



Instituto de Bioingeniería  
Universidad Miguel Hernández

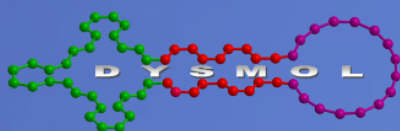


Universidad Miguel Hernández de Elche  
Instituto de Bioingeniería  
Área de Química Orgánica

## TESIS DOCTORAL

SÍNTESIS DE DERIVADOS DE DICETOPIRROLOPIRROL.  
ESTUDIO COMO SISTEMAS FOTOSINTÉTICOS  
ARTIFICIALES Y COMO COMPONENTES ACTIVOS EN  
CÉLULAS SOLARES DE HETEROUNIÓN MASIVA

Desiré Molina Alcaide



Tesis dirigida por:  
Prof. Ángela Sastre Santos

Elche 2016



**UNIVERSIDAD MIGUEL HERNÁNDEZ DE ELCHE**

**INSTITUTO DE BIOINGENIERÍA**

**Área de Química Orgánica**

**SÍNTESIS DE DERIVADOS DE DICETOPIRROLOPIRROL.  
ESTUDIO COMO SISTEMAS FOTOSINTÉTICOS  
ARTIFICIALES Y COMO COMPONENTES ACTIVOS EN  
CÉLULAS SOLARES DE HETEROUNIÓN MASIVA**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR PRESENTADA POR:

Desiré Molina Alcaide

Bajo la dirección de:  
Dra. Ángela Sastre Santos

Elche, 2016



**Dra. Ángela Sastre Santos**, Catedrática del área de Química Orgánica, perteneciente al Departamento de Farmacología, Pediatría y Química Orgánica de la Universidad Miguel Hernández de Elche.

CERTIFICA:

Que el presente trabajo titulado: **“SÍNTESIS DE DERIVADOS DE DICETOPIRROLOPIRROL. ESTUDIO COMO SISTEMAS FOTOSINTÉTICOS ARTIFICIALES Y COMO COMPONENTES ACTIVOS EN CÉLULAS SOLARES DE HETEROUNIÓN MASIVA”**, el cual constituye la memoria que presenta la licenciada DESIRÉ MOLINA ALCAIDE para optar al Grado de Doctor por la Universidad Miguel Hernández de Elche, ha sido realizado bajo su dirección en el Instituto de Bioingeniería, cumpliendo todos los requisitos necesarios.

Y para que conste, expide y firma el presente certificado en Elche a 23 de Septiembre de 2016.



Fdo.: Dra. Ángela Sastre Santos



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

HACE CONSTAR:

Que da su conformidad a la lectura de la tesis doctoral presentada por Sara Pla García, titulada “**SÍNTESIS DE DERIVADOS DE DICETOPIRROLOPIRROL. ESTUDIO COMO SISTEMAS FOTOSINTÉTICOS ARTIFICIALES Y COMO COMPONENTES ACTIVOS EN CÉLULAS SOLARES DE HETEROUNIÓN MASIVA**”, que se ha desarrollado dentro del programa de Doctorado de Bioingeniería de este instituto, bajo la dirección de la Dra. Ángela Sastre Santos.

Lo que firmo en Elche, a instancias de la interesada y a los efectos oportunos, a 23 de Septiembre de 2016.

Fdo.: Eugenio Vilanova Gisbert  
Catedrático de Toxicología  
Director del Instituto de Bioingeniería







*La ciencia es la parte real de la vida  
que convierte a la religión  
en el sueño de las almas dormidas*



# *Agradecimientos*

Contra todo pronóstico, me he licenciado en Farmacia, tengo un Máster en Bioingeniería y pronto seré Doctora. Sin duda estoy aquí gracias a mi esfuerzo y a mi tesón, pero también gracias a mucha gente, y es por eso que deseo agradecerles su contribución a mi desarrollo como científica y como persona:

A mi directora de tesis, Ángela Sastre. Desde el inicio de la carrera tuve bastante claro que la Química Orgánica era la salida que más me gustaba, así que cuando en quinto de carrera me propuso esta aventura no lo dudé. Gracias por estar ahí y ayudarme en todo cuanto puedes, aunque no pares de viajar. Con suerte esto no es una despedida.

A todo el Departamento de Diseño y Síntesis Molecular:

Con mucho cariño a Enrique. Te he echado de menos estos últimos meses. Gracias por la ayuda que me has brindado en cada ocasión que te la he pedido.

A Javi, no solo me ha ayudado mucho en todas las cuestiones científicas que le he planteado y me ha hecho sentir muy a gusto, sino que por su culpa o gracias a él terminé por decidirme por la Química Orgánica.

A Fernando, un temible profesor que ha resultado ser un gran científico, una mejor persona e incluso una gran fuente de conocimiento en Humanidades.

A Belén, la supertécnico doctora polivalente. Algún día nos tocará la lotería y nos tomaremos unos cafés en unas islas paradisíacas después de comprarnos unos trapitos en New York.

A Luis, que pese a querer desarrollar su lado Dexter conmigo, no tiene más remedio que asumir que sigo viva, ¡ja, ja, ja!

A Sara, gran compañera de piso y de laboratorio. En mí siempre tendrás una amiga para lo que necesites. Gracias por tus consejos sobre perilenos, que han trascendido el continente europeo.

A Vicente, que también ha sido un gran compi de piso y lab, y con el que me he reído mucho.

A Jorge, poseedor de un “buenrollismo” difícil de encontrar, que es un compi de laboratorio estupendo, con muchos recursos bajo la manga y mucho humor. Vas a ser grande, colega.

A David, el profe “novicio”, que nada como una lancha motora y cocina fantásticamente. Hemos pasado muy buenos momentos (y los que nos quedan).

A Ana, Conchi, Julio, Nathalie y José Lorenzo, que me han ayudado mucho en todo cuanto les he preguntado, y han hecho mejor mi período predoctoral.

Al Grupo de Dispositivos Fotovoltaicos y Optoelectrónicos de la Universidad Jaime I, en especial a Germá Garcia-Belmonte y a Antonio Guerrero. Gracias por permitirme aprender de vosotros, pasé un mes estupendo en vuestros laboratorios.

I would like to thank Professor Leclerc research group for welcoming me during those four warm months. That time was a great experience, although I would have liked to speak French in order to better know you all. Especially to Mario Leclerc, Amélie and J. R., but fondly to Maxime, Thomas, Serge, Hamed, Sepideh, Terence, Nicolas, P. O., François, Mikaël, Carl...thanks to everyone!!

No quiero olvidar a la Dra. Mónica Lira y a su equipo, pues pasé una semana maravillosa con ellos, aprendiendo mucho y terminando de despertar mi gusto por la fabricación de dispositivos fotovoltaicos.

Gracias a toda mi familia: a mi padre y a mis hermanas Cristina y Ana, especialmente a mi madre, que durante este tiempo me ha apoyado cuanto ha podido.

A Walter, mi pareja y mi abogado. Sé que prefieres dejar el romanticismo y la ternura en el ámbito privado, por eso no escribiré aquí lo mucho que te quiero, ni lo que significa para mí que hayas sufrido con paciencia mi estrés predoctoral.

A mis amigos, sobre todo a Irene, que, aunque con un paréntesis largo para publicidad, siempre está ahí para compartir nuestras vivencias.

Durante toda mi vida, las personas a las que he admirado han sido mis profesores y maestros, y recuerdo con especial cariño a algunos de ellos: a mi profesora de Historia en BUP, Remedios Izquierdo y a mi profesora de Ciencias Naturales, Marién Carratalá. Si todos los docentes fueran capaces de influir tan positivamente en sus alumnos como ellas han influido en mí, Finlandia nos miraría con envidia.

Por último, quisiera agradecer la financiación recibida por la Generalitat Valenciana a través del programa Vali+d. Sí, a pesar de toda la corrupción que ha habido, me han pagado el contrato de doctoranda. Sorprendente.

Sé que me dejo a gente, muchas gracias también.

# Prólogo

En 1839, el físico francés Alexandre Edmond Becquerel, con tan solo 19 años, descubrió el efecto fotovoltaico al observar un incremento de la corriente cuando el sol incidía en las pilas electrolíticas con las que experimentaba.

En 1873, el inglés Willoughby Smith, descubrió el efecto fotovoltaico en sólidos, sobre material de selenio. En 1877 se fabricó la primera célula solar de selenio, aunque su eficiencia era tan baja y su coste tan alto, que no se pensó en una aplicación práctica. Hubo que esperar hasta 1953 para que se creara la primera célula fotovoltaica con posibles aplicaciones prácticas. Gerald Pearson fabricó, casi por accidente, una placa solar basada en silicio en Bell Laboratories, la cual superaba la eficiencia de las células fabricadas con selenio. Más tarde, otros colegas de Pearson en esta misma compañía, perfeccionaron este invento, obteniendo eficiencias capaces de ofrecer aplicaciones prácticas reales e iniciando la carrera de las eficiencias fotovoltaicas.

A pesar del alto coste de la electricidad obtenida a través de las células solares en aquel momento, este modo de aprovechamiento de la energía solar tuvo su oportunidad definitiva gracias a otra carrera, nada menos que la espacial. Ya que las células fotovoltaicas eran capaces de proveer electricidad de forma fiable durante muchos años, y debido a que los costes en el sector espacial no eran un problema, en 1955, EEUU encargó a la industria la tarea de producir paneles solares para aplicaciones espaciales. Ambas industrias, la fotovoltaica y la espacial, se desarrollaron tecnológicamente de la mano, y no solo en EEUU, pues la entonces Unión Soviética también aplicó la tecnología fotovoltaica en su competición con el país americano por conquistar las estrellas.

El siguiente reto que debió superar la tecnología fotovoltaica fue su aplicación en la Tierra, lo cual fue posible gracias al Dr. Elliot Berman, el cual creó a principios de los años 70 del siglo pasado un panel fotovoltaico mucho más barato utilizando silicio de menor pureza que el utilizado hasta ese momento, y materiales de encapsulación más económicos. Entonces, la instalación de células fotovoltaicas empezó a ser más barato que trazar toda una línea de cableado cuando la instalación estaba aislada de las redes eléctricas. Algunos ejemplos de situaciones en las que se utilizaba esta tecnología son la iluminación de boyas marinas y faros, los repetidores de sistemas de telecomunicaciones y los sistemas de iluminación de líneas férreas. Una aplicación muy importante fue la de dotar de energía eléctrica a zonas rurales y/o en vías de desarrollo, haciendo posible, por ejemplo, extraer agua de acuíferos.

Aunque su implementación adecuada está en vías de desarrollo, en la actualidad, la energía fotovoltaica es una es un recurso energético que nos puede ayudar a disminuir nuestra dependencia de los combustibles fósiles, e incluso a abandonarlos definitivamente

en el futuro. A diferencia de éstos, es una fuente renovable y limpia, cuyo uso generalizado y mayoritario evitaría la progresión de la degradación de muchos ecosistemas, además se ralentizaría el incremento de la temperatura media terrestre.

En los últimos años, no solo ha mejorado la relación coste/eficiencia de este recurso energético, sino que han aparecido varios tipos distintos de células fotovoltaicas. Aunque a nivel comercial los paneles basados en silicio siguen dominando el mercado, existe un gran volumen de investigación en torno a multitud de nuevas tecnologías que prometen aplicaciones muy interesantes.<sup>1</sup>

Las células solares orgánicas, que son aquellas cuyo material activo es de naturaleza orgánica, constituyen una tecnología alternativa que ofrece numerosas ventajas frente a las clásicas células solares de silicio, prometiendo bajos costes de fabricación, flexibilidad e incluso diseños atractivos. Esta tesis doctoral se enmarca en el empeño de desarrollar nuevos materiales, mediante síntesis orgánica, que permitan el óptimo aprovechamiento de la energía solar.

En el Grupo de Diseño y Síntesis Molecular (DYSMOL), llevamos varios años investigando diversos tipos de materiales moleculares orgánicos con propiedades mejoradas que se puedan aplicar en células fotovoltaicas orgánicas dentro de su capa activa o en otra parte de la estructura, con el fin de mejorar las prestaciones de los dispositivos fotovoltaicos.

Además del trabajo en el Grupo DYSMOL, parte de esta tesis se ha realizado en otros grupos de investigación para complementar mi formación en otros campos. Por una parte, pude entrar en contacto con la fabricación a nivel experimental de dispositivos fotovoltaicos en el Grupo de Dispositivos Fotovoltaicos y Optoelectrónicos de la Universidad Jaime I de Castellón y en el Grupo Materiales Nanoestructurados para Energía Fotovoltaica, en el Instituto Catalán de Nanociencia y Nanotecnología (ICN2). También tuve la suerte de realizar una estancia de cuatro meses en el Grupo de Polímeros Electroactivos y Fotoactivos del Profesor Mario Leclerc, en Quebec (Canadá). Durante esta última estancia no solo aprendí a sintetizar polímeros fotoelectroactivos por (hetero)arilación directa, una reacción muy prometedora, sino que también fabriqué algunas células solares.

---

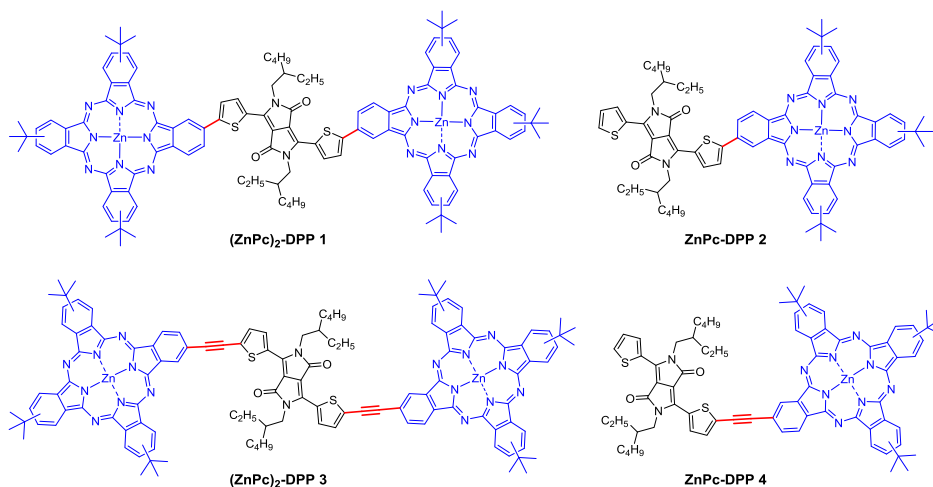
<sup>1</sup> *History of photovoltaics*, (Eds.: Elsevier Ltd.), L. A. Lamont, **2012**.

# RESUMEN

La presente tesis tiene como objetivo principal la síntesis de nuevos materiales orgánicos electroactivos basados en dicetopirrolpirroles, los cuales han sido diseñados para ser componentes de la capa activa de dispositivos fotovoltaicos orgánicos de heterounión masiva (BHJ). En nuestro grupo de investigación existe una amplia experiencia en síntesis orgánica, pero ha sido mi trabajo iniciar la investigación en torno a la síntesis, caracterización y aplicación de derivados de dicetopirrolpirrol (DPP). Estas moléculas, que presentan unas propiedades optoelectrónicas y una versatilidad química notables, se han combinado con otras unidades estructurales igualmente interesantes, las ftalocianinas (Pc) y las perilendiimidias (PDI), para obtener materiales con propiedades mejoradas.

El capítulo 1 sirve de introducción para presentar a los tres actores principales de esta tesis en sendos apartados: el primero se dedica a los dicetopirrolpirroles, que son, sin duda, los protagonistas, el segundo a las ftalocianinas y el tercero a las perilendiimidias. En cada apartado se describe la estructura básica de cada uno de los materiales, después la síntesis y la reactividad de éstos, y por último sus propiedades y las aplicaciones que se derivan de ellas. Los dos siguientes capítulos suponen la parte central de esta tesis, pues es donde se exponen los resultados del trabajo investigador.

El capítulo 2 está dedicado a la síntesis de cuatro moléculas pequeñas basadas en DPPs y Pcs, que son una nueva familia molecular. Dos de ellas son tríadas constituidas por una unidad de DPP central conectada covalentemente a dos ftalocianinas de zinc (ZnPc), y dos díadas, cuya estructura comprende una unidad de DPP y otra de ZnPc, también enlazadas de forma covalente (**Figura 1**).



**Figura 1.** Derivados basados en DPPs y Pcs.

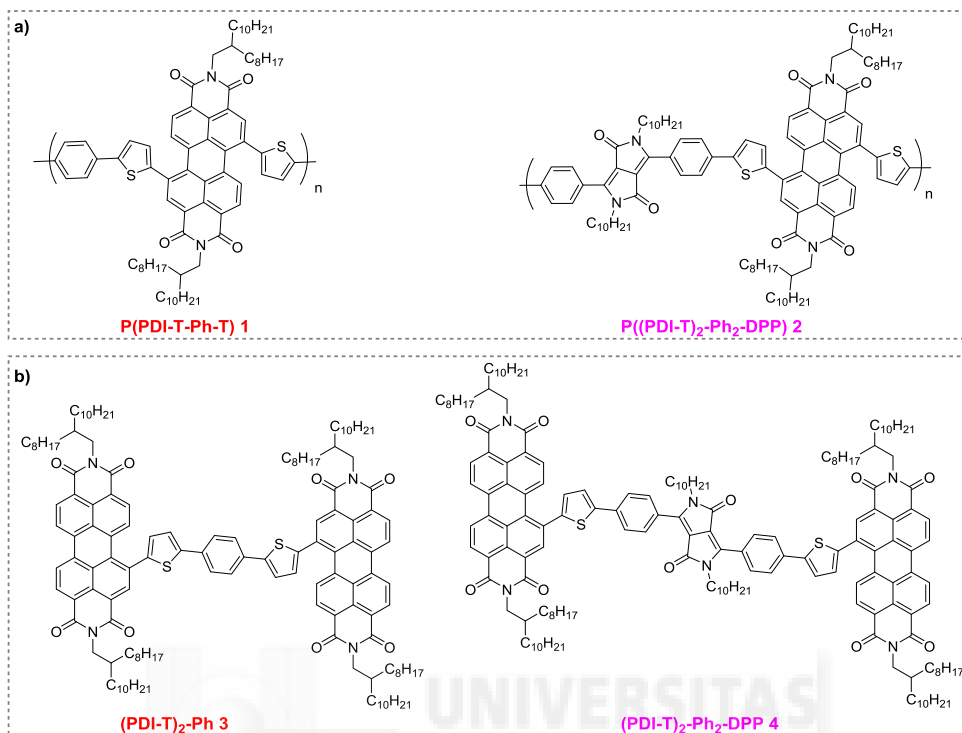
Las diferencias estructurales más notables, además del número de unidades de Pc, son el grado de simetría y los conectores (enlaces sencillos y triples) entre las unidades de DPP y Pc. Se ha realizado un estudio de las propiedades fotofísicas de estas moléculas, hallándose en todos los casos que la excitación por radiación lumínica desencadena eventos fotofísicos intramoleculares relevantes. Cuando la unidad de DPP absorbe radiación a 570 nm se excita a su estado singlete, el cual se desactiva mediante una transferencia de energía hacia la unidad de ZnPc. Por otra parte, cuando la unidad de ZnPc absorbe fotones a 680 nm se excita a su estado singlete, el cual se desactiva por una transferencia electrónica hacia el DPP, produciéndose un estado de separación de cargas que decae pasando por un estado triplete. Así, se ha demostrado que este material molecular podría actuar como antena y centro de reacción en sistemas fotosintéticos artificiales.

Los derivados ZnPc-DPP se han aplicado como dadores en células fotovoltaicas BHJ junto a aceptores derivados del fulereno, el PC<sub>60</sub>BM y el PC<sub>70</sub>BM. Los resultados han sido bastante discretos, siendo el mejor un 1.04% de eficiencia para dispositivos con configuración [vidrio/ITO/MoO<sub>3</sub>/(ZnPc)<sub>2</sub>-DPP 1:PC<sub>70</sub>BM (ratio 1.5:1)/Ca/Ag].

El capítulo 3 versa sobre la síntesis de materiales poliméricos y moleculares basados en DPPs y PDI s a través de una reacción que cada vez suscita más interés, la (hetero)arilación directa (HAD). Esta reacción promete procesos de síntesis más sencillos, económicos y ecológicos, aunque todavía no se ha descrito sobre el núcleo de las PDI. Aunque no se ha tenido éxito en la síntesis por HAD de polímeros y moléculas pequeñas partiendo de PDI s mono o dibromadas en las posiciones bahía, sí se ha conseguido la síntesis de dos polímeros basados en DPPs y PDI s por HAD, cuyas unidades monoméricas se exponen en la **Figura 2a**. La estrategia sintética ha consistido en realizar la HAD sobre las posiciones 5 de las unidades de tiofeno de la 1,7(1,6)-ditienilPDI, haciéndolas reaccionar con el monómero di(bromofenil)-DPP o el 1,4-dibromobenceno. Los polímeros sintetizados mediante HAD se han comparado con esos mismos polímeros, pero sintetizados por sendas reacciones de Suzuki-Miyaura, por técnicas como la <sup>1</sup>H-RMN, la espectrofotometría UV-Vis, la DSC y la TGA, lo que ha revelado que los materiales sintetizados por HAD presentan defectos, probablemente debido a ramificaciones no deseadas, β-acoplamiento, a la presencia de diferentes grupos terminales y al uso de monómeros de 1,7(1,6)-dibromoPDI.

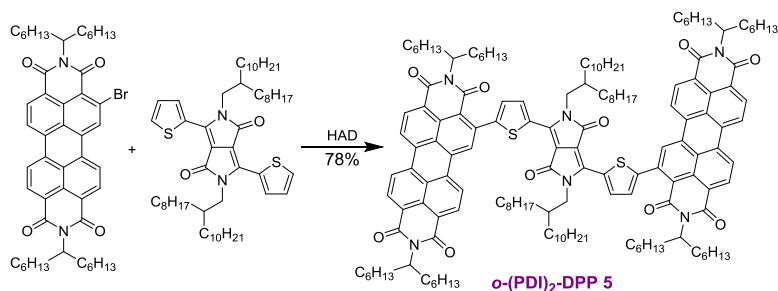
Además, se han sintetizado dos moléculas pequeñas análogas estructuralmente a estos polímeros, también por HAD y con rendimientos bastante buenos (**Figura 2b**).





**Figura 2.** a) Polímeros y b) moléculas sencillas basadas en DPPs y PDIs sintetizadas por HAD.

Un resultado muy destacable ha sido el éxito en la síntesis por HAD de una tríada basada en PDI y DPP [*o*-(PDI)<sub>2</sub>-DPP 5], ya que, por primera vez, se ha conseguido llevar a cabo con éxito este tipo de acoplamiento directamente sobre el núcleo de la PDI bromada, pero en la posición 2 u *orto* de la misma y con un buen rendimiento (78%, **Esquema 1**).



**Esquema 1.** Reacción de síntesis por HAD de la molécula pequeña 5.

Asimismo, se han realizado estudios preliminares de los nuevos materiales aceptores basados en DPPs y PDIs en la capa activa de dispositivos fotovoltaicos BHJ.

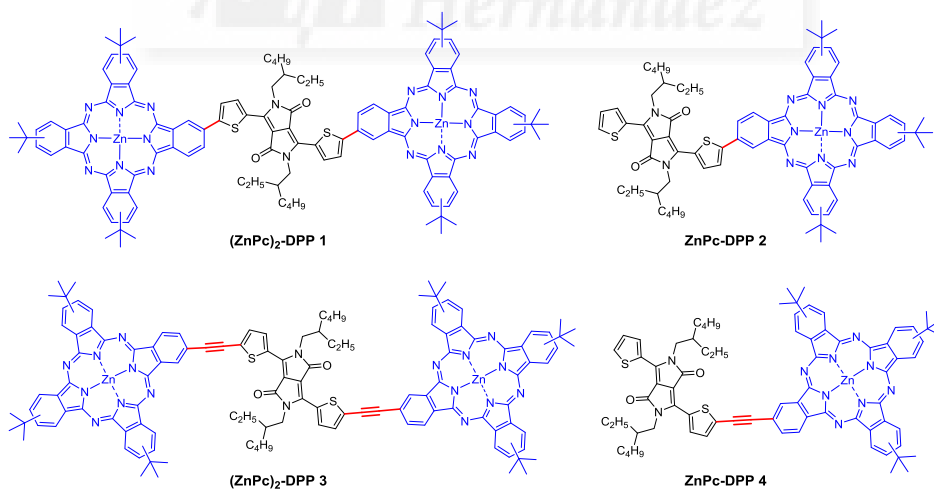


## SUMMARY

The main objective of the present thesis is the synthesis of new electroactive organic materials based on diketopirrololpirroles, which are designed to be components of the active layer of bulk heterojunction (BHJ) organic photovoltaic devices. Despite the fact in our research group there is a wide experience in organic synthesis of molecular materials, this thesis is the seminar work in the synthesis, characterization and application of diketopirrololpirrole (DPP). These molecules have notable optoelectronic properties and chemical versatility, and they have been combined with other equally interesting structural units, such as the phthalocyanines (Pc) and the perylendiimides (PDI), to obtain materials with improved properties.

Chapter 1 serves to introduce the three main actors of this thesis in three parts: the first one, dedicated to the protagonists, the DPPs, the second one is dedicated to Pcs and the third one to PDI. Each section describes the basic structure of each of the materials, then their synthesis and reactivity, and finally their properties and applications. The two following chapters involve the central part of the present thesis, where the results of the research will be described.

Chapter 2 is devoted to the synthesis of four DPPs and Pcs based small molecules that are a new family of molecules. Two of them are triads, formed by a central DPP unit attached covalently to two zinc phthalocyanines (ZnPc), and two dyads, whose structure includes a unit of DPP and another of ZnPc, also linked covalently (**Figure 1**).



**Figure 1.** DPP-Pc based derivatives.

The most notable structural differences, in addition to the number of Pc units, are the degree of symmetry and connectors (simple and triple bonds) between the DPP and Pc units. A study of photophysical properties of these molecules has been carried out, finding in all cases that the excitation by light radiation triggers relevant intramolecular

photophysical events. When the DPP unit absorbs radiation at 570 nm, it excites to its singlet state, which is disabled by an energy transfer to the ZnPc unit. On the other hand, when the ZnPc unit absorbs photons at 680 nm it reaches to its singlet state. This singlet state is turned off by an electronic transfer to the DPP unit, producing a charge separation state which decays through a long-lived triplet excited state. Thus, it is shown that this molecular material may act as antenna and reaction center in artificial photosynthetic systems.

The ZnPc-DPP derivatives were applied as donors in BHJ photovoltaic cells along with acceptor such as fullerene derivatives, PC<sub>60</sub>BM and PC<sub>70</sub>BM. The results have been quite discreet, being the best efficiency achieved 1.04%, for devices with configuration glass/ITO/MoO<sub>3</sub>/(ZnPc)<sub>2</sub>- DPP 1: PC<sub>70</sub>BM (ratio 1.5:1)/Ca/Ag.

Chapter 3 is related to the synthesis of polymeric materials and small molecules based in DPPs and PDIs through a very interesting reaction, direct (hetero)arylation (DHA). This reaction promises simpler, cheaper and greener synthesis processes, although has not yet been described on the core of the PDI. The synthesis of polymers or small molecules based on PDI, whose starting reagent is a mono or dibrominated PDI in bay positions, has not been successful. However, it has been achieved the synthesis of two polymers based on DPPs and PDIs by DHA, whose monomer units are exposed in **Figure 2a**. The synthetic strategy to reach the desired compounds was to couple by DHA 1,7(1,6)-dibromoPDI with di(bromofenil)DPP or 1,4-dibromobenzene through the position 5 of the thiophene. Polymers synthesized by DHA have been compared to those same polymers, but synthesized by Suzuki-Miyaura reactions, by techniques as <sup>1</sup>H-NMR, UV-Vis spectrophotometry, DSC and TGA. It is possible to conclude that the materials synthesized by DHA have defects, probably due to unwanted ramifications,  $\beta$ -couplings, the presence of different terminal groups and the use of monomers of 1,7(1,6)-ditienilPDI.

Finally, two small molecules have also been synthesized by DHA, which are structurally similar to the aforementioned polymers, with pretty good yields (**Figure 2b**).







2.2.1.2.	Sistemas dador-aceptor basados en ftalocianinas.....	60
2.2.2.	Moléculas pequeñas basadas en dicetopirrolpirroles y ftalocianinas como material dador en células fotovoltaicas BHJ .....	63
2.2.2.1.	Dicetopirrolpirroles como moléculas pequeñas dadoras en BHJ .....	63
2.2.2.2.	Ftalocianinas como moléculas pequeñas dadoras en BHJ .....	65
<b>2.3.</b>	<b>Objetivos.....</b>	<b>67</b>
2.3.1.	Síntesis y caracterización de derivados totalmente conjugados basados en dicetopirrolpirroles y ftalocianinas .....	67
2.3.2.	Estudio de las propiedades fotofísicas de los derivados de ZnPc-DPP.....	67
2.3.3.	Estudio de las propiedades fotovoltaicas de los derivados de ZnPc-DPP.....	68
<b>2.4.</b>	<b>Resultados y discusión .....</b>	<b>68</b>
2.4.1.	Síntesis y caracterización de moléculas precursoras e intermedios de síntesis .....	68
2.4.2.	Síntesis y caracterización de díadas y tríadas basadas en dicetopirrolpirroles y ftalocianinas .....	76
2.4.2.1.	Síntesis y caracterización de la tríada (ZnPc) <sub>2</sub> -DPP 1.....	76
2.4.2.2.	Síntesis y caracterización de la díada ZnPc-DPP 2.....	80
2.4.2.3.	Síntesis y caracterización de la tríada (ZnPc) <sub>2</sub> -DPP 3.....	82
2.4.2.4.	Síntesis y caracterización de la díada ZnPc-DPP 4.....	85
2.4.3.	Estudio de las propiedades fotofísicas de los derivados de ZnPc-DPP.....	87
2.4.3.1.	Absorción en el estado estacionario y medidas de fluorescencia.....	87
2.4.3.2.	Estudios teóricos de los orbitales moleculares .....	90
2.4.3.3.	Estudios electroquímicos .....	91
2.4.3.4.	Estudios de absorción y fluorescencia resueltos en el tiempo.....	93
2.4.4.	Estudio de las propiedades fotovoltaicas de los derivados de ZnPc-DPP.....	96
2.4.4.1.	Estudio de las propiedades fotovoltaicas del cabeza de serie [(ZnPc) <sub>2</sub> -DPP 1]......	97
2.4.4.2.	Estudio de las propiedades fotovoltaicas de los demás derivados DPP-Pc.....	101
<b>2.5.</b>	<b>Conclusiones.....</b>	<b>107</b>
<b>2.6.</b>	<b>Parte experimental.....</b>	<b>109</b>
2.6.1.	Métodos generales .....	109
2.6.2.	Medidas fotofísicas .....	109
2.6.3.	Fabricación de dispositivos .....	110
2.6.4.	Caracterización de los dispositivos .....	111
2.6.5.	Síntesis .....	111
2.6.5.1.	Síntesis de la 3,6-di(tien-2-il)-2,5-dihidropirrol[3,4-c]pirrol-1,4-diona (5) .....	111
2.6.5.2.	Síntesis de la 2,5-bis(2-etilhexil)-3,6-di(tien-2-il)-2,5-dihidropirrol[3,4-c]pirrol-1,4-diona (6) .....	111
2.6.5.3.	Síntesis de 2,5-bis(2-etilhexil)-3,6-bis(5-(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaborolan-2-il)tien-2-il)-2,5-dihidropirrol[3,4-c]pirrol-1,4-diona (7) .....	112



2.6.5.4. Síntesis de 2,5-bis(2-etilhexil)-3,6-bis[5-(1,2-dicianobenceno-4-il)tien-2-il]-2,5-dihidropirrol[3,4-c]pirrol-1,4-diona (8).....	112
2.6.5.5. Síntesis de la 2,5-bis(2-etilhexil)-3,6-bis[5-(6,16,23-tri- <i>terc</i> -butilftalocianinato de cinc-2-il)tien-2-il]-2,5-dihidropirrol[3,4-c]pyrrol-1,4-diona [(ZnPc) <sub>2</sub> -DPP 1] .....	113
2.6.5.6. Síntesis de la 2,5-bis(2-etilhexil)-3-[5-(6,16,23-tri- <i>terc</i> -butilftalocianinato de cinc-2-il)tien-2-il]-6-(tien-2-il)-2,5-dihidropirrol[3,4-c]pirrol-1,4-diona (ZnPc-DPP 2) .....	114
2.6.5.7. Síntesis de la 2,5-bis(2-etilhexil)-3,6-bis(5-bromotien-2-il)-2,5-dihidropirrol[3,4-c]pirrol-1,4-diona (9) .....	115
2.6.5.8. Síntesis de la 2,5-bis(2-etilhexil)-3,6-bis(5-((trimetilsilil)etnil)tien-2-il)-2,5-dihidropirrol[3,4-c]pirrol-1,4-diona (10).....	115
2.6.5.9. Síntesis de la 2,5-bis(2-etilhexil)-3,6-bis(5-etiniltien-2-il)-2,5-dihidropirrol-[3,4-c]pirrol-1,4-diona (11) .....	116
2.6.5.10. Síntesis de la 2,5-bis(2-etilhexil)-3,6-bis[5-(5-(6,16,23-tri- <i>terc</i> -butil-ftalocianinato de cinc-2-il-etinil)tien-2-il)]-2,5-dihidropirrol[3,4-c]pirrol-1,4-diona [(ZnPc) <sub>2</sub> -DPP 3] .....	116
2.6.5.11. Síntesis de la 2,5-bis(2-etilhexil)-3-(5-bromotien-2-il)-6-(tien-2-il)-2,5-dihidropirrol[3,4-c]pirrol-1,4-diona (12).....	117
2.6.5.12. Síntesis de la 2,5-bis(2-etilhexil)-3-(tien-2-il)-6-(5-((trimetilsilil)etnil)-tien-2-il)-2,5-dihidropirrol[3,4-c]pirrol-1,4-diona (13).....	117
2.6.5.13. Síntesis de la 2,5-bis(2-etilhexil)-3-(5-etiniltien-2-il)-6-(tien-2-il)-2,5-dihidropirrol[3,4-c]pirrol-1,4-diona (14).....	118
2.6.5.14. Síntesis de la 2,5-bis(2-etilhexil)-3-[5-(6,16,23-tri- <i>terc</i> -butilftalocianinato de cinc-2-il-etinil)]tien-2-il)-6-(tien-2-il)-2,5-dihidropirrol[3,4-c]pirrol-1,4-diona [ZnPc-DPP 4] .....	118

## **CAPÍTULO 3..... 121**

### **3.1. Introducción.....125**

3.1.1. Reacción de (hetero)arilación directa: polímeros y moléculas sencillas ..... 129

### **3.2. Antecedentes.....133**

3.2.1. Polímeros aceptores en dispositivos fotovoltaicos orgánicos ..... 133

3.2.2. Síntesis de polímeros aceptores por (hetero)arilación directa ..... 139

3.2.3. Moléculas pequeñasceptoras no fullerénicas en dispositivos fotovoltaicos orgánicos ..... 140

### **3.3. Objetivos.....143**

3.3.1. Síntesis de polímeros conjugados basados en dicetopirrolpirroles y perilenodiimidias por (hetero)arilación directa ..... 143

3.3.2. Síntesis de moléculas pequeñas conjugadas basadas en dicetopirrolpirroles y perilenodiimidias por (hetero)arilación directa..... 145

3.3.3. Aplicación de los nuevos materiales aceptores en dispositivos fotovoltaicos orgánicos de heterounión masiva..... 146

<b>3.4. Resultados y discusión .....</b>	<b>146</b>
3.4.1. Síntesis y caracterización de polímeros conjugados basados en perilenodiimidias .....	146
3.4.1.1. Síntesis de monómeros.....	147
3.4.1.2. Síntesis y caracterización de P(PDI-T-DPP-T) I.....	153
3.4.1.3. Síntesis y caracterización de P(PDI-T-Ph-T) 1 .....	155
3.4.2. Síntesis y caracterización de moléculas pequeñas basadas en dicetopirrolpirroles y perilenodiimidias .....	167
3.4.3. Estudios preliminares de las propiedades fotovoltaicas en BHJ de nuevos aceptores basados en perilenodiimidias .....	188
3.4.4. Estudios fotovoltaicos preliminares del polímero P((PDI-T) <sub>2</sub> -Ph <sub>2</sub> -DPP) 2.....	188
3.4.5. Estudios fotovoltaicos preliminares de las moléculas pequeñas (PDI-T) <sub>2</sub> -Ph 3 y (PDI-T) <sub>2</sub> -Ph <sub>2</sub> -DPP 4 .....	191
<b>3.5. Conclusiones.....</b>	<b>192</b>
<b>3.6. Parte experimental.....</b>	<b>193</b>
3.6.1. Métodos generales .....	193
3.6.2. Síntesis .....	195
3.6.2.1. Síntesis del 3,6-bis(4-bromofenil)-2,5-didecil-2,5-dihidropirrol[3,4-c]pirrol-1,4-diona (6) .....	195
3.6.2.2. Síntesis del 2,5-didecil-3,6-bis(4-(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaborolan-2-il)fenil)-2,5-dihidropirrol[3,4-c]pirrol-1,4-diona (7).....	195
3.6.2.3. Síntesis de la <i>N,N'</i> -di(2-octildodecil)-1-tien-2-il-3,4:9,10-perilenotetracarboxi-diimida (8) .....	196
3.6.2.4. Síntesis de la <i>N,N'</i> -di(1-hexilheptil)-2-bromo-3,4:9,10-perilenotetracarboxi-diimida (9) .	197
3.6.2.5. Síntesis de la <i>N,N'</i> -di(2-octildodecil)-3,4:9,10-perilenotetracarboxidiimida (10).....	198
3.6.2.6. Síntesis de la <i>N,N'</i> -di(2-octildodecil)-1,7(6)-dibromo-3,4:9,10-perileno-tetracarboxidiimida (11).....	198
3.6.2.7. Síntesis de la <i>N,N'</i> -di(2-octildodecil)-1,7(6)-di(tien-2-il)-3,4:9,10-perileno-tetracarboxidiimida (12).....	199
3.6.2.8. Síntesis del 3,6-bis(4-bromofenil)-2,5-dihidropirrol[3,4-c]pirrol-1,4-diona (13) .....	199
3.6.2.9. Síntesis de la <i>N,N'</i> -di(2-octildodecil)-1,7-bis(bromotien-2-il)-3,4:9,10-perileno-tetracarboxidiimida (15).....	200
3.6.2.10. Síntesis del 1,4-di(1,3,2-dioxaborinan-2-il)benceno (16) .....	200
3.6.2.11. Síntesis de la 2,5-bis(2-octildodecil)-3,6-di(tien-2-il)-2,5-dihidropirrol[3,4-c]pirrol-1,4-diona (17).....	201
3.6.2.12. Síntesis de la <i>N,N'</i> -di(2-octildodecil)-1-bromo-3,4:9,10-perilenotetracarboxidiimida (18) .....	201
3.6.2.13. Síntesis del Polímero P(PDI-T-Ph-T) 1A (Vía (hetero)arilación directa) .....	202
3.6.2.14. Síntesis del Polímero P(PDI-T-Ph-T) 1B (Vía acoplamiento de Suzuki) .....	202
3.6.2.15. Síntesis del Polímero P(PDI-T) <sub>2</sub> -Ph <sub>2</sub> -DPP) 2A (Vía (hetero)arilación directa) .....	203
3.6.2.16. Síntesis del Polímero P(PDI-T) <sub>2</sub> -Ph <sub>2</sub> -DPP) 2B (Vía acoplamiento de Suzuki).....	203

3.6.2.17. Síntesis de la díada (PDI-T) <sub>2</sub> -Ph 3 .....	204
3.6.2.18. Síntesis de la tríada (PDI-T) <sub>2</sub> -Ph <sub>2</sub> -DPP 4 .....	205
3.6.2.19. Síntesis de la tríada <i>o</i> -(PDI) <sub>2</sub> -DPP 5 .....	206





## Abreviaturas, acrónimos y símbolos

AcOH	Ácido acético
ADN	Ácido desoxirribonucleico
APSC	“ <i>All-polymer solar cells</i> ”, células solares hechas solo con polímeros
APTC	Ácido 3,4,9,10-perilenotetracarboxílico
Ar	Argón o anillo aromático
ARN	Ácido ribonucleico
BHJ	“ <i>Bulk heterojunction</i> ”, heterounión masiva
°C	Grado Celsius
C <sub>60</sub>	Fulereno
CDCl <sub>3</sub>	Cloroformo deuterado
CDI	Coronenodiimida
CHCl <sub>3</sub>	Cloroformo
Cl <sub>2</sub> Pc	Ftalocianina de diclorosilicio
CN	1-Cloronaftaleno
<sup>13</sup> C-RMN	Resonancia magnética nuclear de carbono 13
Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Carbonato de cesio
CsF	Fluoruro de cesio
CuCN	Cianuro de cobre
CuI	Yoduro de cobre
CuPc	Ftalocianina de cobre
d	Doblete
D-A	Dador-aceptor
DBN	1,5-Diazabicyclo[4.3.0]non-5-eno

DBU	1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno
DCC	<i>N,N'</i> -Diciclohexilcarbodiimida
dd	Doblete de dobletes
DDQ	“2,3-Dichloro-5,6-dicyano-1,4-benzoquinone”, 2,3-dicloro-5,6-diciano-1,4-benzoquinona
DFT	“ <i>Density functional theory</i> ”, teoría del funcional de la densidad
DIO	“1,8-Diodooctane”, 1,8-diyodooctano
DMAc	<i>N,N</i> -Dimetilacetamida
DMAE	Dimetilaminoetanol
DMF	Dimetilformamida
DMSO	Dimetilsulfóxido
DMSO-d <sub>6</sub>	Dimetilsulfóxido deuterado
DPP	Dicetopirrolpirrol
DPE	“ <i>Diphenylethylene</i> ”, difeniletileno
DSC	“ <i>Differential scanning calorimetry</i> ”, calorimetría diferencial de barrido
DSSC	“ <i>Dye-sensitized solar cell</i> ”, células solares sensibilizadas con colorante
E <sup>+</sup>	Electrófilo
<i>e. g.</i>	<i>Exempli gratia</i> , del latín, por ejemplo
E <sub>g</sub> <sup>opt</sup>	<i>Gap</i> óptico
E <sub>g</sub> <sup>VC</sup>	<i>Gap</i> electroquímico (V o eV)
E <sub>ox</sub>	Energía de oxidación (V o eV)
EQE	“ <i>External quantum efficiency</i> ”, eficiencia cuántica externa

$E_{red}$	Energía de oxidación (V o eV)
<i>et al.</i>	“ <i>Et alii</i> ”, del latín, y otros (autores)
<i>et col.</i>	Y colaboradores
eV	Electrónvoltio (energía)
Fc	Ferroceno
Fc <sup>+</sup>	Catión ferrocinio
FeCl <sub>3</sub>	Cloruro de hierro (III)
FET	“ <i>Field-effect transistors</i> ”, transistores de efecto campo
FF	“ <i>Fill factor</i> ”, factor de llenado
GPC	“ <i>Gel permeation chromatography</i> ”, cromatografía de exclusión molecular
h	Hora(s)
H <sub>2</sub> Pc	Ftalocianina base libre
HAD	(Hetero)arilación directa
Hal	Átomo de halógeno (F, Cl, Br o I)
Het	Heteroátomo (O, N, S, etc)
HOMO	“ <i>Highest occupied molecular orbital</i> ”, orbital ocupado de mayor energía
<sup>1</sup> H-RMN	Resonancia magnética nuclear de protón
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Ácido sulfúrico
IPc	Yodoftalocianina
IR	Espectroscopía Infrarroja
$I_{sc}$	Corriente de cortocircuito
$J$	Constante de acoplamiento
$J_{sc}$	“ <i>Short circuit current</i> ”, corriente de cortocircuito

$K_2CO_3$	Carbonato de potasio
KF	Fluoruro de potasio
L	Ligando
LDA	“ <i>Lithium diisopropylamide</i> ”, diisopropilamido de litio
LHMDS	“ <i>Lithium bis(trimethylsilyl)amide</i> ”, bis(trimetilsilil)amido de litio
LUMO	“ <i>Lowest unoccupied molecular orbital</i> ”, orbital no ocupado de menor energía
m	Multiplete
M	Átomo de metal o molar (concentración)
<i>m-</i>	<i>Meta</i>
MALDI-TOF	Espectrometría de masas. MALDI: desorción/ionización láser asistida por matriz (“ <i>Matrix-Assisted Laser Desorption/Ionization</i> ”), TOF: detector de tiempo de vuelo (“ <i>Time-Of-Flight</i> ”).
Me	Metilo, $-CH_3$
MeOH	Metanol
$(M+H)^+$	Ión molecular
$M_n$	Peso molecular promedio en número
MPc	Metalofalocianina
MT	Metal de transición
$M_w$	Peso molecular promedio en peso
n	Número natural
Na	Sodio
$Na_2CO_3$	Carbonato de sodio
NaOAc	Acetato de sodio
NaOH	Hidróxido de sodio



NBS	<i>N</i> -Bromosuccinimida
NDI	Naftalenodiimida
NFSC	“ <i>non-fullerene solar cell</i> ”, célula solar sin fulerenos
NFSMA	“ <i>non-fullerene small-molecule acceptor</i> ”, molécula pequeña no fullerénica
NH <sub>2</sub> OH·HCl	Hidrocloruro de hidroxilamina
nm	Nanómetro
NMP	<i>N</i> -Metilpirrolidona
Nu <sup>-</sup>	Nucleófilo
<i>o</i> -	<i>Orto</i>
ODCB	<i>o</i> -Diclorobenceno
OLED	“ <i>Organic light emitting diode</i> ”, díodo orgánico emisor de luz
OPV	“ <i>Organic photovoltaics</i> ”, células solares orgánicas
<i>p</i> -	<i>Para</i>
Pc	Ftalocianina (“ <i>phthalocyanine</i> ”)
PC <sub>60</sub> BM	[6,6]Fenil-C <sub>61</sub> -ácido butírico metil ester
PC <sub>70</sub> BM	[6,6]Fenil-C <sub>71</sub> -ácido butírico metil ester
PCE	“ <i>Power conversion efficiency</i> ”, eficiencia de conversión de energía (= η)
PDA	Perilenodianhídrido
PDI	Perilenodiimida
PdCl <sub>2</sub> (dppf)	“ <i>[1,1'-Bis(diphenylphosphino)ferrocene]dichloropalladium(II)</i> ”, [1,1'-bis (difenilfosfino) ferroceno] dicloropaladio (II)
Pd <sub>2</sub> (dba) <sub>3</sub>	Tris(dibencilidenoacetona)dipaladio (0)
Pd(OAc) <sub>2</sub>	Acetato de paladio (II)
Pd(PPh <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	Tetrakis-trifenilfosfina

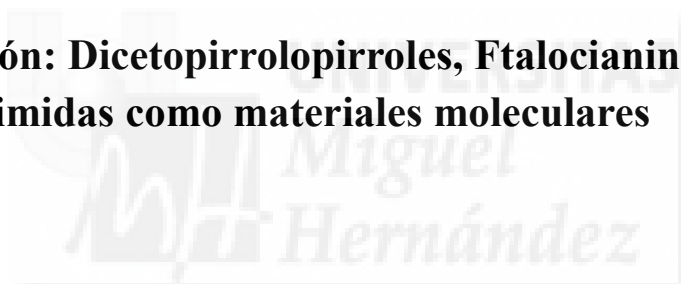
PDT	“ <i>Photodynamic therapy</i> ”, terapia fotodinámica
P3HT	Poli-3-hexiltiofeno
PivOH	Ácido piválico
PivOK	Pivalato de potasio
$P_m$	Máximo punto de potencia
$P(o\text{-tol})_3$	Tri( <i>o</i> -tolil)fosfina
ppm	Partes por millón
rpm	Revoluciones por minuto
<i>rt</i>	“ <i>Room temperature</i> ”, temperatura ambiente
s	Singlete o segundo(s)
SiPc	Ftalocianina de silicio
<i>t</i> -BuOK	<i>Terc</i> -butóxido de potasio
TBAF	“ <i>Tetra-n-butylammonium fluoride</i> ”, fluoruro de tetra- <i>n</i> -butilamonio
TCE	1,1,2,3-Tetracloroetano
TEA	Trietilamina
<i>terc</i> Bu <sub>3</sub> P	Tritercbutilfosfina
TFA	Ácido trifluoroacético
TFAA	“ <i>Trifluoroacetic anhydride</i> ”, anhídrido trifluoroacético
TGA	“ <i>thermogravimetric analysis</i> ”, análisis termogravimétrico
THF	Tetrahidrofurano
THF- <i>d</i> <sub>8</sub>	Tetrahidrofurano deuterado
TLC	“ <i>Thin-layer chromatography</i> ”, cromatografía en capa fina
TMS	Tetrametilsilano
Tol	Tolueno

TPPTS	“3,3',3''-Phosphanetriyltris(benzenesulfonic acid) trisodium salt”, sal trisódica del ácido 3,3',3''-fosfanotriiltrisbencenosulfónico
UV	Ultraviolet
UV-vis	Ultravioleta-Visible
V	Voltio
$V_{oc}$	“Open-circuit voltage”, voltaje de circuito abierto
X	Átomo de halógeno u otro/s átomo/s
ZnPc	Ftalocianina de zinc
$\gamma$	Vibración de esqueleto
$\Delta$	Calor
$\epsilon$	Coefficiente de extinción molar ( $\text{cm}^{-1} \times \text{M}^{-1}$ )
$\eta$	Eficiencia de conversión de energía (= PCE)
$\theta$	Ángulo de torsión (°)
$\lambda$	Longitud de onda
$\nu$	Vibración de tensión
$\pi$	Orbital pi
$\pi^*$	Orbital pi antienlazante
$\phi_F$	Rendimiento cuántico de fluorescencia
$D_M$	Polidispersidad



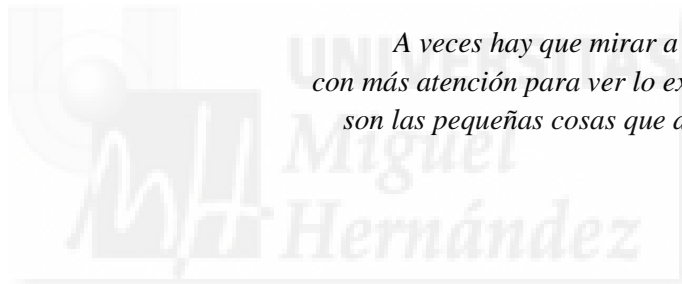
# Capítulo 1

**Introducción: Diketopirrolpirroles, Ftalocianinas y Perilenodiimidias como materiales moleculares**





*A veces hay que mirar a nuestro alrededor  
con más atención para ver lo extraordinarias que  
son las pequeñas cosas que dan color a la vida*







## 1.1. Diketopirrolpirroles

Los diketopirrolpirroles (DPPs Figura 1) son compuestos por una dilactama bicíclica  $\pi$ -conjugada que le confiere unas propiedades inusuales.<sup>1</sup>

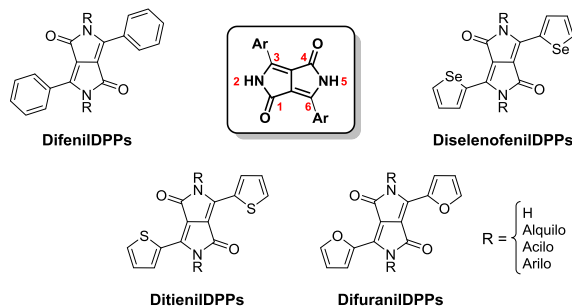
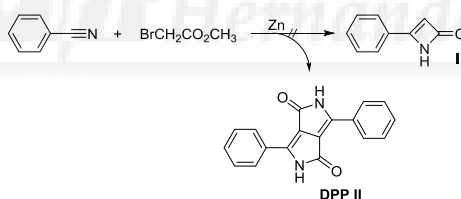


Figura 1.1. Estructura básica de los DPPs y numeración de sus átomos.

Estos compuestos atraen un gran interés científico debido a sus propiedades optoelectrónicas, su versatilidad química y su alta estabilidad.<sup>1</sup> Haremos un pequeño viaje por su historia, una aproximación a su química y, por último, a sus extraordinarias propiedades optoelectrónicas.

En 1974, Farnum *et al.* trataban de sintetizar en un solo paso la  $\beta$ -lactama **I** a través de una modificación de la reacción de Reformatsky (**Esquema 1.1**) pero la reacción no funcionó. En su lugar, aislaron el **DPP II**, con sendos grupos fenilo en las posiciones 3 y 6, como subproducto con un rendimiento variable entre un 5-20%.<sup>2</sup>



Esquema 1.1. Primera reacción descrita en la que se obtuvo un DPP.

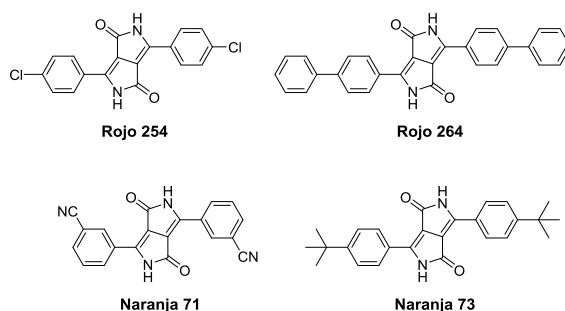
Los DPPs resultaron materiales muy estables, de alto punto de fusión ( $>350^{\circ}\text{C}$ ), alta insolubilidad en disolventes volátiles y colores rojos brillantes, los cuales pasaron inadvertidos hasta que algunos investigadores de la empresa Ciba-Geigy se interesaron por ellos como nuevos pigmentos. Fue entonces cuando se empezó a desarrollar la química de los DPPs, orientada a mejorar e innovar en el sector de los pigmentos para las industrias de las pinturas, los tintes y los plásticos.<sup>3</sup> En 1986 se introdujo en el mercado el primer

<sup>1</sup> a) S. Qu; H. Tian, *Chem. Commun.* **2012**, 48, 3039; b) D. Chandran, K.-S. Lee, *Macromol. Res.* **2013**, 21, 272; c) Y. Wu, W. Zhu, *Chemical Society Reviews*, **2013**, 42, 2039; d) K. Y. Chiu, V. Govindan, L.-C. Lin, S.-H. Huang, J.-C. Hu, K.-M. Lee, H.-H. Gavin Tsai, Sh.-H. Chang, C.-G. Wu, *Dyes Pigm.*, **2016**, 125, 27.

<sup>2</sup> D. G. Farnum, G. Mehta, G. G. I. Moore, F. P. Siegel, *Tetrahedron Lett.*, **1974**, 29, 2549.

<sup>3</sup> a) A. Iqbal, L. Cassar, EP 61426; **1982**; b) L. Cassar, A. Iqbal, A. C. Rochat, EP 98808, **1984**.

pigmento DPP, siguiéndole otros muchos pigmentos DPP; se muestran algunos ejemplos en la **Figura 1.2**. Además, como veremos más adelante, los DPPs suscitan un gran interés en aplicaciones como materiales moleculares por sus interesantes propiedades físicas.



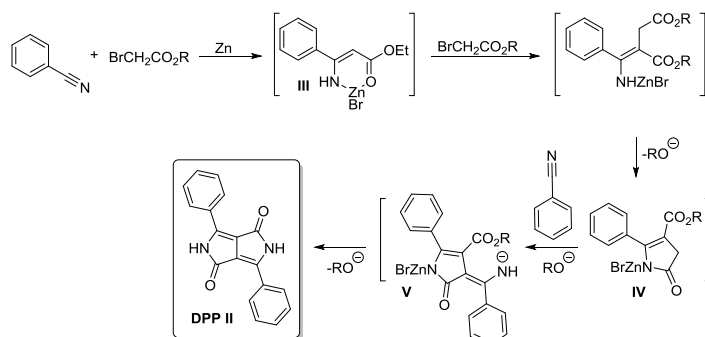
**Figura 1.2.** Ejemplos de pigmentos DPP.

### 1.1.1. Síntesis de dicetopirrolopirroles

En la literatura se pueden encontrar varias reacciones de síntesis de la estructura básica de los DPPs. A continuación se detallan algunas de ellas.

#### 1.1.1.1. Ruta de Reformatsky

Esta es la síntesis que se corresponde con la primera reacción descrita por Farnum.<sup>2</sup> En 1988 se propuso el mecanismo de reacción (**Esquema 1.2**) que hoy se considera correcto.<sup>4</sup> El primer paso supone la condensación del reactivo de Reformatsky con el nitrilo de arilo formándose la sal de cinc (**III**). Se postula que la C-alkilación por parte del bromoacetato correspondiente, seguida del cierre del anillo de cinco miembros conduce al intermedio **IV**, con la consiguiente formación del intermedio **V** (el cual se ha aislado) que, tras una segunda ciclación, lleva a la formación del **DPP II**.

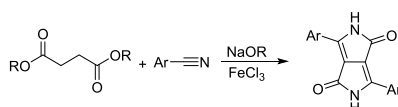


**Esquema 1.2.** Mecanismo de reacción aceptado de la ruta de Reformatsky para la síntesis de DPPs.

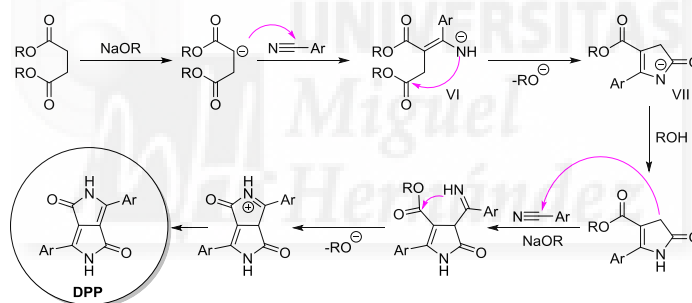
<sup>4</sup> A. Iqbal, M. Jost, R. Kirchmayr, J. Pfenninger, A. Rochat, O. Wallquist, *Bull. Soc. Chim. Belg.* **1988**, 97, 615.

### 1.1.1.2. Ruta del éster succínico

Esta segunda ruta fue desarrollada y publicada por Iqbal en 1983 y, sin duda, es la más utilizada en nuestros días para la síntesis de DPPs como productos de partida porque se pueden obtener los DPPs deseados con rendimientos superiores al 80%; de hecho es la reacción que se ha utilizado en la presente tesis doctoral para la síntesis de los DPPs de partida.<sup>5</sup> La ruta implica una condensación de pseudo-Stobbe entre un nitrilo de arilo y un éster succínico en presencia de una base fuerte, típicamente un alcóxido de sodio, obteniéndose el DPP correspondiente (**Esquema 1.3**). Se cree que el mecanismo transcurre a través de la ciclación del enaminoéster **VI** que se forma inicialmente con la subsecuente aparición de la pirrolinona **VII** que, en el medio fuertemente básico, es capaz de condensarse con otra unidad de nitrilo aromático, seguido de una segunda ciclación que propicia la formación del DPP deseado (**Esquema 1.4**).



**Esquema 1.3.** Síntesis de DPPs por la ruta del éster succínico.



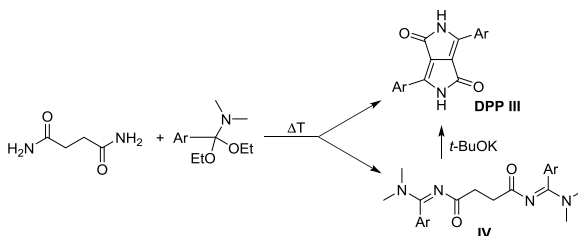
**Esquema 1.4.** Mecanismo de reacción de la síntesis de DPPs por la ruta del éster succínico.

### 1.1.1.3. Ruta de la succinamida

Este método consiste en calentar la succinamida en presencia de 1,1-dietoxi-*N,N*-dimetil-1-fenilmetanamina, lo que da lugar a dos productos, el DPP **III** con un 30% de rendimiento y el compuesto **IV**, que se puede condensar para obtener el DPP **III** si se hace reaccionar con *tert*-butóxido de potasio (Rendimiento total  $\approx$  60%, **Esquema 1.5**).<sup>6</sup>

<sup>5</sup> a) A. C. Rochat, L. Cassar, A. Iqbal, *EP*, 94911, **1983**; b) A. T. Yiu, P. M. Beaujuge, O. P. Lee, C. H. Woo, M. F. Toney, J. M. J. Fréchet, *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, *134*, 2180.

<sup>6</sup> F. Gloss, R. Gompper, *Angew. Chem.*, **1987**, *99*, 566.

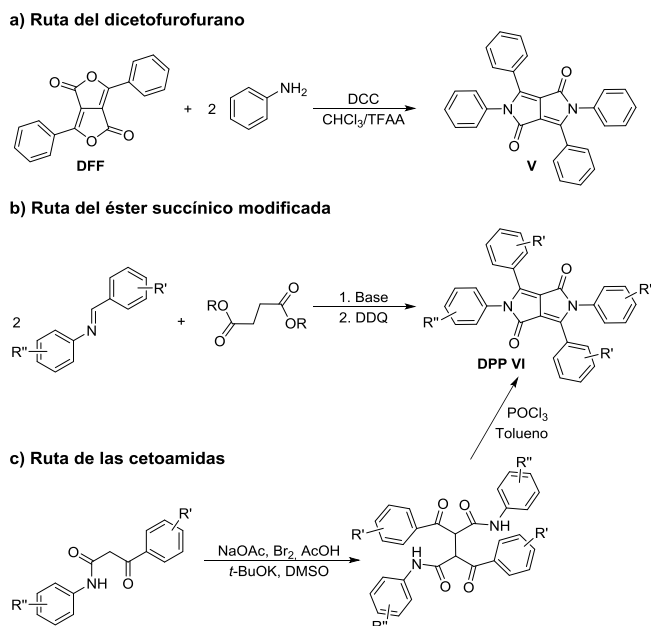


Esquema 1.5. Reacción de síntesis de DPPs por la ruta de la succinamida.

#### 1.1.1.4. Otras rutas

Aquí se incluyen otras rutas de síntesis que se esquematizan en el **Esquema 1.6**. Langhals y su equipo pudieron sintetizar DPPs *N,N*-disustituídos por condensación de un dicetofurofurano (**DFF**) con anilinas en presencia de diciclohexilcarbodiimida (DCC) y una cantidad catalítica de ácido trifluoroacético (TFA), aislando el tetrafenilDPP **V** con un 46% de rendimiento (**Esquema 1.6a**). Otra aproximación a la síntesis de derivados similares al DPP **V**, el DPP **VI**, está basada en una condensación Stobbe clásica seguida de una oxidación con 2,3-dicloro-5,6-dicianobenzoquinona (DDQ) (**Esquema 1.6b**).<sup>7a</sup> Otra ruta de síntesis del DPP **VI** implica, en primer lugar, la condensación de una cetoamida con sus derivados bromados, seguida de el cierre de los anillos, lo que da lugar al DPP deseado, con la posibilidad de preparar derivados asimétricamente sustituidos (**Esquema 1.6c**).<sup>7b,c</sup>

<sup>7</sup> a) H. Langhals, Th. Grundei, Th. Potrawa, K. Polborn, *Liebigs Ann.*, **1996**, 679–682; b) J. M. Sprake, K. D. Watson, *J. Chem. Soc. Perkin Trans.*, **1976**, I, 5; c) M. Jost, A. Iqbal, A. C. Rochat, US 4585878 (29.04.1986); c) T. R. Chamberlain, C. Thornley, WO 02/068422 (06.09.2002).



Esquema 1.6. Otras rutas de síntesis de DPPs.

### 1.1.2. Reactividad de los dicetopirrolpirroles

La versatilidad sintética de los diarilDPPs es enorme, por lo que existen muchas reacciones y transformaciones posibles.<sup>8</sup> Presentan varios centros de reacción que pueden ser atacados por electrófilos ( $E^+$ ) o nucleófilos ( $Nu^-$ ) (**Figura 1.3**). Así, en las lactamas encontramos los nitrógenos lactámicos, los grupos carbonilos y los dobles enlaces del bicyclo como centros susceptibles de ser modificados químicamente. Además, los grupos arilo pueden ofrecer varias posibilidades sintéticas en función del tipo de anillo aromático del que se trate, de si éste lleva sustituyentes o no y de la naturaleza de los mismos.

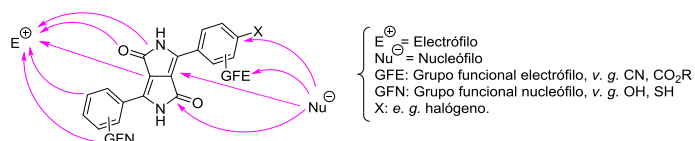


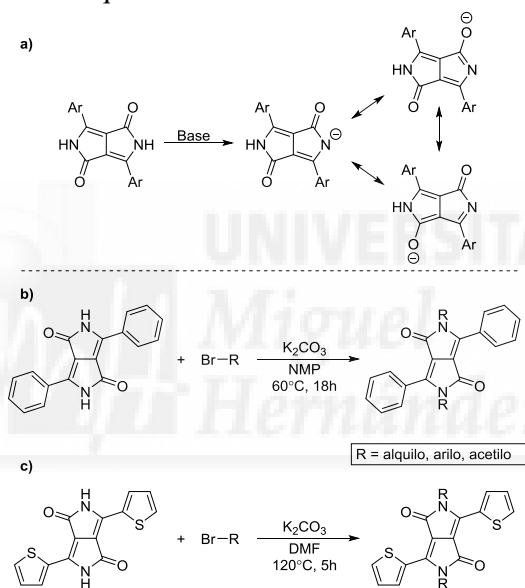
Figura 1.3. Centros de reacción potenciales en derivados de diarilDPP.

#### 1.1.2.1. N-alkilación

Los DPPs poseen protones relativamente ácidos en los nitrógenos lactámicos que pueden ser arrancados en condiciones básicas, dando lugar a aniones bidentados, en los que la carga negativa se deslocaliza entre el átomo de oxígeno y el de nitrógeno del grupo

<sup>8</sup> M. Grzybowski, D. T. Gryko, *Adv. Optical Mater.*, **2015**, 3, 280.

amida, incluso se puede mover hacia el otro oxígeno carbonílico, apareciendo diferentes mesómeros, como se indica en el **Esquema 1.7a**. Así, se espera que se puedan llevar a cabo reacciones de alquilación sobre los DPPs (N-alquilación) en medio básico a través de sustituciones nucleófilas de segundo orden ( $S_N2$ ). Debido a la escasa solubilidad de los  $H_2DPPs$ , los disolventes polares apróticos resultan útiles para la N-alquilación, siendo la dimetilformamida (DMF) el más utilizado, aunque también se usan otros como la *N*-metilpirrolidona (NMP) o el nitrobenzeno.<sup>9</sup> De acuerdo con la literatura, las condiciones de N-alquilación más usuales son a 100°C, con DMF como disolvente, con  $K_2CO_3$  como base y un gran exceso de agente alquilante.<sup>9e,10</sup> También se emplean bases como el metóxido de sodio y el *tert*-butóxido de potasio, y a veces se añaden agentes de transferencia de fase, como el 18-corona-6 o una sal de amonio.<sup>11</sup> En los **Esquemas 1.7b** y **1.7c** se presentan dos ejemplos de reacciones de N-alquilación.



**Esquema 1.7.** a) Estructuras mesoméricas de un diarilDPP desprotonado. b) y c) Reacciones de N-alquilación de diferentes DPPs.

<sup>9</sup> a) A. R. Rabindranath, Y. Zhu, I. Heim, B. Tieke, *Macromolecules*, **2006**, 39, 8250; b) G. Zhang, K. Liu, Y. Li, M. Yang, *Polym. Int.*, **2009**, 58, 665; c) S. Celik, Y. Ergun, S. Alp, *J. Fluoresc.*, **2009**, 19, 829; d) K. Liu, Y. Li, M. Yang, *J. Appl. Polym. Sci.*, **2009**, 111, 1976; e) M. Jost, A. Iqbal, A. C. Rochat, (Ciba-Geigy AG), Eur. Pat. Appl. 133156, **1984**.

<sup>10</sup> a) T. Potrawa, H. Langhals, *Chem. Ber.*, **1987**, 120, 1075; b) G. Colonna, T. Pilati, F. Rusconi, G. Zecchi, *Dyes Pigm.*, **2007**, 75, 125.

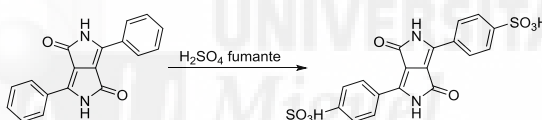
<sup>11</sup> a) M. Grzybowski, E. Glodkowska-Mrowka, T. Stoklos, D. T. Gryko, *Org. Lett.*, **2012**, 14, 2670; b) M. Grzybowski, D. T. Gryko, BASF SE, Int. Patent Appl. WO2013/092474, **2013**; c) A. Purc, K. Sobczyk, Y. Sakagami, A. Ando, K. Kamada, D. T. Gryko, *J. Mater. Chem. C*, **2015**, 3, 742; d) M. Grzybowski, V. Hugues, M. Blanchard-Desce, D. T. Gryko, *Chem. Eur. J.*, **2014**, 20, 12493; e) J. Mei, K. R. Graham, R. Stalder, S. Prakash Tiwari, H. Cheun, J. Shim, M. Yoshio, C. Nuckolls, B. Kippelen, R. K. Castellano, J. R. Reynolds, *Chem. Mater.*, **2011**, 23, 2285.

En el **Esquema 1.7a** se aprecia que la carga negativa también se sitúa en los oxígenos carbonílicos, por lo que en la reacción de N-alquilación también se produce una proporción variable de derivado O-alquilado.<sup>8,12</sup>

Los derivados de DPP N-alquilados presentan una solubilidad en disolventes orgánicos comunes marcadamente superior que los DPPs sin alquilar. Por ejemplo, el difenilDPP (**DPP II**, **Esquema 1.2**) posee una solubilidad en DMF de 110 mg/L, mientras que el derivado N,N-dimetilado presenta una solubilidad de 3.3 g/L.<sup>4</sup> La introducción de cadenas más largas y ramificadas incrementa aún más esta solubilidad. Por lo tanto, cuando se desea preparar derivados de DPPs más complejos, el segundo paso de la ruta sintética suele ser la N-alquilación. Por otra parte, para algunas aplicaciones de los DPPs en dispositivos fotovoltaicos, OFETs, etc, puede ser necesario que los compuestos sean solubles en disolventes orgánicos comunes.

### 1.1.2.2. Sustitución electrofílica aromática

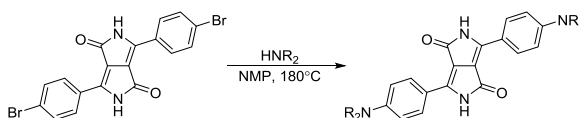
Destaca la sulfonación de los grupos fenilo, cuyo producto es especialmente útil en la síntesis de pigmentos DPP (**Esquema 1.8**).<sup>13</sup>



**Esquema 1.8.** Reacción de sulfonación del **DPP II**.

### 1.1.2.3. Sustitución nucleófila aromática

Tal como ocurre en otros sistemas aromáticos, dependiendo de los sustituyentes que posea el anillo se pueden hacer reacciones de sustitución nucleófila aromática sobre carbonos activados con un buen grupo saliente (**Esquema 1.9**).<sup>14</sup>



**Esquema 1.9.** Ejemplo de reacción de sustitución nucleófila aromática.

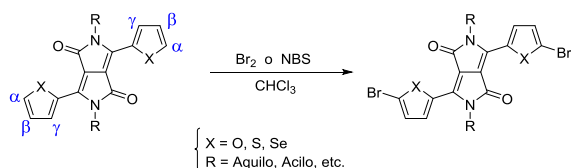
<sup>12</sup> Š. Frebort, Z. Eliáš, A. Lyčka, S. Luňák Jr., J. Vyňuchal, L. Kubác, R Hrdina, L. Burgert, *Tetrahedron Letters*, **2011**, 52, 5769.

<sup>13</sup> a) M. Jost, A. C. Rochat, A. Iqbal, EP 224445 (Ciba-Geigy, 09.06.1987); b) S. Hari, O. Wallquist, F. Herren, T. Eichenberger, EP 603132 (Ciba-Geigy, 22.06.1994).

<sup>14</sup> A. C. Rochat, O. Wallquist, A. Iqbal, J. Mizuguchi, EP 353184 (Ciba-Geigy, 31.01.1990).

### 1.1.2.4. Otras reacciones

La bromación de 3,6-diheteroarilDPPs *N,N'*-alquilados destaca por su utilidad, sencillez y altos rendimientos. Los heterociclos como furano, tiofeno y selenofeno poseen una elevada densidad electrónica que permite la bromación de sus posiciones  $\alpha$  a través de una sustitución electrófila aromática con *N*-bromosuccinimida (NBS),<sup>15</sup> incluso con Br<sub>2</sub> en el caso de derivados de furano<sup>16</sup> y tiofeno<sup>17</sup> (**Esquema 1.10**).



**Esquema 1.10.** Bromación de diheteroarilDPPs.

Las reacciones de acoplamiento carbono-carbono son especialmente interesantes para obtener diferentes materiales a partir de DPPs sencillos. Aquí destacan las reacciones de Suzuki-Miyaura,<sup>18</sup> Sonogashira,<sup>19</sup> Stille<sup>20</sup> y la (hetero)arilación directa.<sup>21</sup> En el **Esquema 1.11** se muestran varios ejemplos.



<sup>15</sup> a) C. H. Wo, P. M. Beaujuge, T. W. Holcombe, O. P. Lee, J. M. J. Fréchet, *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, *132*, 15547; b) L. Huo, J. Hou, H.-Y. Chen, S. Zhang, Y. Jiang, T. L. Chen, Y. Yang, *Macromolecules*, **2009**, *42*, 6564; c) M. Shahid, T. McCarthy-Ward, J. Labram, S. Rossbauer, E. Buchaca Domingo, S. E. Watkins, N. Stingelin, T. D. Anthopoulos, M. Heene, *Chem. Sci.*, **2012**, *3*, 181.

<sup>16</sup> Y. Li, P. Sonar, S. P. Singh, W. Zeng, M. S. Soh, *J. Mater. Chem.*, **2011**, *21*, 10829.

<sup>17</sup> Y. Li, S. P. Singh, P. Sonar, *Adv. Mater.*, **2010**, *22*, 4862.

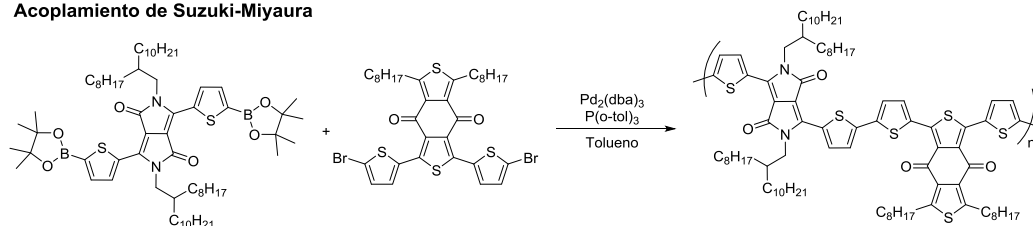
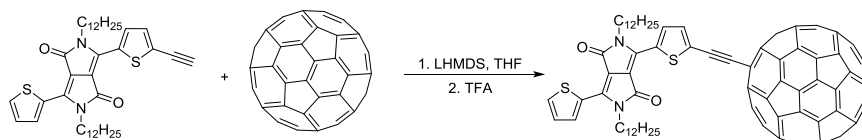
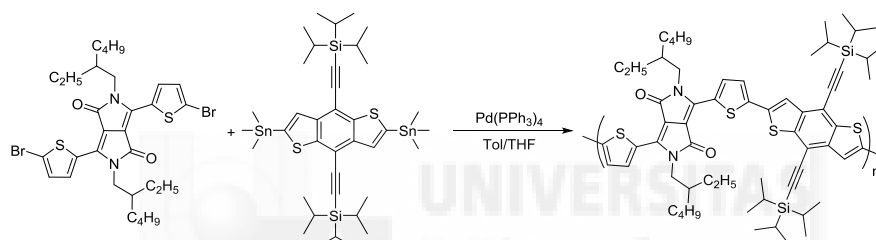
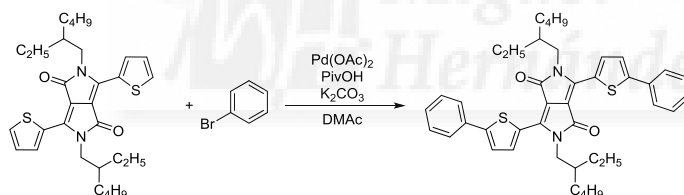
<sup>18</sup> a) S. Kotha, K. Lahiri, D. Kashinath, *Tetrahedron*, **2002**, *58*, 9633.

<sup>19</sup> M. Karak, L. C. A. Barbosa, G. C. Hargadenc, *RSC Adv.*, **2014**, *4*, 53442.

<sup>20</sup> D.-P. Wang, X.-D. Zhang, Y. Liang, J.-H. Li, *Chin. J. Org. Chem.*, **2006**, *26*, 19.

<sup>21</sup> R. Rossi, F. Bellina, M. Lessi, C. Manzini, *Adv. Synth. Catal.*, **2014**, *356*, 17.



**Acoplamiento de Suzuki-Miyaura****Acoplamiento de Sonogashira****Acoplamiento de Stille****Acoplamiento por (Hetero)Arlación Directa**

**Esquema 1.11.** Ejemplos de reacciones de acoplamiento carbono-carbono sobre DPPs.<sup>22</sup>

### 1.1.3. Estructura y propiedades optoelectrónicas de los dicetopirrolpirroles *N,N'*-alquilados

En la sección 1.1.2.1 se ha descrito la reacción de *N*-alquilación de DPPs, cuya principal finalidad es aumentar la solubilidad del compuesto, pero también se producen cambios en las propiedades ópticas de absorción y emisión, aunque el rendimiento cuántico

<sup>22</sup> a) G. Zhang, J. Guo, J. Zhang, W. Li, X. Wang, H. Lu, L. Qiu, *Dyes Pigm.*, **2016**, 126, 20; b) A. Lafleur-Lambert S. Rondeau-Gagné, A. Soldera, J.-F. Morin *Tetrahedron Letters*, **2011**, 52, 5008; c) C. Bathula, S. Badgujar, N. S. Belavagi, S. K. Lee, Y. Kang, I. A. M. Khazi, *J Fluoresc*, **2016**, 26, 371; d) S.-Y. Liu, M.-M. Shi, J.-C. Huang, Z.-N. Jin, X.-L. Hu, J.-Y. Pan, H.-Y. Li, A. K.-Y. Jen, H.-Z. Chen, *J. Mater. Chem. A*, **2013**, 1, 2795.

no varía considerablemente.<sup>23</sup> Esto se debe a que se modifica la densidad electrónica de los nitrógenos, los cuales son los componentes principales del cromóforo, y también se debe a que la presencia de estos sustituyentes induce la rotación de los sustituyentes aromáticos en las posiciones 3 y 6 por impedimento estérico. Además, como resultado, la conjugación  $\pi$  entre los elementos de la molécula se debilita.<sup>8</sup>

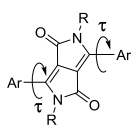
De lo anteriormente descrito se desprende que el ángulo diedro ( $\tau$ ) que forma el anillo aromático con respecto al corazón de DPP va a depender tanto de la naturaleza de dicho anillo así como de la naturaleza y tamaño de los sustituyentes que se introduzcan en los nitrógenos lactámicos. En la **Tabla 1.1** se comparan los distintos valores de  $\tau$  de varios derivados de DPP basados en análisis de rayos X. En la tabla se aprecia que la introducción de un grupo hexilo en los nitrógenos lactámicos del difenilDPP (**A** vs. **B**) incrementa casi 5 veces el valor de  $\tau$ . El ejemplo que se pone de furanilDPP es el de la molécula **E**, que está asimétricamente sustituida en las posiciones 3 y 6 con un grupo fenilo y otro furanilo.





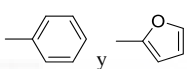


---

<sup>23</sup> a) M. Vala, M. Weiter, J. Vyňuchal, P. Toman, S. Luňák Jr., *J. Fluoresc.*, **2008**, *18*, 1181; b) Y. Jiang, Y. Wang, J. Hua, S. Qu, S. Qian, H. Tian, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **2009**, *47*, 4400; c) M. Grzybowski, E. Glodkowska-Mrowka, T. Stokłosa, D. T. Gryko, *Org. Lett.*, **2012**, *14*, 2670; d) M. Grzybowski, D. T. Gryko, BASF SE, Int. Patent Appl. WO2013/092474, **2013**; A. B.

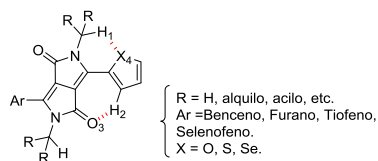
**Tabla 1.1.** Comparación de  $\tau$  de distintos derivados de DPP.



DPP	Ar	R	$\tau$ (°)	Referencia
A		H	7.1	[24]
B		C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	34.2	[25]
C		C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	10.1	[26]
D		C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	12.0	[15c]
E		Me	31.1/0.9*	[27]

\*Molécula con los dos grupos arilo distintos, cada ángulo de torsión es distinto.

Se puede observar que  $\tau$  es menor en el caso del anillo de furano, casi coplanar con el corazón del DPP, lo cual se atribuye al menor tamaño del furano respecto al benceno, a que posee un solo átomo de hidrógeno adyacente al corazón del DPP y porque la estructura se estabiliza a través de enlaces de hidrógeno débiles que implican a un átomo de oxígeno del anillo del furano (O<sub>4</sub>) con un hidrógeno de un metilo (H<sub>1</sub>), y a un átomo de oxígeno carbonílico (O<sub>3</sub>) con un hidrógeno del anillo de furano (H<sub>2</sub>). Estas interacciones intramoleculares se pueden hacer extensivas a los derivados de tiofeno (**C**) y selenofeno (**D**), pero son tanto más débiles cuanto mayor es el tamaño del heteroátomo y menor su electronegatividad (**Figura 1.4**), y por eso el ángulo diedro es mayor.



**Figura 1.4.** Representación de las interacciones intramoleculares que se dan en 3,6-diheteroarilDPPs.

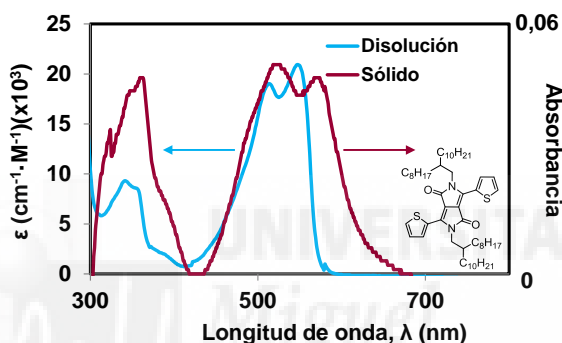
<sup>24</sup> J. Mizuguchi, A. Grubenmann, G. Wooden, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* **1992**, *48*, 696.

<sup>25</sup> J. Dhar, N. Venkatramaiah, A. Anitha, S. Patil, *J. Mater. Chem. C*, **2014**, *2*, 3457.

<sup>26</sup> M. A. Naik, N. Venkatramaiah, C. Kanimozhi, S. Patil, *J. Phys. Chem. C*, **2012**, *116*, 26128.

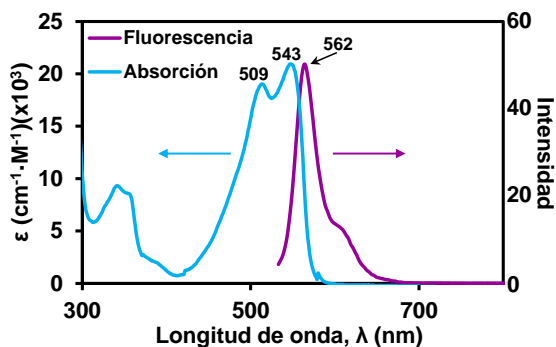
<sup>27</sup> C. J. H. Morton, R. Gilmour, D. M. Smith, P. Lightfoot, A. M. Z. Slawin, E. J. MacLean, *Tetrahedron*, **2002**, *58*, 5547.

Los DPPs son materiales que absorben moderadamente radiación electromagnética en el espectro visible, con máximos de absorción en torno a los 500-600 nm. Se observa un desplazamiento batocrómico del máximo de absorción así como un ensanchamiento de la banda de absorción en estado sólido con respecto al máximo de absorción en disolución, debido a las interacciones intermoleculares de enlace de hidrógeno (si las hay), interacciones  $\pi$ - $\pi$  y las fuerzas de van der Waals. En la **Figura 1.5** se pone como ejemplo el espectro de absorción de la 2,5-bis(2-octildodecil)-3,6-di(tien-2-il)-2,5-dihidropirrolo[3,4-c]pirrol-1,4-diona [(OD)<sub>2</sub>T<sub>2</sub>-DPP] tanto en disolución como en estado sólido. Se observa como en estado sólido la banda de absorción es 14 nm más ancha y, además, el máximo de absorción está desplazado 20 nm hacia el rojo con respecto al máximo de absorción en disolución.



**Figura 1.5.** Espectro de absorción en disolución (línea azul) y de absorción en estado sólido (línea granate) del (OD)<sub>2</sub>T<sub>2</sub>-DPP.

Los DPPs son moléculas fluorescentes, con rendimientos cuánticos que pueden superar el 90%.<sup>23c,d</sup> En la **Figura 1.6** se muestran los espectros de absorción y emisión fluorescente del (OD)<sub>2</sub>T<sub>2</sub>-DPP.



**Figura 1.6.** Espectro de absorción (línea azul) y emisión fotoluminiscente (línea violeta) de un derivado de ditiénilDPP.

### 1.1.4. Aplicaciones de los dicetopirrolpirroles *N,N'*-alquilados

Las lactamas centrales, con carácter electrón-atrayente, hacen que los DPPs posean una alta afinidad electrónica. Esta característica ha hecho que se utilicen como monómeros aceptores tanto en copolímeros binarios dador-aceptor<sup>28</sup> y aceptor-aceptor<sup>29</sup> como en copolímeros ternarios,<sup>30</sup> todos ellos de bajo *band-gap*, en células fotovoltaicas orgánicas y en transistores de efecto campo,<sup>31</sup> los cuales exhiben algunas de las mayores movilidades de cargas que se han registrado para este tipo de materiales hasta el momento (*e. g.* movilidad de huecos de  $8.84 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  y movilidad de electrones de  $4.34 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  para el polímero de Lee *et al.*).<sup>31b</sup> Así, los polímeros basados en DPPs se investigan principalmente como material dador en dispositivos fotovoltaicos,<sup>32</sup> aunque también se aplican como material aceptor en algunas ocasiones.<sup>33</sup>

Las moléculas sencillas basadas en DPPs también se han investigado extensamente como material molecular en células solares *BHJ* (del inglés “*bulk heterojunction*”, heterounión masiva),<sup>34</sup> en células solares DSSC (del inglés “*dye-sensitized solar cell*”, células solares sensibilizadas con colorante),<sup>35</sup> en transistores de efecto campo,<sup>36</sup> como sensores,<sup>37</sup> en láseres<sup>38</sup> y en OLEDs<sup>39</sup> (del inglés “*organic light emitting diode*”, diodo orgánico emisor de luz).

<sup>28</sup> Y. Kim, E. Lim, *Polymers*, **2014**, *6*, 382.

<sup>29</sup> a) L. Weishi, G. Cong-Wu, Z. Fugang, M. Chongyu, L. Long, X. Yongshu, Patente nº CN 103739829; b) G. Cong-Wu, M. Chong-Yu, L. Jun, Z. Fu-Gang, L. Hong-Jiao, L. Long, W. Jin-Tu, Y. Jin-Cheng, S. Wei, X. Yong-Shu, L. Wei-Shi, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **2014**, *52*, 2356.

<sup>30</sup> H. Guo, C. Weng, G. Wang, B. Zhao, S. Tan, *Dyes Pigm.*, **2016**, *133*, 16.

<sup>31</sup> a) S. Holliday, J. E. Donaghey, I. McCulloch, *Chem. Mater.* **2014**, *26*, 647; b) J. Lee, A. R. Han, H. Yu, T. J. Shin, C. Yang, J. H. Oh, *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, *135*, 9540.

<sup>32</sup> C. Li, A. Zhang, G. Feng, F. Yang, X. Jiang, Y. Yu, D. Xia, W. Li, *Org. Electron.*, **2016**, *35*, 112.

<sup>33</sup> A) W. Li, W. S. C. Roelofs, M. Turbiez, M. M. Wienk, R. A. J. Janssen, *Adv. Mater.*, **2014**, *26*, 3304; b) M.-F. Falzon, A. P. Zoombelt, M. M. Wienk, R. A. J. Janssen, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2011**, *13*, 8931.

<sup>34</sup> a) S. Qu, H. Tian, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 3039.

<sup>35</sup> a) Y. Wu, W. Zhu, *Chem. Soc. Rev.*, **2013**, *42*, 2039; b) K. Y. Chiu, V. Govindan, L.-C. Lin, S.-H. Huang, J.-C. Hu, K.-M. Lee, H.-H. Gavin Tsai, Sh.-H. Chang, C.-G. Wu, *Dyes Pigm.*, **2016**, *125*, 27.

<sup>36</sup> A. Kumar Palai, A. Kumar, K. Sim, J. Kwon, T. J. Shin, S. Jang, S. Cho, S.-U. Park, S. Pyo, *New J. Chem.*, **2016**, *40*, 385.

<sup>37</sup> M. Kaur, D. H. Choi, *Chem. Soc. Rev.*, **2015**, *44*, 58.

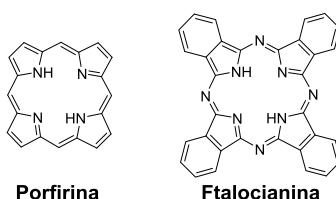
<sup>38</sup> S. Mula, D. Hablot, K. K. Jagtap, E. Heyerb, R. Ziessel, *New J. Chem.*, **2013**, *37*, 303.

<sup>39</sup> P. Data, A. Kurowska, S. Pluczyk, P. Zassowski, P. Pander, R. Jedrysiak, M. Czwartosz, L. Otulakowski, J. Suwinski, M. Lapkowski, A. P. Monkman, *J. Phys. Chem. C*, **2016**, *120*, 2070.



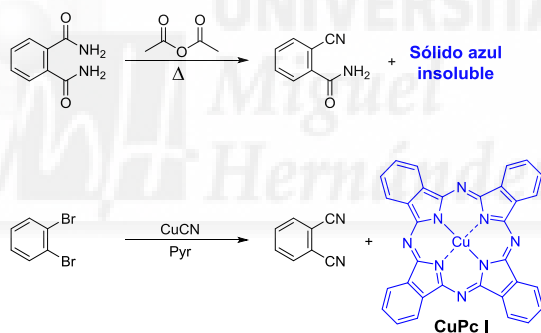
## 1.2. Ftalocianinas

Las ftalocianinas (Pc, del inglés “*phthalocyanines*”) son análogos sintéticos de las porfirinas naturales (hemoglobina, clorofila, vitamina B<sub>12</sub>, etc). Poseen propiedades biológicas, optoelectrónicas, catalíticas y estructurales que las convierten en los análogos de porfirina más estudiados (**Figura 1.7**).



**Figura 1.7.** Estructura de una porfirina y una ftalocianina.

En 1907 se describió un sólido azul insoluble que se obtuvo como subproducto de una reacción para sintetizar 2-cianobenzamida, el cual resultó ser una Pc.<sup>41</sup> Transcurridos 20 años, Diesbach *et al.* obtuvieron una Pc con un átomo central de cobre (**CuPc I**) a partir de 1,2-dibromobenceno (**Esquema 1.12**)<sup>42</sup>.



**Esquema 1.12.** Primeras síntesis de Pcs.

Linstead, que fue el que acuñó el término ftalocianina, preparó junto a sus colaboradores muchas ftalocianinas con metales centrales o metaladas (ver sección 1.2.1) desarrollando diferentes métodos de síntesis y elucidando la estructura de estos macrociclos.<sup>43</sup> Fue Robertson quien hizo el análisis de difracción de rayos X.<sup>44</sup>

Como sucedió con los dicetopirrólopirroles, la primera aplicación de las Pcs fue como pigmento para distintas industrias, incluida la textil; por ejemplo tintes azules para

<sup>41</sup> A. Braun, B. Tcherniac, *Ver. Dtsch. Chem. Ges.*, **1907**, 40, 2709.

<sup>42</sup> H de Diesbach, E. von der Weid, *Helv. Chim. Acta.*, **1927**, 20, 886.

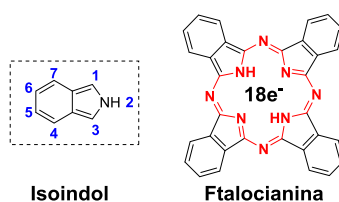
<sup>43</sup> R. P. Linstead, *J. Chem. Soc.*, **1934**, 1016.

<sup>44</sup> J. M. Robertson, *J. Chem. Soc.*, **1935**, 615.

pantalones vaqueros. Así, la **CuPc I** se empezó a producir industrialmente en 1935 por una empresa inglesa.<sup>45</sup>

### 1.2.1. Estructura de ftalocianinas

Son tetrabenzoporfirinas (o tetrabenzotetraazaporfirinas) cuya estructura comprende 4 isoindoles unidos por las posiciones 1 y 3 a través de átomos de nitrógeno imínicos. Se trata de macrociclos planos con 42 electrones  $\pi$  deslocalizados sobre 40 átomos. Además son moléculas aromáticas porque 18 de estos electrones  $\pi$  se deslocalizan en los 16 átomos del anillo central.<sup>46</sup> Como resultado de todo esto, las Pcs presentan una gran estabilidad química, física y térmica (**Figura 1.8**).<sup>47</sup>



**Figura 1.8.** Estructura de una porfirina y una ftalocianina.

Las ftalocianinas se denominan *Pc base libre* ( $H_2Pc$ ) cuando en el interior del anillo interno se encuentran los dos protones de los nitrógenos, y se denominan *Pcs metaladas* (MPc) cuando en esa misma cavidad se halla otro elemento distinto al hidrógeno, siendo posible introducir más de 70 metales y semimetales diferentes. Son compuestos muy insolubles en disolventes orgánicos volátiles debido a sus interacciones  $\pi$ - $\pi$  intermoleculares. Sin embargo, es posible la síntesis de Pcs con sustituyentes en los átomos de carbono de las unidades de benceno, en las posiciones periféricas o  $\beta$  y/o en las posiciones no periféricas o  $\alpha$ . En esas posiciones se pueden introducir grupos alquilo, arilo, alcoxilo, etc, lo que suele conducir al incremento de la solubilidad en disolventes orgánicos comunes. Además, hay metales y semimetales que permiten la introducción de sustituyentes en las posiciones axiales, con lo que se impide la agregación de las moléculas (**Figura 1.9**).<sup>48</sup>

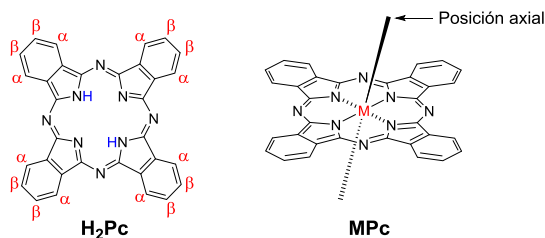
<sup>45</sup> F. Irving, I. M. Heilbron, R. P. Linstead, US2116602 A, **1933**.

<sup>46</sup> E. Ortí, J. L. Brédas, *J. Chem. Phys.*, **1988**, 89, 1009.

<sup>47</sup> G. de la Torre, C.G. Claessens, T. Torres, *Chem. Commun.* **2007**, 2000.

<sup>48</sup> a) *The Phthalocyanines* (Eds.: F. H. Moser, A. L. Thomas), C.R.C. Press, Boca Ratón, Florida, **1983**, vols. 1, 2; b) *Phthalocyanines. Properties and Applications* (Eds.: C.C. Leznoff, A.B.P. Lever), VCH Publishers (LSK) Ltd., Cambridge, **1989, 1993, 1996**, vols. 1-4.





**Figura 1.9.** Estructura de  $H_2Pc$  con las posiciones  $\alpha$  y  $\beta$  indicadas y estructura de una  $MPc$  señalando las posiciones axiales.

Lo anteriormente descrito da una idea de la gran versatilidad química que ofrecen las Pcs, la cual no solo se traduce en una variación de su solubilidad, sino también en cambios significativos en sus propiedades químicas y físicas.<sup>49</sup> Esta característica ha determinado la enorme relevancia de estas moléculas en el campo de los materiales moleculares orgánicos ya que, teniendo los conocimientos adecuados, se pueden diseñar Pcs con propiedades adecuadas para aplicaciones concretas, las cuales se expondrán en el apartado 1.2.4.

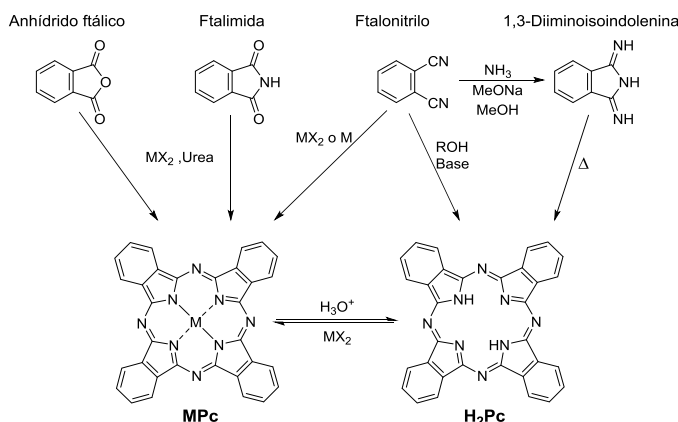
## 1.2.2. Síntesis de ftalocianinas

Las Pcs pueden ser simétricas o asimétricas en función de si todos los anillos de benceno de los reactivos de partida poseen los mismos sustituyentes o no.

### 1.2.2.1. Síntesis de ftalocianinas simétricas

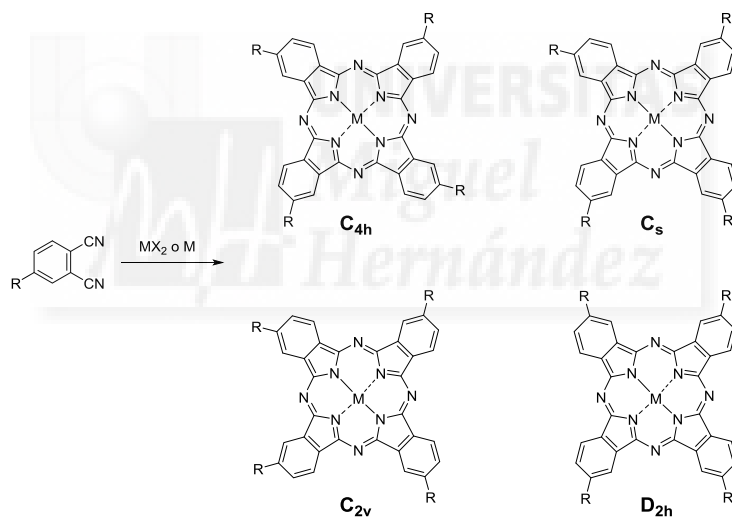
Estas Pcs se obtienen por una reacción que consiste en la autocondensación o ciclotetramerización de cuatro moléculas iguales de reactivo precursor. Estos reactivos pueden ser ftalonitrilos, diiminoisindolinas, ftalimidias y anhídridos ftálicos. La reacción se lleva a cabo a altas temperaturas en disolventes polares de alto punto de ebullición, como son la dimetiletanolamina (DMAE), dimetilformamida (DMF) o el *o*-diclorobenceno (ODCB). Se suelen utilizar bases impedidas no nucleófilas como DBU o DBN para catalizar la reacción y que suceda a temperaturas más bajas, de tal manera que se puedan hacer en disolventes que se puedan eliminar más fácilmente. Si la reacción se realiza en presencia de una sal metálica, el metal funciona como una plantilla facilitando la ciclotetramerización, dando como producto una  $MPc$ , las cuales también se pueden obtener metalando las  $H_2Pc$  (Esquema 1.13).<sup>49</sup>

<sup>49</sup> V. N. Nemykin, E. A. Lukyanets, *Arkivoc*, **2010**, 24, 136.



Esquema 1.13. Síntesis de Pcs simétricas.

Cuando la reacción de ciclótetramerización se efectúa con reactivos sustituidos en una sola posición 3 o 4 el producto es una mezcla estadística de regioisómeros con simetrías  $C_{4h}$ ,  $C_{2s}$ ,  $C_{2v}$  y  $D_{2h}$  (Esquema 1.14).<sup>49,50</sup>



Esquema 1.14. Regioisómeros de una MPc tetra- $\beta$ -sustituída.

### 1.2.2.2. Síntesis de ftalocianinas asimétricas<sup>51</sup>

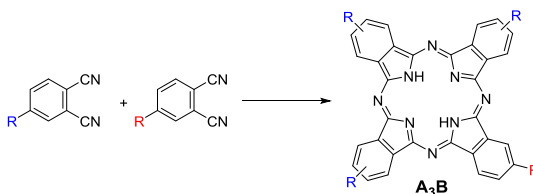
Las Pcs asimétricas no presentan los mismos sustituyentes en todas las unidades de isoindol. La síntesis de derivados con varios sustituyentes distintos es químicamente fácil, pero su purificación puede ser muy costosa, si no imposible, por lo que lo más habitual es la síntesis de Pcs con dos tipos de sustituyentes. La estrategia de síntesis se elige en función

<sup>50</sup> M. Sommerauer, C. Rager, M. Hanack, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 10085.

<sup>51</sup> A. Wang, L. Long, C. Zhang, *Tetrahedron*, **2012**, *68*, 2433.

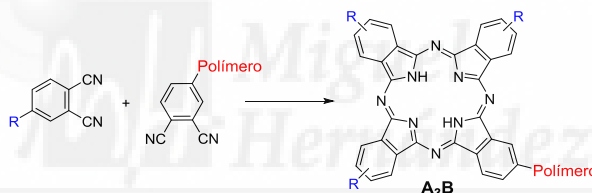
del producto que se desee ( $A_3B$ , ABAB,  $A_2B_2$ ). Los métodos más destacados de síntesis de Pcs asimétricas se describen a continuación.

**Ciclotetramerización estadística.** Este método es muy utilizado para la síntesis de Pcs  $A_3B$ , aunque se obtiene una mezcla estadística de derivados. Consiste en condensar dos ftalonitrilos o dos diiminoisoidolininas con distintos sustituyentes en la proporción que favorezca la obtención del producto deseado (**Esquema 1.15**), el cual hay que purificar por cromatografía.



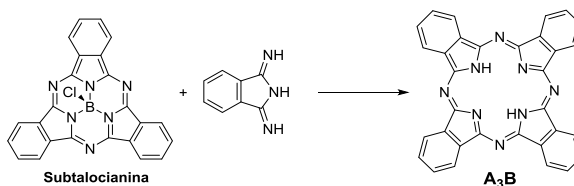
*Esquema 1.15. Síntesis de Pcs  $A_3B$  por ciclotetramerización estadística.*

**Síntesis en fase sólida.** Se utiliza para la obtención de Pcs  $A_3B$ . La estrategia en este caso es anclar uno de los reactivos a un polímero, hacerlo reaccionar con un exceso del otro reactivo, para finalmente liberar la ftalocianina mediante una reacción sencilla (**Esquema 1.16**).



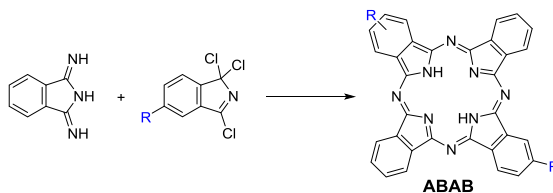
*Esquema 1.16. Síntesis en fase sólida de Pcs  $A_3B$ .*

**Reacción de expansión de anillo.** También persigue la obtención de Pcs  $A_3B$ . Es la reacción de una subtalocianina con una diiminoisoidolinina, aunque se consigue una baja selectividad porque se producen muchos productos secundarios (**Esquema 1.17**).



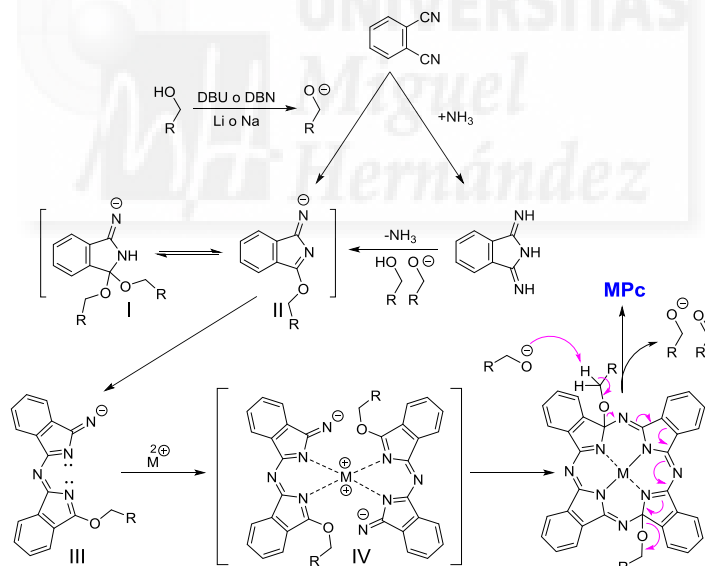
*Esquema 1.17. Síntesis de Pcs  $A_3B$  por expansión de anillo.*

**Reacción de condensación cruzada.** Este método es adecuado para la síntesis de Pcs  $A_2B_2$ . Consiste en la reacción de dímeros preformados con reactivos con diferente sustitución. Si se utilizan reactivos que no se pueden autocondensar, como son las 1,1,3-tricloroisoidoleninas, se consigue la síntesis de Pcs ABAB (**Esquema 1.18**).



**Esquema 1.18.** Síntesis de Pcs ABAB por condensación cruzada.

Todas las reacciones descritas para la síntesis de Pcs, tanto simétricas como asimétricas, poseen mecanismos que no se conocen con exactitud. En el **Esquema 1.19** se muestra el mecanismo propuesto para la síntesis de Pcs a partir de ftalonitrilos en presencia de sales metálicas en medio básico y en disolventes hidroxilicos.<sup>52</sup> Tras la desprotonación del alcohol por la base (DBU, DBN, Na o Li), el alcóxido ataca un nitrilo del ftalonitrilo, lo que lleva a la formación de los intermedios **I** y **II**, los cuales reaccionan con otro ftalonitrilo para dar el dímero intermediario **III**. Se forma un complejo ácido-base de Lewis con dos intermediarios **III** y un átomo de metal (que es un catión divalente) que actúa de plantilla (intermediario **IV**). El cierre del macrociclo sucede por una doble adición, que da lugar a la pérdida de una molécula de aldehído y otra de alcohol. En este último paso se logra que el sistema resultante sea aromático, lo cual impulsa el proceso de formación de la MPc.



**Esquema 1.19.** Mecanismo de la reacción de síntesis de una MPc.

### 1.2.2.3. Síntesis de ftalocianinas axialmente sustituidas

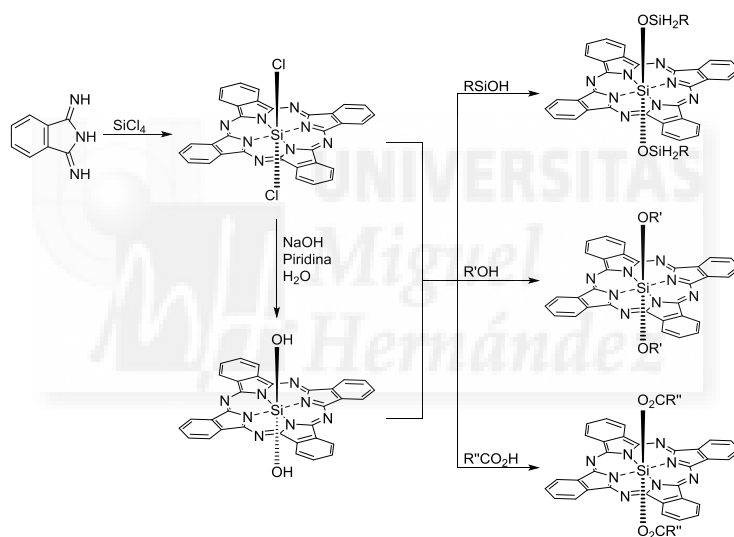
Ya se ha visto que la sustitución axial puede ser una estrategia para obtener materiales más solubles en disolventes orgánicos volátiles comunes, fáciles de procesar y

<sup>52</sup> N. McKeown, *Science of Synthesis*, 2005, 9, 17.

con propiedades diferentes. La Pc de silicio (SiPc) es la más importante de este tipo de Pcs debido a su versatilidad sintética y su fácil derivatización.<sup>53</sup>

Las SiPc funcionalizadas se sintetizan a través de, al menos, dos pasos sintéticos (**Esquema 1.20**):

1. Síntesis de una SiPc precursora. Las más utilizadas son  $\text{Cl}_2\text{Pc}$  y la dihidroxiPc. La primera es el producto de ciclotetramerización de diiminoisoindolinas en presencia de tetracloruro de silicio. La segunda se obtiene de la primera por hidrólisis con base fuerte.
2. Funcionalización axial propiamente dicha. Típicamente, se realizan sustituciones nucleófilas sobre el átomo de silicio. En el **Esquema 1.20** se pone como ejemplo la síntesis de SiPcs sustituidas en sus posiciones axiales por grupos silalóxido, alcóxido y carboxilato.



**Esquema 1.20.** Síntesis de SiPc y su posterior funcionalización.

### 1.2.3. Reactividad de las ftalocianinas

Las Pcs sintetizadas se pueden modificar químicamente a través de reacciones comunes. Las reacciones más destacadas por su utilidad son las reacciones de acoplamiento carbono-carbono catalizadas por metales de transición como paladio.<sup>54</sup> Los acoplamientos

<sup>53</sup> a) D. Ma, S. Pan, T. Zhang, B. Huang, S. Xie, H. Yang, Y. Peng, Y., *Dyes Pigm.*, **2016**, 125, 72; b) Y. Chen, M. Hanack, W. J. Blau, D. Dini, Y. Liu, Y. Lin, J. Bai, *Journal of Materials Science*, **2006**, 41, 2169.

<sup>54</sup> M. V. Martínez-Díaz, M. Quintiliani, T. Torres, *Synlett*, **2008**, 1, 1.

más importantes llevados a cabo con Pcs son los de Suzuki-Miyaura,<sup>55</sup> Sonogashira,<sup>56</sup> Stille<sup>57</sup> y Heck<sup>58</sup> (**Esquema 1.21**).



---

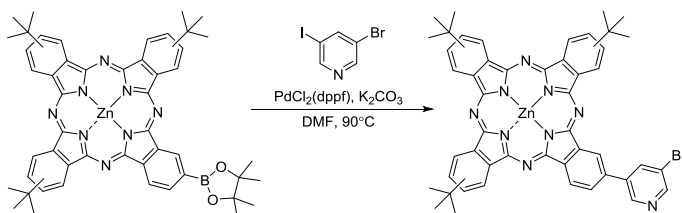
<sup>55</sup> H. Ali, J. E. van Lier, *Tetrahedron Letters*, **2014**, 55, 4163.

<sup>56</sup> F. Bertani, N. Cristiani, M. Mannini, R. Pinalli, R. Sessoli, E. Dalcanale, *Eur. J. Org. Chem.*, **2015**, 7036.

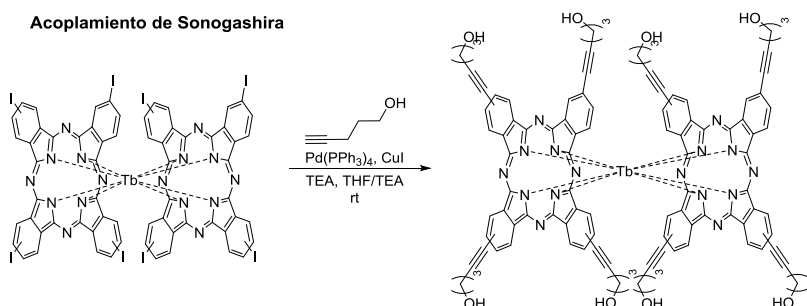
<sup>57</sup> F. Odobel, H. Zabri, *Inorg. Chem.* **2005**, 44, 5600.

<sup>58</sup> a) H. Ali, N. Cauchon, J. E. van Lier, *Photochem. Photobiol. Sci.*, **2009**, 8, 868; b) J. G. Taylor, A. Venturini Moro, C. R. D. Correia, *Eur. J. Org. Chem.*, **2011**, 1403.

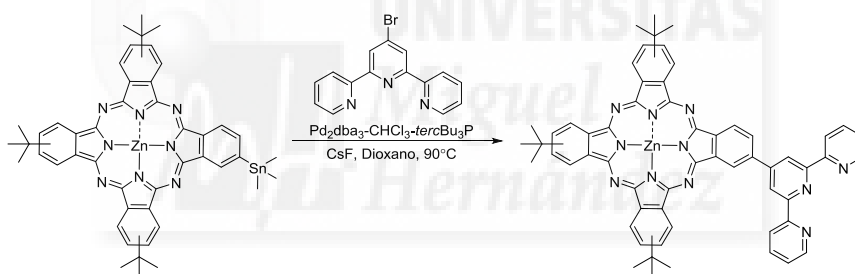
## Acoplamiento de Suzuki-Miyaura



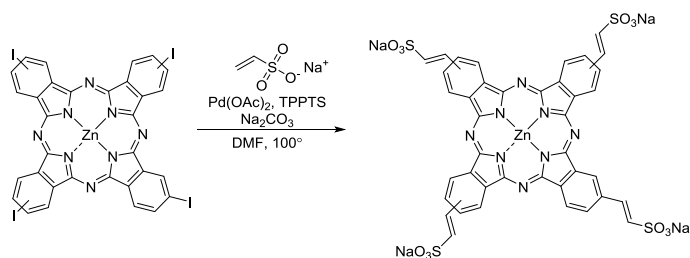
## Acoplamiento de Sonogashira



## Acoplamiento de Stille



## Acoplamiento de Heck

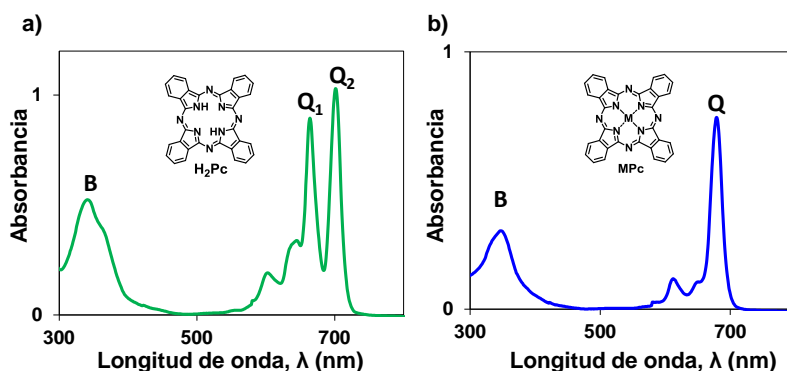


Esquema 1.21. Reacciones de acoplamiento carbono-carbono con Pcs.

## 1.2.4. Propiedades y aplicaciones de las ftalocianinas

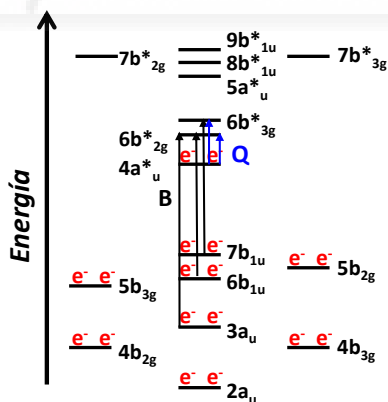
Las Pcs exhiben propiedades inusuales que derivan de su estructura. Son moléculas que absorben fuertemente en el espectro ultravioleta-visible (UV-vis) razón por la que poseen colores intensos. Muestran un espectro UV-vis característico y dependiente de su

estructura electrónica,<sup>59</sup> con unos coeficientes de extinción molar del orden de  $10^5 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ .<sup>60</sup> En dicho espectro se diferencian claramente dos bandas denominadas banda Q y banda B o Soret (**Figura 1.10**).



**Figura 1.10.** a) Espectro de absorción UV-Vis de una  $H_2Pc$ ; b) espectro de absorción UV-Vis de una  $MPc$ .

La banda Q se sitúa entre 600 y 800 nm, debiéndose a transiciones tipo  $\pi-\pi^*$  HOMO-LUMO entre orbitales de diferente simetría  $a_u$  y  $b_g$ . Esta banda aparece desdoblada en el caso de las  $H_2Pcs$  porque poseen un orbital LUMO y otro LUMO+1 energéticamente próximos. Las  $MPc$  solo presentan una sola banda Q porque esos dos orbitales LUMO están degenerados. La banda B o Soret suele aparecer entre los 200 y 400 nm y se origina por transiciones de tipo  $\pi-\pi^*$  desde orbitales ocupados con simetría  $a_u$  y  $b_u$  del HOMO hacia el LUMO. En la **Figura 1.11** se muestra el diagrama de energías que explica las diferentes transiciones electrónicas que originan las bandas Q y B.<sup>59</sup>



**Figura 1.11.** Diagrama de energía de los orbitales moleculares con las transiciones electrónicas responsables de las bandas de absorción.

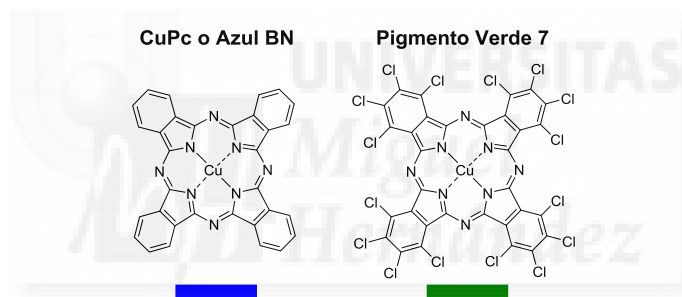
<sup>59</sup> E. Ortí, J. L. Brédas, C. Clarisse, *J. Chem. Phys.*, **1990**, 92, 1228.

<sup>60</sup> B. D. Berezin, *Coordination Compounds of Porphyrins and Phthalocyanines*, John Wiley & Sons: New York, **1981**.



Por otra parte, las Pcs son materiales capaces de autoorganizarse a nivel molecular de diferentes maneras a causa de sus interacciones intermoleculares. Cómo se organicen depende de los diferentes sustituyentes presentes en las posiciones  $\alpha$  y  $\beta$  y de la naturaleza del átomo central (en el caso de MPc).<sup>61</sup> Las aplicaciones para las cuales se utilicen las diferentes Pcs también van a depender de los diferentes tipos de organización que se puedan conseguir. Por ejemplo, la organización en capas finas es idónea para aplicar las Pcs a dispositivos electrónicos.<sup>62</sup> Estas películas finas se pueden obtener utilizando técnicas como la sublimación a vacío,<sup>63</sup> el “*spin coating*” (del inglés, recubrimiento por centrifugación)<sup>64</sup> y por deposición de películas Langmuir-Blodgett (esta última técnica permite la deposición de capas de espesor controlado).<sup>65</sup>

Debido a su estructura y propiedades, las Pcs se aplican e investigan en multitud de campos. Las Pcs se utilizan desde hace muchos años en la industria como pigmentos, en las industrias textil, papelera, etc (**Figura 1.12**). Otras aplicaciones industriales más recientes son como componentes de discos compactos,<sup>66</sup> como diodos orgánicos emisores de luz (OLEDs)<sup>67</sup> y como fotoconductores para impresoras láser (*e. g.* ftalocianina de titanilo).<sup>68</sup>



**Figura 1.12.** Ejemplos de Pcs como pigmentos industriales.

<sup>61</sup> G. de la Torre, G. Bottari, U. Hahn, Torres, *Functional Phthalocyanines: Synthesis, Nanostructuring, and Electro-Optical Applications. Struct. Bond.* **2010**, 135, 1.

<sup>62</sup> a) M. M. El-Nahass, S. Yaghmour, *Appl. Surf. Sci.*, **2008**, 255, 1631; b) A. J. Ramadan, L. A. Rochford, J. Moffat, C. Mulcahy, M. P. Ryan, T. S. Jones, S. Heutz, *J. Mater. Chem. C*, **2016**, 4, 348.

<sup>63</sup> V. S. Aliev, I. A. Badmaeva, L. D. Pokrovsky, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **2012**, 45, 305202.

<sup>64</sup> a) M. J. Cook, *J. Mater. Chem.*, **1996**, 6, 677; b) B. Wang, X. Wang, Y. Wu, Z. Chen, C. He, *Sens. Lett.*, **2014**, 12, 1318.

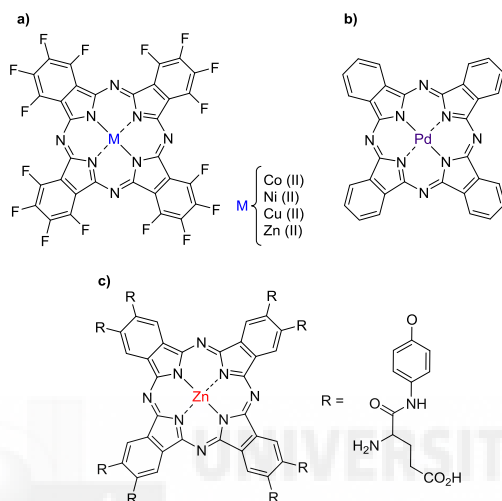
<sup>65</sup> a) M. J. Cook, D. A. Mayes, R. H. Poynter, *J. Mater. Chem.*, **1995**, 5, 2233; b) S. Kojima, T. Fukumura, Hasegawa, *J. Surf. Sci. Nanotech.*, **2015**, 13, 155.

<sup>66</sup> A. Zafirov, S. Rakovski, J. Bakardjieva-Eneva, L. Prahov, L. Assenova, F. Marrandino, **2002** PCT Int Appl WO 2002080158 A1; Y. Usami, T. Kakuta, T. Ishida T, **2004** Eur Pat Appl EP 1434207 A2. Fuji Photo Film Company, Ltd., Japan.

<sup>67</sup> S. A. Choi, K. Kim, S. J. Lee, H. Lee, A. Babajanyan, Barry Friedman, K. Lee *J. Lumin.* **2016**, 171, 149.

<sup>68</sup> a) N. Coppede, E. Bonnini, F. Mezzadri, G. Tarabella, P. Ranzieri, L. Barba, G. Arrighetti, L. Lutterotti, S. Iannotta, *Organic Electronics*, **2016**, 32, 15; b) US 6284420 B1, **2001**.

Además, las ftalocianinas son moléculas prometedoras como sensores<sup>69</sup> y como catalizadores<sup>70</sup> y se investigan en Terapia Fotodinámica Contra el Cáncer (PDT, del inglés “*Photodynamic therapy*”) con bastante éxito *in vitro*.<sup>71</sup> En la **Figura 1.13** se muestra un ejemplo de Pc como sensor de amoniaco (**Figura 1.13a**), otro ejemplo de Pc investigado en la catálisis de reacciones de acoplamiento C-C (**Figura 1.13b**) y una Pc precursora de un sistema para PDT ensayado *in vitro*(**Figura 1.13c**).



**Figura 1.13.** Ejemplos de Pcs como a) sensor, b) catalizador y c) precursora de fotosensibilizador en PDT.

Ya sabemos que las Pcs absorben fuertemente en el espectro visible, incluso infrarrojo cercano (región en la que la radiación solar es más intensa), que son materiales muy robustos y que sus propiedades electrónicas se pueden modular en función de los sustituyentes, a lo que hay que añadir que son sistemas  $\pi$ -conjugados capaces de sufrir procesos de transferencia electrónica. Es por todo esto que se están investigando ampliamente en dispositivos fotovoltaicos, principalmente en células solares sensibilizadas por colorante o DSSC (del inglés, “*dye-sensitized solar cells*”),<sup>72</sup> pero también en dispositivos fotovoltaicos BHJ (del inglés “*bulk heterojunction*”, heterounión masiva).<sup>73</sup>

<sup>69</sup> a) A. M. Paoletti, G. Pennesi, G. Rossi, A. Generosi, B. Paci, V. R. Albertini, *Sensors*, **2009**, 9, 5277; b) T. V. Basovaa, N. S. Mikhaleva, A. K. Hassanc, V. G. Kiselev, *Sensor Actuat B-Chem*, **2016**, 227, 634.

<sup>70</sup> a) A.B. Sorokin, *Chem. Rev.*, **2013**, 113, 8152; b) Z. Huang, Y. Yao, J. Lu, C. Chen, W. Lu, S. Huang, W. Chen, *J. Hazard. Mater.* **2016**, 301, 214.

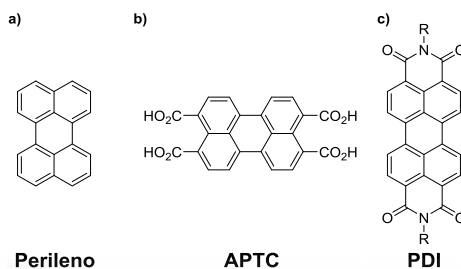
<sup>71</sup> a) I. Mfouo-Tynga, H. AbrahamseInt, *J. Mol. Sci.* **2015**, 16, 10228; b) G. Obaid, I. Chambrier, M. J. Cooka, D. A. Russell, *Photochem. Photobiol. Sci.*, **2015**, 14, 737.

<sup>72</sup> a) V. K. Singh, R. K. Kanaparthi, L. Giribabu, *RSC Adv.*, **2014**, 4, 6970; b) L. Martín-Gomis, F. Fernández-Lázaro, Á. Sastre-Santos, *J. Mater. Chem. A*, **2014**, 2, 15672.

<sup>73</sup> a) R. Pode, *Adv. Mat. Lett.*, **2011**, 2, 3; b) M. K. R. Fischer, I. Lopez-Duarte, M. M. Wienk, M. V. Martinez-Diaz, R. A. J. Janssen, P. Bäuerle, T. Torres, *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, 131, 8669.

### 1.3. Perilenodiimidias

Las perilenodiimidias (PDI) son colorantes funcionales derivados del ácido 3,4,9,10-perilenotetracarboxílico (APTC) (**Figura 1.14**). Inicialmente se utilizaron exclusivamente en la industria como pigmentos y colorantes, pero sus propiedades inusuales les han dado un papel muy destacado en el desarrollo de nuevas tecnologías electrónicas y fotovoltaicas. En esta sección repasaremos brevemente la historia de estos materiales, describiremos su estructura, explicaremos su química y resaltaremos sus propiedades excepcionales y sus aplicaciones.



**Figura 1.14.** a) Estructura de los perilenos, b) Estructura del ácido 3,4,9,10-perilenotetracarboxílico y c) estructura básica de una perilenodiimida.

En 1913 se dio a conocer la primera PDI, la *N,N*-dimetilPDI (también conocida como pigmento Rojo 179).<sup>74</sup> Harmon Colors realizó un trabajo innovador desarrollando un grupo de pigmentos PDI de alto rendimiento con tonos que iban del rojo al negro, en función de la estructura molecular y la estructura supramolecular en estado sólido que poseyeran.<sup>75</sup> Estos nuevos pigmentos eran muy estables química, física y térmicamente,<sup>76</sup> además de ser resistentes a la migración tras revestir las superficies de plásticos, incluso ya pintadas, y frente a las condiciones meteorológicas cambiantes. Así, desde 1950 se han producido a escala industrial varios derivados de PDI, algunos de los cuales se exponen en la **Figura 1.15** a modo de ejemplo.

<sup>74</sup> M. Kardos, German Patent, DE 276956, **1913**.

<sup>75</sup> P. M. Kazmaier, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, *116*, 9684.

<sup>76</sup> a) W. Herbst, K. Hunger, *Industrial Organic Pigments*, 2nd completely revised ed.; Wiley-VCH: Weinheim, **1997**; b) F. Würthner, *Chem. Commun.*, **2004**, 1564.

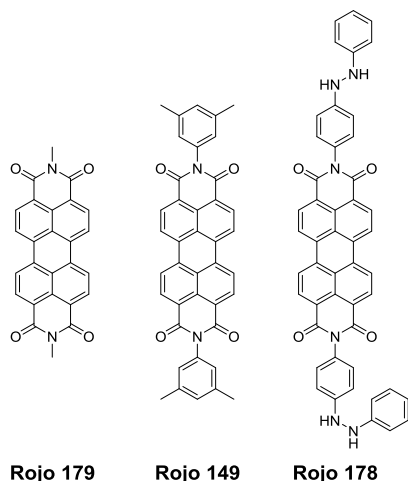


Figura 1.15. Ejemplos de pigmentos PDI desarrollados y explotados industrialmente.

### 1.3.1. Estructura de las Perilenodiimidas

La estructura del perileno consta de dos naftalenos fusionados por las posiciones 1 y 8 de ambas moléculas.<sup>77</sup>

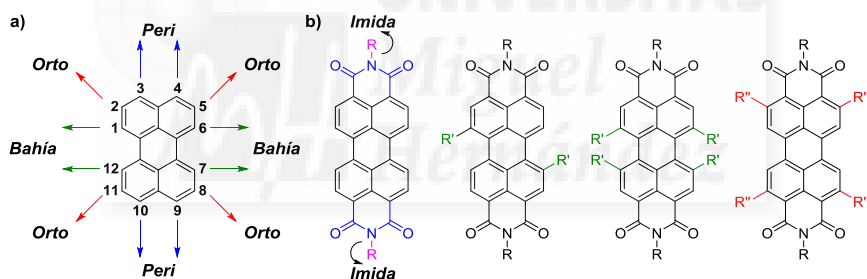


Figura 1.16. a) Estructura básica del perileno con la numeración y denominación de sus posiciones y b) perilenodiimida y resumen de las modificaciones en distintas posiciones.

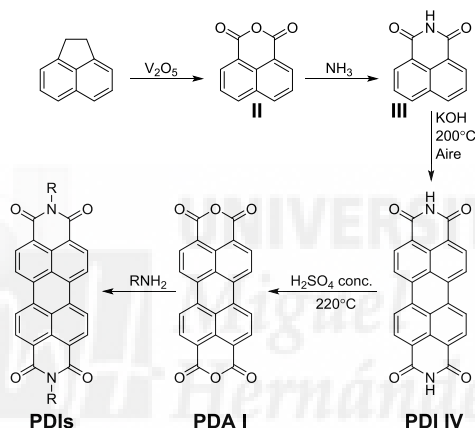
La estructura básica tiene doce posiciones modificables (Figura 1.16):

- Las posiciones 3, 4, 9 y 10 o posiciones *peri*, que fueron funcionalizadas por primera vez en 1913. Cuando estas posiciones están sustituidas por imidas se tiene perilenodiimidas o PDIs, y surgen dos posiciones denominadas *imida* (Figura 1.16).
- La sustitución en las posiciones 1, 6, 7 y 12 o posiciones *bahía*, que se desarrolló en la décadas de 1970 y 1980.
- Por último, en 2009 se prepararon los primeros derivados de PDI sustituidos en las posiciones 2, 5, 8, 11 o posiciones *orto*.

<sup>77</sup> C. Huang, S. Barlow, S. R. Marder, *J. Org. Chem.*, **2011**, 76, 2386.

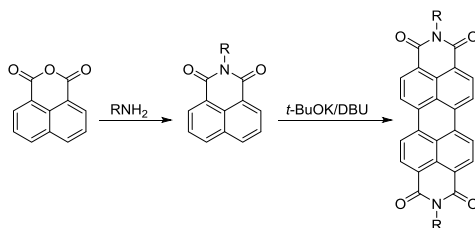
### 1.3.2. Síntesis de Perilenodiimidias

Existen varias estrategias para sintetizar PDIs, aunque una de las más populares tanto en el laboratorio como a escala industrial utiliza el perilenodianhídrido (PDA) como producto de partida. El PDA se obtiene industrialmente a través una ruta sintética de varios pasos (**Esquema 1.22**), empezando con la oxidación del 1,2-dihidroacenaftileno con óxido de vanadio (V) para dar el anhídrido del ácido 1,8-naftalenodicarboxílico **II**. Tras tratar **II** con amoníaco se obtiene la imida **III** del mismo ácido. El tratamiento al aire de **III** con KOH fundido a 200°C produce el acoplamiento de dos moléculas, obteniéndose por tanto el **PDI IV**, que por hidrólisis con ácido sulfúrico a 220°C rinde el **PDA I**. Por último, la reacción de amidación del **PDA I** con aminas alifáticas primarias o anilinas dará como producto PDIs *N,N*-disustituídas de alto punto de fusión con altos rendimientos.<sup>77</sup>



**Esquema 1.22.** Ruta sintética industrial del PDA y su posterior imidación para obtener PDIs *N,N*-disustituídos.

Pac y Sakamoto propusieron un método alternativo de síntesis de PDIs *N,N*-disustituídas por condensación de 1,8-naftalimidias *N*-sustituídas en condiciones suaves, el cual promete altos rendimientos ( $\approx 99\%$ ) a bajos costes económicos y ecológicos (**Esquema 1.23**).<sup>78</sup>



**Esquema 1.23.** Síntesis directa de PDIs *N,N*-disustituídos.

<sup>78</sup> T. Sakamoto, C. Pac, *J. Org. Chem.*, **2001**, 66, 94.

### 1.3.3. Reactividad de las Perilenodiimidas

Las PDIs son compuestos muy versátiles desde el punto químico, pudiéndose realizar multitud de reacciones y rutas sintéticas que pueden llevar a la obtención de una amplia gama de productos distintos.<sup>78</sup> En el **Esquema 1.24** se muestra una pequeña parte de las reacciones de síntesis que se pueden llevar a cabo con las PDIs.

La PDI *N,N*-disustituída se puede bromar para obtener el producto intermedio **PDI-a**. Se trata de una mezcla de los regioisómeros 1,7-dibromado (mayoritario >90%) y 1,6-dibromado (minoritario), los cuales no se suelen poder separar por técnicas de purificación tradicionales, como es la cromatografía en columna. En las reacciones posteriores se forman los derivados 1,7 y 1,6 en esa misma proporción, siendo posible, en ocasiones, su separación.<sup>79</sup>

A partir del **PDI-a** se pueden hacer sustituciones aromáticas nucleófilas, cuyos productos pueden ser aislados con buenos rendimientos. En el **Esquema 1.24** se presentan reacciones de este tipo con nucleófilos como el fluoruro (**PDI-b**),<sup>80</sup> alcoholes<sup>81</sup> y aminas<sup>82</sup> (**PDI-c**). También se pueden hacer acoplamientos carbono-carbono catalizados por paladio, como son los de Suzuki-Miyaura<sup>83</sup> (**PDI-e**), Sonogashira<sup>84</sup> (**PDI-d**) y Stille,<sup>85</sup> haciendo reaccionar **PDI-a** con los reactivos adecuados. El derivado **CDI** es un coroneno, el cual se obtiene de la reacción de **PDI-d** con DBU.<sup>85a</sup>

Recientemente, en nuestro grupo de investigación, se ha desarrollado una nueva metodología de síntesis que permite, entre otras cosas, la obtención mayoritaria de PDIs 1,6-disustituídos con grupos alcoxilo y fenoxilo en las posiciones *bahía* a partir de la **PDI** en presencia de aniones fluoruro sin necesidad de catálisis con metales (**PDI-f**, **Esquema 1.24**).<sup>86</sup>

---

<sup>79</sup> P. Rajasingh, R. Cohen, E. Shirman, L. J. W. Shimon, B. Rytchinsk, *J. Org. Chem.*, **2007**, 72, 5973.

<sup>80</sup> R. Schmidt, M. M. Ling, J. H. Oh, M. Winkler, M. Könnemann, Z. Bao, F. Würthner, *Adv. Mater.*, **2007**, 3692.

<sup>81</sup> H. Langhals, *Heterocycles*, **1995**, 40, 477.

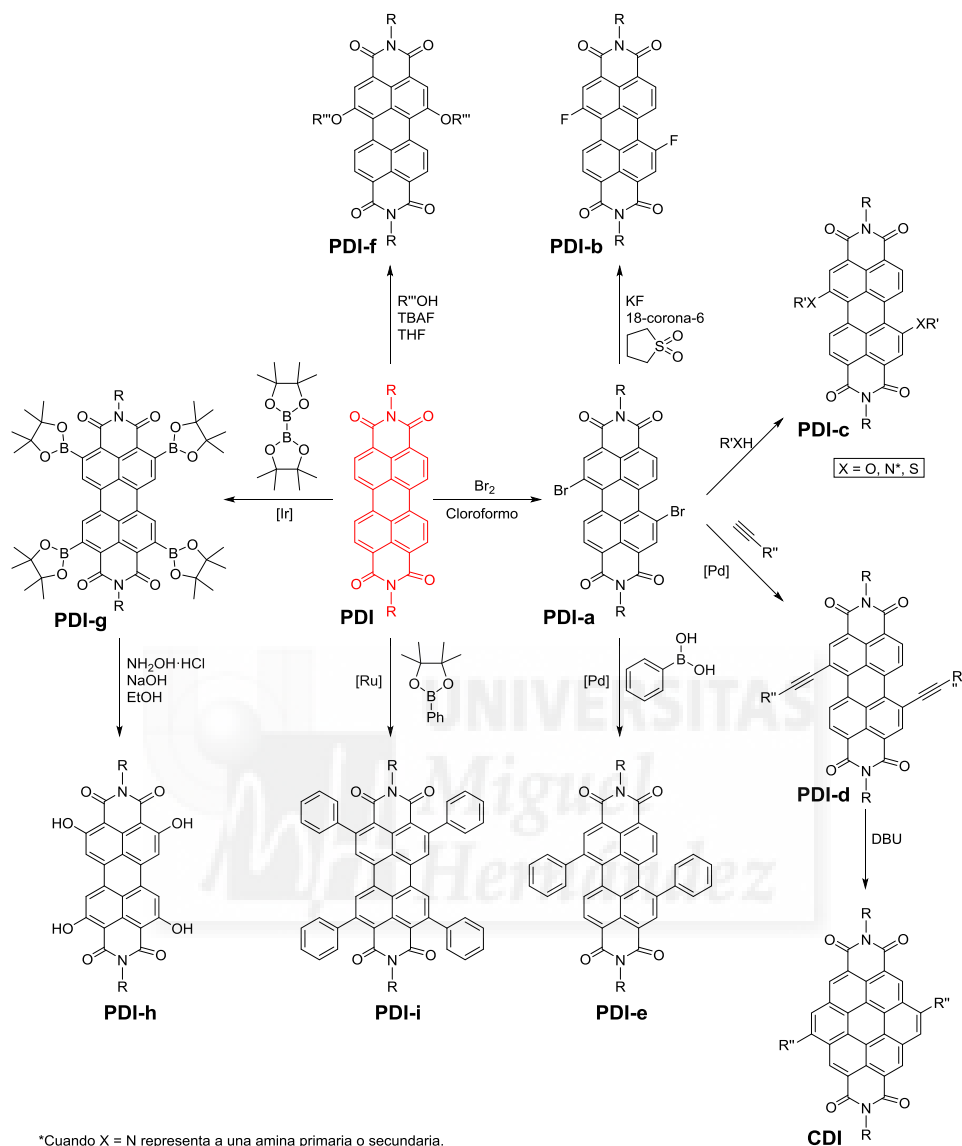
<sup>82</sup> Y. Zhao, M. R. Wasielewski, *Tetrahedron Lett.*, **1999**, 40, 7047.

<sup>83</sup> a) V. Sivamurugan, K. Kazlauskas, S. Jursenas, A. Gruodis, J. Simokaitiene, J. V. Grazulevicius, S. Valiyaveetil, *J. Phys. Chem. B*, **2010**, 114, 1782; b) H. Dinçalp, O. Çimen, T. Ameri, C. J. Brabec, S. Içli, *Spectrochim. Acta, Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, **2014**, 128, 197.

<sup>84</sup> a) U. Rohr, C. Kohl, K. Müllen, A. van de Craats, J. Warmanb, *J. Mater. Chem.*, **2001**, 11, 1789; b) M. Myahkostupov, F. N. Castellano, *Tetrahedron*, **2015**, 71, 9519.

<sup>85</sup> Y. Zhang, Q. Wan, X. Guo, W. Li, B. Guo, M. Zhang, Y. Li, *J. Mater. Chem. A*, **2015**, 3, 18442.

<sup>86</sup> N. Zink-Lorre, E. Font-Sanchis, Á. Sastre-Santos, F. Fernández-Lázaro, *Dyes Pigm.*, **2016**, 127, 9.



**Esquema 1.24.** Síntesis de algunos derivados de PDIs.

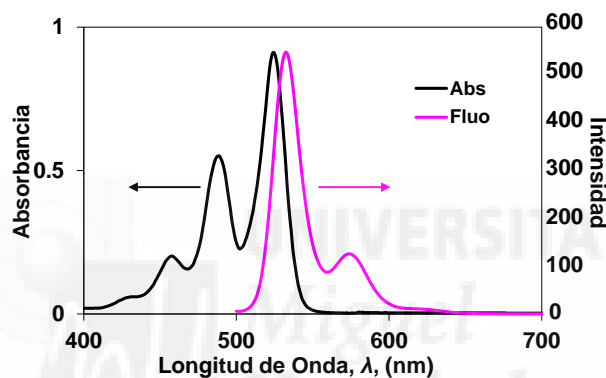
En los últimos años, ha evolucionado la química de las PDIs con sustituyentes en las posiciones *orto* utilizando catalizadores de iridio y rutenio. El tetraéster borónico **PDI-g** se sintetiza en una reacción catalizada por iridio. Con **PDI-g** se pueden hacer tanto reacciones de acoplamiento de Suzuki-Miyaura como reacciones de sustitución nucleófila aromática catalizadas, *e. g.*, por complejos de cobre (II). En el ejemplo del **Esquema 1.24** se muestra la reacción de **PDI-g** con hidroxilamina para dar lugar a **PDI-h**, el cual se puede metilar con yoduro de metilo.<sup>87</sup> Además, en el mismo esquema se halla un ejemplo de arilación directa

<sup>87</sup> T. Teraoka, S. Hiroto, H. Shinokubo, *Org. Lett.*, **2011**, *13*, 2532.

de la **PDI** en una reacción de acoplamiento carbono-carbono catalizada con rutenio en las posiciones *orto* (**PDI-i**).<sup>88</sup>

### 1.3.4. Propiedades de las Perilenodiimidas

En disoluciones diluidas de PDIs *N,N*-dialquiladas sin sustituyentes en el núcleo de perileno, donde los efectos de agregación por interacciones  $\pi$ - $\pi$  intermoleculares son mínimos, se observa un máximo de absorción a 525 nm con coeficientes de extinción molar cercanos a  $10^5 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ . El espectro de emisión fluorescente de estos derivados típicamente exhibe un pequeño desplazamiento de Stokes y aparece casi como una imagen espejular del de absorción en disolventes como tolueno y cloroformo (**Figura 1.3.4**). En muchos casos, los rendimientos cuánticos de fluorescencia rondan la unidad (100%).<sup>76b</sup>



**Figura 1.17.** Espectros de absorción y fluorescencia típicos de las PDIs.

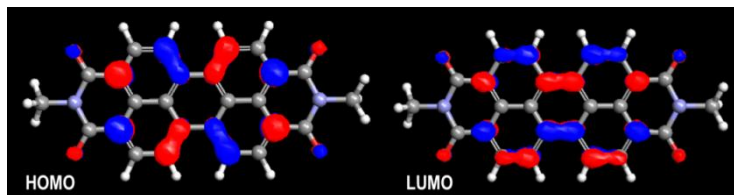
En cuanto a las propiedades redox, las PDIs *N,N*-alquiladas o *N,N*-ariladas sin sustituyentes en el núcleo de perileno suelen presentar dos ondas de reducción reversibles a -1.0 V y -1.2 V (frente a ferroceno/ferrocinio en disolución de diclorometano), y una onda de oxidación irreversible por encima de +1.2 V (frente a ferroceno/ferrocinio en disolución de diclorometano).<sup>76b,89</sup>

En general, los sustituyentes presentes en los nitrógenos imídicos mejoran la solubilidad de las PDIs en disolventes orgánicos volátiles comunes aunque no tienen un fuerte impacto en sus propiedades electrónicas intrínsecas porque hay planos nodales sobre los orbitales HOMO (del inglés “*Highest Occupied Molecular Orbital*”) y LUMO (del inglés “*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*”) de estos átomos de nitrógeno (**Figura 1.18**).

<sup>88</sup> L. E. Shoer, S. W. Eaton, E. A. Margulies, M. R. Wasielewski, *J. Phys. Chem. B*, **2015**, *119*, 7635.

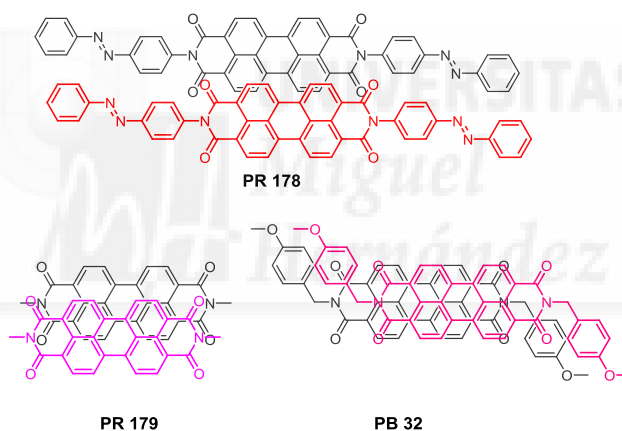
<sup>89</sup> F. Würthner, C. R. Saha-Möller, B. Fimmel, S. Ogi, P. Leowanawat, D. Schmidt, *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 962.





**Figura 1.18.** Orbitales HOMO y LUMO de la *N,N'*-dimetilperilendiimida a partir de cálculos DFT.

Sin embargo, se ha observado que los sustituyentes aromáticos dadores de electrones moderados, como grupos fenilo alquilados o alcoxlados, suprimen la fluorescencia en disolventes moderadamente polares y muy polares por transferencia electrónica fotoinducida desde el sustituyente al núcleo de perileno. Además, los sustituyentes de las imidas afectan a las propiedades de las PDI en estado sólido porque determinan la organización del material.<sup>76b,90</sup> En la **Figura 1.19** se muestra cómo los sustituyentes en las posiciones *imida* determinan la distribución longitudinal y transversal de las moléculas de PDI, y con ello el color del sólido. El pigmento 138 es de color rojo, el 179 es un sólido marrón y el 32 es negro.



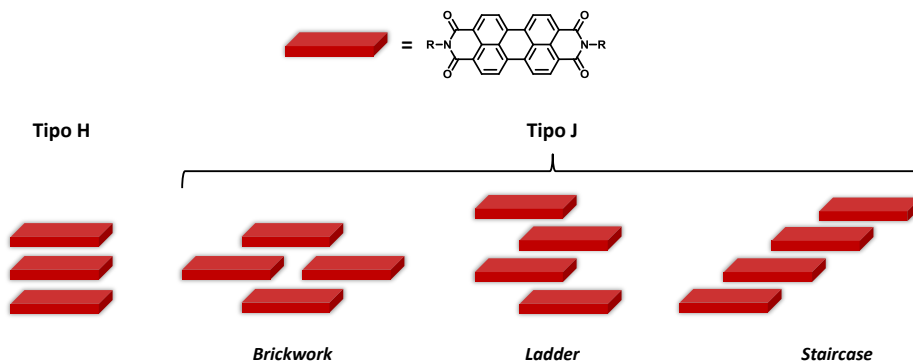
**Figura 1.19.** Organización en estado sólido de algunos pigmentos PDI.

Los PDIs en disolución pueden presentar dos tipos de agregación, que afectan a las propiedades ópticas de absorción y emisión (**Figura 1.20**):

- **Agregados de tipo H:** las moléculas se apilan de forma paralela, lo que da lugar a un desplazamiento hipsocrómico tanto de los máximos de absorción como de emisión directamente proporcional al incremento de la concentración de analito, aunque existe un límite de saturación de este efecto.

<sup>90</sup> a) E. H. A. Beckers, S. C. J. Meskers, A. P. H. J. Schenning, Z. Chen, F. Würthner, R. A. J. Janssen, *J. Phys. Chem. A*, **2004**, *108*, 6933. b) C. Hippus, I. H. M. van Stokkum, E. Zangrando, R. M. Williams, F. Würthner, *J. Phys. Chem. C*, **2007**, *111*, 13988.

- Agregados de tipo J: Las unidades de PDI se disponen en una estructura deslizada, produciendo en este caso un desplazamiento batocrómico de los máximos de absorción y emisión directamente proporcional al aumento de la concentración de PDI. Este tipo de agregación presenta tres posibles variables: “*brickwork-type*”, “*ladder-type*”, “*staircase-type*” (en español: tipo ladrillo, tipo escalera y tipo escalinata, respectivamente).



**Figura 1.20.** Tipos de agregados supramoleculares de PDIs en disolución.

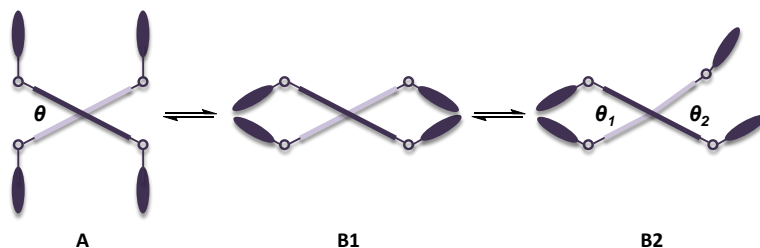
La agregación de tipo H es típica en los PDI no sustituidos en las posiciones *bahía*, aunque éstas también pueden formar agregados de tipo J cuando las posiciones *imida* están *N*-sustituidas por cadenas ramificadas.<sup>91</sup>

Por otra parte, los derivados de PDI en disolución con sustituyentes en las posiciones *bahía* suelen formar agregados de tipo J debido a que la estructura del núcleo de perileno es menos plana y al impedimento estérico causado por los sustituyentes.

Análisis como la cristalografía por rayos X, el modelado molecular por métodos semiempíricos y la resonancia magnética nuclear (RMN) han proporcionado información sobre la deformación que se da en el esqueleto de la PDI cuando presenta sustituyentes en las posiciones *bahía*. De acuerdo con el modelado molecular por el método AM1, existen varias conformaciones en los perilenos ariloxi-sustituidos (**Figura 1.21**).<sup>92</sup> Los ángulos de torsión  $\theta_1$  y  $\theta_2$  describen la estructura torsionada de los derivados de PDI halogenados.

<sup>91</sup> S. Ghosh, X.-Q. Li, V. Stepanenko, F. Würthner, *Chem. Eur. J.*, **2008**, *14*, 11343.

<sup>92</sup> F. Würthner, *Pure Appl. Chem.*, **2006**, *78*, 2341.



**Figura 1.21.** Representación de la torsión de una 1,6,7,12-tetraariloloxiPDI y las conformaciones derivadas de las diferentes orientaciones de los sustituyentes.

En la **Tabla 1.2** se muestran los ángulos de torsión ( $\theta$ ) calculados mediante el método AM1 y el análisis de monocristales por difracción de Rayos X de PDIs con distintos sustituyentes en las posiciones *bahía*.

**Tabla 1.2.** Ángulos de torsión ( $\theta$ ) de distintos PDIs.

PDI	$\theta$ ( $^{\circ}$ ) <sup>a</sup>	$\theta$ ( $^{\circ}$ ) <sup>b</sup>
PDI <sub>A</sub> : X = Y = H	0	0
PDI <sub>B</sub> : X = Y = F	21	28/12
PDI <sub>C</sub> : X = Y = Cl	36	37
PDI <sub>D</sub> : X = H; Y = Br	24	24
PDI <sub>E</sub> : X = H; Y = OPh	15	-
PDI <sub>F</sub> : X = Y = OPh	27	33

<sup>a</sup>Cálculos AM1; R = CH<sub>3</sub>. <sup>b</sup>Rayos X.

Los datos de la tabla ponen de manifiesto que solo las PDIs sin sustituyentes en las posiciones *bahía* conservan la planaridad del núcleo de perileno (X = Y = H,  $\theta = 0^{\circ}$ ), aunque los perilenos 1,7-disustituídos con grupos nitrilo también mantienen esa planaridad. Aquellas PDIs que poseen sustituyentes voluminosos pueden presentar una distorsión del sistema  $\pi$  entre las dos subunidades de naftalenoimidaz. Los ángulos de torsión observados en estado sólido en PDIs con sustituyentes en las posiciones *bahía* (sin contar las PDIs sustituidas en sus posiciones 1 y 7 con grupos nitrilo) van desde sustituyentes  $15^{\circ}$  hasta  $37^{\circ}$ , en función del número y del impedimento estérico de los sustituyentes. Esta distorsión del núcleo de perileno tiene un impacto significativo en la energía de apilamiento (fenómeno “ $\pi$ -stacking”) de las PDIs tanto en estado sólido como en disolución, mejorando su solubilidad en disolventes orgánicos.<sup>93</sup> Además, esta distorsión de la planaridad del sistema produce cambios en las propiedades redox y de absorción y emisión de las PDIs.<sup>76b,93</sup> Por

<sup>93</sup> M. Schneider, J. Hagen, D. Haarer, K. Müllen, *Adv. Mater.*, **2000**, *12*, 351.

ejemplo, se puede observar que a causa de la distorsión de la planaridad del sistema el rendimiento cuántico se puede ver dramáticamente disminuido.<sup>94</sup> Sin embargo, se ha observado que la introducción de algunos grupos voluminosos, concretamente el 2,5-difenilfenoxilo, en las posiciones 1 y 7 del núcleo de perileno de las PDIs no produce una distorsión de la planaridad de dicho núcleo, por lo que los rendimientos cuánticos en disolución están cerca del 100% y sobre el 37% en estado sólido.<sup>95</sup>

La introducción de sustituyentes dadores de electrones en las posiciones *bahía* provoca un desplazamiento batocrómico de los máximos de absorción y emisión de las PDIs, el cual puede ser de hasta 200 nm en el caso de la introducción de aminas en las posiciones 1 y 7. Además, este tipo de sustituyentes en las posiciones *bahía* convierte a las PDIs en menos fácilmente reducibles y más fácilmente oxidables que sus homólogos no sustituidos en esas posiciones.<sup>96</sup>

En cambio, la introducción de sustituyentes aceptores de electrones en las posiciones *bahía* apenas produce desplazamientos en los máximos de absorción y emisión con respecto a la PDI sin sustituciones en el núcleo de perileno. Desde el punto de vista redox, estos derivados son más fácilmente reducibles y más difícilmente oxidables.<sup>97</sup>

Por último, aunque la sustitución de las posiciones *orto* no provoca la distorsión de la planaridad del núcleo de perileno, sí afecta levemente al máximo de absorbancia y, curiosamente, algunos sustituyentes provocan un fuerte decrecimiento de los rendimientos cuánticos de fluorescencia con respecto a los mismos sustituyentes en las posiciones *bahía*. Las propiedades redox también se ven afectadas por el carácter dador o aceptor de estos sustituyentes. Así, los sustituyentes aromáticos dadores desplazarán la primera onda de reducción a valores más negativos, y los sustituyentes aceptores a valores más positivos.<sup>98</sup>

En la **Tabla 1.3** se encuentran varios ejemplos seleccionados para ilustrar lo que se ha explicado en este apartado.<sup>78</sup>

---

<sup>94</sup> M. A. Díaz-García, E. M. Calzado, J. M. Villalvilla, P. G. Boj, J. A. Quintana, F. J. Céspedes-Guirao, F. Fernández-Lázaro, Á. Sastre-Santos, *Synth. Met.*, **2009**, *159*, 2293.

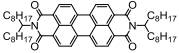
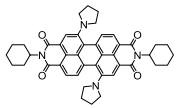
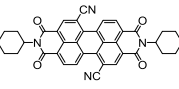
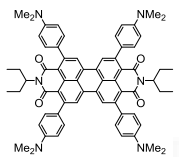
<sup>95</sup> a) M. J. Lin, A. J. Jiménez, C. Burschka, F. Würthner, *Chem. Commun.*, **2012**, *48*, 12050; b) M. G. Ramírez, S. Pla, P. G. Boj, J. M. Villalvilla, J. A. Quintana, M. A. Díaz-García, F. Fernández-Lázaro, Á. Sastre-Santos, *Adv. Optical Mater.*, **2013**, *1*, 933.

<sup>96</sup> a) C. Zhao, Y. Zhang, R. Li, X. Li, J. Jiang, *J. Org. Chem.*, **2007**, *72*, 2402; b) Y. Zhao, M. R. Wasielewski, *Tetrahedron Lett.*, **1999**, *40*, 7047.

<sup>97</sup> a) B. A. Jones, A. Facchetti, M. R. Wasielewski, T. J. Marks, *Am. Chem. Soc.*, **2007**, *129*, 15259; b) B. A. Jones, M. J. Ahrens, M.-H. Yoon, A. Facchetti, T. J. Marks, M. R. Wasielewski, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2004**, *43*, 6363.

<sup>98</sup> a) S. Nakazono, S. Easwaramoorthi, D. Kim, H. Shinokubo, A. Osuka, *Org. Lett.*, **2009**, *11*, 5426; b) S. W. Eaton, L. E. Shoer, S. D. Karlen, S. M. Dyar, E. A. Margulies, B. S. Veldkamp, C. Ramanan, D. A. Hartzler, S. Savikhin, T. J. Marks, M. R. Wasielewski, *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, *135*, 14701.

Tabla 1.3. Propiedades Optoelectrónicas de algunas PDIs.

PDI	$\lambda_{\text{abs-max}} \text{ (nm)}/\epsilon_{\text{max}}$ ( $\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ )	$\lambda_{\text{em-max}} \text{ (nm)}/\phi_{\text{F}}$ (%)	$E_{\text{red1}} \text{ (V)}/E_{\text{red2}} \text{ (V)}^*$	$E_{\text{ox1}} \text{ (V)}^*$	Referencia
	526/88000 <sup>a</sup>	533/100 <sup>a</sup>	-0.98/-1.21 <sup>c</sup>	+1.21 <sup>c</sup>	[99]
	686/46000 <sup>b</sup>	721/35 <sup>b</sup>	-1.28/-1.46 <sup>d</sup>	+0.16 <sup>d</sup>	[97a]
	530/47000 <sup>b</sup>	545/100 <sup>b</sup>	-0.92/-1.21 <sup>d</sup>	--	[98]
	528/59000 <sup>b</sup>	-/-	-1.31/-1.41 <sup>a</sup>	--	[99a]

<sup>a</sup>Diclorometano; <sup>b</sup>Tolueno; <sup>c</sup>Acetonitrilo; <sup>d</sup>Propionitrilo. \*Valores redox frente a ferroceno/ferrocinio.

### 1.3.5. Aplicaciones de las Perilenodiimidaz

Las características mencionadas en el apartado anterior convierten a las PDIs materiales cuyas propiedades electrónicas y de autoorganización se pueden modular a través del diseño molecular adecuado, lo cual, unido a su alta estabilidad química, física y térmica, las hace las candidatas ideales para ser utilizadas en muchos tipos de aplicaciones.

Los usos comerciales tradicionales de las PDIs son como pigmentos y como colorantes fluorescentes. Se usan como pigmentos sobre todo en fibras, por ejemplo, para alfombras, y en la industria automovilística. Son pigmentos relativamente caros, pero su durabilidad y alta calidad justifican su utilización.

Las PDIs se investigan en gran variedad de aplicaciones ópticas y optoelectrónicas, como son láseres de colorante,<sup>100</sup> limitadores ópticos de potencia,<sup>101</sup> recolectores de luz solar fluorescente,<sup>102</sup> fotorreceptores xerográficos,<sup>103</sup> transistores orgánicos estables al aire con

<sup>99</sup> H. Langhals, J. Karolin, L. B.-Å. Johansson, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **1998**, *94*, 2919.

<sup>100</sup> a) G. Qian, Y. Yang, Z. Wang, C. Yang, Z. Yang, M. Wang, *Chem. Phys. Lett.*, **2003**, *368*, 555; b) M. G. Ramírez, S. Pla, P. G. Boj, J. M. Villalvilla, J. A. Quintana, M. A. Díaz-García, F. Fernández-Lázaro, Á. Sastre-Santos, *Adv. Opt. Mater.*, **2013**, *1*, 933.

<sup>101</sup> K. D. Belfield, M. V. Bondar, F. E. Hernandez, O. V. Przhonska, *J. Phys. Chem. C*, **2008**, *112*, 5618.

<sup>102</sup> M. G. Debije, P. P. C. Verbunt, *Adv. Energy Mater.*, **2012**, *2*, 12.

movilidades electrónicas mayores a  $1 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ,<sup>104</sup> sensores ópticos<sup>105</sup> y sensores para biomoléculas (ADN, ARN, proteínas)<sup>106</sup>.

Teniendo en cuenta la capacidad de las PDIs de transportar electrones, así como la de absorber intensamente radiación visible (a diferencia de los derivados de fullereno), no es sorprendente que se estén investigando en células solares como elementos aceptores de electrones. Si se comparan con los derivados de fullereno, las PDIs sin sustituyentes en el núcleo de perileno, poseen una afinidad electrónica comparable a éstos, y además, desde el punto de vista electrónico, se pueden combinar con prácticamente los mismos semiconductores dadores de electrones. Por estas razones, las PDIs se postulan como una alternativa que podría mejorar las prestaciones que ofrecen los derivados de fullereno.<sup>107</sup>



---

<sup>103</sup> K. Y. Law, *Chem. Rev.*, **1993**, 93, 449.

<sup>104</sup> Z. Liu, G. Zhang, Z. Cai, X. Chen, H. Luo, Y. Li, J. Wang, D. Zhang, *Adv. Mater.*, **2014**, 26, 6965.

<sup>105</sup> a) L. Zang, R. Liu, M. W. Holman, K. T. Nguyen, D. M. Adams, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124, 10640; b) J. R. Siekierzycka, C. Hippus, F. Würthner, R. M. Williams y A. M. Brouwer, *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, 132, 1240; c) S. Erdemir, O. Kocyigit, S. Karakurt, *Sens. Actuators, B: Chemical*, **2015**, 220, 381.

<sup>106</sup> a) L. Rossetti, M. Franceschin, A. Bianco, G. Ortaggi, M. Savino, *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, **2002**, 12, 2527; b) V. L. Malinovskii, D. Wenger, R. Häner, *Chem. Soc. Rev.*, **2010**, 39, 410.

<sup>107</sup> a) E. Kozma, M. Catellani, *Dyes Pigm.*, **2013**, 98, 160; b) C. Zhan, X. Zhang, J. Yao, *RSC Adv.*, **2015**, 5, 93002; c) F. Fernández-Lázaro, N. Zink-Lorre, Á. Sastre-Santos, *J. Mater. Chem. A*, **2016**, 4, 9336.

## **Capítulo 2**

**Sistemas Dicotopirrolopirrol-Ftalocianina Conjugados:  
Síntesis, Caracterización, Análisis Fotofísico y Aplicación  
en Células Fotovoltaicas de Heterounión Masiva**







*Por petición de la doctoranda, me toca presentar este capítulo sobre dicetopirrolopirroles y ftalocianinas.*

*¡GRANDES GLORIAS esperábamos, queriendo batir records de eficiencias en BHJ con los dicetopirrolopirroles sintetizados unidos covalentemente a las ftalocianinas! Después de un sinuoso camino, y muchas horas de trabajo, la realidad no fue la esperada. Ahora bien, todo ha servido para conocer las propiedades de unas nuevas moléculas muy interesantes, y mucho más importante, para formar a una excelente científica.*

*Hernández* *Ángela Sastre Santos*



## 2.1. Introducción

Las energías renovables, como la eólica y la solar, han adquirido una gran relevancia en las últimas décadas debido, fundamentalmente, a dos circunstancias: por un lado, las demandas energéticas mundiales son cada vez mayores, pero las reservas de combustibles fósiles son limitadas y, por otro, la contaminación del planeta derivada del uso masivo de esos combustibles ha hecho realidad el cambio climático.

Se estima que aproximadamente el 80% de la energía que se utiliza en todo el mundo procede de los combustibles fósiles.<sup>108</sup> El consumo de estos combustibles se relaciona con problemas medioambientales, sanitarios y sociales. En cuanto al medio ambiente, si bien hay algunos detractores, existen evidencias para afirmar que la principal fuente de emisión de CO<sub>2</sub>, que es la causa más importante del calentamiento global, es de origen antropogénico.<sup>109</sup> Los problemas sanitarios se derivan de la polución que se produce en la industria petrolera y el uso de los combustibles fósiles para distintos fines. El impacto negativo en la sociedad se da por las desiguales posibilidades de acceso a los recursos energéticos en las diferentes regiones del mundo, así como por los diferentes grados de exposición a sustancias contaminantes.

Es por ello que las energías renovables, como la eólica, la geotérmica y la solar, han adquirido una gran relevancia en las últimas décadas. El fin último es llegar a un modelo energético que dé solución a los problemas existentes anteriormente mencionados, el cual combine la explotación de la energía solar junto con otros recursos energéticos sostenibles, aunque el principal reto de estas tecnologías es igualar o mejorar la relación coste/eficiencia de los recursos energéticos más utilizados.

Como en la práctica la radiación solar es un recurso energético infinito, hay un enorme volumen de investigación en torno a las tecnologías que aprovechan la energía solar. Existen cuatro métodos para aprovechar la energía solar:

- a. Utilizar la energía solar ya transformada en biomasa, o lo que es lo mismo, utilizar combustibles fósiles. El reto sería aprender a utilizar este recurso de una forma más eficiente y limpia, aunque el objetivo es dejar de depender de éste.
- b. Aprovechar la energía térmica del sol. Se puede diferenciar entre energía solar de alta temperatura, que tendría más relevancia en zonas donde la radiación solar es más intensa, y energía solar de baja temperatura, que es útil para muchos procesos industriales así como para calentar o enfriar edificios residenciales.

---

<sup>108</sup> a) World Energy Outlook, OECD/IEA, 2015; b) BP Statistical Review of World Energy, 2015. <https://www.bp.com/content/dam/bp/pdf/energy-economics/statistical-review-2015/bp-statistical-review-of-world-energy-2015-full-report.pdf>.

<sup>109</sup> The Climate Change Performance Index Results, 2016. <https://germanwatch.org/en/download/13626.pdf>.

- c. Energía solar fotovoltaica, la cual es una clara alternativa para cubrir las necesidades de electricidad incluso en áreas con baja intensidad solar. Las nuevas generaciones de dispositivos solares son muy prometedoras en cuanto a relación coste y eficiencia.
- d. Producir combustible solar directamente, o sea, ser capaz de almacenar la energía lumínica solar de alguna forma.

En esta última forma de aprovechamiento de la energía solar se pueden distinguir dos tipos de procesos:

- a. Indirectos. En ellos no existe conexión directa entre el recurso de energía (radiación solar) y el combustible que se genera. Un ejemplo sería plantar árboles, los cuales crecen utilizando la energía del sol, para luego utilizar la combustión de su madera para obtener electricidad. Este tipo de procesos suponen una importante pérdida de energía ya que intervienen intermedios cuya energía no se puede aprovechar.
- b. Directos. Son potencialmente más eficientes que los procesos indirectos y pueden ser más baratos, ya que intervienen menos materiales en el proceso global. Aquí destacan tres categorías principalmente, sistemas fotosintéticos moleculares, sistemas fotosintéticos constituidos por semiconductores y nanosistemas y energía solar concentrada con ciclos termoquímicos.<sup>110</sup>

### 2.1.1. Fotosíntesis artificial

La fotosíntesis natural es un proceso fotoelectroquímico mediante el cual los organismos autótrofos son capaces de utilizar la energía solar para, en un primer paso, oxidar agua para generar una molécula de oxígeno y cuatro electrones. En el segundo paso, el CO<sub>2</sub> atmosférico se reduce en subsecuentes reacciones a biomoléculas de alta energía, como son los glúcidos.

La fotosíntesis es un proceso muy complejo que implica absorción de luz y transferencias de energía y electrones muy eficientes, por lo que conocer cada evento que se da en ella resultaría útil aunque supone un gran reto. La cristalización del fotosistema II (PSII) de cianobacterias termófilas y el posterior estudio de su estructura por rayos X, ayudaron a entender algunos detalles de los mecanismos de captación de luz, de separación de cargas y de eventos catalíticos que suceden en la fotosíntesis. Los procesos básicos que se dan en estas bacterias se repiten en otros organismos fotosintéticos.<sup>111</sup>

A continuación se va a exponer qué eventos tienen lugar en el PSII de una forma muy simplificada. Lo primero que debe suceder es que los complejos antena colecten luz. Un complejo antena está constituido por unas 200 moléculas de clorofila, que captan fotones

---

<sup>110</sup> A. Magnuson, S. Styring, *Aust. J. Chem.*, **2012**, 65, 564.

<sup>111</sup> Y. Umena, K. Kawakami, J.-R. Shen, N. Kamiya, *Nature*, **2011**, 473, 55.

y los transfieren al centro de reacción, y unas 50 unidades de carotenos, los cuales protegen el sistema fotosintético de ser dañado por la luz. Los complejos antena son capaces de transferir la energía de los fotones con escasas pérdidas al lejano centro de reacción. El tiempo de vida media del estado singlete de las clorofilas de los complejos antena es del orden de los nanosegundos, por lo que los fenómenos de transferencia de energía deben suceder a escalas de tiempo menores al nanosegundo.

En el  $P_{680}$  (por la longitud de onda que captan los pigmentos antena) de PSII, las clorofilas excitadas transfieren un electrón al sistema aceptor, que está implicado en la reducción del  $\text{CO}_2$ . El dador primario  $P_{680}$  excitado ( $P_{680}^*$ ) transfiere rápidamente un electrón al centro de reacción, primero a la feofitina (Ph), ésta a la plastoquinona A ( $Q_A$ ), la cual lo transfiere a la plastoquinona B ( $Q_B$ ), que es el aceptor final, estabilizándose el estado de separación de cargas, cuya vida media es de 1 segundo tras formarse en 3-30 ps. La plastoquinona B protonada forma el plastoquinol (QH2), que comunica el PSII con el fotosistema I (PSI), mediando en la transferencia de electrones. El dador primario oxidado  $P_{680}^*$  actúa como un oxidante fuerte, capaz de tomar cuatro electrones de forma consecutiva del complejo de  $\text{Mn}_4\text{Ca}$  con oxígeno, lo que produce la oxidación subsiguiente de dos moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$  a cuatro protones y una molécula de  $\text{O}_2$  (Figura 2.1).<sup>112</sup>

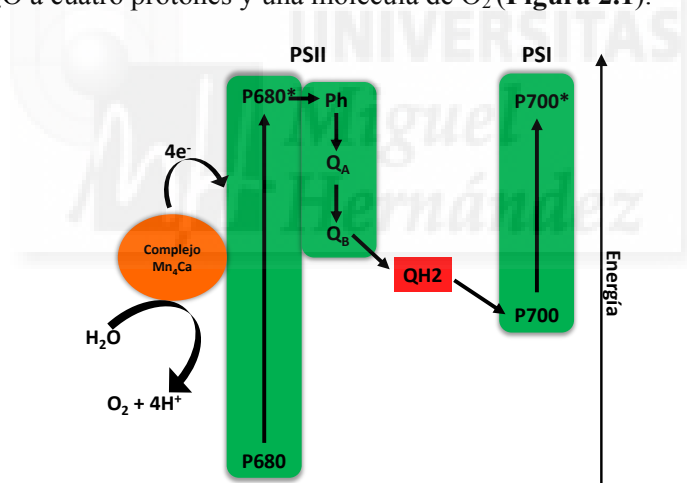


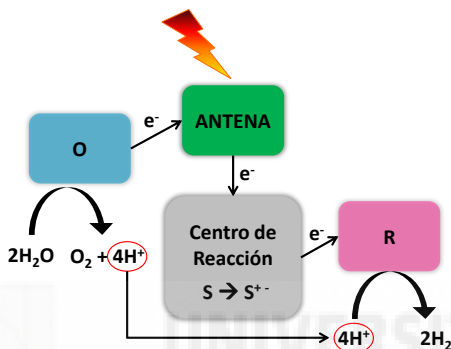
Figura 2.1. Representación de un fotosistema fotosintético natural.<sup>113</sup>

La fotosíntesis artificial es una tecnología inspirada en el proceso natural, en la que la luz solar se transforma en otras formas de energía, como la eléctrica o en forma de combustibles. Un sistema fotosintético artificial típico debería comprender los siguientes componentes (Figura 2.2):

<sup>112</sup> B. KC. Chandra, F. D'Souza, *Coord Chem. Rev.*, **2016**, 322, 104.

<sup>113</sup> D. Whitford, *Proteins: Structure and Function*, (Ed. Wiley) **2011**, 126.

- Una antena, que es un cromóforo que absorbe eficientemente fotones a  $\lambda$  adecuadas y es capaz de transferir esa energía a otro componente llamado centro de reacción.
- Un centro de reacción, que es el componente capaz de convertir esa energía lumínica en una transferencia electrónica a un aceptor para generar un estado de separación de cargas. Entonces, el centro de reacción se puede considerar un nanodispositivo fotovoltaico.
- Finalmente, el centro de reacción puede estar acoplado a un catalizador de oxidación del agua y un reductor de protones para producir  $H_2$  a partir de agua, o también se podría generar un combustible basado en carbono, por ejemplo.



**Figura 2.2.** Representación de un sistema de fotosíntesis artificial para la conversión de agua en  $H_2$ . O es un catalizador de la oxidación del agua; S es la especie en estado basal del centro de reacción;  $S^{+\cdot}$  es el estado de separación de cargas en el centro de reacción; R es un catalizador de reducción de protones a hidrógeno molecular.

### 2.1.2. Procesos fotofísicos

En esta sección nos vamos a ocupar de algunos cambios energéticos y/o electrónicos relacionados con la absorción de fotones.

Cuando una molécula en estado basal absorbe luz con una energía adecuada se producen transiciones electrónicas entre niveles energéticos cuantizados, generándose estados excitados que se caracterizan por tener una estructura, una energía y un tiempo de vida determinado. En ausencia de estímulos externos, las moléculas se encuentran en su estado electrónico fundamental ( $S_0$ ), por encima del cual hay otros estados electrónicos de mayor energía, con la misma multiplicidad (singletes  $S_1$ ,  $S_2$ , etc.) y con diferente multiplicidad cuyas energías son menores a los correspondientes niveles sigletes (tripletes  $T_1$ ,  $T_2$ , etc).

Las moléculas que absorben luz entran en un estado electrónico excitado, pero manteniendo su geometría molecular (principio de Franck-Condon). Este estado excitado decae rápidamente al estado fundamental a causa de la relajación vibracional por colisiones con moléculas del disolvente. El proceso es tan rápido, del orden de  $10^{-13}$ - $10^{-10}$  s, que se

puede asumir que todos los procesos fotofísicos ocurren desde el nivel más bajo del primer estado electrónico excitado.

Existen dos tipos de procesos de desactivación de los estados electrónicos excitados que compiten entre sí, son los procesos radiativos y los procesos no radiativos.

**Procesos radiativos.** La desactivación se produce por emisión espontánea de radiación electromagnética. Existen dos fenómenos radiativos:

- **Fluorescencia:** se caracteriza por la desactivación por emisión de radiación a una longitud de onda mayor que la de la radiación de excitación (absorción). La molécula pasa del estado excitado singlete  $S_1$  al fundamental  $S_0$  directamente en una escala de tiempo en el rango de  $10^{-9}$ - $10^{-7}$  s.
- **Fosforescencia:** consiste en la desactivación del estado excitado a través de un estado excitado triplete ( $T_1$ ) con emisión de radiación. Se trata de una transición prohibida (poco probable) por eso su escala de tiempo es mayor,  $10^{-3}$ - $10^{-2}$  s.

**Procesos no radiativos.** Se dan cuando el exceso de energía es disipado por colisiones con moléculas de disolvente (o de aire). Se distinguen dos tipos de procesos no radiativos:

- **Conversión interna:** la desactivación se produce por el paso de un nivel inferior de un estado vibracional excitado a un nivel superior de un estado vibracional de menor energía.
- **Cruce intersistémico.** es una transición no radiativa desde un estado excitado singlete a otro triplete. Se debe a un acoplamiento spin-órbita entre estados electrónicos de diferente multiplicidad. Este proceso está favorecido por la presencia de átomos pesados en la molécula, ya que mejoran los acoplamientos spin-órbita.

En la **Figura 2.3** se representa un diagrama de Jablonski donde se indican todas las transiciones electrónicas descritas para una molécula excitada mediante radiación electromagnética.

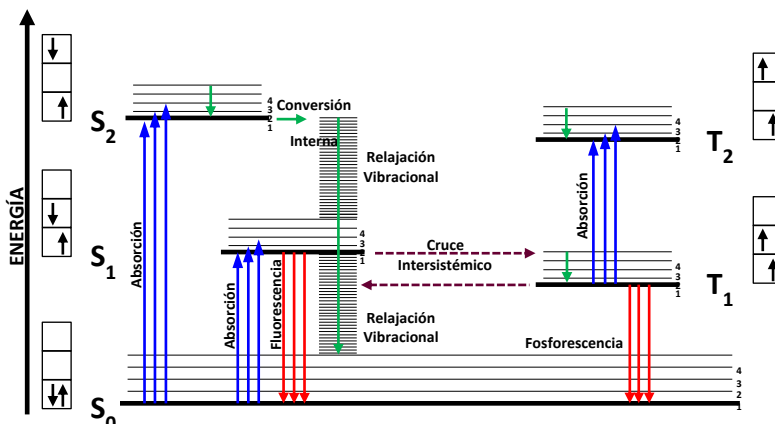


Figura 2.3. Diagrama de Jablonski.

### 2.1.3. Transferencia electrónica fotoinducida

Cuando una molécula se irradia con radiación electromagnética y está constituida por un sistema que comprende una parte dadora de electrones y otra aceptora de electrones, se puede producir entre ambas una transferencia electrónica que da lugar a una especie transitoria catión radical-anión radical, que se denomina estado de separación de cargas.<sup>114</sup> Este tipo de sistemas son la base de los dispositivos fotovoltaicos moleculares, los cuales son capaces de transformar la energía fotónica en potencial químico a través de la generación de estados de separación de cargas.<sup>115</sup>

Cuando un sistema dador-aceptor absorbe luz se forma el primer estado excitado, cuya energía se puede situar tanto en el dador como en el aceptor. Este estado excitado puede, o bien decaer al estado fundamental improductivamente, con una constante de velocidad  $K_D$ , o bien puede sufrir una transferencia electrónica (ET, del inglés “*electronic transfer*”), lo cual da lugar a un estado de separación de cargas  $D^+-A^-$ , con una constante de velocidad  $K_{ET}$ . La cantidad de potencial químico almacenado en este proceso se puede expresar como  $h\nu + \Delta G_{sc}^\circ$ . Este estado de separación de cargas puede volver al estado fundamental por recombinación, con una constante de velocidad  $K_{RC}$  (**Figura 2.4**).

<sup>114</sup> a) S. Fukuzumi, D. M. Guldi, in *Electron Transfer in Chemistry*, ed. V. Balzani, Wiley-VCH, Weinheim, 2001, 2, 270; b) D. Gust, T. A. Moore, A. L. Moore, *Acc. Chem. Res.*, 2001, 34, 40; c) D. M. Guldi, *Chem. Soc. Rev.*, 2002, 31, 22; d) S. Fukuzumi, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2008, 10, 2283; e) S. Fukuzumi, T. Kojima, *J. Mater. Chem.*, 2008, 18, 1427.

<sup>115</sup> a) Y.-C. Chen, C.-Y. Hsu, R. Yeh-Yung, K.-C. Ho, J. T. Lin, *ChemSusChem.*, 2013, 6, 20; b) K. J. Young, L. A. Martini, R. L. Milot, R. C. Snoeberger, V. S. Batista, C. A. Schumuttenmaer, R. H. Crabtree, G. W. Brudvig, *Coord. Chem. Rev.*, 2012, 256, 2503; c) D. Gust, T. A. Moore, A. L. Moore, *Acc. Chem. Res.*, 2009, 42, 1890.



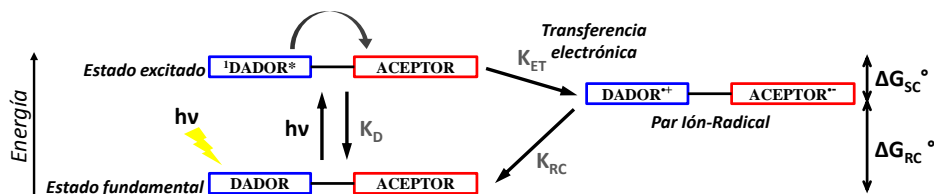


Figura 2.4. Diagrama de energías y constantes de un sistema dador-aceptor irradiado con luz.

A partir de esta información se deduce que para maximizar la eficacia de los dispositivos fotovoltaicos hay que cumplir ciertas premisas:

1. El rendimiento cuántico del proceso de separación de carga debe estar próximo a la unidad, es decir,  $K_{ET} \gg K_D$ . Como el tiempo de vida de  $D^{+}-A^{-}$  de los cromóforos útiles suele ser del orden de  $10^{-9}$  s, entonces  $K_{ET} > 10^{10} \text{ s}^{-1}$ .
2. El tiempo de vida de  $D^{+}-A^{-}$  debe ser lo suficientemente largo para cumplir su función, lo que en la práctica supone que sea  $> 1 \mu\text{s}$ . Entonces  $K_{ET}/K_{RC} > 10^4$ .
3. La energía del estado de  $D^{+}-A^{-}$  debe ser tan grande como sea posible, de esta manera se asegura una máxima conversión de la energía fotónica en potencial químico. Por eso es deseable que  $|\Delta G_{sc}^{\circ}|$  sea muy pequeño.

#### 2.1.4. Células Solares Orgánicas

Las células solares orgánicas (OPV, del inglés “*organic photovoltaics*”) comprenden un grupo de tecnologías en las que la parte activa de la célula solar se compone de materiales hidrocarbonados orgánicos, la cual se sitúa entre un ánodo y un cátodo.<sup>116</sup> Este tipo de dispositivos tiene su nicho de mercado propio entre todas las tecnologías fotovoltaicas porque ofrecen una serie de prestaciones que no pueden proporcionar las células solares basadas en silicio, las cuales dominan el mercado actual:

- La posibilidad de fabricar dispositivos flexibles, sobre soportes como plásticos.
- El procesado del dispositivo es relativamente sencillo, pudiendo aplicar la capa activa desde disoluciones a través de distintas técnicas o por evaporación a vacío.

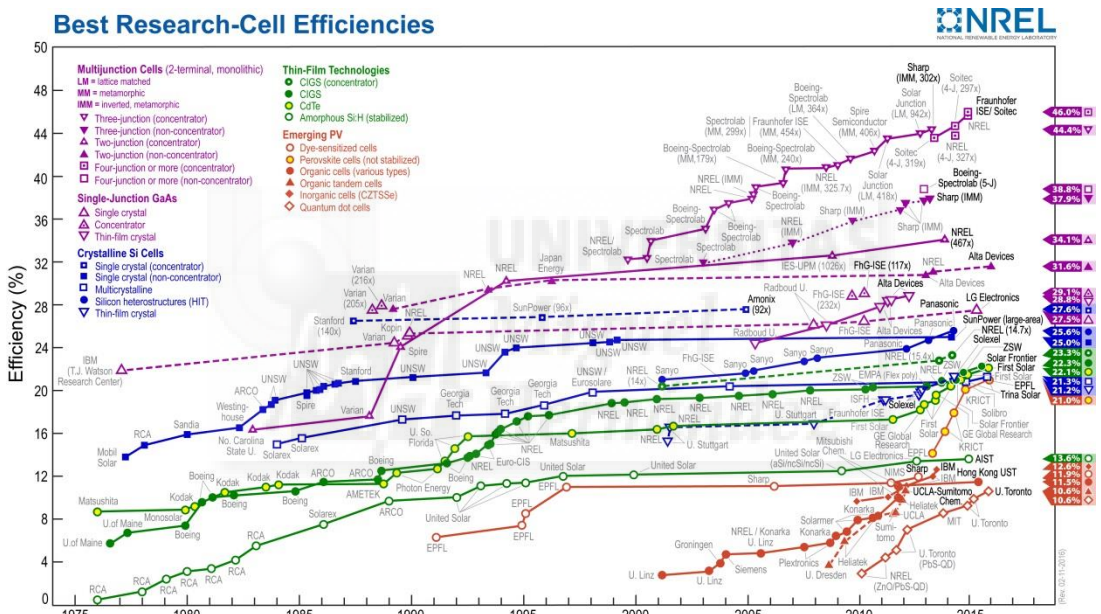
Los dispositivos OPV se pueden clasificar principalmente en dos tipos:

- OPV basados en materiales en estado sólido, los cuales poseen típicamente dos semiconductores (uno de tipo n y otro de tipo p) dispuestos en bicapa o mezclados. Estos dispositivos se explicarán de forma más extensa en el apartado 2.3.1.
- DSSC (del inglés “*Dye Sensitized Solar Cells*”, células solares sensibilizadas por colorante), que se componen de un conductor de electrones mesoporoso,

<sup>116</sup> a) C. J. Brabec, *Organic Photovoltaics: Concepts and Realization*. Springer, Berlin, **2003**; b) C. Brabec, U. Scherf, V. Dyakonov, *Organic Photovoltaics: Materials, Device Physics, and Manufacturing Technologies*. John Wiley & Sons, Hoboken, **2011**; c) G. Dennler, M. C. Scharber, C. J. Brabec, *Adv. Mater.*, **2009**, *21*, 1323.

normalmente inorgánico, un colorante sensibilizante orgánico y un electrolito redox que también conduce electrones. A nivel experimental poseen el record actual de eficiencia en OPVs, pero a nivel práctico existen problemas con su encapsulación porque sus mayores eficiencias se obtienen utilizando un electrolito líquido; además, la flexibilidad de los dispositivos es limitada.<sup>117</sup>

En los últimos años se ha logrado mejorar mucho las eficiencias de las OPVs, hasta más de un 11%. En la **Figura 2.5**<sup>118</sup> se representa la evolución de las eficiencias de los distintos tipos de dispositivos fotovoltaicos desde 1976 hasta la actualidad. Las tecnologías fotovoltaicas emergentes están representadas con líneas de color naranja, dentro de éstas se encuentran las OPVs. Tal como se aprecia, la historia de estos dispositivos es relativamente reciente, sin embargo han experimentado una rápida evolución en estos últimos años.



**Figura 2.5.** Evolución de los records de eficiencias en todos los tipos de células solares desde 1975. OPVs: DSSC con circunferencias naranjas, las “organic cells” (en castellano “células orgánicas”) con círculos naranjas y las “organic tandem cells” (en castellano “células orgánicas en tándem”) con triángulos naranjas.

**2.1.4.1. Células fotovoltaicas orgánicas basadas en materiales sólidos**

Este tipo de dispositivos fotovoltaicos pertenece a la conocida como tercera generación de dispositivos fotovoltaicos, la cual pretende dejar atrás el límite teórico de la

<sup>117</sup> M. A.M. Al-Alwani, A. B. Mohamad, N. A. Ludin, A. A. H. Kadhum, K. Sopian, *Renew. Sustainable Energy Rev.*, **2016**, 65, 183.

<sup>118</sup> L. Kazmerski: Best research-cell efficiencies. at [http://www.nrel.gov/ncpv/images/efficiency\\_chart.jpg](http://www.nrel.gov/ncpv/images/efficiency_chart.jpg).

eficiencia máxima del 31% que postularon Shockley y Queisser en 1961<sup>119</sup> a través de la introducción de algunas modificaciones, como son:

- Incrementar el número de niveles de energía.
- Generar múltiples pares de portadores por fotón absorbido.
- Introducir agentes dopantes que modifiquen las propiedades de los materiales.
- Capturar los portadores antes del templado térmico.

En 1959 se dio a conocer el primer dispositivo OPV que estaba basado en cristales de antraceno dispuestos en una capa de unos 10  $\mu\text{m}$  de grosor.<sup>120</sup> La eficiencia que se logró fue muy baja debido a muchas razones, pero es posible que la principal fuera la baja probabilidad que hay de que exista una separación de cargas efectiva en el seno de un semiconductor orgánico puro con energías de enlace intermolecular muy altas (más de 25 mV).<sup>121</sup> Los dispositivos modernos se componen de una capa activa formada por lo menos de dos materiales semiconductores (uno dador y otro aceptor de electrones), tal como se ha apuntado anteriormente. Tang demostró en 1986 que esta aproximación es más efectiva,<sup>122</sup> aunque ya se habían establecido las bases teóricas anteriormente.<sup>123</sup>

### Células fotovoltaicas de heterounión plana p-n.

Son dispositivos OPV cuya capa activa está constituida de una capa de material semiconductor dador (tipo p) y otra de material semiconductor aceptor (tipo n), de los cuales, al menos uno, absorbe luz. La absorción de fotones genera pares electrón-hueco unidos electrostáticamente (excitón) que pueden difundir a la interfase dador-aceptor, donde se pueden disociar mediante una transferencia electrónica desde el LUMO del dador hacia el LUMO del aceptor. A continuación estas cargas viajan a los colectores donde generan una diferencia de potencial (**Figura 2.6**).

<sup>119</sup> W. Shockley, H. J. Queisser, *J. Appl. Phys.*, **1961**, 32, 510.

<sup>120</sup> H. Kallmann, M. Pope, *J. Chem. Phys.*, **1959**, 30, 585.

<sup>121</sup> a) P. Gomes da Costa, E. M. Conwell, *Phys. Rev. B*, **1993**, 48, 1993; b) J.-L. Brédas, J. Cornil, A. J. Heeger, *Adv. Mater.* **1996**, 8, 447; c) S. Barth, H. Bässler, *Phys. Rev. Lett.*, **1997**, 79, 4445.

<sup>122</sup> C. W. Tang, *Appl. Phys. Lett.*, **1986**, 48, 183.

<sup>123</sup> G. A. Chamberlain, *Sol. Cells*, **1983**, 8, 47.

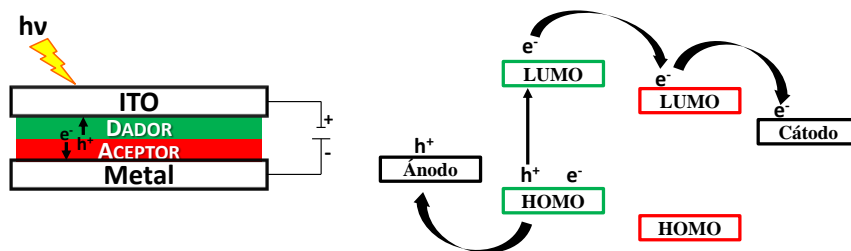


Figura 2.6. Esquema del funcionamiento teórico de una OPV de heterounión plana p-n y diagrama de energías de los componentes.

Los dos semiconductores deben estar separados por una distancia similar a la longitud de difusión de un excitón, que es inferior a 10 nm,<sup>124</sup> y debido a que los excitones sólo son capaces de alcanzar la interfase si se producen a una distancia no superior a 20 nm de ésta y a que la el área de la interfase es pequeña en comparación con el volumen del material activo, los fenómenos de recombinación hacen que estos dispositivos posean un bajo rendimiento cuántico. El concepto de heterounión masiva o BHJ (del inglés, “*bulk heterojunction*”) nació para dar solución a estas circunstancias.

### Células fotovoltaicas de heterounión masiva (BHJ)

En estos dispositivos el material activo se dispone en una sola capa que incluye una mezcla del elemento dador y del elemento aceptor. De esta manera se consigue que ambos elementos estén en íntimo contacto e interdigitados (Figura 2.7). Así, se consigue un área interfacial varios órdenes de magnitud superior que en la heterounión plana y también que la probabilidad de que los excitones alcancen la interfase aumente, porque la longitud de difusión libre de éstos es superior a la que deben recorrer para alcanzarla una vez generados.<sup>125</sup>

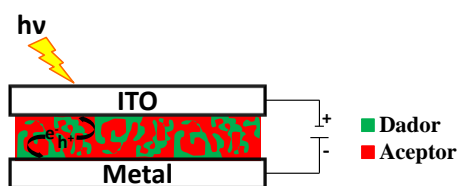


Figura 2.7. Esquema del funcionamiento teórico de una OPV BHJ.

<sup>124</sup> a) J. J. M. Halls, K. Pichler, R. H. Friend, S. C. Moratti, A. B. Holmes, *Appl. Phys. Lett.*, **1996**, 68, 3120; b) D. E. Markov, C. Tanase, P. W. M. Blom, J. Wildeman, *Phys. Rev. B*, **2005**, 72, 045217; c) D. E. Markov, Amsterdam, P. W. M. Blom, A. B. Sieval, J. C. Hummelen, *J. Phys. Chem. A*, **2005**, 109, 5266.

<sup>125</sup> S. Günes, H. Neugebauer, N. S. Sariciftci, *Chem. Rev.*, **2007**, 107, 1324.

Este diseño, teóricamente, debe suponer una mejora en las eficiencias de los dispositivos OPV, sin embargo presenta una serie de características que han de tenerse en cuenta:

1. El contacto íntimo no da lugar a un solo sentido de movimiento de cargas, por lo que es necesario el uso de electrodos de distinta función de trabajo para favorecer el movimiento de cargas que se busca.
2. Estas células son intrínsecamente sensibles a la estructura a escala nanómetro (o morfología) de la capa activa, pues ella determina la probabilidad de que las cargas lleguen con éxito a los electrodos correspondientes. La morfología influye en procesos como la difusión de los excitones, la conducción por percolación de los electrones y los huecos y la recombinación bimolecular. La morfología a su vez depende tanto de los materiales que se utilicen como de las condiciones de deposición que se usen.<sup>126</sup>

Los dispositivos fotovoltaicos BHJ, cuya capa activa se compone de un polímero dador y un derivado de fullereno como aceptor, históricamente han ostentado las mejores eficiencias, ya que forman mejor las películas y con mejor morfología que sus análogos en molécula pequeña. Sin embargo, esta situación está cambiando rápidamente, pues se están aprovechando las ventajas que ofrecen las moléculas pequeñas.<sup>127</sup>

- Poseen una estructura molecular bien definida, con un peso molecular constante, dando lugar a compuestos de alta pureza.
- Su estructura se puede modificar químicamente y con ello sus propiedades electrónicas.
- Los resultados fotovoltaicos son más reproducibles respecto a los resultados con polímeros.

Un ejemplo claro de la rápida evolución de los OPV BHJ de molécula pequeña es el paso de una eficiencia récord del 6.7% en 2012<sup>128</sup> a casi un 10% en 2014.<sup>129</sup>

### Células fotovoltaicas basadas en perovskitas

Mención aparte merecen los dispositivos solares basados en perovskitas. Se trata de un grupo de materiales con fórmula general  $AMX_3$ , donde A es un catión orgánico (e. g.

---

<sup>126</sup> Y. Huang, E. J. Kramer, A. J. Heeger, G. C. Bazan, *Chem. Rev.*, **2014**, *114*, 700.

<sup>127</sup> H. Fan, X. Zhu, *Sci. China Chem.*, **2015**, *58*, 922.

<sup>128</sup> Y. M. Sun, G. C. Welch, W. L. Leong, C. J. Takacs, G. C. Bazan, A. J. Heeger, *Nat. Mater.*, **2012**, *11*, 44.

<sup>129</sup> B. Kan, Q. Zhang, M. Li, X. Wan, W. Ni, G. Long, Y. Wang, X. Yang, H. Feng, Y. Chen, *J. Am. Chem. Soc.*, **2014**, *136*, 15529.

$\text{CH}_3\text{NH}_3^+$  o  $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2^+$ ), M es un catión metálico divalente (e. g.  $\text{Pb}^{2+}$  o  $\text{Sn}^{2+}$ ) y X un anión de haluro de I, Br o Cl. Un ejemplo de este tipo de complejos es  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ .<sup>130</sup>

En los años 90 se empezaron a estudiar en dispositivos como transistores de efecto campo y diodos orgánicos emisores de luz.<sup>131</sup> A partir de 2012, los dispositivos basados en perovskitas en estado sólido se han desarrollado muy rápidamente, llegando a superar el 21% de eficiencia.<sup>132</sup>

Aunque se perfilan como unos sustitutos potenciales de los paneles basados en silicio, de momento presentan una serie de limitaciones difíciles de superar que impiden su paso al mercado:

- No ofrecen estabilidad a largo plazo, como sí lo hacen los dispositivos disponibles basados en silicio (30 años).
- El hecho de contener plomo puede suponer un impacto negativo sobre el medio ambiente.
- La histéresis que presenta la curva  $J$ - $V$  durante los estudios fotovoltaicos puede ser problemática para el desarrollo de paneles a gran escala, ya que puede llevar a una estimación errónea de la eficiencia.<sup>133</sup>

### 2.1.4.2. Parámetros fotovoltaicos

En este apartado se va a indicar qué parámetros se utilizarán en esta tesis para caracterizar los dispositivos fotovoltaicos:

- Eficiencia de conversión de energía ( $\eta$ , PCE, del inglés “*power conversion efficiency*”): se refiere a la proporción de energía solar que el dispositivo convierte de forma efectiva en electricidad.
- Voltaje de circuito abierto ( $V_{oc}$ , del inglés “*open-circuit voltage*”): es la diferencia de potencial eléctrico entre dos terminales de un dispositivo cuando no están conectados a ningún circuito.
- Corriente de cortocircuito ( $J_{sc}$ , del inglés “*short circuit current*”).
- Factor de llenado ( $FF$ , del inglés “*fill factor*”): se define como la relación entre el máximo punto de potencia ( $P_m$ ) dividido entre el voltaje en circuito abierto ( $V_{oc}$ ) y la corriente en cortocircuito  $I_{sc}$ . El  $FF$  se define mediante la siguiente ecuación:

---

<sup>130</sup> Z. Song, S. C. Wathage, A. B. Phillips, M. J. Heben, *J. Photon. Energy*, **2016**, 6, 022001.

<sup>131</sup> a) K. Chondroudis, D. B. Mitzi, *Chem. Mater.*, **1999**, 11, 3028; b) D. B. Mitzi, K. Chondroudis, C. R. Kagan, *IBM J. Res. Dev.*, **45**, 29.

<sup>132</sup> a) H.-S. Kim et al, *Sci. Rep.*, **2012**, 2, 591; b) M. M. Lee, J. Teuscher, T. Miyasaka, T. N. Murakami, H. J. Snaith, *Science*, **2012**, 338, 643.

<sup>133</sup> N. K. Elumalai, A. Uddin, *Sol. Energ. Mat. Sol. Cells*, **2016**, 157, 476.

$$FF = \frac{Pm}{Voc \times Isc} = \frac{\eta \times Ac \times G}{Voc \times Isc}$$

- Eficiencia cuántica externa (EQE, del inglés “*external quantum efficiency*”): es el porcentaje de fotones que se transforman en corriente eléctrica en condiciones de cortocircuito.

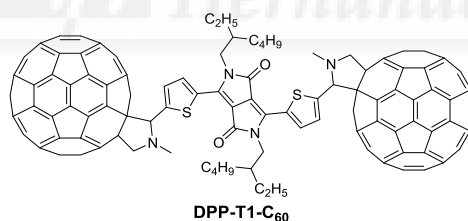
## 2.2. Antecedentes

### 2.2.1. Sistemas dador-aceptor basados en dicetopirrolpirroles y ftalocianinas para el estudio de transferencia electrónica fotoinducida

La transferencia electrónica fotoinducida es un fenómeno primordial para la aplicación de los materiales, tanto poliméricos como moleculares, en tecnologías como la terapia fotodinámica, díodos emisores de luz, etc. En este campo ha existido una extensa investigación durante las últimas décadas.

#### 2.2.1.1. Sistemas dador-aceptor basados en dicetopirrolpirroles

Los dicetopirrolpirroles (DPPs) se han investigado en sistemas dador-aceptor, aunque con mucha menos intensidad que las Pcs. En la **Figura 2.8** se pone como ejemplo la tríada **DPP-T1-C<sub>60</sub>**, cuyos estudios fotofísicos incluyeron espectroscopía de absorción fotoinducida cerca del estado estacionario y espectroscopía de absorción transitoria de femtosegundos.<sup>134</sup>

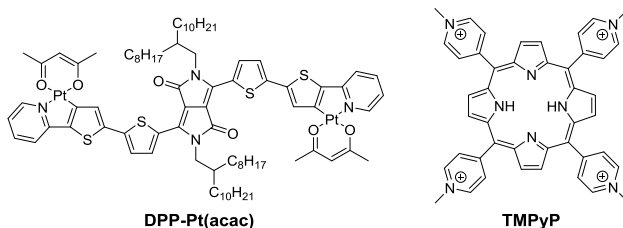


**Figura 2.8.** Sistemas dador-aceptor DPP-C<sub>60</sub>.

Más recientemente, se ha estudiado la transferencia electrónica fotoinducida entre el dador **DPP-Pt(acac)** y la porfirina aceptora **TMPyP** en disolución de dimetilformamida y diclorometano 4:1 (**Figura 2.9**).<sup>135</sup>

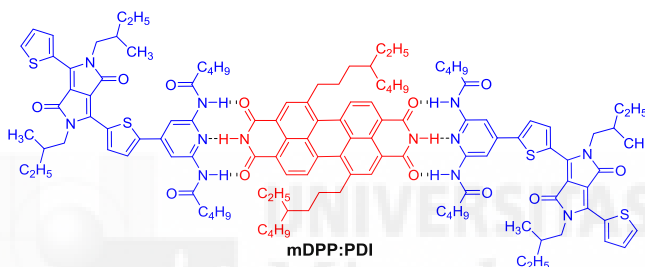
<sup>134</sup> B. P. Karsten, R. K. M. Bouwer, J. C. Hummelen, R. M. Williams, R. A. J. Janssen, *Photochem. Photobiol. Sci.*, **2010**, *9*, 1055.

<sup>135</sup> a) S. M. Aly, S. Goswami, Q. A. Alsalami, K. S. Schanze, O. F. Mohammed, *J. Phys. Chem. Lett.*, **2014**, *5*, 3386; b) Q. A. Alsalami, S. M. Aly, S. Goswami, E. Alarousu, A. Usman, K. S. Schanze, O. F. Mohammed, *J. Phys. Chem. C*, **2015**, *119*, 15919.



**Figura 2.9.** Sistemas DPP-Porfirina dador-aceptor en disolución.

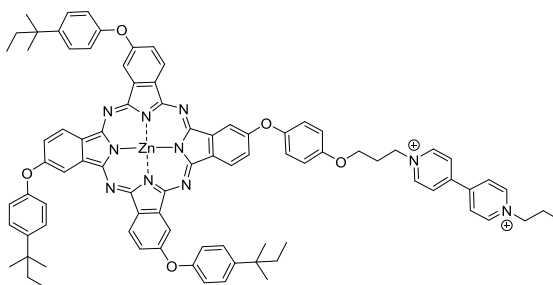
Otro ejemplo es el del polímero supramolecular mDPP:PDI (**Figura 2.10**), donde las unidades de DPP son dadoras de electrones y las de PDI receptoras de electrones. Sobre este material se realizaron estudios fotofísicos que revelaron estados de separación de carga con tiempos de vida largos y con tiempos de recombinación mucho mayores, 1000 veces superiores, en estado sólido (película) que en disolución.<sup>136</sup>



**Figura 2.10.** Sistemas dador-aceptor DPP-PDI formando un polímero supramolecular.

### 2.2.1.2. Sistemas dador-aceptor basados en ftalocianinas

En la **Figura 2.11** se muestra un ejemplo de 1990, que es el primer sistema dador-aceptor que incluye una ftalocianina (Pc) en su estructura.<sup>137</sup> Se trata de una ZnPc enlazada a un viológeno a través de un puente alcóxido.



**Figura 2.11.** Estructura del sistema dador-aceptor formado por una ZnPc y un viológeno.

<sup>136</sup> C. X. Guzman, R. M. K. Calderon, Z. Li, S. Yamazaki, S. R. Peurifoy, C. Guo, S. K. Davidowski, M. M. A. Mazza, X. Han, G. Holland, A. M. Scott, A. B. Braunschweig *J. Phys. Chem. C*, **2015**, *119*, 19584.

<sup>137</sup> J. X. Liu, Q. Yu, Q. F. Zhou, H. J. Xu, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1990**, 260.



En nuestro grupo de investigación se han sintetizado numerosas moléculas constituidas por unidades de Pcs y PDIs con el fin de estudiar los fenómenos de transferencia electrónica fotoinducida.<sup>138</sup> En las **Figura 2.12** se encuentran dos ejemplos recientes de este trabajo investigador. Se trata de dos díadas Pc-PDI enlazadas covalentemente con un conector alifático (**ZnPc-PDI 1**) o conjugado (**ZnPc-PMIBI 2**). En ambos casos se observó transferencia electrónica fotoinducida, con estados de separación de carga con tiempos de vida de 72  $\mu$ s en el caso de **ZnPc- PDI 1** y 0.26 ms en el de **ZnPc-PMIBI 2**, tratándose este último del record en tiempo de vida del estado de separación de cargas en sistemas covalentes Pc-PDI en disolución.<sup>139</sup>

Por otra parte, en el año 2015 nuestro grupo colaboró con el Prof. Fukuzumi en la síntesis, para su posterior estudio fotofísico, del complejo supramolecular **H<sub>2</sub>Pc•2<sup>4</sup>/(Li@C<sub>60</sub>)<sub>2</sub>**, el cual mostró un tiempo de vida del estado de separación de cargas de 1.2 ms, que es el mayor registrado para este tipo de complejos supramoleculares porfinoide/fulereno (**Figura 2.13**).<sup>140</sup>



<sup>138</sup> a) S. Fukuzumi, K. Ohkubo, J. Ortiz, A. M. Gutiérrez, F. Fernandez-Lázaro, Á. Sastre-Santos, *Chem. Commun.*, **2005**, 3814; b) S. Fukuzumi, K. Ohkubo, J. Ortiz, A. M. Gutiérrez, F. Fernandez-Lázaro, Á. Sastre-Santos, *J. Phys. Chem. A*, **2008**, *112*, 10744; c) F. J. Céspedes-Guirao, K. Ohkubo, S. Fukuzumi, F. Fernandez-Lázaro, Á. Sastre-Santos, *J. Org. Chem.*, **2009**, *74*, 5871; d) F. J. Céspedes-Guirao, L. Martín-Gomis, K. Ohkubo, S. Fukuzumi, F. Fernandez-Lázaro, Á. Sastre-Santos, *Chem. Eur. J.*, **2011**, *17*, 9153; e) F. J. Céspedes-Guirao, K. Ohkubo, S. Fukuzumi, F. Fernandez-Lázaro, Á. Sastre-Santos, *Chem. Asian. J.*, **2011**, *6*, 3110.

<sup>139</sup> V. M. Blas-Ferrando, J. Ortiz, K. Ohkubo, S. Fukuzumi, F. Fernández-Lázaro, Á. Sastre-Santos, *Chem. Sci.*, **2014**, *5*, 4785.

<sup>140</sup> Y. Kawashima, K. Ohkubo, V. M. Blas-Ferrando, H. Sakai, E. Font-Sanchis, J. Ortíz, F. Fernández-Lázaro, T. Hasobe, Á. Sastre-Santos, S. Fukuzumi, *J. Phys. Chem. B*, **2015**, *119*, 7690.

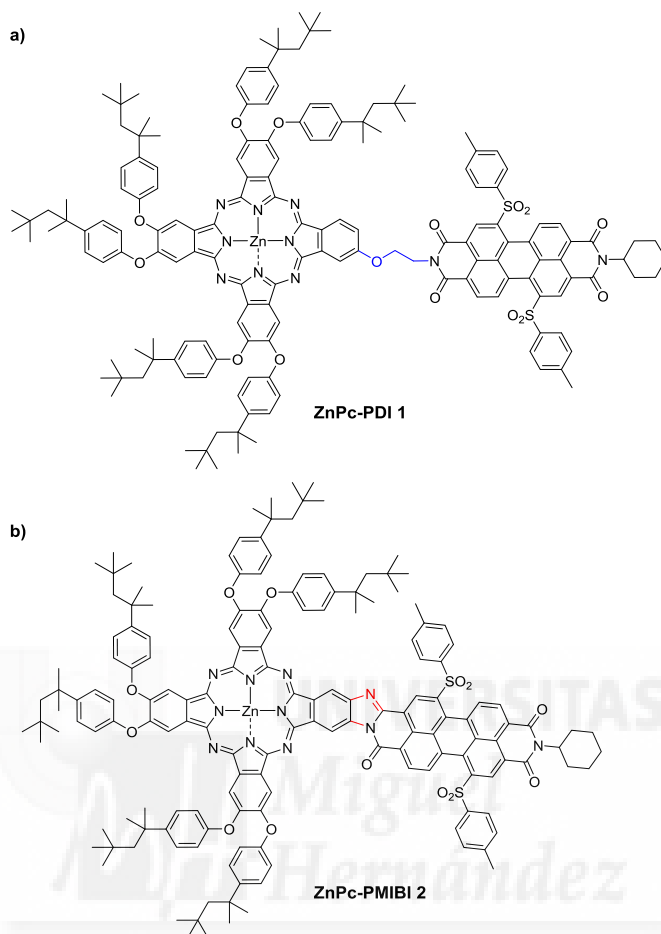


Figura 2.12. Sistemas dador-aceptor PC-PDI a) conectado con una cadena alifática y b) totalmente conjugado.

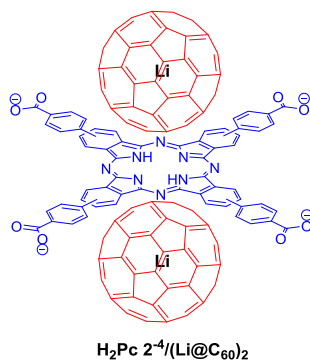


Figura 2.13. Sistemas dador-aceptor supramolecular  $H_2Pc\ 2^{-(Li@C_{60})_2}$ .

Por último, hay que poner en relieve que no existen estudios previos de transferencia electrónica fotoinducida en sistemas Pc-DPP, ni covalentes ni de naturaleza supramolecular.

## 2.2.2. Moléculas pequeñas basadas en dicetopirrolopirroles y ftalocianinas como material dador en células fotovoltaicas BHJ

En estos últimos años se está realizando un gran esfuerzo investigador en torno a las tecnologías fotovoltaicas. Ya hemos señalado las ventajas de los dispositivos OPV y que los records de eficiencias son de los dispositivos cuya capa activa se compone de un polímero dador y un derivado de fullereno (aceptor). Además, también se han apuntado las ventajas del uso de materiales dadores orgánicos no poliméricos, es decir, moléculas sencillas o pequeñas. En esta sección haremos una pequeña revisión del estado del arte sobre material molecular basado en DPPs y Pcs como dadores en dispositivos fotovoltaicos BHJ. No obstante, es importante señalar al respecto que no existe ningún antecedente de moléculas pequeñas que combinen unidades de DPP y Pc en la misma molécula.

### 2.2.2.1. Dicetopirrolopirroles como moléculas pequeñas dadoras en BHJ

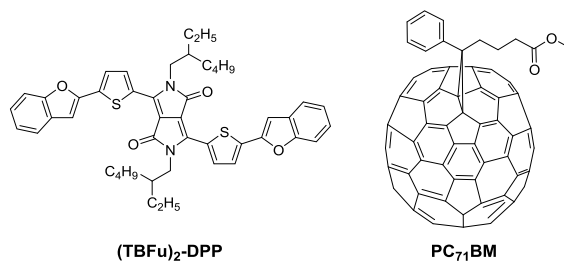
Los dicetopirrolopirroles (DPPs, Capítulo 1, Sección 1.1) son moléculas muy utilizadas en dispositivos electrónicos orgánicos debido a que se pueden modificar de forma relativamente fácil y son buenos semiconductores. Sus propiedades los hacen materiales muy prometedores para su aplicación como dadores en sistemas BHJ.

Nguyen *et col.* diseñaron en 2009 una molécula constituida por una unidad central de ditienilDPP con sendos benzofuranos enlazados covalentemente a los ciclos de tiofeno ((TBFu)<sub>2</sub>-DPP, Figura 2.14), para su aplicación como dador en BHJ con PC<sub>71</sub>BM como acepto. Gracias a procesos de anelring<sup>141</sup> térmico consiguieron una distribución del material idónea y una morfología adecuada. Además, los niveles HOMO y LUMO estaban bien alineados con los del derivado de fullereno. Así, lograron una eficiencia del 4.4%, suponiendo un record que se tardó en superar.<sup>142</sup> Esta estructura nos llamó poderosamente la atención y nos inspiró para el diseño de los sistemas que se van a presentar en el presente capítulo.

---

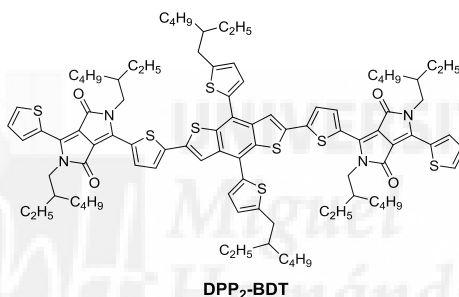
<sup>141</sup> Proceso que persigue el reordenamiento molecular y, por tanto, pretende dotar de una nueva morfología al material sobre el cual se aplica. Se puede realizar térmicamente, saturando la atmósfera de disolvente, etc.

<sup>142</sup> B.T. Walker, A. B. Tamayo, X.-D. Dang, P. Zalar, J. H. Seo, A. García, M. Tantiwivat, T.-Q. Nguyen, *Adv. Funct. Mater.*, **2009**, *19*, 3063.



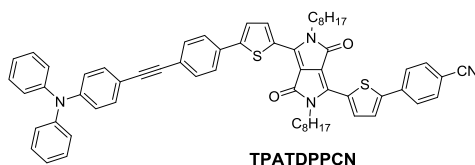
**Figura 2.14.** (TBFu)<sub>2</sub>-DPP y PC<sub>71</sub>BM.

A partir de 2013 han aparecido varias moléculas pequeñas basadas en DPPs que se han utilizado en BHJ como material dador y cuyas eficiencias superan el 5%. En la **Figura 2.15** se muestra la estructura de un benzo[1,2- b :4,5- b']ditiopheno flanqueado por dos DPPs (**DPP<sub>2</sub>-BDT**) sintetizado por Zhan *et col.* que se combinó con PC<sub>61</sub>BM como aceptor, obteniéndose una eficiencia del 5.79%.<sup>143</sup>



**Figura 2.15.** Derivado de DPP publicado por Zhan *et col.* en 2013.

Más tarde, Yin *et col.* publicaron un derivado de DPP asimétrico con carácter *push-pull* (**TPATDPPCN**, **Figura 2.16**) que, con PC<sub>61</sub>BM en BHJ, dio un PCE de 5.94%.<sup>144</sup>



**Figura 2.16.** DPP asimétrico estudiado en dispositivos fotovoltaicos BHJ.

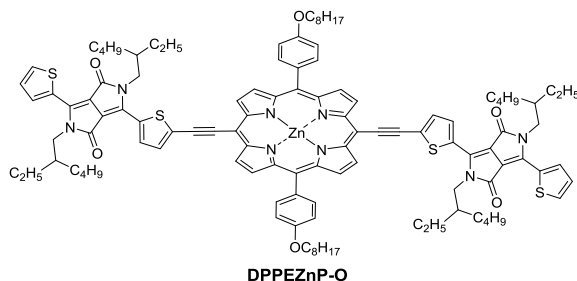
El derivado de DPP que de momento ostenta el record de eficiencia en esta serie es el que combina una unidad de porfirina central enlazada covalentemente a dos de DPP (**DPPEZnP-O**, **Figura 2.17**).<sup>145</sup> El aceptor que se incluyó en el dispositivo fue PC<sub>61</sub>BM.

<sup>143</sup> Y. Lin, L. Ma, Y. Li, Y. Liu, D Zhu, X. Zhan, *Adv. Energy Mater.*, **2013**, 3, 1166.

<sup>144</sup> H. Gao, Y. Li, L. Wang, C. Ji, Y. Wang, W. Tian, X. Yanga, L. Yin, *Chem. Commun.*, **2014**, 50, 10251.

<sup>145</sup> H. Qin, L. Li, F. Guo, S. Su, J. Peng, Y. Cao, X. Peng, *Energy Environ. Sci.*, **2014**, 7, 1397.

Con la adición de 1,8-diyodooctano (DIO) al 4% se mejoró la eficiencia desde un 5.83% (sin DIO) hasta un 7.23%.<sup>146</sup>

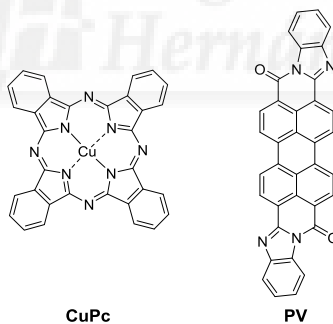


**Figura 2.17.** Derivado de DPP con el record en BHJ.

### 2.2.2.2. Ftalocianinas como moléculas pequeñas dadoras en BHJ

Cuando se buscan revisiones sobre células fotovoltaicas BHJ no se encuentran referencias de moléculas pequeñas basadas en ftalocianinas (Pcs) como materiales dadores o aceptores que marquen records de eficiencias. De hecho, la literatura existente sobre este tema es escasa.

Tang, no sólo fue el primero en fabricar un dispositivo orgánico de heterounión plana p-n, sino que la capa tipo p (dador) estaba constituida por una ftalocianina de cobre y la tipo n (aceptor) por un derivado de perileno (**Figura 2.18**).<sup>122</sup>

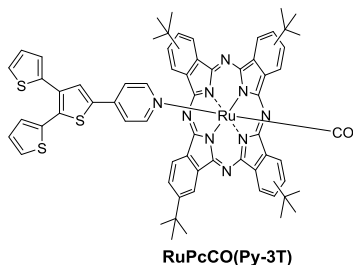


**Figura 2.18.** CuPc (dador) y PV (aceptor).

Hasta hoy, el record de eficiencia de Pcs como material molecular (molécula pequeña) dador en BHJ está en manos del Prof. Torres y su equipo.<sup>147</sup> En la **Figura 2.19** está representada la ftalocianina de rutenio (**RuPcCO(Py-3T)**) con sustituyentes axiales que se incluyó en células fotovoltaicas BHJ como material dador con PC<sub>71</sub>BM como aceptor, obteniéndose una eficiencia del 1.6 %.

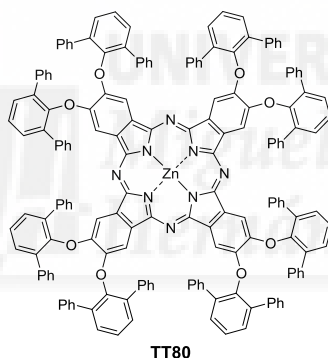
<sup>146</sup> H. Qin, L. Li, F. Guo, S. Su, J. Peng, Y. Cao, X. Peng, *Energy Environ. Sci.*, **2014**, 7, 1397.

<sup>147</sup> M. K. R. Fischer, I. Lopez-Duarte, M. M. Wienk, M. V. Martinez-Diaz, R. A. J. Janssen, P. Bäuerle, T. Torres, *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, 131, 8669.



**Figura 2.19.** Pc de rutenio aplicada en BHJ como material dador.

En este punto es importante señalar que las Pcs sí tienen un papel relevante en fotovoltaica, como por ejemplo en dispositivos DSSC.<sup>148</sup> Aunque su aplicación en dispositivos solares no solo es como material activo o como colorante, las Pcs también se han investigado en dispositivos fotovoltaicos basados en perovskitas como capas transportadoras de huecos.<sup>149</sup> Un ejemplo es la ftalocianina TT80 de la **Figura 2.20**, también sintetizada por Torres *et. col.*, con la que se obtuvo una eficiencia máxima de 6.7% cuando se depositó desde una disolución de clorobenceno, con aditivos, 4-*terc*-butilpiridina y la sal de litio bis(trifluorometano) sulfonimida.<sup>150</sup>



**Figura 2.20.** ZnPc aplicada en la capa transportadora de huecos en dispositivos solares basados en perovskitas.

Más recientemente, se ha incorporado la cobreftalocianina (**CuPc**, **Figura 2.18**) como capa transportadora de huecos en dispositivos fotovoltaicos basados en perovskitas, cuyo contraelectrodo se ha fabricado de carbono, obteniéndose un PCE de 16.1%.<sup>151</sup>

<sup>148</sup> L. Martín-Gomis, F. Fernández-Lázaro, Á. Sastre-Santos, *J. Mater. Chem. A*, **2014**, *2*, 15672.

<sup>149</sup> a) A. Suzuki, T. Kida, T. Takagi, T. Oku, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **2016**, *55*, 02BF01-1; b) H. S. Jung, N.-G. Park, *Small*, **2015**, *11*, 10.

<sup>150</sup> F. J. Ramos, M. Ince, M. Urbani, A. Abate, M. Grätzel, S. Ahmad, T. Torres, M. K. Nazeeruddin, *Dalton Trans.*, **2015**, *44*, 10847.

<sup>151</sup> F. Zhang, X. Yang, M. Cheng, W. Wang, L. Sun, *Nano Energy*, **2016**, *20*, 108.

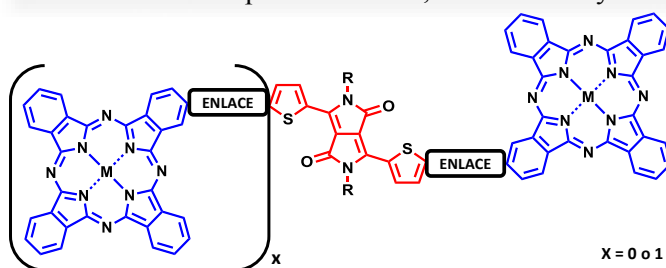
## 2.3. Objetivos

### 2.3.1. Síntesis y caracterización de derivados totalmente conjugados basados en dicetopirrolpirroles y ftalocianinas

Como se ha apuntado en la sección anterior, la molécula publicada por Nguyen *et col.*<sup>143</sup> nos inspiró para el diseño de las moléculas totalmente conjugadas que incluyen en su estructura una unidad de ditienilDPP ( $T_2$ DPP) unida de forma covalente a una o dos unidades de ftalocianina. Estas moléculas combinarán la gran capacidad de absorber luz de las Pcs y los DPPs en las regiones del visible y del infrarrojo cercano. Además, se espera que posean carácter *push-pull* originado por el marcado carácter dador de la o las unidades de Pc enlazadas al DPP y el carácter aceptor del núcleo de DPP, de tal manera que las interacciones intermoleculares facilitarán la reducción del desorden del sistema, conduciendo a una morfología tal que se dé un transporte de cargas efectivo.

Así, se sintetizarán y purificarán diferentes moléculas para el estudio de la influencia de dos factores principalmente (**Figura 2.21**):

- A. Enlace entre unidades de DPP y Pc:** Se sintetizarán moléculas conjugadas formadas por unidades de DPP y Pc que se enlacen covalentemente mediante enlaces sencillos o mediante enlaces triples para determinar cómo afecta la rigidez del sistema a las propiedades optoelectrónicas, fotofísicas y fotovoltaicas del material.
- B. Número de unidades de Pc:** Se van a sintetizar tríadas Pc-DPP-Pc y díadas Pc-DPP para analizar la influencia del número de unidades de Pc así como los diferentes grados de simetría en las características optoelectrónicas, fotovoltaicas y fotofísicas.



**Figura 2.21.** Representación de las moléculas objetivo.

### 2.3.2. Estudio de las propiedades fotofísicas de los derivados de ZnPc-DPP.

Las propiedades fotofísicas de estos nuevos materiales moleculares serán objeto de estudio para determinar qué fenómenos fotofísicos se desencadenan tras la absorción de radiación solar.

Estos estudios han sido llevados a cabo por el Doctor Mohamed E. El-Khouly en el Departamento de Química de la Universidad Kafrelsheikh de Egipto y por el Prof. Shunichi Fukuzumi, en la Universidad de Osaka, Japón.

### 2.3.3. Estudio de las propiedades fotovoltaicas de los derivados de ZnPc-DPP

Las nuevas tríadas y díadas se estudiarán como dadores en la capa activa de dispositivos fotovoltaicos BHJ en combinación con derivados de fulereno como aceptores.

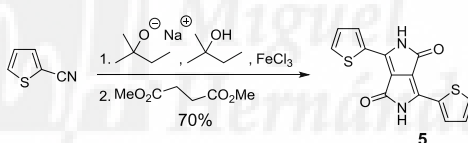
Los estudios fotovoltaicos se llevaron a cabo en el Grupo de Dispositivos Fotovoltaicos y Optoelectrónicos de la Universidad Jaime I de Castellón. La tríada (**ZnPc**)<sub>2</sub>-**DPP 1** fue estudiada por el Doctor Antonio Guerrero en este grupo. El resto de materiales fueron estudiados por esta doctoranda en esa misma unidad bajo la supervisión del Doctor Antonio Guerrero y el Profesor Germà Garcia Belmonte.

## 2.4. Resultados y discusión

### 2.4.1. Síntesis y caracterización de moléculas precursoras e intermedios de síntesis

Para la síntesis de las moléculas objetivo se requirió la preparación y purificación de las moléculas precursoras, cuyos procedimientos están descritos en la literatura.

El dicetopirrolpirrol **5** se preparó a través de la ruta del éster succínico como se describe en el **Esquema 2.1**.<sup>152</sup>



**Esquema 2.1.** Reacción de síntesis del dicetopirrolpirrol **5**.

La reacción del 2-tiofenonitrilo con el succinato de dimetilo en presencia de amilóxido de sodio condujo a la obtención del DPP **5** con un 70% de rendimiento. El amilóxido de sodio se produce *in situ* disolviendo sodio metálico en alcohol *terc*-amílico, proceso que puede alargarse hasta 12 horas. El DPP **5** resultó un sólido marrón insoluble en los disolventes orgánicos volátiles comunes y se caracterizó mediante resonancia magnética nuclear de protón (<sup>1</sup>H-RMN, **Figura 2.22**). En el espectro se aprecian los protones de los tiofenos como tres dobletes de dobletes y los de las lactamas como un singlete, coincidiendo con lo publicado en la bibliografía. Este producto se utiliza en la siguiente reacción sin más purificación que dos lavados con agua caliente y otros dos lavados con metanol.<sup>153b</sup>

<sup>152</sup> a) A. C. Rochat, L. Cassar, A. Iqbal, EP, 94911, **1983**; b) A. T. Yiu, P. M. Beaujuge, O. P. Lee, C. H. Woo, M. F. Toney, J. M. J. Fréchet, *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, *134*, 2180.



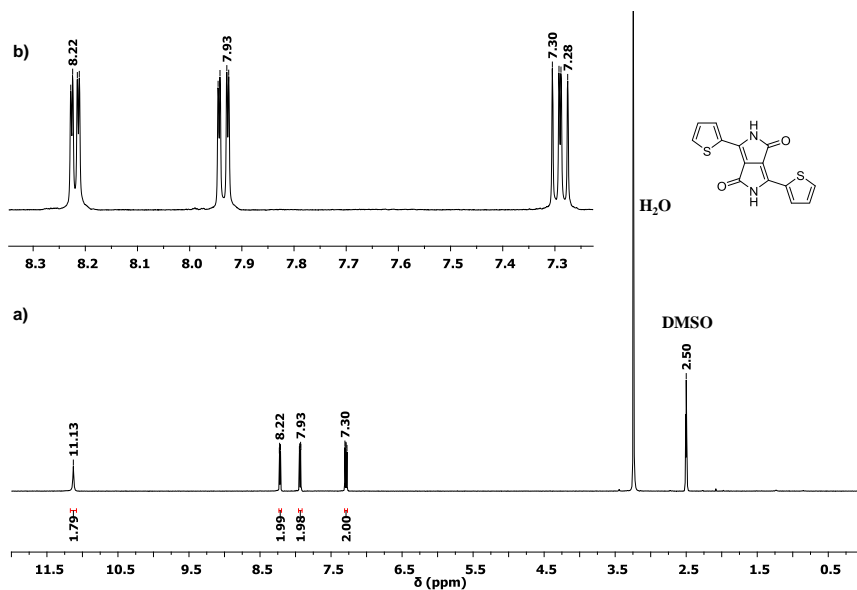
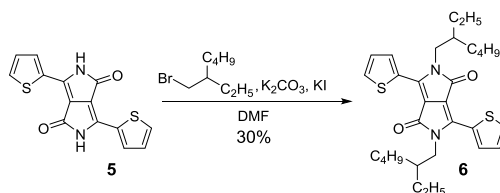


Figura 2.22. a)  $^1\text{H-RMN}$  ( $\text{DMSO-}d_6$ ,  $45^\circ\text{C}$ ) del dicetopirrolpirrol **5** y b) ampliación de la zona aromática.

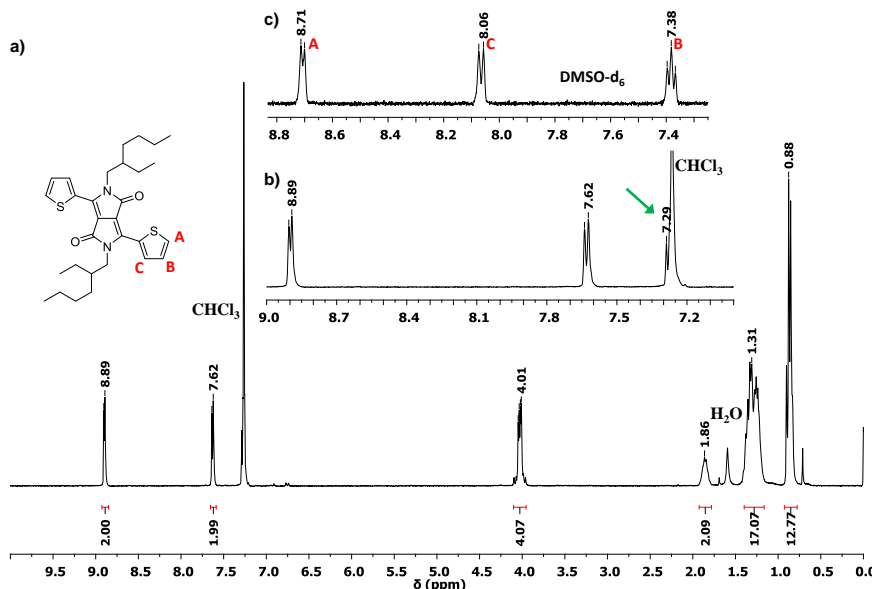
El DPP **6** se sintetizó por N-alkilación del DPP **5** con 3-(bromometil)heptano (**Esquema 2.2**) con un rendimiento máximo de un 30%, utilizando las condiciones de reacción más comunes en la literatura. Se observó que durante la reacción compiten la O y la N-alkilación. El derivado **6** se purificó con columna cromatográfica y con sucesivos lavados con metanol, con el fin de eliminar todo el derivado O-alkilado. Por otra parte, se observó que la adición de yoduro de potasio a la reacción mejoraba discretamente el rendimiento de ésta (de un 25% a un 30%), lo que puede deberse al intercambio I-Br, que dota a la cadena alquílica de mayor reactividad.



Esquema 2.2. Reacción de N-alkilación para la obtención del dicetopirrolpirrol **6**.

El DPP **6** se caracterizó por  $^1\text{H-RMN}$ , coincidiendo con lo descrito en la bibliografía.<sup>153</sup> En la **Figura 2.23** se observa el espectro de la molécula realizado en cloroformo deuterado, apareciendo la señal del protón A (8.89 ppm, **Figura 2.23b**) a campos más bajos que en el caso del DPP **5**. La señal a 7.29 ppm se atribuyó al protón B (**Figura 2.23b**), pero para comprobar que, efectivamente, se trataba de ese protón se hizo el análisis en  $\text{DMSO-}d_6$  (**Figura 2.23c**), confirmando la hipótesis a través de las constantes de acoplamiento.

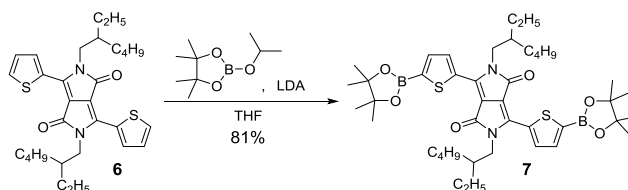
<sup>153</sup> L. Huo, J. Hou, H.-Y. Chen, S. Zhang, Y. Jiang, T. L. Chen, Y. Yang, *Macromolecules*, **2009**, *17*, 6564.



**Figura 2.23.** a)  $^1\text{H}$ -RMN (25°C,  $\text{CDCl}_3$ ) del dicetopirrolopirrol **6**. b) ampliación de la zona aromática en  $\text{CDCl}_3$  y c) ampliación de la zona aromática en  $\text{DMSO-d}_6$  a 45°C.

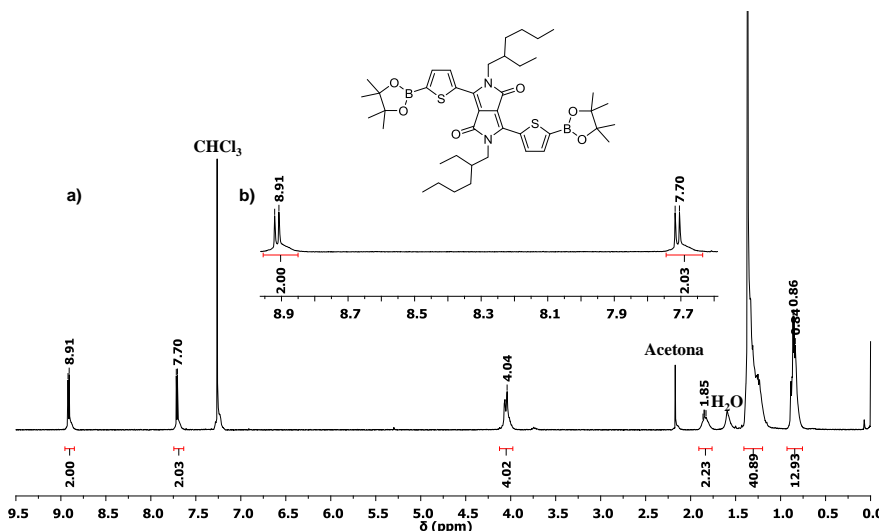
El derivado **6** es un compuesto soluble en disolventes orgánicos volátiles comunes, lo que le da una mayor versatilidad química. Para nuestros objetivos, necesitábamos obtener cuatro intermedios de síntesis diferentes a partir de esta molécula precursora: el diéster borónico de DPP para acoplamientos de Suzuki-Miyaura, el 3,6-bisftalonitrilDPP para una reacción de ciclotetramerización, el 3,6-dietinilDPP y el 3-etinilDPP para sendos acoplamientos de Sonogashira.

El diéster borónico de DPP **7** se obtuvo con un rendimiento del 81% por reacción del DPP **6** con diisopropilamido de litio (LDA, del inglés “*lithium diisopropylamide*”) y 2-isopropoxi-4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaborolano en THF seco a -25°C (**Esquema 2.3**). El LDA se adicionó gota a gota, después de lo cual la temperatura se subió a 0°C. Tras dos horas a esa temperatura se añadió HCl para neutralizar el medio básico y se dejó que alcanzara *rt* (del inglés “*room temperature*”, temperatura ambiente). Finalmente, se purificó por precipitación del producto en acetona y posterior filtrado.



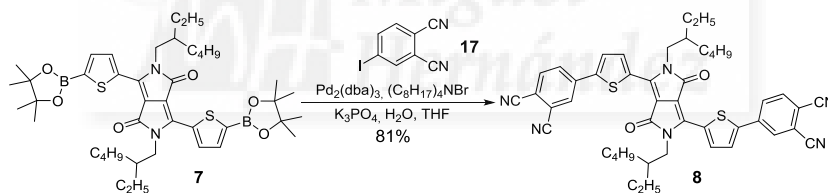
**Esquema 2.3.** Síntesis del diéster borónico **7**.

El DPP **7** fue caracterizado mediante  $^1\text{H}$ -RMN (**Figura 2.24**), coincidiendo con lo descrito en la bibliografía.<sup>154</sup>



**Figura 2.24.** a)  $^1\text{H}$ -RMN (25°C,  $\text{CDCl}_3$ ) del dicetopirrolpirrol **7** y b) ampliación de la zona aromática.

El 3,6-bis(ftalonitriltenil)DPP **8** es un intermedio que se sintetizó con un 81% de rendimiento por acoplamiento de Suzuki (**Esquema 2.4**) entre el diéster borónico **7** y el 4-yodoftalonitrilo (**17**).



**Esquema 2.4.** Síntesis del intermedio **8**.

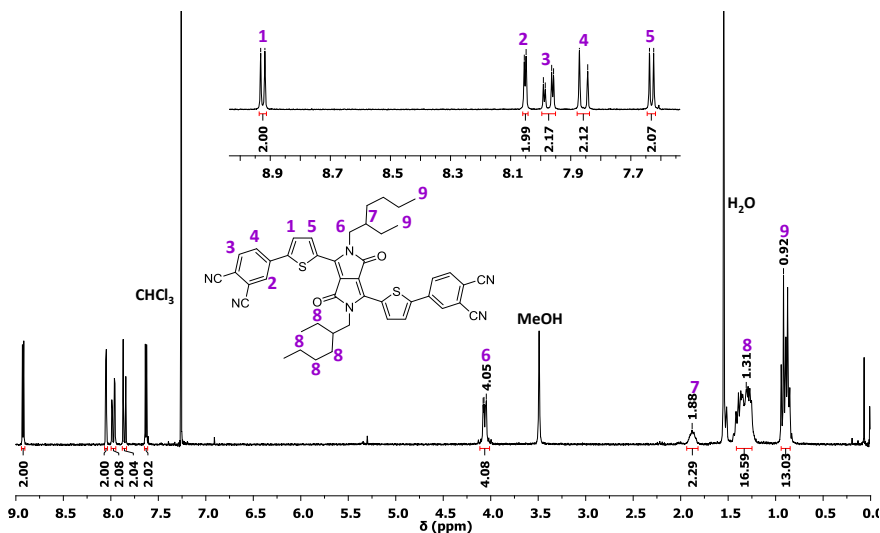
El DPP **8** es poco soluble a temperatura ambiente en disolventes orgánicos comunes como el cloroformo, el diclorometano y el tolueno; es bastante soluble en THF, aunque con el tiempo precipita.

Se caracterizó por  $^1\text{H}$ -RMN,  $^{13}\text{C}$ -RMN, espectrofotometría UV-Vis e IR y espectrometría de masas MALDI-TOF (del inglés “*matrix-assisted laser desorption/ionization time of flight*”).

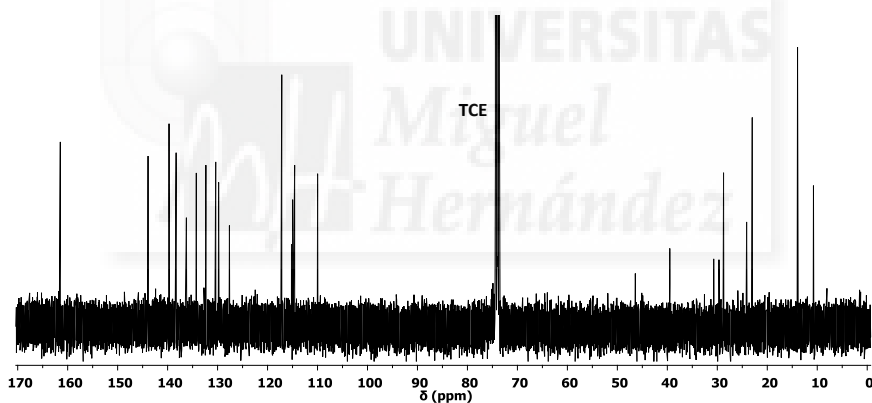
El espectro  $^1\text{H}$ -RMN se realizó en  $\text{CDCl}_3$  (**Figura 2.25**). El espectro de  $^{13}\text{C}$ -RMN se llevó a cabo en 1,1,2,2-tetracloroetano (TCE) a 80°C, debido a que a temperatura ambiente la solubilidad de este derivado es limitada, por lo que tiende a precipitar. Este último espectro es relativamente complejo, aunque se ven claramente las señales de los carbonos de

<sup>154</sup> H. Bürckstümmer, A. Weissenstein, D. Bialas, F. Würthner, *J. Org. Chem.*, **2011**, 76, 2426.

los grupos nitrilo y el número de señales coincide con el número de carbonos no equivalentes (**Figura 2.26**).

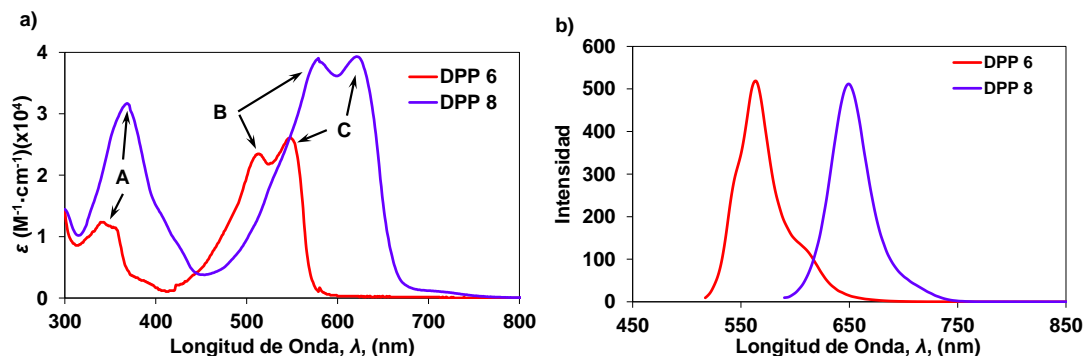


**Figura 2.25.**  $^1\text{H-RMN}$  (25°C,  $\text{CDCl}_3$ ) de 3,6-bis(ftalonitrilienil)DPP 8.



**Figura 2.26.**  $^{13}\text{C-RMN}$  (80°C, TCE) del DPP 8.

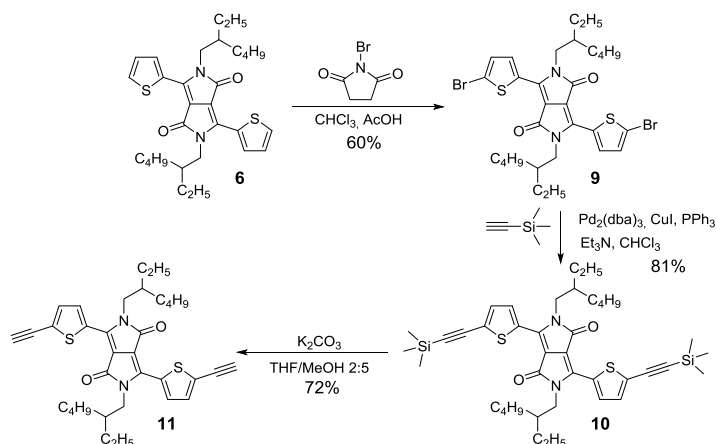
En la **Figura 2.27a** se muestra el espectro UV-Vis de absorción del compuesto **8** comparándolo con el del DPP **6**. Se puede apreciar un desplazamiento batocrómico de todos los máximos de absorción del DPP **8** con respecto a los del DPP **6**. Así, el máximo **A** del DPP **8** (363 nm) dista 29 nm del máximo **A** del DPP **6** (334 nm), aunque la diferencia es aún mayor entre los máximos **B** y **C**, cuya diferencia es de 67 nm y 69 nm respectivamente (DPP **6**: 507 y 574 nm; DPP **8**: 574 y 614 nm). Este desplazamiento hacia el rojo se puede explicar por la ampliación de la conjugación del derivado **8** a través de las unidades de ftalonitrilo. Asimismo, se exponen los espectros de fluorescencia de ambos derivados de DPP (**Figura 2.27b**).



**Figura 2.27.** a) Espectros UV-Vis del DPP 8 (línea lila) y el DPP 6 (línea roja) en diclorometano. b) Espectros de fluorescencia de 8 (línea lila, normalizado) y 6 (línea roja) también en diclorometano.

La síntesis del 3,6-dietinilDPP **11** implicó, en primer lugar, la bromación del DPP **6** que, mediante un acoplamiento de Sonogashira con etiniltrimetilsilano y subsiguiente desprotección, condujo a la obtención del 3,6-dietinilDPP que necesitábamos.

El derivado 3,6-dibromado de DPP **9** se sintetizó con un 60% de rendimiento por sustitución electrófila aromática sobre el DPP **6** con *N*-bromosuccinimida (NBS) (**Esquema 2.5**). Las solubilidades del DPP y la NBS son muy distintas; mientras que el DPP se disuelve fácilmente en cloroformo la NBS es soluble en agua y ácido acético (AcOH). Así, el DPP **6** se disolvió en cloroformo con 1 mL de AcOH y se añadió la NBS (1.2 equivalentes; 1mol DPP:2.4 mol NBS) disuelta en la mínima cantidad de AcOH, gota a gota y protegiendo el sistema de la luz. La reacción ocurrió de forma casi instantánea. Cuando se añadió un exceso de NBS superior a 1.2 equivalentes, lejos de incrementar el rendimiento, solo se consiguió degradar el DPP, posiblemente a través de reacciones radicalarias. Las ocasiones en la que no se incluyó AcOH a la disolución de DPP/cloroformo antes de añadir la NBS no se observó formación de DPP 3,6-dibromado de manera inmediata. Así pues, se comprobó que el método utilizado permite la obtención rápida de derivado dibromado.

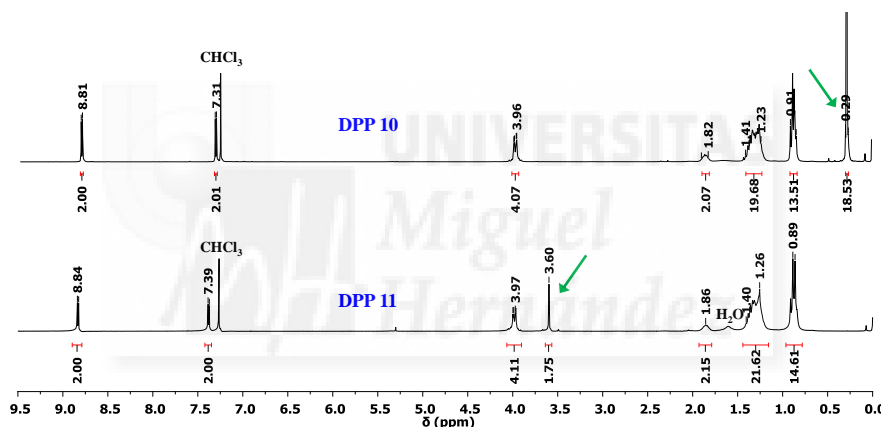


**Esquema 2.5.** Síntesis del 3,6-dibromoDPP por sustitución electrófila aromática.

El DPP **9** se caracterizó por  $^1\text{H}$ -RMN, contrastando con la literatura que se trataba del producto buscado.<sup>155</sup>

El 3,6-bis(trimetilsililetinil)-DPP **10** fue el producto de la reacción de acoplamiento de Sonogashira que se muestra en el **Esquema 2.5**. El producto se obtuvo con un 81% de rendimiento, corroborando su estructura mediante  $^1\text{H}$ -RMN (**Figura 2.28**).<sup>156</sup>

La desprotección del triple enlace se llevó a cabo en MeOH/THF con  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , obteniéndose el intermedio **11** con un 72% de rendimiento (**Esquema 2.6**).<sup>157</sup> En la **Figura 2.28** se muestran los espectros de  $^1\text{H}$ -RMN de los DPPs **10** y **11**, apreciándose la desaparición del pico a 0.29 ppm correspondiente a los protones de los grupos trimetilsililo y la aparición de los dos protones etínicos a 3.60 ppm. Por otra parte, se nota un ligero apantallamiento por los grupos trimetilsililo del DPP **10** con respecto a los protones del DPP **11**.



**Figura 2.28.**  $^1\text{H}$ -RMN (25°C,  $\text{CDCl}_3$ ) de los dicetopirrolopirroles **10** y **11**.

Para la síntesis del 3-etinilDPP **14** se siguió un procedimiento análogo al del de la síntesis del 3,6-dietinilDPP.

Se comenzó con la bromación con NBS de la posición 3 del DPP **6** (**Esquema 2.6**). Las condiciones de reacción fueron similares a las anteriormente descritas para sintetizar el dibromoDPP **9**, con la salvedad de que se añadió un equivalente de NBS por cada equivalente de DPP **6** (1 mol de DPP/1 mol NBS) y la adición de la disolución de NBS en AcOH sobre la de DPP en cloroformo y AcOH se realizó a 5°C. El rendimiento con el que se obtuvo el DPP **12** fue del 54%.

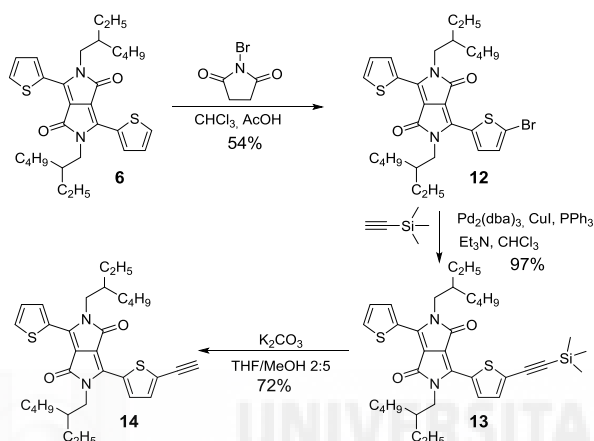
<sup>155</sup> E. Zhou, S. Yamakawa, K. Tajima, C. Yang, K. Hashimoto, *Chem. Mater.*, **2009**, *21*, 4055.

<sup>156</sup> A. Lafleur-Lambert, S. Rondeau-Gagné, A. Soldera, J.-F. Morin, *Tetrahedron letters*, **2011**, *52*, 5008.

<sup>157</sup> J. B. Lee, K. H. Kim, C. S. Hong, D. H. Choi, *J. Polym. Sci. Part A. Polym. Chem.*, **2012**, *50*, 2809.

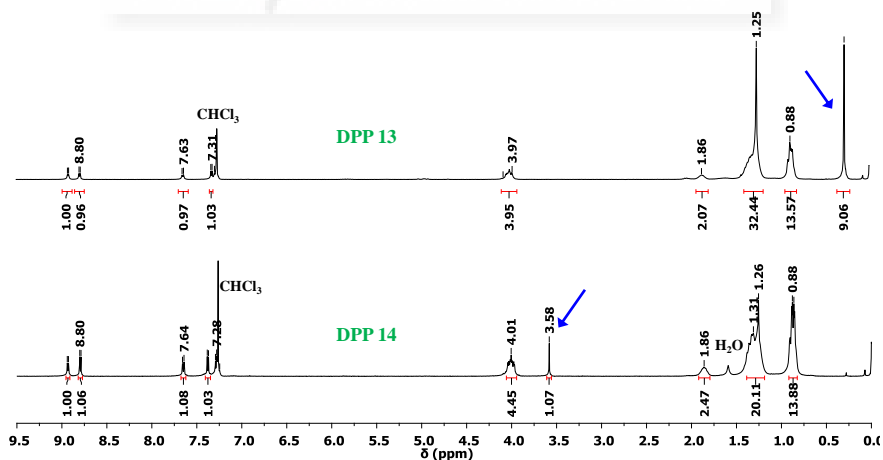
El DPP **12** se caracterizó por  $^1\text{H}$ -RMN y se comprobó que los desplazamientos químicos coincidían con la bibliografía.<sup>158</sup>

El 3-etinilDPP **14** se obtuvo por acoplamiento de Sonogashira del DPP **12** y etiniltrimetilsilano (DPP **13**, 97% de rendimiento) y posterior desprotección de la posición etinilica con un 72% de rendimiento con  $\text{K}_2\text{CO}_3$  en THF/MeOH 5:3 (**Esquema 2.6**).



**Esquema 2.6.** Síntesis del DPP **13** y su desprotección para dar el DPP **14**.

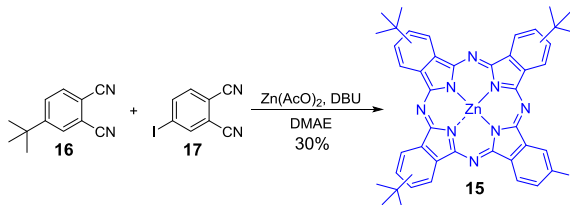
En la **Figura 2.29** se exponen los espectros de  $^1\text{H}$ -RMN de los DPPs **13** y **14**. En esta ocasión también se aprecia la desaparición de los protones del grupo trimetilsililo a 0.28 ppm para dar lugar al protón etinílico a 3.58 ppm.<sup>157</sup>



**Figura 2.29.**  $^1\text{H}$ -RMN (25°C,  $\text{CDCl}_3$ ) de los dicetopirrolopirroles **13** y **14**.

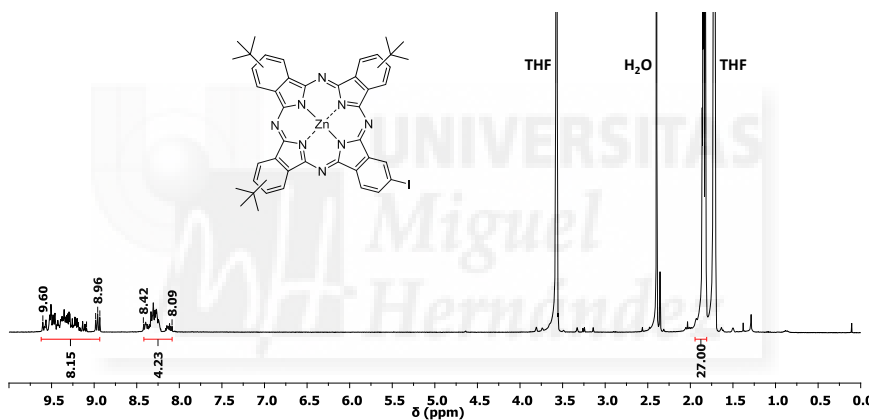
<sup>158</sup> D. Sahu, C.-H. Tsai, H.-Y. Wei, K.-C. Ho, F.-C. Chang, C.-W. Chu, *J. Mater. Chem.*, **2012**, 22, 7945.

El 2-yodo-6,16,23-tri-*tert*-butil-ftalocianinato de zinc (**15**) fue sintetizado con un 30% de rendimiento como se describe en la literatura,<sup>159</sup> por ciclotetramerización en dimetilaminoetanol (DMAE) de 4-*tert*-butilftalonitrilo (**16**) y 4-yodoftalonitrilo (**17**) (3:1) en presencia de acetato de zinc y 1,8-diazabicycloundec-7-eno (DBU) (**Esquema 2.7**).



**Esquema 2.7.** Síntesis de la ftalocianina **15**.

La Pc **15** se caracterizó por <sup>1</sup>H- RMN en THF-*d*<sub>8</sub> (**Figura 2.30**). El espectro es complejo debido a que se trata de una mezcla de regioisómeros, por lo que las señales de los protones aromáticos son dos multipletes a 9.60-8.96 ppm y 8.42-8.09 ppm, respectivamente.



**Figura 2.30.** <sup>1</sup>H-RMN (35°C, THF-*d*<sub>8</sub>) de la ftalocianina **15**.

## 2.4.2. Síntesis y caracterización de díadas y tríadas basadas en dicetopirrolpirroles y ftalocianinas

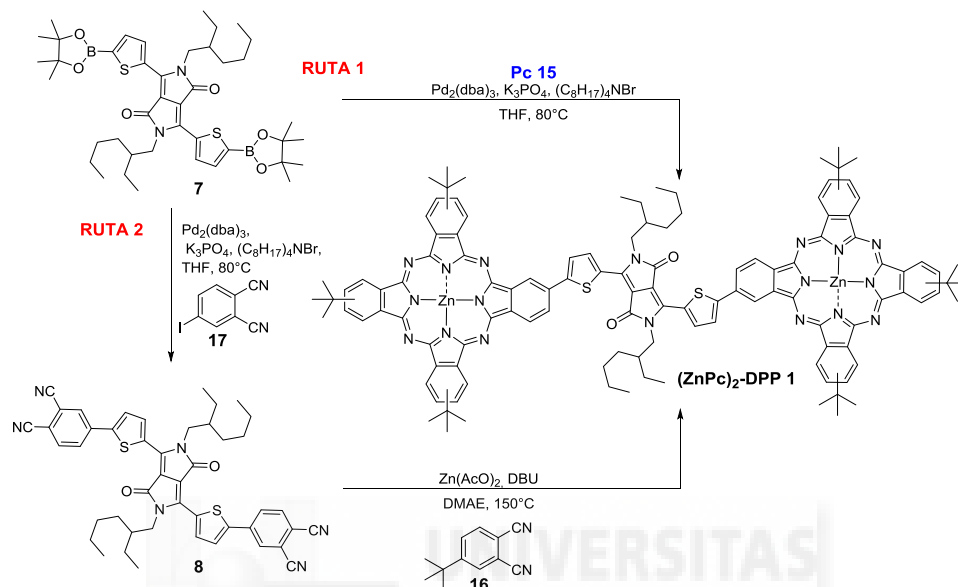
### 2.4.2.1. Síntesis y caracterización de la tríada (ZnPc)<sub>2</sub>-DPP **1**

La tríada (ZnPc)<sub>2</sub>-DPP **1** fue la cabeza de serie de la nueva familia de derivados totalmente conjugados basados en dicetopirrolpirroles y ftalocianinas. Su estructura consiste en dos unidades de ftalocianina unidas mediante enlaces simples a las posiciones 3 y 6 del ditienilDPP **6**. Se preparó mediante dos rutas sintéticas diferentes con el objeto de saber cuál de ellas permitía obtener el producto con un mayor rendimiento, aunque la

<sup>159</sup> E. M. Maya, P. Vázquez, T. Torres, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 2004.



hipótesis de partida fue que la primera de ellas, por ser más convergente, sería la que proporcionaría mayor rendimiento (**Esquema 2.8**).



**Esquema 2.8.** Rutas de síntesis de la tríada  $(\text{ZnPc})_2\text{-DPP 1}$ .

**Ruta 1:** Esta ruta supuso el acoplamiento de Suzuki del diésterborónico **7** con la ftalocianina **15**, obteniéndose así la tríada **1** con un 65% de rendimiento, siendo el rendimiento global del 3.3%.

**Ruta 2:** Esta aproximación implicó la condensación estadística del bisftalonitriloDPP **8** con el ftalonitrilo **16** en presencia de acetato de cinc con un 9% de rendimiento. El rendimiento global de esta segunda ruta fue del 1.2%.

La ruta 1 exhibió un rendimiento casi tres veces superior al de la ruta 2, por lo que se eligió para la síntesis de este derivado. Sin embargo, la ruta 2 ofrece la posibilidad de sintetizar por condensación estadística una amplia variedad de ftalocianinas con diferentes sustituyentes periféricos que darían lugar a distintas propiedades optoelectrónicas.

La tríada **1** es bastante soluble en disolventes orgánicos comunes como el diclorometano, el cloroformo y, especialmente, el tetrahidrofurano (THF).

El derivado fue caracterizado por  $^1\text{H}$ -RMN, espectrofotometrías UV-Vis e IR, espectrometría de masas MALDI-TOF y análisis elemental.

A pesar de que se utilizó THF- $d_8$ , que es un disolvente coordinante, el espectro de  $^1\text{H}$ -RMN consta de bandas anchas y poco definidas debido al apilamiento por fuertes interacciones  $\pi$ - $\pi$  intermoleculares y a la presencia de distintos regioisómeros (**Figura 2.31**).

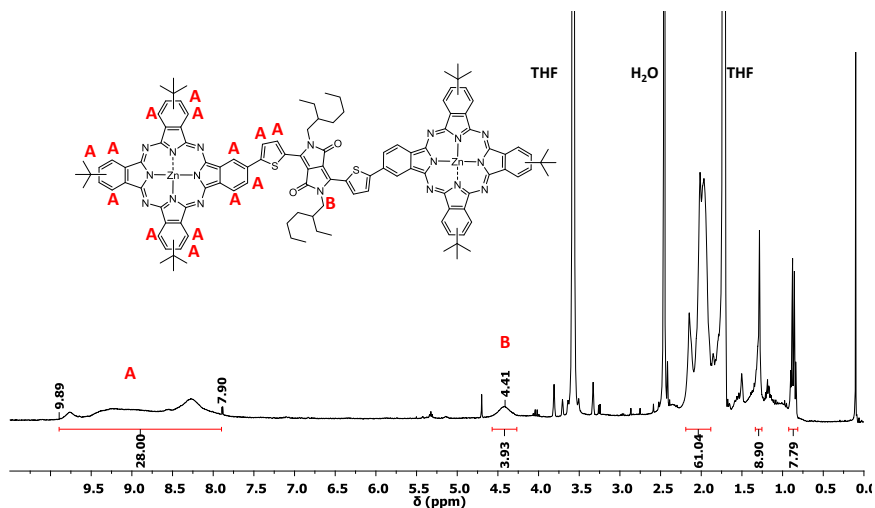


Figura 2.31.  $^1\text{H-RMN}$  (25°C,  $\text{THF-d}_8$ ) de la tríada  $(\text{ZnPc})_2\text{-DPP 1}$ .

El espectro de masas de la tríada **1** se muestra en la **Figura 2.32** junto con el patrón isotópico experimental y el teórico, los cuales coinciden bien.

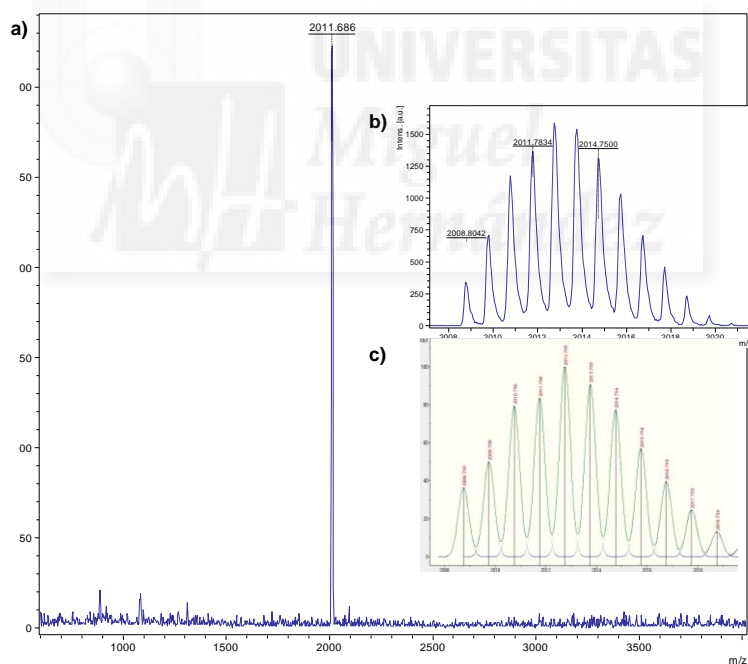
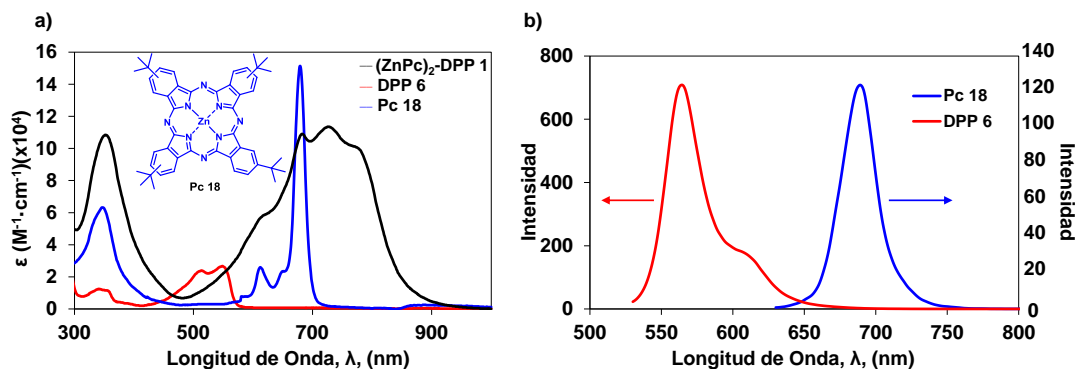


Figura 2.32. a) Espectro MALDI-TOF de la tríada  $(\text{ZnPc})_2\text{-DPP 1}$ . b) Patrón isotópico de la tríada **1** y b) patrón isotópico teórico de la misma.

El espectro UV-Vis de la tríada **1** se muestra en la **Figura 2.33a** junto con los del DPP **6** y la tetra-*tert*-butilftalocianina **18**, todos ellos realizados en cloroformo. A comparación de la banda Q de la Pc **18**, la banda Q de la tríada  $(\text{ZnPc})_2\text{-DPP 1}$  es mucho más ancha (máximos a 675, 719 y 769 nm), casi llega al infrarrojo cercano, lo cual revela la

existencia de un solapamiento de los orbitales entre las unidades de Pc y la de DPP que conduce a fuertes interacciones entre dichas unidades en el estado fundamental.



**Figura 2.33.** a) Espectros UV-Vis de la tríada (ZnPc)<sub>2</sub>-DPP 1 (línea negra), el DPP 6 (línea roja) y la Pc 18 (línea azul) en cloroformo. b) Espectros de fluorescencia de la ftalocianina 18 (línea azul) y el dicetopirrolpirrol 6 (línea roja).

Mientras que tanto la Pc 18 como el DPP 6 mostraron bandas de fluorescencia en cloroformo (689 nm para 18 y 564 nm y 609 nm para 6), la fluorescencia de 1 está anulada, presumiblemente por una transferencia electrónica y/o de energía entre las unidades de Pc y DPP (Figura 2.33b, Tabla 2.1). El gap óptico se calculó con la intersección de la tangente con el eje de abscisas en la gráfica de absorbancia. Este fenómeno se discutirá más adelante.

El espectro UV-Vis de 1 también se estudió en disolución de THF y en estado sólido, lo que reveló diferencias significativas con respecto al espectro en cloroformo (Figura 2.34). El espectro tomado en THF tiene una estructura fina y bien resuelta porque los átomos de oxígeno del disolvente se coordinan con los de cinc, previniendo la agregación por interacciones  $\pi$ - $\pi$ . El espectro presenta máximos a 350 nm (banda Soret), 674 nm y 729 nm (bandas Q<sub>1</sub> y Q<sub>2</sub>, que se atribuyen a la presencia de regioisómeros), y una banda vibrónica a 605 nm (perteneciente a la unidad de DPP). El espectro en cloroformo es menos fino y definido, exhibiendo coeficientes de extinción molar ( $\epsilon$ ) inferiores debido a la agregación por interacciones  $\pi$ - $\pi$ , con una banda Q centrada en 719 nm que va desde 550 nm a 850 nm aproximadamente. La banda Soret solo sufre un desplazamiento batocrómico de 2 nm (352 nm) respecto al espectro en THF. Por último, el espectro de 1 en estado sólido es aún más grosero y ancho que el realizado en cloroformo, con una banda Q de unos 400 nm de amplitud centrada a 730 nm.

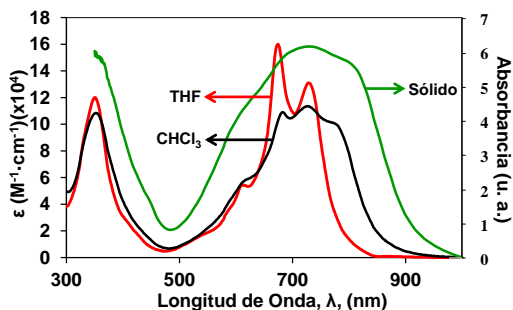
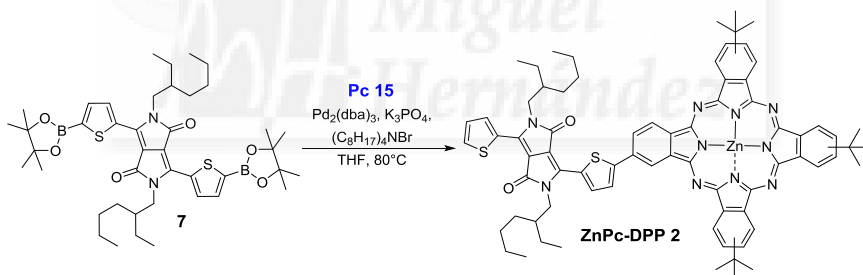


Figura 2.34. Espectros UV-Vis de la tríada  $(\text{ZnPc})_2\text{-DPP 1}$  en cloroformo (línea negra), en THF (línea roja) y en estado sólido (línea verde).

#### 2.4.2.2. Síntesis y caracterización de la díada ZnPc-DPP 2

La díada **ZnPc-DPP 2** se diseñó con una sola unidad de Pc enlazada con un enlace simple a la posición 3 del ditienilDPP **6**. La síntesis de la díada **ZnPc-DPP 2** (Esquema 2.9) fue muy similar a la de la tríada **1**. Se hizo reaccionar un equivalente de diéster borónico **7** con un equivalente de yodoftalocianina **15** (1 mol de **7**/1 mol de **15**) mediante acoplamiento de Suzuki, obteniendo **2** con un 30% de rendimiento. Se partió del DPP **7** porque no se logró sintetizar ni el monoéster borónico ni el derivado de estaño correspondiente, lo que obligó a utilizar un acoplamiento muy poco selectivo.



Esquema 2.9. Síntesis de la díada **ZnPc-DPP 2**.

La díada **2** resultó más soluble que la tríada **1** en disolventes orgánicos comunes como el diclorometano y el cloroformo, siendo muy soluble en THF. Se caracterizó mediante  $^1\text{H}$ -RMN, espectrofotometrías UV-Vis e IR y espectrometría de masas MALDI-TOF (del inglés “*matrix-assisted laser desorption/ionization time of flight*”).

El espectro de  $^1\text{H}$ -RMN se hizo en  $\text{THF-}d_8$  a  $35^\circ\text{C}$  con el fin de reducir las interacciones  $\pi$ - $\pi$  intermoleculares, lográndose una mayor resolución que en el caso de la tríada  $(\text{ZnPc})_2\text{-DPP 1}$  y pudiéndose asignar mejor las señales a los diferentes protones (Figura 2.35). Las señales de los protones B y C de los tiofenos estarían contenidas en un multiplete centrado en 8.92 ppm, las de los protones E y F se situarían a 7.78 y 7.92 ppm respectivamente, y la del protón G se puede atribuir al multiplete centrado en 7.25 ppm.

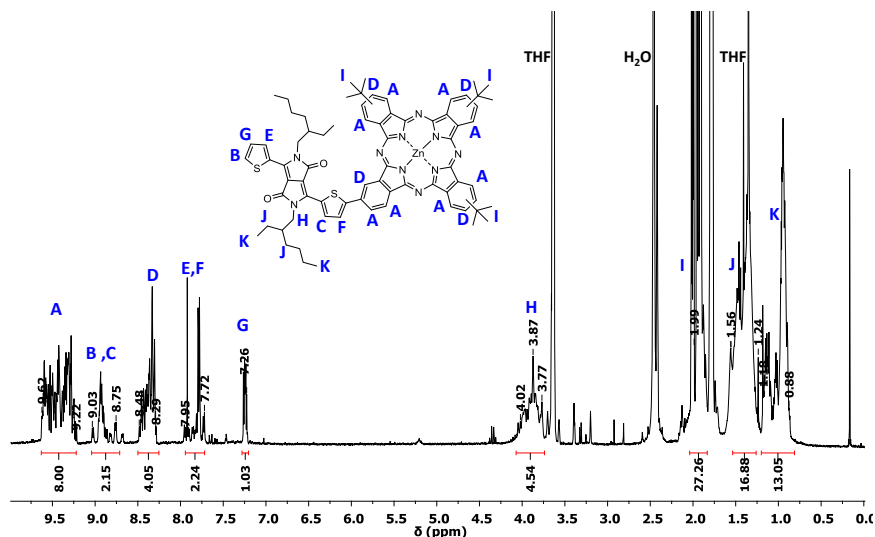


Figura 2.35.  $^1\text{H-RMN}$  ( $35^\circ\text{C}$ ,  $\text{THF-d}_8$ ) de la díada **ZnPc-DPP 2**.

La estructura de la nueva díada se corroboró también por espectrometría de masas MALDI-TOF (Figura 2.36). El patrón isotópico teórico y el experimental coinciden satisfactoriamente.

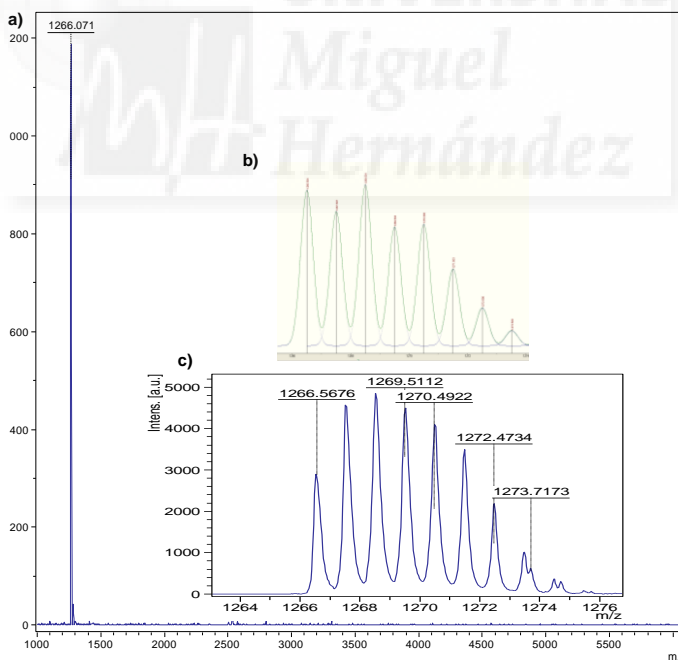
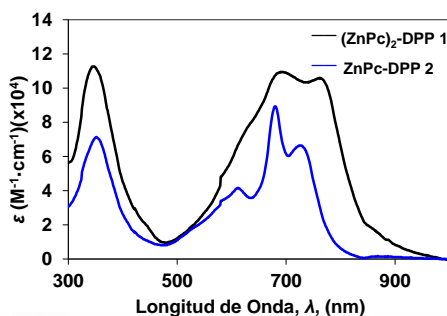


Figura 2.36. a) Espectro MALDI-TOF de la díada **ZnPc-DPP 2**. b) Patrón isotópico teórico de la díada **2** y b) patrón isotópico experimental de la misma.

El espectro de absorción UV-Vis se midió en diclorometano y se comparó con el espectro de la tríada **1** medido en el mismo disolvente (Figura 2.37). La banda B o Soret se

sitúa en 346 nm, 6 unidades desplazada hacia el rojo respecto a la banda Soret de **1**. El espectro de absorción presenta una banda vibrónica a 609 que podría atribuir a la unidad de DPP. La banda Q se desdobra claramente en dos picos con máximos a 680 y 726 nm debido a la presencia de regioisómeros y a que el sistema posee baja simetría. Los coeficientes de extinción molar en los máximos de absorbancia son de  $10.7 \times 10^4 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{M}^{-1}$  para la tríada **1** y de  $8.9 \times 10^4 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{M}^{-1}$  para la díada **2**, lo que supone casi un 20% menos de absorbancia para la díada **2**. Este hecho se explica porque las unidades de ftalocianina son las que más contribuyen en el sistema a la absorción de luz.

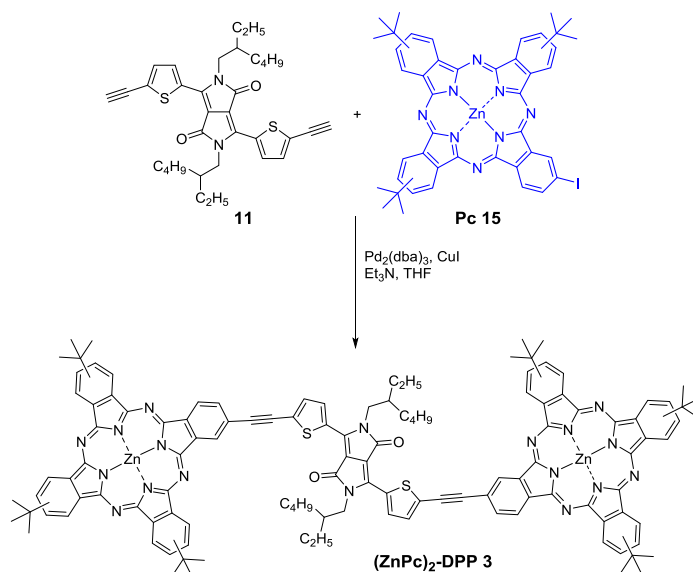


**Figura 2.37.** Espectros UV-Vis de la tríada  $(\text{ZnPc})_2\text{-DPP 1}$  (línea negra) y la díada  $\text{ZnPc-DPP 2}$  (línea azul) en diclorometano.

Cuando se midió la fluorescencia en diclorometano se observó que, como en el caso de **1**, estaba anulada, por lo que el gap óptico también se calculó con la intersección de la tangente con el eje de abscisas en la gráfica de absorbancia.

#### 2.4.2.3. Síntesis y caracterización de la tríada $(\text{ZnPc})_2\text{-DPP 3}$

La tríada  $(\text{ZnPc})_2\text{-DPP 3}$  es estructuralmente análoga a la tríada **1**, con enlaces triples conectando las dos unidades de ftalocianina a la unidad central de dietinilDPP. Se sintetizó por acoplamiento de Sonogashira entre el 3,6-dietinilDPP **11** y la yodofalocianina **15** con un 35% de rendimiento (**Esquema 2.10**).



La tríada **3** es poco soluble a temperatura ambiente en disolventes orgánicos comunes como el diclorometano, el cloroformo y el tolueno por su fuerte tendencia a agregarse, aunque resulta muy soluble en THF porque posee capacidad de coordinarse con los átomos de zinc de las Pcs. Se caracterizó por  $^1\text{H}$ -RMN, espectrofotometrías UV-Vis e IR y espectrometría de masas MALDI-TOF.

El espectro de  $^1\text{H}$ -RMN se tomó en disolución de THF- $d_8$  a  $35^\circ\text{C}$  (**Figura 2.38**). Como sucede con el espectro de la tríada **1**, el espectro de la tríada **3** está poco resuelto debido a las fuertes interacciones  $\pi$ - $\pi$  intermoleculares y a la presencia de regioisómeros, apreciándose solo un conjunto de bandas en la zona aromática entre 9.54 y 7.67 ppm.

En el espectro de masas MALDI-TOF (**Figura 2.39a**), que es complejo, se detecta el derivado  $\text{ZnPc-DPP 3}$  y se comprueba que el patrón isotópico teórico (**Figura 2.39b**) es comparable al experimental (**Figura 2.39c**).

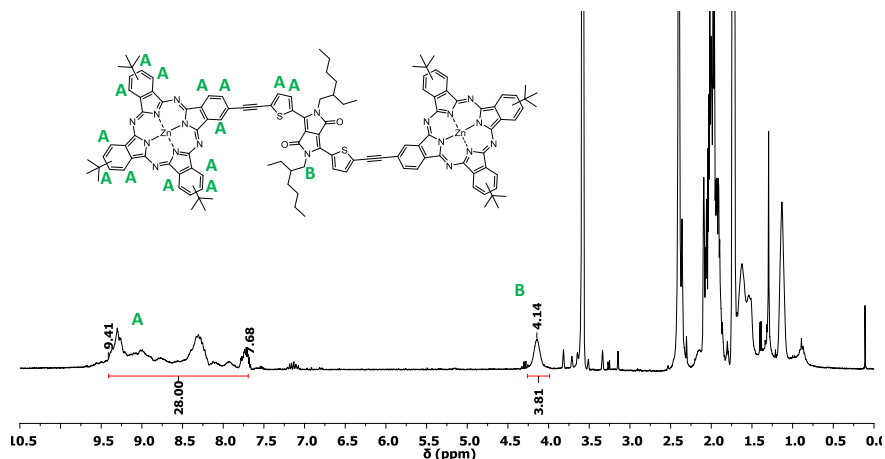


Figura 2.38.  $^1\text{H-NMR}$  ( $35^\circ\text{C}$ ,  $\text{THF-d}_8$ ) de la tríada  $(\text{ZnPc})_2\text{-DPP 3}$ .

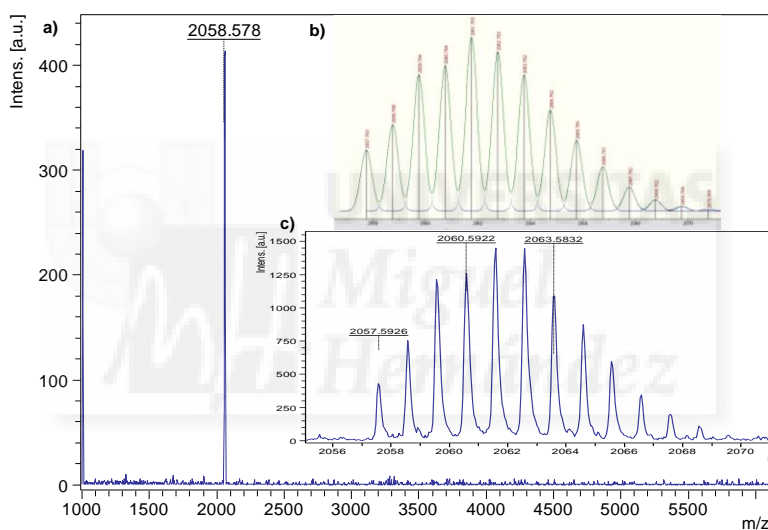
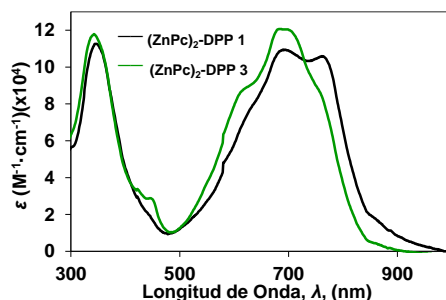


Figura 2.39. a) Espectro MALDI-TOF de la tríada  $(\text{ZnPc})_2\text{-DPP 3}$ . b) Patrón isotópico teórico de **3** y c) patrón isotópico experimental de la misma.

En la **Figura 2.40** se muestran los espectros de absorción de las tríadas **1** y **3** en diclorometano. En general, el espectro de **3** se encuentra hipsocrómicamente desplazado respecto al de **1**. La banda B de **3** aparece con un máximo a 336 nm, muy similar a al máximo de la banda B de **1** (340 nm). Las bandas Q de ambas tríadas presentan importantes diferencias. Mientras que la banda Q de **1** se desdobra claramente en dos máximos a 682 ( $Q_1$ ) y 756 nm ( $Q_2$ ), la banda Q de **3** posee dos máximos más próximos entre sí, a 674 ( $Q_1$ ) y 685 nm ( $Q_2$ ). Por otra parte, los coeficientes de extinción molar ( $\epsilon$ ) de la tríada **3** son mayores que los de la tríada **1** ( $10.9 \times 10^4$  vs  $12.1 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ). Estas diferencias- el desplazamiento hipsocrómico de los máximos de absorción, la distinta forma de la banda Q, así como los mayores valores de  $\epsilon$ - se pueden atribuir a que la estructura de **3** es un sistema conjugado más extendido y presumiblemente más rígido que el de la tríada **1**. La tríada **3**



también tiene la emisión fluorescente anulada, como sucede en los casos de la tríada **1** y la díada **2**.

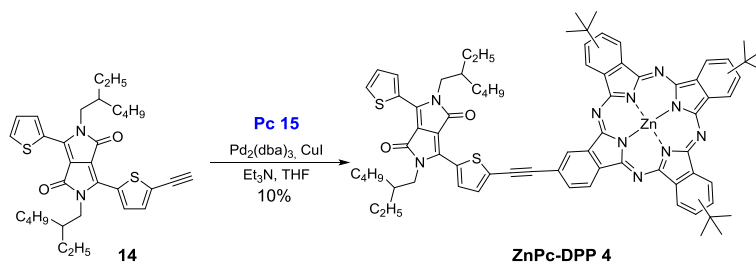


**Figura 2.40.** Espectros UV-Vis de la tríada  $(\text{ZnPc})_2\text{-DPP 1}$  (línea negra) y la tríada  $(\text{ZnPc})_2\text{-DPP 3}$  (línea verde) en diclorometano.

#### 2.4.2.4. Síntesis y caracterización de la díada $\text{ZnPc-DPP 4}$

La díada  $\text{ZnPc-DPP 4}$  (**Esquema 2.11**) es el último miembro de la nueva familia de moléculas altamente conjugadas basadas en ftalocianinas y dicetopirrolpirroles que se va a describir en la presente tesis. Su estructura consta de una unidad de ftalocianina unida a la posición 3 del ditiénildPP **6** a través de un triple enlace, por lo que es a la tríada **3** lo que la díada **2** es a la tríada **1**.

En el **Esquema 2.11** se muestra la síntesis de la díada **4**, tratándose de un acoplamiento de Sonogashira entre el DPP **14** y la Pc **15**. El rendimiento máximo de esta reacción es llamativamente bajo (10%), y presumiblemente se debe a que la reacción de homoacoplamiento del 3-etinildPP **14** es mucho más rápida que el acoplamiento Pc-DPP. Tanto es así, que en las primeras tentativas de sintetizar la díada a penas se pudo detectar la aparición de la misma. Se trató de bajar la probabilidad de esta reacción de homoacoplamiento añadiendo casi el doble de equivalentes de Pc que de DPP y diluyendo la reacción, lo cual condujo a la obtención del producto deseado, aunque no se logró superar ese 10% de rendimiento.

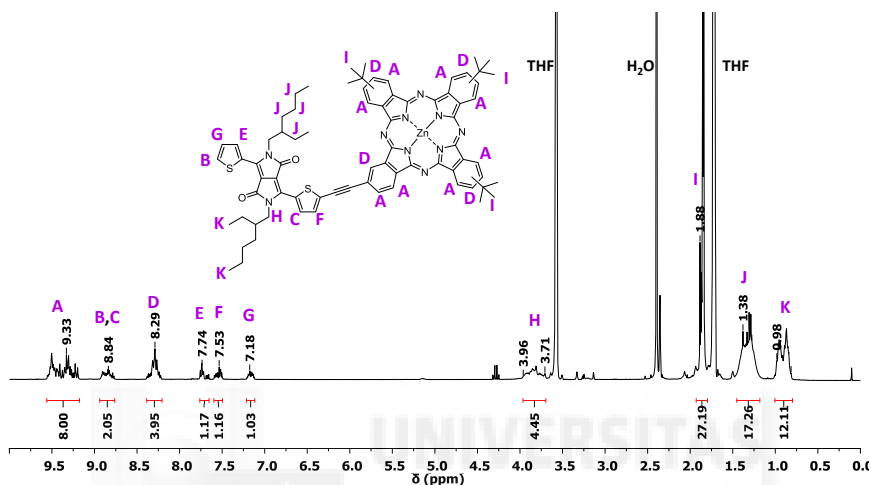


**Esquema 2.11.** Síntesis de la díada  $\text{ZnPc-DPP 4}$ .

La díada **4** es soluble en la mayoría de disolventes orgánicos comunes como el cloroformo y el tolueno y, al igual que los derivados de DPP-Pc anteriormente descritos,

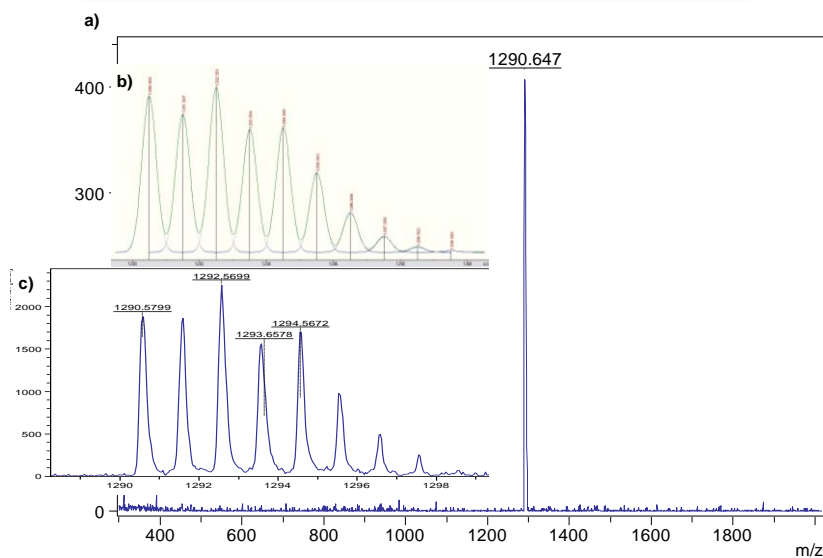
especialmente en THF. Se caracterizó por  $^1\text{H}$ -RMN, espectrofotometrías UV-Vis e IR y espectrometría de masas MALDI-TOF.

El espectro de  $^1\text{H}$ -RMN se realizó en  $\text{THF-}d_8$  a  $35^\circ\text{C}$ , disminuyendo así las interacciones  $\pi$ - $\pi$  intermoleculares, lo que permitió la asignación de las diferentes señales (**Figura 2.41**). Cuando este espectro se compara con el de la díada **ZnPc-DPP 2** no se encuentran diferencias significativas.



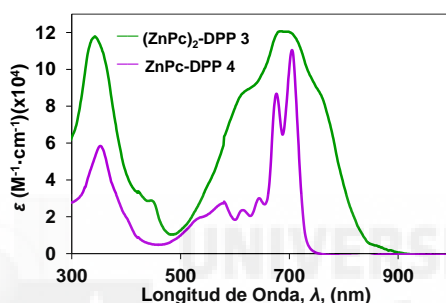
**Figura 2.41.**  $^1\text{H}$ -RMN ( $35^\circ\text{C}$ ,  $\text{THF-}d_8$ ) de la díada **ZnPc-DPP 4**.

La estructura de la díada **4** se estudió por espectrometría MALDI-TOF (**Figura 2.42a**), y se comprobó la coincidencia del patrón isotópico experimental (**Figura 2.42c**) con el teórico (**Figura 2.42b**).



**Figura 2.42.** a) Espectro MALDI-TOF de la díada **ZnPc-DPP 4**. b) Patrón isotópico teórico de la díada **4** y b) patrón isotópico experimental de la misma.

En la **Figura 2.43** se encuentra el espectro de absorción UV-Vis de la díada **4** comparado con el de la tríada **3**, ambos tomados en diclorometano. El espectro de **4** es más fino, ya que posee una sola unidad de Pc, existiendo menos interacciones  $\pi$ - $\pi$  intermoleculares, y es más complejo, porque es un sistema altamente asimétrico y presenta varios regioisómeros. Exhibe una banda Q desdoblada con máximos a 674 nm ( $Q_1$ ) y a 705 nm ( $Q_2$ ) y muestra varias bandas vibrónicas a 522, 567, 605 y 638 nm. El máximo de absorbancia de **4** se sitúa a 20 nm hacia el rojo respecto a **3**, lo que se explica por la fuerte agregación de la tríada en ese disolvente. La banda B o Soret aparece con un máximo a 346 nm, 10 nm desplazado hacia el rojo con respecto a la banda Soret de la tríada **3** (336 nm). Además, al poseer una unidad menos de Pc en su estructura, los coeficientes de extinción molar de **4** son menores que los de **3** ( $11.0 \times 10^4$  vs  $12.1 \times 10^4$   $M^{-1} \cdot cm^{-1}$ ).



**Figura 2.43.** Espectros UV-Vis de la tríada  $(ZnPc)_2$ -DPP **3** (línea verde) y la díada ZnPc-DPP **4** (línea púrpura) en diclorometano.

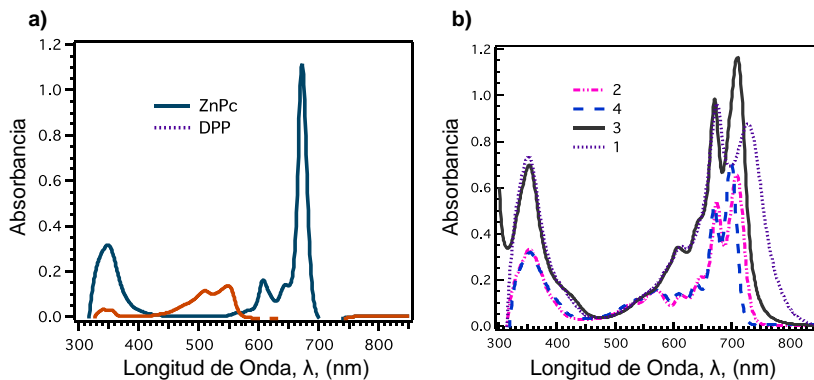
### 2.4.3. Estudio de las propiedades fotofísicas de los derivados de ZnPc-DPP

Debido al carácter *push-pull* de las nuevas moléculas basadas en DPPs y Pcs, se realizó un estudio sobre los fenómenos fotofísicos que gobiernan en ellas tras la absorción de radiación solar.

#### 2.4.3.1. Absorción en el estado estacionario y medidas de fluorescencia

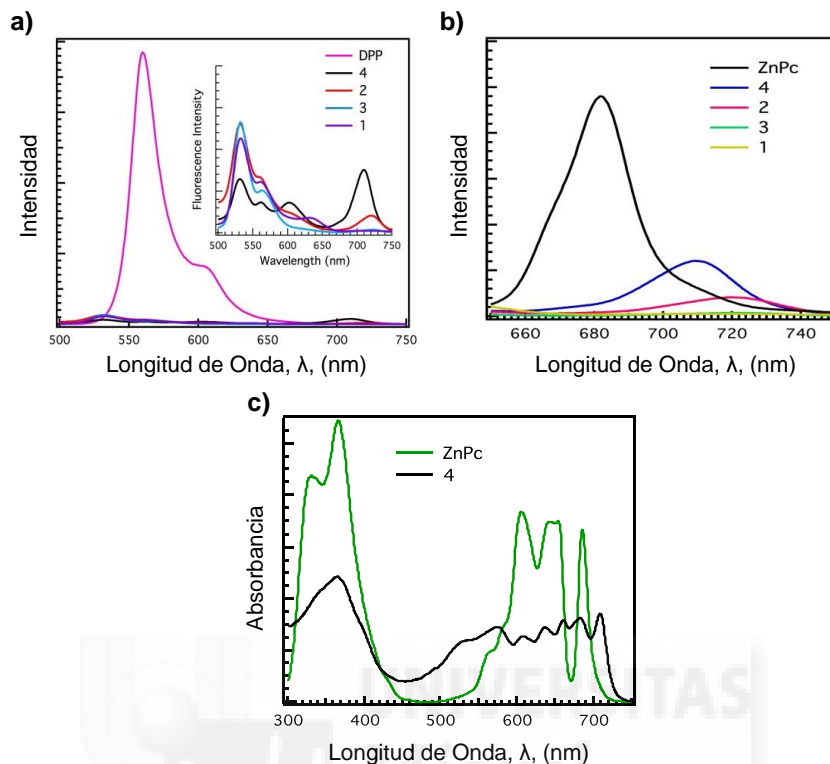
En la **Figura 2.44** se muestran los espectros de absorción de los cuatro compuestos junto con los de los compuestos de control, el DPP **6** y la Pc **18**, realizados en tetrahidrofurano. Como ya se ha visto, el espectro de **18** consta de una banda de alta energía (banda B) a 350 nm y otras de menor energía o bandas Q, a 612, 649 y 680 nm, las cuales surgen de transiciones  $\pi$ - $\pi^*$ , que se asocian al sistema central de 18 electrones  $\pi$  (**Figura 2.44a**). Por otro lado, el espectro de absorción del DPP **6** exhibe unas bandas de absorción intensa a 517 y 553 nm, además de unas bandas más débiles a 343 y 358 nm (**Figura 2.44a**). Como resultado de enlazar una unidad de DPP a otra de Pc, las bandas visibles de las díadas **2** y **4** experimentan un desplazamiento batocrómico cercano a 19 y 30 nm respectivamente, comparándolas con el espectro de la Pc **18**, lo que sugiere interacciones entre el sistema  $\pi$  de

la ZnPc y el DPP. Enlazando dos unidades de Pc a una de DPP se consigue desplazar esas bandas 47 y 30 nm respecto a la Pc **18** en el caso de las tríadas **1** y **3**, respectivamente, lo cual sugiere que la Pc dadora y el DPP aceptor están significativamente acoplados electrónicamente en el estado fundamental (**Figura 2.44b**).



**Fig. 2.44.** Espectros de absorción en estado estacionario de a) los controles DPP y Pc **18**, y b) los derivados Pc-DPP investigados **1-4** en THF.

En la **Figura 2.45** se aprecian los espectros de emisión en THF de los compuestos investigados. Se observa una intensa banda de emisión a 568 nm tras la excitación del DPP **6**. Como ya se ha apuntado anteriormente, la emisión singlete de las tríadas y díadas se halla totalmente desactivada (**Figura 2.45a**), con la aparición de nuevas bandas de emisión correspondientes a la unidad ZnPc (**Figura 2.45b**), lo que indica la ocurrencia de transferencia de energía en las díadas **2** y **4**. El hallazgo de que la emisión singlete del DPP está superpuesta a la banda de absorción de la ZnPc refuerza la hipótesis de la transferencia de energía como mecanismo de desactivación de la fluorescencia en los sistemas. En disolventes apolares, como tolueno, se observó la misma tendencia que en THF. Este comportamiento confirma la transferencia de energía desde el estado singlete del DPP (2.18 eV) hacia la unidad de Pc (1.80 eV), siendo este fenómeno independiente del disolvente utilizado, y confirma también su naturaleza intramolecular.



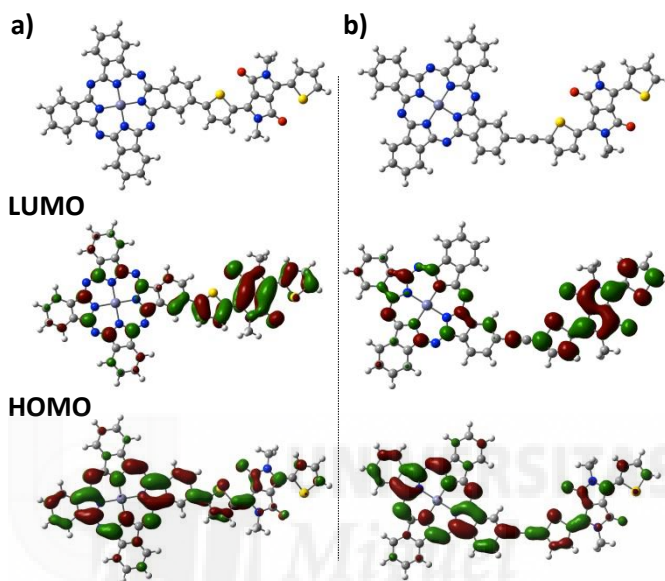
**Figura 2.45.** a) Espectros de fluorescencia del estado estacionario de los compuestos ZnPc-DPP 1-4 y el control DPP 6 ( $\lambda_{ex} = 500$  nm). b) Espectros de fluorescencia del estado estacionario de los compuestos ZnPc-DPP 1-4 y el control 18 ( $\lambda_{ex} = 650$  nm). c) Espectros de excitación de la ZnPc18 and la diada 4 en THF.

Excitando la unidad de ZnPc de los derivados Pc-DPP 2 y 4 a 650 nm se observa una banda de emisión con el máximo a 710 nm en ambos casos, cuya intensidad es muy inferior a la de la ZnPc de referencia ( $\lambda_{max} = 682$  nm). La vía de desactivación más probable del estado singlete de la unidad de ZnPc es una transferencia electrónica desde ésta a la de DPP, sobre todo teniendo en cuenta que la transferencia de energía desde el estado singlete de la unidad de ZnPc (1.80 eV) a la unidad de DPP (2.18 eV) queda descartada por consideraciones energéticas.

Con el fin de confirmar el fenómeno de transferencia de energía en ambos disolventes, los espectros de excitación de las diadas y tríadas se registraron sosteniendo el monocromador de excitación a los máximos de emisión de la ZnPc (**Figura 2.45c**). Este espectro no solo reveló picos pertenecientes a la unidad de ZnPc, sino también a la de DPP para todos los compuestos. Se realizó un experimento de control, analizando el espectro de emisión de una mezcla equimolar de 18 y 6 en condiciones experimentales equivalentes. Este espectro no reveló la desactivación de la fluorescencia del DPP (< 5%) ni la mejora de la emisión de la Pc, lo que confirma que la transferencia de energía en las tríadas y diadas es un evento intramolecular.

## 2.4.3.2. Estudios teóricos de los orbitales moleculares

Es interesante estudiar desde donde se produce la transferencia de electrones en la díada **ZnPc-DPP 2** investigada por cálculos *ab initio* B3LYP / 6-311G. La **Figura 2.46** ilustra los orbitales HOMO y LUMO calculados para **2** y para **4**, cuyos resultados fueron similares.



**Figura 2.46.** Estructura optimizada y orbitales frontera LUMO y HOMO calculados para a) **Zn-DPP 2** y b) **ZnPc-DPP 4**, usando métodos *ab initio* B3LYP/6-311G.

De acuerdo con los resultados del análisis electroquímico, la mayor parte de los HOMOs se localizan sobre la unidad de ZnPc, mientras que la mayor parte de los LUMOs se sitúan sobre la unidad de DPP, lo que concuerda con los resultados de las medidas en estado estacionario y vuelve a apuntar a interacciones en el estado fundamental entre las unidades de Pc y de DPP. Estos resultados sugieren que la unidad de ZnPc actúa como dador de electrones y la de DPP como aceptor de electrones, para dar lugar al estado de separación de cargas  $\text{ZnPc}^{\bullet+}$ - $\text{DPP}^{\bullet-}$ .

### 2.4.3.3. Estudios electroquímicos

Con el objetivo de establecer los valores de los niveles energéticos en THF, se llevaron a cabo estudios electroquímicos de los derivados ZnPc-DPP **1-4** y de los controles, el DPP **6** y la ZnPc **18** (**Figura 2.47**). La voltametría cíclica de la ZnPc **18** presentó el primer potencial de oxidación ( $E_{ox1}$ ) a 0.59 V vs Ag/AgCl [con (*n*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub>NClO<sub>4</sub> como electrolito de soporte]. Por otra parte, el primer potencial de reducción ( $E_{red1}$ ) del DPP **6** fue -1.06 V vs Ag/AgCl.

Los valores de los parámetros optoelectroquímicos y fotofísicos se exponen en la **Tabla 2.1.a** y en la **Tabla 2.1.b**. Por ejemplo, se puede apreciar que  $E_{ox1}$  de **2**, perteneciente a la unidad de ZnPc, es 0.49 V vs Ag/AgCl, mientras que el  $E_{red1}$ , que pertenece a la unidad de DPP, es -1.04 V vs Ag/AgCl. Los valores de estos parámetros en los casos de las tríadas **1** y **3** y la díada **4** son parecidos.

Las fuerzas impulsoras de los procesos de recombinación ( $-\Delta G_{RC}$ ) se estimaron en 1.44 eV (tríada **1**), 1.53 eV (díada **2**), 1.59 eV (tríada **3**) y 1.56 eV (díada **4**).<sup>160</sup> Al comparar estos valores de los niveles de energía de los estados de separación de cargas con el nivel excitado singlete del DPP (2.18 eV), las fuerzas que impulsan la separación de cargas ( $-\Delta G_{SC}$ ) se estimaron en 0.68, 0.59, 0.53 y 0.24 para **1**, **2**, **3** y **4**, respectivamente. Por otro lado, las fuerzas que impulsan la separación de cargas ( $-\Delta G_{SC}$ ) a través del estado excitado singlete de la unidad de ZnPc (1.86 eV) se estimaron en 0.36, 0.27, 0.21 y 0.24 para los derivados ZnPc-DPP **1**, **2**, **3** y **4**, respectivamente. El signo negativo de los valores de  $\Delta G_{SC}$  indica que la separación de cargas a través de los estados singlete del DPP y la ZnPc es un proceso exotérmico.

A partir de los valores de las energías de reducción (**Tabla 2.1a**,  $E_{red1}$ , V vs. Ag/AgCl) se calcularon los niveles energéticos LUMO, siendo éstos -3.79, -3.76, -3.73, -3.76 eV para los derivados **1**, **2**, **3** y **4**, respectivamente. Los valores de los niveles HOMO se calcularon utilizando tanto los *gaps* ópticos como los electroquímicos, dando lugar a valores muy parecidos, como era de esperar (**Tabla 2.1b**).

<sup>160</sup> Las fuerzas impulsoras de los procesos de recombinación ( $-\Delta G_{RC}$ ) y la separación de cargas ( $-\Delta G_{SC}$ ) se calcularon de acuerdo a la ecuación:  $-\Delta G_{RC} = E_{ox} - E_{red} + \Delta G_S$  y  $-\Delta G_{SC} = E_{0,0} - (-\Delta G_{RC})$ ; donde  $E_{ox}$  es el primer potencial de oxidación de ZnPc,  $E_{red}$  es el primer potencial de reducción del DPP,  $\Delta E_{0,0}$  es la energía de la transición 0-0 entre el estado excitado menos energético y el estado fundamental de la fracción excitada como se evaluó a partir del pico de fluorescencia.  $\Delta G_S$  hace referencia a la energía estática.

Tabla 2.1.a. Parámetros ópticos, electroquímicos y fotofísicos de los derivados de ZnPc-DPP 1-4 y de las moléculas de referencia.

Compuesto	Absorbancia $\lambda_{\max}$ (nm) <sup>a</sup>	$E_{\text{ox1}}$ (V vs Ag/AgCl)	$E_{\text{red1}}$ (V vs Ag/AgCl)	$-\Delta G_{\text{SC}}$ (eV)	$-\Delta G_{\text{RC}}$ (eV)	
ZnPc 18		0.59	-	<sup>b</sup> DPP*	<sup>c</sup> ZnPc*	
DPP 6		-	-1.10			
(ZnPc) <sub>2</sub> -DPP 1	690	0.74	-1.01	0.68	0.36	1.44
ZnPc-DPP 2	680	0.65	-1.04	0.59	0.27	1.53
(ZnPc) <sub>2</sub> -DPP 3	685	0.59	-1.07	0.53	0.21	1.59
ZnPc-DPP 4	705	0.62	-1.04	0.24	0.24	1.56

<sup>a</sup> Los espectros de absorción se midieron en diclorometano. <sup>b</sup> DPP\* = 2.18 eV. <sup>c</sup> ZnPc\* = 1.80 eV.

Tabla 2.1.b. Otros parámetros ópticos y electroquímicos de los derivados de ZnPc-DPP 1-4.

Compuesto	$E_{\text{g}}^{\text{opt}}$ (eV) <sup>1</sup>	$E_{\text{g}}^{\text{VC}}$ (eV) <sup>2</sup>	HOMO (eV) <sup>3</sup>	LUMO (eV) <sup>4</sup>
(ZnPc) <sub>2</sub> -DPP 1	1.59	1.75	-5.38/-5.48	-3.79
ZnPc-DPP 2	1.59	1.69	-5.35/-5.45	-3.76
(ZnPc) <sub>2</sub> -DPP 3	1.72	1.66	-5.45/-5.39	-3.73
ZnPc-DPP 4	1.70	1.66	-5.46/-5.42	-3.76

<sup>1</sup>  $E_{\text{g}}^{\text{opt}}$  se determinó por la intersección de la tangente a la curva descendente de la banda de absorción y el eje de abscisas. <sup>2</sup>  $E_{\text{g}}^{\text{VC}}$  (eV) se calculó como  $E_{\text{red1}} - E_{\text{ox1}}$ . <sup>3</sup> El HOMO (eV) se calculó como  $\text{LUMO} + E_{\text{g}}$ . <sup>4</sup> El LUMO (eV) se calculó como  $-|E_{\text{red1}} + 4.8|$  (eV).

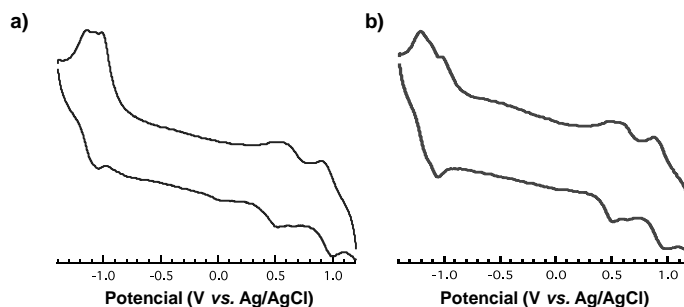
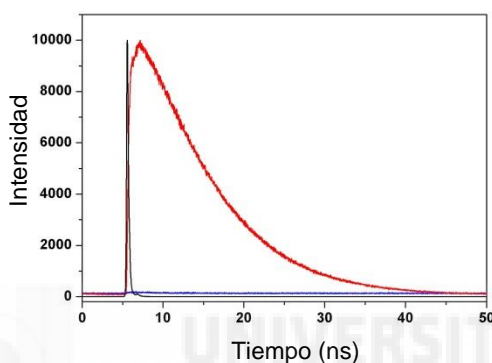


Figura 2.47. Voltametrías cíclicas de a) ZnPc-DPP 2 y b) ZnPc.DPP 4, ambos en diclorometano. La velocidad de registro fue de 50 mV/s.



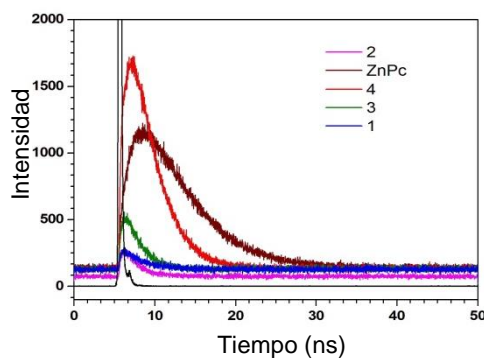
#### 2.4.3.4. Estudios de absorción y fluorescencia resueltos en el tiempo

Las características espectrales de fluorescencia con resolución temporal están en concordancia con las mediciones en estado estacionario. La emisión del DPP **6** decayó con un tiempo de vida de 10 ns (**Figura 2.48**), determinándose la constante de velocidad como  $1.0 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ . En los sistemas investigados se vio que el decaimiento de la emisión del singlete de DPP era demasiado rápido para ser detectado por esta técnica, cuya sensibilidad máxima es 10 ps. Esto indica que la transferencia de energía desde el estado singlete del DPP a la unidad de ZnPc enlazada presenta constantes de velocidad mayores a  $10^{10} \text{ s}^{-1}$ .



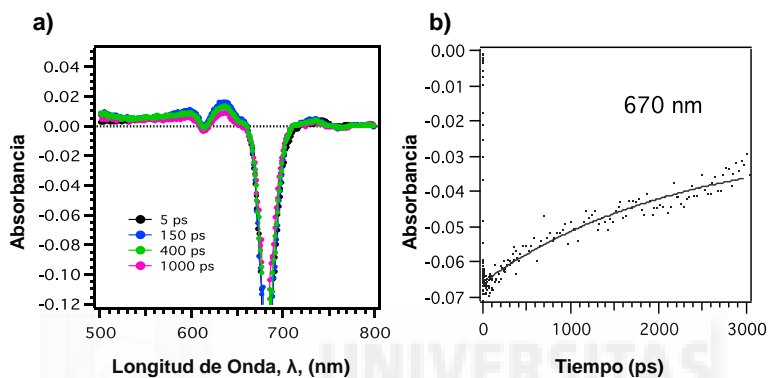
**Figura 2.48.** Perfil de decaimiento de la fluorescencia del singlete de DPP a 570 nm en THF;  $\lambda_{em} = 570 \text{ nm}$ .

Tras la excitación de la unidad de ZnPc, se encontró que la emisión del estado singlete de ZnPc decaía con tiempos de vida de 0.34, 0.18, 0.20 y 0.26 ns para **1**, **2**, **3** y **4**, respectivamente. Estos tiempos son mucho más rápidos que el de la Pc **18** (7.11 ns) debido a la transferencia electrónica desde el estado singlete de la unidad de ZnPc a la de DPP. Las de transferencia electrónica basados en el tiempo de vida del estado singlete de ZnPc en presencia y ausencia de DPP, se establecieron en  $2.9 \times 10^9$ ,  $5.7 \times 10^9$ ,  $4.9 \times 10^9$  and  $3.8 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$  para **1**, **2**, **3** y **4**, respectivamente (**Figura 2.49**).



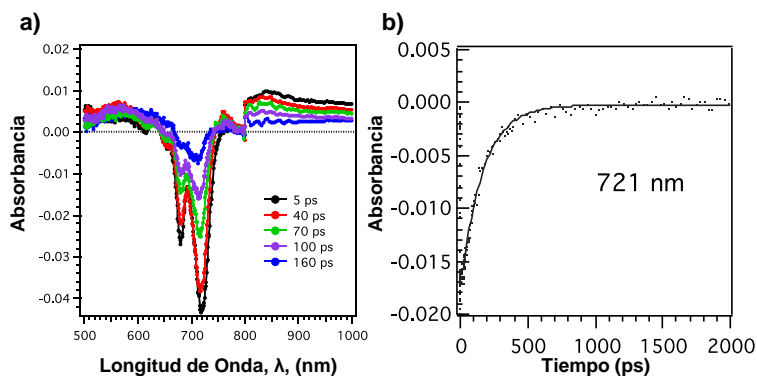
**Figura 2.49.** Perfil de decaimiento de la fluorescencia en THF del singlete de ZnPc **18** y de los derivados ZnPc-DPP **1-4**.;  $\lambda_{em} = 680 \text{ nm}$ .

Con el objeto de encontrar más evidencias de reacciones de transferencia en el rango de los picosegundos tal como sugieren los estudios de fluorescencia, se realizaron mediciones en THF de absorción transitoria de femtosegundos ( $10^{-15}$  s) de las díadas **2** y **4** usando pulsos de 430 nm, los cuales excitan a la unidad de ZnPc. Primero se estudió la Pc **18** como referencia (**Figura 2.50**) y se pueden ver las dos bandas de absorción que aparecen, las cuales se pueden atribuir al estado singlete de la ZnPc. Monitorizando el decaimiento de la banda de absorción a 630 y 670 nm, la constante de decaimiento se determinó en  $3.1 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$  para el correspondiente estado triplete de la ZnPc.



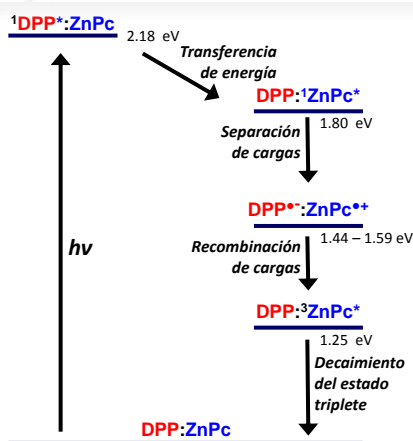
**Figura 2.50.** a) Espectros de absorción transitoria de femtosegundos a diferentes intervalos de tiempo para ZnPc **18** en THF. b) Perfil de decaimiento de  $^1\text{ZnPc}^*$  a 670 nm.

Cuando se estudiaron los sistemas DPP-ZnPc **1-4** (**Figura 2.51**), los espectros de absorción transitoria exhibieron la banda de absorción característica del singlete de la unidad de ZnPc. Sin embargo, las bandas de absorción decayeron mucho más rápido que en el caso de la referencia, debido a la transferencia electrónica desde el estado singlete de la unidad de ZnPc hacia la de DPP. Ajustando la forma del decaimiento del singlete de la unidad de ZnPc, con una cinética de primer orden, las constantes de separación de carga ( $k_{SC}$ ) se establecieron en  $3.7 \times 10^9$ ,  $6.6 \times 10^9$ ,  $6.2 \times 10^9$  and  $5.1 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$  para **1**, **2**, **3**, y **4**, respectivamente, que supone un tiempo de vida menor que en el caso de Pc **18**.

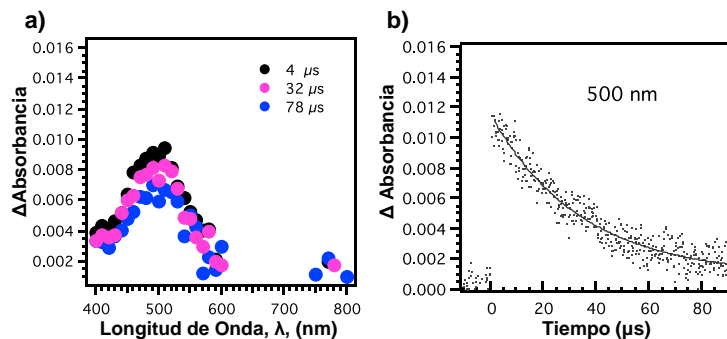


**Figura 2.51.** a) Espectros de absorción transitoria de femtosegundos a diferentes intervalos de tiempo para **3** en THF. b) Perfil de decaimiento de  $^1\text{ZnPc}^*$  a 721 nm.

En la **Figura 2.52** se presenta un diagrama de energías que ilustra los eventos intramoleculares fotoinducidos observados en los derivados ZnPc-DPP estudiados. En THF, que es polar, el estado excitado singlete del DPP decae para provocar el estado singlete de la o las unidades de ZnPc a través de una transferencia energética singlete-singlete ( $> 10^{10} \text{ s}^{-1}$ ). La unidad de ZnPc excitada ( $^1\text{ZnPc}^*$ ) transfiere entonces un electrón a la unidad de DPP para así generar el estado de separación de cargas  $\text{DPP}^{\cdot-}\text{-ZnPc}^{\cdot+}$ , con constantes de  $3.7\text{-}6.6 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$ , que se desactiva a través del estado excitado triplete de la unidad de ZnPc ( $^{\text{hu}}\text{ZnPc}^*$ ), lo cual queda evidenciado en el espectro de absorción transitoria de nanosegundos usando un haz de luz de 480 nm para excitar la muestra (**Figura 2.53**). Finalmente, ese estado triplete de vida media relativamente larga, decae al estado fundamental con una constante de  $2.5 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$ .

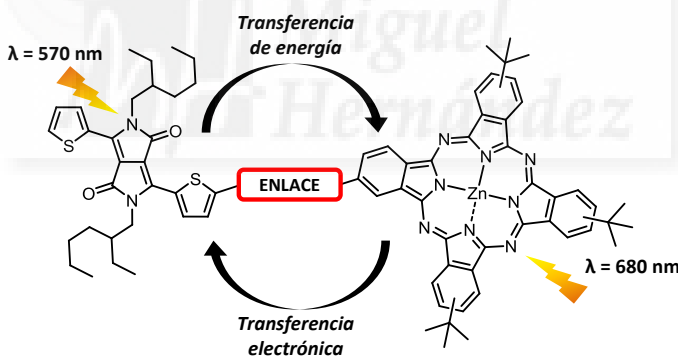


**Figura 2.52.** Diagrama de energías de los eventos intramoleculares fotoinducidos observados.



**Figura 2.53.** a) Espectro de absorción transitoria de nanosegundos de ZnPc-DPP 4 en THF;  $\lambda_{ex} = 480$  nm. b) Perfil del tiempo de decaimiento del estado triplete de la unidad ZnPc a 500 nm.

Por lo tanto, hay suficientes evidencias para afirmar que cuando los derivados ZnPc-DPP 1-4 absorben radiación visible, sucede una transferencia de energía desde el estado singlete de la unidad de DPP hacia la unidad de Pc, por lo que se da una transferencia electrónica desde el estado singlete de la unidad de Pc hacia la unidad de DPP, generando un estado de separación de cargas que se desactiva a través del estado triplete de la unidad de ZnPc (**Figura 2.53**). Este estudio demuestra que estos derivados basados en DPPs y Pcs podrían introducirse en un sistema fotosintético artificial, funcionando como antenas y centros de reacción.



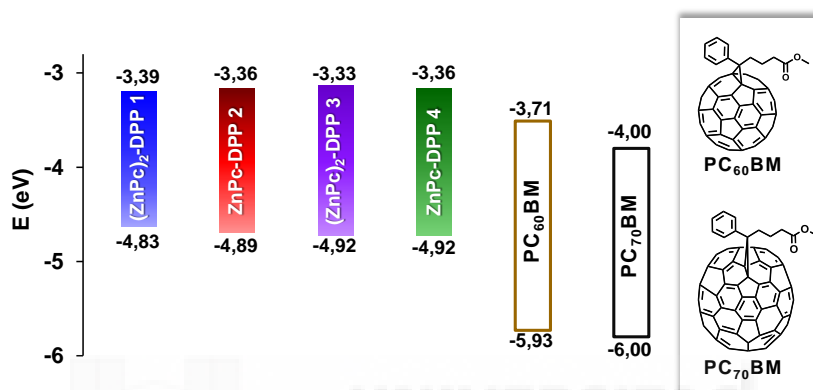
**Figura 2.54.** Representación de los fenómenos de transferencia intramolecular tras la excitación radiativa de las moléculas DPP-Pc.

#### 2.4.4. Estudio de las propiedades fotovoltaicas de los derivados de ZnPc-DPP

Como se ha visto, los derivados basados en DPP-Pc que se han descrito poseen características idóneas para su aplicación como aceptores en la capa activa de células fotovoltaicas BHJ, ya que:

1. Absorben radiación electromagnética en el espectro visible e infrarrojo cercano, donde la radiación solar es más intensa.

2. Poseen una estructura molecular que puede favorecer la obtención de una capa activa con la morfología adecuada en dispositivos solares BHJ.
3. Los valores de los niveles HOMO y LUMO calculados sugieren que, junto a aceptores de tipo fulereno como PC<sub>60</sub>BM y PC<sub>70</sub>BM, pueden generar corrientes de circuito abierto ( $V_{oc}$ ) útiles para transformar la energía lumínica en electricidad (**Figura 2.55**).
4. Se ha demostrado que el comportamiento fotofísico favorece el estado de separación de cargas.



**Figura 2.55.** Diagrama de energías en el que se comparan los valores HOMO y LUMO de los derivados DPP-Pc con los de PC<sub>60</sub>BM y PC<sub>70</sub>BM. Valores referidos a Fc<sup>+</sup>/Fc.

#### 2.4.4.1. Estudio de las propiedades fotovoltaicas del cabeza de serie [(ZnPc)<sub>2</sub>-DPP 1].

Los estudios fotovoltaicos se realizaron inicialmente con (ZnPc)<sub>2</sub>-DPP 1.<sup>161</sup> El valor del HOMO (los valores de estas medidas proceden de otros ensayos, los cuales nos dieron resultados distintos porque son referidos a V vs. Fc/Fc<sup>+</sup>) de **1** es adecuado para establecer un contacto óhmico con el ITO (**Figura 2.56**). Por otra parte, la solubilidad de (ZnPc)<sub>2</sub>-DPP 1 en disolventes halogenados es buena y se lograron películas homogéneas con cloroformo. Por ello se realizaron una serie de estudios fotovoltaicos encaminados a optimizar la PCE de los dispositivos con **1** como dador en la capa activa.

<sup>161</sup> D. Molina, A. Guerrero, G. García-Belmonte, F. Fernández-Lázaro, Á. Sastre-Santos, *Eur. J. Chem.*, **2014**, 4585.

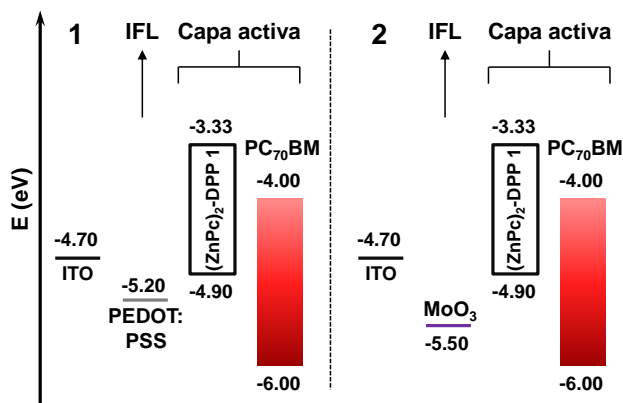


Figura 2.56. Diagrama de energías de algunos componentes de las células fotovoltaicas fabricadas con  $(\text{ZnPc})_2\text{-DPP 1}$  y  $\text{PC}_{70}\text{BM}$  en la capa activa: 1) IFL es PEDOT:PSS y 2) IFL es  $\text{MoO}_3$ :

Los dispositivos fotovoltaicos se fabricaron utilizando la arquitectura general ITO/IFL/ $(\text{ZnPc})_2\text{-DPP 1}$ /Aceptor/Ca/Ag. ITO (del inglés “indium tin oxide”) es óxido de indio y estaño, que es el ánodo. IFL hace referencia a la capa interfacial (del inglés “interfacial layer”), la cual se interpone entre la capa activa y el ánodo o el cátodo con el fin de mejorar las prestaciones del dispositivo. En este caso, la IFL entre el cátodo (Ag) y la capa activa es el calcio metálico (Ca), que actúa como trampa de huecos y es permeable a los electrones. Entre la capa activa y el ánodo (ITO) también se interpone una capa, cuya finalidad es ser permeable a los huecos mientras impide el paso de electrones. Esta última IFL suele ser PEDOT:PSS (del inglés “poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrenesulfonic acid)”), pero también se pueden utilizar otros materiales como el  $\text{MoO}_3$ .

En primer lugar se estudió el aceptor que se incluiría en los dispositivos, para lo cual se probaron dos aceptores muy comunes, el  $\text{PC}_{60}\text{BM}$  y el  $\text{PC}_{70}\text{BM}$ . El  $\text{PC}_{70}\text{BM}$  fue el que mejores resultados proporcionó y por ello el seleccionado.

A continuación se estudió la proporción o ratio dador-aceptor en la capa activa para optimizar la morfología de ésta, encontrando que el ratio  $(\text{ZnPc})_2\text{-DPP 1}/\text{PC}_{70}\text{BM}$  1.5:1 dio mayores eficiencias ( $\eta$ ), un 0.47% con PEDOT:PSS como IFL entre el ITO y la capa activa. Para esta combinación se obtuvo una corriente de cortocircuito ( $J_{\text{SC}}$ ) de  $6.4 \text{ mA/cm}^2$ , lo que indica que hay una fácil separación de cargas entre el dador y el aceptor. El voltaje de circuito abierto ( $V_{\text{OC}}$ ) y el factor de llenado ( $FF$ ) fueron valores bajos, lo que limitó seriamente la eficiencia del dispositivo (Tabla 2.5).

Existen familias de materiales de molécula pequeña sensibles a los distintos IFL que se empleen en el ánodo,<sup>162</sup> por lo que el siguiente paso fue estudiar las propiedades fotovoltaicas de dispositivos fabricados con  $\text{MoO}_3$  como IFL. Este nuevo sistema dobló la

<sup>162</sup> A. Guerrero, S. Loser, G. Garcia-Belmonte, C. J. Bruns, J. Smith, H. Miyauchi, S. I. Stupp, J. Bisquert, T. J. Marks, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2013**, 15, 16456.

eficiencia del dispositivo con PEDOT:PSS, hasta un 1.04%, con un  $V_{OC}$  relativamente alto (551 mV) para este tipo de material y un  $J_{SC}$  de 5.0 mA/cm<sup>2</sup>. El  $FF$  se mantuvo bastante bajo (38%) (Tabla 2.2). En la Figura 2.57 se muestran las curvas  $J$ - $V$  y las curvas EQE de los dispositivos fabricados con PEDOT:PSS y con MoO<sub>3</sub> como IFL. En las gráficas de EQE se ve claramente como la contribución a la fotocorriente del material activo se extiende hasta los 900 nm. Se hicieron estudios similares con la Pc **18** como material dador con el objeto de compararla con **1**, sin embargo no se lograron películas activas homogéneas y los parámetros fotovoltaicos obtenidos fueron muy pobres.

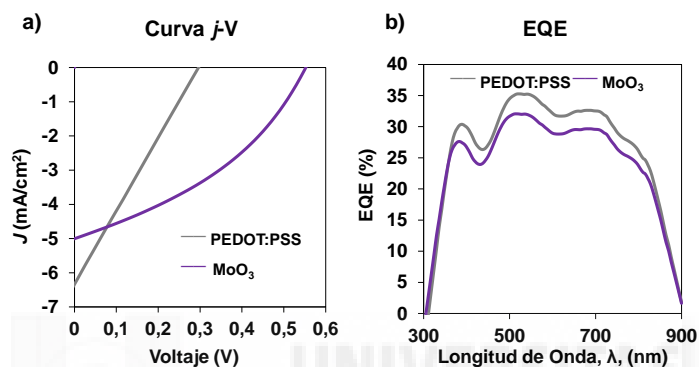


Figura 2.57. a) Gráficas corriente ( $J$ ) frente a voltaje de células solares cuyas capas activas contienen  $(ZnPc)_2$ -DPP **1** como dador y PC<sub>70</sub>BM como aceptor: línea gris para dispositivos con PEDOT:PSS como IFL y púrpura con MoO<sub>3</sub> como IFL. b) Gráficas de eficiencia cuántica externa (EQE) (línea gris IFL es PEDOT:PSS y púrpura IFL es MoO<sub>3</sub>).

Tabla 2.2. Parámetros fotovoltaicos.<sup>a</sup>

IFL <sup>a</sup>	$J_{SC}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$V_{OC}$ (mV)	FF (%)	PCE (%)
PEDOT:PSS	6.36	296	25	0.47
MoO <sub>3</sub>	5.00	551	38	1.04

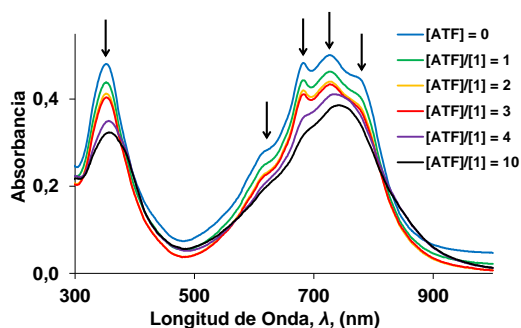
<sup>a</sup>Los dispositivos se fabricaron con la configuración vidrio/TTO/IFL/1:PC<sub>70</sub>BM (ratio 1.5:1)/Ca/Ag.

<sup>b</sup>IFL entre el ánodo y la capa activa.

Para entender mejor porqué obtuvimos diferentes resultados con PEDOT:PSS y con MoO<sub>3</sub> estudiamos la posible degradación de la interfaz de la capa activa en contacto con la IFL. Se encontró que el PEDOT:PSS usado como IFL puede protonar los nitrógenos básicos de los materiales activos colindantes, por lo que se impide la transferencia de huecos desde la capa activa.<sup>163</sup> Este fenómeno podría incrementar las resistencias a la corriente dando lugar a un bajo  $FF$ . Además, una modificación en la función de trabajo podría explicar también el incremento observado del  $V_{OC}$ . Con el objetivo de saber si El PEDOT:PSS podría protonar a  $(ZnPc)_2$ -DPP **1** se midió el perfil de absorbancia en disolución del derivado **1** en

<sup>163</sup> T. S. van der Poll, J. A. Love, T.-C. Nguyen, G. C. Bazan, *Adv. Mater.*, **2012**, *24*, 3646.

función de la concentración de ácido trifluoroacético (TFA). Como se indica en la **Figura 2.58**, la absorbancia decrece en función del incremento de la concentración de TFA, apareciendo nuevas transiciones de baja energía, hasta que el efecto se satura cuando ésta es aproximadamente diez veces superior a la del derivado ZnPc-DPP **1**. Esta prueba confirma que **1** se ve afectado estructuralmente cuando se protona y nos inclina a pensar que el PEDOT:PSS no es el mejor IFL para las futuras optimizaciones de dispositivos que incluyan ZnPc-DPP **1** y materiales similares.



**Figura 2.58.** Absorbancia de  $(\text{ZnPc})_2\text{-DPP 1}$  con diferentes concentraciones de ácido trifluoroacético (ATF) en cloroformo.  $[1] = [(\text{ZnPc})_2\text{-DPP 1}] = 4 \times 10^{-6} \text{M}$ .

Por último, se llevaron a cabo medidas morfológicas de la capa activa  $(\text{ZnPc})_2\text{-DPP 1}/\text{PC}_{70}\text{BM}$  depositada en disolución de cloroformo, utilizando microscopía de fuerza atómica (AFM, del inglés “*atomic force microscopy*”) (**Figura 2.59**). Se observó que la película poseía una rugosidad definida por el parámetro RMS (del inglés “*root mean squared*”, rugosidad de media cuadrática) de  $1.7 \text{ nm}^2$ . Se observaron dos dominios bien definidos, unas manchas oscuras aisladas en una matriz clara. Esto indica que dichos dominios no están bien interconectados, por lo que se puede deducir que la morfología no es óptima. Estos resultados discretos iniciales sugieren que se necesita investigar más en cuanto a la estructura del material y la fabricación de los dispositivos.



**Figura 2.59.** AFM en modo de altura de la capa activa  $(\text{ZnPc})_2\text{-DPP 1}/\text{PC}_{70}\text{BM}$  depositada en cloroformo; la rugosidad RMS es  $1.7 \text{ nm}^2$ .



#### 2.4.4.2. Estudio de las propiedades fotovoltaicas de los demás derivados DPP-Pc

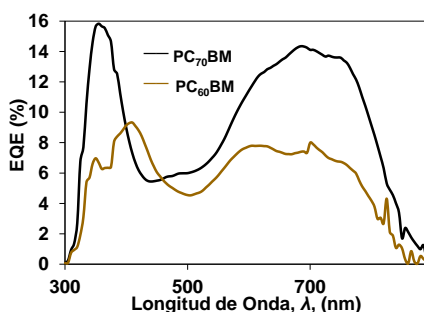
Tras los resultados prometedores que se obtuvieron con **(ZnPc)<sub>2</sub>-DPP 1**- ya que no hay que olvidar que el record de eficiencia en células fotovoltaicas BHJ en las que el material dador es una ftalocianina está en 1.6%<sup>30</sup>- fueron diseñados los demás derivados que se han descrito en el apartado anterior y se procedió a aplicarlos como material dador en dispositivos fotovoltaicos BHJ. Esta tarea fue llevada a cabo por esta doctoranda en el período de un mes en el mismo laboratorio en el que se fabricaron los dispositivos expuestos previamente (ver apartado 2.5.2).

El trabajo se planificó en dos fases:

1. Optimización de condiciones de fabricación con el compuesto más interesante por sus niveles HOMO y LUMO, el **ZnPc-DPP 2**.
2. Utilización de dichas condiciones óptimas para la fabricación de dispositivos con **(ZnPc)<sub>2</sub>-DPP 3** y **ZnPc-DPP 4**.

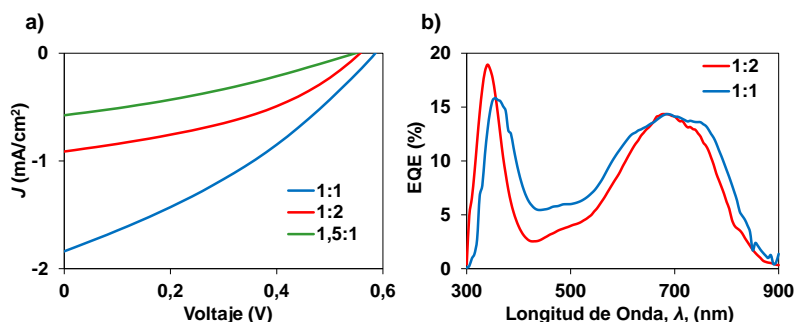
#### Ensayos de optimización de los dispositivos fotovoltaicos: ZnPc-DPP 2

El primer paso fue determinar qué material aceptor resulta más adecuado para ser incluido en la capa activa junto con **ZnPc-DPP 2**. Una vez más, se compararon los parámetros fotovoltaicos entre dispositivos fabricados con PC<sub>60</sub>BM y con PC<sub>70</sub>BM. Al contrario de lo que se esperaba, aquellos dispositivos fabricados con PC<sub>70</sub>BM dieron como resultado unos parámetros fotovoltaicos cercanos a 0, y los mejores resultados se obtuvieron con PC<sub>60</sub>BM. En la **Figura 2.60** se presenta la gráfica de EQE de dos dispositivos cuyas capas activas contienen PC<sub>60</sub>BM y PC<sub>70</sub>BM respectivamente. Se puede observar que el dispositivo fabricado con PC<sub>70</sub>BM absorbe luz más fuertemente en la región entre 420 y 520 nm que el fabricado con PC<sub>60</sub>BM aunque, en general, la eficiencia cuántica externa del dispositivo que incluye PC<sub>60</sub>BM como aceptor es muy superior.



**Figura 2.60.** Gráficas de eficiencia cuántica externa (EQE) de dispositivos fabricados con PC<sub>60</sub>BM (línea marrón) y PC<sub>70</sub>BM (línea negra). Configuración ITO/PEDOT:PSS/ZnPc-DPP 2:Aceptor (ratio 1:1)/Ca/Ag.

Después se estudió la proporción dador-aceptor más adecuada. Se utilizaron los ratios **ZnPc-DPP 2/PC<sub>60</sub>BM** 1:1, 1:2 y 1.5:1 (**Figura 2.61**). El mejor resultado se consiguió con el ratio 1:1 con una eficiencia del 0.36%, un  $J_{SC}$  de 1.84 mA/cm<sup>2</sup>, un  $V_{OC}$  de 583 mV y un  $FF$  del 33% (**Figura 2.61a**, **Tabla 2.3**). En la **Figura 2.61b** se presentan las gráficas EQE pertenecientes a los dispositivos de ratios dador-aceptor 1:1 y 1:2; del dispositivo de ratio 1.5:1 no se midió este parámetro por problemas técnicos. La contribución de **ZnPc-DPP 2** y PC<sub>60</sub>BM a la fotocorriente parece proporcional a su concentración.



**Figura 2.61.** a) Gráficas de corriente ( $J$ ) frente a voltaje de células solares cuyas capas activas contienen **ZnPc-DPP 2** como dador y PC<sub>60</sub>BM como aceptor en diferentes proporciones. b) Gráficas de eficiencia cuántica externa (EQE) de los dispositivos con ratios 1:1 (línea azul) y 1:2 (línea roja). Configuración ITO/PEDOT:PSS/ZnPc-DPP 2:Aceptor/Ca/Ag.

**Tabla 2.3.** Parámetros fotovoltaicos de los dispositivos solares BHJ fabricados con diferentes ratios **ZnPc-DPP 2/PC<sub>60</sub>BM**.<sup>a</sup>

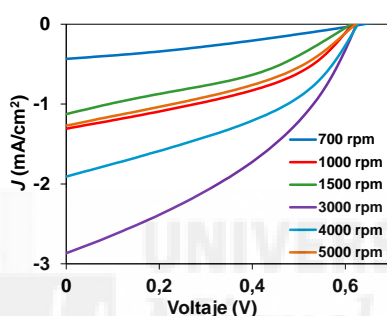
Ratio	$J_{SC}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$V_{OC}$ (mV)	FF (%)	PCE (%)
1:1	1.84	583	33	0.36
1:2	0.91	556	40	0.20
1.5:1	0.58	548	32	0.10

<sup>a</sup>Los dispositivos se fabricaron con la configuración ITO/PEDOT:PSS/2:PC<sub>60</sub>BM/Ca/Ag. 1:1: 7 mg de 2:7 mg de PC<sub>60</sub>BM en 1 mL de cloroformo; 1:2:4.7 mg de 2:9.3 mg de PC<sub>60</sub>BM en 1 mL de cloroformo; 1.5:1: 10.5 mg de 2:7 mg de PC<sub>60</sub>BM en 1 mL de cloroformo (todos se agitaron durante 30 minutos a 45°C y se filtraron con filtro de teflón).

El siguiente paso consistió en determinar el grosor óptimo de la capa activa. Las opciones más sencillas para obtener capas activas de diferentes grosores mediante la técnica de *spin coating* son o bien utilizar disoluciones con distintas concentraciones de material activo (cuanto más concentrada es la disolución, mayores grosores se obtienen) o bien variar la velocidad de giro del *spin coater* (en inglés, recubridor por centrifugación) para la deposición de la capa activa utilizando una disolución de material activo con una concentración determinada (cuanto mayor es la velocidad de giro al depositar la capa, menor

es el grosor que se consigue). Se optó por la segunda alternativa, pues resultaba más práctica.

Los ensayos se realizaron con dispositivos cuya arquitectura fue ITO/PEDOT:PSS/2:PC<sub>60</sub>BM (ratio 1:1)/Ca/Ag. En la **Figura 2.62** se muestran las diferentes velocidades de deposición utilizadas (en rpm) y en la **Tabla 2.4** se exponen los parámetros fotovoltaicos. Se aprecia que tanto  $J_{SC}$  como la eficiencia mejoran cuanto mayor es la velocidad de giro en la deposición desde 700 rpm hasta 3000 rpm. A partir de 3000 rpm los valores de los parámetros fotovoltaicos empiezan a caer porque la capa activa es demasiado fina. Por lo tanto, 3000 rpm es la velocidad de giro al depositar la capa activa que se toma como la mejor, obteniéndose una eficiencia del 0.49%, un  $J_{SC}$  de 2.01 mA/cm<sup>2</sup>, un  $V_{OC}$  de 646 mV y un  $FF$  del 36%.



**Figura 2.62.** Gráficas de corriente ( $J$ ) frente a voltaje de células solares con configuración ITO/PEDOT:PSS/ZnPc-DPP 2: PC<sub>60</sub>BM (ratio 1:1)/Ca/Ag, cuya capa activa fue depositada utilizando diferentes velocidades de giro (rpm).

**Tabla 2.4.** Parámetros fotovoltaicos de los dispositivos solares BHJ fabricados con capas activas de diferentes grosores.<sup>a</sup>

Velocidad de giro (rpm)	$J_{SC}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$V_{OC}$ (mV)	FF (%)	PCE (%)
700	0,43	639	31	0,09
1000	0,97	629	40	0,24
1500	0,77	625	34	0,16
3000	2,09	646	36	0,49
4000	1,41	654	40	0,37
5000	0,91	645	37	0,22

<sup>a</sup>Los dispositivos se fabricaron con la configuración ITO/PEDOT:PSS/2:PC<sub>60</sub>BM/Ca/Ag. 7 mg de 2:7 mg de PC<sub>60</sub>BM en 1 mL de cloroformo; se agitaron durante 30 minutos a 45°C y se filtraron con filtro de teflón.

A través de perfilometría se estableció el grosor de la capa activa depositada a 700 rpm en 87 nm y la depositada a 3000 rpm en 20 nm.

A continuación se probaron dos tipos diferentes de PEDOT:PSS, uno comercial (PEDOT<sub>c</sub>) y otro neutro (PEDOT<sub>n</sub>). El mejor resultado se obtuvo con el PEDOT<sub>n</sub>, tal como reflejan tanto las gráficas *J-V* (Figura 2.63) como los parámetros fotovoltaicos (Tabla 2.5).

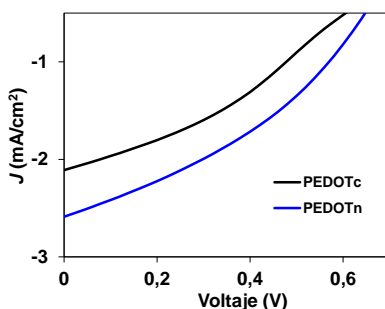


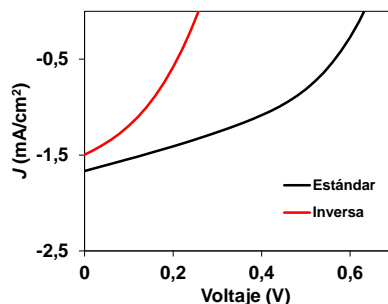
Figura 2.63. Gráficas de corriente (*J*) frente a voltaje de células solares con configuración ITO/PEDOT<sub>c</sub> (línea negra) o PEDOT<sub>n</sub> (línea azul)/ZnPc-DPP 2: PC<sub>60</sub>BM (ratio 1:1)/Ca/Ag.

Tabla 2.5. Parámetros fotovoltaicos de los dispositivos solares BHJ fabricados con diferentes PEDOT:PSS.<sup>a</sup>

PEDOT:PSS	<i>J</i> <sub>SC</sub> (mA/cm <sup>2</sup> )	<i>V</i> <sub>OC</sub> (mV)	FF (%)	PCE (%)
PEDOT <sub>c</sub>	1,51	600	35	0,20
PEDOT <sub>n</sub>	1,90	664	39	0,50

<sup>a</sup>Los dispositivos se fabricaron con la configuración ITO/PEDOT<sub>c/n</sub>/2:PC<sub>60</sub>BM (ratio 1:1)/Ca/Ag.

Se fabricaron dispositivos fotovoltaicos BHJ con configuración estándar y con configuración inversa. La configuración estándar fue ITO/PEDOT:PSS<sub>n</sub>/2:PC<sub>60</sub>BM (ratio 1:1)/Ca/Ag y la inversa ITO/ZnO/2:PC<sub>60</sub>BM (ratio 1:1)/MoO<sub>3</sub>/Ag. La capa activa se depositó desde una disolución en clorobenceno (CB) de los materiales activos (15 mg de **2** y 15 mg de PC<sub>60</sub>BM en 1 mL de CB) a 3000 rpm. El *V*<sub>OC</sub> es el parámetro que presenta la mayor diferencia entre ambos modelos de configuración, siendo 630 mV en el caso de los dispositivos con configuración estándar, mientras que el valor de este parámetro se reduce hasta menos de la mitad para los dispositivos con configuración inversa (257 mV). Aunque tanto la *J*<sub>SC</sub> como el *FF* adquieren valores similares, la diferencia en el *V*<sub>OC</sub> da lugar a que la eficiencia de los dispositivos con configuración estándar sea más de tres veces superior que la de los que poseen configuración inversa (0.44% vs. 0.14%) (Figura 2.64, Tabla 2.6).



**Figura 2.64.** Gráficas de corriente ( $J$ ) frente a voltaje de células solares BHJ con configuraciones estándar (línea negra) e inversa (línea roja).

**Tabla 2.6.** Parámetros fotovoltaicos de los dispositivos solares BHJ fabricados con configuraciones estándar e inversa.

Configuración	$J_{SC}$ ( $\text{mA}/\text{cm}^2$ )	$V_{OC}$ (mV)	FF (%)	PCE (%)
Estándar <sup>a</sup>	1,67	630	42	0,44
Inversa <sup>b</sup>	1,48	257	37	0,14

<sup>a</sup>Dispositivos fabricados con configuración ITO/PEDOT:PSS<sub>n</sub>/2:PC<sub>60</sub>BM (ratio 1:1)/Ca/Ag.

<sup>b</sup>Dispositivos fabricados con configuración ITO/ZnO/2:PC<sub>60</sub>BM (ratio 1:1)/MoO<sub>3</sub>/Ag. Disolución de la capa activa: 15 mg de 2:15 mg de PC<sub>60</sub>BM en 1 mL de clorobenceno (agitada 1h a 100°C y filtrada con filtro de teflón).

El último ensayo de optimización que se llevó a cabo fue el uso de aditivos en la capa activa. El 1,8-diyodooctano (DIO, del inglés “1,8-diiodoctane”) fue elegido por su disponibilidad como aditivo para estas pruebas. Se fabricaron dispositivos tanto con configuración estándar como inversa, depositando la capa activa desde disoluciones en CB de los materiales activos con porcentajes de DIO que iban desde el 0% hasta el 5%. En la **Figura 2.65** se muestran las curvas  $J$ - $V$  de los dispositivos que funcionaron y dieron las mejores eficiencias (**Tabla 2.7**).

Dentro de los dispositivos con configuración estándar (**Figura 2.65a**), se aprecia que la adición porcentajes crecientes de DIO mejora principalmente la corriente de cortocircuito y empeora el  $FF$ . El  $V_{OC}$  y el PCE son superiores en el caso de la adición de un 0,4% de DIO ( $V_{OC} = 664$  mV,  $\eta = 0.50\%$ ) con respecto a no añadir este aditivo ( $V_{OC} = 630$  mV,  $\eta = 0.44\%$ ) o añadir un 5% ( $V_{OC} = 579$  mV,  $\eta = 0.45\%$ ).

En cuanto a los dispositivos con configuración inversa (**Figura 2.65b**), en general se aprecia una mejora de los parámetros fotovoltaicos con el incremento del porcentaje de DIO, con excepción del  $FF$ , que se mantiene alrededor del 40%. Así, se pasa de un  $J_{SC} = 1.48$   $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ , un  $V_{OC} = 257$  mV y una eficiencia del 0.14% cuando no se añade DIO a un  $J_{SC} = 2.14$   $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ , un  $V_{OC} = 561$  mV y una eficiencia del 0.47% (mejora un 240%) con un 1% de DIO.

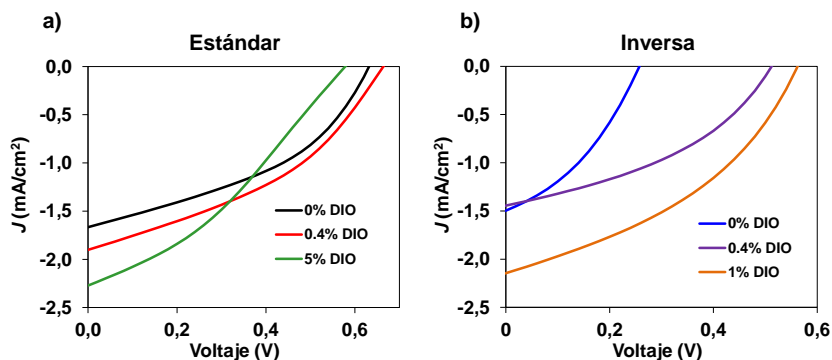


Figura 2.65. Gráficas de corriente (J) frente a voltaje de células solares BHJ con configuración a) estándar, con 0%, 0.4% y 5% de DIO e b) inversa, con 0%, 0.4% y 1% de DIO.

Tabla 2.7. Parámetros fotovoltaicos de los dispositivos solares BHJ fabricados con configuraciones estándar e inversa y distintos porcentajes de DIO.

Configuración	DIO	$J_{SC}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$V_{OC}$ (mV)	FF (%)	PCE (%)
Estándar	0%	1,67	630	42	0,44
	0.4%	1,90	664	39	0,50
	5%	2,27	579	34	0,45
Inversa	0%	1,48	257	37	0,14
	0.4%	1,44	511	40	0,29
	1%	2,14	561	39	0,47

<sup>a</sup>Dispositivos fabricados con configuración ITO/PEDOT:PSS(n)/2:PC<sub>60</sub>BM (ratio 1:1)/Ca/Ag.

<sup>b</sup>Dispositivos fabricados con configuración ITO/ZnO/2:PC<sub>60</sub>BM (ratio 1:1)/MoO<sub>3</sub>/Ag. Disolución de la capa activa: 15 mg de 2:15 mg de PC<sub>60</sub>BM en 1 mL de clorobenceno (agitada 1h a 100°C y filtrada con filtro de teflón).

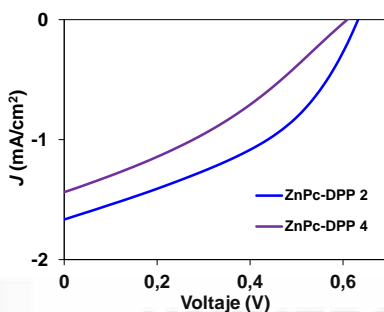
Tras estos ensayos se determinó que la configuración que dio mejores resultados fue:

**ITO/PEDOT:PSS<sub>n</sub>/Dador:PC<sub>60</sub>BM (ratio 1:1), 0.4% DIO, 3000 rpm/Ca/Ag**

### Fabricación de dispositivos con (ZnPc)<sub>2</sub>-DPP 3 y ZnPc-DPP 4

En primer lugar se procedió a fabricar dispositivos con (ZnPc)<sub>2</sub>-DPP 3 como material dador con la configuración que obtuvo los mejores resultados fotovoltaicos en los ensayos de optimización. No se logró obtener una película uniforme de la mezcla de 3 y PC<sub>60</sub>BM debido a la gran diferencia de solubilidad existente entre ambos materiales, por lo que no se realizaron los estudios fotovoltaicos pertinentes.

**ZnPc-DPP 4** presentó una solubilidad muy parecida a la de **ZnPc-DPP 2**. La díada **4** se incluyó en dispositivos fotovoltaicos BHJ de configuración general ITO/PEDOT:PSS<sub>n</sub>/Dador:PC<sub>60</sub>BM (ratio 1:1)/Ca/Ag. En este ensayo inicial no se incluyeron aditivos. En la **Figura 2.66** se muestran las gráficas *J-V* de los dispositivos fabricados con la díada **4** y la díada **2**, ambos con la misma configuración, y en la **Tabla 2.8** se presentan los parámetros fotovoltaicos correspondientes. Los dispositivos en los que se incluyó **ZnPc-DPP 2** como material dador dieron como resultado valores de los parámetros fotovoltaicos superiores que en que en aquellos que incluyó **ZnPc-DPP 4** como dador, siendo sus eficiencias máximas 0.44% y 0.29% respectivamente.



**Figura 2.66.** Gráficas de corriente (*J*) frente a voltaje de células solares BHJ con configuración ITO/PEDOT:PSS<sub>n</sub>/Dador:PC<sub>60</sub>BM (ratio 1:1)/Ca/Ag de las díadas **4** y **2**..

**Tabla 2.8.** Parámetros fotovoltaicos de los dispositivos solares BHJ fabricados con los dadores **ZnPc-DPP 2** y **ZnPc-DPP 4**.

Dador <sup>a</sup>	$J_{SC}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$V_{OC}$ (mV)	FF (%)	PCE (%)
<b>ZnPc-DPP 2</b>	1,67	630	42	0,44
<b>ZnPc-DPP 4</b>	1,44	610	34	0,29

<sup>a</sup>Disolución de la capa activa: 15 mg de dador:15 mg de PC<sub>60</sub>BM en 1 mL de clorobenceno, agitada 1h a 100°C y filtrada con filtro de teflón.

## 2.5. Conclusiones

Se han diseñado cuatro moléculas pequeñas altamente conjugadas, dos díadas y dos tríadas, cuya estructura incluye una unidad de dicetopirrólopirrol y una o dos de ftalocianina, constituyendo así una nueva familia de materiales moleculares. La estructura y propiedades de este nuevo material se ha analizado mediante diversas técnicas instrumentales, como la <sup>1</sup>H-RMN, espectrometría de masas, espectrofotometría UV-Vis de absorción y de emisión fluorescente, por análisis electroquímico y por métodos computacionales. La solubilidad de las díadas en disolventes orgánicos comunes es mayor que la de las tríadas, lo que ha hecho más fácil tanto su caracterización como tu aplicación posterior por *spin coating* en dispositivos fotovoltaicos BHJ. Mediante el análisis de sus

propiedades se comprobó que absorben intensamente en la región de la luz visible, incluso del infrarrojo cercano (500-900 nm). Como se esperaba, las tríadas exhiben unos coeficientes de extinción molar superiores a los de las díadas.

Cuando estos derivados absorben radiación se dan fenómenos físicos relevantes: la unidad de DPP transfiere energía de forma eficiente desde su estado singlete a la unidad de ZnPc, lo cual se ha puesto en evidencia con las medidas de emisión resuelta en el tiempo; esto produce una transferencia electrónica desde la unidad de ZnPc a la de DPP, de manera que se genera un estado de separación de cargas  $\text{ZnPc}^{*+}\text{-DPP}^{-}$  (que se puso de manifiesto en el estudio de absorción transitoria de femtosegundos), que se desactiva a través del estado triplete de la unidad de ZnPc (lo que se evidencia con el estudio de absorción transitoria de nanosegundos). Estos estudios demuestran que los derivados de DPP pueden funcionar como antenas y centros de reacción en sistemas fotosintéticos artificiales.

A la vista de las propiedades de estos derivados, se decidió aplicarlos como material dador en dispositivos fotovoltaicos orgánicos BHJ. Los aceptores junto con los cuales se aplicaron son los derivados de fullereno  $\text{PC}_{60}\text{BM}$  y  $\text{PC}_{70}\text{BM}$ , cuyos valores de los HOMO y los LUMO *a priori* eran adecuados. A pesar de que se han realizado numerosos ensayos, la eficiencia máxima lograda ha sido del 1.04% con **(ZnPc)<sub>2</sub>-DPP 1** como material dador, y  $\text{PC}_{70}\text{BM}$  como aceptor. Se trata de unos resultados muy discretos que nos deben llevar a rediseñar la estructura molecular o a buscar una aplicación más adecuada para estos compuestos.

El diftalonitrilo de DPP descrito (DPP **8**) también es un material nuevo. Ésta es una molécula altamente simétrica y totalmente conjugada, cuya tendencia a apilarse queda patente por su baja solubilidad en disolventes orgánicos como cloroformo o acetona, lo cual es un indicio de su posible organización ordenada en películas delgadas. Basándonos en esto, en sus propiedades optoelectroquímicas y atendiendo a los antecedentes existentes en la bibliografía, en colaboración con el grupo del Prof. Facchetti en Northwestern University (EEUU) y el Departamento de Química-Física de la Universidad de Málaga, estamos estudiando las propiedades semiconductoras de este DPP, junto a las de otros análogos. El objetivo es conocer cuán adecuado es este nuevo material molecular para su utilización en dispositivos OTFT, esto es, conocer la movilidad de electrones y huecos una vez dispuesto en la película delgada.



## 2.6. Parte experimental

### 2.6.1. Métodos generales

Los disolventes y reactivos comerciales se utilizaron tal como se recibieron. Cromatografías: las cromatografías en columna se realizaron con SiO<sub>2</sub> (40-63 μm) y las cromatografías en capa fina (TLC, del inglés “*thin-layer chromatography*”) con porciones de placas SiO<sub>2</sub> 60F254 y se visualizaron con luz UV. Los espectros de resonancia magnética nuclear (RMN) se hicieron en disolventes deuterados a 25°C-80°C usando un espectrómetro Bruker AC300. Los disolventes para los estudios espectroscópicos eran de grado espectrosol y se usaron como se recibieron. Los espectros UV-Vis se llevaron a cabo con un espectrofotómetro Helios Gamma. Los espectros IR se midieron con un espectrofotómetro Nicolet Impact 400D. Los espectros de masas de alta resolución se obtuvieron con un espectrómetro Bruker Microflex LRF20 matrix-assisted laser desorption/ionization time of flight (MALDI-TOF) usando ditranol como matriz. Los puntos de fusión se midieron con un aparato para medir puntos de fusión SMP3.

Las medidas electroquímicas se realizaron en un potenciostato/galvanostato convencional μ-AUTOLAB type III de tres electrodos, a 298 K, en disoluciones de THF o diclorometano desgasificados (~0.5 mM) que contenían hexafluorofosfato de tetrabutilamonio 0.10 M (TBAPF<sub>6</sub>) como electrolito de soporte. El electrodo de trabajo era de grafito, el de referencia de Ag/AgNO<sub>3</sub> y el contraelectrodo de platino. Como estándar interno se utilizó el par ferroceno ferrocinio (Fc/Fc<sup>+</sup>).

### 2.6.2. Medidas fotofísicas

Los espectros de absorbancia en estado estacionario se midieron con un espectrofotómetro JASCO UV-VIS-NIR V-780. Los espectros de fluorescencia en estado estacionario se midieron en un espectrofluorímetro JASCO modelo FP-8300 equipado con un tubo fotomultiplicador de alta sensibilidad en la región de 700-900. Las voltametrías cíclicas se llevaron a cabo en un instrumento GAMRY. Se usó un electrodo de platino de disco como electrodo de trabajo, un electrodo de platino sirvió como contra electrodo y un electrodo de SCE como electrodo de referencia. Todas las medidas electroquímicas se realizaron en una disolución 0.1 M del electrolito de soporte hexafluorofosfato de tetrabutilamonio en *o*-diclorobenceno. El ratio de adquisición fue de 20 mV/s. Los cálculos de la teoría del funcional de la densidad (DFT, por sus siglas en inglés, “*Density functional theory*”) se hicieron en una computadora COMPAQ DS20E. Los cálculos computacionales se realizaron con el funcional Becke3LYP y el set básico 6-311G, con el formalismo Hartree-Fock restringido (RHF, del inglés “*restricted Hartree-Fock*”) implementado en el programa GAUSSIAN 03. Los orbitales frontera HOMO y LUMO se generaron usando el programa Gauss View (versión 3.09) desarrollado por Semichem, Inc.

Las medidas de fluorescencia resuelta en el tiempo se tomaron usando un Time-Correlated Single Photon Counting (TCSPC), Fluo Time 200, PicoQuant, Germany.

La fotólisis de destello laser de femtosegundos se condujo usando un sistema láser Clark-MXR 2010 y un sistema de detección provisto Ultrafast Systems (Helios). La fuente de destello y la sonda de pulsos se produjeron con un sistema laser Clark (775 nm, 1 mJ pulso<sup>-1</sup> y fwhm = 150 fs) a un ratio de repetición de 1 kHz. Un generador de segundo armónico se introdujo en la trayectoria del haz de láser proporcionando pulsos de láser de 412 nm para la excitación. El 95% de la producción fundamental de laser se usó para generar el segundo armónico, mientras que el 5% deflectado se utilizó para generar luz blanca. Antes de generar el continuo de la sonda, el pulso de láser se alimentó con una línea de retardo que proporciona una ventana de tiempo experimental de 1,6 ns con una resolución máxima de paso de 7 fs. El haz de bombeo se atenuó 5  $\mu\text{J pulso}^{-1}$  con un tamaño de punto de 2 mm de diámetro en la celda de la muestra, en la que se fusionó con el pulso de la sonda blanco en un ángulo próximo a 10°. El haz de la sonda después de pasar por la celda de 2 mm con la muestra se centró en un cable de fibra óptica de 200  $\mu\text{m}$  que estaba conectado a un espectrógrafo CCD (Ocean Optics, S2000-UV-Vis para la región visible y Horiba, CP-140 para la región del IR cercano) para el registro de los espectros de resueltos en el tiempo (450-800 and 800-1400 nm). Típicamente, 5000 pulsos de excitación se promediaron para obtener los espectros de absorción transitoria de femtosegundos en un tiempo de retardo ajustado. Las huellas cinéticas a longitudes de onda apropiadas se ensamblan a partir de los datos espectrales con resolución temporal.

### 2.6.3. Fabricación de dispositivos

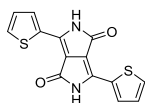
Los substratos de cristal recubiertos del patron de ITO con una resistividad de 10  $\Omega/\text{cm}^2$  y espesor de unos 200 nm se lavaron secuencialmente por sonicación en disolución jabonosa en agua desionizada a 50°C (10 min), en agua desionizada (10 min) (x2), en isopropanol (10 min) y acetona (10 min). Después se trataron en un horno ozonizador UV/O<sub>3</sub> (Jelight Co.). A continuación se depositó el PEDOT:PSS (5000 rpm, 30s, se secaron a 120°C 10 min al aire y luego 10 min a 100°C bajo argón). El MoO<sub>3</sub> (Sigma-Aldrich, 99.995%) se depositó térmicamente a una presión de  $1.0 \times 10^{-6}$  Torr con un ratio de 0.1 Å/s. Antes de depositar la capa activa, los dispositivos con la película de MoO<sub>3</sub> se expusieron al aire dos minutos. Las disoluciones de cloroformo de las capas activas se agitaron durante 1h a 45°C bajo argón, y las de clorobenceno el mismo tiempo a 100°C también bajo argón. Todas las capas activas se depositaron dentro de la caja de guantes bajo atmósfera de argón en las proporciones y con los disolventes que se han descrito en apartados anteriores, no se realizó tratamiento térmico posterior. El Ca (5 nm) y la Ag (100 nm) se depositaron térmicamente a presión reducida de unos  $1.0 \times 10^{-6}$  Torr. El dispositivo se terminó encapsulándolo con una resina epoxy que se cura con radiación UV y un cubreobjetos de vidrio. Cada substrato poseía cuatro celdas con un área media de 25 cm<sup>2</sup>.

### 2.6.4. Caracterización de los dispositivos

Las medidas de densidad de corriente-voltaje se llevaron a cabo bajo iluminación de 1.5 soles ( $1000 \text{ W m}^{-2}$ ) usando un simulador solar Abet Sun 2000 Solar Simulator. La intensidad lumínica se ajustó con una célula solar calibrada de Si. Las medidas de eficiencia cuántica externa [External Quantum Efficiency (EQE)] se realizaron con una lámpara de Xe de 150 W acoplada a un monocromador controlado por ordenador. La intensidad de luz se midió con un potenciómetro 70310 de Oriel Instruments donde un fotodiodo de Si se utilizó para calibrar el sistema.

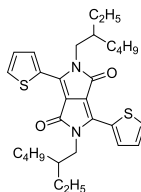
### 2.6.5. Síntesis

#### 2.6.5.1. Síntesis de la 3,6-di(tien-2-il)-2,5-dihidropirrolo[3,4-c]pirrol-1,4-diona (5)



Sobre 250 mL de alcohol *terc*-amílico se añade 3.5 g de sodio metálico junto a una punta de espátula de  $\text{FeCl}_3$  y se calienta a  $120^\circ\text{C}$ . Cuando el sodio está totalmente disuelto se añade 2-tiofenonitrilo (12 g, 0.12 mol) y después succinato de dimetilo (5.6 g, 0.038 mol), gota a gota, durante una hora. La disolución se agita durante 2 h a  $120^\circ\text{C}$ , el crudo de reacción se vierte sobre una disolución de 20 ml de HCl 37% en 400 mL de metanol y la suspensión resultante se filtra y el sólido retenido se lava con agua y metanol obteniendo un sólido marrón (70% de rendimiento) que se utiliza en las siguientes reacciones sin purificar.  $^1\text{H}$ - RMN: (300 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ )  $\delta = 11.13$  (s, 2H), 8.22 (dd,  $J_1 = 3.8$  Hz,  $J_2 = 1.1$  Hz, 2H), 7.94 (dd,  $J_1 = 5.0$  Hz,  $J_2 = 1.1$  Hz, 2H), 7.29 (dd,  $J_1 = 5.0$  Hz,  $J_2 = 3.8$  Hz, 2H).

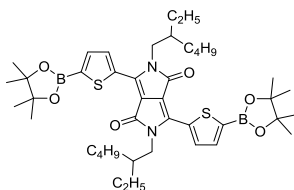
#### 2.6.5.2. Síntesis de la 2,5-bis(2-etilhexil)-3,6-di(tien-2-il)-2,5-dihidropirrolo[3,4-c]pirrol-1,4-diona (6)



En un matraz de fondo redondo se introduce el DPP **5** (1.5 g, 0.005 mol),  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (3 g) y KI (2 g) y se hace atmósfera de argón. Después se inyecta *N,N*-dimetilformamida (DMF) seca (30 mL) y se sube la temperatura a  $100^\circ\text{C}$ . A continuación se añade 1-bromo-2-etilhexano (8.3 g, 0.023 mmol) gota a gota, lo más despacio posible. Tras 24h de reacción a la misma temperatura, se deja enfriar, se lava 6 veces con HCl 1M y se extrae con acetato de

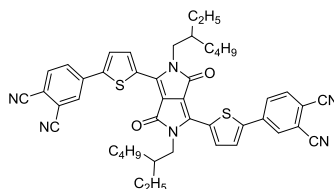
etilo. El DPP **6** se purifica con columna cromatográfica de tolueno y se cristaliza con metanol, obteniéndose un sólido rojo esponjoso con un 30% de rendimiento.  $^1\text{H}$ - RMN: (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 8.69 (d,  $J$  = 3.8 Hz, 2H), 8.05 (d,  $J$  = 5.0 Hz, 2H), 7.37 (dd,  $J_1$  = 5.0 Hz,  $J_2$  = 3.8 Hz, 2H), 4.02 (m, 4H), 1.84 (m, 2H), 1.29 ((m, 16H), 0.86 (m, 12H).

### 2.6.5.3. Síntesis de 2,5-bis(2-etilhexil)-3,6-bis(5-(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaborolan-2-il)tien-2-il)-2,5-dihidropirrol-3,4-c]pirrol-1,4-diona (**7**)



El DPP **6** se introduce en un matraz de fondo redondo seco y se pone a alto vacío durante 30 minutos. Bajo atmósfera de argón, se inyecta THF seco (3 mL) y 2-isopropoxi-4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaborolano (111.0 mg, 0.60 mmol), se pone el sistema a  $-30^\circ\text{C}$ . A continuación se inyecta, gota a gota, 0.4 mL de diisopropilamido de litio (LDA) 2M, tras lo que se sube la temperatura a  $0^\circ\text{C}$ , manteniendo la reacción a esa temperatura durante 2h. Después se inyecta HCl 2M (0.4 mL), se sube a temperatura ambiente y se lava con agua destilada extrayendo con cloroformo. Tras eliminar el disolvente se disuelve en el mínimo volumen de diclorometano y se precipita en acetona con agitación viva. El diéster borónico de DPP **7** se obtiene con un 81% de rendimiento, comprobando por  $^1\text{H}$ - RMN que, efectivamente, se trata del producto deseado.  $^1\text{H}$ - RMN: (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 8.91 (d,  $J$  = 3.8 Hz, 2H), 7.71 (d,  $J$  = 3.8 Hz, 2H), 4.04 (m, 4H), 1.84 (m, 2H), 1.68-1.09 ((m, 40H), 0.85 (m, 12H).

### 2.6.5.4. Síntesis de 2,5-bis(2-etilhexil)-3,6-bis[5-(1,2-dicianobenceno-4-il)tien-2-il]-2,5-dihidropirrol-3,4-c]pirrol-1,4-diona (**8**)

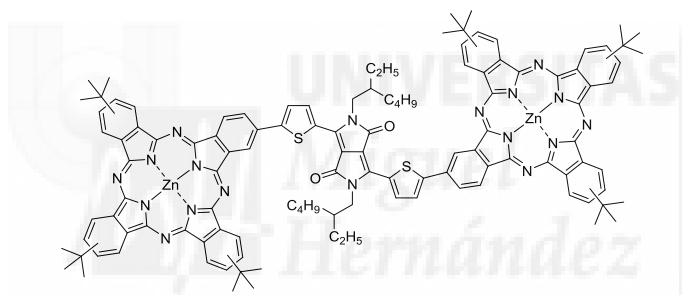


Sobre una disolución desgasificada de 2,5-bis(2-etilhexil)-3,6-bis[5-(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaborolan-2-il)tien-2-il]-2,5-dihidropirrol-3,4-c]pirrol-1,4-diona (92 mg, 0.09 mmol),  $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$  (3 mg, 0.003 mmol), bromuro de tetraoctilammonio (3 mg, 0.005 mmol) y 4-yodoftalonnitrilo (70 mg, 0.36 mmol) en 5 mL de THF, bajo atmósfera de argón, se añade una disolución de  $\text{K}_3\text{PO}_4$  0,1 M desgasificada (61 mg, 0.3 mmol). La mezcla resultante se calienta a  $80^\circ\text{C}$  y se deja toda la noche. El crudo de reacción se precipita en

metanol y se purifica mediante cromatografía en columna con cloroformo/THF 190:1 como fase móvil y gel de sílice como fase estacionaria. El producto se aísla como un sólido gris metalizado (81%).

m.p.= 287°C.  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 8.93 (d,  $J$  = 4,2 Hz, 2H), 8.05 (d,  $J$  = 1.8 Hz, 2H), 7.97 (dd,  $J_1$  = 8.3 Hz,  $J_2$  = 1.8 Hz, 2H), 7.85 (d,  $J$  = 8.3 Hz, 2H), 7.63 (d,  $J$  = 4.2 Hz, 2H), 4.06 (dd,  $J_1$  = 7.9 Hz,  $J_2$  = 2.4 Hz, 4H), 1.88 (s, 2H), 1.44-1.22 (m, 16H), 0.94-0.85 (m, 12H).  $^{13}\text{C-RMN}$ : (300 MHz, TCE)  $\delta$  = 10.8, 13.9, 23.0, 24.1, 28, 8, 30.7, 39.5, 46.4, 110.0, 114.6, 115.0, 115.2, 117.2, 127.6, 129.8, 130.4, 132.4, 134.3, 136.2, 139.7, 143.9, 161.5. UV-Vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )  $\lambda_{\text{max/nm}}$  ( $\log \epsilon$ ) = 368 (4.50), 579 (4.59), 621 (4.59). HRMS (MALDI-TOF)  $m/z$ : calculado para  $\text{C}_{46}\text{H}_{44}\text{N}_6\text{O}_2\text{S}_2$  ( $\text{M}^+$ ), 776.298; encontrado: 776.293. FT-IR (KBr):  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3093 (C-H), 2952 ( $\text{CH}_3$ ), 2919 ( $\text{CH}_2$ ), 2849 ( $\text{CH}_2$ ), 2227 ( $\text{C}\equiv\text{N}$ ), 1735, 1649 (C=O lactama), 1590, 1488, 1454, 1408, 1391 (C-N lactama), 1235.

#### 2.6.5.5. Síntesis de la 2,5-bis(2-etilhexil)-3,6-bis[5-(6,16,23-tri-*tert*-butilftalocianinato de cinc-2-il)tien-2-il]-2,5-dihidropirrolo[3,4-c]pirrol-1,4-diona [(ZnPc)<sub>2</sub>-DPP 1]



La tríada (ZnPc)<sub>2</sub>-DPP 1 se sintetizó a través de dos rutas diferentes:

##### Ruta 1: Acoplamiento de Suzuki

A una disolución desgasificada de 2,5-bis(2-etilhexil)-3,6-bis[5-(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaborolan-2-il)tien-2-il]-2,5-dihidropirrolo[3,4-c]pirrol-1,4-diona (16 mg, 0.02 mmol), 2-yodo-6,16,23-tri-*tert*-butilftalocianinato de cinc (50 mg, 0.06 mmol),  $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$  (0.6 mg, 0.0007 mmol) y bromuro de tetraoctilamonio (0.4 mg, 0.0013 mmol) en THF (1 mL), se le añade una disolución acuosa desgasificada 0,1 M de  $\text{K}_3\text{PO}_4$  (0.0003 mg, 0.07 mmol) y se pone a 80 °C durante toda la noche. El crudo se precipita en metanol y se purifica por columna cromatográfica de gel de sílice y cloroformo/THF 200:1 como eluyente. El producto se obtiene como un sólido verde turquesa al 65% de rendimiento.

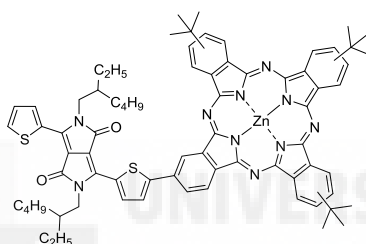
##### Ruta 2: Ciclotetramerización estadística

Una mezcla de 4-*tert*-butilftalonitrilo (107 mg, 0.58 mmol), bisftalonitrilo DPP 8 (25 mg, 0.032 mmol) y acetato de cinc (23 mg, 0.128 mmol) se pone a reflujo durante en 2,2-dimetilaminoetanol (DMAE; 2.5 mL) bajo argón durante 12 h. El crudo de reacción se

precipita y lava con metanol, obteniéndose un sólido negro, el cual se purifica por columna cromatográfica con cloroformo/THF 200:1 para obtener un sólido verde turquesa (6 mg, 9 %).

m.p. >300 °C.  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz, THF- $d_8$ ):  $\delta$  = 9.96–7.74 (m, 28 H), 4.43 (s, 4 H) ppm. UV/Vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\text{max/nm}}$  ( $\log \epsilon$ ) = 346 (5.05), 620 (4.85), 692 (5.04), 763 (5.02) nm. HRMS (MALDI-TOF)  $m/z$ : calculado para:  $\text{C}_{118}\text{H}_{116}\text{N}_{18}\text{O}_2\text{S}_2\text{Zn}_2$  ( $\text{M}^+$ ) 2012.755; encontrado 2012.713. FTIR (KBr):  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ): 2953, 2921, 2856, 2195, 1664 (C=O lactama), 1608, 1548, 1486, 1444, 1393 (C–N), 1322, 1279, 1255.  $\text{C}_{118}\text{H}_{116}\text{N}_{18}\text{O}_2\text{S}_2\text{Zn}_2 \cdot 2\text{MeOH}$  (2072.277): calculado. C 69.38, H 6.02, N 12.14, S 3.09; encontrado C 69.03, H 5.86, N 11.84, S 3.42.

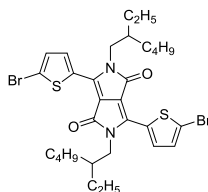
### 2.6.5.6. Síntesis de la 2,5-bis(2-etilhexil)-3-[5-(6,16,23-tri-*tert*-butilftalocianinato de cinc-2-il)tien-2-il]-6-(tien-2-il)-2,5-dihidropirrolo[3,4-*c*]pirrol-1,4-diona (ZnPc-DPP 2)



A una mezcla desgasificada de 2,5-bis(2-etilhexil)-3,6-bis[5-(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaborolan-2-il)tien-2-il]-2,5-dihidropirrolo[3,4-*c*]pirrol-1,4-diona (60 mg, 0.08 mmol), 2-yodo-6,16,23-tri-*tert*-butilftalocianinato de cinc (67 mg, 0.08 mmol),  $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$  (1.9 mg, 0.002 mmol) y bromuro de tetraoctilammonio (2.3 mg, 0.004 mmol) en 3 mL de THF se añade una disolución acuosa desgasificada 0,2 M de  $\text{K}_3\text{PO}_4$  (5 mg, 0.024 mmol) bajo atmósfera de argón y se calienta a 80°C toda la noche. El crudo de reacción se precipita en metanol y el compuesto se purifica mediante columna cromatográfica usando gel de sílice como fase estacionaria y gradiente de hexano/dioxano 9:1 a 2:1 como fase móvil. ZnPc-DPP 2 se obtiene como un sólido azul marino con un 30% de rendimiento.

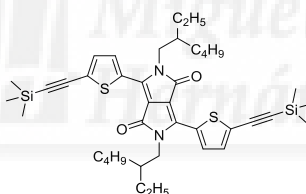
m.p. > 300°C.  $^1\text{H}$ -NMR (300 MHz, THF- $d_8$ ):  $\delta$  = 9.62-9.61 (m, 8H), 9.03-8.75 (m, 2H), 8.48-8.29 (m, 4H), 7.95-7.72 (m, 2H), 7.26-7.23 (m, 1H), 4.02-3.77 (m, 4H), 2.01-1.90 (m, 27H), 1.56-1.24 (m, 16H), 1.18-0.88 (m, 12H). UV-Vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )  $\lambda_{\text{max/nm}}$  ( $\log \epsilon$ ) = 352 (4.85), 611 (4.62), 680 (4.95), 731 (4.82). HRMS (MALDI-TOF)  $m/z$ : calculado para  $\text{C}_{118}\text{H}_{116}\text{N}_{18}\text{O}_2\text{S}_2\text{Zn}_2$  (M), 1268.501; encontrado; 1268.526. FT-IR (KBr),  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3058 (C–H tiofeno), 2955 ( $\nu_A$   $\text{CH}_3$ ), 2927 ( $\nu_A$   $\text{CH}_2$ ), 2859 ( $\nu_S$   $\text{CH}_2$ ), 1666 (C=O lactama), 1611, 1557, 1488, 1394 (C–N), 1330 (C–N).

### 2.6.5.7. Síntesis de la 2,5-bis(2-etilhexil)-3,6-bis(5-bromotien-2-il)-2,5-dihidropirrol-1,4-diona (9)



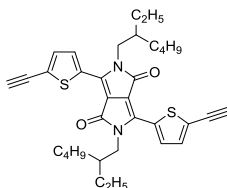
Sobre una disolución de **6** (200 mg, 0.38 mmol) en 21 mL de cloroformo y 1 mL de ácido acético, protegida de la luz, se añade gota a gota otra disolución de *N*-bromosuccinimida (177 mg, 1.0 mmol) en 2.5 mL de ácido acético. Se deja agitando durante una hora, tras lo cual se lava con KOH 1M (x2) y con Brine extrayendo con cloroformo. El DPP **9** se purifica por columna cromatográfica eluyendo con tolueno/hexano 3:1, obteniéndose un sólido lila oscuro con un 60% de rendimiento. <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 8.84 (d, *J* = 4,2 Hz, 2H), 7.22 (d, *J* = 4.2 Hz, 2H), 3.95 (m, 4H), 1.83 (m, 2H), 1.37-1.24 (m, 16H), 0.91-0.84 (m, 12H).

### 2.6.5.8. Síntesis de la 2,5-bis(2-etilhexil)-3,6-bis(5-((trimetilsilil)etnil)tien-2-il)-2,5-dihidropirrol-1,4-diona (10)



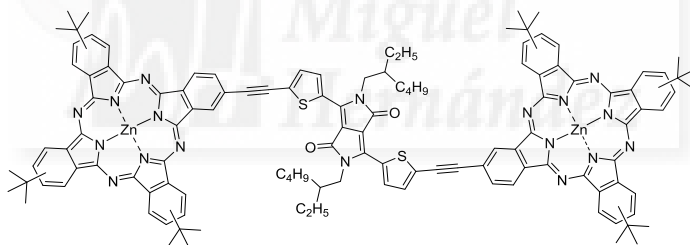
En un matraz de fondo redondo se dispone DPP **9** (200 mg, 0.30 mmol), Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub> (6.6 mg, 0.02 mmol), CuI (3.5 mg, 0.02 mmol) y PPh<sub>3</sub> (14.3 mg, 0.054 mmol), se hace atmósfera de argón y se inyecta trietilamina (7.8 mL) y cloroformo (13 mL). A continuación se inyecta etniltrimetilsilano (123 mg, 1.25 mmol) y se deja reaccionar a rt durante 24 h, tras lo cual se lava con KOH 1M, Brine y agua, extrayendo con cloroformo. El DPP **10** se purifica por columna cromatográfica eluyendo con tolueno/hexano 1:1, para rendir un sólido lila claro con un 81% de rendimiento. <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 8.82 (d, *J* = 4,1 Hz, 2H), 7.32 (d, *J* = 4.2 Hz, 2H), 3.95 (dd, *J*<sub>1</sub> = 8.0 Hz, *J*<sub>2</sub> = 2.3 Hz, 4H), 1.90-1.80 (m, 2H), 1.42-1.18 (m, 16H), 0.90-0.84 (m, 12H), 0.29-0.26 (m, 18H).

### 2.6.5.9. Síntesis de la 2,5-bis(2-etilhexil)-3,6-bis(5-etiniltien-2-il)-2,5-dihidropirrolo-[3,4-c]pirrol-1,4-diona (11)



En un balón de fondo redondo se introduce el DPP **10** (170 mg, 0.24 mmol) y 260 mg de  $K_2CO_3$ , se hace atmósfera de argón y se inyecta THF/metanol 2:5 (17.5 mL). Se deja agitando a rt durante dos horas, después de lo cual se inyecta 1 mL de HCl 2M. Tras lavar el crudo con Brine y agua destilada, **11** se purifica por columna cromatográfica, obteniéndose como un sólido burdeos al 72% de rendimiento.  $^1H$ -NMR (300 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 8.83 (d,  $J$  = 4.1 Hz, 2H), 7.38 (d,  $J$  = 4.1 Hz, 2H), 3.98 (dd,  $J_1$  = 7.9 Hz,  $J_2$  = 2.7 Hz, 4H), 3.60 (s, 2H), 1.97 (s, 2H), 1.40-1.26 (m, 16H), 0.91-0.84 (m, 12H).

### 2.6.5.10. Síntesis de la 2,5-bis(2-etilhexil)-3,6-bis[5-(5-(6,16,23-tri-*tert*-butilftalocianinato de cinc-2-il-etinil)tien-2-il)]-2,5-dihidropirrolo[3,4-c]pirrol-1,4-diona [(ZnPc)<sub>2</sub>-DPP 3]



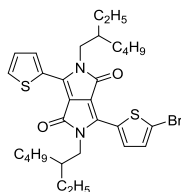
En un matraz de dos bocas que contiene  $Pd_2(dba)_3$  (5.5 mg, 0.006 mmol) y CuI (2.3 mg, 0.012 mmol) bajo atmósfera de argón primero se inyecta una disolución de 2-yodo-6,16,23-tri-*tert*-butilftalocianinato de cinc (162 mg, 0.19 mmol) en THF (10 ml) y trietilamina (27 ml), y después se inyecta otra disolución de DPP **11** (36 mg, 0.06 mmol) en THF (17 ml). El sistema se pone a 80°C y se sigue la evolución de la reacción por cromatografía en capa fina. A los 30 minutos se da por finalizada, dejando que alcance la temperatura ambiente. El crudo de reacción se lava con HCl 1M y con Brine, y se extrae con diclorometano. Tras evaporar el disolvente orgánico, se procede a purificar el producto por cromatografía en columna, utilizando como eluyente hexano/dioxano 4:1 al principio, cambiándolo poco a poco por cloroformo/acetato de etilo 9:1. El producto se obtiene con un 30% de rendimiento como un polvo verde oscuro.

m.p. > 300°C.  $^1H$ -NMR (300 MHz, THF- $d_8$ ):  $\delta$ : 9.48-7.92 (m, 28H), 4.20 (s, 4H), 2.15-1.96 (m, 54H), 1.69-1.59 (m, 16H), 1.19 (s, 12H). UV-Vis ( $CH_2Cl_2$ )  $\lambda_{max/nm}$  (log  $\epsilon$ ) = 342 (5.06),



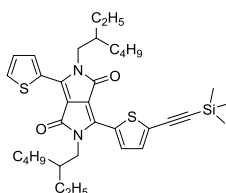
674 (5.06), 690 (5.07). HRMS (MALDI-TOF)  $m/z$ : calculado para  $C_{122}H_{116}N_{18}O_2S_2Zn_2$  (M+H), 2061.763; encontrado; 2061.752. FT-IR (KBr),  $\nu$  ( $cm^{-1}$ ): 3046 (C-H tiofeno), 2954 ( $\nu_A$  CH<sub>3</sub>), 2924 ( $\nu_A$  CH<sub>2</sub>), 2858 ( $\nu_S$  CH<sub>2</sub>), 2167 (R-C≡C-R), 1666 (C=O lactama), 1612, 1553, 1487, 1428, 1392 (C-N), 1363 ( $\delta$  C-H), 1330 (C-N).

### 2.6.5.11. Síntesis de la 2,5-bis(2-etilhexil)-3-(5-bromotien-2-il)-6-(tien-2-il)-2,5-dihidropirrolo[3,4-c]pirrol-1,4-diona (12)



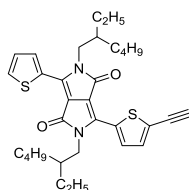
Sobre una disolución de **6** (500 mg, 0.95 mmol) en 10 mL de cloroformo y 1 mL de ácido acético, a 5°C y protegida de la luz, se añade, gota a gota, otra disolución de *N*-bromosuccinimida (168 mg, 0.95 mmol) en 3 mL de ácido acético. Se deja subir la temperatura a rt y se agita durante una hora, tras lo cual se lava con KOH 1M (x2) y con Brine extrayendo con cloroformo. El DPP **12** se purifica por columna cromatográfica eluyendo con tolueno, obteniéndose un sólido borgoña con un 54% de rendimiento. <sup>1</sup>H-NMR: (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  = 8.89 (dd,  $J_1$  = 3.9,  $J_2$  = 1.2 Hz, 1H), 8.63 (d,  $J$  = 4.2 Hz, 1H), 7.59 (dd,  $J_1$  = 5.0 Hz,  $J_2$  = 1.2 Hz, 1H), 7.28 – 7.25 (m, 2H), 7.22 (d,  $J$  = 4.2 Hz, 1H), 4.00 – 3.87 (m, 4H), 1.79 (d, 2H), 1.33-1.18 (m, 16H), 0.86 – 0.78 (m, 12H).

### 2.6.5.12. Síntesis de la 2,5-bis(2-etilhexil)-3-(tien-2-il)-6-(5-((trimetilsilil)etnil)-tien-2-il)-2,5-dihidropirrolo[3,4-c]pirrol-1,4-diona (13)



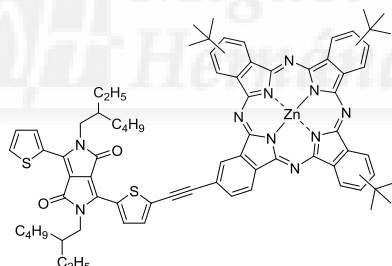
En un matraz de fondo redondo, se introduce **12** (210.0 mg, 0.35 mmol), Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub> (10.1 mg, 0.011 mmol), CuI (2.1 mg, 0.011 mmol) y PPh<sub>3</sub> (8.7 mg, 0.033 mmol), se hace atmósfera de argón y se inyecta trietilamina recién destilada (9.1 mL), ambos secos; a continuación se añade etniltrimetilsilano (84.5 mg, 0.86 mmol) y se deja agitando a rt 24h. El crudo se lava con HCl 1M, Brine y agua destilada, extrayendo con cloroformo. Tras su purificación en columna (cloroformo/hexano 1.5:1) el DPP **13** se obtiene como un sólido burdeos con un rendimiento del 97%. <sup>1</sup>H-NMR: (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  = 8.92 (d,  $J$  = 3.8 Hz, 1H), 8.79 (d,  $J$  = 4.0 Hz, 1H), 7.64 (d,  $J$  = 4.8 Hz, 1H), 7.33-7.29 (t,  $J$  = 4.1 Hz, 4.00 (m, 4H), 1.86 (m, 2H), 1.25 (m, 16H), 0.97 – 0.76 (m, 12H), 0.28 (s, 9H).

### 2.6.5.13. Síntesis de la 2,5-bis(2-etilhexil)-3-(5-etiniltien-2-il)-6-(tien-2-il)-2,5-dihidropirrolo[3,4-c]pirrol-1,4-diona (14)



Sobre una mezcla del DPP **13** y  $K_2CO_3$  (166.0 mg, 1.2 mmol) bajo argón se inyecta una mezcla THF/metanol 2:5 seca. La desprotección se sigue por TLC, terminando a las 3h, momento en el que se inyecta HCl 1M. El crudo se lava con Brine y agua destilada y se purifica por cromatografía en columna con hexano/acetato de etilo 15:1. DPP **14** se aísla como un sólido granate con un 72% de rendimiento.  $^1H$ -NMR: (300 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$  = 8.92 (dd,  $J_1$ = 3.9,  $J_2$ = 1.1 Hz, 1H), 8.78 (d,  $J$ = 4.1 Hz, 1H), 7.64 (dd,  $J$ = 5.0, 1.1 Hz, 1H), 7.37 (d,  $J$ = 4.1 Hz, 1H), 7.28 (t, 1H), 3.99 (m, 4H), 3.57 (s, 1H), 1.90 (s, 2H), 1.25 (m, 16H), 0.86 (m, 12H).

### 2.6.5.14. Síntesis de la 2,5-bis(2-etilhexil)-3-[5-(6,16,23-tri-*tert*-butilftalocianinato de cinc-2-il-etinil)]tien-2-il)-6-(tien-2-il)-2,5-dihidropirrolo[3,4-c]pirrol-1,4-diona [ZnPc-DPP 4]



En un matraz de dos bocas que contiene  $Pd_2(dba)_3$  (7 mg, 0.008 mmol) y CuI (2.9 mg, 0.015 mmol) bajo atmósfera de argón se inyecta dos disoluciones sucesivamente, primero una de 2-yodo-6,16,23-tri-*tert*-butilftalocianinato de cinc (190 mg, 0.22 mmol) en THF (15 ml) y trietilamina (34 ml), y después otra de DPP **14** (80 mg, 0.15 mmol) en THF (19 ml). El sistema se pone a 80°C y se sigue la evolución de la reacción por cromatografía en capa fina. Tras 21h de reacción se deja que el sistema alcance la temperatura ambiente, el crudo de reacción se lava con HCl 1M y con Brine, y se extrae con diclorometano. Tras evaporar el disolvente orgánico, se purifica el producto por cromatografía en columna, utilizando como eluyente hexano/dioxano 4:1. La díada se aísla como un sólido azul marino con un 10% de rendimiento.

m.p. > 300°C.  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz, THF- $d_6$ )  $\delta$  = 9.61-9.26 (m, 8H), 8.97-8.84 (m, 2H), 8.44-8.29 (m, 4H), 7.82-7.56 (m, 2H), 7.26-7.19 (m, 1H), 3.99-3.77 (m, 4H), 2.00-1.90 (m, 27H), 1.56-1.24 (m, 16H), 1.05-0.88 (m, 12H). UV-Vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )  $\lambda_{\text{max/nm}}$  ( $\log \epsilon$ ) = 352 (4.77), 615 (4.37), 645 (4.48), 676 (4.94), 705 (5.04). HRMS (MALDI-TOF)  $m/z$ : calculado para  $\text{C}_{76}\text{H}_{78}\text{N}_{10}\text{O}_2\text{S}_2\text{Zn}$  (M), 1292.501; encontrado; 1292.570. FT-IR (KBr),  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3080 (C-H tiofeno), 2956 ( $\nu_{\text{A}}$   $\text{CH}_3$ ), 2929 ( $\nu_{\text{A}}$   $\text{CH}_2$ ), 2860 ( $\nu_{\text{S}}$   $\text{CH}_2$ ), 2189 (R-C $\equiv$ C-R), 1667 (C=O lactama), 1613, 1558, 1488, 1458, 1399 (C-N), 1364 ( $\delta$  C-H), 1330 (C-N).





## **Capítulo 3**

### **Materiales Electroactivos Basados en Dicotopirrolpirroles y Perilenodiimidias como Aceptores en Dispositivos Fotovoltaicos de Heterounión Masiva**

*Miguel Hernández*



*Acaso, al principio, hubiera investigadores que pensasen que el orden de las partes era irrelevante para las propiedades del producto, en una suerte de propiedad conmutativa de la polimerización. Pero pronto debió de verse que esto no era, ni mucho menos, así. Hubo, por tanto, que encontrar maneras para que los monómeros se dispusiesen en ordenada sucesión en el polímero.*

*Fernando Fernández Lázaro*





### 3.1. Introducción

Los polímeros son macromoléculas constituidas por la unión de unidades más pequeñas denominadas monómeros. Si el polímero se sintetiza a partir de un único monómero se llama homopolímero, mientras que si se obtiene a partir de más de un monómero se denomina copolímero. La estructura de los polímeros puede ser lineal o ramificada. Existen polímeros naturales, como el ADN, las proteínas y la seda, y polímeros sintéticos, como el nailon y el polietileno.

Como se puede intuir, la longitud de las cadenas de polímeros no es constante, por lo que no se puede asignar un peso molecular determinado a este material, al contrario de lo que sucede en el caso de las moléculas sencillas. Por esta razón se utilizan diferentes parámetros para definir el peso molecular de los polímeros:

- **Peso molecular promedio en número,  $M_n$ :** es el peso total de todas las cadenas de polímero presentes en la muestra del polímero ( $W$ ) dividido entre el número total de moles de polímero ( $N$ ). Es un parámetro sensible a los cambios en el número de cadenas de bajo peso molecular, pero poco sensible a las variaciones en el número de cadenas de mayor peso molecular. Se puede definir con la siguiente ecuación:

$$M_n = \frac{W}{\sum N_i}$$

Cuanto mayor sea  $M_n$  (peso molecular promedio en número) más larga serán en promedio las cadenas de polímero. Se espera que cuanto más largo sea un polímero lineal conjugado, conduzca mejor las cargas, como un nanocable.

- **Peso molecular promedio en peso,  $M_w$ :** es más difícil de definir. Se basa en que las cadenas más grandes poseen mayor proporción de la masa total del polímero. Se puede definir como:

$$M_w = \sum W_i \cdot M_i$$

El  $M_w$  es especialmente sensible a la variación del número de cadenas de alto peso molecular.

- **Polidispersidad,  $D_M$ :** se define como el cociente  $M_w/M_n$ .  $D_M$  siempre es  $\geq 1$ . Cuanto más cerca esté el valor de  $D_M$  a la unidad, mayor uniformidad en la longitud de las cadenas existe. Lo deseable en la práctica es que adquiera un valor cercano a 1.

Debido al objetivo de este capítulo, en lo que sigue se hablará de los polímeros conjugados, que han atraído y atraen mucha atención por parte de la industria y del mundo académico. Esto se debe a que combinan excelentes propiedades optoelectrónicas, comparables a los semiconductores metálicos o inorgánicos, y características propias de los polímeros sintéticos, como son flexibilidad mecánica, posibilidad de procesamiento sencillo

y bajo coste. Así, estos materiales, hacen posible la fabricación de dispositivos electrónicos, como sensores, diodos emisores de luz o células fotovoltaicas, sobre diferentes sustratos.

Otro aspecto relevante es que el desarrollo de estos materiales está estrechamente vinculado a los métodos de polimerización que se utilizan para la obtención de polímeros con estructura bien definida y reproducible (*e. g.* Ziegler-Natta, metátesis, Kumada, Negishi, Stille, Suzuki, etc.), que permitan una purificación relativamente sencilla.<sup>164</sup>

Ya se ha comentado que los polímeros conjugados electroactivos se aplican en multitud de dispositivos, de entre los cuales nos centraremos en células fotovoltaicas BHJ (del inglés “*bulk-heterojunction*” o heterounión masiva).

Aunque no es el propósito de este capítulo, ya que versa sobre aceptores de naturaleza no fullerénica, es justo reconocer la gran importancia que poseen los dispositivos fotovoltaicos BHJ basados en polímeros dadores y fullerenos aceptores, pues ostentan los records de eficiencia en ese tipo de dispositivos.<sup>165</sup> Han supuesto un gran avance en células fotovoltaicas orgánicas, dotando de los conocimientos necesarios para la explotación de otros tipos de materiales orgánicos.

Los polímeros semiconductores conjugados como politiofenos o poliparafenilenvinilenos y sus derivados, en particular P3HT (poli-3-hexiltiofeno), MEH-PPV [poli(2-metoxi-5-(2-etilhexiloxi)-1,4-fenilenvinileno)] y MDMO-PPV [poly(2-metoxi-5-(3',7'-dimetiloxiloxi)-1,4-fenilenevinileno)] (**Figura 3.1a**) han sido extensamente investigados en dispositivos fotovoltaicos.<sup>166</sup> Cuando se combinan las características electrónicas de estos polímeros con la alta afinidad electrónica, la gran estabilidad y la presencia de estados excitados de baja energía de los derivados de fullereno,<sup>167</sup> *e. g.* PC<sub>60</sub>BM y PC<sub>70</sub>BM (**Figura 3.1b**), se pueden obtener procesos de transferencia electrónica muy eficientes del orden de los picosegundos, que redundan en dispositivos fotovoltaicos que exhiben eficiencias de conversión relativamente altas. Se sabe que los derivados de fullereno poseen altas movilidades electrónicas<sup>168</sup> en sus tres dimensiones<sup>169</sup> y pueden formar

---

<sup>164</sup> P.-O. Morin, T. Bura, M. Leclerc, *Materials Horizons*, **2016**, 3, 11.

<sup>165</sup> I. Etxebarria, J. Ajuria, R. Pacios, *J. Photon. Energy*, **2015**, 5, 057214-1.

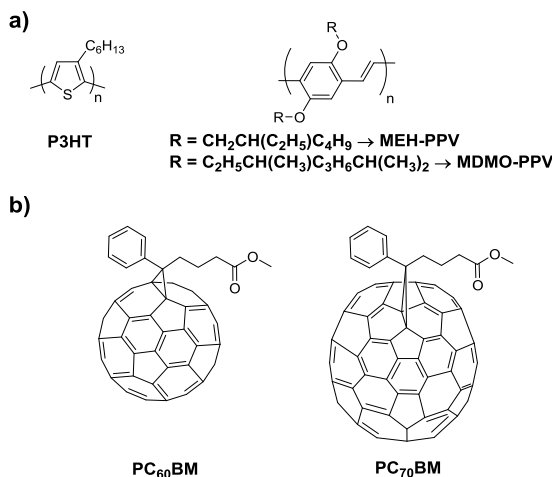
<sup>166</sup> a) F. Ebisawa, T. Kurokawa and S. Nara, *J. Appl. Phys.*, 1983, 54, 3255; b) I. Murase, T. Ohnishi, T. Noguchi, M. Hirooka, S. Murakami, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **1985**, 118, 333; c) A. Tsumura, H. Koezuka, T. Ando, *Appl. Phys. Lett.*, **1986**, 49, 1210; d) F. Wudl, G. Srdanov, US pat., 5,189,136, **1993**; e) F. Padinger, R. Rittberger, N. Sariciftci, *Adv. Funct. Mater.*, **2003**, 13, 85; f) A. N. Aleshin, *Phys. Solid State*, **2007**, 49, 2015.

<sup>167</sup> Y. Lin, Y. Li, X. Zhan, *Adv. Energy Mater.*, **2013**, 3, 724.

<sup>168</sup> a) E. von Hauff, V. Dyakonov, R. Parisi, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **2005**, 87, 149; b) P. H. Woebkenberg, D. D. C. Bradley, D. Kronholm, J. C. Hummelen, D. M. de Leeuw, M. Coelle, T. D. Anthopoulos, *Synth. Met.*, **2008**, 158, 468.

<sup>169</sup> D. Guldi, *Chem. Commun.*, **2000**, 321.

nanodominios en BHJ, utilizando los disolventes y aditivos adecuados, que conducen a morfologías que favorecen el funcionamiento de los dispositivos.<sup>170</sup>



**Figura 3.1.** a) Estructura del P3HT, el MEH-PPV y el MDMO-PPV; b) estructura del PC<sub>60</sub>BM y el PC<sub>70</sub>BM.

Para obtener una transferencia de carga eficiente entre el polímero dador y el derivado de fullereno, la diferencia mínima entre los niveles LUMO de ambos debe ser de 0.3 eV. Si el LUMO del PC<sub>60</sub>BM se estima en 3.71 eV, el LUMO ideal del polímero con el que se enfrente debe estar en torno a 3.41 eV, y además, el polímero dador debería absorber radiación solar sobre los 700 nm del espectro (que es donde reside el máximo flujo de fotones).<sup>171</sup> Los polímeros dadores mencionados no absorben a la longitud de onda ( $\lambda$ ) ideal, aunque se han desarrollado otros polímeros de bajo *band gap* que sí son capaces de absorber a esas  $\lambda$ . En la **Figura 3.2** se muestran algunos ejemplos de polímeros dadores que, en combinación con derivados de fullereno, han dado lugar a dispositivos fotovoltaicos BHJ con eficiencias superiores al 9% (PDT2FBT<sup>172</sup>, PTB7<sup>173</sup>, PBDT-TS1<sup>174</sup> y PTB7-Th<sup>175</sup>).

<sup>170</sup> H. Xin, X. Guo, G. Ren, M. D. Watson, S. A. Jenekhe, *Adv. Energy Mater.*, **2012**, 2, 575.

<sup>171</sup> a) C. Soci, I. Hwang, D. Moses, Z. Zhu, D. Waller, R. Gaudiana, C. J. Brabec, A. J. Heeger, *Adv. Funct. Mater.*, **2007**, 17, 632; b) L. J. A. Koster, V. D. Mihailetschi, P. W. M. Blom, *Appl. Phys. Lett.*, **2006**, 88, 093511.

<sup>172</sup> S.-J. Ko, B. Walker, T. L. Nguyen, H. Choi, J. Seifert, M. A. Uddin, T. Kim, S. Kim, J. Heo, G.-H. Kim, S. Cho, A. J. Heeger, H. Young Woo, J. Y. Kim, *Adv. Funct. Mater.*, **2016**, DOI: 10.1002/adfm.201505556.

<sup>173</sup> Z. He, F. Liu, C. Wang, J. Chen, L. He, D. Nordlund, H. Wu, T. P. Russell, Y. Cao, *Mater. Horiz.*, **2015**, 00, 1.

<sup>174</sup> S. Zhang, L. Ye, W. Zhao, B. Yang, Q. Wang, J. Hou, *Sci. China Chem.*, **2015**, 58, 248.

<sup>175</sup> L. Zhao, S. Zhao, Z. Xu, D. Huang, J. Zhao, Y. Li, X. Xu, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2016**, 8, 547.

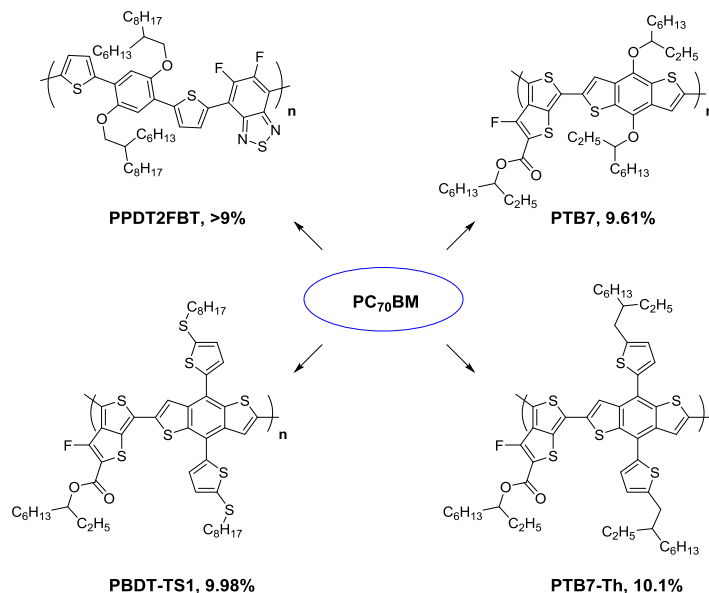


Figura 3.2. Polímeros dadores en BHJ que, combinados con el aceptor  $PC_{70}BM$ , han dado eficiencias >9%.

No obstante, los derivados de fullereno tienen limitaciones:

1. Un *band gap* relativamente amplio y una débil absorción de radiación del espectro visible, por lo que los dominios de aceptor no contribuyen a la absorción de radiación.
2. Se ha observado que en dispositivos fotovoltaicos BHJ P3HT:PCBM, el derivado de fullereno tiende a migrar a la interfase con el PEDOT:PSS a causa de interacciones polares. Esto produce un decrecimiento de la resistencia a la fractura de la capa activa y su posible delaminación.<sup>176</sup>
3. Debido a la química complicada de estos compuestos, es difícil obtener derivados con los niveles HOMO y LUMO deseados.
4. Los productos derivados de fullereno se obtienen con bajos rendimientos y su purificación es complicada y cara.
5. Por todo esto, los derivados de fullereno resultan demasiado caros para competir a nivel comercial.<sup>177</sup>

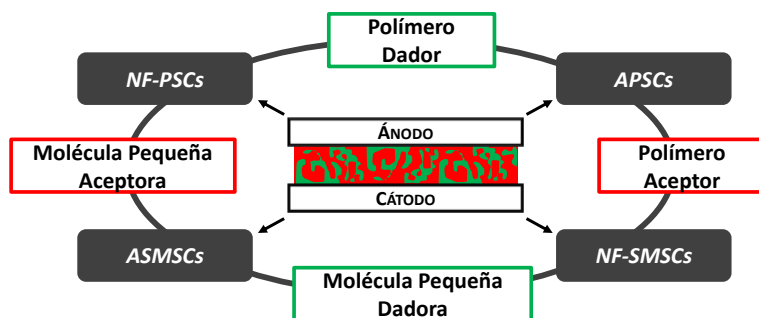
En los últimos años se ha desarrollado de manera casi vertiginosa un conjunto de materiales orgánicos de tipo n diseñado para reemplazar a los derivados de fullereno en los

<sup>176</sup> a) V. Brand, C. Bruner, R. H. Dauskardt, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **2012**, 99, 182; b) S. R. Dupont, M. Oliver, F. C. Krebs, R. H. Dauskardt, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **2012**, 97, 171.

<sup>177</sup> A. Anctil, C. W. Babbitt, R. P. Raffaele, B. J. Landi, *Environ. Sci. Technol.*, **2011**, 45, 2353.

dispositivos fotovoltaicos. A este tipo de dispositivos los llamaremos NF-OSCs (del inglés “*non-fullerene organic solar cells*”, o células solares orgánicas sin fulerenos).<sup>178</sup>

De la misma manera que en el caso de los materiales orgánicos dadores, los materiales aceptores se pueden clasificar en polímeros y moléculas pequeñas. Por lo tanto, existen cuatro combinaciones posibles dador-aceptor, como muestra la **Figura 3.3**.



**Figura 3.3.** Cuatro posibles combinaciones de materiales orgánicos dadores y aceptores en la capa activa de NF-OSCs. NF-PSCs “*non-fullerene polymer solar cells*” (células solares de polímeros dadores y moléculas pequeñas aceptoras; sin fulerenos); APSCs es “*all-polymer solar cells*” (células solares hechas solo de polímeros); NF-SMSCs es “*non-fullerene small-molecule solar cells*” (células solares de moléculas pequeñas dadoras y polímeros aceptores; sin fulerenos); ASMSCs es “*all-small-molecule solar cells*” (células solares hechas solo de moléculas pequeñas; sin fulerenos).

Los polímeros aceptores se sintetizan por reacciones de polimerización a partir de monómeros fotoactivos aromáticos. Ya se ha señalado que la distribución de pesos moleculares es variable. Suelen existir diferencias en todos los parámetros entre lotes del mismo polímero, las cuales pueden ser tan significativas que conduzcan a diferentes eficiencias en las distintas tandas de dispositivos, por lo que la reproducibilidad supone un auténtico desafío.<sup>179</sup>

Las moléculas pequeñas aceptoras, en contraste, tienen una estructura química bien definida y pesos moleculares constantes, así como una alta pureza, lo que permite una buena reproducibilidad entre tandas de dispositivos.<sup>180</sup>

### 3.1.1. Reacción de (hetero)arilación directa: polímeros y moléculas sencillas

En apartados anteriores se ha mencionado que el desarrollo de los polímeros electroactivos se relaciona con el método de síntesis de los mismos. Lo deseable es que el método de reacción sea simple, reproducible y barato; además, cuanto más respetuoso con el medio ambiente, tanto mejor.

<sup>178</sup> C. Zhan, X. Zhang, J. Yao, *RSC Adv.*, **2015**, 5, 93002.

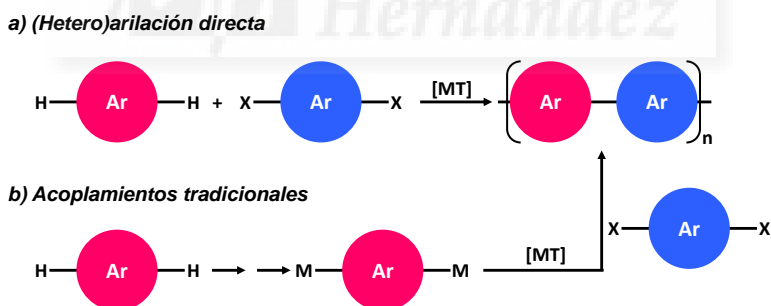
<sup>179</sup> H. K. H. Lee, Z. Li, I. Constantinou, F. So, S. W. Tsang, S. K. So, *Adv. Energy Mater.*, **2014**, 1400768.

<sup>180</sup> A. F. Eftaiha, J.-P. Sun, I. G. Hill, G. C. Welch, *J. Mater. Chem. A*, **2014**, 2, 1201.

La (hetero)arilación directa (HAD), que es un tipo de reacción de acoplamiento carbono-carbono recientemente desarrollado, consiste en la condensación entre un anillo aromático (C-H) con un haluro de arilo (C-Br o C-I). Los componentes que intervienen en la reacción son, aparte del derivado de arilo y el haluro de arilo, una base, típicamente un carbonato, un catalizador de paladio (0) y un ligando, normalmente una fosfina, aunque también se puede añadir o no un carboxilato como aditivo, siendo el ácido piválico (pivalato) uno de los más utilizados.

Principalmente, presenta tres ventajas respecto a las reacciones clásicas de acoplamiento de Suzuki, Negishi, Stille e Hiyama (**Figura 3.4**):<sup>181</sup>

1. Menos pasos de reacción, pues no es necesario sintetizar intermedios de reacción como ésteres borónicos o estannanos. La reacción sucede entre el carbono con el protón más ácido de un ciclo aromático (benceno, tiofeno, selenofeno, etc.) y un derivado de arilo con un carbono activado (*e. g.* con Br, I).
2. A consecuencia de lo primero, se trata de una reacción más respetuosa con el medio ambiente, pues, en general, se utilizan menores cantidades de reactivos, de disolventes y de energía para llegar al producto deseado. Además, los productos secundarios son principalmente ácidos. Por otra parte, no se utilizan intermedios de reacción tóxicos, como son los derivados de estaño.
3. Por lo tanto, resulta una reacción más barata que las reacciones de acoplamiento tradicionales.



**Figura 3.4.** Representación comparativa de a) (hetero)arilación directa y b) acoplamientos tradicionales. MT = metal de transición; X = halógeno; Ar = anillo aromático o heteroaromático.

El mecanismo de reacción de la HAD empieza, como muchos sistemas catalíticos, con una adición oxidante de un haluro de arilo al catalizador de paladio (0), después sucede una ruptura heterolítica del enlace C-H de otro sustrato aromático, seguido de la formación del nuevo enlace C-C por eliminación reductora. Esta reacción está mediada por cantidades estequiométricas, e incluso exceso, de iones carbonato o carboxilato. Algunos estudios iniciales indicaban que se podían dar distintos mecanismos de reacción en función de la

<sup>181</sup> R. Rossi, F. Bellina, M. Lessi, C. Manzini, *Adv. Synth. Catal.*, **2014**, 356, 17.

naturaleza de los sustratos, el sistema catalítico utilizado, el disolvente y los aditivos añadidos.<sup>182</sup> La mayoría de los (hetero)arenos parecen seguir un proceso concertado de metalación-desprotonación (CMD en inglés, de “concerted metallation–deprotonation”). En el **Esquema 3.1** se presentan los mecanismos de reacción de la HAD en presencia de aditivo (**Esquema 3.1a** carboxilato)<sup>183</sup> y sin aditivo (**Esquema 3.1b**)<sup>184</sup> utilizando como ejemplo el acoplamiento de bromobenceno con tiofeno. Tras la adición oxidante se forma el intermedio **1** que, después del intercambio del ligando de haluro por el anión carboxilato (**3.1a**) y salida de una fosfina (P), lleva al complejo **2**. A continuación sucede el paso CMD, en el cual el carbonato, que se halla dentro de la esfera de coordinación, desprotona el heterociclo al mismo tiempo que se forma el enlace C-Pd, de ahí el nombre metalación-desprotonación concertada. La fosfina u otro ligando que estaba inicialmente coordinado al Pd se debe recoordinar, bien formando el intermedio **3** o el **4**.<sup>185</sup> En ambos casos el producto final se forma por eliminación reductora.

Cuando no hay aditivo carboxilato en el medio el ciclo catalítico puede transcurrir como se representa en el **Esquema 3.1b**, en el cual el anión carbonato reemplaza al anión carboxilato durante el paso CMD. En el caso de utilizar una fosfina bidentada, el ciclo transcurrirá a través del paso no CMD, en el cual la desprotonación del tiofeno es intermolecular, lo que significa que la base arranca el protón sin estar coordinada con el Pd.<sup>186</sup>



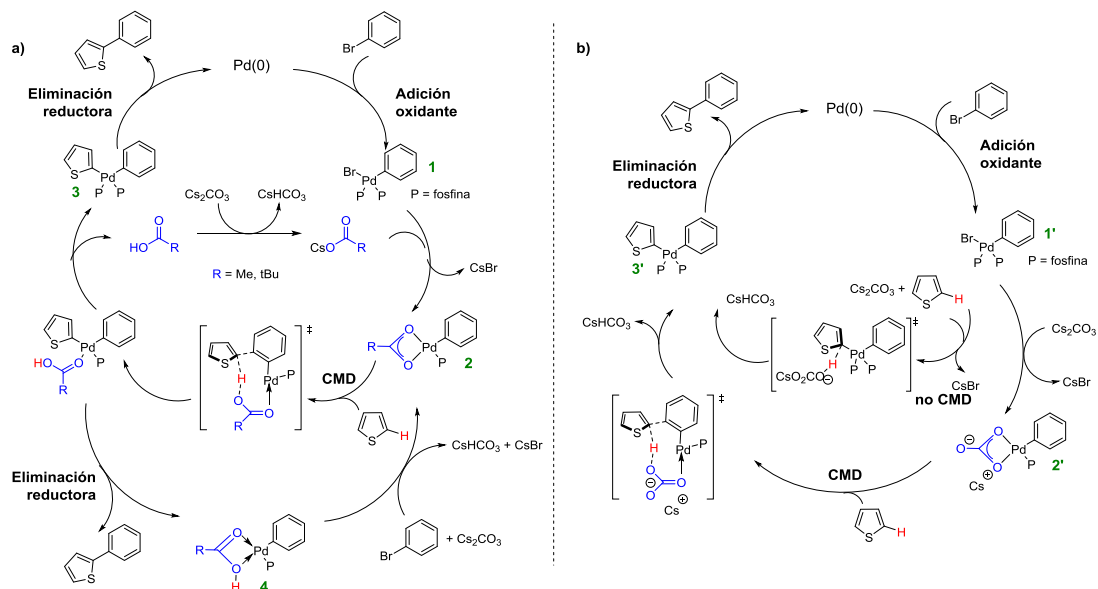
<sup>182</sup> a) S. Yanagisawa, T. Sudo, R. Noyori, K. Itami, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, *128*, 11748; b) K. Ueda, S. Yanagisawa, J. Yamaguchi, K. Itami, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2010**, *49*, 8946; c) S.-Y. Tang, Q.-X. Guo, Y. Fu, *Chem. Eur. J.*, **2011**, *17*, 13866; d) C. Colletto, S. Islam, F. Juliá-Hernández, I. Larrosa, *J. Am. Chem. Soc.*, **2016**, *138*, 1677.

<sup>183</sup> a) S. I. Gorelsky, D. Lapointe, K. J. Fagnou, *J. Org. Chem.*, **2012**, *77*, 658; b) S. I. Gorelsky, D. Lapointe, K. J. Fagnou, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, *130*, 10848; c) S. I. Gorelsky, *Organometallics*, **2012**, *31*, 4631.

<sup>184</sup> L. Ackermann, *Chem. Rev.*, **2011**, *111*, 1315; b) D. Lapointe, K. Fagnou, *Chem. Lett.*, **2010**, *39*, 1118.

<sup>185</sup> M. Lafrance, K. Fagnou, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, *128*, 16496.

<sup>186</sup> T. Bura, J. T. Blaskovits, M. Leclerc, *J. Am. Chem. Soc.*, **2016**, *138*, 10056.



**Esquema 3.1.** Mecanismos propuestos para la reacción de (hetero)arilación directa a) en presencia de un aditivo carboxilato y b) sin aditivo.

Desde el punto de vista de la industria de los polímeros, las ventajas mencionadas pueden ser muy importantes para desarrollar la producción a gran escala de plásticos electroactivos.<sup>187</sup> Esta reacción se ha utilizado para sintetizar polímeros que se han incluido en células fotovoltaicas que han dado buenas eficiencias.<sup>188</sup> Además, esta técnica también se ha usado en la síntesis de polímeros electroactivos que se han aplicado con éxito en transistores de efecto campo,<sup>189</sup> sensores químicos,<sup>190</sup> dispositivos de almacenamiento de memoria,<sup>191</sup> etc.

Además de reacciones de polimerización, la HAD se puede aplicar en reacciones intramoleculares e intermoleculares cuyos productos son moléculas pequeñas (**Esquema**

<sup>187</sup> R. Po, A. Bernardi, A. Calabrese, C. Carbonera, G. Corso, A. Pellegrino, *Energy Environ. Sci.*, **2014**, 7, 925.

<sup>188</sup> a) J. Jo, A. Pron, P. Berrouard, W. L. Leong, J. D. Yuen, J. S. Moon, M. Leclerc, A. J. Heeger, *Adv. Energy Mater.*, **2012**, 2, 1397; b) D. H. Wang, A. Pron, M. Leclerc, A. J. Heeger, *Adv. Funct. Mater.*, **2013**, 23, 1297; c) J. Kuwabara, T. Yasuda, S. J. Choi, W. Lu, K. Yamazaki, S. Kagaya, L. Han, T. Kanbara, *Adv. Funct. Mater.*, **2014**, 24, 3226.

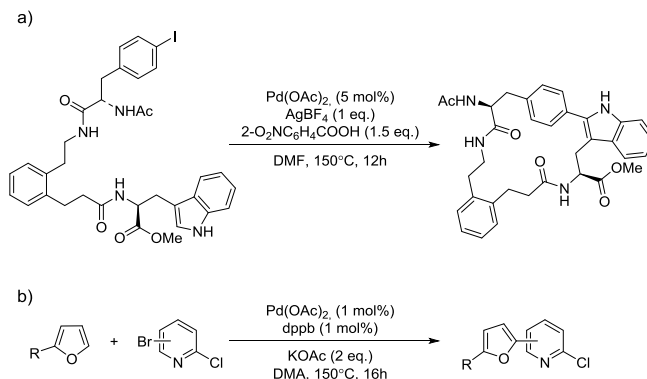
<sup>189</sup> a) A. Luzio, D. Fazzi, F. Nübling, R. Matsidik, A. Straub, H. Komber, E. Giussani, S. E. Watkins, M. Barbatti, W. Thiel, E. Gann, L. Thomsen, C. R. McNeill, M. Caironi, M. Sommer, *Chem. Mater.*, **2014**, 26, 6233; b) J.-R. Pouliot, B. Sun, M. Leduc, A. Najari, Y. Li, M. Leclerc, *Polym. Chem.*, **2015**, 6, 278; c) R. Matsidik, H. Komber, A. Luzio, M. Caironi, M. Sommer, *J. Am. Chem. Soc.*, **2015**, 137, 6705.

<sup>190</sup> J. G. Weis, T. M. Swager, *ACS Macro Lett.*, **2015**, 4, 138.

<sup>191</sup> W. Elsayy, M. Son, J. Jang, M. J. Kim, Y. Ji, T.-W. Kim, H. C. Ko, A. Elbarbary, M.-H. Ham, J.-S. Lee, *ACS Macro Lett.*, **2015**, 4, 322.



3.2), para la síntesis de una gran variedad de sustancias: productos naturales, agroquímicos, fármacos, etc.



**Esquema 3.2.** Ejemplos de reacciones de (hetero)arilación directa, a) intramolecular<sup>192</sup> y b) intermolecular<sup>193</sup>.

No obstante, en estas reacciones pueden darse reacciones de acoplamiento en carbonos no deseados, lo que llevaría a estructuras no deseadas como polímeros ramificados.<sup>194</sup>

## 3.2. Antecedentes

### 3.2.1. Polímeros aceptores en dispositivos fotovoltaicos orgánicos

Hace más de 20 años, en 1995, Friend,<sup>195</sup> Heeger<sup>196</sup> y sus colaboradores investigaron por primera vez polímeros semiconductores de tipo n o aceptores, y los aplicaron en células fotovoltaicas BHJ en lo que se conoce como “*All-polymer solar cells*” (APSC) o células solares cuya capa activa está formada por una mezcla de un polímero dador y un polímero aceptor.

Tal como sucede en el caso de las moléculas pequeñas, los polímeros ofrecen una gran versatilidad química y sus niveles energéticos se pueden modificar con más facilidad que los de los derivados de fullereno. Es más, la combinación de monómeros electrón-dadores y electrón-aceptores en el mismo polímero semiconductor, conduce a la obtención de polímeros que presentan altos coeficientes de extinción molar en la región visible, e incluso infrarrojo cercano del espectro electromagnético, gracias al fenómeno de

<sup>192</sup> H. Dong, C. Limberakis, S. Liras, D. Price, K. James, *Chem. Commun.*, **2012**, 48, 11644.

<sup>193</sup> M. Baloch, D. Roy, S. Bensaïd, V. Guerchais, H. Doucet, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2012**, 4454.

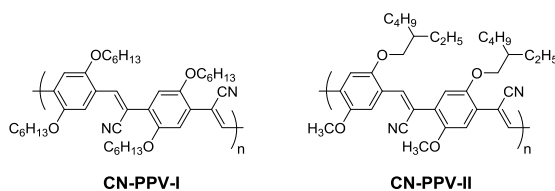
<sup>194</sup> W. Lu, J. Kuwabara, T. Kanbara, *Macromolecules*, **2011**, 44, 1252.

<sup>195</sup> J. J. M. Halls, C. A. Walsh, N. C. Greenham, E. A. Marseglia, R. H. Friend, S. C. Moratti, A. B. Holmes, *Nature*, **1995**, 376, 498.

<sup>196</sup> G. Yu, A. J. Heeger, *J. Appl. Phys.*, **1995**, 78, 4510.

transferencia de carga intramolecular. Además, en APSC de BHJ, las mezclas de polímeros ofrecen una flexibilidad superior debido a que se puede controlar la viscosidad de la disolución, que es un parámetro crítico para la fabricación a gran escala a partir de disoluciones de módulos de dispositivos fotovoltaicos orgánicos.<sup>197</sup>

Los primeros polímeros aceptores que Friend (**CN-PPV-I**) y Heeger (**CN-PPV-II**) aplicaron en APSC estaban basados en poli(fenilenvinileno) con grupos nitrilo (CN-PPV). Estos CN-PPVs se combinaron con MEH-PPV en BHJ, y se demostró que se fotogeneraban excitones, los cuales se disociaban en cargas libres en la interfaz fotoactiva de la mezcla, consiguiendo un PCE máximo de 0.9% (**Figura 3.5**).



**Figura 3.5.** Polímeros aceptores **CN-PPV-I** y **CN-PPV-II** que se aplicaron con polímeros dadores (MEH-PPV) en APSC de BHJ.

Más tarde, Friend presentó dispositivos fotovoltaicos de heterounión plana p-n, compuestos por una capa de CN-PPV y otra de POPT [del inglés “*poly(3-(4-n-octyl)-phenylthiophene)*”] que exhibieron una eficiencia del 1.9%.<sup>198</sup> Como contrapartida, Fréchet publicó una investigación de dispositivos fotovoltaicos BHJ en los que se incluían esos materiales, alcanzando un PCE = 2%.<sup>199</sup>

En los últimos años, los polímeros aceptores basados en CN-PPV han perdido relevancia para ceder el protagonismo a los polímeros aceptores basados en derivados de rileno, como las naftalenodiimidias (NDI) y las PDIs. Estos materiales presentan una excelente fotoestabilidad, una fuerte absorción óptica, altas movilidades electrónicas y afinidades electrónicas similares a los derivados de fullereno, a lo que hay que añadir la mayor versatilidad en cuanto a modificación de sus niveles energéticos y otro tipo de propiedades.

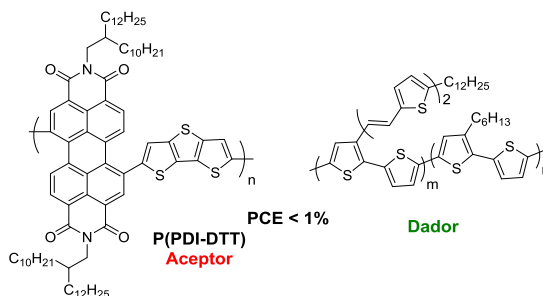
Zhan *et al.* abrieron por primera vez la línea de investigación de polímeros dadores que incluyen derivados de rilenos al publicar en 2007 un estudio de un copolímero aceptor

<sup>197</sup> Y. Lin, X. Zhan, *Mater. Horiz.*, **2014**, *1*, 470.

<sup>198</sup> M. Granstrom, K. Petritsch, A. C. Arias, A. Lux, M. R. Andersson, R. H. Friend, *Nature*, **1998**, 395, 257.

<sup>199</sup> T. W. Holcombe, C. H. Woo, D. F. J. Kavulak, B. C. Thompson, J. M. J. Fréchet, *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, *131*, 14160.

**P(PDI-DTT)** para APSCs que alternaba unidades de PDI y ditienuotiofeno, frente a un politiofeno de bienvinileno como polímero dador (**Figura 3.6**).<sup>200</sup>



**Figura 3.6.** Primer polímero aceptor basado en derivados de PDI que se aplicó en APSCs de BHJ.

Desde entonces se ha diseñado un elevado número de polímeros aceptores basados en derivados de NDI y PDI. Las NDIs están teniendo un mayor éxito en el campo de los polímeros aceptores que las PDIs, a diferencia de lo sucede en molécula pequeña. No obstante, repasaremos los ejemplos más destacados de ambos tipos de monómeros.

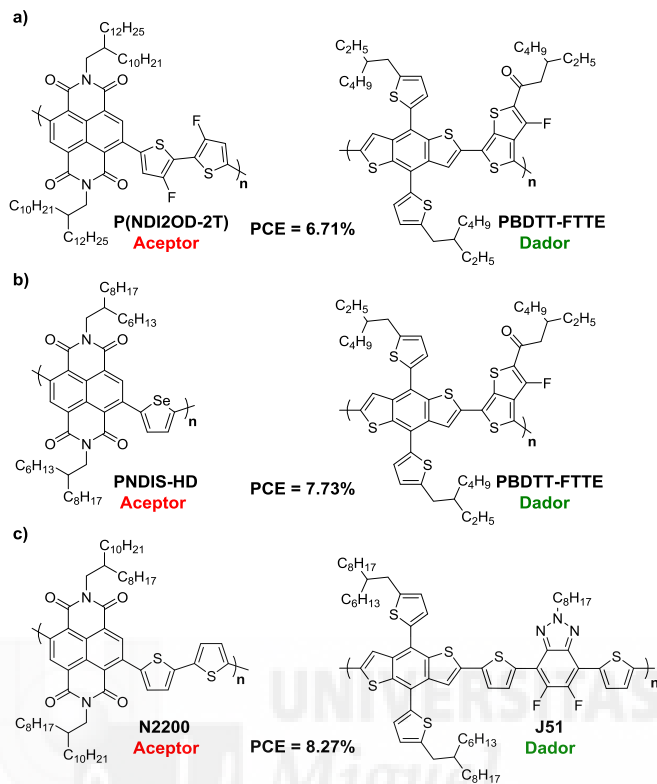
En la **Figura 3.7** se muestran las estructuras de los tres polímeros basados en NDI que han supuesto un avance significativo en este tipo de materiales en APSC de BHJ en el último año. En el verano de 2015, el record de  $\eta$  era del 6.71% (**Figura 3.7a**),<sup>201</sup> más tarde, Hwang *et al.* obtuvieron un 7.7%<sup>202</sup> (**Figura 3.7b**) y, recientemente, se ha publicado actual record en APSCs de BHJ, un 8.27% (**Figura 3.7c**), combinando el polímero aceptor **N2200** y el copolímero dador basado en benzoditiofeno y benzotriazol sustituido con flúor **J51**.<sup>203</sup>

<sup>200</sup> X. Zhan, Z. A. Tan, B. Domercq, Z. An, X. Zhang, S. Barlow, Y. Li, D. Zhu, B. Kippelen, S. R. Marder, *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, 129, 7246.

<sup>201</sup> J. W. Jung, J. W. Jo, C. C. Chueh, F. Liu, W. H. Jo, T. P. Russell, A. K. Jen, *Adv. Mater.*, **2015**, 27, 3310.

<sup>202</sup> Y. J. Hwang, B. A. Courtright, A. S. Ferreira, S. H. Tolbert, S. A. Jenekhe, *Adv. Mater.*, **2015**, 27, 4578.

<sup>203</sup> L. Gao, Z.-G. Zhang, L. Xue, J. Min, J. Zhang, Z. Wei, Y. Li, *Adv. Mater.*, **2016**, 28, 1884.



**Figura 3.7.** Polímeros aceptores basados en NDI relevantes.

Los polímeros aceptores basados en PDIs son unos materiales muy prometedores que están ligeramente a la zaga respecto a los basados en NDI.<sup>204</sup> En 2014, el grupo de Zhan fabricó dispositivos con el polímero **P(PDI-DTT)** (Figura 3.6) pero en esa ocasión lo enfrentó al polímero dador **PBDTT-FTTE** (Figura 3.7), obteniendo así un PCE máximo de 3.45% al utilizar un 6% de aditivo 1,8-diyodooctano (DIO).<sup>205</sup>

Más tarde, Zhou *et al.* consiguieron un 4.21% de eficiencia en dispositivos APSCs de BHJ constituidos por un polímero aceptor con unidades alternas de PDI y tiofeno, y un el polímero dador **PiI-2T-PS5** (Figura 3.8a)<sup>206</sup> La eficiencia record en dispositivos APSC de BHJ cuyo polímero dador está basado en PDI es algo superior a 6.5% (Figura 3.8b).<sup>207</sup>

<sup>204</sup> X. Guo, D. Tu, X. Liu, *J. Energy Chem.*, **2015**, *24*, 675.

<sup>205</sup> P. Cheng, L. Ye, X. Zhao, J. Hou, Y. Li, X. Zhan, *Energy Environ. Sci.*, **2014**, *7*, 1351.

<sup>206</sup> Y. Zhou, T. Kurosawa, W. Ma, Y. Guo, L. Fang, K. Vandewal, Y. Diao, C. Wang, Q. Yan, J. Reinspach, J. Mei, A.L. Appleton, G.I. Koleilat, Y. Gao, S.C. Mannsfeld, A. Salleo, H. Ade, D. Zhao, Z. Bao, *Adv. Mater.*, **2014**, *26*, 3767.

<sup>207</sup> S. Li, H. Zhang, W. Zhao, L. Ye, H. Yao, B. Yang, S. Zhang, J. Hou, *Adv. Energy Mater.*, **2016**, *6*, 1501991.

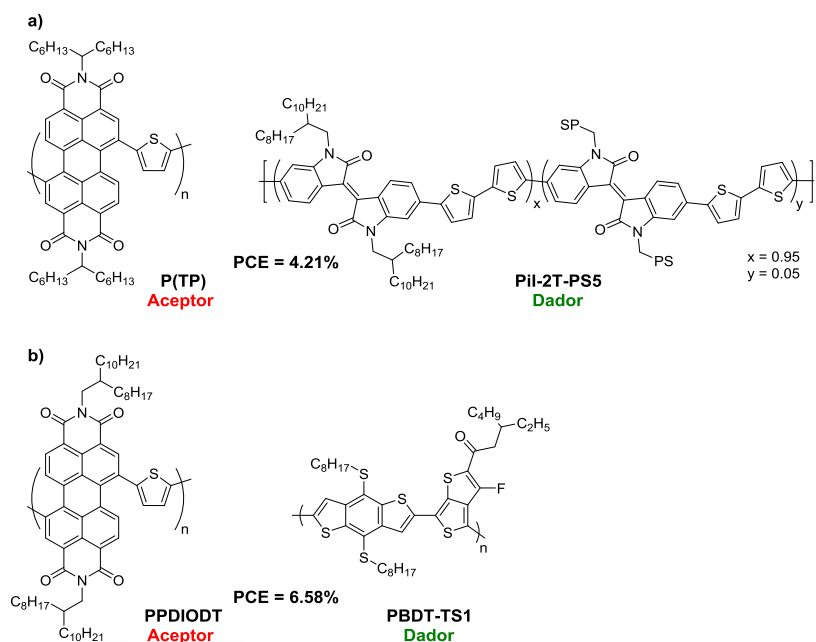


Figura 3.8. Polímeros aceptores basados en PDI.

También existen ejemplos relevantes de copolímeros aceptores basados en ambos monómeros, NDIs y PDIs. En la **Figura 3.9** se presenta el polímero de estas características que ha dado la mayor eficiencia en la serie.<sup>208</sup>

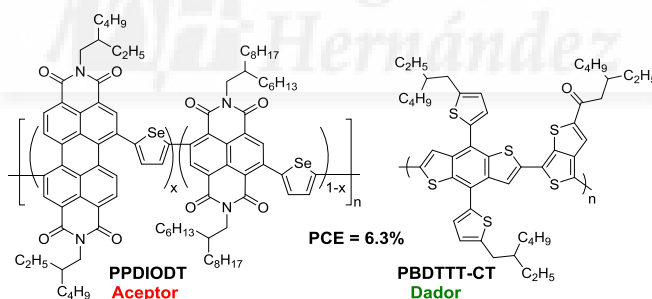


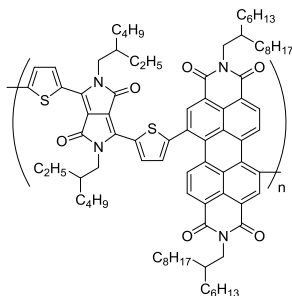
Figura 3.9. Polímero aceptor basado en PDI y NDI.

Es importante apuntar que existen pocos artículos acerca de copolímeros aceptores compuestos por unidades de dicetopirrolpirroles (DPPs) y PDIs, a lo que hay que añadir que hasta la fecha no se han aplicado en dispositivos fotovoltaicos.<sup>209</sup> En la **Figura 3.10** se

<sup>208</sup> Y.-J. Hwang, T. Earmme, B. A. E. Courtright, F. N. Eberle, S. A. Jenekhe, *J. Am. Chem. Soc.*, **2015**, *137*, 4424.

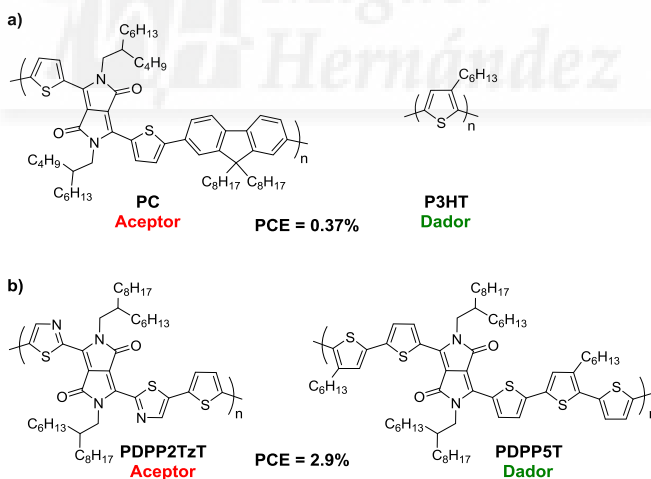
<sup>209</sup> a) L. Weishi, G. Cong-Wu, Z. Fugang, M. Chongyu, L. Long, X. Yongshu, Patente n° CN 103739829; b) G. Cong-Wu, M. Chong-Yu, L. Jun, Z. Fu-Gang, L. Hong-Jiao, L. Long, W. Jin-Tu, Y. Jin-Cheng, S. Wei, X. Yong-Shu, L. Wei-Shi, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **2014**, *52*, 2356.

muestra el único ejemplo presente en la bibliografía. Con este material se fabricaron transistores de efecto campo, cuya movilidad electrónica fue de  $9.15 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ .<sup>210b</sup>



**Figura 3.10.** Polímero aceptor basado en PDI y DPP.

Aunque en la mayoría de las ocasiones se han aplicado como elementos dadores de electrones en los dispositivos fotovoltaicos,<sup>210</sup> los polímeros basados en DPPs también se han investigado como aceptores en este tipo de tecnología. Janssen y sus colaboradores sintetizaron un copolímero basado en DPP y fluoreno (**PC**), que combinado con P3HT como dador en dispositivos fotovoltaicos, dio un 0.37% de PCE (**Figura 3.11a**).<sup>211</sup> Este mismo grupo publicó más recientemente un trabajo sobre la aplicación de polímeros para APSC de BHJ, en los que ambos polímeros, el dador (**PDPP5T**) y el aceptor (**PDPP2TzT**), estaban basados en DPPs (**Figura 3.11b**), logrando un 2.9% de eficiencia cuando la capa activa se depositó desde una disolución de cloroformo con un 7.5% de 1-cloronaftaleno (CN).<sup>212</sup>



**Figura 3.11.** Polímeros aceptores basados en DPPs.

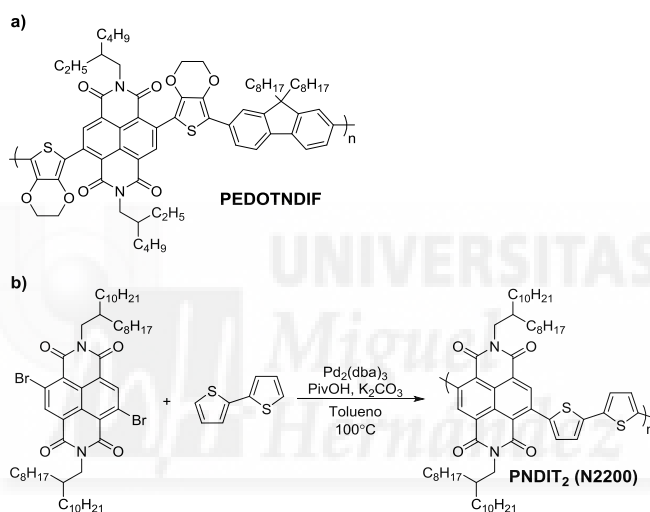
<sup>210</sup> J. Woong Jung, J. W. Jo, E. H. Jung, W. H. Jo, *Org. Electron.*, **2016**, *31*, 149.

<sup>211</sup> M.-F. Falzon, A. P. Zoombelt, M. M. Wienk, R. A. J. Janssen, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2011**, *13*, 8931.

<sup>212</sup> W. Li, W. S. C. Roelofs, M. Turbiez, M. M. Wienk, R. A. J. Janssen, *Adv. Mater.*, **2014**, *26*, 3304.

### 3.2.2. Síntesis de polímeros aceptores por (hetero)arilación directa

Las NDI se han empleado con éxito en la síntesis mediante HAD de polímeros de tipo n para aplicaciones optoelectrónicas. Kanbara *et col.* sintetizaron un polímero basado en NDI (**PEDOTNDIF**, **Figura 3.12a**) con dos reacciones subsecuentes de HAD, y se aplicó en transistores de efecto campo orgánicos (OFET, del inglés “*organic field effect transistor*”), mostrando un comportamiento ambipolar y una movilidad electrónica de  $1.0 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ .<sup>213</sup> Otro ejemplo es el polímero **PNDIT<sub>2</sub>**(**Figura 3.12b**), que sintetizaron Sommer y su equipo el pasado año, el cual se aplicó también en dispositivos OFET, mostrando una reproducibilidad superior que en el caso del mismo polímero sintetizado a través de acoplamiento de Stille.<sup>214</sup>



**Figura 3.12.** a) Polímero **PEDOTNDIF**; b) Reacción de polimerización de **PNDIT<sub>2</sub>**.

Hasta la fecha no hay antecedentes de la síntesis por HAD de ningún polímero o molécula pequeña basados en PDIs, aunque sí se ha descrito la reacción de HAD sobre el perileno sin los grupos imida.<sup>215</sup>

<sup>213</sup> Y. Nohara, J. Kuwabara, T. Yasuda, L. Han, T. Kanbara *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **2014**, *52*, 1401.

<sup>214</sup> R. Matsidik, H. Komber, A. Luzio, M. Caironi, M. Sommer, *J. Am. Chem. Soc.*, **2015**, *137*, 6705.

<sup>215</sup> K. Kawasumi, K. Mochida, Y. Segawa, K. Itami, *Tetrahedron*, **2013**, *69*, 4371.

### 3.2.3. Moléculas pequeñas aceptoras no fullerénicas en dispositivos fotovoltaicos orgánicos

Como ya se ha indicado en el Capítulo 2 de esta tesis, el primer dispositivo fotovoltaico orgánico de heterounión plana p-n que se fabricó presentaba como material aceptor un derivado de perileno (**PV, Figura 2.18**, Capítulo 2).

En los últimos años, las moléculas pequeñas aceptoras no fullerénicas (NFSMA, del inglés "non-fullerene small-molecule acceptors") han demostrado que pueden reemplazar tanto a los derivados de fulereno como a los polímeros aceptores en dispositivos fotovoltaicos orgánicos de alta eficiencia.<sup>178</sup> Esto es posible porque se pueden utilizar materiales más versátiles desde el punto de vista químico que permiten controlar, por un lado, las características optoelectrónicas del material, y por otro, su estructura, para optimizar la morfología final de la capa activa.

Las NFSMA se pueden clasificar en función de su estructura química en:

1. Derivados de rilenodiimidias: aquí se incluyen las perilenodiimidias (PDIs), naftalenodiimidias y otros derivados de esta serie.
2. Otros derivados  $\pi$ -conjugados: en este grupo heterogéneo se encuentran las moléculas aceptoras basadas en vinazeno, en imidas de fluorantenos fusionados, en fluoreno y en dicetopirrolpirroles.

Hoy en día, los derivados de PDI destacan de forma notable por encima de otras familias de moléculas como NFSMA.<sup>216</sup>

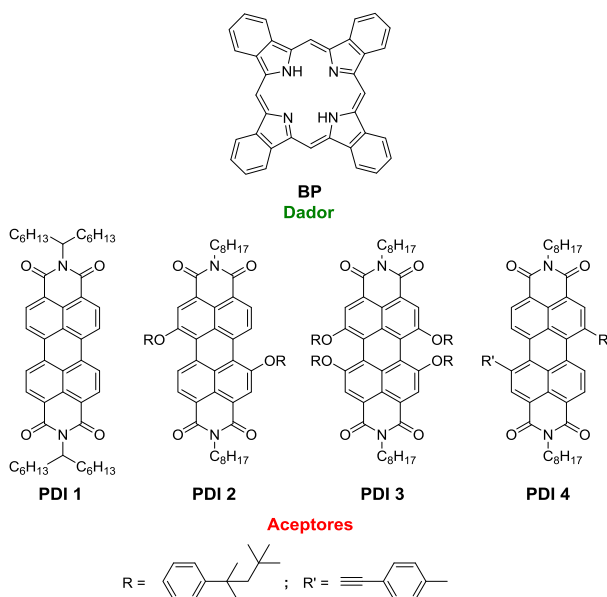
Nuestro grupo de investigación publicó un interesante estudio de cómo afecta a la organización en estado sólido, y por tanto, a la movilidad de cargas y a las prestaciones de dispositivos fotovoltaicos, los sustituyentes de distinta naturaleza y posición en las PDIs como aceptores de electrones en dispositivos de heterounión plana (**Figura 3.13**). Se comprobó que una geometría plana del núcleo de perileno conduce a una organización más adecuada para conducir cargas que una geometría distorsionada por la presencia de sustituyentes voluminosos en las posiciones bahía.<sup>217</sup>

---

<sup>216</sup> F. Fernández-Lázaro, N. Zink-Lorre, Á. Sastre-Santos, *J. Mater. Chem. A*, **2016**, *4*, 9336.

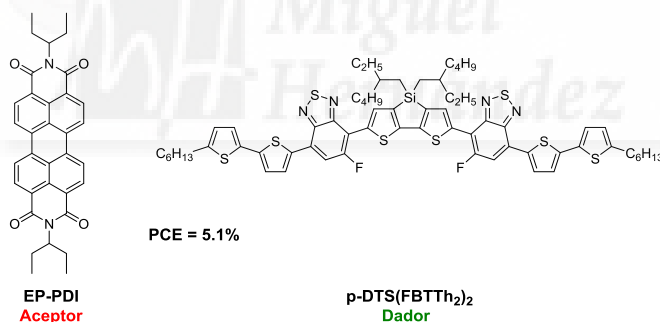
<sup>217</sup> M. Guide, S. Pla, A. Sharenko, P. Zalar, F. Fernández-Lázaro, Á. Sastre-Santos, T.-Q. Nguyen, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2013**, *15*, 18894.





**Figura 3.13.** PDIs estudiadas por nuestro grupo en dispositivos fotovoltaicos de heterounión plana.

Yao *et col.* consiguieron un 5.1% de eficiencia en dispositivos fotovoltaicos BHJ All-SMSC fabricados con la PDI **EP-PDI** como material aceptor y **p-DTS(FBTTh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>** como dador, con un ratio óptimo dador-aceptor 1.3:1 (**Figura 3.14**).<sup>218</sup>



**Figura 3.14.** El aceptor **EP-PDI** aplicado en dispositivos fotovoltaicos BHJ junto a **p-DTS(FBTTh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>** como dador.

Los dímeros de PDI tienen el record de eficiencia en dispositivos fotovoltaicos BHJ en los que el material aceptor es un NFSMA. En la **Figura 3.15** se exponen dos derivados muy parecidos, **SdiPBI-S**<sup>219</sup> y **SdiPBI-Se**<sup>220</sup>, que, sin lugar a dudas, han batido records en este tipo de dispositivos, con eficiencias de 6.9% y 8.4% respectivamente.

<sup>218</sup> Y. X. Chen, X. Zhang, C. L. Zhan, J. N. Yao, *Phys. Status Solidi A*, **2015**, 212, 1961.

<sup>219</sup> D. Sun, D. Meng, Y. Cai, B. Fan, Y. Li, W. Jiang, L. Huo, Y. Sun, Z. Wang, *J. Am. Chem. Soc.*, **2015**, 137, 11156.

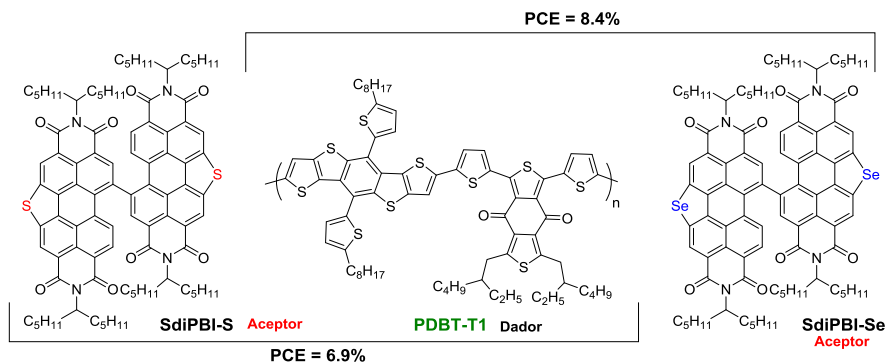


Figura 3.15. Dímeros *SdiPBI-S* y *SdiPBI-Se*, NFSMA en dispositivos fotovoltaicos BHJ con *PDBT-T1* como dador.

Una aproximación muy llamativa es la que llevaron a cabo Yan y su equipo. Sintetizaron un tetrámero de PDIs con estructura 3D (**TPE-PDI<sub>4</sub>**), consiguiendo una eficiencia del 5.5% al aplicarlo como aceptor frente al polímero dador PTB7-Th en dispositivos fotovoltaicos BHJ (Figura 3.16).<sup>221</sup>

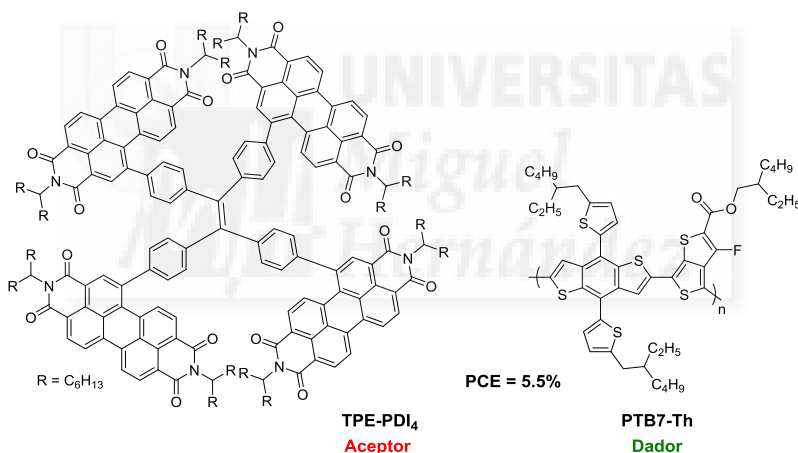


Figura 3.16. Tetrámero dador **TPE-PDI<sub>4</sub>**.

Entre los derivados  $\pi$ -conjugados NFSMAs que no son derivados de rilenodiimidias, destacan las moléculas **DBFI-DMT**<sup>222</sup> (Figura 3.17a) e **ITIC**<sup>223</sup> (Figura 3.17b). Asimismo, se han descrito moléculas pequeñas aceptoras basadas en DPPs, un ejemplo de ellas es

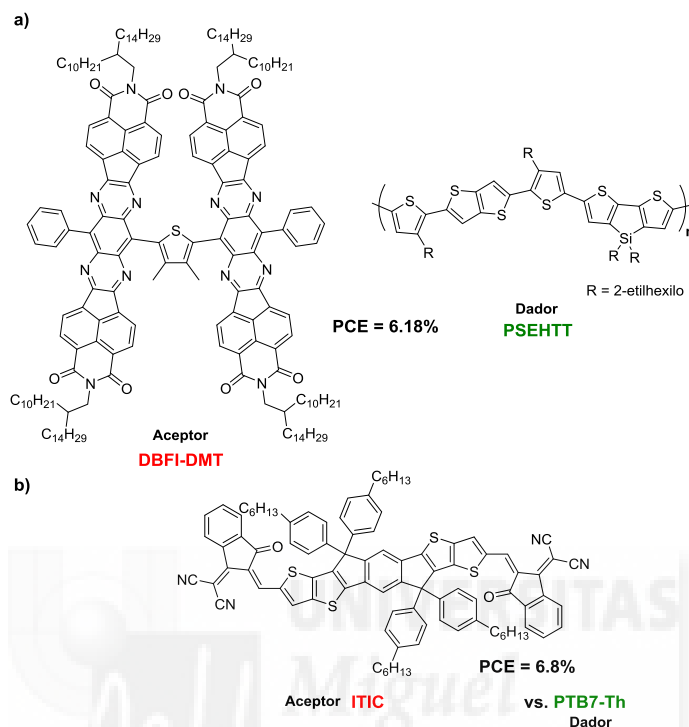
<sup>220</sup> D. Meng, D. Sun, C. Zhong, T. Liu, B. Fan, L. Huo, Y. Li, W. Jiang, H. Choi, T. Kim, J. Y. Kim, Y. Sun, Z. Wang, A. J. Heeger, *J. Am. Chem. Soc.*, **2016**, 138, 375.

<sup>221</sup> Y. Liu, C. Mu, K. Jiang, J. Zhao, Y. Li, L. Zhang, Z. Li, J. Y. L. Lai, H. Hu, T. Ma, R. Hu, D. Yu, X. Huang, B. Z. Tang, H. Yan, *Adv. Mater.*, **2015**, 27, 1015.

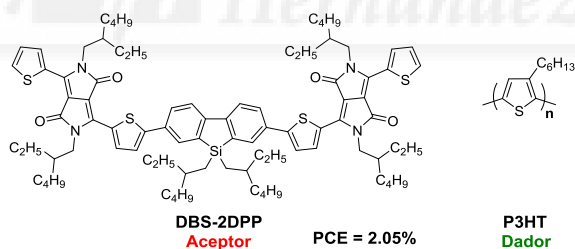
<sup>222</sup> H. Li, Y.-J. Hwang, B. A. E. Courtright, F. N. Eberle, S. Subramaniyan, S. A. Jenekhe, *Adv. Mater.*, **2015**, 27, 3266.

<sup>223</sup> Y. Lin, J. Wang, Z.-G. Zhang, H. Bai, Y. Li, D. Zhu, X. Zhan, *Adv. Mater.*, **2015**, 27, 1170.

**DBS-2DPP** que, en dispositivos NFSC BHJ con P3HT como material dador, exhibió un  $\eta$  de 2.05% (**Figura 3.18**).



**Figura 3.17.** NFSMA no derivados de rilenodiimidias: a) **DBFI-DMT** y b) **ITIC**.



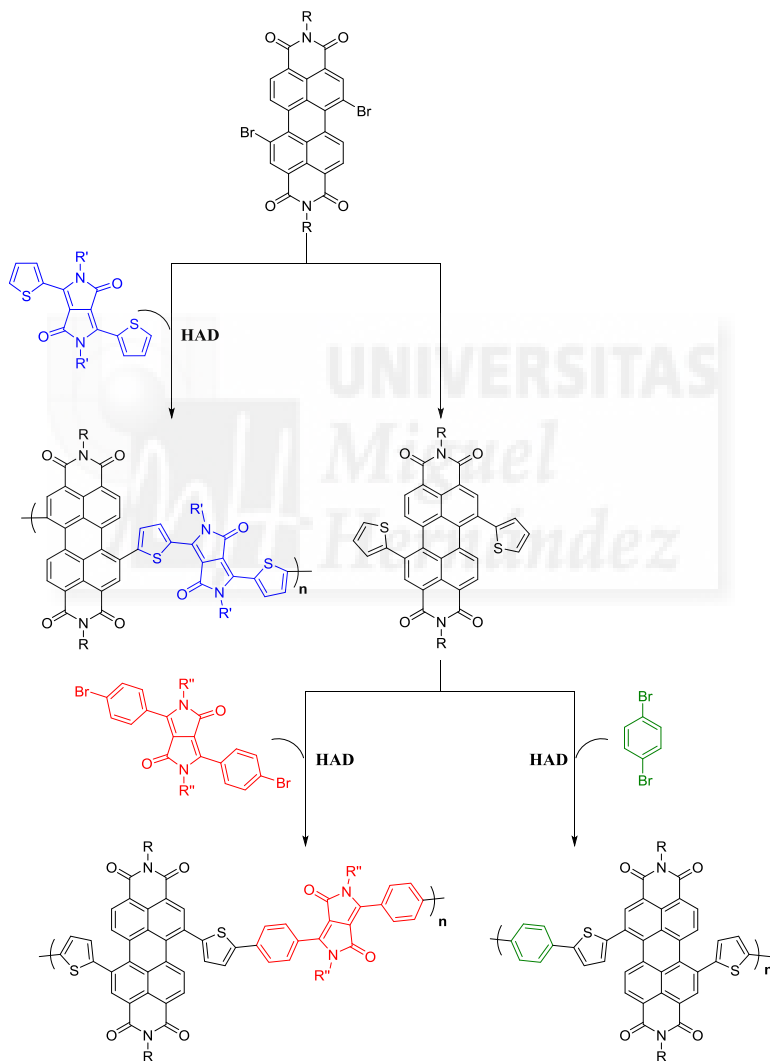
**Figura 3.18.** NFSMA **DBS-2DPP** basado en DPPs.

### 3.3. Objetivos

#### 3.3.1. Síntesis de polímeros conjugados basados en dicetopirrolpirroles y perilenodiimidias por (hetero)arilación directa

Como se ha señalado antes, no existen precedentes de reacciones de (hetero)arilación directa sobre el núcleo de las PDIs, ni de la aplicación en dispositivos fotovoltaicos de polímeros basados en DPPs y PDIs como material aceptor.

Se sintetizarán y caracterizarán copolímeros aceptores basados en DPPs y PDIs a través de reacciones de HAD, diseñados para su aplicación como aceptores en dispositivos fotovoltaicos APSCs de BHJ (**Figura 3.19**). En primer lugar se sintetizará un polímero a partir de los monómeros ditienilDPP y 1,7-dibromoPDI, probando diferentes condiciones de reacción para optimizar el proceso. A continuación se sintetizará otro polímero a partir de la 1,7-ditienilPDI y el 1,4-dibromobenceno (comercial), como prueba preliminar para la síntesis de un tercer polímero, cuyos monómeros de partida serán el di(4-bromofenil)DPP y la 1,7-ditienilPDI.



**Figura 3.19.** Representación del esquema de síntesis de los polímeros objetivo.

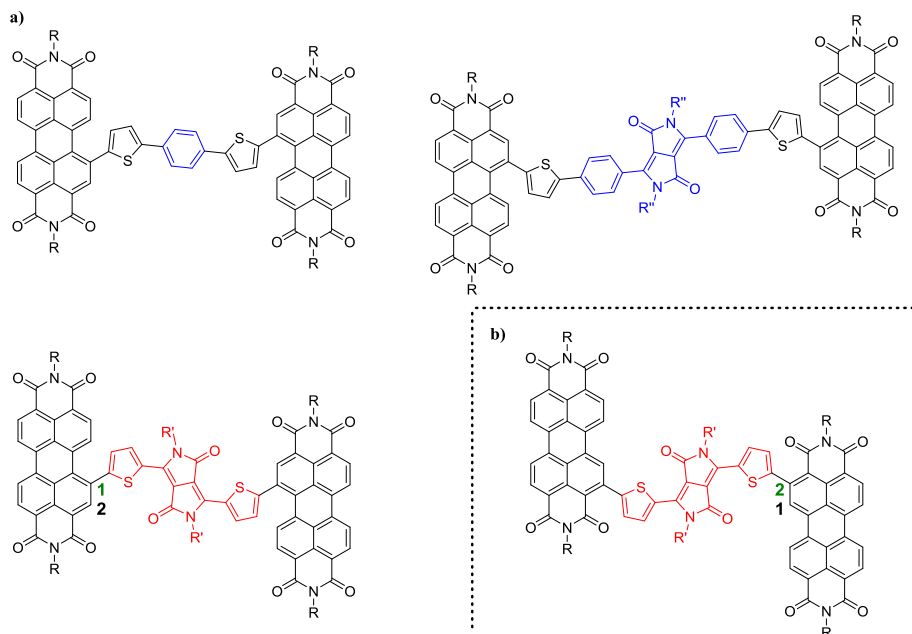
La síntesis y la caracterización de estos polímeros fueron realizadas por esta doctoranda en el seno del grupo de investigación del Profesor Mario Leclerc, en el

Laboratorio de Polímeros Electroactivos y Fotoactivos de la Universidad de Laval (Quebec, Canadá).

### 3.3.2. Síntesis de moléculas pequeñas conjugadas basadas en dicetopirrolpirroles y perilenodiimidadas por (hetero)arilación directa

De las investigaciones recientes se desprende que las PDIs suponen una auténtica alternativa a los derivados de fullereno en dispositivos fotovoltaicos. Por otra parte, su combinación con DPPs puede dar lugar a materiales aceptores con propiedades mejoradas, muy apropiadas para su aplicación en dispositivos fotovoltaicos BHJ. Se espera que los aceptores DPP-PDI absorban radiación en el espectro visible, a  $\lambda$  adecuadas para complementar el espectro de absorción de dadores comunes, y que sean capaces de dotar a la capa activa de una morfología adecuada para un óptimo funcionamiento de los dispositivos.

Aprovechando la experiencia adquirida en el laboratorio del Prof. Leclerc, se sintetizarán moléculas basadas en DPPs y PDIs que constarán de dos unidades de PDI conectadas a través de sus posiciones *bahía* por DPPs. Se trata de tríadas cuya estructura se considera análoga a los polímeros previamente sintetizados (**Figura 3.20a**). Finalmente se sintetizará una cuarta tríada cuya estructura incluirá dos PDI conectadas a través de sus posiciones 2 u *orto* por un ditienilDPP (**Figura 3.20b**). Así, además de comparar las propiedades optoelectrónicas del material polimérico con el molecular o molécula pequeña, se estudiará la influencia de la posición de conexión (*bahía* vs. *orto*) de las unidades de PDI con la de DPP.



**Figura 3.20.** a) Representación de las moléculas aceptoras PDI-DPP análogas a los polímeros sintetizados y b) tríada PDI-DPP cuyas unidades de PDI se conectan por de sendas posiciones orto a través de un DPP.

### 3.3.3. Aplicación de los nuevos materiales aceptores en dispositivos fotovoltaicos orgánicos de heterounión masiva

Algunos de los nuevos materiales se estudiarán como aceptores en dispositivos fotovoltaicos BHJ.

Los dispositivos fotovoltaicos APSCs de BHJ fueron fabricados por esta doctoranda bajo la supervisión del Prof. Mario Leclerc, en el Laboratorio de Polímeros Electroactivos y Fotoactivos de la Universidad de Laval (Quebec, Canadá).

Los dispositivos fotovoltaicos BHJ de la molécula pequeña **(PDI-T)<sub>2</sub>-Ph 3** y **(PDI-T)<sub>2</sub>-Ph<sub>2</sub>-DPP 4** se fabricaron en el Instituto Catalán de Investigación Química (Tarragona) bajo la supervisión del Profesor Emilio Palomares.

## 3.4. Resultados y discusión

### 3.4.1. Síntesis y caracterización de polímeros conjugados basados en perilenodiimidas

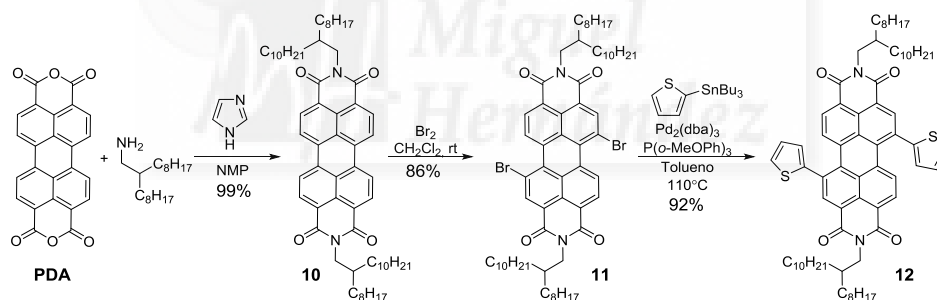
Anteriormente se ha señalado que los polímeros aceptores son firmes candidatos a desplazar a los derivados de fullereno en aplicaciones fotovoltaicas, lo que justifica el creciente interés científico hacia ellos. Por otra parte, la reacción de HAD promete ventajas

de diversa índole y ya se aplica a la síntesis de polímeros, con bastante éxito en algunos casos, aunque sigue siendo una técnica relativamente reciente. Debido a la posibilidad de que se den entrecruzamientos y homoacoplamientos no deseados durante la reacción HAD de polimerización,<sup>224</sup> es muy recomendable que los polímeros sintetizados vía HAD se comparen con los mismos polímeros sintetizados mediante reacciones de acoplamiento tradicional, o sea, Suzuki, Stille, etc.

### 3.4.1.1. Síntesis de monómeros

Para la obtención de los dos polímeros basados en DPPs y PDIs, fue necesaria la síntesis de los monómeros correspondientes.

La *N,N'*-di(2-octildodecil)-1,7(6)-di(tien-2-il)-3,4:9,10-perilenotetracarboxi-diimida (PDI **12**) se sintetizó con un 78% de rendimiento total, a partir del perilenodianhídrido (PDA) comercial, través de la ruta sintética que se indica en el **Esquema 3.3**,<sup>225</sup> su estructura se confirmó por resonancia magnética nuclear de protón (**Figura 3.25a**) y se constató que aproximadamente 20% del compuesto era el regioisómero 1,6-dibromado que no se pudo separar por cromatografía. Éste es un hecho adverso, pues supone la introducción de imperfecciones que afectan a la morfología de la capa activa de los dispositivos APSC de BHJ y a las moviidades de cargas del futuro polímero.



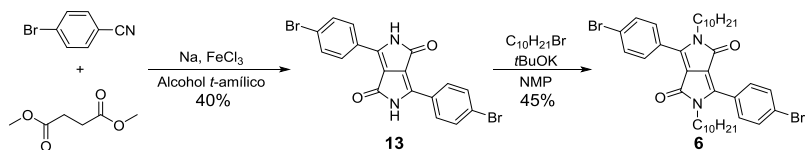
**Esquema 3.3.** Ruta de síntesis de la PDI **12**.

La 3,6-bis(4-bromofenil)-2,5-didecil-2,5-dihidropirrolo[3,4-c]pirrol-1,4-diona (DPP **6**) se sintetizó por N-alquilación del DPP **13**<sup>226</sup> con 1-bromodecano (comercial) con un 45% de rendimiento (**Esquema 3.4**).

<sup>224</sup> T. Bura, P.-O. Morin, M. Leclerc, *Macromolecules*, **2015**, *48*, 5614.

<sup>225</sup> H. Usta, Z. Chen, A. Facchetti, US8329855B2, **2012**.

<sup>226</sup> K. Chung, M. S. Kwon, B. M. Leung, A. G. Wong-Foy, M. S. Kim, J. Kim, S. Takayama, J. Gierschner, A. J. Matzger, J. Kim, *ACS Cent. Sci.*, **2015**, *1*, 94.



Esquema 3.4. Ruta de síntesis para obtener el DPP 6.

El DPP 6 es un sólido naranja, fluorescente en estado sólido, el cual resultó soluble en disolventes orgánicos volátiles como cloroformo, diclorometano y tolueno, y se caracterizó por  $^1\text{H}$ -RMN,  $^{13}\text{C}$ -RMN, UV-Vis, IR y espectrometría de masas MALDI-TOF ((del inglés “matrix-assisted laser desorption/ionization time of flight”).

El espectro de  $^1\text{H}$ -RMN se llevó a cabo en cloroformo deuterado (**Figura 3.21**). Las señales de los protones aromáticos aparecen superpuestas como un singlete a 7.64 ppm.

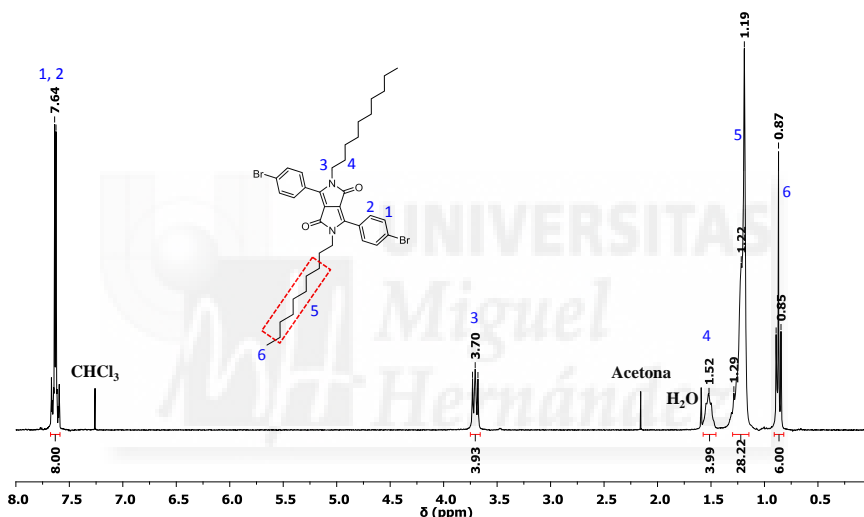


Figura 3.21.  $^1\text{H}$ -RMN (25°C,  $\text{CDCl}_3$ ) del DPP 6.

El espectro de  $^{13}\text{C}$ -RMN también se realizó en cloroformo deuterado, y en él se pueden observar todas las señales correspondientes a carbonos diferentes (**Figura 3.22**).



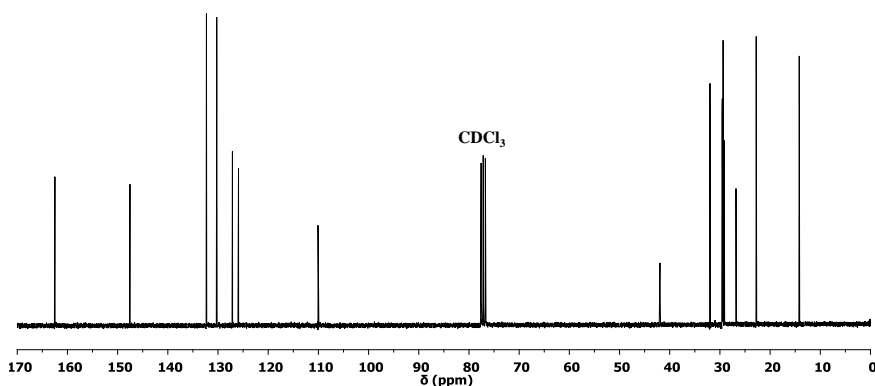


Figura 3.22.  $^{13}\text{C}$ -RMN (25°C,  $\text{CDCl}_3$ ) del DPP 6.

En la **Figura 3.23** se presentan tanto el patrón isotópico experimental (MALDI-TOF) como el teórico, los cuales coinciden perfectamente.

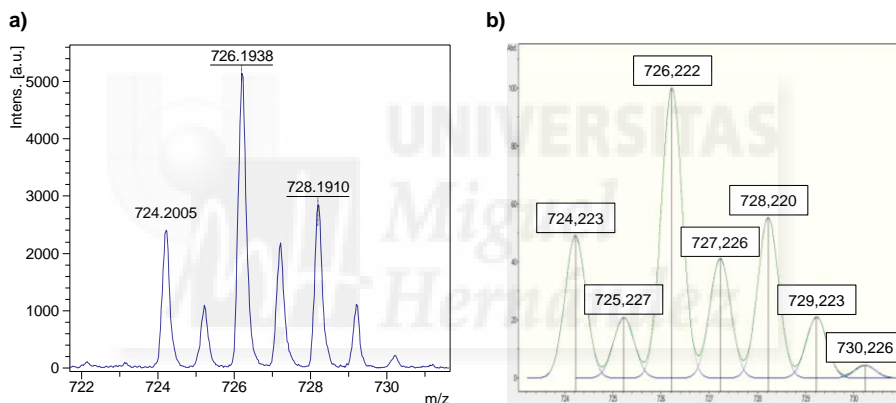
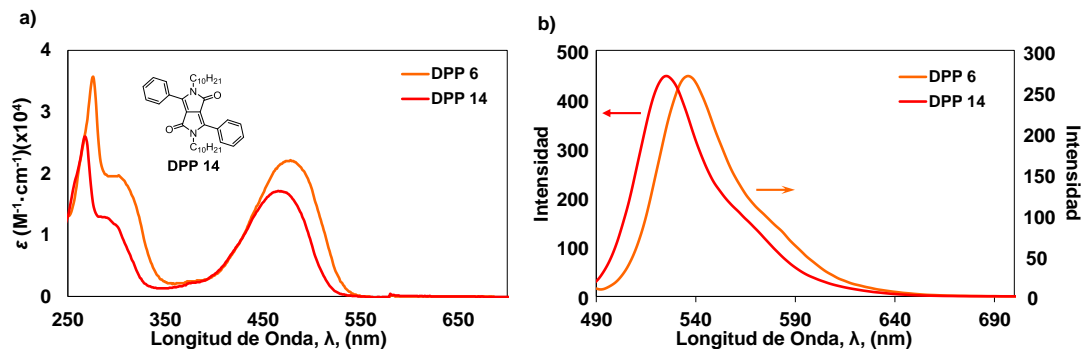


Figura 3.23. a) Patrón isotópico experimental del DPP 7 y b) patrón isotópico teórico del mismo derivado.

Los experimentos UV-Vis se realizaron en diclorometano. En la **Figura 3.24a** se expone el espectro de absorción de **6** y se compara con el del DPP **14**<sup>227</sup>. El DPP **6** exhibe dos máximos de absorción a 276 nm y 478 nm, respectivamente, los cuales se hallan batocrómicamente desplazados respecto a los máximos de absorción de **14** (268 nm y 466 nm) lo que probablemente se deba a que la presencia de los átomos de bromo en el caso de **6** disminuye las interacciones  $\pi$ - $\pi$  intermoleculares. Esta hipótesis también sería la que explicaría que los  $\epsilon$  son mayores para **6** que para **14**. Por otra parte, en los máximos de los espectros de fluorescencia (**Figura 3.24b**) se observa un desplazamiento batocrómico de 11 nm para el DPP **6** cuando se compara con el de **14**, lo que se puede atribuir a la misma causa anteriormente mencionada.

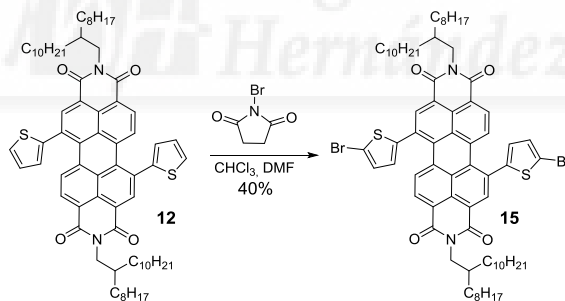
<sup>227</sup> T. Kitao, O. Yoshida, O. Kaieda, F. Shimoyama, From Jpn. Kokai Tokkyo Koho (1990), JP 02216457 A 19900829.



**Figura 3.24.** a) Espectros de absorción UV-Vis del DPP 6 (línea naranja) y el DPP 14 (línea roja) en diclorometano y b) espectros de emisión fluorescente del DPP 6 (línea naranja) y el DPP 14 (línea roja) en el mismo disolvente.

La síntesis de los polímeros mediante sendas reacciones de acoplamiento de Suzuki requirió la síntesis de otros monómeros.

La perilenodiimida **15** se sintetizó por bromación de las posiciones 2 de los tiofenos de la PDI **12** (Esquema 3.5),<sup>228</sup> confirmando su estructura por <sup>1</sup>H-RMN (Figura 3.25b). Según este espectro de resonancia es muy probable que la PDI **15** (regioisómero 1,7) se haya conseguido separar del correspondiente regioisómero 1,6, aunque este último isómero no se pudo identificar, probablemente porque estaba mezclado con otras impurezas en el proceso de purificación de **15**.



**Esquema 3.5.** Síntesis de la PDI 15.

<sup>228</sup> H. Usta, Z. Chen, A. Facchetti, US 8329855 B2, 2012.

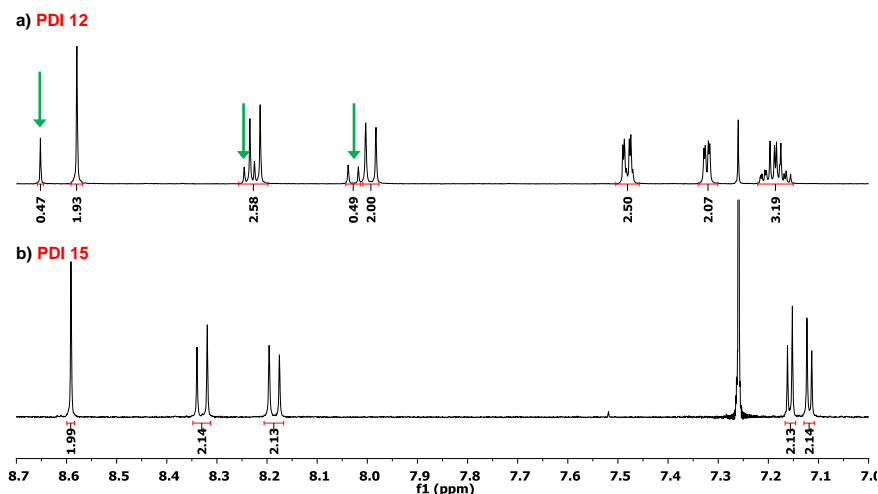
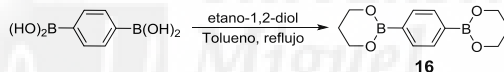


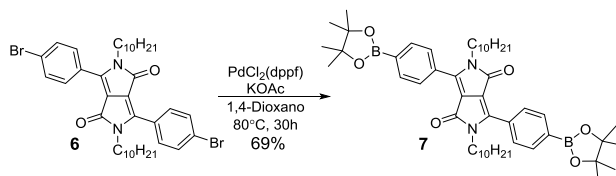
Figura 3.25. Zonas aromáticas de a)  $^1\text{H}$ -RMN (25°C,  $\text{CDCl}_3$ ) del PDI 12 y b)  $^1\text{H}$ -RMN (25°C,  $\text{CDCl}_3$ ) del PDI 15.

El 1,4-di(1,3,2-dioxaborinan-2-il)benzeno **16**<sup>229</sup> se obtuvo a través de la reacción del **Esquema 3.6** con un rendimiento del 67% a partir del ácido 1,4-fenilendiborónico, que es comercial. La estructura se confirmó por  $^1\text{H}$ -RMN.



Esquema 3.6. Síntesis del derivado **16**.

El 2,5-didecil-3,6-bis(4-(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaborolan-2-il)fenil)-2,5-dihidropirrol[3,4-c]pirrol-1,4-diona (DPP **7**) se sintetizó a partir del DPP **6** en una reacción de Suzuki catalizada por paladio (69% de rendimiento, **Esquema 3.7**).



Esquema 3.7. Reacción de síntesis del DPP **7**.

Es un sólido naranja apagado, también fluorescente en estado sólido, soluble en disolventes orgánicos comunes, como cloroformo, diclorometano y tolueno, y parcialmente soluble en acetona y metanol. Se caracterizó mediante  $^1\text{H}$ -RMN,  $^{13}\text{C}$ -RMN, UV-Vis, IR y espectrometría de masas MALDI-TOF.

Los espectros de  $^1\text{H}$ -RMN y  $^{13}\text{C}$ -RMN se realizaron en cloroformo deuterado. El espectro de protón (**Figura 3.26**) es sencillo y las señales se pueden asignar con facilidad. El

<sup>229</sup> S. Lightowler, M. Hird, *Chem. Mater.*, **2004**, *16*, 3963.

espectro de carbono es parecido al del DPP **6**, aunque se distingue claramente el pico a 84.3 ppm que pertenece a los carbonos cuaternarios de los éstres borónicos (**Figura 3.27**).

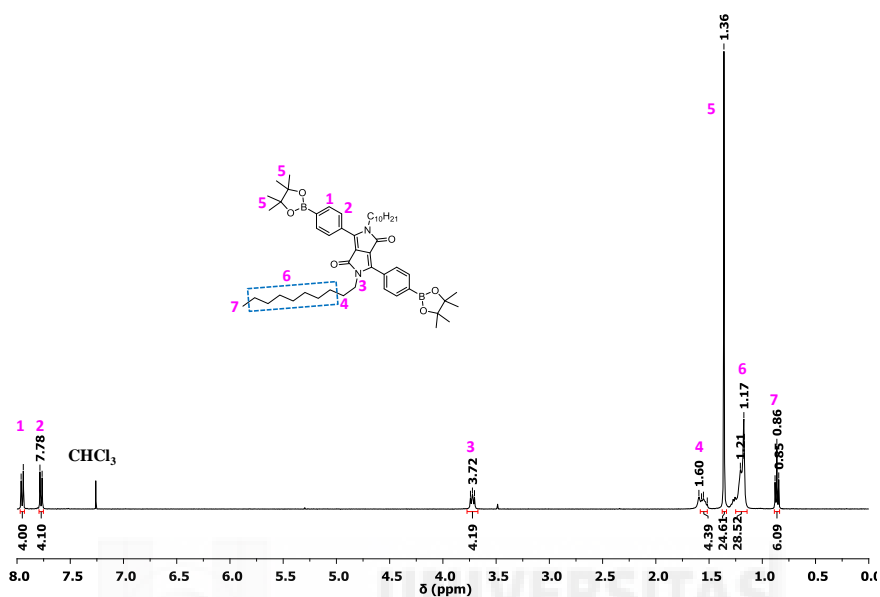


Figura 3.26.  $^1\text{H}$ -RMN (25°C,  $\text{CDCl}_3$ ) del DPP 7.

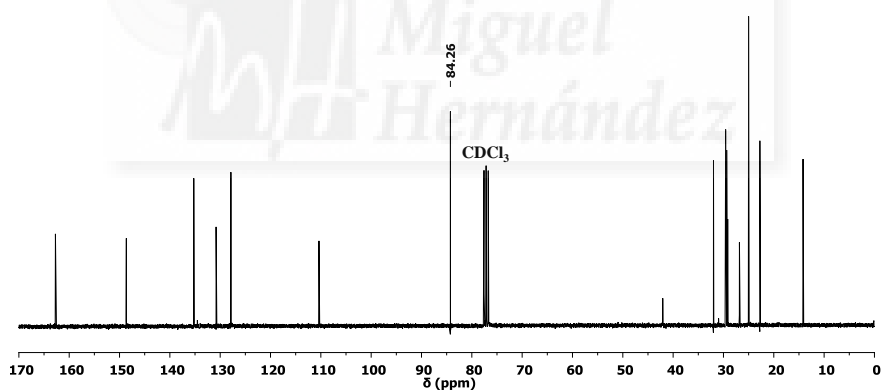


Figura 3.27.  $^{13}\text{C}$ -RMN (35°C,  $\text{CDCl}_3$ ) de 7.

Mediante espectrometría de masas MALDI-TOF se obtuvo el patrón isotópico experimental, el cual coincidió con el teórico (**Figura 3.28**).

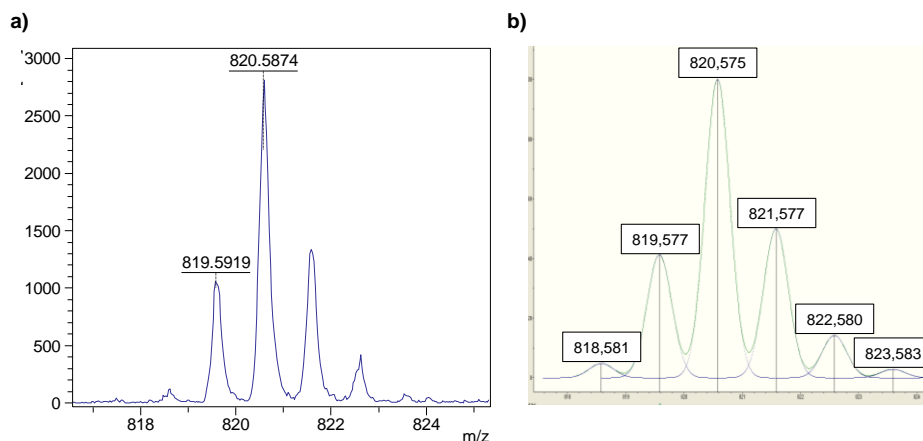


Figura 3.28. a) Patrón isotópico experimental del DPP 7 y b) patrón isotópico teórico del mismo DPP.

La Figura 3.29 muestra los espectros de absorción y fluorescencia del DPP 7 comparados con los correspondientes del DPP 14. En general, cómo sucedía en el caso del DPP 6, también se observa un desplazamiento batocrómico de todos los máximos de absorción (Figura 3.29a) y emisión (Figura 3.29b) de 7 respecto a los de 14, si bien el del máximo de fluorescencia es mayor (543 nm (DPP 7) frente a 536 nm de 6 y 525 nm de 14).

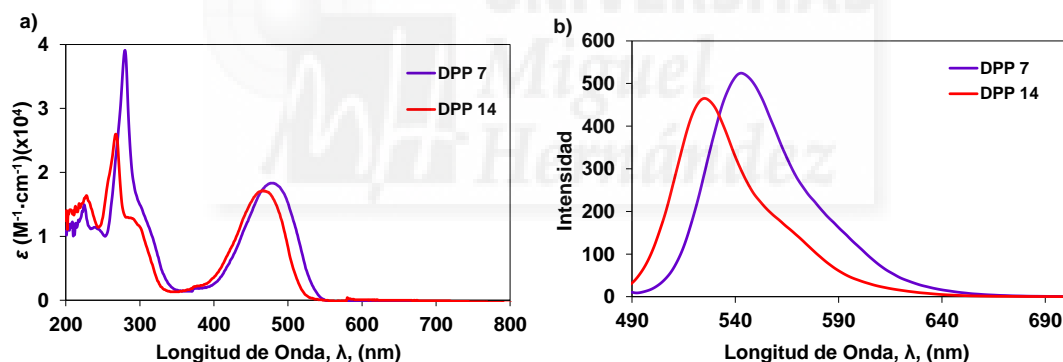
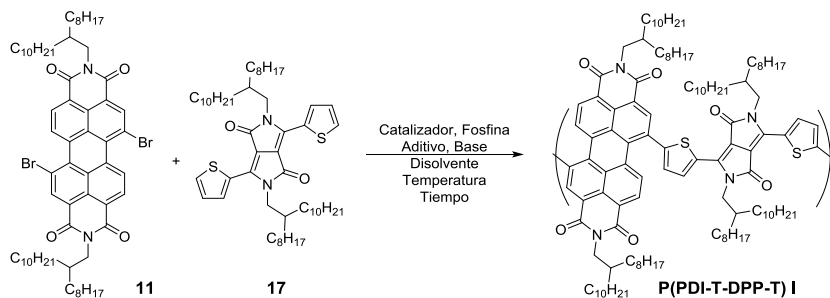


Figura 3.29. a) Espectros de absorción UV-Vis del DPP 7 (línea violeta) y el DPP 14 (línea roja) en diclorometano y b) espectros de emisión fluorescente del DPP 7 (línea violeta) y el DPP 14 (línea roja) en el mismo disolvente.

### 3.4.1.2. Síntesis y caracterización de P(PDI-T-DPP-T) I

Basándonos en la reactividad de las NDIs, se propuso la síntesis del polímero aceptor P(PDI-T-DPP-T) I para APSC de BHJ que constaría de unidades alternas de ditienuilDPP 17<sup>230</sup> y PDI (Esquema 3.8).

<sup>230</sup> C. Wang, Y. Qin, Y. Sun, Y.-S. Guan, W. Xu, D. Zhu, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2015**, 7, 15978.



Esquema 3.8. Esquema genérico de reacción HAD para la síntesis del polímero conjugado I.

En la **Tabla 3.1** se exponen las condiciones de reacción que se probaron.

**Tabla 3.1.** Distintas condiciones de reacción para la síntesis de **P(PDI-T-DPP-T) I**.

Reacción/T <sup>o</sup> /T <sup>a</sup>	Catalizador	Fosfina	Aditivo	Base	Disolvente/M (mol/L)
A/14h/100°C	Pd(OAc) <sub>2</sub> <sup>a</sup>	P( <i>o</i> -MeOPh) <sub>3</sub>	PivOH <sup>c</sup>	Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Tolueno/0.5
B/48h/100°C	Pd(OAc) <sub>2</sub> <sup>a</sup>	P( <i>o</i> -MeOPh) <sub>3</sub>	-	Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	THF/0.2
C/48h/100°C	Pd(OAc) <sub>2</sub> <sup>a</sup>	-	-	PivOK	DMAc <sup>e</sup> /CB <sup>f</sup> /0.1
D/18h/80°C	Pd(OAc) <sub>2</sub> <sup>a</sup>	-	1-AdCOOH <sup>d</sup>	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	DMAc <sup>e</sup> /0.15
E/20h/80°C	Pd(OAc) <sub>2</sub> <sup>a</sup>	P <i>t</i> Bu-HBF <sub>4</sub>	PivOH	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	DMAc <sup>e</sup> /0.06
F/72h/120°C	Pd(OAc) <sub>2</sub> <sup>a</sup>	P( <i>o</i> -MeOPh) <sub>3</sub>	PivOH	Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Tolueno/0.1
G/8h/100°C	Pd <sub>2</sub> (dba) <sub>3</sub> <sup>b</sup>	P( <i>o</i> -MeOPh) <sub>3</sub>	PivOH	Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Tolueno/0.5
H/48h/100°C	Pd <sub>2</sub> (dba) <sub>3</sub> <sup>b</sup>	-	PivOH	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	CB <sup>f</sup> /0.5
I/72h/100°C	Pd <sub>2</sub> (dba) <sub>3</sub> <sup>b</sup>	-	PivOH	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Tolueno/0.5
J/19h/100°C	Pd <sub>2</sub> (dba) <sub>3</sub> <sup>b</sup>	P( <i>o</i> -MeOPh) <sub>3</sub>	PivOH	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Tolueno/0.5
K/14h/100°C	PdBr <sub>2</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	P( <i>o</i> -MeOPh) <sub>3</sub>	PivOH	Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Tolueno/0.5
L/14h/100°C	Pd(Herrmann) <sup>c</sup>	P( <i>o</i> -MeOPh) <sub>3</sub>	PivOH	Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Tolueno/0.5
M/48h/100°C	PdCl <sub>2</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	P( <i>o</i> -MeOPh) <sub>3</sub>	PivOH	Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Tolueno/0.25

<sup>a</sup>Pd(OAc)<sub>2</sub> es acetato de paladio; <sup>b</sup>Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub> es tris(dibencilidenoacetona)dipaladio (0); <sup>c</sup>PivOH es ácido piválico; <sup>d</sup>1-AdCOOH es ácido 1-adamantanocarboxílico; <sup>e</sup>DMAc es dimetilacetamida; <sup>f</sup>CB es clorobenceno.

Ninguna de las reacciones propuestas dio lugar al producto deseado. El análisis del crudo de reacción por capa fina reveló que no aparecían nuevos compuestos, como oligómeros, sino que los reactivos de partida (PDI y DPP) se degradaban. Dado que la reacción de HAD está descrita para el DPP **17**, parece que la reactividad del PDI dibromado

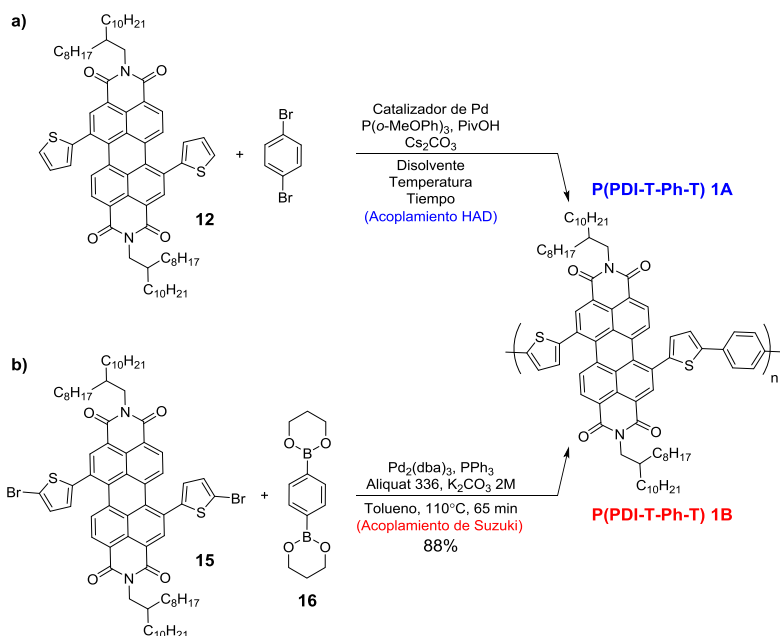
en las posiciones *bahía* no sea adecuada para este tipo de reacciones y alguna fase del ciclo catalítico no sea suficientemente probable como para completarlo con éxito.

#### 3.4.1.3. Síntesis y caracterización de P(PDI-T-Ph-T) 1

Ya se ha visto que la reacción de HAD no parece funcionar en las posiciones *bahía* 1,7(1,6)-dibromadas y la dibromación de las posiciones *orto* no está todavía suficientemente desarrollada. Por eso, inspirándonos en trabajos previos,<sup>231</sup> se diseñaron dos polímeros basados en DPPs y PDIs que se sintetizarían por HAD y por acoplamiento Suzuki-Miyaura (**Figura 3.33**). El primero de ellos carecía de monómero de DPP, pues se empleó el 1,4-dibromobenceno, que es comercial. Esto nos permitiría, por una parte, conocer la reactividad de la 1,7(1,6)-ditiénilPDI y, por otra, estudiar el efecto de la presencia o no de unidad de DPP en las propiedades del polímero.

**P(PDI-T-Ph-T) 1** se sintetizó con éxito, y su unidad monomérica se encuentra en el **Esquema 3.9**. Se sintetizó tanto mediante acoplamiento HAD como por acoplamiento de Suzuki (**Esquema 3.13**). El producto de HAD (**1A**) se obtuvo de la reacción entre el 1,4-dibromobenceno y la ditiénilPDI **12** (**Esquema 3.9a**) utilizando diferentes condiciones de reacción que se presentan en la **Tabla 3.2**. El polímero **1B**, producto del acoplamiento de Suzuki, se obtuvo con un 88% de rendimiento por acoplamiento de la PDI **15** y el diéster borónico **16** (**Esquema 3.9b**).

<sup>231</sup> S.-Y. Liu, W.-Q. Liu, J.-Q. Xu, C.-C. Fan, W.-F. Fu, J. Ling, J.-Y. Wu, M.-M. Shi, A. K.-Y. Jen, H.-Z. Chen, *Appl. Mater. Interfaces*, **2014**, *6*, 6765.



Esquema 3.9. Síntesis del polímero a) **1A** mediante HAD y b) **1B** por acoplamiento de Suzuki.

El protocolo de purificación de los polímeros es diferente a lo que se ha descrito hasta ahora para las moléculas pequeñas. Por ejemplo, este tipo de compuestos no se purifican por columna cromatográfica, sino que lo que se suele hacer es extraer las impurezas mediante sucesivos lavados con diferentes disolventes utilizando un sistema Soxhlet. A continuación se describe cuál fue el protocolo de purificación de este polímero:

1. Precipitación en metanol y agitación durante 30 minutos.
2. Lavados con Soxhlet: 1° acetona (8h), 2° hexano (8h) y 3° cloroformo (8h).
3. Precipitación en metanol de la fracción de polímero disuelta en cloroformo (30 min), filtrado y secado.

En todos los casos el producto fue un material sólido y negro con consistencia de plástico. En la **Tabla 3.3** se encuentran los valores de los parámetros de masa de los polímeros **1A** y **1B** que presentaron los productos de estas reacciones, los cuales se midieron con la técnica GPC (del inglés “gel permeation chromatography”, cromatografía de exclusión molecular) en triclorobenceno a  $110^\circ\text{C}$ . La caracterización de los polímeros también incluyó  $^1\text{H}$ -RMN, DSC (del inglés “differential scanning calorimetry”, calorimetría diferencial de barrido), TGA (del inglés “thermogravimetric analysis”, análisis termogravimétrico) y espectrofotometría UV-Vis.

El espectro  $^1\text{H}$ -RMN (**Figura 3.30A**) se tomó en 1,1,2,3-tetracloroetano (TCE) a  $90^\circ\text{C}$ . En él se observan las señales principales de los protones de la estructura polimérica, junto a otras señales específicas, como por ejemplo, las pertenecientes a grupos terminales.





mediante acoplamiento de Suzuki condujo a un material de mayor  $M_n$  (31 KDa), con una polidispersidad muy cercana a 2, aunque su solubilidad limitada puede representar un hándicap para depositarlo por *spin coating* desde una disolución en dispositivos fotovoltaicos.

**Tabla 3.2.** Distintas condiciones de reacción para la síntesis de **P(PDI-T-Ph-T) 1A**.

Entrada	Catalizador	Disolvente	M (mol/L)	T <sup>a</sup> (°C)	T <sup>o</sup> (h)	Rendimiento (%)
<b>1A<sub>1</sub></b>	Pd(OAc) <sub>2</sub> <sup>a</sup>	DMAc <sup>b</sup>	0.05	125	17	61
<b>1A<sub>2</sub></b>	Pd(OAc) <sub>2</sub> <sup>a</sup>	THF	0.15	110	17	90
<b>1A<sub>3</sub></b>	Pd(OAc) <sub>2</sub> <sup>a</sup>	THF	0.15	110	17	81
<b>1A<sub>4</sub></b>	Pd <sub>2</sub> (dba) <sub>3</sub>	THF	0.15	100	22	80

<sup>a</sup>Pd(OAc)<sub>2</sub> es acetato de paladio; <sup>b</sup>DMAc es dimetilacetamida.

**Tabla 3.3.** Propiedades físicas de los polímeros **P(PDI-T-Ph-T) 1A** y **1B**.

Entrada	M <sub>n</sub> (KDa)	M <sub>w</sub> (KDa)	Đ <sub>M</sub>	T <sub>c</sub> <sup>a</sup> (°C)	T <sub>d</sub> <sup>b</sup> (°C)
<b>1A<sub>1</sub></b>	11	22	2.0	-	-
<b>1A<sub>2</sub></b>	12	23	1.9	158,6	457
<b>1A<sub>3</sub></b>	21	47	2.3	178,9	449
<b>1A<sub>4</sub></b>	22	53	2.5	171.4	462
<b>1B<sub>1</sub></b> <sup>c</sup>	11	18	1.7	162,9	455
<b>1B<sub>2</sub></b> <sup>d</sup>	31	72	2.3	183,9	456

<sup>a</sup>Temperatura de cristalización; <sup>b</sup>temperatura de degradación, definida como la pérdida del 5% del peso de la muestra. <sup>c</sup>Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub> (0.05 eq), (o-tolil)<sub>3</sub>P (0.14 eq), (C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub>NBr (1 eq), K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (4 eq), H<sub>2</sub>O (0.5M), tolueno (0.1M), 100°C, 48h. <sup>d</sup>Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub> (0.02 eq), PPh<sub>3</sub> (0.16 eq), aliquat 336 (0.2 eq), K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (4.1 eq), tolueno (0.05M), 110°C, 1h.

Se compararon los espectros de <sup>1</sup>H-RMN de los polímeros **1A<sub>2</sub>** y **1B<sub>1</sub>** realizados en tetracloroetano deuterado a 90°C (**Figura 3.30B**). Hay señales que solo se aprecian en el espectro de **1A<sub>2</sub>** (9.10 ppm, 8.10 ppm, 7.96-7.89 ppm, 7.54 ppm, 7.26 ppm, etc), las cuales se pueden atribuir a la presencia de imperfecciones por la presencia de monómeros de 1,6-ditienilPDI en las cadenas poliméricas HAD y/o una mayor frecuencia de β-acoplamientos en los anillos de tiofeno en el caso de los polímeros HAD, o quizás a la presencia de diferentes grupos terminales.

Los termogramas DSC de los polímeros **1A<sub>2</sub>**, **1A<sub>3</sub>**, **1A<sub>4</sub>**, **1B<sub>1</sub>** y **1B<sub>2</sub>** (**Figura 3.31a**) muestran procesos de cristalización a temperaturas dispares, las cuales se pueden relacionar con la magnitud de  $M_n$  y/o la presencia de defectos estructurales. No se detecta ni temperaturas de transición vítrea ni de fusión. Con el análisis termogravimétrico de los

polímeros **2** se estableció la temperatura de degradación por encima de los 440°C en todos los casos (Tabla 3.3).

En la Figura 3.31b aparecen los espectros de absorción UV-Vis de los polímeros **1A<sub>2</sub>** y **1B<sub>1</sub>** en estado sólido (película depositada por *spin coating*). Las bandas de absorción del polímero **1A** aparecen menos definidas que las del **1B**. También se da un desplazamiento de 8 nm hacia el rojo del máximo que podría corresponder a una transición  $A_{0-1}$  ( $\lambda_{\max 1B} = 492$  nm vs.  $\lambda_{\max 1A} = 500$  nm) y un desplazamiento hipsocrómico de 12 nm de la que podría ser una transición  $A_{0-0}$  ( $\lambda_{\max 1B} = 624$  nm vs.  $\lambda_{\max 1A} = 612$  nm). Estos datos indican la presencia de defectos estructurales en **1**, como  $\beta$ -ramificaciones u homoacoplamientos, ya que la intensidad y forma de estas bandas se suele relacionar con la regiorregularidad,  $M_n$ ,  $D_M$ , el grado de ramificación y la cristalinidad del polímero.<sup>232</sup>

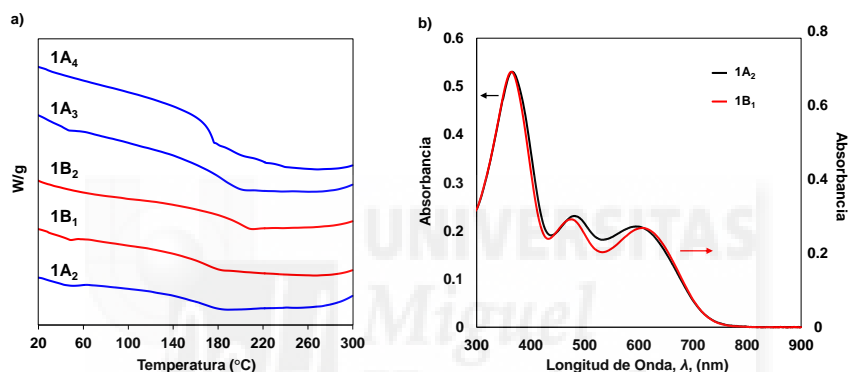
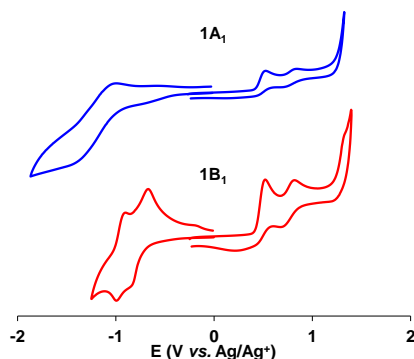


Figura 3.31. a) Termogramas DSC de **1A<sub>2</sub>**, **1A<sub>3</sub>**, **1A<sub>4</sub>**, **1B<sub>1</sub>** y **1B<sub>2</sub>**. b) Espectros de absorción UV-Vis de los polímeros **1A<sub>2</sub>** y **1B<sub>1</sub>**, depositados desde sendas disoluciones en  $CHCl_3$  (5-10 mg/mL).

En la Figura 3.32 se presentan las voltametrías cíclicas de los polímeros **1A<sub>1</sub>** y **1B<sub>1</sub>** realizados en película sobre un electrodo de platino (electrodo de trabajo), con un contraelectrodo también de platino y un electrodo de referencia de  $Ag/Ag^+$ , en el seno de una disolución de  $Bu_4NPF_6$  0.1 M en acetonitrilo. Estas voltametrías son diferentes: el polímero **1B** muestra dos ondas de reducción cercanas (-0.74 eV y -0.94 eV), mientras que el **1A** solo exhibe una a -0.86 eV. Además, en la Tabla 3.4 se encuentran los promedios de los valores optoelectroquímicos de los polímeros **1A** y **1B**, así como los correspondientes valores HOMO y LUMO. Desde el punto de vista óptico, estos dos polímeros son ligeramente diferentes, pues sus máximos de absorción difieren en promedio 3 nm. Los valores electroquímicos encontrados poseen un alto grado de semejanza, coincidiendo los valores de los orbitales frontera LUMO (4.35 eV) y los HOMO calculados con el *band gap*

<sup>232</sup> P. Kohn, S. Huettner, H. Komber, V. Senkovskyy, R. Tkachov, A. Kiriy, R. H. Friend, U. Steiner, W. T. S. Huck, J.-U. Sommer, M. Sommer, *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, *134*, 4790.

óptico ( $E_g^{opt}$ ), no así los valores de los LUMO calculados con el *band gap* electroquímico ( $E_g^{VC}$ ), debido al elevado grado de discordancia existente entre ambos *bandgaps*.



**Figura 3.32.** Voltametrías cíclicas de **1A<sub>1</sub>** (línea azul) y **1B<sub>1</sub>** (línea roja) medidas como películas inmersas en una disolución de  $Bu_4NPF_6$  0.1 M en acetonitrilo.

**Tabla 3.4.** Parámetros ópticos y electroquímicos del polímero **P(PDI-T-Ph-T) 1**.

Polímero	Absorbancia $\lambda_{max}$ (nm) <sup>a</sup>	$E_g^{opt}$ (eV) <sup>b</sup>	$E_g^{VC}$ (eV) <sup>c</sup>	HOMO (eV) <sup>d</sup>	LUMO (eV) <sup>e</sup>
<b>P(PDI-T-Ph-T) 1A</b>	367.1±0.1*	1.65±0.70*	1.21±0.02*	-6.00/-5.56	-4.35
<b>P(PDI-T-Ph-T) 1B</b>	370	1.65±0.70*	1.184±0.002*	-6.00/-5.53	-4.35

<sup>a</sup> Los espectros de absorción se midieron en estado sólido (película depositada por *spin coating*, 5-10 mg/mL cloroformo). <sup>b</sup>  $E_g^{opt}$  (eV) se determinó por la intersección de la tangente a la curva descendente de la banda de absorción y el eje de abscisas. <sup>c</sup>  $E_g^{VC}$  (eV) se calculó como  $\overline{E_{red1}} - \overline{E_{ox1}}$ . <sup>d</sup> El HOMO (eV) se calculó como LUMO -  $E_g$  (eV). <sup>e</sup> El LUMO (eV) se calculó como  $-|\overline{E_{red1}} + 4.8|$ . \* Error estándar calculado con un intervalo de confianza del 90%.

Con todos los datos experimentales disponibles queda patente que los polímeros **1** sintetizados a través de HAD no son iguales que los sintetizados por acoplamiento de Suzuki, lo cual es atribuible a la presencia de defectos en las cadenas de los polímeros **1A**, como ramificaciones no deseadas, y a causa del uso de monómeros de PDI **12** sustituidos en las posiciones 1,7 y 1,6. Por lo tanto, es necesario seguir trabajando en la optimización de las condiciones de reacción HAD que nos permitan la síntesis de un polímero libre de defectos.

Por otra parte, el polímero **P(PDI-T-Ph-T) 1** posee una características optoelectroquímicas prometedoras para su aplicación en dispositivos APSC de BHJ junto a polímeros dadores adecuados, pero sería conveniente mejorar el aspecto de la solubilidad, quizás utilizando monómeros de PDI con cadenas *N*-alquílicas ramificadas más largas, como la 2-dodeciltetradecanilo.

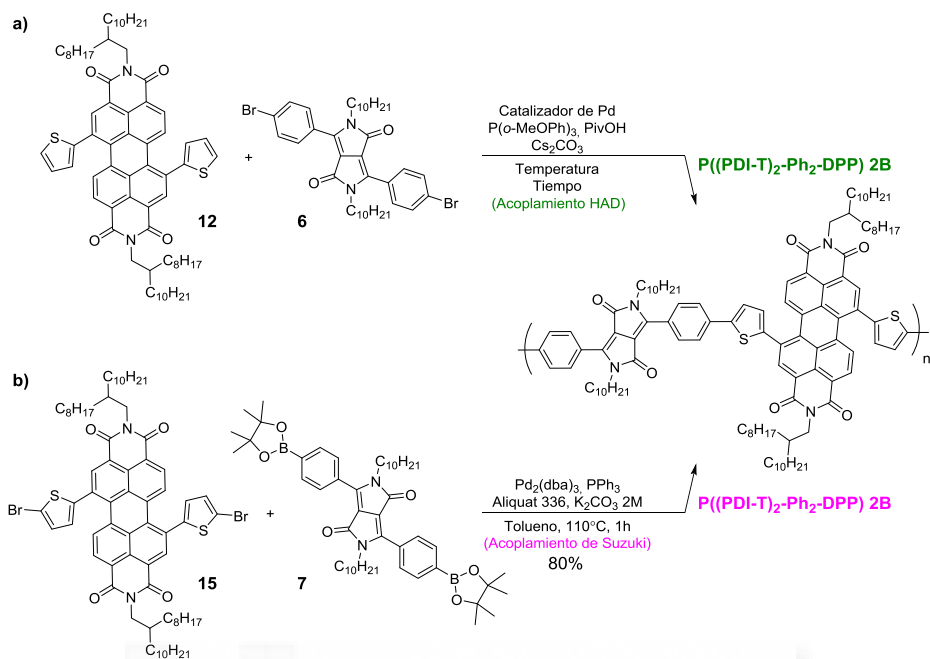
#### 3.4.1.4. Síntesis y caracterización de P[(PDI-T)<sub>2</sub>-Ph<sub>2</sub>-DPP] 2

El polímero **P((PDI-T)<sub>2</sub>-Ph<sub>2</sub>-DPP) 2** (**Esquema 3.10**) es el segundo polímero que se diseñó y sintetizó para su aplicación como aceptor en dispositivos fotovoltaicos APSC de BHJ. De la misma manera que el polímero **1**, se sintetizó a través de acoplamiento HAD (**2A**) y de acoplamiento de Suzuki (**2B**, vía tradicional). El polímero **2A** se sintetizó por HAD entre el DPP **6** y la PDI **12** (**Esquema 3.10a**), y el **2B** se obtuvo por acoplamiento de Suzuki entre el DPP **7** y la PDI **15** (80% de rendimiento, **Esquema 3.10b**).

El procedimiento de purificación de los polímeros incluyó:

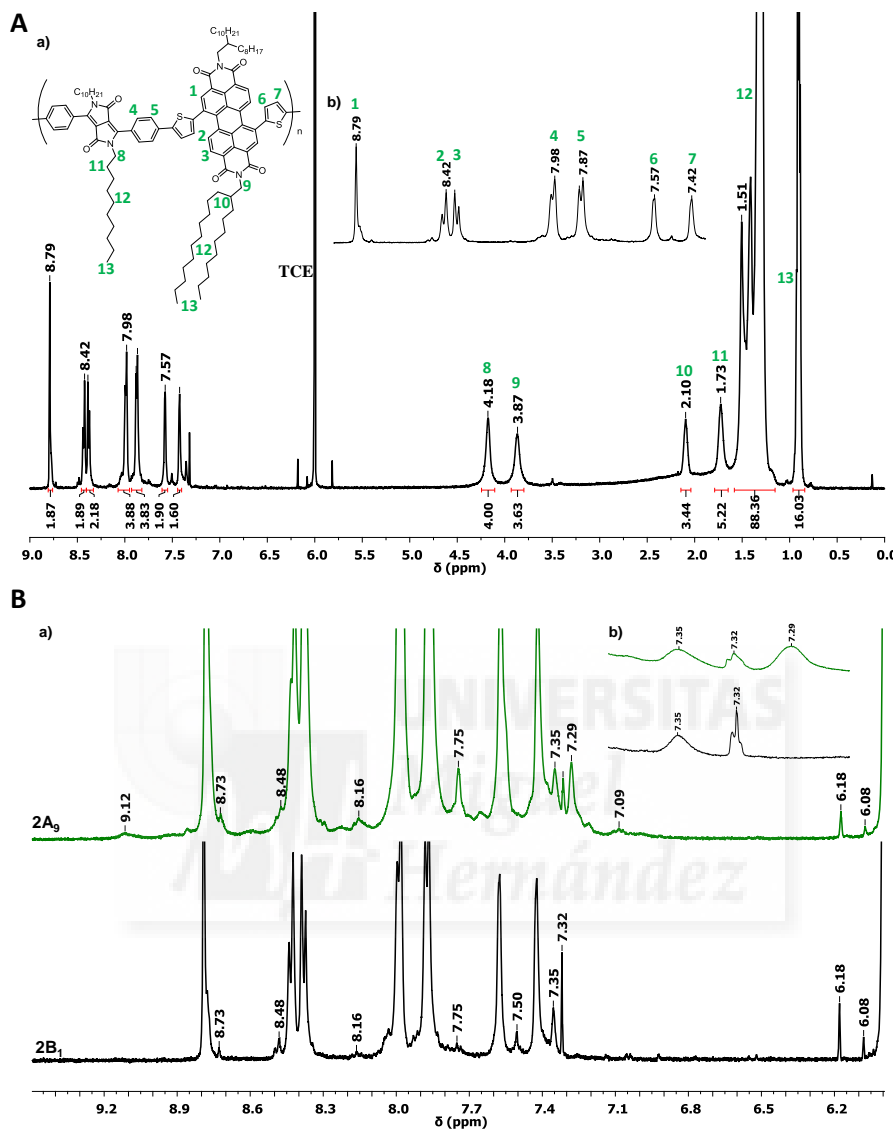
1. Precipitación en metanol con agitación durante 30 minutos.
2. Primeros lavados con Soxhlet: 1° acetona (8h), 2° hexano (8h), 3° diclorometano (8h) y 4° cloroformo (2-4h). Aquel material polimérico que no se disolvió en cloroformo se consideró producto de sobrepolimerización, el cual carecía de interés práctico por su insolubilidad, por lo que se apartó. Los polímeros que se disolvieron en diclorometano presentaron valores de  $M_n$  muy bajos y de  $D_M$  poco adecuados.
3. Precipitación en metanol de la fracción de polímero disuelta en cloroformo (30 min).
4. El análisis por GPC de los polímeros **2A** reveló unos valores de  $D_M$  por encima de 4, por lo que se procedió a iniciar un segundo lavado con Soxhlet, que se realizó con 1° diclorometano y 2° cloroformo. En el caso de los polímeros **2B**  $D_M$  presentó valores cercanos a 2, por lo que no fue necesario ese segundo protocolo de purificación.

El polímero **P((PDI-T)<sub>2</sub>-Ph<sub>2</sub>-DPP) 2** es color granate-marrón metalizado, soluble en cloroformo y disolventes clorados de alto punto de ebullición, como *o*-diclorobenceno. Se caracterizó mediante GPC, <sup>1</sup>H-RMN, DCS, TGA y espectrofotometría UV-Vis.



Esquema 3.10. Síntesis del polímero a) 2A mediante HAD y b) 2B por acoplamiento de Suzuki

La reacción de polimerización del polímero **2** por acoplamiento HAD se llevó a cabo a través de diferentes condiciones (Tabla 3.5), las cuales dieron como resultado polímeros con distintas propiedades (Tabla 3.6); en la Tabla 3.6 también se encuentran los parámetros de masa de los polímeros **2B**. El espectro de <sup>1</sup>H-RMN se realizó en TCE a 90°C (Figura 3.33A), pudiéndose apreciar las principales señales de la unidad monomérica.



**Figura 3.33.** A. a) Espectro de  $^1\text{H}$ -RMN (90°C, TCE) del polímero **2** (2A) y. b) ampliación del intervalo 8.9-7.4 ppm. B. a) Zonas aromáticas de  $^1\text{H}$ -RMN (90°C, TCE) de los polímeros **2A<sub>9</sub>** y **2B<sub>1</sub>**. b) Ampliación del intervalo 7.4-7.2 ppm.

Los rendimientos de las polymerizaciones para **2A** que se exponen en la **Tabla 3.6** se refieren a las fracciones de polímero que se disolvieron en cloroformo en el segundo proceso de purificación en Soxhlet.

Como se puede observar, los parámetros de masa y rendimientos variaron mucho en función de las diferentes modificaciones en las condiciones de reacción. Así, la reacción **2A<sub>1</sub>** permitía obtener un polímero de buenas características, pero el tiempo de reacción era demasiado corto y se comprobó que la variación en pocos minutos conducía a un material

sobrepolymerizado poco útil. **2A<sub>2</sub>** y **2A<sub>3</sub>** dieron como resultado unos polímeros de muy alto peso molecular y polidispersidades cercanas a 2, pero con rendimientos bajos.

Finalmente, se llegó a la conclusión de que las mejores condiciones de reacción fueron las de **2A<sub>9</sub>**, pues permiten la obtención de un polímero de alto peso molecular, con una polidispersidad aceptable y un rendimiento bueno, aunque moderado. Cuando esta reacción se escaló (x4), el resultado no fue positivo, obteniéndose un polímero de bajo peso molecular y soluble en diclorometano ( $M_n = 26$ ,  $M_w = 65$  y  $D_M = 2.4$ ).

**Tabla 3.5.** Distintas condiciones de reacción para la síntesis de **P(PDI-T)<sub>2</sub>-Ph<sub>2</sub>-DPP** **2A**.

Entrada	Catalizador	M (mol/L)	T <sup>a</sup> (°C)	T <sup>o</sup>	Rendimiento (%)
<b>2A<sub>1</sub></b>	Pd(OAc) <sub>2</sub>	0.15	125	5 min	41
<b>2A<sub>2</sub></b>	Pd(OAc) <sub>2</sub>	0.1	100	2h	7
<b>2A<sub>3</sub></b>	Pd(OAc) <sub>2</sub>	0.1	120	33 min	30
<b>2A<sub>4</sub></b>	Pd(OAc) <sub>2</sub>	0.05	100	19h	75 (DCM) <sup>a</sup>
<b>2A<sub>5</sub></b>	Pd(OAc) <sub>2</sub>	0.05	120	19h	27
<b>2A<sub>6</sub></b>	Pd(OAc) <sub>2</sub>	0.15	120	25 min	9
<b>2A<sub>7</sub></b>	Pd(OAc) <sub>2</sub>	0.15	100	2h	2.5
<b>2A<sub>8</sub></b>	Pd(OAc) <sub>2</sub>	0.1	100	4h	5
<b>2A<sub>9</sub></b>	Pd <sub>2</sub> (dba) <sub>3</sub>	0.1	100	2h	44

<sup>a</sup>DCM es diclorometano, el polímero se disolvió completamente durante la purificación con este disolvente en Soxhlet.



**Tabla 3.6.** Parámetros de masa de los polímeros *P(PDI-T)<sub>2</sub>-Ph<sub>2</sub>-DPP* **2A** y **2B**.

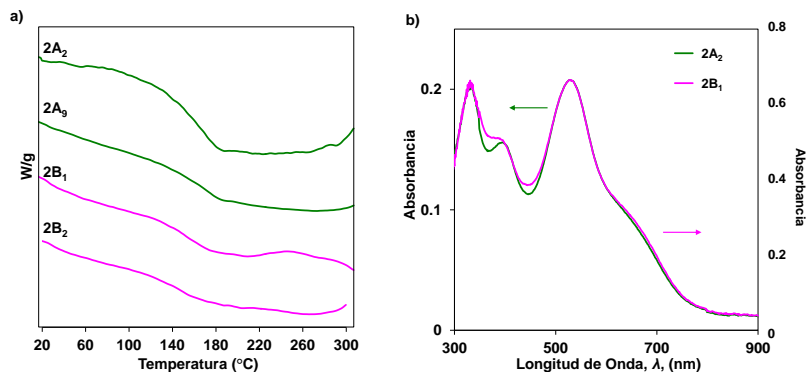
Entrada	M <sub>n</sub> (KDa)	M <sub>w</sub> (KDa)	D <sub>M</sub>	T <sub>c</sub> <sup>a</sup> (°C)	T <sub>d</sub> <sup>b</sup> (°C)
<b>2A<sub>1</sub></b>	62	213	3.4	-	-
<b>2A<sub>2</sub></b>	131	264	2.8	155.3	422
<b>2A<sub>3</sub></b>	101	365	3.6	155.3	429
<b>2A<sub>4</sub></b>	15	25	1.7	-	-
<b>2A<sub>5</sub></b>	28	117	4.2	-	-
<b>2A<sub>6</sub></b>	53	181	3.4	-	-
<b>2A<sub>7</sub></b>	96	264	2.8	-	-
<b>2A<sub>8</sub></b>	17	41	2.4	-	-
<b>2A<sub>9</sub></b>	108	389	3.6	162.9	429
<b>2B<sub>1</sub><sup>c</sup></b>	28	74	2.7	149.3	430
<b>2B<sub>2</sub><sup>d</sup></b>	28	63	2.2	143.4	427

<sup>a</sup>Temperatura de cristalización; <sup>b</sup>temperatura de degradación, definida como la pérdida del 5% del peso de la muestra. <sup>c</sup>Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub> (0.02 eq), PPh<sub>3</sub> (0.16 eq), aliquat 336 (0.2 eq), 18-corona-6 (2 eq), K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (1 eq), tolueno (0.2M), 110°C, 1h. <sup>d</sup>Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub> (0.02 eq), PPh<sub>3</sub> (0.16 eq), aliquat 336 (0.2 eq), K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (4.1 eq), tolueno (0.05M), 110°C, 1h.

El análisis de los espectros de <sup>1</sup>H-RMN (**Figura 3.33B**) de los polímeros **2A** y **2B** pone de manifiesto algunas diferencias estructurales entre ambos materiales. En el espectro de **2A** aparece un pico a 9.12 ppm (muy parecido al que se detectó en el espectro del polímero **1A** a 9.10 ppm) y otras señales, como las que hay a 7.75 ppm, 7.50 ppm y 7.29 ppm (**Figura 3.33B.b**), las cuales están ausentes en el espectro del polímero **2B**, y son atribuibles a defectos por entrecruzamientos no deseados y/o a la presencia de regioisómeros 1,6 de PDI y/o diferentes grupos terminales.

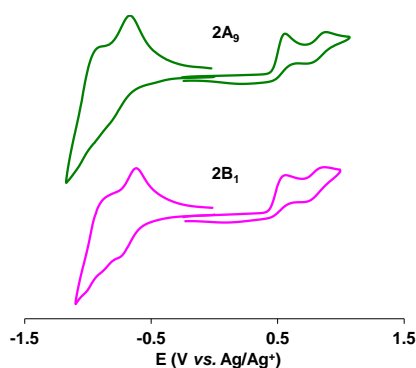
En la **Figura 3.34a** se encuentran los termogramas DSC de los polímeros **2A<sub>2</sub>**, **2A<sub>9</sub>**, **2B<sub>1</sub>** y **2B<sub>2</sub>**, los cuales evidencian procesos de cristalización a distintas temperaturas, que se pueden volver a relacionar con la magnitud de M<sub>n</sub> y/o la presencia de defectos estructurales. El análisis TGA de los polímeros **2** establece la temperatura de degradación alrededor de los 430°C, tomando valores muy parecidos en todos los casos (**Tabla 3.7**).

Los espectros UV-Vis de absorción de los polímeros **2A<sub>2</sub>** y **2B<sub>1</sub>** presentan los máximos de absorción a las mismas longitudes de onda, 334 nm, 395 nm y 527 nm, aunque en esta ocasión el espectro de **2B** está menos definido que el de **2A**, lo que probablemente se deba a la diferencia de peso molecular entre los polímeros comparados (**Figura 3.34b**).



**Figura 3.34.** a) Termogramas DSC de los polímeros **2A<sub>2</sub>**, **2A<sub>9</sub>**, **3B<sub>1</sub>** y **2B<sub>2</sub>**. b) Espectros de absorción UV-Vis de los polímeros **2A<sub>2</sub>** y **2B<sub>1</sub>**, depositados por “spin coating” desde sendas disoluciones en  $\text{CHCl}_3$  (5-10 mg/mL).

Las voltametrías cíclicas de los polímeros **2A<sub>9</sub>** y **2B<sub>1</sub>** se muestran en la **Figura 3.35**, realizadas en película sobre un electrodo de platino (electrodo de trabajo), con contraelectrodo también de platino y electrodo de referencia de  $\text{Ag}/\text{AgNO}_3$ , en el seno de una disolución de  $\text{Bu}_4\text{NPF}_6$  0.1 M en acetonitrilo. Las voltametrías son muy similares, presentando *onsets* de oxidación y reducción cercanos (**2A<sub>9</sub>** = 0.446 eV/-0.62 eV y **2B<sub>1</sub>** = 0.436 eV/-0.56 eV), por lo que estos polímeros exhiben propiedades redox muy parecidas. En la **Tabla 3.7** se exponen los parámetros optoelectroquímicos promedio de los polímeros **2A** y **2B**, y los valores calculados de HOMO y LUMO. Los ( $E_g^{\text{opt}}$ ) se calcularon como las intersecciones de las tangentes a las curvas descendentes de las bandas de absorción y el eje de abscisas. Ambos polímeros presentan gaps ópticos prácticamente iguales. Los valores promedio de los LUMOs son -4.18 eV para el polímero **2A** y -4.25 eV para el **2B** y los de los HOMOs calculados coinciden si se calculan con  $E_g^{\text{opt}}$ ; pero si se calculan con  $E_g^{\text{VC}}$  difieren en 0.05 eV.



**Figura 3.35.** Voltametrías cíclicas de **2A<sub>9</sub>** (línea verde) y **2B<sub>1</sub>** (línea rosa) medidas como películas inmersos en una disolución de  $\text{Bu}_4\text{NPF}_6$  0.1 M en acetonitrilo.

**Tabla 3.7.** Parámetros ópticos y electroquímicos del polímero **P(PDI-T)<sub>2</sub>-Ph<sub>2</sub>-DPP 2**.

Polímero	Absorbancia $\lambda_{\max}$ (nm) <sup>a</sup>	$E_g^{opt}$ (eV) <sup>b</sup>	$E_g^{VC}$ (eV) <sup>c</sup>	HOMO (eV) <sup>d</sup>	LUMO (eV) <sup>e</sup>
<b>P(PDI-T)<sub>2</sub>-Ph<sub>2</sub>-DPP 2A</b>	527.00±0.04*	1.63±0.20*	1.061±0.002*	-5.81/-5.24	-4.18
<b>P(PDI-T)<sub>2</sub>-Ph<sub>2</sub>-DPP 2B</b>	527	1.61±0.20*	0.99±0.06*	-5.86/-5.24	-4.25

<sup>a</sup> Los espectros de absorción se midieron en estado sólido (película depositada por *spin coating*, 5-10 mg/mL cloroformo). <sup>b</sup>  $E_g^{opt}$  (eV) se determinó por la intersección de la tangente a la curva descendente de la banda de absorción y el eje de abscisas. <sup>c</sup>  $E_g^{VC}$  (eV) se calculó como  $\overline{E_{red1}} - \overline{E_{ox1}}$ . <sup>d</sup> El HOMO (eV) se calculó como LUMO -  $E_g$  (eV). <sup>e</sup> El LUMO (eV) se calculó como  $-|E_{red1} + 4.8|$ . \* Error estándar calculado con un intervalo de confianza del 90%.

Los datos experimentales expuestos dejan claro que los polímeros **2A** y **2B** son estructuralmente diferentes a causa de posibles ramificaciones no deseadas, de la presencia de diferentes grupos terminales y del uso de monómeros de PDI **12** sustituidos en las posiciones 1,7 y 1,6, aunque en este caso, las propiedades optoelectroquímicas se pueden considerar muy similares. No en vano, es necesario optimizar las condiciones de reacción HAD para producir un polímero sin defectos, además hay que solventar el problema del escalado de la reacción.

Los valores de los orbitales frontera HOMO y LUMO y la intensa absorción de luz visible en un rango muy amplio sugieren que el polímero **2** es un firme candidato para ser incluido como material aceptor en dispositivos fotovoltaicos APSC de BHJ frente a dadores con las propiedades correctas.

### 3.4.2. Síntesis y caracterización de moléculas pequeñas basadas en dicetopirrolopirroles y perilenodiimidias

En la sección de antecedentes se ha destacado que el actual record de eficiencia en dispositivos fotovoltaicos orgánicos “*non-fullerene solar cells*” está en posesión de moléculas pequeñas aceptoras. Por otra parte, resulta interesante comparar materiales poliméricos con sus análogos en molécula pequeña para poder detectar las ventajas y desventajas de cada tipo de material. Por estas razones, se diseñaron, se sintetizaron y se caracterizaron moléculas pequeñas análogas a los polímeros descritos (**Figura 3.36**).

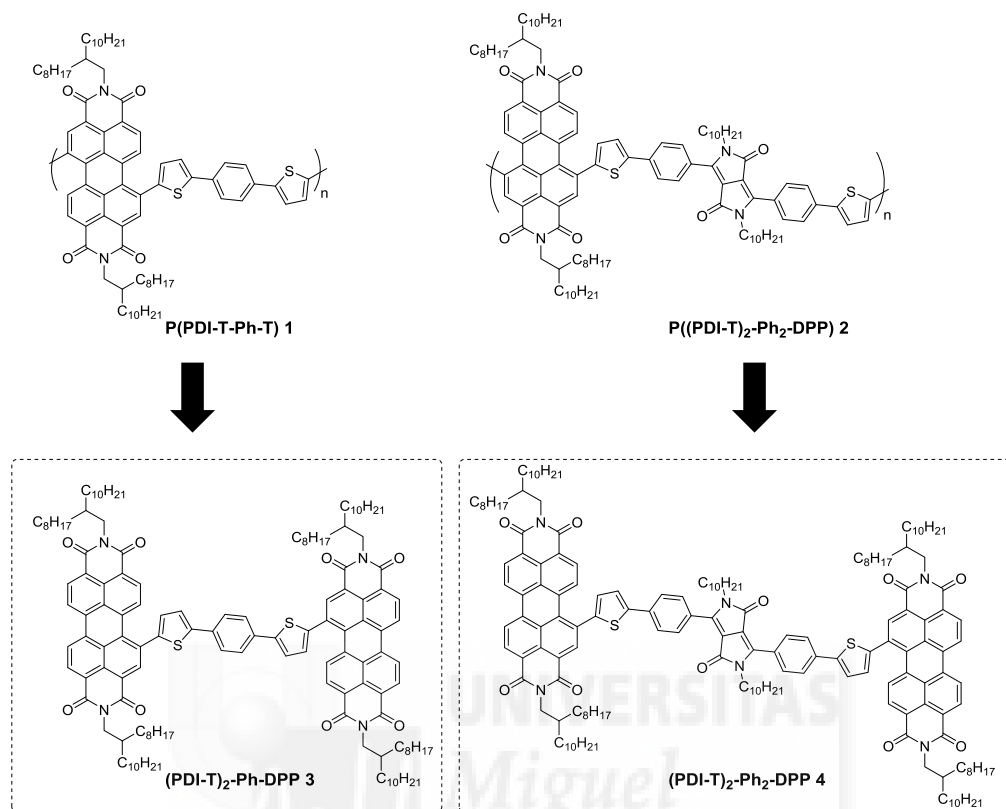
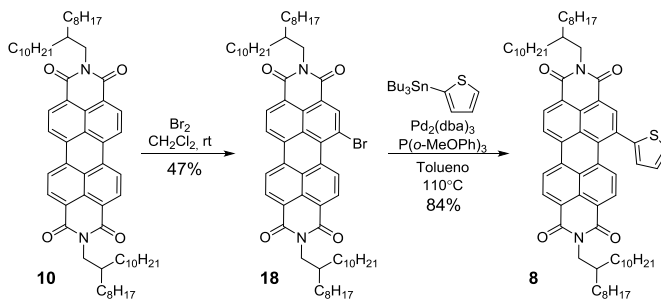


Figura 3.36. Estructura de las moléculas pequeñas 3 y 4, análogas estructuralmente a los polímeros 1 y 2 respectivamente.

### 3.4.2.1. Síntesis y caracterización de moléculas precursoras e intermedios de reacción

La *N,N'*-di(2-octildodecil)-1-tien-2-il-3,4,9,10-perilenotetracarboxidiimida (PDI **8**) se sintetizó a partir de la PDI **18** (*N,N'*-di(2-octildodecil)-1-bromo-3,4,9,10-perilenotetracarboxidiimida)<sup>233</sup> y el 2-(tributilestanil)tiofeno mediante una reacción de acoplamiento de Stille (**Esquema 3.11**) con un 84% de rendimiento.

<sup>233</sup> J. Zhang, S. Singh, D. K. Hwang, S. Barlow, B. Kippelen, S. R. Marder, *J. Mater. Chem. C*, **2013**, *1*, 5093.

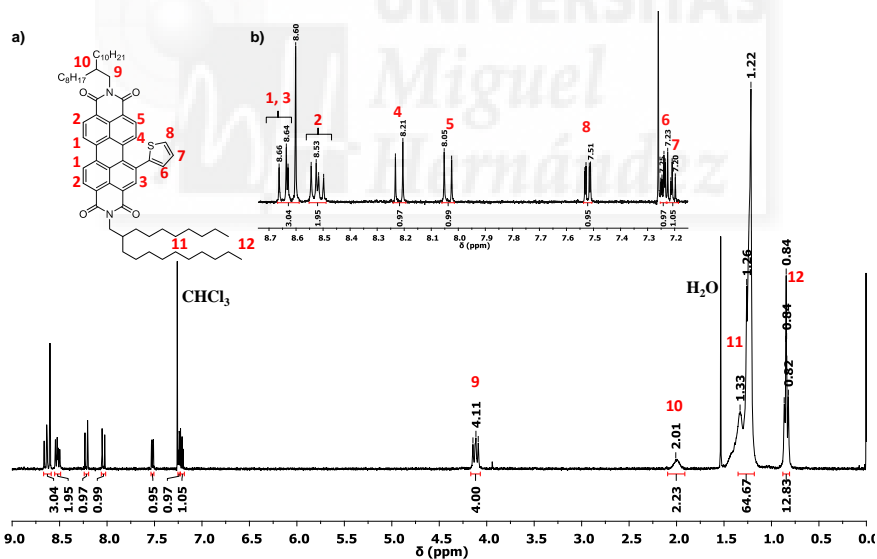


**Esquema 3.11.** Ruta de síntesis de la PDI **8**.

Este derivado **8** es un sólido burdeos, soluble en disolventes orgánicos comunes, como el cloroformo, el diclorometano y el tolueno. Además, resultó fotolábil en disolución y, probablemente, en estado sólido, por lo que hubo que almacenarlo protegido de la luz.

Se caracterizó mediante  $^1\text{H-RMN}$ ,  $^{13}\text{C-RMN}$ , UV-Vis, IR y espectrometría de masas MALDI-TOF.

Los espectros de  $^1\text{H-RMN}$  y de  $^{13}\text{C-RMN}$  se obtuvieron en cloroformo deuterado. En el espectro de protón se pueden asignar todas las señales, aunque las atribuidas a los protones 1 y 3 del esqueleto de perileno aparecen superpuestas (**Figura 3.7**).



El espectro de  $^{13}\text{C-RMN}$  (**Figura 3.38a**) presenta una complejidad considerable, aunque se distiguen las cuatro señales pertenecientes a los carbonos carbonílicos a 163.9, 163.9, 163.7 y 163.6 ppm respectivamente (**Figura 3.38b**).

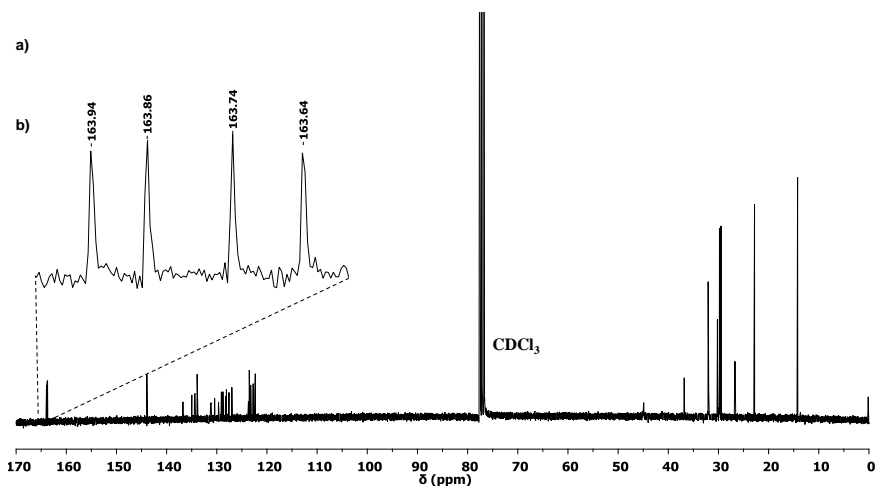


Figura 3.38. a) Espectro  $^{13}\text{C}$ -RMN (25°C,  $\text{CDCl}_3$ ) de la PDI **8** y b) ampliación de la región entre 163.30 y 164.20 ppm (carbonos carbonílicos).

El espectro de masas MALDI-TOF experimental (Figura 3.39a) se ajusta al teórico (Figura 3.39b).

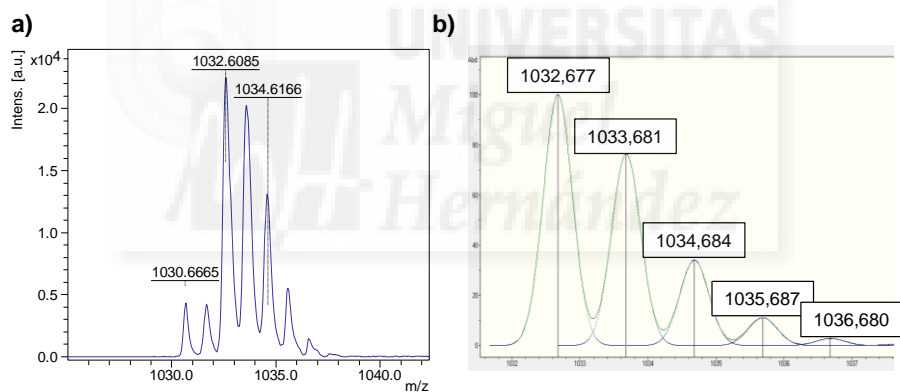
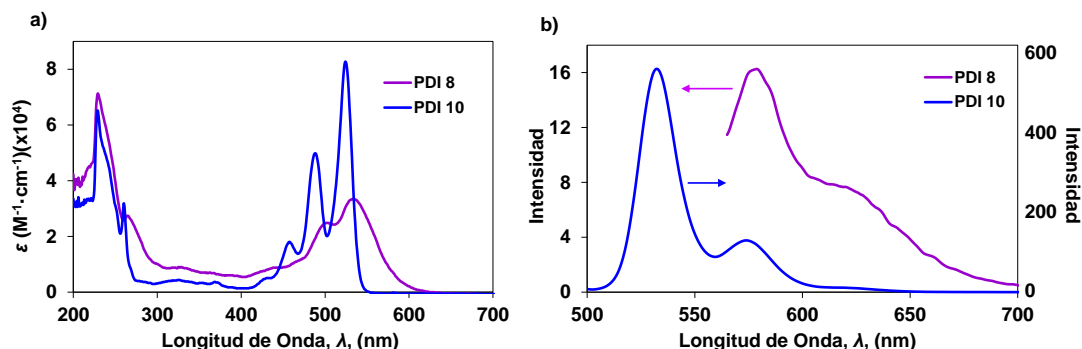


Figura 3.39. a) Patrón isotópico experimental de la PDI **8** y b) patrón isotópico teórico del mismo derivado.

La espectrofotometría UV-Vis se llevó a cabo en diclorometano. En la Figura 3.40a se presenta el espectro de absorción de la PDI **8** y se compara con el de la PDI **10**. Debido a que las interacciones  $\pi$ - $\pi$  intermoleculares se ven incrementadas por la presencia del anillo de tiofeno, el espectro de absorción de **8** presenta una estructura menos fina que el de **10**. También se puede atribuir a este incremento de las interacciones intermoleculares el hecho de que los coeficientes de extinción molar ( $\epsilon$ ) de la PDI **8** sean prácticamente 2.5 veces inferiores que los de la PDI **10**. Además, los máximos de absorción de la PDI **8** (502 nm y 534 nm) se encuentran batocrómicamente desplazados respecto a los de la PDI **10** (488 nm y 524 nm), por la extensión de la conjugación del sistema en el primer caso.

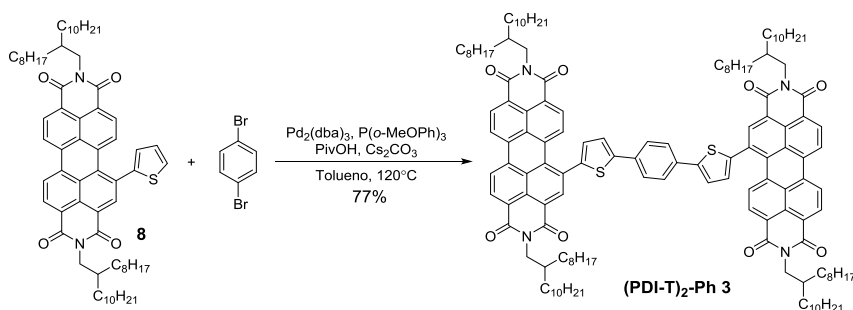
Los experimentos de fluorescencia se realizaron en diclorometano (**Figura 3.40b**). El máximo de emisión fluorescente de la PDI **8** aparece a 579 nm cuando se fotoexcita a 534 nm, mientras que en el caso de la PDI **10**, éste aparece en 576 tras excitar a 524 nm.



**Figura 3.40.** a) Espectros UV-Vis de la PDI **8** (línea violeta) y la PDI **10** (línea azul) en diclorometano. b) Espectros de fluorescencia de a PDI **8** (línea violeta) y la PDI **10** (línea azul) en el mismo disolvente.

### 3.4.2.2. Síntesis y caracterización de la díada (PDI-T)<sub>2</sub>-Ph 3

La estructura de la díada (PDI-T)<sub>2</sub>-Ph **3** es análoga a la del polímero **1** e incluye dos unidades de perilendiimida enlazadas a través de sus posiciones 1 por un puente 5,5'-[1,4-fenilenbis(tien-5,2-diil)], dando lugar a una molécula altamente conjugada. La reacción se llevó a cabo en las mismas condiciones que la reacción de síntesis del polímero **2A**,. Aunque está descrito que una proporción aditivo/base 0.3:2.3 se utiliza frecuentemente y con éxito en la síntesis por HAD de moléculas pequeñas,<sup>234</sup> se conservó la proporción 1:3 ácido piválico/carbonato de cesio para no alterar las condiciones de referencia. El producto se obtuvo como un sólido negro con un 77% de rendimiento, mediante un acoplamiento de HAD entre la perilendiimida **8** y el 1,4-dibromobenceno comercial (**Esquema 3.12**).



**Esquema 3.12.** Síntesis de la díada **3** por acoplamiento HAD.

Esta nueva díada es soluble sobre todo en cloroformo y tetracloroetano, parcialmente soluble en diclorometano y tolueno e insoluble en acetona y metanol.

<sup>234</sup> M. Lafrance, K. Fagnou, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, *128*, 16496.

(PDI-T)<sub>2</sub>-Ph **3** se caracterizó mediante <sup>1</sup>H-RMN, <sup>13</sup>C-RMN, UV-Vis, IR y espectrometría de masas MALDI-TOF, y además se estudió electroquímicamente.

El espectro de <sup>1</sup>H-RMN se tomó en cloroformo deuterado. Discho espectro es bastante complejo pero bien resuelto, por lo que se logró asignar la mayoría de las señales (Figura 3.41). Se diferencian claramente los cuatro protones del benceno central a 7.67 ppm y los de los tiofenos a 7.41 y 7.20 ppm. El espectro de <sup>13</sup>C-RMN se realizó en TCE deuterado a 60°C para mejorar la solubilidad del analito (Figura 3.42). Se pueden observar las cuatro señales correspondientes a los ocho carbonos carbonílicos (163.4, 163.6, 163.5 y 163.4 ppm), iguales entre ellos dos a dos.

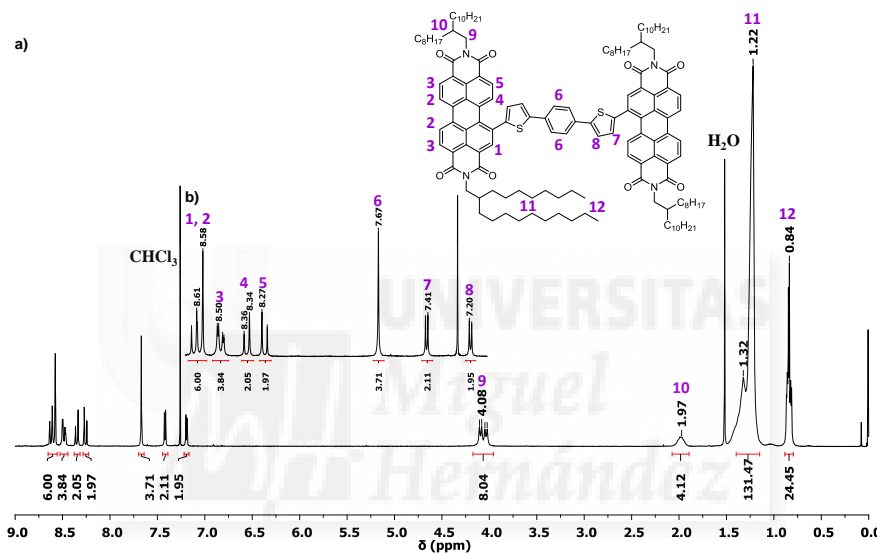


Figura 3.41. a) <sup>13</sup>C-RMN (35°C, CDCl<sub>3</sub>) de (PDI-T)<sub>2</sub>-Ph **4**; <sup>1</sup>H-RMN (35°C, CDCl<sub>3</sub>) de (PDI-T)<sub>2</sub>-Ph **4**; b) ampliación de la zona aromática.



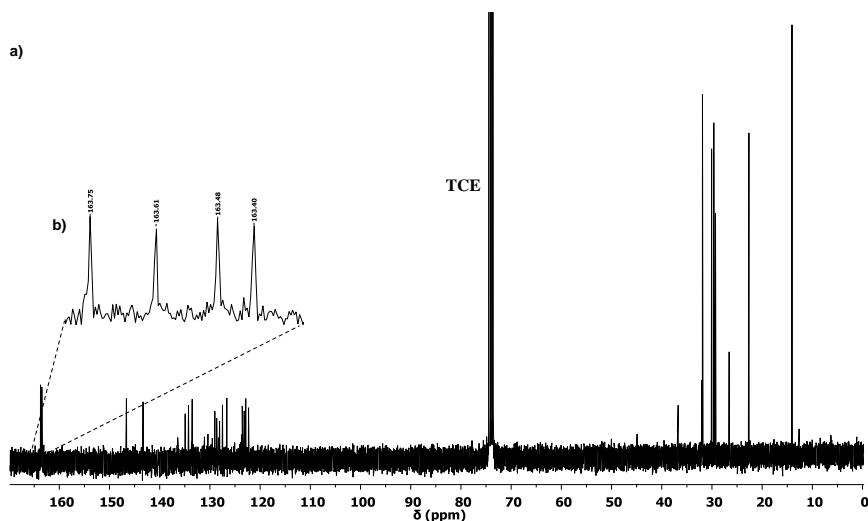


Figura 3.42. a)  $^{13}\text{C}$ -RMN ( $60^\circ\text{C}$ , TCE) de  $(\text{PDI-T})_2\text{-Ph 4}$ ; b) Ampliación de la región a 163.30-163.80 ppm.

El patrón isotópico experimental de la díada **4** es muy parecido al patrón isotópico teórico (Figura 3.43).

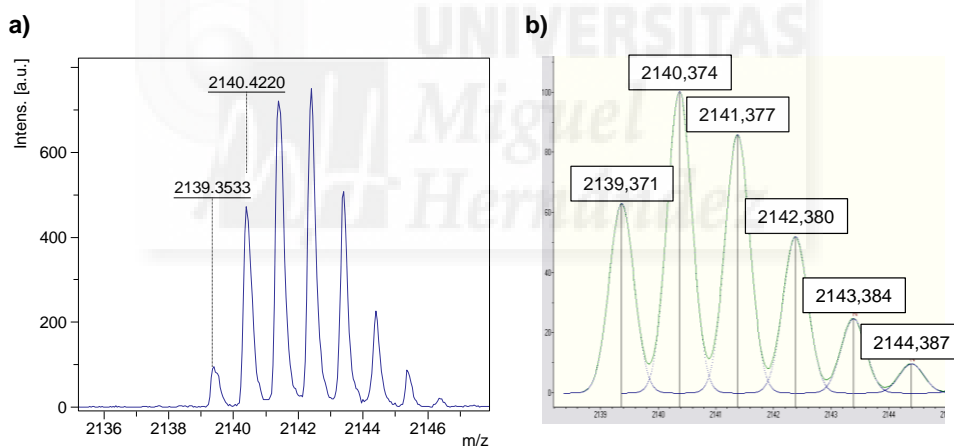
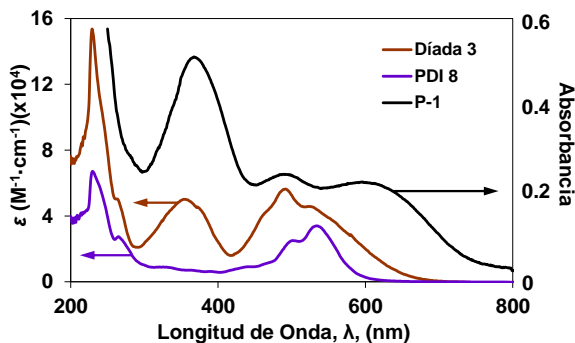


Figura 3.43. a) Patrón isotópico experimental de la díada  $(\text{PDI-T})_2\text{-Ph 3}$  y b) patrón isotópico teórico del mismo derivado.

El estudio UV-Vis de la díada **3** se hizo en diclorometano. En la Figura 3.44 se muestran los espectros de absorción de la díada **3**, de la PDI **8** y del polímero **1A** (disolución en cloroformo). El espectro de la díada presenta una estructura más gruesa y ancha que el de la PDI **8**, llegando hasta casi a los 700 nm, lo que se debe a la existencia de solapamiento de los orbitales entre las unidades de PDI a través del puente conjugado, lo que conduce a fuertes interacciones entre dichas unidades en el estado fundamental. Como se esperaba, los coeficientes de extinción molar de **3** son superiores a los del perileno de referencia, más del doble en muchos casos; por ejemplo, el  $\epsilon$  de la díada **3** a 491 nm es  $5.6 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \times \text{cm}^{-1}$ , y el correspondiente a 502 nm de **8** es  $2.5 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \times \text{cm}^{-1}$ . Además, se aprecia la aparición de un

máximo relativo a 355 nm, atribuible a la unidad central de benceno conjugada con los ciclos de tiofeno.

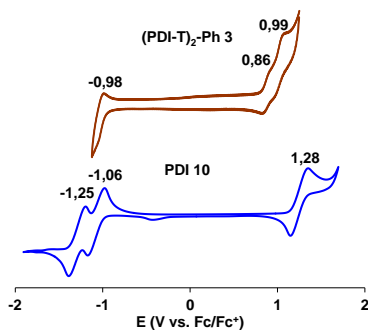
El espectro del polímero **1A** tiene una estructura diferente a la del de **3**, presentando el máximo de absorción a 366 nm (frente a 491 nm de la díada **3**) y se extiende más hacia el infrarrojo cercano, sobrepasando los 700 nm.



**Figura 3.44.** Espectro de absorción UV-Vis de la díada **3** (línea marrón), de la PDI **8** (línea violeta) y del polímero **1A** (P-1, línea negra).

Los ensayos de fluorescencia revelaron que **(PDI-T)<sub>2</sub>-Ph 3** tiene esta propiedad anulada, lo que se puede deber a un fenómeno de transferencia electrónica y/o de energía entre las unidades conjugadas.

El estudio electroquímico se llevó a cabo en una disolución de diclorometano con hexafluorofosfato de tetrabutilamonio ( $\text{Bu}_4\text{NPF}_6$ ) 0.1 M como electrolito de soporte, con electrodo de trabajo de grafito, electrodo de referencia de  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$  y contraelectrodo de Pt. En la **Figura 3.45** se comparan las voltametrías cíclicas de **(PDI-T)<sub>2</sub>-Ph 3** y la PDI **10**. La solubilidad limitada de la díada **3** dificultó este experimento, obteniéndose un voltamograma de baja calidad. Se puede apreciar cómo el *band gap* electroquímico de **3** es más estrecho que el de la PDI de referencia. Por otro lado, el derivado **3** es más fácilmente oxidable y reducible que la PDI **10**.



**Figura 3.45.** Voltametrías cíclicas de la díada **3** y la PDI **10**.

En la **Tabla 3.8** se resumen los parámetros optoelectroquímicos de **(PDI-T)<sub>2</sub>-Ph 3**, el polímero análogo **1A** y la perilenodiimida **10**. El LUMO del polímero **1A** se sitúa en un valor más negativo que la díada **3** y posiblemente el HOMO también se encuentre a menores energías, lo cual es lógico, dada la conjugación extendida del polímero. Los valores del HOMO de **3** (-5.65/-5.66 eV) no alcanzan valores tan negativos como en el caso de la PDI de referencia (-6.09/-6.08 eV), debido a que este sistema altamente conjugado es más fácilmente oxidable que la mencionada PDI, pero el valor del LUMO hace a la díada **3** mejor electrónaceptora.

**Tabla 3.8.** Parámetros ópticos y electroquímicos de **(PDI-T)<sub>2</sub>-DPP 3**, **P(PDI-T-Ph-T) 1A** y **PDI 10**.

Compuesto	Absorbancia $\lambda_{\max}$ (nm)	Emisión $\lambda_{\max}$ (nm) <sup>a</sup>	$E_g^{opt}$ (eV)	$E_g^{VC}$ (eV) <sup>d</sup>	HOMO (eV) <sup>c</sup>	LUMO (eV) <sup>f</sup>
<b>(PDI-T)<sub>2</sub>-Ph 3</b>	529 <sup>a</sup>	-	1.83 <sup>b</sup>	1.84	-5.65/-5.66	-3.82
<b>P(PDI-T-Ph-T) 1A</b>	367*	-	1.65 <sup>b*</sup>	1.21*	-6.00/-5.56	-4.35
<b>PDI 10</b>	524 <sup>a</sup>	532 <sup>h</sup>	2.35 <sup>c</sup>	2.34	-6.09/-6.08	-3.74

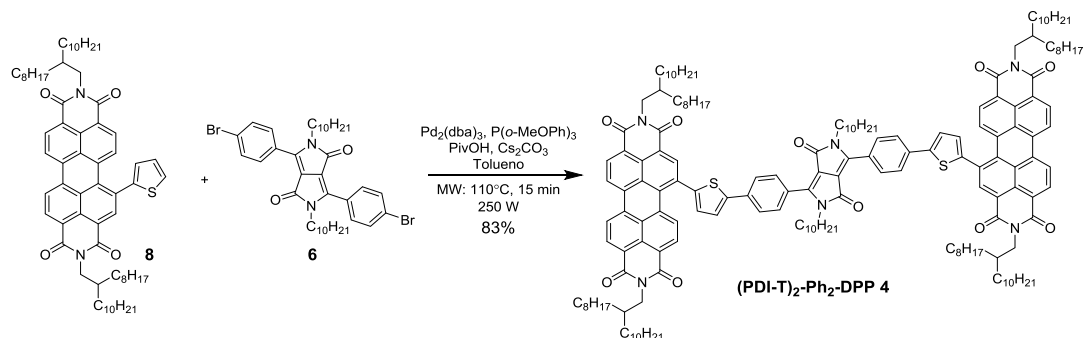
<sup>a</sup> Los espectros de absorción y emisión se midieron en diclorometano. <sup>b</sup>  $E_g^{opt}$  (eV) se determinó por la intersección de la tangente a la curva descendente de la banda de absorción y el eje de abscisas. <sup>c</sup>  $E_g^{opt}$  (eV) se determinó por la intersección de los espectros normalizados de absorción y emisión en diclorometano. <sup>d</sup>  $E_g^{VC}$  (eV) se calculó como  $E_{red1} - E_{ox1}$ . <sup>e</sup> El HOMO (eV) se calculó como  $LUMO - E_g$  (eV). <sup>f</sup> El LUMO (eV) se calculó como  $-|E_{red1}$  (vs. Fc/Fc<sup>+</sup>) + 4.8|. <sup>h</sup>  $\lambda_{exc} = 488$  nm. \* Se han omitido los errores de los parámetros.

La díada **(PDI-T)<sub>2</sub>-Ph 3**, que no presenta los problemas de solubilidad del polímero **1**, posee unas excelentes propiedades ópticas, con gran capacidad de recolección de fotones en el espectro visible, pudiendo complementar en este sentido a algunos dadores de alta eficiencia mencionados. Se trata de un aceptor de bajo *band gap*, cuyos orbitales frontera HOMO y LUMO podrían alinearse adecuadamente con los de algunos dadores para generar  $V_{OC}$  útiles en dispositivos fotovoltaicos BHJ.

### 3.4.2.3. Síntesis y caracterización de la tríada **(PDI-T)<sub>2</sub>-Ph<sub>2</sub>-DPP 4**

La tríada **(PDI-T)<sub>2</sub>-Ph<sub>2</sub>-DPP 4** también es una molécula altamente conjugada, cuya estructura, análoga a la del polímero **2**, consta de un difenilDPP central que se enlaza en las posiciones 4 de los anillos de benceno a sendas unidades de PDI en sus posiciones *bahía*, a través de anillos de tiofeno. La síntesis de esta molécula también se realizó mediante acoplamiento de HAD entre el DPP **6** y la PDI **8** (**Esquema 3.13**) y se obtuvo con un 83% de rendimiento.

Este producto es un sólido negro y brillante, soluble en cloroformo, tetracloroetano y diclorometano, parcialmente soluble en tolueno y poco soluble en metanol y acetona.

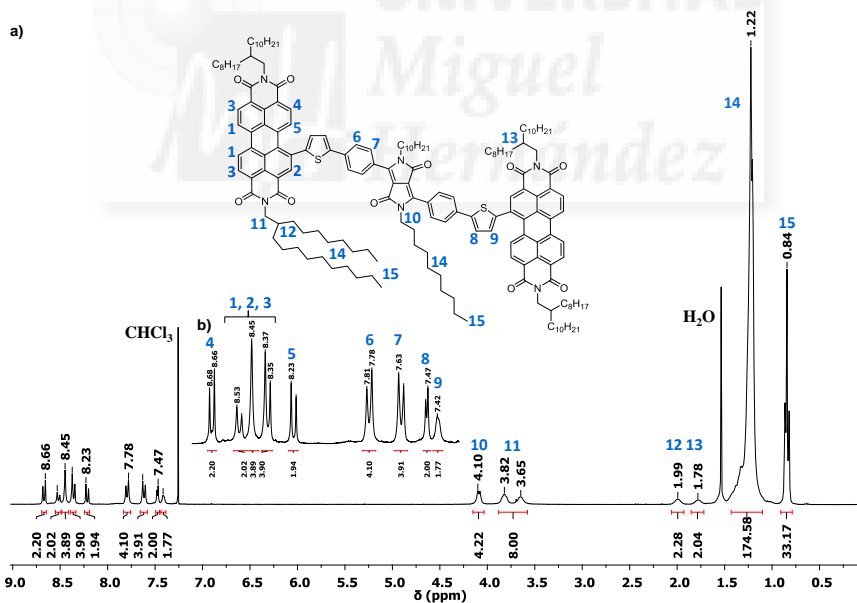


**Esquema 3.13.** Síntesis de la tríada 4 por (hetero)arilación directa entre la PDI 8 y el DPP 6.

Se caracterizó mediante  $^1\text{H-RMN}$ ,  $^{13}\text{C-RMN}$ , UV-Vis, IR y espectrometría de masas MALDI-TOF, y se hizo un estudio electroquímico.

El espectro de  $^1\text{H-RMN}$  es bastante complejo, pero se logró asignar las señales, las cuales confirman la estructura propuesta (**Figura 3.46**).

En el espectro de  $^{13}\text{C-RMN}$  (**Figura 3.47a**) se aprecian tanto los cinco carbonos carbonílicos diferentes (163.8, 163.5, 163.2, 162.9 y 162.6 ppm, **Figura 3.47b**) como el carbono etilénico A del DPP, que aparece a 110.04 ppm.



**Figura 3.46.** a)  $^1\text{H-RMN}$  (35°C,  $\text{CDCl}_3$ ) de  $(\text{PDI-T})_2\text{-Ph}_2\text{DPP 4}$ ; b) ampliación de la zona aromática.

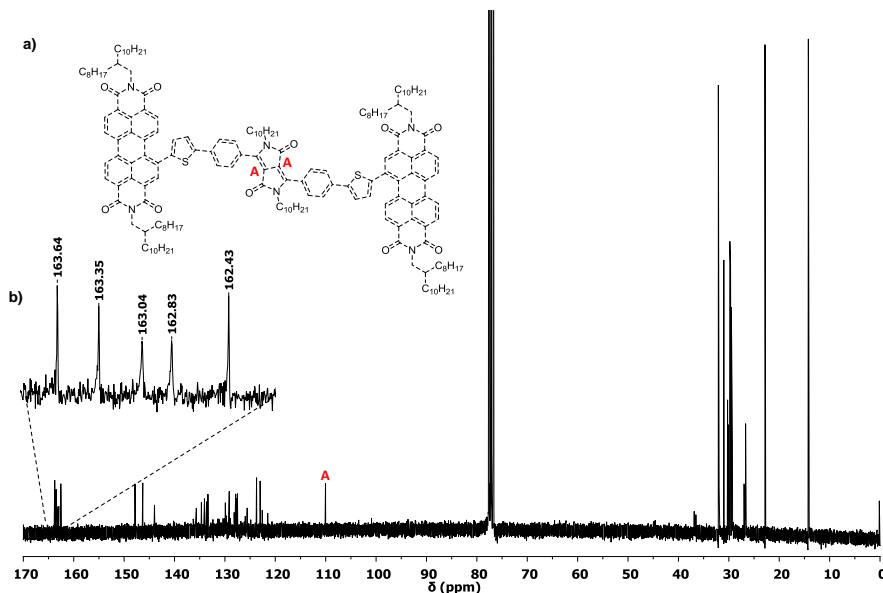


Figura 3.47. a)  $^{13}\text{C}$ -RMN ( $35^\circ\text{C}$ ,  $\text{CDCl}_3$ ) de  $(\text{PDI-T})_2\text{-Ph}_2\text{DPP 4}$ .

Por espectrometría de masas se comprobó que el patrón isotópico experimental coincide con el teórico (Figura 3.48).

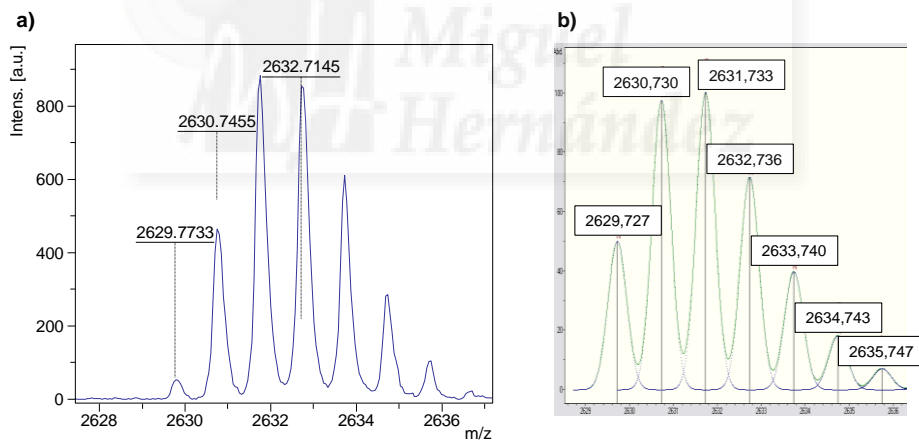


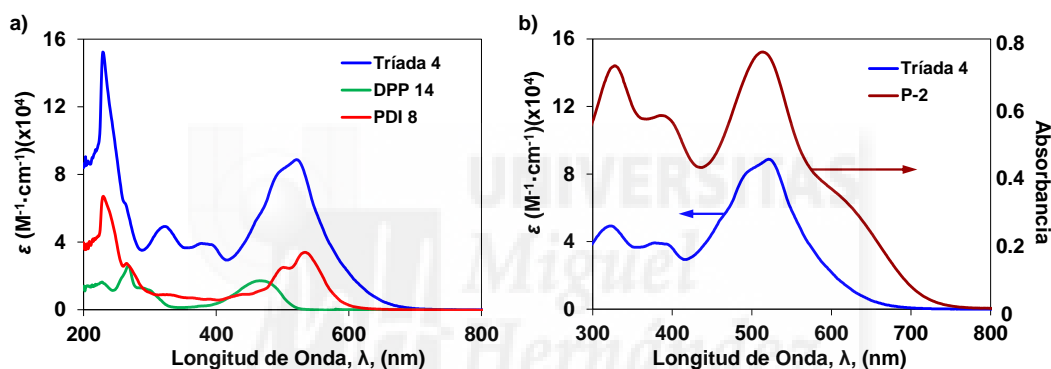
Figura 3.48. a) Patrón isotópico experimental de la díada  $(\text{PDI-T})_2\text{-Ph}_2\text{DPP 4}$  y b) patrón isotópico teórico del mismo derivado.

El estudio UV-Vis se llevó a cabo en diclorometano. En la Figura 2.49a se encuentra el espectro de absorción de la tríada **4**, comparada con los espectros del DPP **14** y la PDI **8**. El espectro de la tríada deja patente que los orbitales de las distintas unidades que forman este derivado están solapados, y por eso se dan fuertes interacciones entre ellas en estado fundamental, lo que se traduce en que el espectro de absorción abarca casi todo el espectro visible y en que presenta valores de  $\epsilon$  que prácticamente triplican los de la PDI de referencia y son seis veces superiores a los de DPP **14**. Se puede hablar de una adición

sinérgica, en la que la molécula resultante absorbe más que la suma aritmética de las absorbancias de las unidades por separado.

Cuando se compara el espectro de absorción de **4** con el del polímero **2A** (disolución en cloroformo, **Figura 3.49b**) se observa una estructura muy similar. El polímero **2** está totalmente conjugado y presenta dos máximos relativos entre 300 y 800 nm (330 nm y 391 nm) a  $\lambda$  superiores que los dos máximos relativos correspondientes a la tríada **4** (322 nm, 380 nm), sin embargo, el máximo absoluto en ese intervalo de la tríada **4** aparece a energías más bajas (521 nm) que en el caso del polímero **2** (514 nm), hecho que se podría atribuir a la presencia de ramificaciones y/o  $\beta$ -acoplamiento en la estructura del polímero.

No se detectó emisión fluorescente para la tríada **4**, lo que se atribuye a una desactivación de la misma por fenómenos de transferencia de carga y/o electrónica entre las unidades de la molécula.



**Figura 3.49.** Espectro de absorción UV-Vis de a) la tríada **4** (línea azul), del DPP **14** (línea verde) y de la PDI **8** (línea roja) y b) la tríada **4** (línea azul), del polímero **2A** (P-2, línea marrón).

Los análisis electroquímicos se llevaron a cabo en una disolución de diclorometano con hexafluorofosfato de tetrabutilamonio ( $\text{Bu}_4\text{NPF}_6$ ) 0.1 M como electrolito de soporte, con electrodo de trabajo de grafito, electrodo de referencia de  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$  y contraelectrodo de Pt. En la **Figura 3.50** se puede observar la voltametría cíclica de  $(\text{PDI-T})_2\text{-Ph}_2\text{-DPP 4}$  comparada con las del PDI **10** y la DPP **14**. El voltamograma de la tríada **4** resulta complejo, con cuatro ondas de oxidación (0.61 eV, 1.01 eV, 1.19 eV y 1.22 eV) y tres de reducción (-0.97 eV, -1.09 eV y -1.22 eV). La tríada **4** es un material de bajo *band gap* (1.58 eV) más fácilmente oxidable y reducible que los compuestos de referencia.

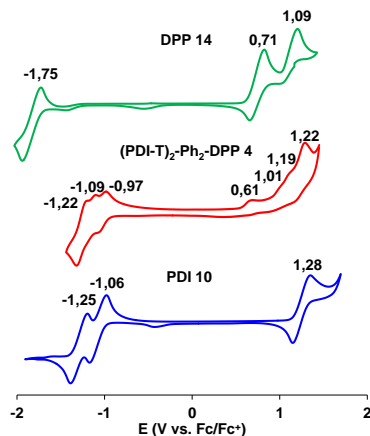


Figura 3.50. Voltametrías cíclicas de la tríada **4**, el DPP **14** y la PDI **10**.

En la **Tabla 3.9** se encuentran los parámetros optoelectroquímicos de la tríada **4**, del polímero **2A**, de la PDI **10** y del DPP **14**. Una vez más, el polímero análogo estructural (**2A**) presenta un LUMO más negativo (0.35 eV) que la molécula pequeña (tríada **4**) a causa de la extensión de la conjugación en el primer caso. El valor de los orbitales frontera HOMO es similar en estos materiales, y se sitúan en valores más o menos negativos en función de si se calculan utilizando el  $E_g^{opt}$  o el  $E_g^{VC}$ . En comparación con las moléculas de referencia, **4** resulta un material de *band gap* más estrecho con un valor de LUMO que lo hace mejor aceptor de electrones.

**Tabla 3.9.** Parámetros ópticos y electroquímicos de (PDI-T)<sub>2</sub>-Ph<sub>2</sub>-DPP **4**, P(PDI-T)<sub>2</sub>-Ph<sub>2</sub>-DPP **2A**, PDI **10** y DPP **14**.

Compuesto	Absorbancia $\lambda_{max}$ (nm) <sup>a</sup>	Emisión $\lambda_{max}$ (nm) <sup>a</sup>	$E_g^{opt}$ (eV)	$E_g^{VC}$ (eV) <sup>d</sup>	HOMO (eV) <sup>e</sup>	LUMO (eV) <sup>f</sup>
(PDI-T) <sub>2</sub> -Ph <sub>2</sub> -DPP <b>4</b>	521	-	2.09 <sup>b</sup>	1.58	-5.92/-5.41	-3.83
P(PDI-T) <sub>2</sub> -Ph <sub>2</sub> -DPP <b>2A</b>	527*	-	1.63 <sup>b*</sup>	1.06*	-5.81/-5.24	-4.18
PDI <b>10</b>	524	532 <sup>h</sup>	2.35 <sup>c</sup>	2.34	-6.09/-6.08	-3.74
DPP <b>14</b>	466	525 <sup>i</sup>	2.47 <sup>c</sup>	2.46	-5.52/-5.51	-3.05

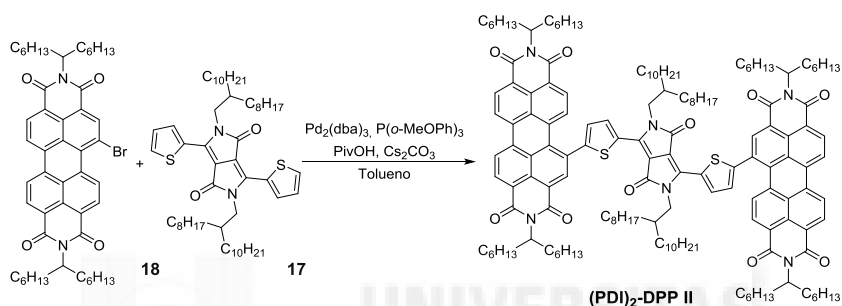
<sup>a</sup> Los espectros de absorción y emisión se midieron en diclorometano. <sup>b</sup>  $E_g^{opt}$  (eV) se determinó por la intersección de la tangente a la curva descendente de la banda de absorción y el eje de abscisas. <sup>c</sup>  $E_g^{opt}$  (eV) se determinó por la intersección de los espectros normalizados de absorción y emisión en diclorometano. <sup>d</sup>  $E_g^{VC}$  (eV) se calculó como  $E_{red1} - E_{ox1}$ . <sup>e</sup> El HOMO (eV) se calculó como LUMO -  $E_g$  (eV). <sup>f</sup> El LUMO (eV) se calculó como  $-|E_{red1}$  (vs. Fc/Fc<sup>+</sup>) + 4.8|. <sup>h</sup>  $\lambda_{exc}$  = 488 nm. <sup>i</sup>  $\lambda_{exc}$  = 466 nm. \* Se han omitido los errores de los parámetros.

La molécula pequeña **4** presenta muchas características favorables que la hacen una candidata prometedora como material aceptor en dispositivos fotovoltaicos BHJ: es suficientemente soluble en disolventes tanto clorados como no clorados para poderla depositar por *spin coating*, su rango de absorción abarca prácticamente todo el espectro

visible, por lo que podría contribuir a la recolección de fotones, es un material de bajo *band gap* con valores de HOMO y LUMO que se podrían alinear eficazmente con los de diversos materiales dadores.

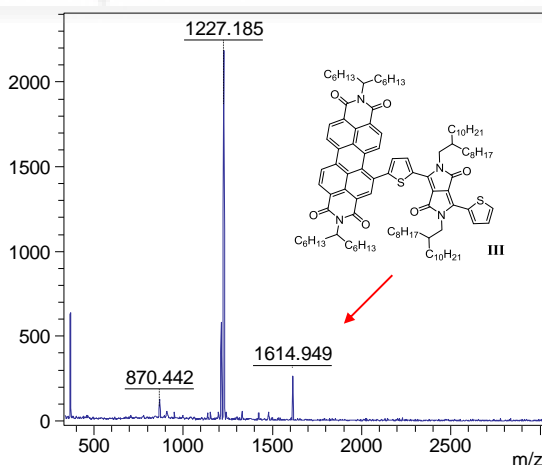
#### 3.4.2.4. Síntesis de la tríada (PDI)<sub>2</sub>-DPP II

Tras el intento de síntesis infructuoso del polímero **I** por HAD, se intentó sintetizar un producto más sencillo, análogo al polímero **I**, la tríada (PDI)<sub>2</sub>-DPP **II**, a través de HAD. La síntesis que se propuso se refleja en el **Esquema 3.14**, que consistió en el acoplamiento HAD entre la 1-bromoPDI **18** y el ditienilDPP **17**.



**Esquema 3.14.** Esquema de reacción HAD para la síntesis de la molécula pequeña **II**.

En esa ocasión tampoco se obtuvo el producto objetivo (**II**), no obstante se pudo detectar el producto de monoacoplamiento **III** (que se muestra en la **Figura 3.51**) por medio de espectrometría de masas MALDI-TOF. El producto **III** no se pudo aislar debido a la alta cantidad y proporción de productos secundarios en el crudo de reacción.



**Figura 3.51.** Espectro de masas del crudo de reacción de síntesis de (PDI)<sub>2</sub>-DPP **II** en el que se detecta el producto **III**.

La inestabilidad de la BrPDI en condiciones básicas a altas temperaturas y la inadecuada reactividad de la posición 1 para reacciones de HAD podrían explicar esta falta

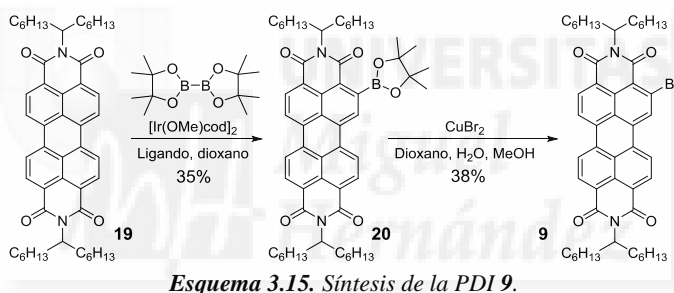


de resultados positivos, sin embargo, es necesario ampliar estas investigaciones con el fin de determinar si existen unas condiciones adecuadas para llevar a cabo con éxito esta reacción.

### 3.4.2.5. Síntesis y caracterización de la tríada *o*-(PDI)<sub>2</sub>-DPP 5

Parece que la reacción de acoplamiento por HAD no funciona adecuadamente con PDIs mono o dibromadas en sus posiciones 1, 7 y 6, por lo que surgió el interrogante de si esta reacción funcionaría con derivados de PDI bromados en sus posiciones *orto*. Con el objeto de saber cuán idónea es esta posición, se llevó a cabo una reacción de acoplamiento por HAD entre la *o*-BrPDI **9** (Esquema 3.4) y el DPP **10**. En esta ocasión sí se obtuvo el producto buscado, la tríada *o*-(PDI)<sub>2</sub>-DPP **5**.

Para obtener esta molécula pequeña, basada en PDIs y DPPs, se necesitó el PDI **9**, que es una PDI bromada en su posición 2. Se sintetizó con un 38% de rendimiento, a partir de la diimida del ácido *N,N'*-bis(1-hexilheptil)-2-(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaborolan-2-il)-perileno-3,4:9,10-tetracarboxílico (**20**),<sup>235</sup> el cual se hizo reaccionar con CuBr<sub>2</sub> en disolución de dioxano, agua y metanol (Esquema 3.15).



Este derivado (PDI **9**), que es soluble en disolventes orgánicos comunes (CHCl<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, tolueno), se caracterizó por <sup>1</sup>H-RMN, <sup>13</sup>C-RMN, UV-Vis, IR y espectrometría de masas MALDI-TOF.

En la **Figura 3.52** se muestra el espectro de <sup>1</sup>H-RMN. Los protones aromáticos del núcleo de perileno aparecen en forma de multiplete (8.77-8.60 ppm) debido a la proximidad de los mismos, excepto el protón 1, cuya señal se sitúa a campos más bajos (8.82 ppm). El átomo de bromo en la posición *orto* provoca que los protones de las cadenas alquílicas en  $\beta$  al átomo de nitrógeno imídico aparezcan a desplazamientos distintos; así, las señales de los protones  $\beta$  más próximos al bromo (protones 4, 2.29-2.18 ppm) están más desapantallados que los que están más lejos (protones 5, 1.99-1.89 ppm). Esta asimetría no influye en la misma medida, sin embargo, en los protones en  $\alpha$  al mencionado átomo de nitrógeno, pues sus señales aparecen juntas como un multiplete (5.23-5.13 ppm).

<sup>235</sup> T. Teraoka, S. Hiroto, H. Shinokubo, *Org. Lett.*, **2011**, *13*, 2532.

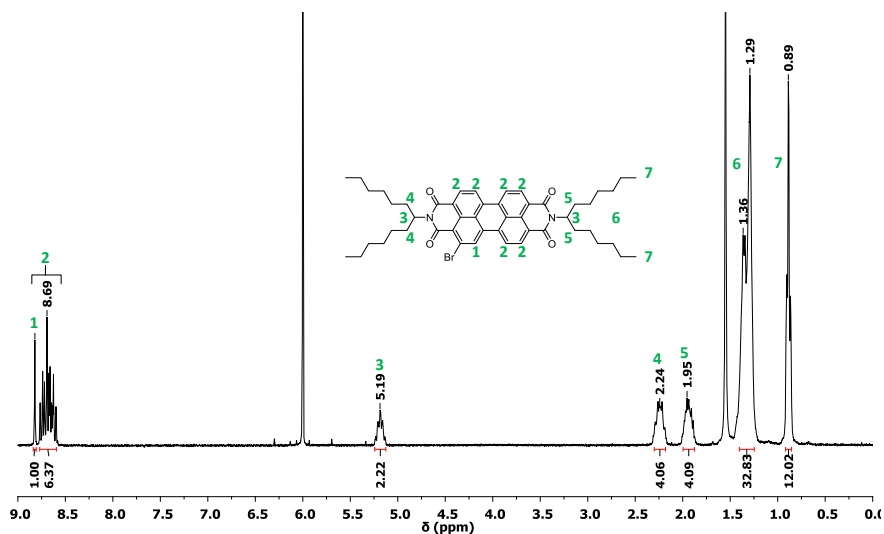


Figura 3.52. a)  $^1\text{H}$ -RMN (60°C, TCE) de la PDI 9.

El espectro de  $^{13}\text{C}$ -RMN (Figura 3.53a) muestra las señales de los carbonos diferentes, coincidiendo algunos de ellos, a pesar de tratarse de una molécula de baja simetría. Las señales de los dos carbonos en  $\alpha$  a los átomos de nitrógeno se ven claramente diferenciadas, a 55.0 y 55.4 ppm. Los cuatro carbonos carbonílicos aparecen como dos señales débiles a 163.5 y 164.6 ppm (Figura 3.53b).

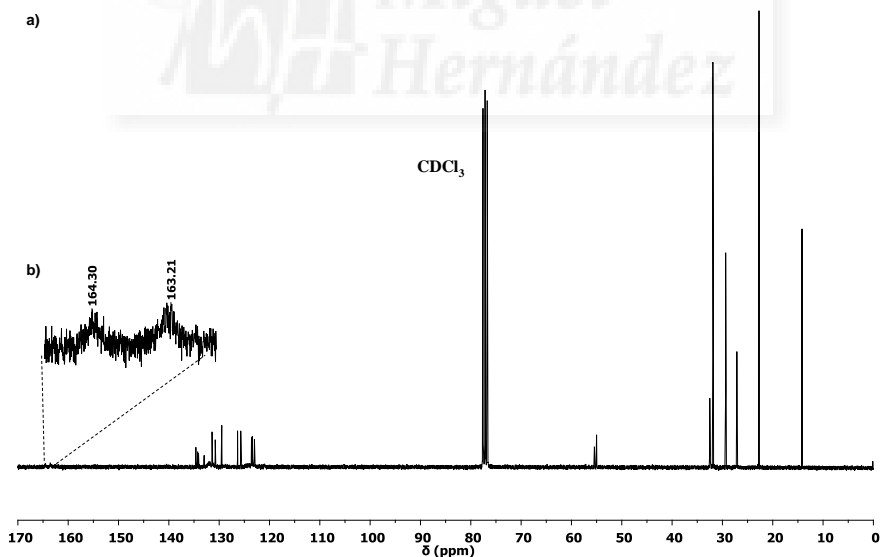


Figura 3.53. a)  $^{13}\text{C}$ -RMN (25°C,  $\text{CDCl}_3$ ) de la PDI 9; b) ampliación de las señales de los carbonos carbonílicos.

En la espectrometría de masas MALDI-TOF se observa claramente cómo el patrón isotópico obtenido experimentalmente (Figura 3.54a) coincide con el teórico (Figura 3.54b).

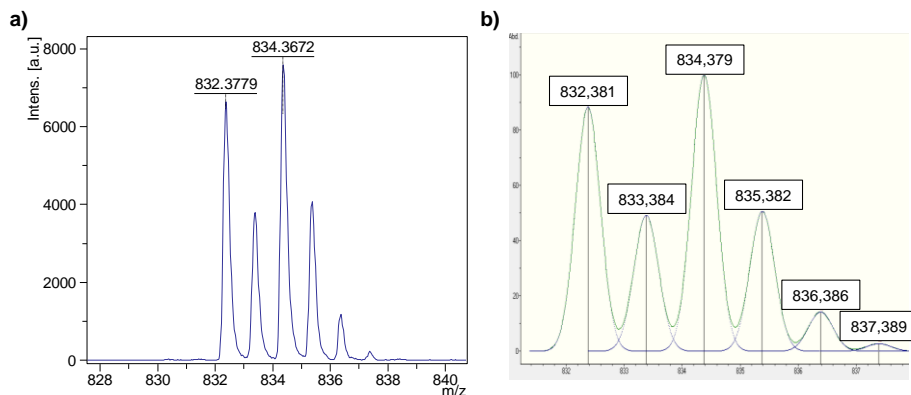


Figura 3.54. a) Patrón isotópico experimental de la PDI **9** y b) patrón isotópico teórico del mismo.

En la **Figura 3.55** se comparan los espectros UV-Vis en diclorometano de absorción y emisión de la PDI **9** y la PDI **19**.<sup>236</sup> Los máximos de absorción de **9** se sitúan a 230 nm, 451 nm, 483 nm y 521 nm, los tres últimos hipsocrómicamente desplazados respecto la PDI de referencia (453 nm, 488 nm y 524 nm), probablemente debido al efecto electrón atrayente del átomo de bromo. Por otra parte, el máximo de fluorescencia de la PDI **9** aparece a 530 nm, 2 nm menos que en el caso de la PDI **19**.

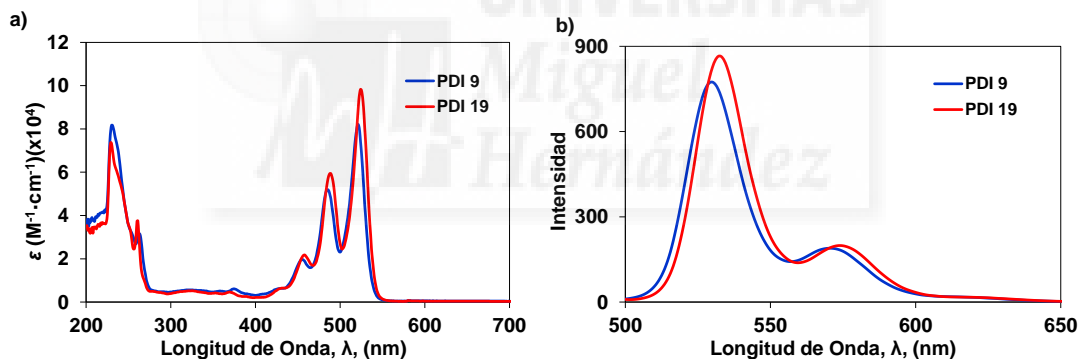
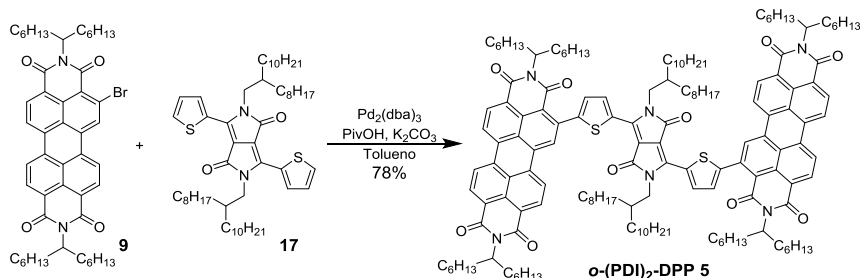


Figura 3.55. a) Espectros de absorción de la PDI **9** (línea azul) y la PDI **19** (línea roja) en diclorometano y b) espectros de fluorescencia de las mismas PDIs en el mismo disolvente.

La tríada *o*-(PDI)<sub>2</sub>-DPP **5** es muy similar a la tríada **II**, pues su estructura comprende un ditienilDPP central enlazado por sus posiciones 3 y 6 a dos unidades de heptilhexilPDI, pero en esta ocasión a las posiciones *orto* o 2 de las PDIs. Se sintetizó con bastante éxito por acoplamiento HAD entre la PDI **9** y el DPP **17**, con un 78% de rendimiento (**Esquema 3.16**). Por lo tanto, es la primera vez que se realiza con éxito una reacción de acoplamiento HAD sobre el núcleo de PDI.

<sup>236</sup> M. Myahkostopov, F. N. Castellano, *Tetrahedron*, **2015**, *71*, 9519.

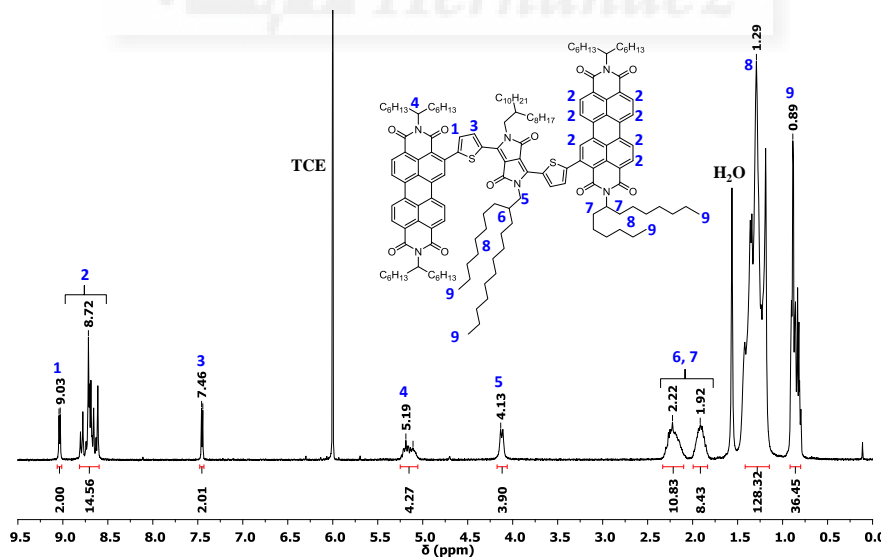


**Esquema 3.16.** Síntesis de la tríada **5** por (hetero)arilación directa de los compuestos **17** y **9**.

La tríada **5** es soluble en disolventes orgánicos comunes, tales como cloroformo, diclorometano y tolueno, pero muy poco soluble en metanol y acetona.

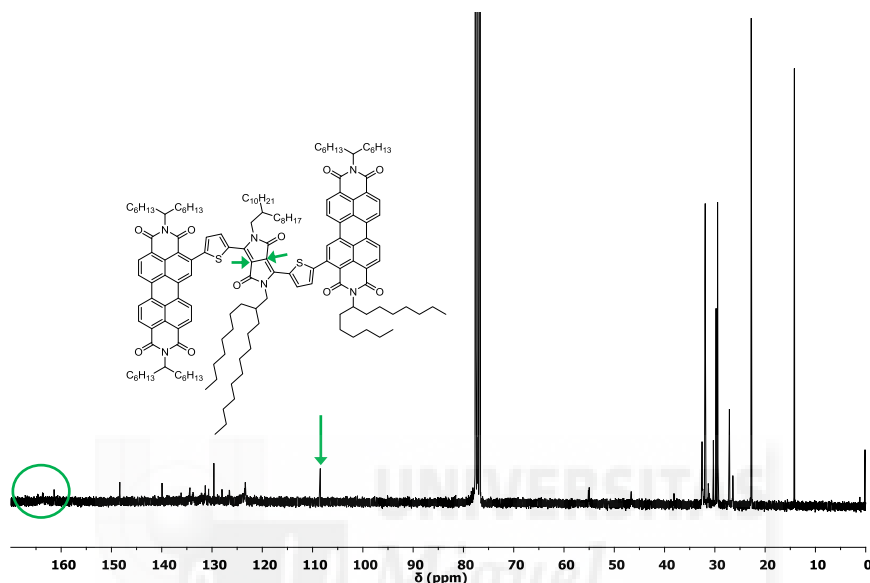
Este derivado se caracterizó por  $^1\text{H}$ -RMN,  $^{13}\text{C}$ -RMN, UV-Vis, IR y espectrometría de masas MALDI-TOF.

En el espectro de  $^1\text{H}$ -RMN (**Figura 3.56**) se observa cómo las señales de los protones de los núcleos de perileno aparecen en forma de multiplete. Las señales de los protones de los anillos de tiofeno se diferencian claramente a 9.03 ppm y 7.46 ppm. Los protones en  $\alpha$  a los átomos de nitrógeno que pertenecen a las unidades de PDI están más desapantallados por la proximidad de los dos grupos carbonilo de las imidas (frente a un solo grupo carbonilo de las lactamas), por lo que aparecen a campos más bajos (5.23-5.06 ppm). Como sucede en el caso de la PDI **9**, las señales de los protones en  $\beta$  a los nitrógenos imídicos aparecen claramente diferenciadas en función de la sustitución o no de la posición *orto* de la PDI.



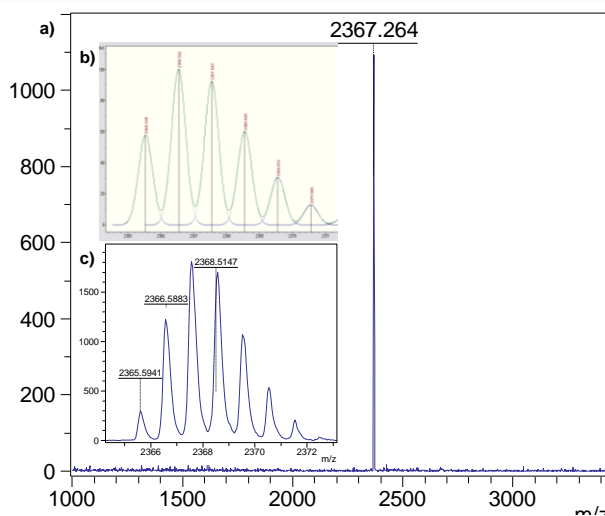
**Figura 3.56.**  $^1\text{H}$ -RMN (60°C, TCE) de **o-(PDI)<sub>2</sub>-DPP 5**.

En la **Figura 3.57** se presenta el espectro de  $^{13}\text{C}$ -RMN, el cual es bastante complejo, pero en él se ve claramente la señal de los carbonos típicos de los DPPs a 108.47 ppm, que se señalan con una flecha verde. Los cinco carbonos carbonílicos diferentes, de forma similar que en el caso de la PDI **9**, se distinguen con cierta dificultad a 161.4, 163.6, 163.7, 164.5 y 164.7 ppm.



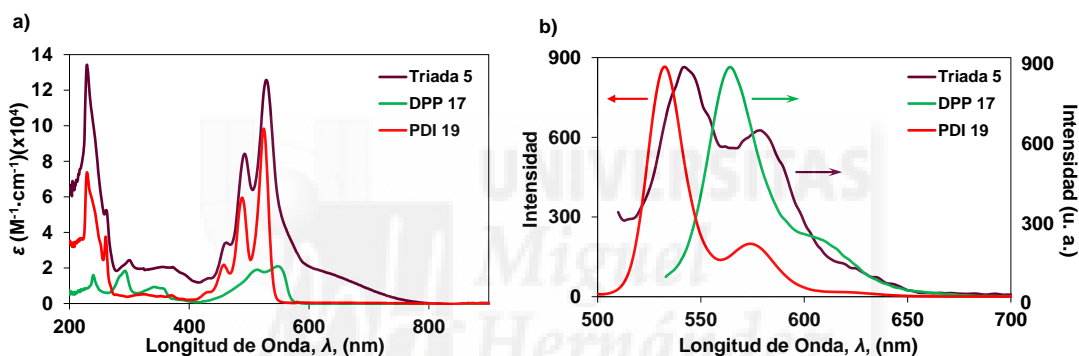
**Figura 3.57.**  $^{13}\text{C}$ -RMN (25°C,  $\text{CDCl}_3$ ) la tríada *o*-(PDI) $_2$ -DPP **5**.

El espectro de masas MALDI-TOF (**Figura 3.58**) confirma la estructura de la tríada **5**, y los patrones isotópicos experimentales y teóricos coinciden.



**Figura 3.58.** a) Espectro de masas de la tríada **5**; b) patrón isotópico teórico de **5**; c) patrón isotópico experimental del mismo.

Los análisis de espectrofotometría UV-Vis se llevaron a cabo en diclorometano. Tanto el espectro de absorción como el de emisión fluorescente de la tríada **5** se comparan con los respectivos espectros del DPP **17** y la PDI **19**. El espectro de absorción (**Figura 3.59a**) de **5** es más ancho que los del DPP y la PDI de referencia, llegando casi a 800 nm, porque se trata de un sistema altamente conjugado y se dan fuertes interacciones entre las diferentes unidades en el estado fundamental. *o*-(PDI)<sub>2</sub>-DPP **5** presenta coeficientes de extinción molar superiores a los de la PDI **19**, lo cual es esperable debido a que posee dos unidades de PDI y una de DPP, todas ellas conjugadas. Sin embargo, estos coeficientes son inferiores a la suma de los coeficientes de las unidades por separado, lo que se puede atribuir a fenómenos de apilamiento en disolución. Los espectros de fluorescencia de la tríada **5** y las moléculas de referencia se muestran en la **Figura 3.59b**, observándose cómo el del derivado **5** presenta dos máximos de emisión cuando se excita a 529 nm, los cuales se pueden atribuir a las unidades de perileno (540 nm) y a la de DPP (574 nm).



**Figura 3.59.** a) Espectros UV-Vis de la tríada *o*-(PDI)<sub>2</sub>-DPP **5** (línea burdeos), el DPP **17** (línea verde) y la PDI **19** (línea roja) en diclorometano. b) Espectros de fluorescencia de *o*-(PDI)<sub>2</sub>-DPP **5** (línea burdeos, normalizada), el DPP **17** (línea verde, normalizada) y la PDI **19** (línea roja) en el mismo disolvente.

El estudio electroquímico se realizó en diclorometano con hexafluorofosfato de tetrabutilamonio (Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub>) 0.1 M como electrolito de soporte, con electrodo de trabajo de grafito, electrodo de referencia de Ag/Ag<sup>+</sup> y contraelectrodo de Pt. En la **Figura 3.60** se muestran las voltametrías cíclicas de la tríada **5**, el DPP **17** y la PDI **19**. La tríada **5** presenta dos ondas de reducción a -1.24 eV y -1.01 eV que se pueden atribuir a las unidades de PDI, y dos ondas de oxidación a 0.49 eV y 0.95 eV pertenecientes a la unidad de DPP. La alta conjugación de *o*-(PDI)<sub>2</sub>-DPP **5** da lugar a un *band gap* electroquímico ( $E_g^{VC}$ ) más estrecho, de 1.50 eV, frente a los 2.29 eV de la PDI **19** y los 2.23 eV del DPP **17**. El *band gap* óptico ( $E_g^{opt}$ ) calculado experimentalmente no coincide con el electroquímico, probablemente se deba a alguna desviación experimental.

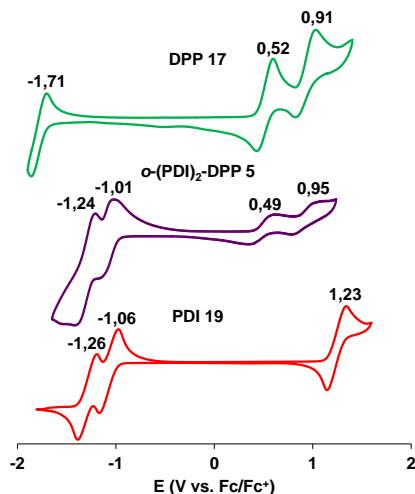


Figura 3.60. Voltametría cíclica.

En la **Tabla 3.10** se compendian los valores de los parámetros optoelectroquímicos y se encuentran los valores de los HOMOs y los LUMOs de *o*-(PDI)<sub>2</sub>-DPP **5**, el DPP **17**, y la PDI **19**. El valor del LUMO de **5** se adquiere valores más negativos que los de las moléculas de referencia, y el del HOMO, cuando se calcula con  $E_g^{VC}$  también aparece a energías más bajas.

Tabla 3.10. Parámetros ópticos y electroquímicos de *o*-(PDI)<sub>2</sub>-DPP **5**, DPP **17** y PDI **19**.

Compuesto	Absorbancia $\lambda_{\max}$ (nm) <sup>a</sup>	Emisión $\lambda_{\max}$ (nm) <sup>a</sup>	$E_g^{opt}$ (eV) <sup>b</sup>	$E_g^{VC}$ (eV) <sup>c</sup>	HOMO (eV) <sup>d</sup>	LUMO (eV) <sup>e</sup>
<i>o</i> -(PDI) <sub>2</sub> -DPP <b>5</b>	529	542 <sup>f</sup>	2.32	1.50	-6.11/-5.29	-3.79
DPP <b>17</b>	548	564 <sup>g</sup>	2.22	2.23	-5.31/-5.32	-3.09
PDI <b>19</b>	524	532 <sup>h</sup>	2.34	2.29	-6.08/-6.03	-3.74

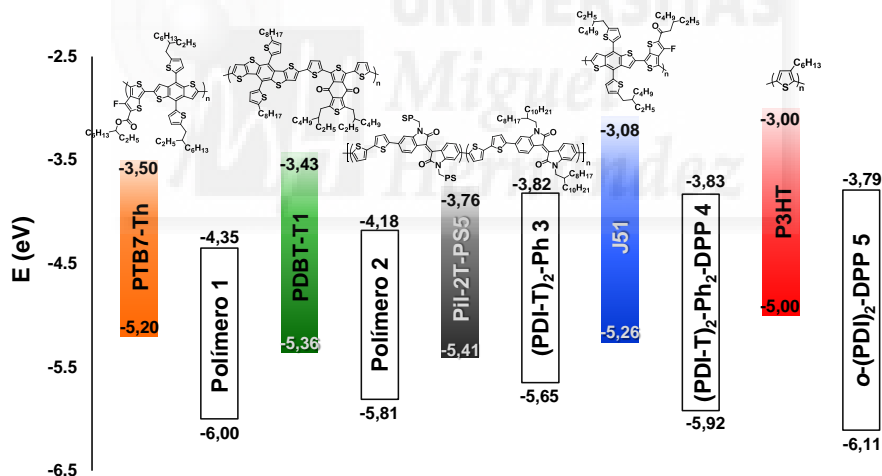
<sup>a</sup> Los espectros de absorción y emisión se midieron en diclorometano. <sup>b</sup>  $E_g^{opt}$  (eV) se determinó por la intersección de los espectros normalizados de absorción y emisión en diclorometano. <sup>c</sup>  $E_g^{VC}$  (eV) se calculó como  $E_{red1} - E_{ox1}$  (Ver **Figura 3.26**). <sup>d</sup> El HOMO (eV) se calculó como LUMO -  $E_g$  (eV). <sup>e</sup> El LUMO (eV) se calculó como  $-|E_{red1}$  (vs. Fc/Fc<sup>+</sup>) + 4.8|. <sup>f</sup>  $\lambda_{exc}$  = 489 nm. <sup>g</sup>  $\lambda_{exc}$  = 510 nm. <sup>h</sup>  $\lambda_{exc}$  = 483 nm.

La tríada *o*-(PDI)<sub>2</sub>-DPP **5** se ha sintetizado a través de una reacción de acoplamiento de (hetero)arilación directa sobre el núcleo de perileno, la cual no está descrita en la bibliografía hasta la fecha. Además, se puede apreciar cómo la tríada **5** presenta características ópticas y redox que la convierten en una buena candidata para incluirla como material aceptor en dispositivos fotovoltaicos BHJ en combinación con materiales dadores cuyos orbitales frontera HOMO y LUMO se alineen de forma adecuada con los suyos.

### 3.4.3. Estudios preliminares de las propiedades fotovoltaicas en BHJ de nuevos aceptores basados en perilendiimidaz

En los apartados anteriores se han descrito los polímeros **1** y **2**, y las moléculas pequeñas **3**, **4** y **5** como nuevos materiales aceptores muy prometedores para su aplicación en células fotovoltaicas:

1. Absorben fuertemente en la región visible del espectro electromagnético, por lo que pueden contribuir a la captación de fotones para su conversión en energía eléctrica.
2. En general, son solubles en disolventes orgánicos comunes, lo que permitiría su deposición mediante técnicas como el *roll-to-roll* (literalmente, rollo a rollo) sobre sustratos extensos.
3. La estructura molecular de estos compuestos puede resultar útil para la obtención de capas activas con morfologías adecuadas.
4. Los valores HOMO y LUMO obtenidos experimentalmente apuntan a que, combinados con los materiales dadores idóneos, se podrían fabricar dispositivos solares de alta eficiencia (**Figura 3.61**).



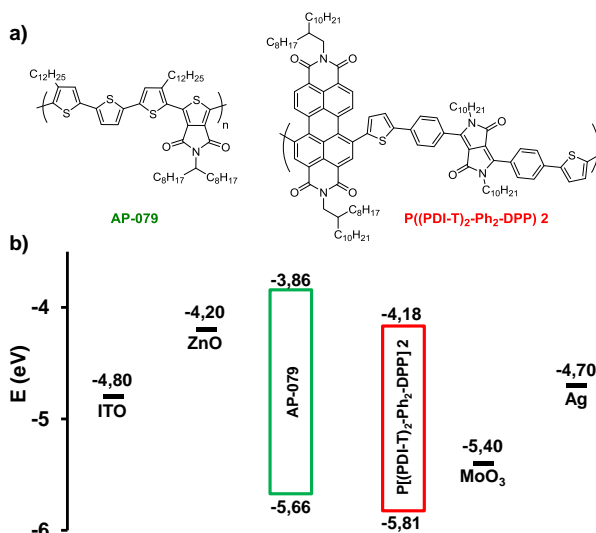
**Figura 3.61.** Diagrama de energías en el que se muestran los valores HOMO y LUMO de los aceptores basados en DPPs y PDIs descritos y algunos polímeros dadores.

### 3.4.4. Estudios fotovoltaicos preliminares del polímero P((PDI-T)<sub>2</sub>-Ph<sub>2</sub>-DPP) 2

Se realizó un pequeño estudio fotovoltaico preliminar con el polímero **2A<sub>1</sub>**, a pesar de que no poseía una estructura óptima. El polímero **1** se descartó para estas pruebas por presentar una solubilidad más limitada.



En la **Figura 3.62a** se encuentra la estructura del polímero dador **AP-079**<sup>237</sup> junto con sus valores HOMO y LUMO.



**Figura 3.62.** a) Estructura de la unidad monomérica del polímero **AP-079** y del polímero **2**. b) Diagrama de energías de los niveles energéticos de **AP-079**, **2**, **ITO**, **ZnO**, **MoO<sub>3</sub>** y **Ag**.

Cómo se puede apreciar en la **Figura 3.62b**, los valores de los orbitales frontera del polímero aceptor **2** se alinean bien con los del polímero **AP-079**. El  $V_{OC}$  máximo que se puede generar es de 1.48 V y la diferencia entre el LUMO del dador (-3.86 eV) y el LUMO del aceptor (-4.18 eV) es superior a 0.3 V, lo cual indica que la disociación de excitones puede ser eficiente.<sup>238</sup>

Los dispositivos fotovoltaicos APSC de BHJ se fabricaron utilizando la arquitectura invertida general ITO/ZnO/AP-079/P[(PDI-T)<sub>2</sub>-Ph<sub>2</sub>]-DPP 2/MoO<sub>3</sub>/Ag. Se fabricaron varios dispositivos variando tres parámetros: la proporción dador-aceptor en masa, la velocidad de giro (rpm) del *spin coater* (aparato recubridor por rotación) al depositar la capa activa y la adición o no de aditivos. En la **Tabla 3.11** se exponen los resultados que se obtuvieron con diferentes condiciones de fabricación. Se logró hasta un 0.44% de PCE con una proporción en la capa activa dador-aceptor 1:0.5, depositándola a 1100 rpm, con un 3% de cloronaftaleno (CN). El cloronaftaleno parece mejorar todos los parámetros fotovoltaicos, el 1,8-diyodooctano (DIO) no parece tener un efecto claro en estos parámetros y el difeniletileno (DPE) parece empeorarlos.

<sup>237</sup> a) M. Leclerc, P. Berrouard, PCT Int. Appl., 2013056355, **2013**; b) S. Beaupré, A. Pron, S. H. Drouin, A. Najari, L. G. Mercier, A. Robitaille, M. Leclerc, *Macromolecules*, **2012**, *45*, 6906.

<sup>238</sup> D. Veldman, S. C. J. Meskers, R. A. J. Janssen, *Adv. Funct. Mater.*, **2009**, *19*, 1939.

Tabla 3.11. Parámetros fotovoltaicos del polímero 2.

Entrada	Aceptor	Proporción D:A	rpm	Aditivo <sup>a</sup>	$J_{sc}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$V_{oc}$ (mV)	FF (%)	PCE (%)
1	P-3	1:1	1500	-	0.89	865	42	0.32
2	P-3	1:1	1300	-	0.99	860	41	0.35
3	P-3	1:0.5	1100	-	0.95	905	39	0.34
4	P-3	1:1	1000	DIO 3%	0.82	875	40	0.29
5	P-3	1:1	1200	DIO 3%	0.30	885	35	0.09
6		1:1	1300	DIO 3%	0.92	900	40	0.33
7	P-3	1:1	1500	DIO 3%	0.80	440	34	0.12
8	P-3	1:0.5	1100	DIO 3%	0.71	905	40	0.26
9	P-3	1:1	1200	CN 3%	0.79	885	36	0.25
10	P-3	1:0.5	1100	CN 3%	1.25	890	44	0.44
11	P-3	1:1	1200	DPE 3%	0.33	895	31	0.09
12	P-3	1:0.5	1100	DPE 3%	0.84	895	37	0.28

<sup>a</sup> DIO = 1,8-diyodooctano; CN = cloronaftaleno; DPE = difeniletieno.

En la **Figura 3.63** se encuentran las curvas  $J$ - $V$  de los dos mejores dispositivos fabricados, el 2 (sin aditivos) y el 10 (3% CN).

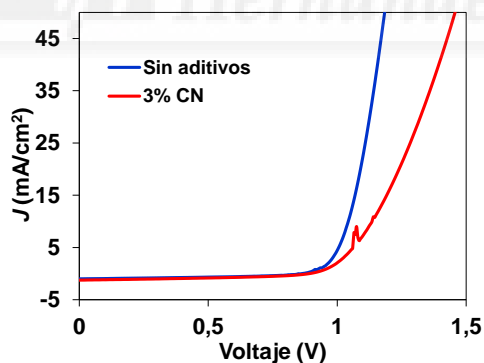


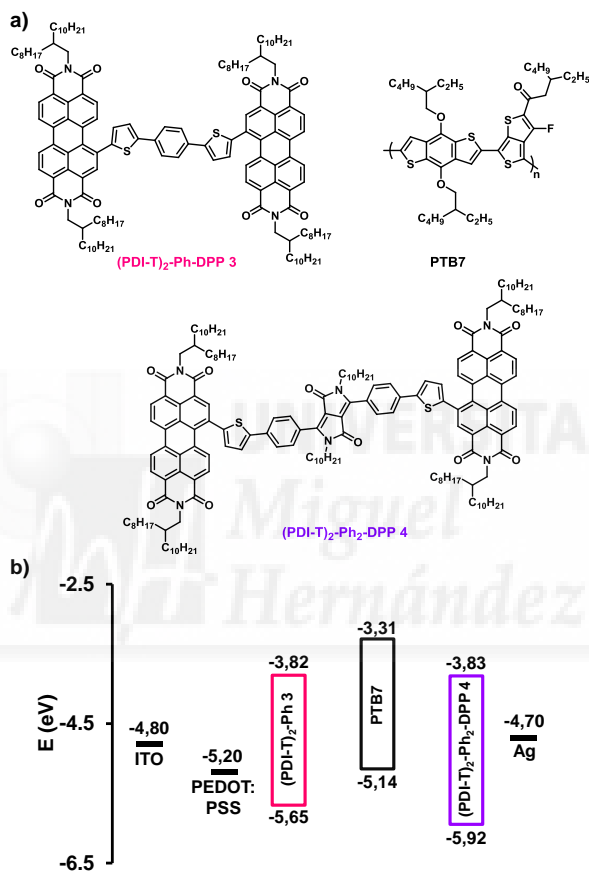
Figura 3.63. Gráficas de corriente ( $J$ ) frente a voltaje de dispositivos fotovoltaicos APSC de BHJ fabricados con el polímero 2 y AP-079, sin aditivos (línea azul) y con un 3% de CN (línea roja).

Estos primeros resultados son muy discretos, pero hay que tener en cuenta que estos dispositivos se fabricaron con un polímero con defectos. Por lo tanto, es necesario ampliar las investigaciones tanto a nivel sintético como fotovoltaico.

### 3.4.5. Estudios fotovoltaicos preliminares de las moléculas pequeñas (PDI-T)<sub>2</sub>-Ph 3 y (PDI-T)<sub>2</sub>-Ph<sub>2</sub>-DPP 4

Las moléculas pequeñas **3** y **4** se han empezado a estudiar recientemente en dispositivos fotovoltaicos BHJ.

En la **Figura 3.64a** se muestra la estructura del polímero dador **PTB7**.<sup>239</sup>



**Figura 3.64.** a) Estructura de la unidad monomérica del **PTB7** y estructura de las moléculas pequeñas **3** y **4**. b) Diagrama de energías de los niveles energéticos de **PTB7**, **3**, **4**, **ITO**, **PEDOT:PSS** y **Ag**.

Los valores estimados de los LUMO y los HOMO se exponen en la **Figura 3.64b**. La diferencia entre los valores tanto de los LUMO como de los HOMO es superior a 0.3 eV, por eso se dan las condiciones teóricas apropiadas para que haya fenómenos de disociación en excitones y transferencia de carga.

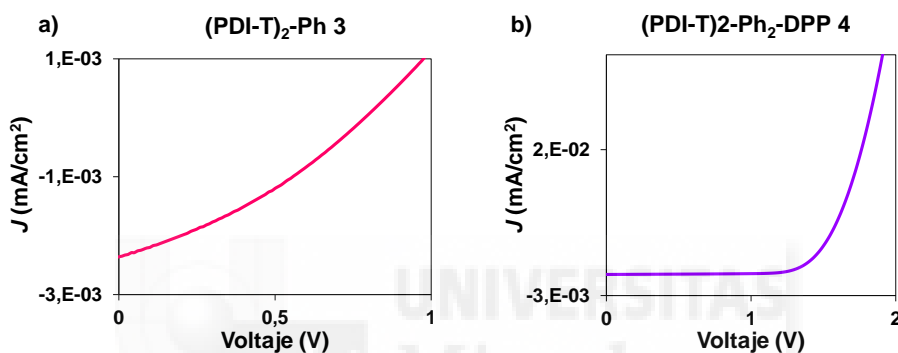
Los primeros dispositivos se han fabricado con la arquitectura estándar **ITO/PEDOT:PSS/PTB7/Aceptor/Ca (25 nm)/Ag (100 nm)**. La capa activa se depositó por

<sup>239</sup> L. Lu, L. Yu, *Adv. Mater.*, **2014**, *26*, 4413.

*spin coating* (800-1200 rpm) disuelta en clorobenceno, con una proporción dador-aceptor 1:1 (25 mg/mL), y con un 3% de DIO. En la **Tabla 3.12** se presentan los mejores valores fotovoltaicos obtenidos hasta ahora con ambos aceptores y en la **Figura 3.65** se hallan las curvas *J-V*.

**Tabla 3.12.** Parámetros fotovoltaicos de 3 y 4.

Compuesto	$J_{SC}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$V_{OC}$ (mV)	FF (%)	PCE (%)
(PDI-T) <sub>2</sub> -Ph 3	2.36	790	33	0.60
(PDI-T) <sub>2</sub> -Ph <sub>2</sub> -DPP 4	0.10	959	29	0.03



**Figura 3.65.** a) Gráfica de corriente (*J*) frente a voltaje del dispositivo fotovoltaico fabricado con la molécula pequeña 3 y PTB7. b) Gráfica de corriente (*j*) frente a voltaje del dispositivo fotovoltaico fabricado con la molécula pequeña 4 y PTB7.

Estos resultados fotovoltaicos iniciales indican que queda mucho trabajo por hacer y muchos factores que mejorar, desde quizás la pureza de los aceptores, la arquitectura de los dispositivos, hasta las condiciones de fabricación de los mismos.

### 3.5. Conclusiones

Según los resultados obtenidos, las PDI mono o dibromadas en sus posiciones *bahía* no presentan la reactividad adecuada en las reacciones de acoplamiento por (hetero)arilación directa. Además, se ha observado desbromación de las PDI en las condiciones de reacción ensayadas. Por el contrario, se ha logrado el acoplamiento por HAD entre un ditienilDPP y un derivado de PDI bromado en su posición 2 u *orto*, obteniéndose así la tríada *o*-(PDI)<sub>2</sub>-DPP 5, siendo, por lo tanto, la primera vez que se lleva a cabo con éxito una HAD sobre el núcleo de perileno de una PDI.

Se han sintetizado los polímeros P(PDI-T-Ph-T) 1 y P((PDI-T)<sub>2</sub>-Ph<sub>2</sub>-DPP) 2 tanto por HAD y por acoplamiento de Suzuki-Miyaura (acoplamiento tradicional). Al comparar los polímeros producto de HAD con los de los acoplamientos tradicionales se ha podido comprobar que los primeros presentan diferencias y posibles defectos estructurales, los cuales se pueden atribuir a β-acoplamientos y entrecruzamientos indeseados, al hecho de

que se utilizaron regioisómeros 1,7 y 1,6 de la ditienilPDI como monómeros en las reacciones de HAD y a los diferentes grupos terminales presentes en las cadenas de polímeros. Además, no se ha dado con unas condiciones de reacción de HAD que permitan el escalado de dicha reacción y que aseguren un buen rendimiento, por lo que, en este sentido, también queda demostrado que queda mucho trabajo por hacer.

Inspirándonos en los materiales poliméricos sintetizados y aprovechando la experiencia adquirida en HAD, se han sintetizado las moléculas pequeñas **(PDI-T)<sub>2</sub>-Ph 3** y **(PDI-T)<sub>2</sub>-Ph<sub>2</sub>-DPP 4** por HAD, las cuales presentan una estructura análoga a los polímeros **1** y **2**, respectivamente. Estos derivados se han obtenido con buenos rendimientos (77% el derivado **3** y 83% el derivado **4**).

Estos nuevos materiales, que fueron diseñados como aceptores o material tipo n, presentan un amplio rango de absorción en la región visible del espectro electromagnético que puede complementar al de los dadores más comunes, un bajo *band gap*, así como unos valores HOMO y LUMO adecuados para su uso como materiales aceptores en dispositivos fotovoltaicos BHJ. El polímero **P(PDI-T-Ph-T) 1** no es suficientemente soluble en disolventes orgánicos comunes, por lo que no se pudo ensayar en dispositivos fotovoltaicos.

Se ha realizado un estudio fotovoltaico preliminar con el polímero **2** (sintetizado por HAD) junto con el polímero dador **AP-079**, consiguiendo una discreta eficiencia máxima de 0.44%. Las moléculas pequeñas **3** y **4** también se han comenzado a estudiar en dispositivos solares BHJ como aceptores junto al polímero dador **PTB7**, aunque por el momento los resultados son muy modestos, con eficiencias del 0.6% y el 0.03% respectivamente.

La síntesis de los nuevos materiales aceptores nos ha llevado a sintetizar monómeros y moléculas precursoras no descritos hasta el momento, la *o*-BrPDI **6** y los difenilDPPs **7** y **8**, los cuales se describen en detalle en la presente tesis.

## 3.6. Parte experimental

### 3.6.1. Métodos generales

#### Laboratorio del grupo de investigación DySMol:

Los disolventes y reactivos comerciales se utilizaron tal como se recibieron. Cromatografías: las cromatografías en columna se realizaron con SiO<sub>2</sub> (40-63 μm) y las cromatografías en capa fina (TLC, del inglés “*thin-layer chromatography*”) con porciones de placas SiO<sub>2</sub> 60F254 y se visualizaron con luz UV. Los espectros de resonancia magnética nuclear (RMN) se hicieron a 25°C-80°C usando un espectrómetro Bruker AC300. Los disolventes para los estudios espectroscópicos eran de grado espectrosol y se usaron como se recibieron. Los espectros UV-Vis se llevaron a cabo con un espectrofotómetro Helios Gamma. Los espectros IR se midieron con un espectrofotómetro Nicolet Impact 400D. Los

espectros de masas de alta resolución se obtuvieron con un espectrómetro Bruker Microflex LRF20 matrix-assisted laser desorption/ionization time of flight (MALDI-TOF) usando ditranol como matriz. Las medidas electroquímicas se realizaron en un potencióstato/galvanostato convencional  $\mu$ -AUTOLAB type III de tres electrodos, a 298 K, en disoluciones de THF o diclorometano desgasificados ( $\sim 0.5$  mM) que contenían hexafluorofosfato de tetrabutilamonio 0.10 M (TBAPF<sub>6</sub>) como electrolito de soporte. El electrodo de trabajo era de grafito, el de referencia de Ag/AgNO<sub>3</sub> y el contraelectrodo de platino. Como estandar interno se utilizó el par ferroceno ferrocinio (Fc/Fc<sup>+</sup>).

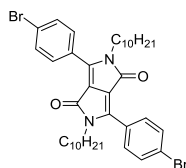
Laboratorio del Prof. Mario Leclerc: Los espectros de <sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C NMR se hicieron en aparatos Varian AS400 o Agilent DD2 500MHz con disolventes deuterados. Los desplazamientos químicos se dieron como  $\delta$  (ppm) respecto a los residuos de disolvente con protones. Los pesos moleculares en número (Mn) y en masa (Mw) se determinaron por cromatografía de exclusión molecular utilizando un cromatógrafo de alta temperatura Varian Polymer Laboratories GPC220 equipado con un detector de IR y un viscosímetro PL BV400 HT Bridge Viscometer. Las columnas del GPC consisten en 2 PL gel Mixed C (300 x 7.5 mm) y una precolumna PL gel Mixed C. la tasa de flujo se fijó en 1.0mL / min utilizando 1,2,4-triclorobenceno (TCB) (con 0.0125% BHT w/v) como eluyente. La temperatura del sistema se estableció en 110 °C. Todas las muestras se prepararon con una concentración 1.0 mg/mL en TCB. Las disoluciones se prepararon con ayuda del sistema de preparación de muestras Varian Polymer Laboratories PL-SP 260VC. Estas muestras se mantuvieron a 110 °C con agitación durante al menos 1h para su completa disolución. Las disoluciones se filtraron a través de un filtro de acero inoxidable de 2 mm de poro con un filtro de vidrio de 0,40 micras en un vial 2 ml para cromatografía. El método de calibración utilizado para generar los datos fue el método clásico de poliestireno utilizando estándares estrechos de poliestireno Easi-Viales PSM de Polymer Laboratories Varian que se disolvieron en TCB. Los espectros de absorción UV-Vis-NIR se midieron con un espectrofotómetro Varian Cary 500 y películas depositadas en placas de vidrio para las medidas en estado sólido. Los experimentos de calorimetría diferencial de barrido (DSC) se llevaron a cabo en un calorímetro Mettler Toledo DSC823e, el cual se calibró primero con indio ultrapuro. Las curvas DSC se tomaron en la segunda vuelta de una medición a 10 °C/min para calentar y 5 °C/min para enfriar (con un flujo de nitrógeno para ambas operaciones). El análisis termogravimétrico (TGA) se realizó con un instrumento Mettler Toledo TGA SDTA 851e con una velocidad de calentamiento de 20K/min bajo atmósfera de nitrógeno. La temperatura de degradación (Td) se corresponde con el 5 % de pérdida de masa.

Los *band gaps* ópticos se calcularon por la intersección de la tangente a la curva descendente de la banda de absorción y el eje de abscisas. Las voltametrías cíclicas se realizaron con un potencióstato Solartron 1287 con electrodos de platino, con electrodo de referencia de Ag/AgNO<sub>3</sub> 0.1 M en acetonitrilo en una disolución saturada de argón 0.1 M de

tetrafluoroborato de tetrabutilamonio ( $\text{Bu}_4\text{NBF}_4$ ) en acetonitrilo. Los niveles energéticos de los polímeros se determinaron a partir de los comienzos de las ondas de oxidación y de reducción, suponiendo un electrodo SCE sea  $-4.7$  eV a vacío.

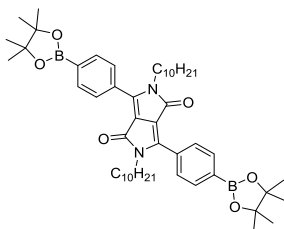
### 3.6.2. Síntesis

#### 3.6.2.1. Síntesis del 3,6-bis(4-bromofenil)-2,5-didecil-2,5-dihidropirrolo[3,4-c]pirrol-1,4-diona (6)



Se mezcla el DPP **11** (3 g, 6.7 mmol) con *tert*-butóxido de potasio (1.7 g, 15 mmol) en NMP (51 mL) y se sube la temperatura a  $60^\circ\text{C}$ . Se añade, gota a gota, 1-bromodecano y se deja a  $60^\circ\text{C}$  durante 18h. Tras alcanzar la temperatura ambiente, el crudo de reacción se lava con agua, HCl 0.5 M y Brine, extrayendo con acetato de etilo. Se elimina el disolvente, se añade metanol y se deja precipitar en la nevera. Se filtra el precipitado y el producto se purifica por columna cromatográfica de cloroformo como fase móvil y gel de sílice como fase estacionaria. El DPP **12** se cristaliza con metanol/acetona 1:2 para obtener cristales de color naranja fluorescente con un 45% de rendimiento.  $^1\text{H}$ -RMN: (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 7.66 (d,  $J$  = 3.1 Hz, 8H), 3.71 (t,  $J$  = 7.6 Hz, 4H), 1.54 (m, 4H), 1.29-1.18 ((m, 28H), 0.87 (t,  $J$  = 6.9 Hz, 6H).  $^{13}\text{C}$ -RMN: (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 14.2, 22.8, 26.8, 29.1, 29.4, 29.5, 29.5, 29.6, 32.0, 110.1, 125.9, 127.1, 130.3, 132.3, 147.5, 162.5. UV-Vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )  $\lambda_{\text{max/nm}}$  ( $\log \epsilon$ ) = 276 (4.56), 478 (4.35). HRMS (MALDI-TOF)  $m/z$ : calculado para  $\text{C}_{38}\text{H}_{50}\text{Br}_2\text{N}_2\text{O}_4$  (M), 726.222; encontrado; 726.194. FT-IR (KBr),  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ): 2963 ( $\nu_{\text{A}}$   $\text{CH}_3$ ), 2913 ( $\nu_{\text{A}}$   $\text{CH}_2$ ), 2870 ( $\nu_{\text{S}}$   $\text{CH}_3$ ), 2849 ( $\nu_{\text{S}}$   $\text{CH}_2$ ), 1680, 1657 (C=O lactama), 1585, 1554, 1488, 1469, 1440, 1407, 1374, 1300 (C-N), 733 (*rocking*  $\gamma$   $\text{CH}_2$ ).

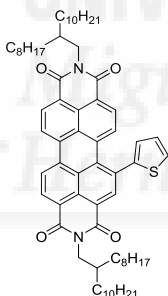
#### 3.6.2.2. Síntesis del 2,5-didecil-3,6-bis(4-(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaborolan-2-il)fenil)-2,5-dihidropirrolo[3,4-c]pirrol-1,4-diona (7)



En un tubo de microondas, se introduce un imán de agitación, el DPP **10** (600.0 mg, 0.83 mmol), 4,4,4',4',5,5,5',5'-octametil-2,2'-bis(1,3,2-dioxaborolano) (503.3 mg, 1.98

mmol), dicloropaladio (II) de [1,1'-bis(difenilfosfino)ferroceno] ( $\text{PdCl}_2(\text{dppf})$ ) (36.3 mg, 0.05 mmol) y acetato de potasio (486.3 mg, 4.95 mmol), se encapsula y se pone a vacío 30 min, tras lo cual se introduce argón. A continuación se inyecta dioxano desgasificado (0.33 mL) y se introduce el sistema en un baño de aceite precalentado a  $80^\circ\text{C}$ . Tras 44 h de reacción, se deja que el crudo llegue a rt y se filtra mediante plug con diclorometano. Se evapora el diclorometano hasta que queda muy poco, entonces se vierte sobre metanol frío con ayuda de una pipeta. Por último se cristaliza con metanol. Se obtiene un sólido cristalino acicular color naranja apagado (69%).  $^1\text{H}$ -RMN: (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 7.95 (d,  $J$  = 8.2 Hz, 4H), 7.77 (d,  $J$  = 8.2 Hz, 4H) 3.72 (t,  $J$  = 7.4 Hz, 4H), 1.55 (m, 4H), 1.36 (s, 24H), 1.29-1.17 ((m, 28H), 0.86 (t,  $J$  = 6.9 Hz, 6H).  $^{13}\text{C}$ -RMN: (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 14.2, 22.8, 25.0, 26.8, 29.2, 29.4, 29.5, 29.6, 32.0, 42.1, 84.3, 110.4, 127.9, 130.8, 135.3, 148.6, 162.7. UV-Vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )  $\lambda_{\text{max/nm}}$  ( $\log \epsilon$ ) = 280 (4.59), 478 (4.26). HRMS (MALDI-TOF)  $m/z$ : calculado para  $\text{C}_{38}\text{H}_{50}\text{Br}_2\text{N}_2\text{O}_2$  (M), 820.575; encontrado; 820.587. FT-IR (KBr),  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ): 2980 ( $\nu_{\text{A}}$   $\text{CH}_3$ ), 2927 ( $\nu_{\text{A}}$   $\text{CH}_2$ ), 2855 ( $\nu_{\text{S}}$   $\text{CH}_2$ ), 1679, 1657 (C=O lactama), 1597, 1544, 1511, 1463, 1403, 1361 (B-O), 1300 (C-N), 1143 (B-C), 725 (rocking  $\gamma$   $\text{CH}_2$ ).

### 3.6.2.3. Síntesis de la *N,N'*-di(2-octildodecil)-1-tien-2-il-3,4:9,10-perilenotetracarboxi-diimida (8)

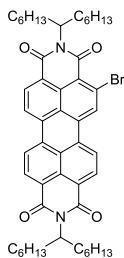


En un balón de 100 mL de dos bocas seco y bajo argón se introduce la PDI **16** (1 g, 0.97 mmol), 19 mL de tolueno seco y desgasificado y 2-(tributilestanil)tiofeno (543,3 mg, 1.46 mmol). A continuación se introduce tris(dibencilidenoacetona)dipaladio (0) ( $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ ) (26.7 mg, 0.03 mmol) y tris(*o*-metoxifenil)fosfina (35.4 mg, 0.12 mmol). Se sube la temperatura a  $110^\circ\text{C}$  y, tras 48 de reacción, se deja alcanzar rt. El crudo se lava con agua destilada y Brine extrayendo con tolueno. El producto se purifica por columna cromatográfica de gel de sílice con tolueno como eluyente y subsiguiente cristalización con acetona. La PDI **17** se aísla con un 84% de rendimiento como cristales aciculares burdeos.  $^1\text{H}$ -RMN: (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 8.68-6.62 (m, 3H), 8.57-8.52 (m, 2H), 8.23 (d,  $J$  = 8.3 Hz, 1H), 8.06 (d,  $J$  = 8.3 Hz, 2H), 7.52 (dd,  $J_1$  = 5.0 Hz,  $J_2$  = 1.2 Hz, 1H), 7.26-7.20 (m, 2H), 4.15-4.09 (m, 4H), 2.00 (m, 2H), 1.33-1.22 (m, 64H), 0.87-0.82 (m, 12H).  $^{13}\text{C}$ -RMN: (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 14.2, 22.8 (x3), 26.7 (x2), 29.5 (x2), 29.73, 29.8 (x3), 29.9, 30.2, 31.9, 32.0, 32.1 (x3), 36.8, 44.9, 45.0, 122.3, 122.8, 122.9, 123.2, 123.5, 123.7, 127.00, 127.6, 128.1, 128.3, 128.8, 129.1, 129.1, 129.7, 130.4, 131.1, 131.3, 133.9 (x2), 134.3, 134.4,

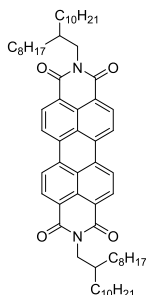


135.0, 136.8, 143.9, 163.6, 163.7, 163.9 (x2). UV-Vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )  $\lambda_{\text{max/nm}}$  ( $\log \epsilon$ ) = 230 (4.83), 502 (4.40), 534 (4.53). HRMS (MALDI-TOF)  $m/z$ : calculado para  $\text{C}_{68}\text{H}_{92}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}$  (M), 1032.677; encontrado; 1032.609. (KBr),  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3089 (C-H tiofeno), 2955 ( $\nu_{\text{A}}$   $\text{CH}_3$ ), 2924 ( $\nu_{\text{A}}$   $\text{CH}_2$ ), 2853 ( $\nu_{\text{S}}$   $\text{CH}_2$ ), 1697, 1656 (C=O imidas), 1592, 1557, 1457, 1433, 1402, 1338 (C-N), 721 (*rocking*  $\gamma$   $\text{CH}_2$ ).

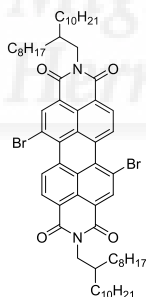
### 3.6.2.4. Síntesis de la *N,N'*-di(1-hexilheptil)-2-bromo-3,4:9,10-perileno-tetracarboxi-diimida (9)



Se inyectan 25 mL de dioxano, 6 mL de metanol y 3 mL de agua en un balón de dos bocas que contiene la diisimida del ácido *N,N'*-bis(1-etilpropil)-2-(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaborolan-2-il)-perileno-3,4:9,10-tetracarboxílico (153 mg, 0.17 mmol) y  $\text{CuBr}_2$  (233 mg, 1.04 mmol) bajo argón. Tras 12h a 120 °C se deja que el sistema alcance rt (del inglés, “*room temperature*”, temperatura ambiente) y se lava con agua y Brine, extrayendo con diclorometano. El compuesto **17** se purifica por columna cromatográfica de gel de sílice eluyendo con diclorometano/hexano 1:1 (38%). (300 MHz, TCE)  $\delta$  = 8.82 (s, 1H), 8.77-8.60 (m, 6H), 5.23-5.13 (m, 2H), 2.31-2.17 (m, 4H), 2.00-1.87 (m, 4H), 1.36-1.29 ((m, 32H), 0.90-0.87 (m, 12H).  $^{13}\text{C}$ -RMN: (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 14.2 (x2), 21.7, 27.1 (x2), 29.4, 31.9, 32.4, 32.5, 55.0, 55.4, 123.0, 123.4, 123.6, 123.7, 126.3, 129.5, 130.8, 131.4, 133.0 (x4), 134.1, 134.3, 134.6, 163.5, 164.6. UV-Vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )  $\lambda_{\text{max/nm}}$  ( $\log \epsilon$ ) = 230 (4.91), 451 (4.24), 483 (4.70), 524 (4.86). HRMS (MALDI-TOF)  $m/z$ : calculado para  $\text{C}_{50}\text{H}_{61}\text{BrN}_2\text{O}_4$  (M), 834.379; encontrado; 834.367. (KBr),  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ): 2955 ( $\nu_{\text{A}}$   $\text{CH}_3$ ), 2926 ( $\nu_{\text{A}}$   $\text{CH}_2$ ), 2856 ( $\nu_{\text{S}}$   $\text{CH}_2$ ), 1700, 1659 (C=O imidas), 1593, 1574, 1558, 1495, 1426, 1397, 1335 (C-N), 1108 (C-B), 746 (*rocking*  $\gamma$   $\text{CH}_2$ ).

3.6.2.5. Síntesis de la *N,N'*-di(2-octildodecil)-3,4,9,10-perilenotetracarboxidiimida (10)

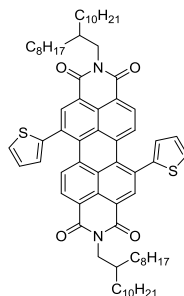
En un matraz de 500 mL de dos bocas, se introduce dianhídrido perylene-3,4,9,10-tetracarboxílico (5 g, 0.013 mol), imidazol (55 g, 0.81 mol) y 25 ml de *N*-metilpirrolidona. Tras agitar la mezcla 5 min bajo argón, se añade 2-octildodecan-1-amina<sup>240</sup> (8.8 g, 0.03 mol) y se pone el sistema a 160°C durante 4h, después de lo cual se precipita en 1.2 L de HCl 2M con agitación vigorosa. Se filtra y se lava lo retenido con agua y metanol, que es el producto, un sólido rojo que se utiliza sin más purificación en la siguiente reacción (99%). <sup>1</sup>H- RMN: (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  = 8.48 (d,  $J$  = 7.9 Hz, 4H), 8.34 (d,  $J$  = 8.2 Hz, 4H), 4.10 (d,  $J$  = 7.2 Hz, 4H), 1.99 (m, 2H), 1.39-1.21 (m, 64H), 0.86-0.82 (m, 12H).

3.6.2.6. Síntesis de la *N,N'*-di(2-octildodecil)-1,7(6)-dibromo-3,4,9,10-perilenotetracarboxidiimida (11)

Sobre una disolución de PDI **15** (11.8 g, 0.012 mol) en cloroformo (50 mL) con carbonato de potasio (6.63 g, 0.048 mol), se añade 30 mL de bromo. Se agita a rt y bajo argón durante 5h, tras lo cual se lava el el crudo de reacción con Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> (ac) y HCl 0.5 M, extrayendo con cloroformo. Después de eliminar a vacío el disolvente, se purifica por columna cromatográfica de gel de sílice con diclorometano/hexano 1:1 como fase móvil, obteniéndose la PDI **18** como un sólido naranja con consistencia de caramelo (86%). <sup>1</sup>H- RMN: (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  = 9.45 (d,  $J$  = 8.2 Hz, 2H), 8.89 (s, 2H), 8.66 (d,  $J$  = 8.2 Hz, 2H), 4.13 (m, 4H), 2.00 (m, 2H), 1.22 (m, 64H), 0.85 (m, 12H).

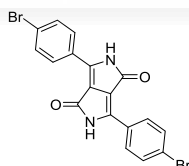
<sup>240</sup> X. Guo, M. D. Watson, *Org. Lett.*, **2008**, *10*, 5333.

### 3.6.2.7. Síntesis de la *N,N'*-di(2-octildodecil)-1,7(6)-di(tien-2-il)-3,4:9,10-perileno-tetracarboxidiimida (12)



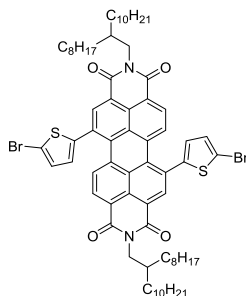
En un balón de dos bocas seco y bajo argón se introduce la PDI **18** (5.94 g, 5.36 mmol), 107 mL de tolueno seco y desgasificado y 2-(tributilestanil)tiofeno (6 g, 16.1 mmol). A continuación se introduce tris(dibencilidenoacetona)dipaladio (0) ( $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ ) (147.2 mg, 0.16 mmol) y tris(*o*-tolil)fosfina (226.6 mg, 0.64 mmol). Se sube la temperatura a 110°C y, tras 63 de reacción, se deja alcanzar rt. El crudo se lava con agua destilada y Brine, se extrae con tolueno y se purifica por columna cromatográfica de gel de sílice con gradiente de cloroformo/hexano 1:1 hasta 4:1 como eluyente. El producto **19** es un sólido púrpura oscuro con consistencia de caramelo (92%).  $^1\text{H}$ -RMN: (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 8.65 (s, 2H), 8.21 (d,  $J$  = 8.2 Hz, 2H), 8.00 (d,  $J$  = 8.2 Hz, 2H), 7.48 (d,  $J$  = 5.1 Hz, 2H), 7.31 (d,  $J$  = 4.6 Hz, 2H), 7.18 (m, 2H), 4.11 (d,  $J$  = 7.1 Hz, 4H), 1.98 (m, 2H), 1.37-1.14 (m, 64H), 0.86-0.82 (m, 12H).

### 3.6.2.8. Síntesis del 3,6-bis(4-bromofenil)-2,5-dihidropirrolo[3,4-c]pirrol-1,4-diona (13)



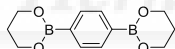
Sobre una disolución a 50°C de sodio metálico (2.4 g, 0.11 mol) y  $\text{FeCl}_3$  (212 mg, 1.3 mmol) en alcohol *terc*-amílico (70 mL) se añade 4-bromobenzonitrilo (10 g, 0.055 mol), y se sube la temperatura a 90°C. Se añade gota a gota una disolución de succinato de dimetilo (3.8 g, 0.026 mol) en 5 ml de alcohol *terc*-amílico. Tras toda la noche reaccionando a 120°C, se baja la temperatura a 50°C y se añade 6 ml de ácido acético glacial (0.11 mol aproximadamente), poniendo el sistema a reflujo durante 30 min. Se precipita con 100 mL de una mezcla de metanol y agua 1:2 y se filtra, lavando con agua caliente y metanol. Se seca a vacío y se obtiene un sólido marrón con un 40% de rendimiento. Se utiliza en la siguiente reacción sin purificar.

### 3.6.2.9. Síntesis de la *N,N'*-di(2-octildodecil)-1,7-bis(bromotien-2-il)-3,4:9,10-perile-notetracarboxidiimida (15)



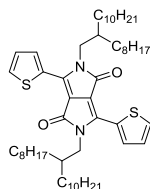
Se añade, gota a gota, una disolución de *N*-bromosuccinimida (NBS) (382 mg, 2.15 mmol) en cloroformo (9 mL) y *N,N*-dimetilformamida (DMF) (18 mL) sobre otra disolución protegida de la luz de la PDI **17** (1 g, 0.896 mmol) en cloroformo (31 mL) y DMF (9 mL). Tras 72 horas de reacción a rt, el crudo de reacción se lava con H<sub>2</sub>O y Brine, extrayendo con hexano. El producto se purifica mediante columna cromatográfica de gel de sílice y cloroformo/hexano 3:2 → 9:1 como eluyente y se cristaliza con acetona. **20** se obtiene como un sólido burdeos con un 40% de rendimiento. <sup>1</sup>H- RMN: (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 8.59 (s, 2H), 8.33 (d, *J* = 10.2 Hz, 2H), 8.19 (d, *J* = 10.2 Hz, 2H), 7.16 (d, *J* = 4.7 Hz, 2H), 7.12 (d, *J* = 4.8 Hz, 2H), 4.11 (d, *J* = 9.1 Hz, 4H), 1.97 (m, 2H), 1.25-1.21 (m, 64H), 0.89-0.84 (m, 12H).

### 3.6.2.10. Síntesis del 1,4-di(1,3,2-dioxaborinan-2-il)benceno (16)



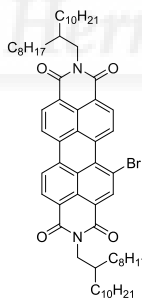
En un matraz de fondo redondo de 100 ml se introduce ácido 1,4-fenilendiborónico (2.0 g, 0.012 mol), propano-1,3-diol (3.8 g, 0.049 mol) y 50 ml de tolueno, y se acopla a un sistema Dean Stark. Se pone a reflujo toda la noche. Tras alcanzar rt se elimina el tolueno a vacío y el sólido blanco que queda se cristaliza con etanol absoluto. El producto es un sólido cristalino transparente (67%). <sup>1</sup>H- RMN: (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 7.75 (s, 4H), 4.15 (t, 8H), 2.05 (m, 4H).

### 3.6.2.11. Síntesis de la 2,5-bis(2-octildodecil)-3,6-di(tien-2-il)-2,5-dihidropirrolo[3,4-c]pirrol-1,4-diona (17)



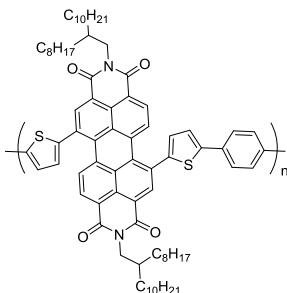
En un matraz de fondo redondo se introduce el 3,6-di(tien-2-il)-2,5-dihidropirrolo[3,4-c]pirrol-1,4-diona (1.5 g, 0.005 mol) KI (2 g) y  $K_2CO_3$  (3 g), se hace atmósfera de argón y se inyecta *N,N*-dimetilformamida (DMF) seca (30 mL) y se sube la temperatura a 120°C. Tras 1.5h a esa temperatura, se añade bromuro de 1-bromo-2-octildodecano (5.4 g, 15 mmol) gota a gota, lo más despacio posible. Tras 24h de reacción a la misma temperatura, se deja enfriar, se lava 6 veces con HCl 1M y se extrae con acetato de etilo. El DPP **7** se purifica con columna cromatográfica de gel de sílice eluyendo con hexano/tolueno 1:1 y se cristaliza con metanol, obteniéndose un sólido rojo-rosa esponjoso con un 35% de rendimiento.  $^1H$ - RMN: (300 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$  = 8.87 (dd,  $J_1$  = 3.9 Hz,  $J_2$  = 1.1 Hz, 2H), 7.62 (dd,  $J_1$  = 5.0 Hz,  $J_2$  = 1.1 Hz, 2H), 7.27 (dd,  $J_1$  = 5.0 Hz,  $J_2$  = 3.9 Hz, 2H), 4.02 (d,  $J$  = 7.7 Hz 4H), 1.90 (s, 2H), 1.21 (m, 64H), 0.86 (m, 12H).

### 3.6.2.12. Síntesis de la *N,N'*-di(2-octildodecil)-1-bromo-3,4:9,10-perilenotetracarboxidiimida (18)



Sobre una disolución de la PDI **15** (2 g, 2.1 mmol) en diclorometano (75 mL), se añade 7.3 ml de bromo (22.8 g, 0.14 mol). Tras 2 días de reacción a rt, se lava el crudo de reacción con  $Na_2SO_3$  (ac) y se extrae con cloroformo. **16** se purifica por columna cromatográfica de gel de sílice eluyendo con cloroformo/hexano 3:1, obteniéndose con un 47% de rendimiento.  $^1H$ - RMN: (300 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$  = 9.70 (d,  $J$  = 8.3 Hz, 1H), 8.80 (s, 1H), 8.61-8.57 (m, 3H), 8.45 (dd,  $J_1$  = 8.3 Hz,  $J_2$  = 1.6 Hz, 2H), 4.14-4.09 (m, 4H), 1.99 (m, 2H), 1.34-1.22 (m, 64H), 0.87-0.82 (m, 12H).

## 3.6.2.13. Síntesis del Polímero P(PDI-T-Ph-T) 1A (Vía (hetero)arilación directa)



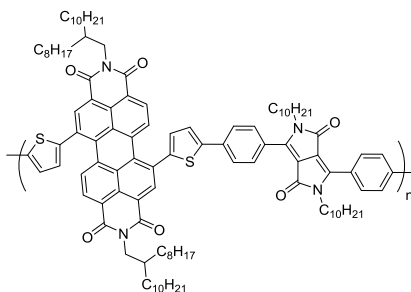
En un tubo de microondas, se introduce PDI **19** (100.0 mg, 0.09 mmol), 1,4-dibromobenceno **14** (21.1 mg, 0.09 mmol), acetato de paladio (II) (1.0 mg, 0.0036 mmol), tris(*o*-metoxifenil)fosfina (2.5 mg, 0.0072 mmol), ácido pivalico (9.2 mg, 0.09 mmol) y carbonato de cesio (87.6 mg, 0.27 mmol), se encapsula y se pone a vacío 30 min, tras lo que se llena de argón y se inyecta tetrahidrofurano seco y desgasificado (0.6 mL). El tubo se introduce en un baño de aceite precalentado a 110°C durante 17h. El polímero se precipita en 200 mL de metanol y se agita 30 min, tras lo que se filtra a vacío con filtro de nylon. El crudo se mete en un cartucho de fibra de celulosa y se procede a purificarlo en Soxhlet con acetona (8h), hexano (8h) y cloroformo (1h). La fracción que se disuelve en cloroformo se vuelve a precipitar en 100 mL de metanol y se filtra a vacío de nuevo con un filtro de nylon y se seca a vacío, obteniéndose un polímero negro al 81% de rendimiento.  $T_d > 480^\circ\text{C}$ . GPC (CB a 110°C):  $M_n = 21 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,  $M_w = 47 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,  $D_M = 2.3$ . UV-Vis ( $\text{CHCl}_3$ )  $\lambda_{\text{max abs}} = 367 \text{ nm}$ .

## 3.6.2.14. Síntesis del Polímero P(PDI-T-Ph-T) 1B (Vía acoplamiento de Suzuki)

En un tubo de microondas, se introduce PDI **20** (90.0 mg, 0.071 mmol), 1,4-di(1,3,2-dioxaborinan-2-il)benceno (18.0 mg, 0.071 mmol),  $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$  (1.3 mg, 0.0014 mmol), trifenilfosfina (3.0 mg, 0.011 mmol) y Aliquat 336 (5.7 mg, 0.01 mmol), se encapsula y se pone a vacío 30 min, tras lo que se llena de argón y se inyecta tolueno seco y desgasificado (1.4 mL) y una disolución desgasificada y acuosa 2M de carbonato de potasio (40.0 mg, 0.29 mmol). El tubo se introduce en un baño de aceite precalentado a 110°C durante 1h y 5 min. El polímero se precipita en 200 mL de metanol y se agita 30 min, tras lo que se filtra a vacío con filtro de nylon. El crudo se mete en un cartucho de fibra de celulosa y se procede a purificarlo en Soxhlet con acetona (8h), hexano (8h) y cloroformo (1h). La fracción que se disuelve en cloroformo se vuelve a precipitar en 100 mL de metanol y se filtra a vacío de nuevo con un filtro de nylon y se seca a vacío, obteniéndose un polímero negro al 88% de rendimiento. GPC (CB a 110°C):  $M_n = 31 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,  $M_w = 72 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,  $D_M = 2.3$ . UV-Vis ( $\text{CHCl}_3$ )  $\lambda_{\text{max abs}} = 370 \text{ nm}$ .

- $^1\text{H}$ -RMN:<sup>241</sup> (500 MHz, TCE)  $\delta$  = 8.78 (s), 8.43 (s), 8.37 (d), 7.75 (s), 7.49 (s), 7.38 (s), 4.17 (s), 2.09 (s), 1.29 (m), 0.90 (m).

### 3.6.2.15. Síntesis del Polímero P(PDI-T)<sub>2</sub>-Ph<sub>2</sub>-DPP) 2A (Vía (hetero)arilación directa)



En un tubo de microondas, se introduce PDI **19** (106.9 mg, 0.096 mmol), DPP **12** (75.0 mg, 0.096 mmol), acetato de paladio (II) (1.0 mg, 0.0038 mmol), tris(*o*-metoxifenil)fosfina (2.7 mg, 0.0077 mmol), ácido píválico (9.8 mg, 0.096 mmol) y carbonato de cesio (93.8 mg, 0.288 mmol), se encapsula y se pone a vacío 30 min, tras lo que se llena de argón y se inyecta tolueno seco y desgasificado (0.64 mL). Se dispone el tubo sellado en un baño de aceite precalentado a 125°C y se retira a los 5 min. El polímero se precipita en 200 mL de metanol y se agita 30 min, tras lo que se filtra a vacío con filtro de nylon. El crudo se mete en un cartucho de fibra de celulosa y se procede a purificarlo en Soxhlet con acetona (8h), hexano (8h) y cloroformo (1h). La fracción que se disuelve en cloroformo se vuelve a precipitar en 100 mL de metanol y se filtra a vacío de nuevo con un filtro de nylon. Se hace una segunda purificación con Soxhlet, con diclorometano (8h) y cloroformo (1h). Por último se precipita en metanol la fracción disuelta en cloroformo con la mínima cantidad de cloroformo, se filtra con filtro de nylon y se seca a vacío, obteniéndose un polímero burdeos oscuro al 30% de rendimiento.  $T_d > 470^\circ\text{C}$ . GPC (CB a 110°C):  $M_n = 62 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,  $M_w = 213 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,  $D_M = 3.4$ . UV-Vis ( $\text{CHCl}_3$ )  $\lambda_{\text{max abs}} = 527 \text{ nm}$ .

### 3.6.2.16. Síntesis del Polímero P(PDI-T)<sub>2</sub>-Ph<sub>2</sub>-DPP) 2B (Vía acoplamiento de Suzuki)

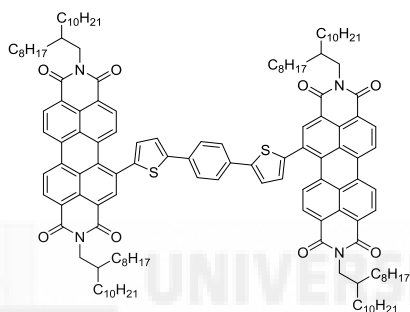
En un tubo de microondas, se introduce PDI **20** (90.0 mg, 0.071 mmol), DPP **13** (58.0 mg, 0.071 mmol),  $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$  (1.3 mg, 0.0014 mmol), trifenilfosfina (3.0 mg, 0.011 mmol) y Aliquat 336 (5.7 mg, 0.01 mmol), se encapsula y se pone a vacío 30 min, tras lo que se llena de argón y se inyecta tolueno seco y desgasificado (1.4 mL) y una disolución desgasificada y acuosa 2M de carbonato de potasio (40.0 mg, 0.29 mmol). Se dispone el tubo sellado en un baño de aceite precalentado a 110°C y se retira a los 65 min. El polímero

<sup>241</sup> Los desplazamientos que se indican pertenecen al polímero sintetizado tanto por HAD como por acoplamiento de Suzuki-Miyaura, sin indicar las peculiaridades de cada polímero.

se precipita en 200 mL de metanol y se agita 30 min, tras lo que se filtra a vacío con filtro de nylon. El crudo se mete en un cartucho de fibra de celulosa y se procede a purificarlo en Soxhlet con acetona (8h), hexano (8h) y cloroformo (1h). La fracción que se disuelve en cloroformo se vuelve a precipitar en 100 mL de metanol y se filtra a vacío de nuevo con un filtro de nylon. Se obtiene un polímero burdeos oscuro al 82% de rendimiento. GPC (CB a 110°C):  $M_n = 28 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,  $M_w = 63 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,  $D_M = 2.2$ . UV-Vis ( $\text{CHCl}_3$ )  $\lambda_{\text{max abs}} = 527 \text{ nm}$ .

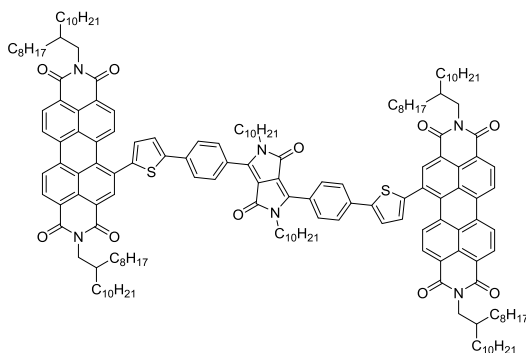
- $^1\text{H}$ - RMN: (500 MHz, TCE)  $\delta = 8.79$  (s), 8.42 (d), 8.39 (d), 7.98 (d), 7.87 (d), 7.57 (s), 7.42 (s), 4.18 (s), 3.87 (s), 2.10 (s), 1.73 (s), 1.31 (m), 0.90 (m).

### 3.6.2.17. Síntesis de la díada (PDI-T)<sub>2</sub>-Ph 3

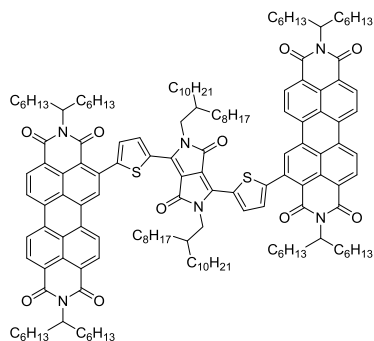


1,4-dibromobenceno (20.7 mg, 0.09 mmol) y PDI **17** (200 mg, 0.19 mmol) se introducen junto a  $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$  (3.2 mg, 0.003 mmol), tris(*o*-metoxifenil)fosfina (2.5 mg, 0.007 mmol), ácido píválico (9.00 mg, 0.088 mmol) y carbonato de cesio (86.00 mg, 0.26 mmol) en un tubo para microondas, se encapsula y se pone a vacío 20 min. Después de rellenar el tubo con argón, se inyecta tolueno seco (0.9 mL) y se pone a 120°C durante 1h. Se deja que alcance rt y el crudo se lava tres veces con metanol. La tríada **3** se purifica mediante columna cromatográfica de gel de sílice con cloroformo como eluyente, obteniéndose como un sólido negro (77%).  $^1\text{H}$ - RMN: (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta = 8.63$ -8.57 (m, 6H), 8.50-8.46 (m, 4H), 8.35 (d,  $J = 8.2 \text{ Hz}$ , 2H), 8.26 (d,  $J = 8.2 \text{ Hz}$ , 2H), 7.66 (s, 4H), 7.42 (d,  $J = 3.7 \text{ Hz}$ , 2H), 7.19 (d,  $J = 3.7 \text{ Hz}$ , 2H), 4.10-4.02 (dd,  $J_1 = 7.1 \text{ Hz}$ ,  $J_2 = 17.3 \text{ Hz}$ , 8H), 1.97 (m, 4H), 1.32-1.21 (m, 128H), 0.86-0.81 (m, 24H).  $^{13}\text{C}$ - RMN: (300 MHz, TCE)  $\delta = 14.1$  (x2), 22.6 (x3), 26.6 (x2), 29.24, 29.3 (x3), 29.5, 29.6 (x4), 29.7, 30.1, 31.9 (x3), 32.0 (x2), 36.7 (x2), 36.8, 122.3, 122.9, 123.2, 123.6, 123.7, 125.1, 126.6, 127.5, 128.1, 128.2, 128.7, 129.0, 129.5 (x2), 130.4, 131.1, 133.5 (x2), 133.7, 134.3 (x2), 135.0, 136.4, 143.3, 146.6, 163.4, 163.5, 163.6, 163.8. UV-Vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )  $\lambda_{\text{max/nm}}$  ( $\log \epsilon$ ) = 229 (5.19), 355 (4.70), 491 (4.75), 517 (4.66). HRMS (MALDI-TOF)  $m/z$ : calculado para  $\text{C}_{142}\text{H}_{186}\text{N}_4\text{O}_8\text{S}_2$  (M+H), 2141.382; encontrado; 2141.450. FT-IR (KBr),  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3023 (C-H tiofeno), 2944 ( $\nu_A$   $\text{CH}_3$ ), 2924 ( $\nu_A$   $\text{CH}_2$ ), 2852 ( $\nu_S$   $\text{CH}_2$ ), 1690, 1658, 1591, (C=O lactama), 1503, 1462, 1402, 1334 (C-N), 721 (*rocking*  $\gamma$   $\text{CH}_2$ ).



3.6.2.18. Síntesis de la tríada (PDI-T)<sub>2</sub>-Ph<sub>2</sub>-DPP 4

El DPP **12** (106.74 mg, 0.15 mmol), la PDI **17** (330 mg, 0.32 mmol) se Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub> (23.4 mg, 0.025 mmol), tris(*o*-metoxifenil)fosfina (18 mg, 0.051 mmol), ácido píválico (32.6 mg, 0.32 mmol) y carbonato de cesio (313 mg, 0.96 mmol) se introducen en un tubo para microondas, se encapsula y se pone a vacío 20 min. Después de rellenar el tubo con argón, se inyecta tolueno seco (3.2 mL) y se pone en el microondas a 110°C, 250 W, 15 min. El crudo se precipita en 20 mL de metanol y se centrifuga. El precipitado se purifica mediante columna cromatográfica de gel de sílice con cloroformo/acetona 1.6% como eluyente y se obtiene **4** como un sólido negro (83%). <sup>1</sup>H- RMN: (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 8.67 (d, *J* = 8.0 Hz, 2H), 8.52 (d, *J* = 8.1 Hz, 2H), 8.45 (s, 4H), 8.36 (d, *J* = 8.3 Hz, 4H), 8.22 (d, *J* = 8.2 Hz, 2H), 7.80 (d, *J* = 8.3 Hz, 4H), 7.62 (d, *J* = 8.3 Hz, 4H), 7.48 (d, *J* = 3.7 Hz, 2H), 7.42 (s, 2H), 4.09 (dd, *J* = 6.9 Hz, 4H), 3.82-3.65 (m, 8H), 1.99 (m, 2H), 1.78 (m, 2H), 1.33-1.21 (m, 164H), 0.86-0.82 (m, 30H). <sup>13</sup>C- RMN: (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 14.1, 22.7, 26.5, 26.8, 29.2, 29.3 (x3), 29.4 (x2), 29.5, 29.6, 29.6 (x2), 29.7, 29.7 (x2), 29.7, 30.0, 30.1, 30.9, 31.8 (x2), 31.9 (x2), 31.9, 32.0, 36.4, 36.7, 44.5 (x2), 109.9, 121.4, 122.5, 122.9, 123.6, 124.7, 125.5, 125.8, 127.4, 127.7 (x2), 128.0, 128.9, 129.0, 129.6, 129.8, 130.2, 131.0, 131.3, 132.2, 133.5, 133.9, 134.0, 134.5, 135.5, 143.8, 146.2, 147.7, 162.4, 162.8, 163.0, 163.4, 163.6. UV-Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) λ<sub>max/nm</sub> (log ε) = 230 (5.18), 322 (4.70), 366 (4.58), 380 (4.60), 521 (4.95). HRMS (MALDI-TOF) *m/z*: calculado para C<sub>174</sub>H<sub>232</sub>N<sub>6</sub>O<sub>10</sub>S<sub>2</sub> (M), 2631.733; encontrado; 2631.756. FT-IR (KBr), ν (cm<sup>-1</sup>): 3033 (C-H tiofeno), 2946 (ν<sub>A</sub> CH<sub>3</sub>), 2924 (ν<sub>A</sub> CH<sub>2</sub>), 2853 (ν<sub>S</sub> CH<sub>2</sub>), 1698, 1658, 1591, (C=O lactama), 1504, 1463, 1402, 1335 (C-N), 721 (rocking γ CH<sub>2</sub>).

3.6.2.19. Síntesis de la tríada *o*-(PDI)<sub>2</sub>-DPP **5**

En un tubo de microondas se introduce *N,N'*-di(1-hexilheptil)-2-bromo-3,4:9,10-perileno-tetracarboxidiimida (60 mg, 0.072 mmol), DPP **7** (31.11 mg, 0.036 mmol), Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub> (0.66 mg, 0.0007 mmol), ácido píválico (7.35 mg, 0.072 mmol) y carbonato de cesio (29.83 mg, 0.22 mmol), se cierra y se pone a vacío 20 min. Se rellena con argón y se inyecta tolueno seco y desgasificado (0.14 mL). Tras 16h a 120°C, precipito y lavo con metanol, seco el crudo y purifico con columna de cromatografía de gel de sílice eluyendo primero con tolueno y luego con cloroformo. La tríada **2** es un sólido negro que se aisló con un 78% de rendimiento. <sup>1</sup>H- RMN: (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 9.07 (s, 2H), 8.80-8.58 (m, 14H), 7.39 (d, *J* = 4.0 Hz, 2H), 5.24 (m, 4H), 4.05 (d, *J* = 6.5 Hz, 4H), 2.32-2.00 (m, 10H), 1.94-1.77 (m, 8H), 1.32-1.14 (m, 128H), 0.85-0.75 (m, 36H). <sup>13</sup>C- RMN: (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 14.2 (x3), 22.8 (x2), 26.4, 27.1 (x2), 27.2, 29.4, 29.5, 29.8 (x3), 30.3, 31.1, 31.3, 31.9, 32.0 (x3), 32.4, 32.6, 38, 1, 46.6, 54.9, 55.1, 108.5, 123.4 (x2), 123.5 (x2), 126.5, 126.6, 128.0, 128.9, 129.0, 129.6, 130.7, 131.3, 133.7, 133.8, 134.4 (x2), 136.1, 136.2 (x3), 139.9 (x4), 140.0, 148.3, 161.4, 163.6, 163.7, 164.6, 164.7. UV-Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) λ<sub>max/nm</sub> (log ε) = 229 (5.12), 455 (4.48), 492 (4.93), 529 (5.10). HRMS (MALDI-TOF) *m/z*: calculado para C<sub>154</sub>H<sub>208</sub>N<sub>6</sub>O<sub>10</sub>S<sub>2</sub> (M+H), 2367.550; encontrado; 2367.565. FT-IR (KBr), ν (cm<sup>-1</sup>): 3056 (C-H tiofeno), 2942 (ν<sub>A</sub> CH<sub>3</sub>), 2925 (ν<sub>A</sub> CH<sub>2</sub>), 2854 (ν<sub>S</sub> CH<sub>2</sub>), 1690, 1657, 1595, 1568 (C=O lactama), 1494, 1458, 1399, 1336 (C-N), 717 (*rocking* γ CH<sub>2</sub>).



## Elche 2016

Esta Tesis Doctoral ha sido realizada por Desiré Molina Alcaide, bajo la dirección de la Prof. Ángela Sastre Santos, en la Universidad Miguel Hernández de Elche, en el año 2016.

En esta tesis se describe la síntesis y caracterización de nuevos materiales electroactivos basados en dicitopirrolopirroles con propiedades mejoradas, fruto de su unión covalente a otras moléculas de gran interés científico, como son las ftalocianinas y las perilenodiimidias. Los nuevos compuestos que aquí se describen se diseñaron para su aplicación como componentes activos en células solares de heterounión masiva.

El primer capítulo es introductorio, y en él se presentan las principales características de los dicitopirrolopirroles (DPPs), las ftalocianinas (Pcs) y las perilenodiimidias (PDIs). El capítulo 2 incluye la síntesis de sistemas moleculares basados en DPPs y Pcs, su estudio como sistemas fotosintéticos artificiales y su aplicación en células fotovoltaicas. En el tercer y último capítulo se encuentra la síntesis de polímeros y moléculas pequeñas basadas en DPPs y PDIs y los estudios preliminares de estos sistemas en células solares.



Instituto de Bioingeniería  
Universidad Miguel Hernández