

Trabajo Final de Grado en Biotecnología

Curso 2017/2018

---

# Síntesis y caracterización de un sistema aceptor-dador-aceptor basado en perilenodiimida-ftalocianina de silicio- C<sub>60</sub> como análogo fotosintético natural

---

Facultad de Ciencias Experimentales

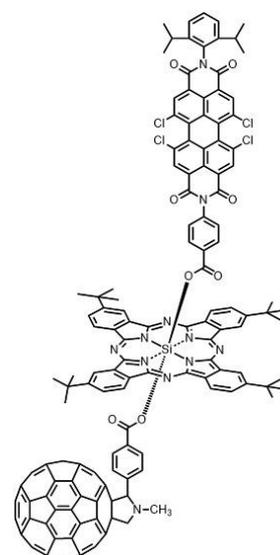
Área de Química orgánica

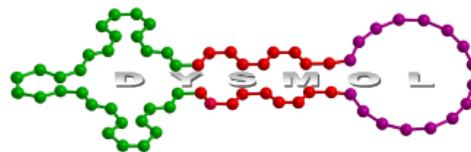
Unidad de Diseño y síntesis molecular

**Autora:** Rocío Díaz Puertas

**Tutora:** Ángela Sastre Santos

**Cotutor:** Luis Martín Gomis





**Dña. ÁNGELA SASTRE SANTOS**, Catedrática del área de Química Orgánica del Departamento de Farmacología, Pediatría y Química Orgánica de la Universidad Miguel Hernández de Elche.

**D. LUIS MARTÍN GOMIS**, Profesor Titular del área de Química Orgánica del Departamento de Farmacología, Pediatría y Química Orgánica de la Universidad Miguel Hernández de Elche.

CERTIFICAN:

Que el presente trabajo titulado:

**“Síntesis y caracterización de un sistema aceptor-dador-aceptor basado en perilenodiimida-ftalocianina de silicio-C<sub>60</sub> como análogo fotosintético natural”**

y que constituye la Memoria del Trabajo Fin de Grado en Biotecnología, que presenta D<sup>a</sup>. **ROCÍA DÍAZ PUERTAS**, ha sido realizado bajo su supervisión en el Instituto de Bioingeniería, cumpliendo todos los requisitos necesarios.

Y para que así conste, se expide y firman el presente certificado en Elche a 27 de junio de 2018.

Fdo.: Prof.<sup>a</sup> Ángela Sastre Santos

Fdo.: Prof. Luis Martín Gomis

## **Agradecimientos.**

Me gustaría agradecer a varias personas por su ayuda y apoyo durante la realización del presente trabajo:

A mi tutora, Ángela Sastre Santos, por haberme dado la oportunidad de realizar este trabajo en su grupo de investigación. Ha sido un verdadero placer poder trabajar junto a esta familia y conocer su gran labor académica. Han sido unos meses muy productivos para mi, ya que he aprendido infinidad de cosas nuevas, he mejorado mis habilidades y he conocido gente maravillosa.

A mi tutor, Luis Martín Gomis, por haberme enseñado tanto durante estos meses. Gracias por todas sus horas dedicadas a mi formación, por su paciencia y por sus consejos. Ha sido un placer poder trabajar bajo la tutela de una persona tan formada y dispuesta a compartir sus conocimientos y experiencias.

A todo el grupo de Diseño y Síntesis Molecular por haberme acogido y haberme hecho sentir parte de esta familia. Me gustaría agradecerles todas las facilidades que me han brindado, los consejos que me han dado y el haberles podido conocer no solo como investigadores, sino como maravillosas personas.

Por último, me gustaría agradecer a mis padres, mi novio y mis amigas por estar apoyándome desde fuera, por animarme durante mi etapa académica y por hacerme sentir tan afortunada.

## Abreviaturas y acrónimos utilizados.

A: aceptor.

ATP: adenosina trifosfato.

BMI: ioduro de 1-butil-3-metilimidazolio, del inglés, *1-butyl-3-methylimidazolium iodide*.

brS: singlete ancho, del inglés *broad singlet* (en espectroscopía de RMN).

CR: recombinación de cargas, del inglés *charge recombination*.

CS: separación de cargas, del inglés *charge separation*.

D: dador.

d: doblete (en espectroscopía de RMN).

DCM: diclorometano.

dd: doble doblete, del inglés *double doublet* (en espectroscopía de RMN).

Diglyme: 2-metoxietil éter.

$\epsilon$ : coeficiente de extinción molar.

EM: espectrometría de masas.

EnT: transferencia de energía, del inglés *Energy Transfer*.

GC: carbono vítreo, del inglés *Glassy Carbon*.

HR MS-MALDI-TOF: espectrometría de masas de desorción/ionización láser asistida por matriz y tiempo de vuelo, de alta resolución, del inglés *High Resolution Mass Spectrometry-Matrix-Assisted Laser Desorption/Ionization-Time Of Flight*.

<sup>i</sup>Pr: isopropilo.

*J*: constante de acoplamiento (en espectroscopía de RMN).

m: multiplete (en espectroscopía de RMN).

MPC: metaloftalocianina.

MW: microondas, del inglés *microwave*.

NAD(P)H: nicotinamida adenina dinucleótido (fosfato).

ODCB: *orto*-diclorobenceno.

Pc: ftalocianina, del inglés *phthalocyanine*.

PDI: perilenodiimida.

RMN: resonancia magnética nuclear.

s: singlete.

sept: septuplete.

SiPc: ftalocianina de silicio.

SPS: pulsos cortos, del inglés *short pulses*.

t: triplete.

<sup>t</sup>But: *terc*-butilo.

TLC: cromatografía en capa fina (del inglés *Thin Layer Chromatography*).

UV-vis: ultravioleta-visible.

## Índice.

Resumen y palabras clave .....	1
1. Introducción .....	2
1.1 Fotosíntesis natural .....	2
1.2 Fotosíntesis artificial y transferencia electrónica fotoinducida .....	3
1.3 Ftalocianinas .....	4
1.4 Perilendiimidias .....	5
1.5 Fullerenos C <sub>60</sub> .....	6
2. Antecedentes y objetivos .....	8
2.1 Antecedentes .....	8
2.2 Objetivo .....	11
3. Materiales y métodos .....	12
• Síntesis de 5- <i>terc</i> -butil-1,3-diiminoisondolina 2.....	13
• Síntesis de SiPcCl <sub>2</sub> 3. ....	14
• Síntesis de PDICO <sub>2</sub> H 4. ....	15
• Síntesis de PDI-SiPc 5.....	16
4. Resultados .....	18
5. Discusión .....	19
5.1 Síntesis de SiPcCl <sub>2</sub> 3 .....	19
5.2 Síntesis de PDICO <sub>2</sub> H 4.....	21
5.3 Síntesis de PDI-SiPc 5.....	23
5.4 Síntesis de PDI-SiPc-C <sub>60</sub> 1.....	26
5.5 Medidas de fluorescencia y electroquímica.....	30
5.6 Diagrama de energía .....	33
6. Conclusiones y proyección futura .....	34
7. Bibliografía .....	35

## Resumen

La investigación de sistemas fotosintéticos artificiales surge a raíz de la creciente demanda de combustibles fósiles, la preocupación acerca de su inminente agotamiento y su elevada tasa de contaminación asociada. Por ello, son de gran interés los sistemas moleculares que mimeticen los procesos que ocurren en la fotosíntesis natural, sistemas capaces de absorber la luz solar y producir una separación de cargas similar a la que sucede en los fotosistemas naturales. Moléculas como las ftalocianinas (Pc), perilendiimidias (PDI) o fullereno- $C_{60}$ , son capaces de actuar como aceptoras y dadoras de electrones y, por tanto, se han utilizado como componentes en los sistemas anteriormente nombrados. En este trabajo se ha llevado a cabo la síntesis y caracterización de una nueva molécula, basada en una unidad de ftalocianina de silicio, de carácter electrón dador, con dos sustituyentes axiales, uno basado en la unidad de PDI y otro basado en la unidad de fullereno- $C_{60}$  ambos de carácter electrón aceptor. Esta nueva molécula se espera que presente, tras irradiación selectiva de las unidades cromóforas (PDI y Pc), procesos fotoinducidos, que deriven en la formación de un estado de separación de cargas de largo tiempo de vida, comportándose así como un sistema fotosintético artificial.

## Abstract

The investigation of artificial photosynthetic systems arises from the growing demand for fossil fuels, the concern about their imminent exhaustion and their high rate of associated pollution. Therefore, molecular systems that mimic the processes carried out in natural photosynthesis are of great interest. Systems capable of absorbing sunlight and finally producing a charge separation like that originated in natural photosystems are currently being developed. Molecules such phthalocyanines (Pc), perylenediimides (PDI) or  $C_{60}$  fullerenes, can act as electron acceptor and donor units and, therefore, their use has been investigated in the previously mentioned systems. In this work the synthesis and characterization of a new molecule will be carried out. This molecule is based on an electron-donor silicon phthalocyanine unit with two different electron-acceptor axial substituents. The new synthesized molecule is expected to present, after selective irradiation of the chromophore units, photoinduced processes, which probably result in the formation of a long life charge-separated state, and thus behaving as an artificial photosynthetic system.

## Palabras clave

Ftalocianina de silicio, perilendiimida, fullereno- $C_{60}$ , sistema fotosintético artificial, transferencia electrónica fotoinducida.

## 1. Introducción.

### 1.1 Fotosíntesis natural.

La fotosíntesis es uno de los procesos biológicos de mayor importancia. Puede ser descrita, de manera simple, como la transformación de la energía procedente de la luz solar en energía química. Muchos organismos – pertenecientes al reino Plantae, Monera y Protista – dependen de este proceso para llevar a cabo procesos celulares que requieren energía. Además, el oxígeno producido como subproducto permitió la formación de la capa de ozono, la evolución de la respiración aeróbica y, por ello, la vida multicelular compleja.

En el tipo de fotosíntesis más común se requieren pigmentos clorofílicos y sucede usando procesos de transferencia de energía impulsados por la luz. Estos pigmentos tienen en común la presencia de enlaces de carbono simples y dobles alternados, lo que forma un sistema conjugado. Los electrones del sistema conjugado del pigmento tienen la capacidad de saltar desde los orbitales moleculares de menor energía a los orbitales moleculares desocupados de mayor energía mediante la absorción de determinadas longitudes de onda de la luz en el rango visible.

En la etapa fotodependiente de la fotosíntesis, la energía procedente de la luz solar es absorbida por un pigmento antena asociado al sistema fotosintético, que se excita. Esta molécula excitada transfiere la energía a sus moléculas vecinas hasta llegar al centro de reacción, lo que finalmente produce una separación de cargas que permite la producción de NAD(P)H y ATP (**Figura 1**).<sup>1</sup>

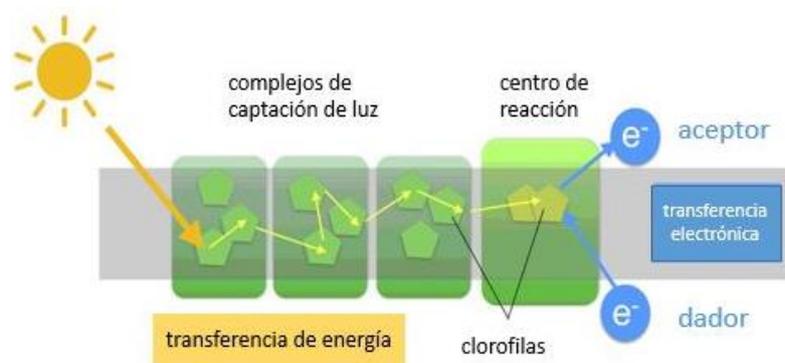


Figura 1. Esquema básico del funcionamiento de un fotosistema.

Actualmente, podemos afirmar que la vida humana depende en gran medida de las fuentes de energía de las que disponemos. La mayor parte de esta energía procede de la energía química almacenada en los combustibles fósiles y se prevé que la demanda de estos combustibles vaya en aumento en las próximas décadas, lo que produciría un agotamiento de las reservas y altos niveles de contaminación en la atmósfera.<sup>2</sup> Por esta razón, es de gran interés el estudio de sistemas que

mimetecen el proceso de conversión y almacenamiento de la luz solar llevado a cabo en la fotosíntesis natural.

En los últimos años se ha hecho un gran avance en el campo de la fotosíntesis artificial mediante la construcción de sistemas fotosintéticos capaces de llevar a cabo reacciones de transferencia de energía con baja recombinación de cargas. Estos sistemas están compuestos principalmente de materiales orgánicos con propiedades muy similares a los presentes en el sistema fotosintético natural y poseen ventajas en cuanto a la absorción de luz en un amplio rango del espectro solar.<sup>3</sup>

## 1.2 Fotosíntesis artificial y transferencia electrónica fotoinducida.

El campo de la fotosíntesis artificial se centra en la investigación de sistemas moleculares (sistemas fotosintéticos artificiales) que permitan separaciones de carga fotoinducidas, emulando así los procesos naturales en los que se transforma la energía solar en energía química.

Los requerimientos básicos para el diseño de un sistema fotosintético artificial son una unidad dadora de electrones que absorba la luz visible, una unidad aceptora de electrones y una organización óptima de estas dos unidades de tal forma que sus interacciones electrónicas sean favorables.<sup>4</sup> Así, el sistema más simple para lograr un estado de separación de cargas consistiría en una díada formada por una unidad aceptora (A) y una unidad dadora (D) de electrones, unidas covalentemente (**Figura 2**). En el proceso, el primer paso sería irradiar la unidad dadora mediante luz, generando un estado excitado en la molécula, el cual puede desactivarse de forma radiativa, mediante la emisión de un fotón, o no radiativa, mediante la transferencia de un electrón a la unidad aceptora, generando un estado de separación de cargas ( $D^{*+} - A^{-}$ ), potencialmente útil en dispositivos fotovoltaicos.

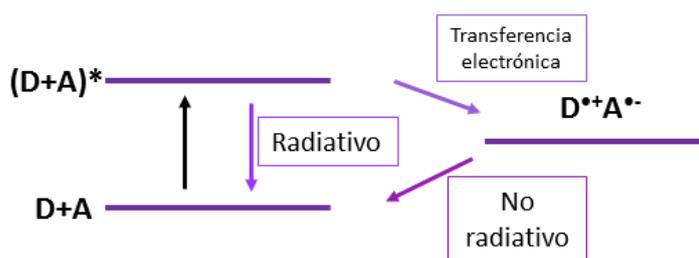


Figura 2. Esquema de los caminos de excitación y desactivación de una díada D-A.

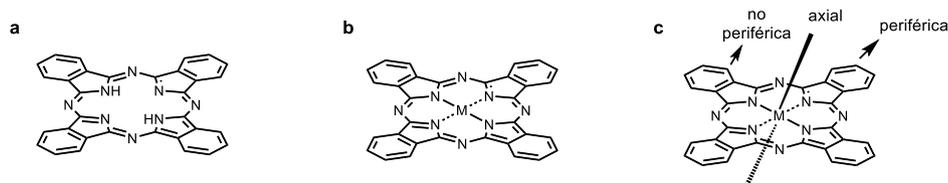
Este estado de separación de cargas tendrá un tiempo de vida determinado, que dependerá de la distancia y orientación de las unidades dadora y aceptora, de su naturaleza química, de la energía libre de reacción y del acoplamiento electrónico, entre otros factores.<sup>5</sup>

En investigación se han sintetizado un gran número de sistemas moleculares basados en unidadesceptoras y dadoras, con el objetivo de optimizar este proceso y conseguir un tiempo de

separación de cargas significativo. De esta manera, se podría obtener energía química aprovechable para diferentes campos. Moléculas como las ftalocianinas de un marcado carácter dador de electrones, o perilendiimidias y fullerenos de carácter aceptor, son las unidades que conforman el sistema sintetizado y estudiado en este trabajo y que se describen a continuación.

### 1.3 Ftalocianinas.

Las ftalocianinas (Pc) son moléculas con características electrónicas atractivas en el campo de la fotosíntesis artificial. Se trata de macrociclos aromáticos planos y simétricos, análogos de las porfirinas, formados por cuatro unidades de isoindol unidos en sus posiciones 1 y 3 a través de átomos de nitrógeno (**Figura 3a**).<sup>6</sup> El esqueleto básico de la molécula está formado por 40 átomos sobre los que se encuentra una nube de electrones  $\pi$ . El anillo formado por los 16 átomos internos posee 18 electrones  $\pi$  deslocalizados, lo que ofrece a la molécula diversas propiedades muy útiles, permitiendo su aplicación en diversos campos.



**Figura 3. Estructura de (a) ftalocianina libre, (b) metaloftalocianina (c) MPC con posiciones de sustitución.**

Las ftalocianinas son térmica y químicamente estables y pueden soportar radiación electromagnética intensa. Sin embargo, la característica que ha hecho su uso tan popular en el ámbito de la transferencia electrónica es su gran versatilidad.<sup>7</sup> En su cavidad central, los hidrógenos pueden ser sustituidos por una enorme variedad de átomos, siendo los más populares los átomos metálicos (**Figura 3b**). Actualmente, se ha conseguido obtener más de 70 metaloftalocianinas (MPC) diferentes. Por otro lado, pueden incorporarse varios sustituyentes a la molécula, tanto en las posiciones periféricas y no periféricas como en la axial (**Figura 3c**), permitiendo mejorar sus propiedades físicas y químicas. Su espectro de absorción (**Figura 4**) muestra una banda B o Soret en la zona del ultravioleta (300-400 nm) y una banda Q intensa en la zona del visible lejano del espectro (620-800 nm). En esta última es donde ocurre el máximo flujo de fotones, con coeficientes de extinción molar de más de  $100000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ .<sup>8</sup>

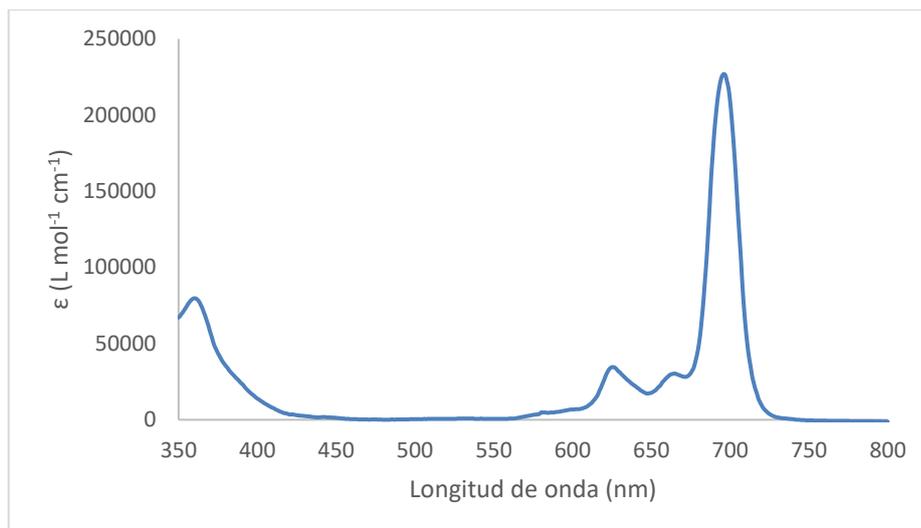


Figura 4. Espectro de UV-visible típico de una metalofalocianina.

En la actualidad se han conseguido desarrollar aplicaciones de las ftalocianinas en células solares y fotovoltaicas,<sup>9</sup> terapia fotodinámica,<sup>10</sup> sensores,<sup>11</sup> y dispositivos orgánicos de emisión de luz,<sup>12</sup> entre otras.

#### 1.4 Perilenodiimidias.

Los perilenos son moléculas bien conocidas por su aplicación como tintes. Son química, física y fotofísicamente estables y, debido a su naturaleza fluorescente, son utilizados en multitud de dispositivos ópticos y muchas otras aplicaciones. La molécula de perileno consiste fundamentalmente en dos moléculas de naftaleno unidas por las posiciones 1 y 8. Se trata de una molécula muy versátil, que puede ser funcionalizada en varias posiciones (**Figura 5**), lo que le confiere diferentes propiedades con respecto a la molécula original, como una mejor solubilidad o mejores propiedades redox.

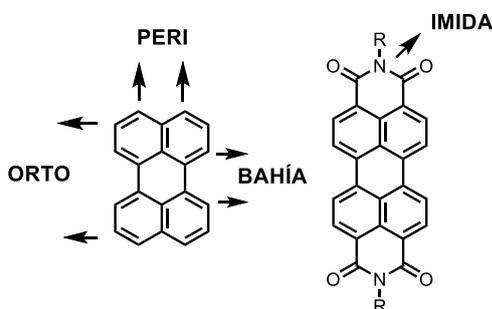
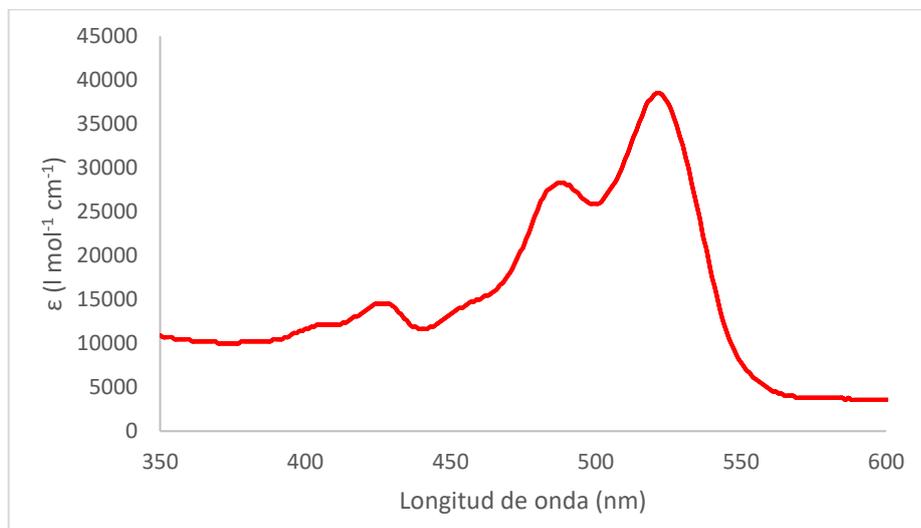


Figura 5. Posiciones de funcionalización de (a) perileno, (b) perilenodiimida.

La sustitución con unidades imida es una de las más comunes, y proporciona perilenodiimidias (PDI), compuestos que presentan una gran estabilidad química, térmica y fotoquímica, lo que facilita su uso en aplicaciones de transferencia electrónica.<sup>13</sup> Las PDIs absorben intensamente en la

zona del visible, alrededor de los 500 nm, por lo que poseen un color rojo característico (**Figura 6**). La funcionalización en posiciones bahía e imida permite la modificación de su solubilidad y de su carácter electrónico.



**Figura 6. Espectro UV-vis típico de una PDI.**

Se ha observado que las unidades de PDI muestran propiedades como aceptoras de electrones interesantes para el diseño de células fotovoltaicas orgánicas, tales como una elevada movilidad y una alta afinidad electrónica.<sup>14</sup>

### 1.5 Fullerenos C<sub>60</sub>.

Los fullerenos son una familia de compuestos formados exclusivamente por átomos de carbono, que puede adoptar varias formas geométricas, ya sea esférica, elipsoide, forma de tubo o de anillo. El primer fullereno descubierto fue el C<sub>60</sub>, donde 12 anillos pentagonales se encuentran rodeados de 20 hexagonales (**Figura 7**).<sup>15</sup> La forma geométrica del C<sub>60</sub> se opone a la planaridad de los dobles enlaces. La piramidalización de los átomos de carbono provoca una tensión en la geometría del fullereno y causa cambios en el carácter de los orbitales π.<sup>16</sup>



**Figura 7. Estructura del fullereno C<sub>60</sub>.**

El fullereno C<sub>60</sub> es muy poco soluble en la mayor parte de disolventes y forma agregados con facilidad. Absorbe fuertemente en la región UV del espectro, y de forma moderada en la región

visible, alrededor de los 404 nm.<sup>17</sup> El C<sub>60</sub> es bastante reactivo, por lo que es posible su funcionalización para mejorar sus propiedades y para que su manejo sea más sencillo.

Al tratarse de un sistema  $\pi$  tridimensional que posee una baja energía de reorganización y múltiples procesos de fotorreducción, se ha utilizado ampliamente como molécula aceptora de electrones. Por ello, el fullereno C<sub>60</sub>, debido a sus propiedades químicas, electroquímicas y como aceptor de electrones, ha sido utilizado en sistemas fotosintéticos artificiales y dispositivos electrónicos.

## 2. Antecedentes y objetivos.

### 2.1 Antecedentes.

La investigación sobre los procesos de transferencia electrónica fotoinducida para su aplicación en fotosíntesis artificial reúne abundante bibliografía. Se han sintetizado multitud de sistemas dador-aceptor con diferentes características con el fin de conseguir un proceso óptimo de transferencia electrónica y, por consiguiente, un estado de separación de cargas que se mantenga el máximo tiempo posible.

Las ftalocianinas, perilendiimidias y fullerenos  $C_{60}$  han sido los protagonistas de numerosos estudios debido a las propiedades anteriormente nombradas, favorables para su utilización en procesos de fotosíntesis artificial.

En un estudio llevado a cabo por D. M. Guldi y col. (2004),<sup>18</sup> se describe la síntesis de una díada de ftalocianina de zinc (**Figura 8**), que funciona como antena y como molécula dadora, y fullereno- $C_{60}$ , que funciona como aceptor. Tras la excitación inicial se produce una transferencia electrónica creando el par iónico  $ZnPc^{*+}-C_{60}^{*-}$ , con un tiempo de separación de cargas de 2,9 ns en THF.

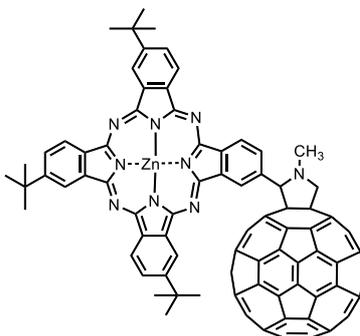


Figura 8. Díada  $ZnPc-C_{60}$ .

Posteriormente, en 2008, un estudio realizado por F. Fernández-Lázaro y col. (2008),<sup>19</sup> describe la síntesis de una díada (**Figura 9a**) y una tríada (**Figura 9b**) de  $ZnPc$  y PDI, donde además se adiciona  $Mg^{2+}$  que produce estados de separación de carga más largos al formar complejo con el  $PDI^{*-}$ . El tiempo de separación de cargas para el  $ZnPc^{*+}-PDI^{*-}/Mg^{2+}$  resultó ser de 240  $\mu s$  y, para el  $(ZnPc)_2^{*+}-PDI^{*-}/Mg^{2+}$ , de 270  $\mu s$  en benzonitrilo.

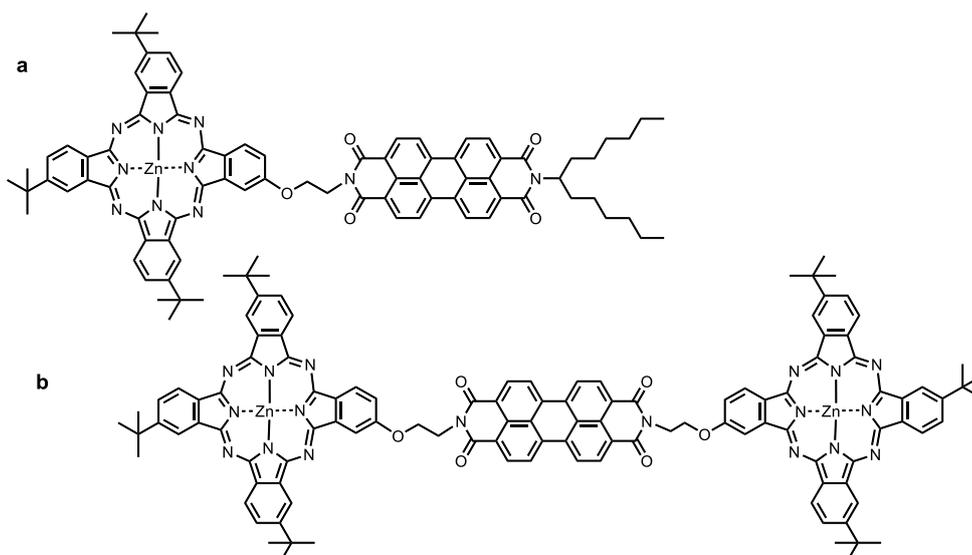


Figura 9. (a) Díada ZnPc-PDI (b) tríada ZnPc-PDI.

En un artículo publicado en 2013 y realizado por M. E. El-Khouly y col.<sup>20</sup> se describe la síntesis de una ftalocianina de silicio conectada con dos fullerenos C<sub>60</sub> (Figura 10). El tiempo de separación de cargas de los pares iónicos (C<sub>60</sub>)<sub>2</sub><sup>•-</sup>-SiPc<sup>•+</sup> resultó ser de 2,5 ns en benzonitrilo.

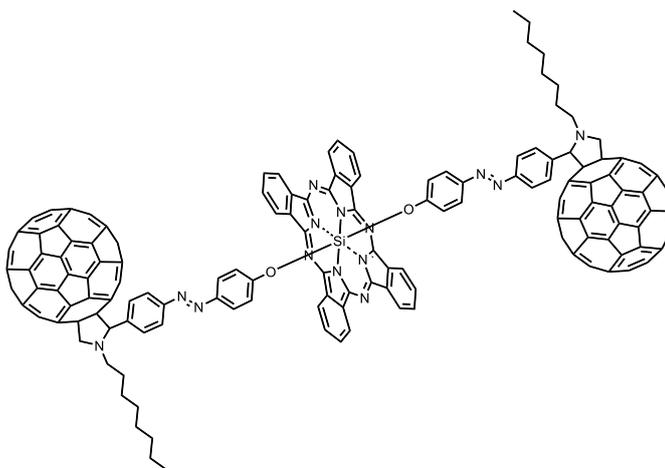


Figura 10. Tríada SiPc-(C<sub>60</sub>)<sub>2</sub>.

Estudios llevados a cabo por el Grupo de Diseño y Síntesis molecular (DYSMOL) de la Universidad Miguel Hernández también describen la síntesis y caracterización de moléculas con unidades de ftalocianina, perilendiimidias y/o fullerenos C<sub>60</sub>. Un artículo de A. Sastre-Santos y col. (2007)<sup>21</sup> explica la síntesis y estudios fotofísicos de una tríada de SiPc y C<sub>60</sub> (Figura 11). El estado de separación de cargas C<sub>60</sub><sup>•-</sup>-SiPc<sup>•-</sup>-C<sub>60</sub> mostró un tiempo de vida de 5 ns en benzonitrilo.

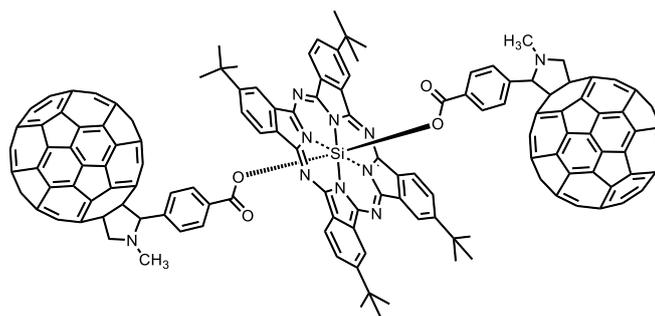


Figura 11. Tríada SiPc-(C<sub>60</sub>)<sub>2</sub>.

En otro artículo publicado por el mismo grupo en 2011<sup>22</sup> se describe la síntesis de tres tríadas SiPc-PDI conectadas mediante puentes rígidos (Figura 12a) y flexibles (Figura 12b y Figura 12c). Los resultados indican que las moléculas con puentes flexibles muestran constantes de velocidad de transferencia de energía más rápidas que la molécula con puentes rígidos. Por otro lado, los tiempos de separación de cargas fueron de 0,91, 1,3 y 2 ns, pero se observó que la adición de Mg(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> aumentó los tiempos de vida a 59, 110 y 200 μs en benzonitrilo.

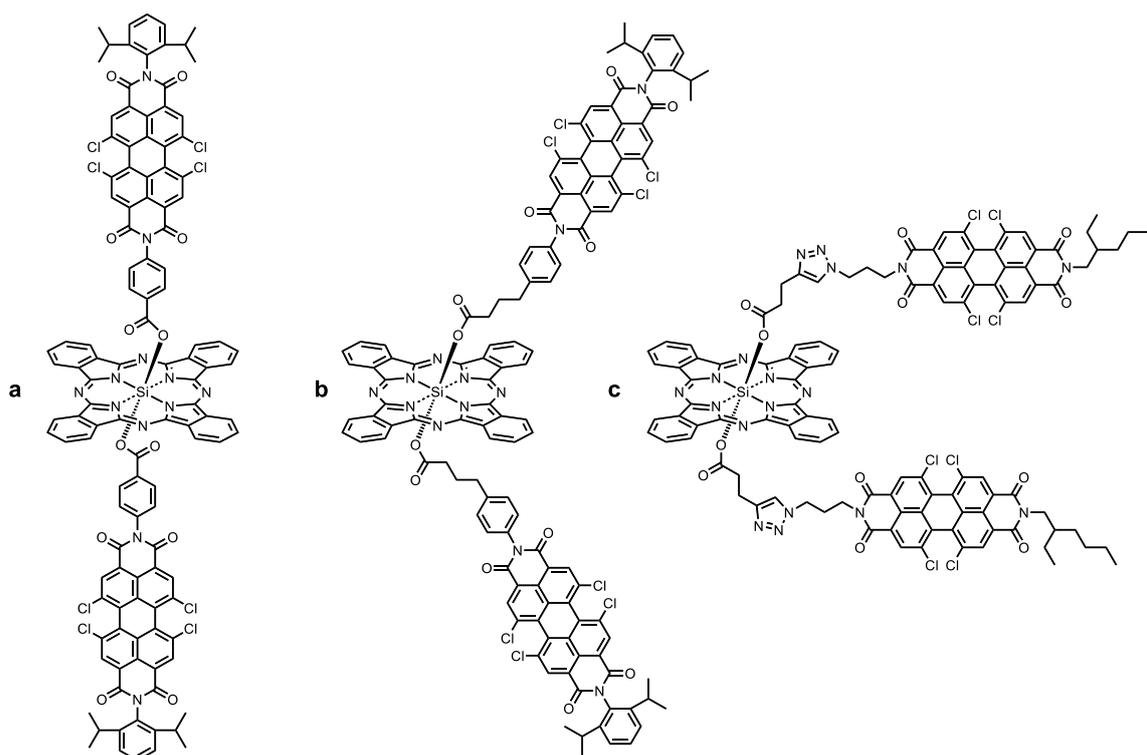


Figura 12. Tríadas SiPc-PDI unidas mediante (a) puentes rígidos, (b) y (c) puentes flexibles.

Recientemente, A. Sastre-Santos y col. (2017)<sup>23</sup> publican otro artículo en el que se detalla la síntesis y caracterización de una tríada PDI-SiPc-C<sub>60</sub> (Figura 13), en la que las unidades de PDI y SiPc se encuentran unidas covalentemente por un puente flexible, mientras que las unidades de C<sub>60</sub> y SiPc lo están a través de un conector rígido. Se observaron dos estados de separación de cargas, PDI-SiPc<sup>•+</sup>-C<sub>60</sub><sup>•-</sup> y PDI<sup>•-</sup>-SiPc<sup>•+</sup>-C<sub>60</sub>, siendo los tiempos de vida superiores a los 4 ns en PhCN.

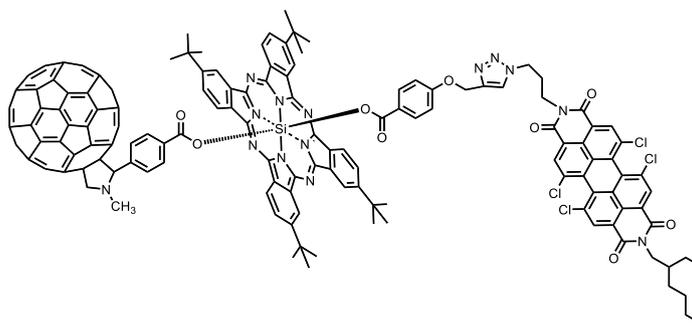


Figura 13. Tríada PDI-SiPc-C<sub>60</sub>.

## 2.2 Objetivo.

Las idóneas propiedades de las moléculas de ftalocianina, perilendiimida y fullereno C<sub>60</sub> para su uso en sistemas fotosintéticos artificiales junto con los antecedentes bibliográficos, que nos muestran diferentes sistemas moleculares funcionalizados y la influencia de su configuración espacial en los tiempos de vida y transferencia electrónica, han permitido diseñar una molécula que se espera que tenga propiedades electrónicas adecuadas para su uso en fotosíntesis artificial.

En el presente trabajo se propone la síntesis y posterior caracterización de una ftalocianina de silicio (SiPc) funcionalizada en sus posiciones axiales de manera asimétrica con una perilendiimida (PDI) y un fullereno-C<sub>60</sub> (PDI-SiPc-C<sub>60</sub> **1**, Figura 14). La SiPc se encuentra unida covalentemente a las dos moléculas mediante puentes no flexibles, ya que se desea estudiar posteriormente la influencia de la rigidez en el tiempo de vida y la velocidad de transferencia electrónica. Además, la rigidez de la molécula puede ser conveniente a la hora de su aplicación en células fotovoltaicas, ya que permitiría un mejor empaquetamiento en estado sólido.

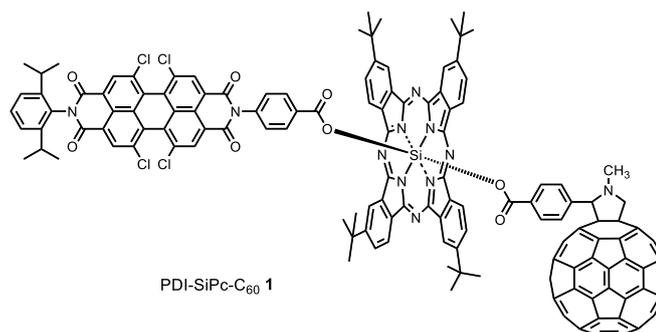


Figura 14. Estructura de la tríada objetivo PDI-SiPc-C<sub>60</sub> **1**.

### 3. Materiales y métodos.

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

Se utilizaron cromatofolios de gel de sílice tipo 60F254 con un espesor de capa de 0,2 mm para realizar un seguimiento de las reacciones mediante cromatografía en capa fina analítica.

La síntesis de ftalocianina de silicio se llevó a cabo en un reactor microondas (CEM, modelo discover SP) equipado con agitador y sensores de presión y temperatura.

La PDI y la PDI-SiPc se purificaron utilizando un sistema de cromatografía de media presión Combiflash Rf© (Teledyne Technologies Inc., Thousand Oaks, CA).

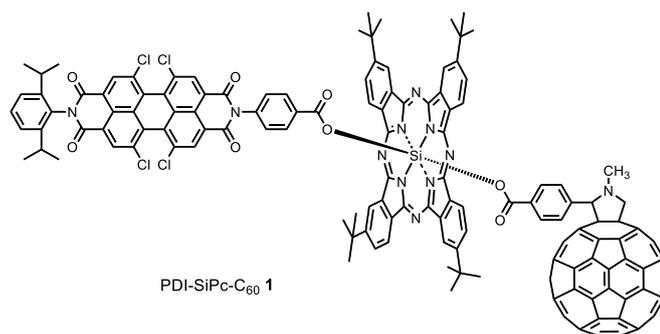
Los espectros de resonancia magnética nuclear ( $^1\text{H}$ -RMN y  $^{13}\text{C}$ -RMN) se registraron en un equipo Bruker AC 300. Los disolventes deuterados se indican entre paréntesis y los valores de desplazamiento químico en unidades  $\delta$  (ppm).

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

Los espectros de absorción UV-vis se registraron utilizando un espectrofotómetro Helios Gamma. Los espectros de emisión fluorescente se obtuvieron con un espectrofotómetro Perkin Elmer LS 55. Para la obtención de ambos tipos de espectros se emplearon disolventes de grado espectroscópico.

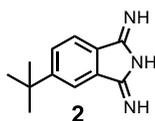
Los experimentos de voltametría cíclica se realizaron a una velocidad de barrido de 100 mV/s en un potenciostato/galvanostato  $\mu$ -AUTOLAB tipo III a 298 K, empleando un electrodo de trabajo de carbono vítreo (GC), contraelectrodo de Pt y un electrodo de referencia Ag/AgNO<sub>3</sub>. Se utilizó PhCN anhidro recién destilado como disolvente, hexafluorofosfato de tetrabutil amonio (Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub>) 0,1 M como electrolito soporte y fueron realizados en atmósfera de argón. Los valores de potencial obtenidos se refirieron en todos los casos al par Fc/Fc<sup>+</sup> (referencia interna).

- **Síntesis de PDI-SiPc-C<sub>60</sub> 1.**



Se añade en un matraz de fondo redondo de 10 mL, 33 mg de C<sub>60</sub> (0,05 mmol) y 3 mL de *o*-diclorobenceno y se sonica durante 15 minutos. Se adicionan 25 mg de PDI-SiPc (0,01 mmol) y 14 mg de sarcosina (0,2 mmol). Se calienta a 150 °C durante 1 hora, con agitación y bajo atmósfera de argón. Tras esto, se enfría en un cristizador con hielo. Se añaden 40 mL de MeOH, se centrifuga y se seca a vacío. El producto se purifica por cromatografía en columna (SiO<sub>2</sub>, Tolueno; Tolueno/AcOEt 50:1) obteniéndose 27 mg (rendimiento del 75%) en forma de un sólido marrón, que se caracteriza por <sup>1</sup>H-RMN, HR-MALDI-TOF y UV-vis (Ver anexo).

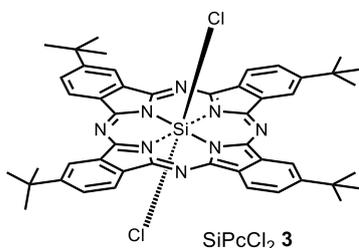
- **<sup>1</sup>H-RMN** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C): δ = 9,85-9,55 (8H, m, H-Pc), 8,67 (2H, s, H-PDI), 8,45 (4H, d, *J* = 8,0 Hz, H-Pc), 8,39 (2H, s, H-PDI), 7,50 (1H, t, *J* = 7,7 Hz, H-Ar-PDI), 7,33 (2H, d, *J* = 7,7 Hz, H-Ar-PDI), 6,70 (2H, brs, H-Ar-C<sub>60</sub>), 6,19 (2H, d, *J* = 8,5 Hz, H-Ar-PDI), 5,35 (2H, d, *J* = 8,5 Hz, H-Ar-PDI), 5,26 (2H, d, *J* = 7,6 Hz, H-Ar-C<sub>60</sub>), 4,63 (1H, d, *J* = 9,5 Hz, H-pirrolidina), 4,28 (1H, s, H-pirrolidina), 3,87 (1H, d, *J* = 9,5 Hz, H-pirrolidina), 2,67 (2H, sept, *J* = 6,7 Hz, 2xCH isopropil), 2,20 (3H, s, N-CH<sub>3</sub>), 1,90-1,75 (36H, m, 4x<sup>t</sup>But), 1,19-1,09 (12H, m, 4xCH<sub>3</sub>) ppm.
  - **UV-vis** (CHCl<sub>3</sub>) λ<sub>max</sub>/nm (log ε): 360 (4,96), 487 (4,47), 521 (4,63), 625 (4,53), 664 (4,47), 695 (5,34).
  - **EM** (MALDI-TOF, ditranol): *m/z* = 2469,5107 [M+H<sup>+</sup>], calculado para *m/z* = 2469,5094 [M+H<sup>+</sup>].
- **Síntesis de 5-*terc*-butil-1,3-diiminoisondolina 2.**



Se añade en un matraz de fondo redondo de 250 mL de dos bocas B29, 1 g de 4-*terc*-butiltanionitrilo (5,4 mmol), 0,1 g de metóxido de sodio (1,9 mmol) y 50 mL de MeOH. Se burbujea amoníaco a temperatura ambiente de forma constante y con agitación durante 1 hora y 10 horas a temperatura de reflujo de metanol (65 °C). Se va añadiendo MeOH a la disolución según sea

necesario para que cubra la boca de entrada del amoníaco. Tras esto, se pone la disolución en un cristalizador y se deja evaporar. Una vez evaporado el disolvente, se observa un producto verde claro, se machaca en un mortero y se añaden 200 mL de agua mientras está en agitación. Se filtra a vacío y se adicionan 100 mL de dietil éter en agitación. Se vuelve a filtrar a vacío y se recogen 0,86 g de producto como un sólido verdoso (rendimiento del 78%), que se caracteriza por  $^1\text{H-RMN}$  y  $^{13}\text{C-RMN}$  (Ver anexo).

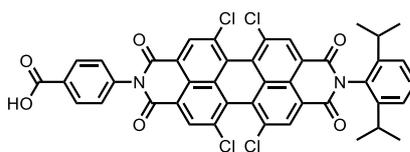
- **$^1\text{H-RMN}$**  (300 MHz, DMSO, 25 °C):  $\delta=7,89$  (1H, brs, H-Ar), 7,73 (1H, d,  $J_o=7,9$  Hz, H-Ar), 7,58 (1H, dd,  $J_o=7,9$  Hz,  $J_m=1,5$ Hz, H-Ar), 1,33 (9H, s, H- $^t$ But) ppm.
- **$^{13}\text{C-RMN}$**  (75 MHz, DMSO, 25 °C):  $\delta=169,18, 153,66, 136,37, 133,77, 127,19, 120,19, 117,68, 34,79, 30,93$  ppm.
- **Síntesis de  $\text{SiPcCl}_2$  3.**



Se añade en un matraz de fondo redondo de 100 mL de dos bocas B14 y B29, 500 mg de 5-*terc*-butil-1,3-diiminoisondolina (2,5 mmol) y 5 mL de quinolina y se pone a agitar. Bajo atmósfera de nitrógeno se añaden 0,5 mL de  $\text{SiCl}_4$ . Se calienta a 300 °C durante 2 horas. Se observa la formación de un producto verde, al que se añaden 70 mL de THF y se filtra a vacío para eliminar los restos de quinolina. La disolución se trasvasa a un matraz de fondo redondo, se seca en el rotavapor y se añade el producto a una disolución de HCl 2M fría en agitación para precipitar el producto. Se filtra a vacío para obtener el sólido aislado, que se resuspende en 70 mL de THF y se seca con  $\text{MgSO}_4$ . Se filtra con un filtro de pliegues sobre un matraz de fondo redondo, se seca en el rotavapor y se precipita en hexano frío. Se filtra a vacío y se obtienen 274 mg de un producto de color verde oscuro (rendimiento del 53%), que se caracteriza cualitativamente mediante UV-vis (Ver anexo).

- **UV-vis** ( $\text{CHCl}_3$ )  $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$  : 360, 625, 664, 695.

- **Síntesis de PDICO<sub>2</sub>H 4.**

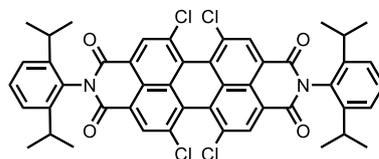


PDICO<sub>2</sub>H 4

Se añade en un matraz de fondo redondo de 100 mL, 500 mg de 1,6,7,12-tetracloroperileno-3,4:9,10-tetracarboxianhídrido (0,9 mmol), 251 mg de diisopropilanilina (1,4 mmol), 194 mg de ácido 4-aminobenzoico (1,4 mmol) y 30 mL de tolueno seco. Se calienta a 110 °C durante 24 horas bajo atmósfera de argón. Tras esto, se añade DCM, se lleva a ebullición y se filtra a vacío dos veces. Se recupera el sólido obtenido, que se introduce en un tubo de centrifuga y se lava con MeOH. El producto se purifica por cromatografía de media presión utilizando como eluyente mezclas DCM/MeOH. Se obtienen 390 mg de un sólido rojo brillante (rendimiento del 51%) que, posteriormente, se caracteriza por <sup>1</sup>H-RMN, <sup>13</sup>C-RMN, HR-MALDI-TOF y UV-vis (Ver anexo).

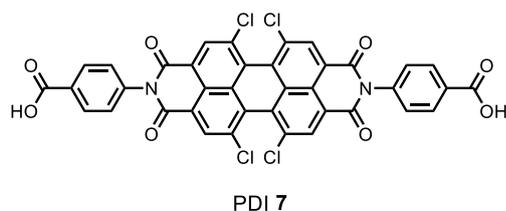
- **<sup>1</sup>H-RMN** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C): δ=8,78 (2H, s, H-PDI), 8,77 (2H, s, H-PDI), 8,35 (2H, d, J=8,4 Hz, H-Ar), 7,54 (1H, t, J=7,8 Hz, H-Ar), 7,48 (2H, d, J=8,4 Hz, H-Ar), 7,38 (2H, d, J=7,8 Hz, H-Ar), 2,74 (2H, sept, J= 6,8 Hz, 2xCH<sup>i</sup>Pr), 1,30-1,11 (12H, m, 4xCH<sub>3</sub><sup>i</sup>Pr) ppm.
- **<sup>13</sup>C-RMN** (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C): δ=169,70, 162,47, 162,32, 145,74, 139,49, 135,98, 135,74, 133,60, 131,90, 131,86, 131,70, 130,21, 130,00, 129,35, 129,16, 128,97, 124,44, 124,05, 123,88, 123,47, 123,27, 29,47, 24,18 ppm.
- **EM** (MALDI-TOF, ditranol): m/z= 808,0577 [M<sup>-</sup>], calculado para m/z= 808,0573 [M<sup>-</sup>].
- **UV-vis** (CHCl<sub>3</sub>) λ<sub>max</sub>/nm (log ε): 405 (4,08), 427 (4,16), 488 (4,45), 521 (4,59).

Además de la molécula de PDICO<sub>2</sub>H 4, se obtienen las moléculas de PDI simétricas **6** y **7**.



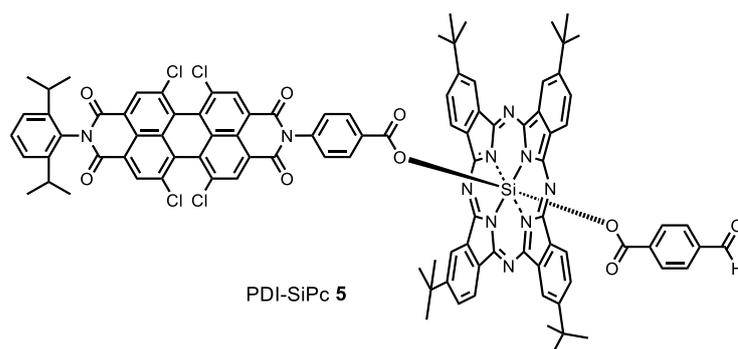
PDI 6

- **<sup>1</sup>H-RMN** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C): δ=8,78 (4H, s, H-PDI), 7,54 (2H, t, H-Ar), 7,38 (4H, d, J=7,7 Hz, H-Ar), 2,75 (4H, sept, J=6,8 Hz, 4xCH<sup>i</sup>Pr), 1,24-1,14 (24H, m, J=8,4 Hz, 8xCH<sub>3</sub><sup>i</sup>Pr) ppm.
- **<sup>13</sup>C-RMN** (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C): δ=162,47, 145,75, 135,79, 133,60, 131,91, 130,18, 130,02, 129,08, 124,43, 124,10, 123,39, 29,46, 24,19 ppm.
- **EM** (MALDI-TOF, ditranol): m/z= 848,1609 [M<sup>-</sup>], calculado para m/z= 848,1605 [M<sup>-</sup>].



La molécula de PDI 7 no se consigue purificar puesto que debido a su polaridad es retenida en columna.

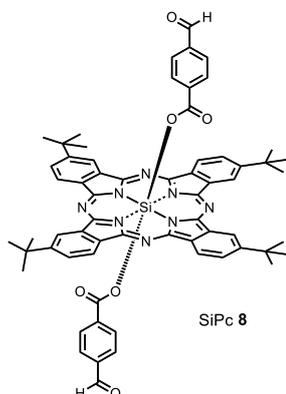
- **Síntesis de PDI-SiPc 5.**



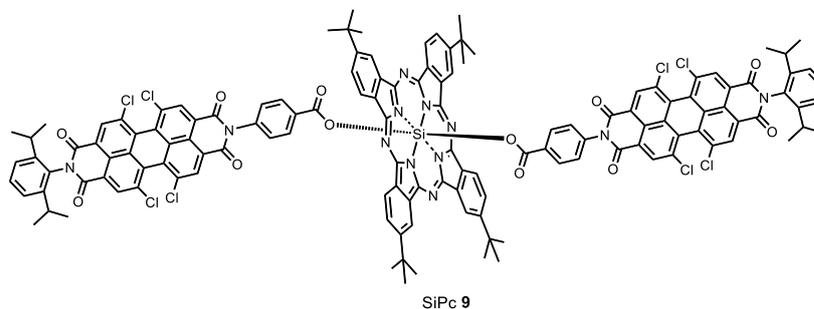
Se añade en un tubo de microondas (8 mL) 30 mg de SiPcCl<sub>2</sub> (0,04 mmol), 29,0 mg de PDI (0,04 mmol), 5,4 mg de ácido 2-formilbenzoico (0,04 mmol), 1 mL de diglyme y 3 gotas de yoduro de 1-butil-3-metilimidazolio (BMII, líquido iónico). La reacción tiene lugar en un reactor de microondas con los siguientes ajustes: SPS, 60 W, 180 °C, 30 min. Tras esto, se añaden 2 mL de THF en el tubo y se precipita gota a gota en HCl 0,5 M. Se filtra dos veces a vacío y se disuelve el precipitado en 50 mL de DCM. Se seca empleando MgSO<sub>4</sub>. El producto se purifica 2 veces por cromatografía de media presión utilizando como eluyente mezclas DCM/AcOEt y Hx/AcOEt. Se obtienen 3,6 mg de un sólido marrón verdoso (rendimiento del 6%) que, posteriormente, se caracteriza por <sup>1</sup>H-RMN, HR-MALDI-TOF y UV-vis (Ver anexo).

- **<sup>1</sup>H-RMN** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C): δ=9,82-9,57 (8H, m, H-Pc), 9,40 (1H, s, CHO), 9,67 (1H, s, H-PDI), 8,47 (4H, d, *J*=8,1 Hz, H-Pc), 8,40 (2H, s, H-PDI), 7,50 (1H, t, *J*=7,7 Hz, H-Ar), 7,33 (2H, d, *J*=7,7 Hz, H-Ar), 6,77 (2H, d, *J*=8,2 Hz, H-Ar), 6,20 (2H, d, *J*=8,4 Hz, H-Ar), 5,38 (2H, d, *J*=8,4 Hz, H-Ar), 5,32 (2H, d, *J*=8,2 Hz, H-Ar), 2,67 (2H, sept, *J*=2,7 Hz, C-CH-CH<sub>3</sub>), 1,87-1,78 (36H, m, 4x<sup>t</sup>But), 1,18-1,09 (12H, m, 12xCH<sub>3</sub>) ppm.
- **EM** (MALDI-TOF, ditranol): *m/z*=1718,4670 [M<sup>+</sup>], calculado para *m/z*= 1718,4484 [M<sup>+</sup>].
- **UV-vis** (CHCl<sub>3</sub>) λ<sub>max</sub>/nm (log ε): 360 (4,92), 488 (4,48), 521 (4,63), 625 (4,58), 664 (4,52), 695 (5,38).

Además de la molécula de PDI-SiPc **5**, se obtienen las moléculas simétricas SiPc **8** y SiPc **9**, que consiguen separarse mediante cromatografía de media presión.



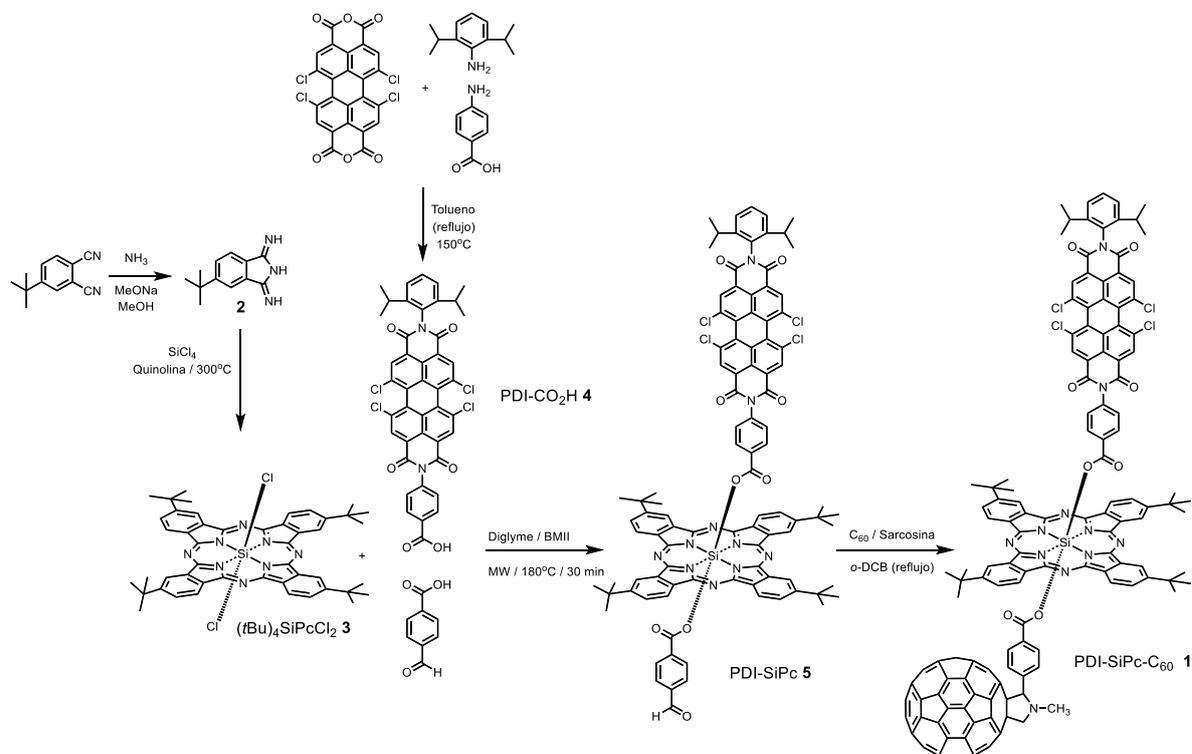
- **<sup>1</sup>H-RMN** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C):  $\delta$ =9,85-9,56 (8H, m, H-Pc), 9,39 (2H, s, CHO), 8,47 (4H, d,  $J$ =8,2 Hz, H-Pc), 6,76 (4H, d,  $J$ =8,3 Hz, H-Ar), 5,29 (4H, d,  $J$ =8,3 Hz, H-Ar), 1,91-1,77 (36H, m, <sup>t</sup>But) ppm.
- **EM** (MALDI-TOF, ditranol):  $m/z$ =1062,4383 [M<sup>-</sup>], calculado para  $m/z$ = 1062,4378 [M<sup>-</sup>].
- **UV-vis** (CHCl<sub>3</sub>)  $\lambda_{\max}$ /nm (log  $\epsilon$ ): 360 (4,90), 625 (4,54), 664 (4,48), 695 (5,36).



- **<sup>1</sup>H-RMN** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C):  $\delta$ =9,85-9,60 (8H, m, H-Pc), 8,67 (4H, s, H-PDI), 8,45 (4H, d,  $J$ =8,2 Hz, H-Pc), 8,41 (4H, s, H-PDI), 7,50 (2H, t,  $J$ =7,7 Hz, H-Ar), 7,33 (4H, d,  $J$ =7,7 Hz, H-Ar), 6,22 (4H, d,  $J$ =8,5 Hz, H-Ar), 5,41 (4H, d,  $J$ =8,5 Hz, H-Ar), 2,68 (4H, sept,  $J$ =6,7 Hz, C-CH-CH<sub>3</sub>), 1,88-1,79 (36H, m, 4x<sup>t</sup>But), 1,18-1,07 (24H, m, 8xCH<sub>3</sub>) ppm.
- **EM** (MALDI-TOF, ditranol):  $m/z$ =2373,4649 [M-H<sup>-</sup>], calculado para  $m/z$ = 2373,4637 [M-H<sup>-</sup>].
- **UV-vis** (CHCl<sub>3</sub>)  $\lambda_{\max}$ /nm (log  $\epsilon$ ): 360 (4,93), 426 (4,33), 485 (4,68), 522 (4,84), 624 (4,57), 664 (4,51), 695 (5,36).

#### 4. Resultados.

En el **Esquema 1** se describe la ruta de síntesis de la molécula objetivo PDI-SiPc-C<sub>60</sub> **1**. Los compuestos sin numeración han sido obtenidos de casas comerciales y los que poseen un número asignado han sido sintetizados en el laboratorio.



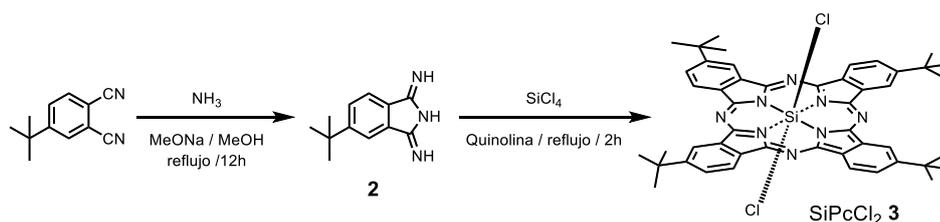
**Esquema 1.** Esquema sintético para la obtención de PDI-SiPc-C<sub>60</sub> **1**.

El principal resultado de este trabajo es la obtención de la molécula objetivo PDI-SiPc-C<sub>60</sub> **1**. (**Figura 14**), su caracterización completa a través de espectroscopía de <sup>1</sup>H-RMN, espectrofotometría UV-vis y espectrometría de masas (Ver anexo) y la evaluación preliminar de sus propiedades fotofísicas y electroquímicas que muestran su potencial para ser utilizada como sistema fotosintético artificial.

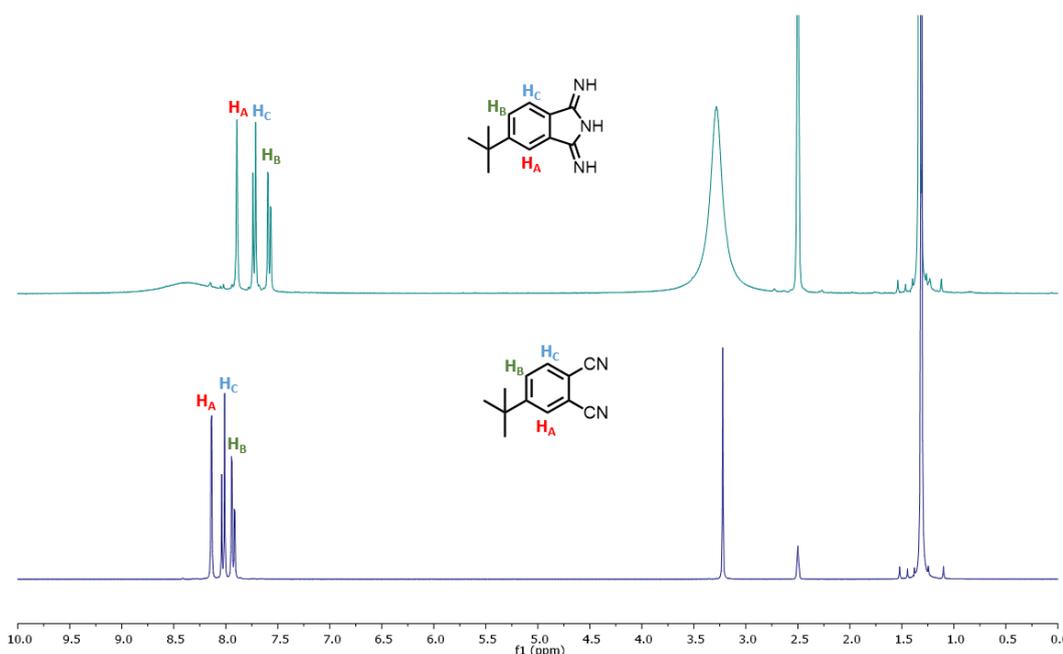
Tras su purificación, cada uno de los productos intermedios (**1-5**) es caracterizado para confirmar que, en efecto, se trata de la molécula deseada en cada caso. La caracterización se lleva a cabo por espectroscopías de resonancia (<sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C), y UV-vis y espectrometría (HR-MALDI TOF) (Ver anexo).

## 5. Discusión.

### 5.1 Síntesis de SiPcCl<sub>2</sub> 3.

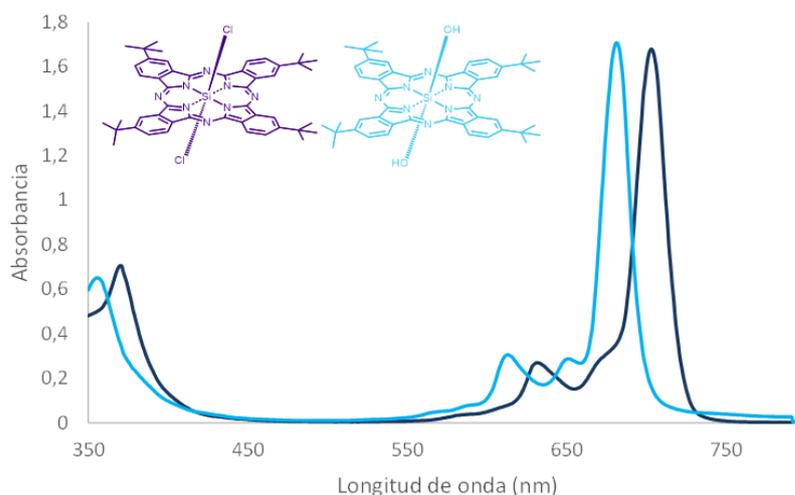


La síntesis del compuesto SiPcCl<sub>2</sub> se realiza en dos pasos (**Esquema 2**). En primer lugar, a partir de 1 g de 4-*terc*-butilftanonitrilo, 0,1 g de metóxido de sodio, aproximadamente 50 mL de MeOH y NH<sub>3</sub> gas, se obtienen 0,856 g de 5-*terc*-butil-1,3-diiminoisondolina, lo que supone un rendimiento adecuado del 78%. El seguimiento de la reacción se llevó a cabo mediante TLC, hasta comprobar de manera cualitativa la ausencia de producto de partida. El producto se caracterizó mediante RMN (<sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C), lo que permite comparar con el producto de partida.



En la **Figura 15** se muestra el espectro de <sup>1</sup>H-RMN de **2** en comparación con el del producto de partida. Aparece un singlete a 7,89 ppm (**H<sub>A</sub>**), un doblete a 7,73 ppm (**H<sub>C</sub>**) y un doblete de dobletes a 7,58 ppm (**H<sub>B</sub>**), que se corresponden con los hidrógenos del anillo aromático. A 1,33 ppm aparece un singlete correspondiente a los hidrógenos del *terc*-butilo. Por tanto, se puede afirmar que el espectro confirma la estructura de la 5-*terc*-butil-1,3-diiminoisondolina.

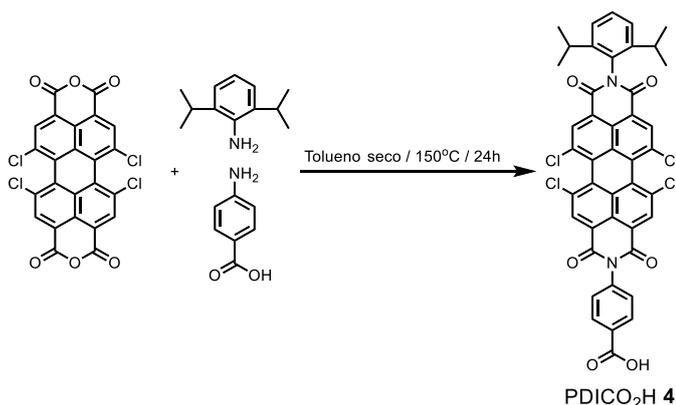
La segunda parte de la reacción consiste en la ciclotetramerización de **2**. A partir de 500 mg de 5-*terc*-butil-1,3-diiminoisondolina, 5 mL de quinolina y 0,5 mL de  $\text{SiCl}_4$  se obtienen 274 mg de  $\text{SiPcCl}_2$  **3**, que se corresponde con un rendimiento favorable del 53%. La reacción de síntesis de la  $\text{SiPcCl}_2$  es bastante delicada, ya que se trata de una molécula muy sensible a la hidrólisis. Por este motivo, tras poner en marcha varias reacciones se llega a la conclusión de que es imprescindible el uso de THF recién destilado. La sustitución de los cloros axiales por grupos hidroxilos forma una molécula  $\text{SiPc(OH)}_2$  que posee un color azul característico. Por ello, tras la obtención del producto se realiza un espectro de UV-vis para comprobar que, en efecto, se ha formado el producto deseado y no se ha producido hidrólisis. En la **Figura 16** se compara el espectro de la  $\text{SiPcCl}_2$  producida en la reacción con el de la  $\text{SiPc(OH)}_2$  producida como resultado de dejar unos mg de muestra en contacto con el aire durante toda la noche. En el espectro de la  $\text{SiPcCl}_2$  se aprecia la banda B o Soret a 370 nm y la banda Q a 705 nm. Sin embargo, el espectro de la  $\text{SiPc(OH)}_2$  se encuentra algo desplazado con respecto al de la  $\text{SiPcCl}_2$ , con una banda B o Soret a 358 nm y una banda Q a 682 nm.



**Figura 16.** Espectro de UV-vis de (a)  $\text{SiPcCl}_2$  (b)  $\text{SiPc(OH)}_2$ .

El análisis cualitativo del espectro UV-vis de la  $\text{SiPcCl}_2$  permite confirmar que el producto es el deseado y no hay producto hidrolizado mayoritario, lo que dificultaría la puesta a punto de la siguiente reacción.

## 5.2 Síntesis de PDICO<sub>2</sub>H 4.



Esquema 3. Síntesis de PDICO<sub>2</sub>H 4.

Partiendo de 500 mg de 1,6,7,12-tetracloroperileno-3,4:9,10-tetracarboxianhídrido, 251 mg de 2,5-diisopropilanilina, 194 mg de ácido 4-aminobenzoico y 30 mL de tolueno seco como disolvente, se obtienen 0,390 g de PDICO<sub>2</sub>H 4 mediante condensación estadística (**Esquema 3**). La reacción de síntesis de PDICO<sub>2</sub>H 4 supone un rendimiento del 51%, razonable si tenemos en cuenta que, además de la formación de 4, se obtiene las PDI simétricas 6 y 7 (**Figura 17**).

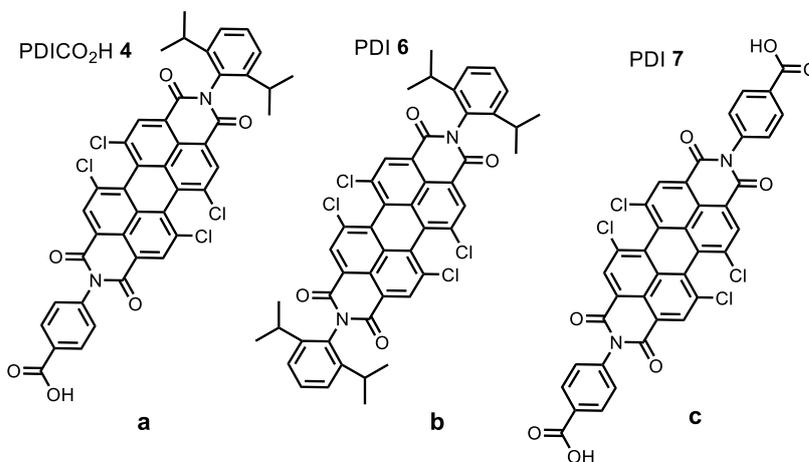


Figura 17. Estructura de (a) PDICO<sub>2</sub>H 4, (b), (c) PDI simétricos.

Posteriormente, el PDICO<sub>2</sub>H 4 es purificado por cromatografía de media presión y consigue aislarse correctamente. Mediante el espectro de <sup>1</sup>H-RMN y espectrometría de masas podemos confirmar que se trata de la estructura del PDI deseado.

En la **Figura 18** se encuentra el espectro de <sup>1</sup>H-RMN de PDICO<sub>2</sub>H 4. En primer lugar aparecen dos singletes, a 8,78 y 8,77 ppm, correspondientes a los hidrógenos de la unidad de PDI. A 8,35 ppm se observa un doblete correspondiente a los hidrógenos H<sub>c</sub> aromáticos. A 7,54 ppm se encuentra un triplete que pertenece a la señal de los hidrógenos H<sub>A</sub> aromáticos. El doblete a 7,48 ppm se

corresponde con la señal de los hidrógenos **H<sub>D</sub>** aromáticos. A 7,38 ppm aparece un doblete correspondiente a los **H<sub>B</sub>** aromáticos. La señal a 2,74 ppm se trata de un septuplete que se corresponde con los **CH** de los isopropilos. Por último, de 1,30 a 1,11 ppm se encuentra un multiplete correspondiente a la señal de los **CH<sub>3</sub>** de los isopropilos.

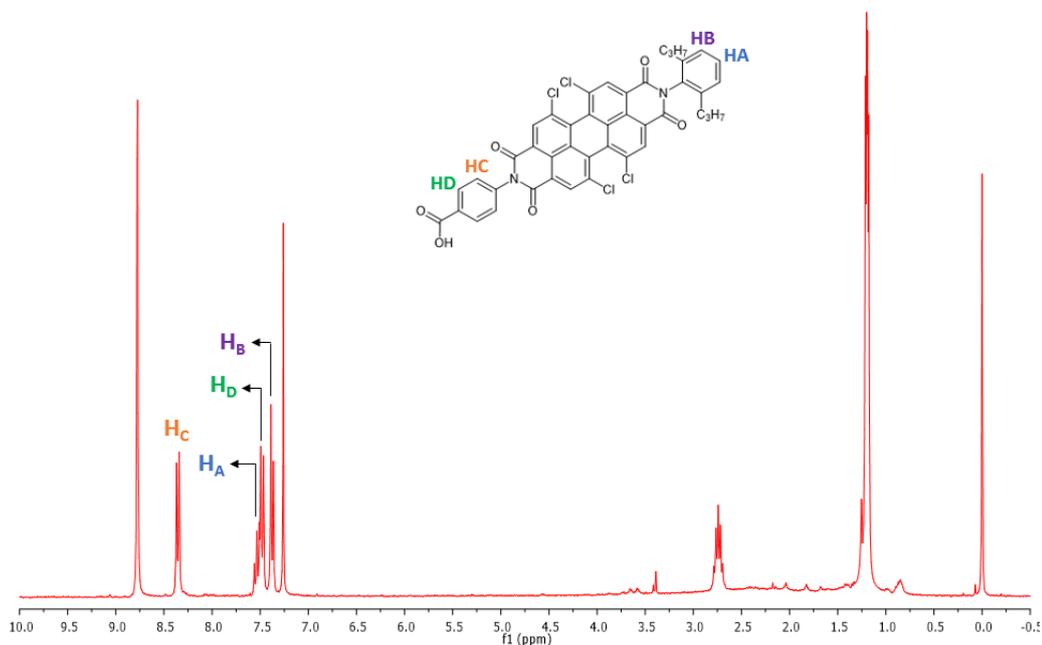


Figura 18. Espectro de <sup>1</sup>H-RMN de PDICO<sub>2</sub>H 4.

En la **Figura 19** se encuentra el espectro de masas (HRMS-MALDI-TOF) de PDICO<sub>2</sub>H 4, obtenido en modo de ionización negativo, donde se observa un pico a m/z=808,0577 [M<sup>-</sup>]. El patrón isotópico encontrado coincide con el teórico para C<sub>43</sub>H<sub>26</sub>Cl<sub>4</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub>.

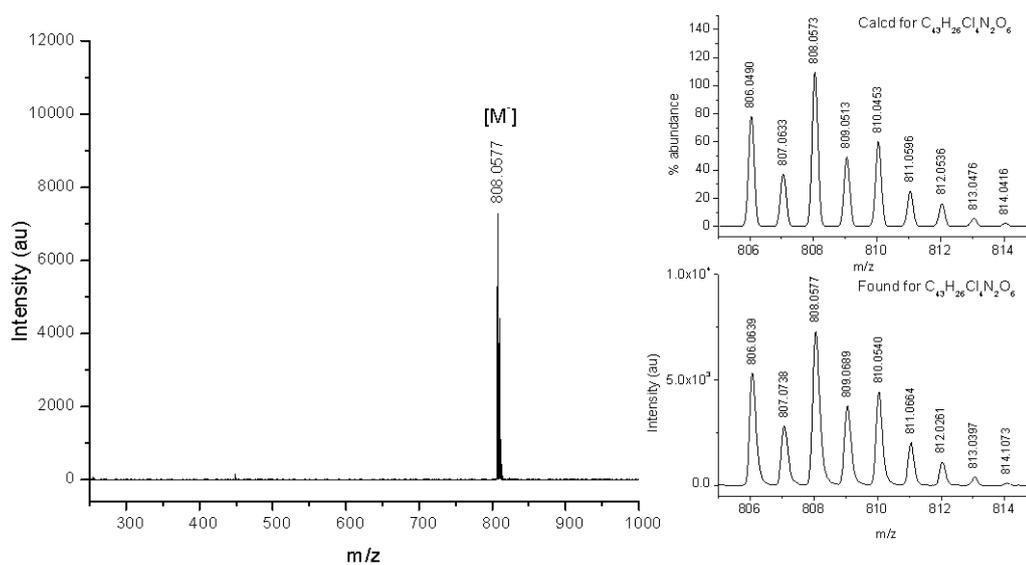
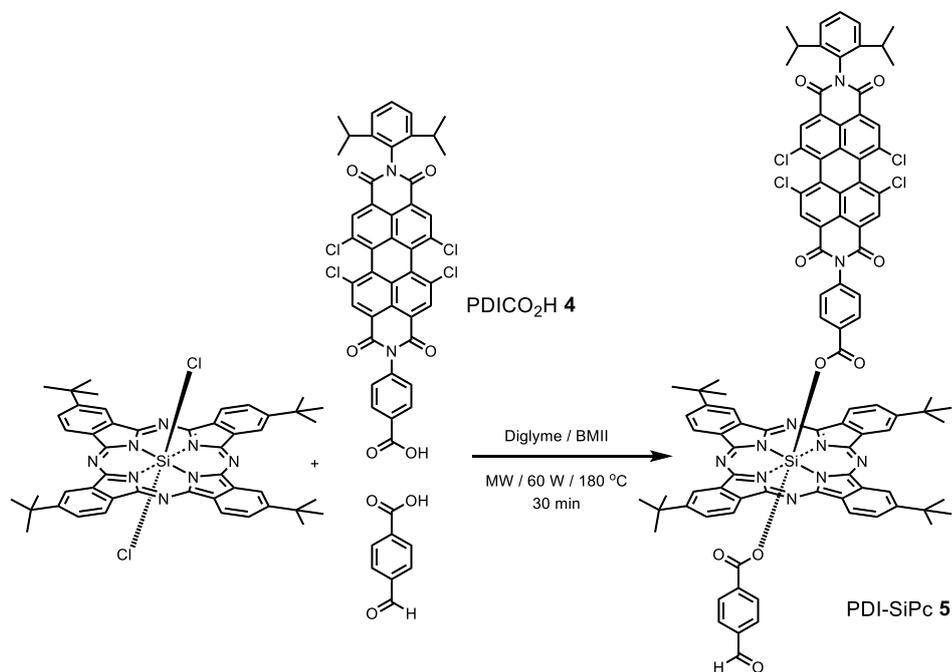


Figura 19. Espectro de masas de PDICO<sub>2</sub>H 4.

Con la información proporcionada por los espectros de  $^1\text{H}$ -RMN y de masas podemos confirmar que la estructura del producto obtenido se corresponde con la del PDI deseado.

### 5.3 Síntesis de PDI-SiPc 5.



Partiendo de 30 mg de  $\text{SiPcCl}_2$  **3**, 29,01 mg de  $\text{PDICO}_2\text{H}$  **4**, 5,39 mg de ácido 2-formilbenzoico, 1 mL de diglyme y 3 gotas de líquido iónico se obtienen 3,6 mg de PDI-SiPc **5** (Esquema 4).

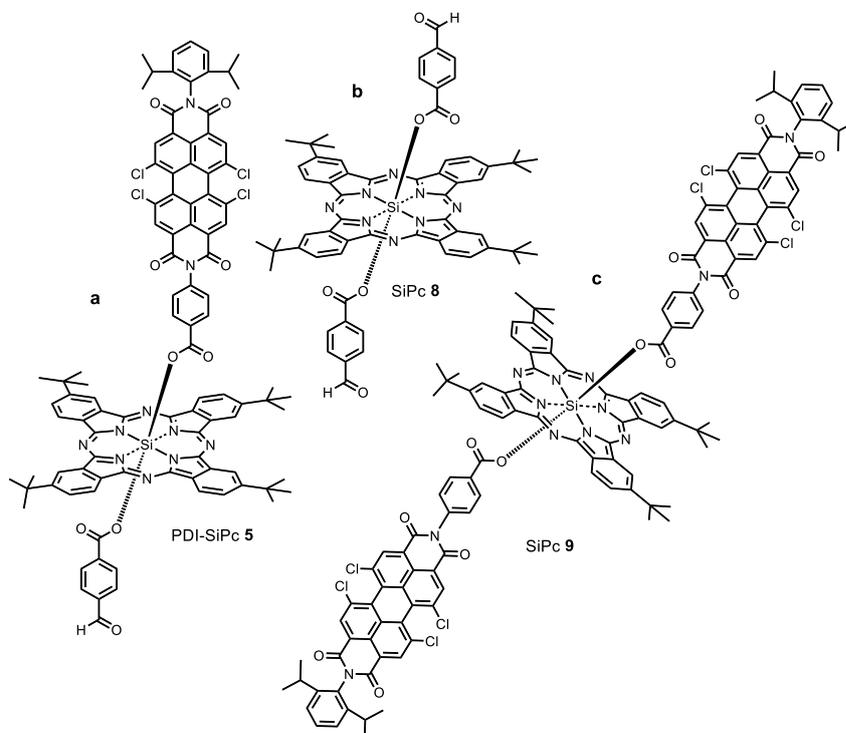


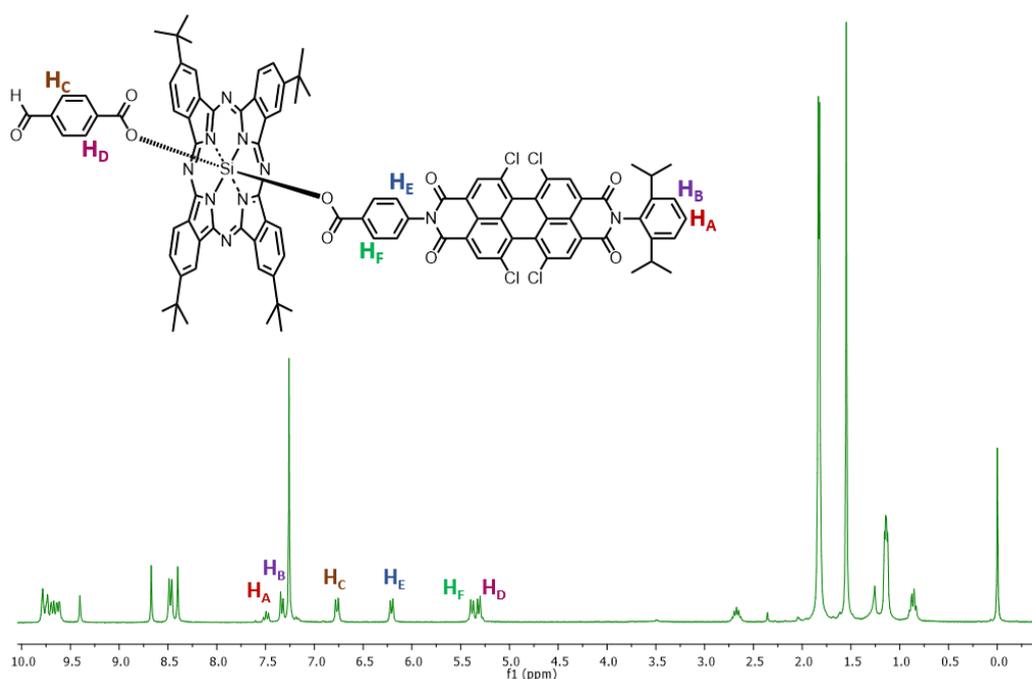
Figura 20. Estructura de (a) PDI-SiPc 5, (b) SiPc simétrica 8, (c) SiPc simétrica 9.

La reacción de síntesis de PDI-SiPc **5** se considera una sustitución axial estadística y, además del producto deseado, se obtienen dos SiPc simétricas **8** y **9** (**Figura 20**). Por ello, el rendimiento del 6% es el esperado para este tipo de reacción.

La reacción de síntesis de PDI-SiPc **5** se lleva a cabo en un reactor microondas. Para optimizar la síntesis se realizan varias reacciones con diferentes ajustes, a diferentes temperaturas (210, 180 o 170 °C), potencias (200, 100, 60 o 50 W), métodos (dinámico o SPS), tiempos (40, 30 o 20 min), y equivalentes de ArCO<sub>2</sub>H (1 o 2 equivalentes).

Tras extraer el tubo del reactor de microondas se realiza una TLC para comprobar de manera cualitativa cuál es el ajuste óptimo con el que se obtiene mayor cantidad de producto de interés. Finalmente, la reacción se llevó a cabo por método SPS (pulsos cortos de determinada potencia, manteniendo la temperatura constante), a 60 W, 180 °C y 30 minutos. Se separa el ácido del resto de moléculas mediante cromatografía de media presión con DCM/AcOEt. Una segunda cromatografía en Hx/AcOEt permite la separación de las tres moléculas de SiPc sustituidas formadas en la reacción (PDI-SiPc **5**, SiPc **8** y SiPc **9**).

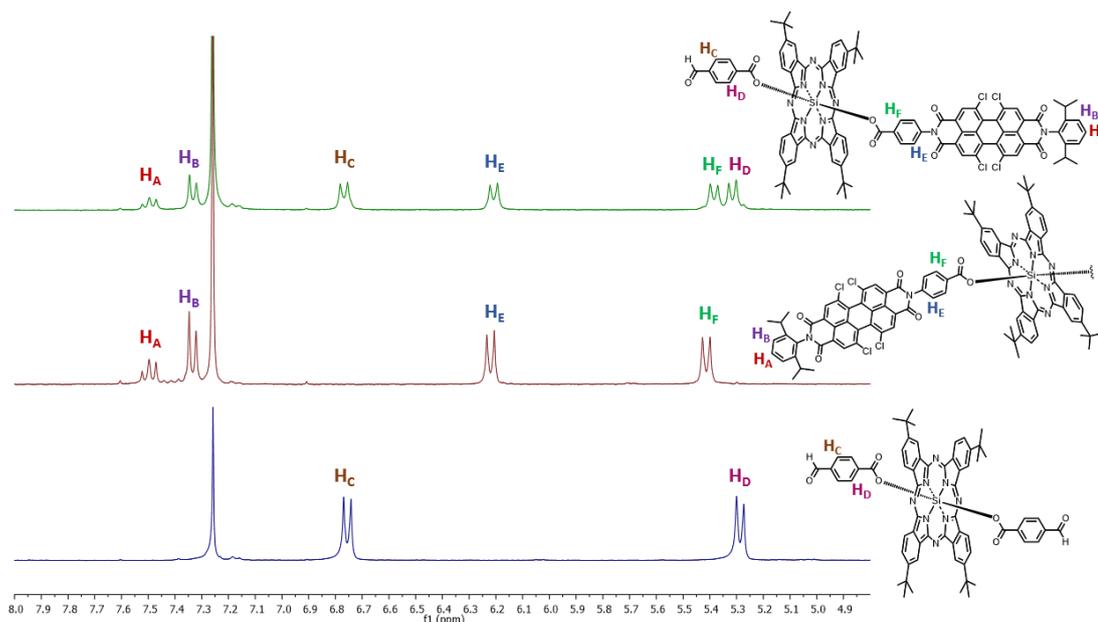
La molécula se caracteriza mediante espectroscopía de <sup>1</sup>H-RMN y espectrometría de masas para confirmar que su estructura es la correcta.



**Figura 21.** Espectro de <sup>1</sup>H-RMN de PDI-SiPc **5**.

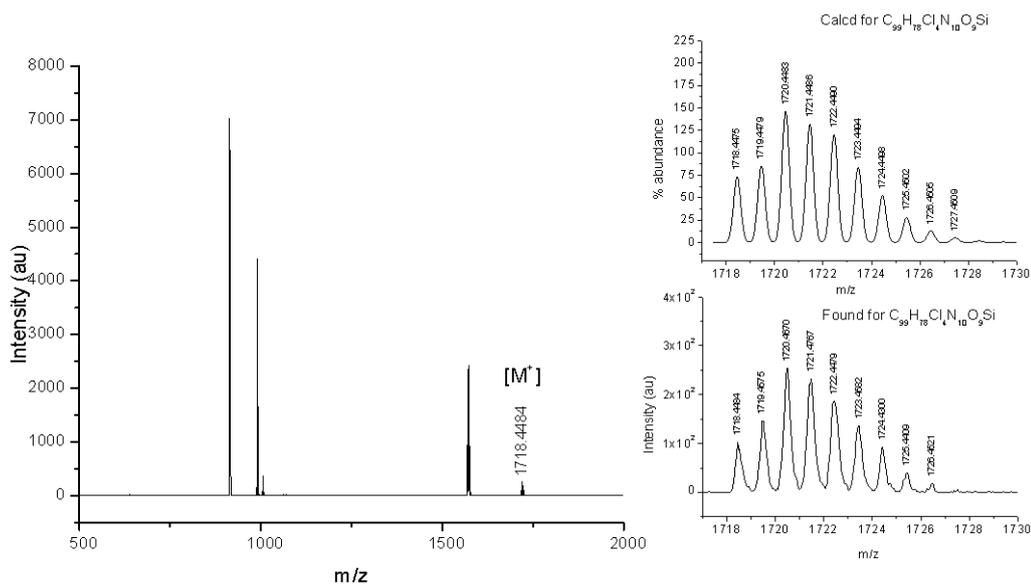
En la **Figura 21** se encuentra el espectro de <sup>1</sup>H-RMN de la PDI-SiPc **5**. De 9,82 a 9,40 ppm se observa un multiplete correspondiente a los hidrógenos de la unidad de SiPc. A 9,40 ppm se

encuentra un singlete que se corresponde con los hidrógenos CHO. A 8,67 ppm aparece un singlete correspondiente a los hidrógenos de la unidad de PDI. A continuación se observa un doblete a 8,47 ppm correspondiente a los hidrógenos de la unidad de SiPc. A 8,40 ppm se encuentra un singlete correspondiente a los hidrógenos de la unidad de PDI. A 7,50 ppm aparece un triplete correspondiente a los hidrógenos **H<sub>A</sub>** de la unidad de PDI. A continuación aparece un doblete a 7,33 ppm que pertenece a los hidrógenos **H<sub>B</sub>** de la unidad de PDI. A 6,77 ppm se observa un doblete que se corresponde con los hidrógenos **H<sub>C</sub>** aromáticos. A 6,20 ppm se encuentra un doblete correspondiente a los hidrógenos **H<sub>E</sub>** aromáticos. A 5,38 ppm aparece un doblete que se corresponde con la señal de los hidrógenos **H<sub>F</sub>** aromáticos. A continuación se observa un doblete a 5,32 ppm correspondiente con los hidrógenos **H<sub>D</sub>** aromáticos. A 2,67 ppm aparece un septuplete que se corresponde con los hidrógenos CH<sub>3</sub>-CH-CH<sub>3</sub> de los isopropilos. De 1,87-1,78 ppm se observa un multiplete correspondiente con la señal de los CH<sub>3</sub> de los *terc*-butilos. Por último, aparece un multiplete de 1,18 a 1,09 ppm que se corresponde con los hidrógenos CH<sub>3</sub>-CH-CH<sub>3</sub> de los isopropilos.



**Figura 22.** Espectro de <sup>1</sup>H-RMN comparativo (8-5 ppm) de PDI-SiPc **5** (b) SiPc simétrica **9** (c) SiPc simétrica **8**.

El espectro de <sup>1</sup>H-RMN de las moléculas de PDI-SiPc **5**, SiPc simétrica **8** y SiPc simétrica **9** se ve reflejado en la **Figura 22**. Este espectro comparativo permite apreciar las diferentes señales correspondientes a los hidrógenos de la molécula de SiPc-PDI **5** que coinciden con los de las moléculas de SiPc **8** (**H<sub>C</sub>**, **H<sub>D</sub>**) y SiPc **9** (**H<sub>A</sub>**, **H<sub>B</sub>**, **H<sub>E</sub>**, **H<sub>F</sub>**).

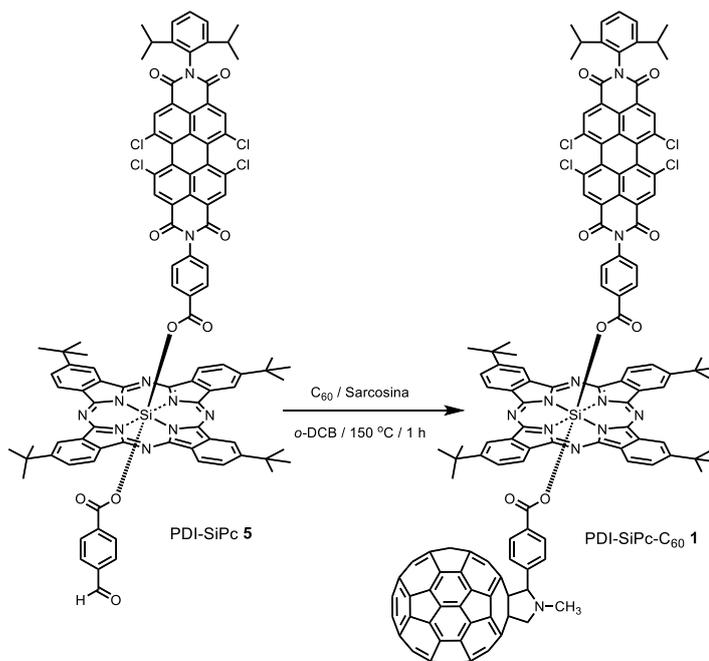


**Figura 23. Espectro de HR-MALDI-TOF de PDI-SiPc 5.**

En la **Figura 23** se puede observar el espectro de masas (HRMS-MALDI-TOF) de PDI-SiPc **5**, obtenido en modo de ionización positivo. El patrón isotópico encontrado coincide con el calculado, y la señal correspondiente al ion molecular se observa a  $m/z=1718,4484$  [ $M^+$ ].

El resultado de la caracterización permite confirmar la estructura de la PDI-SiPc deseada y, por tanto, permite su utilización en la reacción siguiente.

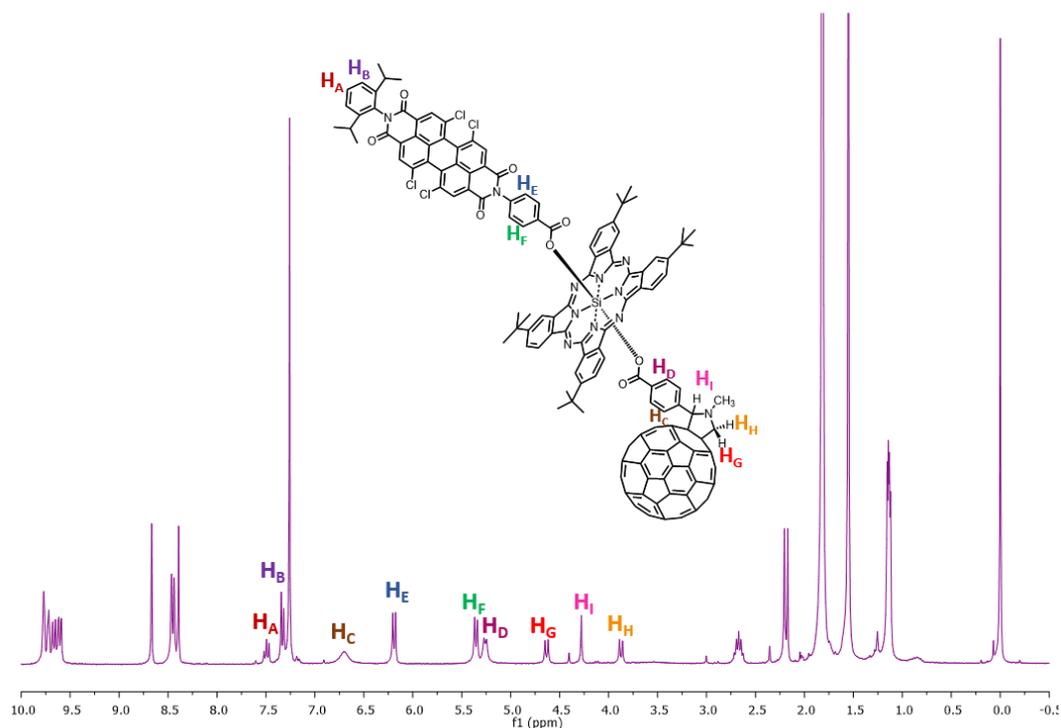
#### 5.4 Síntesis de PDI-SiPc-C<sub>60</sub> **1**.



**Esquema 5. Síntesis de PDI-SiPc-C<sub>60</sub> **1**.**

La molécula PDI-SiPc-C<sub>60</sub> **1** se obtiene mediante la conocida reacción de Prato,<sup>24</sup> a partir de 33 mg de C<sub>60</sub>, 3 mL de *o*-diclorobenceno, 25 mg de PDI-SiPc y 14 mg de sarcosina (**Esquema 5**). Se obtienen 27 mg de PDI-SiPc-C<sub>60</sub>, lo que supone un rendimiento excelente del 75%.

El espectro de <sup>1</sup>H-RMN de la **Figura 24** proporciona información sobre la estructura de la molécula objetivo PDI-SiPc-C<sub>60</sub> **1**, permitiendo de esta manera confirmar que se trata del producto deseado.

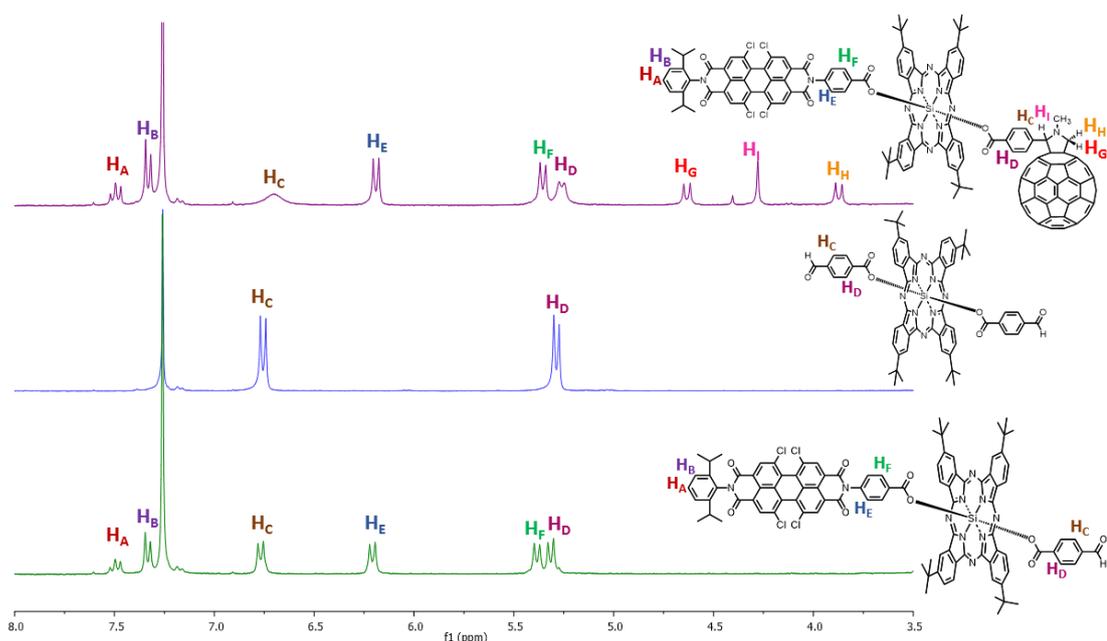


**Figura 24. Espectro de <sup>1</sup>H-RMN de 1**

El espectro de <sup>1</sup>H-RMN de PDI-SiPc-C<sub>60</sub> **1** muestra un multiplete de 9,85 a 9,55 ppm, correspondiente a los hidrógenos de la unidad de SiPc. A 8,67 ppm se encuentra un singlete perteneciente a los hidrógenos de la PDI. A continuación aparece un doblete a 8,45 ppm que se corresponde con los hidrógenos de la SiPc. A 8,39 ppm se observa un singlete que se corresponde con los hidrógenos de la PDI. A 7,50 ppm se encuentra un triplete correspondiente con los hidrógenos H<sub>A</sub> aromáticos de la unidad de PDI. A 7,33 ppm se observa un triplete perteneciente a los hidrógenos H<sub>B</sub> aromáticos de la unidad de PDI. A 6,70 ppm aparece un singlete ancho (brS) correspondiente a los hidrógenos H<sub>C</sub> aromáticos. A 6,19 ppm se observa un doblete perteneciente a los hidrógenos H<sub>E</sub> aromáticos de la unidad de PDI. A continuación aparece a 5,35 ppm un doblete que se corresponde con los hidrógenos H<sub>F</sub> aromáticos de la unidad de PDI. A 5,26 ppm se observa un doblete correspondiente a los hidrógenos H<sub>D</sub> aromáticos. A 4,63 ppm aparece un doblete perteneciente a los hidrógenos H<sub>G</sub> del anillo de pirrolidina. A 4,28 ppm se encuentra un singlete

correspondiente a los hidrógenos **H<sub>i</sub>** del anillo de pirrolidina. A continuación, se observa un doblete a 3,87 ppm que se corresponde con los hidrógenos **H<sub>H</sub>** del anillo de pirrolidina. A 2,67 ppm se encuentra un septuplete perteneciente a los hidrógenos **CH** de los isopropilos de la PDI. A 2,20 ppm se observa un singlete que se corresponde con los hidrógenos **N-CH<sub>3</sub>** del anillo de pirrolidina. De 1,90-1,75 aparece un multiplete que se corresponde con los hidrógenos de los *terc*-butilos de la SiPc. Por último, de 1,19-1,09 ppm se encuentra un multiplete que pertenece a los **CH<sub>3</sub>** de los isopropilos de la PDI.

La **Figura 25** muestra el espectro de <sup>1</sup>H-RMN comparativo de las moléculas PDI-SiPc-C<sub>60</sub> **1**, SiPc de referencia **8** y PDI-SiPc **5**. Se observan las señales de los hidrógenos de la molécula **1** que coinciden con las del compuesto **8** (**H<sub>C</sub>**, **H<sub>D</sub>**) y el compuesto **5** (**H<sub>A</sub>**, **H<sub>B</sub>**, **H<sub>C</sub>**, **H<sub>D</sub>**, **H<sub>E</sub>**, **H<sub>F</sub>**).



**Figura 25.** Espectro de <sup>1</sup>H-RMN (8-3,5 ppm) comparativo de **1**, **8** y **5**.

En la **Figura 26** se observa el espectro de masas (HRMS-MALDI-TOF) de la molécula objetivo PDI-SiPc-C<sub>60</sub> **1**, obtenido en modo de ionización positivo. Se obtiene un pico a  $m/z=2489,5107$  [ $M+H^+$ ]. Además, el patrón isotópico encontrado coincide con el teórico.

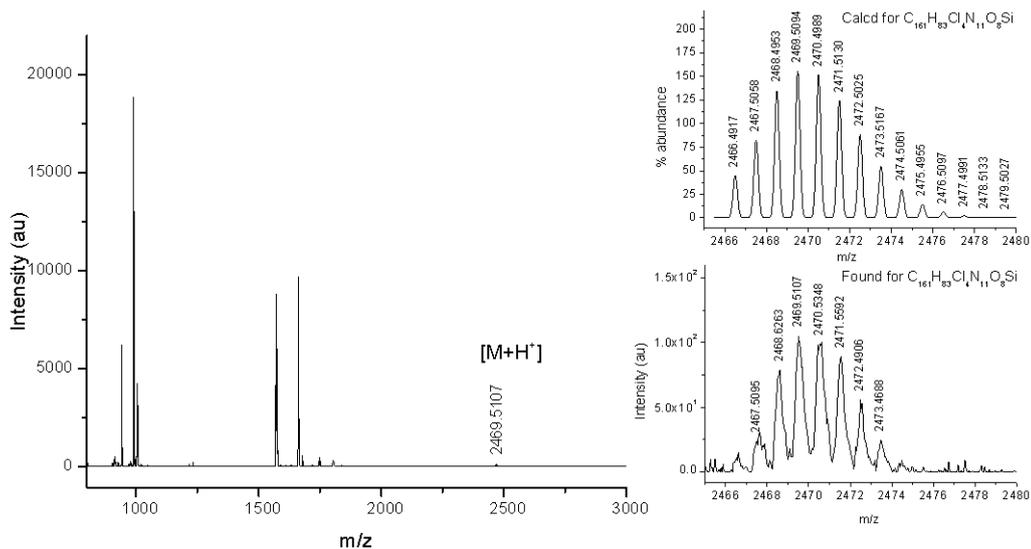


Figura 26. Espectro de masas de la molécula objetivo PDI-SiPc-C<sub>60</sub> 1.

El espectro de UV-vis de la molécula objetivo (Figura 27) permite diferenciar los máximos de absorción de cada una de las unidades por las que está formada la molécula.

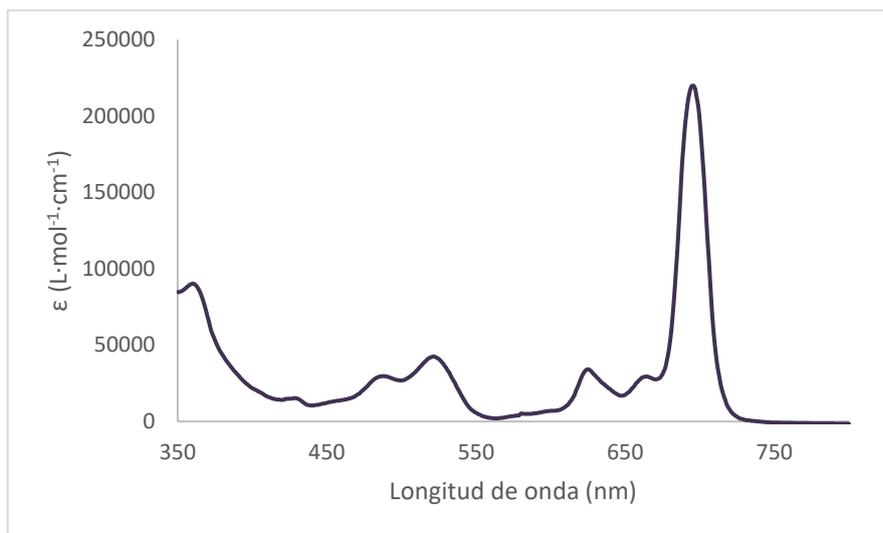


Figura 27. Espectro de UV-vis de 1.

Se observan las bandas B o Soret y Q a 360 y 695 nm respectivamente, que se corresponden con los máximos de absorción de la unidad de SiPc. También se observan otros máximos de absorción de la SiPc, aunque menos intensos, a 625 y 664 nm. A 487 y 521 nm aparecen dos máximos de absorción correspondientes a la unidad de PDI. La unidad de fullereno C<sub>60</sub> absorbe moderadamente en el espectro visible, no llegándose a apreciar correctamente en el espectro un máximo de absorción que se pueda asociar a ella.

Los datos obtenidos de la caracterización de la molécula objetivo 1 permiten confirmar que su estructura es la deseada.

Si comparamos el espectro de absorción UV-vis de la molécula objetivo PDI-SiPc-C<sub>60</sub> **1** con el de la PDI-SiPc **5**, PDI **6** (utilizado como referencia) y SiPc **8** (utilizado como referencia) podemos observar que no existe ningún desplazamiento en la longitud de onda de estudio ni ninguna diferencia en los máximos de absorción (**Figura 28**). Estos resultados sugieren que no existe ningún tipo de interacción entre unidades, tanto en la molécula de PDI-SiPc **5** como en la de PDI-SiPc-C<sub>60</sub> **1**.

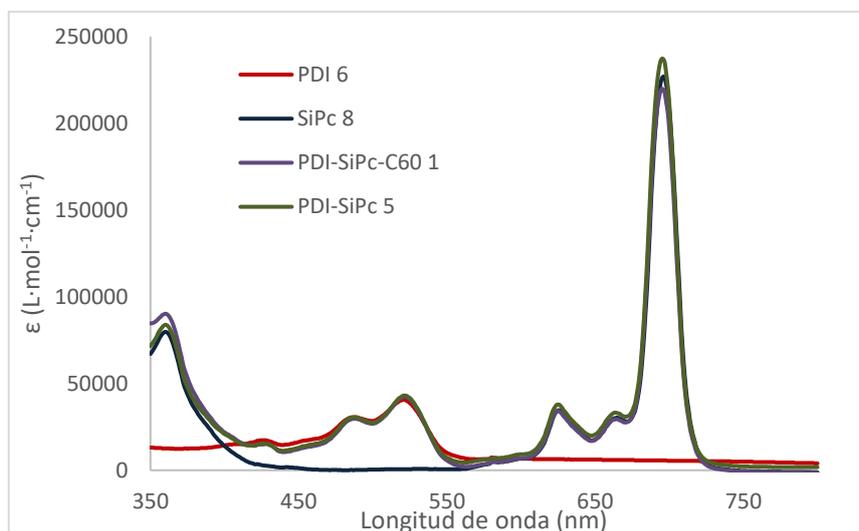


Figura 28. Espectro de UV-vis de **1**, **5**, **6** y **8**.

### 5.5 Medidas de fluorescencia y electroquímica.

El espectro de fluorescencia proporciona información sobre la desactivación de los compuestos tras ser irradiados a una longitud de onda a la que absorban.

En la **Figura 29** se observa el espectro de fluorescencia de la molécula objetivo **1**, junto con el de la PDI-SiPc **5** y la SiPc de referencia **8** al irradiar con una longitud de onda de 625 nm (longitud de onda donde solo absorbe la SiPc). Por la escala, se puede deducir que la desactivación de las tres moléculas en general es bastante alta. Sin embargo, se puede afirmar que la presencia de las unidades de PDI y C<sub>60</sub> aumenta esta desactivación, ya que al integrar la unidad de PDI se produce una mayor desactivación y, al añadir la unidad de C<sub>60</sub> a esta última se produce una desactivación todavía mayor.

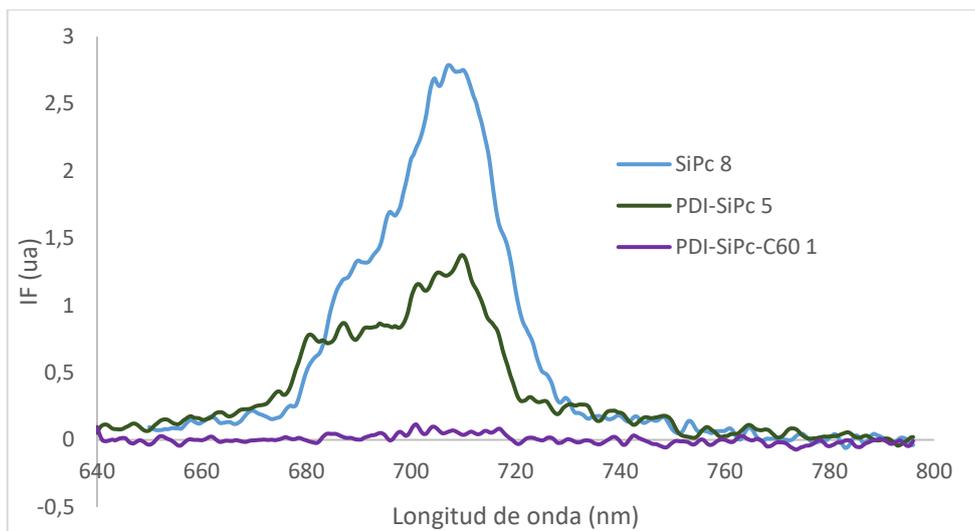


Figura 29. Espectro de fluorescencia ( $\text{CHCl}_3$ ,  $\lambda_{\text{exc}}$ : 625 nm) de SiPc ref, PDI-SiPc y PDI-SiPc-C<sub>60</sub>.

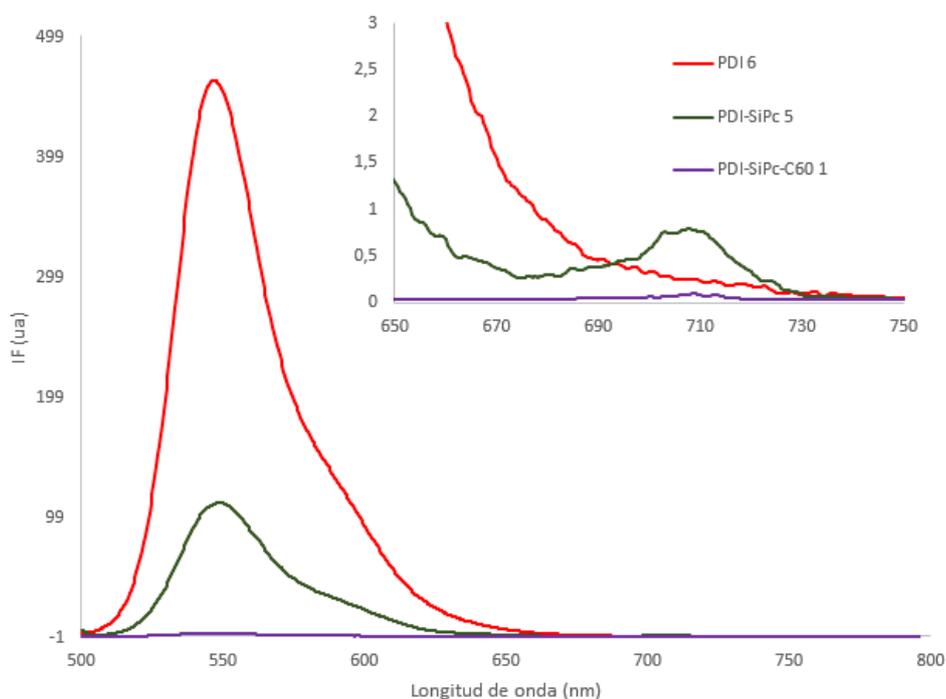
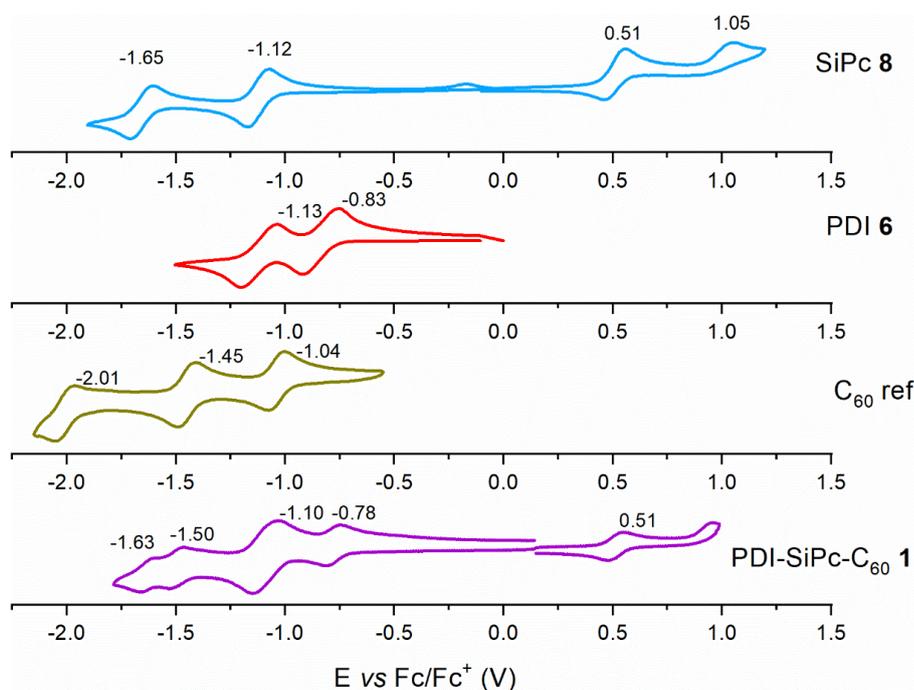


Figura 30. Espectro de fluorescencia ( $\text{CHCl}_3$ ,  $\lambda_{\text{exc}}$ : 487 nm) de PDI ref, PDI-SiPc y PDI-SiPc-C<sub>60</sub>.

En la **Figura 30** se representa el espectro de fluorescencia de la PDI-SiPc-C<sub>60</sub> **1**, PDI-SiPc **5** y la molécula PDI de referencia **6** al irradiar con una longitud de onda de 487 nm (longitud de onda a la que solo absorbe la unidad de PDI). Si comparamos con el caso anterior, se puede afirmar que la unidad de PDI emite en mayor escala que la unidad de SiPc. Sin embargo, de igual modo que irradiando a 625 nm, se observa una mayor desactivación en el caso de la PDI-SiPc-C<sub>60</sub>. Por otro lado, al cambiar la escala se puede apreciar una pequeña emisión alrededor de los 710 nm, zona de emisión de la unidad de SiPc, lo que sugiere que parte de la desactivación de la PDI ocurre a través de la unidad de SiPc.

La información que proporcionan los espectros de emisión fluorescente confirma que existe una mayor desactivación en el caso de la molécula objetivo PDI-SiPc-C<sub>60</sub> **1**. Es decir, que al irradiar a una longitud de onda a la que absorban alguna de las unidades que forman la molécula, existe una posterior desactivación que ocurre por procesos no radiativos.

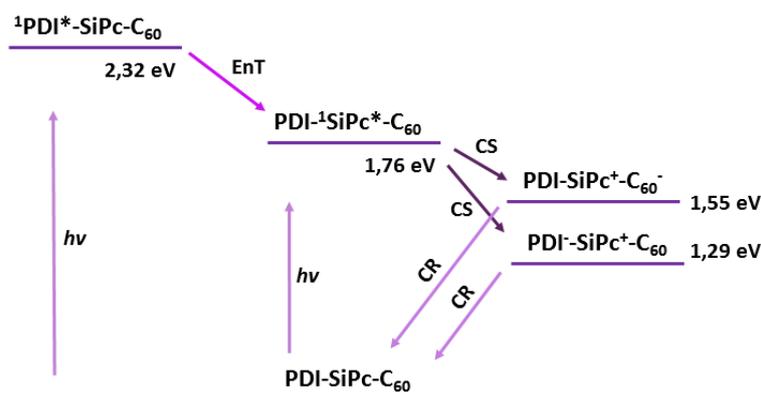
Por último, se realizan estudios de voltametría cíclica, lo que aporta información del comportamiento redox de las especies. En la **Figura 31** se encuentra representado el voltamograma de la molécula de PDI-SiPc-C<sub>60</sub> **1** en comparación con los de PDI **6**, SiPc **8** y C<sub>60</sub> de referencia. Los potenciales redox de la molécula objetivo coinciden en su totalidad con los de las moléculas de referencia. También se puede apreciar como a -1,11 V las ondas correspondientes a los potenciales de reducción de la PDI y del C<sub>60</sub> en la molécula objetivo **1** se encuentran solapados. Estos resultados indican que la interacción electrónica entre las unidades dadora y receptoras es prácticamente despreciable en el estado fundamental.



**Figura 31.** Voltamogramas cíclicos de SiPc ref, PDI ref, C<sub>60</sub> ref y PDI-SiPc-C<sub>60</sub>.

## 5.6 Diagrama de energía.

Los valores de energía de los estados excitados singlete ( $^1\text{SiPc}^*$  y  $^1\text{PDI}^*$ ) y de los estados de separación de cargas ( $\text{PDI}^-\text{SiPc}^+\text{-C}_{60}$  y  $\text{PDI}^-\text{SiPc}^+\text{-C}_{60}^-$ ) se obtienen mediante los valores obtenidos a través de la normalización de los espectros de absorción y emisión de la unidad de PDI y de  $\text{SiPc}^{25}$  y medidas de voltametría cíclica,<sup>26</sup> respectivamente. Los eventos fotoquímicos que pueden ocurrir en la tríada se muestran en la **Figura 32**.



**Figura 32.** Diagrama de niveles de energía que representa diferentes eventos fotoquímicos en PDI-SiPc-C<sub>60</sub> desde  $^1\text{PDI}^*$  y  $^1\text{SiPc}^*$ .

La excitación directa de la unidad de PDI con una longitud de onda de 487 nm puede formar un estado singlete  $^1\text{PDI}^*\text{-SiPc-C}_{60}$  (2,32 eV) que puede promover la formación del estado singlete  $\text{PDI}^-\text{SiPc}^*\text{-C}_{60}$  (1,76 eV) mediante procesos de transferencia de energía. Este hecho se puede verificar mediante el espectro de emisión de la **Figura 30**, que muestra cómo al excitar a 487 nm se produce una pequeña emisión alrededor de los 710 nm (característica de la unidad de SiPc). El estado singlete  $\text{PDI}^-\text{SiPc}^*\text{-C}_{60}$ , formado bien por transferencia de energía desde  $^1\text{PDI}^*\text{-SiPc-C}_{60}$  o por excitación directa de la unidad de SiPc a 625 nm, puede experimentar un proceso de transferencia electrónica hacia la unidad de PDI o de C<sub>60</sub>, ya que ambas poseen un carácter aceptor de electrones. Este suceso conllevaría a la formación de los estados de separación de cargas  $\text{PDI}^-\text{SiPc}^+\text{-C}_{60}$  (1,29 eV) y  $\text{PDI}^-\text{SiPc}^+\text{-C}_{60}^-$  (1,55 eV).

El diagrama muestra que la vuelta al estado fundamental tras la excitación de la tríada se lleva a cabo por procesos no radiativos y que los estados de separación de cargas son energéticamente favorables.

## 6. Conclusiones y proyección futura.

Se ha conseguido sintetizar la molécula objetivo PDI-SiPc-C<sub>60</sub> **1** con un buen rendimiento y una correcta purificación. La información proporcionada por la espectroscopia de RMN, el espectro de UV-vis y la espectrometría de masas ha permitido confirmar, en cada reacción, la presencia de la molécula deseada en cada caso.

La información proporcionada por el espectro de fluorescencia ha posibilitado la verificación de la existencia de la desactivación por medio de procesos no radiativos. Se ha observado que la excitación de las unidades de PDI y SiPc produce una emisión fluorescente que es más intensa en el caso de las moléculas de PDI **6** y SiPc **8** (compuestos utilizados como referencia), y que va disminuyendo en el caso de la PDI-SiPc **5** y, de manera drástica, en el de la PDI-SiPc-C<sub>60</sub> **1**.

Tanto los estudios de fluorescencia como electroquímicos han permitido confirmar la escasa interacción en el estado fundamental de las distintas unidades que componen la molécula.

El diagrama de energía propuesto muestra que los estados de separación de cargas son energéticamente favorables y que la vuelta al estado fundamental se produce por procesos no radiativos.

Estudios futuros permitirán conocer el tiempo de vida de los estados de separación de cargas generados, así como la dinámica de las especies transitorias mediante técnicas fotofísicas de resolución temporal como espectroscopía de emisión y absorción resueltas en el tiempo, o fotólisis de destello láser con resolución de nanosegundos o femtosegundos.

La síntesis de este tipo de moléculas está enfocada en su futura aplicación en dispositivos fotovoltaicos, por lo que además del estudio del tiempo de vida puede ser necesario investigar cuáles son las características estructurales óptimas que han de tener estas moléculas para su uso en estos dispositivos.

## 7. Bibliografía

- (1) Johnson, M. P. *Essays Biochem.* **2016**, *60*, 255.
- (2) Moser, J.; Grätzel, M. In *Electron Transfer in Chemistry*; Balzani, V., Ed. **2008**, p 588.
- (3) El-Khouly, M. E.; El-Mohsnawy, E.; Fukuzumi, S. *J. Photochem. Photobiol. C* **2017**, *31*, 36.
- (4) Gust, D.; Moore, T.; Moore, A. *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 40.
- (5) Wasielewski, M. R. *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 435.
- (6) Ortí, E.; Brédas, J. L. *J. Chem. Phys.* **1988**, *89*, 1009.
- (7) de la Torre, G.; Claessens, C. G.; Torres, T. *Chem. Commun.* **2007**, 2000.
- (8) Martín-Gomis, L.; Fernández-Lázaro, F.; Sastre-Santos, A. *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2*, 15672.
- (9) Zhang, Y.; Paek, S.; Urbani, M.; Medel, M.; Zimmermann, I.; Cho, K. T.; Ince, M.; Nazeeruddin, M.; Torres, T. *ACS Appl. Energy Mater.* **2018**.
- (10) Sibrian-Vazquez, M.; Ortiz, J.; Nesterova, I. V.; Fernández-Lázaro, F.; Sastre-Santos, A.; A. Soper, S. A.; Vicente, M. G. H. *Bioconjugate Chem.* **2007**, *18*, 410.
- (11) Guillaud G.; Simon J.; Germain, J. P. *Coord. Chem. Rev.* **1998**, *178–180*, 1433.
- (12) Hohnholz, D.; Steinbrecher, S.; Hanack, M. *J. Mol. Struct.* **2000**, *521*, 231.
- (13) Fernández-Lázaro, F.; Zink-Lorre, N.; Sastre-Santos, A. *J. Mater. Chem. A* **2016**, *4*, 9336.
- (14) Nielsen, C. B.; Holliday, S.; Chen, H. Y.; Cryer, S. J.; McCulloch, I. *Acc. Chem. Res.* **2015**, *48*, 2803.
- (15) Shao, Y.; Jiang, Y. *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *242*, 191.
- (16) Haddon, R. C. *Science* **1993**, *261*, 1545.
- (17) Ajje, H.; Alvarez, M. M.; Anz, S. J.; Beck, R. D.; Diederich, F.; Fostiropoulos, K.; Huffman, D. R.; Kratschmer, W.; Rubin, Y.; E. Schriver, K. E.; Sensharma, D.; Whetten, R. L. *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 8630.
- (18) Guldi, M. D.; Zilbermann, I.; Gouloumis, A.; Vazquez, P.; Torres, T. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 18485.
- (19) Fukuzumi, S.; Ohkubo, K.; Ortiz, J.; Gutiérrez, A. M.; Fernández-Lázaro, F.; Sastre-Santos, A. *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 10744.
- (20) El-Khouly, M. E.; Kim, J.; Kay, K.; Fukuzumi, S. *J. Porphyrins Phthalocyanines* **2013**, *17*, 1055.
- (21) Martín-Gomis, L.; Ohkubo, K.; Fernández-Lázaro, F.; Fukuzumi, S.; Sastre-Santos, A. *Org. Lett.* **2007**, *9*, 3441.
- (22) Céspedes-Guirao, F. J.; Martín-Gomis, L.; Ohkubo, K.; Fukuzumi, S.; Fernández-Lázaro, F.; Sastre-Santos, A. *Chemistry* **2011**, *17*, 9153.
- (23) Martín-Gomis, L.; Peralta-Ruiz, F.; Thomas, M. B.; Fernández-Lázaro, F.; D'Souza, F.; Sastre-Santos, A. *Chem. - Eur. J.* **2017**, *23*, 3863
- (24) Maggini, M.; Scorrano, G.; Prato, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 9798.
- (25) La energía de la transición 0-0 ( $E_{0-0}$ ) se puede determinar mediante la intersección de los espectros normalizados de absorción y emisión (Gierschner, J.; Cornil, J.; Egelhaaf, H. J. *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 173).
- (26) Los valores de energía de los estados de separación de cargas se calculan directamente como la diferencia entre los valores de potencial de oxidación y reducción de las unidades implicadas en los procesos.