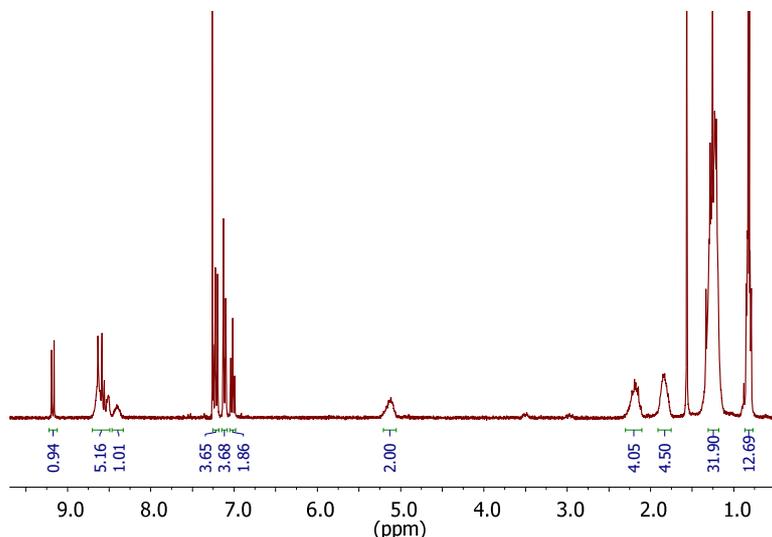


PDI 41a y 41b-b'

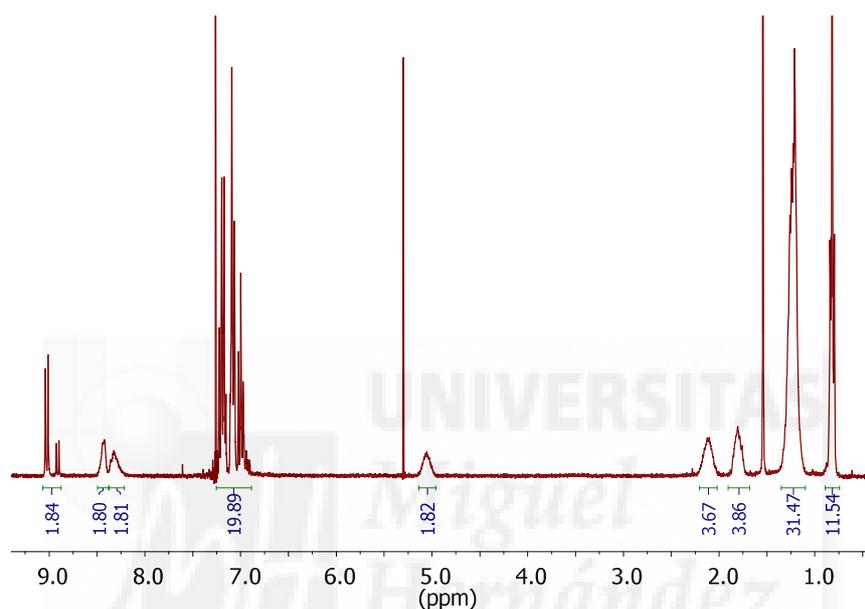


A partir de **1** con difenilamina. El eluyente para la cromatografía fue diclorometano:hexano (3:2). Rendimiento método 1: 37 % (**41a**) y 35 % (**41b-b'**). Método 2: 33 % (**41a**) y 36 % (**41b-b'**). Método 3: 43 % (**41a**) y 20 % (**41b-b'**).

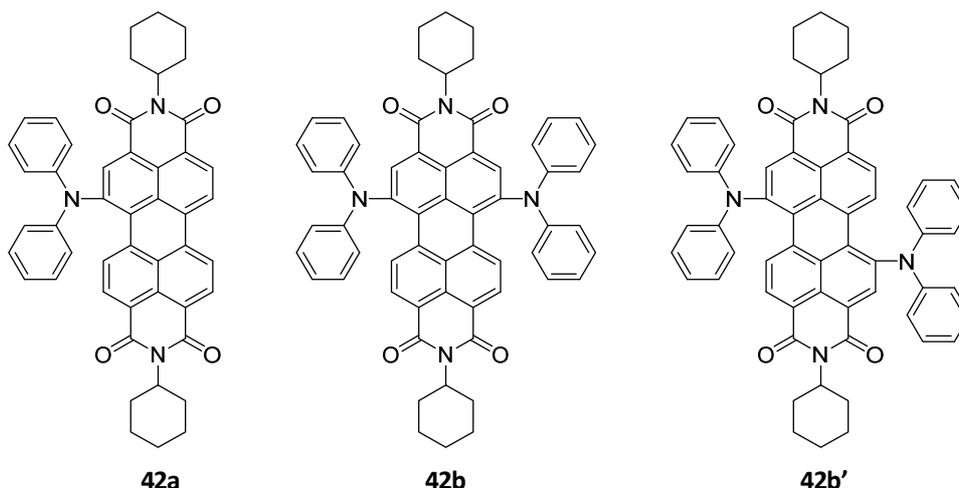
41a. $^1\text{H-RMN}$ (CDCl_3 , ppm) δ 0,83 (m, 12H), 1,25 (m, 32H), 1,83 (m, 4H), 2,19 (m, 4H), 5,12 (m, 2H), 7,02 (m, 2H), 7,11 (m, 4H), 7,22 (m, 4H), 8,41 (s, 1H), 8,59 (m, 5H), 9,17 (d, $J = 8,3$ Hz, 1H). $^{13}\text{C-RMN}$ (CDCl_3 , ppm) δ 164,87, 164,01, 153,06, 145,53, 145,41, 134,59, 134,47, 132,79, 130,74, 129,90, 129,43, 129,11, 127,46, 126,76, 125,27, 124,34, 123,63, 122,60, 122,40, 114,20, 54,77, 33,97, 32,54, 32,52, 32,07, 31,92, 31,91, 31,89, 31,87, 31,59, 30,35, 29,84, 29,51, 29,40, 29,34, 27,09, 27,07, 22,84, 22,73, 22,70, 14,26, 14,18. EM MALDI-TOF m/z [M^+] calc. para $\text{C}_{62}\text{H}_{71}\text{N}_3\text{O}_4$: 921,5439, experimental: 921,5426. IR (KBr, cm^{-1}): 2958, 2925, 2854, 1697, 1656, 1591, 1492, 1459, 1408, 1362, 1331, 1261, 1175, 1099, 1027, 810. UV-vis (CHCl_3) λ_{max} /nm (log ϵ): 475 (4,3), 506 (4,3), 632 (4,0).



41b-b'. Isómeros 1,6:1,7 (1:4). $^1\text{H-RMN}$ (CDCl_3 , ppm) δ 0,82 (m, 12H), 1,21 (m, 32H), 1,80 (m, 4H), 2,10 (m, 4H), 5,05 (m, 2H), 6,89-7,25 (m, 20H), 8,32 (m, 2H), 8,42 (m, 2H), 8,91 (isómero 1,6; d, $J = 8,2$ Hz 2H), 9,02 (isómero 1,7; d, $J = 8,3$ Hz, 1H). $^{13}\text{C-RMN}$ (CDCl_3 , ppm) δ 166,03, 163,89, 155,55, 153,01, 145,93, 145,64, 144,71, 132,90, 129,77, 129,63, 126,36, 124,24, 122,74, 118,01, 32,54, 31,87, 29,33, 27,10, 22,72, 22,68, 14,19. EM MALDI-TOF m/z [M^-] calc. para $\text{C}_{74}\text{H}_{80}\text{N}_4\text{O}_4$: 1088,6174, experimental: 1088,6195. IR (KBr, cm^{-1}): 2955, 2922, 2853, 1693, 1653, 1588, 1491, 1460, 1408, 1378, 1326, 1272, 1183, 1122, 1028, 812. UV-vis (CHCl_3) $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ ($\log \epsilon$): 458 (4,4), 483 (4,4), 694 (4,3).

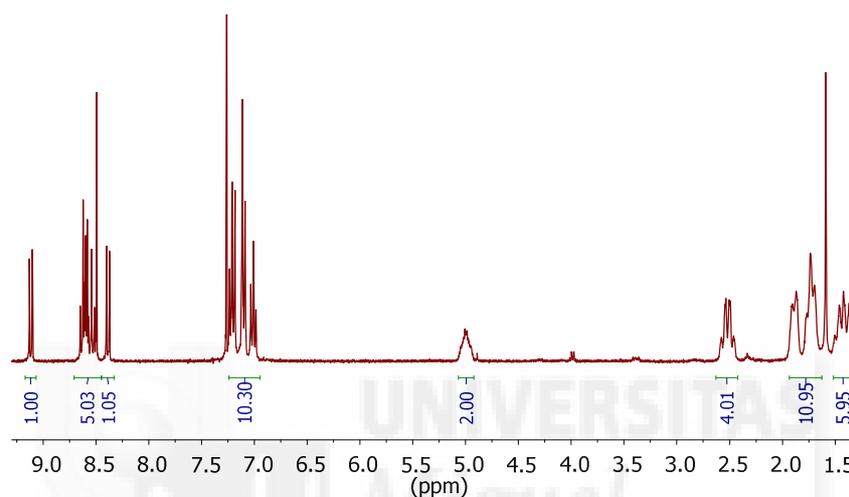


PDI 42a, 42b y 42b'

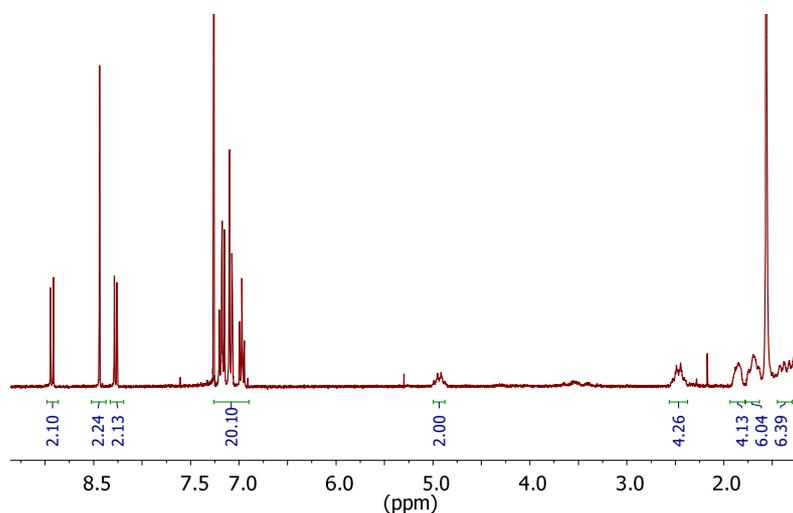


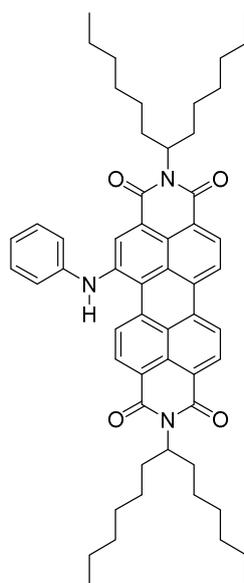
A partir de **26** con difenilamina. El eluyente para la cromatografía fue cloroformo. Rendimiento método 1: 7 % (**42a**), 3 % (**42b**) y 11 % (**42b'**). Método 2: 1 % (**42a**), 2 % (**42b**) y 9 % (**42b'**).

42a. ^1H -RMN (CDCl_3 , ppm) δ 1,42 (m, 6H), 1,70-1,91 (m, 10H), 2,52 (m, 4H), 5,01 (m, 2H), 6,98-7,24 (m, 10H), 8,37 (d, $J = 8,3$ Hz, 1H), 8,45-8,70 (m, 5H), 9,11 (d, $J = 8,3$ Hz, 1H). ^{13}C -RMN (CDCl_3 , ppm) δ 164,14, 164,09, 163,89, 163,52, 145,51, 145,39, 135,84, 134,48, 134,38, 132,68, 131,58, 130,79, 130,19, 129,88, 129,36, 129,04, 128,87, 127,21, 126,65, 125,21, 124,99, 124,39, 123,62, 123,51, 123,49, 123,09, 122,60, 122,35, 54,21, 54,00, 29,84, 29,26, 29,23, 26,67, 25,59. EM MALDI-TOF m/z [M^-] calc. para $\text{C}_{48}\text{H}_{39}\text{N}_3\text{O}_4$: 721,2935, experimental: 721,2981. IR (KBr, cm^{-1}): 2924, 2853, 1696, 1657, 1591, 1490, 1455, 1408, 1333, 1260, 810. UV-vis (CHCl_3) $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ ($\log \epsilon$): 475 (4,3), 505 (4,4), 636 (4,0).



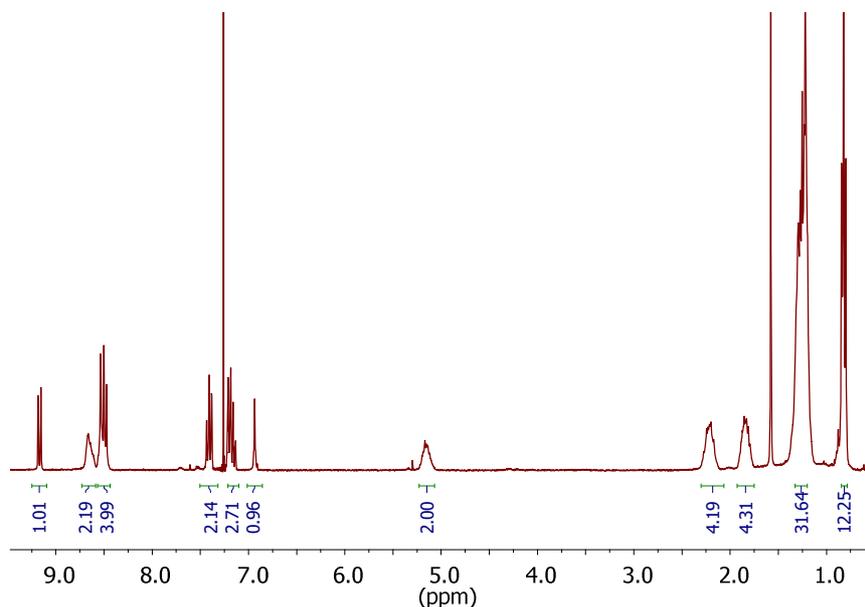
42b. ^1H -RMN (CDCl_3 , ppm) δ 1,38 (m, 6H), 1,70 (m, 6H), 1,85 (m, 4H), 2,47 (m, 4H), 4,93 (m, 2H), 6,94-7,23 (m, 20H), 8,27 (d, $J = 8,2$ Hz, 2H), 8,44 (s, 2H), 8,93 (d, $J = 8,2$ Hz, 2H). ^{13}C -RMN (CDCl_3 , ppm) δ 164,00, 163,58, 145,80, 145,60, 134,01, 132,31, 132,13, 130,59, 129,76, 129,60, 127,70, 126,82, 124,65, 124,54, 124,16, 122,58, 122,35, 54,28, 53,82, 29,86, 29,44, 29,27, 29,22, 26,66, 25,59. EM MALDI-TOF m/z [M^-] calc. para $\text{C}_{60}\text{H}_{48}\text{N}_4\text{O}_4$: 888,3670, experimental: 888,3679. IR (KBr, cm^{-1}): 3064, 3036, 2924, 2853, 1688, 1652, 1586, 1492, 1452, 1412, 1359, 1324, 1285, 1258, 1190, 1147, 1111, 1081, 1031, 810. UV-vis (CHCl_3) $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ ($\log \epsilon$): 455 (4,0), 640 (4,1).



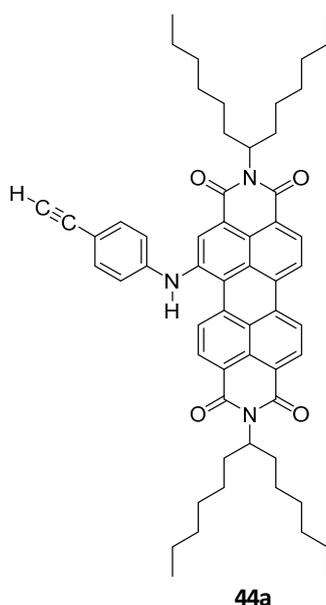
PDI 43a**43a**

A partir de **1** con anilina. El eluyente para la cromatografía fue cloroformo:hexano (3:2). Rendimiento método 1: 72 %.

43a. $^1\text{H-RMN}$ (CDCl_3 , ppm) δ 0,82 (t, $J = 6,7$ Hz, 12H), 1,22 (m, 32H), 1,83 (m, 4H), 2,20 (m, 4H), 5,15 (m, 2H), 6,94 (s, 1H), 7,17 (m, 3H), 7,41 (m, 2H), 8,50 (m, 4H), 8,67 (m, 2H), 9,17 (d, $J = 8,3$ Hz, 1H). $^{13}\text{C-RMN}$ (CDCl_3 , ppm) δ 164,65, 163,39, 142,97, 140,21, 135,12, 133,57, 130,25, 129,81, 128,91, 127,57, 125,43, 124,16, 124,05, 123,20, 121,70, 120,02, 54,76, 32,50, 31,90, 29,36, 29,34, 27,09, 22,72, 14,18. EM MALDI-TOF m/z [M^-] calc. para $\text{C}_{56}\text{H}_{67}\text{N}_3\text{O}_4$: 845,5126, experimental: 845,5171. IR (KBr, cm^{-1}): 3319, 2954, 2924, 2854, 1694, 1654, 1589, 1418, 1332, 1270, 1248. UV-vis (CHCl_3) λ_{max} /nm (log ϵ): 449 (3,8), 606 (3,9).

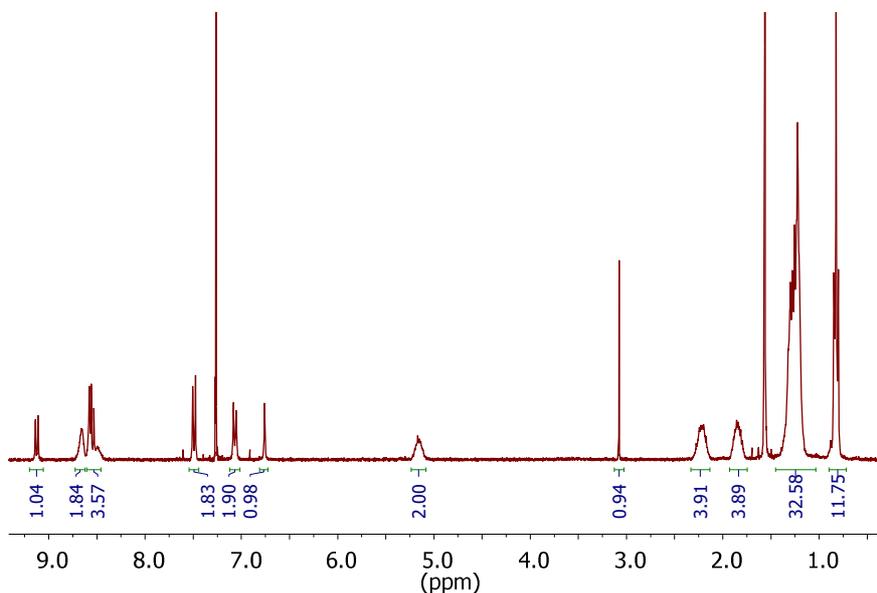


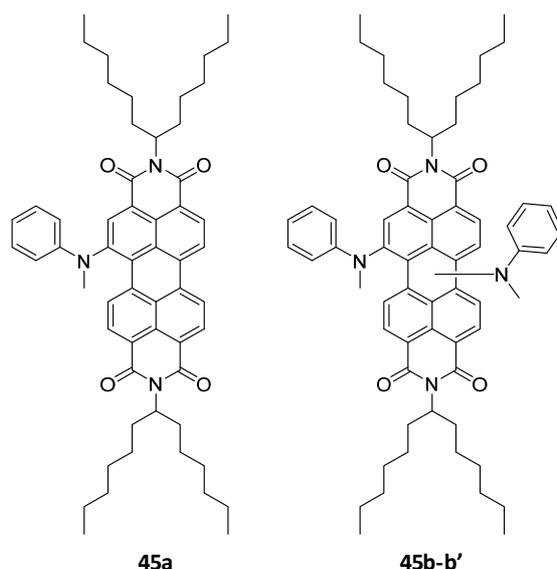
PDI 44a



A partir de **1** con 4-etinilanilina. El eluyente para la cromatografía fue cloroformo:hexano (4:1). Rendimiento método 1: 63 %.

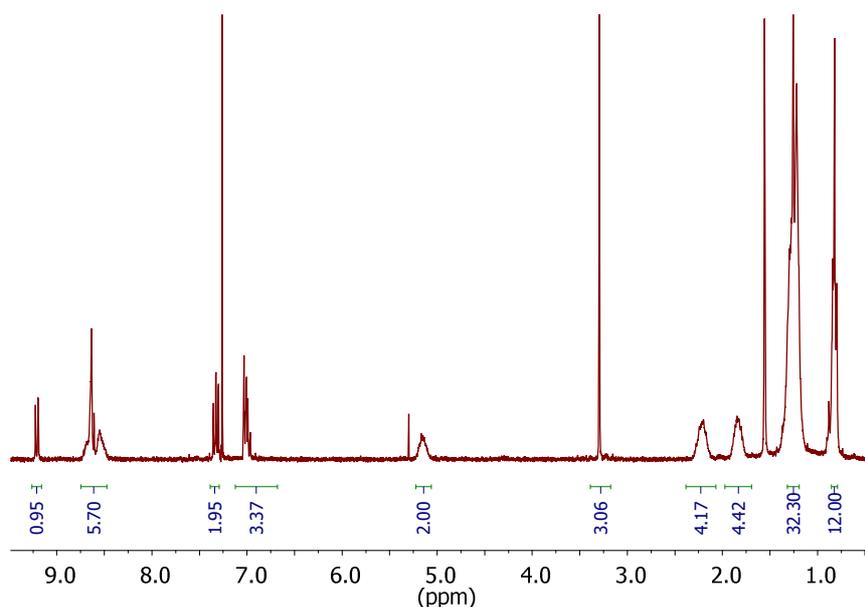
44a. $^1\text{H-RMN}$ (CDCl_3 , ppm) δ 0,82 (t, $J = 6,7$ Hz, 12H), 1,25 (m, 32H), 1,86 (m, 4H), 2,20 (m, 4H), 3,08 (s, 1H), 5,17 (m, 2H), 6,76 (s, 1H), 7,06 (m, 2H), 7,49 (m, 2H), 8,53 (m, 4H), 8,66 (m, 2H), 9,12 (d, $J = 8,3$ Hz, 1H). $^{13}\text{C-RMN}$ (CDCl_3 , ppm) δ 165,35, 164,96, 162,70, 160,81, 152,95, 151,37, 141,18, 134,96, 134,12, 133,88, 129,71, 128,90, 127,46, 126,04, 124,09, 122,02, 118,25, 83,47, 54,83, 32,50, 31,90, 29,85, 29,36, 29,35, 27,09, 27,07, 22,73, 14,19. EM MALDI-TOF m/z [M^+] calc. para $\text{C}_{58}\text{H}_{67}\text{N}_3\text{O}_4$: 869,5126, experimental: 869,5173. IR (KBr, cm^{-1}): 3301, 2954, 2925, 2855, 2100, 1695, 1655, 1591, 1508, 1458, 1412, 1331, 1268, 1175, 810. UV-vis (CHCl_3) $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ (log ϵ): 457 (4,2), 482 (4,1), 599 (4,2).



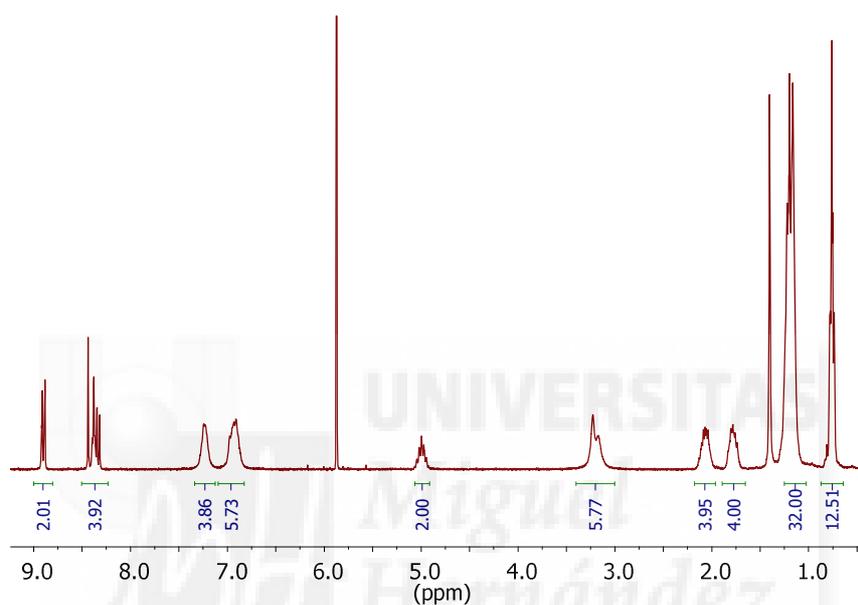
PDI 45a y 45b-b'

A partir de **1** con *N*-metilanilina. El eluyente para la cromatografía fue cloroformo:hexano (3:2). Rendimiento método 1: 17 % (**45a**) y 59 % (**45b-b'**).

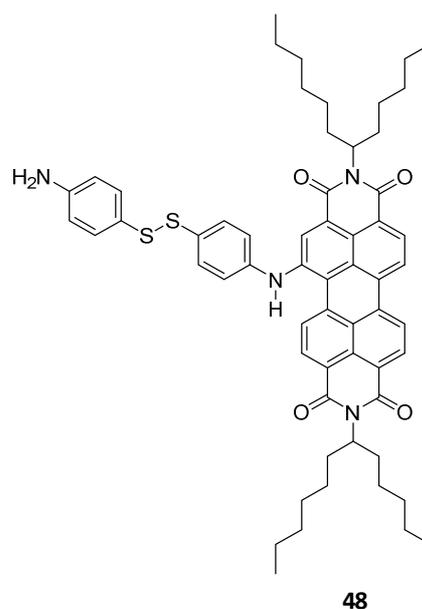
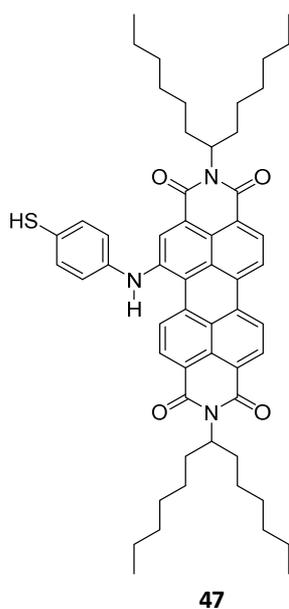
45a. ¹H-RMN (CDCl₃, ppm) δ 0,82 (m, 12H), 1,25 (m, 32H), 1,85 (m, 4H), 2,20 (m, 4H), 3,30 (s, 3H), 5,17 (m, 2H), 7,01 (m, 2H), 7,32 (m, 2H), 8,47-8,67 (s. ancha, 6H), 9,21 (d, *J* = 8,2 Hz, 1H). ¹³C-RMN (CDCl₃, ppm) δ 164,88, 163,76, 147,81, 146,69, 134,63, 134,28, 129,92, 129,49, 129,34, 127,56, 127,17, 125,34, 123,69, 122,55, 121,12, 116,20, 77,58, 77,37, 77,16, 76,74, 54,96, 54,84, 39,14, 32,53, 32,08, 31,91, 31,90, 29,85, 29,37, 27,08, 22,73, 14,19. EM MALDI-TOF *m/z* [*M*⁻] calc. para C₅₈H₆₇N₃O₄: 869,5126, experimental: 869,5173. IR (KBr, cm⁻¹): 2955, 2924, 2854, 1697, 1657, 1591, 1498, 1463, 1407, 1364, 1332, 1258, 1181, 1097, 1027, 812. UV-vis (CHCl₃) λ_{max}/nm (log ε): 473 (5,5), 500 (5,5), 618 (5,2).



45b-b'. Isómeros 1,6:1,7 (3:7). $^1\text{H-RMN}$ ($\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 75 °C; ppm) δ 0,76 (m, 12H), 1,20 (m, 32H), 1,78 (m, 4H), 2,07 (m, 4H), 3,17 (isómero 1,6; s, 6H), 3,23 (isómero 1,7; s, 6H), 4,99 (m, 2H), 6,91 (m, 6H), 7,24 (m, 4H), 8,38 (m, 4H), 8,90 (d, $J = 8,3$ Hz, 2H). $^{13}\text{C-RMN}$ (CDCl_3 , ppm) δ 164,77, 163,74, 147,01, 144,31, 133,99, 129,96, 129,75, 126,84, 124,99, 124,36, 121,29, 120,84, 116,44, 116,03, 54,81, 39,60, 39,31, 32,53, 31,90, 29,85, 29,35, 27,09, 22,73, 14,19. EM MALDI-TOF m/z [M^-] calc. para $\text{C}_{64}\text{H}_{76}\text{N}_4\text{O}_4$: 964,5861, experimental: 964,5853. IR (KBr, cm^{-1}): 2953, 2924, 2854, 1696, 1657, 1589, 1497, 1457, 1407, 1370, 1324, 1262, 1183, 1096, 1029, 812. UV-vis (CHCl_3) λ_{max} /nm (log ϵ): 456 (4,3), 634 (4,2).

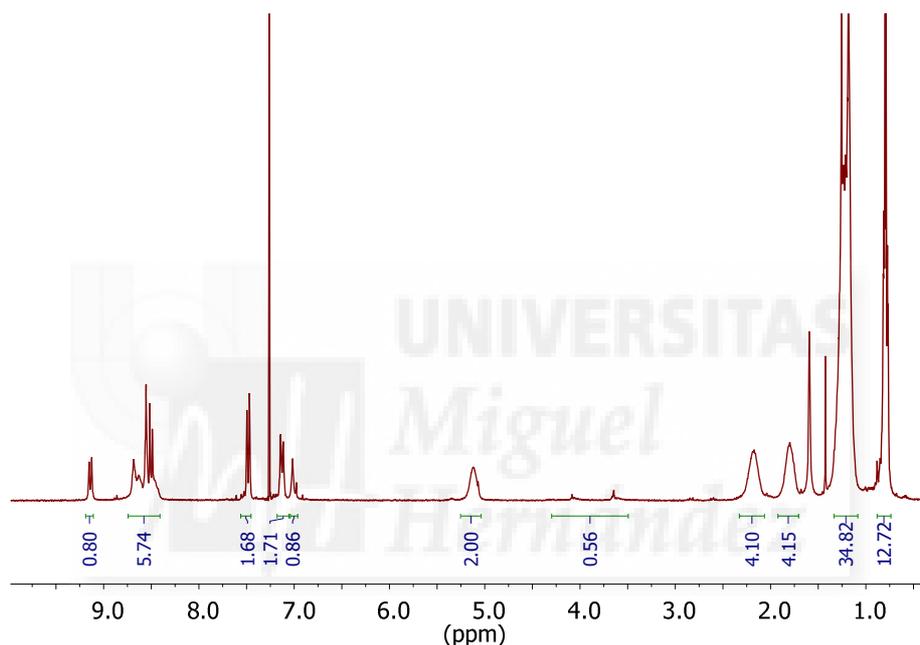


PDI 47 y 48

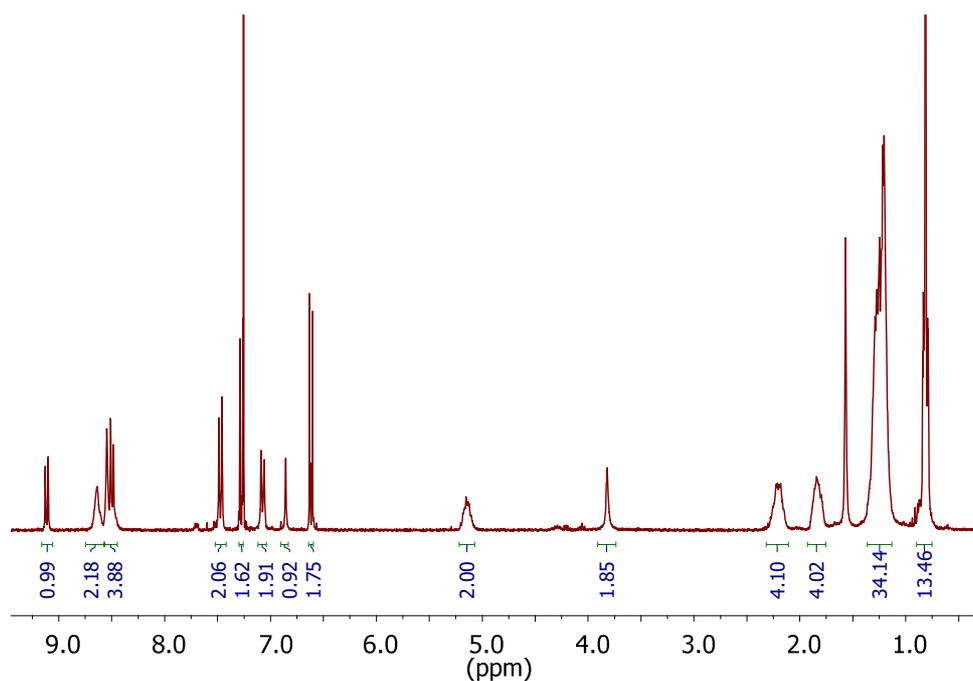


A partir de **1** con 4-aminotiofenol. El eluyente para la cromatografía fue cloroformo. Rendimiento método 1: 6 % (**47**) y 20 % (**48**).

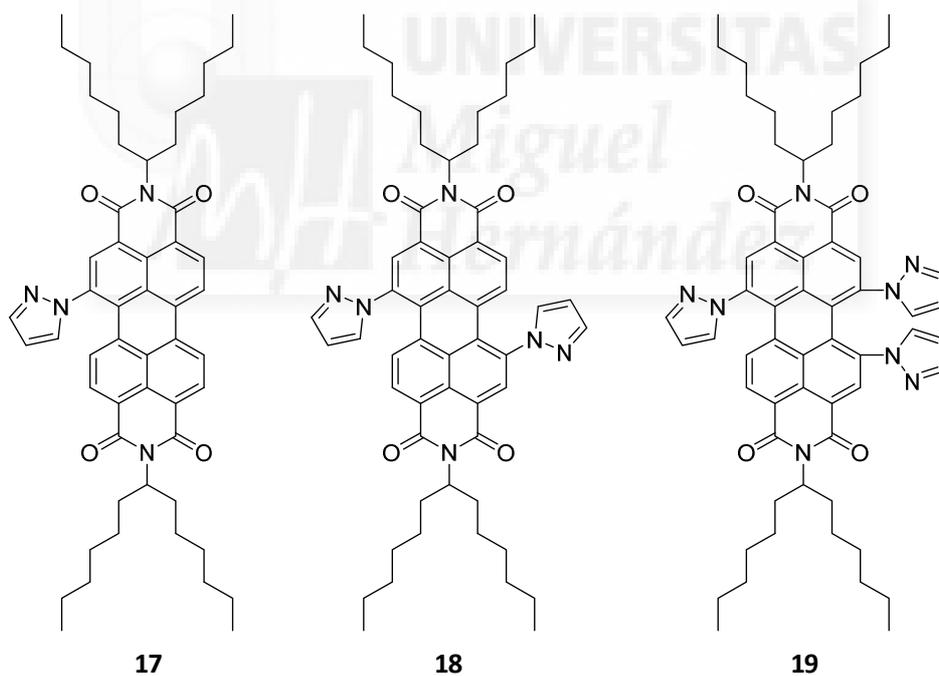
47. $^1\text{H-RMN}$ (CDCl_3 , ppm) δ 0,80 (m, 12H), 1,21 (m, 32H), 1,80 (m, 4H), 2,17 (m, 4H), 3,53-4,26 (s. ancha, 1H), 5,12 (m, 2H), 7,02 (s, 1H), 7,13 (d, $J = 8,2$ Hz, 2H), 7,48 (d, $J = 8,5$ Hz, 2H), 8,41-8,75 (m, 6H), 9,12 (d, $J = 8,2$ Hz, 1H). $^{13}\text{C-RMN}$ (CDCl_3 , ppm) δ 163,62, 159,48, 154,40, 144,85, 140,60, 135,48, 135,02, 133,87, 132,19, 129,79, 128,95, 127,56, 125,95, 124,15, 119,34, 54,88, 32,49, 31,88, 29,85, 29,34, 27,06, 22,71, 14,18. EM MALDI-TOF m/z [M^-] calc. para $\text{C}_{56}\text{H}_{67}\text{N}_3\text{O}_4\text{S}$: 877,4846, experimental: 877,4839. IR (KBr , cm^{-1}): 3436, 3313, 2955, 2923, 2853, 1696, 1654, 1590, 1491, 1457, 1410, 1331, 1263, 1176, 1104, 1023, 809. UV-vis (CHCl_3) λ_{max} /nm ($\log \epsilon$): 461 (4,2), 605 (4,2).



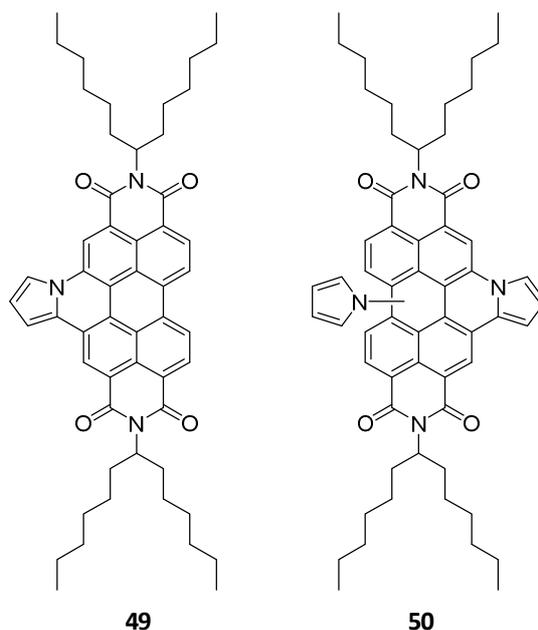
48. $^1\text{H-RMN}$ (CDCl_3 , ppm) δ 0,81 (m, 12H), 1,25 (m, 32H), 1,84 (m, 4H), 2,21 (m, 4H), 3,82 (s, 2H), 5,15 (m, 2H), 6,61 (m, 2H), 6,86 (s, 1H), 7,07 (d, $J = 8,5$ Hz, 2H), 7,27 (m, 2H), 7,47 (d, $J = 8,6$ Hz, 2H), 8,51 (m, 4H), 8,64 (s, 2H), 9,11 (d, $J = 8,3$ Hz, 1H). $^{13}\text{C-RMN}$ (CDCl_3 , ppm) δ 166,12, 163,48, 160,84, 147,47, 140,30, 133,72, 132,46, 129,77, 128,90, 127,52, 125,82, 125,01, 124,11, 122,01, 119,29, 115,65, 54,82, 32,51, 31,90, 29,35, 27,09, 22,73, 14,20. EM MALDI-TOF m/z [M^-] calc. para $\text{C}_{62}\text{H}_{72}\text{N}_4\text{O}_4\text{S}_2$: 1000,4989, experimental: 1000,4942. IR (KBr , cm^{-1}): 3469, 3375, 2953, 2924, 2854, 1693, 1650, 1590, 1492, 1456, 1410, 1331, 1268, 1250, 1176, 810. UV-vis (CHCl_3) λ_{max} /nm ($\log \epsilon$): 461 (4,2), 612 (4,2).



PDI 17, 18 y 19

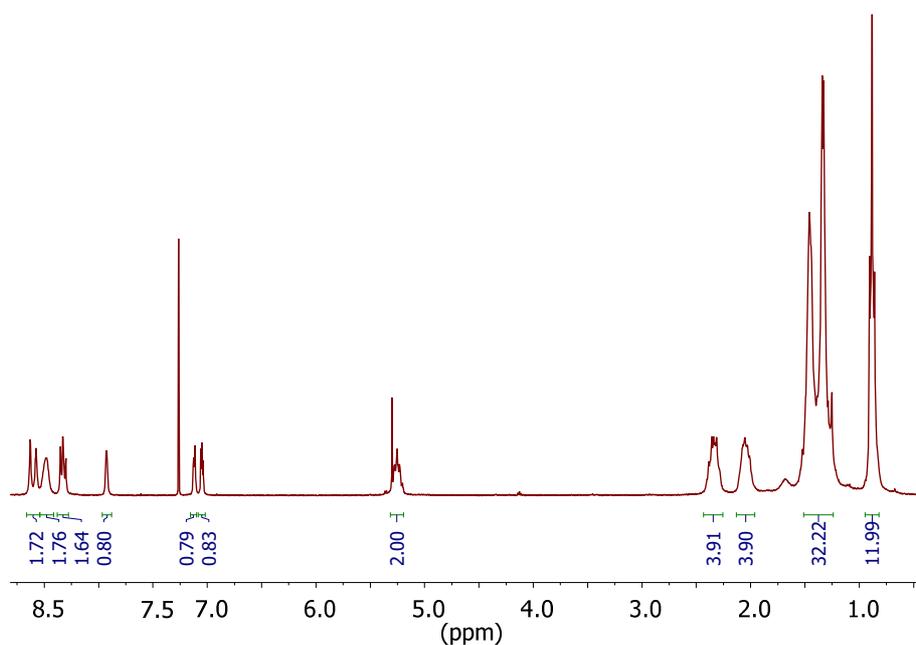


A partir de **1** con pirazol. El eluyente para la cromatografía fue cloroformo:acetato de etilo (60:1). Rendimiento método 1: 3 % (**17**), 44 % (**18**) y 4 % (**19**). Método 3: 20 % (**17**), 43 % (**18**) y 3 % (**19**).

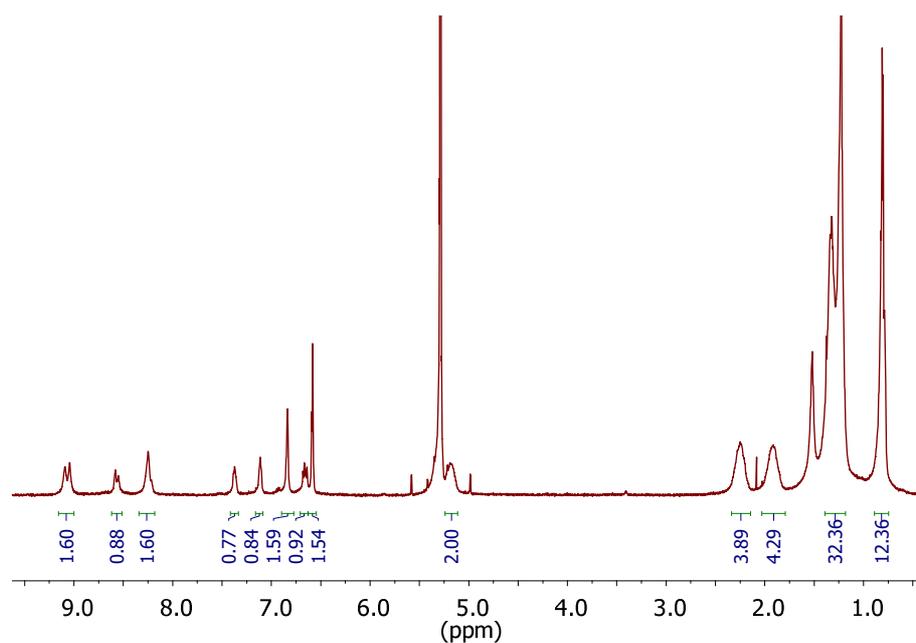
PDI 49 y 50

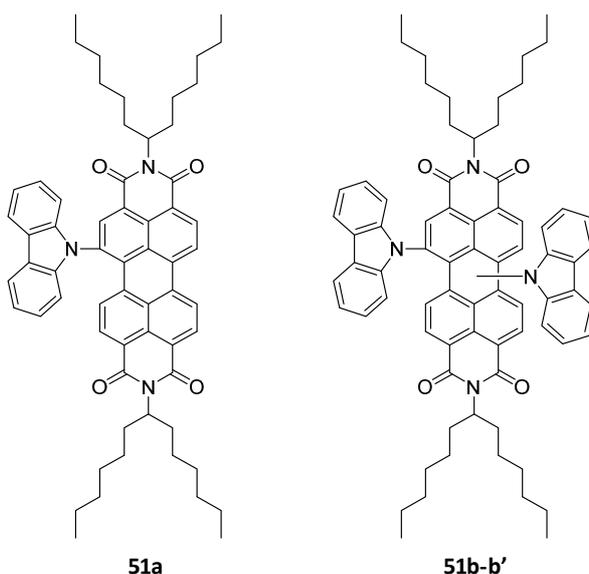
A partir de **1** con pirrol. El eluyente para la cromatografía fue cloroformo:acetato de etilo (60:1). Rendimiento método 1: 24 % (**49**) y 10 % (**50**). Método 2: 21 % (**49**) y 25 % (**50**). Método 3: 5 % (**49**) y 3 % (**50**).

49. $^1\text{H-RMN}$ (CDCl_3 , ppm) δ 0,88 (t, $J = 7,1$ Hz, 12H), 1,40 (m, 32H), 2,06 (m, 4H), 2,34 (m, 4H), 5,25 (m, 2H), 7,05 (m, 1H), 7,12 (m, 1H), 7,92 (s, 1H), 8,33 (m, 2H), 8,48 (s. ancha, 2H), 8,60 (m, 2H). $^{13}\text{C-RMN}$ (CDCl_3 , ppm) δ 164,19, 163,29, 132,70, 132,19, 129,74, 129,37, 128,51, 126,09, 124,82, 124,14, 123,46, 123,23, 122,55, 122,37, 118,87, 118,28, 116,01, 115,04, 113,77, 103,68, 55,11, 32,63, 32,04, 29,85, 29,51, 27,40, 22,84, 22,78, 14,25. EM MALDI-TOF m/z [M^-] calc. para $\text{C}_{54}\text{H}_{63}\text{N}_3\text{O}_4$: 817,4813, experimental: 817,4896. IR (KBr, cm^{-1}): 2956, 2925, 2854, 1702, 1660, 1600, 1590, 1457, 1436, 1403, 1351, 1315, 1261, 1247, 1174, 1097, 1022, 808. UV-vis (CHCl_3) $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ ($\log \epsilon$): 419, (4,2), 449 (4,2), 477 (4,4), 620 (4,1).



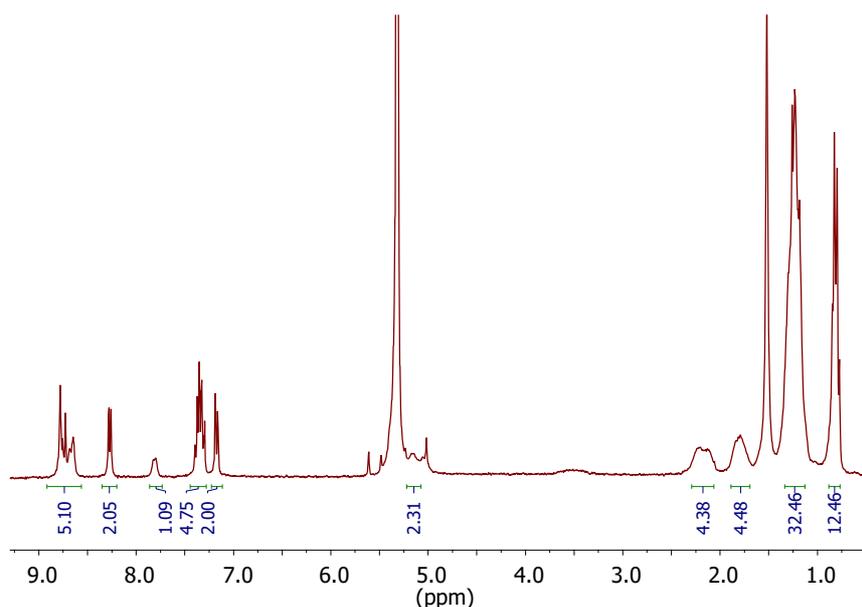
50. ^1H -RMN (CD_2Cl_2 , ppm) δ 0,81 (m, 12H), 1,28 (m, 32H), 1,92 (m, 4H), 2,25 (m, 4H), 5,19 (m, 2H), 6,58 (m, 2H), 6,64 (m, 1H), 6,84 (s. ancha, 2H), 7,11 (m, 1H), 7,37 (m, 1H), 8,25 (m, 2H), 8,58 (m, 1H), 9,06 (m, 2H). ^{13}C -RMN (CDCl_3 , ppm) δ 164,25, 163,66, 153,38, 145,46, 139,19, 139,04, 130,98, 130,68, 129,06, 128,28, 128,02, 127,28, 126,17, 125,36, 124,58, 124,15, 119,15, 115,20, 114,26, 113,13, 113,07, 103,92, 55,33, 32,55, 31,94, 29,85, 29,41, 27,18, 22,76, 14,20. EM MALDI-TOF m/z [M^-] calc. para $\text{C}_{58}\text{H}_{66}\text{N}_4\text{O}_4$: 882,5078, experimental: 882,5054. IR (KBr, cm^{-1}): 2958, 2925, 2854, 1702, 1660, 1598, 1519, 1444, 1428, 1419, 1313, 1261, 1184, 1093, 1022, 862, 808. UV-vis (CHCl_3) $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ ($\log \epsilon$): 338 (4,4), 456 (4,1), 481 (4,2), 623 (3,9).



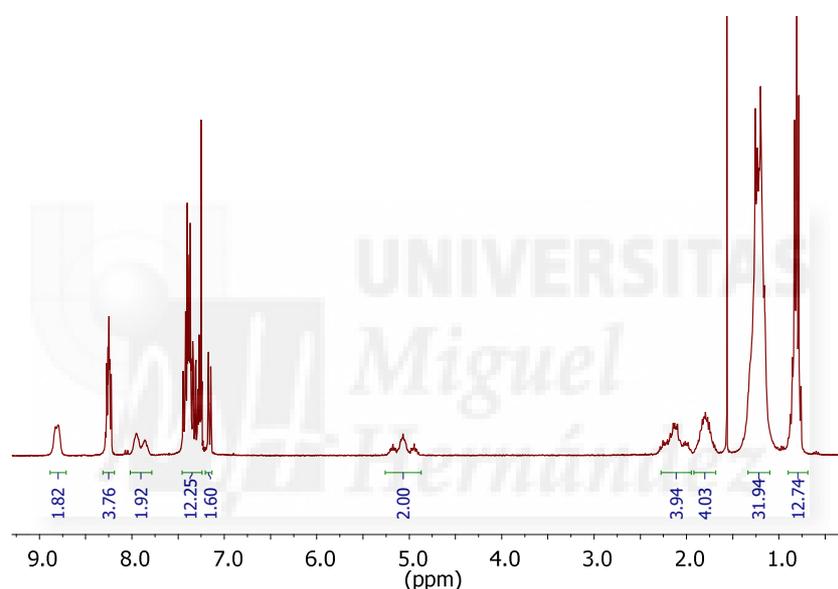
PDI 51a y 51b-b'

A partir de **1** con carbazol. El eluyente para la cromatografía fue cloroformo:hexano (1:1). Rendimiento método 1: 3 % (**51a**) y 65 % (**51b-b'**). Método 2: 1 % (**51a**) y 91 % (**51b-b'**).

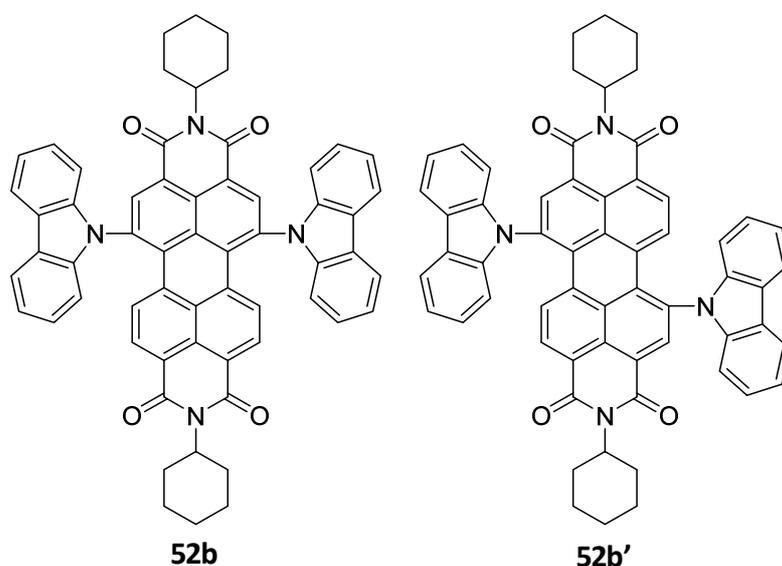
51a. $^1\text{H-RMN}$ (CD_2Cl_2 , ppm) δ 0,83 (m, 12H), 1,23 (m, 32H), 1,80 (m, 4H), 2,17 (m, 4H), 5,17 (m, 2H), 7,17 (m, 2H), 7,35 (m, 5H), 7,80 (s. ancha, 1H), 8,27 (m, 2H), 8,59-8,89 (m, 5H). $^{13}\text{C-RMN}$ (CDCl_3 , ppm) δ 165,41, 163,90, 163,33, 143,49, 138,27, 135,11, 129,22, 129,07, 12,95, 126,97, 126,87, 125,00, 123,94, 123,20, 121,63, 121,06, 110,23, 55,12, 54,84, 53,57, 32,48, 31,90, 31,85, 29,85, 29,35, 29,30, 27,06, 27,02, 22,73, 22,69, 14,19, 14,16. EM MALDI-TOF m/z [M^-] calc. para $\text{C}_{62}\text{H}_{69}\text{N}_3\text{O}_4$: 919,5282, experimental: 919,5263. IR (KBr, cm^{-1}): 2924, 2854, 1698, 1658, 1593, 1452, 1417, 1374, 1334, 1250, 1229, 1107, 812. UV-vis (Hexano) λ_{max} /nm (log ϵ): 459 (4,3), 488 (4,5), 562 (4,1).



51b-b'. Isómeros 1,6:1,7 (2:3). ^1H -RMN (CDCl_3 , ppm) δ 0,81 (t, 12H), 1,25 (m, 32H), 1,80 (m, 4H), 2,13 (m, 4H), 4,95 (isómero 1,6; m, 1H), 5,07 (isómero 1,7; m, 2H), 5,18 (isómero 1,6; m, 1H), 7,16 (m, 2H), 7,24-7,46 (m, 12H), 7,86 (isómero 1,6; s. ancha, 2H), 7,95 (isómero 1,7; s. ancha, 2H), 8,25 (m, 4H), 8,80 (s. ancha, 2H). ^{13}C -RMN (CDCl_3 , ppm) δ 164,00, 163,17, 138,35, 138,28, 135,58, 134,74, 133,22, 132,59, 131,93, 131,42, 129,27, 128,41, 128,16, 127,99, 127,24, 126,97, 126,88, 126,81, 126,50, 125,05, 124,99, 121,79, 121,71, 121,08, 120,45, 119,58, 110,68, 110,12, 110,03, 55,30, 55,04, 54,80, 32,45, 32,40, 32,35, 31,90, 31,85, 31,81, 29,85, 29,34, 29,30, 29,24, 27,06, 27,03, 22,74, 22,70, 22,65, 14,20, 14,17, 14,15. EM MALDI-TOF m/z [M^-] calc. para $\text{C}_{74}\text{H}_{76}\text{N}_4\text{O}_4$: 1084,5861, experimental: 1084,5889. IR (KBr, cm^{-1}): 2924, 2854, 1700, 1660, 1597, 1511, 1479, 1450, 1417, 1325, 1250, 1228, 1183, 1148, 1107, 813. UV-vis (Hexano) λ_{max} /nm (log ϵ): 450 (4,3), 477 (4,4), 546 (4,2), 583 (4,2).

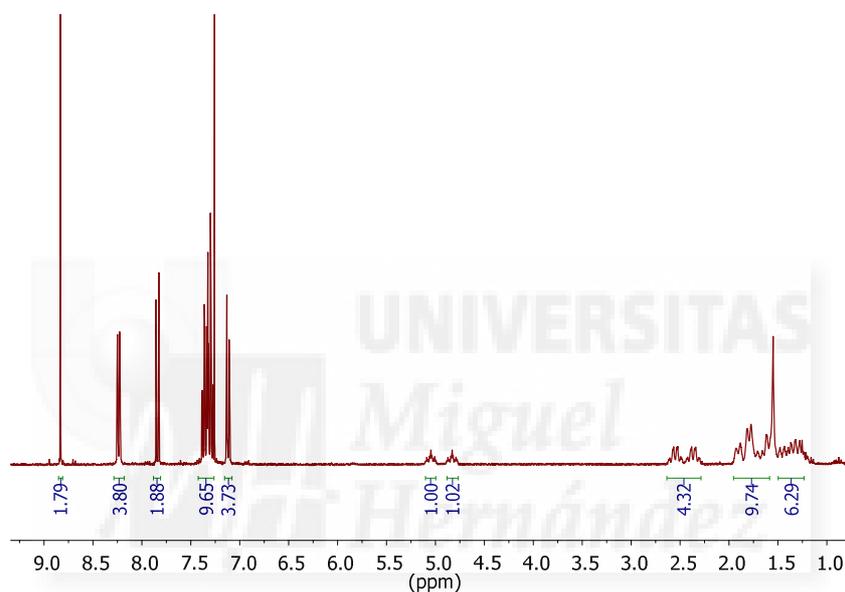


PDI 52b y 52b'

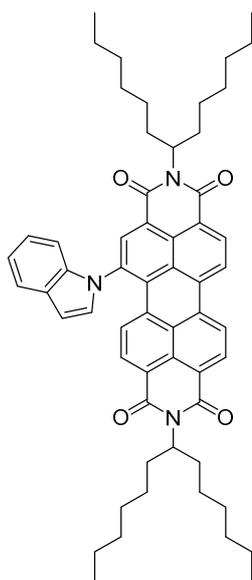


A partir de **26** con carbazol. El eluyente para la cromatografía fue hexano:diclorometano (2:3). Rendimiento método 1: 19 % (**52b**) y 25 % (**52b'**).

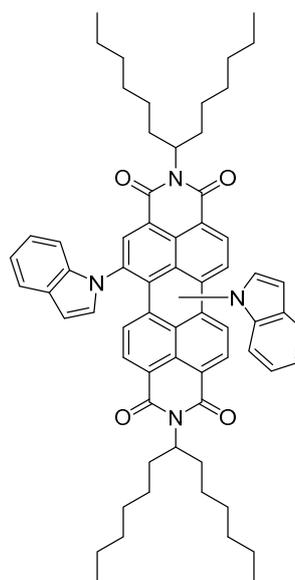
52b. $^1\text{H-RMN}$ (CDCl_3 , ppm) δ 1,37 (m, 6H), 1,59-1,97 (m, 10H), 1,80 (m, 4H), 2,29-2,65 (m, 4H), 4,83 (m, 1H), 5,05 (m, 1H), 7,11 (m, 4H), 7,26-7,40 (m, 10H), 7,84 (d, $J = 8,3$ Hz 2H), 8,23 (m, 4H), 8,83 (s, 2H). $^{13}\text{C-RMN}$ (CDCl_3 , ppm) δ 163,51, 163,08, 138,24, 135,43, 134,15, 132,48, 131,81, 131,40, 130,92, 128,22, 127,81, 127,20, 126,90, 126,51, 124,95, 123,64, 121,71, 121,06, 109,95, 54,51, 53,97, 29,25, 29,11, 26,61, 26,55, 25,45. EM MALDI-TOF m/z [M^-] calc. para $\text{C}_{60}\text{H}_{44}\text{N}_4\text{O}_4$: 884,3357, experimental: 884,3374. IR (KBr , cm^{-1}): 2926, 2854, 1701, 1662, 1593, 1479, 1450, 1430, 1393, 1339, 1323, 1260, 1227, 1096, 1028, 811. UV-vis (CH_2Cl_2) $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ ($\log \epsilon$): 478 (4,3), 560 (4,2).



PDI 53a y 53b-b'



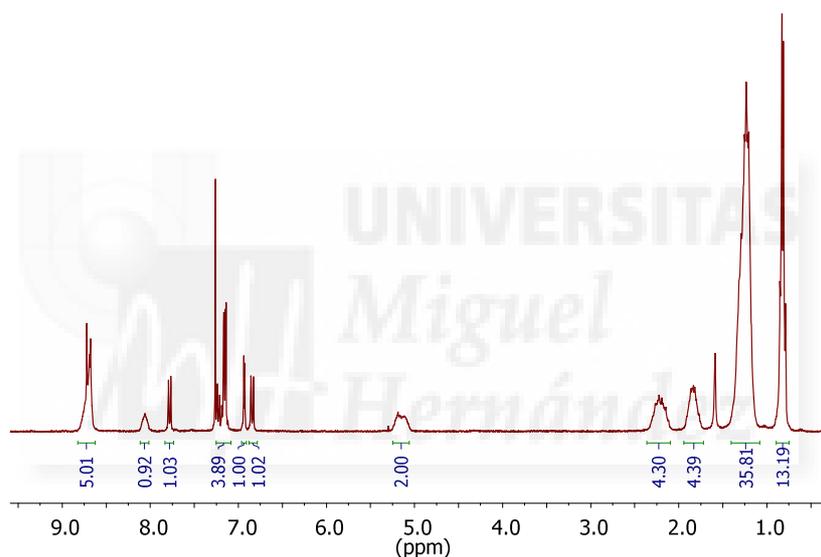
53a



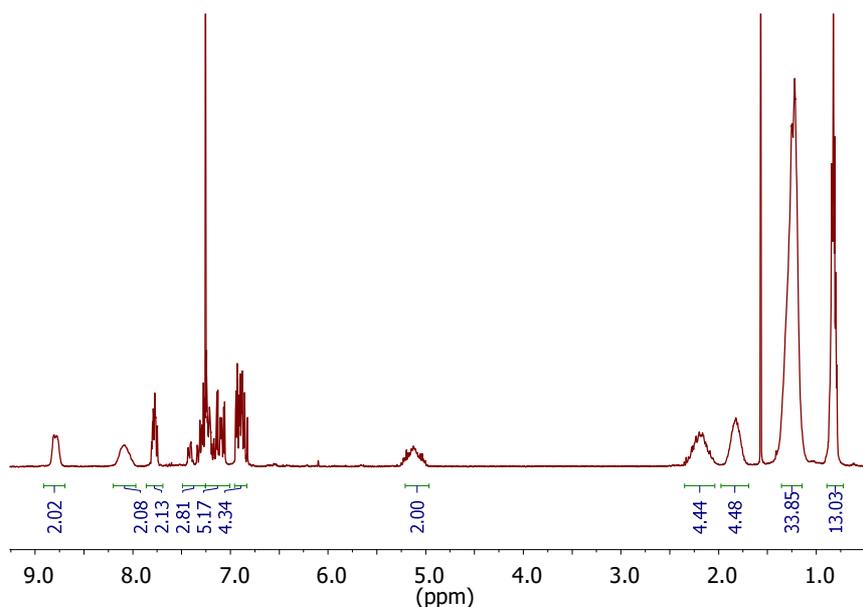
53b-b'

A partir de **1** con indol. El eluyente para la cromatografía fue diclorometano:hexano (1:1). Rendimiento método 1: 11 % (**53a**) y 51 % (**53b-b'**). Método 3: 12 % (**53a**) y 64 % (**53b-b'**).

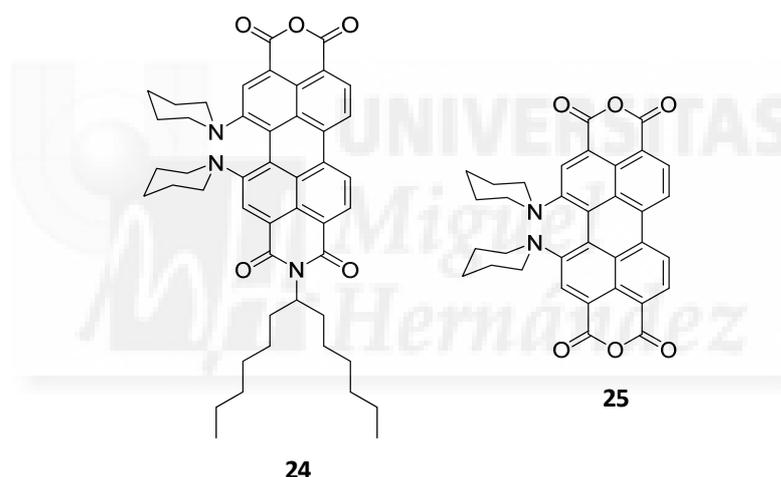
53a. $^1\text{H-RMN}$ (CDCl_3 , ppm) δ 0,82 (m, 12H), 1,23 (m, 32H), 1,83 (m, 4H), 2,21 (m, 4H), 5,15 (m, 2H), 6,84 (d, $J = 8,3$ Hz, 1H), 6,93 (d, $J = 3,3$ Hz, 1H), 7,10-7,25 (m, 4H), 7,78 (m, 1H), 8,06 (s. ancha, 1H), 8,70 (m, 5H). $^{13}\text{C-RMN}$ (CDCl_3 , ppm) δ 164,48, 163,30, 136,78, 135,18, 134,10, 133,72, 132,48, 130,85, 129,93, 129,17, 128,73, 128,70, 127,44, 127,14, 126,02, 123,99, 123,65, 123,11, 121,77, 121,70, 110,59, 107,45, 55,11, 54,86, 32,48, 32,44, 31,90, 31,87, 29,36, 29,35, 29,33, 27,04, 22,73, 22,71, 14,19, 14,17. EM MALDI-TOF m/z [M^-] calc. para $\text{C}_{58}\text{H}_{67}\text{N}_3\text{O}_4$: 869,5126, experimental: 869,5178. IR (KBr, cm^{-1}): 2955, 2923, 2853, 1698, 1657, 1592, 1513, 1458, 1420, 1332, 1250, 1211, 1176, 1108, 812. UV-vis (Hexano) $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ ($\log \epsilon$): 449 (4,2), 478 (4,5), 515 (4,5).



53b-b'. $^1\text{H-RMN}$ (CDCl_3 , ppm) δ 0,82 (m, 12H), 1,23 (m, 32H), 1,82 (m, 4H), 2,20 (m, 4H), 5,13 (m, 2H), 6,83-6,96 (m, 4H), 7,05-7,25 (m, 5H), 7,26-7,47 (m, 3H), 7,78 (m, 2H), 8,09 (s.ancha, 2H), 8,79 (m, 2H). $^{13}\text{C-RMN}$ (CDCl_3 , ppm) δ 163,21, 137,42, 136,54, 133,73, 131,55, 130,08, 129,97, 129,86, 127,80, 127,39, 126,62, 126,41, 123,77, 123,68, 121,90, 121,75, 110,65, 110,60, 110,48, 107,75, 107,62, 107,52, 55,33, 55,06, 54,85, 32,47, 31,89, 29,86, 29,34, 27,05, 22,72, 14,19. EM MALDI-TOF m/z [M^-] calc. para $\text{C}_{66}\text{H}_{72}\text{N}_4\text{O}_4$: 984,5548 experimental: 984,5580. IR (KBr, cm^{-1}): 3105, 3056, 2955, 2924, 2854, 1699, 1660, 1591, 1515, 1457, 1421, 1399, 1375, 1327, 1253, 1210, 1125, 1109, 812. UV-vis (Hexano) $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ ($\log \epsilon$): 477 (4,3), 530 (4,4), 564 (4,4).



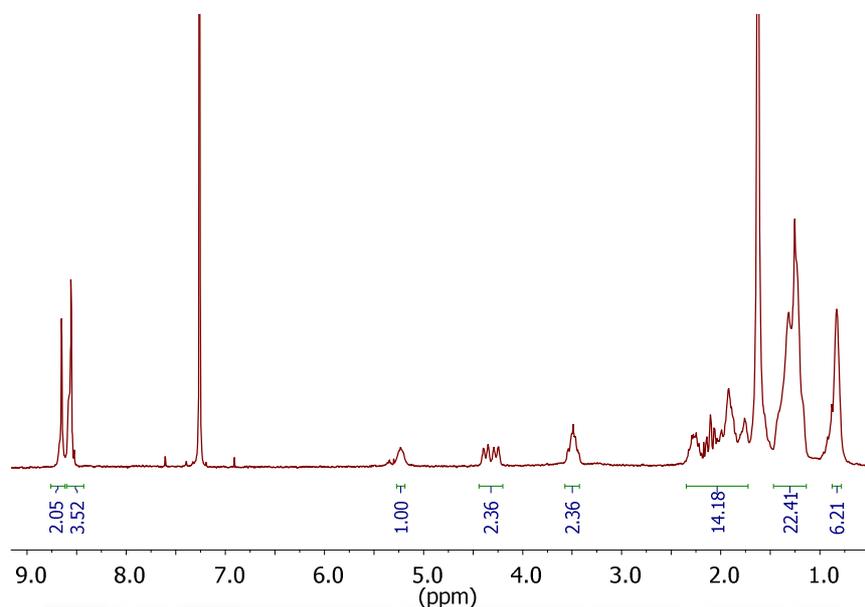
3.6.2 Síntesis y caracterización de los compuestos **24** y **25**



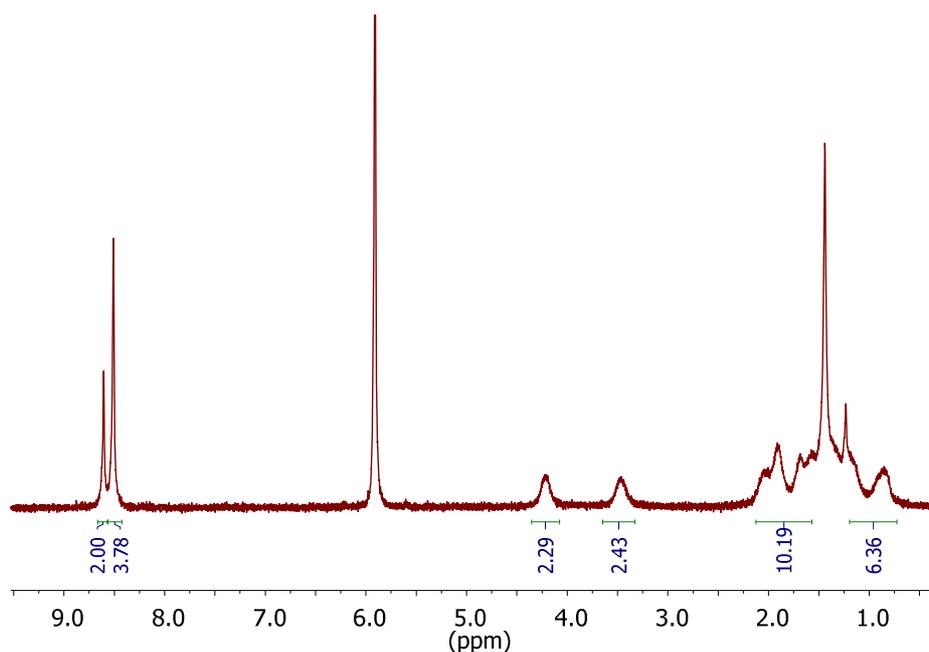
En un matraz de 10 mL se añade la PDI **23** (68 mg, 0,074 mmol), KOH (1 g, 17,8 mmol), isopropanol (3 mL) y agua (0,5 mL). Se pone la reacción a reflujo 1 h y, tras este tiempo y una vez fría, se trasvasa a un matraz de 50 mL sumergido en un baño de hielo y se adicionan 15 mL de ácido acético glacial junto con 5 mL de HCl 2 M. Se deja agitando una hora y el precipitado formado se filtra en una placa de poro 4 y se lava con agua. Se purifica el sólido por cromatografía en columna en gel de sílice usando como eluyente cloroformo:acetona (50:1). Se obtienen 44 mg de **24** (81 %) y 6 mg de **25** (15 %).

24. $^1\text{H-RMN}$ (CDCl_3 , ppm) δ 0,83 (s, 6H), 1,28 (m, 22H), 1,75-2,38 (m, 14H), 3,49 (m, 2H), 4,32 (m, 2H), 5,24 (s, 1H), 8,56 (m, 4H), 8,65 (m, 2H). $^{13}\text{C-RMN}$ (CDCl_3 , ppm) δ 161,85, 161,37, 144,30, 143,20, 135,18, 132,72, 130,24, 126,13, 125,10, 123,52, 122,57, 121,85, 120,60, 117,46, 116,60, 115,62, 51,56, 50,97, 50,39, 32,73, 31,93, 29,85, 29,42, 27,14, 26,58, 26,37, 24,68, 22,76, 14,20. EM MALDI-TOF m/z [M^-] calc.

para $C_{47}H_{53}N_3O_5$: 739,3979, experimental: 739,3942. IR (KBr, cm^{-1}): 2925, 2854, 1759, 1720, 1690, 1650, 1587, 1560, 1512, 1441, 1375, 1303, 1251, 1210, 1115, 1025, 994, 800. UV-vis ($CHCl_3$) λ_{max}/nm (log ϵ): 418 (3,9), 560 (4,0), 677 (4,3).



25. 1H -RMN ($C_2D_2Cl_4$, 75 °C) δ 0,67-1,34 (m, 6H), 1,57-2,17 (m, 10H), 3,46 (s. ancha, 2H), 4,21 (s. ancha, 2H), 8,51 (s, 4H), 8,60 (s, 2H). ^{13}C -RMN ($CDCl_3$, ppm) δ 161,45, 161,05, 144,29, 134,59, 130,68, 128,67, 126,27, 126,00, 122,78, 119,67, 117,62, 116,67, 26,54, 24,51. EM MALDI-TOF m/z [M^+] calc. para $C_{34}H_{26}N_2O_6$: 558,1785, experimental: 558,1745. IR (KBr, cm^{-1}): 2918, 2852, 1750, 1723, 1582, 1548, 1509, 1436, 1374, 1268, 1248, 1207, 1147, 1084, 1023, 991, 891, 849, 800. UV-vis ($CHCl_3$) λ_{max}/nm (log ϵ): 422 (3,7), 564 (3,8), 675 (4,1).



Conclusiones generales de la tesis

Con esta tesis se ha conseguido desarrollar un método sintético para obtener una gran variedad de PDI funcionalizadas en las posiciones *bahía* con varios compuestos nitrogenados a partir de PDI sin sustituyentes y disustituidas empleando aniones fluoruro.

Entre las ventajas a destacar del uso de esta metodología se encuentra la de que gracias a la misma se pueden conseguir derivados 1,6,7-trialquilaminosustituidos, desconocidos hasta la fecha, y mayoritariamente el isómero 1,6 en las PDI disustituidas con alquilaminas.

Con los diversos métodos desarrollados se ha conseguido avanzar significativamente en la síntesis de derivados de PDI sustituidos en las posiciones *bahía*. Además, gracias a los nuevos derivados obtenidos con propiedades que no presentaban otros previamente descritos, se ha contribuido a aumentar la variedad de PDI disponibles (**Imagen I**) para ser aplicadas en diversos campos. Al ser productos novedosos, se nos ofrece la posibilidad de obtener resultados potencialmente diferentes a los existentes cuando sean utilizadas.

En el futuro se seguirá desarrollando esta metodología para conseguir la funcionalización directa de PDI con otros grupos funcionales. Además, se seguirán estudiando las propiedades de los productos sintetizados en esta tesis con mayor profundidad. Por último, se intentará darle aplicación a los nuevos compuestos obtenidos en el presente trabajo de investigación.



Imagen I. Disoluciones de diferentes PDI sintetizadas en la presente tesis doctoral.

Anexo I: Material y métodos

Los reactivos utilizados, tanto orgánicos como inorgánicos, se obtuvieron a través de casas comerciales especializadas (Sigma-Aldrich, Fluka o Merck) y se utilizaron, salvo que se indique lo contrario, sin ningún tipo de purificación adicional.

Los disolventes empleados (SDS) se utilizaron en todos los casos en “grado síntesis”, y cuando se estimó necesario, se purificaron y secaron mediante los métodos habituales en cada caso.

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.

Los espectros de resonancia magnética nuclear (¹H-RMN y ¹³C-RMN) se registraron en un espectrofotómetro BRUKER AC-300. Los disolventes deuterados empleados se indican entre paréntesis, junto con la temperatura de registro del espectro. Los valores de desplazamiento químico se dan en unidades δ (ppm), utilizando tetrametilsilano (TMS) como referencia interna.

Los espectros de infrarrojo (IR-TF) se registraron en pastilla de bromuro de potasio (KBr) utilizando un espectrofotómetro Nicolet Impact 400D.

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

Los experimentos de espectrometría de masas (EM) se realizaron con un equipo Microflex LRF20 de Bruker, utilizando la técnica *Matrix Assisted Laser Desorption/Ionization-Time of Flight* (MALDI-TOF) y usando como matriz ditranol (1,8,9-antraceniol), tanto en modo positivo como en modo negativo.

Los espectros de emisión fluorescente se registraron con un espectrofotómetro Perkin Elmer LS 55. Los rendimientos cuánticos de fluorescencia (Φ_f) en disolución fueron determinados con un método comparativo entre la muestra a analizar y, como referencia interna, la *N,N'*-di(hexilheptil)PDI usando la siguiente ecuación:

$$\phi_f = \phi_{f(\text{ref})} \frac{F \cdot A_{\text{ref}} \cdot n^2}{F_{\text{ref}} \cdot A \cdot n_{\text{ref}}^2}$$

Donde F es el área bajo la curva de fluorescencia, n el índice de refracción del disolvente usado y A la absorbancia a la longitud de onda de excitación.

