



## **Facultad de Ciencias Experimentales**

### **Grado en Biotecnología**

Unidad de Diseño y Síntesis Molecular

Área de Química Orgánica

# **SÍNTESIS DE UNA TRÍADA PERILENODIIMIDA-FTALOCIANINA- [60]FULLERENO PARA SU ESTUDIO COMO SISTEMA FOTOSINTÉTICO ARTIFICIAL**

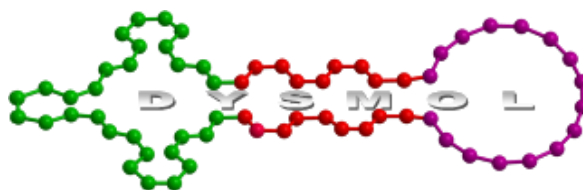
Memoria de trabajo de Fin de Grado

Curso 2015/2016

**Autor:** Francisco Peralta Ruiz

Tutores: Dra. Ángela Sastre Santos

Dr. 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 Contratado Doctor 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 DE UNA TRÍADA PERILENODIIMIDA-FTALOCIONINA-  
[60]FULLERENO CON APLICACIÓN PARA SU ESTUDIO COMO SISTEMA  
FOTOSINTÉTICO ARTIFICIAL”**

y que constituye la Memoria del Trabajo Fin de Grado en Biotecnología, que presenta D. **FRANCISCO PERALTA RUIZ**, 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 22 de febrero de 2016.

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

Fdo.: Prof. Luis Martín Gomis



## **Agradecimientos**

El presente Trabajo de Fin de Grado ha sido dirigido por los profesores Luis Martín Gomis y Ángela Sastre Santos. A ellos quiero agradecer su esfuerzo y dedicación, y haberme dado la oportunidad de llevar a cabo este trabajo. Además, sus orientaciones científicas, su manera de trabajar y sus consejos me han ayudado a desenvolverme en el laboratorio, y me han aportado unos conocimientos para completar mi formación.

También quiero agradecer a todos los miembros de la unidad de diseño y síntesis molecular del instituto de Bioingeniería de la Universidad Miguel Hernández de Elche por haberme acogido durante estos meses. Así como las facilidades que me han dado para desarrollar el trabajo experimental, aportando todo el material, instalaciones y equipo necesario, pero especialmente por el excelente trato recibido, su compañerismo y trabajo en equipo que han sido fundamentales para desarrollar este proyecto.



## Lista de abreviaturas y acrónimos

A	Aceptor
Ar	Aromático
AcOEt	Acetato de Etilo
BMBI	Bromuro de 1-metil-3-butylimidazolio
CHCl <sub>3</sub>	Cloroformo
d	Doblete (en RMN)
D	Dador
<sup>1</sup> D*	Estado excitado singlete
Diglyme	Éter dimetílico del dietilenglicol
DMF	<i>N,N</i> -Dimetilformamida
DMSO	Dimetilsulfoxido
m	Multiplete (en RMN)
$\epsilon_{\max}$	Coefficiente de absorción molar
EM	Espectrometría de masas
Hx	Hexano
J	Constante de acoplamiento (en RMN)
H <sub>2</sub> Pc	Ftalocianina base libre
HR-MALDI-TOF	Del inglés, <i>high resolution-matrix-assisted laser desorption/ionization- time of flight</i>
MPc	Metaloftalocianina
MeOH	Metanol
ns	Nanosegundos
ODCB	<i>o</i> -Diclorobenceno
PDI	Perilendiimida
Pc	Ftalocianina
RMN	Resonancia Magnética Nuclear
SiPc	Ftalocianina de silicio
THF	Tetrahidrofurano
t	Triplete (en RMN)
UV-vis	Espectroscopía ultravioleta-visible

# ÍNDICE

Resumen .....	1
1. Introducción.....	2
1.1 Transferencia electrónica fotoinducida y sistemas fotosintéticos artificiales .....	3
1.2 Ftalocianinas.....	4
1.3 Perilendiimidias .....	5
1.4 Fullerenos $C_{60}$ .....	7
2. Antecedentes y objetivos .....	8
2.1 Antecedentes: ftalocianinas de silicio como sistemas fotosintéticos artificiales.....	8
2.2 Objetivos.....	9
3. Materiales y métodos.....	10
3.1. Síntesis de PDI-SiPc- $C_{60}$ 1 .....	11
3.2. Síntesis de 5- <i>terc</i> -butil-1,3-diiminoisindolina (2).....	12
3.3. Síntesis de dicloro [2,9,16,23-tetra- <i>terc</i> -butil-29H,31H-ftalocianinato (-2)- $\kappa N29$ , $\kappa N30$ , $\kappa N31$ , $\kappa N32$ ] de silicio (IV) (mezcla de regioisómeros) ( $SiPcCl_2$ 3). .....	12
3.4 Síntesis de 4-hidroxibenzoato de metilo (4) .....	13
3.5 Síntesis de 4-propargiloxibenzoato de metilo (5).....	13
3.6 Síntesis del ácido 4-propargiloxibenzoico (6).....	14
3.7. Síntesis de (4'-formilbenzoato) (4''-propargiloxibenzoato) [2,9,16,23-tetra- <i>terc</i> -butil-29H,31H-ftalocianinato (-2)- $\kappa N29$ , $\kappa N30$ , $\kappa N31$ , $\kappa N32$ ] de silicio (IV) (mezcla de regioisómeros) (SiPc 7).....	14
3.8. Síntesis de 3-azidopropilamina (8).....	15
3.9. Síntesis de N'-(3'-azidopropil)-N''-(2'-etilhexil)-1,6,7,12-tetracloroperileno-3,4,9,10-tetracarboxílico (PDI 9).....	15
3.10. Síntesis de PDI-SiPc (10).....	16
4. Resultados.....	18
5. Discusión.....	19
6. Conclusiones y proyección futura .....	34
7. Bibliografía.....	35

## Resumen

Los sistemas fotosintéticos artificiales son una estrategia prometedora en la búsqueda de nuevas fuentes de energía, más eficientes y respetuosas con el medio ambiente. En este aspecto, la química orgánica está desempeñando un papel fundamental en el campo del diseño y síntesis de sistemas moleculares, que absorban la luz solar y que sufran procesos de transferencia electrónica fotoinducida, para aplicarlos a células solares fotovoltaicas que aporten una nueva solución energética. Son varias las moléculas que presentan características adecuadas para formar este tipo de sistemas, entre ellas las ftalocianinas de silicio (SiPc), los derivados de perilendiimida (PDI) y los fullerenos C<sub>60</sub>. En el presente trabajo de fin de grado se expone la síntesis y caracterización de una tríada PDI-SiPc-C<sub>60</sub> para su uso como sistema fotosintético artificial. Los estudios de espectroscopia de UV-vis, de emisión fluorescente y de voltametría cíclica llevados a cabo, muestran el potencial del compuesto sintetizado para experimentar procesos de transferencia electrónica, y con ello su capacidad para ser un buen sistema fotosintético artificial.

## Summary

Artificial photosynthetic systems are a promising strategy in the search for new, efficient and environmentally friendly energy sources. In this respect, organic chemistry is playing a key role in the field of design and synthesis of molecular systems, which absorb sunlight and undergo photoinduced electron transfer processes, being able to be applied as active materials in organic photovoltaic solar cells. There are several molecules that present suitable characteristics to form such systems, including silicon phthalocyanine (SiPc), peryleneimide derivatives (PDI) and C<sub>60</sub> fullerene. The present work describes the synthesis and characterization of a PDI-SiPc-C<sub>60</sub> triad, potentially useful for its employment as artificial photosynthetic system. Preliminary UV-vis, fluorescence spectroscopy and cyclic voltammetry measurements, show the potential of such PDI-SiPc-C<sub>60</sub> triad and its ability to be a good artificial photosynthetic system.

## Palabras clave

Ftalocianina de silicio (SiPc), perilendiimida (PDI), fullereno-C<sub>60</sub>, transferencia electrónica, fotosíntesis artificial.

## 1. Introducción

La fotosíntesis es un proceso de vital importancia en la naturaleza. Organismos como bacterias y principalmente plantas transforman la energía procedente de la luz solar en energía química, que usaran posteriormente para su propia supervivencia.

El proceso fundamental de la fotosíntesis es la transferencia electrónica fotoinducida. De forma general consiste en una serie de etapas de absorción de luz, transferencia de energía y transferencia electrónica muy eficientes. La reacción comienza cuando una molécula, que hace las veces de antena, absorbe energía proveniente de la luz solar y se excita. Esta excitación electrónica se va transfiriendo en una serie de etapas a distintas moléculas aceptoras, hasta llegar al centro de reacción. El resultado final es la generación de un par hueco-electrón, o estado de separación de cargas de largo tiempo de vida, energía electroquímica aprovechable por el organismo.<sup>1</sup>

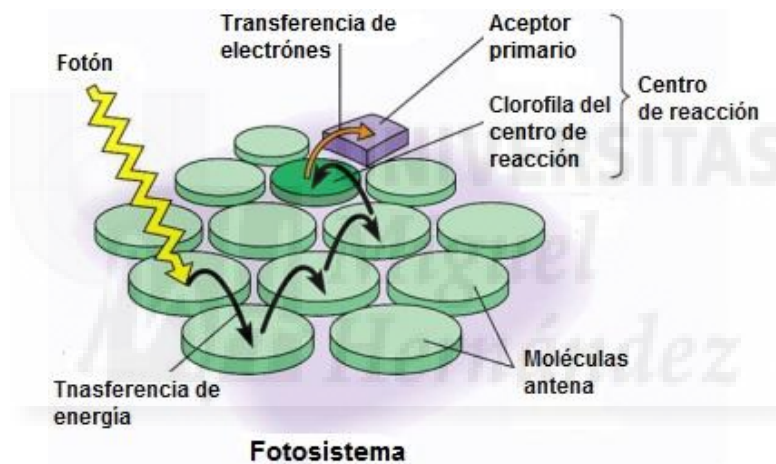


Figura 1. Proceso de transferencia electrónica en fotosistemas.

Debido al abuso de los combustibles fósiles, y los efectos negativos en el medio ambiente que estos conllevan, existe un interés creciente en la búsqueda de sistemas y materiales que imiten los mecanismos naturales de aprovechamiento de luz solar como fuente de energía química. Para así obtener energía de forma eficiente y respetuosa con el medio ambiente.

La síntesis orgánica está llevando a cabo grandes esfuerzos en el campo del diseño y síntesis de sistemas moleculares que absorban luz solar y que sufran procesos de transferencia electrónica fotoinducida. El objetivo fundamental es la búsqueda de sistemas que absorban parte de la radiación solar y se exciten, generando un estado de separación de cargas de larga vida, imitando los procesos que ocurren en la naturaleza, y poder aplicarlos como material activo en células solares fotovoltaicas que aporten nuevas soluciones energéticas.

## 1.1 Transferencia electrónica fotoinducida y sistemas fotosintéticos artificiales

Cuando una molécula absorbe radiación electromagnética pasa a un estado excitado, en el que un electrón salta desde un estado cuántico a otro de mayor energía. La vuelta de la molécula a su estado fundamental se produce por caminos llamados de desactivación. Estas vías de desactivación pueden incluir diferentes tipos de procesos, entre los que se encuentran los fenómenos de transferencia de carga o electrónica y de transferencia de energía.<sup>2</sup>

Un ejemplo básico de sistema fotosintético artificial podría ser un sistema molecular formado una subunidad de carácter electrón-dador (D) y otra subunidad de carácter electrón-aceptor (A). La excitación de la subunidad dadora, que en este caso también haría las veces de antena, con una radiación de longitud de onda adecuada, provoca la promoción de un electrón para dar lugar a un estado electrónico excitado ( $^1D^*$ ). La desactivación de este estado excitado puede implicar la transferencia de un electrón desde la subunidad dadora hacia la subunidad de carácter aceptor, esto es lo que se conoce como “transferencia de carga”, proceso no radiativo que da lugar a una especie transitoria denominada estado de separación de carga.

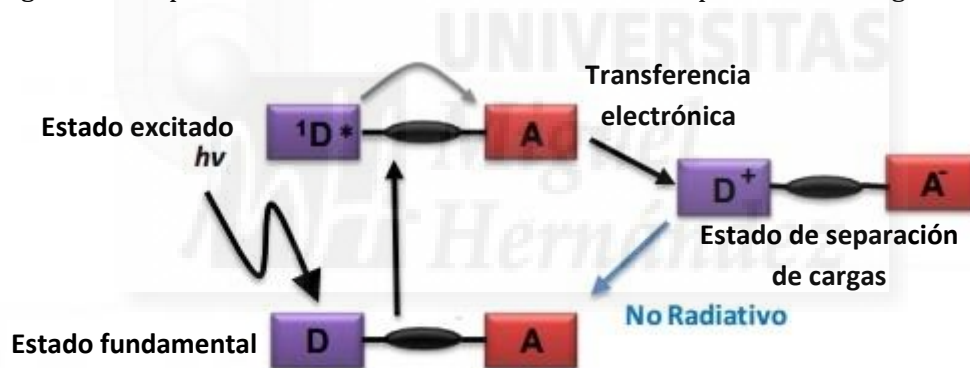


Figura 2. Proceso de transferencia electrónica en un sistema Dador Aceptor.

Por lo tanto la estrategia para conseguir emular artificialmente la transferencia electrónica fotoinducida, utilizando moléculas orgánicas, consiste básicamente en sintetizar moléculas que posean tres características básicas:

- Que absorban fuertemente la radiación solar.
- Que posean una parte dadora de electrones y una parte aceptora de electrones.
- Que la absorción de radiación solar provoque una excitación tal que la parte dadora ceda un electrón a la parte aceptora, generándose así un estado de separación de cargas.

En esta memoria se describe la síntesis y caracterización de un sistema compuesto por una subunidad de SiPc como parte dadora, y dos aceptores diferentes, subunidades de perilendiimida (PDI) y fullereno- $C_{60}$ , con potencial para ser empleado como sistema



fotosintético artificial. A continuación se describe brevemente las características de estos tres tipos de moléculas.

## 1.2 Ftalocianinas

La molécula de ftalocianina (Pc), considerada como un análogo sintético de la familia de las porfirinas,<sup>3</sup> presenta una estructura formada por 4 unidades de isoindol unidos en las posiciones 1 y 3 mediante átomos de nitrógeno. Son macrociclos aromáticos planos y simétricos que poseen una gran deslocalización electrónica, formada por 42 electrones  $\pi$  distribuidos en 40 átomos. Su enorme carácter aromático se debe a los 18 electrones  $\pi$  que se deslocalizan en los 16 átomos internos, este tipo de estructura le permite una extraordinaria estabilidad térmica, química y fotoquímica<sup>4</sup>. Es un compuesto de color verde azulado, y por este motivo se comenzó a utilizar industrialmente como pigmento.

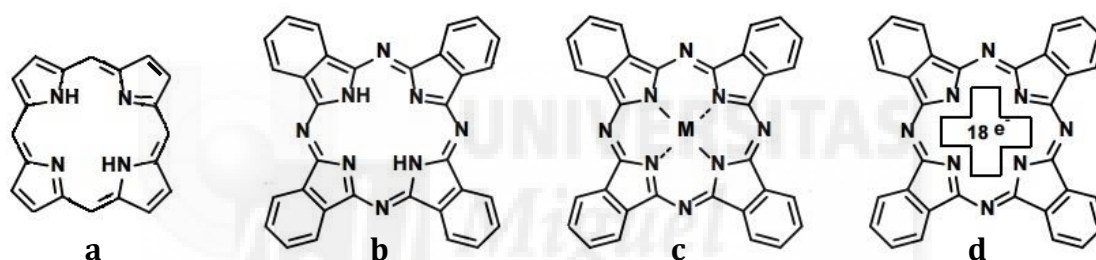


Figura 3. Estructuras de (a) Porfirina, (b) Ftalocianina base libre ( $H_2Pc$ ), (c) Metaloftalocianina (MPc) y (d) estructura electrónica.

Poseen una enorme versatilidad, ya que los dos hidrógenos que presenta la molécula en su cavidad interna pueden ser sustituidos por múltiples iones metálicos, dando lugar a las llamadas metaloftalocianinas (MPc). Además pueden incorporar sustituyentes o cadenas laterales en las posiciones periféricas y no periféricas, así como unidos al ion metálico (Figura 4). Estos cambios modifican las propiedades fisicoquímicas y electrónicas de la molécula, aumentando la solubilidad y dificultando la agregación cuando se encuentran en disolución.

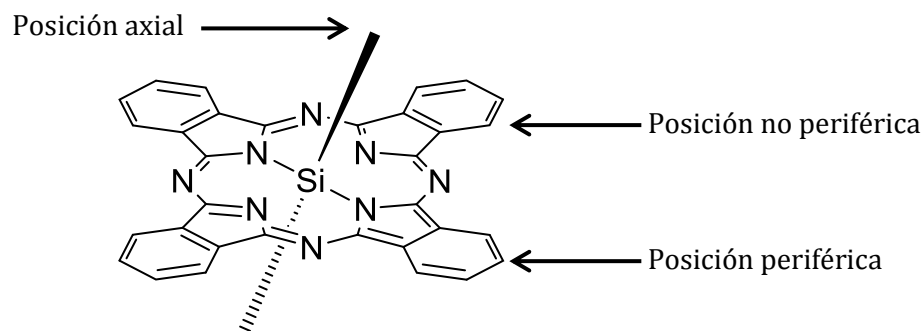


Figura 4. Estructura de ftalocianina de silicio (SiPc).

Las ftalocianinas presentan transiciones electrónicas fuertes, generando un espectro de absorción ultravioleta-visible característico con dos bandas de absorción principales, banda Q y banda B. Además presentan coeficientes de extinción molar muy altos, del orden de  $10^5 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ .



Figura 5. Espectro UV-Vis de una ftalocianina.

La banda Q aparece de forma muy intensa en torno a 620-700 nm, la banda B o Soret, menos intensa, se localiza aproximadamente a 300-400 nm. Además, existe una débil banda satélite que se observa a 600 nm. Esta banda débil corresponde a niveles de vibración más altos del estado electrónico relevante. Tanto la banda Q como la B surgen de las transiciones de tipo  $\pi \rightarrow \pi^*$ .<sup>5</sup>

### 1.3 Perilenodiimidas

Este grupo de compuestos, derivados del ácido 3,4,9,10-perilenotetracarboxílico, comenzaron usándose en el campo de la industria textil como colorantes, pero su uso se ha extendido al ámbito tecnológico. Se denominan colorantes funcionales y destacan por sus características físico-químicas, entre ellas sus propiedades de emisión de luz, actividades fotoeléctricas y fotoquímicas, y de polarización de la luz. Presentan una gran estabilidad térmica,

física y fotofísica, con unas temperaturas de descomposición superiores a los 350°C, siendo uno de los grupos más interesantes de materiales aceptores de electrones debido a su gran absorción en el visible y su alta movilidad electrónica. Por estos motivos son interesantes en el desarrollo de dispositivos fotovoltaicos.<sup>6</sup>

La diimida del ácido perilenotetracarboxílico, también denominada perilenodiimida (PDI), es uno de los derivados de perileno más utilizados en aplicaciones como sistemas fotosintéticos artificiales.

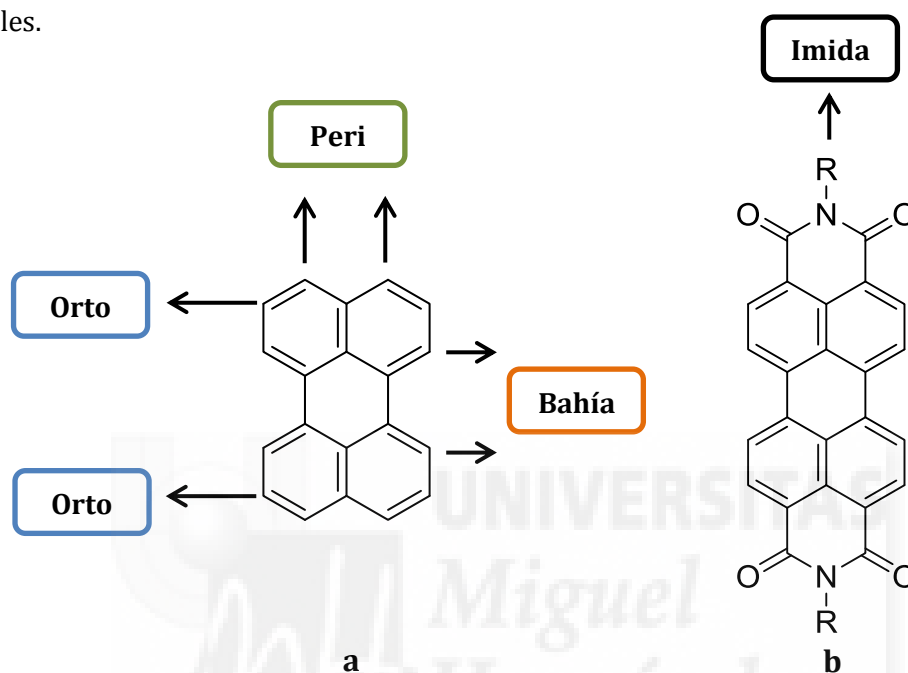


Figura 6. Estructura básica de: (a) perileno, (b) PDI.

La funcionalización de las posiciones imida del PDI permite modificar su solubilidad y facilidad de apilamiento, sin alterar demasiado las propiedades electrónicas moleculares. Por otra parte, la incorporación de sustituyentes voluminosos en las posiciones bahía del perileno mejora su solubilidad en disolventes orgánicos,<sup>7</sup> ya que el impedimento estérico introducido por estos grupos sustituyentes contrarresta la tendencia al apilamiento observada.

Los derivados de PDI se emplean principalmente por sus propiedadesceptoras de electrones, sin embargo esta familia de compuestos tiene un carácter electrónico modulable gracias a la funcionalización en las posiciones bahía. Al sustituir las posiciones bahía con grupos dadores de electrones se produce un aumento del carácter dador, mientras que la sustitución con grupos aceptores de electrones proporciona al conjunto de la molécula un carácter electrón-aceptor.<sup>8</sup> En este trabajo se utiliza un PDI tetraclorosustituido en las posiciones bahía, con un marcado carácter como aceptor electrónico.

## 1.4 Fullerenos C<sub>60</sub>

Los fullerenos junto con el diamante y el grafito forman la familia de alótropos del carbono. Presentan una estructura hueca, con forma esférica, compuesta exclusivamente por átomos de carbono, cada uno de estos átomos está enlazado a otros tres, es decir, posee un estado de hibridación sp<sup>2</sup>, además toda la molécula es aromática.

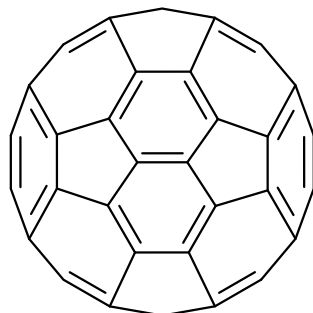


Figura 7. Estructura de un fullereno C<sub>60</sub>.

El fullereno C<sub>60</sub> es el compuesto más representativo de la familia de los fullerenos, y consta de 60 átomos de carbono los cuales forman 12 pentágonos y 20 hexágonos, constituyendo un poliedro con una alta simetría, lo que le otorga una gran resistencia física. El descubrimiento de estas moléculas se atribuye a R.F. Curl, H.W. Kroto y R.E. Smalley en 1985,<sup>9</sup> hallazgo por el que conseguirían el premio Nobel en 1996.

Presenta propiedades interesantes para aplicaciones en el campo de los dispositivos fotovoltaicos, algunas de ellas son superconductividad,<sup>10</sup> ferromagnetismo<sup>11</sup> y formación de materiales con propiedades ópticas no lineales, además de su marcado carácter electrón aceptor.<sup>12</sup>

La metodología empleada por los químicos orgánicos para la preparación de derivados de fullereno C<sub>60</sub> es variada y extensa<sup>13</sup>. Cabe destacar las reacciones de cicloadición y, en concreto, la adición de iluros de azometino o "Reacción de Prato"<sup>14</sup>. En esta reacción se produce la adición, a un enlace [6:6] de la esfera de fullereno C<sub>60</sub>, de un iluro de azometino, a través de un mecanismo de cicloadición dipolar de tipo [3+2]. Estos iluros de azometino pueden obtenerse por varios procedimientos, pero uno de los más habituales es obtenerlo *in situ* a partir de la descarboxilación de sales de iminio provenientes de la condensación de  $\alpha$ -aminoácidos con aldehídos o cetonas, obteniéndose pirrolidino [3,4:1,2] fullerenos C<sub>60</sub>, comúnmente denominados fulleropirrolidinas.

## 2. Antecedentes y objetivos

### 2.1 Antecedentes: ftalocianinas de silicio como sistemas fotosintéticos artificiales.

Como se ha comentado anteriormente las ftalocianinas, perilenodiimidias y fullerenos- $C_{60}$  tienen unas buenas cualidades para su uso en sistemas dador-aceptor, con potencial aplicación en sistemas fotosintéticos artificiales.

En el grupo de investigación de diseño y síntesis molecular (Dysmol) del Instituto de Bioingeniería de la UMH se han llevado a cabo diversos trabajos en este campo, entre ellos cabe destacar la obtención de una tríada, basada en una ftalocianina de silicio, axialmente funcionalizada con dos unidades de fullereno  $C_{60}$ ,  $C_{60}$ -SiPc- $C_{60}$ <sup>15</sup> (figura 8), a través de una estrategia convergente, que presenta interesantes propiedades como sistema fotosintético artificial. Los estudios fotofísicos realizados sobre este sistema mostraron como, tras la irradiación selectiva de la unidad de ftalocianina, se genera un estado de separación de cargas con un tiempo de vida estimado en 5 ns.

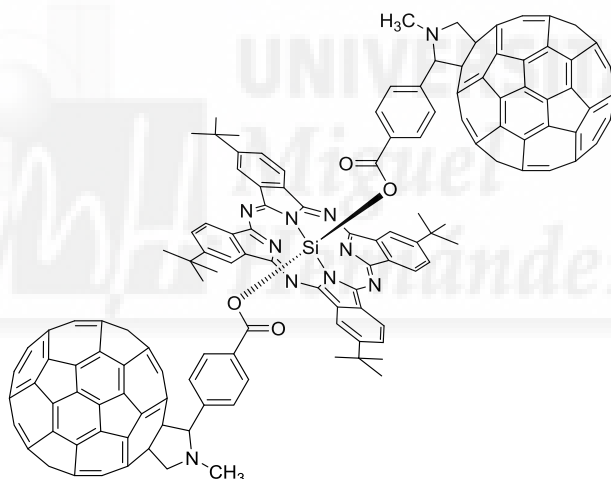


Figura 8. Tríada  $C_{60}$ -SiPc- $C_{60}$ .

Otro ejemplo del trabajo del grupo Dysmol en el campo de los sistemas fotosintéticos artificiales, ha sido la obtención de una serie de ftalocianinas de silicio, axialmente funcionalizadas con unidades de PDI y el estudio de sus propiedades fotofísicas en disolución.<sup>16</sup> Este estudio muestra la importancia de la rigidez del enlace y la orientación relativa de las unidades aceptoras y dadora, puesto que los mejores resultados se obtuvieron para una tríada PDI-SiPc-PDI (figura 9) en la que las unidades de PDI pueden disponerse de manera paralela al anillo de ftalocianina. En concreto se observa como al irradiar selectivamente la unidad de PDI se genera un estado de separación de cargas con un tiempo de vida estimado de 2.0 ns.

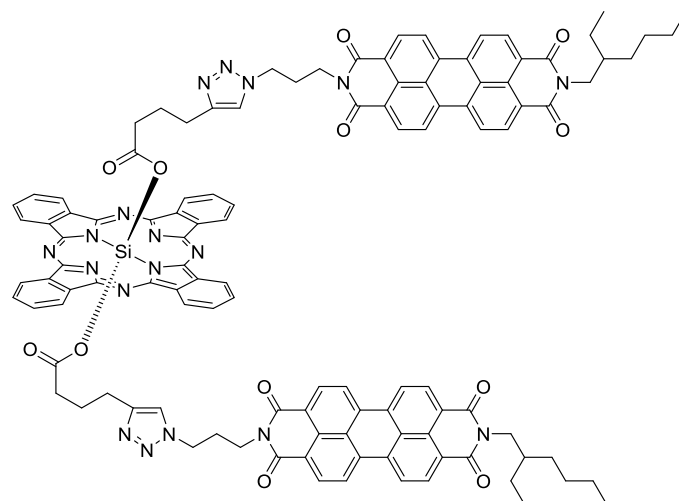


Figura 9. Tríada PDI-SiPc-PDI.

## 2.2 Objetivos

Los antecedentes descritos indican que los derivados de PDI y fullereno  $C_{60}$  unidos a una ftalocianina de silicio pueden tener un gran potencial como sistemas fotosintéticos artificiales. Por lo tanto se planteó como objetivo la síntesis y caracterización de una ftalocianina de silicio (SiPc), asimétricamente funcionalizada en las posiciones axiales, con un derivado de perilendiimida (PDI) y una unidad de fullereno- $C_{60}$  (PDI-SiPc- $C_{60}$  **1**, Figura 10).

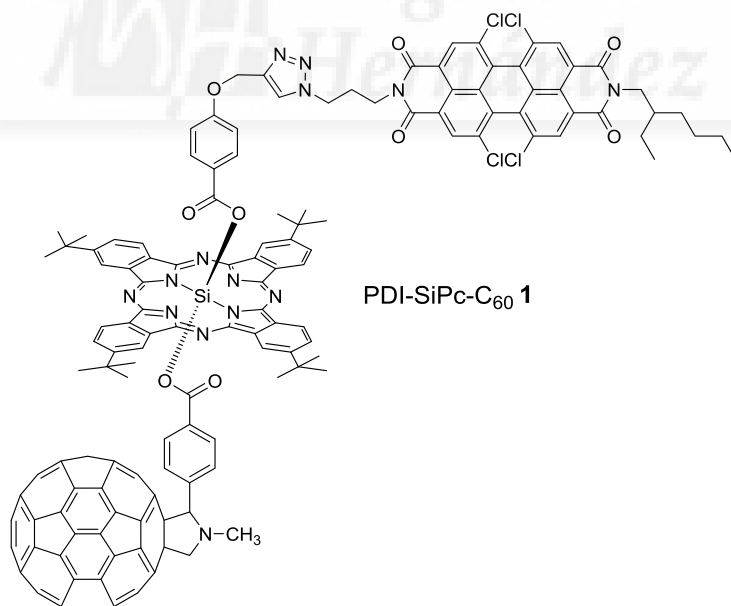


Figura 10. Estructura de la tríada objetivo (PDI-SiPc- $C_{60}$  **1**).

### 3. Materiales y métodos

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

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

El seguimiento de las reacciones se efectuó por cromatografía en capa fina analítica, utilizando cromatofolios de gel de sílice de tipo 60F254, con un espesor de capa de 0.2 mm (SDS). La purificación y separación de los diversos productos mediante cromatografía en columna se realizó utilizando como fase estacionaria SiO<sub>2</sub> de tipo 60, con tamaño de partícula de 40-63 μm (SDS), indicándose el eluyente en cada caso.

Los espectros de resonancia magnética nuclear (<sup>1</sup>H-RMN y <sup>13</sup>C-RMN) se registraron en un equipo Bruker AC-300. Los disolventes deuterados empleados se indican entre paréntesis, y los valores de desplazamiento químico en unidades δ (ppm).

Los espectros de masas (EM) se obtuvieron con un espectrómetro Bruker Microflex, utilizando la técnica MALDI (matrix-assisted laser desorption/ionization) y un detector TOF (time of flight) en el modo HR (high resolution), utilizando como matriz, en todos los casos, ditranol.

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

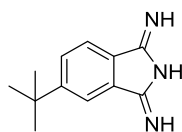
Los experimentos de voltametría diferencial de pulso se realizaron a una velocidad de barrido de 100 mV/s en un potenciostato/galvanoestato μ-AUTOLAB tipo III a 298 K, empleando un electrodo de trabajo de Pt, contraelectrodo de Pt y un electrodo de referencia Ag/AgNO<sub>3</sub>. En todos los experimentos se utilizó PhCN anhidro como disolvente, 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).

Los espectros de emisión fluorescente se registraron con un espectrofotómetro Perkin Elmer LS 55.





### 3.2. Síntesis de 5-*terc*-butil-1,3-diiminoisoindolina (2).

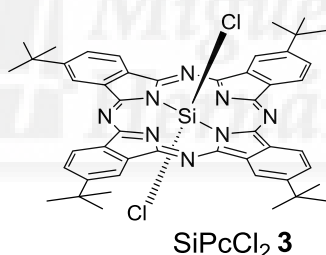


2

Se prepara una disolución de 1 g (5,43 mmol) de 4-*terc*-butilftalonitrilo, 100 mg (1,98 mmol) de metóxido sódico y 50 ml de metanol. Se burbujea amoniaco de forma constante y con agitación durante una hora a temperatura ambiente y durante 10 horas a temperatura de reflujo de metanol. Transcurrido el tiempo se lleva a temperatura ambiente, se elimina el disolvente y el sólido obtenido se purifica mediante recristalización con metanol. Se obtienen 772 mg (71%) de 5-*terc*-butil-1,3-diiminoisoindolina (2), en forma de sólido de color verde claro.

- **<sup>1</sup>H-RMN** (300 MHz, DMSO, 45 °C):  $\delta$ =7,89 (1H, d, J=1,7 Hz, H-Ar), 7,73 (1H, dd, J=0,6; 7,9 Hz, H-Ar), 7,58 (1H, dd, J=1,7; 7,9 Hz, H-Ar), 1,33 (9H, s, 3xCH<sub>3</sub>) ppm.

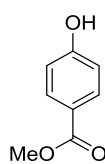
### 3.3. Síntesis de dicloro [2,9,16,23-tetra-*terc*-butil-29H,31H-ftalocianinato (-2)-κN29, κN30, κN31, κN32] de silicio (IV) (mezcla de regioisómeros) (SiPcCl<sub>2</sub> 3).



Se prepara una disolución de 500 mg (2,49mmol) de *terc*-butildiiminoisoindolina 2 y 5 ml de quinolina. Bajo atmósfera de argón se añaden 0,5 mL (4,35 mmol) de tetracloruro de silicio a la mezcla anterior y se sube la temperatura hasta reflujo de quinolina (> 200 °C) durante 1 hora. Pasado el tiempo se lleva el sistema a temperatura ambiente, se añade THF y se filtra, el filtrado se precipita en HCl y el sólido obtenido se seca, se redisuelve en THF y se precipita en hexano. Se obtienen 410 mg (79%) de SiPcCl<sub>2</sub>, en forma de sólido de color verde oscuro.

- **UV-vis** (CHCl<sub>3</sub>)  $\lambda_{\text{max}}$ /nm (log  $\epsilon$ ): 370, 632, 669, 703.

### 3.4 Síntesis de 4-hidroxibenzoato de metilo (4).

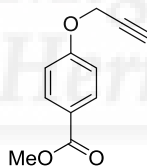


4

Se prepara una disolución de 2 g (14,48 mmol) de ácido *p*-hidroxibenzoico y 30 ml de metanol. Se pone la mezcla en un baño de hielo y se adicionan 2 mL (27,43 mmol) de SOCl<sub>2</sub>. Después de 30 minutos en el baño de hielo se aumenta la temperatura hasta reflujo de metanol durante 3 horas. Pasado este tiempo se transfiere el crudo a un embudo de presión compensada y se adiciona gota a gota sobre una disolución de NaHCO<sub>3</sub> saturada, en baño de hielo y con agitación. Se extrae con 3 porciones de 100 mL de AcOEt, se seca con Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y se rota hasta sequedad. Se obtienen 2,14 g (97%) de 4-hidroxibenzoato de metilo, en forma de sólido blanco cristalino.

El producto obtenido no se caracteriza, y se utiliza sin ningún tipo de purificación adicional en la reacción siguiente, síntesis de 4-propargiloxibenzoato de metilo (5).

### 3.5 Síntesis de 4-propargiloxibenzoato de metilo (5).

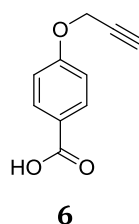


5

Se prepara una mezcla de 1,5 g (9,86 mmol) de *p*-hidroxibenzoato de metilo (4) y 5 g (36,18 mmol) de K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Bajo atmósfera de argón se adicionan 12 ml de DMF seca y se calienta a 90°C durante 30 minutos. Transcurrido el tiempo se añaden 2,5 ml (22,44 mmol) de bromuro de propargilo, manteniendo la temperatura a 90°C durante 12 horas. Pasadas las 12 horas se pone el matraz en un baño de hielo y se añaden 100 mL de agua, se extrae la suspensión con 3 porciones de 100 mL de CHCl<sub>3</sub>. El producto se purifica por cromatografía en columna (SiO<sub>2</sub>, Hexano; Tolueno/Hexano 1:1; Tolueno), obteniéndose 1,73 gramos (92%) de propargiloxibenzoato de metilo en forma de sólido cristalino de color amarillo claro.

- **<sup>1</sup>H-RMN** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C): δ=7,89 (2H, d, J=8,6 Hz, H-Ar), 6,97 (2H, d, J=8,6 Hz, H-Ar), 4,72 (2H, s, O-CH<sub>2</sub>-C≡CH), 3,86 (3H, s, CH<sub>3</sub>), 2,54 (1H, s, O-CH<sub>2</sub>-C≡CH) ppm.
- **<sup>13</sup>C-RMN** (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C): δ= 166.74, 161.23, 131.61, 123.52, 114.55, 77.91, 76.19, 55.88, 51.97 ppm.

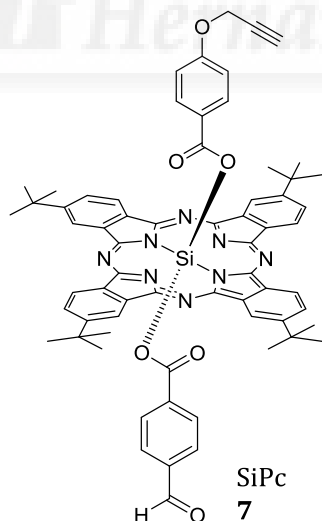
### 3.6 Síntesis del ácido 4-propargiloxibenzoico (6).



Se prepara una disolución de 1,73 g (9,82 mmol) de propargiloxibenzoato de metilo, 26 ml de THF, 14 mL de MeOH y 12 mL de NaOH 40% y se calienta hasta reflujo durante 2 horas. Pasado el tiempo se lleva la mezcla a sequedad, se disuelve en 80 ml de agua y se acidifica con HCl concentrado. El precipitado se redissuelve en Et<sub>2</sub>O y se seca con Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Se obtienen 1,39 g (88%) de ácido propargiloxibenzoico, en forma de sólido blanco cristalino.

- <sup>1</sup>H-RMN (300 MHz, DMSO, 45 °C): δ=7.91 (2H, m, H-Ar), 7.07 (2H, m, H-Ar), 4.88 (2H, d, J=2.4 Hz, O-CH<sub>2</sub>-C≡CH), 3.53 (1H, t, J= 2,4 Hz, O-CH<sub>2</sub>-C≡CH) ppm.
- <sup>13</sup>C-RMN (75 MHz, DMSO, 45 °C): δ= 166.70, 160.63, 131.08, 123.71, 114.55, 78.60, 78.30, 55.60 ppm.

### 3.7. Síntesis de (4'-formilbenzoato) (4''-propargiloxibenzoato) [2,9,16,23-tetra-*terc*-butil-29H,31H-ftalocianinato (-2)-κN29, κN30, κN31, κN32] de silicio (IV) (mezcla de regioisómeros) (SiPc 7).

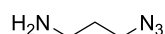


Se prepara una disolución de 100 mg (0,120 mmol) de SiPcCl<sub>2</sub> 3, 90 mg (0,6mmol) de ácido 4-formilbenzoico, 115,2 mg (0,6mmol) de ácido 4-propargiloxibenzoico, 1,5 mL de [bis(2-metoxietil)éter] (diglyme) y dos gotas de bromuro de 1-metil-3-butimidazolío (BMBI). Se sonica la mezcla y se somete a un programa de microondas de 10 minutos a 210°C y 200 MW. Transcurrido el tiempo se precipita sobre 200 mL de NaOH 1M, se redissuelve el sólido en CHCl<sub>3</sub>,

se seca con  $\text{MgSO}_4$  y se purifica por cromatografía en columna ( $\text{SiO}_2$ , cloroformo; cloroformo/acetato 99:1). Se obtienen 17 mg (13%) de SiPc **7** (compuesto eluído en segundo lugar), en forma de un sólido de color azul-verde.

- **$^1\text{H-RMN}$**  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):  $\delta$ = 9.65 (8H, m, H-Pc), 9.34 (1H, s, CHO) 8.45 (4H, m, H-Pc) 6.74 (2H, d,  $J$ = 8.6 Hz, H-Ar-CHO) 5.79 (2H, d,  $J$ =6.0 Hz, H-Ar), 5.27 (2H, d,  $J$ = 8.6 Hz, H-Ar-CHO), 5.12 (2H, d,  $J$ = 6,0 Hz, H-Ar) 4.12 (2H, d,  $J$ =2.4 Hz, O- $\text{CH}_2$ - $\text{C}\equiv\text{CH}$ ) 2.16 (1H, t,  $J$ = 2.4 Hz, O- $\text{CH}_2$ - $\text{C}\equiv\text{CH}$ ) 1.18 (36H, m, 12x $\text{CH}_3$ ) ppm.
- **EM** (HR-MALDI-TOF, ditranol)  $m/z$ = 1088.4399 [ $\text{M}^+$ ], calculado para  $\text{C}_{66}\text{H}_{60}\text{N}_8\text{O}_6\text{Si}$   $m/z$ = 1088.4400 [ $\text{M}^+$ ].
- **UV-vis** ( $\text{CHCl}_3$ )  $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$  ( $\log \epsilon$ ): 361 (4.89), 624 (4.53), 663(4.46), 694 (5.33).

### 3.8. Síntesis de 3-azidopropilamina (**8**).

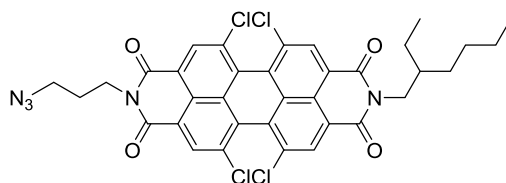


**8**

Se prepara una disolución de 6 g de 1-bromo-3-aminopropano (27,4 mmol) y 20 mL de agua. Por separado se prepara otra disolución de 6 g de azida de sodio (92,3 mmol) y 30 mL de agua, y se añade sobre la primera. Se aumenta la temperatura hasta reflujo y se mantiene durante 16 horas. Pasado este tiempo se eliminan 2/3 del agua, y se pone la mezcla en un baño de hielo. Se añaden 8 g de KOH y 100 mL de éter dietílico y se realiza una primera extracción de la fase acuosa. Posteriormente, se extrae, por duplicado, con 60 mL de éter dietílico la fase acuosa, y la fase orgánica se seca con  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Finalmente, se evapora el disolvente y se seca a vacío durante 30 minutos. Se obtienen 2,054 gramos (74%) de 3-azidopropilamina, en forma de un aceite de color verde claro.

- **$^1\text{H-RMN}$**  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C)  $\delta$ = 3.05 (2H, t,  $J$ = 6.8 Hz,  $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}_3$ ), 2.47 (2H, t,  $J$ = 6.8; 3.42 Hz,  $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}_3$ ), 1.48 (2H, m,  $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}_3$ ), 1.10 (2H, s,  $\text{H}_2\text{N}$ ) ppm.
- **$^{13}\text{C-RMN}$**  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 45 °C)  $\delta$ = 48.51, 38.66, 31.83 ppm.

### 3.9. Síntesis de N'-(3'-azidopropil)-N''-(2'-etilhexil)-1,6,7,12-tetracloroperileno-3,4,9,10-tetracarboxílico (PDI **9**).



PDI **9**



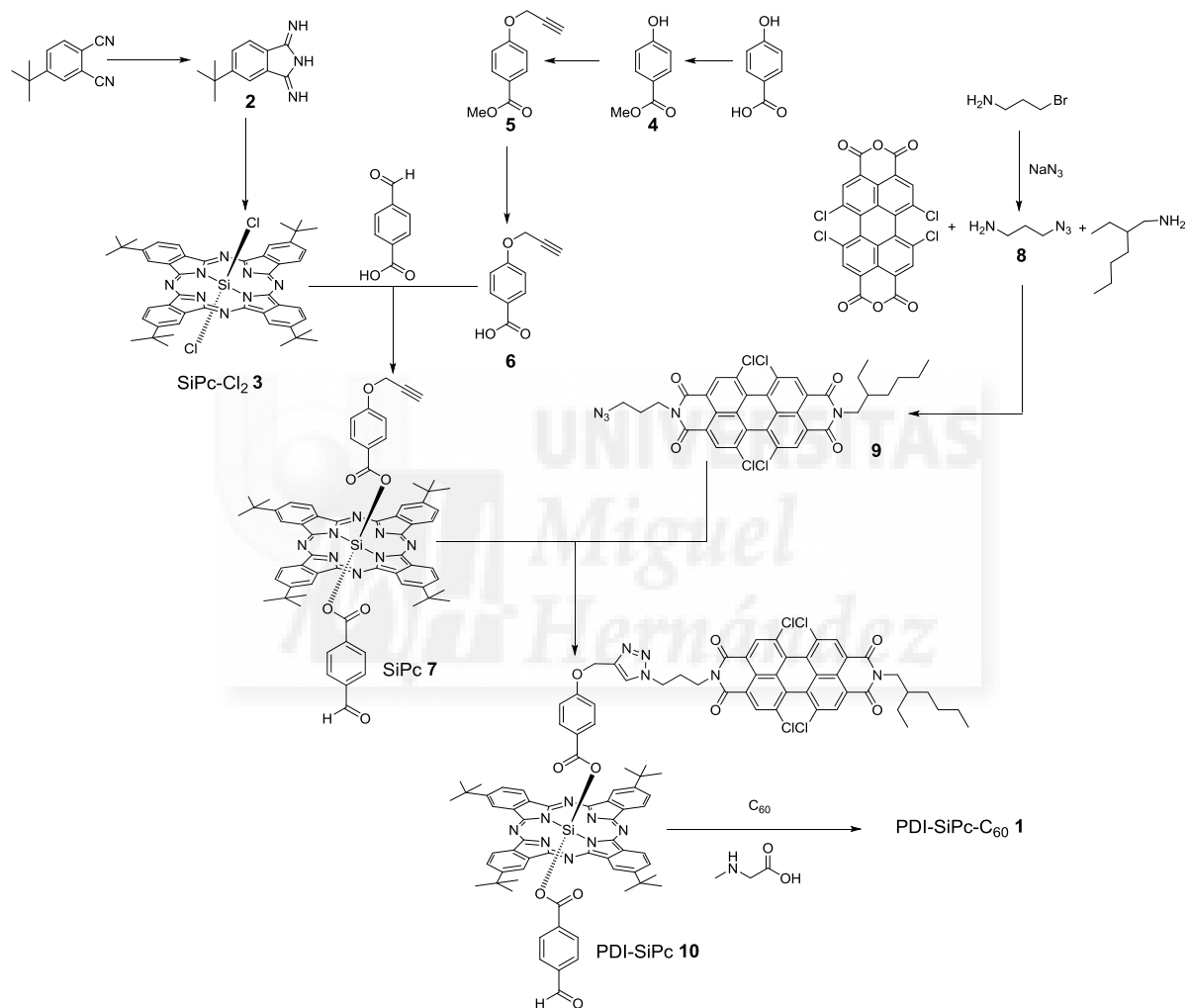
Cloroformo; Cloroformo/Acetona 30:1). Se obtienen 33 mg (39%) de SiPc **10**, en forma de sólido de color marrón-lila.

- **<sup>1</sup>H-RMN** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C): δ= 9.66 (8H, m, H-Pc), 9.39 (1H, s, CHO), 8.68 (2H, s, H-PDI), 8.56 (2H, s, H-PDI), 8.44 (4H, m, H-Pc), 7.37 (1H, s, H-triazol), 6.74 (2H, d, J = 8.2 Hz, H-Ar-CHO), 5.82 (2H, d, J = 8.9 Hz, H-Ar), 5.27 (2H, d, J = 8.2 Hz, H-Ar-CHO), 5.11 (2H, d, J = 8.9 Hz, H-Ar), 4.61 (2H, s, O-CH<sub>2</sub>), 4.28 (2H, t, J = 6.8 Hz, CH<sub>2</sub>-triazol), 4.14 (4H, m, 2x CH<sub>2</sub>-N), 2.25 (2H, m, N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N), 1.94 (1H, br s, CH), 1.81 (36H, m, 12xCH<sub>3</sub>), 1.37 (8H, m, 4x-CH<sub>2</sub>-), 0.95 (6H, m, 2xCH<sub>3</sub>) ppm.
- **EM** (HR-MALDI-TOF, ditranol) m/z= 1809.5215 [M<sup>+</sup>], calculado para C<sub>101</sub>H<sub>87</sub>CL<sub>4</sub>N<sub>13</sub>O<sub>10</sub>Si m/z= 1809.5217 [M<sup>+</sup>].
- **UV-vis** (CHCl<sub>3</sub>) λ<sub>max</sub>/nm (log ε): 361 (4.89), 426 (4.15), 488 (4.42), 522 (4.57), 625 (4.53), 664 (4.47), 695 (5.34).



## 4. Resultados

A continuación se muestra la ruta sintética completa que se ha seguido en la preparación de la molécula objetivo PDI-SiPc-C<sub>60</sub> **1**. Todos los compuestos designados con un número (**1-10**) se han obtenido durante el trabajo de laboratorio que se describe en esta memoria y, además, se han caracterizado completamente utilizando para ello técnicas estándar como son espectroscopías de resonancia, tanto de <sup>1</sup>H como de <sup>13</sup>C, UV-vis y espectrometría de masas de alta resolución (HR-MS MALDI-TOF).

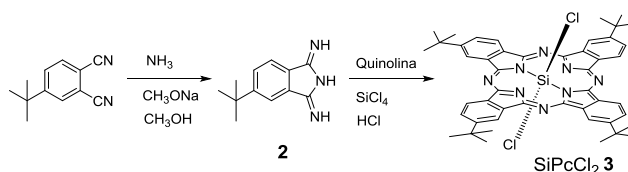


Esquema 1. Ruta sintética completa para la obtención de la tríada PDI-SiPc-C<sub>60</sub>.1

Una vez sintetizada y caracterizada la molécula objetivo, se realizaron estudios de absorción, emisión y electroquímicos, que muestran su potencial como sistema fotosintético artificial. Se observa cómo, tras irradiación selectiva de las unidades cromóforas (PDI o SiPc) la fluorescencia original de estas unidades se extingue, hecho que indica que la desactivación del estado excitado generado (<sup>1</sup>PDI\* o <sup>1</sup>SiPc\*) se produce a través de un proceso no radiativo, que bien pudiera ser la generación de un estado de separación de cargas con un largo tiempo de vida, útil en dispositivos fotovoltaicos.

## 5. Discusión

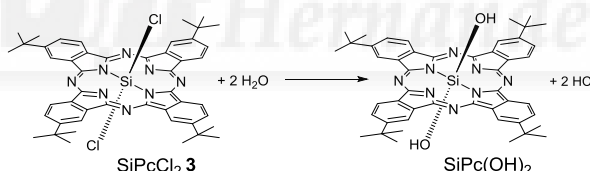
### 5.1. Síntesis de SiPcCl<sub>2</sub> 3.



Esquema 2. Síntesis de SiPcCl<sub>2</sub> 3.

La obtención de SiPcCl<sub>2</sub> 3 es una síntesis en dos pasos (Esquema 2). A partir de 4-*terc*-butilftalonitrilo, éste se hace reaccionar con NH<sub>3</sub> gas, en presencia de metóxido sódico y usando metanol como disolvente, durante una hora a temperatura ambiente y 10 horas a temperatura de reflujo. Así se obtiene la 5-*terc*-butil-1,3-diiminoisoindolina (2) con un rendimiento del 71%. A continuación se realiza la ciclotetramerización de 2 a alta temperatura, en presencia de SiCl<sub>4</sub> y usando quinolina como disolvente. Se obtiene así SiPcCl<sub>2</sub> 3 en forma de sólido de color verde oscuro con un rendimiento del 79%.

El principal inconveniente que presenta la SiPcCl<sub>2</sub> 3 como reactivo de partida, es su inestabilidad. Se ha observado experimentalmente que, con el paso del tiempo, SiPcCl<sub>2</sub> 3 va hidrolizando con la humedad del ambiente, de manera que los cloros axiales son sustituidos por grupos hidroxilo, transformándose en SiPc(OH)<sub>2</sub> menos reactiva (Esquema 3).



Esquema 3. Reacción de hidrólisis de SiPcCl<sub>2</sub> 3.

La diferencia entre SiPcCl<sub>2</sub> 3 y SiPc(OH)<sub>2</sub> se puede comprobar a simple vista, ya que la primera tiene un color verde y la segunda es de color azul. Además, comparando los espectros de absorción en ultravioleta-visible (figura 11a) de una SiPcCl<sub>2</sub> y una SiPc(OH)<sub>2</sub>, sintetizadas previamente en el laboratorio, se observan ciertas diferencias. La ftalocianina SiPcCl<sub>2</sub> presenta un espectro de absorción con las bandas Soret (A) y Q (B) localizadas a 369 y 702 nm respectivamente, sin embargo el espectro de la dihidroxi-tetra-*terc*butilftalocianina de silicio (SiPc(OH)<sub>2</sub>) presenta un aspecto similar pero estas dos bandas se encuentran ligeramente desplazados a longitudes de onda más bajas, 355 nm la banda Soret (A) y 680 nm la Q (B). En la figura 11b se observa el espectro de absorción de SiPcCl<sub>2</sub> 3, de una de las partidas obtenidas en el trabajo de laboratorio que aquí se describe, donde se puede apreciar una incipiente banda Q correspondiente a SiPc(OH)<sub>2</sub>. Esto es debido a que parte del producto de la reacción (SiPcCl<sub>2</sub> 3)



ha hidrolizado a  $\text{SiPc(OH)}_2$  durante el aislamiento del producto tras la consecución de la reacción.

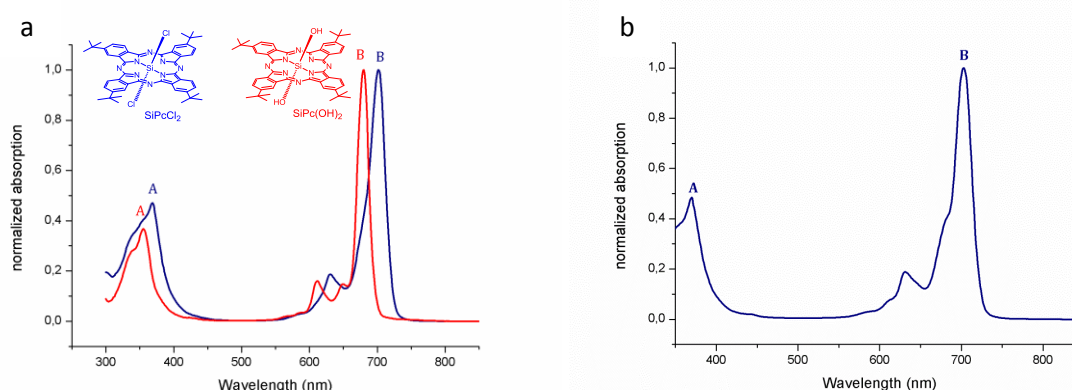
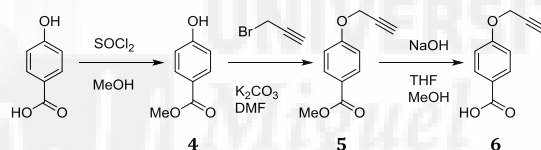


Figura 11. Espectros de UV-vis ( $\text{CHCl}_3$ ) de: a)  $\text{SiPcCl}_2$  (rojo) y  $\text{SiPc(OH)}_2$  (azul); b)  $\text{SiPcCl}_2 3$ .

## 5.2 Síntesis de 6.

La obtención del ácido 4-propargiloxibenzoico (**6**) se trata de una síntesis en tres etapas (Esquema 4).



Esquema 4. Síntesis del ácido 4-propargiloxibenzoico.

Partiendo del ácido hidroxibenzoico, se obtiene en primer lugar el 4-hidroxibenzoato de metilo (**4**), formando el cloruro del ácido hidroxibenzoico in situ con  $\text{SOCl}_2$ , y esterificando con metanol, que hace las veces de disolvente. Se obtiene así **4** en forma de sólido blanco cristalino y con un rendimiento del 97%. Seguidamente el producto **4** se hace reaccionar con bromuro de propargilo, en presencia de  $\text{K}_2\text{CO}_3$  y utilizando DMF seca como disolvente, bajo atmósfera de argón a  $90^\circ\text{C}$  durante 12 horas. Tras la separación cromatográfica del crudo de reacción se obtiene 4-propargiloxibenzoato de metilo (**5**) en forma de sólido cristalino de color amarillo claro, con un rendimiento del 95%. Finalmente, se hidroliza el grupo éster de **5** manteniendo una disolución de éste en MeOH, NaOH aq (40%) y THF durante 2 horas a reflujo. Se obtiene así el ácido 4-propargiloxibenzoico (**6**) en forma de sólido blanco cristalino con un 88 % de rendimiento.

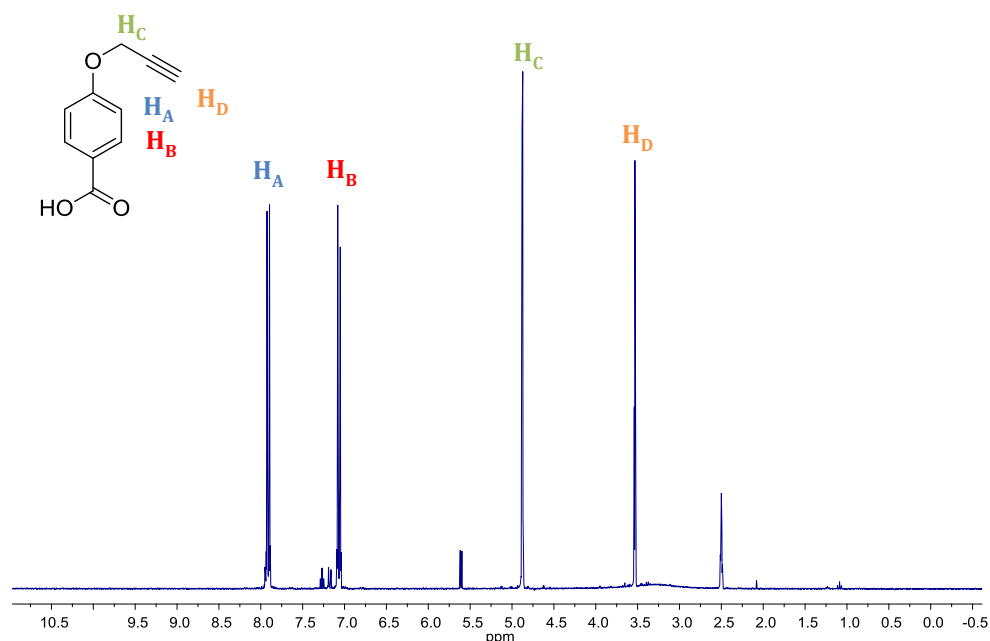


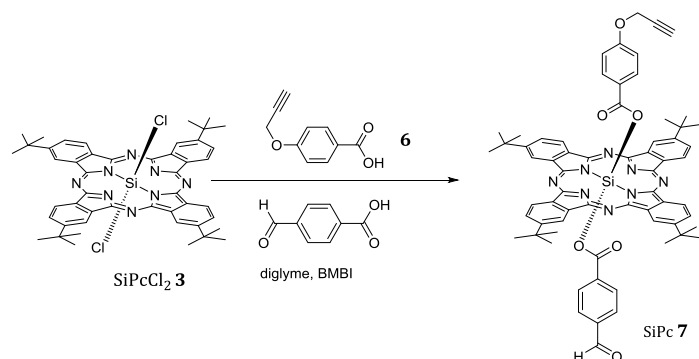
Figura 12. Espectro  $^1\text{H}$ -RMN (300 MHz, DMSO, 45 °C) de **6**.

En la figura 12 se observa el espectro de  $^1\text{H}$ -RMN del compuesto **6**. En primer lugar aparecen dos dobletes, 7.91 y 7.07 ppm ( $\text{H}_\text{A}$  y  $\text{H}_\text{B}$ ), que corresponden los protones del anillo aromático. Después aparece un doblete a 4.88 ppm ( $\text{H}_\text{C}$ ) correspondiente a los dos protones del  $\text{O}-\text{CH}_2\equiv\text{CH}$ . A 3.53 ppm ( $\text{H}_\text{D}$ ) aparece un triplete correspondiente al protón del alquino.

Este espectro, junto con la información que proporciona el espectro de  $^{13}\text{C}$ -RMN (ANEXO), confirma la estructura propuesta para el compuesto obtenido.

### 5.3. Síntesis de **7**.

A continuación se muestra la ruta sintética seguida para la obtención de SiPc **7** (Esquema 5).



Esquema 5. Síntesis de SiPc **7**.

Para llevar a cabo la síntesis de SiPc **7** se hace reaccionar la SiPcCl<sub>2</sub> **3**, obtenida previamente, con ácido 4-formilbenzoico y ácido 4-propargiloxibenzoico (**6**) en presencia de 1-

metil-3-butimidazolio BMBI, y utilizando diglyme como disolvente, en un reactor de microondas (10 minutos a 210°C y 200 MW). Transcurrida la reacción y tras la purificación cromatográfica (SiO<sub>2</sub>, cloroformo; cloroformo/acetato 99:1) se obtuvo SiPc **7** en forma de un sólido de color azul-verde con un rendimiento del 13%. En la reacción, que se podría considerar una condensación estadística, además del producto deseado (SiPc **7**), se obtienen otros dos, las ftalocianinas simétricas con dos grupos axiales *p*-propargiloxibenzoato o *p*-formilbenzoato. Esta es una de las posibles razones por las que el rendimiento en la obtención de **7** es relativamente bajo.

La ftalocianina SiPc **7** se caracteriza por espectroscopia <sup>1</sup>H-RMN, espectroscopia UV-vis y espectrometría de masas (HR-MALDI-TOF).

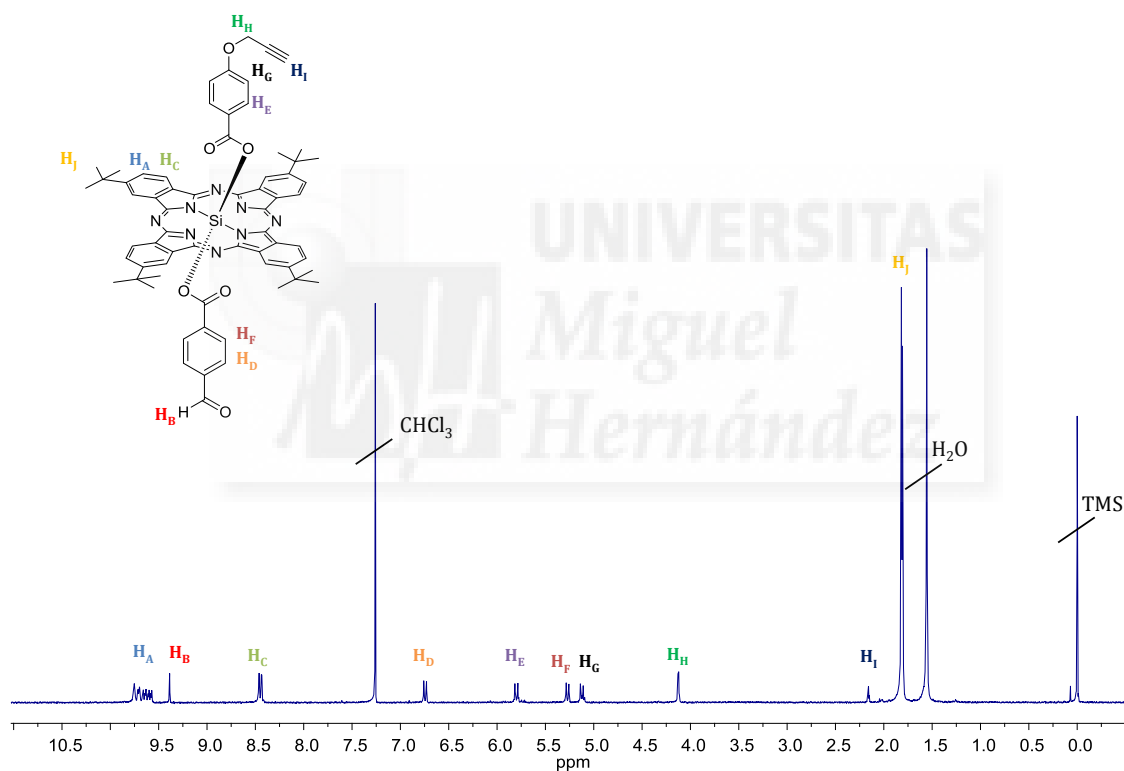


Figura 13. Espectro de <sup>1</sup>H-RMN (300Hz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C) de SiPc **7**.

En la figura 13 se puede observar el espectro de <sup>1</sup>H-RMN de SiPc **7**, donde aparece un multiplete a 9.65 ppm (**H<sub>A</sub>**) y otro a 8.45 ppm (**H<sub>C</sub>**) correspondientes a los protones del anillo de la ftalocianina, además de una señal múltiple a 1.81 ppm (**H<sub>I</sub>**) que corresponde a los hidrógenos de los grupos *terc*-butilo. Por otro lado, las señales aromáticas del grupo *p*-formilbenzoato aparecen como dobletes a 6.74 (**H<sub>D</sub>**) y 5.27 (**H<sub>F</sub>**) ppm y la señal del formilo, como un singlete a 9.39 ppm (**H<sub>B</sub>**). Las señales aromáticas del grupo *p*-propargiloxibenzoato aparecen como dos

dobletes a 5.79 ppm ( $H_E$ ), y a 5.12 ppm ( $H_C$ ), mientras que las del grupo propargilo, como un doblete a 4.12 ppm ( $H_H$ ) y un triplete a 2.16 ppm ( $H_I$ ).

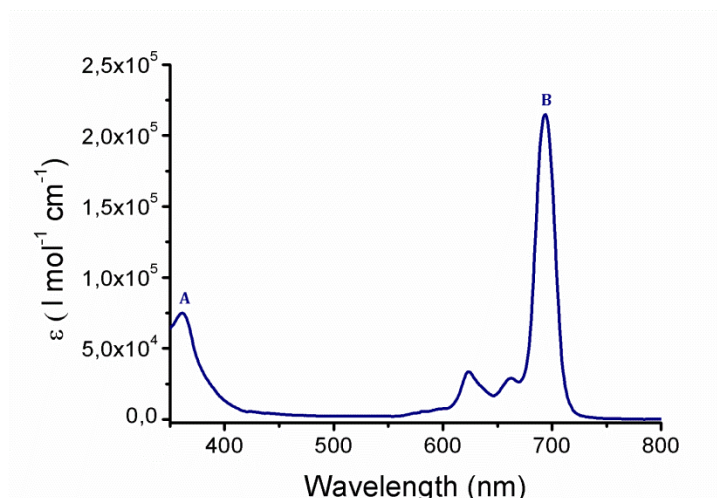


Figura 14. Espectro de Uv-vis ( $CHCl_3$ ) de SiPc 7.

En la figura 14 se observa el espectro de absorción ultravioleta-visible de la SiPc 7. Este compuesto presenta un espectro de absorción característico de ftalocianinas, con las bandas Soret y Q bien definidas, localizadas a 361 (A) y 694 nm (B) respectivamente.

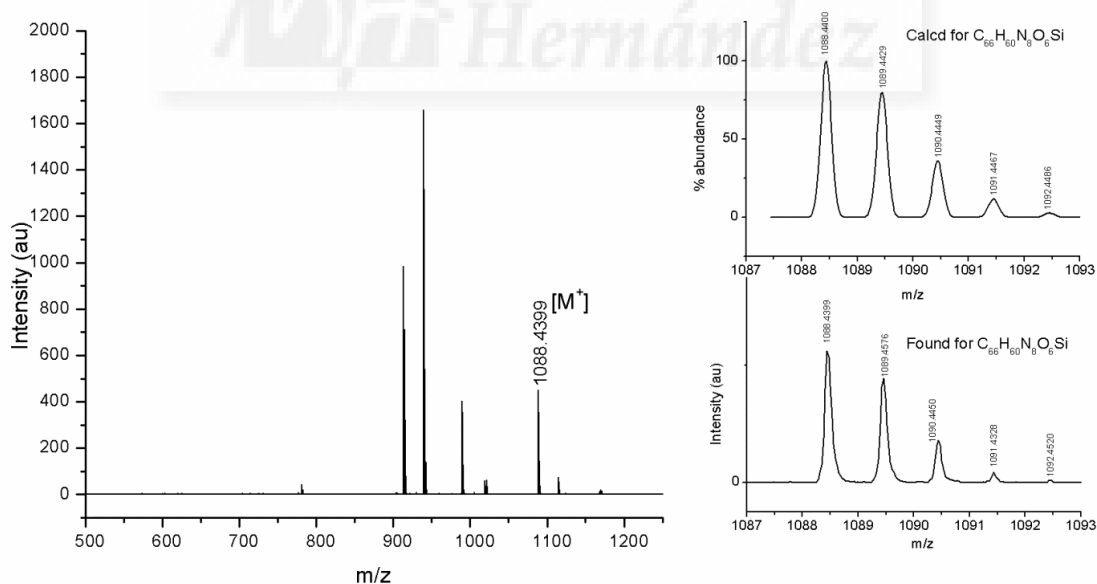
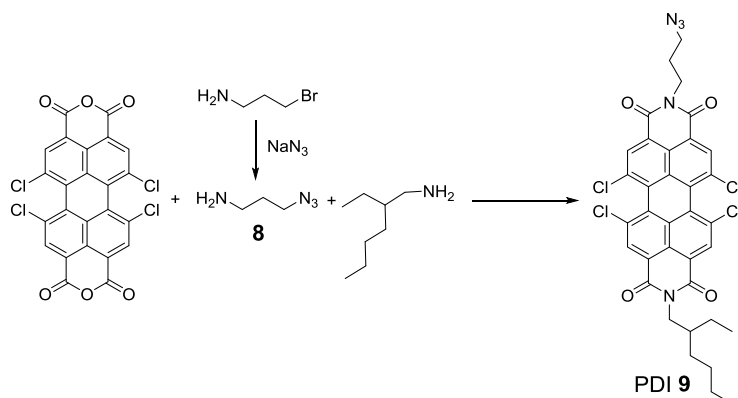


Figura 15. Espectro de masas de SiPc 7.

En la figura 15 se puede observar el espectro de masas (HR-MALDI-TOF) de la SiPc 7, registrado en modo positivo. En él, aparece la señal correspondiente al ion molecular

$m/z=1088.4399$  [ $M^+$ ], cuyo patrón isotópico coincide con el patrón teórico calculado para  $C_{66}H_{60}N_8O_6Si$ .

#### 5.4. Síntesis de 9.



Esquema 6. Síntesis de 9.

La obtención de **9** es una síntesis en dos etapas (Esquema 6). Partiendo de 1-bromo-3-aminopropano, se hace reaccionar con azida de sodio usando agua como disolvente, durante 16 horas a temperatura de reflujo. Transcurrida la reacción se obtiene la 3-azidopropilamina (**8**), en forma de un aceite de color verde claro, con un rendimiento del 74%. A continuación se hace reaccionar el 1,6,7,12-tetracloroperileno-3,4:9,10-tetracarboxianhídrido con 2-etilhexilamina y el producto obtenido anteriormente (**8**), usando tolueno seco como disolvente, bajo atmósfera de argón durante 24 horas a temperatura de reflujo. Tras la separación cromatográfica se obtiene el PDI **9**, tetrasustituido con cuatro átomos de cloro en las posiciones bahía y asimétricamente sustituido en las posiciones imida, en forma de sólido de color naranja-marrón, con un rendimiento del 36%. Igual que en el caso de la obtención de SiPc **7**, se podría considerar esta reacción como una condensación estadística. Se obtienen así, además del compuesto deseado, los derivados PDI simétricos, funcionalizados en las posiciones imida con dos restos 2-etilhexilo y 3-azidopropilo, siendo esta una de las posibles razones por las que el rendimiento de la reacción es bajo.

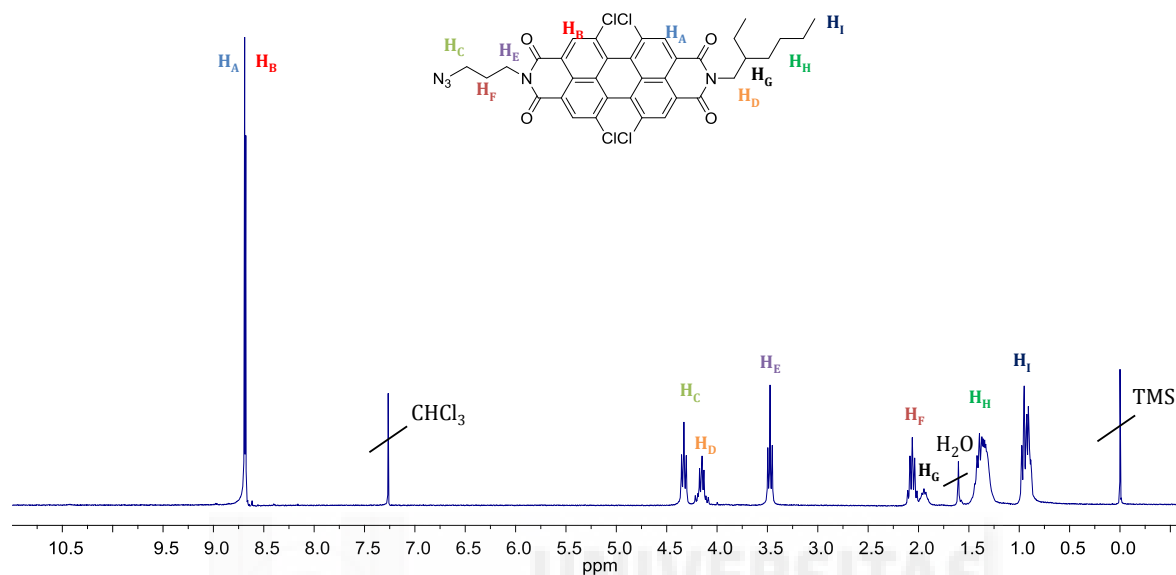


Figura 16. Espectro de  $^1\text{H}$ -RMN (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25  $^\circ\text{C}$ ) de **9**.

En la figura 16 se puede observar el espectro de  $^1\text{H}$ -RMN de **9**, donde aparecen dos singletes a 8.68 ppm ( $\text{H}_A$ ) y 8.69 ppm ( $\text{H}_B$ ), correspondientes a los protones de la unidad de PDI. A continuación aparece un triplete a 4.33 ppm ( $\text{H}_C$ ) correspondiente a los protones del  $\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}_3$ . A 4.15 ppm ( $\text{H}_D$ ) se observa un multiplete correspondiente a los protones del  $\text{N-CH}_2\text{-CH-R}$ . A 3.47 ppm ( $\text{H}_E$ ) aparece un triplete correspondiente a los protones del  $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}_3$ . A 2.06 ppm ( $\text{H}_F$ ) aparece una señal múltiple correspondiente a los protones del  $\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}_3$ . A 1.95 ppm ( $\text{H}_G$ ) se observa un multiplete correspondiente al protón del  $\text{N-CH}_2\text{-CH-R}$ . A continuación se observa un multiplete a 1.37 ppm ( $\text{H}_H$ ) correspondiente a 4 grupos metileno, y a 0.93 ppm ( $\text{H}_I$ ) aparece otro multiplete correspondiente a dos metilos terminales, ambas señales correspondientes al resto 2-etilhexilo.

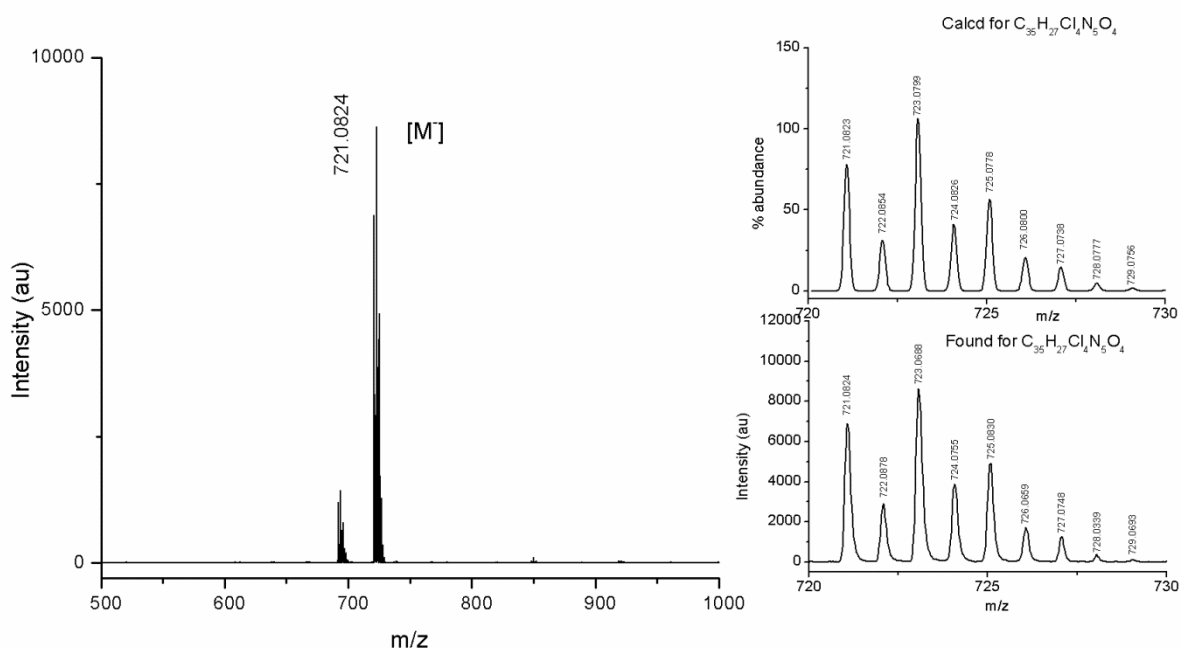
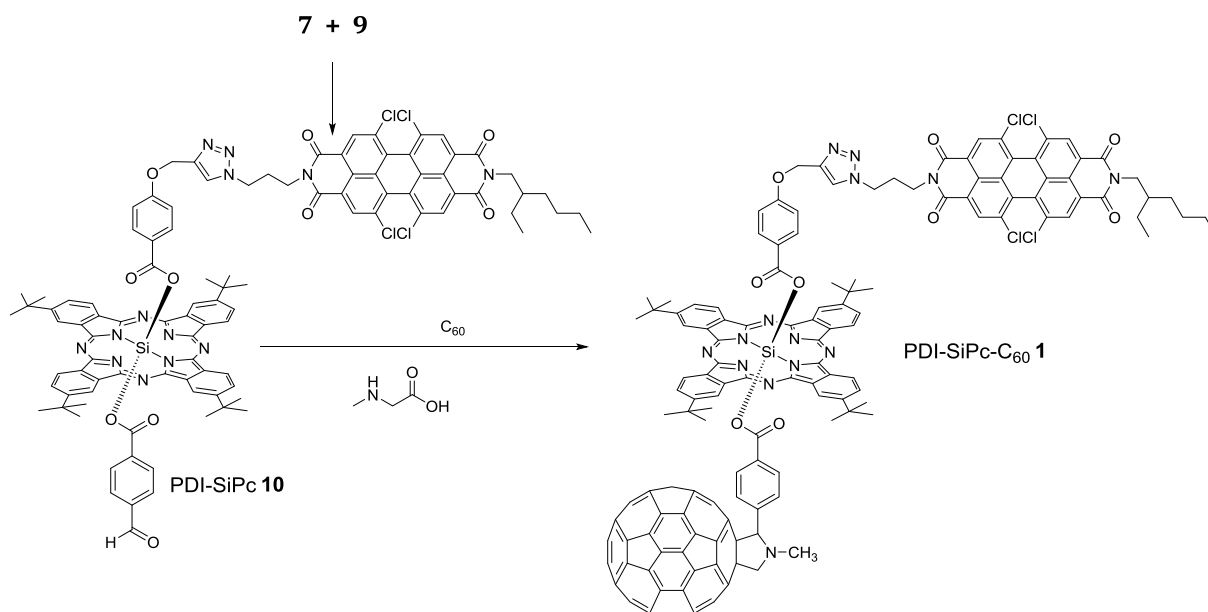


Figura 17. Espectro de masas de 9.

En la figura 17 se observa el espectro de masas (HR-MALDI-TOF) que, junto con los datos del espectro de  $^1\text{H}$ -RMN y  $^{13}\text{C}$ -RMN (ANEXO) confirma la estructura propuesta para el compuesto **9** obteniéndose un pico a 721.0824 [M<sup>-</sup>]. Se registró en modo negativo, y el patrón isotópico coincide con el patrón teórico para  $\text{C}_{35}\text{H}_{27}\text{Cl}_4\text{N}_5\text{O}_4$ .

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

La síntesis de la molécula objetivo (PDI-SiPc-C<sub>60</sub> **1**) se realiza en dos etapas (Esquema 7). En primer lugar se realiza un reacción tipo “click” (cicloaddición 1,3-dipolar entre azidas y alquinos terminales catalizada por sales de cobre (I), también conocida como reacción de Huisgen-Meldal Sharpless)<sup>17</sup> para formar PDI-SiPc **10**, que se obtiene con un rendimiento del 39% en forma de sólido de color marrón-lila. Este se hace reaccionar con fullereno-C<sub>60</sub> y sarcosina durante 40 minutos a 150°C y bajo atmósfera de argón. Esta segunda etapa es lo que se conoce como reacción de Prato y que, tal y como ya se ha comentado en la introducción, se trata de uno de los métodos de obtención de cicloadductos más usados para la preparación de derivados de fullereno. Acabada la reacción, y tras la purificación cromatográfica, se obtiene la tríada PDI-SiPc-C<sub>60</sub> **1** con un rendimiento del 30%, en forma de un sólido de color naranja oscuro.



*Esquema 7. Síntesis de PDI-SiPc-C<sub>60</sub>.*

En la figura 18 se observa el espectro de <sup>1</sup>H-RMN del compuesto **1**, donde aparecen dos multipletes a 9.61 y 8.42 ppm (•) correspondientes a los protones del anillo de la ftalocianina. A continuación aparecen dos singletes 8.55 ppm (▲) y 8.68 ppm (▲) correspondientes a los protones del derivado de perileno. A 7.35 ppm (▲) aparece un singlete correspondiente al hidrógeno del triazol. A 6.67 (•) y 5.22 ppm (•) se observa una señal ancha y un doblete respectivamente, correspondientes a los protones del anillo aromático unido al C<sub>60</sub>. Por otra parte aparecen dos dobletes a 5.80 (•) y 5.08 ppm (•) correspondientes a los protones del otro anillo aromático. A 4.63 ppm (•) aparece uno de los 2 protones en posición geminal de la pirrolidina, seguido de un singlete a 4.6 ppm (▲) correspondientes a los protones del -O-CH<sub>2</sub>-. A 4.27 ppm (▲, •) aparece un multiplete en el que se puede diferenciar dos señales distintas, la primera correspondiente a los protones del -CH<sub>2</sub>-triazol y la segunda un protón de la pirrolidina. A 4.15 ppm (▲,▲) aparece un multiplete que corresponde con los dos -CH<sub>2</sub>N- del PDI. A 3.85 ppm (•) se observa un doblete que corresponde con el otro protón en posición geminal de la pirrolidina. A 2.24 ppm (▲) aparece un multiplete correspondiente a los protones del N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N. A 2.18 ppm (•) se observa un singlete correspondiente a los protones del metilo unido a la pirrolidina. A continuación aparece un singlete a 1.95 ppm (■) correspondiente al protón del N-CH<sub>2</sub>-CH-R. A 1.79 ppm (•) aparece un doblete correspondiente a los 4 *terc*-butilos de la ftalocianina. Por último aparece a 1.36 ppm (■) un multiplete correspondiente a los cuatro -CH<sub>2</sub>- del sustituyente 2-etilhexilo, seguido de otro multiplete a 0.94 ppm (■) correspondiente a los dos metilos de este mismo sustituyente.



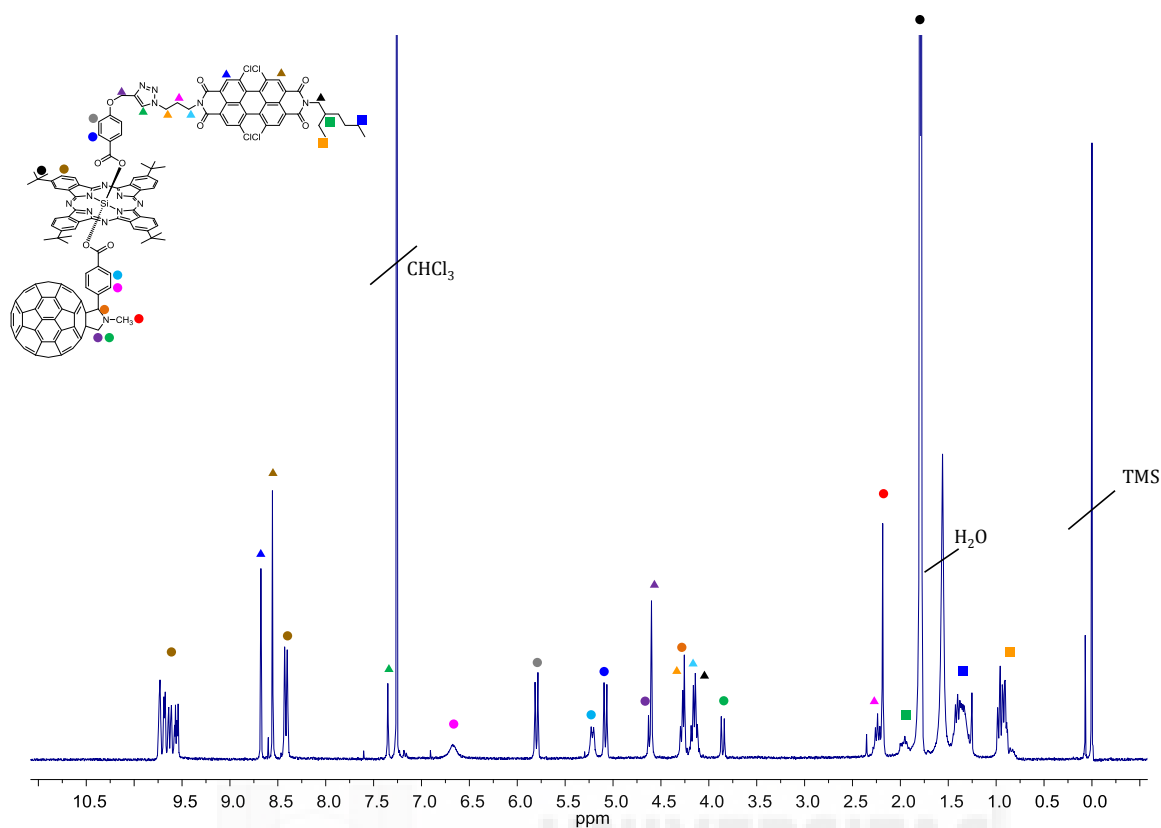


Figura 18. Espectro  $^1\text{H}$ -RMN (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C) de **1**.

En la figura 19 se representa el espectro de absorción ultravioleta-visible del compuesto **1**, donde se pueden observar los máximos de absorción a 360, 430, 488, 625, 664, 695 nm, resultado de la combinación de las tres subunidades, PDI, SiPc y fullereno- $\text{C}_{60}$ .

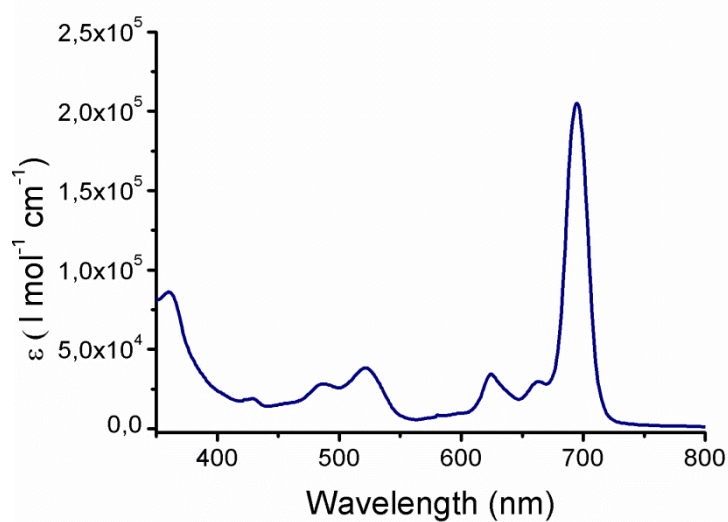


Figura 19. Espectro Uv-vis ( $\text{CHCl}_3$ ) de **1**.

En la figura 20 se observa el espectro de espectrometría masas (HR-MALDI-TOF), que confirma la estructura propuesta para el compuesto **1** obteniéndose un pico a 2555.5622 [M-H<sup>-</sup>]. Se registró en modo negativo, y el patrón isotópico coincide con el patrón teórico para C<sub>163</sub>H<sub>92</sub>Cl<sub>4</sub>N<sub>14</sub>O<sub>9</sub>Si.

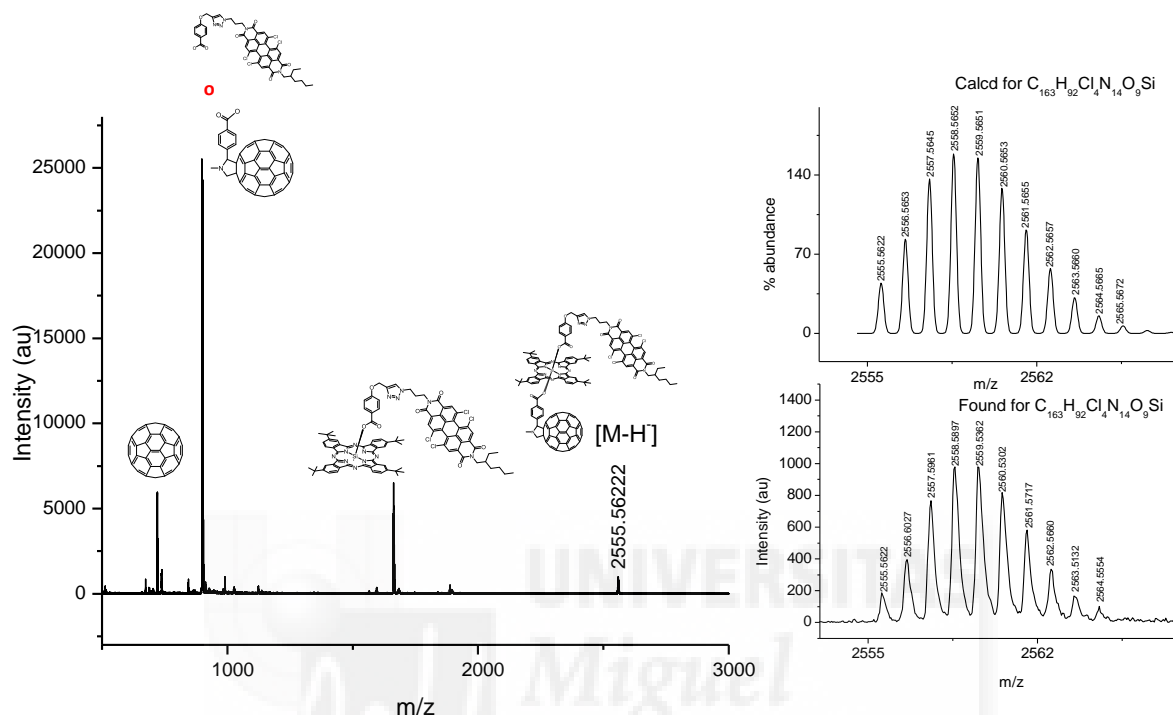


Figura 20. Espectro de masas de **1**.

## 5.6 Propiedades ópticas y electroquímicas de PDI-SiPc-C<sub>60</sub> **1**.

En la figura 21 se representa el espectro de absorción de la molécula objetivo (PDI-SiPc-C<sub>60</sub> **1**), junto con el dímero PDI-SiPc (**10**), un PDI y una SiPc de referencia. En este espectro de absorción se observan las bandas características de las subunidades de PDI, SiPc y C<sub>60</sub>, esta última como un ligero aumento en el coeficiente de extinción molar a 430 nm. No se observa variación significativa, al comparar con los espectros de los compuestos referencia, ni en la longitud de onda ni en la forma de las bandas de absorción, lo que indica que no existe interacción entre las unidades en el estado fundamental.

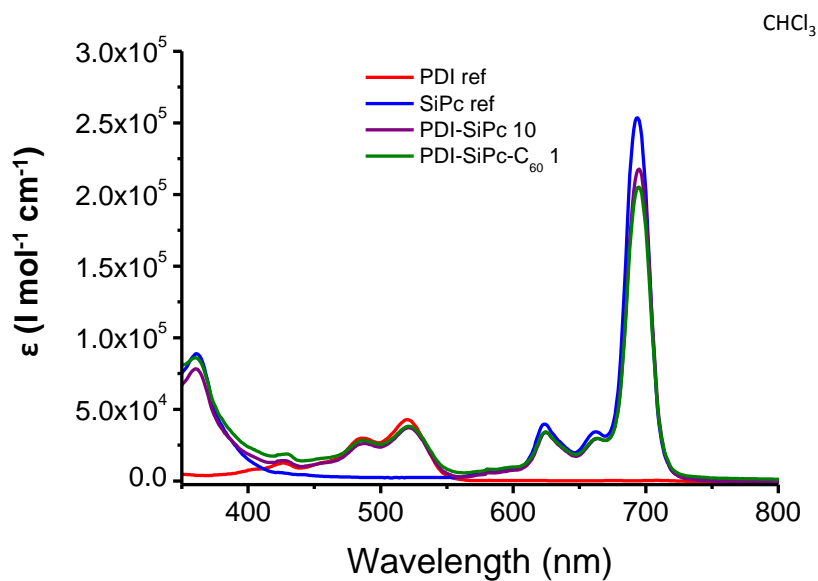


Figura 21. Espectro Uv-vis ( $\text{CHCl}_3$ ) de: PDI ref, SiPc ref, 10 y 1.

En la figura 22 se observa el espectro de fluorescencia del compuesto **1** (PDI-SiPc- $\text{C}_{60}$ ) y de **10** (PDI-SiPc) comparados con el de una SiPc de referencia. En él se aprecia cómo, tras irradiar una disolución  $5 \times 10^{-6}$  M ( $\text{CHCl}_3$ ) a 624 nm (zona donde sólo absorbe la subunidad de SiPc), la fluorescencia, tanto del compuesto objetivo **1** como del precursor **10**, se desactiva, con una mayor intensidad en el caso del compuesto **1**.

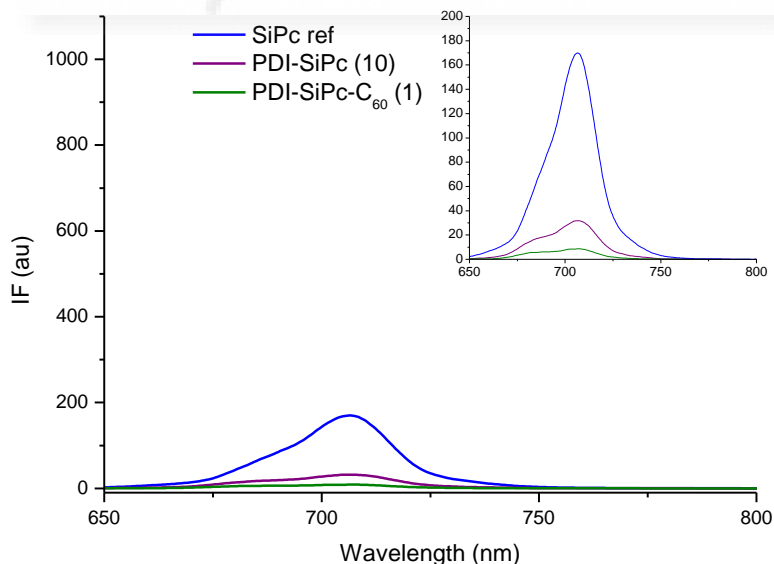


Figura 22. Espectro de fluorescencia ( $\text{CHCl}_3$ ) de SiPc ref, 10 y 1 con excitación a 624 nm.

Por otro lado, en la figura 23 se observa como al irradiar selectivamente una disolución  $5 \times 10^{-6}$  M ( $\text{CHCl}_3$ ) a 480 nm (zona donde sólo absorbe la subunidad de PDI) ocurre lo mismo que en el caso anterior, con la peculiaridad de que aparece una banda de emisión débil, en la zona de los 705 nm, donde emite la subunidad SiPc.

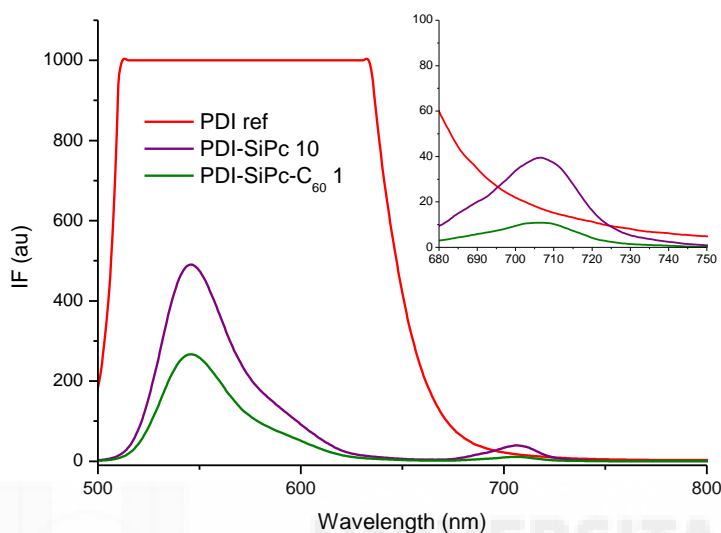


Figura 23. Espectro de fluorescencia ( $\text{CHCl}_3$ ) de PDI ref, 10 y 1 con excitación a 480 nm.

Estos estudios de fluorescencia indican que, independientemente del cromóforo que se irradie en el compuesto **1**, el estado excitado que se forma se desactiva a través de un proceso (o combinación de varios) no radiativo, transferencia electrónica y/o de energía.

Finalmente, las medidas realizadas de voltametría cíclica proporcionan los valores de potencial de oxidación y reducción del compuesto **1** que, si se comparan con medidas realizadas sobre compuestos referencia, se observa como los valores permanecen prácticamente invariados, indicativo de que la interacción electrónica entre las subunidades en estado fundamental es mínima, hecho ya constatado en los estudios de absorción. Como observación general, decir que el primer potencial de oxidación corresponde a la subunidad de SiPc, mientras que el primer potencial de reducción corresponde a la subunidad PDI.

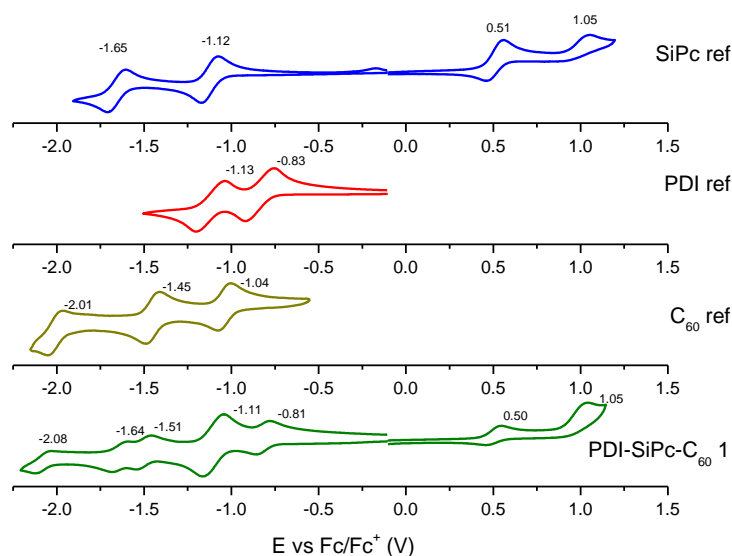
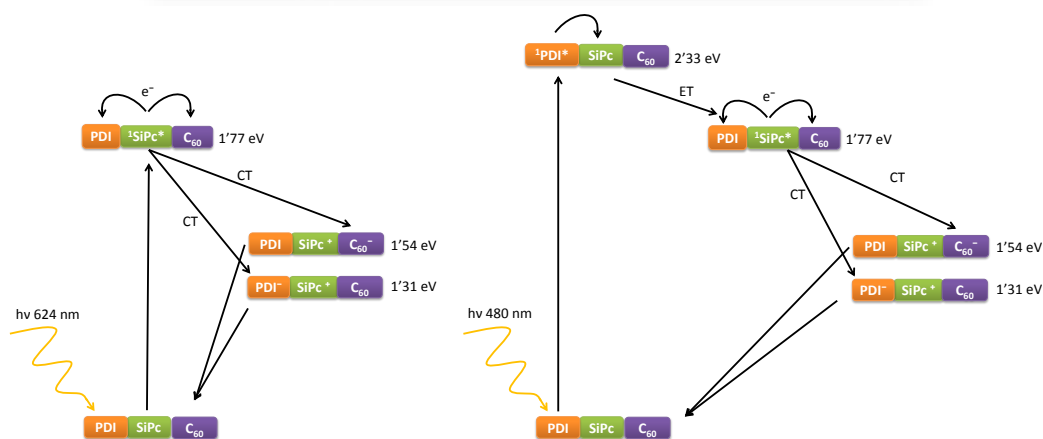


Figura 24. Comparativa de las medidas de voltametría cíclica de **1** con compuestos referencia de SiPc, PDI y  $C_{60}$

Las medidas electroquímicas, junto con la representación conjunta de los espectros de absorción y emisión normalizados de los compuestos referencia, permiten hacer una estimación para los valores de energía de los estados excitados singlete  $^1\text{SiPc}^*$  y  $^1\text{PDI}^*$  y de los posibles estados de separación de carga  $\text{PDI}^- - \text{SiPc}^+$  y  $\text{SiPc}^- - \text{C}_{60}^-$ . Esto facilita la confección de un diagrama de energías simple que puede explicar lo que ocurre, en términos de transferencia electrónica y/o de energía (Esquema 8), cuando el compuesto **1** se excita.



Esquema 8. Procesos de transferencia de carga en PDI-SiPc- $C_{60}$  **1**.

El esquema 8 muestra los posibles procesos de transferencia que, a la vista de los datos, se pueden producir en el sistema (PDI-SiPc- $C_{60}$  **1**) al irradiarlo a diferentes longitudes de onda. En el primer caso, cuando el sistema se irradia con una longitud de onda de 624 nm, donde sólo absorbe la ftalocianina (SiPc), se produce una excitación de la subunidad de SiPc, pasando a un

estado singlete ( $^1\text{SiPc}^*$ ). La vuelta de la subunidad SiPc a su estado fundamental no se produce por procesos de emisión de fluorescencia cuando está formando parte del sistema PDI-SiPc- $\text{C}_{60}$ , como se ha comentado anteriormente, por lo tanto cabe esperar que la desactivación se produzca por procesos no radiativos, entre los que podría estar la transferencia de carga. La SiPc en estado excitado puede transferir su carga al PDI o al  $\text{C}_{60}$ , ambas con un carácter fuertemente aceptor, generándose así un estado de separación de cargas. Este hecho es termodinámicamente posible ya que los estados de separación de cargas  $\text{PDI}^- \text{-SiPc}^+$  y  $\text{SiPc}^+ \text{-C}_{60}^-$ , presentan una energía de 1.54 y 1.31 eV respectivamente, inferior a la del estado excitado  $^1\text{SiPc}^*$  que es de 1.77 eV.

Por otra parte, cuando se irradia el sistema con una longitud de onda de 480 nm, a la cual sólo absorbe la subunidad de PDI, se forma un estado excitado singlete  $^1\text{PDI}^*$ . Este estado excitado de PDI, cuando está formando parte del sistema PDI-SiPc- $\text{C}_{60}$ , se desactiva por procesos no radiativos, entre los que, de nuevo, se podría contar con un proceso de transferencia de carga. A diferencia del caso anterior (excitación de 1 a 624 nm) el primer paso de la desactivación podría tratarse de una transferencia de energía desde el  $^1\text{PDI}^*$  hacia la subunidad de SiPc, y generar así  $^1\text{SiPc}^*$ . Esto pasa por ser bastante probable, puesto que en el espectro de emisión se observa una banda fluorescente a 705 nm, característica de la subunidad SiPc en su estado excitado singlete. En este punto se puede producir de nuevo una transferencia de carga desde el  $^1\text{SiPc}^*$  al PDI o al  $\text{C}_{60}$ , formándose un estado de separación de cargas  $\text{PDI}^- \text{-SiPc}^+$  y  $\text{SiPc}^+ \text{-C}_{60}^-$ , igual que ocurría en el caso anterior.

## 6. Conclusiones y proyección futura

1. Se ha sintetizado y caracterizado una ftalocianina de silicio sustituida axialmente con un derivado de perilenodiimida y una unidad de C<sub>60</sub>, (PDI-SiPc-C<sub>60</sub> **1**), tal y como se ha propuesto en los objetivos. Para este objetivo sintético, ha sido necesario sintetizar una serie de intermedios, los cuales también se han caracterizado por medio de técnicas estándar como RMN (<sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C), espectroscopía UV-vis y espectrometría de masas (HR-MALDI-TOF).
2. La irradiación selectiva de las subunidades cromóforas del compuesto PDI-SiPc-C<sub>60</sub> **1** muestran una desactivación de la fluorescencia, lo que es indicativo de que, tras su excitación, el sistema se desactiva a través de una serie de procesos no radiativos.
3. Las medidas de fluorescencia y de voltametría cíclica, tanto del compuesto PDI-SiPc-C<sub>60</sub> **1** como de compuestos referencia basados en PDI, SiPc y C<sub>60</sub> permiten la confección de un diagrama de energías simple en el que se observa que, la transferencia electrónica desde la unidad SiPc hacia C<sub>60</sub> y/o PDI para generar un estado de separación de cargas, es un camino de desactivación probable, confirmando el potencial del compuesto obtenido como sistema fotosintético artificial.
4. Como proyección futura, señalar que van a llevarse a cabo estudios fotofísicos con técnicas de resolución temporal (fluorescencia resuelta en el tiempo y fotólisis por destello laser) con el objetivo de determinar la dinámica de las especies transitorias generadas tras excitación de los cromóforos, así como los tiempos de vida. Este estudio se está realizando actualmente en el grupo de investigación del Prof. Francis d'Souza de la University of North Texas, Denton (Texas, EEUU).

## 7. Bibliografía

---

- <sup>1</sup> Thompson, B. C.; Fréchet, J. M. J. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2008**, *47*, 58.
- <sup>2</sup> Alivisatos A. P., *Science*, **1996**, *271*, 933-937.
- <sup>3</sup> Słota, R.; Dyrda, G. *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 5743–5750..
- <sup>4</sup> Fuqua, P. D.; Dunn, B.; Zink, J. I. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **1998**, *11*, 241–250..
- <sup>5</sup> Xiong, G.; Wang, Z.; Qian, G.; Fan, X.; Wang, M. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **2000**, *18*, 21–27.
- <sup>6</sup> Xia, J.; Masaki, N.; Lira-Cantu, M.; Kim, Y.; Jiang, K.; Yanagida, S. *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, *130*, 1258-1263
- <sup>7</sup> Schneider, M.; Hagen, J.; Haarer, D.; Müllen, K. *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 351.
- <sup>8</sup> a) Würthner, F. *Chem. Commun.*, **2004**, 1564-1579. (b) Huang, C.; Barlow, S.; Marder, S. R. *J. Org. Chem.*, **2011**, *76*, 2386–2407.
- <sup>9</sup> Kroto, L. W.; Heath, J. R.; O'Brien, S. C.; Curl, R. F.; Smalley, R. E. *Nature*, **1985**, *38*, 162.
- <sup>10</sup> Fiebard, A. F.; Rosseinsky, M. J.; Haddon, R. C.; Murphy, D. W.; Glarum, S. H.; Palstra, T. T. M.; Ramírez, A. P.; Kortan, A. R. *Nature*, **1991**, *350*, 600.
- <sup>11</sup> Allemand, P. M.; Khemani, K. C.; Koch, A.; Wudl, F.; Holczer, K.; Donovan, S.; Griener, G.; Thompson, J. D. *Science*, **1991**, *253*, 301.
- <sup>12</sup> Guldi, D. M.; Illescas, B.; Atienza, C.; Wielopolski, M.; Martín, N. *Chem. Soc. Rev.*, **2009**, *38*, 1587.
- <sup>13</sup> *The Chemistry of the Fullerenes* (Ed.: A. Hirsch), Thieme, New York, **1994**.
- <sup>14</sup> Prato, M.; Maggini, M.; *Acc. Chem. Res.*, **1998**, *31*, 519.
- <sup>15</sup> Martín-Gomis, L.; Ohkubo, K.; Fernández-Lázaro, F.; Fukuzumi, S.; Sastre-Santos, Á. *Org. Lett.*, **2007**, *9*, 3441.
- <sup>16</sup> Cespedes-Guirao, F. J.; Martín-Gomis, L.; Ohkubo, K.; Fukuzumi, S.; Fernández-Lázaro, F.; Sastre-Santos, Á. *Chem.-A Eur. J.*, **2011**, *17*, 9153.
- <sup>17</sup> Kolb, H. C.; Finn, M. G.; Sharpless, K. B. *Angew. Chem. Int. Engl.*, **2001**, *40*, 2004.



# SÍNTESIS DE UNA TRÍADA PERILENODIIMIDA-FTALOCIANINA- [60]FULLERENO PARA SU ESTUDIO COMO SISTEMA FOTOSINTÉTICO ARTIFICIAL

Francisco Peralta Ruiz

## Contenidos

Figura 1. Espectro $^1\text{H}$ -RMN (300Hz, DMSO, 25 °C) de 2, inset: ampliación de la zona aromática.....	2
Figura 2. Espectro de UV-vis ( $\text{CHCl}_3$ ) de SiPcCl <sub>2</sub> 3.....	2
Figura 3. Espectro de $^1\text{H}$ -RMN (300Hz, $\text{CDCl}_3$ , 25 °C) de 5.....	3
Figura 4. Espectro de $^{13}\text{C}$ -RMN (75Hz, $\text{CDCl}_3$ , 25 °C) de 5.....	3
Figura 5. Espectro $^1\text{H}$ -RMN (300Hz, DMSO, 45 °C) de 6.....	4
Figura 6. Espectro $^{13}\text{C}$ -RMN (75Hz, DMSO, 45 °C) de 6.....	4
Figura 7. Espectro de $^1\text{H}$ -RMN (300Hz, $\text{CDCl}_3$ , 25 °C) de SiPc 7.....	5
Figura 8. Espectro de UV-vis ( $\text{CHCl}_3$ ) de SiPc 7.....	5
Figura 9. Espectro de HR-MALDI-TOF de SiPc 7.....	6
Figura 10. Espectro de $^1\text{H}$ -RMN (300 MHz, $\text{CDCl}_3$ , 25 °C) de 8 inset: ampliación de 3.6 a 0.6 ppm....	6
Figura 11. Espectro de $^{13}\text{C}$ -RMN (75 MHz, $\text{CDCl}_3$ 45 °C) de 8.....	7
Figura 12. Espectro de $^1\text{H}$ -RMN (300 MHz, $\text{CDCl}_3$ , 25 °C) de 9.....	7
Figura 13. Espectro UV-vis ( $\text{CHCl}_3$ ) de 9.....	8
Figura 14. Espectro de HR-MALDI-TOF de 9.....	8
Figura 15. Espectro de $^1\text{H}$ -RMN (300 MHz, $\text{CDCl}_3$ , 25 °C) de 10.....	9
Figura 16. Espectro UV-vis ( $\text{CHCl}_3$ ) de 10.....	9
Figura 17. Espectro de HR-MALDI-TOF de 10.....	10
Figura 18. Espectro de $^1\text{H}$ -RMN (300 MHz, $\text{CDCl}_3$ , 25 °C) de 1.....	10
Figura 19. Espectro UV-vis ( $\text{CHCl}_3$ ) de 1.....	11
Figura 20. Espectro de HR-MALDI-TOF de 1.....	11
Figura 21. Espectro UV-vis ( $\text{CHCl}_3$ ) de: PDI ref, SiPc ref, 10 y 1.....	12
Figura 22. Espectro de fluorescencia ( $\text{CHCl}_3$ ) de SiPc ref, 10 y 1 con excitación a 624 nm.....	12
Figura 23. Espectro de fluorescencia ( $\text{CHCl}_3$ ) de PDI ref, 10 y 1 con excitación a 480 nm.....	13
Figura 24. Medidas de voltametría cíclica.....	13

## Caracterización

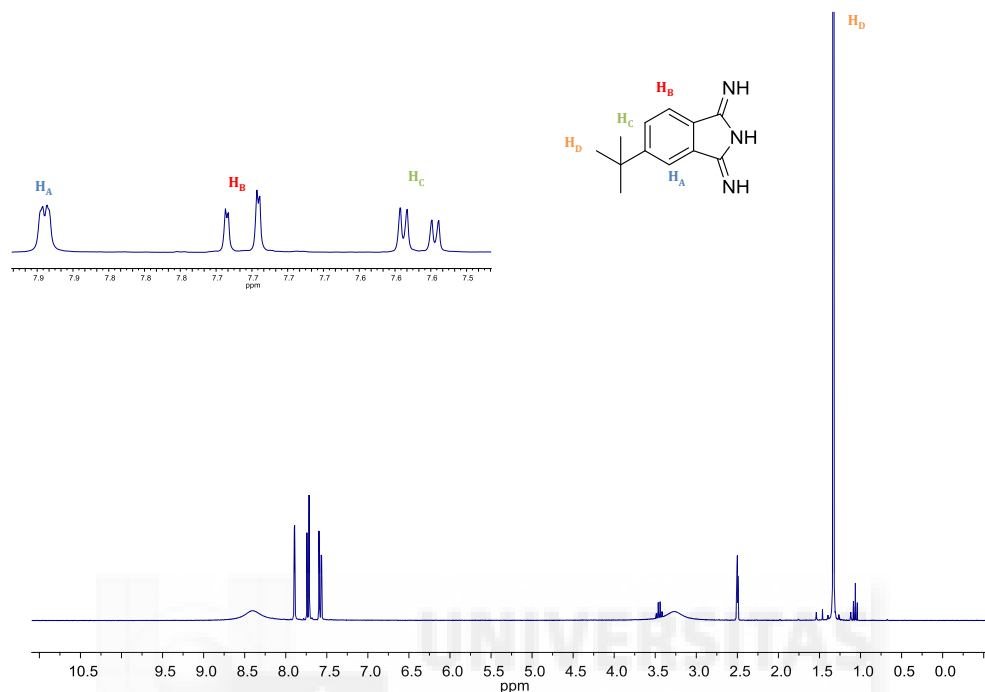
5-*tert*-butil-1,3-diiminoisindolina (2)

Figura 1. Espectro  $^1\text{H}$ -RMN (300Hz, DMSO, 25 °C) de 2, inset: ampliación de la zona aromática.

Dicloro [2,9,16,23-tetra-*tert*-butil-29H,31H-ftalocianinato (-2)- $\kappa\text{N}29$ ,  $\kappa\text{N}30$ ,  $\kappa\text{N}31$ ,  $\kappa\text{N}32$ ] de silicio (IV) (mezcla de regioisómeros) ( $\text{SiPcCl}_2$  3)

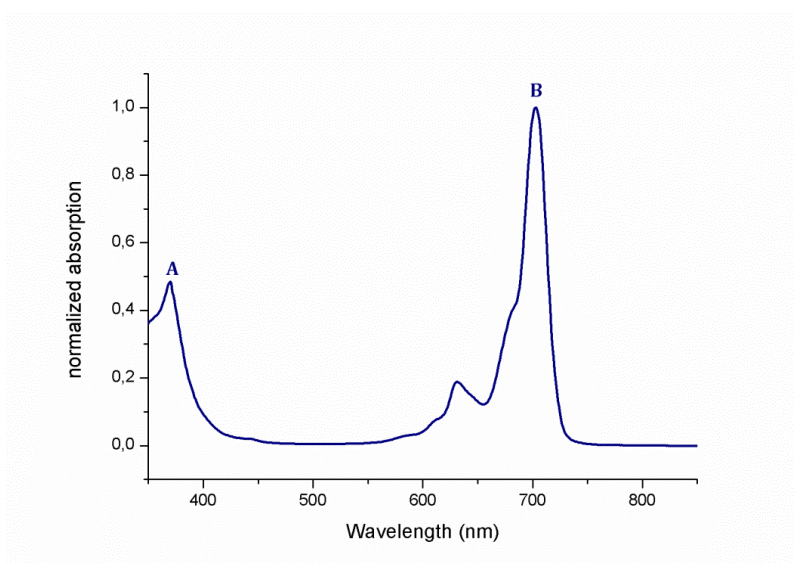
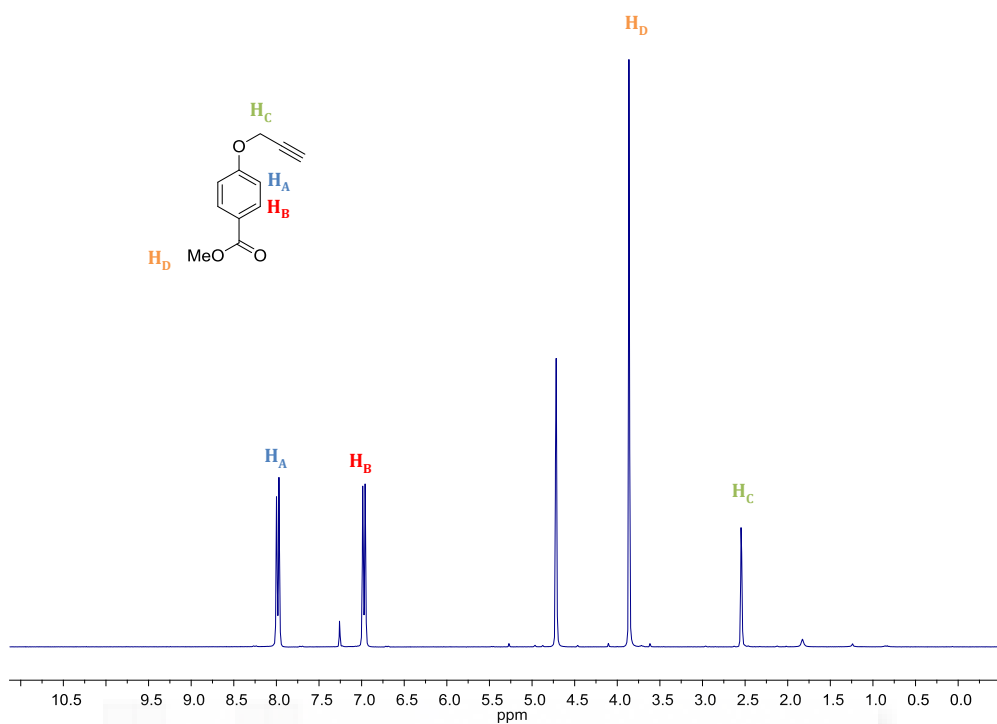
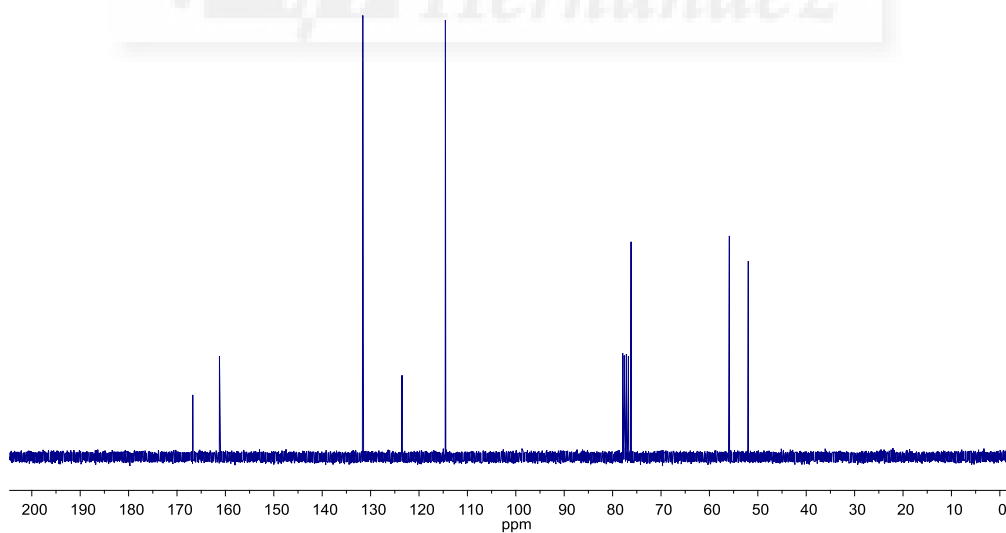
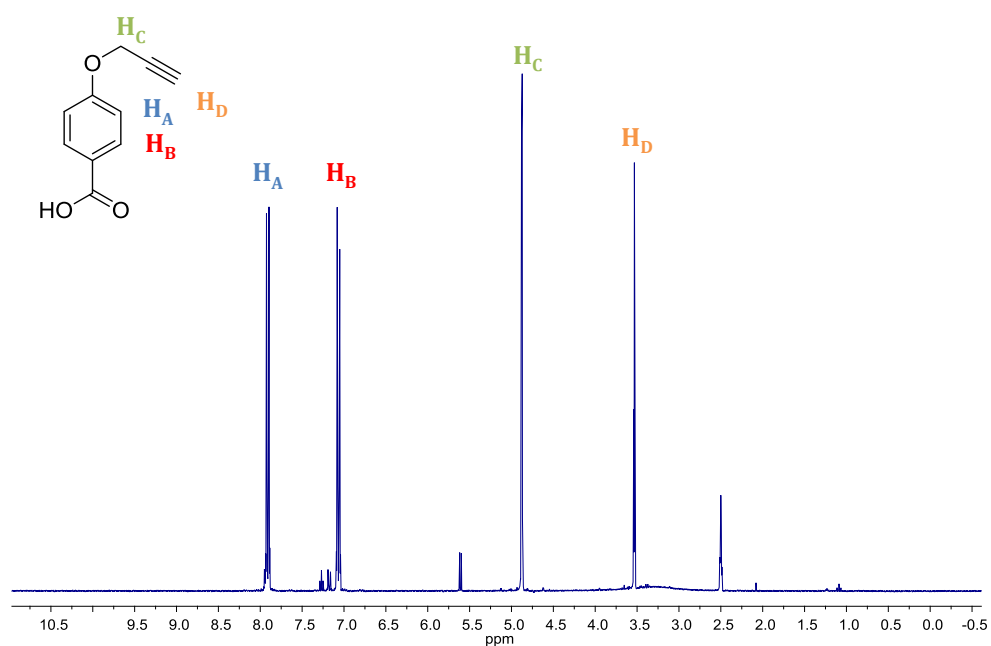
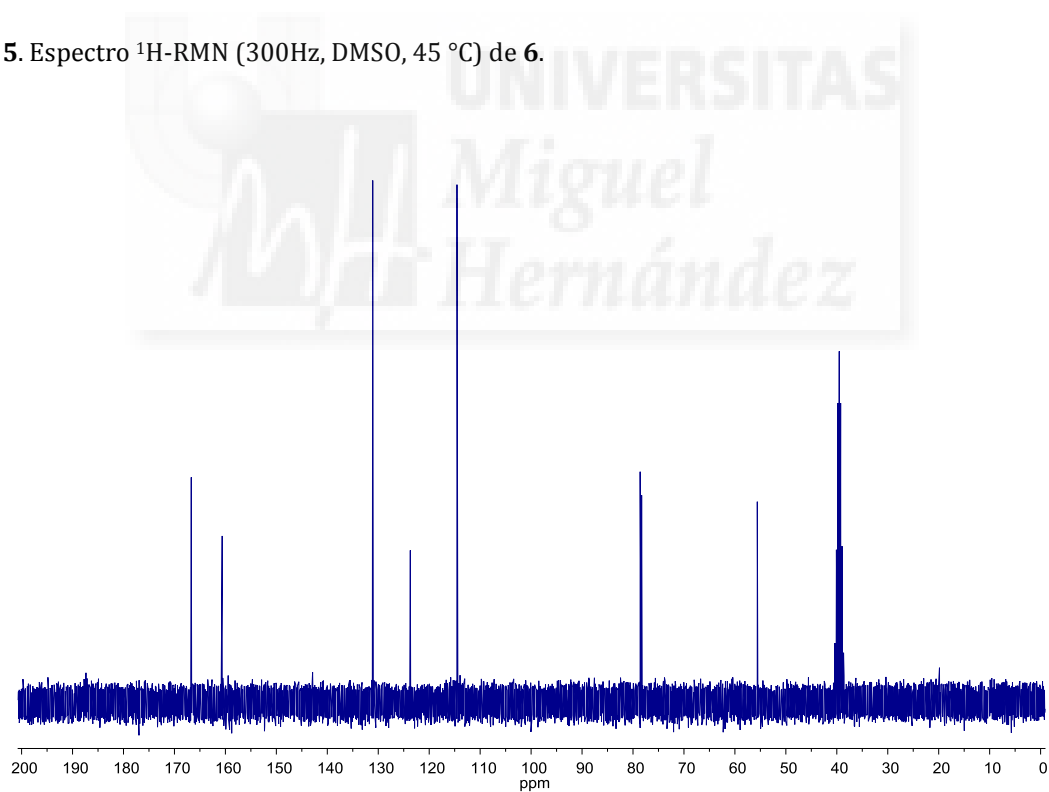


Figura 2. Espectro de UV-vis ( $\text{CHCl}_3$ ) de  $\text{SiPcCl}_2$  3.

**4-propargiloxibenzoato de metilo (5)****Figura 3.** Espectro de  $^1\text{H-RMN}$  (300Hz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C) de 5.**Figura 4.** Espectro de  $^{13}\text{C-RMN}$  (75Hz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C) de 5.

**Ácido 4-propargiloxibenzoico (6)****Figura 5.** Espectro <sup>1</sup>H-RMN (300Hz, DMSO, 45 °C) de **6**.**Figura 6.** Espectro <sup>13</sup>C-RMN (75Hz, DMSO, 45 °C) de **6**.

(4'-formilbenzoato) (4''-propargiloxibenzoato) [2,9,16,23-tetra-*terc*-butil-29H,31H-ftalocianinato (-2)- $\kappa$ N29,  $\kappa$ N30,  $\kappa$ N31,  $\kappa$ N32] de silicio (IV) (mezcla de regioisómeros) (SiPc 7)

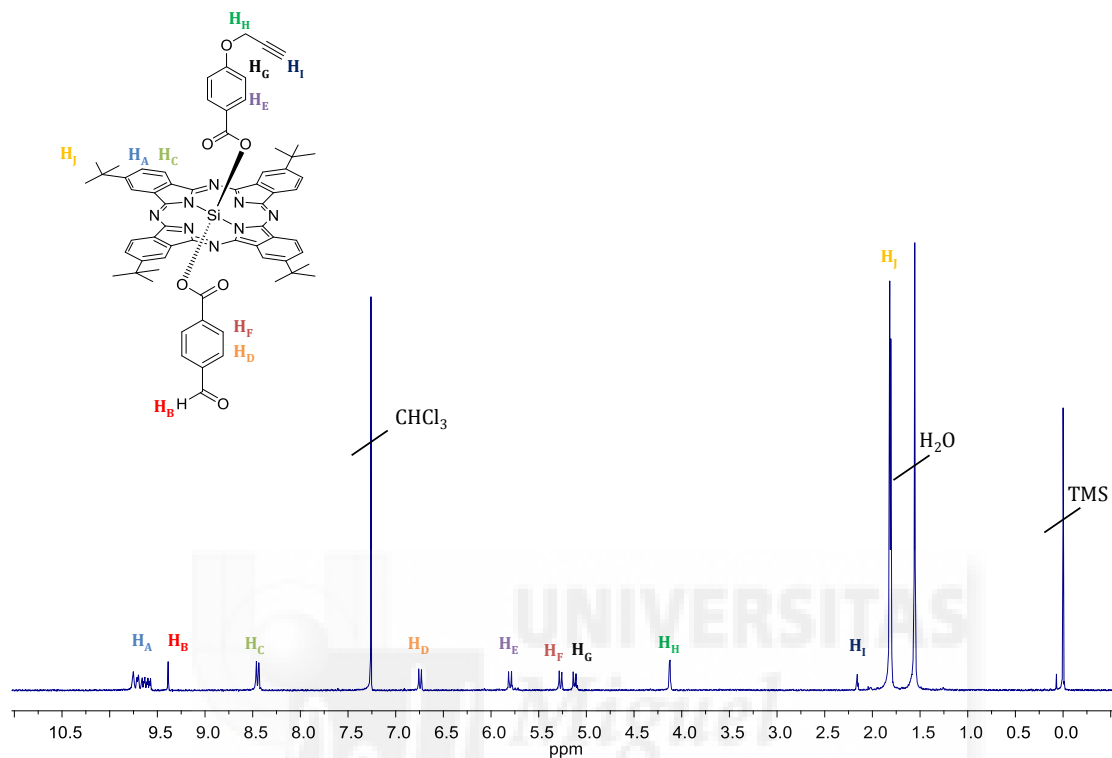


Figura 7. Espectro de  $^1\text{H-RMN}$  (300Hz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C) de SiPc 7.

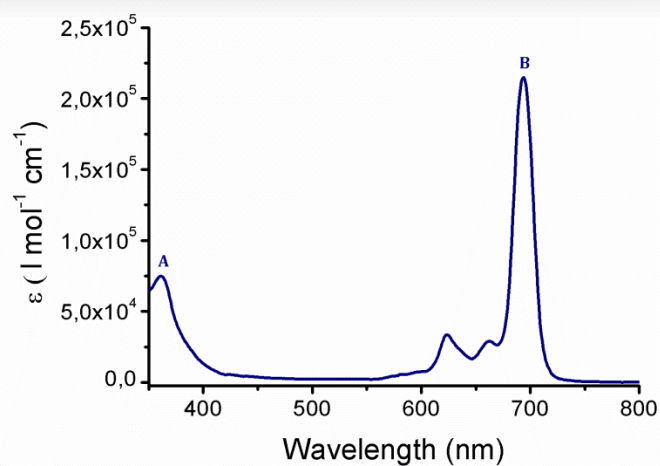


Figura 8. Espectro de UV-vis ( $\text{CHCl}_3$ ) de SiPc 7.

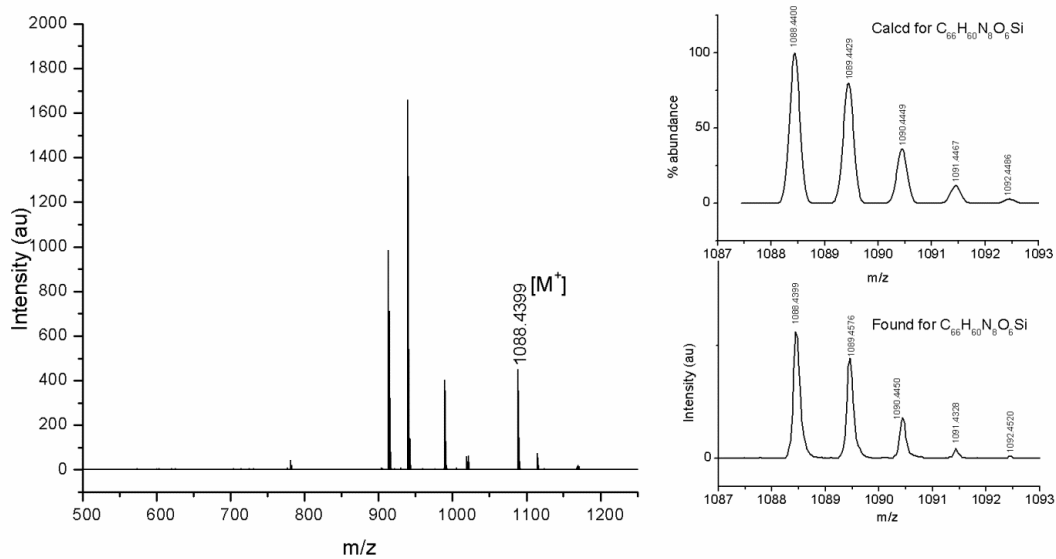


Figura 9. Espectro de HR-MALDI-TOF de SiPc 7.

### 3-azidopropilamina (8)

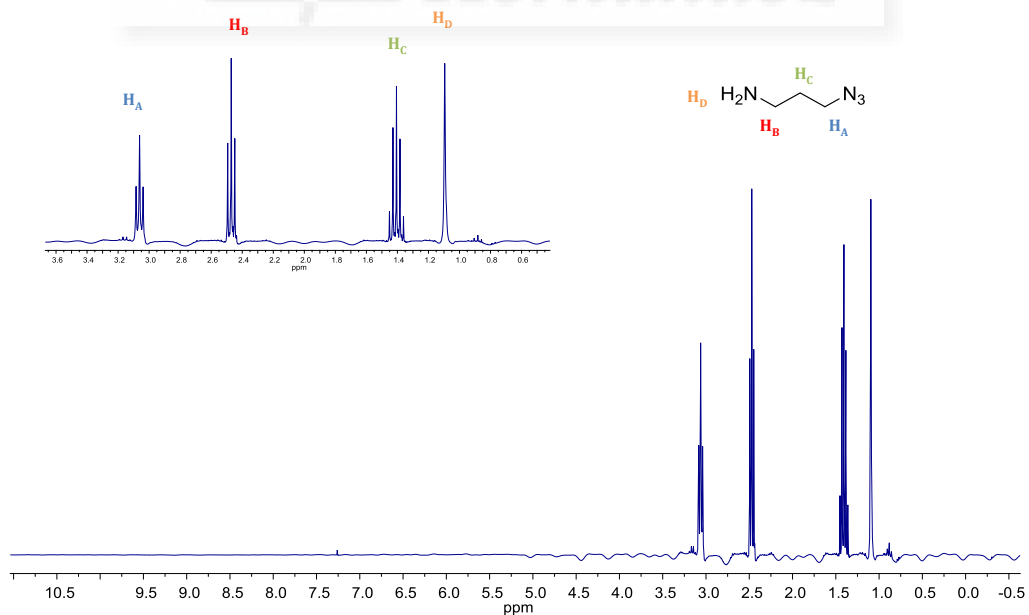


Figura 10. Espectro de <sup>1</sup>H-RMN (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C) de **8** inset: ampliación de 3.6 a 0.6 ppm.

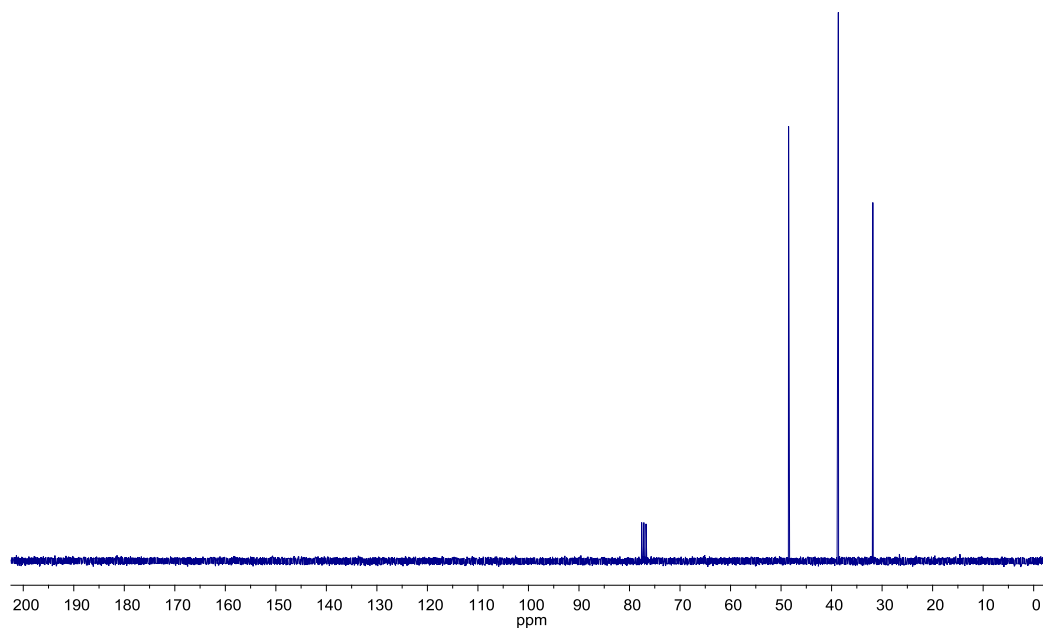


Figura 11. Espectro de  $^{13}\text{C}$ -RMN (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$  45 °C) de **8**.

**N'-(3'-azidapropil)-N''-(2'-etilhexil)-1,6,7,12-tetracloroperileno-3,4,9,10-tetracarboxílico (PDI 9)**

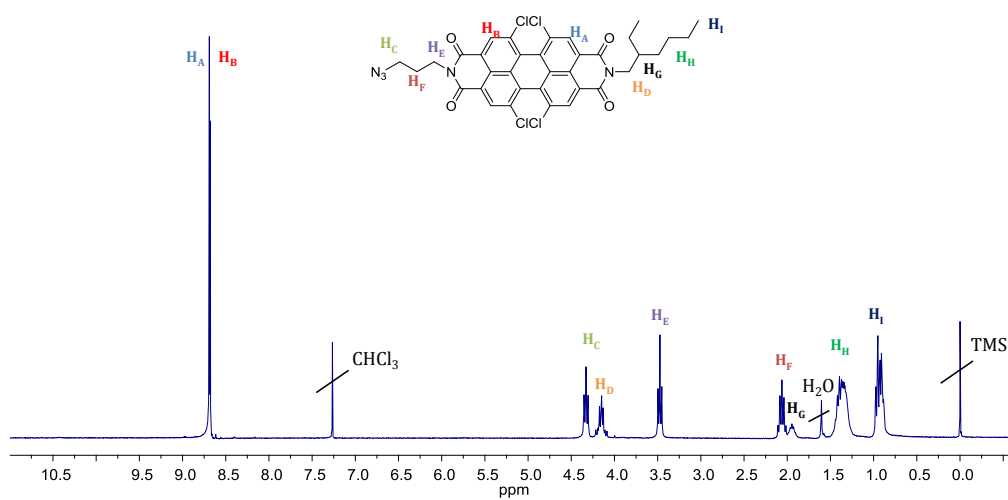


Figura 12. Espectro de  $^1\text{H}$ -RMN (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C) de **9**.

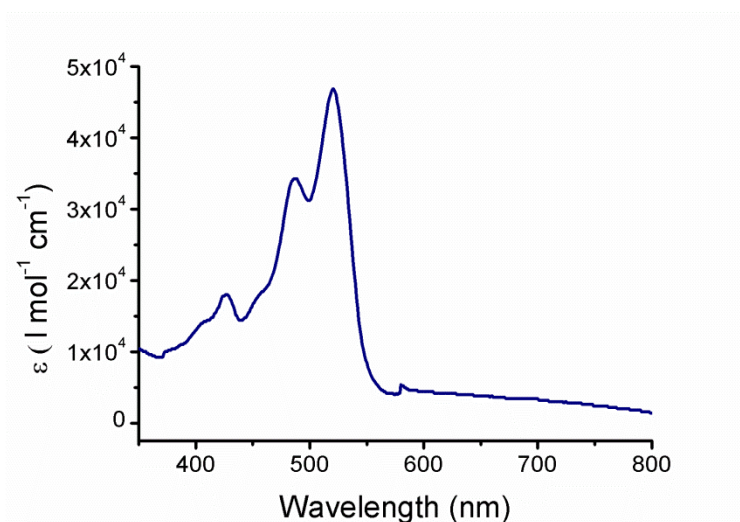


Figura 13. Espectro UV-vis ( $\text{CHCl}_3$ ) de 9.

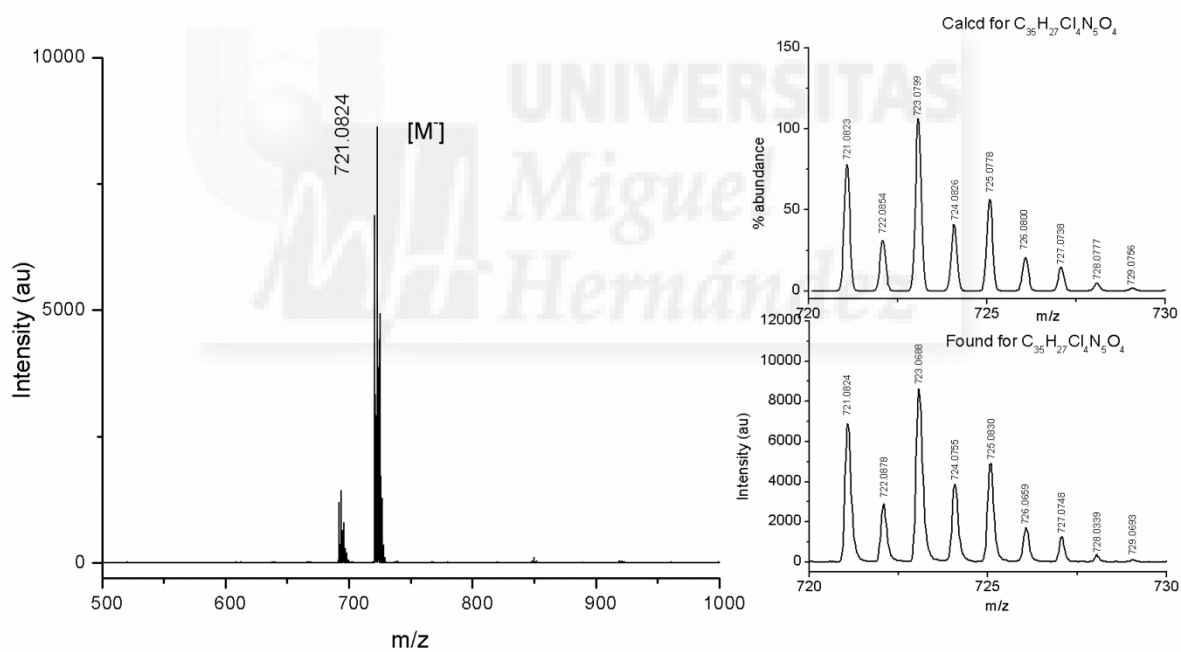
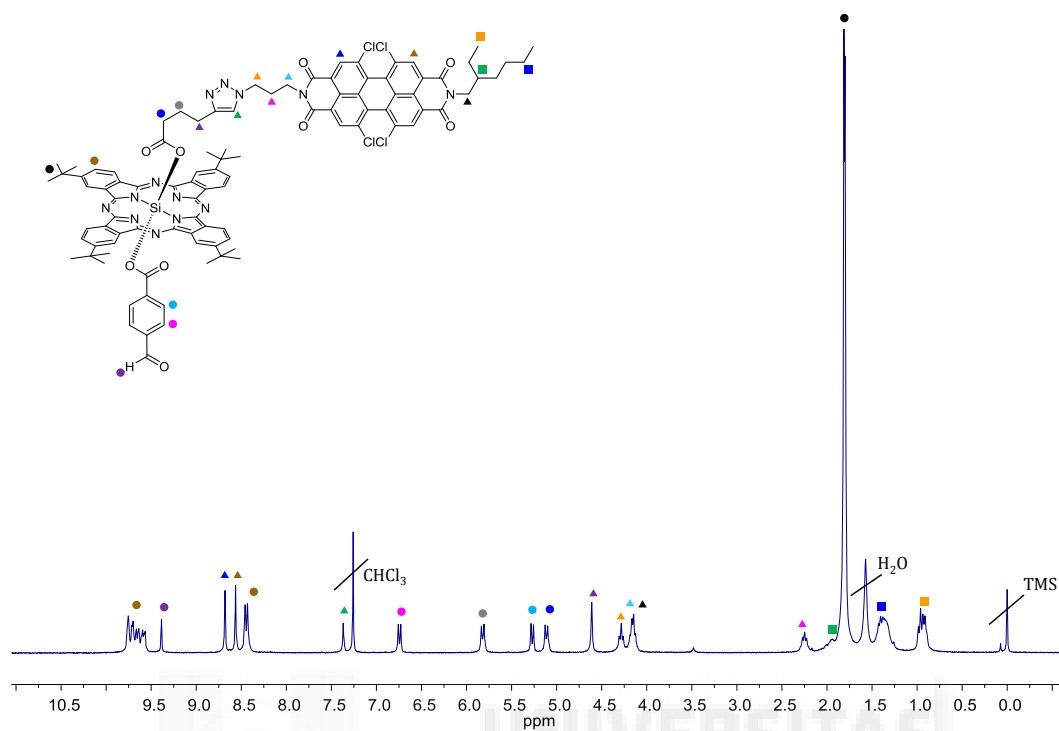
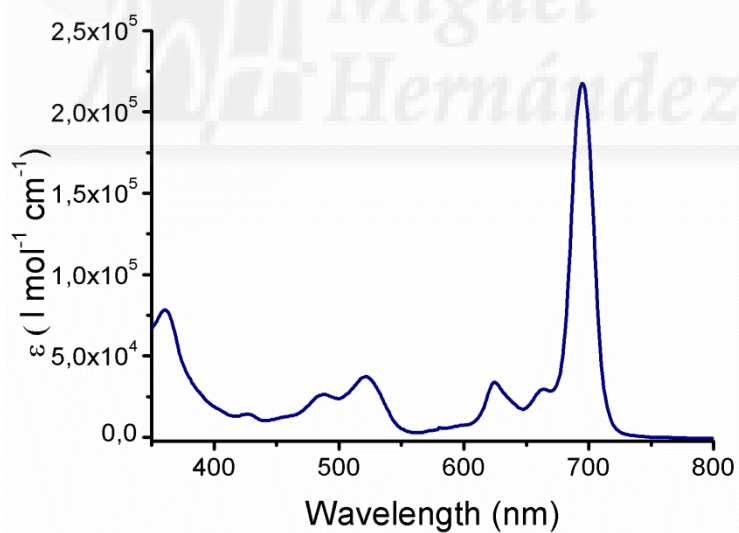


Figura 14. Espectro de HR-MALDI-TOF de 9.



**PDI-SiPc (10)****Figura 15.** Espectro de  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C) de **10**.**Figura 16.** Espectro UV-vis ( $\text{CHCl}_3$ ) de **10**.

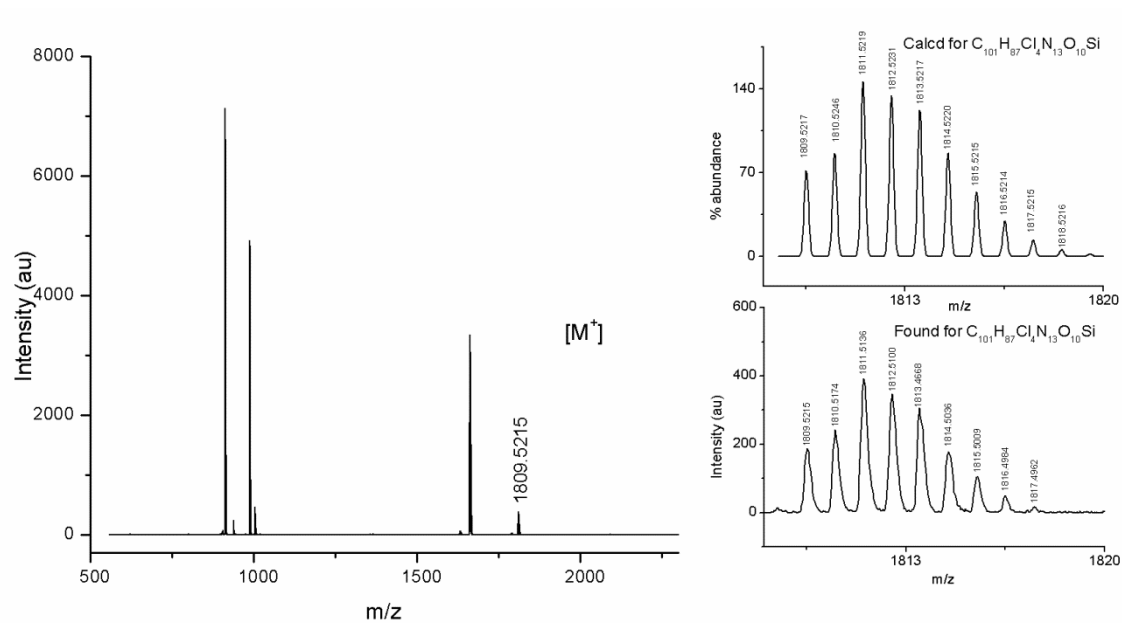


Figura 17. Espectro de HR-MALDI-TOF de **10**.

PDI-SiPc-C<sub>60</sub> **1**

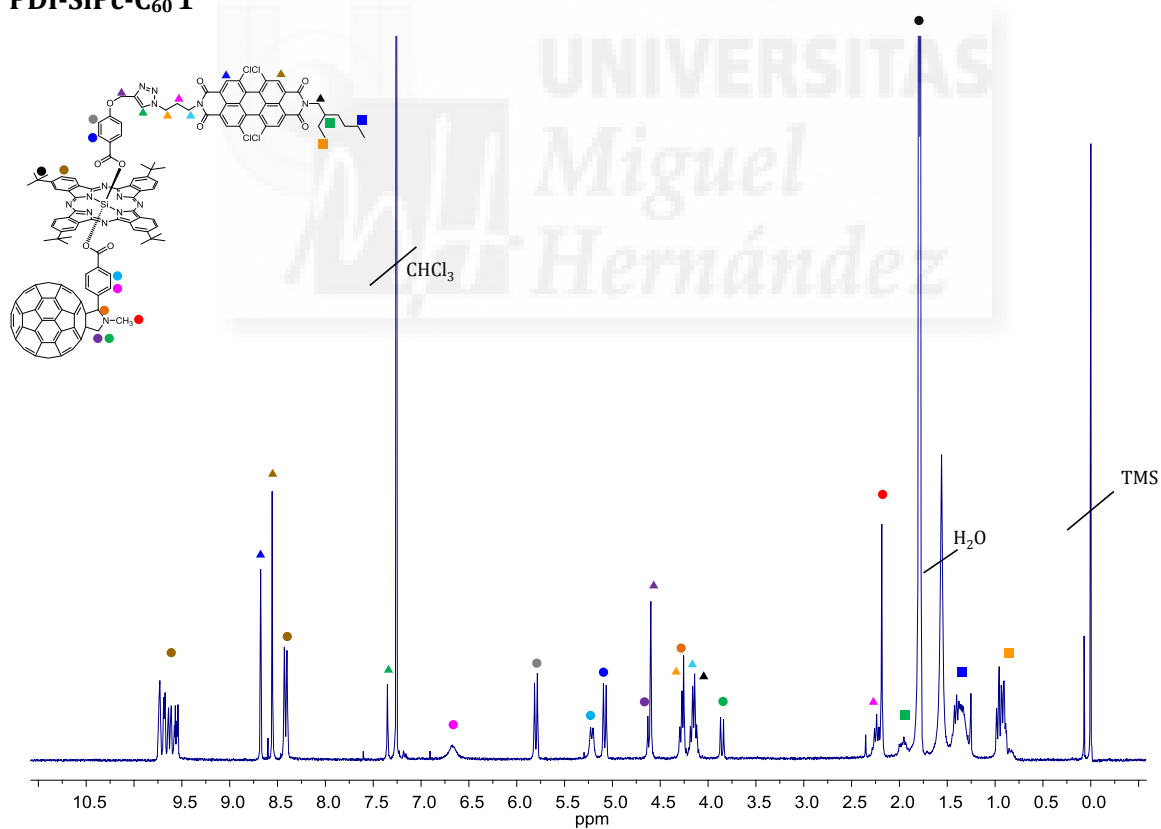


Figura 18. Espectro de  $^1H$ -RMN (300 MHz,  $CDCl_3$ , 25 °C) de **1**.

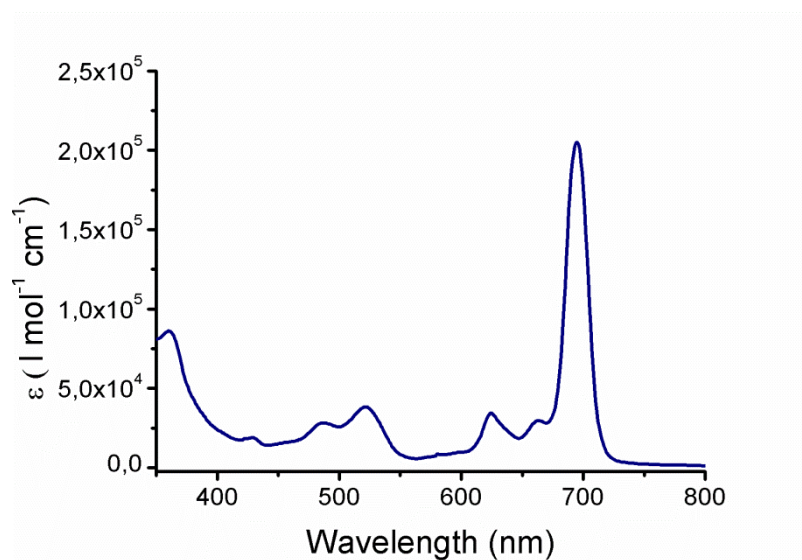


Figura 19. Espectro UV-vis ( $\text{CHCl}_3$ ) de **1**.

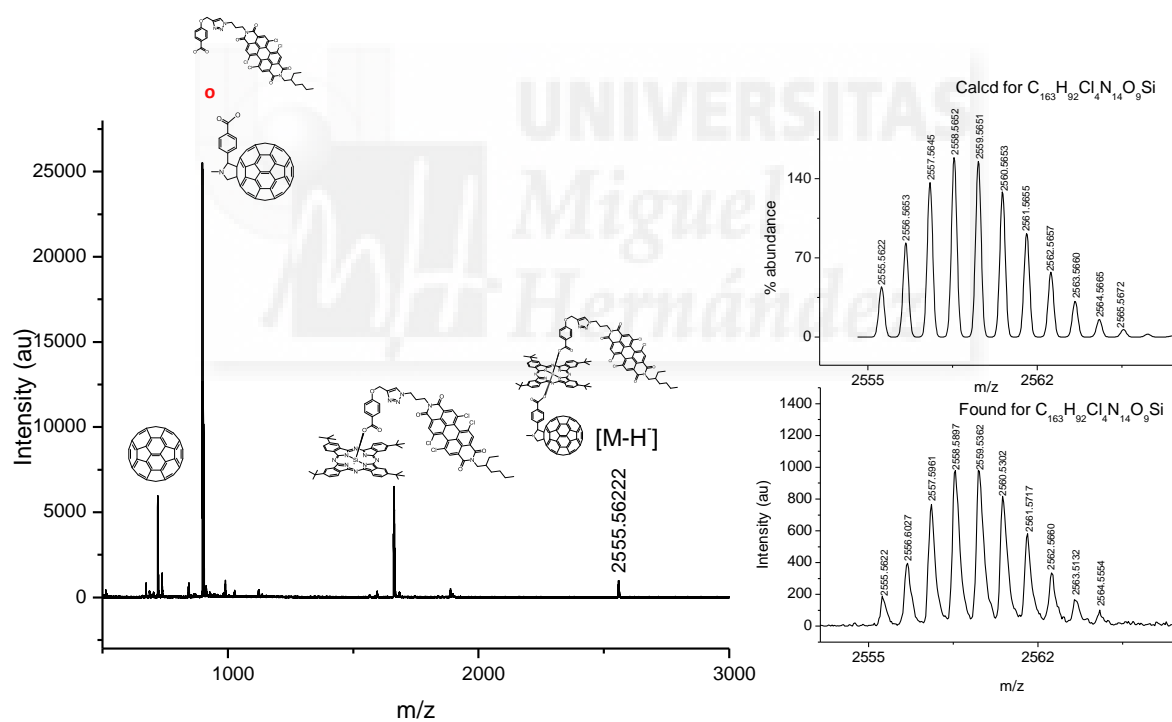


Figura 20. Espectro de HR-MALDI-TOF de **1**.

## UV-vis

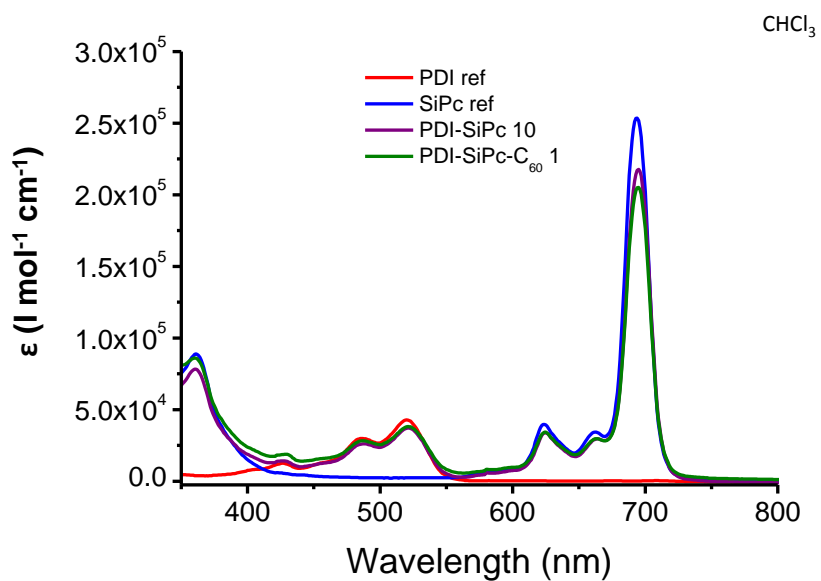


Figura 21. Espectro UV-vis ( $\text{CHCl}_3$ ) de: PDI ref, SiPc ref, 10 y 1.

## Fluorescencia

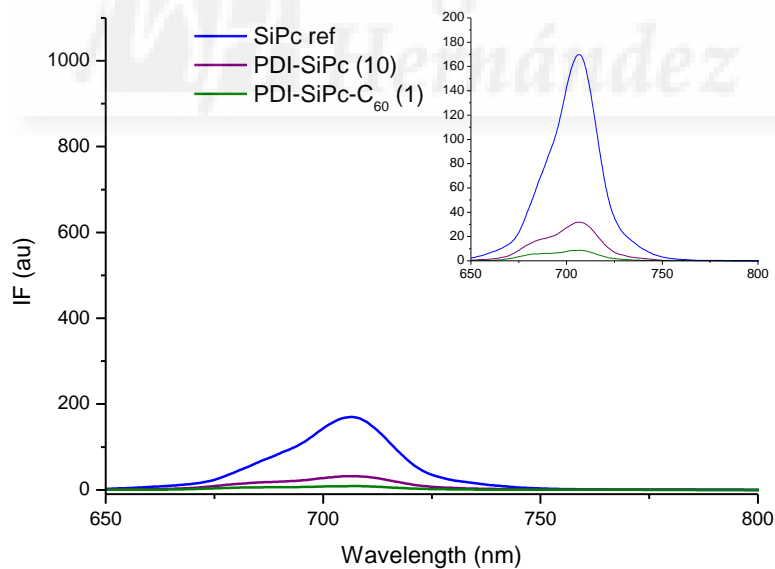


Figura 22. Espectro de fluorescencia ( $\text{CHCl}_3$ ) de SiPc ref, 10 y 1 con excitación a 624 nm.

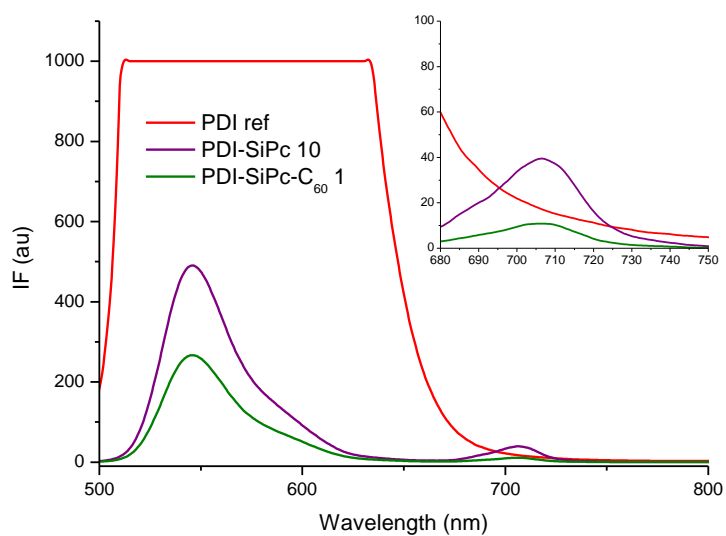


Figura 23. Espectro de fluorescencia (CHCl<sub>3</sub>) de PDI ref, 10 y 1 con excitación a 480 nm.

### Electroquímica

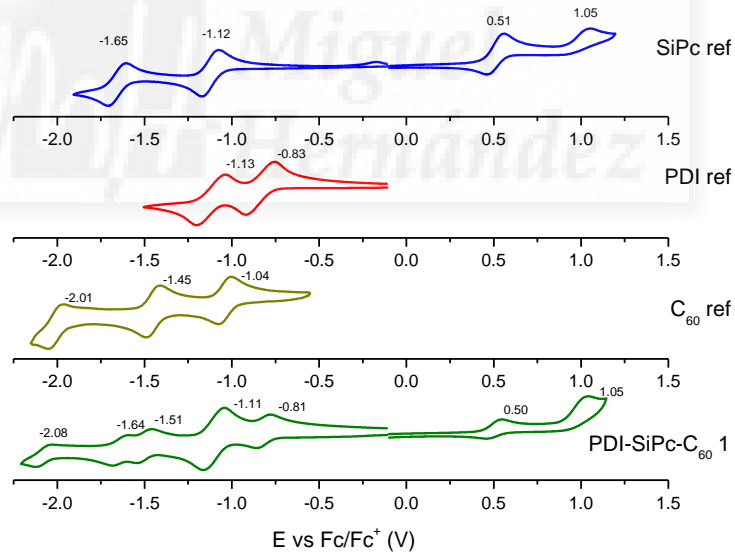


Figura 24. Medidas de voltametría cíclica.