



FACULTAD DE FARMACIA

Grado en Farmacia

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE PERILENODIIMIDAS CON POTENCIALES APLICACIONES ENERGÉTICAS

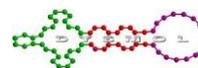
Memoria de Trabajo Fin de Grado

Sant Joan d'Alacant

Junio 2018

Autora: Laura Jiménez Gómez
Modalidad: Experimental
Tutores: Fernando Fernández Lázaro
Nathalie Zink Lorre

ABREVIATURAS Y ACRÓNIMOS



LISTA DE ABREVIATURAS Y ACRÓNIMOS

^{13}C RMN - resonancia magnética nuclear de carbono-13

^1H RMN - resonancia magnética nuclear de hidrógeno-1

EM - espectrometría de masas

MALDI-TOF – del inglés *matrix assisted laser desorption/ionization - time of flight*, espectrometría de masas por desorción/ionización laser asistida por matriz con detector de tiempo de vuelo

IR - espectroscopía infrarroja

UV-vis - espectroscopía ultravioleta visible

nm - nanometros

μL - microlitros

ppm - partes por millón

M - molar

PDA – dianhídrido del ácido perileno-3,4,9,10-tetracarboxílico

PDI – diimida del ácido perileno-3,4,9,10-tetracarboxílico

TMS - tetrametilsilano

TTF - tetratiafulvaleno

PCBM - éster metílico del ácido [6,6]fenil- C_{60} -butírico

s - singlete

d - doblete

t - triplete

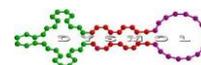
m - multiplete

q - quintuplete

HOMO - del inglés *highest occupied molecular orbital*, orbital ocupado de mayor energía

LUMO - del inglés *lowest unoccupied molecular orbital*, orbital desocupado de menor energía

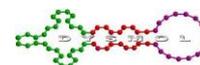
OSC - del inglés *organic solar cell*, célula solar orgánica



ÍNDICE

- I. RESUMEN
- II. INTRODUCCIÓN
 - A) Perilenodiimidias
- III. ANTECEDENTES
- IV. OBJETIVOS
- V. DISCUSIÓN Y RESULTADOS
 - Síntesis de PDI 1
 - Síntesis de PDI 2
 - Síntesis de PDI 3
 - Síntesis de PDI 4
 - Síntesis de PDI 5
 - Síntesis de PDI 6
- VI. CONCLUSIONES
- VII. EXPERIMENTAL



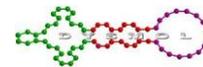


I. RESUMEN

La presente Memoria trata de la síntesis y caracterización de varias perilenodiimidias (PDI) para su posterior aplicación en dispositivos fotovoltaicos orgánicos gracias a sus propiedades físicas y químicas.

Las PDI son cromóforos orgánicos semiconductores que poseen unas propiedades físicas excepcionales. Estas últimas pueden modificarse estratégicamente mediante la introducción de diferentes sustituyentes por medio de reacciones químicas en cualquiera de sus posiciones funcionalizables. 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 la síntesis de nuevos derivados de PDI que puedan ser útiles en la preparación de células solares más eficientes.

Este trabajo se ha dedicado a la preparación de dos nuevas PDI, en sendos procesos sintéticos por etapas, y a su caracterización, tanto respecto a su estructura, como a algunas propiedades químico-físicas, tales como potenciales redox y posición de los niveles energéticos de los orbitales frontera.



II. INTRODUCCIÓN

Hoy en día, debido al aumento de la población y el desarrollo mundial, surge la necesidad de crear nuevas tecnologías con el objetivo de satisfacer la demanda y el consumo de energía. Actualmente, ésta se obtiene mayormente de la energía química almacenada en combustibles fósiles. Las reservas de estos combustibles son agotables y, por tanto, implican el encarecimiento de los productos. Además, su combustión libera gran cantidad de agentes contaminantes al medio ambiente, lo cual está originando unos niveles alarmantes de polución y produciendo, en consecuencia, problemas ecológicos y sanitarios.

Es este contexto el que nos sitúa en la tesitura de buscar otros métodos para obtener nuevas fuentes de energía limpia y renovable. Para ello, se espera que la ciencia de materiales, la síntesis orgánica, la fotofísica y otras áreas colaboren en la búsqueda de una solución para el presente problema de abastecimiento energético.¹

La ciencia de materiales puede definirse como el campo de conocimiento encargado de investigar la relación entre la estructura y las propiedades de los materiales. La posibilidad de modificar las propiedades de la materia permite diseñar y sintetizar las diferentes unidades para obtener materiales con diferentes propiedades físicas para ser aplicados en diversos sectores (Figura 1).

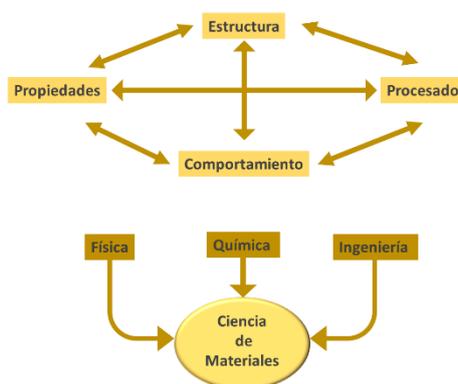
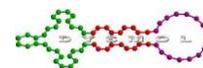


Figura 1: Ciencia de los Materiales.

¹ a) Schlenker, C. W.; Thompson, M. E. *Chem. Commun.* **2011**, 47, 3702 b) Martínez, M. V.; de la Torre, G.; Torres, T. *Chem. Commun.* **2010**, 46, 7090



En este planteamiento, el papel de la química orgánica es fundamental, ya que, a través de la síntesis, permite la generación de moléculas que absorban intensamente la luz y que puedan dar lugar a fenómenos de transferencia electrónica fotoinducida.

Dentro de estos materiales, los denominados “Materiales Moleculares Orgánicos”² han protagonizado una auténtica revolución, ya que están constituidos por moléculas discretas de origen orgánico o metal-orgánico que, tras su posterior organización en algún tipo de fase condensada (cristal, cristal-líquido, película fina...) forman sistemas supramoleculares con propiedades ópticas, magnéticas y/o eléctricas no convencionales. Estas propiedades provienen de las características físico-químicas de las unidades moleculares individuales, pero su manifestación se hace posible por la disposición relativa que éstas adoptan en dicha fase.

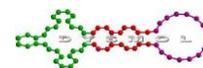
La ventaja de estos materiales frente a los inorgánicos tradicionales es la posibilidad de modular sus propiedades, como por ejemplo el color de la emisión o la zona de absorción, por introducción de variaciones mediante síntesis orgánica sobre una estructura base conocida.

Con el fin de aprovechar la energía solar, la fuente de energía más abundante y barata de la Tierra, se han desarrollado nanoestructuras con arquitecturas adecuadas para su estudio que imitan el modelo de la fotosíntesis natural.³ Estos materiales transforman la radiación electromagnética del Sol en energía eléctrica, con lo cual se puede obtener electricidad de una fuente de energía inagotable, renovable y no contaminante, alternativa a los combustibles fósiles.

El proceso está basado en la transferencia de energía fotoinducida entre moléculas, hasta llegar a un centro de reacción donde se obtiene un estado de separación de cargas de vida larga, generado por transferencia de electrones entre moléculas dadoras yceptoras. Este es el proceso que se intenta emular

² Los Materiales Moleculares en España en el Umbral del Siglo XXI, (Eds. Vázquez, P.; Torres, T.; Martín, N.), UAM Ediciones, Colección de Estudios, Madrid, 2001

³ Harriman, A.; Ziessel, R. *Coord. Chem. Rev.* **1998**, 171, 331



mediante sistemas artificiales simplificados para obtener una corriente de electrones que dé lugar a energía eléctrica utilizable por el hombre.⁴

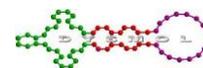
Actualmente, la mayoría de los paneles solares del mercado están preparados con silicio, ya sea monocristalino o policristalino, que es un material rígido, pesado y costoso. En cambio, los dispositivos fabricados con materiales orgánicos presentan numerosas ventajas frente a los convencionales como por ejemplo, ser más ligeros, poder adaptarse a sustratos flexibles y tener un menor coste de fabricación. Además, las células solares orgánicas tienen un potencial de aplicación mucho mayor, como pueden ser las ventanas polarizadas u objetos flexibles como bolsas o persianas. Aun así, todavía cuentan con desventajas como el tiempo de vida media, rendimiento o eficacia, las cuales se tratan de mejorar poco a poco.

Las primeras células solares orgánicas descritas en la bibliografía utilizaban moléculas planas y de bajo peso molecular como porfirinas o ftalocianinas por su capacidad como dadoras de electrones. Y, mientras que existe una gran variedad de estructuras que han sido empleadas como dadores electrónicos, el diseño de buenos aceptores sigue siendo un reto. Los derivados del fullereno destacan por su capacidad aceptora de electrones, pero presentan diversas limitaciones como son el elevado coste de preparación, la escasa absorción de luz en el visible, la dificultad para modificar la posición de sus niveles energéticos, etc.

Esto ha dado lugar a la búsqueda de otras estructurasceptoras de electrones entre las que prevalecen las perilenodiimidias, las cuales se encuentran entre los compuestos orgánicos más estables. Estas moléculas cuentan con gran facilidad de funcionalización química, intensa absorción de luz en el visible y, su capacidad aceptora puede llegar a ser similar a la de los fullerenos.⁵

⁴ a) Grätzel, M.; Moser, J. E. *Electron transfer in chemistry. Solar energy conversion*. Vol. 5. Wiley VCH Verlag, Weinheim, **2001**; 589; b) Wasielewski, M. R. *Chem. Rev.*, **1992**, 92, 435

⁵ a) He, Y.; Li, Y. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, 13, 1970; b) Zhang, F.; Zhuo, Z.; Zhang, J.; Wang, X.; Xu, X.; Wang, Z.; Xin, Y.; Wang, J.; Wang, J.; Tang, W.; Xu, Z.; Wang, Y. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* **2012**, 97, 71; c) Fernández-Lázaro, F.; Zink-Lorre, N.; Sastre-Santos, A.; *J. Mater. Chem. A*, **2016**, 4, 9336-9346



A) Perilendiimidias

En 1913, M. Kardos sintetizó por primera vez las diimidias del ácido perileno-3,4,9,10-tetracarboxílico, por ejemplo la *N,N*-dimetilPDI (también conocida como pigmento rojo 179. Figura 2).⁶ Inicialmente, las PDI se utilizaron 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 unas altas estabilidades química y térmica. Además, permitían la obtención de una amplia gama de colores, con tonos de rojo a negro, según su estructura química y empaquetamiento molecular en estado sólido (Figura 2).⁷

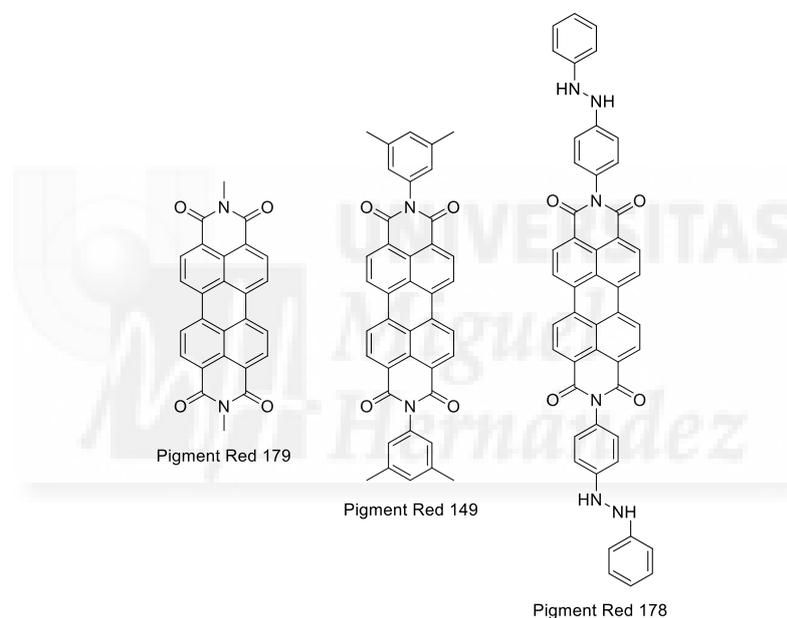
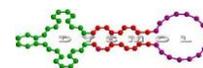


Figura 2: PDI usadas a nivel industrial como colorantes.

Sin embargo, las PDI tenían otras propiedades únicas que se fueron descubriendo durante los siguientes años, como por ejemplo, sus propiedades fluorescentes, que fueron descritas en 1959. Si a esto le añadimos su gran estabilidad fotoquímica y su carácter aceptor de electrones, debido a los grupos imida electroatrayentes, nos encontramos ante buenos candidatos para ser usados en aplicaciones ópticas y electrónicas, por lo que hoy en día, se están

⁶ Kardos, M. Patente alemana, DE276956, 1913

⁷ Herbst, W.; Hunger, K. *Industrial Organic Pigments*, 2nd ed., Wiley-VCH, 1997



abriendo camino hacia el desarrollo de nuevas aplicaciones como fase activa en dispositivos fotovoltaicos, electroluminiscentes o láseres.⁸

La estructura del perileno consta de dos naftalenos fusionados por sus posiciones α . El núcleo de perileno tiene doce posiciones modificables, lo que permite obtener un sinfín de derivados con diferentes propiedades.⁹ Las posiciones *peri* son las número 3, 4, 9 y 10, que en el caso de las PDI están funcionalizadas con los grupos imida. Las posiciones *bahía* y, por último, las posiciones *orto* (2, 5, 8 y 11) son las llamadas bahía y, 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 3).

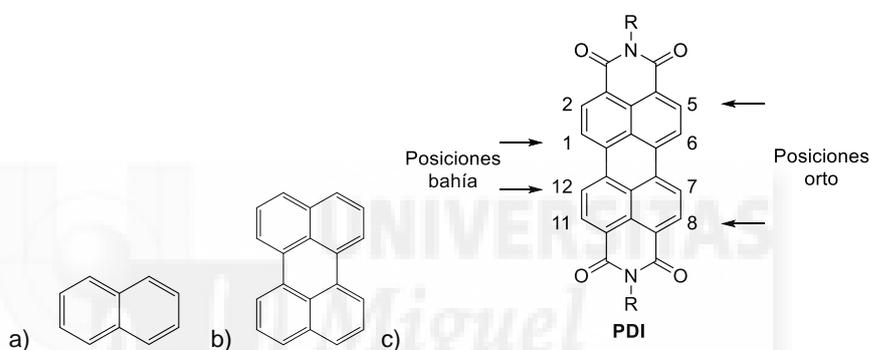


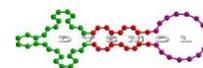
Figura 3: a) Estructura del naftaleno. b) Estructura del perileno. c) Estructura y numeración de la perilendiimida.

Se ha demostrado que la naturaleza de los sustituyentes en las posiciones imida tiene una influencia insignificante en las propiedades ópticas de las PDI, lo cual se ve reflejado en los espectros de absorción y emisión, que prácticamente permanecen invariables. Esto se debe a la presencia de nodos sobre el nitrógeno de los grupos imida tanto en el HOMO como en el LUMO, lo que conduce al desacoplamiento electrónico entre el núcleo de la PDI y dichos sustituyentes. En cambio, la introducción de sustituyentes electrón-dadores en las posiciones bahía produce una notable modificación en el espectro.¹⁰

⁸ a) Herrmann, A.; Müllen, K. *Chem. Lett.* **2006**, *35*, 978; b) Chen, Z.; Lohr, A.; Saha-Möller, C. R.; Würthner, F. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 564; c) Langhals, H. *Helv. Chim. Acta* **2005**, *88*, 1309; d) Ahrens, M. J.; Sinks, L. E.; Rybtchinski, B.; Liu, W.; Jones, B. A.; Giaimo, J. M.; Gusev, A. V.; Goshe, A. J.; Tiede, D. M.; Wasielewski, M. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 8284; e) Signoretto, M.; Zink-Lorre, N.; Suárez, I.; Font-Sanchis, E.; Sastre-Santos, A.; Chirvony, V. S.; Fernández-Lázaro, F.; Martínez-Pastor, J.P. *ACS Photonics*, **2017**, *4*, 114

⁹ Huang, C.; Barlow, S.; Marder, S. R. *J. Org. Chem.* **2011**, *76*, 2386

¹⁰ Langhals, H.; Demmig, S.; Huber, H. *Spectrochim. Acta* **1988**, *44A*, 1189



Las PDI son compuestos altamente fluorescentes. Aquellos sin sustituyentes en las posiciones bahía tienen rendimientos cuánticos de fluorescencia iguales o muy próximos a 1,¹¹ mientras que la introducción de sustituyentes en estas posiciones puede, dependiendo de los casos, producir disminución o, incluso, la desactivación (*quenching*) de la fluorescencia.¹²

Cuando se estudian compuestos con sustituyentes dadores de densidad electrónica en las bahías (Figura 4a) se observan grandes cambios en las bandas de absorción. Generalmente, se produce un desplazamiento batocrómico, que será tanto más pronunciado cuanto mayor sea el carácter dador π del sustituyente. Por ejemplo, las piperidinas provocan un desplazamiento en el espectro de absorción de, al menos, 150 nm con respecto a la PDI sin sustituyentes, así como la aparición de bandas de transferencia electrónica, por lo que el color pasa de rojo a verde. Esta variación del espectro depende también del número de sustituyentes (cuantos más grupos dadores haya mayor será el desplazamiento batocrómico) y de su posición (por ejemplo, las piperidinas en posición 1,7 provocan un desplazamiento mayor que cuando están en 1,6, como se aprecia en la Figura 4b).¹³

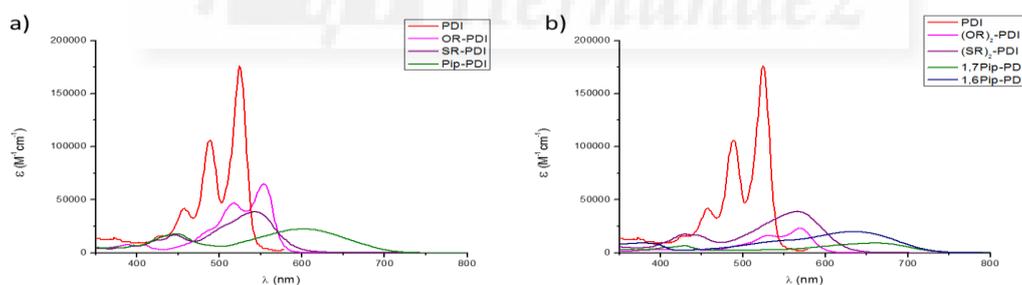


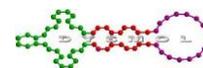
Figura 4: a) Espectros de absorción de PDI monosustituidas en posición 1 comparados con una PDI sin sustituir. b) Espectros de absorción de PDI disustituidas en posición 1,6(7) comparados con una PDI sin sustituir.

Las PDI son insolubles en disolventes orgánicos debido a su tendencia a agregarse (efecto π - π *stacking*). Su solubilidad aumenta si se introducen:

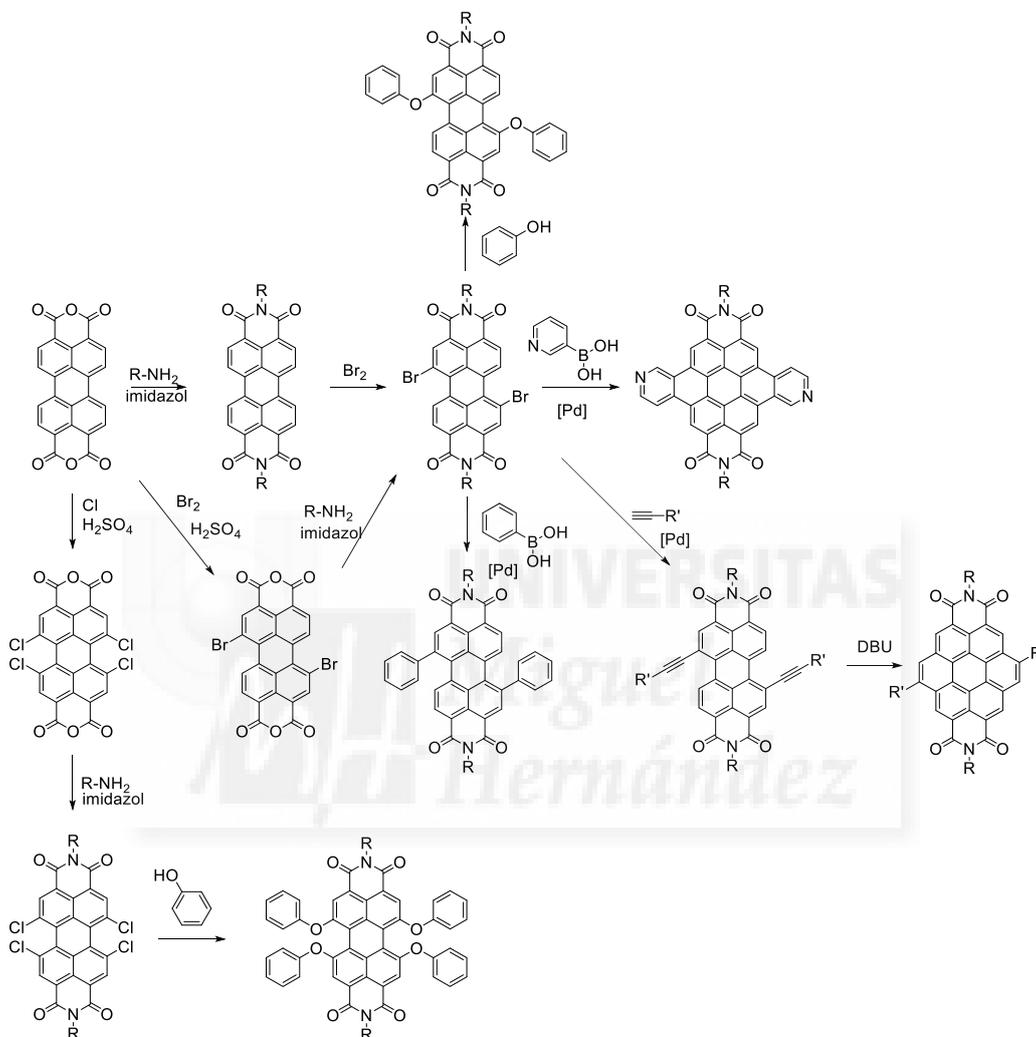
¹¹ Würthner, F. *Chem. Commun.* **2004**, 1564

¹² Zhao, Y.; Wasielewski, M. R. *Tetrahedron Lett.* **1999**, 40, 7047

¹³ Fan, L. Q.; Xu, Y. P.; Tian, H. *Tetrahedron Lett.* **2005**, 46, 4443

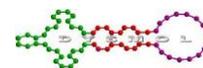


- Cadenas alquílicas ramificadas o anillos aromáticos *o,o'*-disustituídos en los nitrógenos.
- Sustituyentes en las posiciones bahía u *orto*.



Esquema 1: Preparación de PDI con sustituyentes en las posiciones bahía.

La PDI representa la estructura inicial a partir de la cual se pueden sintetizar nuevos cromóforos. Como se muestra en el esquema 1, los derivados dibromados y tetraclorados de la PDI son los intermedios clave para la síntesis de una amplia variedad de otros compuestos sustituidos en las posiciones bahía y son obtenidos, generalmente, por imidación de los correspondientes derivados halogenados del ácido perileno-3,4,9,10-tetracarboxílico (PDA).



La sustitución nucleofílica de los sustituyentes bromo en la posición bahía es relativamente sencilla y, en general, los productos pueden aislarse con rendimientos relativamente altos; como se muestra en el esquema, como nucleófilos se han empleado fluoruro,¹⁴ cianuro,¹⁵ fenol,¹⁶ y aminas¹⁷, lo que aporta a las PDI una gran variedad de propiedades ópticas y electrónicas debido al acoplamiento electrónico significativo entre los sustituyentes y los núcleos de PDI. Además, las dibromo-PDI también se han usado en acoplamientos C-C catalizados por metales de transición, tales como las reacciones Suzuki, Stille y Sonogashira, para obtener diversas PDI funcionalizadas con grupos (hetero)arilo y alquínilo.

Generalmente, los perilenos han sido utilizados como compuestos aceptores de electrones, pero según el tipo de sustituyente que se inserte en las posiciones bahía se pueden modular sus propiedades. Si los sustituyentes son electrón-atrayentes, aumenta el carácter aceptor del compuesto y, si los sustituyentes son electrón-dadores se puede llegar a tener PDI con carácter dador.

La funcionalización de las posiciones bahía de la PDI da lugar a la torsión del núcleo aromático, lo que disminuye la interacción entre las moléculas. Por ello, se ha diseñado otra ruta capaz de funcionalizar la PDI sin distorsionar la planaridad de la molécula, ya que puede resultar beneficiosa para su aplicación en dispositivos. Ésta consiste en la funcionalización de las posiciones 2,5,8,11 (llamadas orto), descrita por A. Osuka en 2009, mediante la reactividad selectiva de un catalizador de rutenio. Inicialmente, se consiguió la arilación y alcoxilación directa de estas posiciones.¹⁸ Estos derivados mostraron propiedades únicas como mejor solubilidad, alta fluorescencia en estado sólido y, sobre todo, la conservación de la planaridad de la PDI. La posterior funcionalización de las posiciones orto con ésteres borónicos ofrece

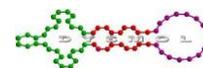
¹⁴ Würthner, F.; Osswald, P.; Schmidt, R.; Kaiser, T. E.; Mansikkamaeki, H.; Koenemann, M. *Org. Lett.* **2006**, *8*, 3765

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

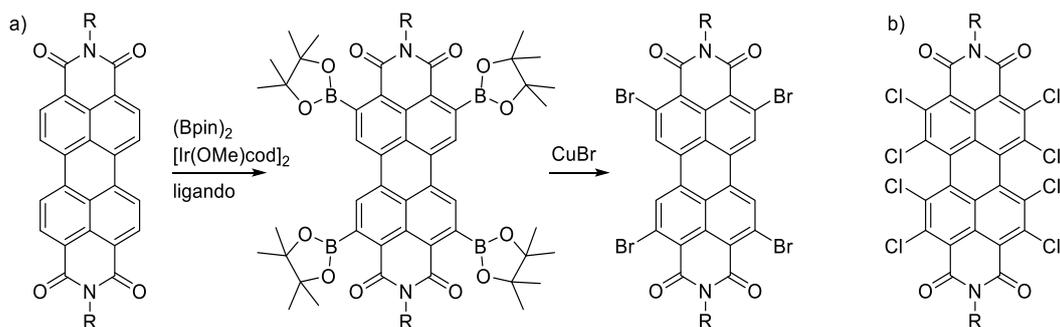
¹⁶ a) Posch, P.; Thelakkat, M.; Schmidt, H. W. *Synth. Met.* **1999**, *102*, 1110; b) Schneider, M.; Müllen, K. *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 352

¹⁷ Zhao, Y.; Wasielewski, M. R.; *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 7047

¹⁸ a) Nakazono, S.; Easwaramoorthi, S.; Kim, D.; Shinokubo, H.; Osuka, A. *Org. Lett.* **2009**, *11*, 5426; b) 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



muchas posibilidades de síntesis al poder ser sustituidos por halógenos (Esquema 2a).¹⁹ Posteriormente, en 2010, F. Würthner publicó una PDI completamente funcionalizada con átomos de cloro en las 8 posiciones de su núcleo aromático para su estudio en transistores orgánicos de efecto campo (Esquema 2b).²⁰

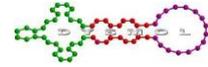


Esquema 2: a) Funcionalización de las PDI en orto. b) PDI completamente funcionalizada



¹⁹ a) Battagliarin, G.; Li, C.; Enkelmann, V.; Müllen, K. *Org. Lett.* **2011**, *13*, 3012; b) Teraoka, T.; Hiroto, S.; Shinokubo, H. *Org. Lett.* **2011**, *13*, 2532

²⁰ Gsänger, M.; Oh, J. H.; Könemann, M.; Hoffken, W.; Krause, A. M.; Bao, Z. N.; Würthner, F. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 740



III. ANTECEDENTES

Las células solares o células fotovoltaicas se definen como dispositivos a través de los cuales se obtiene electricidad directamente de la luz solar. Una célula solar orgánica (OSC) es aquella en la que los componentes fotoactivos son de naturaleza orgánica. Su estructura básica está formada por al menos dos materiales fotoactivos, uno que actúa como dador de electrones y otro que actúa como aceptor de los mismos. Ambos componentes tienen que estar en contacto, a través de la denominada zona de difusión o interfase.

La estructura y los procesos físicos que ocurren en las celdas ayudan a un mejor entendimiento del sistema (Figura 5):

- a) Cuando la luz solar incide sobre el dispositivo, éste absorbe los fotones procedentes de la luz y, como resultado, se crea un excitón, que es un par electrón-hueco que queda unido por fuerzas electrostáticas.
- b) El excitón difunde hacia la zona de difusión.
- c) En estas dos capas existen diferentes energías de ionización y diferentes afinidades electrónicas, por lo que en la zona de difusión se generan fuerzas electrostáticas que pueden crear un campo eléctrico tan fuerte como para dividir el excitón, separándose huecos y electrones.
- d) Cuando la zona de difusión está saturada, los electrones son dirigidos a la capa aceptora y los huecos a la capa dadora, creando cargas libres que son dirigidas a sus respectivos electrodos, las cargas negativas al ánodo y las positivas al cátodo, con ayuda del campo eléctrico interno.

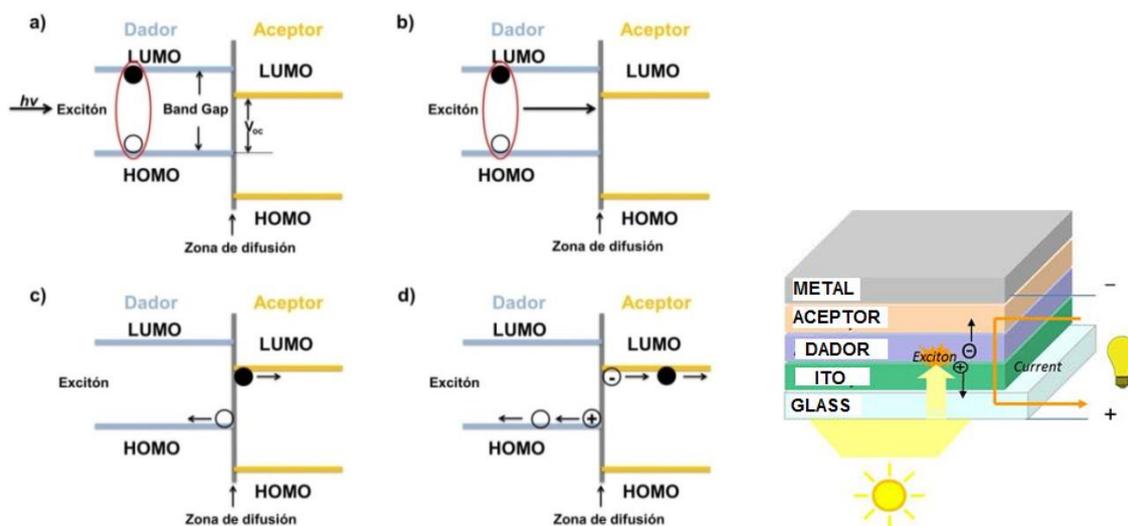
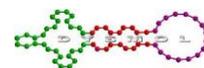


Figura 5: Esquema de cómo obtiene fotocorriente una OSC. Figura 6: Estructura general de una OSC.

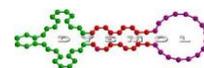
Los sistemas aceptores por excelencia son derivados del fullereno (C_{60}), como el éster metílico del ácido [6,6]fenil- C_{61} -butírico (PCBM),²¹ ya que cuentan con una rápida separación de cargas, una difusión del excitón óptima, alta afinidad electrónica y una energía de reorganización pequeña. Pero en cambio, presentan una serie de limitaciones como una reducida absorción en la región del visible, por lo que crean pocos excitones y contribuyen poco a la fotocorriente, su baja estabilidad al aire y su alto coste de fabricación. De ahí que se hayan estudiado alternativas como los derivados de PDI.

Los derivados de PDI ofrecen propiedades como la fácil modulación de sus niveles HOMO-LUMO, altos coeficientes de extinción molar, altas movilidades electrónicas y, en algunos casos, afinidades electrónicas parecidas a las observadas en derivados de C_{60} .⁶

La primera celda publicada con esta estructura se realizó en 1986 por C. W. Tang,²² utilizando dos componentes fotoactivos, dador y aceptor, en las capas activas. Una ftalocianina de cobre (CuPc) formaba la capa dadora y un

²¹ a) Liu, Y. H.; Zhao, J.B.; Li, Z. K., *et al. Nat. Commun.* **2014**, 5, 5293 b) Li, Y. F. *Chem. Asian J.* **2013**, 10, 2316 c) He, Y. J.; Chen, H. Y.; Hou, J. H.; Li, Y. F.; *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 1377 d) He, Y. J.; Zhao, G. J.; Peng, B.; Li, Y. F.; *Adv. Funct. Mater.* **2010**, 20, 3383

²² Tang, C. W.; *Appl. Phys. Lett.* **1986**, 48, 183



derivado de perileno formaba la capa aceptora (Figura 6), obteniéndose una eficiencia del 1%.

En el año 2000 S. R. Forrest *et cols.* aumentaron la eficiencia a un 2,7% utilizando una celda similar a la utilizada por C. W. Tang, pero añadiendo una capa adicional de batocuproína (Figura 6) que actúa como capa transportadora de electrones y bloqueante de excitones.²³

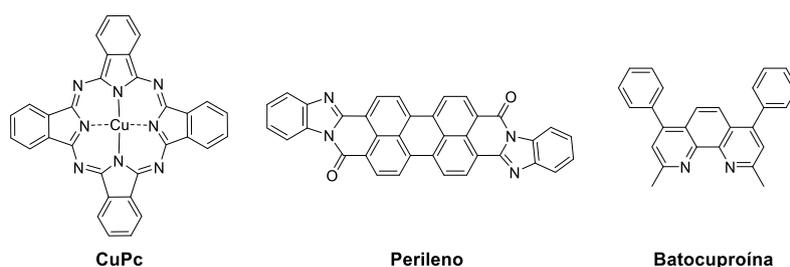


Figura 6: Sistemas dador (CuPc), aceptador (perileno) y transportador de electrones/bloqueante de excitones (batocuproína) utilizados por Forrest *et cols.*

Uno de los últimos trabajos dentro de este contexto se ha publicado recientemente (2017) por H. Yan *et cols.* En él, se presenta un estudio para mejorar la capacidad de recolección de la luz, en el que usaron P3TEA y SF-PDI₂ (Figura 9),²⁴ consiguiendo un incremento en la eficiencia hasta el 10,8%.

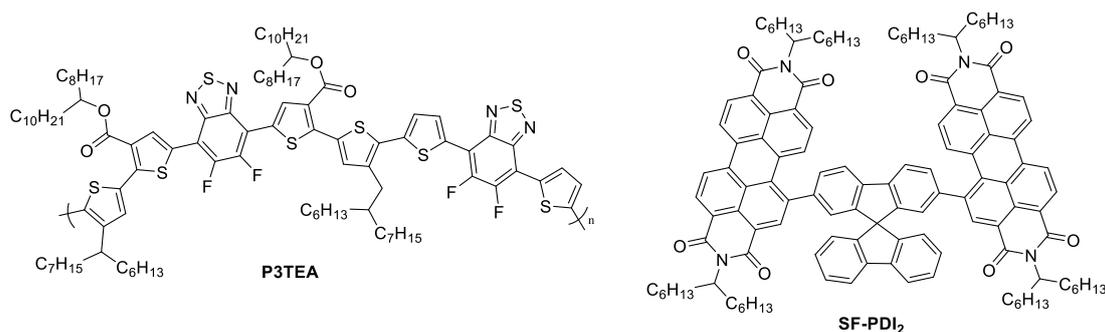
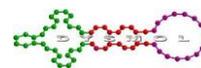


Figura 9: Estructura del polímero P3TEA y de la molécula SF-PDI₂.

²³ Peumans, P.; Bulovic, V.; Forrest, S. R.; *Appl. Phys. Lett.* **2000**, 76, 2650

²⁴ Zhao, J. B.; Li, Y. K.; Lin, H. R.; et al.; *Energy Environ. Sci.* **2015**, 8, 520



IV. OBJETIVOS

A partir de los antecedentes descritos y teniendo en cuenta la experiencia del grupo de investigación en la síntesis de derivados de perilenodiimidias, se planteó como objetivo principal de este Trabajo Fin de Grado (TFG) la síntesis de derivados de PDI que puedan actuar como sistemas aceptores no fullerénicos para células solares. El estudio de las propiedades de éstas se llevará a cabo en colaboración con el Dr. Morten Madsen de la Universidad del Sur de Dinamarca y queda fuera del ámbito de este TFG.

Se plantea la preparación y caracterización de diferentes derivados de la perilenodiimida variando los sustituyentes de las posiciones bahía y orto de la PDI para estudiar cómo afecta dicha sustitución en la morfología del dispositivo. Las moléculas objetivo son las siguientes:

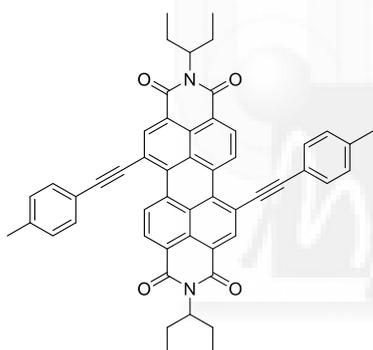


Figura 10: PDI **3** sustituida en la región bahía.

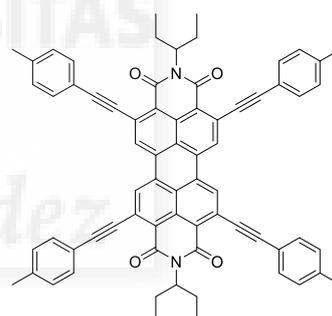


Figura 11: PDI **6** sustituida en las posiciones orto.

Se sintetizarán las PDI **3** y **6** (figuras 10 y 11) con grupos *p*-toliletinilo conjugados bien en las posiciones 1 y 7 de la bahía, o en las cuatro posiciones *orto*, respectivamente, utilizando reacciones de Sonogashira.

El empleo de los distintos sustituyentes servirá, no solo para romper la tendencia de apilamiento y ralentizar el proceso de recombinación, sino además para variar los valores HOMO-LUMO y ver cómo afectan éstos en la eficiencia de la celda.

La figura 12 muestra el esquema sintético que se empleará para la obtención de las dos PDI deseadas.

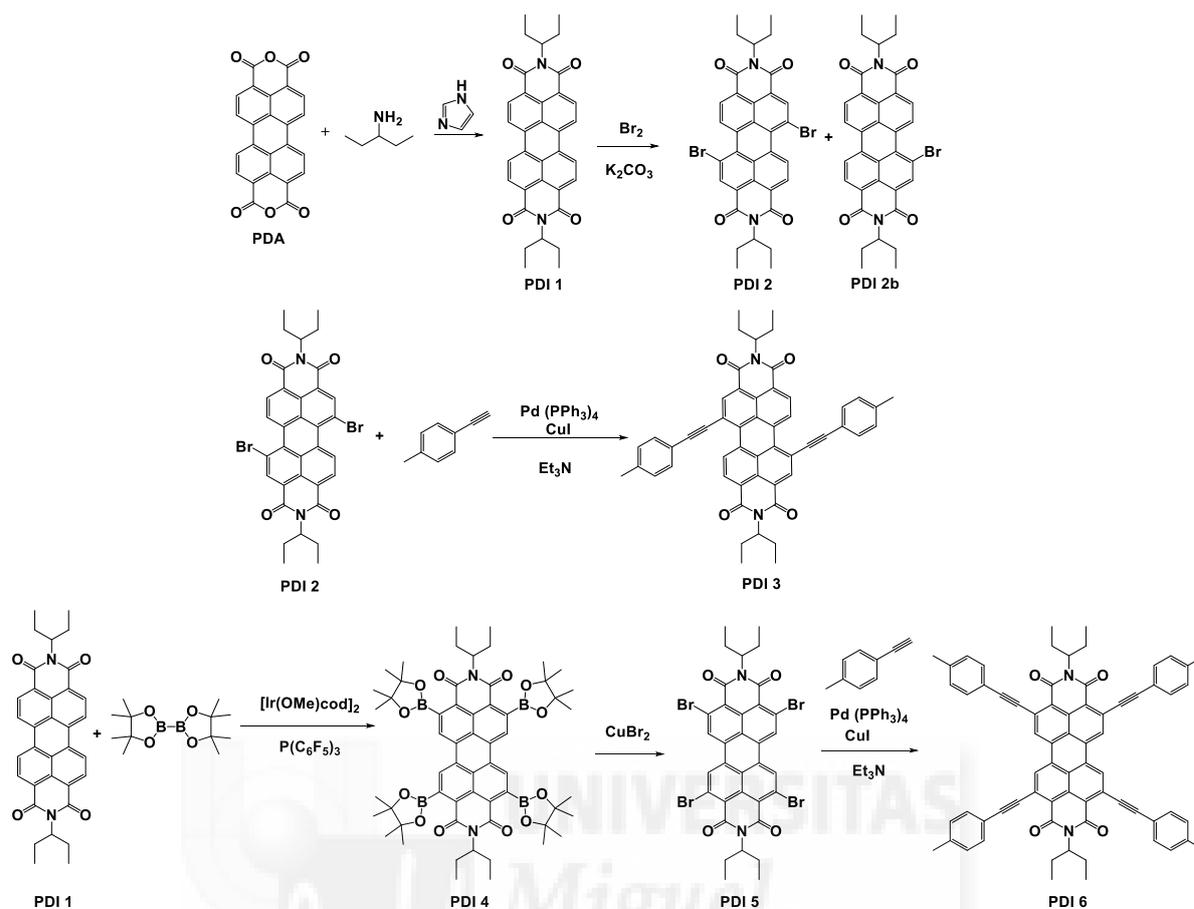
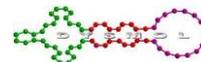
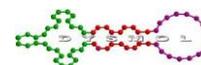


Figura 12: Esquema sintético para la preparación de 3 y 6.



V. DISCUSIÓN Y RESULTADOS

A continuación se detalla la síntesis de cada uno de los compuestos:

- **Síntesis de PDI 1**

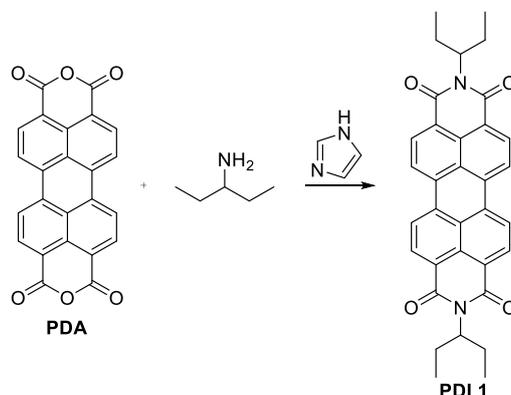


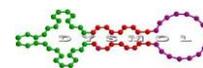
Figura 13: Reacción para la síntesis de la PDI 1.

La PDI 1 se obtuvo siguiendo el método descrito.²⁵ Para ello, en un matraz de fondo redondo de 10 mL se añaden 2 g de etilpropilamina (19,6 mmol), 3,8 g de perileno-3,4:9,10-tetracarboxidianhídrido comercial (PDA) (9,68 mmol) y 26 g de imidazol. Se calienta a 160°C con reflujo y bajo una atmósfera de argón. Una hora más tarde, aparece una masa sólida que se disuelve con 10 mL de N-metilpirrolidona y se deja calentar durante 3 horas más. A continuación, se detiene la calefacción y se disuelve la mezcla con etanol. El crudo se deja agitando con 400 mL de HCl 2M toda la noche. Después, se filtra a vacío, se lava con 400 mL K₂CO₃ 10% en varias porciones y luego con 400 mL de agua. El crudo se deja secar en la estufa.

Se purifica mediante cromatografía en columna con gel de sílice y diclorometano como eluyente, obteniéndose 4,33 g de producto (84%).

En la figura 14 se muestra el espectro de ¹H RMN de la PDI 1 donde aparece un multiplete a 8,64 ppm correspondiente a los 8 protones aromáticos y un quintuplete a 5,07 ppm correspondiente a los 2 protones de los carbonos unidos a los grupos imida. También aparecen dos multipletes a 2,25 ppm y 1,95 ppm pertenecientes a los 8 protones de los cuatro grupos CH₂ y un triplete

²⁵ Demming, S.; Langhals, H.; *Chem. Ber.* **1988**, *121*, 225



a 0,93 ppm correspondiente a los 12 hidrógenos correspondientes a los grupos CH₃ de las cadenas de etilpropilo.

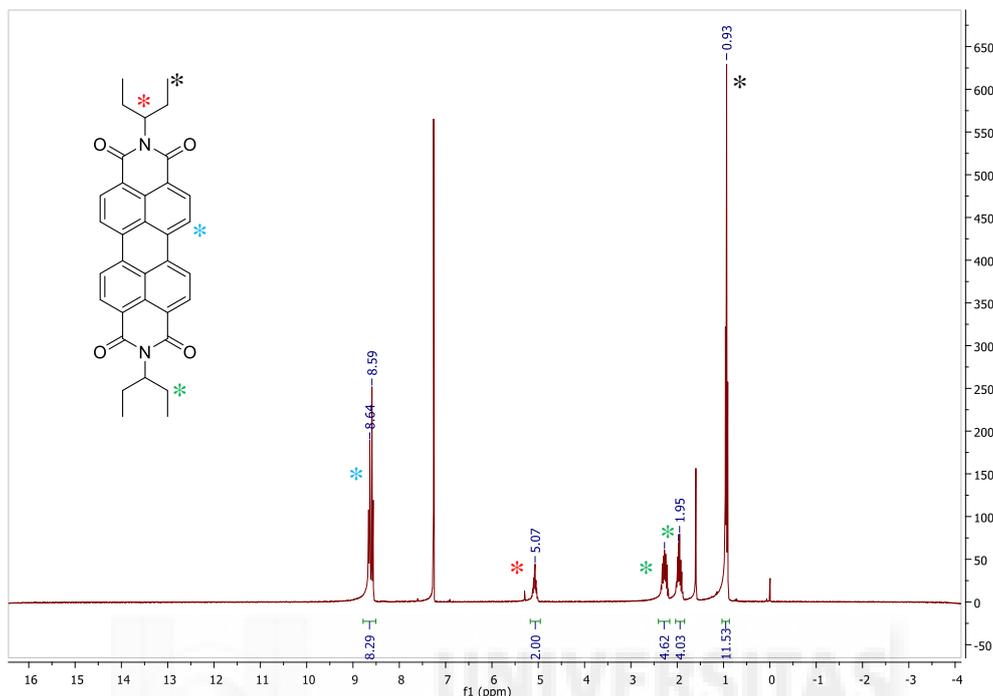


Figura 14: ¹H RMN (CDCl₃) de la PDI 1.

La figura 15 muestra el espectro de masas de **1**, donde se puede apreciar la presencia del ión M⁺ experimental a m/z 529,9, corroborando la estructura propuesta (M⁺ teórica a m/z 530).

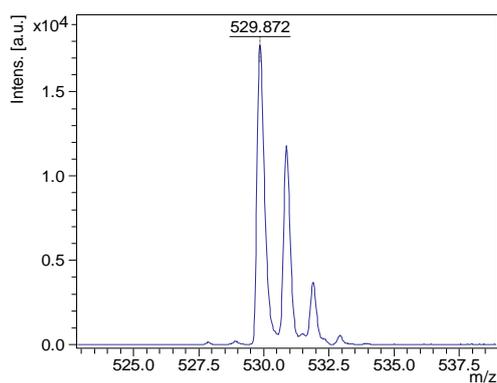
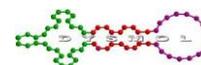


Figura 15: Espectro de masas del compuesto 1.

La figura 16 muestra los espectros de absorción y emisión de la PDI. La λ_{max} de absorción de mayor intensidad de este producto es 523 nm, siendo ésta la longitud de onda utilizada para obtener el espectro de fluorescencia. El



espectro de UV-vis es el esperable para una PDI sin sustituyentes en las posiciones bahía.

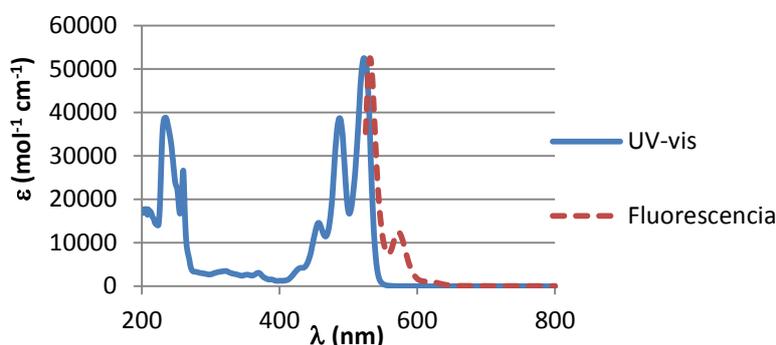


Figura 16: Espectros de absorción y emisión de la PDI 1.

• Síntesis de PDI 2 y 2b

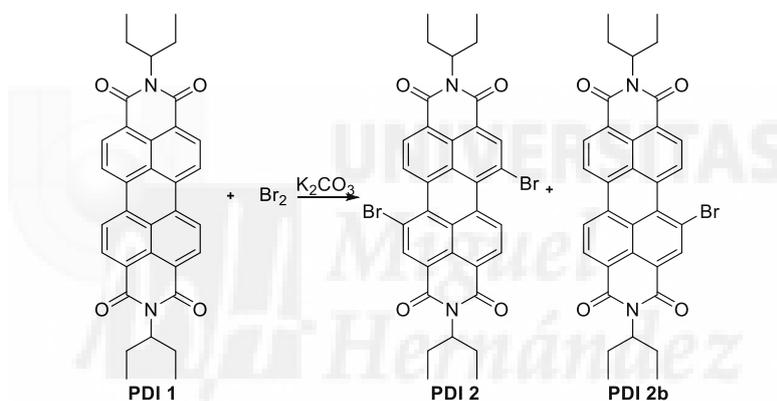
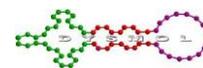


Figura 17: Obtención de la PDI 2.

A continuación, se procede a la bromación selectiva en las posiciones 1 y 7 de la bahía de la PDI 1 mediante una sustitución electrófila aromática de la siguiente manera:²⁶ se añaden 4,23 g de PDI 1 (7,97 mmol), 4,13 g de K_2CO_3 y 90 mL de cloroformo a un matraz de fondo redondo de dos bocas de 250 mL y se agita. Se monta el sistema de reflujo y se coloca un desecador con NaOH en la parte superior para neutralizar los vapores de HBr. Se añaden 19 mL de bromo con un embudo de adición de presión compensada y se deja agitar a reflujo (110 °C) durante toda la noche. Se comprueba en una TLC que sólo aparecen los compuestos mono- y dibromado (**2b** y **2** respectivamente) aunque parece haber más cantidad del dibromado. A continuación, se desconectan el

²⁶ Xiao, Y. *et cols*; *Chem. Commun.* **2011**, 47, 10749



calor y el refrigerante y se pone un septum y un tapón al matraz. Se pasa por el septum una corriente de aire, mientras se agita, para eliminar el exceso de bromo, durante toda la noche.

Se separa mediante cromatografía en columna con gel de sílice y diclorometano como eluyente, obteniéndose 1,319 g del producto monobromado (27%) y 4,612 g del producto dibromado (84%).

En la figura 18 se muestra el espectro de ^1H RMN de la PDI **2b** donde aparece un singlete, un doblete y un multiplete entre 9,78 y 8,63 ppm correspondientes a los 7 protones aromáticos y un quintuplete a 5,07 ppm correspondiente a los 2 protones de los carbonos unidos a los grupos imida. También aparecen dos multipletes a 2,25 ppm y 1,94 ppm pertenecientes a los 8 protones de los CH_2 y un triplete a 0,92 ppm correspondiente a los 12 hidrógenos de los grupos CH_3 de las cadenas de etilpropilo.

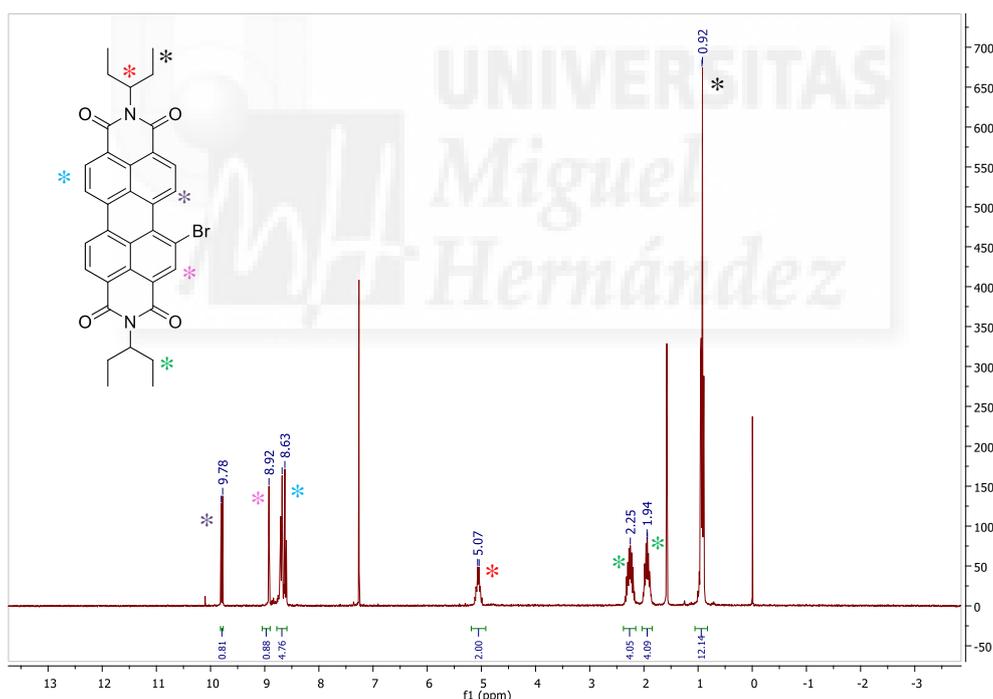
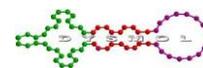


Figura 18: ^1H RMN (CDCl_3) de la PDI **2b**.

En la figura 19 se muestra el espectro de ^1H RMN de la PDI **2** donde aparecen un singlete y dos dobletes entre 9,48 y 8,70 ppm correspondientes a los 6 protones aromáticos y un quintuplete a 5,04 ppm correspondiente a los 2 protones de los carbonos unidos a los grupos imida. También aparecen dos multipletes a 2,25 ppm y 1,93 ppm pertenecientes a los 8 protones de los CH_2 y



un multiplete a 0,91 ppm correspondiente a los hidrógenos de los grupos CH_3 de las cadenas de etilpropilo.

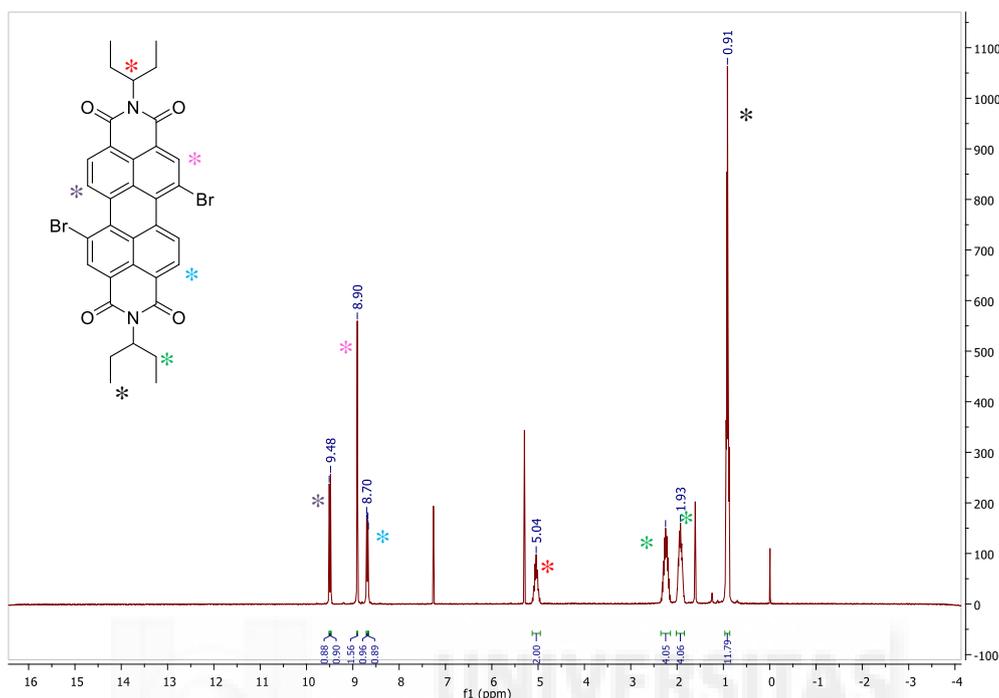


Figura 19: ^1H RMN (CDCl_3) de la PDI **2**.

Las figuras 20 y 21 muestran los espectros de masas de los compuestos **2b** y **2**. Los patrones isotópicos de compuestos bromados presentan particularidades debido a que los átomos de bromo tienen varios isótopos. Cuando nos encontramos con un bromo, el pico molecular va acompañado de otro de igual intensidad. En el caso de tener dos bromos, se observa que el segundo pico presenta el doble de intensidad que el pico molecular, y que aparece un tercer pico de igual intensidad que el primero. En este caso, los espectros que se han obtenido son una suma de del espectro de $[\text{M}^+]$ y $[\text{M}+\text{H}]^+$ siendo el $[\text{M}+\text{H}]^+$ más intenso. Por ello no se puede discernir el patrón típico de este tipo de compuestos. Así, se puede apreciar la presencia de los iones $[\text{M}+\text{H}]^+$ experimentales a m/z 609 y a m/z 687 respectivamente, corroborando las estructuras propuestas (M^+ teóricos a m/z 608 y a m/z 686).

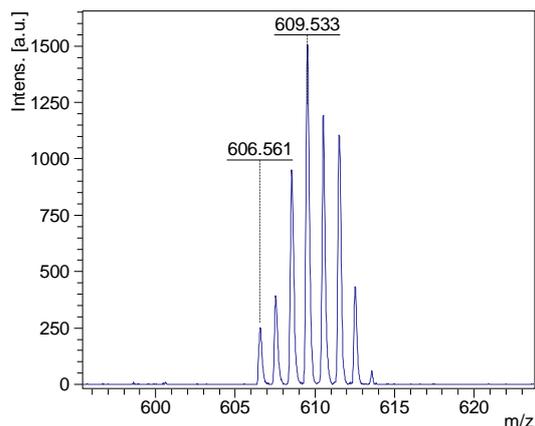
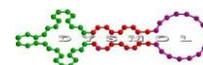


Figura 20: Espectro de masas del compuesto **2b**.

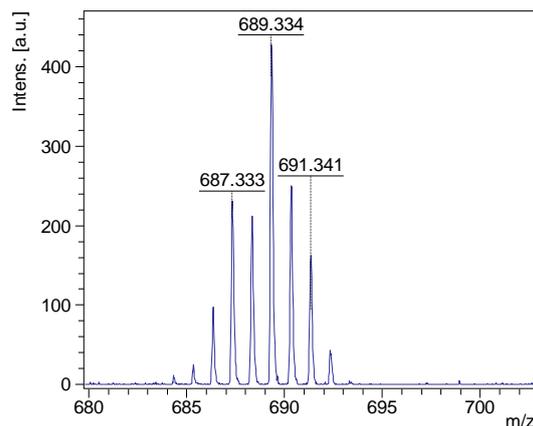


Figura 21: Espectro de masas del compuesto **2**.

La figura 22 muestra los espectros de absorción y emisión de la PDI **2b**. La absorción de mayor longitud de onda de este producto es 522 nm. El espectro de UV-vis indica que la presencia de grupos electrón-atrayentes en las posiciones bahía no provoca grandes variaciones en la absorbancia de la PDI.

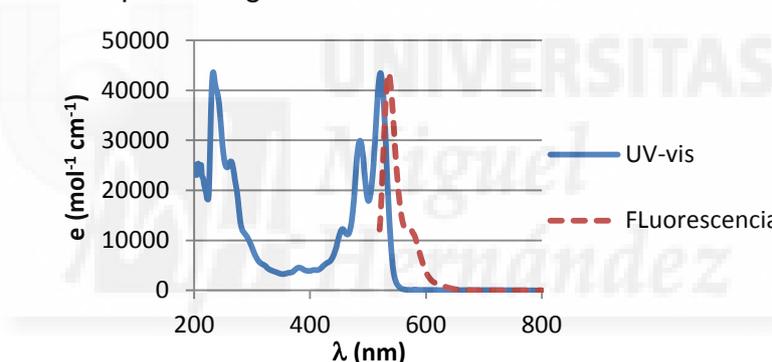


Figura 22: Espectros de absorción y emisión de la PDI **2b**.

La figura 23 muestra los espectros de absorción y emisión de la PDI **2**. La λ_{max} de absorción de mayor intensidad de este producto es 523 nm. De nuevo, el espectro de UV-vis indica que la presencia del bromo no afecta a las propiedades ópticas del esqueleto de PDI.

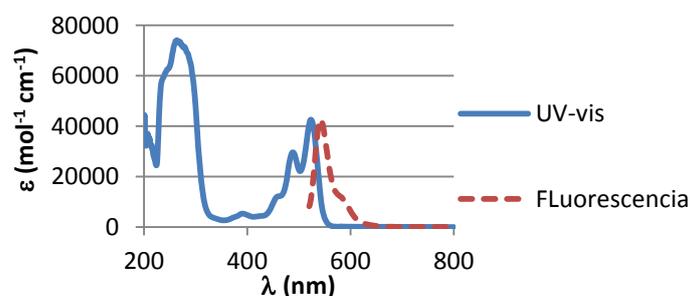
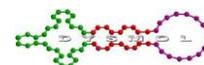


Figura 23: Espectros de absorción y emisión de la PDI **2**.



• Síntesis de PDI 3

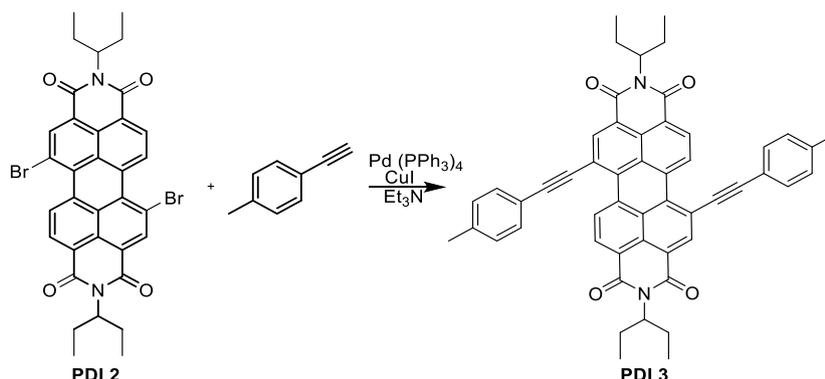


Figura 24: Síntesis de la PDI 3.

El siguiente paso, que permite obtener la primera molécula objetivo, es una reacción de Sonogashira entre la PDI bromada y un alquino terminal.

Se añaden 307 mg de PDI 2 (0,447 mmol), 56 mg de Pd(PPh₃)₄ y 22 mg de CuI en un matraz de fondo redondo de 500 mL. A continuación, se hace atmósfera de argón y se añade con una cánula una disolución formada por 120 mL de trietilamina y 150 mL de THF. Al crudo resultante se le añaden 300 μ l de 1-etinil-4-metilbenceno (2,37 mmol) y se calienta a 80 °C durante toda la noche. Tras enfriar a temperatura ambiente, se añade el crudo sobre 300 mL de mezcla 2:1 HCl 37%:H₂O y se deja hidrolizar en un baño de hielo hasta que precipite. Una vez ha precipitado se filtra, se lava con agua y se deja secar.

Se purifica mediante cromatografía en columna con gel de sílice y diclorometano como eluyente, obteniéndose 273 mg de producto (81%).

En el espectro de ¹H RMN de **3** (figura 25) aparecen un multiplete, doblete y triplete a 10,13; 8,87 y 8,72 ppm respectivamente, que integran para los 6 protones del cuerpo aromático de la PDI, un multiplete a 5,10 ppm correspondiente a los 2 protones de los dos CH, dos multipletes a 2,29 y 2,01 ppm pertenecientes a los 8 protones de los cuatro CH₂ y un multiplete a 0,95 ppm correspondiente a los 12 hidrógenos de los grupos CH₃ de las cadenas de etilpropilo. Además aparecen dos dobletes a 7,55 y 7,30 ppm pertenecientes a los 8 hidrógenos de los grupos fenilo y un singlete a 2,45 ppm que integra para los 6 hidrógenos pertenecientes a los CH₃ situados en los dos grupos arilo.

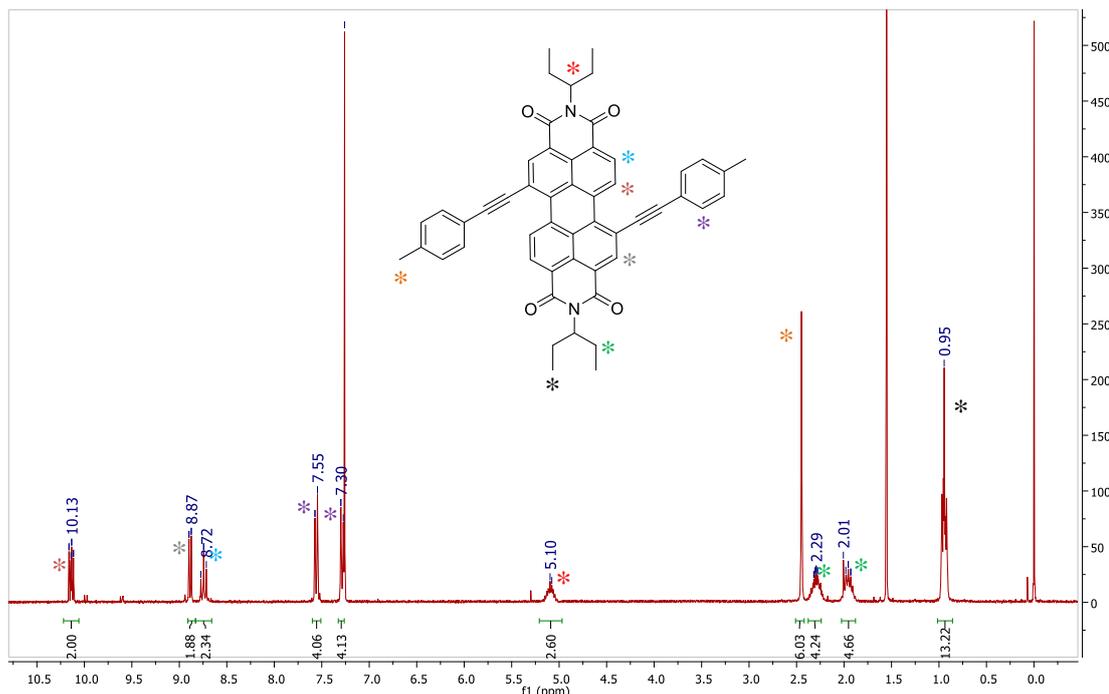
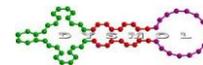


Figura 25: ¹H RMN (CDCl₃) de la PDI **3**.

En el espectro de masas del compuesto **3** (figura 26) puede apreciarse la presencia del ión M⁺ experimental a m/z 758, corroborando la estructura propuesta (M⁺ teórico a m/z 758).

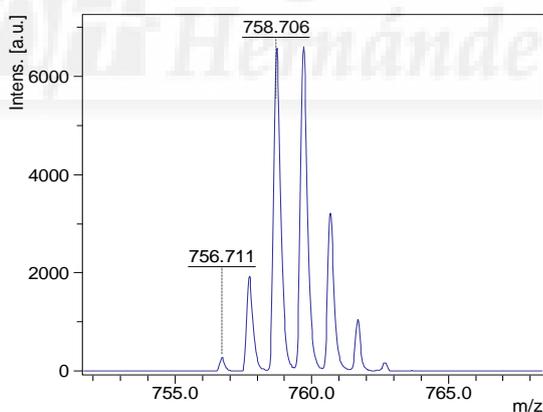


Figura 26: Espectro de masas del compuesto **3**.

La figura 27 muestra los espectros de absorción y emisión de la PDI **3**. La absorción de mayor longitud de onda de este producto es 572 nm. Si se compara con el espectro de la PDI **1**, sin sustituyentes en la posición bahía, se puede apreciar que la introducción de grupos electrón-donantes produce un efecto batocrómico sobre el espectro UV-vis.

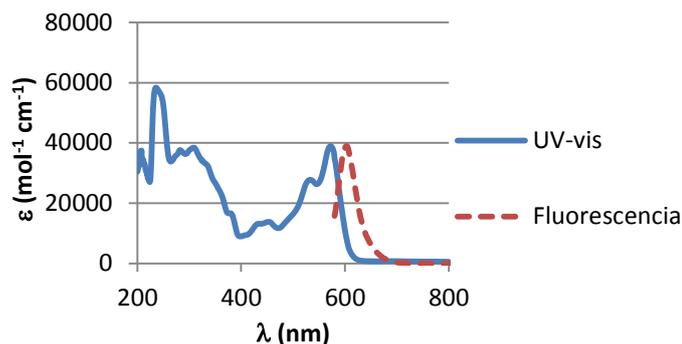
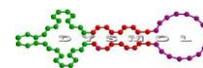


Figura 27: Espectros de absorción y emisión de la PDI 3

La figura 28 muestra el espectro de ^{13}C RMN de la PDI 3. Entre 119 y 140 ppm aparecen las señales de los carbonos aromáticos, las señales que aparecen a 90 y 98 ppm se corresponden con los carbonos del triple enlace y entre 11 y 58 aparecen las señales correspondientes a los carbonos alifáticos de la PDI.

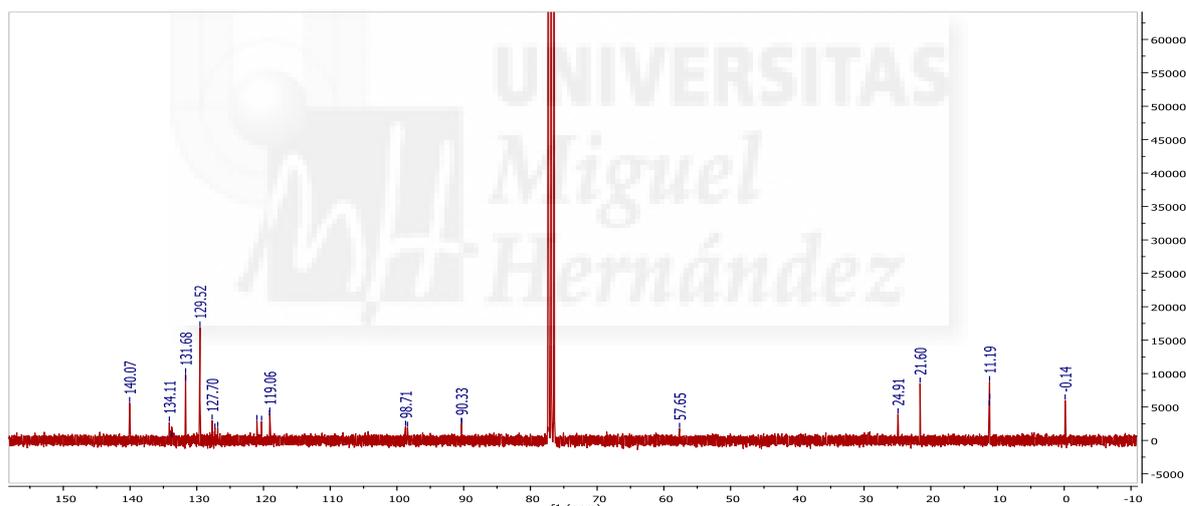


Figura 28: ^{13}C RMN (CDCl_3) de la PDI 3.

En la figura 29 se muestra la caracterización electroquímica del compuesto 3. Ésta se llevó a cabo mediante voltametría cíclica en una disolución 0,1M de TBAPF_6 (electrolito) en CH_2Cl_2 como disolvente.

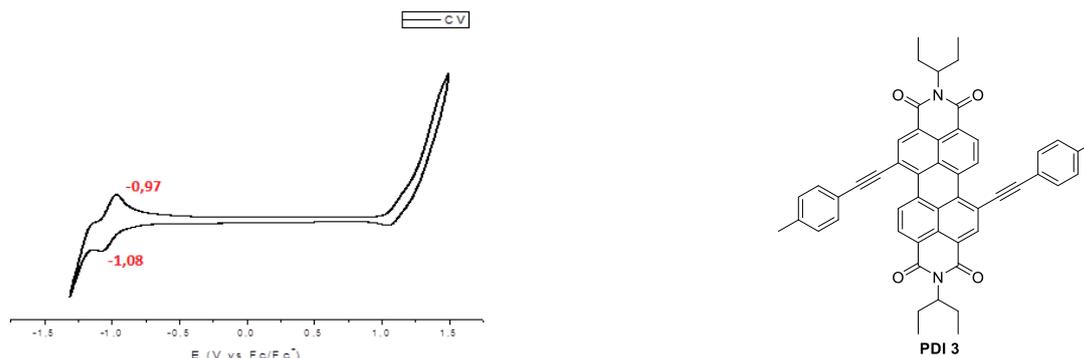
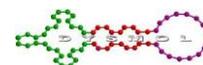


Figura 29: Medidas de voltametría cíclica en CH_2Cl_2 con TABPF_6 (0,1M) de PDI 3.

A partir de los datos obtenidos en los estudios de absorción y emisión, junto a los potenciales electroquímicos, podemos obtener los valores de los niveles HOMO-LUMO de todas las PDI objetivo con las siguientes ecuaciones:

$$\text{LUMO: } E_{red1} + 4.8 = E_{LUMO} \quad \text{HOMO: } E_{LUMO} + E_{Gap \text{ Óptico}} = E_{HOMO}$$

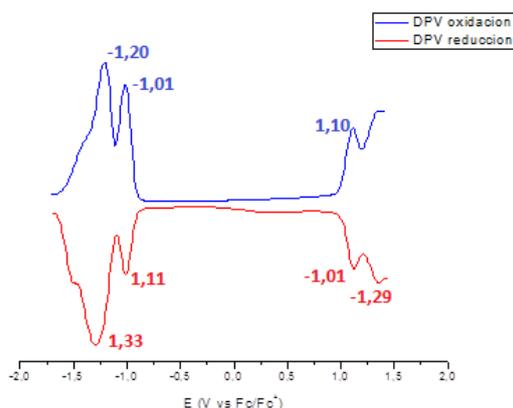
$$\frac{\lambda_{m\acute{a}x \text{ abs}} + \lambda_{m\acute{a}x \text{ em}}}{2} = \lambda_{media}$$

$$\frac{1240}{\lambda_{media}} = E_{Gap \text{ Óptico}}$$

$$\text{LUMO: } 4.8 + E_{red1} = E_{LUMO} \quad \text{HOMO: } 4.8 + E_{ox1} = E_{HOMO}$$

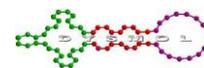
$$E_{Gap \text{ Electroquímico}} = E_{ox1} - E_{red1}$$

Ecuación 1: Ecuaciones para la obtención del gap óptico, gap electroquímico y los niveles HOMO-LUMO.



LUMO = 3,79 eV
HOMO = 5,9 eV

Figura 30: Voltametría de pulso diferencial de la PDI 3.



• Síntesis de PDI 4

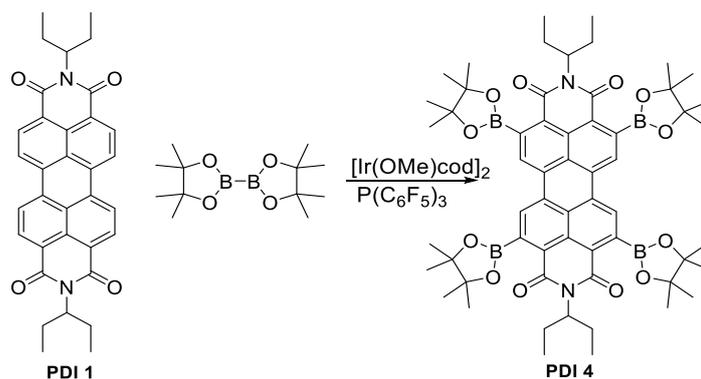


Figura 31: Síntesis de la PDI 4.

Para obtener nuestra segunda molécula objetivo se parte de la PDI 1 y se le introduce ésteres borónicos en las posiciones *orto* usando un catalizador de iridio.²⁷ Para ello se añaden 2,048 g de PDI 1 (3,89 mmol), 7,641 g de bis(pinacolato) de boro (30 mmol), 128 mg del catalizador de iridio y 224 mg de $P(C_6F_5)_3$ a un matraz de fondo redondo de dos bocas de 100 mL y se deja toda la noche en la línea de vacío. Se monta el sistema de reflujo y se crea una atmósfera de argón. Entonces, se añaden 60 mL de dioxano, secado previamente con tamiz molecular, y se calienta a 110 °C durante 24 horas. A continuación, se enfría a temperatura ambiente y se diluye en tolueno para eliminar el dioxano.

Se purifica mediante cromatografía en columna con gel de sílice y diclorometano:acetona 1:1 como eluyente, obteniéndose 3,3 g de producto (83%).

En la figura 32 se muestra el espectro de 1H RMN de la PDI 4 donde aparece un singlete a 8,52 ppm correspondiente a los 4 protones de la PDI, indicando la sustitución en las 4 posiciones *orto*. Aparece también un multiplete a 4,90 ppm que integra para los dos protones de los CH, dos multipletes a 2,17 y 1,94 ppm correspondientes a los 8 hidrógenos de los grupos CH_2 y un multiplete a 0,92 ppm correspondiente a los hidrógenos de los grupos CH_3 de las cadenas de etilpropilo. Además, aparece un singlete a 1,54 ppm perteneciente a los hidrógenos de los CH_3 de los grupos pinacolato de boro.

²⁷ Teraoka, T.; Hiroto, S.; Shinokubo, H. *Org. Lett.* **2011**, *13*, 2532

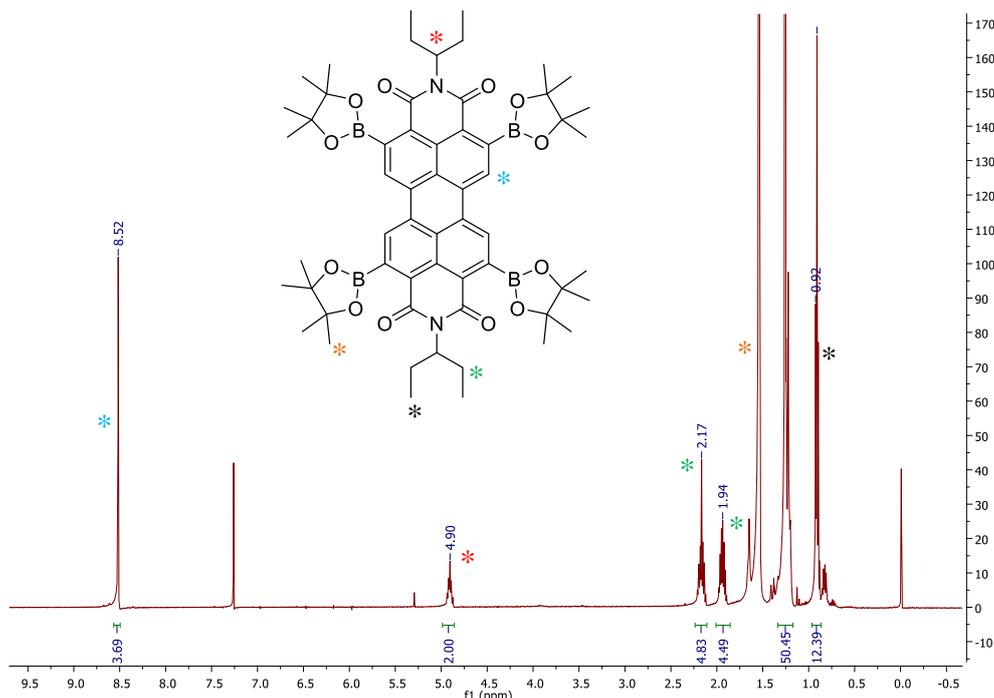
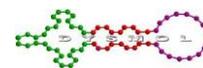


Figura 32: ^1H RMN (CDCl_3) de la PDI **4**.

La figura 33 muestra el espectro de masas del compuesto **4**, en la cual se puede apreciar la presencia del ión $[\text{M}-\text{H}]^-$ experimental a m/z 1033, corroborando la estructura propuesta (M^+ teórico a m/z 1034).

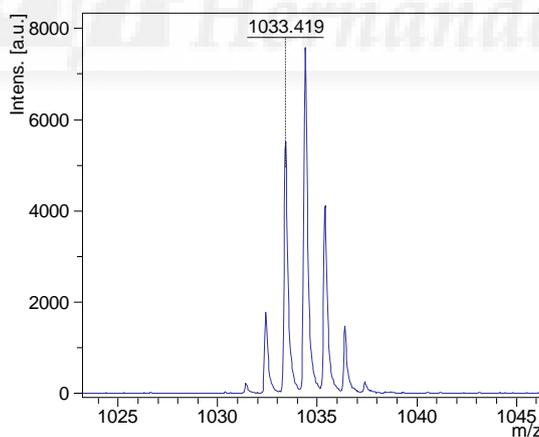


Figura 33: Espectro de masas del compuesto **4**.

La figura 34 muestra los espectros de absorción y emisión de la PDI **4**. La λ_{max} de absorción de mayor intensidad de este producto es 533 nm. El espectro de UV-vis indica que la presencia de sustituyentes en las posiciones *orto* no afectan a las bandas de absorción características de una PDI.

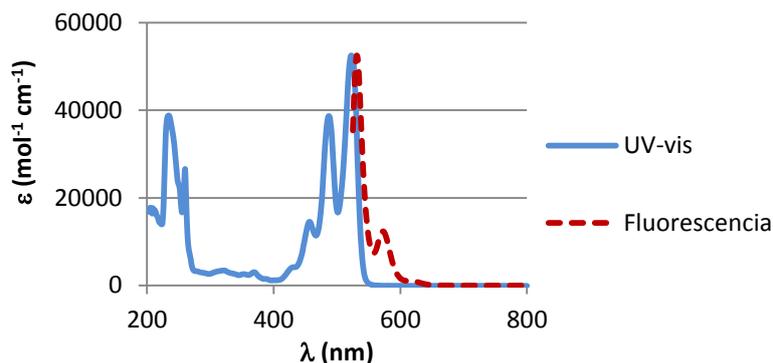
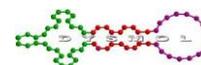


Figura 34: Espectros de absorción y emisión de la PDI 4.

• Síntesis de PDI 5

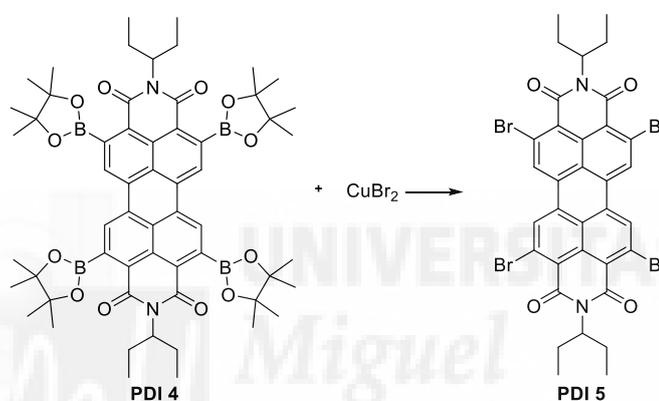
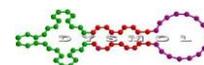


Figura 35: preparación de la PDI 5.

Siguiendo el método sintético desarrollado por J. F. Hartwig²⁸, los ésteres borónicos son sustituidos por bromos. Para ello se añaden 500 mg de PDI 4 (0,483 mmol) y 2,246 g de dibromuro de cobre en un matraz de fondo redondo de dos bocas de 250 mL. A continuación, se crea una atmósfera de argón y se monta el sistema a reflujo calentando a 120 °C. Se añaden, a través de una jeringa, 100 mL de dioxano, 20 mL de metanol y 10 mL de agua destilada y se deja a reflujo durante toda la noche. Tras enfriar hasta temperatura ambiente, se diluye con 100 mL de tolueno. Entonces, se realizan tres extracciones con embudo, empleando 100 mL de agua destilada para las dos primeras y cloruro de sodio saturado en la última. Por último, se añade sulfato de sodio anhidro para secar, se filtra y se elimina el disolvente.

²⁸ Liskey, C. W.; Liao, X.; Hartwig, J. F.; *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 11389



Se purifica mediante cromatografía en columna con gel de sílice y diclorometano como eluyente, obteniéndose 125 mg de producto (31%).

En la figura 36 se muestra el espectro de ^1H RMN de la PDI **5** donde aparecen un singlete a 8,73 ppm que integra para los 4 protones aromáticos, un multiplete a 5,06 ppm correspondiente a los 2 protones de los CH, dos multipletes a 2,17 y 1,98 ppm pertenecientes a los 8 protones de los CH_2 y un multiplete a 0,94 ppm correspondiente a los 12 hidrógenos de los grupos CH_3 de las cadenas de etilpropilo. En este caso, para las señales aromáticas se observa un desplazamiento a ppm más bajos que en el caso de la PDI **4** debido al efecto inductivo de los 4 átomos de bromo situados en las posiciones *orto*.

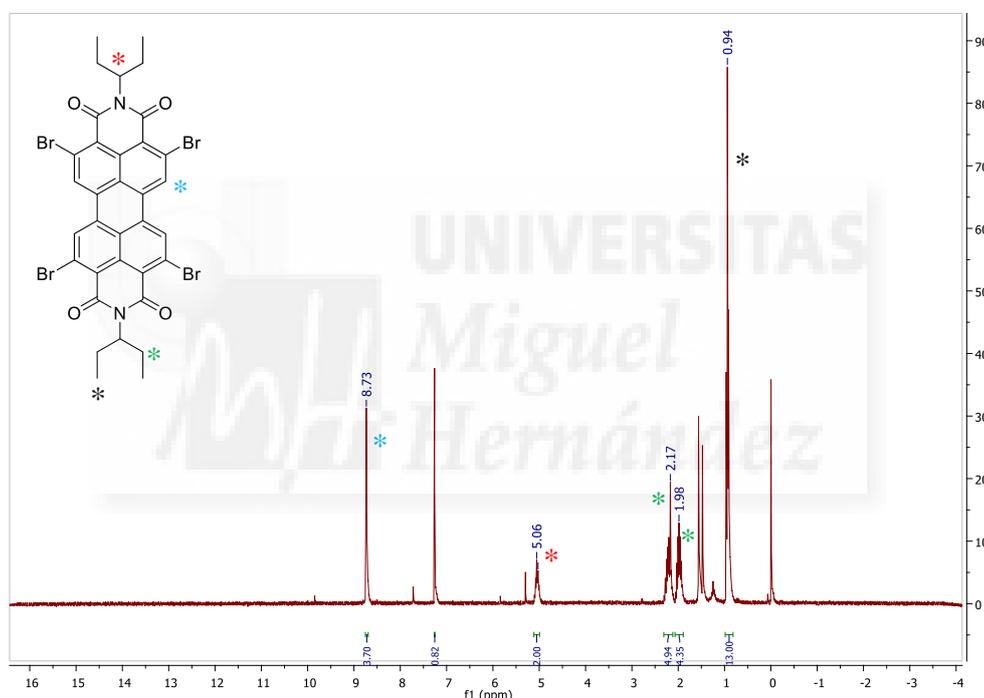


Figura 36: ^1H RMN (CDCl_3) de la PDI **5**.

La figura 37 muestra el espectro de masas del compuesto **5**, donde se puede apreciar la presencia de los iones M^+ y $[\text{M}+\text{H}]^+$ a m/z 842 y 843, cada uno con el patrón isotópico correspondiente a los cuatro átomos de bromo, corroborando la estructura propuesta (M^+ teórico a m/z 842).

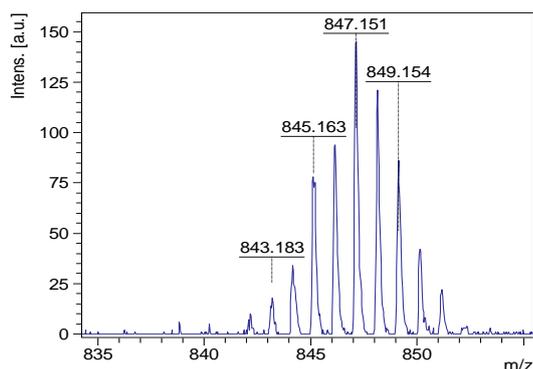
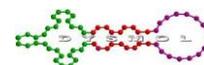


Figura 37: Espectro de masas del compuesto 5.

La λ_{max} de absorción de la PDI 5 aparece a 508 nm (figura 38). El espectro de UV-vis no sufre cambios considerables con respecto a la PDI 1, lo que indica que estos grupos en las posiciones *orto* no interaccionan con el núcleo aromático.

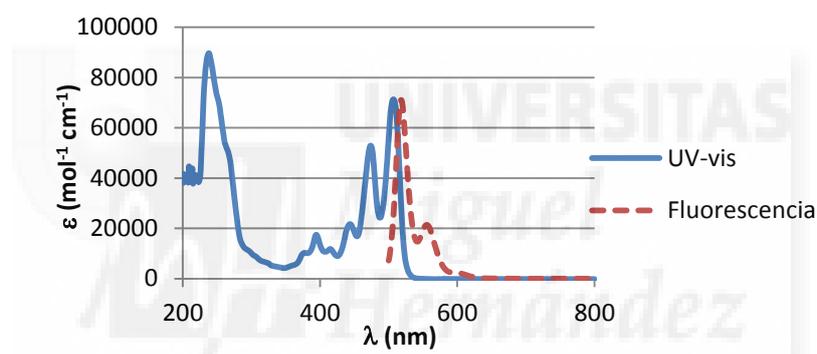


Figura 38: Espectros de absorción y emisión de la PDI 5.

• Síntesis de PDI 6

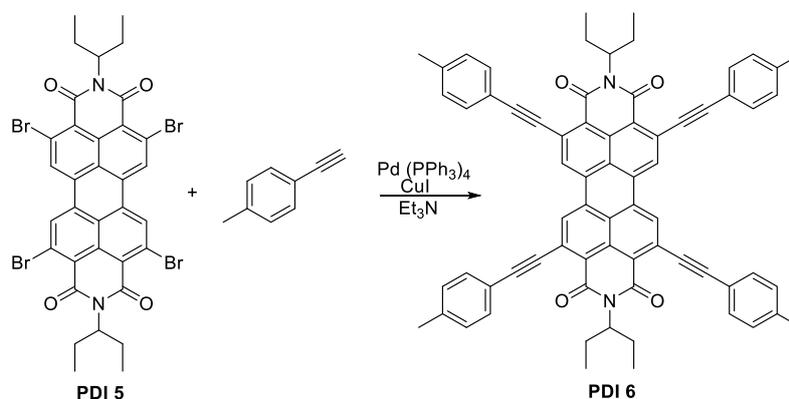
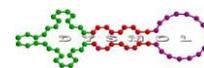


Figura 39: Reacción de preparación de la PDI 6.

DISCUSIÓN Y RESULTADOS



La última etapa de síntesis consiste una vez más en una reacción de Sonogashira, como para la PDI **3**, sólo que en esta ocasión hay que ajustar la estequiometría de la reacción para reemplazar cuatro bromos en vez de dos.

Por lo tanto, en un matraz de fondo redondo de dos bocas de 250 mL, se añaden 66,15 mg de $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$, 8,3 mg de CuI y 120 mg de PDI **2** (0,142 mmol). A continuación, se hace una atmósfera de argón y se añaden 20 mL de trietilamina y 20 mL de tetrahidrofurano seco. Al crudo resultante se le añaden 184 μL de 1-etinil-4-metilbenceno (0,171 mmol) y se calienta a 80 °C durante toda la noche. Tras enfriar hasta temperatura ambiente, se añade el crudo sobre 300 mL de una mezcla 2:1 HCl 37%: H_2O y se deja hidrolizar en un baño de hielo hasta que precipite. Una vez ha precipitado se filtra, se lava con agua y se deja secar.

Se purifica mediante cromatografía en columna con gel de sílice y cloroformo como eluyente, obteniéndose 105 mg de producto (75%).

En la figura 40 se muestra el espectro de ^1H RMN de la PDI **6** donde aparece un singlete a 8,74 ppm que integra para los 4 protones del anillo de perileno, dos dobletes a 7,71 y 7,28 ppm pertenecientes a los 16 hidrógenos de los grupos arilo situados en las posiciones *orto*, un multiplete a 5,16 ppm correspondiente a los 2 protones de los dos CH, un singlete a 2,44 ppm que integra para los 12 hidrógenos pertenecientes a los CH_3 situados en los cuatro grupos arilo, dos dobletes a 2,30 y 2,03 ppm pertenecientes a los 8 protones de los cuatro CH_2 y un multiplete a 0,98 ppm correspondiente a los 12 hidrógenos de los grupos CH_3 de las cadenas de etilpropilo.

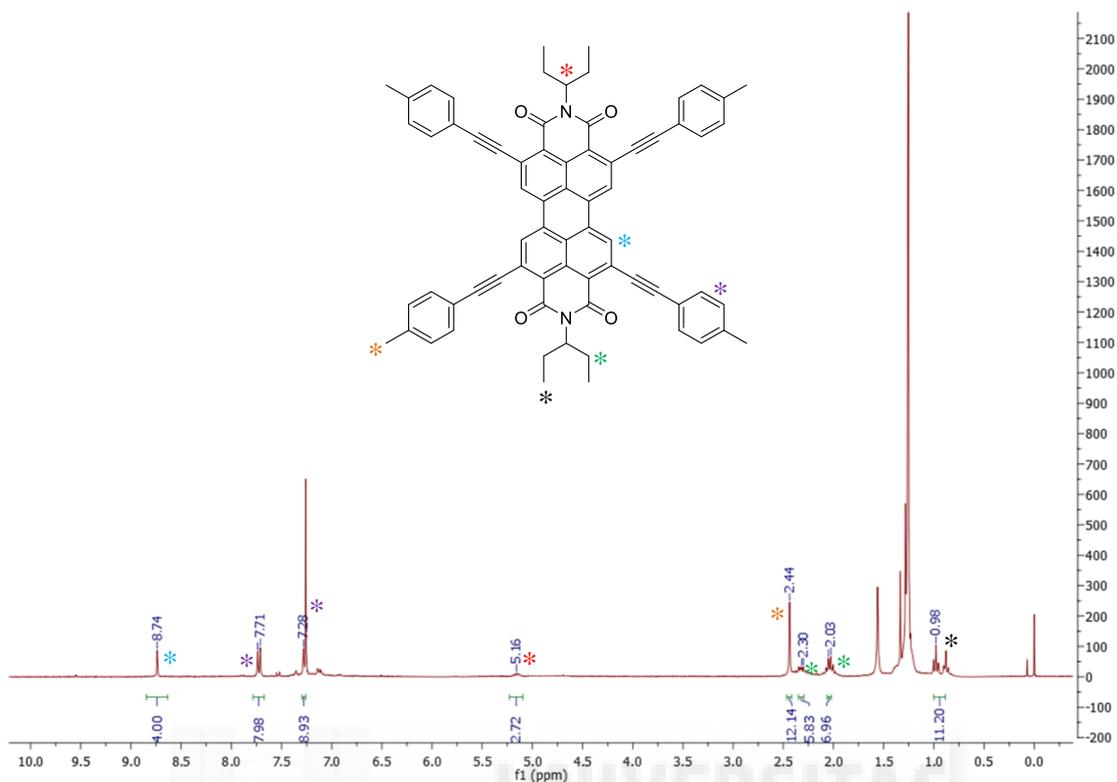
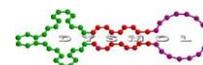


Figura 40: ^1H RMN (CDCl_3) de la PDI **6**.

La figura 41 muestra el espectro de masas del compuesto **6**, en la cual se puede observar el ión $[\text{M}+\text{H}]^+$ experimental a m/z 987 como el más intenso del conjunto, corroborando la estructura propuesta (M^+ teórico a m/z 986).

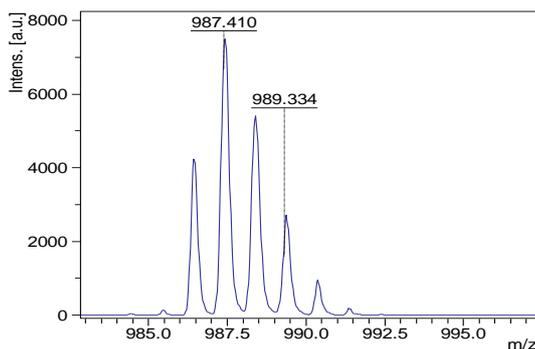


Figura 41: Espectro de masas del compuesto **6**.

La λ_{max} de absorción de la PDI **6** aparece a 530 nm (figura 42). Aquí, se puede apreciar que la introducción de grupos electrón-donantes produce un efecto batocrómico sobre el espectro UV-vis.

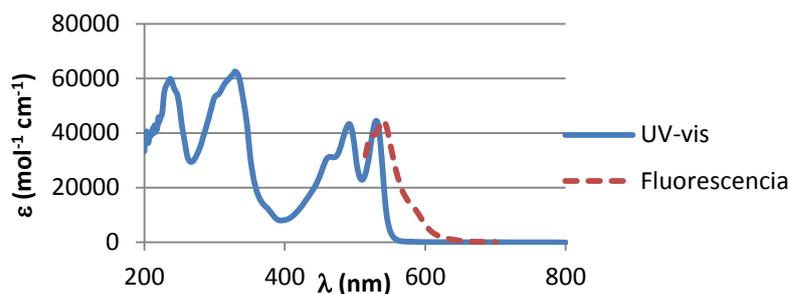
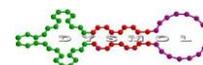


Figura 42: Espectros de absorción y emisión de la PDI 6

La figura 43 muestra el espectro de ^{13}C RMN de la PDI 6. Entre 114 y 139 ppm aparecen las señales de los carbonos aromáticos, a 81 ppm aparecen las señales de los carbonos del triple enlace y entre 14 y 34 aparecen las señales correspondientes a los carbonos alifáticos de la PDI y los CH_3 de los grupos toliilo.

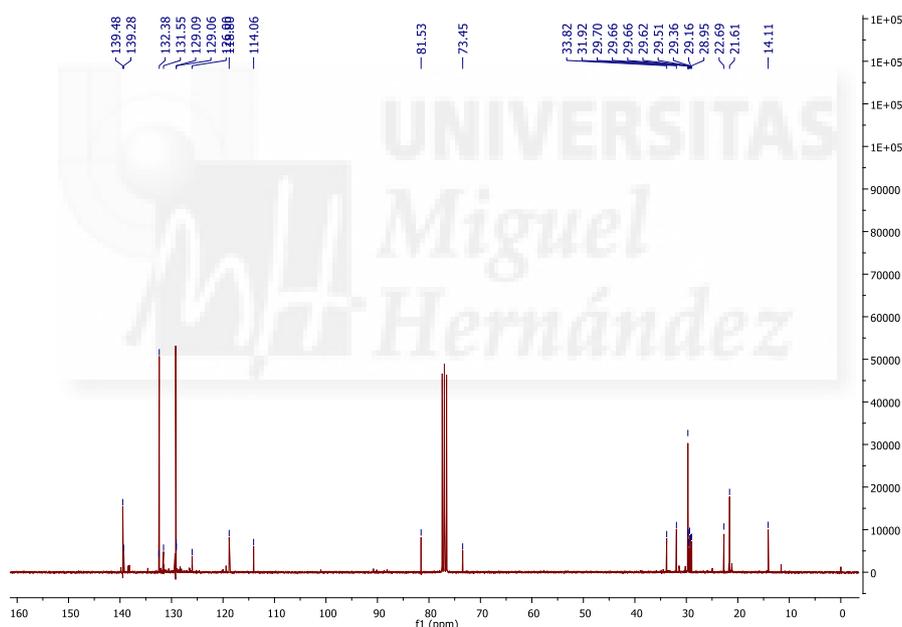


Figura 43: ^{13}C RMN (CDCl_3) de la PDI 6.

En la figura 44 se muestra la caracterización electroquímica del compuesto 6. Ésta se llevó a cabo mediante voltametría cíclica en una disolución 0,1M de TBAPF_6 (electrolito) en CH_2Cl_2 como disolvente.

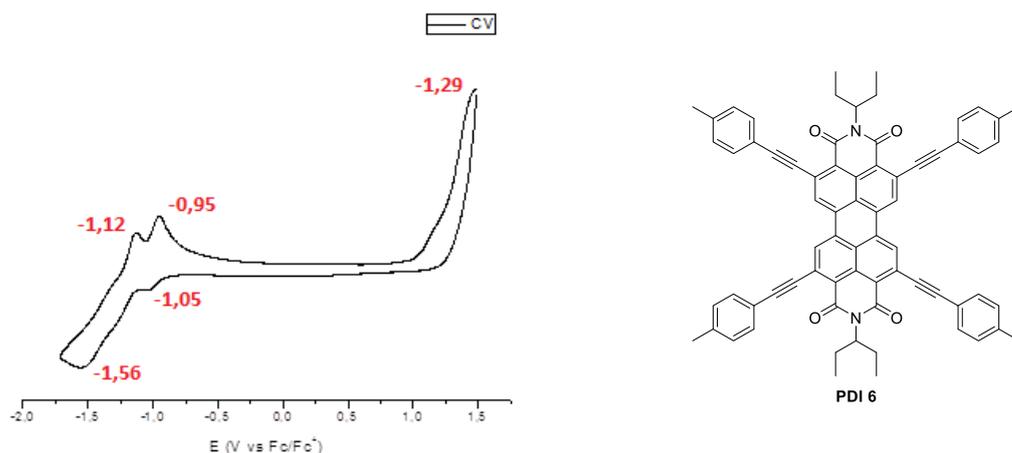
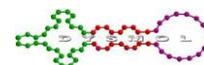


Figura 44: Medidas de voltametría cíclica en CH_2Cl_2 con TABPF_6 (0,1M) de PDI 6.

A partir de los datos obtenidos en los estudios de absorción y emisión, junto a los potenciales electroquímicos, podemos obtener los valores de los niveles HOMO-LUMO de todas las PDI objetivo con las ecuaciones explicadas anteriormente:

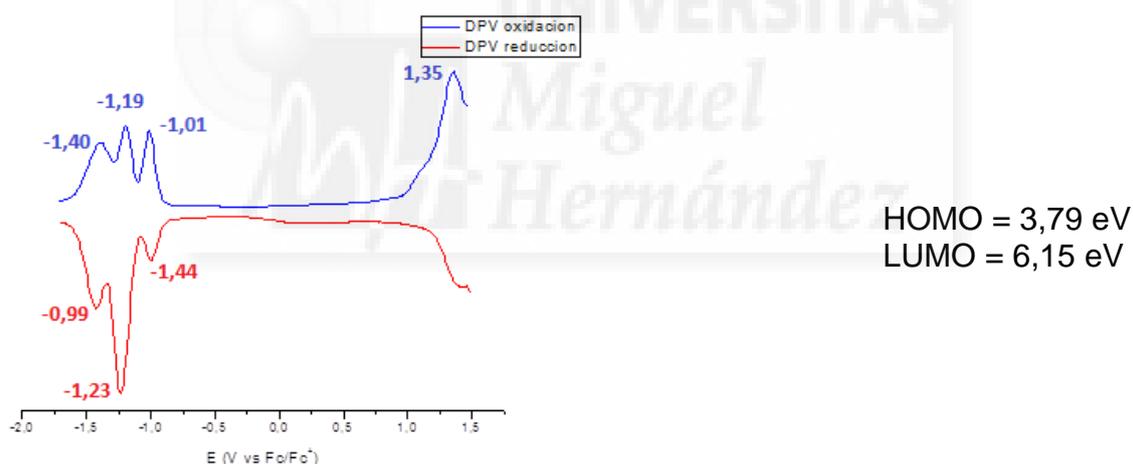
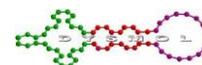


Figura 45: Voltametría de pulso diferencial de la PDI 6.



CONCLUSIONES

1. Se ha logrado sintetizar las perilenodiimidias objetivo:

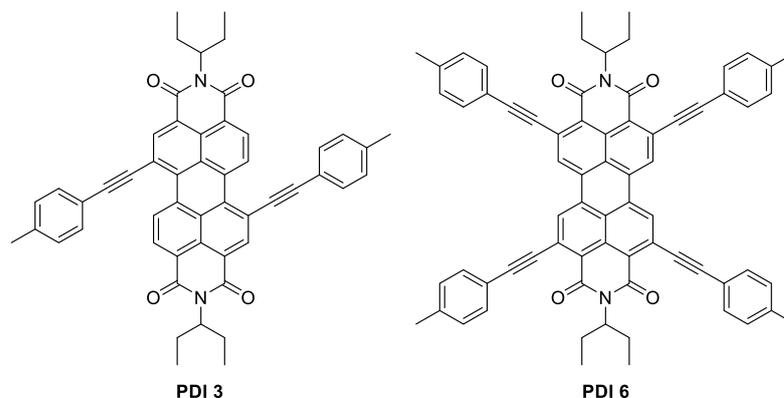
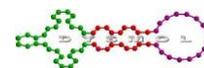


Figura 46: Estructura de las moléculas objetivo

2. La técnica de resonancia magnética nuclear de protón demuestra ausencia de impurezas, por lo que las técnicas de purificación empleadas han sido las adecuadas.
3. Todas las perilenodiimidias sintetizadas se han caracterizado a través de técnicas de resonancia magnética nuclear, espectroscopías ultravioleta-visible, infrarroja y de fluorescencia y espectrometría de masas.
4. La espectroscopía UV-Vis indica que, mientras los grupos electrónicos aceptores no afectan al espectro de absorción, los grupos electrónicos dadores tienen un efecto batocrómico con respecto al espectro de la PDI sin sustituyentes.
5. Los niveles HOMO-LUMO de las moléculas finales nos indican que son buenas candidatas para ser usadas como fase activa en células solares.

Como proyección futura, dados los buenos resultados de la investigación realizada hasta ahora, se propone seguir trabajando en el desarrollo de diferentes rutas sintéticas de derivados de PDI, así como en la aplicación en células solares orgánicas de los compuestos obtenidos.



EXPERIMENTAL

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

Los disolventes empleados 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.

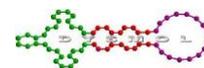
El seguimiento de las reacciones se efectuó por cromatografía en capa fina analítica, utilizando cromatofolios de gel de sílice de tipo 60F254, con un espesor de capa de 2,2 mm y visualizándolos con una lámpara UV (254 nm y 365 nm) modelo Vilder Lourmat.

La purificación y separación de los diversos productos mediante cromatografía en columna se realizó utilizando como fase estacionaria SiO₂ de tipo 60 A, con tamaño de partícula de 40-63 micrómetros, indicándose el eluyente en cada caso.

Los espectros de resonancia magnética nuclear (¹H-RMN y ¹³C-RMN) se registraron en un espectrofotómetro BRUKER AC-30. Los disolventes deuterados empleados se indican entre paréntesis. Los valores de desplazamientos químicos se dan en unidades delta (ppm), utilizando tetrametilsilano (TMS) como referencia interna.

Los espectros de infrarrojo por transformada de Fourier (IR-TF) se registraron en pastilla de KBr o con ATR utilizando un espectrofotómetro Nicolet Impact 400D. Los espectros de absorción ultravioleta-visible (UV-vis) se obtuvieron siempre en disolución, en un espectrofotómetro Helios Gamma, empleando en todos los casos disolventes de “grado espectroscópico”. Los espectros de emisión fluorescente se registraron con un espectrofotómetro Perkin Elmer LS 55 utilizando como longitud de onda de excitación la correspondiente a la absorción de mayor longitud de onda.

Los experimentos de espectrometría de masas (EM) se realizaron utilizando la técnica *Matrix Assisted Laser Desorption/Ionization Time of Flight* (MALDI-TOF) usado como matrices ditranol (1,8,9-antraceno-triol) o TTF (tetratriafulvaleno), tanto en modo positivo como en modo negativo.



Para caracterizar los productos purificados, se realizan espectros de ^1H RMN, ^{13}C RMN, IR, UV y fluorescencia. En cada uno de ellos se observan señales características del producto requerido, por lo que indica que se ha sintetizado correctamente.

PDI 1

- ^1H RMN (CDCl_3) δ 0,93 (t, 12H, CH_3), 1,95 (m, 4H, $-\text{CH}_2-$) 2,25 (m, 4H, $-\text{CH}_2-$), 5,07 (q, 2H, $-\text{CH}-$), 8,64 (m, 8H, ArH).
- IR (KBr) (cm^{-1}): 2965, 2934, 2876, 1699, 1658, 1594, 1577, 1506, 1460, 1434, 1406, 1338, 1252, 1197, 1177, 1160, 1122, 1088, 960, 929, 852, 808.
- UV-vis (CH_2Cl_2) $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ ($\log \epsilon$): 457 (4,16), 487 (4,59), 523 (4,72).

PDI 2b

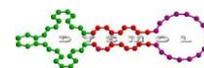
- ^1H RMN (CDCl_3) δ 0,92 (t, 12H, CH_3), 1,94 (m, 4H, $-\text{CH}_2-$), 2,25 (m, 4H, $-\text{CH}_2-$), 5,07 (q, 2H, $-\text{CH}-$), 8,63 (m, 5H, ArH), 8,92 (s, 1H, ArH), 9,78 (d, 1H, ArH).
- IR (KBr) (cm^{-1}): 2959, 2930, 2872, 1699, 1657, 1659, 1590, 1457, 1415, 1397, 1333, 1244, 1199, 1160, 1086, 923, 851, 808.
- UV-vis (CH_2Cl_2) $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ ($\log \epsilon$): 456 (4,09), 486 (4,48), 522 (4,64).

PDI 2

- ^1H RMN (CDCl_3) δ 0,91 (t, 12H, CH_3), 1,93 (m, 4H, $-\text{CH}_2-$), 2,25 (m, 4H, $-\text{CH}_2-$), 5,04 (q, 2H, $-\text{CH}-$), 8,70 (d, 2H, ArH), 8,90 (s, 2H, ArH), 9,48 (d, 2H, ArH).
- IR (KBr) (cm^{-1}): 2965, 2933, 2876, 1705, 1660, 1659, 1593, 1502, 1460, 1420, 1399, 1382, 1338, 1311, 1235, 1203, 1163, 1089, 921, 861, 824, 809.
- UV-vis (CH_2Cl_2) $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ ($\log \epsilon$): 458 (4,08), 489 (4,47), 523 (4,63).

PDI 3

- ^1H RMN (CDCl_3) δ 0,95 (m, 12H, CH_3), 2,01 (m, 4H, $-\text{CH}_2-$), 2,29 (m, 4H, $-\text{CH}_2-$), 2,45 (s, 6H, CH_3), 5,10 (m, 2H, $-\text{CH}-$), 7,30 (d, 4H, fenilo), 7,55 (d, 4H, fenilo), 8,72 (m, 2H, ArH), 8,87 (d, 2H, ArH), 10,13 (m, 2H, ArH).



- ^{13}C RMN (CDCl_3) δ 11,19; 21,60; 24,91; 57,65; 90,33; 98,71; 119,06; 127,70; 129,52; 131,68; 134,11; 140,07.
- IR (KBr) (cm^{-1}): 2966, 2934, 2877, 2193, 1699, 1657, 1654, 1597, 1563, 1511, 1460, 1325, 1342, 1243, 1201, 1167, 1095, 927, 891, 860, 811.
- UV-vis (CH_2Cl_2) $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ ($\log \epsilon$): 453 (4,14), 533 (4,44), 572 (4,59).

PDI 4

- ^1H RMN (CDCl_3) δ 0,92 (m, 12H, CH_3), 1,54 (s, 48H, CH_3), 1,94 (m, 4H, $-\text{CH}_2-$), 2,17 (m, 4H, $-\text{CH}_2-$), 4,90 (m, 2H, $-\text{CH}-$), 8,52 (s, 4H, ArH).
- IR (KBr) (cm^{-1}): 2975, 2926, 1690, 1652, 1548, 1462, 1439, 1390, 1337, 1314, 1240, 1141.
- UV-vis (CH_2Cl_2) $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ ($\log \epsilon$): 465 (4,02), 497 (4,45), 533 (4,64).

PDI 5

- ^1H RMN (CDCl_3) δ 0,94 (m, 12H, CH_3), 1,98 (m, 4H, $-\text{CH}_2-$), 2,17 (m, 4H, $-\text{CH}_2-$), 5,06 (m, 2H, $-\text{CH}-$), 8,73 (s, 4H, ArH).
- IR (KBr) (cm^{-1}): 2962, 2928, 1711, 1664, 1589, 1542, 1424, 1332, 1283, 1234, 1089, 884, 811.
- UV-vis (CH_2Cl_2) $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ ($\log \epsilon$): 444 (4,34), 474 (4,72), 508 (4,85).

PDI 6

- ^1H RMN (CDCl_3) δ 0,98 (m, 12H, CH_3), 2,03 (d, 4H, $-\text{CH}_2-$), 2,30 (d, 4H, $-\text{CH}_2-$), 2,44 (s, 12H, CH_3), 5,16 (m, 2H, $-\text{CH}-$), 7,28 (d, 8H, arilo), 7,71 (d, 8H, arilo), 8,74 (s, 4H, ArH).
- ^{13}C RMN (CDCl_3) δ 14,11; 22,61; 22,69; 28,95; 29,16; 29,36; 29,51; 29,62; 29,66; 29,70; 30,14; 31,92; 33,82; 73,45; 81,53; 114,06; 126,00; 129,06; 129,09; 131,55; 132,38; 132,45; 139,28; 139,48.
- IR (KBr) (cm^{-1}): 2923, 2202, 1696, 1657, 1582, 1510, 1339, 1228, 815.
- UV-vis (CH_2Cl_2) $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ ($\log \epsilon$): 459 (4,48), 491 (4,63), 530 (4,65).