



Universitat Autònoma de Barcelona

Facultat de Ciències

Departament de Química

Estudis de doctorat en química

Síntesi i nanoestructuració de compostos fotoactius basats en perilendiimida

Tesi doctoral

Maria del Roser Gras Charles

Supervisat per

José Luis Bourdelande

Gonzalo Guirado

Jordi Hernando

2014



Universitat Autònoma de Barcelona

Facultat de Ciències

Departament de Química

Estudis de doctorat en química

Síntesi i nanoestructuració de compostos fotoactius basats en perilendiimida

Memòria presentada per aspirar al Grau de Doctor per:

Maria del Roser Gras Charles

Vist i plau,

Prof. José Luis Bourdelande Fernández

Dr. Gonzalo Guirado López

Dr. Jordi Hernando Campos

Bellaterra, 4 de Desembre de 2014

Als meus pares

AGRAÏMENTS

Aquest treball de tesi doctoral s'ha dut a terme a la Unitat de Química Orgànica del Departament de Química de la Universitat Autònoma de Barcelona, gràcies a una beca FPI del *Ministerio de Ciencia e Innovación*.

Primer de tot m'agradaria agrair als meus directors de tesi José Luis Bourdelande, Gonzalo Guirado i Jordi Hernando per l'excel·lent direcció i supervisió del present treball i per la confiança que m'han donat en tots aquests anys. Juntament amb Félix Busquets que sempre que ho he necessitat m'ajuda't.

També m'agradaria donar les gràcies als diferents serveis tècnics que he necessitat durant aquests anys: el servei de Ressonància Magnètica Nuclear, el servei de Microscòpia de la UAB, el servei d'Anàlisi Química i el Servei de Proteòmica i Biologia Estructural per la seva ajuda quan he tingut algun problema.

Seguidament també m'agradaria donar les gràcies als companys de laboratori (grup Moreno i Font) per ajudar-me el dia a dia, tant en la química com moralment. Per tots ells mil gràcies! En especial m'agradaria remarcar al Dr. Jordi Salabert per tota la seva ajuda. I no em puc oblidar del meu grup preferit: Marc Soto, Meritxell Ferré, Joseju Jara, Nicolò Fornasiero i Laura Amorín ja que no només són companys de feina sinó uns grans amics que espero conservar tota la vida i continuar fent sortides amb ells.

També vull agrair a la Dra. de ponent, Nuria Bardají, per les llargues converses que hem tingut en els viatges cap a Lleida. I als meus amics d'Alcoletge que sempre s'han interessat en el meu treball de tesi, tot i que no s'interessin de res, i m'han recolza't amb tot.

Finalment agrair a la meva família i parella per la paciència que han tingut amb mi tot aquest temps i per l'ajuda que sempre m'han donat. Aquest treball de tesi li dedico al meu pare, ell va ser qui em va animar a fer el doctorat i qui sempre havia estat orgullós de la seva filla. Sé que des d'allí on ets em cuides i jo sempre et portaré al meu cor. PER TU PARE!

ÍNDEX

Índex d'acrònims.....	iv
1. INTRODUCCIÓ	1
1.1. Perilendiimides.....	3
1.1.1. Què són les perilendiimides?	3
1.1.2. Síntesi de les perilendiimides	4
1.1.3. Propietats de les perilendiimides	6
1.2. Bibliografia	9
2. OBJECTIUS.....	11
2.1. Interruptors moleculars fluorescents multi-estímul	13
2.2. Micro- i nanoestructures monodimensionals fotoconductores....	14
3. NOUS INTERRUPTORS MOLECULARS FLUORESCENTS BASATS EN DERIVATS DE PERILENDIIMIDA	17
3.1. Introducció	19
3.1.1. Interruptors moleculars.....	19
3.1.2. Interruptors moleculars fluorescents.....	20
3.1.2. (a) Transferència d'energia ressonant	21
3.1.2. (b) Transferència electrònica fotoinduïda	24
3.1.3. Interruptors moleculars fluorescents multi-estímul	27
3.2. Objectius	32
3.3. Resultats i discussió (I): Interruptors moleculars fluorescents basats en sistemes perilendiimida-ditieniletè	34
3.3.1. Ditieniletens com unitats foto- i electrocròmiques.....	34

3.3.2. Interruptors moleculars fluorescents basats en DTE	37
3.3.3. Síntesi de l'interruptor molecular fluorescent 1	39
3.3.3. (a) Síntesi del fluoròfor <i>N</i> -(<i>sec</i> -butil)- <i>N'</i> -(4-aminofenil)-1,6,7,12-tetra-(4- <i>tert</i> -butilfenoxi)perilen-3,4:9,10-tetracarboxidiimida, 10	40
3.3.3. (b) Síntesi de la unitat moduladora 1,2-bis(5-carboxi-2-metiltien-3-il)ciclopentè, 14	41
3.3.3. (c) Síntesi de l'interruptor molecular fluorescent 1	42
3.3.4. Caracterització electro-òptica de l'interruptor molecular fluorescent 1 ...	42
3.3.4. (a) Caracterització electroquímica del compost 1	43
3.3.4. (b) Assajos d'interconversió electroinduïda de l'interruptor 1	46
3.3.4. (c) Interconversió foto- i electroquímica de l'interruptor molecular fluorescent 1	53
3.4. Resultats i discussió (II): Interruptors moleculars fluorescents basats en sistemes perilendiimida-4-aminoestilbè	57
3.4.1. Estilbens com unitats foto- i electrocròmiques	57
3.4.2. Interruptors moleculars fluorescents basats en estilbè	59
3.4.3. Síntesi dels interruptors moleculars fluorescents 2 i 3	62
3.4.3. (a) Síntesi de l'interropor molecular fluorescent 2	62
3.4.3. (b) Síntesi de l'interruptor molecular fluorescent 3	63
3.4.4. Caracterització electro-òptica dels interruptors moleculars fluorescents 2 i 3	64
3.4.4 (a) Caracterització electroquímica dels compostos 2 i 3	64
3.4.4. (b) Assajos d'interconversió electroinduïda dels interruptors 2 i 3	67
3.5. Resultats i discussió (III): Interruptors moleculars fluorescents basats en sistemes perilendiimida-4-hidroxiestilbè	77
3.5.1. Síntesi dels potencials interruptors moleculars 4 i 5	77
3.5.1. (a) Síntesi del derivat estilbènic 20	78

3.5.1. (b) Síntesi del monoanhídrid de perilè 21	79
3.5.1. (c) Síntesi del potencial interruptor molecular fluorescent 4	79
3.5.1. (d) Síntesi del potencial interruptor molecular fluorescent 5	80
3.5.1. (e) Síntesi del compost d'estilbè de referència 24	80
3.5.2. Caracterització electro-òptica dels potencials interruptors moleculars fluorescents 4 i 5	81
3.5.2. (a) Caracterització òptica dels compostos 4 i 5	82
3.5.2. (b) Isomerització fotoinduïda dels compostos 4 i 5	86
3.5.2. (c) Isomerització electroquímica dels compostos 4 i 5	87
3.6. Conclusions	93
3.7. Bibliografia	94

4. MICRO- I NANOESTRUCTURES FOTOACTIVES BASADES EN FLUORÒFORS DE PERILENDIIMIDA	101
4.1. Introducció	103
4.1.1. Nanomaterials monodimensionals	103
4.1.2. Metodologies de preparació de micro- i nanoestructures de perilendiimida	105
4.1.2 (a) Estructuració per bescanvi de dissolvents	106
4.1.2 (b) Estructuració per “solvent vapor annealing”	110
4.1.2 (c) Estructuració per ús de motlles d'òxid d'alumini	111
4.1.3. Nanomaterials 1D multicomponent de perilendiimida	113
4.2. Objectius	120
4.3. Resultats i discussió (I): Auto-assemblatge de compostos basats en sistemes perilendiimida-estilbè amb grups voluminosos a les posicions badia i N-imida	122
4.3.1. Estudi de l'agregació en dissolució	123

4.3.2. Preparació i caracterització de micro- i nanoestructures	124
4.3.2. (a) Mètodes de bescanvi de dissolvents	124
4.3.2. (b) Mètode dels motlles d'òxid d'alumini	125
4.4. Resultats i discussió (II): Auto-assemblatge de compostos basats en sistemes perilendiimida-estilbè sense grups voluminosos a les posicions badia	131
4.4.1. Síntesi dels compostos per a formar micro- i nanoestructures	132
4.4.1. (a) Síntesi del compost 15	132
4.4.1. (b) Síntesi del compost 26	133
4.4.2. Caracterització de les propietats òptiques en dissolució.....	134
4.4.2. (a) Processos de transferència electrònica fotoinduïda als compostos 15 i 26	134
4.4.2. (b) Estudis de l'agregació en dissolució	136
4.4.3. Preparació i caracterització de micro- i nanoestructures	140
4.4.3. (a) Mètodes de bescanvi de dissolvents	140
4.4.3. (b) Mètode dels motlles d'òxid d'alumini	142
4.5. Resultats i discussió (III): Auto-assemblatge de compostos basats en sistemes perilendiimida-estilbè sense grups laterals voluminosos	147
4.5.1. Síntesi dels compostos per a formar micro- i nanoestructures	148
4.5.1. (a) Síntesi del monoanhídrid de perilè 31	148
4.5.1. (b) Síntesi del sistema perilendiimida-estilbè 27	149
4.5.1. (c) Síntesi del sistema perilendiimida-estilbè 28 : estratègia I	150
4.5.1. (d) Síntesi del sistema perilendiimida-estilbè 28 : estratègia II	151
4.5.1. (e) Síntesi del sistema perilendiimida-estilbè 29 : estratègia I	153
4.5.1. (f) Síntesi del sistema perilendiimida-estilbè 29 : estratègia II	154

4.5.1. (g) Síntesi del sistema perilendiimida-estilbè 29 : estratègia III	155
4.5.2. Caracterització de les propietats òptiques en dissolució.....	159
4.5.2. (a) Processos de transferència electrònica fotoinduïda als compostos 27 i 28	159
4.5.2. (b) Estudis de l'agregació en dissolució.....	161
4.5.3. Preparació i caracterització de micro- i nanoestructures	164
4.5.3. (a) Mètodes de bescanvi de dissolvents	164
4.5.3. (b) Mètode dels motlles d'òxid d'alumini.....	166
4.6. Conclusions	172
4.7. Bibliografia	174
5. CONCLUSIONS.....	179
5.1. Interruptors moleculars fluorescents multi-estímul	181
5.2. Micro- i nanoestructures monodimensionals fotoconductores..	182
6. DESCRIPCIÓ EXPERIMENTAL.....	185
6.1. Consideracions generals	187
6.2. Síntesi de l'interruptor molecular 1 basat en un sistema perilendiimida-ditieniletè.....	190
6.2.1. Síntesi del fluoròfor <i>N</i> -(<i>sec</i> -butil)- <i>N</i> -(4-aminofenil)-1,6,7,12-tetra- (4- <i>tert</i> -butilfenoxi)perilen-3,4:9,10-tetracarboxidiimida, 10	190
6.2.1. (a) Síntesi del dianhídrid 1,6,7,12-tetracloroperilen-3,4:9,10-tetracarboxílic, 6	190
6.2.1. (b) Síntesi de <i>N,N'</i> -bis(<i>sec</i> -butil)-1,6,7,12-tetracloroperilen-3,4:9,10-tetracarboxidiimida, 7	191
6.2.1. (c) Síntesi de <i>N,N'</i> -bis(<i>sec</i> -butil)-1,6,7,12-tetra-(4- <i>tert</i> -butilfenoxi)perilen-3,4:9,10-tetracarboxidiimida, 8	191
6.2.1. (d) Síntesi de <i>N</i> -(<i>sec</i> -butil)-1,6,7,12-tetra-(4- <i>tert</i> -butilfenoxi)perilen-3,4:9,10-tetracarboxil-3,4-anhídrid-9,19-imida, 9	192

6.2.1. (e) Síntesi de <i>N</i> -(<i>sec</i> -butil)- <i>N'</i> -(4-aminofenil)-1,6,7,12-tetra-(4- <i>tert</i> -butilfenoxi)perilen-3,4:9,10-tetracarboxidiimida, 10	193
6.2.2. Síntesi de la unitat moduladora 1,2-bis(5-carboxi-2-metiltien-3-il)ciclopentè, 14	193
6.2.2. (a) Síntesi de 5-cloro-2-metiltiofè, 11	193
6.2.2.(b) Síntesi de 1,5-bis(5-cloro-2-metil-3-tienil)pentadiona, 12	194
6.2.2. (c) Síntesi de 1,2-bis(5-cloro-2-metiltien-3-il)ciclopentè, 13	195
6.2.2. (d) Síntesi de 1,2-bis(5-carboxi-2-metiltien-3-il)ciclopentè, 14	195
6.2.2. (e) Preparació de l'isòmer tancat del derivat de ditieniletè 14 , 14t	196
6.2.3. Síntesi de l'interruptor molecular fluorescent 1	196
6.2.3. (a) Síntesi de l'estat obert de l'interruptor, 1o	196
6.2.3. (b) Síntesi de l'estat tancat de l'interruptor, 1t	197
6.3. Síntesi d'interruptors moleculars basats en sistemes perilendiimida-4-aminoestilbè	198
6.3.1. Síntesi de l'interruptor molecular fluorescent 2	198
6.3.1. (a) Síntesi de 14-heptacosanamina, 16	198
6.3.1. (b) Síntesi de <i>N,N'</i> -bis(1-trideciltetradecil)perilè-3,4:9,10-tetracarboxidiimida, 17	198
6.3.1. (c) Síntesi de <i>N</i> -(1-trideciltetradecil)perilè-3,4:9,10-tetracarboxi-3,4-anhídrid-9,10-imida, 18	199
6.3.1. (d) Síntesi de l'interruptor molecular 2	200
6.3.2. Síntesi de l'interruptor molecular fluorescent 3	200
6.4. Síntesi d'interruptors moleculars basats en sistemes perilendiimida-4-hidroxiestilbè	201
6.4.1. Síntesi de l'interruptor molecular fluorescent 4	201
6.4.1. (a) Síntesi de <i>trans</i> -4-amino-4'-hidroxiestilbè, 20	201
6.4.1. (b) Síntesi de 7-tridecanamina, 22	202

6.4.1. (c) Síntesi de <i>N,N'</i> -bis(1-hexilheptil)perilen-3,4:9,10-tetracarboxidiimida, 23	203
6.4.1. (d) Síntesi de <i>N</i> -(1-hexilheptil)perilen-3,4:9,10-tetracarboxil-3,4-anhídrid-9,10-imida, 21	203
6.4.1. (e) Síntesi de l'interruptor molecular 4	204
6.4.2. Síntesi de l'interruptor molecular fluorescent 5	205
6.4.3. Síntesi del compost de referència (<i>E</i>)-2-(4-(4-hidroxiestiril)fenil)isoindolina-1,3-diona, 24	206
6.4.4. Síntesi de <i>N</i> -(<i>sec</i> -butil)- <i>N'</i> -(4-benzaldehyd)-1,6,7,12-tetra-(4- <i>tert</i> -butilfenoxi) perilen-3,4:9,10-tetracarboxidiimida, 25	207
6.4. Síntesi de sistemes perilendiimida-estilbè amb cadena lateral ramificada	208
6.4.1. Síntesi del sistema perilendiimida-estilbè, 15	208
6.4.2. Síntesi del sistema perilendiimida-estilbè, 26	208
6.5. Síntesi de sistemes perilendiimida-estilbè amb cadena lateral lineal	210
6.5.1. Síntesi del sistema perilendiimida-estilbè, 27	210
6.5.1. (a) Síntesi de <i>N,N'</i> -bis(dodecil)perilen-3,4:9,10-tetracarboxidiimida, 30	210
6.5.1. (b) Síntesi de <i>N</i> -dodecilperilen-3,4:9,10-tetracarboxil-3,4-anhídrid-9,10-imida, 31	211
6.5.1. (c) Síntesi del sistema perilendiimida-estilbè, 27	212
6.5.2. Síntesi del sistema perilendiimida-estilbè, 28	213
6.5.2. (a) Síntesi de <i>N</i> -(<i>trans</i> -4-hidroxiestilbè)perilen-3,4:9,10-tetracarboxil-3,4-anhídrid-9,10-imida, 33	213
6.5.2. (b) Síntesi del sistema perilendiimida-estilbè, 28	214
6.5.3. Síntesi del sistema perilendiimida-estilbè, 29	215
6.5.3. (a) Síntesi de <i>trans</i> -4,4'-diaminoestilbè, 32	215

6.5.3. (b) Síntesi de (<i>E</i>)-(4-(4-aminoestiril)fenil)carbamat de <i>tert</i> -butil, 38	215
6.5.3. (c) Síntesi de (<i>E</i>)-4-(4-(<i>N</i> -dodecilperilen-3,4:9,10-tetracarboxidiimida)estiril)fenil) carbamat de <i>tert</i> -butil, 36	216
6.6. Metodologies de preparació de micro- i nanoestructures de perilendiimida	218
6.6.1. Estructuració per bescanvi de dissolvents	218
6.6.1. (a) Mètode A: bescanvi ràpid de dissolvents.....	218
6.6.1. (b) Mètode B: transferència de fase	218
6.6.1. (c) Mètode C: bescanvi de dissolvents per difusió de vapor.....	218
6.6.2. Estructuració per ús de motlles d'òxid d'alumini	219
6.7. Bibliografia	220
7. APÈNDIX: espectres més rellevants	221
LLISTAT DE MOLÈCULES	229

Índex d'acrònims

PDI:	perilendiimida
RET:	transferència d'energia ressonant
PET:	transferència electrònica fotoinduïda
A:	espècie acceptora
D:	espècie donadora
A*:	espècie acceptora excitada
D*:	espècie donadora excitada
E_{RET}:	eficiència del procés RET
r:	distància entre l'espècie donadora i acceptora
R_0:	radi de Förster
K:	orientació relativa dels moments de dipol de transició
Φ_f:	rendiment quàntic de fluorescència
n:	índex de refracció del medi
J:	integral de solapament
f:	espectre d'emissió normalitzat
\mathcal{E}:	coeficient d'extinció molar
λ:	longitud d'ona
K_{RET}:	constant de velocitat del procés RET
K_{PET}:	constant de velocitat del procés PET
K_f:	constant de velocitat del fluoròfor
ΔG:	energia lliure de Gibbs
r^+:	radi de l'anió positiu
r^-:	radi de l'anió negatiu
e:	càrrega de l'electró
\mathcal{E}_o:	permitivitat del buit

α:	constant d'atenuació del sistema
k_0:	constant cinètica
r_0:	distància D-A a la que s'observa el valor màxim de k_0
DTE:	ditieniletilè
o:	obert
t:	tancat
UV:	ultraviolat
Vis:	visible
NCS:	<i>N</i> -clorosuccinimida
PyBOP:	benzotriazol-1-il-oxitripirrolidinfosfoni hexafluorofosfat
DIPEA:	di-iso-propiletilamina
THF:	tetrahidrofurà
E_{ox}:	potencial d'oxidació
E_{red}:	potencial de reducció
ϵ_{ref}:	permitivitat relativa del dissolvent d'interès
E_{00}:	energia de l'estat excitat de la qual transcorre la transferència electrònica
R_{cc}:	distància de centre a centre de les càrregues positiva i negativa en l'estat de separació de càrregues
TBAPF₆:	hexafluorofosfat de tetrabutilamoni
E^0:	potencial estàndard
E_{pc}:	potencial de pic catòdic
E_{pa}:	potencial de pic anòdic
E_{ap}:	potencial aplicat
SCE:	elèctrode saturat de calomelans
t:	temps
VC:	voltametria cíclica
RMN:	ressonància magnètica nuclear

u. arb.:	unitats arbitràries
λ_{exc} :	longitud d'ona d'excitació
Abs:	absorbància
d:	diàmetre
anh.:	condicions anhidres
HF₄:	àcid tetrafluorobòric
S₁:	estat electrònic excitat singlet
T₁:	estat electrònic excitat triplet
TEA:	triètilamina
v:	velocitat
e⁻:	electró
IR:	infrarroig
EM:	espectrometria de masses
ED:	grup electro-donador
EA:	grup electró-aacceptor
rdt.:	rendiment
Ar:	argó
Temp. amb.:	temperatura ambient
S₀:	estat electrònic fonamental
MALDI-TOF:	desorció/ionització làser assistida per matriu-temps de vol
δ(RMN):	desplaçament químic
AAO:	motlles d'òxid d'alumini
Long.:	longitud
M_t:	moment de dipol de transició
1D:	monodimensional
ϵ_s:	constant dielèctrica del dissolvent

BR:	bescanvi ràpid
TF:	transferència de fase
DV:	difusió de vapor
SVA:	“solvent vapor annealing”
I-V:	corrent-tensió
SEM:	microscòpia electrònica d’escombrat
TEM:	microscòpia electrònica de transmissió
AFM:	microscòpia de forces atòmiques
(Boc)₂O:	di- <i>tert</i> -butil dicarbonat
DMF:	dimetilformamida
aq.:	medi aquós
$\lambda_{\text{max.}}$:	longitud d’ona màxima
R:	resistència
DCE:	dicloretà

Capítol 1

Introducció

1. INTRODUCCIÓ

Durant les últimes dècades la nanociència i la nanotecnologia s'han convertit en camps de gran interès en l'àmbit científic. L'objectiu d'aquestes disciplines és l'anàlisi i la manipulació de la matèria a escala atòmica i molecular, el que permet construir dispositius a escala nanomètrica i amb aplicacions en diferents àrees.¹

Actualment una de les aplicacions més interessants de la nanociència i la nanotecnologia és la miniaturització a escala nanomètrica de dispositius i components electrònics per aconseguir velocitats de treball i densitats d'emmagatzematge d'informació cada vegada més grans.² Per a fabricar aquests dispositius s'apliquen dues aproximacions diferents, anomenades *descendent* ("top-down") i *ascendent* ("bottom-up"). Les tècniques descendents es basen en la miniaturització a escala nanomètrica d'objectes macroscòpics,³ mentre que les tècniques ascendents consisteixen en la construcció de sistemes més complexos a partir d'elements senzills, com ara àtoms, ions o molècules.⁴ Dins d'aquest últim grup, l'electrònica molecular, basada en el disseny i fabricació de sistemes atòmics i moleculars capaços de mimetitzar les funcions dels circuits electrònics, és una àrea d'interès creixent en l'actualitat.⁵ Alguns exemples d'aquests tipus de sistemes són les portes lògiques moleculars,⁶ els nanomaterials unidimensionals que actuen com a cables moleculars,⁷ o els interruptors moleculars⁸. La preparació de nous d'aquests sistemes funcionals de mida nanomètrica és l'objectiu d'aquesta tesi doctoral, que es realitzarà utilitzant com a unitat molecular fonamental derivats de perilendiimida. Aquests compostos són cromòfors orgànics amb interessants propietats opto-electròniques, tal i com es descriu a continuació.

1.1. Perilendiimides

1.1.1. Què són les perilendiimides?

Les molècules aromàtiques policícliques són compostos hidrocarbonats que es deriven de la fusió d'anells aromàtics. El membre més petit d'aquesta família és el naftalè, el qual pot generar sistemes aromàtics més estesos anomenats poli(perinaftalens) o rilens per fusió amb altres unitats equivalents a través de les seves posicions *peri* (i.e. posicions 1 i 8 de l'anell de naftalè) (Figura 1.1 (a)).⁹ El més senzill d'aquests compostos és el perilè, format únicament per dues unitats de naftalè

fusionades. Els derivats més coneguts i utilitzats d'aquest sistema són les seves diimides tetracarboxíliques o perilendiimides (PDI), que han estat àmpliament investigades en aquests darrers anys per les seves interessants propietats opto-electròniques (Figura 1.1 (b)). Aquestes propietats, així com la solubilitat dels compostos resultants, es poden modular introduint substituents al core de perilendiimida en dues posicions preferents: les posicions *N*-imida i les posicions badia.^{10,11}

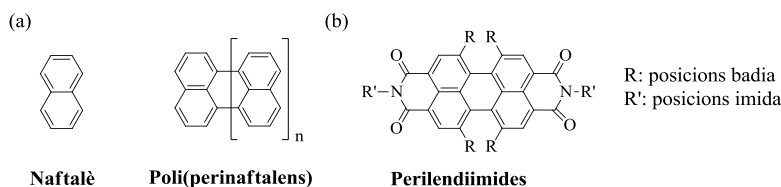
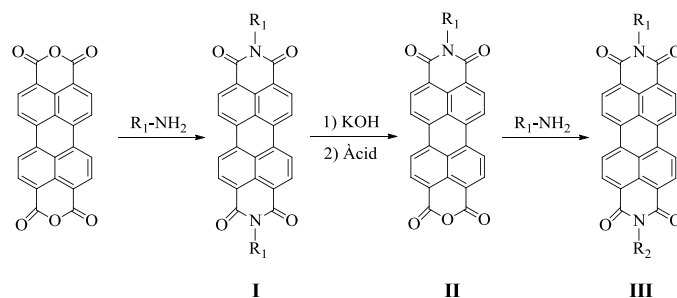


Figura 1.1. (a) Estructura genèrica dels poli(perinaftalens) o rilens basats en la fusió d'unitats de naftalè a través de les seves posicions *peri*. (b) Estructura genèrica de les perilendiimides objecte d'estudi en aquest treball.

1.1.2. Síntesi de les perilendiimides

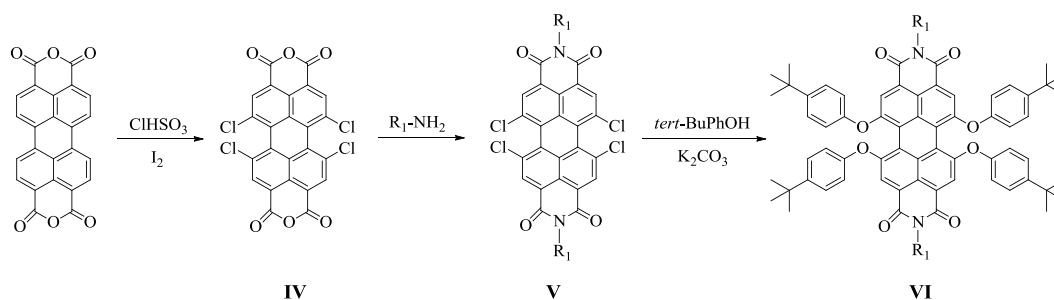
Existeixen dues estratègies fonamentals per a preparar i funcionalitzar les unitats de PDI, les quals parteixen en ambdós casos del dianhídrid perilen-3,4:9,10-tetracarboxílic comercial.¹⁰ La primera d'aquestes estratègies permet la introducció dels grups imida del sistema per reacció de condensació entre aquest dianhídrid i les amines d'interès, tal i com es mostra a l'Esquema 1.1.¹² Hi ha dos aspectes fonamentals d'aquesta reacció que cal tenir en compte i que deriven de la baixa solubilitat del substrat de partida i dels productes perilènics resultants. En primer terme, es requereix treballar a elevades temperatures (~100-160°) amb dissolvents poc volàtils i que parcialment solubilitzin aquestes espècies; degut a la facilitat amb què pot eliminar-se en acabar la reacció per tractament amb medis aquosos àcids, l'imidazole fos és un dels dissolvents utilitzat habitualment en aquesta reacció. En segon lloc, com que la solubilitat del sistema generalment augmenta amb el nombre de substituents *N*-imida introduïts, és molt difícil preparar selectivament el derivat monosubstituït **II** mitjançant el procés de condensació i, independentment dels equivalents de reactius emprats, el producte majoritari d'aquesta reacció és normalment la diimida simètrica **I**.



Esquema 1.1. Síntesi de perilendiimides *N*-substituídes.¹²

És per aquest darrer motiu que la preparació de perilendiimides asimètriques no s'acostuma a dur a terme mitjançant una primera condensació parcial entre el dianhídrid de perilè amb R_1-NH_2 seguit d'una altra condensació de l'intermedi monoimida obtingut amb R_2-NH_2 . En lloc d'això, el mètode més utilitzat és el que es mostra a l'Esquema 1.1, el qual consisteix en tres etapes:^{12b} (a) la condensació completa del dianhídrid de perilè amb R_1-NH_2 per a obtenir la corresponent perilendiimida simètrica **I**; (b) la hidròlisi parcial de **I** en medi bàsic per a obtenir el monoanhídrid **II**; (c) la funcionalització d'aquest intermedi mitjançant una nova reacció de condensació amb R_2-NH_2 per a obtenir la PDI asimètrica **III**.

La segona de les grans estratègies de preparació i funcionalització de PDIs consisteix en la introducció de substituents en posició badia. Encara que existeixen diverses metodologies per a assolir aquest objectiu, una de les més habituals consisteix en halogenar total o parcialment aquestes posicions i, a continuació, introduir-hi els substituents desitjats mitjançant substitució nucleòfila aromàtica. Aquest és el cas de la ruta sintètica que es mostra a l'Esquema 1.2 per a la preparació de derivats de PDI amb grups voluminosos 4-*tert*-butilfenoxi en posició badia,¹³ que procedeix a través dels següents passos: (a) la cloració completa de les posicions badia del dianhídrid de perilè comercial amb àcid clorosulfònic per a obtenir el dianhídrid **IV**; (b) la introducció dels substituents *N*-imida seguint la metodologia descrita anteriorment per a preparar la diimida simètrica **V**; (c) la reacció de substitució entre aquest intermedi i el nucleòfil desitjat (en aquest cas, l'anió 4-*tert*-butilfenòxid) per tal d'obtenir el derivat de PDI **VI**. Posteriorment, aquest producte pot hidrolitzar-se parcialment i fer-se reaccionar amb una nova amina per a preparar la corresponent perilendiimida asimètrica, tal i com es mostra a l'Esquema 1.1.



Esquema 1.2. Síntesi de PDIs substituïdes a les posicions badia.

1.1.3. Propietats de les perilendiïmides

Degut a que presenten deslocalització electrònica estesa per tot el sistema perilènic i una elevada rigidesa estructural, els derivats de PDI presenten elevades absorptions i intensitats d'emissió a la zona de l'espectre visible (Figura 1.2). Això converteix aquestes molècules en excel·lents candidats per a formar part de dispositius fluorescents que poden ser detectats a molt baixes concentracions o fins i tot a nivell de molècules individuals.^{14,15,16} Així, el coeficient d'extinció molar d'absorció en toluè per al derivat de PDI VII (Figura 1.2) és molt elevat ($\epsilon_{\lambda_{\text{max}}} = 80600 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$), mentre que el seu rendiment quàntic de fluorescència a aquestes mateixes condicions pren el valor màxim possible ($\Phi_f = 1$).¹⁷

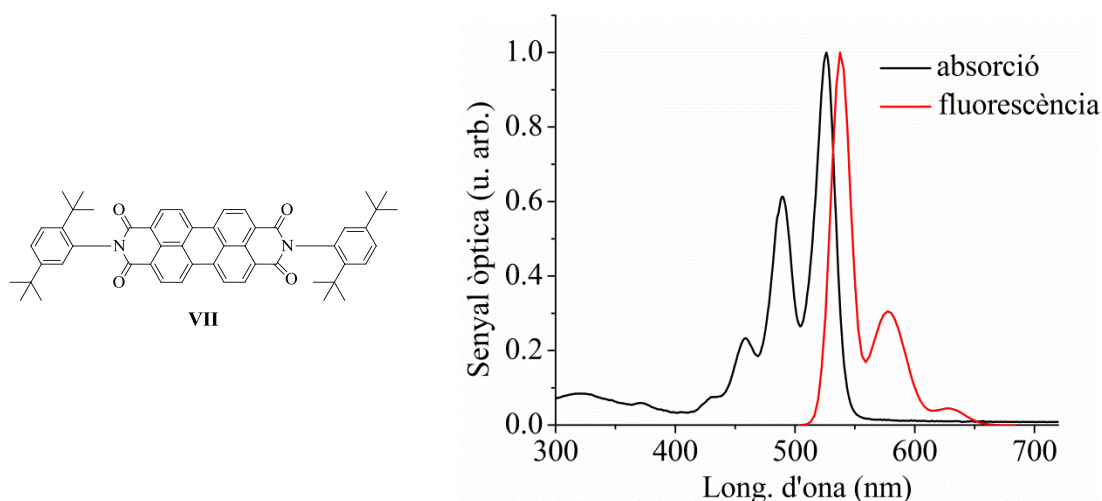


Figura 1.2. Espectres d'absorbància i d'emissió de fluorescència en toluè per al derivat de PDI VII.

A més a més, els derivats de PDI presenten una gran estabilitat tèrmica i fotoquímica, el que permet la fabricació de sistemes moleculars robustos.¹⁵ Finalment, cal destacar que els fluoròfors de PDI tenen un valor de potencial de reducció

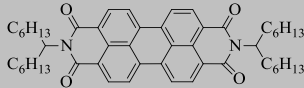
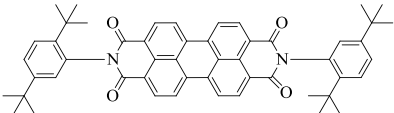
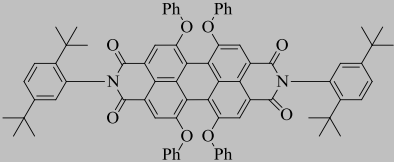
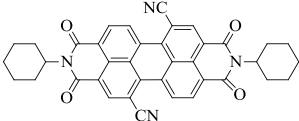
relativament baix i, per tant, són bons acceptors electrònics al seu estat excitat. Aquest factor no sols afavoreix la seva aplicació com materials semiconductors de tipus n ,¹⁸ sinó que a la vegada facilita els processos de desactivació del seu comportament fluorescent mitjançant mecanismes de transferència electrònica fotoinduída, tal i com es comentarà més endavant.^{14,19,20}

Tot i el gran avantatge que suposen les seves excel·lents propietats opto-electròniques, l'ús dels fluoròfors de PDI acostuma a presentar un inconvenient important: la baixa solubilitat d'aquests compostos, que es deriva de la seva gran tendència a agregar-se en solució mitjançant interaccions de tipus π - π cofacials (" π -stacking"). És per aquest motiu que s'han desenvolupat estratègies per a superar aquest obstacle i millorar-ne la solubilitat.¹³ Una d'elles és la introducció de grups voluminosos en posició N -imida (p. ex. el compost **VII**, veure Figura 1.2) o grups fenil *orto*-substituïts. Això permet augmentar l'impediment estèric a les molècules i dificultar la formació de les interaccions de tipus π - π que condueixen a l'agregació.²¹ Aquest efecte encara és més accentuat quan els grups voluminosos s'introdueixen a les posicions badia del core de perilè (p.ex. grups 4-*tert*-butilfenoxi), la qual cosa també fa augmentar significativament la seva solubilitat. De fet, aquest impediment fa que el sistema perilènic perdi la seva geometria plana i que, per tal de minimitzar-lo, els dos grups naftalè que el constitueixen girin un respecte de l'altre. Per exemple, en el cas dels derivats amb grups 4-alquilfenoxi en posició badia, l'angle diedre entre les seves dues unitats naftalenimida és de $\sim 30^\circ$.²²

La introducció de substituents als derivats de PDI, però, no només modifica la seva solubilitat, sinó que també permet modular-ne de manera controlada les seves propietats opto-electròniques. En el cas dels substituents N -imida, l'efecte és força moderat, ja que els orbitals molecular frontera HOMO i LUMO del sistema perilènic presenten nodes en els àtoms de nitrogen que es troben en aquesta posició.¹⁰ En canvi, la funcionalització de les posicions badia de les PDIs sí que influeix significativament en les propietats electro-òptiques dels fluoròfors resultants. Tal i com es pot observar a la Taula 1.1, d'aquesta forma es poden variar tant els màxims d'absorció i fluorescència del sistema, com els seus potencials redox. Per exemple, en el cas dels grups electró-donadors 4-*tert*-butilfenoxi, la seva introducció fa desplaçar batocròmicament l'absorció i l'emissió del fluoròfor sense variar-ne el rendiment quàntic de fluorescència, mentre

que fa disminuir el seu potencial d'oxidació i augmentar-ne (en valor absolut) el de reducció.

Taula 1.1. Propietats electro-òptiques de diferents derivats de PDI.¹⁰

Compost	$\lambda_{\text{abs max}}$ (nm) ^(a)	$\lambda_{\text{em max}}$ (nm) ^(a)	Φ_{f}	E_{pc}° (V) ^(b)	E_{pa}° (V) ^(b)
	526	533	1	-0.46	+1.73
	526	537	1	-0.41	+1.77
	573	608	>0.96	-0.57	+1.40
	530	545	1	-0.07	<i>n.a.</i> ^(c)

^(a) Mesures realitzades en toluè. ^(b) Potencials redox determinats en CH₂Cl₂ (*E* vs SCE). ^(c) Valor no disponible.

Com a conseqüència de les seves atractives propietats i de la possibilitat de modular-les sintèticament, els derivats de PDI s'han explotat en la fabricació d'un gran nombre de materials i dispositius opto-electrònics diferents, com ara transistors d'efecte túnel,²³ dispositius electrofotogràfics,²⁴ díodes orgànics d'emissió de llum (OLEDs),²⁵ o cel·les fotovoltaïques.²⁶ En aquest treball de tesi doctoral, aquest tipus de fluoròfors seran utilitzats per al disseny i preparació de dues classes diferents de sistemes aplicables en electrònica molecular: interruptors moleculars fluorescents multi-estímul^{26,27} i micro- i nanoestructures monodimensionals amb propietats fotoconductores.^{28,29}

1.2. Bibliografia

- ¹ Whitesides, G. M. *Small* **2005**, *1*, 172.
- ² Goldhaber-Gordon, D.; Montemerlo, M. S.; Love, J. C.; Opiteck, G. J.; Ellenbogen, J. C. *Proc. IEEE* **1997**, *85*, 521.
- ³ (a) Amato, I. *Science* **1998**, *282*, 402. (b) Service, R. F. *Science* **2001**, *293*, 785.
- ⁴ Amabilino, D. B.; Stoddart, J. F. *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 2725.
- ⁵ (a) Heath, J. R.; Ratner, M. A. *Physics Today* **2003**, *56*, 43. (b) Joachim, C.; Gimzewski, J. K.; Aviram, A. *Nature* **2000**, *408*, 541.
- ⁶ Credi, A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 5472.
- ⁷ Davis, W. B.; Svec, W. A.; Ratner, M. A.; Wasielewski, M. R. *Nature* **1998**, *396*, 60.
- ⁸ (a) Debreczeny, M. P.; Svec, W. A.; Wasielewski, M. R. *Science* **1996**, *274*, 584; (b) Feringa, B. *Molecular Switches*; VCH: Weinheim, Germany, **2002**.
- ⁹ (a) Weil, T.; Vosch, T.; Hofkens, J.; Peneva, K.; Müllen, K. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 9068. (b) Huang, C.; Barlow, S.; Marder, S. R. *J. Org. Chem.* **2011**, *76*, 2886.
- ¹⁰ Würthner, F. *Chem. Commun.* **2004**, *14*, 1564.
- ¹¹ Zhan, X.; Facchetti, A.; Barlow, S.; Marks, T. J.; Ratner, M. A.; Wasielewski, M. R.; Marder, S. R. *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 268.
- ¹² (a) Demmig, S.; Langhals, H. *Chem. Ber.* **1988**, *121*, 225. (b) Kaiser, H.; Linder, J.; Langhals, H. *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 529.
- ¹³ Zhang, Y.; Xu, Z.; Cai, L.; Lai, G.; Qiu, H.; Shen, Y. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **2008**, *200*, 334.
- ¹⁴ Zang, L.; Liu, R.; Holman, M.; Nguyen, K.; Adams, D. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 10640.
- ¹⁵ (a) Gensch, T.; Hofkens, J.; Heirmann, A.; Tsuda, K.; Verheijen, W.; Vosch, J.; Christ, T.; Basché, T.; Müllen, K.; De Schryver, F. C. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 3752. (b) Hernando, J.; de Witte, P. A. J.; van Dijk, E. M. H. P.; Korterik, J.; Nolte, R. J. M.; Rowan, A. E.; García-Parajó, M. F.; van Hulst, N. F. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 4045.
- ¹⁶ Holman, M. W.; Liu, R.; Adams, D. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 12649.

- ¹⁷ Kircher, T.; Löhmannsröben, H.-G. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1999**, *1*, 3987.
- ¹⁸ Schmidt-Mende, L.; Fechtenkötter, A.; Müllen, K.; Moons, E.; Friend, R. H.; Mackenzie, J. D. *Science* **2001**, *293*, 1119.
- ¹⁹ Yan, P.; Holman, M. W.; Robustelli, P.; Chowdhury, A.; Ishak, F. I.; Adams, D. M. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 130.
- ²⁰ Holman, M. W.; Yang, P.; Ching, K. C.; Liu, R.; Ishack, F. I.; Adams, D. M. *Chem. Phys. Lett.* **2005**, *413*, 501.
- ²¹ (a) Balakrishnan, K.; Datar, A.; Naddo, T.; Huang, J.; Oitker, R.; Yen, M.; Zhao, J.; Zang, L. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 7390. (b) Su, W.; Zhang, Y.; Zhao, C.; Li, X.; Jiang, J. *ChemPhysChem* **2007**, *8*, 1857.
- ²² Hofkens, J.; Vosch, T.; Mans, M.; Köhn, F.; Cotlet, M.; Weil, T.; Herrmann, A.; Müllen, K.; Schryver, F. *Chem. Phys. Lett.* **2001**, *333*, 255.
- ²³ Horowitz, G.; Kouki, F.; Spearman, P.; Fichou, D.; Nogues, C.; Pan, X.; Garnier, F. *Adv. Mater.* **1996**, *8*, 242.
- ²⁴ Law, K.-Y. *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 449.
- ²⁵ Ego, C.; Marsitzky, D.; Becker, S.; Zhang, J.; Grimsdale, A. C.; Müllen, K.; MacKenzie, J. D.; Silva, C.; Friend, R. H. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 437.
- ²⁶ Tang, C. W. *Appl. Phys. Lett.* **1986**, *48*, 183.
- ²⁷ Fukaminato, T.; Umemoto, T.; Iwata, Y.; Yokojima, S.; Yoneyama, M.; Nakamura, S.; Irie, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 5932.
- ²⁸ Zang, L.; Che, Y.; Moore, J. S. *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*, 1596.
- ²⁹ (a) Che, Y.; Yang, X.; *Nano Lett.* **2008**, *8*, 2219. (b) Che, Y.; Yang, X.; Liu, G.; Yu, C.; Ji, H.; Zhao, J.; Zang, L. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 5743.

Capítol 2

Objectius

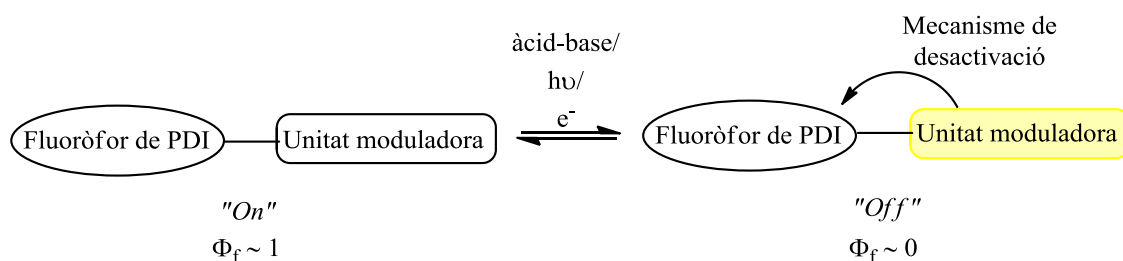
2. OBJECTIUS

En aquesta tesi doctoral es proposa el disseny, preparació i caracterització de nous *interruptors moleculars fluorescents multi-estímul* i de *micro- i nanoestructures monodimensionals fotoconductores* basades en fluoròfors de perilendiimida. A continuació, cadascun d'aquests dos objectius finals es descriu en major detall.

2.1. Interruptors moleculars fluorescents multi-estímul

Els interruptors moleculars fluorescents són sistemes que interconverteixen reversiblement entre estats amb diferents propietats emissives en aplicar un estímul extern i que, per tant, poden arribar a ser detectats en el límit de molècules individuals. Aquests compostos s'han proposat per a un gran nombre d'aplicacions, com ara en (bio)sensors i dispositius d'emmagatzematge d'informació, algunes de les quals beneficiarien enormement de disposar de sistemes que fossin sensibles a més d'un tipus d'estímul. És per aquest motiu que en la primera part d'aquest treball s'ha perseguit la síntesi i caracterització de nous interruptors moleculars fluorescents multi-estímul que presentin les següents propietats (Esquema 2.1):

- Estar constituïts per dues unitats enllaçades covalentment: un *fluoròfor* de perilendiimida i un grup capaç de modular la seva emissió (*unitat moduladora*).
- Presentar una unitat moduladora que interconverteixi reversiblement entre dos (o més) estats mitjançant l'aplicació de, com a mínim, dos dels següents tipus d'estímuls: àcid-base, fotoquímic i electroquímic.
- Posseir un estat fortament emissiu (“*On*”) i un altre de poc fluorescent (“*Off*”) com a conseqüència de la interconversió de la unitat moduladora, la interacció diferenciada amb el grup PDI i l'elevat rendiment quàntic de fluorescència intrínsec d'aquest tipus de fluoròfor.



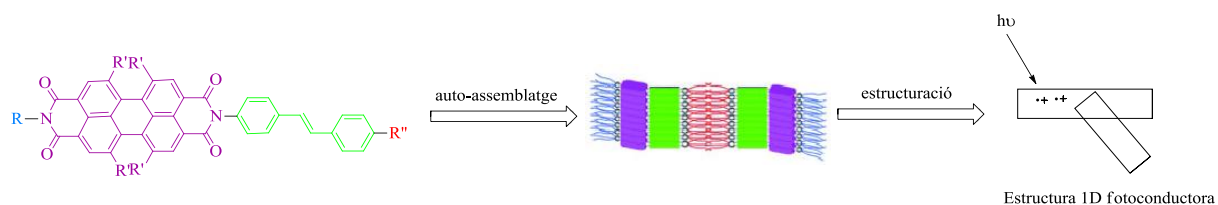
Esquema 2.1. Estructura genèrica dels interruptors moleculars fluorescents multi-estímul objectiu, que han d'estar constituïts per un fluoròfor de perilendiimida i una unitat moduladora que respongui a senyals químiques (àcid-base), fotoquímiques i/o electroquímiques.

Els resultats obtinguts en aquesta part de la tesi es recullen al capítol 3 d'aquesta memòria.

2.2. Micro- i nanoestructures monodimensionals fotoconductores

Un dels interessos en el camp dels materials orgànics fotoactius consisteix en el desenvolupament de micro- i nanoestructures fotoconductores que puguin aplicar-se en fotovoltaica i electrònica orgànica. Dins d'aquesta àrea de treball, en aquesta tesi doctoral s'ha plantejat la preparació de noves micro- i nanoestructures monodimensionals fotoconductores basades en (Esquema 2.2):

- L'ús de compostos formats per unió covalent d'una unitat de perilendiimida com acceptora d'electrons i un derivat d'estilbè com a unitat donadora d'electrons, de manera que entre elles es produeixi un procés de separació de càrregues sota irradiació.
- L'auto-assemblatge ordenat d'aquests compostos mitjançant interaccions supramoleculares de tipus π - π per a donar lloc a la formació de micro- i nanoestructures monodimensionals cristal·lines i amb segregació de fase dels seus grups donadors i acceptors d'electrons a la nanoescala.



Esquema 2.2. Esquema general de les micro- i nanoestructures monodimensionals fotoconductores que es pretenen desenvolupar en aquest treball per auto-assemblatge de compostos formats per una unitat electró-acceptora de perilendiimida i un grup electró-donador d'estilbè.

Els estudis realitzats per a la consecució d'aquest segon objectiu de la tesi doctoral es troben descrits al capítol 4 de la memòria.

Capítol 3

**Nous interruptors moleculars fluorescents
basats en derivats de perilendiimida**

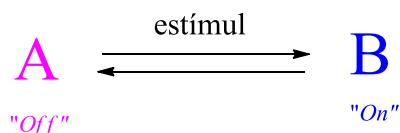
3. NOUS INTERRUPTORS MOLECULARS FLUORESCENTS BASATS EN DERIVATS DE PERILENDIIMIDA

En aquest capítol de la tesi doctoral es descriuran la síntesi, caracterització i elucidació dels mecanismes d'interconversió de diferents famílies d'interruptors moleculars fluorescents basats en derivats de perilendiimida. En concret, el principal objectiu d'aquesta part del treball és desenvolupar nous sistemes d'aquest tipus que responguin a múltiples estímuls externs, com ara químics, fotoquímics i electroquímics.

3.1. Introducció

3.1.1. Interruptors moleculars

Un interruptor molecular és un sistema que presenta dos estats (anomenats "On" i "Off") estables, diferenciabls i interconvertibles entre si mitjançant l'aplicació d'un estímulo extern (Esquema 3.1).¹



Esquema 3.1. Comportament d'un interruptor molecular sota l'aplicació d'un estímulo extern.

Aquests sistemes poden tenir diferents aplicacions dins del camp de la nanociència i la nanotecnologia. Així, s'ha proposat l'ús d'interruptors moleculars com a memòries moleculars (i.e. sistemes capaços d'emmagatzemar informació)², com a vàlvules i màquines moleculars,³ com a sensors químics (p. ex. sensibles a protons⁴ o ions metàl·lics,⁵), tèrmics⁶ i biològics,⁷ o com a marcadors fluorescents de biomolècules per assolir una major resolució en microscòpia òptica de fluorescència.⁸

L'aplicació de diversos tipus d'estímuls externs (p. ex. canvis de pH, irradiació amb llum, corrents elèctriques o variacions de temperatura) permet controlar el funcionament dels interruptors moleculars en diferents entorns (dissolució, matrius polimèriques, ...), condicions i estats (sòlid o líquid, amorf o cristal·lí).⁹ Com s'ha comentat, en aquesta part de la tesi doctoral es pretén obtenir interruptors moleculars fluorescents que puguin respondre a diversos d'aquests estímuls en dissolució.

3.1.2. Interruptors moleculars fluorescents

Existeixen diferents tècniques de detecció per tal de monitoritzar la interconversió entre els dos estats “*On*” i “*Off*” amb propietats diferenciables d’un interruptor molecular. Alguns dels més habituals d’aquests mètodes es basen en la determinació de variacions de la corrent túnel entre dos elèctrodes,¹⁰ de canvis en l’absorció o emissió de llum,¹¹ de canvis de les seves propietats magnètiques,¹² o de variacions en les seves propietats electroquímiques.¹³ En aquest treball s’utilitzarà com a tècnica de lectura la detecció de l’emissió de fluorescència de l’interruptor molecular. La utilització d’aquest mètode presenta grans avantatges, ja que es tracta d’una tècnica no invasiva i molt sensible, podent arribar a permetre la detecció de molècules fluorescents individuals.¹⁴ De fet, ja s’han descrit interruptors moleculars fluorescents capaços d’actuar a nivell de molècules individuals.^{15,16}

Així doncs, els interruptors moleculars que es dissenyaran en aquest capítol hauran de constar d’una unitat fluorescent, que en el nostre cas serà un cromòfor de perilendiimida (Figura 3.1 (a)). Aquesta elecció es va realitzar en base a les excepcionals propietats electro-òptiques d’aquest tipus de fluoròfor que han estat presentades a la introducció d’aquesta memòria, les quals ens haurien de permetre la preparació d’interruptors moleculars fluorescents de gran fotoestabilitat i que es puguin detectar amb elevada sensibilitat. Ara bé, la majoria dels derivats de perilendiimida no són sensibles intrínscament a l’aplicació d’estímuls externs, per la qual cosa els interruptors moleculars a sintetitzar hauran de ser multicomponent i contenir una segona unitat funcional addicional: una unitat moduladora que sí que interconverteixi entre dos estats diferents en resposta als estímuls aplicats i que, a la vegada, permeti la variació de les propietats fluorescents del grup PDI adjacent. En el cas més senzill, tal i com es mostra a la Figura 3.1 (b), això implica que, en un dels seus estats, la unitat moduladora no modifiqui el comportament del fluoròfor i el sistema sigui fluorescent (estat “*On*”), mentre que en l’altre desactivi selectivament l’emissió del grup PDI. En aquest treball, aquesta desactivació s’ha assolit mitjançant diversos mecanismes i l’ús de dues unitats moduladores diferents: derivats de ditieniletè (DTE) i d’estilbè (Figura 3.1 (a)), els quals seran descrits posteriorment en detall.

ressonant de l'energia d'excitació electrònica entre una espècie donadora (D) i una espècie acceptora (A) mitjançant la interacció entre els seus moments dipolars de transició.²² Aquest procés té lloc quan l'espècie donadora es troba en un estat electrònic excitat (D*) i l'acceptora en el seu estat fonamental, i condueix a la relaxació de l'espècie D al seu estat fonamental i l'excitació de l'espècie A al seu estat excitat (A*) (Figura 3.2).²³

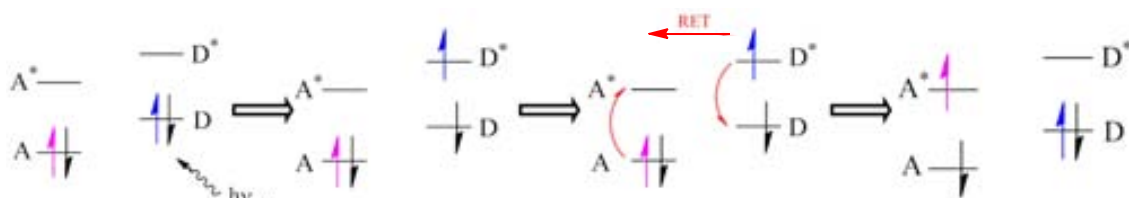


Figura 3.2. Transferència d'energia ressonant entre una espècie donadora (D) i una acceptora (A).

Donat que el procés RET depèn de la interacció electrostàtica entre els moments dipolars de transició de D i A, cal que aquestes dues unitats es trobin separades per distàncies molt curtes (típicament, 1-10 nm) per tal de que la transferència d'energia d'excitació electrònica pugui tenir lloc. En concret, l'eficiència de RET (E_{RET}) decau amb la sisena potència de la separació entre D i A (r), tal i com es mostra a l'equació 3.1:

$$E_{RET} = \frac{R_0^6}{R_0^6 + r^6} \quad (3.1)$$

En aquesta equació, R_0 és un paràmetre que quantifica la probabilitat de RET entre dos grups D i A determinats i és conegut com a radi de Förster. De fet, de l'equació 3.1 es pot deduir que R_0 correspon a la distància D-A en què la probabilitat de transferència és del 50%. Per tant, cal que la separació entre aquestes unitats sigui igual o menor que R_0 per tal de garantir que el procés RET constitueixi la principal via de desactivació de l'estat excitat del sistema.

El radi de Förster per a qualsevol parell donador-acceptor pot determinar-se mitjançant l'equació 3.2, la qual cosa permet predir el rang de distàncies a les quals s'ha de produir una transferència d'energia eficient per a un determinat sistema D-A:

$$R_0 = 9.78 \cdot 10^3 \sqrt{\frac{\Phi_{f,D} k^2 J}{n^4}} \text{ (\AA)} \quad (3.2)$$

Segons aquesta equació, R_0 i, per tant, l'eficiència del procés RET depèn d'una sèrie de paràmetres:

- a) El solapament entre l'espectre d'emissió del donador i d'absorció de l'acceptor (J), ja que aquest reflecteix la densitat i probabilitat de transicions electròniques ressonants entre aquestes dues unitats. Per tant, a major solapament espectral, la transferència d'energia serà més probable i així, més gran serà R_0 . De fet, el valor de J pot calcular-se directament a partir dels espectres d'absorció i emissió d'A i D, respectivament, utilitzant l'equació 3.3. En aquesta equació, f_D és l'espectre d'emissió normalitzat del donador i ϵ_A és el coeficient d'extinció molar de l'acceptor per a cada valor de longitud d'ona.

$$J = \int f_D(\lambda) \epsilon_A(\lambda) \lambda^4 d\lambda \quad (3.3)$$

- b) El rendiment quàntic de fluorescència ($\Phi_{f,D}$) del donador, ja que aquest és proporcional al temps de vida de l'estat excitat d'aquesta espècie. Per tant, quant major sigui aquest temps de vida, major serà la probabilitat de que tingui lloc la transferència d'energia entre D i A. És per aquest motiu, que cal que D sigui un bon fluoròfor, és a dir, que presenti valors elevats de $\Phi_{f,D}$.
- c) L'orientació relativa (k^2) dels moments de dipol de transició de les unitats donadora i acceptora, de la qual dependrà la interacció electrostàtica entre ells. Aquest paràmetre pren valors entre 0 i 4. Si els dipols de transició són perpendiculars entre si, k^2 és igual a 0; en canvi, si estan orientats en paral·lel, k^2 té un valor de 4.
- d) L'índex de refracció del medi.

En conseqüència, controlant adientment aquests paràmetres i la separació D-A, és possible dissenyar sistemes moleculars amb elevades eficiències de transferència d'energia de tipus RET. Aquest és el cas de biomolècules marcades amb dos fluoròfors

que puguin actuar com a donador i acceptor d'energia, la qual cosa permet estudiar-ne la seva estructura i canvis conformacionals.²⁴ Per una altra banda, variant la probabilitat de RET entre els dos estats d'una unitat moduladora i un cert fluoròfor és possible dissenyar interruptors moleculars fluorescents multicomponent,²⁵ tal i com es pretén en aquest capítol de tesi. En aquests sistemes, el fluoròfor de perilendiimida actuarà com a espècie donadora d'energia i la transferirà de manera selectiva i eficient a un dels dos estats en què pot interconvertir-se la unitat moduladora de l'interruptor, la qual cosa permetrà variar la intensitat de fluorescència emesa pel sistema entre aquests dos estats. Això queda clarament demostrat per l'equació 3.4, que determina el rendiment quàntic de fluorescència de la unitat de PDI a l'interruptor assumint que el seu estat electrònic excitat només pot decaure radiativament o mitjançant RET i segons les constants de velocitat k_f i k_{RET} , respectivament. Idealment, k_{RET} ha de ser 0 en un dels estats de l'interruptor, el que permetrà al fluoròfor de PDI mantenir el seu caràcter fluorescent. En canvi, $k_{RET} \gg k_f$ (i.e. $E_{RET} \sim 1$) a l'altre estat del sistema, que esdevindrà per tant no fluorescent. La manera més senzilla d'aconseguir aquesta dualitat de comportament és mitjançant l'ús d'unitats moduladores que variïn el seu espectre d'absorció en aplicar un estímul extern, de manera que no es solapin amb el d'emissió de PDI en un estat ($k_{RET} \sim 0$) però sí en l'altre ($k_{RET} \gg k_f$ si la distància i orientació relativa D-A són, a més, les adients).

$$\Phi_f = \frac{k_f}{k_f + k_{RET}} \quad (3.4)$$

3.1.2. (b) Transferència electrònica fotoinduïda

Un altre mecanisme utilitzat per a controlar el funcionament d'interruptors moleculars fluorescents és el procés de transferència electrònica fotoinduïda. Aquest procés consisteix en una transferència electrònica entre els orbitals moleculars frontera d'una espècie donadora (D) i una espècie acceptora (A) d'electrons, una de les quals ha d'haver estat prèviament excitada electrònicament. La Figura 3.3 mostra esquemàticament aquest procés, on A és l'espècie excitada per irradiació amb llum. Posteriorment es produeix el procés de transferència electrònica entre A i D que condueix a la formació d'un estat amb separació de càrregues D^+-A^- , on l'espècie donadora es troba carregada positivament i l'espècie acceptora es troba amb excés de càrrega negativa si inicialment D i A eren espècies electrònicament neutres.

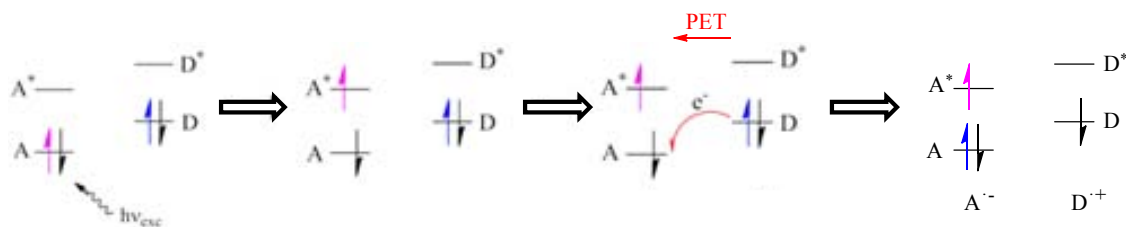


Figura 3.3. Transferència electrònica fotoinduïda entre un donador D i un acceptor A.

L'equació de Weller 3.5 permet fer una estimació de l'energia lliure associada al procés PET en un sistema D-A determinat (ΔG_{PET}).^{26,27} Per ordre d'aparició, els diferents termes d'aquesta equació són: (i) el balanç entre els potencials d'oxidació ($E_{ox}(D)$) i de reducció ($E_{red}(A)$) de les espècies donadora i acceptora, respectivament, els quals hauran estat mesurats en un dissolvent determinat de permittivitat relativa ϵ_{ref} ; (ii) l'energia de l'estat electrònic excitat a partir del qual transcorre la transferència electrònica (E_{00}); (iii) l'atracció electrostàtica entre les espècies carregades de D i A originades per transferència electrònica i separades per una distància r ; (iv) un terme que avalua la diferència d'energia de solvatació dels ions formats per PET i amb radis r^+ i r^- entre el dissolvent d'interès pel qual es vol calcular ΔG_{PET} i el de referència en què s'han mesurat $E_{ox}(D)$ i $E_{red}(A)$.

$$\Delta G_{PET} = e(E_{ox}(D) - E_{red}(A)) - E_{00} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_s r} - \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \left(\frac{1}{r^+} + \frac{1}{r^-} \right) \left(\frac{1}{\epsilon_{ref}} - \frac{1}{\epsilon_s} \right) \quad (3.5)$$

Per tant, aquesta equació mostra que l'energia introduïda externament al sistema mitjançant fotoexcitació (i.e. E_{00}) ha de ser prou gran per activar el procés redox entre D i A, que no estarà afavorit a l'estat fonamental d'aquests sistemes (i.e. $E_{ox}(D) - E_{red}(A) > 0$). Aquest balanç energètic, però, també dependrà de l'estabilització addicional que impliqui l'atracció coulòmbica entre els ions produïts i de l'efecte de la polaritat del medi en els potencials redox del sistema. De fet, tal i com es pot deduir de l'equació 3.5, per a un determinat parell D-A, el procés PET s'hauria d'afavorir en augmentar la constant dielèctrica del dissolvent, un aspecte que s'acostuma a utilitzar sovint per a demostrar l'existència de transferències electròniques fotoinduïdes entre diversos sistemes moleculars.

Si bé l'equació de Weller permet predir la possibilitat de que la transferència electrònica fotoinduïda entre dos sistemes moleculars determinats estigui permesa

termodinàmicament, és necessari també que la velocitat d'aquest procés sigui elevada per tal de que tingui lloc amb gran eficiència. Tot i que s'han derivat diversos models com el de Marcus que permeten estimar la constant cinètica del procés PET (k_{PET}), experimentalment s'ha observat que aquest paràmetre decau normalment de forma exponencial amb la separació entre D i A si la transferència electrònica entre aquestes unitats es produeix directament i en un sol pas (Equació 3.6):

$$k(r) = k_0 \exp[-\alpha(r - r_0)] \quad (3.6)$$

En aquesta equació, r és la separació entre D i A, α és un constant d'atenuació del sistema, i r_0 és la distància D-A (normalment, de contacte) a la que s'observa el valor màxim k_0 de la constant cinètica. Tenint en compte que $k_0 \sim 10^{13} \text{ s}^{-1}$ i $\alpha \sim 1-2 \text{ \AA}^{-1}$ per a un gran nombre de sistemes, això indica que cal que la separació entre D i A no sigui superior a $\sim 1-1.5 \text{ nm}$ per a que k_{PET} sigui comparable a la velocitat de relaxació radiativa de la majoria dels fluoròfors orgànics (típicament, $k_f \sim 10^9 \text{ s}^{-1}$). Per tant, r ha de prendre valors encara més petits que per al cas de RET per tal de que el procés PET sigui eficient.

Un cop el procés PET ha tingut lloc en un sistema molecular aïllat i s'ha produït l'estat amb separació de càrregues, aquest acostuma a evolucionar ràpidament cap a l'estat inicial D-A per recombinació de càrregues i sense que s'hagi produït emissió de cap fotó. Per tant, si l'espècie excitada electrònicament és un fluoròfor, el procés PET entra en competència amb el procés de relaxació radiativa d'aquest compost i comporta la disminució del valor de Φ_f . Assumint que aquestes són les úniques vies de desactivació del fluoròfor en el seu estat excitat, l'equació 3.7 mostra la variació de Φ_f en funció de la k_f d'aquesta espècie i la k_{PET} del sistema D-A preparat.

$$\Phi_f = \frac{k_f}{k_f + k_{PET}} \quad (3.4)$$

Per tant, i de manera anàloga a com s'ha descrit a l'apartat anterior per al cas dels processos RET, la transferència electrònica fotoinduïda entre un fluoròfor i una unitat moduladora pot ser utilitzada per a controlar el funcionament d'interruptors moleculars fluorescents. En un dels estats de l'interruptor, cal que $k_{PET} \sim 0$ entre aquestes dues unitats, de manera que el sistema emeti fluorescència. En canvi, és

necessari que $k_{PET} \gg k_f$ a l'altre estat, desactivant així l'emissió de l'interruptor en aplicar un estímul extern. En el cas d'interruptors basats en derivats de PDI que funcionen segons aquest mecanisme, aquests fluoròfors acostumen a actuar com a espècies acceptores d'electrons, ja que tenen potencials de reducció relativament baixos. Per tant, cal seleccionar unitats moduladores sensibles a estímuls externs que presentin diferents potencials d'oxidació entre els seus dos estats, i que permetin el procés PET amb el grup PDI selectivament en un d'aquests estats.

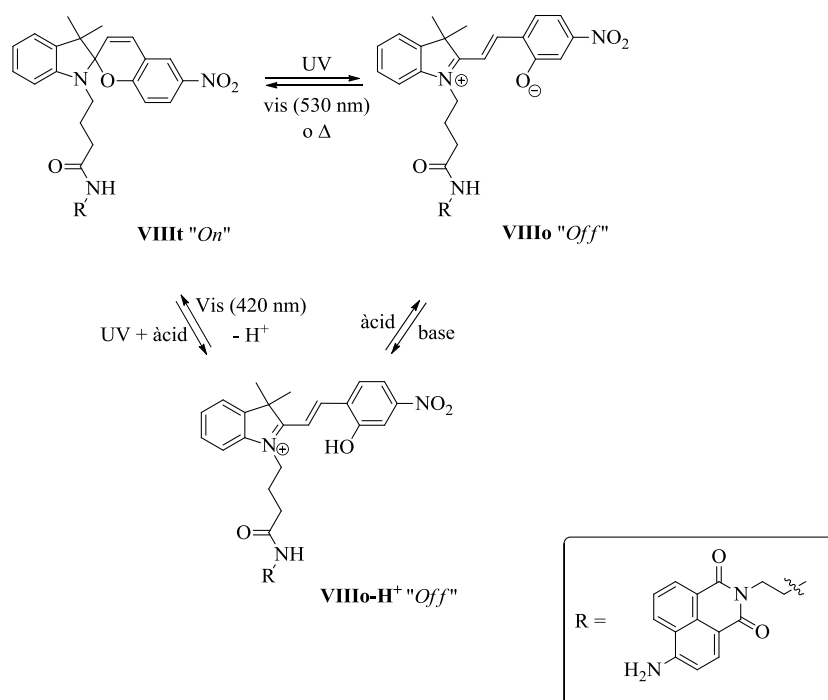
3.1.3. Interruptors moleculars fluorescents multi-estímul

Tal i com s'ha comentat, l'objectiu principal d'aquesta part de la tesi consisteix en la preparació d'interruptors moleculars fluorescents que responguin a més d'un estímul extern. Aquest tipus de sistemes tenen l'avantatge de què permeten la multifuncionalitat per un únic material. Per exemple, augmentant la densitat d'informació en l'emmagatzematge de dades²⁸ o augmentant la complexitat en portes lògiques.^{17(a),29} Fins al moment, però, els interruptors moleculars fluorescents multi-estímul no han estat gaire estudiats i existeixen pocs treballs en què s'hagin desenvolupat. En concret, s'han descrit sistemes d'aquest tipus que responguin a estímuls químics i òptics^{17(a),(c)}, químics i electroquímics,^{15(c),30} i òptics i electroquímics.³¹ Entre aquesta diversitat d'estímuls, el nostre interès en aquest treball es centra en el disseny i preparació de nous sistemes moleculars capaços de modificar les seves propietats fluorescents com a resposta a senyals tant de tipus químic (en concret, variacions de pH), com fotoquímic i/o electroquímic.

La resposta dels interruptors moleculars al primer d'aquest tipus d'estímuls és resultat de la incorporació al sistema d'unitats moduladores que tinguin propietats àcid-base, és a dir, que puguin presentar diferents estats de protonació depenent del pH del medi. Aquest és el cas, per exemple, de les amines aromàtiques, la capacitat de les quals per actuar com a unitats electró-donadores en processos PET amb fluoròfors de PDI varia amb el seu estat de protonació. D'aquesta forma ha estat possible preparar interruptors moleculars fluorescents basats en derivats de perilendiimida que responguin a estímuls àcid-base.^{32,33} Per una altra banda, el disseny d'interruptors moleculars que responguin a estímuls fotoquímics implica la presència d'unitats fotocromiques al sistema, les quals són capaces d'interconvertir-se entre dos estats estables amb diferents espectres d'absorció per irradiació amb llum. Existeixen diversos tipus d'aquests

compostos fotocromics, els quals poden dividir-se en funció de les transformacions que experimenten al ser fotoexcitats,^{2,9,34} com ara tautomeritzacions, isomeritzacions *trans-cis* o processos de ciclació/obertura d'anells. Precisament, les unitats moduladores escollides en aquest apartat de la tesi, estilbens i DTEs, corresponen a aquests dos darrers tipus de sistemes fotocromics, i interconverteixen mitjançant processos d'isomerització *trans-cis* i reaccions de tancament i obertura d'anells, respectivament.^{2,35} Finalment, pel que fa a la resposta a estímuls electroquímics, aquesta requereix la introducció d'unitats electroactives a l'interruptor que variïn les seves propietats en canviar l'estat d'oxidació. Per exemple, aquest és el cas del sistema ferrocè-ferrocini, el potencial d'oxidació del qual pot variar-se electroquímicament i, per tant, ser aprofitat per a modular l'existència de processos PET amb grups adjacents de PDI i així preparar interruptors moleculars fluorescents electroinduits.³⁶

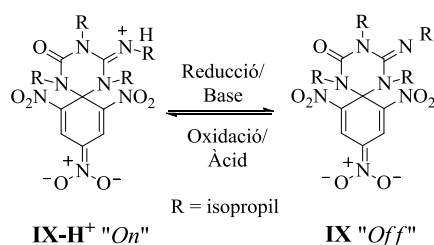
Tot i que es coneix una gran varietat d'estructures moleculars que, com les esmentades al paràgraf anterior, permeten induir sensibilitat química, fotoquímica o electroquímica als interruptors moleculars, són molt menys abundants els casos de sistemes que poden respondre simultàniament a més d'un d'aquests tipus d'estímuls. A l'Esquema 3.2 es mostra un exemple d'interruptor molecular fluorescent multicomponent que opera sota l'efecte tant d'estímuls químics com fotoquímics, **VIII**.^{17a} Aquest sistema, format per un fluoròfor de naftalenmonoimida i un modulador de d'espíropirà que poden interaccionar entre si mitjançant RET i PET, pot interconvertir-se entre tres estats diferents: amb el modulador en la seva forma espirànica tancada (**VIII_t**, fluorescent), amb el modulador en la seva forma merocianina oberta (**VIII_o**, no fluorescent) i amb el modulador en la seva forma merocianina oberta i protonada (**VIII_o-H⁺**, no fluorescent). Com es pot observar a l'esquema, la interconversió entre aquests estats fluorescent i no fluorescent pot produir-se de dues maneres diferents, o bé únicament mitjançant irradiació o bé a través de l'aplicació combinada d'estímuls químics i fotoquímics.



Esquema 3.2. Interruptor molecular fluorescent **VIII**, que respon a estímuls químics i fotoquímics.^{17a}

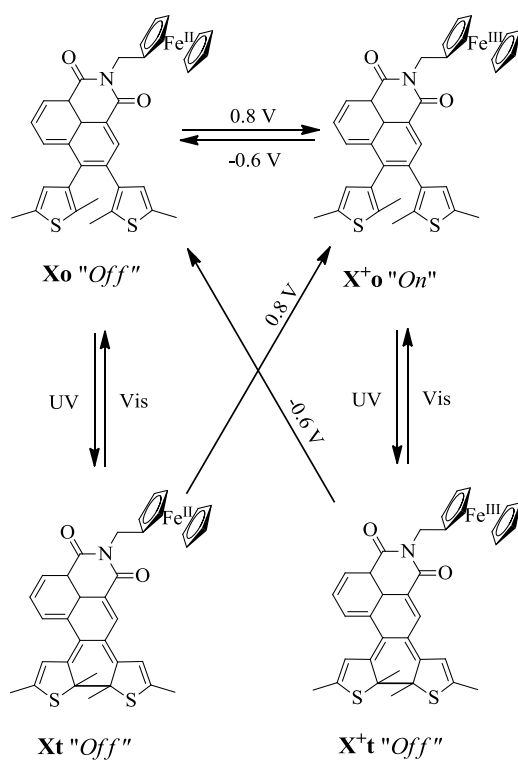
A l'Esquema 3.3 es representa el cas d'un altre tipus d'interruptor molecular fluorescent que, en aquest cas, és capaç de respondre tant a estímuls químics com electroquímics, **IX**.^{15b} Aquest sistema està compost per un fluoròfor de trinitrociclohexadiè i un modulador triazènic que pot presentar dos estats de protonació diferents. A l'estat no protonat, existeix transferència electrònica fotoinduïda entre les dues unitats de l'interruptor, mentre que aquest procés està inhibït a l'estat protonat. En conseqüència, les espècies **IX-H⁺** i **IX** resultants són fluorescent i no fluorescent, respectivament. A més, la interconversió entre elles no només es pot produir químicament variant el pH del medi, sinó també mitjançant estímuls electroquímics. Així, en aplicar un potencial de reducció a **IX-H⁺**, aquest compost es desprotona i es transforma en **IX** mitjançant eliminació d'un àtom d'hidrogen per part del radical anió generat. De manera anàloga, en aplicar un potencial d'oxidació a **IX**, el radical catíon produït abstruï un àtom d'hidrogen del dissolvent i permet l'obtenció de l'estat protonat **IX-H⁺**.

3. Interruptors moleculars fluorescents basats en derivats de PDI



Esquema 3.3. Interruptor molecular fluorescent **IX**, que respon a estímuls químics i electroquímics.^{15b}

Finalment, a l'Esquema 3.4 es mostra l'estructura i procés d'interconversió d'un interruptor molecular fluorescent multicomponent sensible tant a estímuls fotoquímics com electroquímics, **X**.³⁷ La dificultat de preparar sistemes d'aquest tipus queda clarament reflectida pel petit nombre de precedents que es poden trobar a la bibliografia, especialment si el que es desitja és simplificar l'estructura de l'interruptor i treballar amb una única unitat moduladora que sigui a la vegada foto- i electrosensible. De fet, en l'exemple que es presenta, aquesta dificultat ha estat superada introduint al sistema dues unitats moduladores diferents, cadascuna de les quals respon selectivament als estímuls foto- (grup DTE) i electroquímics (grup ferrocè) i desactiva l'emissió del fluoròfor de naftalenmonoimida mitjançant mecanismes diferents (RET en el cas de la unitat de DTE en el seu estat tancat, i PET per al grup ferrocè). En conseqüència, aquest interruptor presenta 4 estats diferents que es poden interconvertir foto- i electroquímicament, i només un dels quals és fluorescent.



Esquema 3.4. Interruptor molecular fluorescent **X** que respon a estímuls fotoquímics i electroquímics.³⁷

Davant, doncs, de la poca atenció prestada fins al moment als interruptors moleculars fluorescents multi-estímul tot i l'elevada potencialitat que presenten, en aquesta primera part de la tesi doctoral s'ha plantejat el disseny, síntesi i caracterització de nous sistemes d'aquest tipus basats en derivats de perilendiimida.

3.2. Objectius

Tal i com s'ha comentat, l'objectiu principal d'aquest capítol es centra en sintetitzar i caracteritzar nous interruptors moleculars fluorescents multicomponent que siguin capaços de respondre a més d'un tipus d'estímul extern. En concret, els requisits que ens hem plantejat a l'hora de dissenyar aquests sistemes han estat: (i) sensibilitat a, com a mínim, dos estímuls de tipus químic (pH), fotoquímic i/o electroquímic; (ii) simplicitat en l'estructura de l'interruptor, de manera que aquest consti d'un únic grup fluorescent i una única unitat moduladora que pugui integrar la resposta als diferents estímuls seleccionats; (iii) ús de derivats de perilendiimida com a fluoròfors i derivats de ditieniletè i estilbè com a unitats moduladores; (iv) interacció entre aquests fluoròfor i unitats moduladores mitjançant processos de transferència d'energia ressonant o de transferència electrònica fotoinduïda.

Tenint en compte aquests preceptes i els precedents al nostre grup de recerca, en aquest treball s'ha plantejat l'estudi de tres tipus diferents d'interruptors moleculars fluorescents amb potencial activitat multi-estímul (Figura 3.4):

- (1) El sistema perilendiimida-ditieniletè **1**, la unitat moduladora del qual podria respondre tant a estímuls fotoquímics com electroquímics i desactivar l'emissió del fluoròfor de PDI mitjançant un procés de tipus RET.
- (2) Els sistemes perilendiimida-4-aminoestilbè **2** i **3**, la unitat moduladora dels quals podria respondre tant a estímuls químics com electroquímics i desactivar l'emissió del fluoròfor de PDI mitjançant un procés de tipus PET.
- (3) Els sistemes perilendiimida-4-hidroxiestilbè **4** i **5**, la unitat moduladora dels quals podria respondre tant a estímuls fotoquímics com electroquímics i desactivar l'emissió del fluoròfor de PDI mitjançant un procés de tipus PET.

Per a cadascun d'aquests potencials interruptors moleculars fluorescents multi-estímul, en aquesta tesi s'ha dut a terme la seva síntesi i caracterització electro-òptica en solució per tal d'establir els mecanismes d'interconversió entre els diferents estats del sistema.

3. Interruptors moleculars fluorescents basats en derivats de PDI

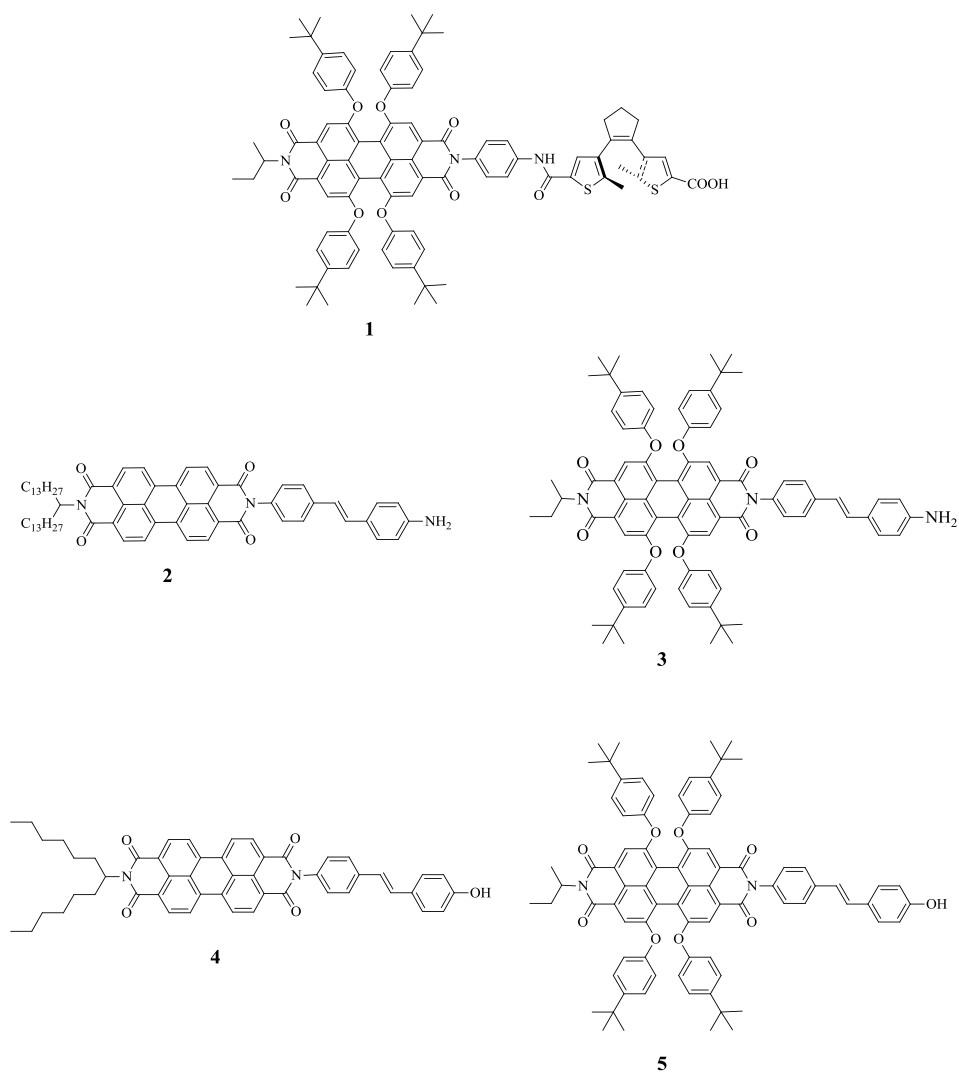


Figura 3.4. Estructures dels nous potencials interruptors moleculars fluorescents multi-estímul estudiats en aquesta tesi doctoral.

3.3. Resultats i discussió (I): Interruptors moleculars fluorescents basats en sistemes perilendiimida-ditieniletè

3.3.1. Ditieniletens com unitats foto- i electrocròmiques

Els diariletens amb grups aril heterocíclics com els ditieniletens són compostos que presenten excel·lents propietats foto- i/o electrocròmiques.^{2,38,39,40,41,42,43} alta sensibilitat i ràpids temps de resposta a estímuls foto- i electroquímics, elevada estabilitat tèrmica, gran resistència a la fatiga, i foto- i electroactivitat tant en dissolució com en estat sòlid. En conseqüència, aquests compostos estant sent explorats àmpliament durant els últims anys en la construcció de materials i dispositius moleculars.⁴⁴

Els ditieniletens més comuns, i per tant més utilitzats, són els derivats de l'anhídrid ditienilmaleic, ditienilmaleimides, ditienilperfluorociclopentens i ditienilperhidrociclopentens (Figura 3.5).^{38,45,46} Les aplicacions dels dos primers tipus d'aquests DTEs, però, estan molt limitades per la seva reactivitat en condicions àcides i degradació a l'aire.^{38,46} En canvi, les propietats químiques dels DTEs amb unitats perfluoro- o perhidrociclopentèniques són molt més robustes (p. ex. són estables a l'aire i a altes temperatures, superiors a 80 °C), el que ha fomentat el desenvolupament i aplicació d'aquest tipus de derivats.^{38,46} De fet, en aquest treball es proposa l'ús de ditienilciclopentens, per la qual cosa la discussió que es farà a continuació sobre les propietats fisico-químiques dels DTEs es centrarà específicament en aquest conjunt de compostos.

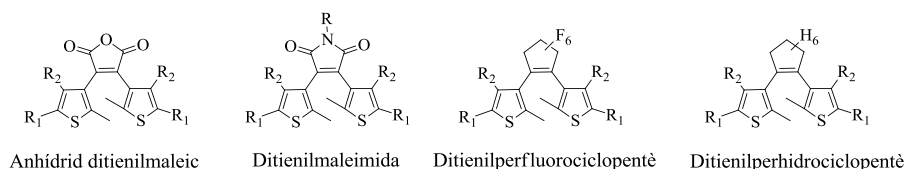
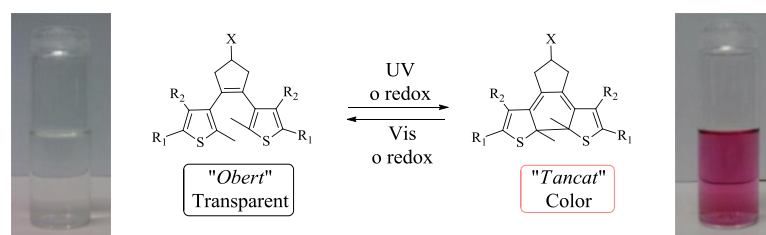


Figura 3.5. Estructures generals dels ditieniletens més comuns i utilitzats.

De la mateixa manera que la resta de derivats de DTE, els ditienilciclopentens poden interconvertir-se de forma reversible entre els seus estats obert i tancat mitjançant reaccions electroquímiques (reducció^{47,48} i/o oxidació⁴⁹) i fotoquímiques (irradiació

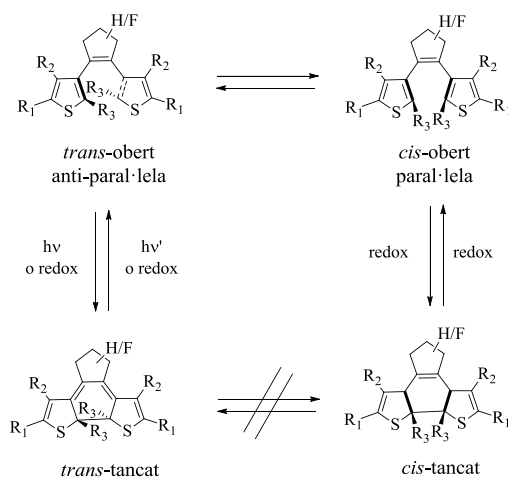
amb llum UV i/o Vis), podent arribar a realitzar més de 1000 cicles d'obertura-tancament sense degradar-se (Esquema 3.5).



Esquema 3.5. Interconversió foto- i/o electroinduída entre els estats oberts i tancats dels DTEs. A les fotografies es mostren imatges de solucions en metanol de les formes oberta i tancada del derivat amb X, $R_2 = H$ i $R_1 = COOH$.

L'isòmer obert dels DTEs (DTEo) presenta lliure rotació entre els seus grups ciclopentè i aril, de manera que la geometria molecular no és plana i els electrons π del sistema no estan deslocalitzats entre els dos grups aril. Això té una doble repercussió en les propietats d'aquest compost. Per una banda, l'absència de deslocalització electrònica fa que la separació energètica entre els seus orbitals HOMO i LUMO sigui força gran, de manera que la transició electrònica entre ells es produeixi per absorció de llum UV. En conseqüència, les solucions dels sistemes de tipus DTEo són generalment incolores (Esquema 3.5). Per una altra banda, tal i com es mostra a l'Esquema 3.6, els sistemes DTEo presenten dues conformacions possibles diferents entre els seus grups aril com a conseqüència de la lliure rotació de l'enllaç que els uneix a l'anell ciclopentènic: la conformació "paral·lela" amb simetria especular i la conformació "anti-paral·lela" amb simetria C_2 , les quals es troben normalment en equilibri dinàmic entre si.^{38,39,40,42,43,50} És important remarcar que la reacció de fotociclació d'aquests compostos només pot procedir des de la conformació "antiparal·lela" mitjançant un procés de tancament conrotatori d'acord amb les regles de Woodward-Hoffman.^{2,39} En conseqüència, com la proporció entre les conformacions "paral·lela" i "anti-paral·lela" dels sistemes DTEo és normalment 1:1 i el procés de fotoisomerització és molt més ràpid (~ 1 ps)⁵¹ que el d'interconversió entre els dos conformers, el valor del rendiment quàntic del procés de fotociclació ($\Phi_{i,o \rightarrow t}$) no pot ser més gran de 0.5. No obstant, el nombre de molècules en conformació "anti-paral·lela" i, per tant, $\Phi_{i,o \rightarrow t}$ es poden augmentar introduint substituents voluminosos en els anells de tiofè⁵² o per incorporació dels DTEs dins de matrius polimèriques, havent-se obtingut d'aquesta manera valors de fins a $\Phi_{i,o \rightarrow t} =$

0.86.⁵³ En canvi, la reacció d'isomerització electroquímica entre els estats obert i tancat procedeix a través d'espècies radicalàries, per la qual cosa no està governada per les regles de Woodward-Hoffman. En conseqüència, pot tenir lloc tant des de la conformació “paral·lela” com l’antiparal·lela”, el que suposa un avantatge respecte del procés de ciclació fotoinduït (Esquema 3.6). Ara bé, en funció de quina sigui la conformació del DTEo de partida, la reacció electroinduïda de ciclació condueix a dos productes diferents amb configuració relativa *trans* o *cis* entre els seus substituents en posició 2 dels anells de tiofè, la interconversió tèrmica entre els quals no està permesa.



Esquema 3.6. Comportament foto- i electroquímico de les conformacions “paral·lela” i “anti-paral·lela” dels DTEs oberts i tancats.

Pel que fa a l'isòmer tancat dels DTEs (DTEt), aquest presenta un sistema octatetracènic amb geometria plana i en què els electrons π estan totalment deslocalitzats.^{40,42} Com a resultat d'això, el gap HOMO-LUMO de la molècula disminueix i la transició electrònica entre aquests orbitals té lloc amb llum visible, per la qual cosa les solucions d'aquests compostos són normalment acolorides (Esquema 3.5). En conseqüència, la interconversió entre els estats obert i tancat dels DTEs pot ser fàcilment monitoritzable mitjançant mesures d'absorbància UV-vis, tot i que aquests dos isòmers també es distingeixen en altres propietats (p. ex. emissió de llum,⁵⁴ índex de refracció,^{55,56} conductància⁵⁷ i potencials redox^{58,59}). En relació al procés d'obertura del sistema DTEt per a retornar a l'estat inicial, aquest es pot dur a terme tant foto- com electroquímicament. En el primer cas, però, només es pot produir des de l'isòmer *trans*-DTEt, mentre que electroquímicament és pot produir indistintament des de tots dos estats del sistema tancat. Finalment, s'ha de remarcar que la isomerització tèrmica

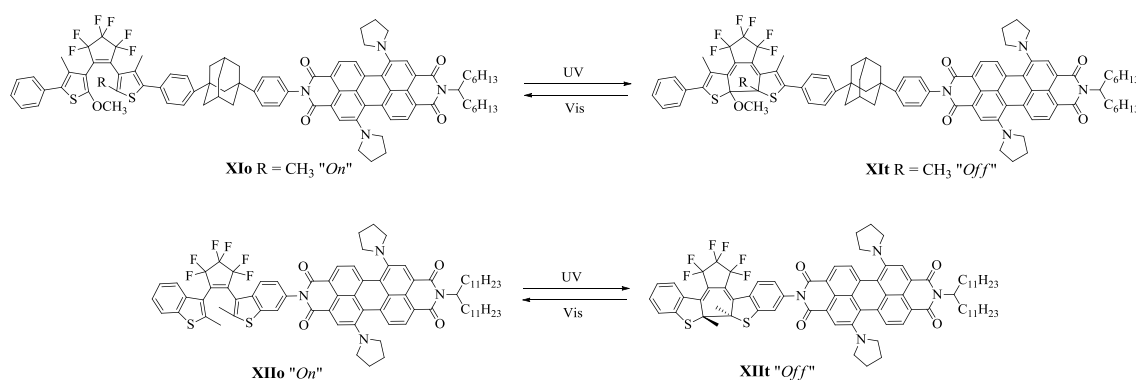
tancat → obert es produeix molt lentament i, de fet, la majoria dels compostos DTE es consideren com a tèrmicament estables a temperatura ambient.^{2,60} Aquest és un dels principals avantatges dels derivats de DTE per a la seva aplicació al desenvolupament de materials que responguin a estímuls externs.

Les propietats dels isòmers obert i tancat dels DTEs i les condicions de les seves reaccions d'interconversió foto- i electroinduides poden ser fàcilment modificables en funció dels substituents introduïts al sistema. Per exemple, els derivats perfluorociclopentènics mostren desplaçaments batocròmics dels seus espectres d'absorbància UV-vis i potencials d'oxidació més elevats que els corresponents anàlegs hidrogenats.^{2,58} Canvis similars es poden observar en modificar els substituents dels anells tiofènics. Per tant, com a resultat de les seves interessants propietats i de la possibilitat de modular-les químicament, els derivats de DTE són bons candidats per a la fabricació de diversos materials funcionals, com ara substrats per a l'emmagatzematge òptic d'informació,^{38,40,41,42,46,61} cables moleculars,^{46,61} polaritzadors,^{38,40} filtres^{38,40} i interruptors moleculars.^{58,41,42,46,61,62} Com s'ha comentat, aquest darrer és el camp d'interès d'aquesta part de la tesi doctoral, que proposa la preparació d'interruptors moleculars fluorescents multi-estímul basats en DTEs.

3.3.2. Interruptors moleculars fluorescents basats en DTE

Hi ha un gran nombre d'exemples a la bibliografia d'interruptors moleculars fluorescents basats en DTEs. La majoria d'ells, però, són de tipus monocomponent i la unitat de ditieniletè actua a la vegada de fluoròfor i modulador. Com que els derivats de DTE no tenen gaire bones propietats fluorescents, la majoria d'aquests sistemes mostren Φ_f baixos i, a més, presenten l'inconvenient addicional de que en ser fotoexcitats per a enregistrar l'emissió del sistema, s'indueix simultàniament la interconversió de l'interruptor (i.e. pateixen lectura destructiva).^{63,64} Una estratègia per a millorar aquest comportament consisteix en preparar sistemes multicomponents com els descrits a la introducció d'aquest capítol, en què la unitat de DTE foto- i/o electrosensible s'uneixi a un grup altament fluorescent independent. S'han explorat una gran varietat de fluoròfors orgànics per tal de dur a terme la preparació d'aquest tipus de sistemes, com ara coumarines,⁶⁵ *p*-fenilenvinilidens,⁶⁶ derivats d'antracè^{15(a)} o perilendiimides.^{67,68} D'entre ells, l'ús de PDIs és especialment interessant degut a les rellevants propietats electro-òptiques que presenten aquest tipus de cromòfors.

A l'Esquema 3.7 es mostren dos exemples d'interruptors moleculars fluorescents basats en sistemes PDI-DTE. Com ja s'ha comentat, una de les característiques principals dels DTEs és la gran diferència en absorbància entre els seus isòmers obert i tancat, la qual cosa pot utilitzar-se per a modular l'emissió d'una unitat de perilendiimida adjacent mitjançant transferència d'energia ressonant. Aquest és el cas de l'interruptor **XI**, l'isòmer obert del qual és fluorescent mentre que la fluorescència del seu estat tancat està desactivada per RET entre els seus grups PDI i DTEt. Per una altra banda, els potencials redox dels ditieniletens també varien significativament amb l'estat del sistema, el que permet explotar processos de tipus PET per a modular l'emissió d'interruptors PDI-DTE. Per exemple, això succeeix al compost **XII**, a l'estat tancat del qual la fluorescència de la unitat de perilendiimida està desactivada selectivament per transferència electrònica fotoinduída cap al grup DTE.^{67b} Tot i operar mitjançant mecanismes de modulació de l'emissió diferents, aquests dos casos d'interruptors moleculars tenen, però, un aspecte fonamental en comú: únicament funcionen mitjançant estímuls fotoquímics i no s'ha considerat la possibilitat de que responguin addicionalment a estímuls electroquímics.



Esquema 3.7. Interruptors moleculars fluorescents basats en PDI-DTE que responen a estímuls fotoquímics i operen mitjançant mecanismes de tipus RET i PET.^{67b}

De fet, a data de començament d'aquesta tesi no s'havia descrit encara cap interruptor molecular fluorescent multicomponent basat en ditieniletens que respongués a la vegada a estímuls foto- i electroquímics. Ara bé, el que sí que es coneixien eren sistemes aïllats de DTEs que podien respondre equivalentment a aquests dos tipus d'estímuls. De fet, en els últims anys s'ha investigat profundament el ric comportament electrocròmic dels DTEs. Per una banda, s'ha vist que es pot produir l'electroisomerització d'aquests sistemes de forma intrínscica mitjançant reaccions

d'oxidació de l'anell tancat o de l'obert del DTE^{48,58,62,69} i de reducció de l'anell tancat.^{69(f)} I per altra banda, que es pot modular l'electroisomerització del DTEs afegint unitats actives redox.^{59,70}

Així doncs, en aquesta tesi doctoral ens vam proposar desenvolupar el primer interruptor molecular fluorescent multicomponent i multi-estímul basat en ditieniletens. Com a candidat, es va escollir el compost **1** (Figura 3.6), que havia estat sintetitzat i caracteritzat òpticament pel Dr. Rafael Sánchez al nostre grup de recerca. Aquest compost està constituït per un derivat de DTE unit a un fluoròfor de PDI a través d'un espaiador, els quals interaccionen entre si mitjançant RET donant lloc a un interruptor molecular fluorescent fotoinduït similar al sistema **XI** prèviament descrit (Esquema 3.7).⁷¹ Per tant, l'objectiu d'aquesta part del treball és explorar si **1** també pot funcionar com a interruptor molecular fluorescent mitjançant estímuls electroquímics, per la qual cosa va caler tornar-lo a sintetitzar, caracteritzar les seves propietats electroquímiques i avaluar el seu comportament electroinduït.

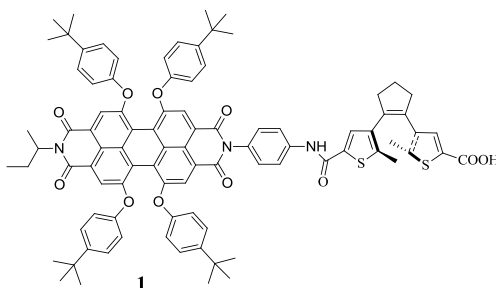


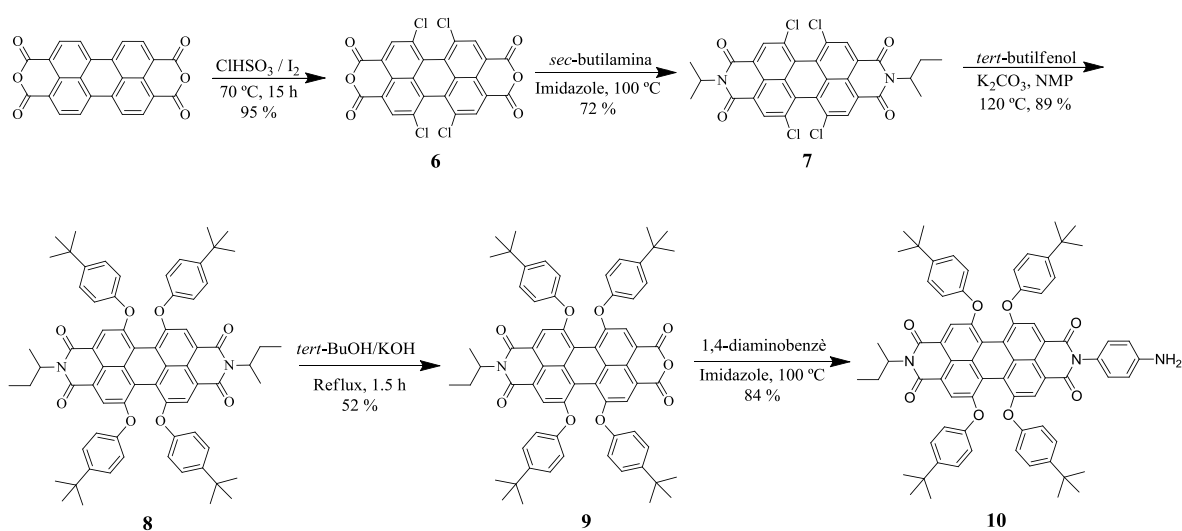
Figura 3.6. Estructura del sistema PDI-DTE **1**, que s'ha escollit en aquest treball com a candidat per a desenvolupar el primer interruptor molecular fluorescent multicomponent basat en ditieniletens que respongui a estímuls foto- i electroquímics.

3.3.3. Síntesi de l'interruptor molecular fluorescent **1**

En base al treball desenvolupat prèviament pel Dr. Rafael Sánchez al nostre grup de recerca, la preparació de l'interruptor objectiu **1** es pot assolir mitjançant tres conjunts d'etapes diferents: (i) la síntesi del fluoròfor de PDI amb un grup reactiu lateral de tipus amina; (ii) la síntesi de la unitat moduladora de DTE amb un grup reactiu lateral de tipus àcid carboxílic; (iii) l'acoblament d'aquests dos fragments per a obtenir el compost **1** mitjançant la formació d'un enllaç amida.

3.3.3. (a) Síntesi del fluoròfor *N*-(*sec*-butil)-*N'*-(4-aminofenil)-1,6,7,12-tetra-(4-*tert*-butilfenoxi)perilen-3,4:9,10-tetracarboxidiimida, **10**

La ruta sintètica per a preparar aquest compost parteix del dianhídrid perilen-3,4:9,10-tetracarboxílic comercial i consisteix en cinc passos de reacció (Esquema 3.8). Inicialment, es va utilitzar la metodologia de Sadrai *et al.*⁷² per a clorar les quatre posicions badia del dianhídrid de perilè, obtenint així el producte **6** amb un rendiment del 95 %. Posteriorment, la perilendiimida simètrica **7** es va preparar amb un rendiment del 97 % mitjançant una reacció de condensació entre **6** i la *sec*-butilamina, seguint la metodologia introduïda per Langhals *et al.* per a la síntesi d'aquest tipus de compostos.⁷³ A continuació, per augmentar la solubilitat del producte, es van substituir els grups clorur a les posicions badia del sistema perilènic per grups 4-*tert*-butilfenoxi més voluminosos,⁷⁴ aïllant d'aquesta manera la diimida **8** amb un rendiment del 89 %. Seguidament, i de nou mitjançant les condicions establertes per Langhals *et al.*,⁷⁵ es va fer una hidròlisi parcial d'aquest intermedi per a obtenir el monoanhídrid **9** amb un rendiment del 52 %, després de separar-lo de la barreja de reacció formada per aquest compost, el substrat de partida no reaccionat i el dianhídrid de perilè resultant de la hidròlisi total de **8**. Finalment, es va fer reaccionar **9** amb 1,4-diaminobenzè mitjançant una nova reacció de condensació, aïllant la perilendiimida **10** amb un rendiment del 84 %. Com es pot observar, aquest compost conté un grup amino terminal que ha de facilitar la derivatització posterior de la molècula.

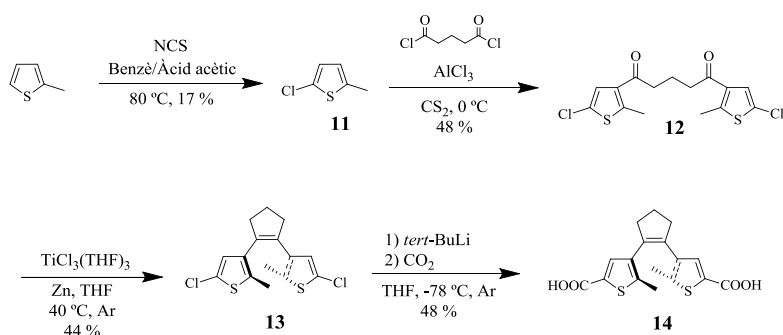


Esquema 3.8. Síntesi del fluoròfor de PDI **10**.

El producte objectiu **10**, així com tots els intermedis d'aquesta ruta sintètica, es van caracteritzar per ^1H RMN amb resultats que concorden amb els descrits prèviament al nostre grup de recerca.

3.3.3. (b) Síntesi de la unitat moduladora 1,2-bis(5-carboxi-2-metiltien-3-il)ciclopentè, **14**

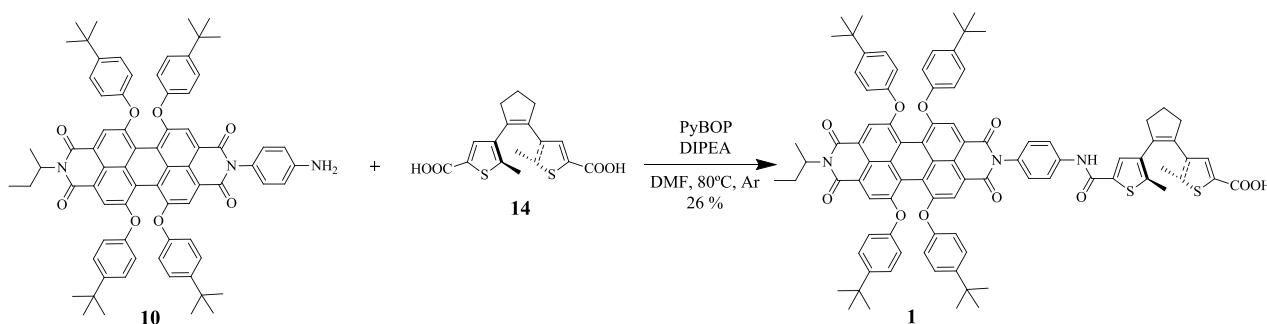
Per a preparar la unitat moduladora de l'interruptor molecular **14** es va seguir una ruta sintètica de 4 passos prèviament assajada al nostre grup (Esquema 3.9). En primer terme, es va clorar selectivament la posició 5 del 2-metiltiofè comercial amb *N*-clorosuccinimida (NCS) obtenint el producte **11** com un líquid transparent amb un rendiment del 17 %.^{58,45} Posteriorment, es va fer una acilació de Friedel-Crafts entre aquest intermedi i el clorur de glutaril, el que va permetre preparar el compost **12** amb un rendiment del 48 %. El següent pas va ser una reacció de McMurry intramolecular,⁷⁶ consistent en l'acoblament reductiu dels grups carbonil de **12** per a generar la unitat de ciclopentè del producte **13** amb un rendiment del 44 %. Finalment, es van substituir els clorurs de la posició 5 dels anells de tiofè per grups àcid carboxílic mitjançant una reacció de litiació seguida d'una carboxilació amb CO_2 . Això va permetre obtenir finalment el derivat de DTE objectiu **14** amb un rendiment del 48 %. Aquest compost i els intermedis formats en la seva síntesi van ser caracteritzats per ^1H RMN, amb resultats idèntics als enregistrats anteriorment al nostre grup i que són compatibles amb la formació de l'isòmer obert del grup DTE preparat.⁷¹



Esquema 3.9. Síntesi de la unitat moduladora de DTE **14**.

3.3.3. (c) Síntesi de l'interruptor molecular fluorescent 1

Un cop sintetitzats els seus fragments per separat, l'interruptor molecular **1** es va preparar per formació d'un enllaç amida entre l'amina **10** i el diàcid **14**. Amb aquest objectiu es van utilitzar l'agent d'acoblament PyBOP i DIPEA com a base, que es van barrejar inicialment amb una solució de **14** en DMF (Esquema 3.10). Posteriorment, es va afegir l'amina **10** per tal de formar el compost objectiu **1**, el qual es va purificar per cromatografia en columna i es va aïllar amb un rendiment del 26 %. Aquest producte es va caracteritzar per ^1H RMN, on s'hi poden observar els senyals corresponents a cadascuna de les seves unitats constituents PDI i DTEo.

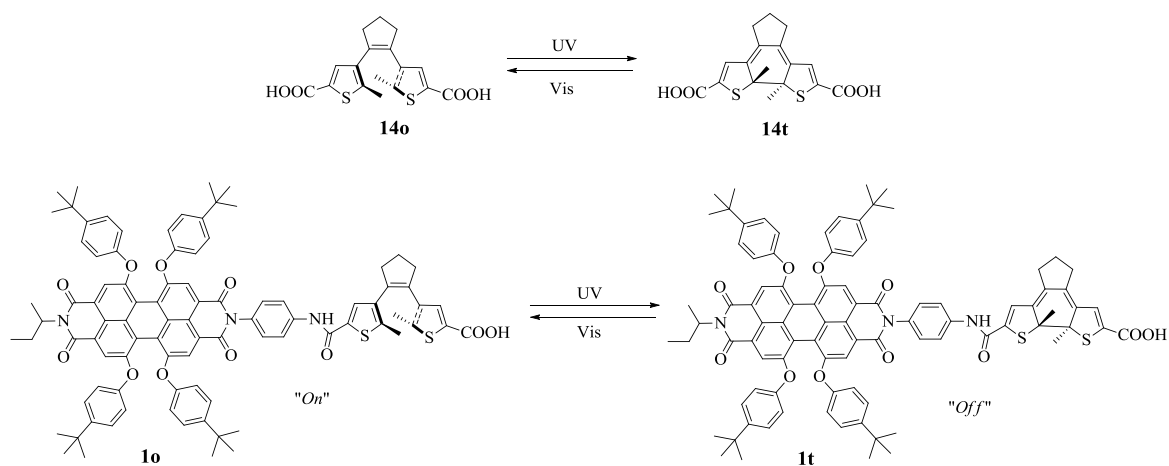


Esquema 3.10. Síntesi de l'interruptor molecular fluorescent, **1**.

3.3.4. Caracterització electro-òptica de l'interruptor molecular fluorescent 1

Tal i com ja s'ha comentat, en aquest treball es vol explorar la capacitat del compost **1** per actuar com un interruptor molecular fluorescent multi-estímul. En el nostre grup de recerca ja s'havien estudiat prèviament les propietats òptiques i la interconversió fotoquímica entre els estats oberts i tancats d'aquest producte (**1o** i **1t**) i del DTE de referència **14** (**14o** i **14t**, Esquema 3.11). Així, per una banda, es va observar que mentre que l'isòmer obert **1o** era molt fluorescent en una gran varietat de dissolvents orgànics ($\Phi_f > 0.8$), el compost **1t** era molt poc luminescent ($\Phi_f < 0.1$) degut a que el seu fluoròfor de PDI es trobava desactivat per processos de tipus RET amb l'estat tancat de la unitat de DTE. Per una altra banda, es va observar que el grup DTEo tant de **1o** com **14o** fotociclava en irradiar amb llum UV ($\lambda_{\text{exc}} = 254 \text{ nm}$), mentre que el corresponent isòmer obert retornava a l'estat inicial en il·luminar amb llum visible ($\lambda_{\text{exc}} = 532 \text{ nm}$). És a dir, es va demostrar que el compost **1** funcionava com un interruptor molecular fluorescent que responia a estímuls fotoquímics. Ara bé, tot i que la reacció d'obertura fotoinduída de **1** era quantitativa, en el cas de la reacció de fotociclació es

van obtenir rendiments menors (69%) degut a la formació d'estats fotoestacionaris composts per barreges de **1o** i **1t** en irradiar a 254 nm. Per tant, més enllà de l'interès que suposaria per tal d'augmentar-ne la versatilitat, el funcionament electroinduït d'aquest interruptor podria permetre millorar aquests resultats i fer que tots dos processos d'obertura i tancament fossin quantitius. És per aquests motius que es va plantejar l'estudi de les propietats electroquímiques de **1** i del compost de referència **14**, així com l'exploració de si la interconversió entre els seus isòmers podia produir-se de manera electroinduïda.



Esquema 3.11. Interconversió fotoquímica dels compostos **14** i **1**.

3.3.4. (a) Caracterització electroquímica del compost **1**

Inicialment, es va dur a terme l'estudi per voltametria cíclica de les propietats electroquímiques de **1** i dels seus sintons, el fluoròfor de PDI **8** i la unitat de DTE **14** (Figura 3.7). És important remarcar que aquesta caracterització es va dur a terme tant pels isòmers oberts com els tancats de **1** i **14**, els quals van ser preparats a partir de **1o** i **14o** per fotoisomerització i posterior purificació per cromatografia en columna. Pels diferents voltagrames enregistrats, es mostren a la Taula 3.1 els corresponents potencials de pic de reducció (E_{pc}), oxidació (E_{pa}) i/o potencials estàndard (E°), els quals van ser calculats per als processos reversibles com la semisuma del potencials de pic anòdic i catòdic.

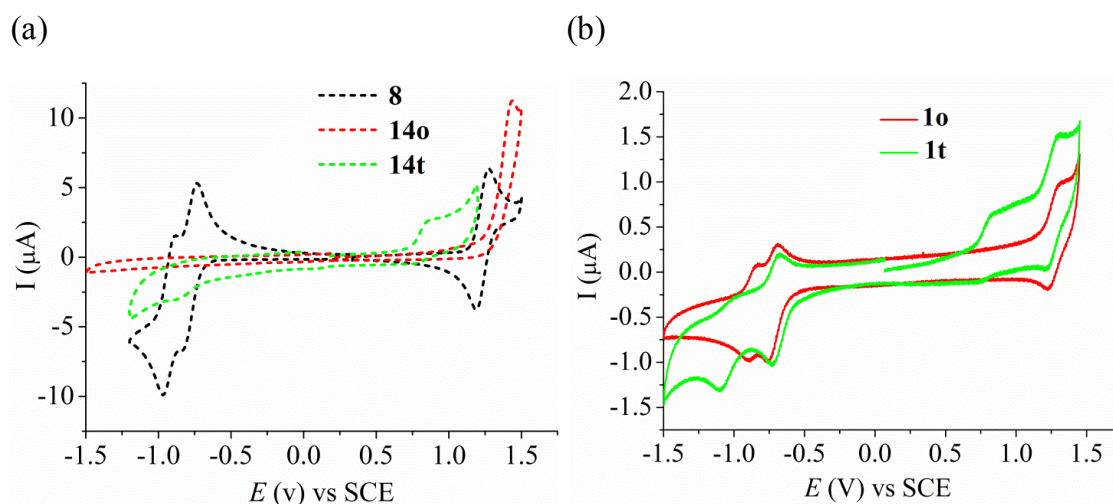


Figura 3.7. (a) Voltametries cícliques de **8** (1.5×10^{-3} M en $\text{CH}_2\text{Cl}_2 + 0.1$ M TBAPF_6), **14o** (1.5×10^{-3} M en $\text{CH}_3\text{CN} + 0.1$ M TBAPF_6) i **14t** (1.0×10^{-3} M en $\text{CH}_3\text{CN} + 0.1$ M TBAPF_6) a una velocitat d'escombrat (v) de $0.5 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$. (b) Voltametries cícliques de **1o** (7×10^{-4} M en $\text{CH}_2\text{Cl}_2 + 0.1$ M TBAPF_6) i **1t** (5×10^{-4} M en $\text{CH}_2\text{Cl}_2 + 0.1$ M TBAPF_6) a $v = 0.5 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$. Elèctrode de treball: disc de carboni vitri (diàmetre: 1.0 mm), elèctrode auxiliar: disc de platí, elèctrode de referència: saturat de calomelans (SCE).

Taula 3.1. Potencials redox dels compostos **8**, **14** i **1**.^(a)

Compostos	Processos de reducció		Processos d'oxidació
8	$E^\circ_1 = -0.78 \text{ V}$	$E^\circ_2 = -0.93 \text{ V}$	$E^\circ = +1.23 \text{ V}$
14o	-		$E_{\text{pa}} = +1.42 \text{ V}$
14t	$E_{\text{pc}} = -0.89 \text{ V}$		$E_{\text{pa}} = +0.85 \text{ V}^{(b)}$
1o	$E^\circ_1 = -0.72 \text{ V}$	$E^\circ_2 = -0.87 \text{ V}$	$E^\circ = +1.26 \text{ V}$
1t	$E^\circ_1 = -0.71 \text{ V}^{(c)}$	$E^\circ_2 = -1.10 \text{ V}$	$E_{\text{pa1}} = +0.80 \text{ V}$ $E^\circ_2 = +1.26 \text{ V}$

^(a) Mesures en CH_2Cl_2 per **1** i **8** en CH_3CN per **14**, + 0.1M TBAPF_6 , $v = 0.5 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$. Valors de potencial vs SCE. ^(b) L'ona esdevé reversible a $v = 5 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$. ^(c) Ona de reducció bielectrònica.

El voltograma de la unitat de PDI aïllada **8** amb grups 4-*tert*-butilfenoxi en posició badia presenta en un primer escombrat catòdic dues ones de reducció monoelectròniques reversibles que corresponen a la formació de l'anió radical i del dianió d'aquesta espècie, respectivament.⁷⁷ A l'escombrat anòdic corresponent, s'observa en canvi la presència d'una única ona d'oxidació monoelectrònica reversible que indica la formació del catió radical de PDI.⁷⁷ Així doncs, el fluoròfor de l'interruptor preparat s'hauria de poder tant oxidar com reduir dins de la finestra electroquímica seleccionada. En el cas del DTE de referència **14**, el comportament electroquímic dels seus isòmers obert i tancat mostra diferències significatives, tal i com s'ha descrit en estudis previs a la bibliografia per aquest compost i altres d'anàlegs.⁶² De fet, una inspecció ràpida dels seus voltagrames permet concloure que **14t** és més fàcil

d'oxidar i de reduir que el corresponent isòmer obert. Per una banda, **14t** presenta una ona de reducció irreversible a -0.89 V vs SCE, mentre que **14o** no és electroactiu en aquesta finestra de potencial (fins a -1.5 V vs SCE). En realitat, és conegut que l'isòmer obert **14o** es redueix irreversiblement a potencials més negatius ($E_{pc} = -1.91$ V vs SCE).⁷⁸ D'altra banda, s'observa que, tot i que tant **14o** com **14t** presenten una ona d'oxidació al voltagrama, el valor del potencial de pic anòdic de l'isòmer tancat és clarament més petit que el de l'obert. A més a més, aquestes ones d'oxidació es diferencien en dos aspectes més addicionals: (i) en el cas de **14t** correspon a una transferència d'un electró, mentre que l'ona de **14o** és clarament multielectrònica, com es pot apreciar per la diferència d'intensitats en els voltagrames d'aquests compostos que van ser mesurats a similars concentracions; (ii) tot i que les dues ones d'oxidació són irreversibles a $\nu = 0.5$ V·s⁻¹, la corresponent a **14t** es converteix en reversible a velocitats d'escombrat lleugerament més elevades ($\nu = 5$ V·s⁻¹). Per tant, el procés químic que experimenta el catió radical d'aquesta espècie i que està associat a la irreversibilitat de l'ona d'oxidació mesurada a baixos valors de ν ha de ser relativament lent.

Pel que fa als voltagrames cíclics dels dos estats de l'interruptor **1**, aquests recorden als de les seves unitats constituents. Tal i com es pot observar a la Figura 3.7 (b), l'isòmer **1o** només presenta les ones d'oxidació i reducció corresponents al grup PDI en el rang de potencials considerat (-1.5 a $+1.5$ V). Això és degut a que la unitat de DTE no es redueix en aquesta finestra electroquímica i que la seva ona d'oxidació detectada a $+1.42$ V vs SCE per a **14o** molt probablement es desplaça cap a potencials anòdics majors (i superiors a $+1.5$ V) per efecte de l'oxidació prèvia del grup PDI de **1**. Així doncs, les ones de reducció i oxidació que presenta **1o** són molt similars a les que mostra el fluoròfor de referència **8** aïllat tant en caràcter (reversible i monoelectrònic) com en valors de potencial i, per tant, es corresponen a la formació de l'anió radical, el dianió i el catió radical centrats en la unitat de PDI del sistema. En canvi, per **1t** el voltagrama cíclic és més complex. En un escombrat anòdic apareixen dues ones d'oxidació. La primera a $+0.80$ V vs SCE es pot assignar a l'oxidació del grup DTE de la molècula, donat que el potencial d'oxidació i les característiques de l'ona d'oxidació són molt similars a la del compost de referència **14t**. De la mateixa manera, la segona ona d'oxidació monoelectrònica reversible a $+1.26$ V vs SCE sembla correspondre a l'oxidació de la unitat de PDI de la molècula. L'anàlisi del comportament electroquímic de **1t** en escombrats catòdics mostra també la presència de dues ones de reducció, la

primera bielectrònica reversible i la segona monoelectrònica irreversible a uns valors de potencial de -0.71 V i -1.10 V (vs SCE), respectivament. Comparant els potencials d'aquestes ones i el seu caràcter amb els dels sintons **8** i **14t**, es pot concloure que la primera transferència electrònica correspon a la formació consecutiva de l'anió radical i del dianió del grup PDI de l'interruptor, mentre que la segona d'elles es pot assignar a la reducció de la unitat de DTEt.

En resum, els voltatgrams cíclics enregistrats per a **1**, **8** i **14** demostren que els processos electroquímics corresponents a les unitats aïllades de PDI i DTE es preserven a l'interruptor fluorescent. Per tant, i tenint en compte que aquests processos es donen a potencials diferents per a cadascun dels grups constituents de **1**, això implica que la seva reducció i/o oxidació selectiva es pot induir dins del sistema multicomponent d'interès. Aquesta és la propietat que es pretén explotar en aquest treball per a assajar la interconversió electroinduída entre els estats **1o** i **1t** de l'interruptor.

3.3.4. (b) Assajos d'interconversió electroinduída de l'interruptor 1

En primer terme, la nostra atenció es va centrar en investigar el procés electroinduíit d'obertura de l'estat tancat de l'interruptor, ja que anteriorment s'havia descrit que aquesta reacció podia tenir lloc mitjançant l'aplicació de potencials d'oxidació per a la unitat de DTE aïllada d'aquest sistema. Així doncs, es va pretendre inicialment reproduir aquests resultats per al compost de referència **14t**. Amb aquest objectiu es van dur a terme dos tipus de mesures diferents: (i) experiments d'espectroelectroquímica, en què es monitoritzen els canvis en l'espectre d'absorbància de la mostra en aplicar un determinat potencial i, per tant, que permeten caracteritzar les propietats òptiques dels diferents intermedis generats electroquímicament (p. ex. cations i anions radicals); (ii) electròlisi a potencial controlat, en què s'intenta que la totalitat del reactiu inicial es transformi en el corresponent producte electroinduíit. En el cas de **14t**, tots dos experiments es van realitzar aplicant un potencial d'oxidació a $E_{ap} = +0.9$ V (vs SCE), ja que és lleugerament superior al potencial de pic anòdic de l'ona d'oxidació d'aquest compost. És a dir, es va induir la formació del catió radical **14t⁺** que, tenint en compte el caràcter irreversible d'aquesta ona, hauria d'evolucionar cap a un nou producte.

A la Figura 3.8 els resultats obtinguts en les mesures espectroelectroquímiques es mostren en forma de gràfic tridimensional, en què es representa la variació temporal

de l'espectre d'absorbància del sistema en aplicar el potencial d'oxidació. Clarament, s'hi observa una disminució contínua amb el temps de les bandes d'absorció corresponents a l'isòmer de l'anell tancat **14t**. Tenint en compte els precedents previs per aquest derivat de DTE, això s'atribueix a que el radical catió **14t⁺** inicialment format evoluciona seguint una reacció d'obertura d'anell produint **14o⁺**, i aquesta espècie es redueix finalment a **14o** a la superfície de l'elèctrode donat que el potencial que estem aplicant és inferior a +1.4 V (i.e. menor que el potencial d'oxidació de **14o**). Desafortunadament, l'augment de la banda d'absorbància a $\lambda < 325$ nm corresponent al producte **14o** que s'hauria de formar en aquest procés no es va poder observar de gust a que es trobava fora dels límits del rang espectral del nostre instrument (325-1100 nm). Per aquest motiu, es va realitzar a continuació una electròlisi exhaustiva d'una solució de **14t** a +0.9 V (vs SCE) i es van analitzar les seves propietats òptiques (espectre d'absorbància fins a 280 nm) i electroquímiques (voltagrama cíclic) del producte generat. Aquestes propietats van correspondre a les de l'isòmer obert **14o** i van demostrar que la reacció electroinduída d'obertura s'havia produït quantitativament.

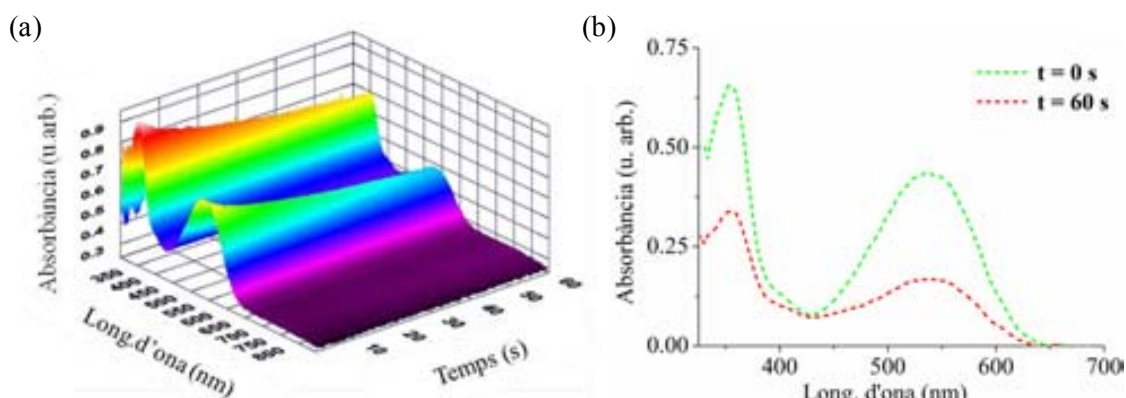


Figura 3.8. (a) Gràfic 3D de la variació de l'espectre d'absorbància d'una solució de **14t** (1.0×10^{-3} M en $\text{CH}_3\text{CN} + 0.1$ M TBAPF_6) en aplicar un potencial controlat a $E_{\text{ap}} = +0.9$ V durant 60s. (b) Espectres d'absorbància a $t = 0$ s i 60 s del gràfic en (a).

Un cop demostrat que el procés d'isomerització **14t** \rightarrow **14o** es pot induir electroquímicament, es va explorar la viabilitat de dur a terme aquest procés en el compost d'interès **1**. Amb aquest objectiu, es van realitzar de nou dos tipus de mesures, espectroelectroquímiques i d'electròlisi, a un potencial controlat oxidatiu $E_{\text{ap}} = +1.0$ V (vs SCE).

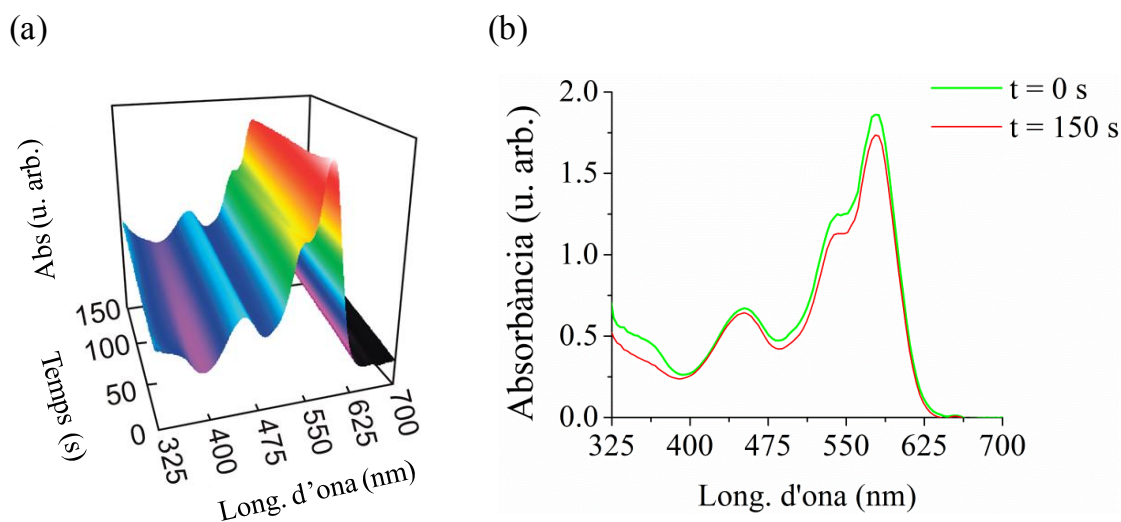


Figura 3.9. Gràfic 3D de la variació de l'espectre d'absorbància d'una solució de **1t** (1.0×10^{-3} M en $\text{CH}_3\text{CN} + 0.1$ M TBAPF₆) en aplicar un potencial controlat a $E_{\text{ap}} = +1.0$ V durant 150 s. (b) Espectres d'absorbància a $t = 0$ s i 150 s del gràfic en (a).

A la Figura 3.9 es poden observar els resultats obtinguts en els experiments d'espectroelectroquímica, on només es pot apreciar una petita disminució de l'absorbància del sistema amb el temps que fa difícil determinar si l'obertura de l'interruptor ha tingut lloc. Això és degut bàsicament a dos factors: (i) la impossibilitat de mesurar amb el nostre instrument els senyals a $\lambda_{\text{abs}} < 325$ nm corresponents a l'estat obert de la unitat de DTE de l'interruptor, tal i com s'ha comentat; (ii) l'elevada absorbància del grup PDI a la mateixa zona on ho fa l'isòmer tancat de la unitat de DTE, el que emmascara els canvis associats a l'obertura oxidativa d'aquesta espècie. En canvi, l'obertura electroinduída de l'interruptor sí que va poder ser confirmada en realitzar una electròlisi exhaustiva a potencial oxidatiu d'una solució de **1t**. D'aquesta forma, es van poder enregistrar els voltatges cíclics (Figura 3.10 (a)), els espectres d'absorbància (mesurats fins a 300 nm, (Figura 3.10 (b)) i els espectres de ¹H RMN de la mostra abans i després de ser electrolitzada. L'anàlisi comparatiu d'aquestes dades amb les de les mostres pures de **1o** i **1t** va permetre concloure que l'isòmer tancat de l'interruptor s'havia convertit selectiva i quantitativament en l'estat obert mitjançant un procés d'obertura oxidativa. Per tant, es va demostrar que la transformació entre els estats no fluorescent (**1t**) i fluorescent (**1o**) del sistema era possible mitjançant estímuls electroquímics.

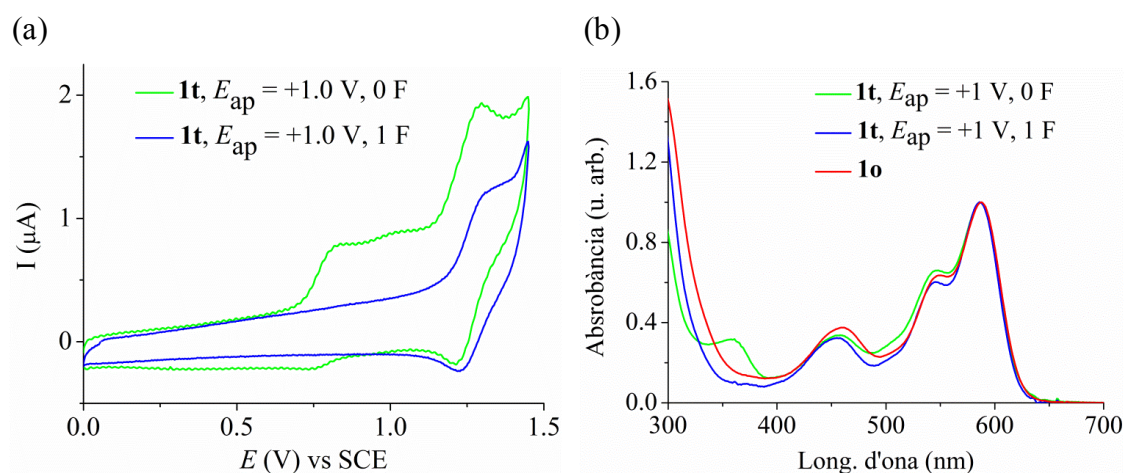


Figura 3.10. (a) Voltametries cícliques en $\text{CH}_2\text{Cl}_2 + 0.1 \text{ M TBAPF}_6$ de **1t** ($5 \times 10^{-4} \text{ M}$, $\nu = 0.5 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$) abans i després de fer l'electròlisi a potencial controlat ($E_{\text{ap}} = +1.0 \text{ V}$ (vs SCE) i passar la càrrega corresponent a un electró per mol (1 F). Elèctrode de treball: disc de carboni vitri (diàmetre: 1 mm), elèctrode auxiliar: disc de platí, elèctrode de referència: SCE. (b) Espectres d'absorbància de **1t** en CH_2Cl_2 ($3 \times 10^{-6} \text{ M}$) abans i després de l'electròlisi. Per comparació, es mostra també l'espectre de **1o** en el mateix dissolvent i a igual concentració.

Estimulats per aquest resultat, a continuació es va explorar la possibilitat de dur a terme electroquímicament el procés invers de ciclació de **1**, el que permetria que aquest sistema funcionés com un interruptor fluorescent electroinduït bidireccional. S'ha de remarcar, però, que aquest resultat no semblava fàcil d'obtenir a priori ja que, tal i com s'ha comentat: (i) l'isòmer tancat del DTE del sistema s'oxida amb major facilitat que l'obert, per la qual cosa el potencial necessari per a assolir, en el millor dels casos, el tancament oxidatiu de l'interruptor en provocaria simultàniament l'obertura i, per tant, el retorn a l'estat inicial **1o**; (ii) degut a la seva insolubilitat en altres dissolvents més adients, l'isòmer tancat de **1** no presenta cap ona de reducció en la finestra electroquímica amb la qual es pot treballar amb aquest compost, la qual cosa hauria d'impedir la realització d'un procés de ciclació reductiu a través de l'anió radical del DTE. De fet, aquesta dificultat per assolir el tancament electroquímic de l'interruptor va quedar demostrada en sotmetre el compost DTE de referència **14o** a diversos cicles de reducció i oxidació mitjançant voltametries cícliques repetitives. Com es pot observar a la Figura 3.11 (a), la realització de diversos escombrats catòdics i anòdics consecutius d'aquest compost no van permetre observar l'aparició de cap nova ona d'oxidació i/o reducció que fos indicativa de la formació de l'isòmer tancat del DTE.

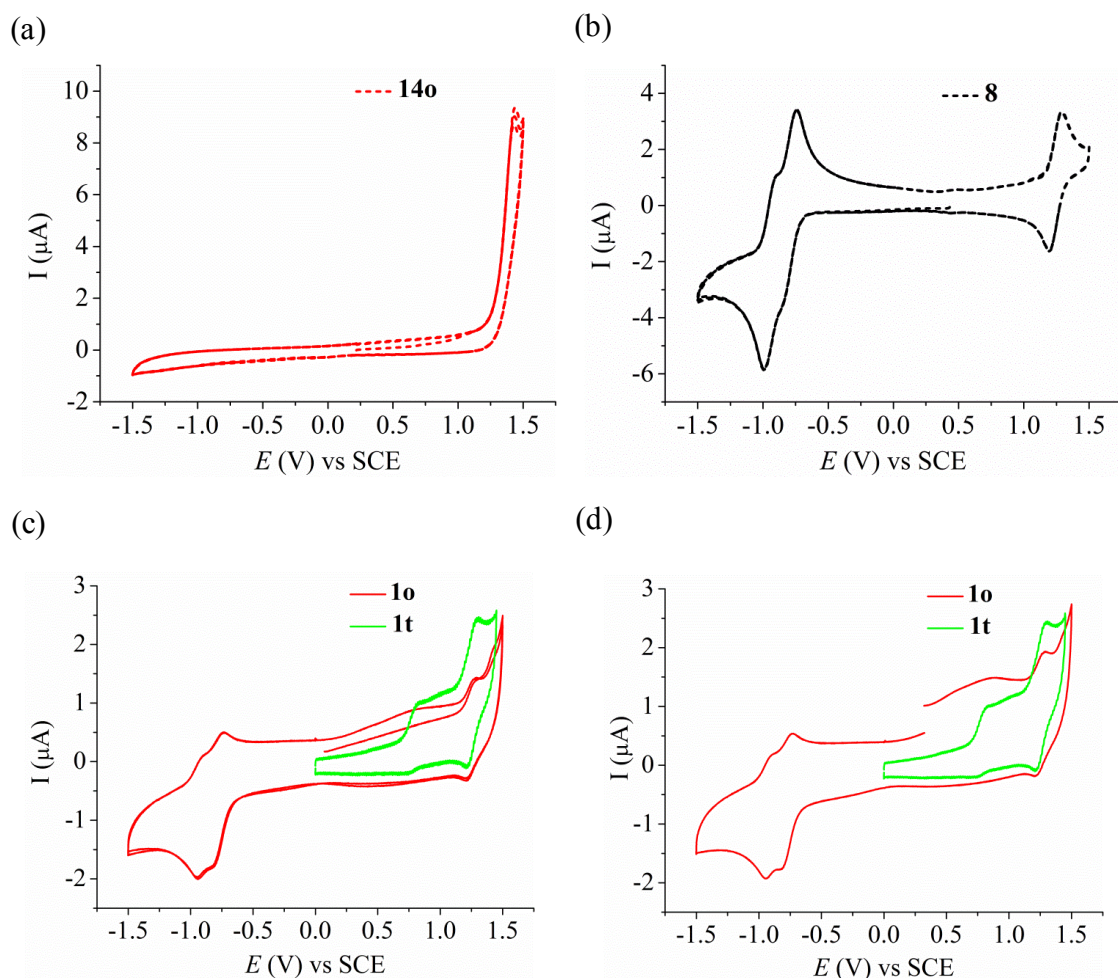


Figura 3.11. Voltametries cíclics de: (a) **14o** ($c_{14o} = 1.5 \times 10^{-3}$ M, tres cicles, $v = 0.5$ V \cdot s $^{-1}$) en CH₃CN + 0.1 M *n*-Bu₄NPF₆; (b) **8** ($c_8 = 1.0 \times 10^{-3}$ M, tres cicles, $v = 0.5$ V s $^{-1}$) en CH₂Cl₂ + 0.1 M *n*-Bu₄NPF₆; (c) **1o** (vermell, $c_{1o} = 7 \times 10^{-4}$ M, dos cicles, $v = 0.5$ V \cdot s $^{-1}$) en CH₂Cl₂ + 0.1 M *n*-Bu₄NPF₆; (d) **1o** (vermell, $c_{1o} = 7 \times 10^{-4}$ M, després d'una electròlisi a $E_{ap} = -1.2$ V (vs SCE) durant 30 s en un elèctrode vitri de $d = 1$ mm, $v = 0.5$ V \cdot s $^{-1}$) en CH₂Cl₂ + 0.1 M *n*-Bu₄NPF₆. Per tal de poder comparar, en els casos (c) i (d) es mostren en verd els voltagrames cíclics de **1t**.

Malgrat això, es van dur a terme experiments similars per al compost d'interès **1**. Així, en primer terme es van enregistrar voltagrames cíclics repetitius per **1o** (Figura 3.11 (c)). Com s'esperava, no es va observar cap ona d'oxidació a $E < +1.0$ V (vs SCE) típica de l'isòmer tancat en el primer escombrat anòdic. No obstant, en escombrar les ones catòdiques corresponents a la reducció del grup PDI de l'interruptor, a continuació es va mesurar una nova ona irreversible d'oxidació a $E = +0.8$ V (vs SCE). Això demostra la formació d'un nou producte per reducció de **1o**, el comportament electroquímic del qual recorda el prèviament caracteritzat per **1t**. De fet, aquest mateix resultat es va observar en electrolitzar una nova solució de **1o** a $E_{ap} = -1.2$ V (vs SCE) durant un període curt de temps (30 s) i enregistrar tot seguit un voltagrama cíclic de la

barreja resultant començant amb un escombrat anòdic (Figura 3.11 (d)). De nou, en aquest cas també es va observar la generació electroinduïda d'un nou compost amb una ona d'oxidació irreversible a $E = +0.8$ V (vs SCE).

Per tal d'investigar aquest comportament, es van dur a terme nous experiments. Primer, es van mesurar voltametries cícliques repetitives del grup PDI de referència **8**, per tal de descartar que el producte format derivés de la degradació del catió radical i dicatió d'aquest compost que es formen en els escombrats catòdics de **10**, tot i l'aparent reversibilitat de les ones de reducció associades. Com es pot observa a la Figura 3.11 (b), però, no es va observar l'aparició de cap nou producte en realitzar aquest experiment. Ara bé, tant en el cas de **8** com de **10** es va demostrar clarament mitjançant mesures d'espectroelectroquímica que l'aplicació de potencials reductius durant els escombrats catòdics d'aquests compostos originava la formació d'espècies reduïdes dels seus grups PDI. Això queda reflectit a la Figura 3.12, on per a tots dos casos s'observa una contínua disminució de les bandes d'absorbància corresponents al fluoròfor de PDI i el creixement d'una de nova amb $\lambda_{\max} = 785$ nm en aplicar un potencial reductiu a $E_{\text{ap}} = -1.00$ V (vs SCE). D'acord amb la bibliografia, l'aparició d'aquesta nova banda correspon a la formació de l'anió radical de la unitat de PDI,⁷⁹ tal i com es podria preveure en base als potencials de reducció d'aquest grup.

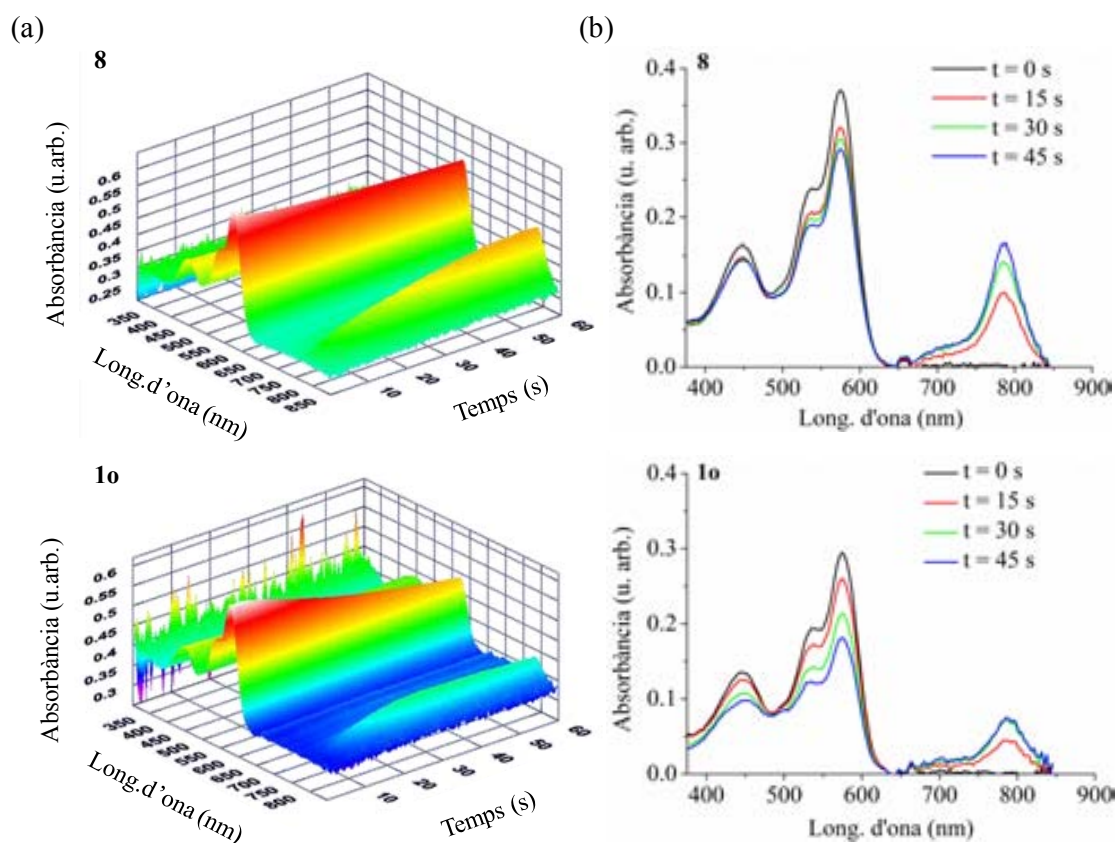


Figura 3.12. (a) Gràfics 3D que mostren la variació temporal dels espectres d'absorció de **8** (1.4×10^{-4} M + 0.1 M $n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6$ en $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$) i **10** (1.2×10^{-4} M + 0.1 M $n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6$ en $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$) en aplicar un potencial reductiu a $E_{\text{ap}} = -1.0$ V durant 60 s. (b) Espectres d'absorbància extrets a $t = 0, 15, 30$ i 45 s dels gràfics 3D de (a).

En conseqüència, el resultat observat de manera específica per a **10** corresponent a la formació irreversible d'un nou producte en realitzar escombrats catòdics d'aquest compost ha de ser degut a la interacció entre les espècies reduïdes de PDI i la unitat de DTEo adjacent. De fet, aquest tipus de comunicació electrònica entre derivats de DTE i els seus substituents ja havia estat descrita en sistemes que presentaven grups piridini laterals, la reducció electroquímica dels quals es va observar que conduïa al tancament de l'anell de ditieniletè prèvia transferència electrònica entre aquestes dues unitats constituents del sistema. Per a corroborar si aquesta situació també ocorria en el cas de l'interruptor **10**, es va decidir finalment realitzar una electròlisi reductiva exhaustiva d'aquest producte a $E_{\text{ap}} = -1.00$ V (vs SCE) i així analitzar les propietats del producte resultant no només per voltametria cíclica, sinó també per espectroscòpia d'absorbància i de ^1H RMN. A la Figura 3.13 es mostren els voltatges i espectres de UV-vis obtinguts en passar 0.75 i 1 F de corrent en aquests experiments. Clarament, s'hi

observa la formació d'un nou producte amb una ona d'oxidació característica a +0.80 V (vs SCE), tal i com s'esperava. Malauradament, però, això no es va traduir en canvis espectroscòpics compatibles amb la formació desitjada de l'isòmer **1t** a partir de **1o**. De fet, els nous senyals observats en l'espectre de ^1H RMN de la barreja de reacció formada van resultar ser clarament diferents dels de **1t**, tot i que no es va poder elucidar l'estructura del nou compost generat. Per tant, es va haver de concloure que no era possible dur a terme electroquímicament el tancament de l'interruptor **1**, sinó únicament la seva obertura.

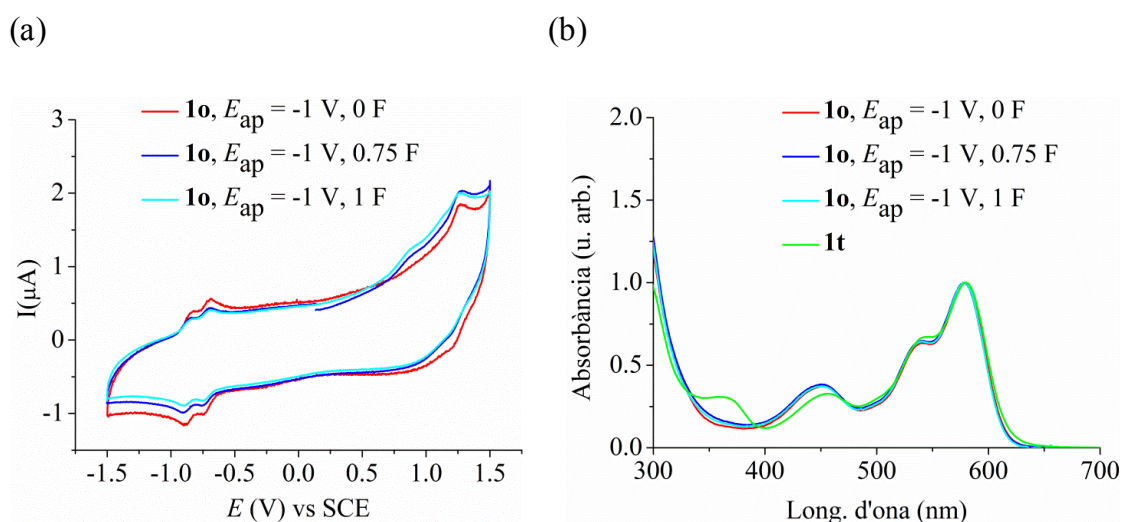


Figura 3.13. (a) Voltametries cíclics en $\text{CH}_2\text{Cl}_2 + 0.1 \text{ M TBAPF}_6$ de **1o** ($7 \times 10^{-4} \text{ M}$, $\nu = 0.5 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$) abans i després de fer l'electròlisi a potencial controlat ($E_{\text{ap}} = -1.0 \text{ V}$ (vs SCE) i passar la càrrega corresponent a un electró per mol (1 F). Elèctrode de treball: disc de carboni vitri (diàmetre: 1 mm), elèctrode auxiliar: disc de platí, elèctrode de referència: SCE. (b) Espectres d'absorbància de **1o** en CH_2Cl_2 abans i després de l'electròlisi. Per comparació, també s'hi mostra l'espectre de **1t**.

3.3.4 (c) Interconversió foto- i electroquímica de l'interruptor molecular fluorescent **1**

Tot i que no es va poder assolir el funcionament bidireccional de l'interruptor molecular fluorescent **1** mitjançant estímuls únicament electroquímics, es va voler posar de manifest el caràcter multi-estímul d'aquest sistema duent a terme cicles combinats foto- i electroquímics de tancament i obertura. Aquesta operació multi-estímul del compost **1** es va induir irradiant, en primer terme, l'isòmer fluorescent **1o** a 254 nm per a generar l'isòmer no fluorescent **1t**. Seguidament es va fer una electròlisi a potencial controlat ($E_{\text{ap}} = +1 \text{ V}$ (vs SCE)) per a retornar a l'estat fluorescent inicial del sistema.

Aquest procés foto-electroquímic es va seguir per mesures de fluorescència i de voltametria cíclica de l'interruptor, tal i com es mostra a la Figura 3.14. Clarament, la interconversió foto-electroquímica de **1** és bidireccional i reversible, la qual cosa permetria fer funcionar aquest interruptor mitjançant una combinació d'estímuls diferents. S'ha de destacar, però, que com que el procés fotoquímic **1o** → **1t** no és quantitatiu i condueix a la formació d'una barreja fotoestacionària dels dos isòmers, la modulació de fluorescència entre tots dos estats és només parcial (i.e. al voltant d'un 40% de la intensitat inicial de **1o**).

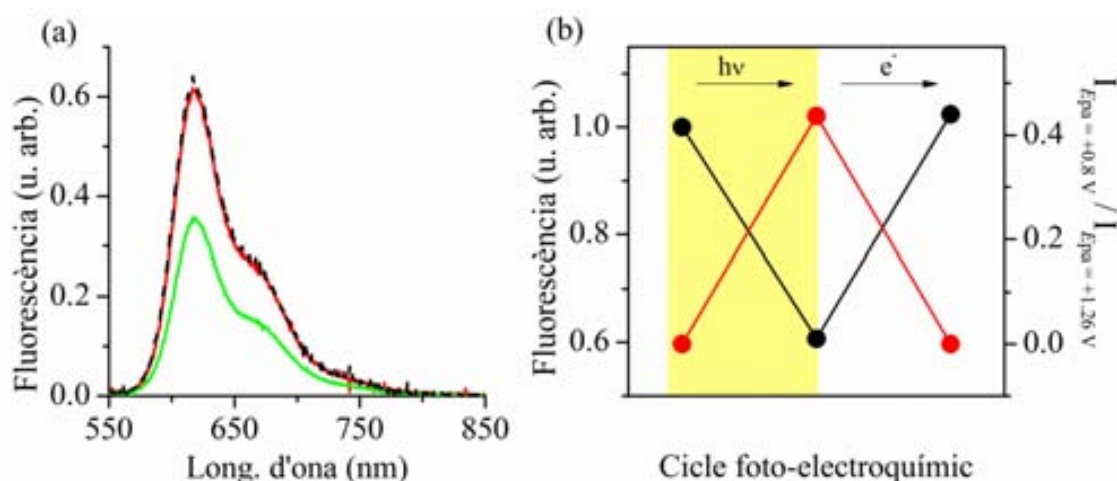


Figura 3.14. (a) Espectre de fluorescència en CH_2Cl_2 de **1o** en absència d'irradiació (vermell), després d'irradiar a 254 nm fins a formar l'estat fotoestacionari corresponent (verd) i després d'una electròlisi oxidativa d'aquest estat fotoestacionari a $E_{\text{ap}} = +1$ V (vs SCE) i passant una corrent d'1 F (negre). (b) Resposta fluorescent (negre, $\lambda_{\text{exc}} = 532$ nm) i voltamètrica (vermell) de l'interruptor **1** en CH_2Cl_2 aplicant un cicle foto-electroquímic sencer (és a dir, induint els processos **1o** → **1t** i **1t** → **1o** foto- i electroquímicament, respectivament). Els valors voltamètrics corresponen a la relació entre les intensitats dels potencials de pic anòdics $E_{\text{pa}} = +0.80$ V i $+1.26$ V (vs SCE).

En vista dels bons resultats obtinguts a la Figura 3.14, es va decidir avaluar la resistència a la fatiga de l'interruptor a la repetició de cicles combinats foto-electroquímics. Com es pot observar a la Figura 3.15, aquesta resistència és petita en dur a terme els experiments en solució de CH_2Cl_2 , ja que l'amplitud de la modulació de fluorescència entre els estats foto- i electroinduits del sistema va anar disminuint amb el nombre de cicles. Això indica, per tant, la degradació del sistema en aplicar els estímuls foto- i/o electroquímics.

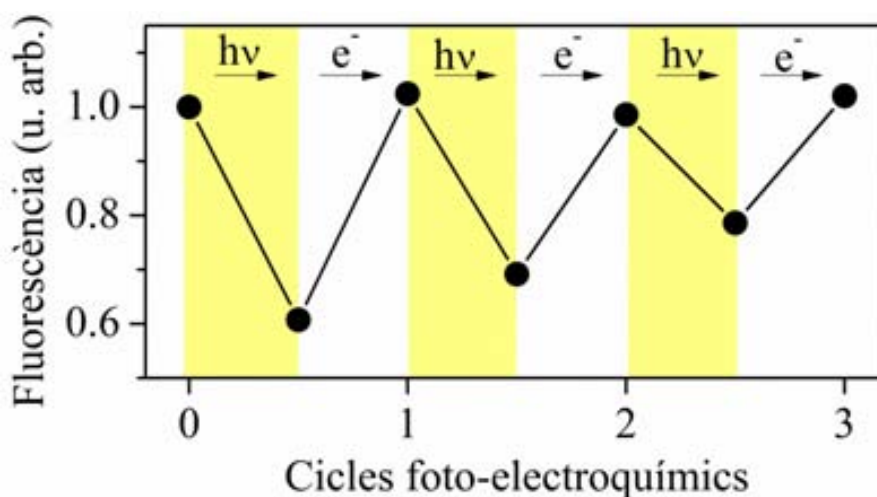


Figura 3.15. Variació de l'emissió de fluorescència de **1** al llarg de diversos cicles foto-electroquímics efectuats en CH_2Cl_2 com a dissolvent i utilitzant les mateixes condicions que a la Figura 3.14.

Una anàlisi més detallada d'aquests resultats va permetre demostrar que el procés de degradació es podia atribuir a un efecte del dissolvent en la interconversió fotoquímica **1o** \rightarrow **1t**, que acaba malmetent la unitat de DTE del sistema i convertint-la irreversiblement en un nou producte sense activitat foto-electrocròmica i sense capacitat de desactivar l'emissió fluorescent del grup PDI adjacent. Això es va demostrar mitjançant la realització de diferents cicles purament fotoquímics pel compost de DTE de referència **14** en CH_2Cl_2 , per al qual també es va observar la degradació del sistema (Figura 3.16 (a)). Per tant, no sembla que la interconversió electroquímica afecti al funcionament de l'interruptor i, el que és més important, en el cas de trobar un dissolvent en què es minimitzi la fotodegradació del grup DTE, el sistema hauria de mostrar una molt major resistència a la fatiga. Per exemple, aquest podria ser el cas del CH_3CN , on el fotocrom aïllat **14** no mostra cap pèrdua significativa de la seva eficiència fotoquímica (Figura 3.16 (b)). Malauradament, la solubilitat del compost **1** en CH_3CN és massa petita com per a poder dur a terme processos electroquímics d'oxidació de manera controlada i realitzar cicles combinats foto-electroquímics.

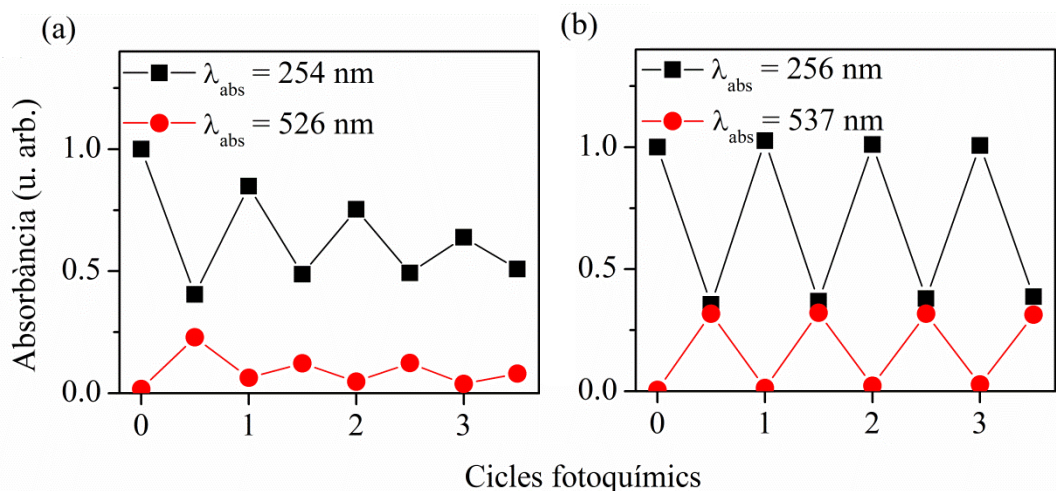


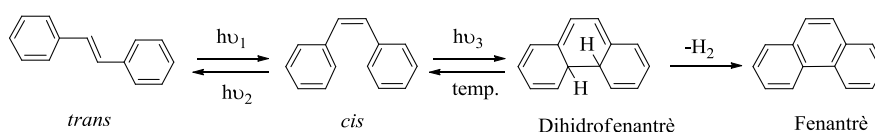
Figura 3.16. Modulació de l'absorbància de **14** ($4 \times 10^{-5} \text{ M}$) en aplicar diversos cicles fotoquímics en (a) $\text{CH}_2\text{Cl}_2:\text{EtOH}$ 8:2, i (b) CH_3CN . En tots dos casos, es va irradiar a 254 nm i 526 nm per a induir els processos **14o** \rightarrow **14t** i **14t** \rightarrow **14o**, respectivament. Per tal de monitoritzar la interconversió entre els estats obert i tancat del fotocrom, es van enregistrar les absorbàncies a 256 nm (deguda a l'isòmer **14o** majoritàriament) i 537 nm (corresponent a l'isòmer **14t**).

En resum, en aquesta secció s'ha demostrat que el sistema perilendiimida-ditieniletè **1** es comporta com un interruptor molecular fluorescent que no únicament funciona mitjançant estímuls fotoquímics, sinó també de tipus electroquímic per a dur a terme la interconversió entre els seus estats tancats i oberts. De fet, això ens ha permès realitzar per primera vegada l'operació foto-electroquímica d'interruptors fluorescents multicomponent basats en DTE.

3.4. Resultats i discussió (II): Interruptors moleculars fluorescents basats en sistemes perilendiimida-4-aminoestilbè

3.4.1. Estilbens com unitats foto- i electrocròmiques

Els estilbens són els compostos més senzills de la família dels diariletens i estan constituïts per dos anells fenílics units a través d'un doble enllaç carboni-carboni conjugat (Esquema 3.12).^{2,35} Des del punt de vista fotoquímic, és ben conegut que aquests compostos poden interconvertir-se de forma reversible entre els seus isòmers *trans* i *cis* mitjançant irradiació amb llum (Esquema 3.12), mostrant així un comportament fotocròmic similar al dels azobenzens.⁸⁰ En relació a aquests, però, els estilbens presenten algunes diferències importants: (i) les fotoisomeritzacions *trans-cis* i *cis-trans* es produeixen en tots dos casos mitjançant il·luminació amb radiació UV, que acostuma a ser de major energia que la requerida per a la interconversió fotoinduïda de compostos azobenzènics anàlegs; (ii) tot i no ser l'isòmer termodinàmicament més estable del sistema, l'estabilitat tèrmica dels *cis*-estilbens és més elevada que la dels corresponents *cis*-azobenzens i, a temperatura ambient, presenten temps de vida prou llargs; (iii) els estilbens poden evolucionar a dihidrofenantrens a partir d'una reacció de fotociclació de l'isòmer *cis*, que acostuma a ser reversible tèrmicament en condicions d'absència d'oxigen (Esquema 3.12). En presència d'aire, però, els dihidrofenantrens formats poden oxidar-se per a formar irreversiblement els corresponents fenantrens per eliminació d'hidrogen (Esquema 3.12). Per tant, aquesta reacció cal ser evitada per tal d'assolir la isomerització reversible *trans-cis* dels estilbens, i així permetre el seu ús com a unitats fotocròmiques.^{2,35} Això pot aconseguir-se no únicament controlant les condicions de fotoisomerització, sinó també afegint substituents adients a les posicions 2 i 6 dels anells fenílics.⁸¹ De fet, de la natura d'aquests substituents, de la polaritat⁸² i viscositat⁸³ del medi, i de la temperatura,⁸⁴ en depèn fortament l'eficiència del procés fotoquímic d'isomerització *trans-cis* dels derivats d'estilbè, tal i com es comenta a continuació.



Esquema 3.12. Reactivitat fotoinduïda de l'estilbè.

En general, dos mecanismes principals han estat proposats per explicar el procés de fotoisomerització *trans-cis* dels sistemes estilbènics (Figura 3.17):⁸⁵ (a) per rotació de l'enllaç $-C=C-$ al primer estat electrònic excitat singlet del sistema format directament per absorció de llum, ja que la geometria òptima per aquest estat presenta un angle diedre de 90° entre els seus dos grups aril; (b) per rotació de l'enllaç $-C=C-$ al primer estat electrònic triplet produït per creuament entre sistemes des de S_1 , que també presenta un arranjament ortogonal dels anells fenílics a la seva geometria de menor energia. Actualment, el primer d'aquests mecanismes és el més acceptat per a la majoria de derivats estilbènics, tot i que poden existir diferències en funció de la natura dels substituents introduïts. Aquest fet és especialment crític quan es treballa amb estilbens amb caràcter "push-pull" (i.e. amb grups electró-donadors en un grup aril i electró-acceptors en l'altre en posicions 4 i 4', respectivament) i en què el mecanisme que transcorre a través de T_1 esdevé la principal via d'isomerització. En aquest cas, la formació d'un estat excitat amb separació de càrregues per transferència electrònica intramolecular des de S_1 (procés (c) a la Figura 3.17) competeix amb el creuament entre sistemes cap a T_1 i, per tant, amb el procés de fotoisomerització. Quan això succeeix, l'eficiència de la isomerització fotoinduïda *trans-cis* disminueix dràsticament i, en medis polars que estableixin l'estat amb separació de càrregues, aquesta pot arribar a anul·lar-se completament.⁷⁹

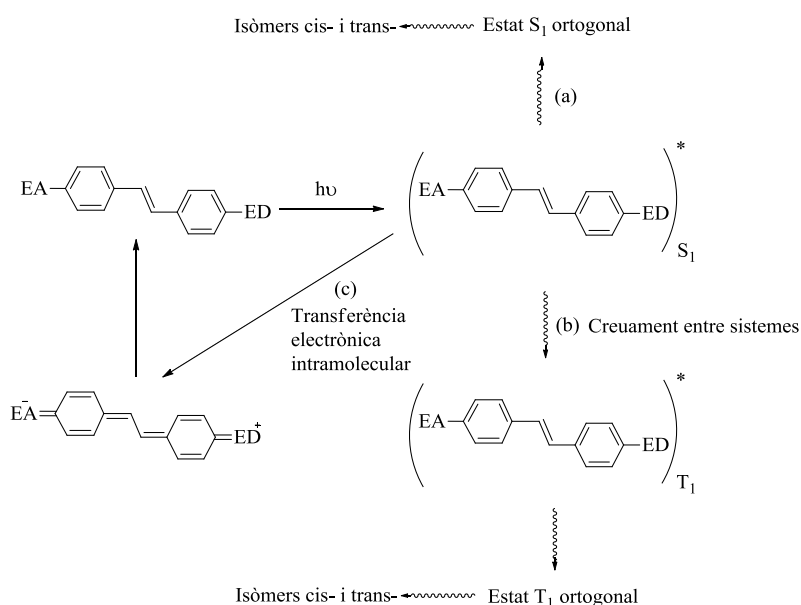


Figura 3.17. Possibles mecanismes de fotoisomerització d'un derivat d'estilbè amb substituents electró-donador (ED) i electró-acceptor (EA) a posicions 4 i 4', respectivament. En aquest cas, la formació d'un estat excitat amb separació de càrregues (c) pot competir amb els processos de fotoisomerització que transcorren a través de S_1 (a) i, especialment, de T_1 (b).

Per una altra banda, s'ha descrit que la introducció de substituents en posicions *orto* i *meta* dels anells aromàtics d'estilbens fa augmentar la barrera de rotació al voltant de l'enllaç -C=C- a S_1 i T_1 , i, per tant, també pot disminuir el rendiment quàntic d'isomerització *trans-cis*.^{47,86}

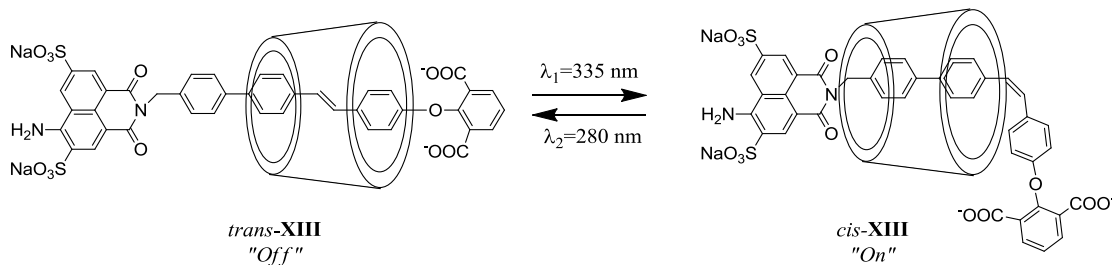
Una alternativa a aquests problemes seria la inducció de la isomerització *trans-cis* d'estilbens mitjançant estímuls electroquímics. Malauradament, però, aquests processos han estat molt poc estudiats i únicament existeixen dos precedents d'isomerització electroinduída d'estilbens.⁸⁷ Per tant, assolir la interconversió entre els isòmers *trans* i *cis* d'aquests sistemes electroquímicament constitueix per si mateix un repte científic considerable. En el cas de poder-se formar mitjançant estímuls foto- i/o electroquímics, els estats *trans* i *cis* d'estilbens presenten un gran nombre de propietats diferents, com ara els espectres d'absorbància, els potencials redox,⁸⁸ la conductivitat,⁸⁹ o la solubilitat,⁹⁰ entre d'altres. Aquest fet fa dels derivats d'estilbè bons candidats per actuar com a unitat moduladora en el desenvolupament d'interruptors moleculars fluorescents multicomponent, tal i com es pretén en aquest treball.

3.4.2. Interruptors moleculars fluorescents basats en estilbè

Hi ha diversos exemples a la bibliografia d'interruptors moleculars fluorescents fotoinduíts basats en estilbens i que s'han proposat en aplicacions tant diferents com la preparació de sensors⁹¹ o la fabricació de sistemes d'emmagatzematge de dades.⁹² En la majoria d'aquests casos, la unitat d'estilbè actua a la vegada com a grup fotoisomeritzable i fluoròfor, el que implica que els interruptors moleculars resultants presentin Φ_f baixos (ja que es desitja que $\Phi_{i,trans-cis}$ sigui elevat) i pateixin lectura destructiva.⁹³ Tal i com s'ha comentat al llarg de la memòria, una estratègia que permet millorar aquesta situació és el disseny de sistemes multicomponent que continguin la unitat d'estilbè com a moduladora de l'emissió d'un fluoròfor al que s'hi troba unit covalentment.

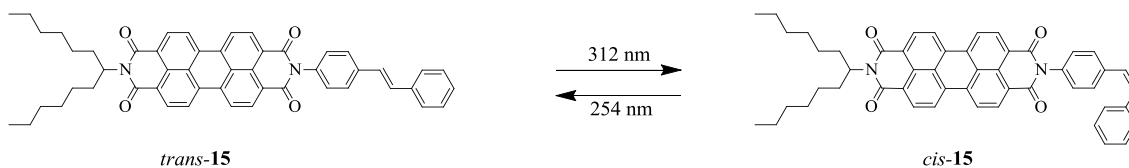
Un dels pocs exemples descrits per aquesta aproximació correspon al treball de Wang *et al.*, que van preparar el rotaxà **XIII** constituït per un macrocicle de α -ciclodextrina i un eix amb un fluoròfor de naftalenmonoimida en un dels seus extrems i un grup estilbènic a la part central (Esquema 3.13)⁹⁴ A l'estat inicial d'aquest compost, l'anell de ciclodextrina es troba sobre la unitat de *trans*-estilbè, però la seva localització canvia en induir la fotoisomerització d'aquest grup al seu estat *cis*. Quan això succeeix i

el macrocicle es col·loca sobre el sistema bifenílic més proper a la naftalenmonoimida, la flexibilitat del substituent benzílic en posició *N*-imida del fluoròfor disminueix, el que fa augmentar el seu rendiment quàntic d'emissió en un 46%. En conseqüència, els isòmers *trans* i *cis* de **XIII** constitueixen els estats “*Off*” i “*On*” d'aquest interruptor molecular fluorescent multicomponent.



Esquema 3.13. Interruptor molecular fluorescent **XIII** desenvolupat per Wang *et al.*

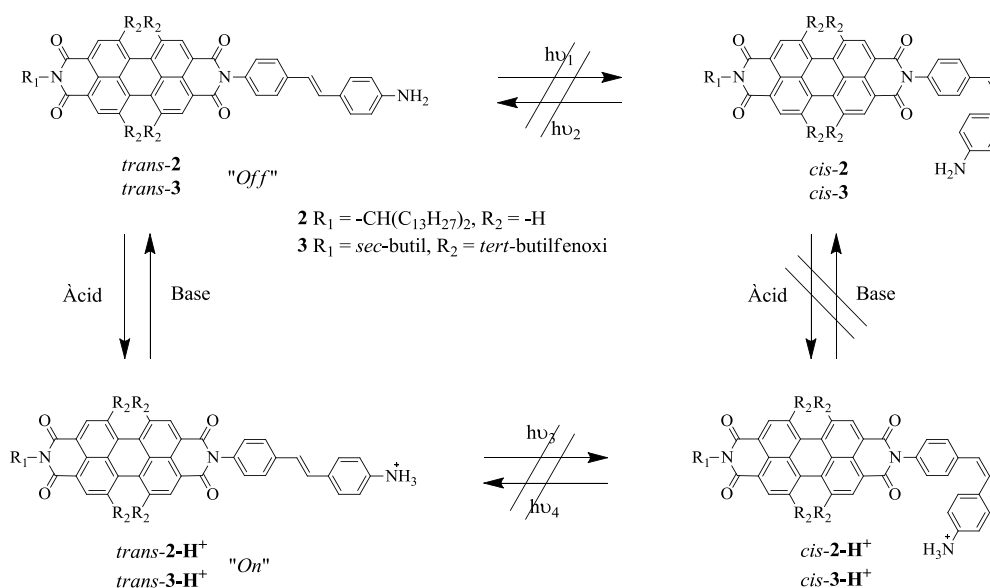
En el nostre grup de recerca i en el decurs de la tesi del Dr. Rafael Sánchez es va iniciar el desenvolupament de nous interruptors moleculars fluorescents multicomponent basats en l'ús de derivats d'estilbens com a moduladors i perilendiimides com a fluoròfors. Un dels primers sistemes d'aquest tipus preparats va ser el compost **15** (Esquema 3.14), que es comporta com un interruptor molecular fluorescent fotoinduït. Així, en dissolvents poc polars (p. ex. toluè), es va observar que l'isòmer *trans* de **15** era poc fluorescent degut a l'existència de processos de transferència electrònica fotoinduïda des de la unitat d'estilbè al grup de PDI excitat. En canvi, degut a que la unitat de *cis*-estilbè presenta un major potencial d'oxidació, aquests processos no estaven afavorits per a *cis*-**15**, el que va fer que aquest compost presentés majors rendiments quàntics d'emissió i el sistema fos altament fluorescent en ser fotoisomeritzat.⁷¹



Esquema 3.14. Funcionament fotoinduït de l'interruptor molecular fluorescent **15** basat en sistemes PDI-estilbè.

A continuació, el Dr. Rafael Sánchez va sintetitzar dos nous sistemes PDI-estilbè basats en **15** i en què es va introduir un substituent amino en posició 4' del grup estilbènic per tal de (i) modular els potencials d'oxidació d'aquesta espècie respecte del derivat no substituït, i (ii) permetre la resposta a estímuls químics de tipus àcid-base. Pel que fa al fluoròfor d'aquests potencials interruptors, es va considerar l'ús de dos derivats de PDI amb diferents propietats electro-òptiques: (i) un fluoròfor de PDI sense substituents en posició badia, **2**, i (ii) un fluoròfor de PDI amb grups laterals de tipus 4-*tert*-butilfenoxi en posició badia, **3** (Esquema 3.15). Tal i com es mostra a l'Esquema 3.15 s'esperava que aquests dos compostos presentessin quatre estats diferents resultants de la fotoisomerització de la seva unitat d'aminoestilbè i de la protonació-desprotonació del seu grup amino. No obstant, es va observar que el procés de fotoconversió *trans-cis* estava impedit per processos de transferència electrònica intramolecular entre les unitats d'aminoestilbè i PDI, el que donava lloc a espècies excitades de transferència de càrrega com les introduïdes a la Figura 3.17 que competien amb la reacció d'isomerització. En conseqüència, únicament es van poder obtenir els estats *trans-2* i *trans-2-H⁺* i *trans-3* i *trans-3-H⁺* per aquests compostos, els quals van resultar actuar com a interruptors moleculars fluorescents quimioinduits. Així, mentre que l'emissió dels estats desprotonats d'aquests sistemes estava fortament desactivada per PET entre les seves unitats moduladora i fluorescent ($\Phi_{f, trans-2} \approx \Phi_{f, trans-3} < 0.10$ a la majoria de dissolvents), aquest mecanisme de desactivació s'inhibia en protonar els seus grups amino i es recuperava així l'elevat rendiment quàntic de fluorescència del grup PDI ($\Phi_{f, trans-2-H^+} > 0.95$ en dissolvents apolars i $\Phi_{f, trans-3-H^+} > 0.90$ a la majoria de dissolvents).⁷¹

3. Interruptors moleculars fluorescents basats en derivats de PDI



Esquema 3.15. Activitat foto- i químiolnduïda dels sistemes PDI-estilbè 2 i 3.

En vista de la impossibilitat de dur a terme la interconversió *trans-cis* fotoinduïda per als interruptors 2 i 3, en aquest treball es va plantejar realitzar aquest procés mitjançant estímuls electroquímics. En el cas d'assolir resultats satisfactoris en aquests estudis, els compostos 2 i 3 es comportarien com a interruptors moleculars fluorescents multiestímul amb sensibilitat tant química com electroquímica.

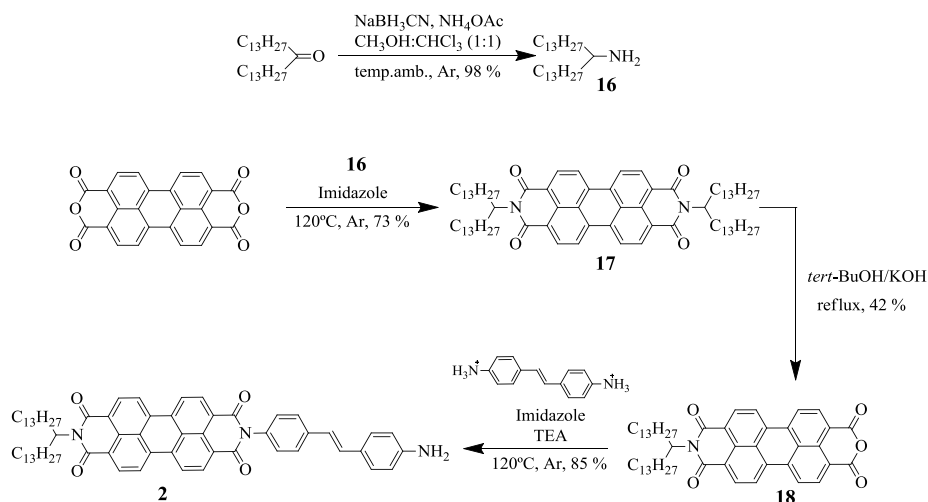
3.4.3. Síntesi dels interruptors moleculars fluorescents 2 i 3

En primer terme, es va haver de realitzar la preparació dels compostos 2 i 3 utilitzant les rutes sintètiques desenvolupades pel Dr. Rafael Sánchez al nostre grup de recerca i que conduïen a la formació de l'estat desprotonat de l'isòmer *trans* d'aquests compostos.

3.4.3. (a) Síntesi de l'interruptor molecular fluorescent 2

L'Esquema 3.16 mostra les reaccions dutes a terme per a sintetitzar el compost 2. En primer lloc, es va sintetitzar l'amina 16 per aminació reductiva amb cianoborhidruir de sodi de la 14-heptacosanona comercial,⁹⁵ que a continuació es va fer reaccionar amb el dianhídrid de perilè segons la metodologia descrita per Langhals *et al.* per a obtenir la diimida simètrica 17 amb un rendiment del 73 %. Posteriorment, aquest intermedi es va hidrolitzar parcialment i el monoanhídrid 18 desitjat es va aïllar amb un 42% de rendiment del cru de reacció format per aquest producte, el reactiu de partida 17

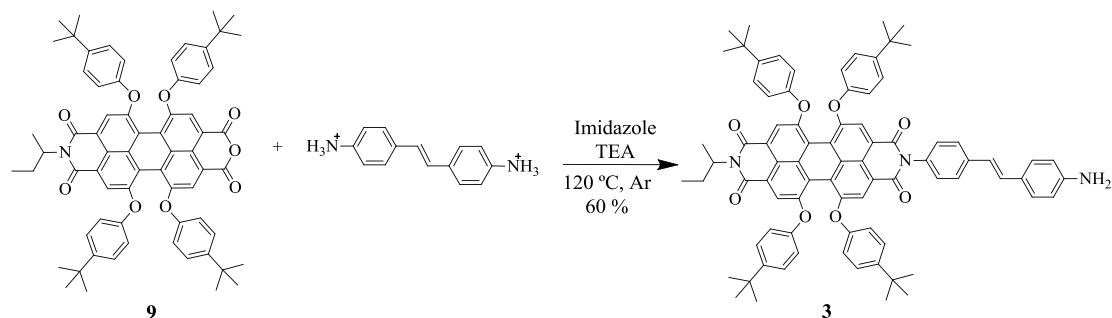
i el dianhídrid de perilè resultant de la hidròlisi total. Finalment, es va realitzar una nova reacció de condensació entre **18** i el dihidroclorur comercial del 4,4'-diaminoestilbè en medi bàsic per a obtenir el compost objectiu **2** amb un rendiment del 85 %. Aquest producte i els intermedis de reacció previs van ser caracteritzats per ^1H RMN i per comparació amb les dades espectrals obtingudes prèviament al nostre grup.⁷¹



Esquema 3.16. Síntesi de l'interruptor molecular fluorescent **2**.

3.4.3. (b) Síntesi de l'interruptor molecular fluorescent **3**

L'interruptor molecular fluorescent **3** es va preparar per condensació directa en medi bàsic entre el monoanhídrid de perilè **9** sintetitzat en una etapa prèvia d'aquest treball (veure Esquema 3.8) i el dihidroclorur comercial del *trans*-4,4'-diaminoestilbè (Esquema 3.17). En concret, el compost desitjat es va obtenir amb un rendiment del 60 % i el seu espectre de ^1H RMN va comparar perfectament amb l'enregistrat amb anterioritat al nostre grup.⁷¹



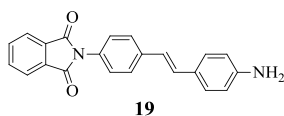
Esquema 3.17. Síntesi de l'interruptor molecular fluorescent **3**.

3.4.4. Caracterització electro-òptica dels interruptors moleculars fluorescents 2 i 3

L'objectiu d'aquest apartat és assajar la interconversió *trans-cis* electroinduïda dels compostos **2** i **3**, de manera que aquests es comportin com a interruptores moleculars fluorescents multiestat que responguin tant a estímuls químics com electroquímics. Per aquest motiu, en primer terme es va realitzar un estudi detallat de les propietats electroquímiques de *trans-2* i *trans-3* en els seus estats protonat i desprotonat.

3.4.4. (a) Caracterització electroquímica dels compostos 2 i 3

La Figura 3.18 (c-f) mostra els voltatges característics dels compostos **2** i **3** en la seva configuració *trans* i en els seus estats protonat i desprotonat, mentre que la Taula 3.2 recull els valors dels potencials d'oxidació i reducció determinats en aquestes mesures. Per afavorir l'anàlisi d'aquestes dades, també s'hi presenten els resultats corresponents a les unitats constituents d'aquestes molècules: (i) el derivat d'estilbè **19** amb substituents imido i amino en posició 4 i 4', respectivament (Esquema 3.18), i que va ser preparat pel Dr. Rafael Sánchez per a ser utilitzat com a compost de referència als estudis fotoquímics de **2** i **3**; (ii) el fluoròfor de PDI de referència **17** obtingut com a intermedi de la síntesi de l'interruptor **2** (veure l'Esquema 3.16). En el cas del compost objectiu **3**, les propietats electroquímiques del grup perilendiimida que el constitueix, **8**, ja han estat mostrades a la Figura 3.7 i a la Taula 3.1 de la secció prèvia d'aquest capítol.



Esquema 3.18. Estructura del derivat d'estilbè de referència **19**.

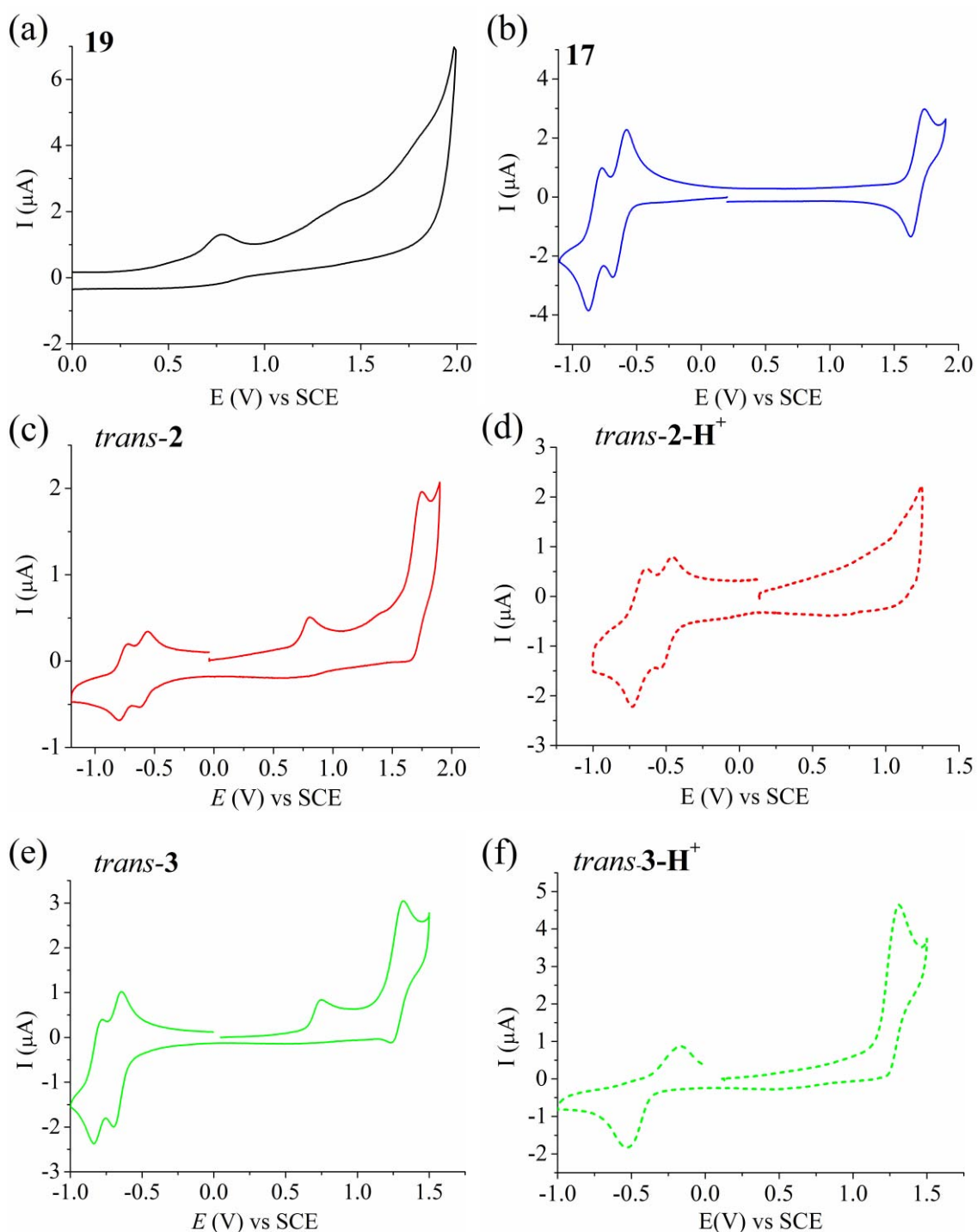


Figura 3.18. Voltametries cíclicues en $\text{CH}_2\text{Cl}_2 + 0.1 \text{ M TBAPF}_6$ de: (a) el derivat d'estilbè de referència **19** ($4 \times 10^{-4} \text{ M}$); (b) el fluoròfor de PDI de referència **17** ($1.5 \times 10^{-3} \text{ M}$); (c) *trans-2* ($5 \times 10^{-4} \text{ M}$); (d) *trans-2-H*⁺ ($5 \times 10^{-4} \text{ M}$); (e) *trans-3* ($8 \times 10^{-4} \text{ M}$); (f) *trans-3-H*⁺ ($8 \times 10^{-4} \text{ M}$). Elèctrode de treball: disc de carboni vitri (diàmetre: 1 mm), elèctrode auxiliar: disc de platí, elèctrode de referència: saturat de calomelans (SCE); $v = 0.5 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$.

El derivat d'estilbè de referència **19** únicament presenta un senyal electroquímic rellevant al seu voltagrama, que correspon a una ona d'oxidació monoelectrònica

irreversible a +0.77 V (vs SCE). En el cas dels fluoròfors de PDI model, el seu comportament electroquímic és més ric i tots dos mostren una ona d'oxidació monoelèctrica reversible i dues ones de reducció monoelèctriques reversibles als seus voltatges. L'única diferència entre aquests dos compostos correspon als potencials associats a aquestes ones. En el cas de **17** i degut a l'absència dels grups electró-donadors 4-*tert*-butilfenoxi en posició badia, l'ona d'oxidació apareix a potencials majors (+1.68 (vs SCE)) i les de reducció a valors absoluts menors (-0.58 i -0.82 (vs SCE)) que les de **8**, tal i com caldria esperar.

Taula 3.2. Potencials redox dels interruptors **2** i **3** i dels compostos de referència **19** i **17**.^(a)

Compostos	Processos de reducció		Processos d'oxidació	
19	-		$E_{pa} = +0.77 \text{ V}$	
17	$E^{\circ}_2 = -0.82 \text{ V}$	$E^{\circ}_1 = -0.63 \text{ V}$	$E^{\circ}_1 = +1.68 \text{ V}$	
<i>trans</i> - 2	$E^{\circ}_2 = -0.77 \text{ V}$	$E^{\circ}_1 = -0.58 \text{ V}$	$E_{pa1} = +0.80 \text{ V}$	$E^{\circ}_2 = +1.75 \text{ V}$
<i>trans</i> - 2-H ⁺	$E^{\circ}_2 = -0.69 \text{ V}$	$E^{\circ}_1 = -0.50$	$E_{pa} = +1.76 \text{ V}$	
<i>trans</i> - 3 ^(b)	$E^{\circ}_2 = -0.81 \text{ V}$	$E^{\circ}_1 = -0.68 \text{ V}$	$E_{pa1} = +0.74 \text{ V}$	$E^{\circ}_2 = +1.31 \text{ V}$
<i>trans</i> - 3-H ⁺	$E^{\circ}_1 = -0.35 \text{ V}$		$E_{pa} = +1.35 \text{ V}$	

^(a) Mesures en $\text{CH}_2\text{Cl}_2 + 0.1\text{M TBAPF}_6$, $\nu = 0.5 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$. Valors de Potencial vs SCE. E° : potencial estàndard, E_{pc} : potencial de pic catòdic, E_{pa} : potencial de pic anòdic. ^(b) Els potencials de les ones de reducció i oxidació del fluoròfor de PDI **8** d'aquest interruptor són: $E^{\circ}_1 = -0.78 \text{ V}$, $E^{\circ}_2 = -0.93 \text{ V}$ i $E^{\circ} = +1.23 \text{ V}$.

Pel que fa a la forma desprotonada dels interruptors *trans*-**2** i *trans*-**3**, els seus voltatges presenten les ones corresponents a les seves unitats constituents i sense gaires canvis aparents. Així, en un primer escombrat anòdic s'observa la presència de dos pics d'oxidació per a tots dos compostos. El primer d'ells, entre 0.7 i 0.8 V (vs SCE), és monoelèctric i irreversible i correspon a l'oxidació del grup aminoestilbè. Seguidament, s'observa una segona transferència multielectrònica pseudo-reversible que correspon essencialment a l'oxidació de la unitat de perilendiimida (transferència monoelèctrica reversible), a més d'altres processos d'oxidació posteriors del sistema estilbènic que puguin tenir lloc a valors més elevats de potencial de la nostra finestra electroquímica. En el corresponent escombrat catòdic, s'observen únicament les dues transferències elèctriques reversibles successives del grup PDI dels dos interruptors

moleculars d'interès, que apareixen a potencials molt similars a les dels fluoròfors de referència **17** i **8**.

En canvi, en mesurar els voltatges de les formes protonades de *trans-2* i *trans-3* sí que es van observar canvis rellevants respecte les dades dels seus sintons moleculars. Així, tant per a *trans-2-H⁺* com *trans-3-H⁺* la transformació del grup amino en amoni va implicar la desaparició del pic característic d'oxidació d'aquest grup a +0.7-0.8 V (vs SCE). De fet, en el cas de *trans-2-H⁺* no es van enregistrar processos d'oxidació inferiors a 1.4 V, i el primer que caldria esperar a potencials superiors seria el corresponent a l'oxidació reversible i monoelectrònica del grup PDI. En realitat, això és el que s'observa per a *trans-3-H⁺*, ja que el potencial d'oxidació de la unitat de perilendiimida d'aquest compost és inferior i es produeix al voltant de 1.2-1.3 V (vs SCE), de manera anàloga al seu estat desprotonat. Pel que fa a l'escombrat catòdic, el resultat obtingut per a *trans-2-H⁺* va ser l'esperat i pràcticament no es van observar diferències respecte del voltograma enregistrar per al compost desprotonat. És a dir, només s'hi van detectar les dues ones successives de reducció del seu grup PDI i a potencials similars als de **17** i *trans-2*, ja que la unitat d'aminoestilbè no presenta activitat en aquesta zona electroquímica independentment del seu estat de protonació. Aquest comportament, però, no va ser l'observat en l'escombrat catòdic de *trans-3-H⁺*. Tot i que el seu grup estilbènic tampoc presenta cap ona de reducció en aquesta regió de potencials, les dues ones monoelectròniques successives corresponents a la unitat de PDI de *trans-3* es van convertir en una única ona de reducció bielectrònica pseudo-reversible a potencials menors en valor absolut. Aquest resultat podria ser degut a que en aquest cas es va haver d'afegir més equivalents d'àcid per protonar el compost i, per tant, el medi es va modificar més.

3.4.4. (b) Assajos d'interconversió electroinduïda dels interruptors **2** i **3**

Un cop caracteritzades les propietats electroquímiques dels isòmers *trans* dels interruptors moleculars **2** i **3** en els seus estats protonats i desprotonats, es va explorar la possibilitat de dur a terme la interconversió *trans-cis* electroinduïda d'aquests sistemes. Tenint en compte el precedent del sistema PDI-DTE **1** en què s'havia aconseguit passar de l'estat tancat a l'obert mitjançant oxidació electroquímica selectiva de la unitat de DTET, es van decidir realitzar estudis similars per a *trans-2* i *trans-3* en la seva forma desprotonada. De fet, aquests dos compostos presenten una ona anòdica irreversible

associada al seu grup aminoestilbè a potencials menors que per a la corresponent a la unitat de PDI i, per tant, la seva unitat moduladora pot ser oxidada selectivament, tal i com s'havia fet amb **10**. Així doncs, es van realitzar electròlisis exhaustives de *trans-2* i *trans-3* a $E_{ap} = +0.9$ V (vs SCE), tot esperant que la formació del catió radical del grup aminoestilbè d'aquests compostos resultant d'aplicar aquest potencial oxidatiu induís la isomerització cap a *cis-2* i *cis-3*. Malauradament, no es va observar cap indicatiu d'isomerització en aquests experiments i únicament es van aïllar productes de degradació electroquímica que no van poder ser caracteritzats.

S'ha de tenir en compte que els precedents anteriors d'isomeritzacions electroinduïdes d'estilbens s'havien dut a terme amb derivats electro-deficients que incorporaven substituents electró-acceptors i mitjançant l'aplicació de potencials reductius. En el nostre cas, però, les úniques ones mesurades en la regió catòdica dels voltgrams dels compostos *trans-2* i *trans-3* corresponien a la reducció del grup PDI i no afectaven a la unitat d'aminoestilbè. Tot i així, es va decidir assajar l'efecte d'aplicar potencials reductius sobre aquests compostos, amb l'objectiu de que s'establís algun tipus d'interacció entre els anions radical de PDI formats i el grup estilbènic adjacent que permetessin la isomerització de l'interruptor. Així doncs, es van realitzar experiments d'espectroelectroquímica i d'electròlisi de *trans-2* i *trans-3* aplicant potencials prou negatius com per a reduir les unitats de PDI d'aquests compostos, els quals es van dur a terme en dos tipus de dissolvents diferents: CH₂Cl₂ i una barreja CH₂Cl₂:EtOH 1:1. En el primer d'aquests dissolvents, no es va obtenir cap resultat destacat, més enllà de la formació reversible dels anions radicals i dianions de les perilendiimides dels compostos d'interès. En canvi, en realitzar les mateixes mesures en un medi polar pròtic com CH₂Cl₂:EtOH 1:1, es va observar un comportament diferent que a continuació es passa a descriure.

La Figura 3.19 mostra els resultats obtinguts en els experiments d'espectroelectroquímica realitzats per a *trans-2* i *trans-3* en CH₂Cl₂:EtOH 1:1 i en aplicar $E_{ap} = -0.6$ i -0.9 V (vs SCE), respectivament. Tal i com caldria esperar, el principal canvi espectral que es va derivar de l'aplicació d'aquests potencials reductius va ser la disminució de l'absorbància dels seus grups PDI a $\lambda \sim 400-600$ nm i l'aparició de noves bandes que es poden assignar als corresponents anions radical d'aquestes unitats ($\lambda_{max} = 710$ i 782 nm per a **2** i **3**). A més a més, i en consonància amb el caràcter reversible de les ones de reducció de PDI, aquests canvis semblen revertir-se en deixar

d'aplicar el potencial reductiu, com es pot observar a la Figura 3.19 (c). Pel que fa a la zona corresponent a l'absorció del grup aminoestilbè ($\lambda < 400$ nm), s'hi van observar petits canvis espectrals que podrien indicar algun tipus de transformació d'aquesta espècie. Malauradament, aquests canvis no van poder ser de gitudament caracteritzats com a conseqüència de les limitacions del nostre dispositiu experimental ($\lambda_{\text{detecció}} > 325$ nm). Per aquest motiu, es van realitzar a continuació electròlisis exhaustives de *trans-2* i *trans-3* aplicant les mateixes condicions experimentals que en les mesures d'espectroelectroquímica (dissolvent polar pròtic i potencials reductius). Els productes resultants d'aquests processos d'electròlisi van ser caracteritzats per voltametria cíclica, espectroscòpies d'absorbància i fluorescència i $^1\text{H RMN}$.

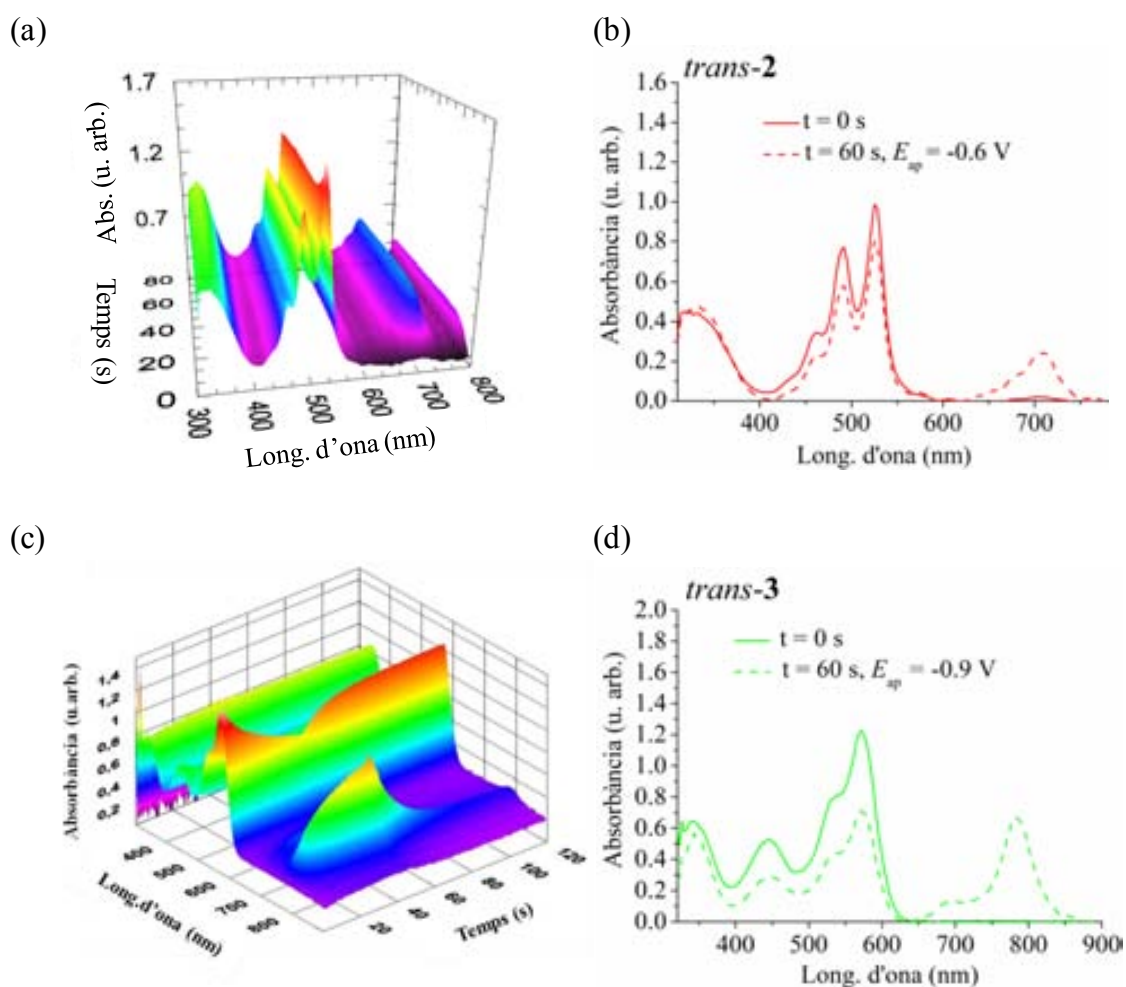


Figura 3.19. (a) Gràfic 3D d'espectroelectroquímica de *trans-2*; (b) Espectres d'abs 2D a $t=0$ i 60 s de l'espectroelectroquímica; (c) Gràfic 3D d'espectroelectroquímica de *trans-3*; (d) Espectres d'abs 2D a $t=0$ i 60 s de l'espectroelectroquímica.

La Figura 3.20 (a) representa els voltatges cíclics de *trans-2* i *trans-3* abans i després de ser sotmesos a electròlisi reductiva exhaustiva en CH₂Cl₂:EtOH 1:1. En aquests voltatges s'observa un efecte molt clar resultant d'aquest procés electroquímic: la desaparició de les ones anòdiques a +0.7-0.9 V (vs SCE) corresponents a l'oxidació del grup aminoestilbè d'aquests dos compostos. Això indica, per tant, que la reducció de les seves unitats de PDI condueix a la transformació quantitativa i electroinduïda de les espècies estilbèniques adjacents, tal i com es pretenia. En mesurar els espectres d'absorbància dels productes electrolitzats, però, aquests no van ser conseqüents amb la formació dels compostos desitjats *cis-2* i *cis-3*. En canvi, i de manera sorprenent, els espectres mesurats concordaven amb aquells prèviament enregistrats per a les formes protonades de *trans-2* i *trans-3* (Figura 3.20 (b)). De fet, també es va observar que les solucions dels productes electrolitzats en medis apolars eren molt més fluorescents que les dels reactius inicials, tal i com calia esperar en cas de generar els compostos *trans-2-H⁺* i *trans-3-H⁺*.

Per tal de corroborar aquesta conclusió i quantificar la conversió electroinduïda entre els estats desprotonats i protonats d'aquests interruptors, es van realitzar mesures de ¹H RMN. A la Figura 3.20 (c) es mostren les obtingudes per a *trans-3* abans i després de l'electròlisi, ja que la major solubilitat d'aquest compost ens va permetre treballar a majors concentracions i obtenir espectres de ressonància magnètica nuclear amb major relació senyal-soroll. Clarament, els senyals de la zona aromàtica corresponents als grups PDI i estilbè canvien en realitzar l'electròlisi i es produeix la desaparició gairebé completa d'aquells corresponents a la forma desprotonada inicial de *trans-3* i l'aparició d'un únic nou grup de senyals. Per exemple, aquest és el cas del doblet a 6.71 ppm de *trans-3* corresponent als protons estilbènics en posició relativa *orto* respecte del grup amino desprotonat, que es desplacen a camps més baixos per a donar lloc a un senyal ample a 7.55 ppm. De fet, en comparar els espectres dels productes electrolitzats amb aquells corresponents a *trans-2-H⁺* i *trans-3-H⁺* obtinguts per protonació química amb HBF₄ es va observar una concordança total i, per tant, es va poder concloure que l'aplicació de potencials reductius a *trans-2* i *trans-3* en medis polars pròtics permetia dur a terme la protonació electroinduïda del grup amino d'aquests compostos.

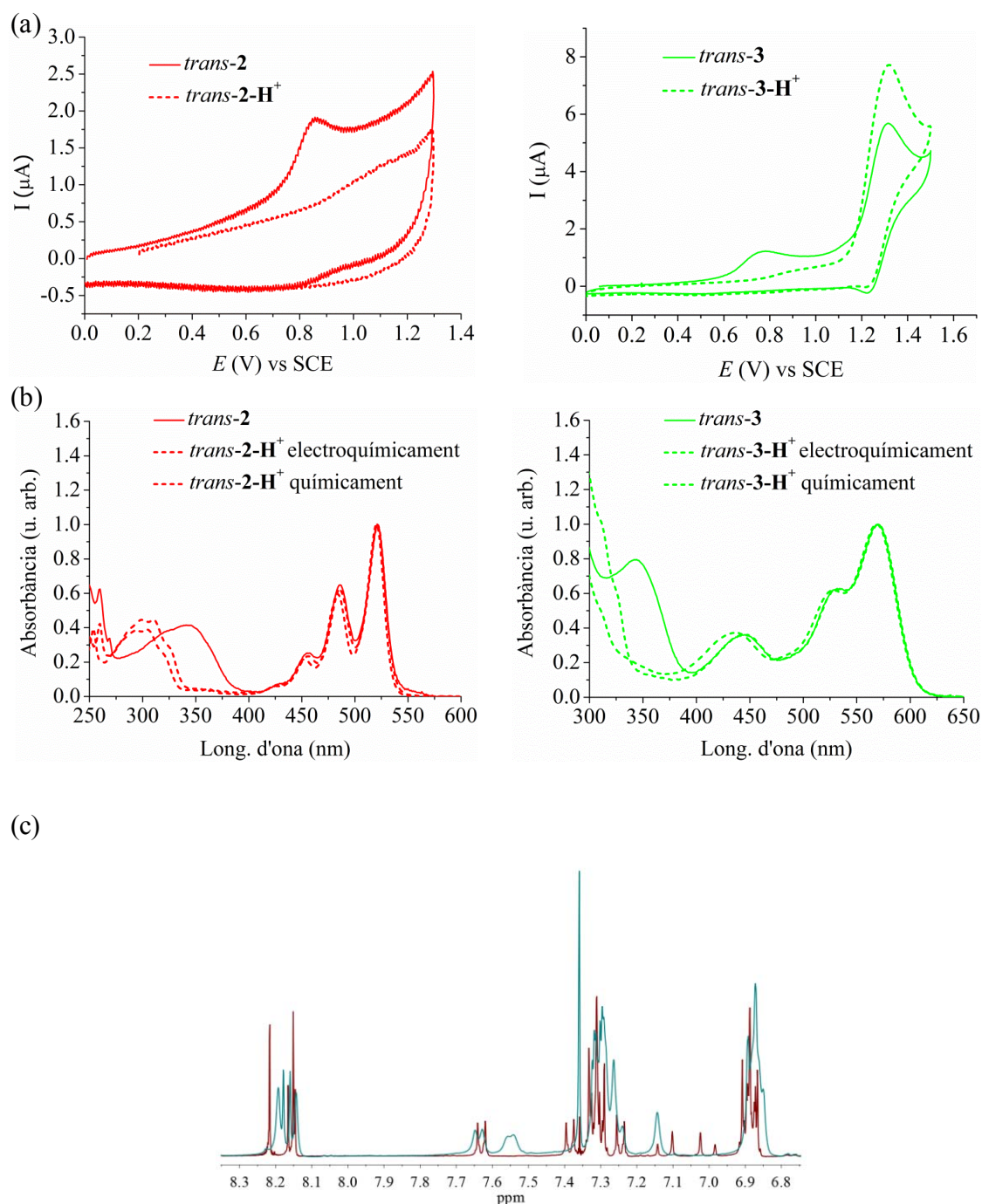


Figura 3.20 (a) Voltatgrams de **2** i **3** abans i després de l'electròlisi; (b) Espectres d'abs abans i després de l'electròlisi. Per comparació, posa el de **2** i **3** protonats; (c) RMN de ^1H de **3** abans (en vermell) i després de l'electròlisi (en verd).

En vista d'aquest resultat totalment inesperat que indicava que la transformació entre els estats no fluorescent i fluorescent dels sistemes *trans-2* i *trans-3* es podia dur a terme tant química com electroquímicament, a continuació es va assajar la reacció inversa de desprotonació electroinduída de *trans-2-H⁺* i *trans-3-H⁺*. Amb aquest

objectiu, es va considerar l'electròlisi reductiva d'aquests compostos en medis polars no pròtics, com ara en solució de $\text{CH}_2\text{Cl}_2:\text{CH}_3\text{CN}$ 1:1. En primer terme, es van dur a terme experiments d'espectroelectroquímica, per tal de comprovar que en aquestes noves condicions també era possible generar els anions radicals dels grups PDI de *trans-2-H*⁺ i *trans-3-H*⁺ en aplicar $E_{\text{ap}} = -0.6$ V i -0.9 V respectivament. Això es pot observar clarament a la Figura 3.21, on després de 60 s d'aplicació d'aquest potencial s'obté una disminució de l'absorbància de la perilendiimida i l'aparició de les bandes de la seva forma reduïda. A més a més, en aquest cas es va observar un canvi molt significatiu de les bandes d'absorbància a $\lambda < 400$ nm, que eren conseqüents amb la desprotonació del grup aminoestilbè. De fet, una anàlisi detallada dels productes formats per electròlisi reductiva exhaustiva de *trans-2-H*⁺ i *trans-3-H*⁺ en $\text{CH}_2\text{Cl}_2:\text{CH}_3\text{CN}$ 1:1 va corroborar que s'havia produït de manera quantitativa la transformació als estats no fluorescents *trans-2* i *trans-3* d'aquests sistemes. Com a mostra d'aquest resultat i de la bidireccionalitat finalment demostrada per a la protonació-desprotonació electroinduída d'aquests compostos, a la Figura 3.22 es representen els espectres de fluorescència de *trans-2* i *trans-3* i de les espècies protonades i desprotonades obtingudes per electròlisi reductives en medis polar pròtic i polar apròtic, respectivament.

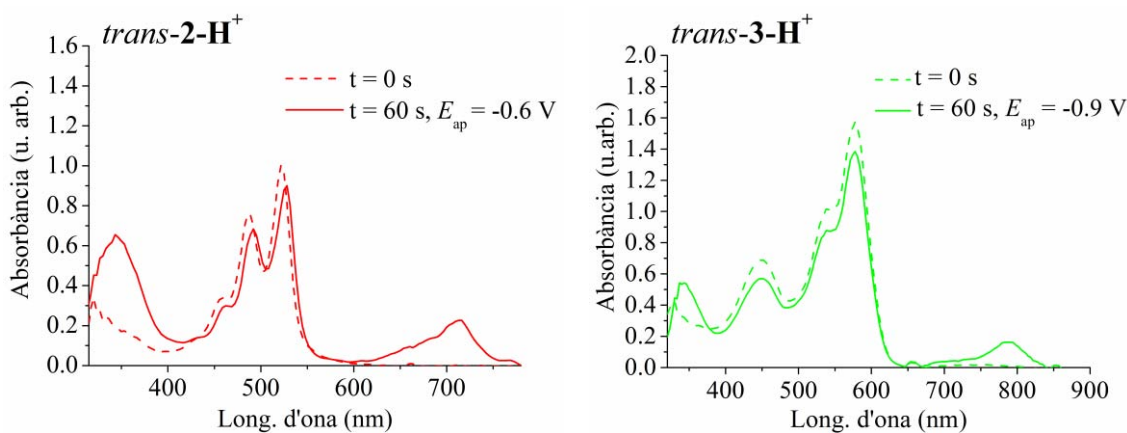


Figura 3.21. Espectres a $t=0$ i $t=60$ s de l'espectroelectroquímica de *trans-2-H*⁺ i *trans-3-H*⁺ en $\text{CH}_2\text{Cl}_2:\text{CH}_3\text{CN}$ 1:1.

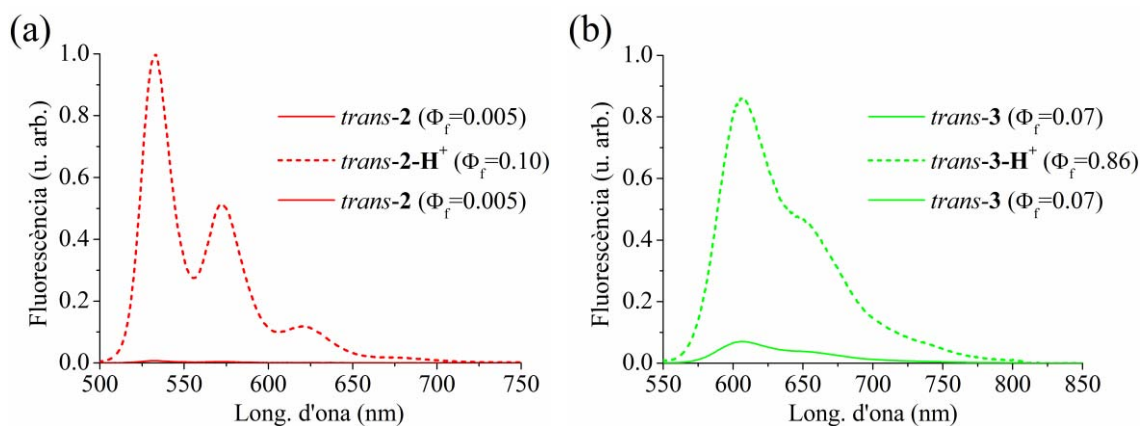
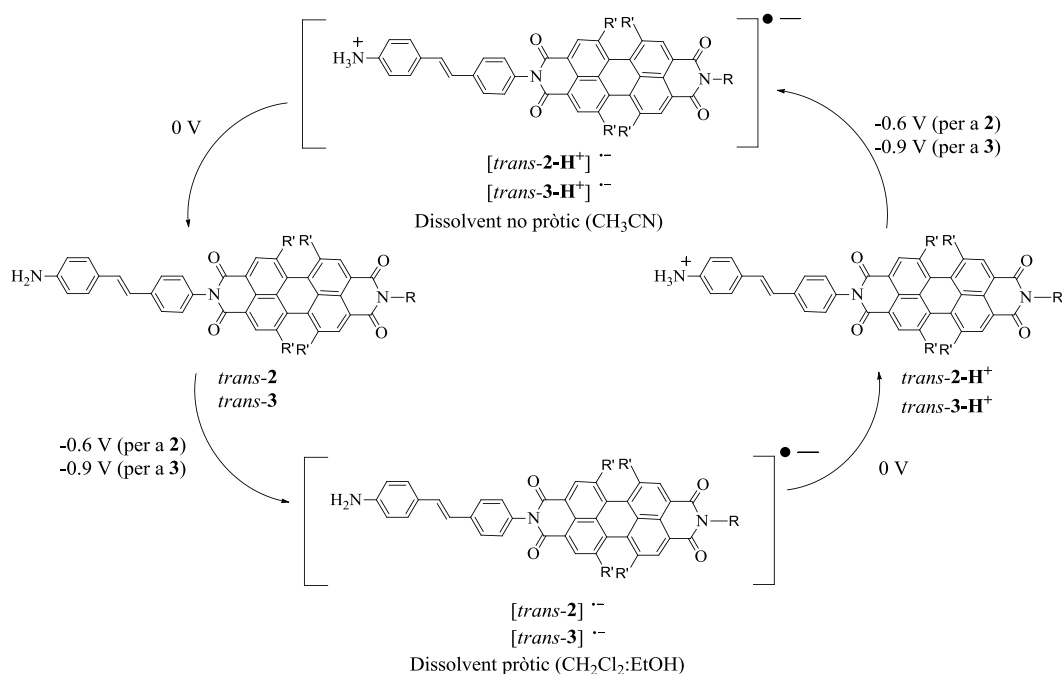


Figura 3.22. Espectres de fluorescència de (a) *trans-2* inicial, del seu estat protonat després de fer el procés d'electròlisi en $\text{CH}_2\text{Cl}_2:\text{EtOH}$ 1:1, i del seu estats desprotonat recuperat després de fer el procés d'electròlisi en $\text{CH}_2\text{Cl}_2:\text{CH}_3\text{CN}$ 1:1. (b) *trans-3* inicial, del seu estat protonat després de fer el procés d'electròlisi en $\text{CH}_2\text{Cl}_2:\text{EtOH}$ 1:1, i del seu estats desprotonat recuperat després de fer el procés d'electròlisi en $\text{CH}_2\text{Cl}_2:\text{CH}_3\text{CN}$ 1:1. El dissolvent utilitzat per fer les mesures és dioxà per **2** i acetonitril per **3**.

Així doncs, els nostres estudis electroquímics dels compostos **2** i **3** han permès demostrar que els isòmers *trans* d'aquests compostos actuen com a interruptors moleculars fluorescents que interconverteixen entre les seves formes desprotonada i protonada mitjançant estímuls químics i electroquímics. Tot i que aquest tipus de comportament ja s'havia observat prèviament per altres sistemes,^{15(c)} aquest és el primer cop que es descriu la protonació-desprotonació electroquímica d'interruptors basats en derivats d'estilbè. Tal i com es mostra a l'Esquema 3.19 a mode de resum, aquesta transformació electroinduída es dona amb potencials reductius que generin l'anió radical de les espècies d'interès i que, a continuació, evolucionin cap a la forma protonada o desprotonada del compost depenent del medi utilitzat (pròtic o no).

3. Interruptors moleculars fluorescents basats en derivats de PDI

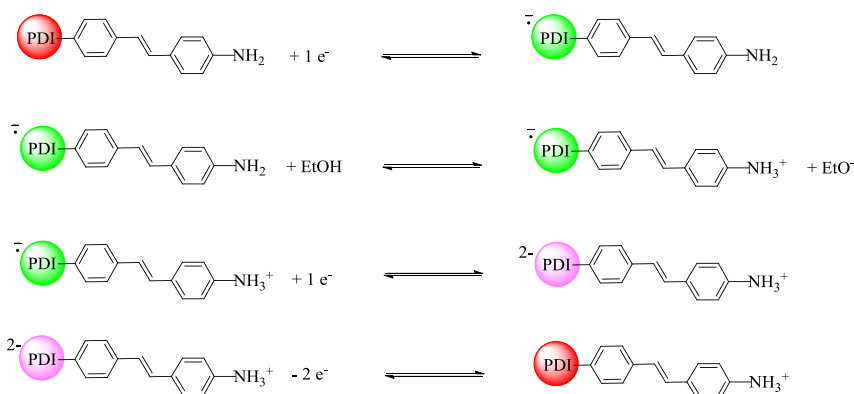


Esquema 3.19. Cicle de protonació-deprotonació electroinduida de *trans-2* ($\text{R} = (1\text{-tridecil})\text{tetradecil}$ i $\text{R}' = \text{H}$) i *trans-3* ($\text{R} = \textit{sec}$ -butil i $\text{R}' = \textit{tert}$ -butilfenoxi).

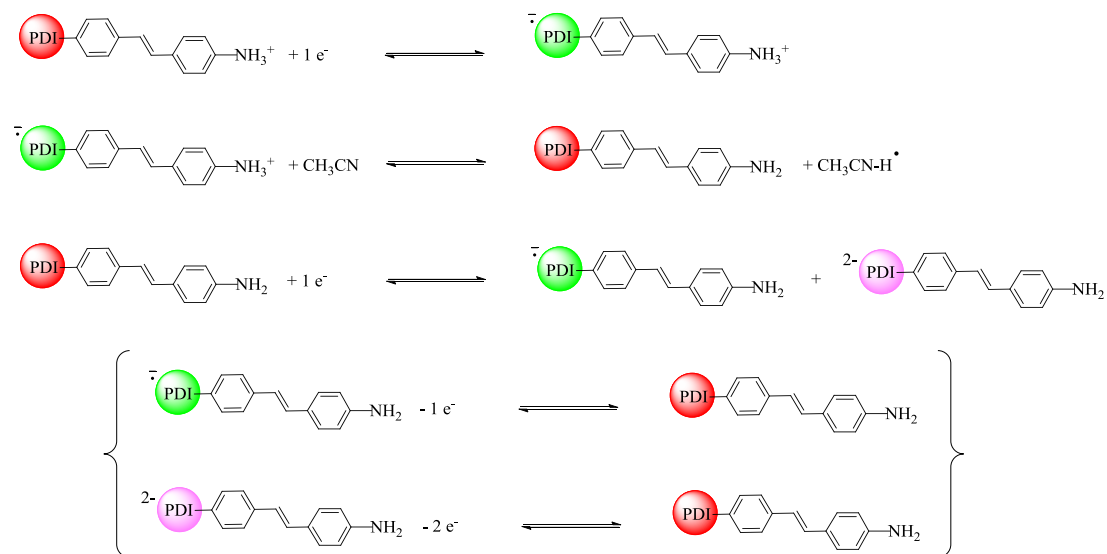
Més concretament, i en base als experiments d'espectroelectroquímica i voltametria cíclica realitzats, proposem els següents mecanismes per als processos de protonació i desprotonació electroinduits de **2** i **3** (Esquema 3.20). Tant per a les formes protonades i desprotonades d'aquests compostos i independentment dels dissolvents utilitzats, l'aplicació d'un potencial reductiu de -0.6 - -0.9 V dóna lloc inicialment a la formació de l'anion radical centrat als seus grups PDI, com ha quedat demostrat als espectres d'absorbància mesurats in situ. En el cas de *trans-2* i *trans-3* en barreges $\text{CH}_2\text{Cl}_2:\text{EtOH}$, les espècies anióniques electroinduides resulten ser més bàsiques que el dissolvent, per la qual cosa donen lloc a la seves formes radicalàries protonades $[\textit{trans-2-H}^+]^{\bullet}$ i $[\textit{trans-3-H}^+]^{\bullet}$ per transferència d'un protó des de les molècules d'EtOH a $[\textit{trans-2}]^{\bullet-}$ i $[\textit{trans-3}]^{\bullet-}$. Aquest procés es considera més probable que la transferència d'un àtom d'hidrogen degut al caràcter pròtic del dissolvent utilitzat.⁹⁶ Un cop formades les espècies $[\textit{trans-2-H}^+]^{\bullet}$ i $[\textit{trans-3-H}^+]^{\bullet}$, aquestes podrien ser reduïdes a la seva forma aniónica per injecció d'un nou electró en funció de quin sigui el seu potencial de reducció respecte del potencial aplicat, tal i com s'indica a l'esquema. En qualsevol cas, tant aquestes espècies $[\textit{trans-2-H}^+]^{\bullet}$ i $[\textit{trans-3-H}^+]^{\bullet}$ com les inicials $[\textit{trans-2-H}^+]^{\bullet}$ i $[\textit{trans-3-H}^+]^{\bullet}$ deixen de ser estables un cop s'atura el potencial reductiu i evolucionaran

mitjançant la pèrdua de 2 o 1 electró, respectivament, cap al producte final *trans-2-H⁺* i *trans-3-H⁺*.

(a) Protonació:



(b) Desprotonació:



Esquema 3.20. Possible mecanisme electroquímic pel procés de: (a) protonació electro-induïda pels compostos *trans-2* i *trans-3* en un medi polar pròtic (CH₂Cl₂:EtOH); (b) desprotonació electro-induïda pels compostos *trans-2-H⁺* i *trans-3-H⁺* en un medi polar apròtic (CH₂Cl₂:CH₃CN).

Pel que fa al procés invers de desprotonació i un cop formades els anions radical de *trans-2-H⁺* i *trans-3-H⁺* per reducció, es planteja que aquests evolucionin cedint un àtom d'hidrogen (en lloc d'un protó) a les molècules de CH₃CN de dissolvent.⁹⁷ Això resultarà en la formació del productes finals *trans-2* i *trans-3*, els quals, però, es convertiran en els corresponents anions radicals i dianions al potencial reductiu aplicat. Per tant, no serà fins que es deixi d'aplicar aquest potencial que les espècies [*trans-2*]^{•-},

$[trans-2]^{2-}$ i $[trans-3]^{\bullet-}$, $[trans-3]^{2-}$ retornaran reversiblement a les formes neutres no radicalàries *trans-2* i *trans-3*.

En resum, s'ha demostrat que els compostos *trans-2* i *trans-3* són interruptors moleculars que interconverteixen entre un estat desprotonat no fluorescent i estat protonat fluorescent mitjançant dos estímuls diferents: (i) protonació-desprotonació química; (ii) protonació-desprotonació electroinduïda mitjançant potencials reductius en medis polars pròtics i apròtics.

3.5. Resultats i discussió (III): Interruptors moleculars fluorescents basats en sistemes perilendiimida-4-hidroxiestilbè

Tot i que a la secció anterior s'ha demostrat el funcionament dels compostos **2** i **3** com a interruptors moleculars fluorescents multi-estímul amb sensibilitat química i electroquímica, l'objectiu inicial d'induir la seva isomerització *trans-cis* de manera foto- i/o electroinduída no va poder ser assolit. Per aquest motiu, ens vam proposar el disseny d'un nou sistema de tipus PDI-estilbè com a alternativa, el qual interconvertís entre dos estats diferents mitjançant isomerització *trans-cis* de la seva unitat d'estilbè i a través d'estímuls foto- i electroquímics. Amb aquesta finalitat es va pensar en sintetitzar els compostos **4** i **5** (Figura 3.23), els quals contenen fluoròfors de PDI similars als dels interruptors **2** i **3** i unitats d'estilbè en què els substituents amino de la posició 4' s'han bescanviat per grups hidroxil. En principi, aquests grups han de ser prou electrò-donadors com per a continuar afavorint el procés PET entre les unitats de PDI i estilbè que serveix per a modular l'emissió del sistema però sense impedir la isomerització entre els seus estats *trans* i *cis*. Pel que fa al fluoròfor de PDI **4**, cal remarcar que aquest difereix lleugerament del utilitzat a l'interruptor **2**, ja que presenta una cadena alquílica lateral C-13 en posició *N*-imida en lloc de C-27. Tot i així, la llargada d'aquest substituent hauria de ser prou gran per a garantir la solubilitat del compost final en dissolvents orgànics.

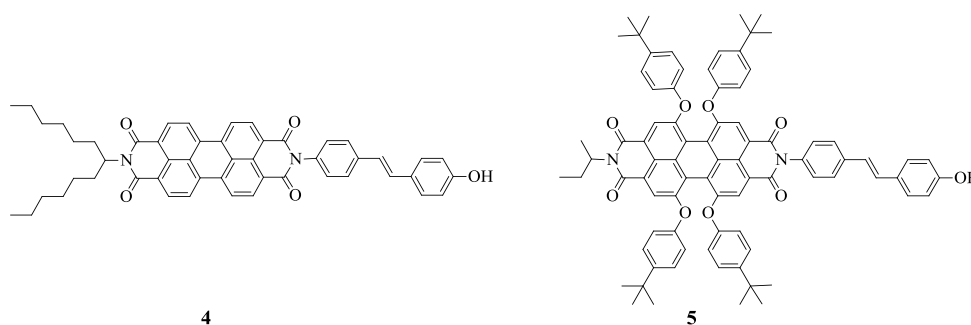
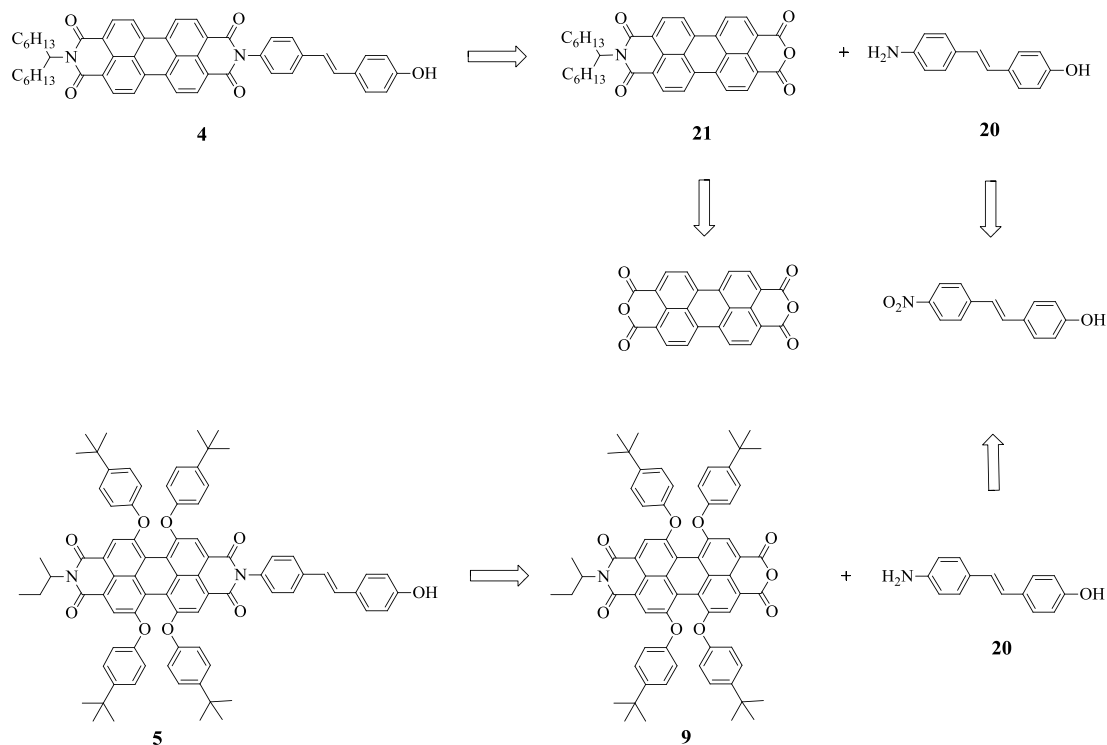


Figura 3.23. Estructures dels potencials interruptors moleculars fluorescents **4** i **5**.

3.5.1. Síntesi dels potencials interruptors moleculars **4 i **5****

Per a sintetitzar els compostos **4** i **5** es va seguir la ruta habitual de funcionalització de perilendiimides descrita per Langhals *et al.*, i per tant, es van preparar per condensació directa entre el 4-amino-4'-hidroxiestilbè, **20**, i els corresponents derivats de monoanhídrid de perilè **21** i **9**, respectivament (Esquema

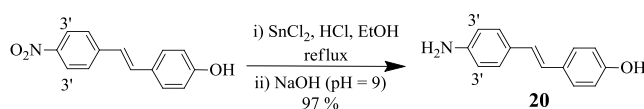
3.21). D'aquests sintons, el derivat d'estilbè **20** es va sintetitzar a partir del 4-hidroxi-4'-nitroestilbè comercial, el compost **21** a partir del dianhídrid de perilè comercial seguint la metodologia establerta per altres cromòfors equivalents, i el monoanhídrid **9** ja havia estat preparat prèviament (veure Esquema 3.8). A continuació, es descriu la síntesi de **20** i **21** i dels productes objectiu **4** i **5**.



Esquema 3.21. Anàlisi retrosintètica per a la preparació dels compostos **4** i **5**.

3.5.1. (a) Síntesi del derivat estilbènic **20**

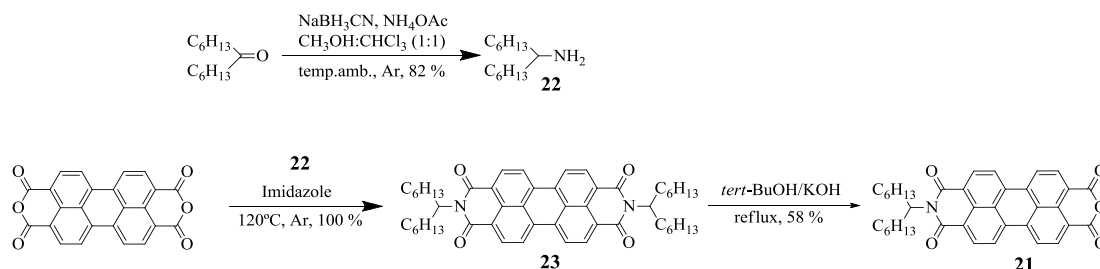
Per a obtenir el compost **20** es va seguir la metodologia descrita per Zhang *et al*⁹⁸, que consisteix en fer una reducció del grup nitro del 4-hidroxi-4'-nitroestilbè utilitzant SnCl₂/HCl en EtOH (Esquema 3.22). D'aquesta manera es va aconseguir preparar **20** amb un rendiment del 97 % . Aquest producte es va caracteritzar per espectroscòpies de ¹H RMN, ¹³C RMN, IR i EM. L'espectre de ¹H RMN d'aquest compost va mostrar el desplaçament esperat a camps més alts dels senyals aromàtics degut a la transformació del grup electró-acceptor nitro en el grup electró-donador amino i, en especial, del doblet corresponent als H-3' en posició relativa *orto* a aquests substituents, que va passar de 8.2 ppm a 7.7 ppm.



Esquema 3.22. Síntesi de 4-amino-4'-nitroestilbè, **20**.

3.5.1. (b) Síntesi del monoanhídrid de perilè **21**

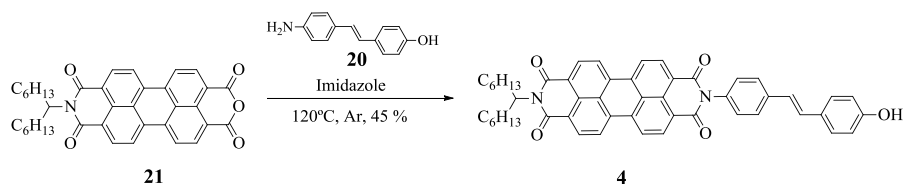
Per a obtenir el compost **21** es va seguir la metodologia descrita per Langhals *et al.* (Esquema 3.23). A partir del dianhídrid de perilè comercial, i mitjançant una condensació amb l'amina **22** obtinguda per aminació reductiva de la 7-tridecanona, es va obtenir la diimida simètrica **23** amb un rendiment del 100 %. Posteriorment, aquest compost es va hidrolitzar parcialment i el cru de reacció es va purificar per aïllar el monoanhídrid **21** desitjat de la mescla obtinguda d'aquest producte juntament amb el reactiu de partida **23** i el dianhídrid resultant de la hidròlisi total del substrat de partida. Després d'aquest procés de purificació, es va obtenir **21** amb un rendiment del 58 % i es va caracteritzar per ^1H RMN i per comparació amb les dades espectrals existents per aquest compost.



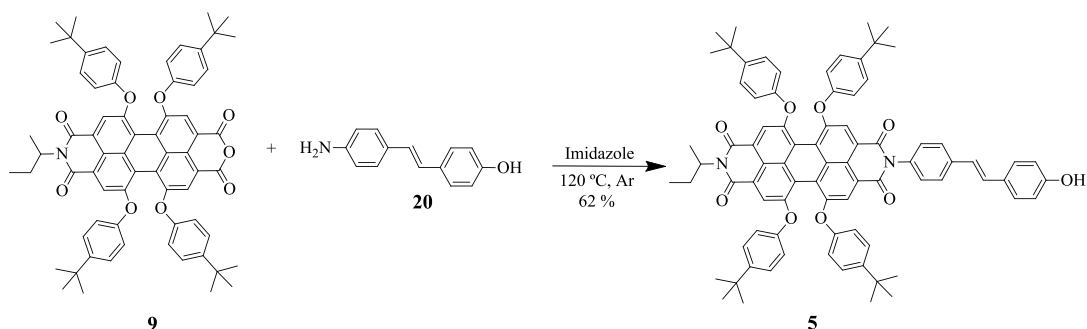
Esquema 3.23. Síntesi del monoanhídrid de perilè **21**.

3.5.1. (c) Síntesi del potencial interruptor molecular fluorescent **4**

Per tal de preparar el compost objectiu **4**, es va realitzar una reacció de condensació entre el monoanhídrid de perilè **21** i l'amina **20** prèviament preparats. Després d'un procés de purificació per cromatografia en columna, es va obtenir el producte **4** amb un rendiment del 45 % (Esquema 3.24). Aquest producte va estar caracteritzat per ^1H RMN, ^{13}C RMN, IR i EM. Els senyals detectats a l'espectre de ^1H RMN de **4** van demostrar l'asimetria del sistema PDI format i la introducció de les cadenes laterals d'estilbè i alquílica, mentre que l'espectre d'IR va corroborar l'absència de les bandes de tensió associades al grup anhídrid que s'havia fet reaccionar.

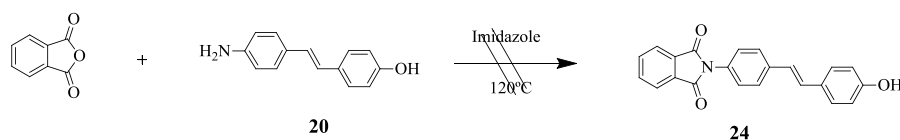
**Esquema 3.24.** Síntesi del compost objectiu 4.**3.5.1. (d) Síntesi del potencial interruptor molecular fluorescent 5**

Per a l'obtenció de l'interruptor molecular fluorescent **5**, es va realitzar de nou una reacció de condensació entre l'aminoderivat d'estilbè **20** i, en aquest cas, el monoanhídrid de perilè **9** (Esquema 3.25). Després de la seva purificació per cromatografia en columna, es va obtenir el compost **5** amb un rendiment del 62 % i es va caracteritzar químicament per espectroscòpies de ^1H RMN, ^{13}C RMN, IR i EM. L'espectre de ^1H RMN va mostrar l'asimetria del derivat de PDI preparat i els senyals típics de la unitat d'estilbè introduïda, mentre que la desaparició del grup anhídrid reaccionat es va fer palesa a l'espectre d'IR.

**Esquema 3.25.** Síntesi del compost objectiu 23.**3.5.1. (e) Síntesi del compost d'estilbè de referència 24**

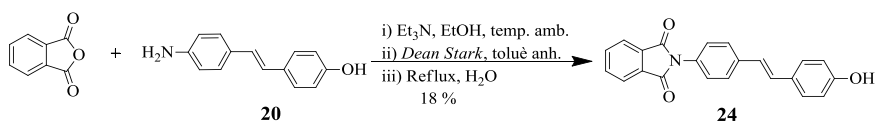
Com que al nostre grup de recerca no s'havien realitzat estudis previs foto- ni electroquímics de sistemes estilbènics amb substituents imida i hidroxil en posicions 4 i 4', es va pensar en sintetitzar el compost **24** per a utilitzar-lo com a referència en l'estudi de les propietats electro-òptiques dels interruptors objectiu **4** i **5**. Tenint en compte els precedents al grup de sistemes similars i les reaccions utilitzades per a preparar **4** i **5**, es va plantejar que **24** s'obtingués per condensació directa entre l'intermedi **20** ja preparat i l'anhídrid ftàlic (Esquema 3.26). Malauradament, a les mateixes condicions a què s'havien dut a terme reaccions similars prèviament, no es va

observar la formació del producte desitjat **24**, sinó d'un subproducte que no va poder ser identificat.



Esquema 3.26. Reacció assajada per a la síntesi del compost d'estilbè de referència **24**.

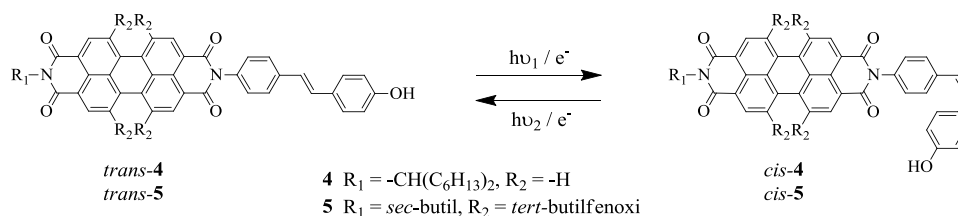
Per tant, es va pensar en utilitzar condicions de reacció alternatives i, en concret, la metodologia descrita per Zhou *et al.* per a preparar derivats anàlegs de l'anhídrid ftàlic.⁹⁹ D'aquesta manera es va poder obtenir **24** amb gran puresa, tot i que en un baix rendiment (Esquema 3.27). En qualsevol cas, com que només es necessitava una petita quantitat d'aquest compost per als posteriors estudis foto- i electroquímics, es va decidir no invertir més esforços en l'optimització de la síntesi de **24**. A més, es va observar que la preparació i manipulació d'aquest compost estava desafavorida per la seva gran insolubilitat; per exemple, això no ens va permetre caracteritzar-lo mitjançant ¹³C RMN.



Esquema 3.27. Síntesi de del compost estilbè de referència **24**.

3.5.2. Caracterització electro-òptica dels potencials interruptors moleculars fluorescents **4** i **5**

Un cop sintetitzats els compostos objectiu **4** i **5** i el de referència **24**, es va passar a caracteritzar els seu comportament electro-òptic. Tenint en compte que aquests productes es van dissenyar per a funcionar com a interruptors moleculars fluorescents multi-estímul, l'objectiu d'aquesta caracterització era demostrar que la seva emissió es podia modular per PET en interconvertir-los reversiblement entre els seus estats *trans* i *cis* mitjançant estímuls fotoquímics i electroquímics (Esquema 3.28).



Esquema 3.28. Activitat fotoquímica i electroquímica esperada per als compostos **4** i **5**.

3.5.2. (a) Caracterització òptica dels compostos **4** i **5**

En primer terme, es va dur a terme la caracterització dels espectres d'absorbància i fluorescència de **4** i **5** en el seu estat resultant de la síntesi, és a dir, en la seva forma isomèrica *trans*. Així, els espectres d'absorbància dels compostos *trans-4* i *trans-5* en $CHCl_3$ es van mesurar i comparar amb els de referència tant pel que fa al seu fluoròfor de perilendiimida (**23** i **8**) com al seu grup estilbè (*trans-24*). Tal i com es pot observar a la Figura 3.24 (a), el compost *trans-4* mostra una primera banda a $\lambda_{max} = 320$ nm que també està present al compost de referència *trans-24*, i que per tant es pot associar a la transició entre l'estat electrònic fonamental (S_0) i el primer estat electrònic excitat singlet (S_1) de la unitat d'estilbè. A més a més, l'espectre de *trans-4* mostra les quatre bandes d'absorció característiques dels derivats de PDI sense substituents en posició badia a $\lambda_{max} = 527, 490, 457$ i 429 nm, les quals també es superposen amb les del compost de referència **23**. Totes elles corresponen a diferents bandes vibròniques de la transició $S_0 \rightarrow S_1$ de la unitat de PDI. El petit desplaçament observat entre el màxim d'aquestes bandes per a *trans-4* i **23** és degut al diferent nombre de substituents alquílics i/o aromàtics que presenten a la posició *N*-imida. Tot i així, és conegut que la natura dels substituents en aquestes posicions afecta molt lleugerament a les propietats òptiques dels derivats de PDI, ja que els seus orbitals frontera presenten un node sobre els àtoms de N dels grups imida.⁷⁷ De fet, aquest és un dels principals motius que impedeix que hi hagi deslocalització electrònica entre les unitats de PDI i estilbè a *trans-4*, la qual cosa justifica que els seus espectres d'absorbància electrònica siguin una combinació de les bandes associades a cadascun d'aquests grups per separat.

Aquest mateix resultat també s'observa per al compost *trans*-**5**, que presenta les bandes d'absorció característiques de les seves dues unitats constituents (Figura 3.24 (b)). Per un costat, les diferents bandes vibròniques associades a la transició $S_0 \rightarrow S_1$ del seu fluoròfor de PDI ($\lambda_{\max} = 587, 546$ i 453 nm), que estan desplaçades a longituds d'ona majors que per a *trans*-**4** degut als grups 4-*tert*-butilfenoxi introduïts a les posicions badia. Per un altre costat, també s'observa la banda d'absorbància a $\lambda_{\max} = 320$ nm corresponent a la unitat d'estilbè, tot i que en aquest cas es troba solapada amb altres bandes del grup PDI que en dificulten la identificació. En qualsevol cas, això demostra de nou l'absència de deslocalització electrònica entre aquestes espècies a *trans*-**5**.

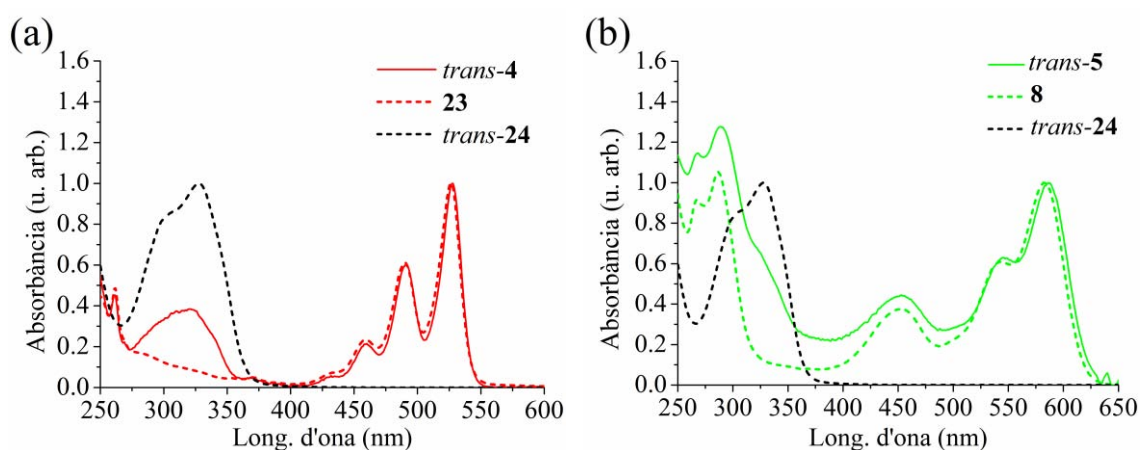


Figura 3.24. Espectres normalitzats d'absorbància en CHCl_3 dels compostos: (a) *trans*-**4**, **23** i *trans*-**24** ($c_{\text{trans-4}} = c_{\text{23}} = c_{\text{trans-24}} = 2 \times 10^{-6}$ M) i (b) *trans*-**5**, **8** i *trans*-**24** ($c_{\text{trans-5}} = c_{\text{8}} = c_{\text{trans-24}} = 2 \times 10^{-6}$ M).

A continuació, es va estudiar el comportament fluorescent dels compostos *trans*-**4** i *trans*-**5** i dels de referència **23** i **8**, els espectres d'emissió dels quals es mostren a la Figura 3.25. Els compostos *trans*-**4** i **23** presenten espectres d'emissió de fluorescència molt similars amb bandes a $\lambda_{\max} = 531, 570$ i 620 nm (Figura 3.25 (a)). D'igual forma, *trans*-**5** i **8** també presenten espectres de fluorescència anàlegs amb bandes a $\lambda_{\max} = 617, 669$ i 740 nm, les quals estan desplaçades batocròmicament respecte les anteriors degut als grups 4-*tert*-butilfenoxi introduïts (Figura 3.25 (b)). En tots dos casos, aquests màxims corresponent a diferents bandes vibròniques de la transició electrònica fonamental $S_1 \rightarrow S_0$ de les unitats de PDI d'aquests compostos.

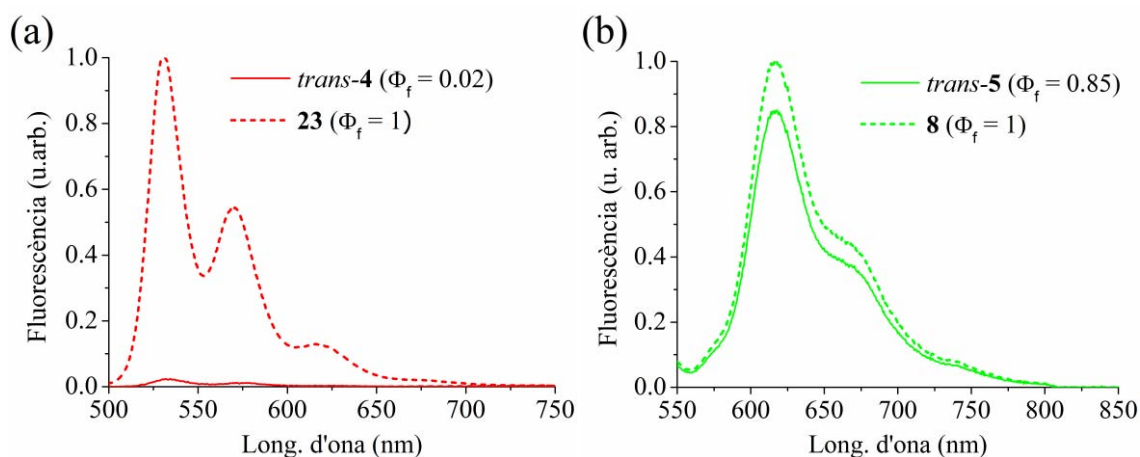


Figura 3.25. (a) Espectres d'emissió de fluorescència en CHCl_3 de *trans*-4 i **23** ($c_{\text{trans-4}} = c_{\text{23}} = 2 \times 10^{-6}$ M, $\lambda_{\text{exc}} = 480$ nm). (b) Espectres d'emissió de fluorescència de *trans*-5 i **8** ($c_{\text{trans-5}} = c_{\text{8}} = 2 \times 10^{-6}$ M, $\lambda_{\text{exc}} = 532$ nm). En cada figura, els espectres estan normalitzats respecte de l'absorbància a la longitud d'ona d'excitació, de manera que representin el valor relatiu dels seus rendiments quàntics de fluorescència.

Tot i la similitud entre les formes dels espectres d'emissió dels compostos objectius i dels fluoròfors de PDI de referència, es van observar diferències significatives entre ells pel que fa als rendiments quàntics de fluorescència. Així, mentre que el compost de referència **23** presenta $\Phi_{f,23} = 1$ en CHCl_3 , el compost *trans*-4 va resultar ser molt poc fluorescent en aquest dissolvent ($\Phi_{f,trans-4} = 0.02$). Aquesta disminució també es va observar per al potencial interruptor molecular *trans*-5, tot i que en menor proporció ($\Phi_{f,8} = 1$ i $\Phi_{f,trans-5} = 0.85$ en CHCl_3). Això és una clara indicació de que, en tots dos casos, l'emissió del grup PDI es desactiva en enllaçar-hi una unitat de *trans*-4-hidroxiestilbè a curtes distàncies. Per analitzar aquest comportament en més detall, es van mesurar els valors de Φ_f d'aquests compostos en una sèrie de dissolvents amb diferents constants dielèctriques ($\epsilon_{\text{dissolvent}}$).

Els resultats obtinguts en aquests experiments es mostren a la Taula 3.3 i Figura 3.26. En primer terme, cal dir que els rendiments quàntics de fluorescència dels dos fluoròfors de referència considerats, **23** i **8**, pràcticament no mostren cap sensibilitat a la constant dielèctrica del medi i presenten valors propers a 1 en tots els dissolvents analitzats. Per al compost objectiu *trans*-4 tampoc es van observar canvis significatius en variar la polaritat del medi, i en tots els casos aquest producte va resultar molt poc fluorescent ($\Phi_{f,trans-4} < 0.02$). En canvi, sí que es va enregistrar una forta dependència de Φ_f vs $\epsilon_{\text{dissolvent}}$ per al compost *trans*-5, el rendiment quàntic de fluorescència del qual

passa de valors molt grans i propers a 1 en medis apolars a valors molt més petits en dissolvents polars. És a dir, la desactivació de la fluorescència emesa per aquest compost s'afavoreix marcadament amb $\epsilon_{\text{dissolvent}}$, la qual cosa és una característica típica dels processos de transferència electrònica fotoinduïda entre el fluoròfor i la unitat moduladora (en aquest cas, entre els grups PDI i *trans*-4-hidroxiestilbè). Aquesta mateixa conclusió es pot extrapolar també per al comportament del compost *trans*-4, ja que: (a) el major caràcter electró-acceptor de la seva unitat de perilendiimida sense substituents *tert*-4-butilfenoxi hauria d'afavorir el procés PET entre aquest grup i el d'estilbè, de manera que l'emissió del sistema es trobi totalment desactivada fins i tot en medis molt apolars; (b) no és possible un mecanisme alternatiu de desactivació de tipus RET, ja que no hi ha solapament entre els espectres d'emissió de la unitat de PDI i d'absorbància del grup estilbènic.

Taula 3.3. Rendiments quàntics de fluorescència de *trans*-4 i *trans*-5 i els compostos de referència **23** i **8** en diferents dissolvents.

Dissolvent	ϵ_s	$\Phi_{f,23}$	$\Phi_{f,trans-4}$	$\Phi_{f,8}$	$\Phi_{f,trans-5}$
Ciclohexà	2.02	-	-	0.98	1
Ciclohexà:Toluè 2:1	2.14	0.97	0.01	-	-
Ciclohexà:Toluè 1:1	2.20	-	0.01	-	-
Ciclohexà:Toluè 1:2	2.26	-	0.01	-	-
Toluè	2.38	1	0.01	-	0.99
Toluè:CHCl₃ 1:2	4.00	-	0.01	-	0.88
CHCl₃	4.81	1	0.02	1	0.85
CHCl₃:DCE 3:1	6.20	-	-	-	0.70
CHCl₃:DCE 1:1	7.59	-	-	-	0.49
CHCl₃:DCE 1:3	8.97	-	-	-	0.48
DCE	10.36	1	0.02	1	0.44
CH₃CN:DCE 1:3	17.2	-	-	-	0.19
CH₃CN	37.5	1	0.01	1	0.10

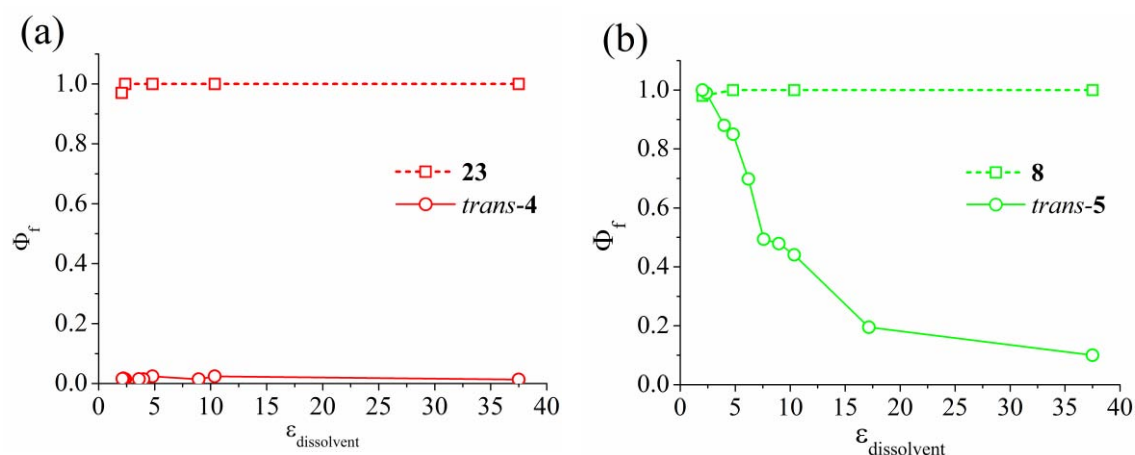


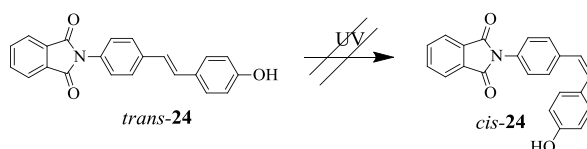
Figura 3.26. (a) Dependència de Φ_f de **23** i *trans-4* amb la constant dielèctrica del dissolvent. (b) Dependència de Φ_f de **8** i *trans-5* amb la constant dielèctrica del dissolvent.

Per tant, es pot concloure que els compostos *trans-4* i *trans-5* es comporten com a sistemes donador-acceptor d'electrons fotoinduïts entre les seves unitats constituents, tal i com es pretenia en el disseny inicial d'aquests sistemes. És important remarcar que això converteix a aquests isòmers en poc o no fluorescents en tots (4) o determinats medis (5), mentre que la isomerització als seus corresponents estats *cis* hauria de conduir a un augment de la intensitat d'emissió del sistema degut al major potencial d'oxidació esperat per a la unitat *cis*-estilbènica i, per tant, a la menor probabilitat de desactivació per PET.

3.5.2. (b) Isomerització fotoinduïda dels compostos 4 i 5

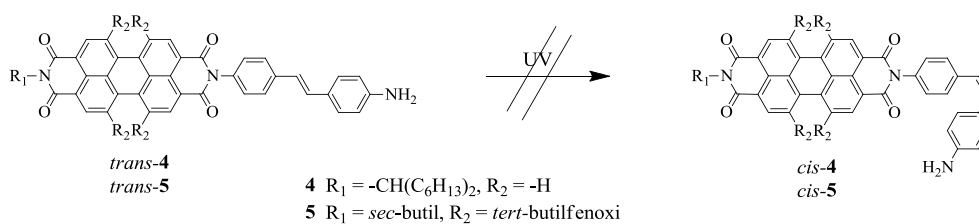
Degut a l'extens coneixement sobre la fotoisomerització *trans-cis* d'estilbens,²⁰ en primer terme es va decidir investigar la interconversió fotoinduïda entre els dos isòmers de **4** i **5**. Abans d'analitzar el comportament de la unitat d'estilbè d'aquests compostos, però, es va dur a terme l'estudi de la fotoisomerització del producte de referència **24**. Així doncs, es va realitzar la irradiació de *trans-24* amb llum UV ($\lambda_{\text{exc}} = 310, 355$ o 365 nm) en diferents dissolvents i es van monitoritzar els canvis observats per espectroscòpia d'absorbància. Desafortunadament, en cap cas no es va produir la reacció de fotoisomerització *trans-cis* desitjada i, en perllongar la irradiació en el temps, es van acabar obtenint productes de degradació que no van ser caracteritzats (Esquema 3.29). Aquest resultat pot explicar-se en base a dos factors. En primer lloc, la inhibició de la fotoisomerització *trans-cis* de **24** degut a la desactivació de l'estat excitat de l'estilbè produït per transferència electrònica intramolecular, com anteriorment s'havia

observat per als derivats amb grups aminoestilbens. Això va fer que, en augmentar el temps d'irradiació, l'efecte de processos de fotodegradació de baixa probabilitat fos prou significatiu com per a ser observat mitjançant espectroscòpia d'absorbància.



Esquema 3.29. Estudis de fotoisomerització assajats pel compost d'estilbè de referència 24.

Tot i que aquests resultats negatius, es va intentar la fotoisomerització de *trans*-4 i *trans*-5 a diferents longituds d'ona d'excitació ($\lambda_{\text{exc}} = 310, 355$ o 365 nm) i dissolvents. De nou, no es va poder observar cap indicatiu de la formació fotoinduïda de l'isòmer *cis* d'aquests compostos, el que es va associar a l'existència de processos de transferència electrònica intramolecular (Esquema 3.30). Per tant, davant de la impossibilitat de demostrar el funcionament fotoquímic dels potencials interruptors moleculars 4 i 5, es va finalment explorar la possibilitat que aquests sistemes poguessin respondre a estímuls electroquímics.



Esquema 3.30. Estudis de fotoisomerització dels compostos 4 i 5.

3.5.2. (c) Isomerització electroquímica dels compostos 4 i 5

- *Caracterització electroquímica dels compostos 4 i 5*

Abans de dur a terme els assajos d'isomerització electroinduïda dels compostos 4 i 5, es va caracteritzar el seu comportament electroquímic i es van mesurar els seus potencials redox mitjançant voltametria cíclica. La Figura 3.27 mostra els voltagrammes enregistrats per aquests productes, mentre que la Taula 3.4 recull els valors dels potencials d'oxidació i reducció determinats en aquestes mesures. Per afavorir l'anàlisi

d'aquestes dades, també s'hi presenten els resultats corresponents al derivat d'estilbè de referència *trans*-**24**. Pel que fa a les propietats electroquímiques del fluoròfors de PDI de referència **23** i **8**, aquestes ja havien estat caracteritzades anteriorment en aquest capítol (veure Figura 3.7, Taula 3.1 per a **8** i Figura 3.18 i Taula 3.2 per a **23** que són els mateixos resultats que per a **17**).

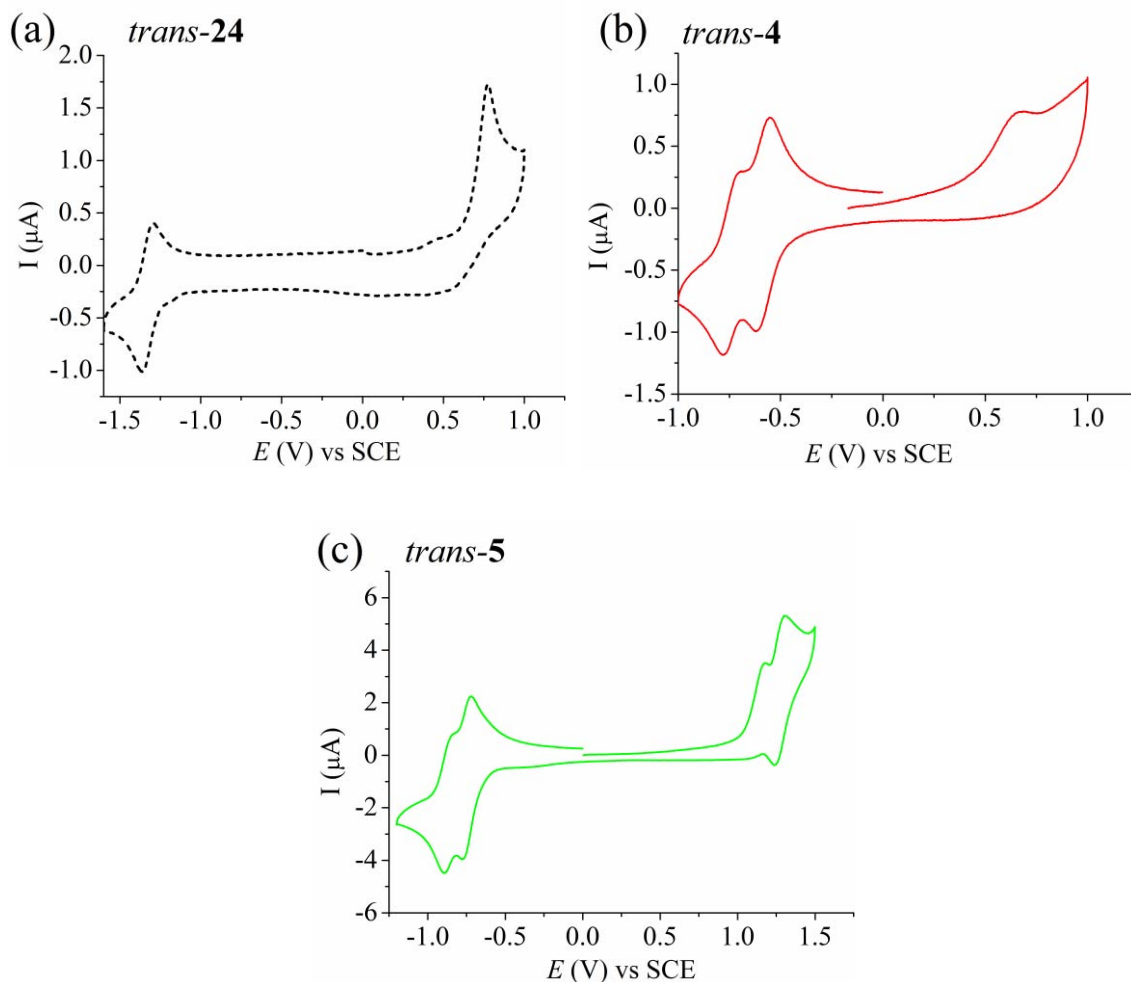


Figura 3.27. Voltgrams cíclics dels compostos: (a) *trans*-**24** ($c = 1 \times 10^{-4}$ M) en DMSO; (b) *trans*-**4** ($c = 1 \times 10^{-3}$ M) en CH_2Cl_2 i (c) *trans*-**5** ($c = 1 \times 10^{-3}$ M) en CH_2Cl_2 . Tots aquests voltgrams van ser enregistrats a les següents condicions: 0.1 M TBAPF_6 , $0.5 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$, E vs SCE.

El derivat d'estilbè de referència *trans*-**24** mostra dues transferències monoelectròniques diferents al seu voltgrama relacionades amb les dues parts electroactives de la molècula, els grups ftalimida i 4'-hidroxiestilbè. Així, l'ona catòdica reversible observada a -1.33 V (vs SCE) correspon a la reducció de la seva unitat de ftalimida, mentre que l'ona anòdica irreversible a 0.77 V (vs SCE) està associada a l'oxidació del grup estilbènic. Cal destacar que aquest potencial d'oxidació és molt

similar al mesurat per al sistema ftalimida-4-aminoestilbè **19** caracteritzat en una secció prèvia d'aquest capítol, la qual cosa sembla indicar que la substitució del grup amino per un d'hidroxil a la unitat estilbènica no influeix significativament en el seu caràcter electró-donador. Ara bé, a l'analitzar els voltagrames dels compostos objectiu *trans-4* i *trans-5* es va observar una variació important del potencial d'oxidació del grup 4'-hidroxiestilbè en funció del fluoròfor de PDI introduït. Així, es va enregistrar un potencial lleugerament menor per a *trans-4* (0.66 V (vs SCE)) i un de clarament superior per a *trans-5* (1.18 V (vs SCE)), el que suggereix l'existència d'interacció electrònica entre els grups PDI i estilbènic. Pel que fa a la resta d'ones observades als voltagrames de *trans-4* i *trans-5*, aquestes es poden associar als processos electroquímics corresponents als seus fluoròfors de PDI. Així, tots dos presenten dues ones de reducció monoelectròniques reversibles als potencials esperats que evidencien la formació dels corresponents anió radical i dianió de PDI en escombrats catòdics. A més a més aquests també presenten una ona addicional d'oxidació monoelectrònica reversible a 1.75 V i 1.28 V (vs SCE) per a *trans-4* i *trans-5* respectivament, la qual es pot relacionar amb la formació del catió radical del grup PDI d'aquestes molècules.

Taula 3.4. Potencials redox dels compostos *trans-24*, *trans-4* i *trans-5*.^(a)

Compostos	Processos de reducció		Processos d'oxidació	
<i>trans-24</i> ^(b)	$E^{\circ} = -1.33 \text{ V}$		$E_{\text{pa}} = +0.77 \text{ V}$	
<i>trans-4</i> ^(c)	$E^{\circ}_2 = -0.74 \text{ V}$	$E^{\circ}_1 = -0.59 \text{ V}$	$E_{\text{pa}1} = 0.66 \text{ V}$	$E^{\circ}_2 = 1.75 \text{ V}$
<i>trans-5</i> ^(d)	$E^{\circ}_2 = -0.87 \text{ V}$	$E^{\circ}_1 = -0.73 \text{ V}$	$E_{\text{pa}1} = 1.18 \text{ V}$	$E^{\circ}_2 = 1.28 \text{ V}$

^(a) Mesures en $\text{CH}_2\text{Cl}_2 + 0.1\text{M TBAPF}_6$, $\nu = 0.5 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$, Valors de Potencial vs SCE. Valors de Potencial vs SCE. E° : potencial estàndard, E_{pc} : potencial de pic catòdic, E_{pa} : potencial de pic anòdic. ^(b) Mesures en $\text{DMSO} + 0.1\text{M TBAPF}_6$, $\nu = 0.5 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$. ^(c) Els potencials de les ones de reducció del fluoròfor de PDI de referència **23** d'aquest interruptor són: $E^{\circ}_1 = -0.63 \text{ V}$ i $E^{\circ}_2 = -0.82 \text{ V}$. ^(d) Els potencials de les ones de reducció i oxidació del fluoròfor de PDI **8** d'aquest interruptor són: $E^{\circ}_1 = -0.78 \text{ V}$, $E^{\circ}_2 = -0.93 \text{ V}$ i $E^{\circ} = +1.23 \text{ V}$.

- Assajos d'isomerització electroinduída dels compostos **4** i **5**

Un cop caracteritzats els isòmers *trans* dels potencials interruptors moleculars **4** i **5**, es va procedir a explorar la possibilitat d'induir electroquímicament la isomerització *trans-cis* d'aquests compostos. Amb aquest objectiu es van realitzar electròlisis exhaustives a potencials controlats de *trans-4* i *trans-5* i els productes obtinguts es van caracteritzar per ^1H RMN, voltametria cíclica i espectroscòpia UV-Vis.

En primer terme, aquests experiments es van realitzar mitjançant l'aplicació de potencials oxidatius, ja que el nostre estudi preliminar havia demostrat que la unitat de 4'-hidroxiestilbè dels compostos d'interès i del de referència **24** es podia oxidar de manera selectiva i irreversible. Així doncs, es va realitzar primerament una electròlisi exhaustiva a $E_{ap} = +0.9$ V (vs SCE) de *trans*-**24**. L'anàlisi de la mostra resultant va demostrar que aquest producte s'havia transformat quantitativament en vàries noves espècies, cap de les quals però no va poder ser identificada satisfactòriament com a *cis*-**24**. Per tant, no es va poder aconseguir la reacció d'isomerització *trans-cis* electroinduïda d'aquest compost (Figura 3.28).

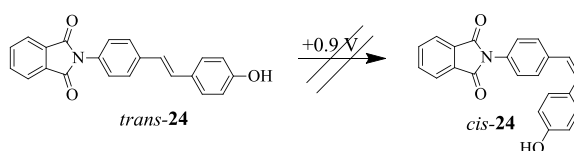
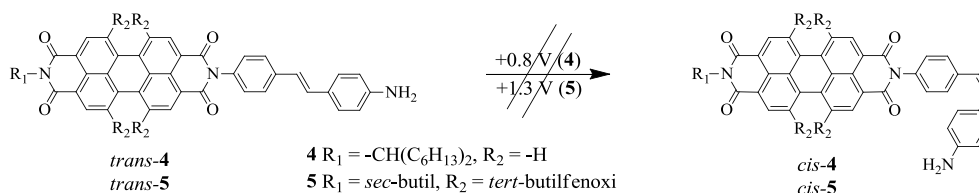


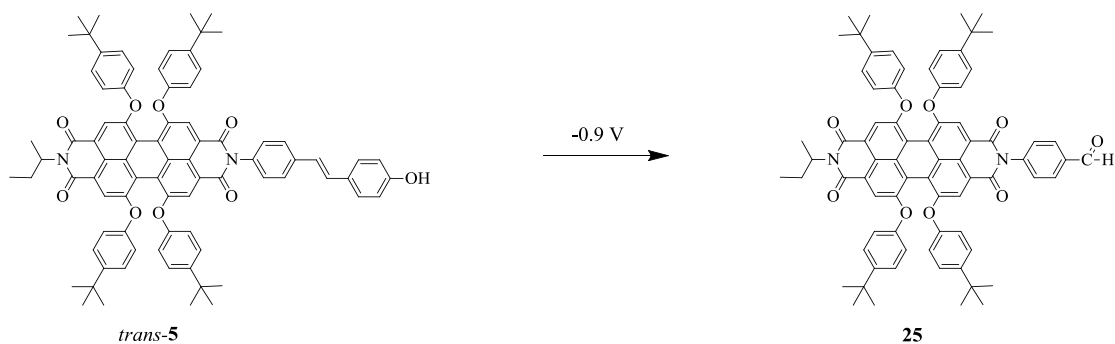
Figura 3.28. Assajos d'electroisomerització *trans-cis* del compost de referència **24**.

Tot i aquest resultat negatiu, es van dur a terme experiments d'electròlisi similars per a *trans*-**4** ($E_{ap} = +0.8$ V) i *trans*-**5** ($E_{ap} = +1.3$ V). Desafortunadament, cap de les electròlisis oxidatives a potencial controlat realitzades van conduir a la formació dels corresponents isòmers *cis*, sinó a la formació de productes de degradació. Per aquest motiu, i com a darrer intent, es van assajar electròlisis reductives en què es generessin els anions radicals de PDI dels compostos d'interès, amb la intenció de que això acabés provocant un canvi electroinduït en el seu fragment estilbènic adjacent, tal i com s'havia observat a la secció anterior d'aquest capítol. De nou, però, els resultats obtinguts no van ser satisfactoris i no es va poder detectar cap indicatiu de la formació dels compostos *cis*-**4** i *cis*-**5** desitjats. Per tant, es va haver de concloure que no era possible realitzar la isomerització *trans-cis* electroinduïda de **4** i **5** (Esquema 3.31). Aquest fet, combinat amb la impossibilitat de dur a terme aquest mateix procés fotoquímicament, ens va impedir demostrar si aquests compostos es comporten com a interruptors moleculars fluorescents.



Esquema 3.31. Assajos d'electroisomerització *trans-cis* dels compostos **4** i **5** mitjançant l'aplicació de potencials oxidatius i reductius.

Malgrat la incapacitat d'assolir l'objectiu principal d'aquest apartat del capítol, es va dedicar un esforç addicional a caracteritzar els productes de degradació obtinguts en els experiments d'electròlisi oxidativa. Aquests esforços es van centrar en el cas de *trans-5*, ja que una anàlisi preliminar de l'espectre de ^1H RMN de la mostra electrolitzada va permetre determinar que s'havia produït la formació quantitativa d'un únic compost nou. Combinant aquestes dades espectroscòpiques amb les obtingudes per espectrometria de masses, es va poder identificar aquest producte d'oxidació com l'aldehid **25**, que s'havia d'haver generat a través del trencament oxidatiu de l'enllaç $\text{C}=\text{C}$ de la unitat estilbènica de *trans-5* (Esquema 3.32).



Esquema 3.32. Trencament oxidatiu electroinduït de la unitat d'estilbè del compost *trans-5*.

Per a il·lustrar aquesta conclusió, la Figura 3.29 mostra la regió a $\delta=6-10$ ppm dels espectres de ^1H RMN del producte **25** generat i del *trans-5* inicial. Clarament, s'hi observa la desaparició de les senyals olefíniques a $\delta=7.11$ ppm de *trans-5* i l'aparició d'un nou senyal característic del grup aldehyd format a $\delta=10.1$ ppm. De fet, la pèrdua del grup estilbènic com a conseqüència de l'electròlisi oxidativa de *trans-5* es pot observar també clarament mitjançant voltametria cíclica, tal i com es mostra a la Figura 3.30. Així, al final del procés d'electròlisi s'observa la desaparició completa de l'ona d'oxidació corresponent a la unitat d'estilbè de *trans-5* ($E_{\text{pa}}^{\circ} = 1.18\text{ V}$), mentre que

l'ona d'oxidació reversible associada al fluoròfor de PDI ($E^{\circ}_2 = 1.28 \text{ V}$) es manté inalterada.

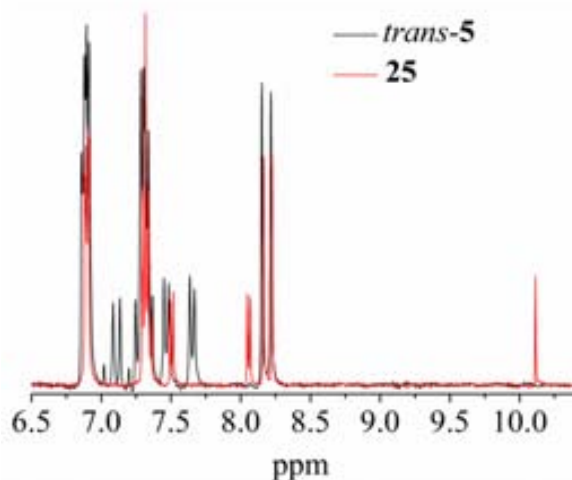


Figura 3.29. Espectres de ^1H RMN (400 MHz, CD_2Cl_2 , $\delta=6\text{-}10$ ppm) de *trans-5* abans de realitzar l'electròlisi oxidativa i del producte **25** obtingut.

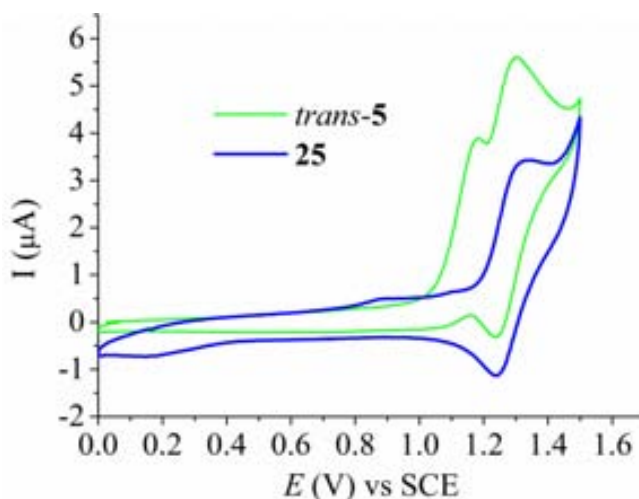


Figura 3.30. Voltametries cícliques del compost *trans-5* ($c = 1 \times 10^{-3} \text{ M}$) abans de fer l'electròlisi i del compost **25** obtingut en aquest experiments a $E_{\text{ap}} = 1.18 \text{ V}$. Tots dos voltagrames es van enregistrar en $\text{CH}_2\text{Cl}_2 + 0.1 \text{ M TBAPF}_6$, $\nu = 0.5 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$, i E vs SCE.

Tot i tractar-se d'un procés no desitjat, cal destacar que la formació de **25** a partir de *trans-5* constitueix el segon exemple descrit a la literatura on es produeix un trencament oxidatiu electrocatalític d'enllaços C=C en estilbens substituïts amb grups electroacceptors.¹⁰⁰ Per tant, aquesta metodologia electroquímica podria esdevenir una alternativa verda a altres mètodes de trencament d'aquests enllaços com ara processos d'ozonòlisi.

3.6. Conclusions

En aquest capítol s'ha dur a terme la síntesi i caracterització de nous compostos basats en fluoròfors de perilendiimida que puguin actuar com a interruptors moleculars fluorescents multi-estímul. Les conclusions més rellevants que s'han obtingut en aquest estudi s'enumeren a continuació:

- El sistema **1** constituït per un fluoròfor de perilendiimida i una unitat moduladora de ditieniletè es comporta com un interruptor molecular fluorescent foto- i electroinduït. Així, aquest compost és capaç d'interconvertir-se des del seu estat no fluorescent tancat al fluorescent obert tant foto- com electroquímicament, mentre que el procés invers només es produeix mitjançant estímuls fotoquímics. Això ha permès demostrar per primera vegada el funcionament combinat foto-electroquímic d'interruptors moleculars altament fluorescents basats en ditieniletè.
- Els compostos **2** i **3** formats per un fluoròfor de PDI i una unitat moduladora de 4-aminoestilbè actuen com a interruptors moleculars capaços d'interconvertir-se entre les seves formes fluorescents protonades i no fluorescents desprotonades no només químicament, sinó també mitjançant estímuls electroquímics. De fet, per aquests sistemes s'ha observat per primer cop un nou mecanisme electroquímic de protonació-desprotonació de derivats d'aminoestilbè basat en l'ús combinat de potencials reductius i dissolvents polars pròtics i apròtics.
- Els compostos **4** i **5** constituïts per un fluoròfor de perilendiimida i una unitat de moduladora de 4-hidroxiestilbè no actuen com a interruptors moleculars fluorescents, ja que la seva isomerització *trans-cis* no pot ser induïda fotoquímicament ni electroquímicament.
- Malgrat això, el compost **5** experimenta una conversió electroinduïda quantitativa al corresponent aldehid per trencament oxidatiu de l'enllaç C=C estilbènic. Aquest nou mètode de trencament d'enllaços dobles carboni-carboni podria ser una alternativa verda a altres químics més tradicionals.

3.7. Bibliografia

- ¹ (a) Debreczeny, M. P.; Svec, W. A.; Wasielewski, M. R. *Science* **1996**, *274*, 584. (b) Feringa, B. *Molecular Switches*; VCH: Weinheim, Germany, **2002**.
- ² Irie, M. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1685.
- ³ Badjic, J. D.; Balzani, V.; Credi, A.; Silvi, S.; Stoddart, J. F. *Science* **2004**, *303*, 1845.
- ⁴ (a) Callan, J. F.; de Silva, A. P.; McClenaghan, N. D. *Chem. Commun.* **2004**, 2048. (b) de Silva, A. P.; Gunaratne, H. Q. N.; McCoy, C. P. *Chem. Commun.* **1996**, 2399. (c) Cao, Y.-D.; Zheng, Q.-Y.; Chen, C.-F.; Huang, Z.-T. *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 4751.
- ⁵ (a) de Silva, A. P.; Gunaratne, H. Q. N.; McCoy, C. P. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 7891. (b) de Silva, S. A.; Amorelli, B.; Isidor, D. C.; Loo, K. C.; Crooker, K. E.; Pena, Y. E. *Chem. Commun.* **2002**, 1360.
- ⁶ Uchiyama, S.; Kawai, N.; de Silva, A. P.; Iwai, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 3032.
- ⁷ Soukup, G. A.; Breaker, R. R. *Trends Biotechnol.* **1999**, *17*, 469.
- ⁸ Folling, J.; Betov, V.; Kunetsky, R.; Medda, R.; Schonle, A.; Eggeling, C.; Bossi, M.; Hell, S. W. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 6266.
- ⁹ Raymo, F.; Tomasulo, M. *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 3186.
- ¹⁰ Henzl, J.; Mehlhorn, M.; Gawronski, H.; Rieder, K. H.; Morgenstern, K. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 603.
- ¹¹ de Silva, A. P.; Gunaratne, H. Q. N.; Gunnlaussón, T.; Huxley, A. J. M.; McCoy, C. P.; Rodemacher, J. T.; Rice, T. E. *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 1515.
- ¹² Murria, M.; Teat, S. J.; Stoeckli-Evans, H.; Gudel, H. V. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 4653.
- ¹³ Rahim, O. A.; Simonov, A. N.; Boas, J. F.; Rütther, T.; Collins, D. J.; Perlmutter, P.; Bond, A. M. *J. Phys. Chem. B* **2014**, *118*, 3183.
- ¹⁴ Moerner, W. E.; Orrit, M. *Science* **1999**, *283*, 1670.
- ¹⁵ (a) Irie, M.; Fukaminato, T.; Sasaki, T.; Tamai, N.; Hawaii, T. *Nature* **2002**, *420*, 759. (b) Heilemann, M.; Margeat, E.; Kasper, R.; Sauer, M.; Tinnefeld, P. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 3801. (c) Al-Kaysi, R. O.; Bourdelande, J. L.; Gallardo, I.; Guirado, G.; Hernando, J. *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 7066.

- ¹⁶ Zang, L.; Liu, R.; Holman, M.; Nguyen, K.; Adams, D. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 10640.
- ¹⁷ (a) Remón, P.; Hammarson, M.; Li, S.; Kahnt, A.; Pischel, U.; Andréasson, J. *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 6492. (b) Dou, C.; Han, L.; Zhao, S.; Zhang, H.; Wang, Y. *J. Phys. Chem. Lett.* **2011**, *2*, 666. (c) Gobbi, L.; Seiler, P.; Diederich, F. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 674.
- ¹⁸ Lians, Y.; Dvornikov, A. S.; Rentzepis, P. M. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2003**, *100*, 8109.
- ¹⁹ Fukaminato, T.; Sasaki, T.; Hawaii, T.; Tawai, N.; Irie, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 14843.
- ²⁰ Gilbert, A.; Baggot, J. *Essentials of Molecular Photochemistry*, Blackwell Scientific, Oxford, UK, **1991**.
- ²¹ O'Neil, M. P.; Niemczyk, M. P.; Sevec, W. A.; Gosztola, D.; Gaines III, G. L.; Wasielewski, M. R. *Science* **1992**, *257*, 63.
- ²² Lakowicz, J. R. *Principles of fluorescence spectroscopy*. **1998**, New York, Plenum Press.
- ²³ Saini, S.; Srinivas, G.; Bagchi, B. *J. Phys. Chem. B.* **2009**, *113*, 1817.
- ²⁴ Watson, B. S.; Hazlett, T. L.; Eccleston, J.F.; Davis, C.; Jameson, D. M.; Johnson, A. E. *Biochemistry* **1995**, *34*, 7904.
- ²⁵ Sánchez, R.; Gras, R.; Bourdelande, J. L.; Guirado, G.; Hernando, J. *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 7164.
- ²⁶ Gould, I. R.; Farid, S. *Acc. Chem. Res.* **1996**, *29*, 522.
- ²⁷ Wasielewski, M. R. *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 435.
- ²⁸ (a) Liu, Z.; Hashimoto, K.; Fujishima, A. *Nature* **1990**, *347*, 658. (b) Itkis, M.; Chi, X.; Cordes, W.; Haddon, R. *Science* **2002**, *296*, 1443. (c) Ma, Y.; Wen, Y.; Song, Y. *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 3522.
- ²⁹ (a) de Silva, A.; Uchiyama, S. *Nat. Nanotechnol.* **2007**, *2*, 3 . (b) Andréasson, J.; Pischel, U. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 174. (c) Andréasson, J.; Straight, S.; Bandyopadhyay, S.; Mitchell, R.; Moore, T.; Moore, A.; Gust, D. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 958. (d) Chung, J.; Yoon, S.; Lim, S.; An, B.; Park, S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 7030.

- ³⁰ (a) Hennrich, G.; Sonnenschein, H.; Resch-Genger, U. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 5073. (b) Rurack, K.; Kollmannsberger, M.; Daub, J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 385. (c) Rohr, H.; Trieflinger, C.; Rurack, K.; Daub, J. *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 689. (d) Suzuki, T.; Ishigaki, Y.; Iwai, T.; Kawai, H.; Fujiwara, K.; Ikeda, H.; Kano, Y.; Mizuno, K. *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 9434.
- ³¹ Tsvigoulis, G.; Lehn, J. *Adv. Mater.* **1997**, *9*, 627.
- ³² Yan, P.; Holman, M. W.; Robustelli, P.; Chowdhury, A.; Ishak, F. I.; Adams, D. M. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 130.
- ³³ Holman, M. W.; Yang, P.; Ching, K. C.; Liu, R.; Ishack, F. I.; Adams, D. M. *Chem. Phys. Lett.* **2005**, *413*, 501.
- ³⁴ Coulston, R. J.; Onagi, H.; Lincoln, S. F.; Easton, C. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 14750.
- ³⁵ Waldeck, D. H. *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 415.
- ³⁶ Zhang, R.; Wang, Z.; Wu, Y.; Fu, H.; Yao, J. *Org. Lett.* **2008**, *10*, 3065.
- ³⁷ Zhu, W.; Song, L.; Yang, Y.; Tian, H. *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 13388.
- ³⁸ Tian, H.; Yang, S. J. *Chem. Soc. Rev.* **2004**, *33*, 85.
- ³⁹ Matsuda, K.; Irie, M. *J. Photochem. Photobiol. C.* **2004**, *5*, 169.
- ⁴⁰ Zheng, C.; Pu, S.; Xu, J.; Luo, M.; Huang, D.; Shen, L. *Tetrahedron* **2007**, *63*, 5437.
- ⁴¹ Nakamura, S.; Yokojima, S.; Uchida, K.; Tsujioka, T.; Goldberg, A.; Murakami, A.; Shinoda, K.; Mikami, M.; Kobayashi, T.; Kobatake, S.; Matsuda, K.; Irie, M. *J. Photochem. Photobiol. A.* **2008**, *200*, 10.
- ⁴² Yang, T.; Pu, S.; Fan, C.; Liu, G. *Spectrochim. Acta A.* **2008**, *70*, 1065.
- ⁴³ Kobatake, S.; Irie, M. *Tetrahedron* **2003**, *59*, 8359.
- ⁴⁴ Facchetti, A. *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 733.
- ⁴⁵ Lucas, L. N.; de Jong, J. J. D.; van Esch, J. H.; Kellogg, R. M.; Feringa, B. L. *Eur. J. Org. Chem.* **2003**, 155.
- ⁴⁶ Lucas, L. N.; van Esch, J.; Kellogg, R. M.; Feringa, B. L. *Chem. Commun.* **1998**, 2313.

- ⁴⁷ Gorodetsky, B.; Samachetty, H. D.; Donkers, R. L.; Workentin, M. S. Branda, N. R. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2812.
- ⁴⁸ Moriyama, Y.; Matsuda, K.; Tanifuji, N.; Irie, S.; Irie, M. *Org. Lett.* **2005**, *7*, 3315.
- ⁴⁹ Peters, A.; Branda, N. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 3404.
- ⁵⁰ Irie, M.; Sakemura, K.; Okinaka, M.; Uchida, K. *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 8305.
- ⁵¹ Miyasaka, H.; Arai, S.; Tabata, A.; Nobuto, T.; Mataga, N.; Irie, M. *Chem. Phys. Lett.* **1994**, *230*, 249.
- ⁵² Uchida, K.; Tsuchida, E.; Aoi, Y.; Nakamura, S.; Irie, M. *Chem. Lett.* **1999**, 63.
- ⁵³ Stellacci, F.; Bertarelli, C.; Toscano, F.; Gallazzi, M. C.; Zolti, G.; Zerbi, G. *Adv. Mater.* **1999**, *11*, 292.
- ⁵⁴ Yagi, K.; Soong, C.F.; Irie, M. *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 5419.
- ⁵⁵ Yoshida, T.; Arishima, K.; Ebisawa, F.; Hoshino, M.; Sukegawa, K.; Ishikawa, A.; Kobayashi, T.; Hanazawa, M.; Horikawa, M. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **1996**, *95*, 265.
- ⁵⁶ Kim, E.; Choi, Y.; Lee, M. *Macromolecules* **1999**, *32*, 4855.
- ⁵⁷ Whalley, A. C.; Steigerwald, M. L.; Guo, X.; Nuckolls, C. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 12590.
- ⁵⁸ Guirado, G.; Coudret, C.; Hliwa, M.; Launay, J. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 17445.
- ⁵⁹ Guirado, G.; Coudret, C.; Launay, J. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 2770.
- ⁶⁰ Nakamura, S.; Irie, M. *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 6136.
- ⁶¹ Irie, M.; Eriguchi, T.; Takada, T.; Uchida, K. *Tetrahedron* **1997**, *53*, 12263.
- ⁶² Areephong, J.; Browne, W. R.; Katsonis, N.; Feringa, B. L. *Chem. Commun.* **2006**, 3930.
- ⁶³ Jeong, Y. C.; Park, D. G.; Lee, I. S.; Yang, S. Y.; Ahn, K. H. *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 97.
- ⁶⁴ Traven, V.; Bochkov, A.; Krayushkin, M.; Yarovenko, V.; Nabatov, B.; Dolotov, S.; Barachevsky, V.; Beletskaya, I. *Org. Lett.* **2008**, *10*, 1319.

- ⁶⁵ Hurenkamp, J.; de Jong, J.; Browne, W.; van Esch, J.; Feringa, B. *Org. Biomol. Chem.* **2008**, *6*, 1268.
- ⁶⁶ Yun, C.; You, J.; Kim, J.; Huh, J.; Kim, E.; *J. Photochem. Photobiol. C. Photochem. Rev.* **2009**, *10*, 111.
- ⁶⁷ (a) Berberich, M.; Natali, M.; Spent, P.; Chiorboli, C.; Scandola, F.; Würthner, F. *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 13651. (b) Berberich, M.; Krause, A.; Orlandi, M.; Scandola, F.; Würthner, F. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *120*, 6718.
- ⁶⁸ Fukaminato, T.; Umemoto, T.; Iwata, Y.; Yokojima, S.; Yoneyama, M.; Nakamura, S.; Irie, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 5932.
- ⁶⁹ (a) Koshido, T.; Kawai, T.; Yoshino, K. *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 6110. (b) Peters, A.; Branda, N. *Chem. Commun.* **2003**, 954. (c) Zhou, X.; Zhang, F.; Yuan, P.; Sun, F.; Pu, S.; Zhao, F.; Tung, C. *Chem. Lett.* **2004**, *33*, 1006. (d) Browne, W.; de Jong, J.; Kudernac, T.; Walko, M.; Lucas, L.; Uchida, K.; van Esch, J.; Feringa, B. *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 6414. (e) Xie, N.; Chen, Y. *New J. Chem.* **2006**, *30*, 1595. (f) Gorodetsky, B.; Branda, N. *Adv. Funct. Mater.* **2007**, *17*, 786. (g) Browne, W.; Kudernac, T.; Katsonis, N.; Areephong, J.; Hjelm, J.; Feringa, B. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 1183.
- ⁷⁰ (a) Motoyama, K.; Koike, T.; Akita, M. *Chem. Commun.* **2008**, 5812. (b) Liu, Y.; Lagrost, C.; Costuas, K.; Tchouar, N.; Le Bozec, H.; Rigaut, S. *Chem. Commun.* **2008**, 6117. (c) hong, ; Vilà, N.; Henderson, ; Abruña, H. *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 7080. (d) Tanaka, Y.; Ishisaka, T.; Inagaki, A.; Koike, T.; Lapinte, C.; Akita, M. *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 4762.
- ⁷¹ Sánchez, S. S. "Synthesis and characterization of fluorescent molecular switches based on perylene diimide dyads" Tesi Doctoral, Departament de Química, Universitat Autònoma de Barcelona, **2011**.
- ⁷² Sadrai, M.; Hadel, L.; Sauers, R. R.; Husain, S.; Krogh-Jespersen, K. *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 7988.
- ⁷³ Demmig, S.; Langhals, H. *Chem. Ber.* **1988**, *121*, 225.
- ⁷⁴ Dotcheva, D.; Klapper, M.; Müllen, K. *Macromolecules Chem. Phys.* **1994**, *195*, 1905.
- ⁷⁵ Kaiser, H.; Linder, J.; Langhals, H. *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 529.
- ⁷⁶ Fürstner, A.; Hupperts, A.; Ptock, A.; Janssen, E. *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 5215.
- ⁷⁷ Würthner, F. *Chem. Commun.* **2004**, 1564.

- ⁷⁸ Coudret, C.; Guirado, G.; Estrampes, N.; Coratger, R. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 20946.
- ⁷⁹ Würthner, F.; Sautter, A. *Chem. Commun.* **2000**, 445.
- ⁸⁰ El Halabiech, R.; Mermut, O.; Barrett, C. *Pure Appl. Chem.* **2004**, *76*, 1445.
- ⁸¹ Lewis, F. D.; Kalgutkar, R. S. *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 285.
- ⁸² Schulte-Frohlinde, D.; Blume, H.; Güsten, H. *J. Phys. Chem.*, **1962**, *66*, 2486.
- ⁸³ Saltiel, J.; D'Agostino, J. T. *J. Am. Chem. Soc.*, **1972**, *94*, 6445.
- ⁸⁴ Saltiel, J.; Marinari, A.; Chang, D. W- L.; Mitchener, J. C.; Megarity, E. D. *J. Am. Chem. Soc.*, **1979**, *101*, 2982.
- ⁸⁵ King, N. R.; Whale, E. A.; Davis, F. J.; Gilbert, A.; Mitchell, G. R. *J. Mater. Chem.* **1997**, *7*, 625.
- ⁸⁶ Lewis, F. D. Kalgutkar, R. S.; Yang, J. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 12045.
- ⁸⁷ (a) Todres, Z. *Chem. Innovation* **2001**, *31*, 26. (b) Lariño, A. “Màster en Experimentació Química”, UAB, **2008**.
- ⁸⁸ Lewis, F. D.; Bedell, A. M.; Dykstra, R. E.; Elbert, J. E.; Could, I. R.; Farid, S. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 8055.
- ⁸⁹ Gutiérrez, R.; Grossmann, F.; Schmidt, R. *Chem. Phys. Chem.* **2003**, *4*, 1252.
- ⁹⁰ Wolf, M. O.; Fox, M. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 1845.
- ⁹¹ Zhu, M. Q.; Gu, Z.; Zhang, R.; Xiang, J. N.; Nie, S. *Talanta*, **2010**, *81*, 678.
- ⁹² Leyssner, F.; Hagen, S.; Óvári, L.; Dokić, M.; Saalfrank, P.; Peters, M. V.; Hecht, S.; Klamroth, T.; Tegeder, P. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 1231.
- ⁹³ Saltiel, J.; Waller, A. S.; Sears, D. F. Jr.; Garrett, C. Z. *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 2516.
- ⁹⁴ Wang, Q.; Qu, D.; Ren, J.; Chen, K.; Tian, H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *116*, 2715
- ⁹⁵ Borch, R. F.; Bernstein, M. D.; Durst, H. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 2897.

- ⁹⁶ (a) Noda, S.; Fujii, Y.; Yoshida, H. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1977**, *50*, 2226. (b) Funston, A.; Lyman, S.; Saunders-Price, B.; Czapski, G.; Miller, J. *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111*, 6895.
- ⁹⁷ Amatore, C.; Pinson, J.; Savéant, J.; Thiébaud, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 817.
- ⁹⁸ Zhang, W.; Oya, S.; Kung, M. P.; Hou, C.; Maier, D. L.; Kung, H. F. *J. Med. Chem.* **2005**, *48*, 5980.
- ⁹⁹ Zhou, Q.; Audebert, P.; Clavier, G.; Renault, R. M.; Miomandre, F.; Shaukat, Z.; Vu, T. T.; Tang, J. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 21899.
- ¹⁰⁰ Wu, X.; Davis, A. P.; Fry, A. J. *Org. Lett.* **2007**, *9*, 5633.

Capítol 4

**Micro- i nanoestructures fotoactives basades
en fluoròfors de perilendiimida**

4. MICRO- I NANOESTRUCTURES FOTOACTIVES BASADES EN FLUORÒFORS DE PERILENDIIMIDA

En aquest capítol de la tesi doctoral es descriu la síntesi, caracterització i preparació de micro- i nanoestructures monodimensionals a partir de diferents sistemes donador-acceptor d'electrons que contenen unitats de perilendiimida. A més a més, també s'hi analitza la fotoconductivitat de les estructures finals obtingudes en vista de possibles aplicacions fotovoltaïques.

4.1. Introducció

4.1.1. Nanomaterials monodimensionals

Tal i com es mostra a la Figura 4.1, els nanomaterials monodimensionals (1D) són nanoestructures que presenten mides d'entre 1-100 nm en dues de les seves dimensions.^{1,a} Aquest és el cas de les nanofibres, les nanocintes o els nanotubs, que únicament es diferencien en la forma de la secció transversal del material.

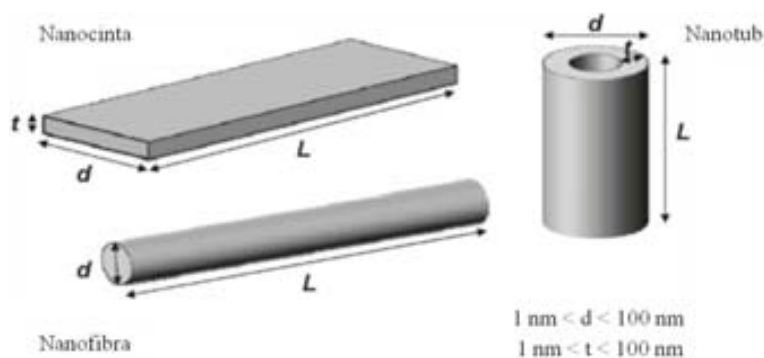


Figura 4.1. Nanoestructures monodimensionals (1D): nanocintes, nanofibres i nanotubs.¹

Durant les darreres dècades els nanomaterials 1D s'han proposat com a elements per a la construcció i miniaturització de diversos dispositius optoelectrònics,^{2,3} com ara sensors electroquímics,⁴ díodes emissors de llum,⁵ transistors d'efecte camp,⁶ cel·les

^a Tot i que aquesta és la definició estricta de nanomaterial 1D, molt sovint es consideren com a tal altres estructures sub-micromètriques de majors dimensions. De fet, aquest és el cas de les nanofibres i nanotubs desenvolupats en aquest capítol, els quals presenten diàmetres de secció majors de 100 nm (~200 nm).

solars,⁷ entre d'altres. La majoria d'aquests treballs, però, s'han focalitzat en nanomaterials 1D de tipus inorgànic, mentre que els orgànics han estat molt menys estudiats tot i els avantatges que l'ús d'aquests sistemes hauria de comportar: gran versatilitat en la síntesi i propietats de les molècules orgàniques que han de constituir el material,⁸ bona capacitat de processament,^{9,10} baixa densitat, flexibilitat estructural i, a priori, menor cost. És per aquests motius que la fabricació i aplicació de nanomaterials 1D orgànics està rebent un interès cada cop més gran i, de fet, ja es poden trobar a la bibliografia un nombre significatiu de treballs en aquest camp. Així, s'han descrit nanoestructures orgàniques 1D com a fonts emissores i sintonitzables de llum blanca,¹¹ guies d'ona per al transport de llum a la nanoescala,¹² medis làser,¹³ sensors químics,¹⁴ i elements per a la construcció de transistors d'efecte camp¹⁵ i dispositius fotovoltaics.¹⁶

Encara que el desenvolupament de moltes nanoestructures orgàniques sovint condueix a la formació de materials amorfs, està ben establert que les propietats d'aquests sistemes i el seu rendiment quan s'utilitzen per a la preparació de dispositius opto-electrònics depenen fortament del grau d'ordre supramolecular.¹⁷ Els sistemes moleculars funcionals que puguin auto-assemblar-se en nanoestructures cristal·lines són, per tant, la clau per al desenvolupament de sistemes opto-electrònics orgànics eficients. És per aquesta raó que hi ha un gran interès en utilitzar sistemes que puguin formar interaccions intermoleculars no covalents direccionals com ara enllaços d'hidrogen o interaccions de tipus π - π per a la fabricació de nanomaterials orgànics, ja que això n'hauria de facilitar l'ordenament supramolecular.¹⁸ En concret, les molècules π -conjugades són especialment rellevants per aplicacions d'aquests nanomaterials en opto-electrònica degut a la seva estructura electrònica deslocalitzada (i.e. les seves especials propietats òptiques i electròniques) i a la seva tendència a formar fases sòlides cristal·lines mitjançant la formació d'interaccions de tipus π - π .^{19,20}

En conseqüència, la majoria dels nanomaterials 1D orgànics es fabriquen a partir d'estructures auto-assemblades de molècules π -conjugades.^{1,21} L'obtenció de diversos tipus de morfologies per aquests nanomaterials com ara les mostrades a la Figura 4.1 depèn d'un nombre variat de factors: de les molècules orgàniques emprades (porfirines,^{22,23} hexatiapentacens,^{15(a)} perilendiimides,²⁴ hexabenzocoronens,^{25,26} ...) i dels substituents que presentin,²⁷ de les metodologies de preparació aplicades²⁸ i de les condicions utilitzades (dissolvents, temperatura, concentració...)²⁹

En aquest treball de tesi el nostre interès s'ha centrat en la fabricació de micro- i nanoestructures monodimensionals de derivats de perilendiimida, un fluoròfor orgànic amb rellevants propietats òptiques³⁰ que s'ha descrit en profunditat en els capítols anteriors d'aquest manuscrit (Figura 4.2 (a)). A més a més, aquests compostos presenten dues altres propietats físico-químiques molt importants que justifiquen l'elevat interès que existeix en la fabricació de nanoestructures 1D auto-assemblades de PDI (Figura 4.2 (b)):³¹ (a) una elevada capacitat per a agregar-se mitjançant interaccions intermoleculares de tipus π - π , la qual cosa queda demostrada per la baixa solubilitat d'aquests compostos; (b) el seu caràcter com a semiconductor de tipus *n* degut a la presència dels grups electró-acceptors imida, la qual cosa contrasta amb el comportament de la majoria de semiconductors orgànics, que són de tipus *p*.^{14c,32} És per aquests motius que durant els darrers anys s'ha descrit la preparació d'un gran nombre de micro- i nanoestructures 1D de derivats de perilendiimida mitjançant diferents metodologies,^{14c} les més importants de les quals es presenten a continuació.

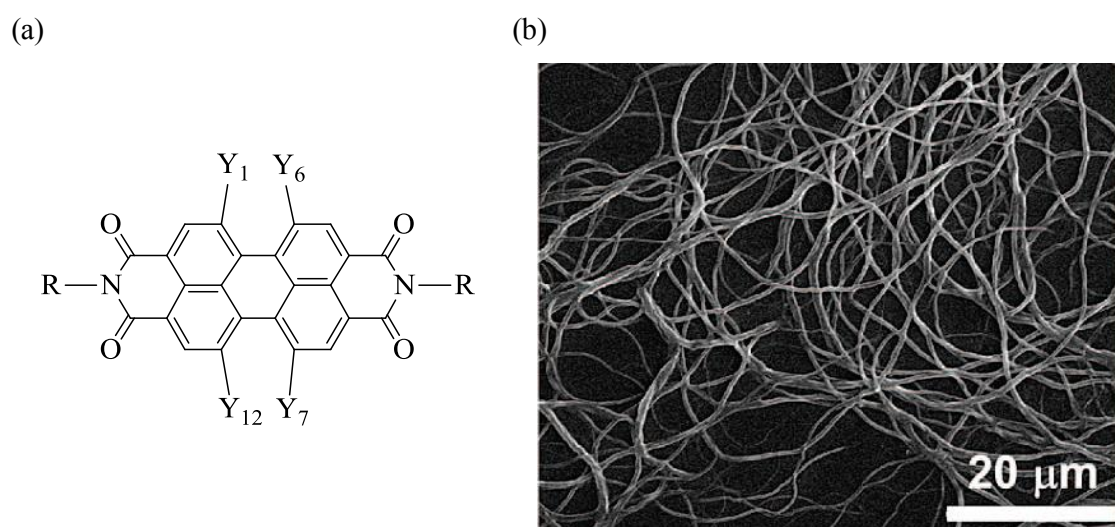


Figura 4.2. (a) Estructura general dels fluoròfors de perilendiimida. (b) Imatge de microscòpia electrònica d'escombrat (SEM) de les nanoestructures 1D formades a partir d'un derivat de PDI mitjançant interaccions intermoleculares de tipus π - π (R = dodecil, Y = H).^{14c}

4.1.2. Metodologies de preparació de micro- i nanoestructures de perilendiimida

Encara que altres tècniques com la deposició física en fase vapor s'han utilitzat per a la fabricació de micro- i nanoestructures 1D de PDI,³³ en aquesta secció la nostra atenció es centrarà en les metodologies d'estructuració basades en mètodes químics que

parteixen de dissolucions del compost d'interès, ja que aquestes han estat les utilitzades en aquest treball.

4.1.2. (a) Estructuració per bescanvi de dissolvents

Les tècniques de micro- i nanoestructuració de compostos orgànics per bescanvi de dissolvents (també anomenades de precipitació induïda per dissolvent) es basen en transferir les molècules d'interès des d'un dissolvent en què estiguin dissoltes a un altre en què presentin baixa solubilitat i tinguin tendència a agregar-se.^{34,35} En funció de quina sigui la velocitat d'aquest procés i la facilitat de les molècules orgàniques per a interaccionar entre si i empaquetar-se de manera compacta, aquestes poden agregar-se donant lloc a micro- i nanoestructures de formes diverses (nanofibres, nanotubs, nanopartícules...) i amb diferent grau de cristal·linitat. És per aquest motiu que en aquest treball de tesi s'han assajat tres metodologies prèviament aplicades a derivats de PDI que difereixen en la velocitat en què té lloc el bescanvi de dissolvents: a l'escala dels segons (mètode A), a l'escala dels minuts (mètode B) i a l'escala de les hores (mètode C). En tots tres casos es vol aprofitar la tendència que tenen les unitats de PDI de interaccionar entre si mitjançant interaccions de tipus π - π per a fomentar la seva agregació i la formació de micro- i nanoestructures definides.

- *Mètode A: bescanvi ràpid de dissolvents*

Tal i com es mostra a la Figura 4.3 (a), aquest mètode consisteix en un bescanvi ràpid de dissolvents (BR),^{34,35} en què s'afegeix una dissolució del compost d'interès sobre un excés d'un altre dissolvent on les molècules no són solubles. En agitar vigorosament aquesta barreja, s'observa immediatament la formació d'agregats supramoleculars que acaben precipitant.

En la bibliografia existeixen diversos exemples de formació de nanoestructures de derivats de PDI utilitzant aquest mètode. Per exemple, Balakrishnan *et al.* van aconseguir formar nanofibres a partir de molècules auto-assemblades del derivat de perilendiimida **XIV** (Figura 4.3 (b)) en injectar ràpidament un petit volum (5-125 μ l) d'una solució d'aquest compost en CHCl_3 (1 mM) dins d'un volum gran de metanol (5 ml) i seguit d'una forta agitació durant 10 segons.³⁴ Immediatament van observar la precipitació del compost **XIV** en forma de pols corresponent a les nanoestructures

mostrades a la imatge de microscòpia electrònica de la Figura 4.3 (c). Cal destacar en aquest cas que la presència de les cadenes lineals de tipus èter afavoreix l'auto-assemblatge ordenat de **XIV** en crear zones amb diferents graus d'hidrofobicitat/hidrofilicitat a la molècula, la qual cosa permet la seva nanoestructuració del compost en el menor temps possible.

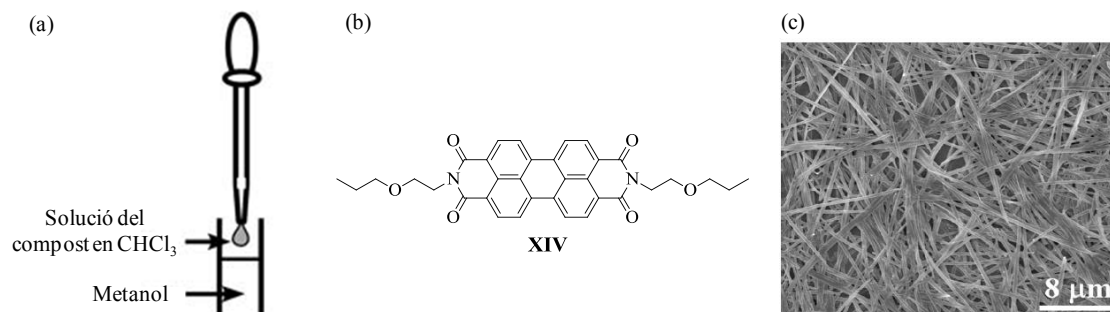


Figura 4.3. (a) Representació esquemàtica del mètode de bescanvi ràpid de dissolvents. (b) Estructura del derivat de PDI utilitzat per Balakrishnan *et al.* per a formar nanoestructures auto-assemblades mitjançant aquest mètode.³⁴ (c) Imatge de SEM de les nanofibres obtingudes per Balakrishnan *et al.* en aquest treball.³⁴

- *Mètode B: transferència de fase*

La Figura 4.4 (a) mostra una representació esquemàtica del mètode de bescanvi de dissolvents per transferència de fase (TF).^{28,35,36} En aquest mètode un excés d'un dissolvent en què les molècules d'interès no són solubles, s'aboca amb cura i sense agitar sobre una dissolució d'aquest producte en un altre dissolvent amb què és miscible. En absència d'agitació, es formen inicialment dues fases diferents que es van mesclant lentament a mesura que difonen les molècules dels dissolvents entre totes dues. Aquest procés pren diferents temps depenent de la mescla de dissolvents utilitzats, però normalment s'allarga durant desenes de minuts. Mentrestant, a la interfase apareixen estructures resultants de l'agregació dels compostos d'interès en entrar en contacte amb el dissolvent de baixa solubilitat.

En la bibliografia s'han descrit diversos exemples de formació de nanoestructures de derivats de PDI utilitzant aquest mètode. Balakrishnan *et al.* van aconseguir formar nanofibres a partir de molècules auto-assemblades del derivat de perilendiimida **XV** (Figura 4.4 (b)) mitjançant aquesta metodologia.²⁸ Per aconseguir-ho, van introduir 1 ml d'una solució d'aquest compost en CHCl_3 (0.3 mM) en un tub

d'assaig i, posteriorment, van afegir lentament per les parets del tub i sense agitar, 10 ml de metanol, observant l'aparició de dues fases que es van deixar barrejar lentament durant 30 minuts. Passat aquest temps es va observar la precipitació d'agregats de **XV** en forma de nanofibres, tal i com es mostra a la Figura 4.4 (c). És important remarcar que aquest compost presenta força similituds estructurals amb el derivat de PDI **XIV** descrit a l'apartat anterior, ja que tots dos presenten molt poc impediment estèric a l'agregació mitjançant interaccions π - π cofacials (i.e. no presenten cadenes alquíliques laterals ramificades ni substituents voluminosos a les posicions badia del sistema perilendiimida). Ara bé, l'absència de grups polars hidrofílics al producte **XV** dificulta lleugerament l'auto-assemblatge d'aquest compost respecte de **XIV**, per la qual cosa es requereix una tècnica d'estructuració més lenta com el bescanvi de dissolvents per transferència de fase per tal d'assolir la formació de nanomaterials 1D.

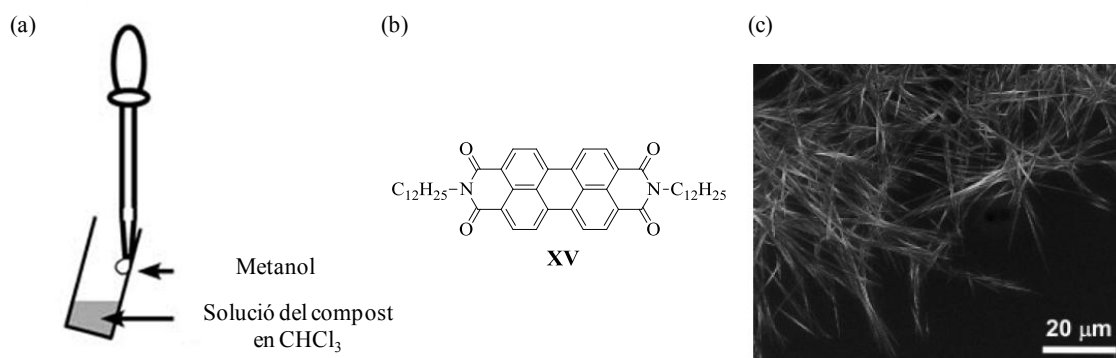


Figura 4.4. (a) Representació esquemàtica del mètode de bescanvi de dissolvents per transferència de fase. (b) Estructura del derivat de PDI utilitzat per Balakrishnan *et al.* per a formar nanoestructures auto-assemblades amb aquesta metodologia.²⁸ (c) Imatge de SEM de les nanofibres obtingudes per Balakrishnan *et al.* en aquest treball.²⁸

- *Mètode C: bescanvi de dissolvents per difusió de vapor*

A la Figura 4.5 (a) es mostra esquemàticament el procés de bescanvi de dissolvents per difusió de vapor (DV) per a preparar micro- i nanoestructures.^{14b-c} En aquest cas, el pas d'un dissolvent en què aquests compostos es troben dissolts a un altre en què la seva solubilitat disminueix no es realitza posant-los directament en contacte, sinó mitjançant difusió de vapor entre dos volums separats d'aquests dissolvents col·locats dins d'un recipient tancat. Això permet disminuir encara més la velocitat de bescanvi dels dissolvents, que té lloc durant desenes d'hores. D'aquesta forma s'afavoreix la cristal·lització lenta dels compostos d'interès a mesura que la seva

dissolució es va enriquant amb el dissolvent de baixa solubilitat i, per tant, és una metodologia més indicada que les anteriors quan es treballa amb derivats de perilendiimida que presentin menor tendència a l'auto-assemblatge degut a impediments estèrics entre les seves cadenes laterals.

Aquest és el cas del treball descrit per Che *et al.*, que van utilitzar la tècnica de transferència de fase per difusió de vapors per a preparar nanofibres del derivat de perilenmonoimida **XVI** que presenta una cadena alquílica lateral ramificada (Figura 4.5 (b)).^{14b}

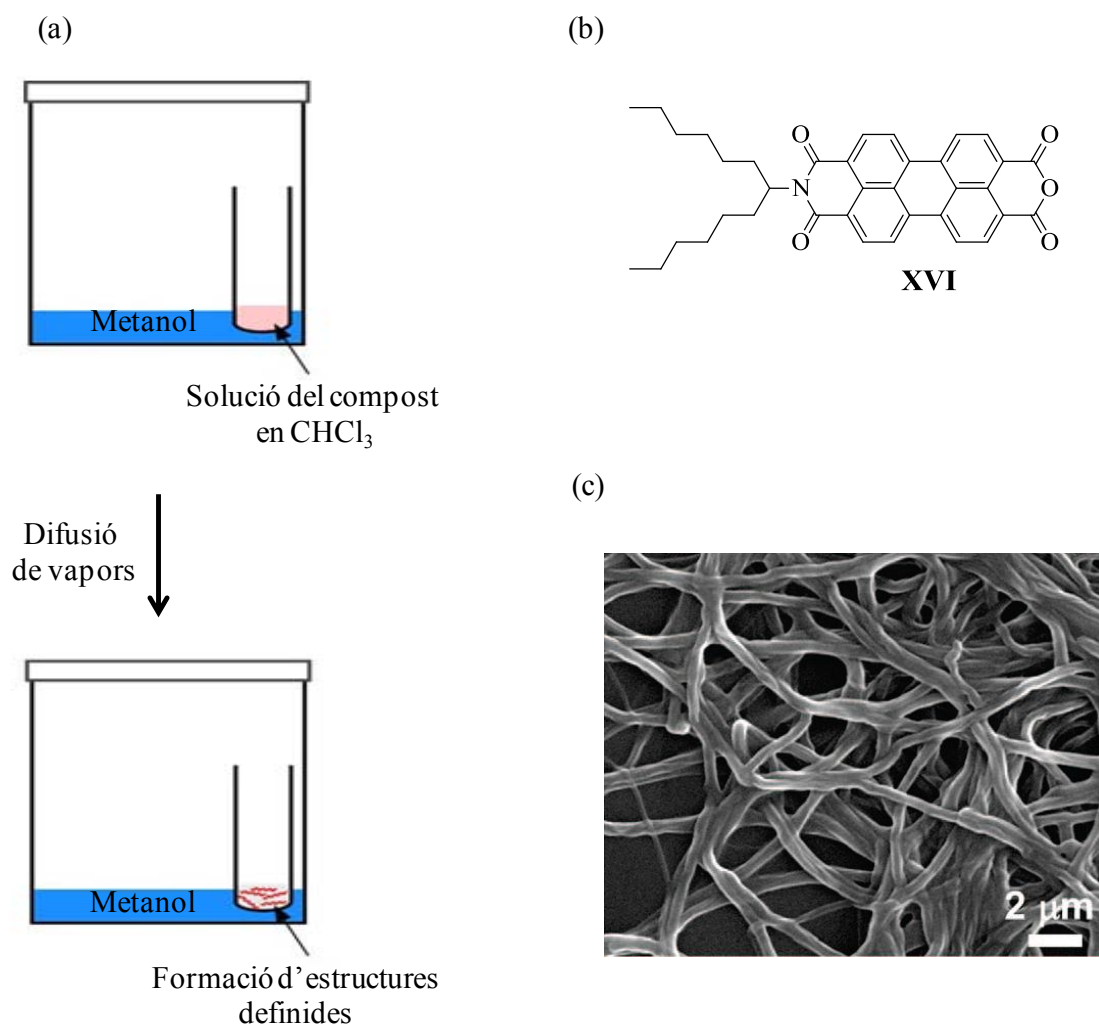


Figura 4.5. (a) Representació esquemàtica del mètode de bescanvi de dissolvents per difusió de vapors. (b) Estructura del derivat de perilenmonoimida utilitzat per Che *et al.* per a preparar nanofibres amb aquesta metodologia.^{14b} (c) Nanofibres obtingudes per Che *et al.* en aquest treball.^{14b}

Malgrat l'impediment estèric impartit per aquest substituent en posició *N*-imida, Che *et al.* van poder formar nanofibres a partir de molècules auto-assemblades de **XVI**

mitjançant la metodologia DV. Per aconseguir-ho, van afegir 1 ml de solució del compost **XVI** en CHCl_3 (10^{-3} M) en un vial, el qual es va introduir posteriorment dins d'un recipient que contenia 1 ml de metanol. Es va tancar el recipient i es va deixar que es produís un lent bescanvi de dissolvents a temperatura ambient mitjançant difusió de vapor durant 24 hores. D'aquesta manera, la solució del compost **XVI** dins del vial es va anar enriquint de metanol, observant l'aparició d'agregats d'aquest compost en forma de fibres (Figura 4.5 (c)).

4.1.2 (b) Estructuració per “solvent vapor annealing”

Conjuntament amb les tècniques d'estructuració basades en bescanvi de dissolvents, s'han desenvolupat altres metodologies de preparació de micro- i nanomaterials 1D que parteixen de solucions dels compostos orgànics d'interès. Aquest és el cas del procés d'estructuració per “solvent vapor annealing” (SVA), que es mostra esquemàticament a la Figura 4.6 (a).²⁴ En aquest cas, cal primer dipositar una solució del compost de treball sobre un substrat sòlid mitjançant “drop-casting” o “spin-coating”, la qual cosa dóna lloc a la formació d'estructures amb diverses morfologies i ordenacions supramoleculares a mesura que el dissolvent s'evapora. A continuació, aquestes estructures són exposades a vapors d'aquest o un altre dissolvent, en el qual les molècules d'interès han de ser parcialment solubles. D'aquesta manera s'aconsegueixen induir processos de difusió i reordenament molecular que poden permetre l'obtenció de noves estructures 1D del material dipositat. Degut a que aquest procés és lent i es perllonga al llarg de diverses hores, s'afavoreix la cristal·lització lenta dels compostos de treball, per la qual cosa la tècnica SVA és més indicada que les descrites anteriorment quan es treballa amb derivats de perilendiimida que presentin major impediment estèric a l'auto-assemblatge.

Aquest és el cas del treball De Luca *et al.*, que van utilitzar el mètode de “solvent vapor annealing” per a preparar microestructures del derivat de PDI **XVII**, el qual presenta dues cadenes alquíliques lateral ramificades (Figura 4.6 (b)). Per aconseguir-ho, van dipositar una solució del compost **XVII** en CHCl_3 (10^{-3} M) sobre vidre mitjançant “spin-coating”, el que va crear una pel·lícula fina (2 nm) i amorfa del compost sobre el substrat conjuntament amb petites estructures sub-micromètriques en forma d'agulla (Figura 4.6 (c)). A continuació, aquesta mostra es va introduir dins d'un recipient tancat que contenia 15 ml de THF i s'hi va fer el buit durant 5 minuts per tal

d'accelerar la formació d'una atmosfera saturada en vapors d'aquest dissolvent. Finalment, es va aturar el buit i es va deixar que es produís una lenta reorganització durant 12 hores de les molècules sobre el vidre induïda pels vapors de THF. D'aquesta manera, la pel·lícula fina del compost **XVII** es va acabar transformant en una xarxa de micro- i nanofibres definides (Figura 4.6 (d-e)). S'ha de remarcar, però, que De Luca *et al.* van observar que aquest procés de reestructuració del material dipositat per SVA era molt dependent de la natura del dissolvent utilitzat i que, per exemple, s'obtenien grans amorfs de mida sub-mil·limètrica en lloc de les fibres desitjades en el cas de tractar la mostra amb vapors de CHCl_3 .

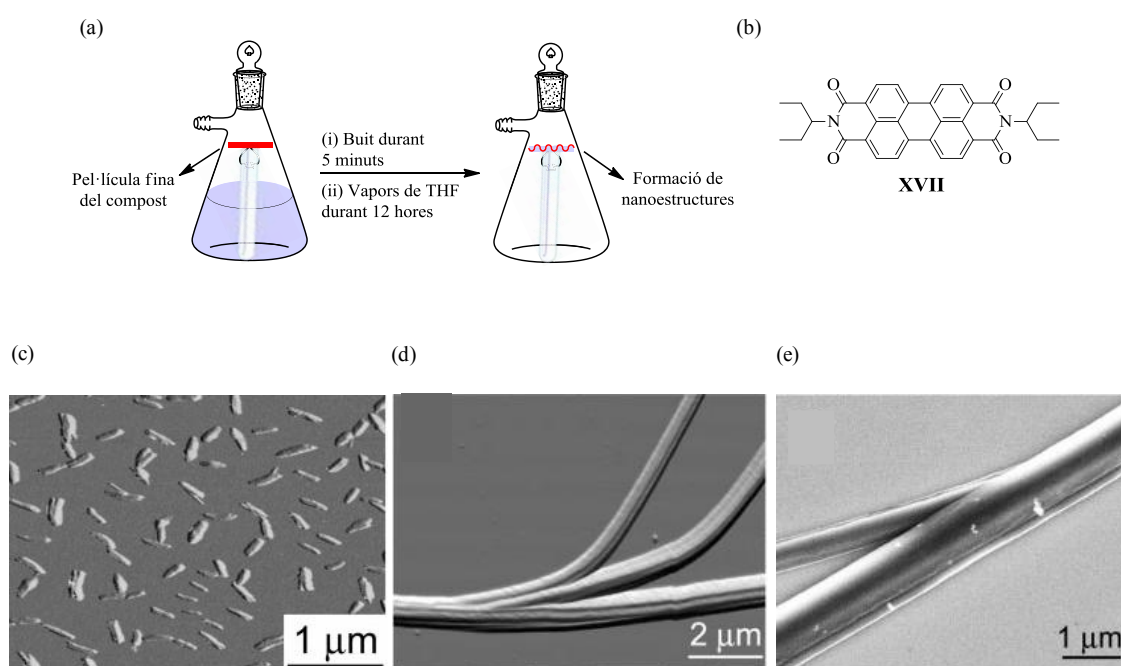


Figura 4.6 (a) Representació esquemàtica del mètode d'estructuració per “solvent vapor annealing”. (b) Estructura del derivat de PDI utilitzat per De Luca *et al.* per a preparar micro- i nanofibres amb aquesta metodologia.²⁴ (c) Imatge de microscòpia de forces atòmiques (AFM) de la pel·lícula fina i nanoagulles del compost **XVII** creades per deposició amb “spin-coating” sobre vidre.²⁴ (d-e) Imatges d'AFM (d) i SEM (e) de les micro- i nanofibres obtingudes en aplicar un procés de SVA sobre aquest substrat amb vapors de THF.

4.1.2 (c) Estructuració per ús de motlles d'òxid d'alumini

Tal com mostra la Figura 4.7 (a), a aquest mètode es basa en l'ús de motlles porosos d'òxid d'alumini dins dels quals cristal·litzen els compostos d'interès donant lloc a estructures de formes definides. Aquests motlles són membranes d'alúmina poroses que s'obtenen per tractament anòdic d'alumini metàl·lic en medis aquosos àcids

(“Anodic Aluminum Oxide”, AAO).³⁷ En la majoria dels casos, els motlles d’aquest tipus que es poden adquirir comercialment (Anodisc) presenten un diàmetre de porus de 200 nm, un gruix de 15 μm i permeten acomodar un màxim de 6-9 mg de material orgànic (Figura 4.7 (b)).³⁸ A més, una vegada carregats els porus de la membrana amb el compost d’interès, el sistema es posa en contacte amb vapors de dissolvent durant 24 hores per a dur a terme una darrera etapa de “solvent vapor annealing” similar a la comentada a l’apartat anterior. Això permet la reorganització de les molècules orgàniques dins dels porus, donant lloc a un empaquetament més ordenat i compacte i, per tant, afavorint l’obtenció de fases cristal·lines. Finalment, les estructures orgàniques creades són aïllades per dissolució de la membrana en medi àcid o bàsic.

Degut a que és la utilització d’un motlle el que força a les molècules a estructurar-se en forma de nanofibres, aquest mètode és especialment indicat per a la formació de nanomaterials 1D de molècules amb molt poca capacitat d’auto-assemblatge. Aquest és el cas del derivat de perilendiimida **XVIII**, degut a l’elevat impediment estèric generat pels substituents voluminosos introduïts en les seves posicions badia i *N*-imida (Figura 4.7 (c)).

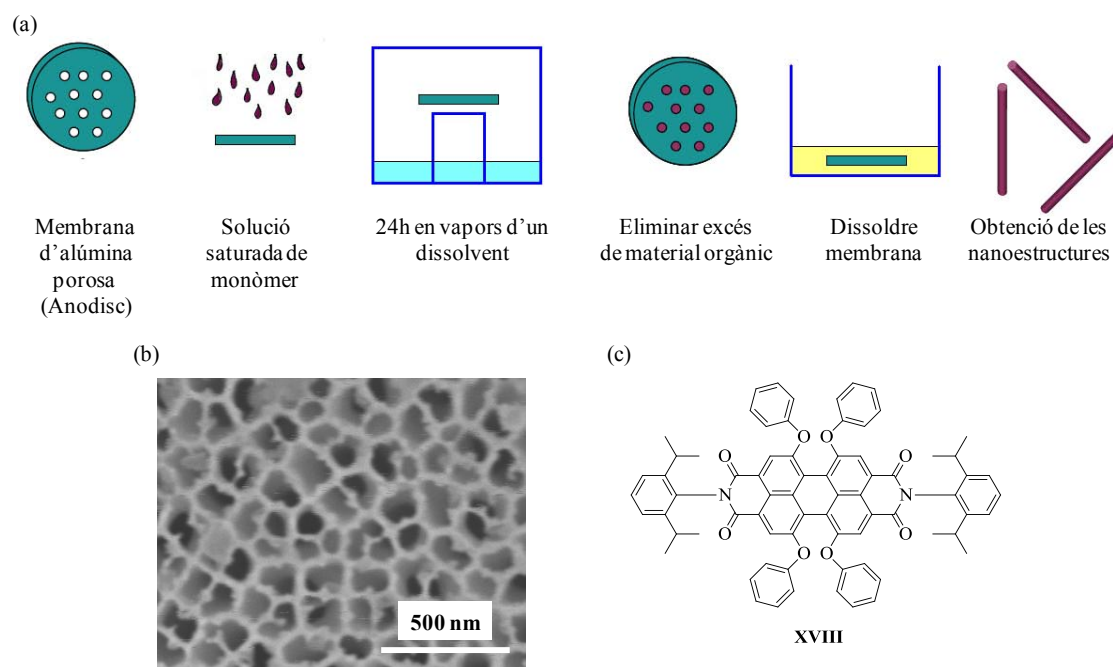


Figura 4.7. (a) Representació esquemàtica d’estructuració per ús de motlles d’òxid d’alumini. (b) Imatge de SEM de la superfície d’un d’aquests motlles amb diàmetre de porus promig de 200 nm. (c) Estructura del derivat de perilendiimida utilitzat per Al-Kaysi *et al.* per a preparar nanofibres amb aquesta metodologia.^{38b}

Tot i així, Al-Kaysi *et al.* van aconseguir formar nanofibres a partir d'aquest compost mitjançant la metodologia dels motlles d'alúmina.^{38b} Per a induir la formació de nanoestructures 1D de **XVIII** es van utilitzar membranes poroses d'alúmina comercials (Anodisc) com a motlles (Whatman, diàmetre de porus = 200 nm, gruix = 15 µm), sobre la superfície de les quals es van dipositar 0.2 ml d'una solució concentrada del compost d'interès en CH₂Cl₂ (10⁻³ M) i es va deixar evaporar el dissolvent a l'aire. Posteriorment, es va col·locar la membrana dins d'un recipient de capacitat de 150 ml que contenia cotó impregnat amb 15 ml de CH₂Cl₂, es va tancar el recipient i es va deixar a temperatura ambient durant un període de 24 hores. Passat aquest temps, la membrana d'alúmina es va retirar del recipient i es va dissoldre utilitzant una solució aquosa d'àcid fosfòric al 25 %. Les nanofibres orgàniques resultants que van quedar en suspensió van ser separades per filtració, rentades i redispersades de nou en aigua destil·lada, obtenint-se així nanomaterials 1D amb dimensions iguals a les dels porus del motlle utilitzat.

4.1.3. Nanomaterials 1D multicomponent de perilendiimida

La gran majoria d'exemples a la bibliografia sobre nanomaterials 1D de perilendiimida utilitzen derivats senzills d'aquest fluoròfor que no incorporen cap altre fragment molecular funcional i, per a les nanoestructures monocomponent resultants, únicament se n'estudien les seves morfologies i propietats electro-òptiques^{34,39,40} i la dependència amb la funcionalització de les PDIs de partida.^{32,41} En canvi, existeixen un nombre molt més reduït d'estudis pel que fa tant a la preparació d'estructures auto-assemblades 1D de PDI amb una aplicació concreta (per exemple, com a quimiosensors^{14b,42a}) o d'estructures 1D multicomponent. D'aquest segon tipus són especialment rellevants les que estan constituïdes per sistemes acceptor-donador d'electrons fotoinduïts,⁴² ja que aquests materials podrien aplicar-se en la construcció de dispositius fotovoltaics. Aquesta és l'àrea d'interès de la segona part de la tesi doctoral, en què es pretèn preparar nanoestructures 1D amb potencial activitat fotoconductora a partir de sistemes PDI-estilbè com els descrits al capítol 3 del treball i que presentin transferència electrònica fotoinduïda sota irradiació.

Una forma d'assolir una elevada fotoconductivitat en semiconductors orgànics és fabricar nanoestructures 1D que continguin espècies donadores d'electrons (D)

unides a espècies acceptores d'electrons (A), les quals al ser fotoexcitades produeixin una eficient separació de càrregues mitjançant un mecanisme de transferència electrònica fotoinduïda.^{43,44} No obstant, cal vèncer dos inconvenients principals per tal d'obtenir materials amb bona fotoactivitat: (i) minimitzar l'efecte del procés de recombinació de càrregues un cop ha tingut lloc la transferència electrònica fotoinduïda, la qual acostuma a produir-se a grans velocitats i abans de que les càrregues aconseguixin migrar per la nanoestructura; (ii) una disposició ordenada i adient dels grups D i A, de manera que es creïn dominis paral·lels al material per a que els electrons i els forats generats migrin cap als elèctrodes corresponents. Quan això s'aconsegueix i, a més, s'evita la presència d'impureses al material final que puguin actuar com atrapadors de les espècies transportadores de càrrega, es poden obtenir nanoestructures 1D amb elevats valors de fotoconductivitat.^{42a,43,45}

Aquest és el cas del treball descrit per Che *et al.*, que van sintetitzar sistemes multicomponent formats per una espècie electró-acceptora de perilendiimida (A) unida covalentment a diferents espècies electró-donadores de tipus metoxifenil i aminofenil (D) (Figura 4.8 (a)).^{42a} A partir d'ells, els autors van dur a terme la preparació de nanocintes cristal·lines fotoconductores aprofitant les interaccions de tipus π - π entre les unitats de PDI i la presència de grups èter i/o amina hidrofílics a la unitat electró-acceptora del compost per tal de crear dominis segregats de grups D i A als materials obtinguts (Figura 4.8 (b-c)).

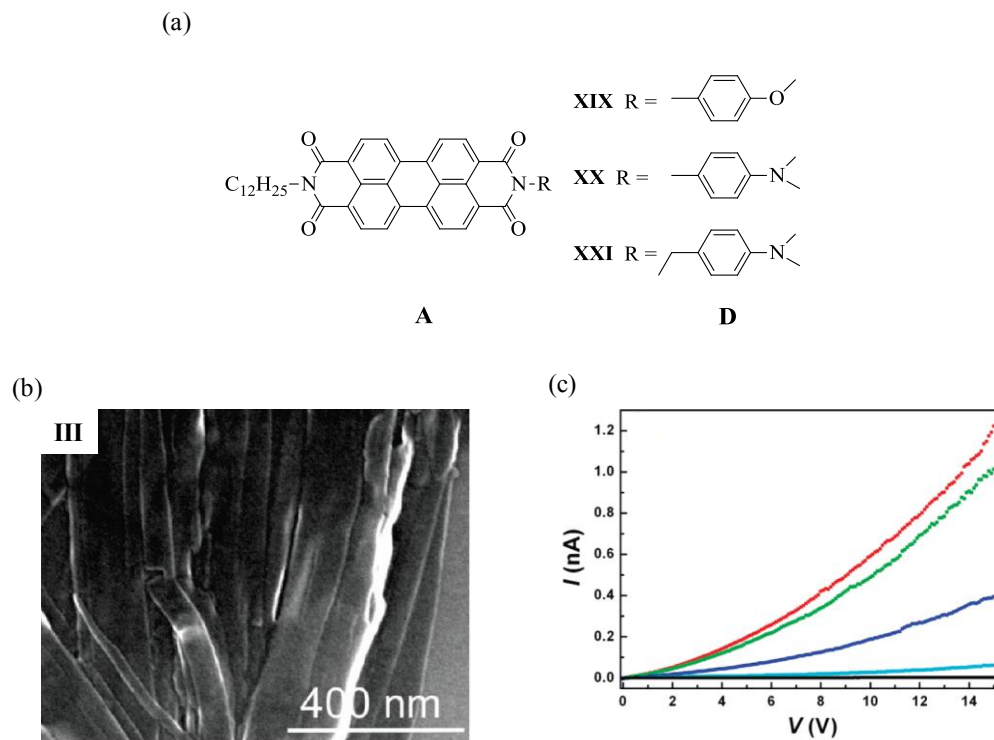


Figura 4.8. (a) Sistemes multicomponent dissenyats per Che *et al.*^{42a} (b) Nanocintes formades a partir d'estructures auto-assemblades del compost **XXI** mitjançant interaccions de tipus π - π . (c) Corbes de corrent vs tensió (I-V) per aquestes nanocintes mesurades a diferents condicions d'irradiació: a la foscor (negre) i amb llum visible de potència 0.005 mW/mm² (cian), 0.03 mW/mm² (blau), 0.25 mW/mm² (verd) i 0.3 mW/mm² (vermell).

Per una altra banda, Supur *et al.* van dissenyar dos sistemes formats per un derivat de perilendiimida (**XV** i **XXII**) com espècie electró-acceptora i un derivat de ftalocianina (**XXIII**) com espècie electró-donadora units supramolecularment (Figura 4.9 (a)).⁴⁴

En conseqüència, aquest exemple demostra clarament com l'obtenció de nanoestructures multicomponent de PDI fotoconductores requereix un elevat grau d'ordenació supramolecular, el qual pot ser modulats mitjançant l'impediment estèric impartit pels substituents introduïts.

En darrer terme, Li *et al.* van preparar dos sistemes multicomponent formats per un derivat de PDI com espècie electró-acceptora i una unitat d'oligotiofè com espècie electró-donadora unides covalentment.⁴⁶ Tal com es pot veure a la Figura 4.10 (a), l'única diferència existent entre tots dos sistemes radicava en la natura de les cadenes introduïdes en el substituent fenílic terminal en posició *N*-imida del grup PDI: mentre que per al compost **XXIV** es tractava de cadenes polioxilades hidrofíliques (-Ar(OTEG)₃), en el cas del derivat **XXV** es van utilitzar cadenes alquíliques hidrofòbiques (-Ar(OC₁₂)₃). En canvi, i en tots dos casos, el substituent terminal del fragment d'oligotiofè era de natura hidrofòbica. Sorprenentment, quan es van nanoestructurar aquests dos sistemes es van obtenir fibres amb morfologies i fotoactivitats diferents. Així, es va observar que pel compost **XXIV** s'obtenien nanofibres més definides, més llargues i més ordenades que per al compost **XXV** (Figura 4.10 (b)). Això es va associar a la presència de diferents dominis hidrofòbics i hidrofílics, els quals ajuden a que les molècules s'auto-assemblin de forma més ordenada obtenint nanoestructures cristal·lines. En conseqüència, les mesures de fotoconductivitat realitzades van donar millors resultats per a les nanofibres formades a partir del compost **XXIV** (Figura 4.10 (c)), ja que el transport de càrregues a través del material era més eficient degut al major grau d'ordenament molecular.

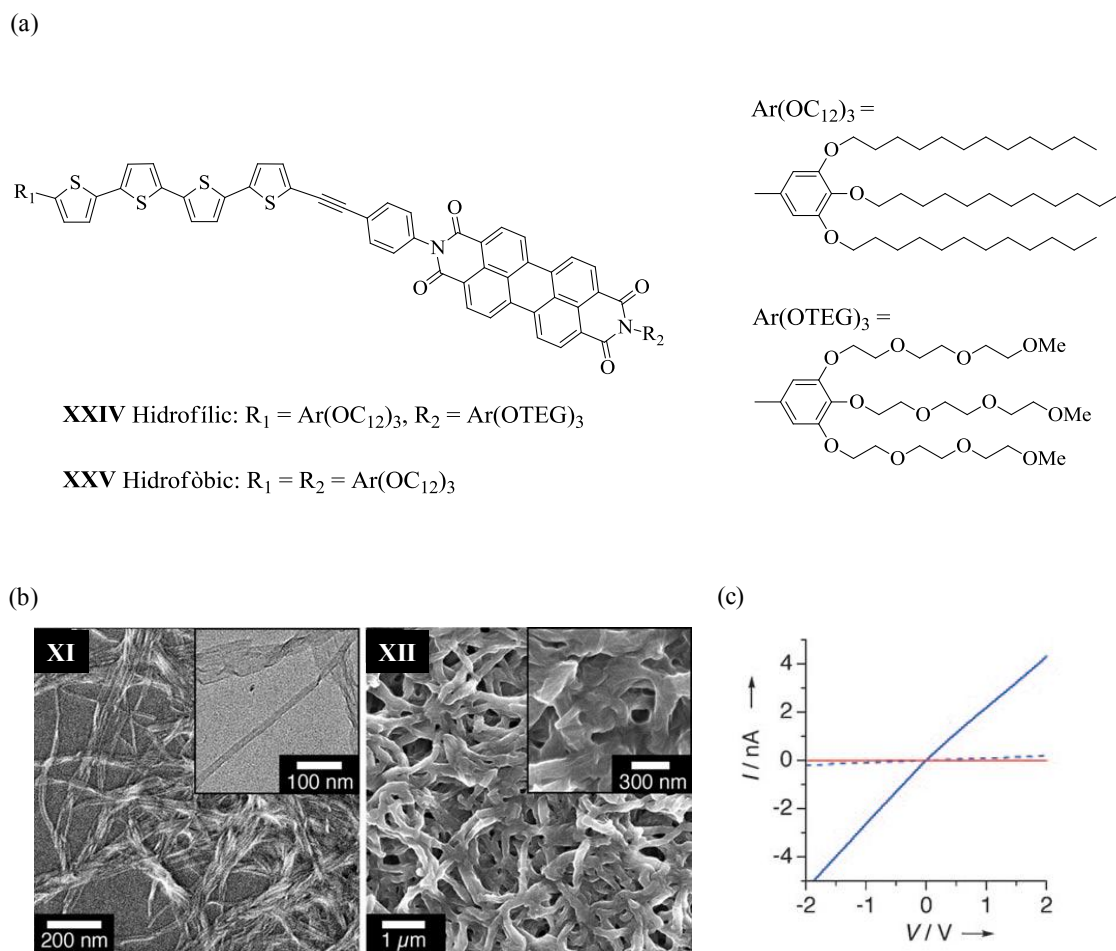


Figura 4.10. (a) Sistemes donador-acceptor d'electrons basats en perilendiimida i oligotiofens dissenyats per Li *et al.* amb diferents substituents hidrofílics i hidrofòbics introduïts a les posicions *N*-imida de la PDI. (b) Imatges de SEM de les nanofibres obtingudes per als compostos **XXIV** i **XXV**. (c) Corbes I-V mesurades per a les nanoestructures de **XXIV** (blau) i **XXV** (vermell a diferents condicions d'il·luminació: a la foscor (línies discontinües) i sota irradiació amb llum visible (línies contínues)).⁴⁶

D'aquests exemples i d'altres publicats a la bibliografia, es pot concloure que els nanomaterials 1D multicomponent de PDI formats per sistemes donador-acceptor d'electrons poden arribar a presentar excel·lents propietats de fotoconducció. Ara bé, per això és necessari un elevat ordenament supramolecular en que s'apilin de manera separada les seves unitats electró-acceptores i electró-donadores, la qual cosa facilita el transport de càrregues a través del material. Per tal d'aconseguir aquest objectiu modulant les propietats estructurals dels fluoròfors de PDI emprats, hi ha dos aspectes fonamentals en què es pot incidir: (i) disminuir l'impediment estèric creat pels seus substituents amb l'objectiu d'afavorir les interaccions de tipus π - π ; (b) introduir cadenes laterals hidrofíliques de manera que s'indueixi la segregació de les unitats electró-

acceptores i electró-donadores i, per tant, el seu apilament separat. Tenint en compte tots aquests aspectes, aquesta segona part del treball de tesi s'ha centrat en la preparació de nano- i microestructures 1D d'elevada fotoconductivitat basades en sistemes PDI-estilbè que presentin transferència electrònica fotoinduïda. El motiu pel qual es van escollir grups estilbè com a unitats electró-donadores en aquests materials va ser triple: (i) per l'experiència acumulada prèviament en la síntesi i caracterització d'aquests tipus de compostos (veure el capítol 3); (ii) per l'absència de precedents en què s'utilitzessin sistemes PDI-estilbè per a la preparació de nanoestructures fotoconductores; (iii) per la possibilitat de modular la fotoactivitat d'aquests materials mitjançant fotoisomerització *trans-cis* del grup estilbè.

4.2. Objectius

Tal i com s'ha comentat, l'objectiu final d'aquest capítol consisteix en la preparació de micro- i nanoestructures 1D fotoconductores mitjançant l'auto-assemblatge de sistemes perilendiimida-estilbè que presentin transferència electrònica fotoinduïda. Per tal d'assolir-lo, s'han dut a terme diversos tipus d'estudi:

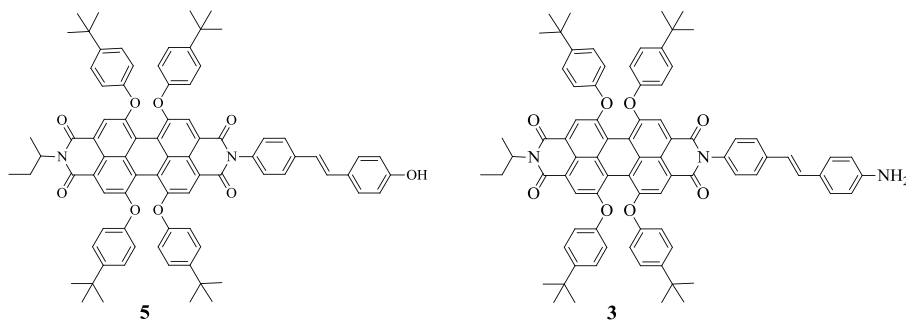
- (1) Disseny dels compostos PDI-estilbè d'interès i síntesi d'aquests compostos en aquells casos en què ha estat necessari;
- (2) Caracterització de les propietats òptiques i de la capacitat d'agregació d'aquests compostos en solució;
- (3) Assaig de diverses metodologies d'estructuració per a l'obtenció de les micro- i nanoestructures desitjades;
- (4) Anàlisi de la morfologia i les propietats electro-òptiques de les estructures obtingudes.

Pel que fa al primer d'aquests punts, és a dir, la selecció dels compostos PDI-estilbè objectiu, aquest procés s'ha dut a terme tenint en compte diversos aspectes: (i) l'existència de processos de transferència electrònica fotoinduïda entre les seves unitats constituents; (ii) la facilitat de síntesi i purificació per tal de poder-los preparar a gran escala; (iii) la seva capacitat d'auto-assemblatge modulada a través dels substituents introduïts als grups de perilendiimida i estilbè. S'ha de remarcar que aquests dos darrers punts acostumen a seguir tendències oposades, ja que una major tendència a l'agregació implica una menor solubilitat i, en conseqüència, una major dificultat de síntesi i purificació. És per aquest motiu que al llarg del nostre estudi s'han considerat tres conjunts diferents de compostos PDI-estilbè que es diferencien en aquestes propietats (Figura 4.11):

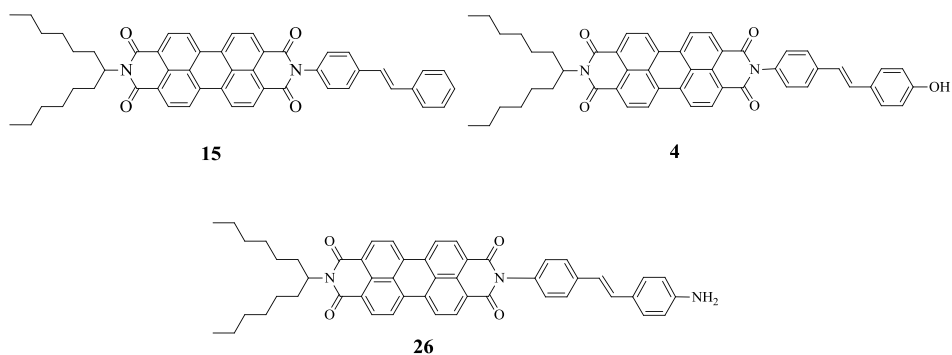
- (1a) Sistemes PDI-estilbè **5** i **3**, que haurien de presentar baixa capacitat d'auto-assemblatge degut a la introducció de grups voluminosos en posició *N*-imida i badia del grup perilendiimida;
- (1b) Sistemes PDI-estilbè **15**, **4** i **26**, que haurien de mostrar major capacitat d'auto-assemblatge en eliminar els grups voluminosos en posició badia del grup perilendiimida;

(1c) Sistemes PDI-estilbè **27**, **28** i **29**, per als que s'espera una gran capacitat d'auto-assemblatge degut a l'absència de grups voluminosos en posició *N*-imida i badia del grup perilendiimida.

1a



1b



1c

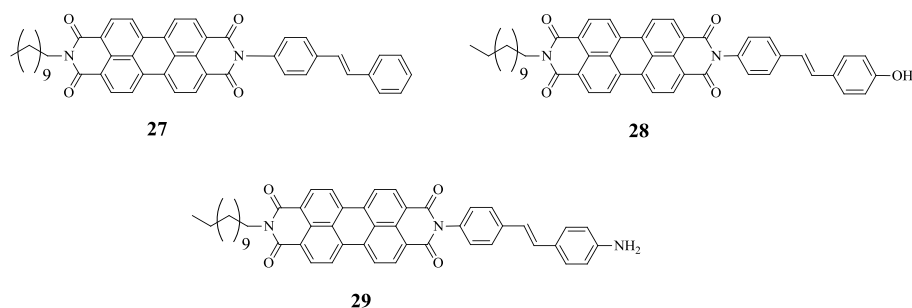


Figura 4.11. Estructures dels sistemes PDI-estilbè considerats en aquest treball per a formar micro- i nanoestructures 1D fotoconductores.

4.3. Resultats i discussió (I): Auto-assemblatge de sistemes perilendiimida-estilbè amb grups voluminosos a les posicions badia i N-imida

En vista a aplicacions futures, l'objectiu d'aquesta secció és utilitzar sistemes PDI-estilbè fàcilment sintetitzables i manipulables, per tal de construir micro- i nanoestructures 1D i estudiar la seva fotoconductivitat. Tal i com s'ha comentat, això implica introduir grups voluminosos en les posicions badia i *N*-imida del grup PDI que facin augmentar la solubilitat dels compostos resultants.

Tenint en compte aquests aspectes i els estudis realitzats al capítol 3, es van seleccionar els compostos **5** i **3** com a sistemes PDI-estilbè objectiu en aquest apartat (Figura 4.12). Aquests compostos estan formats per: (i) una unitat electró-acceptora de PDI amb grups 4-*tert*-butilfenoxi i *sec*-butil en posició badia i *N*-imida, respectivament, la qual cosa n'ha d'augmentar la solubilitat i, per tant, disminuir la capacitat d'auto-assemblatge; (ii) una unitat electró-donadora d'estilbè unida covalentment que presenta substituents amino o hidroxil en posició 4. Per una banda, aquests substituents disminueixen el potencial d'oxidació del grup estilbènic i afavoreixen l'existència de processos de tipus PET amb el grup perilendiimida, tal i com ja ha quedat demostrat al capítol 3. Per una altra banda, la introducció d'aquests substituents hidrofílics hauria de facilitar la segregació de les unitats electró-acceptores i electró-donadores durant els processos d'agregació, tal i com s'ha descrit per altres sistemes similars.⁴⁶ Així doncs, un cop escollits aquests sistemes PDI-estilbè i sintetitzats (veure capítol 3), es va procedir a investigar la seva capacitat d'auto-assemblatge.

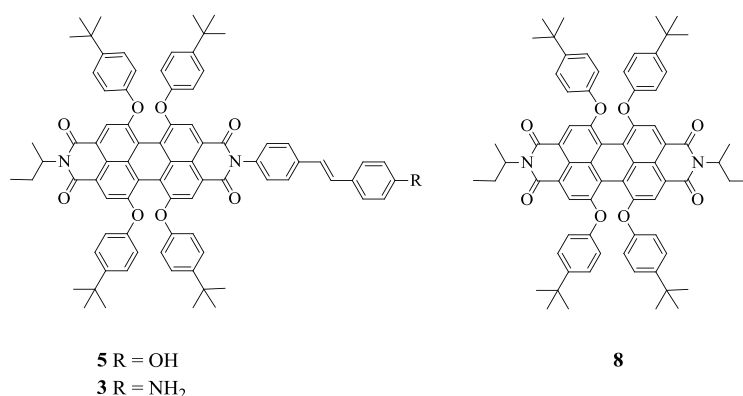


Figura 4.12. Estructura dels compostos PDI-estilbè amb grups voluminosos en posicions badia i *N*-imida que seran analitzats per a la preparació de micro- i nanoestructures 1D fotoconductores. A més a més, també es mostra l'estructura del fluoròfor de PDI **8** utilitzat com a referència al llarg d'aquests estudis.

4.3.1. Estudi de l'agregació en dissolució

Inicialment es va estudiar la tendència dels sistemes PDI-estilbè **5** i **3** i del compost de referència **8** a formar agregats en solució, ja que aquest comportament seria utilitzat a posteriori en la formació de micro- i nanoestructures. Amb aquest objectiu es van monitoritzar mitjançant mesures d'absorbància d'UV-Vis els canvis espectrals resultants d'addicionar quantitats creixents d'aquests compostos sobre un dissolvent en què presentaven baixa solubilitat (metanol). D'aquesta manera s'hauria d'afavorir l'auto-assemblatge i la formació d'agregats de **8**, **5** i **3**. Els resultats que es van obtenir en aquests experiments es mostren a la Figura 4.13.

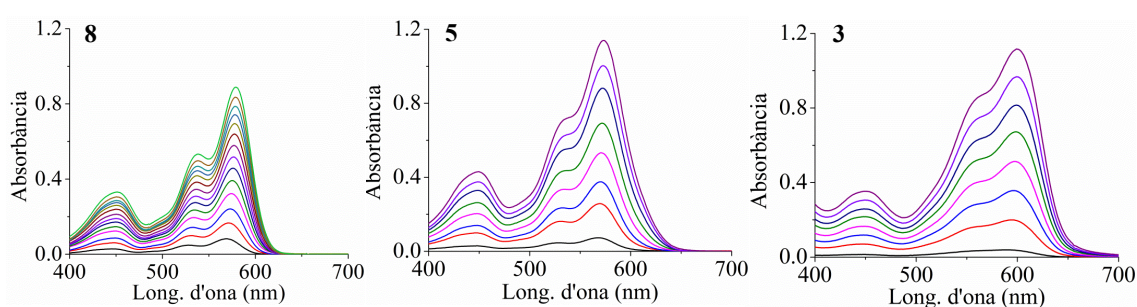


Figura 4.13. Variació de l'absorbància de: **8** en metanol amb l'addició de quantitats controlades d'aquest compost ($c_0 = 1 \times 10^{-5}$ M, addicions consecutives de $+1.0 \times 10^{-5}$ M); **5** en metanol amb l'addició de quantitats controlades d'aquest compost ($c_0 = 1 \times 10^{-5}$ M, $c_1 = 3 \times 10^{-5}$ M, i addicions consecutives de $+3.0 \times 10^{-5}$ M a partir d'aquest moment); **3** en metanol amb l'addició de quantitats controlades d'aquest compost ($c_0 = 1 \times 10^{-5}$ M, $c_1 = 3 \times 10^{-5}$ M, i addicions consecutives de $+3.0 \times 10^{-5}$ M a partir d'aquest moment). Les mesures han estat realitzades utilitzant una cubeta de 1 mm de camí òptic per tal de poder augmentar la concentració de les espècies analitzades.

És ben conegut que la formació d'agregats en solució de cromòfors orgànics com les perilendiimides condueix a l'aparició de noves bandes d'absorció a l'espectre d'UV-Vis diferents de les dels cromòfors aïllats.⁴⁷ Per tant, de produir-se processos d'agregació en augmentar la concentració de **8**, **5** i **3** en metanol, caldria observar canvis espectrals en les mesures espectrofotomètriques de les dissolucions d'aquests compostos. En aquest cas, però, aquests canvis espectrals no es van produir, tal i com es pot apreciar a la Figura 4.13. Això implica que **8**, **5** i **3** no tenen gaire tendència a auto-assemblar-se en dissolució, tot i utilitzar un dissolvent de baixa solubilitat i concentracions de fins a 2.1×10^{-4} M. Molt probablement, aquest resultat és degut a la presència dels grups voluminosos 4-*tert*-butilfenòxi a les posicions badia dels grups PDI

d'aquests compostos, que dificulten la formació d'agregats cofacials mitjançant interaccions π - π per impediment estèric.

Tenint en compte els precedents de la bibliografia, això hauria de dificultar la formació de nanoestructures 1D auto-assemblades de **8**, **5** i **3** mitjançant mètodes de bescanvi de dissolvent i faria necessari l'ús de motlles per tal d'induir l'obtenció d'aquest tipus de nanomaterials. Tot i així, es van decidir estudiar diferents metodologies per a la preparació de micro- i nanoestructures 1D d'aquests compostos.

4.3.2. Preparació i caracterització de micro- i nanoestructures

4.3.2. (a) Mètodes de bescanvi de dissolvents

En primer terme, es va assajar l'estructuració dels compostos **8**, **5** i **3** mitjançant les tres metodologies de bescanvi de dissolvents descrites a la introducció d'aquest capítol: bescanvi ràpid de dissolvents, bescanvi per transferència de fase i bescanvi per difusió de vapors. En tots els casos, es va utilitzar cloroform com a dissolvent inicial de les molècules d'interès i metanol com a dissolvent de baixa solubilitat per a induir-hi l'auto-assemblatge supramolecular. Malauradament, en cap cas es va observar la formació de micro- o nanoestructures 1D amb forma definida. Com a exemple, a la Figura 4.14 es mostren imatges representatives de microscòpia electrònica dels materials desestructurats obtinguts amb el mètode de bescanvi de dissolvents per difusió de vapor, el qual hauria de ser el més adient per afavorir l'auto-assemblatge de grups PDI amb elevat impediment estèric com és el cas de **8**, **5** i **3**. Però, fins i tot en aquest cas en què el bescanvi de dissolvents es fa molt lentament, no es va poder induir la micro- o nanoestructuració dels compostos considerats. Aquest resultat està en consonància amb els estudis d'agregació realitzats en solució, que mostraven una gran solubilitat dels derivats de PDI amb grups 4-*tert*-butilfenoxi a les posicions badia i, per tant, una molt poca tendència a auto-assemblar-se.

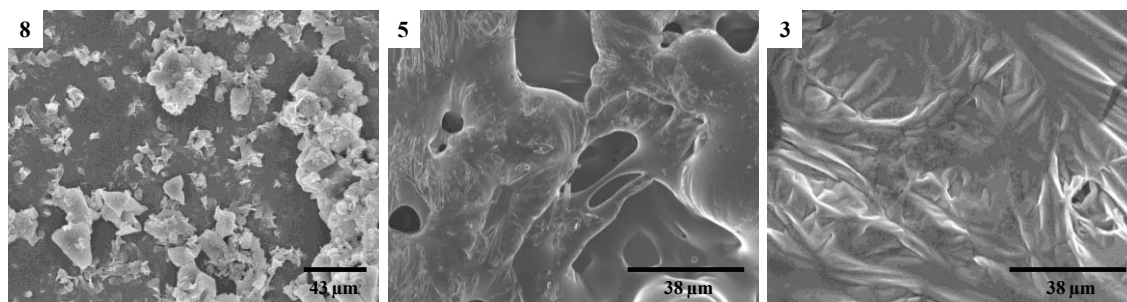


Figura 4.14. Imatges de SEM del material desestructurat obtingut utilitzant el mètode de bescanvi de dissolvents per difusió de vapor per als compostos **8**, **5**, i **3**.

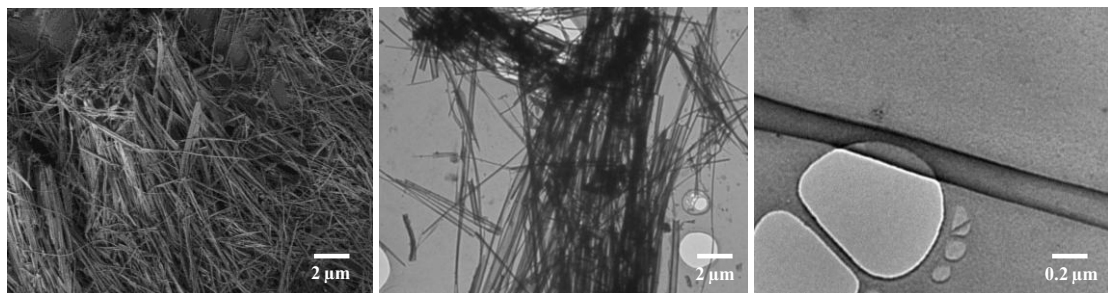
4.3.2. (b) Mètode dels motlles d'òxid d'alumini

En el cas de treballar amb compostos amb poca capacitat d'auto-assemblatge, l'ús de motlles d'alúmina per a induir la formació de materials nanoestructurats és una bona alternativa als mètodes d'estructuració per bescanvi de dissolvents. De fet, tal i com s'ha comentat a la introducció d'aquest capítol, s'ha descrit la formació de nanoestructures 1D de derivats de PDI amb grups voluminosos en posició badia mitjançant aquest tipus de motlles.^{38b} En conseqüència, aquesta metodologia es va assajar per als compostos **8**, **5** i **3**, utilitzant motlles d'òxid d'alumini amb porus de 200 nm de diàmetre i 15 μm de longitud i vapors de CHCl₃ durant l'etapa de “solvent vapor annealing”. Tal i com es pot veure a les imatges de microscòpia electrònica de la Figura 4.15, això va permetre en tots els casos l'obtenció de nanoestructures 1D amb dimensions similars a les dels porus del motlle. Per tal d'identificar el mètode de preparació obtingut i el compost utilitzat, a partir d'aquest moment ens referirem a aquestes nanoestructures com a **AAO_8**, **AAO_5** i **AAO_3**. Més endavant, aquest criteri serà utilitzat per a denominar la resta de micro- i nanoestructures obtingudes al llarg d'aquest capítol.

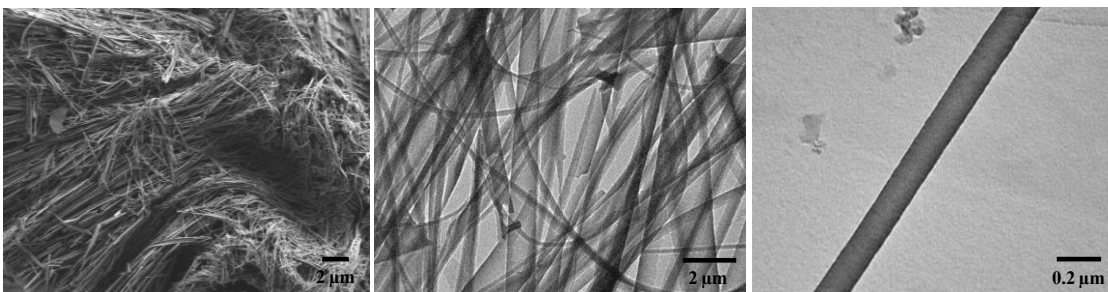
Tot i que pot intuir-se en algunes de les imatges de SEM enregistrades, l'estudi per microscòpia electrònica de transmissió (TEM) va permetre determinar sense cap tipus d'ambigüïtat que **AAO_8**, **AAO_5** i **AAO_3** tenien morfologia de nanotub, ja que presentaven un interior buit i una escorça de ~3 nm de gruix. Aquest resultat ja havia estat observat amb anterioritat en la nanoestructuració d'altres compostos mitjançant aquest tècnica,^{38b} la qual cosa havia estat associada a l'elevada energia superficial dels porus d'òxid d'alumini, que és sovint superior a la magnitud de les interaccions

supramoleculares que poden formar els compostos que s'hi introdueixen. És per aquest motiu que, durant la càrrega del motlle amb les espècies moleculars d'interès, aquestes tenen una major tendència a recobrir la superfície interna dels porus que a formar estructures sòlides; és a dir, tenen una major tendència a formar nanotubs. A continuació, i en funció de quina és la concentració de molècules introduïdes, la magnitud de les seves forces intermoleculares, i la seva solubilitat en els vapors del dissolvent escollit en l'etapa de "solvent vapor annealing", els processos de reorganització supramolecular que es produeixen dins dels porus poden arribar a permetre la transformació de les nanoestructures tubulars obtingudes inicialment en nanofibres sòlides. En el nostre cas, però, era d'esperar que la quantitat màxima de molècules que es podrien introduir als porus del motlle estigués seriosament limitada per la baixa solubilitat de la majoria de sistemes PDI-estilbè a considerar en aquest apartat de la tesi. Per tant, es preveia que només es pogués assolir la formació de nanotubs (i no de nanofibres) en la majoria dels casos. És per aquest motiu que es va decidir no explorar modificacions de les condicions experimentals emprades en l'estructuració de **8**, **5** i **3** que permetessin la fabricació de nanofibres d'aquests compostos (Figura 4.15).

AAO_8



AAO_5



AAO_3

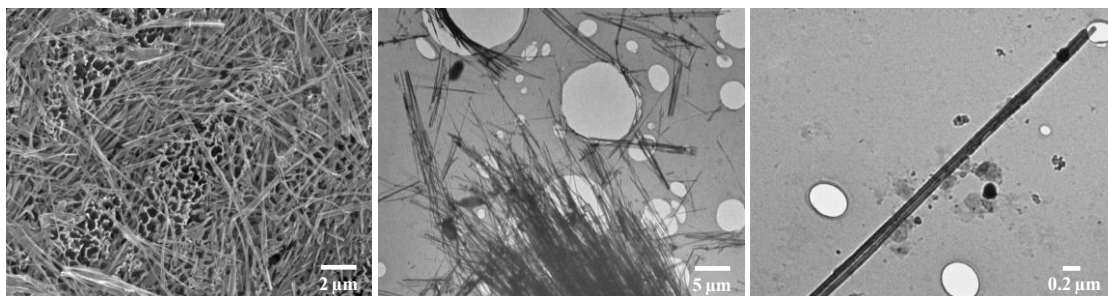


Figura 4.15. Imatges de SEM i TEM dels nanotubs formats utilitzant el mètode d'estructuració per ús de motlles d'alúmina per als compostos **8**, **5** i **3**.

En una segona etapa, els experiments de microscòpia electrònica van ser utilitzats per a avaluar mitjançant difracció d'electrons la cristal·linitat de les nanoestructures formades. Això ens va permetre realitzar aquest estudi d'una manera ràpida i local, i sense necessitar les majors quantitats de materials requerides per a experiments de difracció de raigs X. Tal i com es mostra a la Figura 4.16 per a **AAO_5**, no es va observar cap patró de difracció definit en irradiar nanotubs individuals dels materials preparats amb el feix d'electrons. Per tant, aquest resultat semblava indicar un molt baix grau d'ordenament molecular als nanotubs obtinguts per a **8**, **5** i **3**.

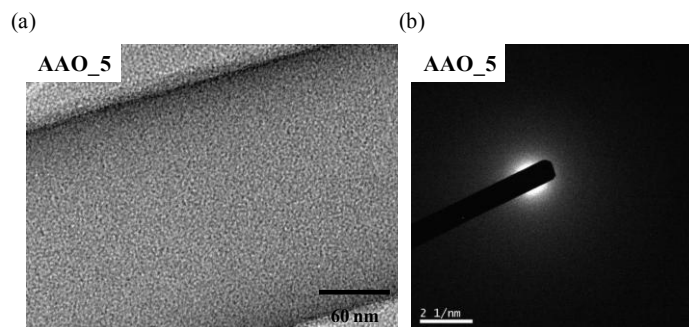


Figura 4.16. (a) Imatge de TEM d'un nanotub d'AAO_5. (b) Imatge de difracció d'electrons d'aquest nanotub.

Una altra possible explicació a l'absència observada de patrons de difracció d'electrons podria ser la baixa intensitat d'aquests senyals degut a la poca quantitat de molècules contingudes a l'escorça dels nanotubs analitzats. Per aquest motiu, es va decidir realitzar un segon tipus d'experiments per a investigar l'ordenament supramolecular dins de les nanoestructures preparades. En aquests experiments, es va explotar el caràcter luminescent dels nanotubs preparats, tal i com es va poder demostrar mitjançant mesures de fluorescència en suspensió aquosa. Així, tot i que l'emissió dels compostos **5** i **3** està fortament desactivada per processos de transferència electrònica fotoinduïda (veure capítol 3), es va poder mesurar-ne la fluorescència dins dels nanotubs d'AAO_5 i AAO_3. Com es pot observar a la Figura 4.17 (a), es van obtenir espectres de fluorescència amples, poc intensos i desplaçats cap al vermell per aquests materials i AAO_8 respecte del mesurat per al fluoròfor de PDI de referència **8** en CHCl_3 . Aquests canvis són indicatius de la formació d'excímers de perilendiimida, espècies metaestables fluorescents que es formen únicament a l'estat excitat quan dues o més unitats de PDI s'apropen a molt curtes distàncies i en arranament de tipus cofacial.^{30,47} Degut a la seva menor energia que l'estat excitat S_1 dels fluoròfors de perilendiimida, aquests excímers acostumen a actuar com a centres on queda atrapada l'excitació electrònica del sistema i, per tant, des d'on es produeix l'emissió de fluorescència en agregats de PDI.⁴⁷

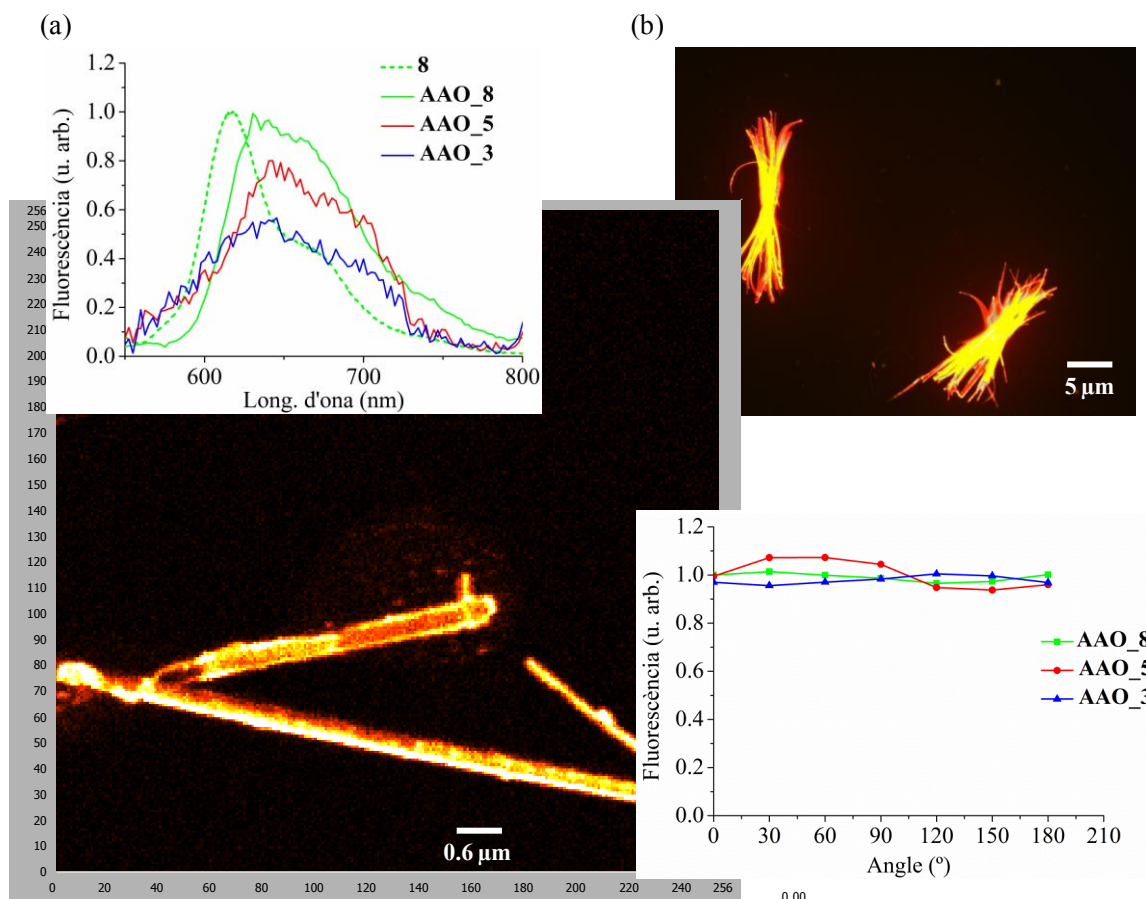


Figura 4.17. (a) Espectres d'emissió dels nanotubs formats amb els compostos **8**, **5** i **3** utilitzant el mètode d'ús de motlles d'alúmina ($\lambda_{\text{exc}} = 470$ nm). Com a referència, es mostra també l'espectre de fluorescència de **8** dissolt en CHCl_3 . (b) Imatge de fluorescència d'agregats de nanotubs d'**AAO_3** dipositats sobre un substrat de vidre. (c) Imatge de fluorescència d'un únic (o varis) nanotubs d'**AAO_3** dipositats sobre un substrat de vidre. (d) Dependència de la intensitat d'emissió de fluorescència de nanotubs aïllats d'**AAO_8**, **AAO_5** i **AAO_3** amb l'angle de polarització de la llum d'excitació linealment polaritzada ($\lambda_{\text{exc}} = 532$ nm).

El caràcter fluorescent dels nanotubs d' **AAO_8**, **AAO_5** i **AAO_3** es va preservar quan aquests materials es van depositar sobre substrats de vidre, la qual cosa va permetre la seva detecció mitjançant microscòpia de fluorescència (Figura 4.17 (b)). De fet, variant les concentracions de les suspensions de nanotubs depositades i les condicions de deposició emprades ("spin-coating") es va poder arribar a detectar l'emissió d'una (o varies)^b nanoestructures orientades de manera unívoca sobre el substrat (Figura 4.17 (c)). Això ens va permetre realitzar estudis de polarització de la

^b La resolució lateral (~ 200 nm) i axial (~ 750 nm) de la tècnica de microscòpia de fluorescència utilitzada no permet identificar clarament si les imatges obtingudes corresponen a un únic nanotub o a uns quants d'ells agregats de forma paral·lela.

llum d'excitació per aquests nanotubs aïllats per tal d'estudiar-ne l'ordenament supramolecular mitjançant mesures de microscòpia confocal de fluorescència, tal i com s'havia descrit prèviament a la bibliografia.^{48,49} Aquests experiments consisteixen en mesurar la variació de la intensitat d'emissió de fluorescència de les nanoestructures d'interès amb la polarització lineal de la llum d'excitació. Degut a que la probabilitat d'absorció dels fluoròfors de PDI que formen part dels nanotubs ha de dependre de l'orientació relativa entre els seus moments de transició^c i el pla de polarització de la llum,⁵⁰ s'hauria d'observar una modulació de l'absorció (i per tant, de l'emissió mesurada) amb la polarització en el cas de que les molècules estiguin ordenades de manera preferencial al material: la intensitat de fluorescència hauria de ser màxima per a orientacions relatives paral·leles i mínima per a orientacions relatives perpendiculars. Els resultats obtinguts en aquests estudis es mostren a la Figura 4.17 (d). Com s'hi pot observar clarament, només es va enregistrar una molt petita modulació de l'emissió de fluorescència d'AAO_8, AAO_5 i AAO_3 en variar 90° l'angle de la polarització lineal de la llum d'excitació (< 10%). Per tant, tal i com ja indicaven els experiments de difracció d'electrons, es va concloure que el grau d'ordenament molecular als nanotubs d'aquests materials era molt baix.

Per tal d'augmentar la cristal·linitat dels nanotubs preparats a partir de **8**, **5** i **3**, es van dur a terme nous experiments d'estructuració amb motlles porosos d'alúmina variant les condicions de l'etapa de "solvent vapor annealing" (temps, dissolvent, temperatura). En cap cas, però, es van obtenir nanotubs amb elevat grau d'ordenament molecular. Tal i com s'ha comentat amb anterioritat, aquest resultat es va associar a l'impediment estèric que presenta l'agregació cofacial d'aquests compostos mitjançant interaccions de tipus π com a conseqüència del grups laterals voluminosos introduïts a les posicions badia de les unitats de PDI. És per aquest motiu que es van decidir abandonar els estudis d'estructuració d'aquest tipus de sistemes i iniciar-ne de nous per a compostos PDI-estilbè que presentessin menor impediment estèric a l'agregació.

^c El moment de transició per a la banda d'absorció S_0-S_1 de PDIs és essencialment paral·lel a l'eix longitudinal d'aquestes molècules que uneix els seus dos grups imida.

4.4. Resultats i discussió (II): Auto-assemblatge de compostos basats en sistemes perilendiimida-estilbè sense grups voluminosos a les posicions badia

Com a primer pas per a reduir l'impediment estèric dels sistemes PDI-estilbè utilitzats en la preparació de micro- i nanoestructures fotoconductores, es va decidir eliminar els grups voluminosos laterals de les posicions badia de les unitats de perilendiimida. Tot i així, es va mantenir la cadena alquílica ramificada en posició *N*-imida d'aquests grups, per tal d'augmentar-ne la solubilitat i afavorir-ne la síntesi i el posterior processat. A més a més, i tal i com ja s'havia fet a l'apartat anterior, es va optar per introduir grups hidrofílics a la posició 4 de les unitats d'estilbè amb l'objectiu d'afavorir l'agregació ordenada dels compostos preparats. Tenint en compte totes aquestes premisses, es van dissenyar els sistemes PDI-estilbè **15**, **4** i **26**, que conjuntament amb el compost de referència **23** seran utilitzats en la preparació de noves micro- i nanoestructures (Figura 4.18).

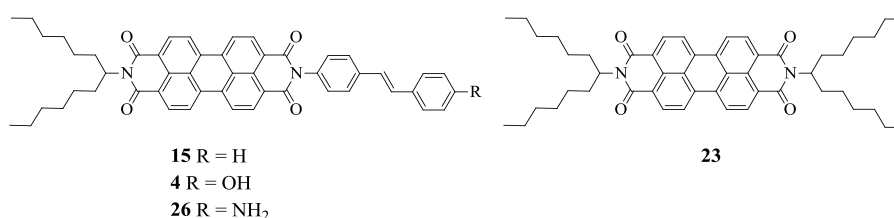


Figura 4.18. Compostos PDI-estilbè sense grups voluminosos en posició badia dissenyats per a la preparació de micro- i nanoestructures fotoconductores. A més a més, també es mostra l'estructura del fluoròfor de PDI **23** utilitzat com a referència.

Els tres compostos **15**, **4** i **26** estan constituïts per una unitat electró-donadora d'estilbè unida covalentment a una unitat electró-acceptora de PDI, on a la posició *N*-imida s'ha introduït una cadena ramificada de 13 carbonis per augmentar-ne la solubilitat. S'ha de remarcar que en eliminar els grups 4-*tert*-butilfenoxi lleugerament electró-donadors de les posicions badia dels fluoròfors de PDI d'aquests compostos, cal esperar que els seus grups perilendiimida presentin una major capacitat de reducció. Per tant, els processos de transferència electrònica fotoinduída haurien d'estar afavorits en aquests sistemes PDI-estilbè respecte dels emprats en l'apartat anterior. És per aquest motiu que es va considerar l'ús d'unitats d'estilbè sense substituents –OH i –NH₂ i, en conseqüència, amb major potencial d'oxidació.

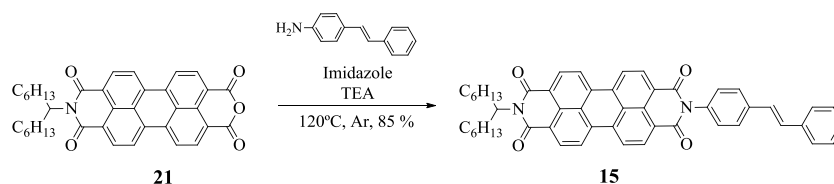
Dels tres compostos objectiu, únicament **4** havia estat sintetitzat prèviament al llarg de la tesi (veure capítol 3). En el cas del compost **15**, tot i que també havia estat objecte d'estudi a la primera part d'aquest treball, s'havia usat els resultats prèviament obtinguts en el treball de tesi del Dr. Rafael Sánchez al nostre grup.⁵¹ En aquest cas, però, va caler sintetitzar-ne més quantitat. Finalment, el compost **26** va haver de ser preparat ex novo, ja que presenta diferències estructurals en la cadena alquílica ramificada lateral respecte de l'interruptor molecular **2** prèviament sintetitzat. Pel que fa al fluoròfor de referència **23**, ja havia estat preparat i caracteritzat òpticament en aquest treball de tesi (veure capítol 3).

Així doncs, i abans d'entrar en la descripció dels estudis d'agregació i estructuració dels nous sistemes PDI-estilbè seleccionats, a continuació es comenta breument la síntesi dels compostos **15** i **26**.

4.4.1. Síntesi dels compostos per a formar micro- i nanoestructures

4.4.1. (a) Síntesi del compost **15**

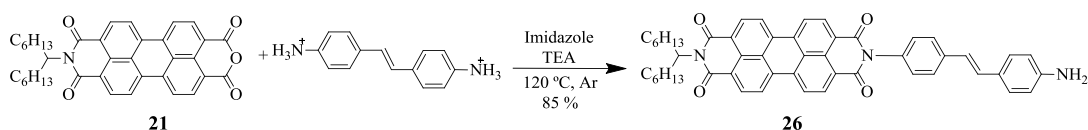
Per a la síntesi del compost **15** es va seguir la mateixa metodologia sintètica utilitzada prèviament al nostre grup de recerca, la qual estava inspirada en el procediment descrit per Langhals *et al* per a la preparació de perilendiimides asimètriques.⁵² En aquest cas concret, la metodologia emprada va consistir en la introducció de la unitat estilbènica d'interès per mitjà d'una reacció de condensació entre l'amina aromàtica comercial 4-aminoestilbè amb la perilenmonoimida *N*-alquílica **21** prèviament preparada al capítol 3 de la tesi (Esquema 4.1). Això va permetre obtenir el producte desitjat **15** en una sola etapa i amb un rendiment del 85 %. Aquest compost va ser caracteritzat per ¹H RMN, obtenint-se una bona comparació amb els resultats previs del nostre grup.⁵¹



4.4.1. (b) Síntesi del compost 26

Per la síntesi de **26** es va seguir la mateixa metodologia utilitzada per al compost **2** preparat en el capítol anterior, tenint en compte únicament la diferència en la llargada de la cadena alquíllica lateral introduïda a la posició *N*-imida de tots dos derivats de PDI: de 13 àtoms de carboni en el cas del **26** en lloc dels 26 àtoms de carboni del compost **2**, amb la qual cosa es volia disminuir l'impediment estèric associat i afavorir l'auto-assemblatge supramolecular.

De la mateixa manera que en el cas anterior, l'intermedi clau per obtenir el sistema PDI-estilbè **26** desitjat consistia en la perilenmonoimida **21** amb la cadena alquíllica lateral ramificada C-13. Com que aquest compost ja havia estat sintetitzat anteriorment (veure capítol 3), l'única etapa que restava era la reacció de condensació entre **21** i l'amina corresponent. Així doncs, es va fer reaccionar l'intermedi **21** amb el dihidroclorur comercial de l'amina aromàtica 4,4'-diaminoestilbè en medi bàsic (Esquema 4.2), el que va permetre l'obtenció del producte **26** amb un rendiment del 85 % després de la posterior purificació per cromatografia en columna. Aquest compost va ser analitzat per ^1H RMN, ^{13}C RMN, espectroscòpia d'IR i espectrometria de masses, demostrant-se així de manera unívoca la seva obtenció.



Esquema 4.2. Síntesi del compost **26**.

Un cop sintetitzats tots els sistemes PDI-estilbè d'interès **15**, **4** i **26**, es van estudiar les seves propietats òptiques en dissolució. En aquest cas, però, l'objectiu no era únicament investigar els processos d'agregació d'aquestes molècules, sinó també comprovar que actuaven com a parells donador-acceptor d'electrons fotoinduïts. Si bé això ja s'havia demostrat al capítol anterior per al compost **4**, en aquest punt calia fer el mateix per a **15** i **26**.

4.4.2. Caracterització de les propietats òptiques en dissolució

4.4.2. (a) Processos de transferència electrònica fotoinduïda als composts **15** i **26**

En primer terme, es van estudiar les propietats d'absorbància i fluorescència dels compostos **15** i **26** que, per comparació amb les del fluoròfor de referència **23** (ja estudiat al capítol 3), havien de permetre demostrar l'existència de processos de tipus PET entre les seves unitats d'estilbè i PDI. Tal i com es pot observar a la Figura 4.19 (a), els espectres d'absorbància UV-Vis enregistrats per a **15** i **26** mostren la presència de les quatre bandes d'absorció característiques dels derivats de PDI sense grups laterals en posició badia a $\lambda = 520, 485, 455$ i 430 nm. Totes elles corresponen a diferents bandes vibròniques de la transició $S_0 \rightarrow S_1$ d'aquest tipus de cromòfor.⁵³ A més a més, també s'observa una banda a $\lambda_{\max} = 307$ i 340 nm en els espectres d'absorbància de **11** i **26**, respectivament, que està associada a la transició $S_0 \rightarrow S_1$ de la unitat de *trans*-estilbè d'aquests compostos. Per tant, tal i com s'ha comentat al capítol 3, això demostra que tots dos grups constituents de les molècules **15** i **26** estan electrònicament desacoblats al seu estat fonamental i, en conseqüència, els seus espectres d'absorbància electrònica són una combinació de les bandes associades a cadascun d'aquests grups per separat.

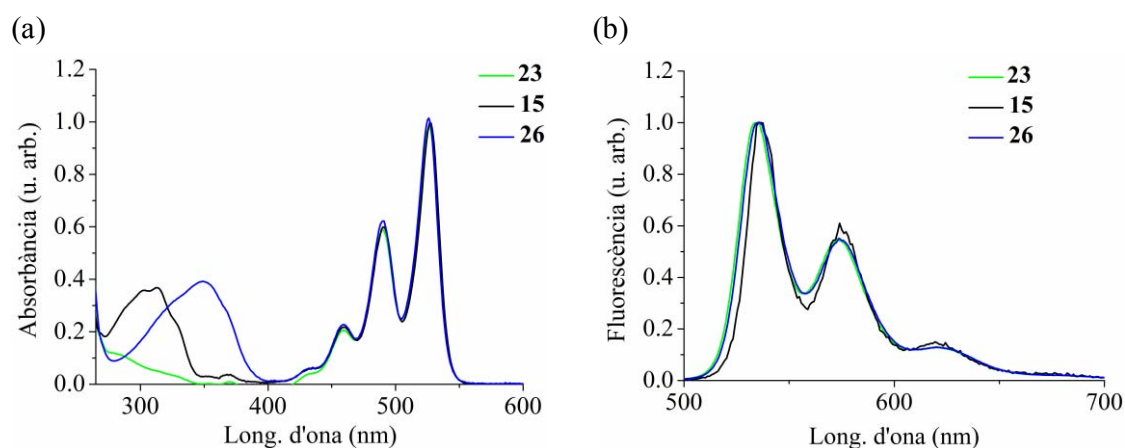


Figura 4.19. (a) Espectres d'absorbància d'UV-Vis de **23**, **15** i **26** ($c_{23} = c_{15} = c_{26} = 10^{-6}$ M en CHCl_3). (b) Espectres d'emissió de fluorescència a $\lambda_{\text{exc}} = 480$ nm de **23**, **15** i **26** ($c_{23} = c_{15} = c_{26} = 10^{-6}$ M en CHCl_3). En tots els casos els senyals d'absorbància i fluorescència s'han normalitzat a la unitat en el màxim de cada espectre.

A continuació, es va estudiar el comportament fluorescent dels compostos **15** i **26**, els espectres d'emissió dels quals es mostren a la Figura 4.19 (b). Aquests dos compostos i el de referència **23** mostren espectres d'emissió de fluorescència molt

similars amb màxims a $\lambda = 535, 574$ i 623 nm, els quals corresponen a diferents bandes vibròniques de la transició electrònica $S_1 \rightarrow S_0$ de la unitat de PDI. A més a més, es van mesurar els valors de Φ_f de **15** i **26** en una sèrie de dissolvents amb diferents constants dielèctriques, un tipus de mesura que és sovint utilitzada per tal d'identificar l'efecte dels processos PET en la desactivació de l'emissió de compostos fluorescents. Els resultats obtinguts es mostren a la Taula 4.1 i Figura 4.20. Clarament, $\Phi_{f,23} \sim 1$ per a qualsevol dels dissolvents considerats, tal i com s'ha descrit al capítol 3. En canvi, es van obtenir comportaments totalment diferents per als sistemes PDI-estilbè **15** i **26**. Per una banda, $\Phi_{f,26}$ pren valors propers a zero per a tots els dissolvents utilitzats, mentre que per a **15** s'observa una disminució del rendiment quàntic d'emissió en augmentar la constant dielèctrica del medi fins a $\epsilon_{\text{dissolvent}} = 5$. A partir d'aquest valor, $\Phi_{f,15}$ és pràcticament zero.

Taula 4.1. Rendiments quàntics de fluorescència de **23**, **11** i **26** en diferents dissolvents.

Dissolvent	ϵ_s	$\Phi_{f,23}$	$\Phi_{f,15}$	$\Phi_{f,26}$
Ciclohexà:toluè 1:1	2.20	0.970	0.280	-
Ciclohexà:toluè 1:2	2.25	-	-	0.005
Toluè	2.38	1.00	0.160	-
Toluè:CHCl ₃ 1:1	3.60	-	0.040	-
CHCl ₃	4.81	1.00	0.020	0.008
DCE	10.4	1.00	0.020	0.012
CH ₃ CN	37.5	1.00	0.018	0.013

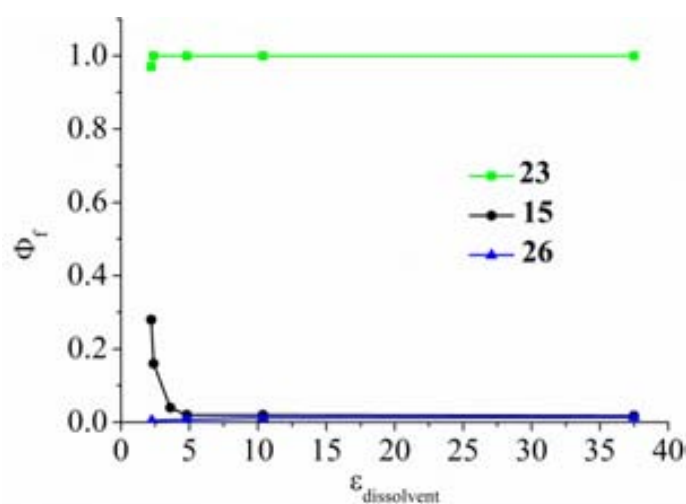


Figura 4.20. Dependència de Φ_f de **23**, **15** i **26** amb la constant dielèctrica del dissolvent.

Tal i com s'ha discutit en profunditat al capítol 3 per a compostos anàlegs, això demostra l'existència de processos PET en irradiar els compostos **15** i **26**, el que condueix a una desactivació significativa de la fluorescència del seu grup PDI. De fet, utilitzant els valors de potencials de reducció i oxidació mesurats al capítol anterior per a les unitats de perilendiimida ($E_{pc1}^{\circ} = -0.58$ V), *trans*-estilbè ($E_{pa1} = +1.57$ V) i *trans*-aminoestilbè ($E_{pa1} = +0.80$ V), és d'esperar que aquests processos PET estiguin termodinàmicament afavorits i que es donin amb major facilitat per al cas del compost **26** degut al caràcter electró-donador del substituent amino introduït al grup estilbè. Per tant, aquest sistema es comporta com el derivat hidroxilat **4** (veure capítol 3), de manera que processos de transferència electrònica fotoinduïda seguits de la recombinació de càrregues corresponent esdevenen la principal via de relaxació de l'estat electrònicament excitat de la seva unitat de PDI. En canvi, la menor probabilitat esperada per aquests processos a **15** justifica que aquest compost encara presenti valors apreciables de rendiment quàntic d'emissió en medis prou apolars. En qualsevol cas, es pot concloure que tots tres compostos d'interès en aquest apartat, **15**, **4** i **26**, es comporten com a sistemes donador-acceptor d'electrons fotoinduïts, a on la fotoexcitació del seu grup perilendiimida condueix a la transferència desitjada d'un electró des de la unitat estilbènica unida covalentment.

4.4.2. (b) Estudi de l'agregació en dissolució

En segon terme, es va estudiar la tendència dels compostos d'interès **15**, **4** i **26** i de referència **23** a formar agregats en dissolució, ja que aquest comportament seria utilitzat a posteriori en la formació de micro- i nanoestructures. Tal i com s'ha explicat anteriorment en aquest capítol, aquest estudi es va realitzar monitoritzant mitjançant mesures d'absorbància d'UV-Vis els canvis espectrals resultants d'afegir quantitats creixents dels compostos sobre un dissolvent en què aquests presenten baixa solubilitat. D'aquesta manera s'hauria d'afavorir l'auto-assemblatge i la formació d'agregats per a tots aquests productes. En concret, el dissolvent escollit va ser metanol:CHCl₃ 95:5 per a **15**, **4** i **26** i metanol:CHCl₃ 99:1 per a **23**. Els resultats obtinguts en aquests experiments es mostren a la Figura 4.21.

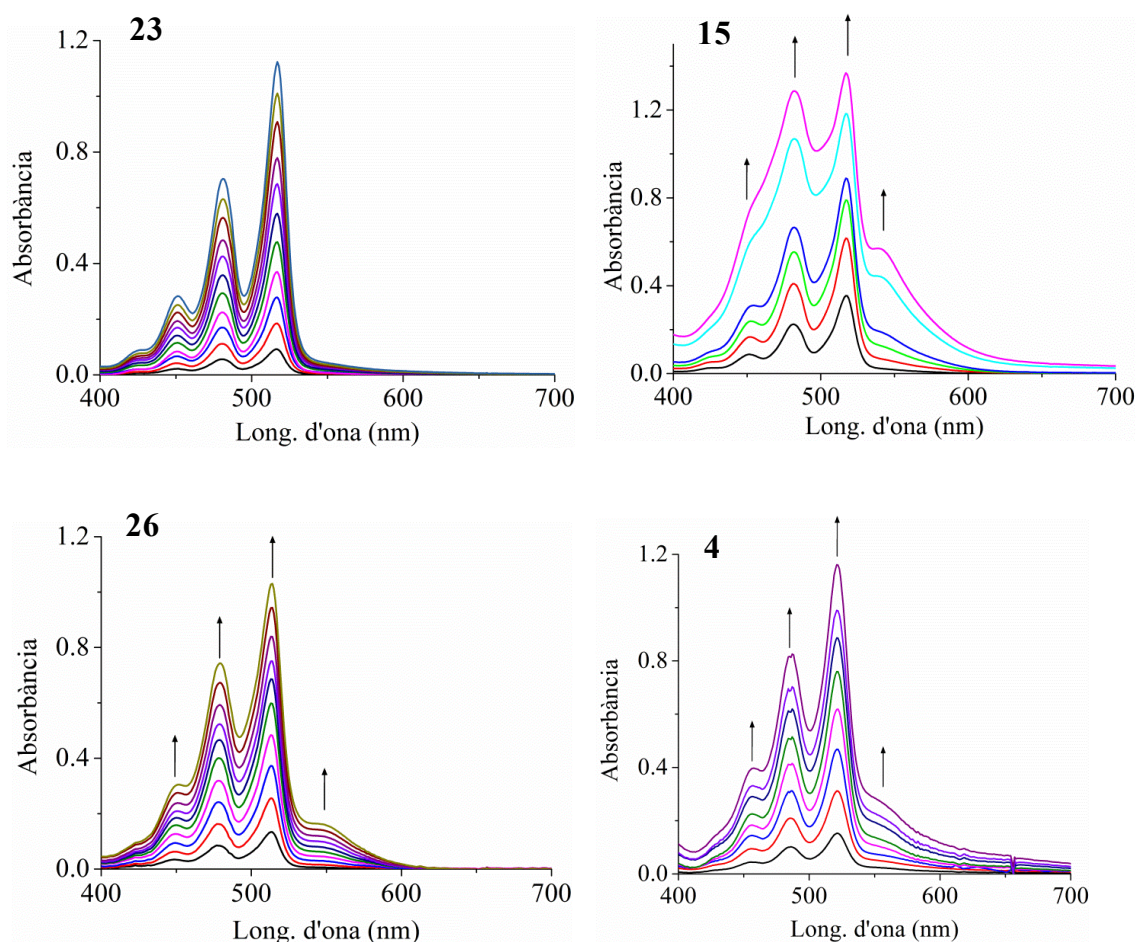


Figura 4.21. Variació de l'absorbància de **23** en metanol:CHCl₃ 99:1 amb l'addició de quantitats controlades d'aquest compost ($c_0 = 1 \cdot 10^{-6}$ M, addicions consecutives de $+1.0 \cdot 10^{-6}$ M); **15** en metanol:CHCl₃ 95:5 amb l'addició de quantitats controlades d'aquest compost ($c_0 = 4 \cdot 10^{-6}$ M, $c_1 = 8 \cdot 10^{-6}$ M, $c_2 = 9 \cdot 10^{-6}$ M, $c_3 = 1 \cdot 10^{-5}$ M, $c_4 = 1.5 \cdot 10^{-5}$ M, $c_5 = 2 \cdot 10^{-5}$ M); **4** en metanol:CHCl₃ 95:5 amb l'addició de quantitats controlades d'aquest compost ($c_0 = 1 \cdot 10^{-6}$ M, addicions consecutives de $+1.0 \cdot 10^{-6}$ M); **26** en metanol:CHCl₃ 95:5 amb l'addició de quantitats controlades d'aquest compost ($c_0 = 1 \cdot 10^{-6}$ M, addicions consecutives de $+1.0 \cdot 10^{-6}$ M). El sentit de la variació dels canvis espectrals observats amb l'addició dels compostos s'indica mitjançant fletxes.

Dins del rang de concentracions estudiades, a la Figura 4.21 s'observen dos comportaments ben diferents. En el cas del compost de referència **23**, no s'observen canvis espectrals apreciables en passar de $c = 1 \cdot 10^{-6}$ M a $1 \cdot 10^{-5}$ M en metanol:CHCl₃ 99:1, i l'espectre mesurat en tots els casos correspon fonamentalment a l'esperat per a fluoròfors de PDI aïllats. És a dir, no s'observa cap tipus d'indici d'agregació per aquest producte, molt probablement degut a l'augment de solubilitat associat a les dues cadenes alquíliques ramificades introduïdes en posició *N*-imida que dificulten les interaccions de tipus π per impediment estèric. En canvi, en substituir una d'aquestes

cadena per un derivat estilbènic a **15**, **4** i **26**, els canvis espectrals causats per l'augment de concentració sí que són apreciables. Així, només a concentracions prou baixes ($c_{4 \text{ i } 26} \sim 1 \cdot 10^{-6} \text{ M}$ i $c_{15} \sim 4 \cdot 10^{-6} \text{ M}$), els espectres enregistrats per aquests productes en metanol:CHCl₃ 95:5 són similars als mostrats a la Figura 4.19 en CHCl₃ i corresponen als d'aquestes espècies no agregades. A mesura que s'augmenta la concentració, però, s'observen en tots els casos canvis espectrals indicatius de la formació d'agregats de PDI:⁴⁷ (i) a concentracions de fins a $1 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, bàsicament s'observa l'aparició d'una nova banda d'absorbància desplaçada cap al vermell per a tots tres compostos ($\sim \lambda = 550 \text{ nm}$); (ii) a concentracions encara majors, que només van ser analitzades per al compost **15**, també s'observa un canvi en les intensitats relatives de les bandes vibròniques a $\lambda \sim 520$ i 485 nm de l'espectre de PDI, que es podria explicar en base a l'aparició d'una nova banda desplaçada cap al blau ($\lambda \sim 480 \text{ nm}$). Aquestes bandes són característiques dels nous estats excitònics formats per interacció entre els moments de dipol de transició de les unitats de PDI agregades a curtes distàncies i, per tant, demostren l'existència de processos d'auto-assemblatge de les molècules estudiades.⁴⁷ De fet, els canvis observats depenen, entre d'altres paràmetres, de l'orientació relativa dels moments de transició de les molècules veïnes que interaccionen entre si, per la qual cosa són indicatius del seu arranjament dins dels agregats formats.⁵⁴ Així, l'aparició de bandes d'absorbància desplaçades cap al vermell respecte de l'espectre de les espècies monomèriques s'associa a la formació d'agregats en que les molècules interaccionants es troben alineades colinealment (o més exactament, els seus moments de transició dipol); en canvi, desplaçaments cap al blau corresponen a orientacions paral·leles de tipus co-facial. Finalment, en cas de donar-se situacions intermèdies entre aquestes dues orientacions límit, cal esperar observar la formació de noves bandes d'absorbància amb desplaçaments tant batocròmics com hipsocròmics.⁴⁷ Aquesta és la situació enregistrada per **15** i, en el cas d'haver augmentat prou la concentració, probablement també per a **4** i **26**. En qualsevol cas, els resultats mostrats a la Figura 4.21 clarament demostren que la capacitat d'auto-assemblatge i agregació dels nous sistemes PDI-estilbè desenvolupats en aquest apartat és molt superior a la dels estudiats prèviament a la secció 4.3.1 d'aquest capítol.

Per tal d'estudiar amb major profunditat els agregats formats en solució per **15**, **4** i **26**, es va decidir mesurar la seva emissió de fluorescència. Per a fer-ho es van utilitzar les dissolucions finals obtingudes en l'experiment anterior per a **15**, **4** i **26** en

metanol:CHCl₃ 95:5. És important remarcar que aquestes dissolucions estaven constituïdes per una barreja d'espècies monomèriques i agregats d'aquests compostos, tal i com es pot observar per la combinació de diversos tipus de bandes d'absorbància a la Figura 4.21 (b)-(d). Per aquest motiu i poder discriminar la fluorescència emesa per aquests dos tipus d'espècies, l'emissió de les dissolucions d'interès es va mesurar a dues longituds d'ona d'excitació diferents: $\lambda_{exc} = 480$ nm, on absorbeixen tant els monòmers com els agregats de **15**, **4** i **26**, i $\lambda_{exc} = 560$ nm, on absorbeixen selectivament els agregats. En la Figura 4.22 es mostra el resultat obtingut per a la dissolució de $15 \cdot 2 \cdot 10^{-5}$ M en metanol:CHCl₃ 99:1, que és representatiu del comportament observat per als altres dos compostos.

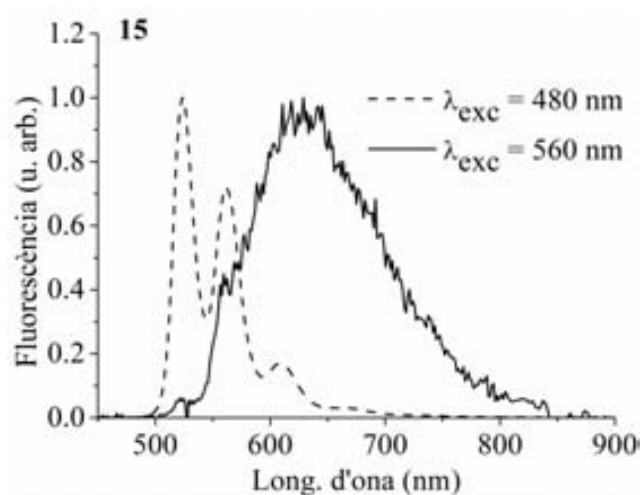


Figura 4.22. Emissió d'una solució de **15** en metanol:CHCl₃ 99:1 ($c_{15} = 2 \cdot 10^{-5}$ M) a $\lambda_{exc} = 480$ nm i 560 nm. La intensitat de fluorescència s'ha normalitzat a la unitat al màxim de l'espectre en cada cas.

L'espectre de fluorescència de les solucions de **15**, **4** i **26** en metanol:CHCl₃ 95:5 a $\lambda_{exc} = 480$ nm és idèntic al de les espècies monomèriques d'aquests compostos, tal i com es pot observar comparant la Figura 4.22 amb la Figura 4.21. Per tant, el valor de Φ_f dels agregats formats ha de ser molt inferior al de **15**, **4** i **26**, ja que no s'observa cap banda d'emissió addicional. En canvi, a $\lambda_{exc} = 560$ nm s'obté un espectre d'emissió de fluorescència ample, desestructurat i desplaçat cap al vermell en tots els casos, que només pot correspondre als agregats d'aquests compostos. Tal i com s'ha comentat prèviament, aquest tipus d'espectre és indicatiu de la formació d'excímers de perilendiimida resultants de l'agregació d'aquestes espècies i, per tant, aquest resultat és conseqüent amb els canvis espectrals d'absorbància que s'observen per a **15**, **4** i **26** a la Figura 4.21.^{30,47}

4.4.3. Preparació i caracterització de micro- i nanoestructures

4.4.3. (a) Mètodes de bescanvi de dissolvents

En vista de la tendència de **15**, **4** i **26** a formar agregats en solució, es va decidir aplicar els mètodes de bescanvi de dissolvents per a la preparació de micro- i nanoestructures 1D d'aquests compostos. En concret, es van explorar les diferents metodologies d'aquest tipus comentades a la introducció d'aquest capítol i que es diferencien en l'escala de temps en què es produeix el bescanvi de dissolvents i, per tant, els processos d'auto-assemblatge molecular. D'aquests tres mètodes, els dos que es duen a terme amb major velocitat de bescanvi (BR i TF) no van donar resultats satisfactoris per a cap dels compostos assajats. Això es fa palès clarament a la Figura 4.23 (a)-(c), en què es mostren imatges de SEM dels agregats obtinguts per al compost de referència **23** amb el mètode de bescanvi ràpid de dissolvents i per als sistemes PDI-estilbè **15** i **4** amb el mètode de bescanvi per transferència de fase. Com s'hi pot observar, es van obtenir materials desestructurats en tots els casos.

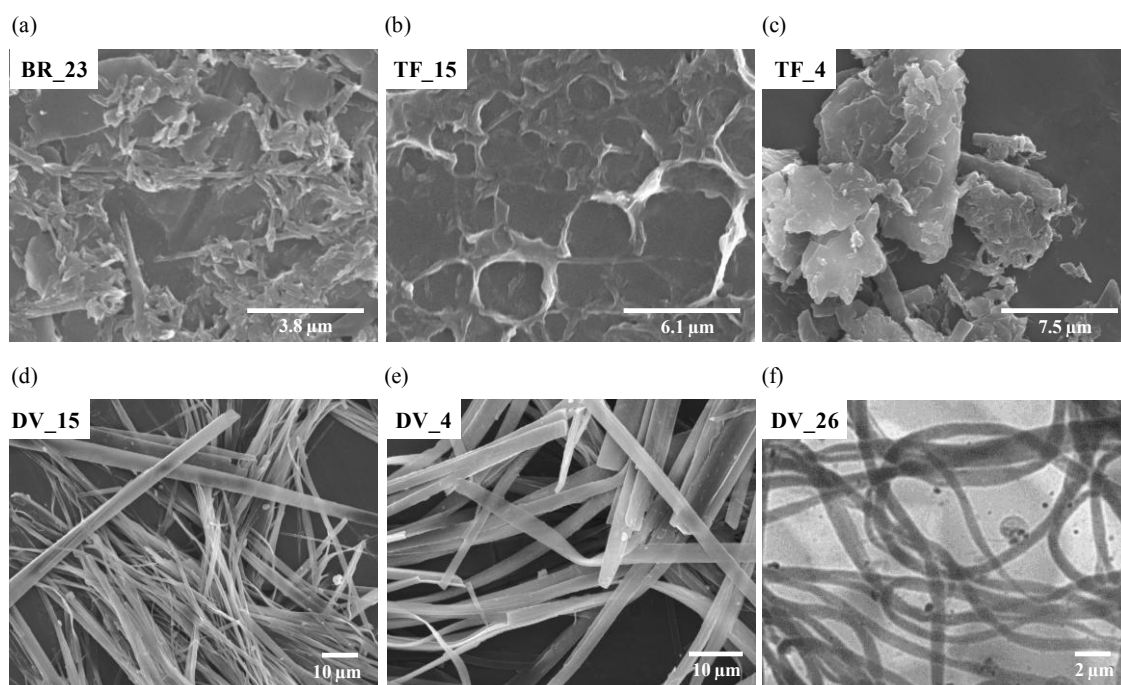


Figura 4.23. Imatges de SEM i TEM dels materials obtinguts en assajar mètodes d'estructuració per bescanvi de dissolvents: (a) mètode de bescanvi ràpid de dissolvents (**23**); (b-c) mètode de transferència de fase (**15** i **4**); (d-f) mètode de bescanvi per difusió de vapor (**15**, **4** i **26**).

En canvi, els resultats obtinguts van ser molt millors quan l'estructuració dels compostos d'interès es va dur a terme mitjançant bescanvi lent de dissolvents per difusió de vapor. Tal i com es mostra a la Figura 4.23 (d)-(f), es va observar la formació de microfibrilles sòlides de gran llargada per a **15**, **4**, **26** i **23** (**DV_15**, **DV_4**, **DV_26**, **DV_23**). Això clarament demostra que: (i) tal i com s'havia observat en els experiments d'agregació en solució, els derivats de PDI sense grups voluminosos a les seves posicions badia com ara els utilitzats en aquest apartat tenen una major tendència a generar estructures auto-assemblades de formes definides; (ii) pels mètodes de bescanvi de dissolvents, la disminució de la velocitat del procés afavoreix l'estructuració del material fins al punt de poder arribar a permetre la preparació de **DV_15**, **DV_4**, **DV_26** i **DV_23** tot i l'impediment estèric causat pels substituents laterals estilbènics i/o alquílics ramificats que presenten.

Una observació més detallada a les imatges de la Figura 4.23 (d)-(f) permet concloure que per als sistemes PDI-estilbè es van obtenir dos tipus d'estructures diferents: (i) microfibrilles rígides amb formes rectilínies de 2-5 μm de diàmetre per a **DV_15**, **DV_4**, i **DV_23** i (ii) microfibrilles flexibles amb formes corbes de 1-2 μm de diàmetre per a **DV_26**. Això sembla indicar una diferent disposició supramolecular dins d'aquestes microestructures resultant de la diferent substitució de la unitat estilbènica dels compostos considerats. Malgrat això, quan es va estudiar la cristal·linitat dels materials obtinguts mitjançant difracció d'electrons, no es va observar la formació de cap patró de difracció, la qual cosa indica un baix ordre supramolecular en tots els casos. Com a demostració, a la Figura 4.24 es presenta la imatge de difracció d'electrons obtinguda per a una de les microfibrilles de **DV_4**. Tot i que es van variar lleugerament les condicions d'estructuració (concentració, temperatura del bescanvi de dissolvents) per tal d'assolir la preparació de microfibrilles cristal·lines, totes les estructures preparades van resultar ser amorfes. Per aquest motiu i per la impossibilitat d'obtenir materials estructurats de mida sub-micromètrica es va decidir assajar el mètode dels motlles d'òxid d'alumini sobre els sistemes PDI-estilbè **15**, **4** i **26**.

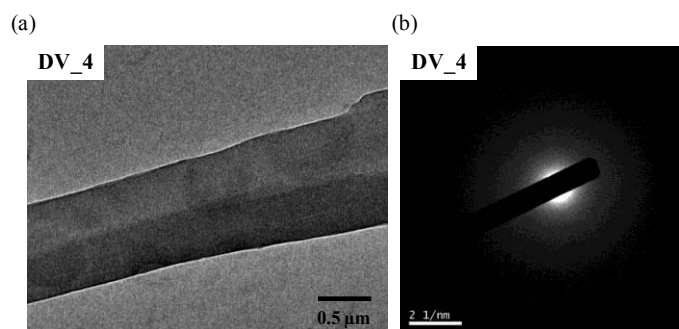


Figura 4.24. (a) Imatge de TEM d'una microfibrà del compost **4** utilitzant el mètode de bescanvi de dissolvent per difusió de vapor. (b) Difracció d'electrons de la microfibrà del compost **4** utilitzant el mètode de bescanvi de dissolvent per difusió de vapor.

4.4.3. (b) Mètode dels motlles d'òxid d'alumini

Tal i com es va fer a la secció anterior, aquest mètode es va assajar utilitzant motlles d'alúmina comercials amb porus de 200 nm de diàmetre i 15 μm de llargada i utilitzant CHCl₃ com a dissolvent en l'etapa de "solvent vapor annealing". D'aquesta forma i partint de dissolucions dels compostos d'interès de $\sim 10^{-3}$ M en CHCl₃, es va observar la formació de les nanoestructures de **15**, **4**, **26** i **23** que es mostren a la Figura 4.25. Clarament, en tots els casos es va observar la formació de nanotubs buits de dimensions similars a les dels porus dels motlles utilitzats i amb ~ 3 nm de gruix de la seva escorça (**AAO_15**, **AAO_4**, **AAO_26** i **AAO_23**). Com s'ha comentat anteriorment, aquest tipus de morfologia de tipus tubular és típica per al mètode d'AAO si la quantitat de material carregada dins del motlle no és suficient per a permetre la formació de nanoestructures sòlides durant l'etapa de "solvent vapor annealing". Tenint en compte que aquesta situació ja es va observar a l'apartat anterior en què es va treballar amb derivats de PDI de major solubilitat, és d'esperar doncs que també succeeixi en el cas dels compostos **15**, **4**, **26** i **23**.

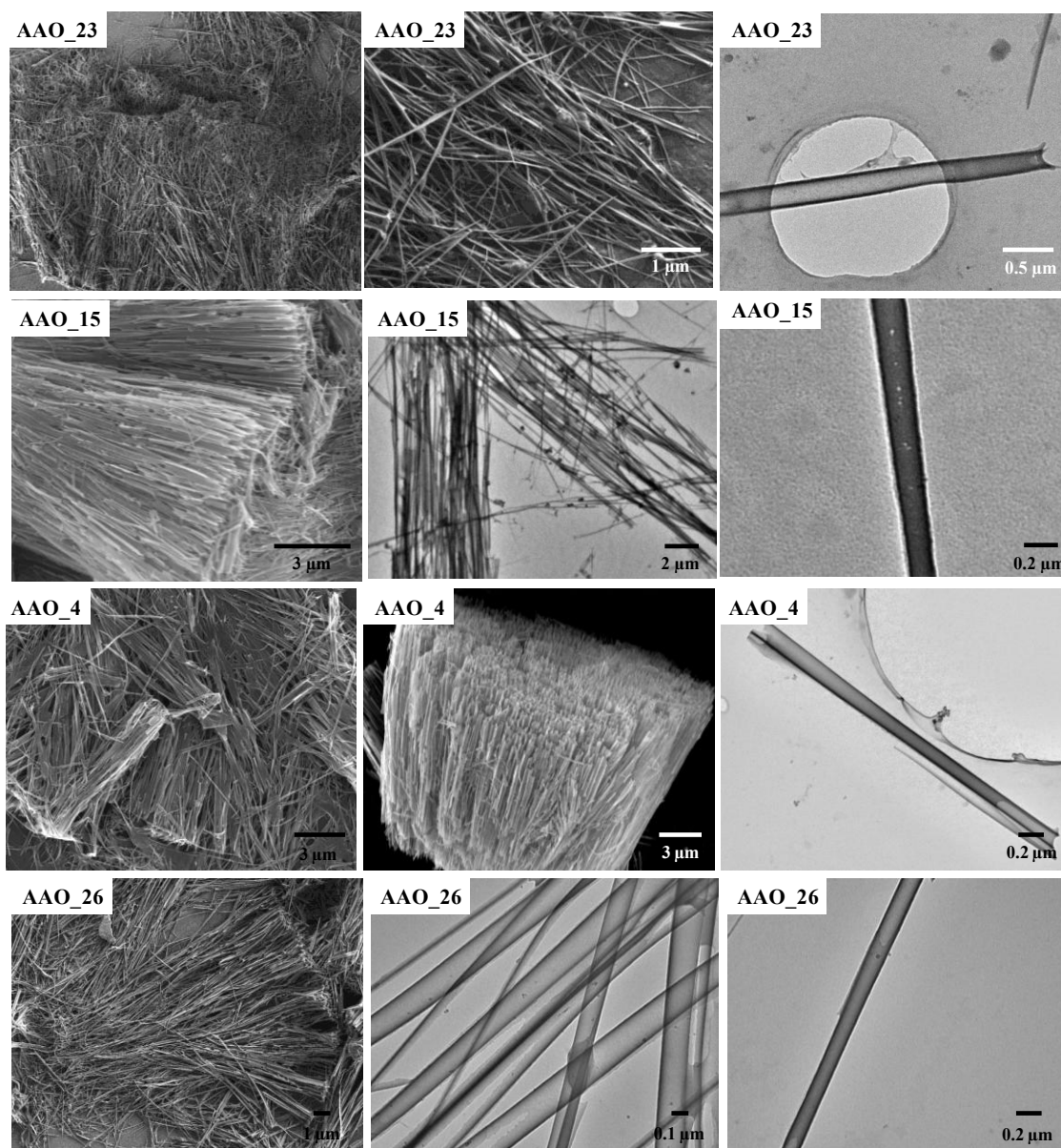


Figura 4.25. Imatges de SEM i TEM dels nanotubs formats utilitzant el mètode d'estructuració per ús de motlles d'alúmina per als compostos **23**, **15**, **4** i **26**.

Posteriorment, es van fer mesures de difracció d'electrons per investigar la cristal·linitat dels nanotubs preparats. Tal i com es pot veure a la Figura 4.26, no es va observar cap patró de difracció per a **AAO_4**, la qual cosa semblava indicar que estava constituït per estructures amorfes. Els mateixos resultats es van obtenir per a **AAO_15**, **AAO_26**, i **AAO_23** tot i modificar lleugerament les condicions de l'etapa de "solvent vapor annealing" (temps, dissolvent, temperatura). Tot i així es van decidir dur a terme experiments addicionals de microscòpia de fluorescència amb variació del pla de

polarització de la llum d'excitació per a corroborar la manca d'ordenament supramolecular als nanotubs obtinguts.

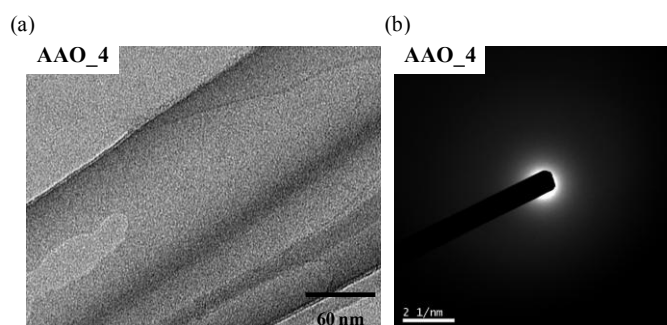


Figura 4.26. (a) Imatge de TEM d'un nanotub del compost **4** utilitzant el mètode d'estructuració per ús de motlles d'alúmina. (b) Imatge de difracció d'electrons d'aquest nanotub.

Per a dur a terme aquests experiments, es va aprofitar el fet de que els materials **AAO_15**, **AAO_4**, **AAO_26**, i **AAO_23** eren lleugerament fluorescents, tal i com es pot observar als espectres d'emissió enregistrats per aquests nanotubs un cop redispersats en aigua (Figura 4.27 (a)). Tot i que aquests espectres són molt sorollosos degut al petit senyal fluorescent detectat i estan parcialment tallats degut a l'elevat senyal de dispersió a la longitud d'ona d'excitació ($\lambda=473$ nm), s'hi poden observar dos tipus de bandes d'emissió diferents: (i) les bandes més estretes amb $\lambda_{\max} \sim 515$ nm corresponents a espècies monomèriques de PDI, i (ii) una banda ampla amb $\lambda_{\max} \sim 600$ nm que es pot assignar a l'emissió d'excímers de PDI. Tal i com s'ha comentat prèviament, això indica una orientació de tipus co-facial de part de les unitats de PDI en aquestes estructures, resultant en la formació d'espècies excimèriques de baixa energia que actuen com a atrapadors de l'energia d'excitació electrònica del sistema. En qualsevol cas, el fet de que s'observin tots dos tipus de bandes d'emissió per aquests nanomaterials indica l'absència d'una ordenació única de les molècules que les constitueixen.

La Figura 4.27 (b-c) mostren imatges de fluorescència d'agregats de nanotubs i de nanotubs individuals d'**AAO_4** dipositats sobre un substrat de vidre, que són similars a les que es van registrar per a la resta de nanomaterials preparats per mitjà dels motlles porosos d'alúmina. Un cop identificats els nanotubs aïllats, es va estudiar la dependència de la intensitat d'emissió amb la polarització lineal de la llum d'excitació,

tal i com s'ha comentat amb anterioritat. Els resultats que es van obtenir per a totes les mostres estudiades es representen a la Figura 4.27 (d). En ell s'hi pot observar que, en cap dels casos, hi ha una variació significativa de la intensitat emesa en funció de l'angle de polarització de la llum linealment polaritzada d'excitació. Per tant, aquest resultat corrobora que les nanoestructures analitzades no eren cristal·lines.

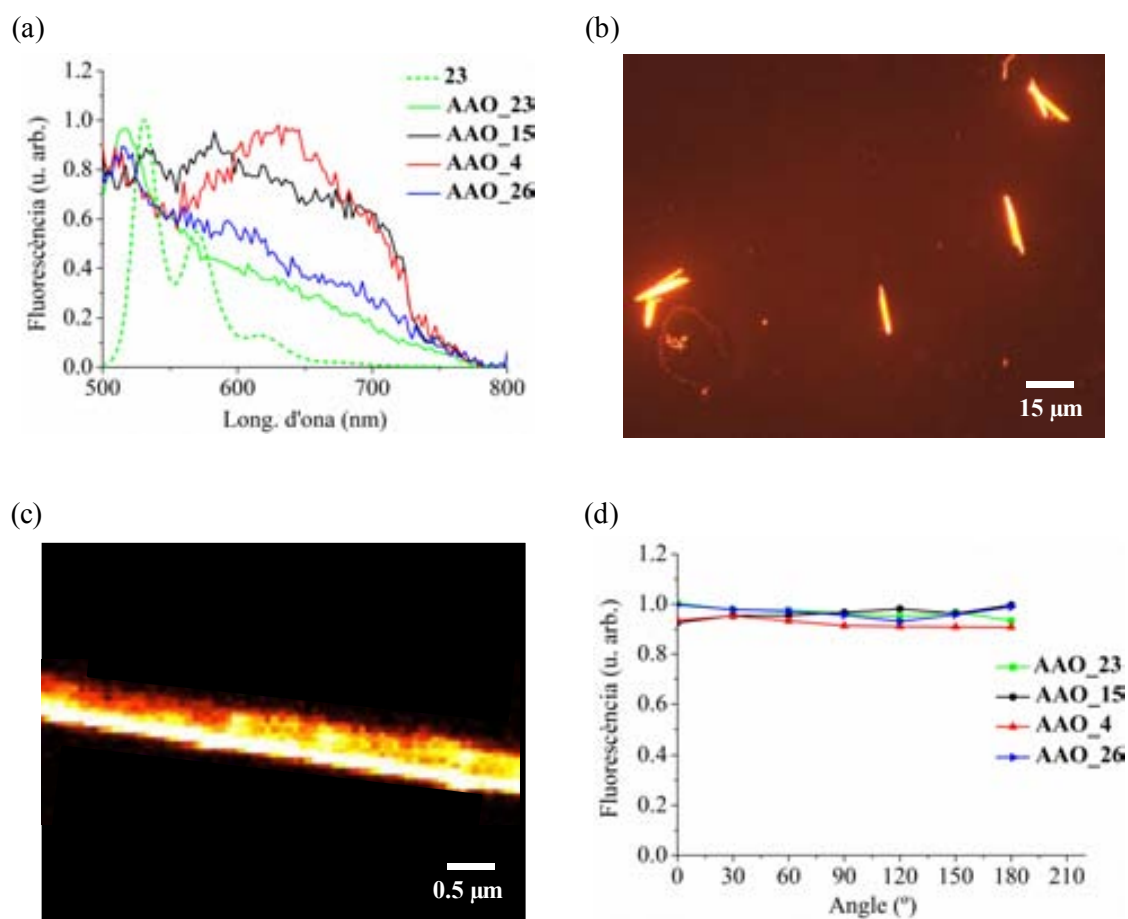


Figura 4.27. (a) Espectres d'emissió de AAO_15, AAO_4, AAO_26, i AAO_23 en suspensió aquosa ($\lambda_{exc} = 473$ nm). (b-c) Imatges de microscòpia de fluorescència de nanotubs d'AAO_4 dipositats sobre substrats de vidre. (d) Dependència de la intensitat de fluorescència de les nanoestructures preparades amb l'angle de polarització de la llum d'excitació ($\lambda_{exc} = 473$ nm).

En conclusió, en aquest apartat s'ha observat que els sistemes PDI-estilbè 15, 4 i 26 presenten una major tendència a la formació d'estructures auto-assemblades com a conseqüència la disminució de l'impediment estèric impartit pels substituents dels grups perilendiimida. Tot i així, cap de les estructures preparades ha mostrat ser cristal·lina ni presentar un elevat grau d'ordenament supramolecular. Molt probablement, això sigui degut a la presència dels grups alquílics ramificats a les posicions *N*-imida dels grups

PDI dels compostos preparats, que encara siguin massa voluminosos com per a permetre un auto-assemblatge ordenat de les molècules d'interès en base a interaccions de tipus π . En vista d'aquest resultat, es va decidir dur a terme un darrer intent de preparació de nanoestructures cristal·lines de sistemes PDI-estilbè utilitzant grups perilendiimida amb substituents que presentessin encara un menor impediment estèric.

4.5. Resultats i discussió (III): Auto-assemblatge de compostos basats en sistemes perilendiimida-estilbè sense grups laterals voluminosos

L'objectiu d'aquesta secció és assolir finalment la preparació de micro- i nanoestructures cristal·lines de sistemes PDI-estilbè amb potencial capacitat fotoconductora mitjançant la minimització de l'impediment estèric que dificulta l'auto-assemblatge dels compostos d'interès. Per aquest motiu, es va decidir utilitzar sistemes PDI-estilbè anàlegs als de l'apartat anterior en què la cadena alquíllica ramificada a la posició *N*-imida de la unitat de perilendiimida havia de ser substituïda per una cadena lineal. D'aquesta forma es reduiria l'impediment estèric que s'oposa a l'agregació mitjançant interaccions de tipus π dels grups de PDI. Així doncs, es va plantejar la síntesi dels compostos **27**, **28** i **29**, que es troben constituïts per una unitat electró-donadora d'estilbè unida covalentment a una unitat electró-acceptora de PDI (Figura 4.28). De la mateixa manera que als casos discutits anteriorment, es va pensar d'introduir substituents hidrofílics i electró-donadors en la posició 4 del grup estilbè, per tal d'afavorir la seva oxidació fotoinduïda i la formació d'estructures ordenades en què aquest grup i el de PDI s'agreguessin de manera segregada. En aquest cas, però, a la posició *N*-imida de la unitat de PDI es va introduir una cadena lineal de 12 carbonis de menor impediment estèric, tal i com s'ha comentat. S'ha de remarcar, però, que aquest canvi comportarà una disminució notable de la solubilitat dels compostos resultants,^{16(e)} la qual cosa en podria dificultar la síntesi i la posterior caracterització i manipulació.

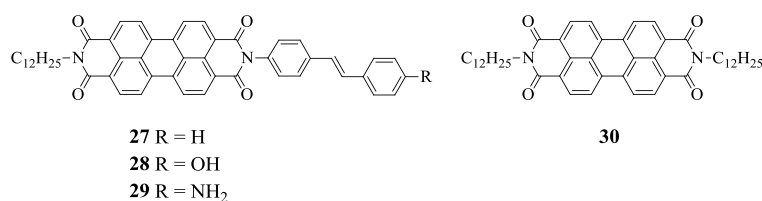
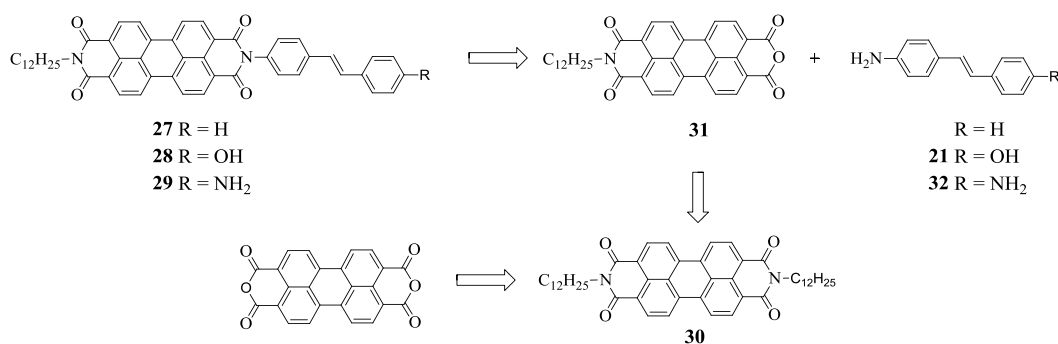


Figura 4.28. Compostos PDI-estilbè amb cadenes alquílques lineals a la posició *N*-imida del grup de perilendiimida per a la preparació de micro- i nanoestructures fotoconductores. L'estructura del fluoròfor de PDI **30** utilitzat com a referència en l'estudi d'aquests compostos també es mostra a la figura.

Un cop elegits els nous candidats per a la construcció de micro- i nanoestructures basades en PDI-estilbè, es va procedir a la síntesi dels compostos **27**, **28** i **29**, així com del fluoròfor de referència **30**.

4.5.1. Síntesi dels compostos per a formar micro- i nanoestructures

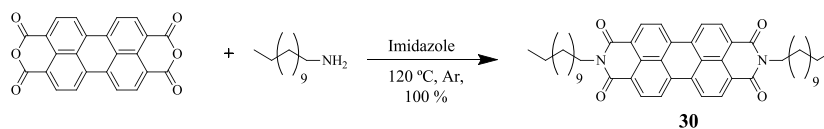
Tal i com mostra l'anàlisi retrosintètica de l'Esquema 4.3, els derivats de PDI asimètrics **27**, **28** i **29** s'haurien de poder obtenir mitjançant la via habitual de preparació d'aquest tipus de compostos; és a dir, per condensació directa entre l'aminoderivat desitjat d'estilbè i el monoanhídrid de perilè **31**, el qual s'hauria de preparar prèviament a partir del dianhídrid de perilè comercial en un procés de dues etapes. En la primera d'elles, es sintetitzaria la perilendiimida simètrica **30**, la qual seria hidrolitzada parcialment a continuació per a obtenir l'intermedia clau **31**.



Esquema 4.3. Anàlisi retrosintètica per a l'obtenció dels compostos **27**, **28** i **29** a partir del dianhídrid de perilè comercial.

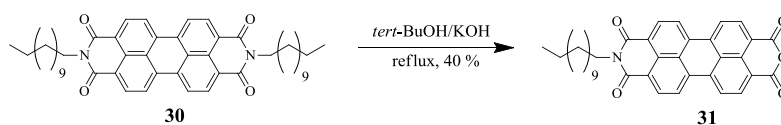
4.5.1. (a) Síntesi del monoanhídrid de perilè **31**

Com s'ha mostrat a l'Esquema 4.3 el primer pas per a l'obtenció de **31** va consistir en la síntesi de la perilendiimida simètrica **30** amb cadenes alquíliques lineals en posició *N*-imida. Per a la síntesi d'aquest compost es va seguir la mateixa metodologia descrita per Langhals *et al.*⁵² per a altres derivats similars de perilendiimida, i que ja ha estat utilitzada prèviament en aquest tesi. Així doncs, es va partir del dianhídrid de perilè comercial i mitjançant una reacció de condensació amb dodecilamina es va obtenir la diimida **30** amb un rendiment quantitatiu (Esquema 4.4). Aquest producte es va caracteritzar mitjançant ¹H RMN, ¹³C RMN, IR i EM, demostrant-ne així la seva formació. A més, una fracció d'aquest compost va ser reservada per a ser utilitzada com a referència en els estudis de caracterització i estructuració de **27-29**.



Esquema 4.4. Síntesi de *N,N*-bis(dodecil)perilen-3,4:9,10-tetracarboxidiimida, **30**.

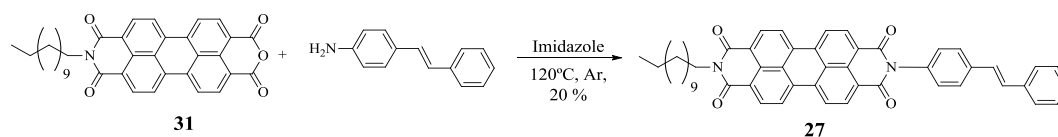
A continuació, el derivat de PDI **30** va ser parcialment hidrolitzat obtenint el monoanhídrid **31** seguint la metodologia descrita per Langhals *et al.*⁵⁵ (Esquema 4.5). Com ja s'ha comentat en casos anteriors, aquesta reacció condueix a la formació d'una barreja de productes constituïda pel substrat de partida no reaccionat, el monoanhídrid desitjat i el dianhídrid resultant del procés d'hidròlisi total. Per aquest motiu, va caler purificar el compost **31** mitjançant cromatografia en columna de gel de sílice, aïllant-se finalment aquest producte amb un rendiment del 40 %. Aquest compost va estar caracteritzat per ¹H RMN, IR i EM. Malauradament, l'espectre de ¹³C RMN de **31** no es va poder aconseguir mesurar degut a l'alta insolubilitat d'aquest producte, tot i ser enregistrat a elevades temperatures (80 °C) utilitzant un dissolvent deuterat adient (D₂SO₄). Això demostra la gran tendència d'aquest compost a agregar-se mitjançant interaccions de tipus π-π, que tot i que és un aspecte interessant des del punt de vista de la posterior formació de micro- i nanoestructures, ens va dificultar enormement la seva purificació i caracterització.



Esquema 4.5. Síntesi de *N*-dodecilperilen-3,4:9,10-tetracarboxil-3,4-anhídrid-9,10 imida, **31**.

4.5.1. (b) Síntesi del sistema perilendiimida-estilbè **27**

Una vegada preparat l'intermedi clau **31**, la síntesi del compost **27** es va portar a terme en una única etapa mitjançant una reacció de condensació directa entre aquest producte i el 4-aminoestilbè comercial (Esquema 4.6).

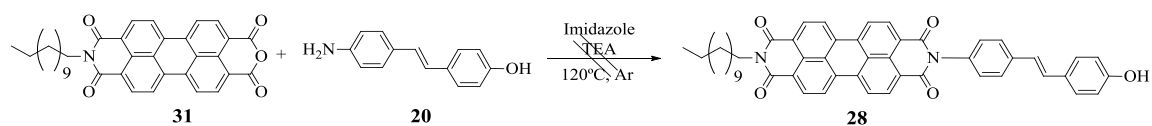


Esquema 4.6. Síntesi del compost objectiu, **27**.

Després del temps de reacció i la posterior purificació es va obtenir el compost **27** amb un rendiment del 20 %. Aquest rendiment va ser força baix per dos motius principals. En primer lloc, la baixa solubilitat del compost **31**, que fa que la reacció procedeixi molt lentament. Augmentar-ne el temps de reacció, però, no millora el rendiment, ja que les condicions a les que té lloc el procés afavoreixen la conversió lenta del monoanhídrid de partida en la diimida **30** i el dianhídrid de perilè, que semblen ser productes termodinàmicament més estables. Per una altra banda, la baixa solubilitat del producte **27**, i de la resta de reactius i/o subproductes de reacció, dificulta en gran mesura la seva purificació, que requereix de diverses cromatografies en columna consecutives i, fins i tot, d'una darrera etapa final de cromatografia en capa prima semi-preparativa. Tot i així, el compost **27** va poder ser caracteritzat químicament no només per ^1H RMN, espectroscòpia d'IR i EM, sinó també per ^{13}C RMN. A l'espectre de ^1H RMN de **27** s'observen els senyals aromàtics i alquílics de les dues cadenes laterals diferents introduïdes en posició *N*-imida, mentre que els senyals del grup perilènic es desdoblen degut a l'asimetria de la molècula. Per una altra banda, els espectres de ^{13}C RMN i IR mostren els senyals característics dels grups imida del compost desitjat, la massa exacta del qual va ser determinada per espectrometria de masses.

4.5.1. (c) Síntesi del sistema perilendiimida-estilbè **28**: estratègia I

En primer terme, es va intentar obtenir el compost **28** mitjançant la ruta sintètica planejada a l'Esquema 4.3 i que havia donat bons resultats per a la preparació del sistema PDI-estilbè **27**. És a dir, mitjançant la condensació directa entre el monoanhídrid **31** i el *trans*-4-amino-4'-hidroxiestilbè, **20** (Esquema 4.7). Cal recordar que aquest derivat d'estilbè no és comercial, però que ja havia estat sintetitzat anteriorment en aquest treball de tesi (veure capítol 3).

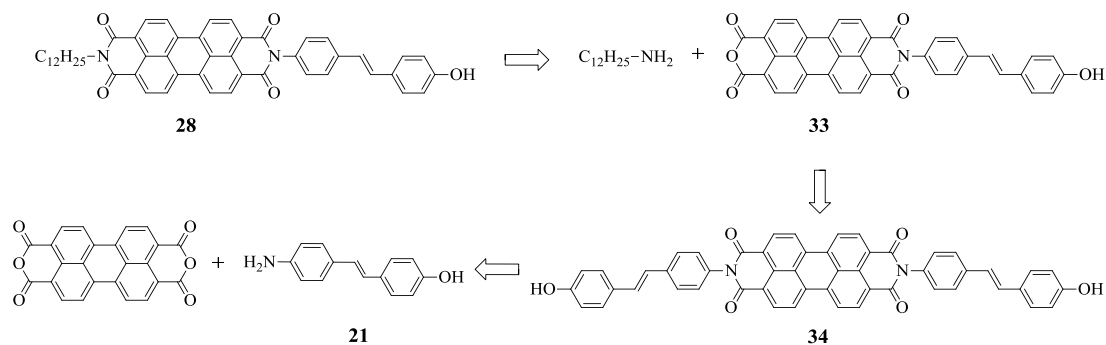


Esquema 4.7. Reacció assajada per a la síntesi del compost objectiu **28**.

Desafortunadament, la formació del producte **28** desitjat no es va observar a les condicions utilitzades per a la síntesi de **27** ni variant lleugerament aquestes condicions (temps de reacció i temperatura). En tots els casos es va obtenir una barreja de diferents productes on els majoritaris eren el reactius de partida, la diimida simètrica **30** i el dianhídrid de perilè. Una possible explicació d'aquest resultat podria ser la baixa solubilitat del monoanhídrid **31**, que ha havia afectat la síntesi de **27**, i del compost objectiu **28**, el que afavoria la formació d'altres possibles productes de reacció (i.e. la conversió de **31** en **30** i el dianhídrid de perilè). Per aquesta raó, es va pensar en assajar una segona estratègia per a assolir la síntesi de **28**, en què s'invertiria l'ordre d'introducció dels substituents estilbènic i alquílic en posició *N*-imida de la molècula final.

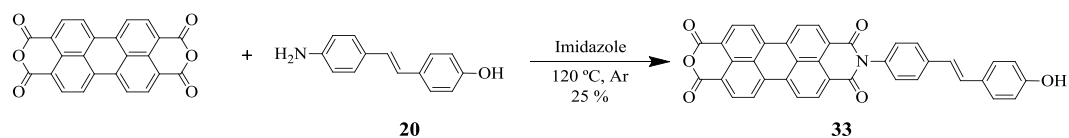
4.5.1. (d) Síntesi del sistema perilendiimida-estilbè **28**: estratègia II

L'Esquema 4.8 mostra l'anàlisi retrosintètica realitzada per a la preparació de **28** utilitzant una estratègia diferent. En aquest cas, la ruta sintètica comença amb el derivat d'estilbè **20**, el qual es faria reaccionar amb el dianhídrid de perilè per a obtenir la diimida **34** i, en hidrolitzar parcialment aquest compost, el monoanhídrid **33**. A continuació, aquest intermedi es faria reaccionar amb la dodecilamina per a obtenir el producte objectiu **28**.



Esquema 4.8. Anàlisi retrosintètica per la preparació del compost objectiu **28** segons l'estratègia II.

Així doncs, es va plantejar en primer terme la síntesi del derivat de perilè **34**, que es va assajar mitjançant una condensació directa entre el dianhídrid perilen-3,4,9,10-tetracarboxílic disponible comercialment i el derivat d'estilbè **20**. En principi, en base als precedents existents a la bibliografia⁵² i la nostra experiència prèvia en la síntesi de derivats de PDI, caldria esperar que el principal producte d'aquesta reacció fos la perilendiimida simètrica **34** amb dos substituents estilbènics introduïts. Sorprenentment, però, no es va observar la formació d'aquest compost, sinó de la monoimida **33**, tot i haver utilitzat una relació 1:2 dels reactius emprats (Esquema 4.9). Molt probablement, aquest resultat inesperat és degut a la molt baixa solubilitat del producte **34**, la qual cosa fa que, a diferència de la majoria de derivats de perilendiimida descrits, la reacció de condensació del dianhídrid de perilè comercial amb l'amina **20** doni lloc a la formació selectiva del sistema monosubstituït **33**. Aquest fet és d'una gran rellevància per a la síntesi final del compost objectiu **28**, ja que: (i) ens va permetre assolir directament i en una sola etapa la preparació de l'intermedi **33** de la nostra estratègia sintètica; (ii) indica que en fer reaccionar aquest compost amb la dodecilamina per a obtenir **28** no s'hauria de produir la conversió no desitjada de **33** en el dianhídrid i diimida de perilè corresponents, a diferència del que s'havia observat anteriorment al llarg de la tesi per a reaccions anàlogues.

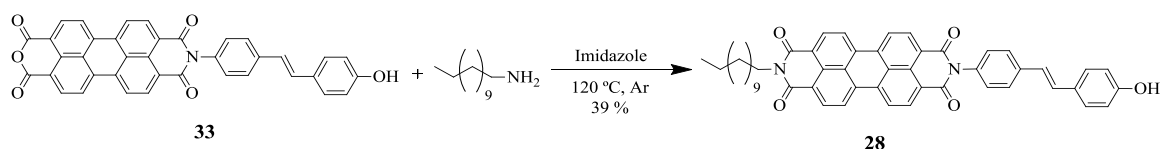


Esquema 4.9. Síntesi de *N*-(*trans*-4-hidroxiestilbè)perilen-3,4:9,10-tetracarboxil-3,4-anhídrid-9,10-imida, **33** en una sola etapa a partir del dianhídrid de perilè comercial i l'amina **20**.

En vista a aquests resultats, la reacció entre el dianhídrid de perilè i l'amina **20** es va tornar a assajar utilitzant en aquest cas una relació molar 1:1 d'aquests compostos, el que va permetre obtenir **33** amb un 25% de rendiment després d'eliminar els reactius sobrants mitjançant tractament amb medis àcids i bàsics (Esquema 4.9). La posterior purificació d'aquest producte mitjançant cromatografia en columna no va poder ser realitzada degut a la seva baixa solubilitat, tot i que la seva caracterització mitjançant espectroscòpies de ¹H RMN i IR i espectrometria de masses va demostrar un grau de puresa prou elevat com per a procedir amb les etapes posteriors de síntesi. Així, a l'espectre de ¹H RMN es van detectar els senyals que indiquen l'asimetria del sistema

perilenmonoimida format, a més dels corresponents a la unitat d'estilbè introduïda. Desafortunadament, no es va poder enregistrar l'espectre de ^{13}C RMN de **33** degut a la seva baixa solubilitat i malgrat de les diverses condicions a les que es va assajar (DMSO- d_6 , D_2SO_4 o $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ i temperatura elevada).

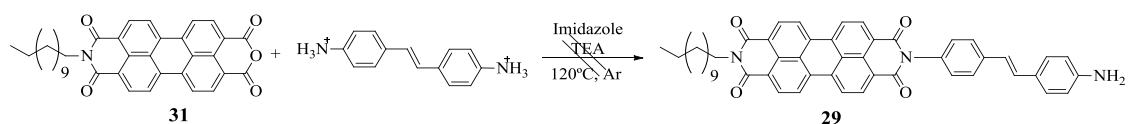
A continuació, l'intermedi **33** i l'amina comercial dodecilamina es van fer reaccionar per a obtenir el compost objectiu **28** (Esquema 4.10). Passat el temps de reacció i la posterior purificació, es va obtenir el compost **28** amb un rendiment del 39 %. De nou, aquest baix rendiment va ser degut a la baixa solubilitat dels reactius i productes del procés, el que va disminuir la velocitat de reacció i va fer molt costosa la purificació de **28** mitjançant successives cromatografies en columna i una darrera etapa de cromatografia en capa prima semi-preparativa. De fet, la baixa solubilitat d'aquest producte només ens va permetre caracteritzar-lo químicament mitjançant ^1H RMN, espectroscopia d'IR i espectrometria de masses. De la mateixa manera que per al compost **27**, els senyals detectats a l'espectre de ^1H RMN de **28** van demostrar l'asimetria del sistema PDI format i la introducció de les cadenes laterals d'estilbè i alquílica. Per una altra banda, l'espectre d'IR també va corroborar la presència dels grups imida i l'absència del grup anhídrid que s'havia fet reaccionar. En canvi, l'espectre de ^{13}C RMN de **28** no es va poder enregistrar per problemes de solubilitat. Això significa que la introducció d'un substituent $-\text{OH}$ en aquest compost encara afavoreix més la tendència dels sistema PDI-estilbè resultant a agregar-se mitjançant interaccions de tipus $\pi-\pi$.



Esquema 4.10. Síntesi del compost objectiu **28**.

4.5.1. (e) Síntesi del sistema perilendiimida-estilbè **29**: estratègia I

En primera instància, es va intentar obtenir el compost **29** mitjançant la condensació directa entre el monoanhídrid **31** i el dihidroclorur de *trans*-4,4'-diaminoestilbè comercial en medi bàsic, tal i com s'havia previst inicialment en aquest apartat (Esquema 4.11).

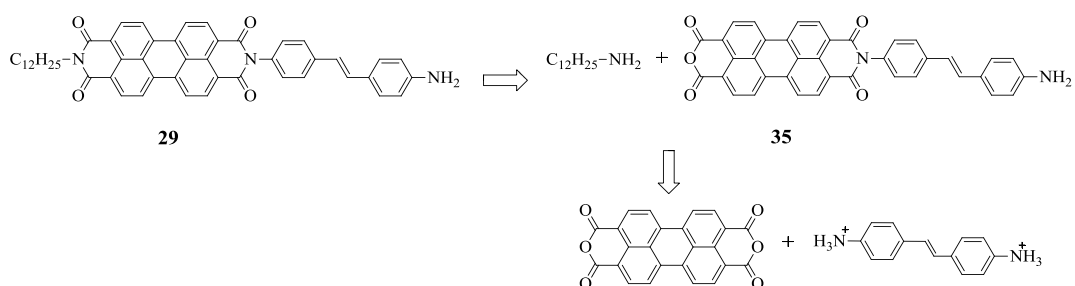


Esquema 4.11. Reacció assajada per a la síntesi del compost objectiu, **29**.

Desafortunadament, aquesta reacció no va funcionar en cap de les diverses condicions de temps i temperatura (100-160°C) en què es va assajar. De nou, aquest resultat es va assignar a la baixa solubilitat del monoanhídrid **31** i del producte desitjat, el que hauria d'afavorir altres reaccions competitives. Per aquesta raó, es va decidir explorar una segona estratègia sintètica en què s'invertís l'ordre d'introducció dels substituents de les posicions *N*-imida de **29**, tal i com ja s'havia realitzat per a la síntesi de **28**.

4.5.1. (f) Síntesi del sistema perilendiimida-estilbè **29**: estratègia II

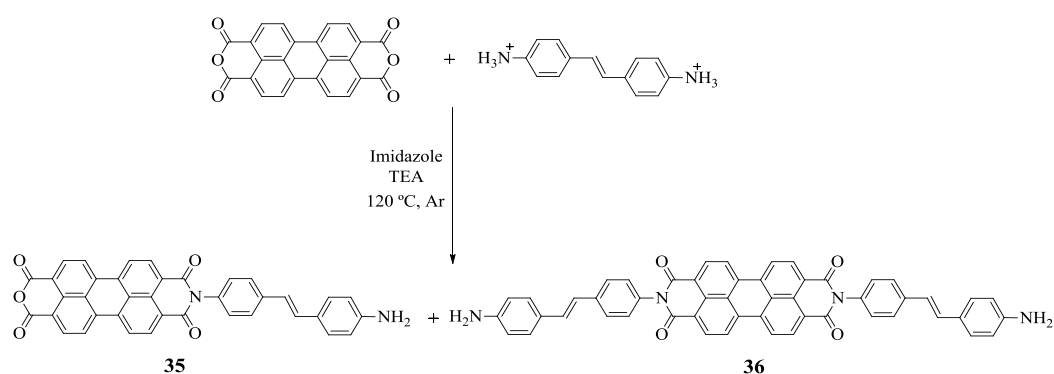
L'Esquema 4.12 mostra la ruta sintètica alternativa dissenyada per a la preparació de **29**, que començaria amb la preparació del monoanhídrid **35** a partir del dihidroclorur de *trans*-4,4'-diaminoestilbè i el dianhídrid de perilè, ambdós disponibles comercialment. Un cop preparat **35**, aquest es faria reaccionar finalment amb la dodecilamina per a obtenir el compost objectiu **29**.



Esquema 4.12. Anàlisi retrosintètica per la preparació del compost objectiu **29** segons l'estratègia II.

El pas clau d'aquesta ruta sintètica era doncs aconseguir la síntesi del monoanhídrid de perilè **35**. En principi, aquest objectiu es podia assolir de dues maneres diferents: (i) en un sol pas de reacció a partir de l'amina corresponent i el dianhídrid de perilè, en què el monoanhídrid desitjat s'obtingués de manera selectiva, tal i com es va

observar en el cas **33** per al derivat hidroxiestilbènic; (ii) mitjançant la via habitual de preparar, primer, la diimida simètrica i, a continuació, hidrolitzar-la parcialment. Per tal d'avaluar aquestes dues rutes, es van fer reaccions entre el dianhídrid de perilè comercial i el dihidroclorur de *trans*-4,4'-diaminoestilbè utilitzant diverses relacions estequiomètriques d'aquests reactius (1:1 i 1:2) (Esquema 4.13). En tots dos casos es van obtenir barreges complexes dels reactius inicials, el monoanhídrid **35** i la diimida **36**, que no van poder ser separades degut a l'elevada insolubilitat de totes aquestes espècies. De fet, aquesta baixa solubilitat fins i tot va impedir determinar amb precisió la composició de la barreja per ^1H RMN tot i dur a terme les mesures a elevades temperatures (80 °C) en dissolvents deuterats poc volàtils ($\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$).



Esquema 4.13. Reacció de condensació entre el dianhídrid de perilè i el dihidroclorur de *trans*-4,4'-diaminoestilbè, que va conduir a la formació d'una barreja irresoluble d'aquests compostos i dels productes *N*-(*trans*-4-aminoestilbè)perilen-3,4:9,10-tetracarboxil-3,4-anhídrid-9,10-imida, **35** i *N,N'*-bis(*trans*-4-aminoestilbè)perilen-3,4:9,10-tetracarboxidiimida, **36**.

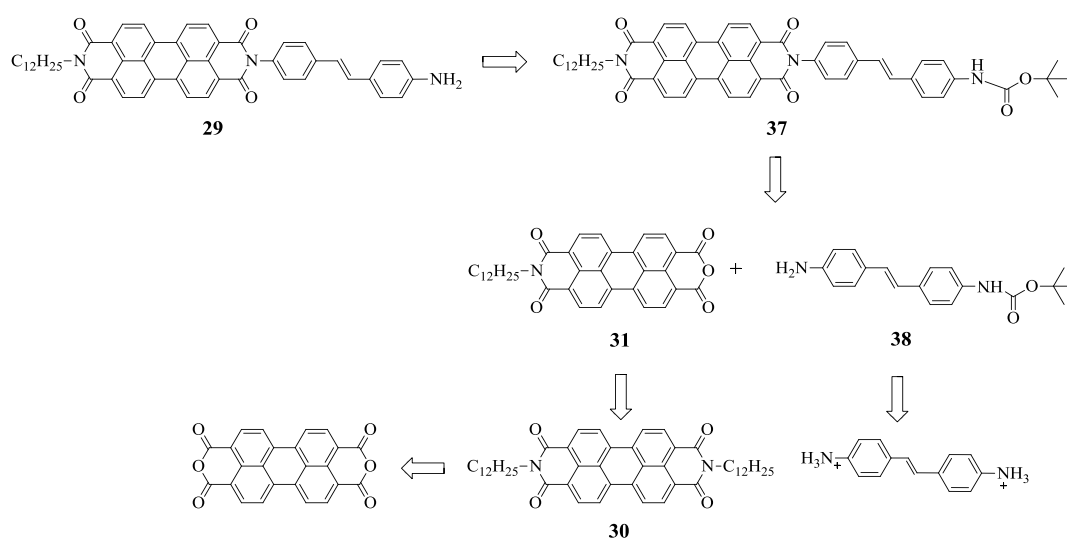
En vista d'aques resultat es va decidir abandonar aquesta segona estratègia per a la síntesi de **29** i proposar-ne una de nova.

4.5.1. (g) Síntesi del sistema perilendiimida-estilbè **29**: estratègia III

En la nostra opinió, les dues estratègies anteriors explorades per a la síntesi de **29** havien fracassat com a conseqüència de la baixa solubilitat dels derivats de PDI que incorporaven una unitat d'aminoestilbè. Semblava, doncs, que la introducció del grup amino primari al substituent estilbènic encara disminuïa en major grau la solubilitat dels sistemes PDI-estilbè considerats en aquest apartat. Per aquest motiu, es va dissenyar una nova ruta sintètica, l'aspecte clau de la qual consistia en portar protegit

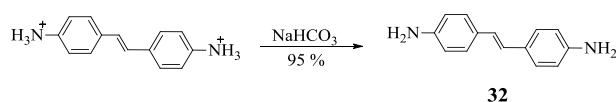
aquest grup amino durant la construcció de l'esquelet de la molècula objectiu, de manera que la solubilitat de les espècies implicades fos considerablement superior. Com a grup protector es va escollir el dicarbonat de di-*tert*-butil (Boc), ja que és estable a les condicions de formació d'imides, es pot fragmentar en condicions que no haurien d'afectar als grups perilendiimida i estilbè del sistema (medis àcids), i dona lloc a productes de desprotecció volàtils (CO₂ i isobutè).

L'Esquema 4.14 mostra l'anàlisi retrosintètica corresponent a aquesta estratègia. Com es pot observar, el compost objectiu **29** s'obtindria per desprotecció de l'amina protegida del sistema PDI-estilbè **37** que, al seu torn, es prepararia per condensació entre el monoanhídrid **31** i el derivat monoprotegit del 4,4'-diaminoestilbè **38**. Finalment, aquest derivat es sintetitzaria a partir del dihidroclorur comercial i el dicarbonat de di-*tert*-butil.



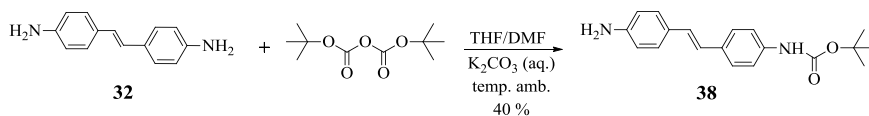
Esquema 4.14. Anàlisi retrosintètica per la preparació del compost objectiu **29** segons l'estratègia III.

La primera etapa d'aquesta estratègia va consistir en la preparació del derivat d'estilbè **32** a partir del dihidroclorur *trans*-4,4'-diaminoestilbè comercial mitjançant una reacció àcid-based de desprotonació amb una solució aquosa de NaHCO₃. D'aquesta manera es va obtenir **32** amb un rendiment del 95 %, el qual va ser caracteritzat per ¹H RMN, ¹³C RMN, espectroscopia d'IR i EM (Esquema 4.15)



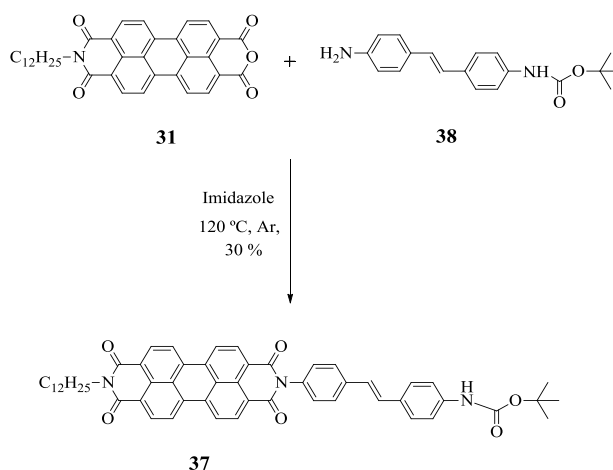
Esquema 4.15. Síntesi de *trans*-4,4'-diaminoestilbè, **32**.

A continuació, es va obtenir el producte monoprotegit **38** per reacció entre la diamina **32** i el dicarbonat de di-*tert*-butil comercial (Esquema 4.16). Després del temps de reacció i la posterior purificació, es va obtenir el compost **38** amb un rendiment del 40 %. Aquest producte es va caracteritzar químicament per ^1H RMN, ^{13}C RMN, espectroscòpia d'IR i EM.



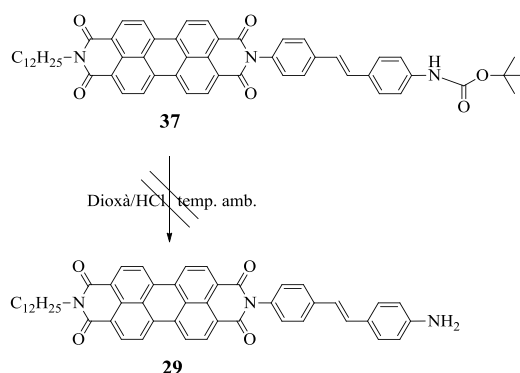
Esquema 4.16. Síntesi de (*E*)-(4-(4-aminoestiril)fenil)carbamat de *tert*-butil, **38**.

En una tercera etapa, la síntesi del sistema PDI-estilbè **37** es va assajar mitjançant la metodologia descrita per Langhals *et. al.*⁵² per a derivats similars de perilendiimida. Així, partint del monoanhídrid de perilè **31** obtingut anteriorment a la tesi i, mitjançant una condensació amb l'amina **38**, es va obtenir el compost **37** amb un rendiment del 30 % (Esquema 4.17). Aquest baix rendiment s'explica en base a l'elevada insolubilitat de **37**, que en va dificultar la purificació tot i presentar el seu grup amino protegit en forma de Boc. Per aquest motiu, aquest producte no va poder ser purificat satisfactòriament tot i els esforços realitzats (successives cromatografies en columna i en capa prima semi-preparatives, extraccions Soxhlet, digestions) i el seu espectre de ^{13}C RMN no va poder ser enregistrat. Per tant, **37** només es va poder caracteritzar mitjançant ^1H RMN (que mostra senyals addicionals corresponents a impureses que no van poder ser eliminades), espectroscòpia d'IR i EM. Tal i com s'esperava, els senyals de l'espectre de ^1H RMN van demostrar la substitució asimètrica del grup perilendiimida i la introducció del derivat aminoestilbènic protegit amb el grup Boc. A més a més, l'espectre d'IR va mostrar els senyals característics dels grups imida i l'espectrometria de masses va confirmar la massa exacta del compost objectiu **37**.



Esquema 4.17. Síntesi de (*E*)- (4-(4-(*N*-dodecilperilen-3,4,9,10-tetracarboxidiimido)estiril)fenil)carbamat de *tert*-butil, **37**.

Finalment, es va assajar l'últim pas de reacció per a l'obtenció del producte objectiu **29**, que era la desprotecció del grup amino de **37**. Així, es va dissoldre aquest intermedi en THF i es va acidificar amb una solució saturada de HCl en dioxà a temperatura ambient. El procés de desprotecció, però, no va tenir lloc a aquestes condicions malgrat el temps de reacció considerat (Esquema 4.18). L'ús d'àcid trifluoroacètic tampoc va fer evolucionar la reacció i, en tots els casos, només es va recuperar el reactiu **37** de partida. Arribats a aquest punt i davant de la impossibilitat de desprotegir l'amina de **37** es va decidir abandonar la síntesi del compost objectiu **29**.



Esquema 4.18. Reacció assajada per a la síntesi del compost objectiu **29**.

Dels tres candidats per l'estudi i construcció de nanoestructures (**27**, **28** i **29**) només es van aconseguir sintetitzar dos d'ells **27** i **28**, els quals es va observar que eren molt insolubles degut a l'elevada magnitud de les interaccions de tipus π - π que poden

formar. Per tant, es va procedir a estudiar les seves propietats òptiques en dissolució d'aquests compostos i es van comparar amb les de la perilendiimida de referència **30** que presenta dues cadenes dodecil en les seves posicions *N*-imida.

4.5.2. Caracterització de les propietats òptiques en dissolució

4.5.2. (a) Processos de transferència electrònica fotoinduïda als compostos **27** i **28**.

En primer terme, es van estudiar les propietats d'absorbància i fluorescència dels compostos **27** i **28** que, per comparació amb les del fluoròfor de referència **30**, havien de permetre demostrar l'existència de processos de tipus PET entre les seves unitats d'estilbè i PDI. Tal i com es pot observar a la Figura 4.29 (a), tots els espectres enregistrats mostren les quatre bandes d'absorció vibròniques a $\lambda = 520, 485, 455$ i 430 nm característiques dels derivats de PDI que no presenten substituents a les seves posicions badia.⁵³

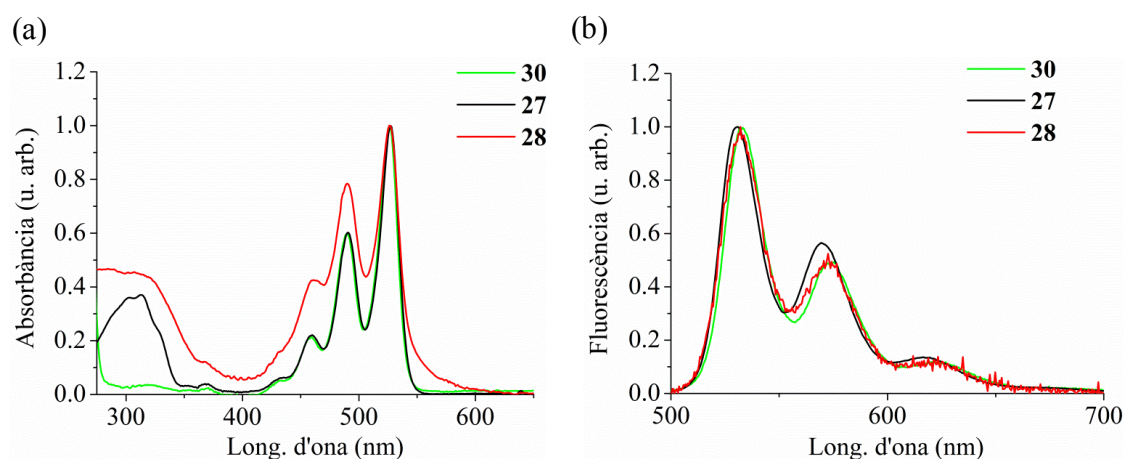


Figura 4.29. (a) Espectres d'absorbància d'UV-Vis de **30**, **27** i **28** ($c_{30} = c_{27} = c_{28} = 10^{-6}$ M en CHCl_3). (b) Espectres d'emissió de fluorescència a $\lambda_{\text{exc}} = 480$ nm de **30**, **27** i **28** ($c_{30} = c_{27} = c_{28} = 10^{-6}$ M en CHCl_3). En tots els casos els senyals d'absorbància i fluorescència s'han normalitzat a la unitat en el màxim de cada espectre.

A més a més, pels compostos **27** i **28** també s'observa una banda a $\lambda_{\text{max}} = 308$ i 325 nm corresponent a la transició $S_0 \rightarrow S_1$ de la seva unitat *trans*-estilbè, respectivament. Tal i com s'ha comentat anteriorment, això demostra que tots dos grups constituents de les molècules **27** i **28** estan electrònicament desacoblats al seu estat fonamental. En aquest cas, però, cal remarcar que l'amplada i la intensitat relativa de les

bandes d'absorbància mesurades per a **28** són significativament diferents de les enregistrades per a **27** i **30** i d'altres derivats de PDI analitzats en aquest capítol. Tal i com es discutirà més endavant, això és degut a la gran tendència que tenen les molècules d'aquest compost a agregar-se en solució, la qual cosa fa que se'n puguin observar els efectes a l'espectre d'absorbància fins i tot a baixes concentracions (10^{-6} M) i bons dissolvents (CHCl_3).

A continuació, es va estudiar el comportament fluorescent dels compostos **30**, **27** i **28**, els espectres d'emissió dels quals es mostren a la Figura 4.29 (b). Tots tres compostos presenten espectres d'emissió de fluorescència molt similars amb màxims a $\lambda = 532, 569$ i 620 nm, els quals corresponen a diferents bandes vibròniques de la transició electrònica fonamental $S_1 \rightarrow S_0$ de la unitat de PDI.

Taula 4.2. Rendiments quàntics de fluorescència de **27** i **28** i del compost de referència **30** en diferents dissolvents.

Dissolvent	ϵ_s	$\Phi_{f,30}$	$\Phi_{f,27}$	$\Phi_{f,28}$
Ciclohexà	2.02	1.00	-	-
Ciclohexà:Toluè 2:1	2.14	-	0.310	-
Ciclohexà:toluè 1:1	2.20	-	0.280	-
Toluè	2.38	0.980	0.190	-
Toluè: CHCl_3 2:1	3.19	-	0.100	-
Toluè: CHCl_3 1:1	3.60	-	0.090	-
Toluè: CHCl_3 1:2	4.00	-	0.094	0.110
CHCl_3	4.81	1.00	0.074	0.110
CH_2Cl_2	8.93	-	-	0.094
DCE	10.4	0.990	0.074	0.090
CH_3CN	37.5	1.00	0.075	0.080

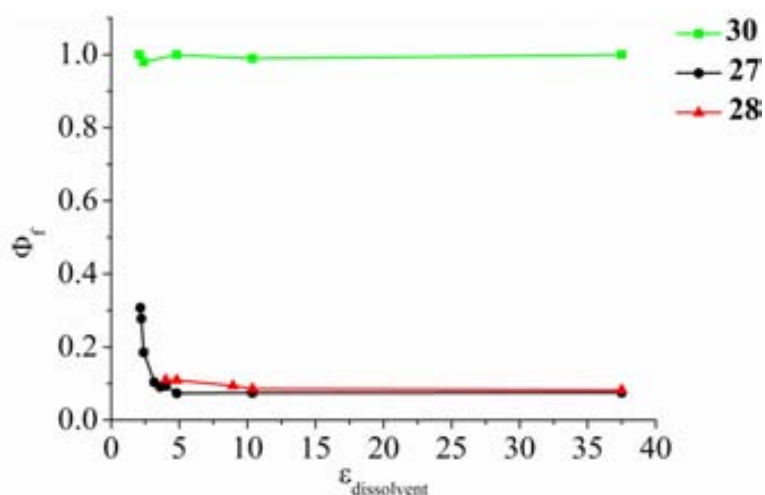


Figura 4.30. Dependència de Φ_f de **30**, **27** i **28** amb la constant dielèctrica del dissolvent.

A la Taula 4.2 i la Figura 4.30 es mostren els valors de Φ_f enregistrats per a **30**, **27** i **28** en una sèrie de dissolvents amb diferents constants dielèctriques. Els resultats obtinguts reproduïxen el comportament prèviament observat per als compostos anàlegs amb cadenes alquílques ramificades en posició *N*-imida. Així, per una banda, els rendiments quàntics de fluorescència mesurats per al derivat de PDI de referència **30** són essencialment independents del dissolvent ($\Phi_{f,30} \sim 1$ en tots els casos). En canvi, $\Phi_{f,27}$ disminueix a l'augmentar $\epsilon_{\text{dissolvent}}$ i esdevé menor de 0.1 per a $\epsilon_{\text{dissolvent}} > 3$, la qual cosa indica que en incrementar la polaritat del medi l'emissió d'aquest compost passa a estar desactivada per un mecanisme de tipus PET. En el cas del compost **28**, aquest mecanisme està afavorit fins i tot en dissolvents molt apolars i $\Phi_{f,30} < 0.1$ en tots els casos analitzats. Això és degut que al substituent hidroxil introduït en la posició 4 de la unitat d'estilbè, que disminueix el potencial necessari per a oxidar aquest grup. Així doncs, es pot concloure que els dos compostos d'interès **27** i **28**, es comporten com a sistemes donador-acceptor d'electrons fotoinduïts i, per tant, són susceptibles de donar lloc a nanomaterials amb activitat fotoconductora.

4.5.2. (b) Estudi de l'agregació en dissolució

A continuació, es va estudiar la tendència dels compostos objectiu **27** i **28** i de referència **30** a formar agregats en solució, ja que aquest comportament seria utilitzat posteriorment en la formació de micro- i nanoestructures. Tal i com s'ha explicat

prèviament en aquest capítol, aquest estudi es va realitzar monitoritzant mitjançant mesures d'absorbància d'UV-Vis els canvis espectrals resultants d'addicionar quantitats creixents dels compostos sobre un dissolvent en què aquests presenten baixa solubilitat. D'aquesta manera s'hauria d'afavorir l'auto-assemblatge i la formació d'agregats per a tots aquests productes. En concret, el dissolvent escollit va ser CHCl_3 :metanol 7:3 per a **30** i **27** i CHCl_3 :toluè 1:1 per a **28**, tal i com es mostra a la Figura 4.31.

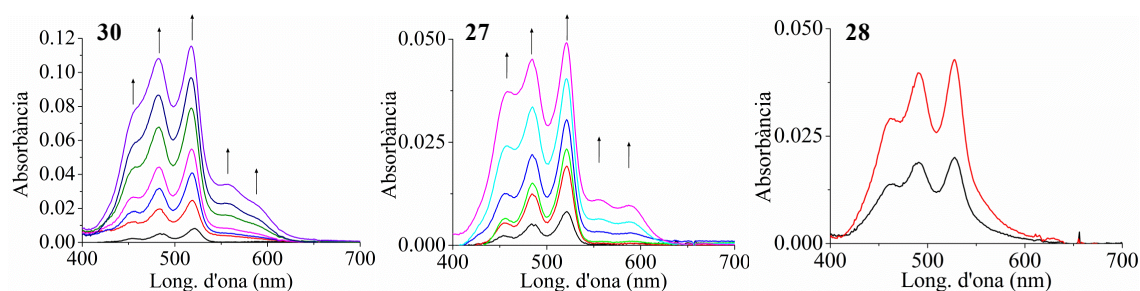


Figura 4.31. (a) Variació de l'absorbància de **30** en CHCl_3 :metanol 7:3 amb l'addició de quantitats controlades d'aquest compost ($c_0 = 1 \cdot 10^{-7}$ M, addicions consecutives de $+2 \cdot 10^{-7}$ M); **27** en CHCl_3 :metanol 7:3 amb l'addició de quantitats controlades d'aquest compost ($c_0 = 1 \cdot 10^{-7}$ M, addicions consecutives de $+1 \cdot 10^{-7}$ M); **28** en CHCl_3 :toluè 1:1 amb l'addició de quantitats controlades d'aquest compost ($c_0 = 3 \cdot 10^{-7}$ M i $c_1 = 5 \cdot 10^{-7}$ M). El sentit de la variació dels espectres amb l'addició dels compostos s'indica mitjançant fletxes.

En relació als experiments similars duts a terme per altres compostos en aquest capítol, cal remarcar que en aquest cas la tendència a l'agregació observada per a **30**, **27** i **28** va ser tan gran que va ser necessari treballar a concentracions molt baixes (10^{-7} – 10^{-6} M). En el cas de **30** i **27**, això va permetre enregistrar-ne espectres en CHCl_3 :metanol 7:3 equivalents als mostrats a la Figura 4.29 en CHCl_3 i que corresponen als d'aquestes espècies monomèriques. Ara bé, a mesura que es va augmentar la concentració ($c_{30,27} > 1 \cdot 10^{-7}$ M) es van observar en tots dos casos canvis espectrals indicatius de la formació d'agregats.⁴⁷ Aquests canvis són similars als mesurats anteriorment per als compostos anàlegs **15** i **23**, i demostren que les molècules **30** i **27** s'auto-assemblen a curtes distàncies i amb els moments de dipol de transició de les seves unitats de PDI arranats en una situació intermèdia entre els casos co-facial i colineal. En el cas de **28**, aquesta transició entre l'espectre d'absorció de les espècies monomèriques i el dels agregats formats per auto-assemblatge no va poder ser

enregistrada. Tal i com s'ha comentat anteriorment, per aquest compost es va observar agregació i precipitació fins i tot per a les solucions més diluïdes que van posar ser mesurades mitjançant espectroscòpia UV-Vis. Això significa que **28** té una tendència encara més elevada a l'auto-assemblatge en solució, segurament degut a la presència del grup hidrofílic OH a la posició 4 de la unitat d'estilbè.

Una vegada observada la tendència a agregar-se de **30**, **27** i **28**, es va estudiar l'emissió de fluorescència dels agregats en solució. Per a fer-ho es van utilitzar les dissolucions finals obtingudes en CHCl₃:metanol 7:3 per a **30** i **27** i en CHCl₃:toluè 1:1 per a **28**, que estaven constituïdes per una barreja d'espècies monomèriques i agregats d'aquests compostos. Per aquest motiu, l'emissió d'aquestes dissolucions es va mesurar a dues longituds d'ona d'excitació diferents: $\lambda_{\text{exc}} = 480$ nm, on absorbeixen tant els monòmers com els agregats de **30**, **27** i **28** i $\lambda_{\text{exc}} = 560$ nm, on absorbeixen selectivament els agregats. En la Figura 4.32 es mostren els resultats obtinguts per a **27**, que són representatius dels enregistrats per als altres dos compostos. A $\lambda_{\text{exc}} = 480$ nm, els espectres de fluorescència mesurats són idèntics als de les espècies monomèriques, ja que aquestes presenten major Φ_f que els agregats formats i que també són excitats a aquesta longitud d'ona. En canvi, a $\lambda_{\text{exc}} = 560$ nm es van obtenir espectres d'emissió de fluorescència amples, desestructurats i desplaçats cap al vermell en tots els casos. Com s'ha comentat anteriorment, aquest tipus d'espectres són indicatius de la formació d'excímers de perilendiimida en els agregats de **30**, **27** i **28**.^{30,47}

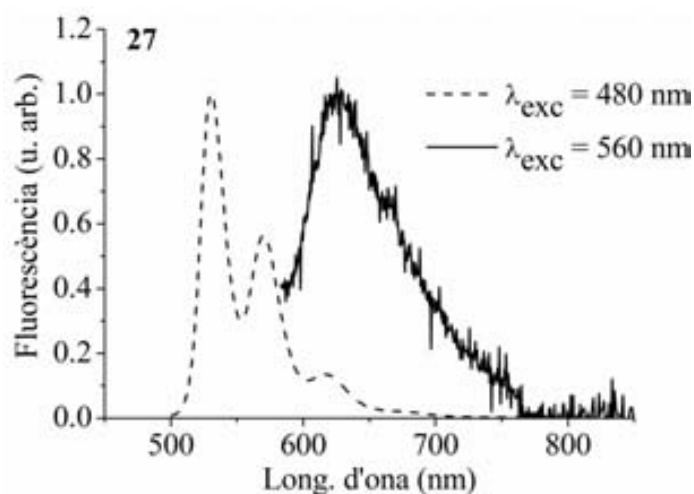


Figura 4.32. Emissió de **27** ($c_{27} = 6 \cdot 10^{-7}$ M en CHCl₃:metanol 7:3) a $\lambda_{\text{exc}} = 480$ nm i 560 nm. La intensitat de fluorescència s'ha normalitzat a la unitat al màxim de l'espectre.

4.5.3. Preparació i caracterització de micro- i nanoestructures

4.5.3. (a) Mètodes de bescanvi de dissolvents

En vista de la tendència de **30**, **27** i **28** a formar agregats en solució, es va decidir aplicar els mètodes de bescanvi de dissolvents per a la preparació de micro- i nanoestructures 1D d'aquests compostos. En concret, es van explorar les tres metodologies d'aquest tipus descrites a la introducció d'aquest capítol, els resultats obtinguts per a les quals es mostren a la Figura 4.33. Clarament, els tipus d'estructures formades en cada cas van ser diferents i depenents de l'estructura molecular dels compostos utilitzats. Així, en el cas del mètode de bescanvi ràpid de dissolvents només es va observar la formació de microestructures definides en el cas del producte de referència **30**, que és el que menor impediment a l'auto-assemblatge presenta degut a la presència de dues cadenes alquíliques en posició *N*-imida. En canvi, la presència dels grups estilbè més voluminosos en **27** i **28** va conduir a l'obtenció de materials totalment desestructurats. Resultats similars van ser obtinguts en el cas de la metodologia de bescanvi per transferència de fase. En aquest cas, però, el fet de que el procés d'agregació es produeixi en una escala de temps superior va permetre: (i) la formació de microfibrilles de major longitud per a **30**; (ii) l'obtenció d'una barreja de material desestructurat i microfibrilles per a **27** i **28**. Aquest efecte de la velocitat del procés de bescanvi de dissolvents sobre la morfologia de les estructures formades va quedar encara més palès en aplicar el mètode de bescanvi lent per difusió de vapors. Això va afavorir la formació de micro- i nanoestructures definides no només per a **30** sinó també per als compostos d'interès **27** i **28**. En els tres casos es tracta de fibres amb diàmetres d'entre 400 nm i 1.2 μm i longitud d'aproximadament 18-20 μm (**DV_30**, **DV_27** i **DV_28**). És important remarcar que aquests resultats són significativament millors que els aconseguits amb les mateixes metodologies d'estructuració per a la resta de sistemes PDI-estilbè analitzats en aquest capítol, els quals presentaven substituents més voluminosos i, per tant, major impediment als processos d'auto-assemblatge. En conseqüència, els experiments realitzats en aquesta tesi demostren clarament la necessitat de minimitzar l'impediment estèric per tal d'assolir la formació de micro- i nanoestructures definides mitjançant mètodes de bescanvi de dissolvents.

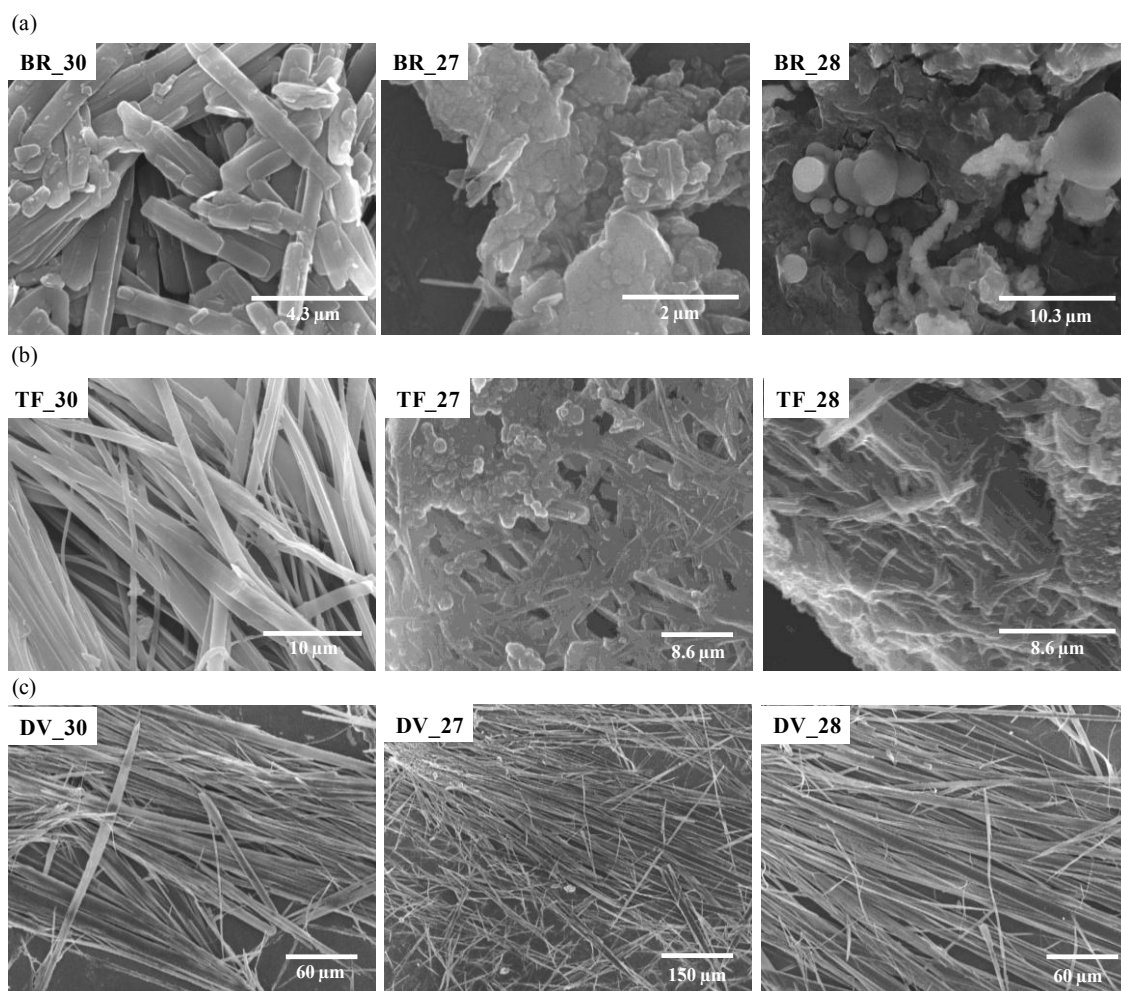


Figura 4.33. Imatges de SEM dels micro- i nanomaterials obtinguts per als compostos **30**, **27** i **28** utilitzant: (a) el mètode de bescanvi ràpid de dissolvents; (b) el mètode de transferència de fase; (c) el mètode de bescanvi de dissolvents per difusió de vapor.

Així doncs, i esperonats pels bons resultats obtinguts mitjançant el mètode de bescanvi de dissolvents per difusió de vapors, es va procedir a estudiar la cristal·linitat dels materials **DV_30**, **DV_27** i **DV_28** mitjançant difracció d'electrons. Malauradament, no es va observar la formació de cap patró de difracció en cap d'aquests casos, la qual cosa indica un baix grau d'ordenació. Com a demostració, a la Figura 4.34 es mostra la imatge de difracció d'electrons obtinguda per a una de les nanofibres de **DV_28**. Tot i que es van variar lleugerament les condicions d'estructuració (concentració i temperatura del bescanvi de dissolvents) per tal d'assolir la preparació de micro- o nanofibres cristal·lines, totes les estructures preparades van resultar ser amorfes. Per aquest motiu, es va decidir assajar el mètode dels motlles d'òxid d'alumini sobre els sistemes PDI-estilbè **30**, **27** i **28**.

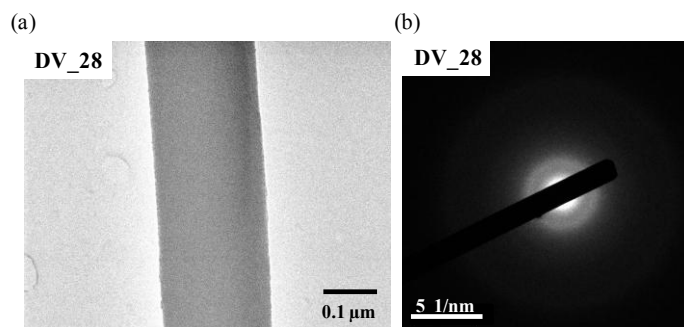


Figura 4.34. (a) Imatge de TEM d'una nanofibra del compost **28** obtinguda utilitzant el mètode de bescanvi de dissolvents per difusió de vapor. (b) Imatge de la difracció d'electrons d'aquesta nanofibra.

4.5.3. (b) Mètode dels motlles d'òxid d'alumini

Tal i com es va fer a les seccions anteriors, aquest mètode es va aplicar utilitzant motlles d'alúmina comercials amb porus de 200 nm de diàmetre i 15 μm de llargada i emprant CHCl_3 com a dissolvent en l'etapa de "solvent vapor annealing". D'aquesta forma i partint de dissolucions dels compostos d'interès de $\sim 10^{-4}$ M en CHCl_3 , es va observar la formació de les nanoestructures de **30**, **27**, i **28** que es mostren a la Figura 4.35. Clarament, en tots els casos es van obtenir nanotubs buits de dimensions similars a les dels porus dels motlles utilitzats i amb ~ 3 nm de gruix de la seva escorça (**AAO_30**, **AAO_27**, **AAO_28**). Com s'ha comentat anteriorment, aquest tipus de morfologia de tipus tubular és típica per al mètode d'AAO si la quantitat de material carregada dins del motlle no és suficient per a permetre la formació de nanoestructures sòlides durant l'etapa de "solvent vapor annealing". Tenint en compte que aquesta situació ja es va observar als apartats anteriors en què es va treballar amb derivats de PDI de major solubilitat, és d'esperar doncs que també succeeixi en el cas dels compostos **30**, **27**, **28**.

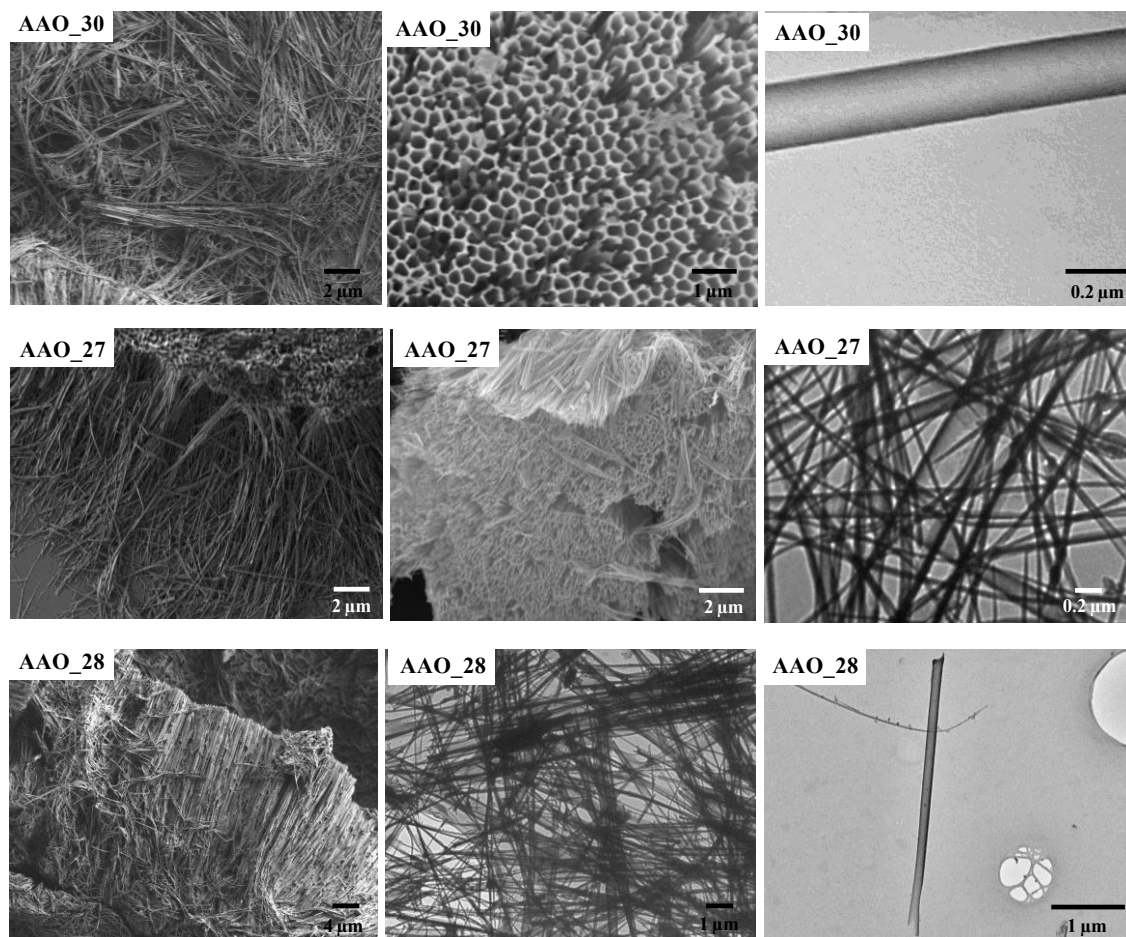


Figura 4.35. Imatges de SEM i TEM dels nanotubs formats utilitzant el mètode d'estructuració per ús de motlles d'alúmina per als compostos **30**, **27** i **28**.

Posteriorment, es van fer mesures de difracció d'electrons per investigar la cristal·linitat dels nanotubs preparats. Tal i com es pot veure a la Figura 4.36, no es va observar cap patró de difracció per a **AAO_28**, la qual cosa semblava indicar que estava constituït per estructures amorfes. Els mateixos resultats es van obtenir per a **AAO_30**, **AAO_27**, fins i tot quan es van modificar lleugerament les condicions de l'etapa de “solvent vapor annealing” (temps, dissolvent, temperatura). Tot i així es van decidir dur a terme experiments addicionals de microscòpia de fluorescència amb variació del pla de polarització de la llum d'excitació per a corroborar la manca d'ordenament supramolecular als nanotubs obtinguts.

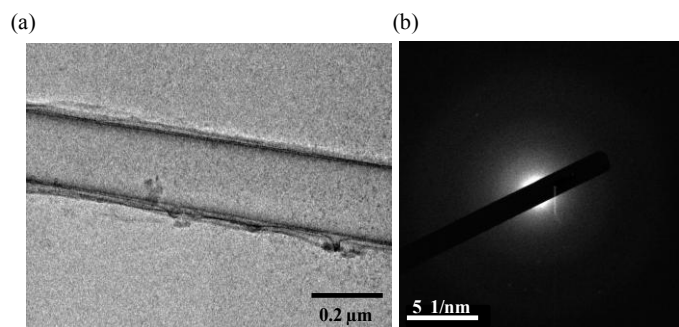


Figura 4.36. (a) Imatge de TEM un nanotub del compost **28** preparat utilitzant el mètode d'estructuració de motlles d'alúmina. (b) Imatge de difracció d'electrons d'aquest nanotub.

Per a dur a terme aquests experiments, es va aprofitar el fet de que els materials **AAO_30**, **AAO_27** i **AAO_28** eren lleugerament fluorescents, tal i com es pot observar als espectres d'emissió enregistrats després de redispersar-los en aigua (Figura 4.37 (a)). Tot i que aquests espectres són molt sorollosos degut al petit senyal fluorescent detectat i estan parcialment tallats degut a l'elevat senyal de dispersió a la longitud d'ona d'excitació ($\lambda=473$ nm), s'hi poden observar dos tipus de bandes d'emissió diferents: (i) les bandes més estretes amb $\lambda_{\max} \sim 515$ nm corresponents a espècies monomèriques de PDI, i (ii) una banda ampla amb $\lambda_{\max} \sim 600$ nm que es pot assignar a l'emissió d'excímers de PDI. Tal i com s'ha comentat prèviament, això indica una orientació de tipus co-facial de part de les unitats de PDI en aquestes estructures, resultant en la formació d'espècies excimèriques de baixa energia que actuen com a atrapadors de l'energia d'excitació electrònica del sistema. En qualsevol cas, el fet de que s'observin tots dos tipus de bandes d'emissió per aquests nanomaterials indica l'absència d'una ordenació única de les molècules que les constitueixen.

La Figura 4.37 (b-c) mostren imatges de fluorescència d'agregats de nanotubs i de nanotubs individuals d'**AAO_28** dipositats sobre un substrat de vidre. Imatges similars es van registrar per a la resta de nanomaterials preparats per mitjà dels motlles porosos d'alúmina. Un cop identificats els nanotubs aïllats, es va estudiar la dependència de la intensitat d'emissió amb la polarització lineal de la llum d'excitació, tal i com s'ha descrit prèviament. Els resultats que es van obtenir per a totes les mostres estudiades es representen a la Figura 4.37 (d). En ella s'hi pot observar que, en cap dels casos, es va observar una variació significativa de la intensitat emesa en funció de

l'angle de polarització de la llum linealment polaritzada d'excitació. Per tant, aquest resultat corrobora que les nanoestructures analitzades no eren cristal·lines.

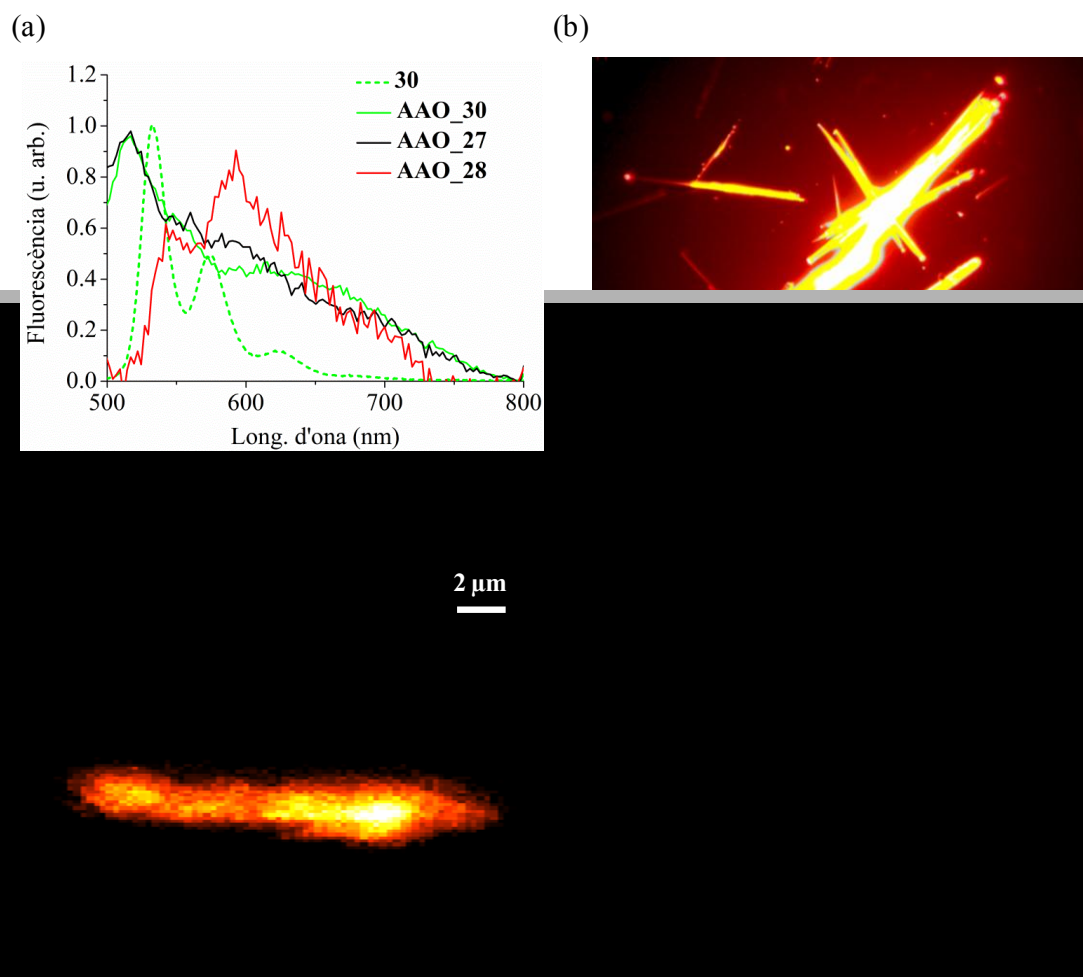


Figura 4.37. (a) Espectres d'emissió d'AAO_30, AAO_27 i AAO_28 en suspensió aquosa ($\lambda_{exc} = 473$ nm). (b-c) Imatges de microscòpia de fluorescència d'AAO_28 dipositat sobre substrats de vidre. (d) Dependència de l'emissió de la fluorescència de les nanoestructures preparades amb l'angle de polarització de la llum d'excitació ($\lambda_{exc} = 473$ nm).

Tot i l'absència de cristal·linitat a les nanoestructures preparades, es va decidir avaluar la seva fotoconductivitat en col·laboració amb la Dra. Marta Mas-Torrent del grup “Molecular Nanoscience and Organic Materials (NANOMOL)” de l'Institut de Ciència de Materials de Barcelona. En concret, aquest estudi es va realitzar en primer terme sobre el sistema PDI-estilbè **27**, i el fluoròfor de referència **30** i considerant dos dissenys experimentals diferents: (i) amb els nanotubs inserits (i alineats) dins del motlle d'òxid d'alumini; (ii) amb els nanotubs extrets del motlle i dipositats sobre superfície per “drop-casting” d'una suspensió aquosa. A la Figura 4.38 es mostren les corbes I-V mesurades per a la primera d'aquest tipus de mostra, els quals són similars

als enregistrats per al segon dels dissenys experimentals considerats. En el cas del compost de referència **30**, es van poder mesurar corrents elèctrics entre les dues cares del motlle d'òxid d'alumini, que havien estat recobertes amb petites capes d'or com a elèctrodes. Tot i que els valors de resistència determinats per aquesta mostra van ser prou elevats, es va poder arribar a detectar una diferència significativa de conductivitat en il·luminar-la amb llum visible de 100 mW/cm^2 : $R = 1.60$ i $2.01 \text{ M}\Omega$ en absència i presència d'irradiació, respectivament. Això no només demostra el caràcter de semiconductor del material, sinó que el nombre d'espècies transportadores de càrrega al sistema augmenta sota excitació, com a conseqüència segurament de processos de transferència electrònica fotoinduïda entre unitats de perilendiimida adjacents. Malauradament, no es va poder mesurar cap senyal elèctric anàleg en el cas del compost d'interès **27**. Això podria ser degut a dos motius diferents: (i) discontinuïtats en els nanotubs que havien de fer de contacte entre els dos extrems del motlle, com a resultat de la baixa solubilitat d'aquest compost i, per tant, d'una càrrega insuficient dels porus; (ii) una molt eficient recombinació de càrregues entre les espècies electró-donadores i electró-acceptores dels nanotubs deguda a la manca d'ordenació d'aquestes unitats dins del material. Tenint en compte que tampoc va poder-se mesurar senyals elèctrics en extreure els nanotubs del motlle, aquest segon factor és responsable molt probablement dels resultats obtinguts i, de manera clara, demostra la necessitat d'un elevat grau d'ordre supramolecular per tal d'assolir la preparació de materials fotoconductors amb sistemes PDI-estilbè com els desenvolupats en aquesta tesi.

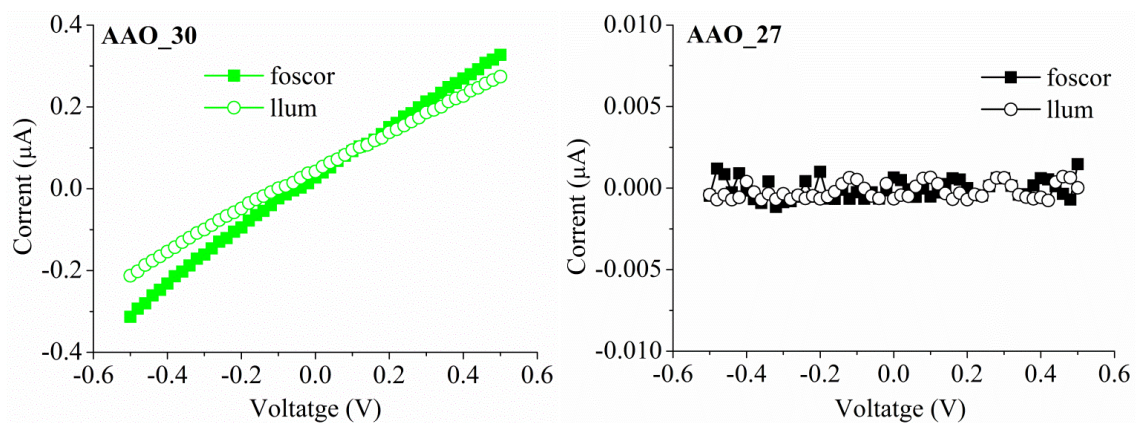


Figura 4.38. Corbes I-V mesurades a la foscor (símbols plens) i amb irradiació amb llum visible de 100 mW/cm^2 (símbols buits) dels nanotubs de **30** i **27** inserits dins dels motlles d'òxid d'alumini utilitzats.

Com a conseqüència del resultats poc satisfactoris assolits pels nanotubs d'AAO_27, es va decidir no realitzar mesures de fotoconductivitat sobre AAO_28. De fet, i per motius de manca de temps, la preparació de micro- i nanoestructures de sistemes de perilendiimida-estilbè es va haver d'abandonar en aquest punt sense haver aconseguit assolir la síntesi de nanomaterials 1D fotoconductors.

4.6. Conclusions

En aquest capítol s'ha assajat la fabricació de micro- i nanoestructures 1D amb potencial activitat fotoconductor a partir de sistemes moleculars constituïts per un grup electró-acceptor de perilendiimida i una unitat electró-donadora d'estilbè. A continuació, es mostren les principals conclusions obtingudes en aquests estudis:

- En utilitzar compostos que presenten elevat impediment estèric a l'agregació degut a la introducció de substituents voluminosos en les posicions badia i *N*-imida del grup de PDI, els fenòmens d'auto-assemblatge en solució estan molt desfavorits. Aquest és el cas dels sistemes PDI-estilbè **8**, **5** i **3**, que ja havien estat preparats i caracteritzats en el capítol anterior de la tesi. Amb aquests compostos només ha estat possible obtenir nanomaterials 1D mitjançant l'ús de motlles d'òxid d'alumini, que forcen l'obtenció d'estructures amb forma definida. En concret, s'ha observat la formació de nanotubs de dimensions similars als dels porus del motlle.
- En eliminar els substituents voluminosos en posició badia de la unitat de perilendiimida, s'han pogut preparar estructures monodimensionals definides mitjançant no únicament motlles d'alúmina, sinó també a partir de metodologies de bescanvi de dissolvents. Això s'ha aconseguit per als compostos PDI-estilbè **4** (preparat i caracteritzat al capítol anterior) i **15** i **26**, (els quals han estat sintetitzats en aquest apartat mitjançant 4 etapes i 42 % de rendiment global, en ambdós casos). Això és degut a una major tendència d'aquests productes cap a l'auto-assemblatge en solució, degut a la disminució de l'impediment estèric.
- La major tendència cap a la formació de micro- i nanoestructures 1D s'observa, però, quan s'elimina l'impediment estèric originat pels grups voluminosos tant en posició badia com *N*-imida de la unitat de perilendiimida. Això s'ha pogut demostrar mitjançant la síntesi dels sistemes PDI-estilbè **27** i **28** en 3 i 4 etapes i 8 % i 10 % de rendiment global, respectivament. Desafortunadament, no s'ha pogut assolir la síntesi de l'aminoderivat anàleg **29**, degut a la baixa solubilitat d'aquest tipus de compostos que dificulta en gran mesura la seva preparació i purificació. Per a **27** i **28** s'ha observat una gran facilitat per a formar agregats mitjançant processos d'auto-assemblatge en solució, el que ha permès preparar-ne nanofibres mitjançant processos de bescanvi de dissolvent per transferència de fase i nanotubs per mitjà de l'ús de motlles d'alúmina.

- Cap dels materials 1D micro- i nanoestructurats preparats a partir de sistemes PDI-estilbè en aquest apartat ha mostrat ser cristal·lí, la qual cosa suggereix que el grau d'ordenament molecular al seu interior és molt baix. En conseqüència, els resultats obtinguts en els estudis preliminars de fotoconductivitat realitzats han estat negatius, i no s'ha observat la conducció de càrregues a través d'aquests materials. Molt probablement, això és degut a que el seu caràcter amorf afavoreix significativament els processos de recombinació de càrregues dins de les estructures preparades.

4.7. Bibliografia

- ¹ Kim, F. S.; Ren, G.; Jenekhe, S.A. *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 682.
- ² Hu, J.; Odom, T. W.; Lieber, C. M. *Acc. Chem. Res.* **1999**, *32*, 435.
- ³ Dasgupta, N. P.; Sun, J.; Liu, C.; Brittman, S.; Andrews, S. C.; Lim, J.; Gao, H.; Yan, R.; Yang, P. *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 2137.
- ⁴ Wang, Z. L. *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 432.
- ⁵ Könenkamp, R.; Word, R. C.; Godinez, M. *Nano Lett.* **2005**, *5*, 2005.
- ⁶ Goldberger, J.; Hochbaum, A.; Fan, R.; Yang, P. *Nano Lett.* **2006**, *6*, 973.
- ⁷ Law, M.; Greene, L. E.; Johnson, J. C.; Saykally, R.; Yang, P. *Nat. Mater.* **2005**, *4*, 455.
- ⁸ Zhang, C.; Yan, Y.; Zhao, Y. S.; Yao, J. *Annu. Rep. Prog. Chem. Sect. C Phys. Chem.* **2013**, *109*, 211.
- ⁹ Zhao, Y. S.; Wu, J.; Huang, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 3158.
- ¹⁰ An, B. K.; Kwon, S. K.; Park, S. Y. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 1978.
- ¹¹ Zhao, Y. S.; Fu, H.; Hu, F.; Peng, A.; Yang, W.; Yao, J. *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 79.
- ¹² Takazawa, K.; Kitahama, Y.; Kimura, Y.; Kido, G. *Nano Lett.* **2005**, *5*, 1293.
- ¹³ O'Carroll, D.; Lieberwirth, I.; Redmond, G. *Nat. Nanotechnol.* **2007**, *2*, 180.
- ¹⁴ (a) Naddo, T.; Che, Y.; Zhang, W.; Balakrishnan, K.; Yang, X.; Yen, M.; Zhao, J.; Moore, J. S.; Zang, L. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 6978. (b) Che, Y.; Yang, X.; Loser, S.; Zang, L. *Nano Lett.* **2008**, *8*, 2219. (c) Zang, L.; Che, Y.; Moore, J. S. *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*, 1596. (d) De Luca, G.; Pisula, W.; Credgington, D.; Treossi, E.; Fenwick, O.; Lazzerini, G. M.; Dabirian, R.; Orgiu, E.; Liscio, A.; Palermo, V.; Müllen, K.; Cacialli, F.; Samori, P. *Adv. Funct. Mater.* **2011**, *21*, 1279.
- ¹⁵ (a) Briseno, A. L.; Mannsfeld, S. C. B.; Lu, X.; Xiong, Y.; Jenekhe, S. A.; Bao, Z.; Xia, Y. *Nano Lett.* **2007**, *7*, 668. (b) Briseno, A. L.; Mannsfeld, S. C. B.; Jenekhe, S. A.; Bao, Z.; Xia, X. *Mater. Today* **2008**, *11*, 38.
- ¹⁶ (a) Peumans, P.; Yakimov, A.; Forrest, S. R. *J. Appl. Phys.* **2003**, *93*, 3693. (b) Brunetti, F. G.; Kumar, R.; Wudl, F. *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 2934. (c) Xin, H.; Kim,

F. S.; Jenekhe, S. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 5424. (d) Li, C.; Wonneberger, H. *Adv. Mater.* **2012**, *24*, 613. (e) Kozma, E.; Catellani, M. *Dyes Pigm.*, **2013**, *98*, 160.

¹⁷ (a) Sirringhaus, H. *Adv. Mater.* **2005**, *17*, 2411. (b) Murphy, A. R.; Fréchet, J. M. J. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 1066. (c) Coropceanu, V.; Cornil, J.; da Silva, D. A.; Olivier, Y.; Silbey, R.; Brédas, J. L. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 926. (d) Jones, B. A.; Facchetti, M. R.; Wasielewski, M. R.; Marks, T. J. *Adv. Funct. Mater.* **2008**, *18*, 1329. (e) Mastorrent, M.; Rovira, C. *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 827. (f) Finlayson, C. E.; Friend, R. H.; Otten, M. B. J.; Schwartz, E.; Cornelissen, J.; Nolte, R. L. M.; Rowan, A. E.; Samori, P.; Palermo, V.; Liscio, A.; Peneva, K.; Müllen, K.; Trapani, S.; Beljonne, D. *Adv. Funct. Mater.* **2008**, *18*, 3947.

¹⁸ Hoeben, F. J. M.; Jonkheijm, P.; Meijer, E. W.; Schenning, A. P. H. J. *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 1491.

¹⁹ Schenning, A.; Meijer, E. W. *Chem. Commun.* **2005**, 3245.

²⁰ Xiao, S. X.; Myers, M.; Miao, Q.; Sanaur, S.; Pang, K. L.; Steigerwald, M. L.; Nuckolls, C. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 7390.

²¹ Whitesides, G. M.; Boncheva, M. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2002**, *99*, 4769.

²² Radivojeic, I.; Likhtina, I.; Shi, X.; Singh, S.; Drain, C. M. *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 1643.

²³ Gong, X.; Milic, T.; Xu, C.; Batteas, J. D.; Drain, C. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 14290.

²⁴ De Luca, G.; Liscio, A.; Maccagnani, P.; Nolde, F.; Palermo, V.; Müllen, K.; Samori, P. *Adv. Funct. Mater.* **2007**, *17*, 3791.

²⁵ Xiao, S.; Tang, J.; Beetz, T.; Guo, X.; Tremblay, N.; Siegrist, T.; Zu, Y.; Steigerwald, M.; Nuckolls, C. *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, *128*, 10700.

²⁶ Pisula, W.; Menon, A.; Stepputat, M.; Lieberwirth, I.; Kolb, U.; Tracz, A.; Sirringhaus, H.; Pakula, T.; Müllen, K. *Adv. Mater.* **2005**, *17*, 684.

²⁷ Chen, Y.; Feng, Y.; Gao, J.; Bouvet, M. *J. Colloid Interface Sci.* **2012**, *368*, 387.

²⁸ Balakrishnan, K.; Datar, A.; Naddo, T.; Huang, J.; Oitker, R.; Yen, M.; Zhao, J.; Zang, L. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 7390.

²⁹ Yang, X.; Xu, X.; Ji, H.F. *J. Phys. Chem. B* **2008**, *112*, 7196.

³⁰ Würthner, F. *Chem. Commun.* **2004**, 1564.

- ³¹ (a) Wang, W.; Han, J. J.; Wang, L. Q.; Li, L. S.; Shaw, W. J.; Li, A. D. Q. *Nano Lett.* **2003**, *3*, 455. (b) Würthner, F.; Chen, Z.; Hoeben, F. J. M.; Osswald, P.; You, C. C.; Jonkheijm, P.; Herrikhuyzen, J. V.; Schenning, A. P. H. J.; van der Schoot, P. P. A. M.; Meijer, E. W.; Beckers, E. H. A.; Meskers, S. C. J.; Janssen, R. A. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 10611. (c) Neuteboom, E. E.; Meskers, S. C. J.; Meijer, E. W.; Janssen, R. A. J.; *Macromol. Chem. Phys.* **2004**, *205*, 217. (d) Ahrens, M. J.; Sinks, L. E.; Rybtchinski, B.; Liu, W.; Jones, B. A.; Giaimo, J. M.; Gusev, A. V.; Goshe, A. J.; Tiede, D. M.; Wasielewski, M. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 8284.
- ³² (a) Su, W.; Zhang, Y.; Zhao, C.; Li, X.; Jiang, J. *ChemPhysChem* **2007**, *8*, 1857. (b) Xu, B. Q.; Xiao, X.; Yang, X.; Zang, L.; Tao, N. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 2386. (c) Schmidt-Mende, L.; Fechtenkötter, A.; Müllen, K.; Moons, E.; Friend, R. H.; Mackenzie, J. D. *Science* **2001**, *293*, 1119. (d) An, Z. S.; Yu, J. S.; Jones, S. C.; Barlow, S.; Yoo, S.; Domercq, B.; Prins, P.; Siebbeles, I. P. A. *Adv. Mater.* **2005**, *17*, 2580. (e) Struijk, C. W.; Sieval, A. B.; Dakhorst, J. E. J.; Van Dijk, M.; Kimkes, P.; Koehorst, R. B. M.; Donker, H.; Schaafsma, T. J.; Picken, S. J.; van de Craats, A. M.; Warman, J. M.; Zuilhof, H.; Sudhölter, E. J. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 11057.
- ³³ Borrás, A.; Gröning, O.; Aguirre, M.; Gramm, F.; Gröning, P. *Langmuir* **2010**, *26*, 5763.
- ³⁴ Balakrishnan, K.; Datar, A.; Oitker, R.; Chen, H.; Zuo, J.; Zang, L. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 10496.
- ³⁵ Savage, R.; Mativetsky, J.; Orgiu, E.; Palma, M.; Gbabode, G.; Geerts, Y.; Samori, P. *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 206.
- ³⁶ (a) Boobalan, G.; Imran, P. K. M.; Manoharan, C.; Nagarajan, S. *J. Colloid Interface Sci.* **2013**, *393*, 377. (b) Boobalan, G.; Imran, P. M.; Ramkumar, S.G.; Nagarajan, S. *J. Lumin.* **2014**, *146*, 387. (c) Boobalan, G.; Imran, P. M.; Nagarajan, S. *Spectrochim. Acta Mol. Biomol. Spectros.* **2013**, *113*, 340.
- ³⁷ Su, Z.; Zhou, W. *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 3663.
- ³⁸ (a) Al-Kaysi, R.; Bardeen, C. *Chem. Commun.* **2006**, 1224. (b) Al-Kaysi, R.; Ghaddar, T.; Guirado G. *J. Nanomater.* **2009**, 2009. (c) Zhu, L.; Agarwal, A.; Lai, J.; Al-Kaysi, R. O.; Tham, F. S.; Ghaddar, T.; Mueller, L.; Bardeen, C. J. *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 6258. (d) Zhao, L.; Yang, W.; Ma, Y.; Yao, J.; Li, Y.; Liu, H. *Chem. Commun.* **2003**, 2442. (e) Bai, R.; Ouyang, M.; Zhou, R. J.; Shi, M. M.; Wang, M. H. Z.; *Nanotechnology* **2008**, *19*, 055604.
- ³⁹ Che, Y.; Datar, A.; Balakrishnan, K.; Zang, L. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 7234.

- ⁴⁰ Lambrecht, J.; Saragi, T. P. I.; Onken, K.; Salbeck, J. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2011**, *3*, 1809.
- ⁴¹ Feng, J.; Liang, B. *Langmuir* **2008**, *24*, 11209.
- ⁴² (a) Che, Y.; Yang, X.; Liu, G.; Yu, C.; Ji, H.; Zhao, J.; Zang, L. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 5743. (b) Mativetsky, J. M.; Kastler, M.; Savage, R. C.; Gentilini, D.; Palma, M.; Pisula, W.; Müllen, K.; Samori, P. *Adv. Funct. Mater.* **2009**, *19*, 2486. (c) Che, Y.; Huang, H.; Xu, M.; Zhang, C.; Bunes, B. R.; Yang, X.; Zang, L. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 1087. (d) Schwartz, P. O.; Biniek, L.; Zoborova, E.; Heinrich, B.; Brinkmann, M.; Leclerc, N.; Mery, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 5981.
- ⁴³ Yamamoto, Y.; Fukushima, T.; Suna, Y.; Ishii, N.; Saeki, A.; Seki, S.; Tagawa, S.; Taniguchi, M.; Kawai, T.; Aida, T. *Science* **2006**, *314*, 1761.
- ⁴⁴ Supur, M.; Yamada, Y.; El-Khouly, M. E.; Honda, T.; Fukuzumi, S. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 15040.
- ⁴⁵ (a) Jiménez, A. J.; Sekita, M.; Caballero, E.; Marcos, M. L.; Rodríguez-Morgade, M. S.; Guldi, D. M.; Torres, T. *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 14506. (b) Kishore, R. S. K.; Kel, O.; Banerji, N.; Emery, D.; Bollot, G.; Mareda, J.; Gomez-Casado, A.; Jonkheijm, P.; Huskens, J.; Maroni, P.; Borkovec, M.; Vauthey, E.; Sakai, N.; Matile, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 11106. (c) Takada, T.; Ashida, A.; Nakamura, M.; Fujitsuka, M.; Majima, T.; Yamana, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 6814.
- ⁴⁶ Li, W. L.; Saeki, A.; Yamamoto, Y.; Fukushima, T.; Seki, S.; Ishii, N.; Kato, K.; Takata, M.; Aida, T. *Chem. Asian. J.* **2010**, *5*, 1566.
- ⁴⁷ (a) García-Pajaró, M.F.; Hernando, J.; Sánchez-Mosteino, G.; Hogenboom, J.P.; van Dijk, E.M.H.P.; van Hulst, N.F. *ChemPhysChem.* **2005**, *6*, 819. (b) Hernando, J.; de Wite, P.A.J.; van Dijk, E.M.H.P.; Korlenk, J.; Nolte, R.J.M.; Rowan, A.E.; García-Pajaró, M.F.; van hulst, N.F. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2045.
- ⁴⁸ Bao, Q.; Goh, B. M.; Yan, B.; Yu, T.; Shen, Z.; Loh, K. P. *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 3661.
- ⁴⁹ Che, Y.; Yang, X.; Balakrishnan, K.; Zuo, J.; Zang, L. *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 2930.
- ⁵⁰ Hernando, J.; Hoogenboom, J.P.; van Dijk, E. M. H. P.; García-López, J. J.; Crego-Calama, M.; Reinhoudt, D. N.; van Hulst, N. F.; García-Pajaró, M. F. *Phys. Rev. Lett.* **2004**, *93*, 236404.

⁵¹ Sánchez, S. S. “*Synthesis and characterization of fluorescent molecular switches based on perylene diimide dyads*” Tesi Doctoral, Departament de Química, Universitat Autònoma de Barcelona, **2011**.

⁵² Demmig, S.; Langhals, H. *Chem. Ber.* **1988**, *121*, 225.

⁵³ Langhals, H. *Spectrochim. Acta Part A* **2000**, *56*, 2207.

⁵⁴ Kasha, M.; Rawls, H. R.; El-Bayoumi M. A. *Pure Appl. Chem.*, **1965**, *11*, 371.

⁵⁵ Kaiser, H.; Linder, J.; Langhals, H. *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 529.

Capítol 5

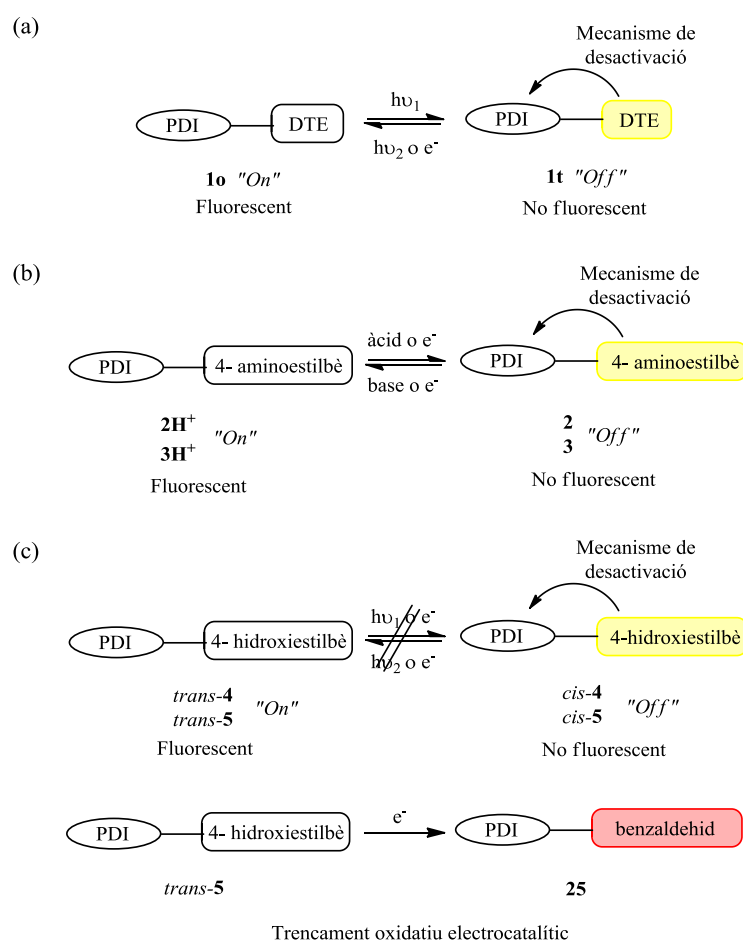
Conclusions

5. CONCLUSIONS

En el present treball de tesi doctoral s'ha explorat la preparació de dos tipus diferents de materials moleculars fotoactius basats en fluoròfors de perilendiimida: interruptors fluorescents multi-estímul i micro- i nanoestructures fotoconductores.

5.1. Interruptors moleculars fluorescents multi-estímul

El capítol 3 d'aquesta memòria descriu la síntesi i caracterització de nous interruptors moleculars fluorescents formats per un fluoròfor de perilendiimida i una unitat moduladora de ditieniletè o estilbè (Esquema 5.1).



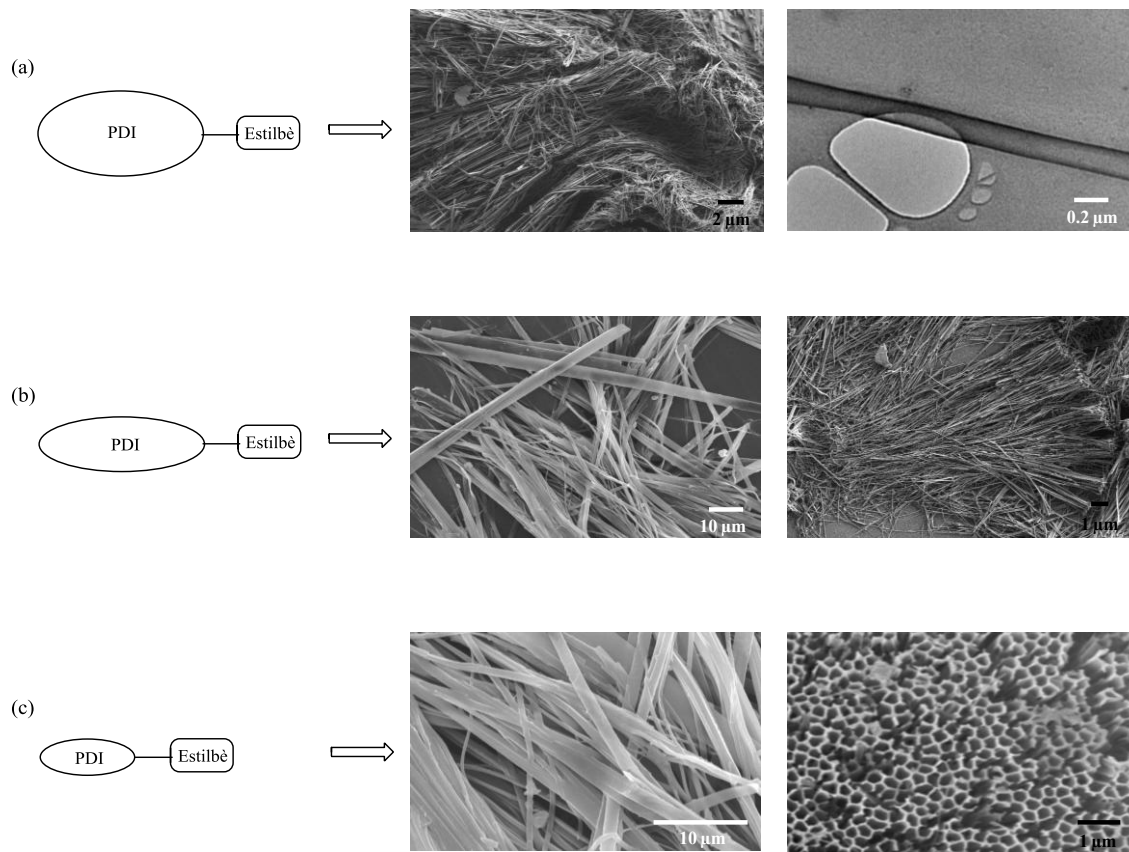
Esquema 5.1. (a) la interconversió foto- i electroquímica de 1; (b) la interconversió quimio- i electroinduída de 2 i 3; (c) la no isomerització de 4 i 5, però la transformació de 5 en el corresponent aldehyd 25.

D'aquests compostos, el sistema **1** desenvolupat ha donat lloc al primer exemple de funcionament combinat foto-electroquímic d'interruptors moleculars altament fluorescents basats en ditieniletens, ja que pot interconvertir-se del seu estat obert al tancat per irradiació amb llum i revertir aquest procés mitjançant l'aplicació d'un potencial oxidatiu electroquímic. Pel que fa als sistemes PDI-estilbè, s'han obtingut dos resultats diferents. Els compostos **2** i **3** que presenten una unitat de 4-aminoestilbè operen com a interruptors moleculars que interconverteixen entre els seus estats desprotonat no fluorescent i protonat fluorescent mitjançant tant estímuls químics com electroquímics. En canvi, els sistemes **4** i **5** basats en 4-hidroxiestilbè no experimenten isomerització *trans-cis* fotoinduïda ni electroinduïda i, per tant, no actuen com a interruptors moleculars fluorescents reversibles. Ara bé, per a un d'ells (**5**) s'ha observat el trencament oxidatiu electrocatalític del seu grup estilbènic, el que dona lloc a la formació del corresponent aldehyd **25** fortament fluorescent. Tot i tractar-se d'un resultat inesperat, aquest nou mètode de trencament d'enllaços C=C podria ser una alternativa verda a altres químics més tradicionals.

5.2. Micro- i nanoestructures monodimensionals fotoconductores

Al capítol 4 del treball s'han presentat els resultats obtinguts en la preparació i caracterització de micro- i nanomaterials 1D amb potencial capacitat fotoconductora basats en sistemes perilendiimida-estilbè que presenten transferència electrònica fotoinduïda entre les seves unitats (**3-5, 15, 26-28** Esquema 5.2).

La preparació de micro- i/o nanoestructures ha estat possible per a tots els compostos preparats i s'ha pogut establir una tendència ben definida entre l'impediment estèric dels substituents introduïts en aquests sistemes i la seva facilitat per a auto-assemblar-se i donar lloc als materials desitjats. Malauradament, però, cap d'ells ha resultat ser cristal·lí ni presentar una segregació de fases a la nanoescala dels seus grups electró-donadors i electró-acceptors. En conseqüència, aquests materials no han demostrat presentar propietats fotoconductores en ser irradiats.



Esquema 5.2. (a) Nanotubs formats mitjançant l'ús de motlles d'òxid d'alumini a partir de compostos amb substituents voluminosos. (b) Microfibrils i nanotubs formats mitjançant metodologies de bescanvi de dissolvent i utilitzant motlles d'òxid d'alumini a partir de compostos amb substituents menys voluminosos. (c) Microfibrils i nanotubs formats mitjançant metodologies de bescanvi de dissolvent i utilitzant motlles d'òxid d'alumini a partir de compostos amb substituents encara menys voluminosos.

Capítol 6

Descripció experimental

6. DESCRIPCIÓ EXPERIMENTAL

6.1. Consideracions generals

Estufa de buit: S'ha fet ús d'una estufa de buit model WTC Binder per assecat alguns dels productes obtinguts.

Cromatografia en columna: Les purificacions dels productes per cromatografia en columna es van realitzar sota pressió amb gel de sílice de mida de partícula 35-70 μm i mida de porus 60 Å.

Cromatografia en capa prima semi-preparativa: Les purificacions dels productes per cromatografia en capa prima semi-preparativa es van realitzar en cromatofolis Alugram Sil G/UV₂₅₄ de 0.25 mm de gruix.

Espectroscòpia de ressonància magnètica nuclear (RMN): Els espectres de RMN s'han enregistrat al Servei de Ressonància Magnètica Nuclear de la Universitat Autònoma de Barcelona utilitzant espectròmetres Bruker DXP-250 MHz, DPX-360 MHz i AVANCE-III 400 MHz. Els desplaçaments es donen en δ (ppm), fent servir com a referència interna el propi dissolvent residual no deuterat.

Espectroscòpia d'infraroig (IR): Els espectres d'infraroig han estat enregistrats al Servei d'Anàlisi Química de la Universitat Autònoma de Barcelona utilitzant un espectrofotòmetre Bruker Tensor 27 amb finestra de diamant en mode ATR.

Espectrometria de masses (EM): Els espectres de masses s'han enregistrat al Servei de Proteòmica i Bioinformàtica de la Universitat Autònoma de Barcelona utilitzant un espectròmetre MALDI-TOF Bruker Ultraflex II.

Espectrofotometria d'absorbància UV-Vis: Els espectres d'absorbància electrònica s'han enregistrat en un espectrofotòmetre 8453 de la firma Hewlett-Packard. En tots els casos, les mostres es van mesurar en dissolució o suspensió, utilitzant cubetes de quars de 1 cm o 1mm de camí òptic i dissolvents de qualitat espectroscòpica.

Espectroscòpia d'emissió: Els espectres de fluorescència d'emissió han estat enregistrats en un espectrofluorímetre desenvolupat al nostre grup de recerca, el qual utilitza un làser polsat de Nd:YAG (Brilliant, Quantel; $\lambda = 355$ o 532 nm) o làsers continus de diode (Z-

laser a $\lambda = 532$ nm; Scitec Instruments Ltd. a $\lambda = 473$ nm) com a font d'excitació. Els fotons emesos són detectats per una càmera ICCD (Andor) acoblada a un espectrògraf (Andor). En tots els casos, les mostres es van mesurar en dissolució o suspensió, utilitzant cubetes de quars de 1 cm de camí òptic i dissolvents de qualitat espectroscòpica. Els rendiments quàntics de fluorescència van ser determinats utilitzant els compostos **8** i **23** en CHCl_3 com a referència ($\Phi_{f,8,23} = 1$),¹ i aplicant l'equació 6.1:

$$\Phi_{f,mostra} = \Phi_{f,ref} \frac{I_{f,mostra}}{I_{f,ref}} \frac{A_{ref}}{A_{mostra}} \left(\frac{n_{mostra}}{n_{ref}} \right)^2 \quad (6.1)$$

En aquesta equació, I_f correspon a la intensitat de fluorescència total detectada per un compost, A és l'absorbància a la longitud d'ona d'excitació i n és l'índex de refracció del dissolvent que s'utilitza per a fer la mesura.

Voltametria cíclica: La caracterització electroquímica es va fer utilitzant un potenciostat VSP100 BIOLOGIC. Tots els experiments es van fer desgasant les dissolucions amb bombolleig de nitrogen utilitzant un elèctrode de treball de carbó de diàmetre de 0-45 mm, un contraelèctrode de platí de diàmetre de 3 mm i un elèctrode de referència de calomelans saturat (SCE). Es va fer ús d'una cel·la electroquímica cònica utilitzant com a sal de fons una solució 0.1 M PF_6NBu_4 en CH_2Cl_2 per mesurar els voltatges cíclics i determinar els potencials redox.

Mesures d'electròlisi: Els experiments d'electròlisi es van dur a terme utilitzant un potenciostat EG&Princeton Applied Research (PAR) 273A. Tots ells també es van fer bombollejant nitrogen contínuament i utilitzant un elèctrode de grafit de diàmetre 0.5 cm, un contraelèctrode de platí i un elèctrode de referència de SCE. Es va fer ús d'una cel·la electroquímica cònica utilitzant com a sal de fons una solució 0.1 M PF_6NBu_4 en CH_2Cl_2 per a mesurar els voltatges cíclics i determinar els potencials redox.

Mesures espectroelectroquímiques: Els experiments d'espectroelectroquímica es van fer amb un potenciostat VSP100 sincronitzat amb un espectrofotòmetre L10290 Hamamatsu. Per a fer les mesures es va utilitzar una cubeta de quars de camí òptic d'1 mm, un elèctrode de treball de malla transparent de platí, un contraelèctrode de filament de platí i un elèctrode de referència SCE. Totes les solucions es van desgasar prèviament amb un flux de nitrogen.

Microscòpia electrònica de rastreig (SEM): Les imatges de la morfologia de les micro- i nanoestructures preparades es van obtenir en un microscopi HITACHI S-570 del Servei de Microscòpia de la Universitat Autònoma de Barcelona. Les mostres es van preparar per deposició d'una gota de suspensió de les estructures d'interès sobre un portamostres metàl·lic i deixant assecar la gota a l'aire (“*drop-casting*”). Posteriorment, les mostres es van recobrir amb un revestiment d'or de 30 nm per a poder dur a terme les mesures.

Microscòpia electrònica de transmissió (TEM): Les imatges de TEM i de difracció d'electrons es van realitzar al Servei de Microscòpia de la Universitat Autònoma de Barcelona amb un microscopi electrònic de transmissió de 200 KV JEOL JEM-2011. Les mostres es van preparar per deposició d'una gota de suspensió de les estructures d'interès sobre una reixeta de microscòpia de coure recoberta d'un film de carbó de 4-6 mm i deixant assecar la gota a l'aire (“*drop-casting*”).

Microscòpia confocal de fluorescència: La caracterització de les propietats òptiques de les estructures a nivell micro- i nanomètric es va dur a terme mitjançant un microscopi confocal de fluorescència desenvolupat al nostre grup. Aquest instrument consta d'un objectiu d'elevada obertura numèrica (NA=1.42) que es troba muntat sobre una unitat de focalització invertida, ambdues de la firma Olympus. Aquests elements s'utilitzen per a focalitzar la llum que prové d'un làser continu de diode de la firma Z-laser ($\lambda=532$ nm, Z20GR) sobre les mostres. L'emissió fluorescent resultant es recollida pel mateix objectiu, filtrada espectralment amb un filtre dicroic (550DRLP, Omega) i un altre passabanda (550ALP, Omega) i finalment detectada en un fotodiode SPCM-AQR-14 de la firma Perkin-Elmer. Les imatges de fluorescència es van realitzar mitjançant l'escombrat d'àrees de grandària micromètrica de les mostres utilitzant un piezo-escàner P-710 amb control nanomètric de la posició de Physik Instrumente. El moviment de l'escàner, així com l'adquisició de la senyal del fotodetector, es van controlar per medi d'un programa desenvolupat al nostre grup d'investigació en l'entorn LabVIEW (National Instruments). Les mostres per aquestes mesures es van preparar mitjançant deposició per rotació (“*spin-coating*”) de les estructures d'interès sobre substrats de vidre (marca Thomas Scientific) prèviament netejats en una mufla a 400 °C durant 30

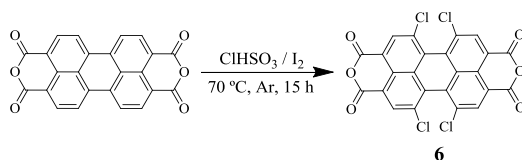
minuts. L'aparell de deposició per rotació utilitzat (“*spin-coater*”) és de la firma SPI, model KW-4A-2.

Altres: Les reaccions que requerien atmosfera de N₂ o Ar es van realitzar utilitzant tècniques de Schlenk convencionals. Els reactius comercials es van utilitzar directament sense més purificació.

6.2. Síntesi de l'interruptor molecular 1 basat en un sistema perilendiimida-ditieniletè

6.2.1. Síntesi del fluoròfor *N*-(*sec*-butil)-*N'*-(4-aminofenil)-1,6,7,12-tetra-(4-*tert*-butilfenoxi)perilen-3,4:9,10-tetracarboxildiimida, 10

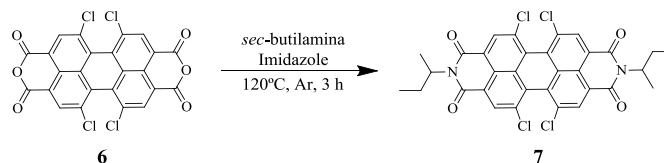
6.2.1. (a) Síntesi del dianhídrid 1,6,7,12-tetracloroperilen-3,4:9,10-tetracarboxílic, 6



5.00 g del dianhídrid perilen-3,4:9,10-tetracarboxílic comercial (12.7 mmol), 0.900 g (3.40 mmol) de iode i 30.4 ml d'àcid clorosulfònic (462 mmol) es van mesclar en atmosfera d'argó i la barreja es va escalfar a 70 °C durant 15 hores. La reacció es va controlar per cromatografia de capa prima. Després del temps de reacció, el cru es va refredar a temperatura ambient i la barreja es va afegir sobre 100 g de gel i 100 ml d'aigua. El sòlid obtingut es va filtrar per succió i es va purificar fent extraccions Soxhlet amb CH₂Cl₂. Finalment, es va evaporar el dissolvent orgànic obtenint un sòlid taronja que es va assecar a l'estufa de buit a 120 °C durant 3 hores. Es va obtenir 6.40 g del compost **6** (12.1 mmol, rdt. = 95 %).

¹H RMN (360 MHz, CDCl₃): δ (ppm) 8.8 (s).

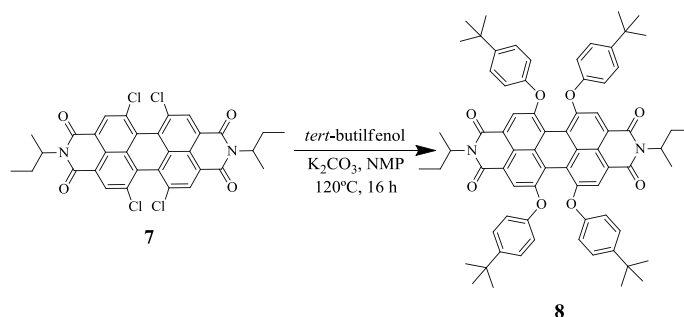
6.2.1. (b) Síntesi de *N,N'*-bis(*sec*-butil)-1,6,7,12-tetracloroperilen-3,4:9,10-tetracarboxidiimida, **7**



0.60 g (1.2 mmol) del dianhídrid **6**, 0.20 g (3.1 mmol) de *sec*-butilamina comercial i 2.0 g d'imidazole es van mesclar en atmosfera d'argó i la barreja es va escalfar a 120 °C durant 3 hores. La reacció es va controlar per cromatografia de capa prima. Després del temps de reacció, el cru es va refredar a temperatura ambient i es va acidificar amb una solució de HCl 5 M en etanol fins a pH = 2. El cru es va agitar durant 12 hores i finalment es va filtrar per succió obtenint un sòlid taronja que es va assecar a l'estufa de buit a 120 °C durant 3 hores. Es van obtenir 0.52 g del compost **7** (0.86 mmol, rdt. = 72 %).

$^1\text{H RMN}$ (360 MHz, CDCl_3): δ (ppm) 8.70 (s, 4H), 5.20 (m, 2H), 2.20 (m, 2H), 2.00 (m, 2H), 1.60 (d, $J = 6.4$ Hz, 6H), 0.90 (t, $J = 7.6$ Hz, 6H).

6.2.1. (c) Síntesi de *N,N'*-bis(*sec*-butil)-1,6,7,12-tetra-(4-*tert*-butilfenoxi)perilen-3,4:9,10-tetracarboxidiimida, **8**

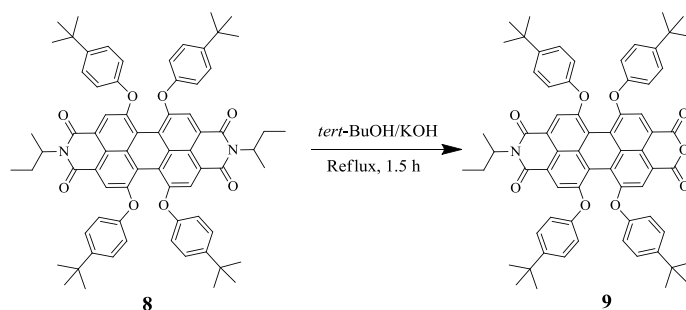


1.00 g (1.56 mmol) de la diimida **7**, 2.58 g (17.0 mmol) de 4-*tert*-butilfenol comercial, 2.76 g de K_2CO_3 (20.0 mmol) i 85 ml de NMP es van mesclar i escalfar a

120 °C durant 16 hores. La reacció es va controlar per cromatografia de capa prima. Després del temps de reacció, el cru es va refredar a temperatura ambient i es va acidificar amb 100 ml d'una solució aquosa de HCl 2 M. El cru es va agitar durant 4 hores obtenint un sòlid violeta que es va filtrar per succió, es va rentar amb abundant aigua destil·lada i es va assecar a l'estufa de buit a 120 °C durant 3 hores. D'aquesta manera es van obtenir 1.50 g del compost **8** (1.38 mmol, rdt. = 89 %).

¹H RMN (360 MHz, CDCl₃): δ (ppm) 8.20 (s, 4H), 7.23 (d, *J* = 8.4 Hz, 8H), 6.83 (d, *J* = 8.4 Hz, 8H), 5.12 (m, 2H), 2.15 (m, 2H), 1.86 (m, 2H), 1.50 (d, *J* = 7.5 Hz, 6H), 1.29 (s, 36H), 0.90 (t, *J* = 7.3 Hz, 6H).

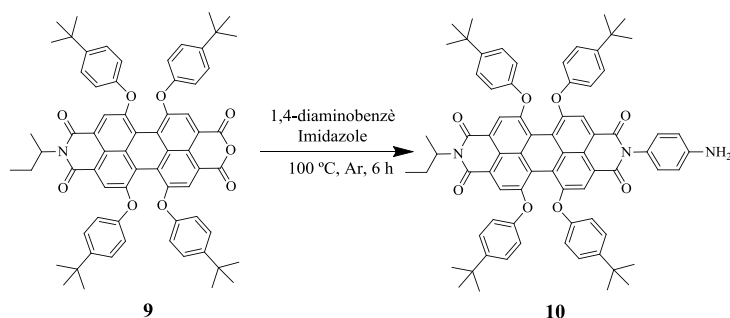
6.2.1. (d) Síntesi de *N*-(*sec*-butil)-1,6,7,12-tetra-(4-*tert*-butilfenoxi)perilen-3,4:9,10-tetracarboxil-3,4-anhídrid-9,19-imida, **9**



0.67 g de la diimida **8** (0.61 mmol), 0.10 g de KOH (1.8 mmol) i 25 ml de *tert*-BuOH es van mesclar i refluir durant 1.5 hores seguint la reacció per cromatografia de capa prima. Després del temps de reacció, el cru es va refredar a temperatura ambient i es va acidificar afegint 10 ml d'àcid acètic i 10 ml d'una solució aquosa de HCl 6 M. El precipitat format es va filtrar per succió i assecar a l'estufa de buit a 120 °C durant 3 hores. El producte es va purificar per cromatografia en columna utilitzant com a eluent CHCl₃:hexà (1:1). D'aquesta forma es van obtenir 0.33 g del compost **9** (0.32 mmol, rdt. = 52 %).

¹H RMN (360 MHz, CDCl₃): δ (ppm) 8.24 (s, 4H), 7.27 (d, *J* = 9.6 Hz, 8H), 6.86 (d, *J* = 7.1 Hz, 4H), 6.84 (d, *J* = 7.1 Hz, 4H), 5.14 (m, 1H), 2.17 (m, 1H), 1.89 (m, 1H), 1.53 (d, *J* = 7.5 Hz, 3H), 1.31 (s, 36H), 0.89 (t, *J* = 7.4 Hz, 3H).

6.2.1. (e) Síntesi de *N*-(*sec*-butil)-*N'*-(4-aminofenil)-1,6,7,12-tetra-(4-*tert*-butilfenoxi)perilen-3,4:9,10-tetracarboxidiimida, **10**

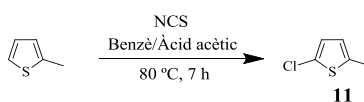


0.20 g del monoanhídrid **9** (0.19 mmol), 0.04 g de 1,4-diaminobenzè comercial (0.39 mmol) i 2 g d'imidazole es van mesclar i escalfar a 100 °C durant 6 h en atmosfera d'argó. La reacció es va controlar per cromatografia de capa prima. Després del temps de reacció, el cru es va refredar a temperatura ambient i es va acidificar amb 20 ml d'una solució aquosa de HCl 6 M. El precipitat es va filtrar per succió i es va assecar a l'estufa de buit a 120 °C durant 3 hores. El sòlid violeta fosc obtingut es va purificar per cromatografia en columna utilitzant com a eluent CHCl₃:EtOH (9:1), aïllant d'aquesta manera 0.18 g del compost **10** (0.16 mmol, rdt. = 84 %).

¹H RMN (360 MHz, CDCl₃): δ (ppm) 8.24 (s, 2H), 8.23 (s, 2H), 7.26 (d, *J* = 9.2 Hz, 4H), 7.23 (d, *J* = 9.4 Hz, 4H), 7.01 (d, *J* = 8.6 Hz, 2H), 6.87 (d, *J* = 8.7 Hz, 4H), 6.84 (d, *J* = 8.7 Hz, 4H), 6.77 (d, *J* = 8.6 Hz, 2H), 5.15 (m, 1H), 3.80 (s, 2H), 2.20 (m, 1H), 1.90 (m, 1H), 1.54 (d, *J* = 6.9 Hz, 3H), 1.31 (s, 18H), 1.28 (s, 18H), 0.89 (t, *J* = 7.4 Hz, 3H).

6.2.2. Síntesi de la unitat moduladora 1,2-bis(5-carboxi-2-metiltien-3-il)ciclopentè, **14**

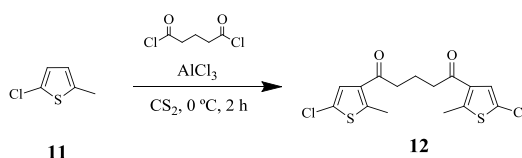
6.2.2. (a) Síntesi de 5-cloro-2-metiltiofè, **11**



16.8 g de 2-metiltiofè (0.171 mol) i 27.4 g de *N*-clorosuccinimida (0.205 mol) es van afegir a una solució de 70 ml de benzè i 70 ml d'àcid acètic. La suspensió resultant es va mesclar a temperatura ambient durant 30 minuts i a continuació es va refluir durant 1 hora. Posteriorment, es va refredar a temperatura ambient i es va addicionar sobre 50 ml d'una solució aquosa de NaOH 3 M. La fase orgànica es va rentar amb una solució aquosa de NaOH 3 M (3 x 50 ml), es va assecar amb Na₂SO₄, es va filtrar i es va evaporar el dissolvent a pressió reduïda obtenint un líquid groc que es va purificar per destil·lació al buit (19 Torr, 55 °C). D'aquesta forma es van obtenir 3.85 g del líquid **11** (0.029 mol, rdt. = 17 %).

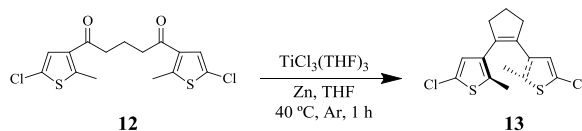
¹H RMN (250 MHz, CDCl₃): δ (ppm) 6.69 (d, *J* = 7.1 Hz, 1H), 6.52 (m, 1H), 2.30 (s, 3H).

6.2.2. (b) Síntesi de 1,5-bis(5-cloro-2-metil-3-tienil)pentadiona, **12**



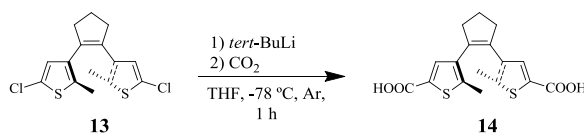
8.05 g d' AlCl₃ (60.3 mmol) es van addicionar poc a poc i amb una forta agitació a una solució refredada en gel de 5.42 ml de **11** (49.0 mmol) i 4.20 g de clorur de glutaril (24.9 mmol) en 50 ml de CS₂. Posteriorment, la mescla de reacció es va agitar durant 2 hores a temperatura ambient. Llavors, 17 ml d'aigua-gel es van afegir cuidadosament a la mescla de reacció i la fase aquosa es va extreure amb dietil èter (3 x 50 ml). La fase orgànica es va rentar amb aigua (1 x 50 ml), es va assecar amb Na₂SO₄, es va filtrar i es va evaporar el dissolvent al buit obtenint una pasta marró que es va purificar per cromatografia en columna utilitzant com a eluent hexà:acetat d'etil (9:1). Mitjançant aquest procediment, es van obtenir 4.29 g del compost **12** (11.9 mmol, rdt. = 48 %).

¹H RMN (360 MHz, CDCl₃): δ (ppm) 7.18 (s, 2H), 2.86 (t, *J* = 6.9 Hz, 4H), 2.66 (s, 6H), 2.05 (m, 2H).

6.2.2. (c) Síntesi de 1,2-bis(5-cloro-2-metiltien-3-il)ciclopentè, **13**

0.20 g del compost **12** (0.56 mmol), 0.41 g $\text{TiCl}_3(\text{THF})_3$ (1.1 mmol), 0.24 g de Zn en pols (3.6 mmol) i 6 ml THF es van mesclar en atmosfera d'argó a 40 °C durant 1 hora. La mescla es va refredar a temperatura ambient i posteriorment, es va evaporar el dissolvent al buit obtenint un sòlid groc que es va purificar per cromatografia en columna utilitzant com a eluent hexà. Així, es van obtenir 0.08 g del compost **13** en forma d'un sòlid blanc (0.24 mmol, rdt. = 44 %).

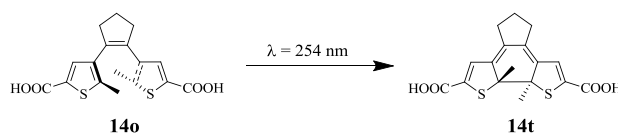
$^1\text{H RMN}$ (360 MHz, CDCl_3): δ (ppm) 6.57 (s, 2H), 2.72 (t, $J = 7.5$ Hz, 4H), 2.05 (m, 2H), 1.89 (s, 6H).

6.2.2. (d) Síntesi de 1,2-bis(5-carboxi-2-metiltien-3-il)ciclopentè, **14**

1.0 g de **13** (3.4 mmol) i 30 ml de THF anhidre es van mesclar en atmosfera d'argó a -78 °C i s'hi van addicionar cuidadosament 5 ml d'una solució de *tert*-butil de liti 1.7 M (8.5 mmol). Després de 45 minuts agitant a baixa temperatura, es va bombollear CO_2 durant 15 minuts refredant la solució a temperatura ambient. Després del temps de reacció, es van afegir 30 ml d'aigua i el cru es va rentar dues vegades amb dietil èter (2 x 50 ml). La fase aquosa es va acidificar fins a $\text{pH} = 1$ amb HCl 6 M. El precipitat es va filtrar i assecar al buit. Es va obtenir un sòlid marró que es va recristal·litzar amb CH_2Cl_2 fred per eliminar les impureses i després es va filtrar per succió, obtenint 0.51 g del compost **14** en el seu estat obert (**14o**, 1.6 mmol, rdt. = 48 %).

$^1\text{H RMN}$ (360 MHz, CD_3OH): δ (ppm) 7.48 (s, 2H), 2.83 (t, $J = 7.4$ Hz, 4H), 2.13 (m, 2H), 1.97 (s, 6H).

6.2.2. (e) Preparació de l'isòmer tancat del derivat de ditiènil·letè **14**, **14t**

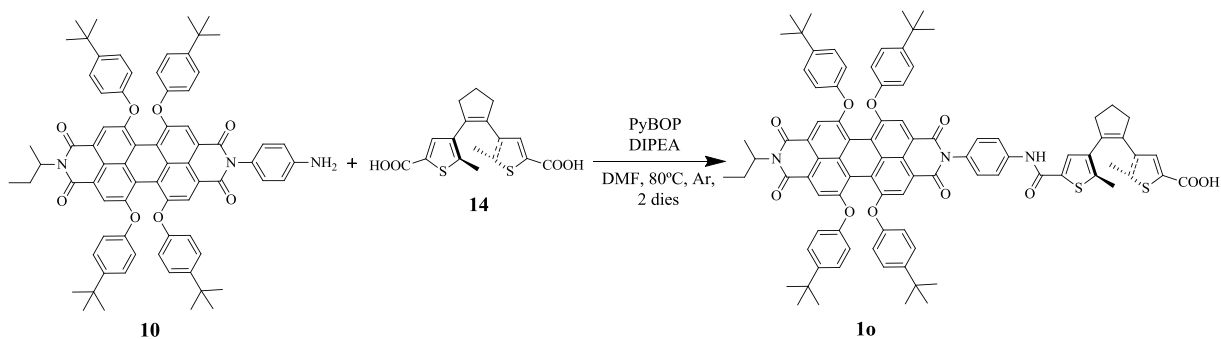


14t es va obtenir per fotoisomirizació de **14o** en metanol a 254 nm, seguit d'una purificació per cromatografia en capa prima semi-preparativa utilitzant èter:hexà 10:1 com a fase mòbil. El compost **14t** es va caracteritzar per $^1\text{H RMN}$.

$^1\text{H RMN}$ (360 MHz, CD_3OD) δ (ppm) 6.73 (s, 2H), 2.47 (t, $J = 7.3$ Hz, 4H), 2.01 (s, 6H), 1.89 (m, 2H).

6.2.3. Síntesi de l'interruptor molecular fluorescent **1**

6.2.3. (a) Síntesi de l'estat obert de l'interruptor, **1o**

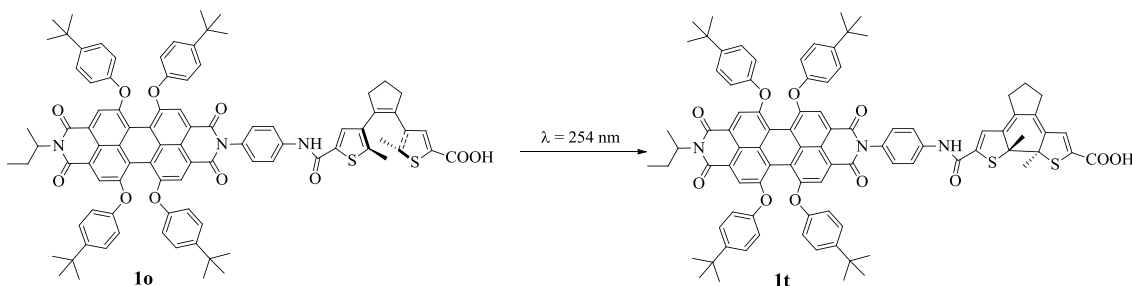


0.021 g d'una barreja del compost **14** (6.14×10^{-2} mmol), 0.035 g d'agent d'acoplament PyBOP (6.76×10^{-2} mmol), 0.032 g de DIPEA (0.250 mmol) i 15 ml de DMF anhidre es van agitar durant 1 hora en atmosfera d'argó. Posteriorment, una solució de 0.069 g de l'amina **10** (6.14×10^{-2} mmol) en 5 ml de DMF anhidre es va addicionar a la mescla i es va escalfar a 80 °C durant 2 dies. Després del temps de reacció, el cru es va acidificar amb 10 ml d'una solució aquosa de HCl 6 M i es va

extreure amb CHCl_3 . La fase orgànica es va rentar amb aigua destil·lada (3x 50 ml) i llavors es va evaporar al buit. Es va obtenir un sòlid negre que es va purificar per cromatografia en columna utilitzant com a eluent $\text{CHCl}_3:\text{EtOH}$ (10:0.1) obtenint 2.31×10^{-2} g del compost **1o** (1.58×10^{-2} mmol, rdt. = 26 %).

$^1\text{H RMN}$ (360 MHz, CDCl_3): δ (ppm) 8.22 (s, 2H), 8.21 (s, 2H), 7.72 (d, $J = 9.3$ Hz, 2H), 7.64 (s, 1H), 7.54 (s, 1H), 7.30 (s, 1H), 7.25-7.20 (m, 10H), 6.85 (d, $J = 7.9$ Hz, 4H), 6.83 (d, $J = 9.3$ Hz, 4H), 5.13 (m, 1H), 2.79 (m, 4H), 2.24-2.10 (m, 1H), 2.09-1.8 (m, 9H), 1.51 (d, $J = 7.6$ Hz, 3H), 1.29 (s, 18H), 1.25 (s, 18H), 0.87 (t, $J = 7.4$ Hz, 3H).

6.2.3. (b) Síntesi de l'estat tancat de l'interruptor, **1t**



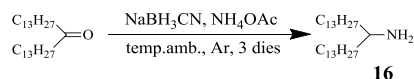
1t es va obtenir per fotoisomirizació de **1o** en diclorometà a 254 nm, seguit d'una purificació per cromatografia en capa prima semi-preparativa utilitzant (CHCl_3 :etanol 9:1) com a fase mòbil. El compost **1t** es va caracteritzar per $^1\text{H RMN}$.

$^1\text{H RMN}$ (360 MHz, CD_2Cl_2): δ (ppm) 8.19 (s, 2H), 8.12 (s, 2H), 7.70 (d, $J = 7.6$ Hz, 2H), 7.67 (s, 1H), 7.28 (d, $J = 8.5$ Hz, 4H), 7.26 (d, $J = 8.5$ Hz, 4H), 7.24 (d, $J = 7.6$ Hz, 2H), 6.85 (d, $J = 8.6$ Hz, 4H), 6.84 (d, $J = 8.6$ Hz, 4H), 6.83 (s, 1H), 6.81 (s, 1H), 5.08 (m, 1H), 2.54-2.45 (m, 4H), 2.13 (m, 1H), 2.05 (s, 3H), 2.03 (s, 3H), 1.90 (m, 2H), 1.85 (m, 1H), 1.48 (d, $J = 7.5$ Hz, 3H), 1.31 (s, 18H), 1.28 (s, 18H), 0.85 (t, $J = 7.4$ Hz, 3H).

6.3. Síntesi d'interruptors moleculars basats en sistemes perilendiimida-4-aminoestilbè

6.3.1. Síntesi de l'interruptor molecular fluorescent 2

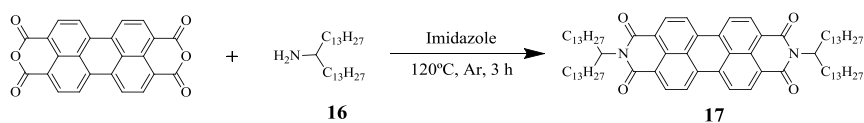
6.3.1. (a) Síntesi de 14-heptacosanamina, 16



2.21 g de 14-heptacosanona comercial (5.60 mmol), 2.17 g de NH_4OAc (28.1 mmol) i 0.072 g de NaBH_3CN (1.90 mmol) es van introduir en una mescla de dissolvents (15 ml de metanol i 15 ml de CHCl_3) i es van agitar durant 3 dies en atmosfera d'argó. La reacció es va controlar per cromatografia en capa prima, utilitzant CHCl_3 com a eluent i una dissolució de *p*-anisaldehyd com a agent de revelat. Una vegada es va observar la desaparició del producte de partida per cromatografia de capa prima, es va afegir NaOH en metanol fins a pH bàsic. El cru es va extreure amb 50 ml de CHCl_3 i es va rentar amb aigua destil·lada (3 x 50 ml). Finalment, es va evaporar la fase orgànica, per a obtenir així 2.17 g (5.49 mmol, rdt. = 98 %) del producte **16** com un oli transparent que no es va purificar.

$^1\text{H RMN}$ (360 MHz, CDCl_3): δ (ppm) 2.63 (m, 1H), 1.45-1.20 (m, 48 H), 0.88 (t, $J = 6.8$ Hz, 6H).

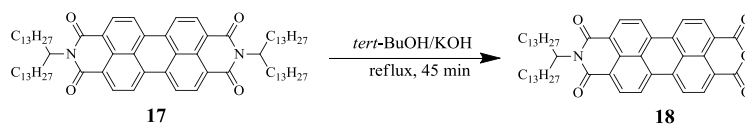
6.3.1. (b) Síntesi de *N,N'*-bis(1-trideciltetradecil)perilè-3,4:9,10-tetracarboxidiimida, 17



0.850 g de perilè-3,4:9,10-tetracarboxílic dianhídrid (2.16 mmol), 2.09 g de l'amina **16** (5.29 mmol) i 5 g d'imidazole es van agitar i escalfar durant 3 hores a 120 °C en atmosfera d'argó. Després del temps de reacció, el cru es va refredar i acidificar amb una dissolució aquosa de HCl 6 M fins a pH = 2. La mescla es va agitar durant 3 hores i es va filtrar per succió. El sòlid vermellós obtingut es va rentar amb abundant aigua destil·lada i finalment es va assecar a l'estufa de buit a 120°C durant 3 hores. Es van poder obtenir 1.82 g (1.58 mmol, rdt. = 73 %) del producte **17** que no es va purificar.

¹H RMN (360 MHz, CDCl₃): δ (ppm) 8.70-8.55 (m, 8H), 5.18 (m, 2H), 2.25 (m, 4H), 1.85 (m, 4H), 1.45-1.20 (m, 88H), 0.84 (t, *J* = 6.8 Hz, 12H).

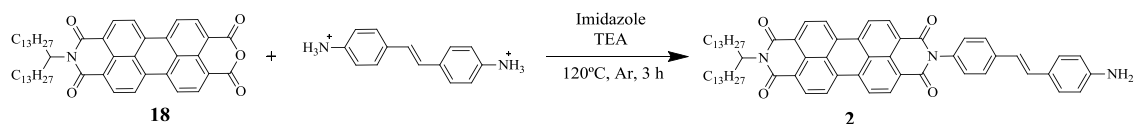
6.3.1. (c) Síntesi de *N*-(1-trideciltetradecil)perilè-3,4:9,10-tetracarboxi-3,4-anhídrid-9,10-imida, **18**



0.30 g de la diimida **17** (0.26 mmol) i 5.9×10^{-2} g de KOH (1.1 mmol) es van mesclar en 20 ml de *tert*-BuOH. La mescla es va refluïr amb una forta agitació durant 45 minuts fins que la solució va mostrar un color violeta. Posteriorment, el cru es va refredar a temperatura ambient i es va acidificar amb una solució aquosa de HCl 6 M fins a pH = 2. Es va mantenir la mescla en agitació durant 15 hores. La suspensió resultant es va filtrar per succió, es va rentar amb aigua destil·lada i posteriorment es va assecar al buit a 120°C durant 3 hores. El sòlid obtingut es va purificar mitjançant cromatografia en columna utilitzant com a eluent CHCl₃. Així, es van obtenir 8.5×10^{-2} g de **18** com un sòlid vermellós fosc (0.11 mmol, rdt. = 42 %).

¹H RMN (360 MHz, CDCl₃): δ (ppm) 8.80-8.70 (m, 8H), 5.20 (m, 1H), 2.25 (m, 2H), 1.88 (m, 2H), 1.40-1.10 (m, 44H), 0.87 (t, *J* = 6.8 Hz, 6H).

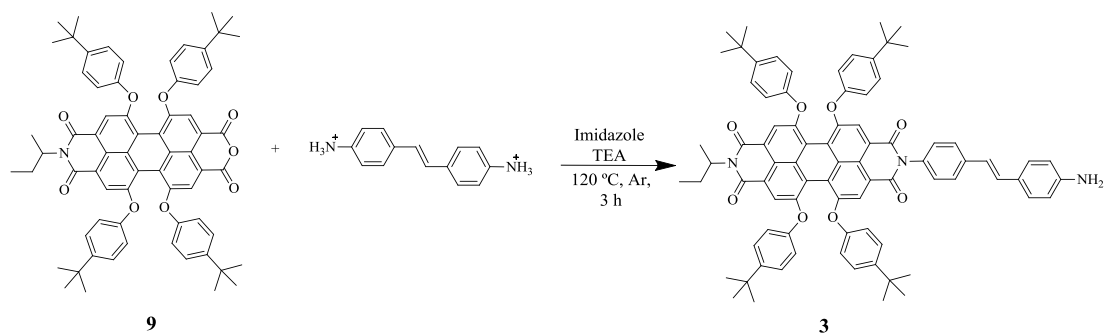
6.3.1. (d) Síntesi de l'interruptor molecular 2



0.02 g del monoanhídrid **18** (2.6×10^{-2} mmol), 6.6×10^{-3} g del dihidroclorur de 4,4'-diaminoestilbè (2.3×10^{-2} mmol), 3.1×10^{-2} g de trietilamina (0.16 mmol) i 1 g d'imidazole es van agitar i escalfar a 120 °C en atmosfera d'argó durant 3 hores. La reacció es va controlar per cromatografia de capa prima. Una vegada passat el temps de reacció, el cru es va refredar a temperatura ambient i es va acidificar amb una dissolució aquosa de HCl 6 M. Es va mantenir la mescla en agitació durant 15 hores. La suspensió resultant es va filtrar per succió, es va rentar amb aigua destil·lada i posteriorment es va assecar al buit a 120°C durant 3 hores. El sòlid obtingut es va purificar mitjançant cromatografia en columna utilitzant com a eluent $\text{CHCl}_3:\text{EtOH}$ (9:0.1) seguit d'una cromatografia en capa prima semi-preparativa utilitzant la mateixa mescla com a fase mòbil. D'aquesta manera, es van poder aïllar 2.1×10^{-2} g (2.2×10^{-2} mmol, rdt. = 85 %) del producte **2**.

$^1\text{H RMN}$ (360 MHz, CDCl_3): δ (ppm) 8.78-8.54 (m, 8H), 7.64 (d, $J = 8.1$ Hz, 2H), 7.36 (d, $J = 8.2$ Hz, 2H), 7.32 (d, $J = 8.2$ Hz, 2H), 7.08 (d, $J = 16.3$ Hz, 1H), 6.98 (d, $J = 16.3$ Hz, 1H), 6.69 (d, $J = 8.0$ Hz, 2H), 5.19 (m, 1H), 2.24 (m, 2H), 1.88 (m, 2H), 1.44-1.05 (m, 44H), 0.85 (t, $J = 6.7$ Hz, 6H).

6.3.2. Síntesi de l'interruptor molecular fluorescent 3



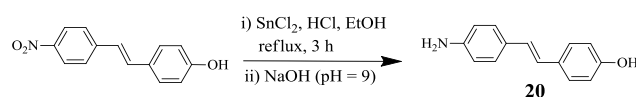
0.16 g del monoanhídrid **9** (0.15 mmol), 3.9×10^{-2} g del dihidroclorur de *trans*-4,4'-diaminoestilbè (0.15 mmol), 0.14 g de trietilamina (1.4 mmol) i 8 g d'imidazole es van escalfar a 120 °C en atmosfera d'argó durant 3 hores. La reacció es va controlar per cromatografia de capa prima. Una vegada passat el temps de reacció, el cru es va refredar a temperatura ambient i es va acidificar amb una dissolució aquosa de HCl 6 M. Es va mantenir la mescla en agitació durant 15 hores. La suspensió resultant es va filtrar per succió, es va rentar amb aigua destil·lada i posteriorment es va assecar al buit a 120°C durant 3 hores. El sòlid obtingut es va purificar mitjançant cromatografia en columna utilitzant com a eluent CHCl₃ i seguit d'una cromatografia en capa prima semi-preparativa utilitzant la mateixa fase mòbil. D'aquesta manera es van poder aïllar 0.11 g (0.090 mmol, rdt. = 60 %) del producte **17**.

¹H RMN (250 MHz, CDCl₃): δ (ppm) 8.23-8.18 (m, 4H), 7.56 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H), 7.34 (d, *J* = 9.0 Hz, 2H), 7.23-7.16 (m, 10H), 7.05 (d, *J* = 16.1 Hz, 1H), 6.95 (d, *J* = 16.1 Hz, 1H), 6.85 (d, *J* = 7.1 Hz, 4 H), 6.81 (d, *J* = 7.6 Hz, 4H), 6.67 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H), 5.11 (m, 1H), 2.13 (m, 1H), 1.87 (m, 1H), 1.50 (d, *J* = 6.7 Hz, 3H), 1.29 (s, 18H), 1.26 (s, 18H), 0.87 (t, *J* = 6.7 Hz, 3H).

6.4. Síntesi d'interruptors moleculars basats en sistemes perilendiimida-4-hidroxiestilbè

6.4.1. Síntesi de l'interruptor molecular fluorescent **4**

6.4.1. (a) Síntesi de *trans*-4-amino-4'-hidroxiestilbè, **20**



0.10 g de *trans*-4-hidroxi-4'-nitroestilbè (0.41 mmol), 0.40 g de diclorur d'estany (2.1 mmol), 0.20 ml de HCl (6.5 mmol) i 3.3 ml d'EtOH es van refluir durant 3 hores. Posteriorment, es va refredar la mescla de reacció i es va deixar agitant durant tota la nit a temperatura ambient. Finalment, es va basificar fins a pH = 9 amb una dissolució aquosa de NaOH. El cru es va extreure amb CH₂Cl₂ (3 x 50 ml). Finalment,

es va evaporar la fase orgànica al buit, obtenint 0.09 g del compost **20** (0.40 mmol, rdt. 97 %).

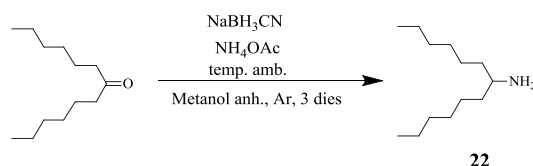
$^1\text{H RMN}$ (250 MHz, $\text{CD}_2\text{Cl}_2:\text{MeOD}$, 1:1) δ (ppm) 7.69 (d, $J = 8.2$, 2H), 7.44 (d, $J = 8.7$, 2H), 7.37 (d, $J = 8.6$, 2H), 7.20 (d, $J = 16.8$, 1H), 7.02 (d, $J = 16.8$, 1H), 6.81 (d, $J = 8.2$, 2H).

$^{13}\text{C RMN}$ (100.6 MHz, DMSO-d_6) δ (ppm) 157.3, 148.3, 129.6, 127.4, 127.3, 126.5, 126.4, 124.0, 116.0, 114.7.

IR (ATR): ν (cm^{-1}) 3357 (OH, NH_2), 2361, 1609, 1513, 1456, 1252, 1172, 1105, 964, 898, 827, 770.

EM (MALDI-TOF) m/z : calculat per a $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{NO}$: 211.100 Experimental: 211.106 (M^+ , 100).

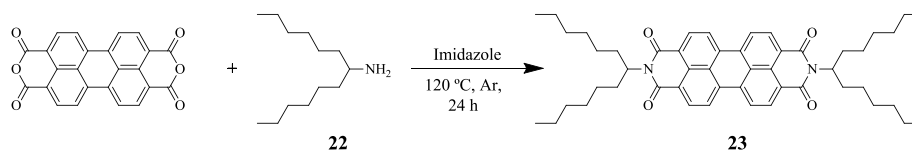
6.4.1. (b) Síntesi de 7-tridecanamina, **22**



5.06 g (25.5 mmol) de 7-tridecanona, 19.6 g (255 mmol) d'acetat d'amoní, 1.12 g (17.8 mmol) de cianoborohidrur sòdic i 50 ml de metanol anhidre es van agitar durant 3 dies a temperatura ambient i en atmosfera d'argó. La reacció es va controlar per cromatografia en capa prima, utilitzant CHCl_3 com a eluent i una dissolució de *p*-anisaldehyd com a agent de revelat. Una vegada es va observar la desaparició del producte de partida, es va afegir NaOH en metanol fins a pH bàsic. El cru es va extreure amb 100 ml de CHCl_3 i es va rentar amb aigua destil·lada (3 x 100 ml). Finalment, es va evaporar la fase orgànica, per obtenir així 4.17 g (20.9 mmol, rdt. = 82 %) del producte **22** com un oli incolor.

$^1\text{H RMN}$ (360 MHz, CDCl_3): δ (ppm) 2.66 (m, 1H), 1.48-1.14 (s, 20H), 0.87 (t, $J = 6.7$ Hz, 6H).

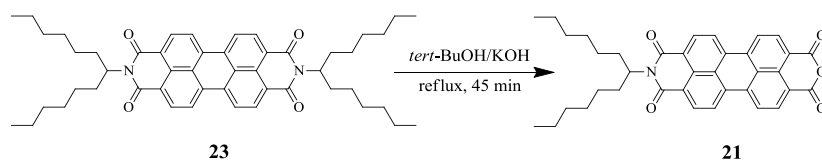
6.4.1. (c) Síntesi de *N,N'*-bis(1-hexilheptil)perilen-3,4:9,10-tetracarboxidiimida, **23**



3.68 g (9.40 mmol) del dianhídrid perilen-3,4:9,10-tetracarboxílic, 4.59 g (23.0 mmol) de l'amina **22** i 15 g d'imidazole es van agitar i escalfar durant 24 hores a 120 °C en atmosfera d'argó. Després del temps de reacció, el cru es va refredar i acidificar amb una dissolució de HCl en etanol 2 M fins a pH = 2. La mescla es va agitar durant 3 hores i es va filtrar per succió. El sòlid vermell fosc obtingut es va rentar amb abundant aigua destil·lada i finalment es va assecar a l'estufa de buit a 120°C durant 3 hores, obtenint 7.08 g (9.39 mmol, rdt. = 100 %) del producte **23**.

¹H RMN (250 MHz, CDCl₃): δ (ppm) 8.81-8.51 (m, 8H), 5.18 (m, 2H), 2.26 (m, 4H), 1.85 (m, 4H), 1.42-1.08 (m, 32H), 0.82 (t, *J* = 6.8 Hz, 12H).

6.4.1. (d) Síntesi de *N*-(1-hexilheptil)perilen-3,4:9,10-tetracarboxil-3,4-anhídrid-9,10-imida, **21**

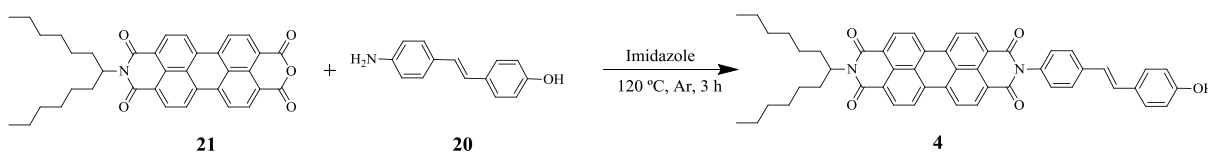


3.32 g (4.40 mmol) de **23**, 0.860 g (15.3 mmol) de KOH i 85 ml de *tert*-butanol es van escalfar a reflux durant 45 minuts fins que la dissolució va adquirir un color púrpura fosc. El cru de reacció es va deixar refredar a temperatura ambient, afegint-hi a continuació 80 ml d'àcid acètic concentrat i 40 ml d'una dissolució aquosa de HCl 2 M. La mescla es va mantenir en agitació durant 20 hores i a continuació es va filtrar el sòlid precipitat, que va ser rentat amb abundant aigua destil·lada. El sòlid fosc obtingut es va assecar a l'estufa de buit durant 3 hores a 120°C.

Un cop sec, aquest sòlid es va introduir en una dissolució aquosa de K_2CO_3 (10 % en pes) i es va escalfar a reflux durant 30 minuts. La dissolució de color verd resultant es va refredar i filtrar per succió. El sòlid obtingut es va rentar amb una dissolució aquosa calenta de K_2CO_3 (10 % en pes) fins que el color verd va desaparèixer de les aigües del filtrat. Seguidament, el sòlid obtingut es va rentar amb 100 ml d'una dissolució aquosa de HCl 2M, seguit d'abundant aigua destil·lada. Després es va assecar a l'estufa de buit a $120^\circ C$ durant 3 hores. Una vegada obtingut el sòlid sec, es va crear una suspensió en 100 ml d'aigua bullint i es van afegir 2.5 ml de trietilamina (TEA), filtrant en calent la dissolució púrpura resultant. Las aigües del filtrat es van acidificar amb 300 ml d'una dissolució aquosa de HCl 2M. El sòlid vermell precipitat es va filtrar per succió, es va rentar amb abundant aigua destil·lada i per últim es va assecar a l'estufa de buit a $120^\circ C$ durant 3 hores, obtenint 1.46 g (2.55 mmol, rdt. = 58 %) del producte **21** com una pols fina de color fosc.

1H RMN (250 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) 8.80-8.56 (m, 8H), 5.18 (m, 1H), 2.25 (m, 2H) 1.86 (m, 2H), 1.41-1.12 (m, 16H), 0.81 (t, $J = 6.8$, 6H).

6.4.1. (e) Síntesi de l'interruptor molecular **4**



0.10 g (0.17 mmol) del monoanhídrid **21**, 4.2×10^{-2} g (0.20 mmol) de l'amina **20** i 2.5 g d'imidazole es van agitar i escalfar durant 3 hores a $120^\circ C$ en atmosfera d'argó. Després del temps de reacció, el cru es va refredar i acidificar amb una dissolució aquosa de HCl 6 M fins a $pH = 2$. La mescla es va agitar durant 3 hores i es va filtrar per succió. El sòlid blavós obtingut es va rentar amb abundant aigua destil·lada i finalment es va assecar a l'estufa de buit a $120^\circ C$ durant 3 hores. Aquest es va purificar mitjançant cromatografia en columna utilitzant com a fase mòbil una mescla $CHCl_3:EtOH$ (9:0.1). D'aquesta manera es van poder aïllar 5.9×10^{-2} g (7.6×10^{-2} mmol, rdt. = 45 %) del producte **4**.

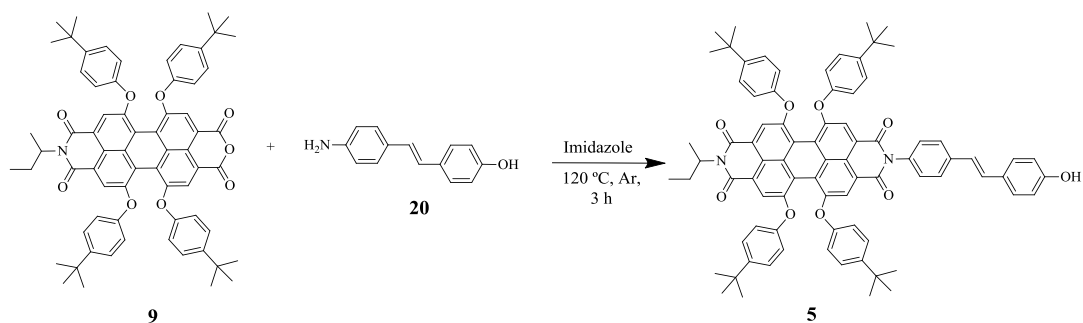
$^1\text{H RMN}$ (400 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 80 °C) δ (ppm) 8.80-8.65 (m, 8H), 8.12 (s, 1H), 7.70 (d, $J = 7.6$, 2H), 7.50 (d, $J = 9.1$, 2H), 7.38 (d, $J = 7.9$, 2H), 7.18 (d, $J = 16.5$, 1H), 7.09 (d, $J = 16.5$, 1H), 6.91 (d, $J = 8.1$, 2H), 5.22 (m, 1H), 2.30 (m, 2H), 1.98 (m, 2H), 1.74-1.14 (m, 16H), 0.92 (t, $J = 6.2$, 6H).

$^{13}\text{C RMN}$ (100.6 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 80 °C) δ (ppm) 164.8, 164.5, 163.6, 138.1, 137.1, 135.2, 134.3, 134.1, 133.6, 131.9, 130.0, 129.9, 129.6, 128.9, 128.7, 127.9, 127.8, 127.4, 126.7, 126.7, 126.5, 123.9, 123.3, 123.3, 123.1, 54.8, 32.4, 31.8, 29.2, 26.9, 22.6, 14.1.

IR (ATR): ν (cm^{-1}) 3454 (OH), 2923, 2854, 1703 (C=O imida), 1654 (C=O imida), 1595, 1516, 1435, 1405, 1345, 1257, 1174, 1100, 966, 811, 748, 628.

EM (MALDI-TOF) m/z : calculat per a $\text{C}_{51}\text{H}_{46}\text{N}_2\text{O}_5$: 766.341 Experimental: 766.341 (M^+ , 100)

6.4.2. Síntesi de l'interruptor molecular fluorescent 5



0.028 g del monoanhídrid **9** (2.60×10^{-2} mmol), 6.60×10^{-3} g de *trans*-4-amino-4'-hidroxiestilbè, **20**, (3.10×10^{-2} mmol) i 1 g d'imidazole es van escalfar a 120 °C en atmosfera d'argó durant 3 hores. La reacció es va controlar per cromatografia de capa prima. Una vegada passat el temps de reacció, el cru es va refredar a temperatura ambient i es va acidificar amb una dissolució aquosa de HCl 6 M fins pH = 2. Es va mantenir la mescla en agitació durant 15 hores. La suspensió resultant es va filtrar per succió, es va rentar amb aigua destil·lada i posteriorment es va assecar al buit a 120°C durant 3 hores. El sòlid obtingut es va purificar mitjançant cromatografia en columna

utilitzant com a fase mòbil una mescla de CHCl₃:EtOH (9:0.1). Es van poder aïllar 0.020 g (1.62x10⁻² mmol, rdt. = 62 %) del producte **5**.

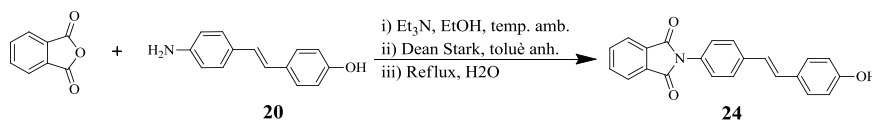
¹H RMN (400 MHz, CD₂Cl₂) δ (ppm) 8.19 (s, 2H), 8.12 (s, 2H), 7.61 (d, *J* = 8.0, 2H), 7.43 (d, *J* = 7.8, 2H), 7.29 (d, *J* = 8.0, 4H), 7.26 (d, *J* = 8.0, 4H), 7.23 (d, *J* = 8.0, 2H), 7.12 (d, *J* = 16.1, 1H), 7.02 (d, *J* = 15.8, 1H), 6.86 (d, *J* = 8.0, 4H), 6.84 (d, *J* = 8.0, 4H), 6.82 (d, *J* = 8.0, 2H), 5.10 (m, 1H), 4.09 (s, 1H), 2.12 (m, 1H), 1.85 (m, 1H), 1.49 (t, *J* = 8.1, 3H), 1.31 (s, 18H), 1.26 (s, 18H), 0.87 (t, *J* = 7.8, 3H).

¹³C RMN (100.6 MHz, C₂D₂Cl₄, 80 °C) δ (ppm) 165.0, 164.7, 157.4, 157.3, 156.9, 154.5, 149.0, 148.9, 139.7, 139.5, 135.3, 134.5, 134.3, 133.3, 132.8, 132.5, 131.8, 131.0, 130.1, 129.5, 129.1, 128.6, 128.2, 127.8, 124.6, 123.9, 122.3, 121.7, 121.4, 120.7, 120.5, 117.1, 71.9, 52.9, 35.5, 32.7, 30.8, 28.1, 19.1, 12.5.

IR (ATR): ν (cm⁻¹) 3470 (OH), 2962, 2871, 1694 (C=O imida), 1657 (C=O imida), 1584, 1505, 1462, 1410, 1341, 1293, 1213, 1173, 1110, 1049, 1016, 961, 883, 832, 786, 632.

EM (MALDI-TOF) m/z: calculat per a C₈₂H₇₆N₂O₉: 1232.555 Experimental: 1232.551 (M⁻, 100).

6.4.3. Síntesi del compost de referència (*E*)-2-(4-(4-hidroxiestiril)fenil)isoindolina-1,3-diona, **24**



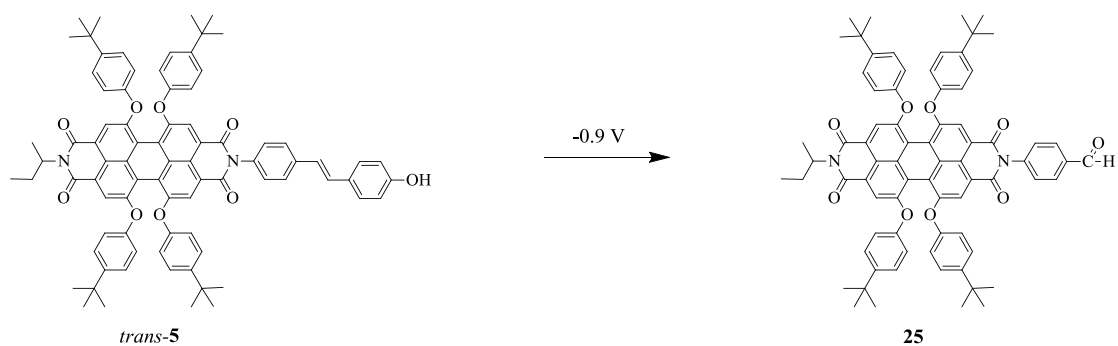
0.300 g de **20** (1.42 mmol), 0.200 g d'anhidrid ftàlic (1.35 mmol), 0.25 ml de trietilamina i 15 ml d'etanol es van mesclar a temperatura ambient durant 4 hores. Posteriorment, es va evaporar el dissolvent al buit i el sòlid groguenc es va assecat a l'estufa de buit durant 24 hores. Un cop passat aquest temps, es va fer un muntatge *Dean Stark* col·locant el compost en reflux de toluè anhidre durant 6 hores. A continuació, es va evaporar el dissolvent al buit i es va rentar el sòlid en èter dietílic. Finalment, es va fer un reflux del producte en aigua destil·lada durant 30 minuts, i

passat aquest temps es va evaporar el dissolvent al buit i el sòlid es va purificar per cristal·lització en metanol. D'aquesta forma, es van obtenir 8.30×10^{-2} g del producte **24** (0.243 mmol, rdt. = 18 %).

$^1\text{H RMN}$ (250 MHz, DMSO- d_6) δ (ppm) 8.0-7.85 (m, 4H), 7.67 (d, $J = 8.0$, 2H), 7.45 (d, $J = 8.9$, 2H), 7.41 (d, $J = 8.9$, 2H), 7.21 (d, $J = 16.2$, 1H), 7.06 (d, $J = 16.2$, 1H), 6.78 (d, $J = 8.2$, 2H).

IR (ATR): ν (cm^{-1}) 3434 (OH), 1695 (C=O imida), 1606, 1516, 1468, 1435, 1393, 1272, 1221, 1187, 1169, 1122, 1081, 962, 885, 832, 797, 772, 719.

6.4.4. Síntesi de *N*-(*sec*-butil)-*N'*-(4-benzaldehyd)-1,6,7,12-tetra-(4-*tert*-butilfenoxi)perilen-3,4:9,10-tetracarboxidiimida, **25**



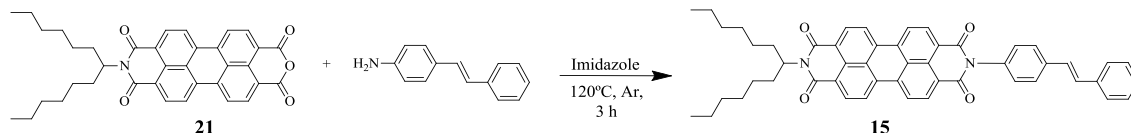
Al compost *trans*-**5** ($c = 1 \cdot 10^{-3}$ M) se li va aplicar un potencial de reducció a $E_{\text{ap}} = -0.9$ V durant 1 minut en diclorometà, seguit d'una purificació per cromatografia en capa prima semi-preparativa utilitzant CHCl_3 com a fase mòbil. El compost **25** es va caracteritzar per $^1\text{H RMN}$ i EM.

$^1\text{H RMN}$ (400 MHz, CD_2Cl_2) δ (ppm) 10.09 (s, 1H), 8.23 (s, 2H), 8.16 (s, 2H), 8.06 (d, $J = 7.8$, 2H), 7.50 (d, $J = 7.8$, 2H), 7.33 (d, $J = 8.0$, 4H), 7.30 (d, $J = 8.0$, 4H), 6.90 (d, $J = 8.0$, 4H), 6.88 (d, $J = 8.0$, 4H), 5.10 (m, 1H), 2.12 (m, 1H), 1.85 (m, 1H), 1.49 (t, $J = 8.1$, 3H), 1.31 (s, 18H), 1.26 (s, 18H), 0.87 (t, $J = 7.8$, 3H).

EM (MALDI-TOF) m/z : calculat per a $\text{C}_{75}\text{H}_{70}\text{N}_2\text{O}_9$: 1142.508 Experimental: 1142.509 (M^- , 100).

6.4. Síntesi de sistemes perilendiimida-estilbè amb cadena alquílica lateral ramificada

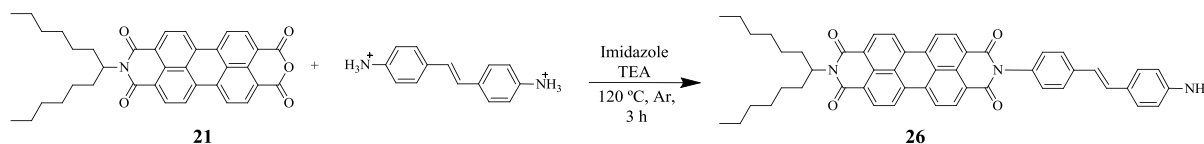
6.4.1. Síntesi del sistema perilendiimida-estilbè, 15



103 mg (0.179 mmol) de **21**, 41.0 mg (0.210 mmol) de *trans*-4-aminoestilbè i 2.5 g d'imidazole es van mesclar i escalfar a 120°C en atmosfera d'argó durant 3 hores. Una vegada passat el temps de reacció, el cru va ser refredat a temperatura ambient i acidificat amb una dissolució de HCl en etanol 2 M fins a pH = 2. Es va mantenir la mescla en agitació durant 15 hores. La suspensió resultant es va filtrar per succió i el sòlid obtingut es va rentar amb aigua destil·lada i posteriorment es va assecar al buit a 120°C durant 3 hores. El sòlid vermell obtingut es va purificar mitjançant dues cromatografies en columna en gel de sílice consecutives utilitzant com a fase mòbil una mescla CHCl₃:EtOH (9:0.1). A continuació el producte va ser purificat mitjançant cromatografia en capa prima semi-preparativa utilitzant CHCl₃ com a fase mòbil. D'aquesta manera es van poder aïllar 115 mg (0.153 mmol, rdt. = 85 %) del producte **15**.

¹H RMN (360 MHz, CDCl₃): δ (ppm) 8.79-8.59 (m, 8H), 7.71 (d, *J* = 8.3 Hz, 2H), 7.56 (d, *J* = 7.5 Hz, 2H), 7.42-7.28 (m, 5H), 7.19 (s, 2H), 5.20 (m, 1H), 2.25 (m, 2H), 1.87 (m, 2H), 1.45-1.09 (m, 16H), 0.83 (t, *J* = 6.7 Hz, 6H).

6.4.2. Síntesi del sistema perilendiimida-estilbè, 26



0.043 g (7.40×10^{-2} mmol) de **21**, 2.90×10^{-2} g (0.104 mmol) del dihidroclorur de *trans*-4,4'-diaminoestilbè, 4.40×10^{-2} g de trietilamina (0.460 mmol) i 2 g d'imidazole es van agitar i escalfar a 120 °C en atmosfera d'argó durant 3 hores. La reacció es va controlar per cromatografia en capa prima. Una vegada passat el temps de reacció, el cru es va refredar a temperatura ambient i es va acidificar amb una dissolució aquosa de HCl 6 M fins a pH = 2. Es va mantenir la mescla en agitació durant 15 hores. La suspensió resultant es va filtrar per succió, es va rentar amb abundant aigua destil·lada i posteriorment es va assecar al buit a 120°C durant 3 hores. El sòlid obtingut es va purificar mitjançant una cromatografia en columna utilitzant com a fase mòbil una mescla CHCl₃:EtOH (9:0.1). I per acabar-ho de purificar es va realitzar una cromatografia en capa prima semi-preparativa utilitzant la mateixa fase mòbil (CHCl₃:EtOH (9:0.1)). Finalment, es van poder aïllar 4.85×10^{-2} g (6.30×10^{-2} mmol, rdt. = 85 %) del producte **26**.

¹H RMN (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) 8.78-8.54 (m, 8 H), 7.64 (d, $J = 8.1$ Hz, 2H), 7.36 (d, $J = 8.2$ Hz, 2H), 7.32 (d, $J = 8.2$ Hz, 2H), 7.08 (d, $J = 16.3$ Hz, 1H), 6.98 (d, $J = 16.1$ Hz, 1H), 6.69 (d, $J = 8.0$ Hz, 2H), 5.19 (m, 1H), 2.26 (m, 2H), 1.88 (m, 2H), 1.44 – 1.05 (m, 16H), 0.85 (t, $J = 6.7$ Hz, 6H).

¹³C RMN (100.6 MHz, CDCl₃) δ (ppm) 164.8, 164.5, 163.6, 138.1, 137.1, 135.2, 134.3, 134.1, 133.6, 131.9, 130.0, 129.9, 129.6, 128.9, 128.7, 127.9, 127.4, 127.3, 126.7, 126.6, 126.5, 123.9, 123.3, 123.1, 123.0, 54.8, 32.4, 31.8, 29.2, 26.9, 22.6, 14.1.

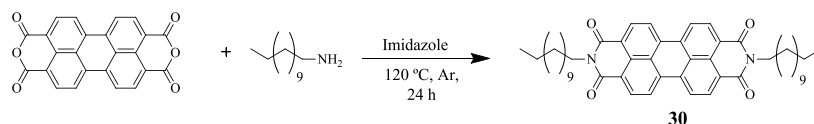
IR (ATR): ν (cm⁻¹) 3360 (NH₂), 3046, 2954, 2924, 2856, 1694 (C=O imida), 1650 (C=O imida), 1594, 1577, 1515, 1484, 1459, 1435, 1405, 1371, 1344, 1304, 1253, 1176, 1137, 1126, 1108, 1020, 966, 909, 865, 836, 811, 796, 747, 644, 615.

EM (MALDI-TOF) m/z : calculat per a C₅₁H₄₇N₃O₄: 765.357 Experimental: 765.359 (M⁺, 100).

6.5. Síntesi de sistemes perilendiimida-estilbè amb cadena alquílica lateral lineal

6.5.1. Síntesi del sistema prilendiimida-estilbè, 27

6.5.1. (a) Síntesi de *N,N'*-bis(dodecil)perilen-3,4:9,10-tetracarboxidiimida, 30



2.00 g (5.11 mmol) del dianhídrid perilen-3,4:9,10-tetracarboxílic, 2.50 g (12.5 mmol) de l'amina comercial dodecilamina i 10 g d'imidazole es van agitar i escalfar durant 24 hores a 120 °C en atmosfera d'argó. Després del temps de reacció, el cru es va refredar i acidificar amb una dissolució de HCl en etanol 2 M fins a pH = 2. La mescla es va agitar durant 3 hores i es va filtrar per succió. El sòlid vermell fosc obtingut es va rentar amb abundant aigua destil·lada i finalment es va assecar a l'estufa de buit a 120°C durant 3 hores, obtenint 2.56 g (5.09 mmol, rdt. = 100 %) del producte **30**.

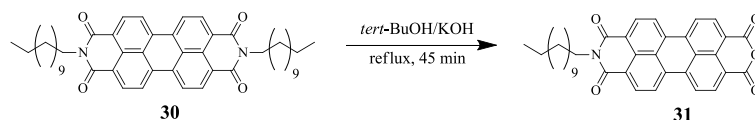
¹H RMN (360 MHz, C₂D₂Cl₄, 80 °C): δ (ppm) 8.81-8.51 (m, 8H), 4.20 (m, 4H), 1.80 (m, 4H), 1.69-1.16 (m, 36H), 0.82 (t, *J* = 6.8 Hz, 6H).

¹³C RMN (90 MHz, C₂D₂Cl₄, 80 °C) δ (ppm) 163.6, 135.0, 131.7, 129.8, 126.8, 123.9, 123.5, 41.2, 32.2, 30.0, 29.8, 29.6, 28.6, 27.7, 23.0, 14.4.

IR (ATR): ν (cm⁻¹) 2957, 2917, 2849, 1695 (C=O imida), 1653 (C=O imida), 1592, 1509, 1463, 1439, 1404, 1378, 1344, 1295, 1274, 1254, 1242, 1184, 1171, 1157, 1089, 1032, 1018, 962, 910, 853, 846, 808, 793, 776, 747, 722, 630.

EM (MALDI-TOF) *m/z*: calculat per a C₄₈H₅₈N₂O₄: 726.440 Experimental: 726.443 (M⁻, 100).

6.5.1. (b) Síntesi de *N*-dodecilperilen-3,4:9,10-tetracarboxil-3,4-anhídrid-9,10-imida, **31**



2.00 g (2.75 mmol) de **30**, 0.460 g (8.20 mmol) de KOH i 80 ml de *tert*-butanol es van escalfar a reflux durant 45 minuts, fins que la dissolució va adquirir un color púrpura fosc. El cru de reacció es va deixar refredar a temperatura ambient, afegint a continuació 60 ml d'àcid acètic concentrat i 20 ml d'una dissolució aquosa de HCl 2 M. La mescla es va mantenir en agitació durant 20 hores i a continuació es va filtrar el sòlid precipitat, que va ser rentat amb abundant aigua destil·lada. El sòlid fosc obtingut es va assecar a l'estufa de buit durant 3 hores a 120°C.

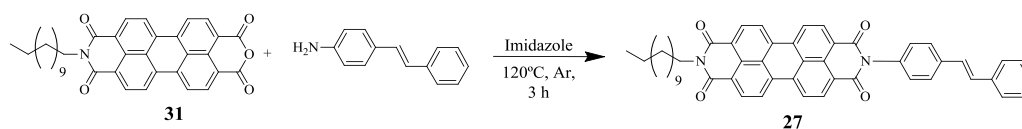
Un cop sec es va introduir en una dissolució aquosa de K₂CO₃ (10 % en pes) i es va escalfar a reflux durant 30 minuts. La dissolució de color verd resultant es va refredar i filtrar per succió. El sòlid obtingut es va rentar amb una dissolució aquosa calenta de K₂CO₃ (10 % en pes) fins que el color verd va desaparèixer de les aigües del filtrat. Seguidament, el sòlid obtingut es va rentar amb 100 ml d'una dissolució aquosa de HCl 2M, seguida d'abundant aigua destil·lada. Després es va assecar a l'estufa de buit a 120°C durant 3 hores. Una vegada obtingut el sòlid sec, es va crear una suspensió en 100 ml d'aigua bullint i es van afegir 2.5 ml de trietilamina (TEA), filtrant en calent la dissolució púrpura resultant. Les aigües del filtrat es van acidificar amb 200 ml d'una dissolució aquosa de HCl 2M. El sòlid vermellós precipitat es va filtrar per succió, es va rentar amb abundant aigua destil·lada i finalment es va assecar a l'estufa de buit a 120°C durant 3 hores, obtenint 0.310 g (0.712 mmol, rdt. = 40 %) del producte **31** com una pols fina de color vermell fosc.

¹H RMN (400 MHz, D₂SO₄, 80 °C): δ (ppm) 9.18-8.92 (m, 8H), 4.55 (m, 2H), 1.97 (m, 2H) 1.59-0.97 (m, 18H), 0.82 (m, 3H).

IR (ATR): ν (cm⁻¹) 2920, 2849, 1764 (C=O anhídrid), 1723 (C=O anhídrid), 1694 (C=O imida), 1654 (C=O imida), 1507, 1434, 1406, 1383, 1349, 1322, 1274, 1252, 1152, 1126, 1089, 1016, 865, 843, 808, 793, 772, 738, 637.

EM (MALDI-TOF) m/z: calculat per a $C_{36}H_{33}NO_5$: 559.236 Experimental: 559.239 (M⁺, 100)

6.5.1. (c) Síntesi del sistema perilendiimida-estilbè, 27



124 mg (0.277 mmol) de **31**, 43.1 mg (0.220 mmol) de *trans*-4-aminoestilbè i 3 g d'imidazole es van mesclar i escalfar a 120°C en atmosfera d'argó durant 3 hores. Una vegada passat el temps de reacció, el cru va ser refredat a temperatura ambient i acidificat amb una dissolució de HCl en etanol 2 M. Es va mantenir la mescla en agitació durant 15 hores. La suspensió resultant es va filtrar per succió i el sòlid obtingut es va rentar amb aigua destil·lada i posteriorment es va assecar al buit a 120°C durant 3 hores. El sòlid obtingut es va purificar mitjançant successives cromatografies en columna utilitzant com a fase mòbil una mescla $CHCl_3$:EtOH (9:0.1) i una posterior cromatografia en capa prima semi-preparativa utilitzant la mateixa fase mòbil ($CHCl_3$:EtOH (9:0.1)). D'aquesta manera es van poder aïllar 34.6 mg (5.55×10^{-2} mmol, rdt. = 20 %) del producte **27**.

1H RMN (360 MHz, $C_2D_2Cl_4$, 80 °C): δ (ppm) 8.86-8.62 (m, 8H), 7.73 (d, $J = 8.3$ Hz, 2H), 7.60 (d, $J = 7.5$ Hz, 2H), 7.44 (d, $J = 7.3$, 2H), 7.39 (d, $J = 8.5$, 2H), 7.34 (t, $J = 7.5$, 1H), 7.24 (s, 2H), 4.25 (br, 2H), 1.83 (m, 2H), 1.41-1.13 (m, 18H), 0.93 (m, 3H).

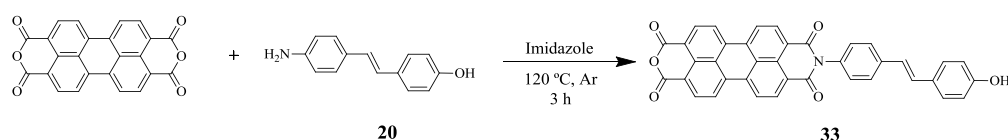
^{13}C RMN (100.6 MHz, $C_2D_2Cl_4$, 80 °C): δ (ppm) 164.1, 163.9, 138.6, 137.5, 135.7, 135.0, 134.6, 132.4, 132.0, 130.7, 130.3, 129.8, 129.6, 129.4, 128.7, 128.2, 128.0, 127.3, 127.1, 126.9, 124.0, 123.9, 123.9, 123.7, 41.4, 32.5, 30.3, 30.2, 30.1, 30.0, 29.9, 29.0, 28.7, 27.8, 23.3, 14.8.

IR (ATR): ν (cm^{-1}) 2924, 2853, 2361, 2231, 1699 (C=O imida), 1655 (C=O imida), 1595, 1438, 1404, 1358, 1254, 1220, 1006, 949, 886, 810, 772, 748, 704, 631.

EM (MALDI-TOF) m/z: calculat per a $C_{50}H_{44}N_2O_4$: 736.330 Experimental: 736.332 (M^+ , 100).

6.5.2. Síntesi del sistema perilendiimida-estilbè, 28

6.5.2. (a) Síntesi de *N*-(*trans*-4-hidroxiestilbè)perilen-3,4:9,10-tetracarboxil-3,4-anhídrid-9,10-imida, 33.



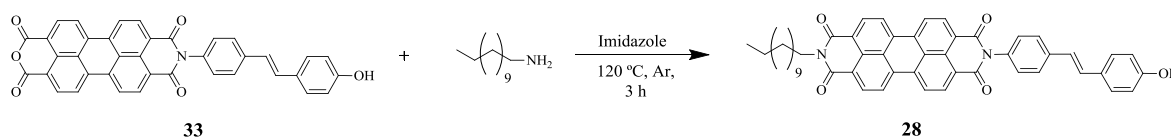
0.360 g (0.930 mmol) del dianhídrid comercial, 0.280 g (1.30 mmol) de *trans*-4-amino-4'-hidroxiestilbè, **20**, i 4 g d'imidazole es van agitar i escalfar a 120 °C en atmosfera d'argó durant 3 hores. La reacció es va controlar per cromatografia de capa prima. Una vegada passat el temps de reacció, el cru es va refredar a temperatura ambient i es va acidificar amb una dissolució aquosa de HCl 6 M fins a pH = 2. Es va mantenir la mescla en agitació durant 15 hores. La suspensió resultant es va filtrar per succió i es va rentar amb abundant aigua destil·lada. Posteriorment, es va refluïr amb 100 ml d'una dissolució aquosa de K_2CO_3 (10 % en pes) durant 30 minuts, es va filtrar per succió en calent i es va rentar amb dissolució aquosa calenta de K_2CO_3 (10 % en pes) fins que les aigües mares no eren de color verd. Es va posar el precipitat recollir en 25 ml de HCl 6 M, es va filtrar per succió, es va rentar amb abundant aigua destil·lada i posteriorment es va assecar al buit a 120°C durant 3 hores. D'aquesta manera, es van obtenir 0.140 g del producte **33** que no es va purificar per cromatografia en columna degut a la seva baixa solubilitat (0.240 mmol, rdt. = 25 %).

$^1\text{H RMN}$ (400 MHz, DMSO- d_6) δ (ppm) 9.16 (s, 1H), 8.96-8.74 (m, 4H), 8.63-8.47 (m, 4H), 7.69 (d, $J = 8.3$, 2H), 7.46 (d, $J = 9.0$, 2H), 7.38 (d, $J = 8.3$, 2H), 7.22 (d, $J = 16.6$, 1H), 7.10 (d, $J = 16.6$, 1H), 6.83 (d, $J = 9.0$, 2H).

IR (ATR): ν (cm^{-1}) 3332 (OH), 1764 (C=O anhídrid), 1710 (C=O anhídrid), 1702 (C=O imida), 1656 (C=O imida), 1592, 1511, 1428, 1404, 1359, 1322, 1246, 1152, 1120, 1018, 834, 807, 778, 736.

EM (MALDI-TOF) m/z : calculat per a $C_{38}H_{19}NO_6$: 585.121 Experimental: 585.125 (M^+ , 100).

6.5.2. (b) Síntesi del sistema perilendiimida-estilbè, **28**



22 mg (3.8×10^{-2} mmol) de **33**, 2.8 mg (3.8×10^{-2} mmol) de l'amina comercial dodecilamina i 1 g d'imidazole es van mesclar i escalfar a 120°C en atmosfera d'argó durant 3 hores. Una vegada passat el temps de reacció, el cru va ser refredat a temperatura ambient i acidificat amb una dissolució aquosa de HCl 2 M fins a pH = 2. Es va mantenir la mescla en agitació durant 15 hores. La suspensió resultant es va filtrar per succió i el sòlid obtingut es va rentar amb abundant aigua destil·lada i posteriorment es va assecar al buit a 120°C durant 3 hores. El sòlid vermell obtingut es va purificar mitjançant successives cromatografies en columna utilitzant com a fase mòbil $CHCl_3$ amb una posterior cromatografia en capa prima semi-preparativa utilitzant també $CHCl_3$ com a eluent. D'aquesta manera es van poder aïllar 9.4 mg (1.5×10^{-2} mmol, rdt. = 39 %) del producte **28**.

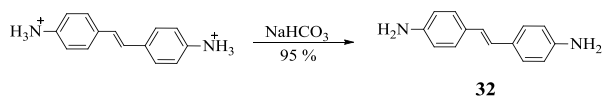
1H RMN (400 MHz, $C_2D_2Cl_4$, 80 °C): δ (ppm) 8.85-8.64 (m, 8H), 7.71 (d, $J = 8.3$ Hz, 2H), 7.51 (d, $J = 7.5$ Hz, 2H), 7.38 (d $J = 8.1$ Hz, 2H), 7.19 (d, $J = 16.5$, 1H), 7.10 (d, $J = 16.5$, 1H), 6.91 (d, $J = 8.2$, 2H), 4.29 (m, 2H), 1.86 (m, 2H), 1.45-1.26 (m, 18H), 0.96 (m, 3H).

IR (ATR): ν (cm^{-1}) 3454 (OH), 2924, 2854, 1697 (C=O imida), 1655 (C=O imida), 1592, 1512, 1432, 1403, 1340, 1250, 1173, 1103, 961, 809, 745.

EM (MALDI-TOF) m/z : calculat per a $C_{50}H_{44}N_2O_5$: 752.325 Experimental: 752.324 (M^+ , 100).

6.5.3. Síntesi del sistema perilendiimida-estilbè, 29

6.5.3. (a) Síntesi de *trans*-4,4'-diaminoestilbè, 32



0.500 g (2.35 mmol) del dihidroclorur de *trans*-4,4'-diaminoestilbè comercial es van mesclar amb una solució de 0.850 g (11.7 mmol) de NaHCO₃ en 100 ml d'H₂O i es va deixar agitant durant 30 minuts. Posteriorment, es van fer extraccions amb CHCl₃ (x3), la fase orgànica recollida es va evaporar al buit i es va assecar el producte obtenint 0.470 g (2.23 mmol, rdt. = 95 %) de **32**.

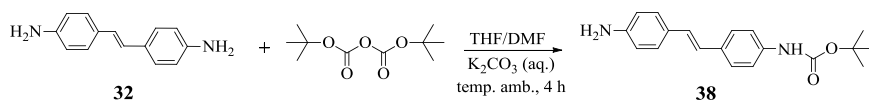
¹H RMN (400 MHz, DMSO): δ (ppm) 7.17 (d, *J* = 8.3 Hz, 4H), 6.71 (s, 2H), 6.52 (d, *J*=8.3, 4H), 5.13 (s, 4H).

¹³C RMN (100.6 MHz), DMSO): δ (ppm) 147.8, 127.1, 126.9, 124.7, 114.8.

IR (ATR): 3439 (NH₂), 3370 (NH₂), 3205, 3028, 2923, 2852, 2362, 1617, 1516, 1486, 1439, 1290, 1269, 1221, 1175, 1125, 972, 909, 829, 772, 730, 629.

EM (MALDI-TOF) *m/z*: calculat per a C₁₄H₁₄N₂: 210.116 Experimental: 210.115 (M+H, 100).

6.5.3. (b) Síntesi de (*E*)-(4-(4-aminoestiril)fenil)carbamat de *tert*-butil, 38



81.7 mg (0.390 mmol) de **32** es van dissoldre en 2 ml de THF i 1 ml de DMF. Posteriorment, es va afegir una solució aquosa de K₂CO₃ (20 mg en 0.5 ml H₂O) i seguidament a la mescla es van addicionar gota a gota i cuidadosament 85.1 mg (0.390 mmol) de (Boc)₂O durant 30 minuts. El cru de reacció es va agitar durant 4 hores a temperatura ambient. Finalment, la mescla es va afegir sobre 5 ml d' H₂O freda i es van fer extraccions amb H₂O(NaHCO₃):CHCl₃ (x3). La fase orgànica es va assecar al buit,

obtenint el producte que amb una posterior purificació per cromatografia en columna, utilitzant com a fase mòbil primerament CHCl₃:hexà 9:1 per a eluir el subproducte de disubstitució i posteriorment CHCl₃ per eluir el producte d'interès. D'aquesta manera es van obtenir 48.4 mg (0.157 mmol, rdt. = 40 %) del producte **38**.

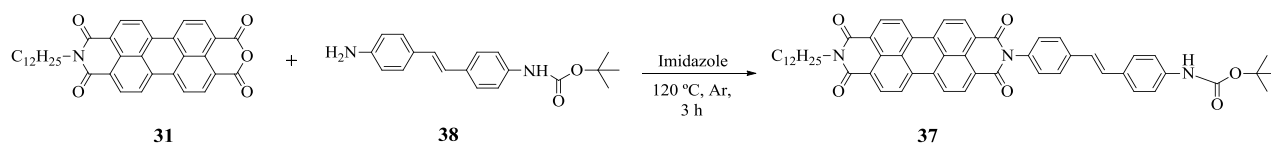
¹H RMN (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) 7.41 (d, *J* = 8.7 Hz, 2H), 7.49-7.33 (m, 4H), 6.95 (d, *J* = 16.7, 1H), 6.87 (d, *J* = 16.7, 1H), 6.68 (d, *J* = 8.0, 2H), 6.49 (s, 1H), 3.62 (m, 2H), 1.52 (s, 9H).

¹³C RMN (100.6 MHz, CDCl₃): δ (ppm) 152.8, 146.0, 137.2, 133.1, 128.4, 127.7, 127.6, 126.9, 124.8, 118.8, 115.5, 80.6, 28.6.

IR (ATR): 3331 (NH₂), 2925, 2853, 1728 (C=O), 1592, 1526, 1457, 1415, 1384, 1369, 1318, 1235, 1157, 1055, 1027, 910, 839, 775, 733, 647.

EM (MALDI-TOF) *m/z*: calculat per a C₁₉H₂₃N₂O₂: 311.168 Experimental: 311.169 (MH⁺, 100).

6.5.3. (c) Síntesi de (*E*)-4-(4-(*N*-dodecilperilen-3,4:9,10-tetracarboxidiimida)estiril)fenil) carbamat de *tert*-butil, **36**



30.2 mg (0.054 mmol) de **31**, 20.0 mg (0.065 mmol) de **38** i 1 g d'imidazole es van mesclar i escalfar a 120 °C en atmosfera d'argó durant 3 hores. Una vegada passat el temps de reacció, el cru es va refredar a temperatura ambient, es va afegir 15 ml d'EtOH i es va deixar agitant tota una nit. La suspensió resultant es va filtrar per succió i el sòlid obtingut es va rentar amb EtOH i posteriorment es va assecar a l'estufa de buit a 120 °C durant 3 hores. El sòlid vermellós obtingut es va purificar mitjançant successives cromatografies en columna utilitzant com a fase mòbil una mescla CHCl₃:EtOH (9:0.1). A continuació, també es van realitzar dues cromatografies en capa prima semi-preparativa utilitzant la mateixa fase mòbil (CHCl₃:EtOH (9:0.1)). D'aquesta manera es

van poder aïllar 46.0 mg (0.054 mmol, rdt. 30 %). Com que l'espectre de ^1H RMN enregistrat per aquest producte va demostra que no es trobava del tot pur, es van assajar altres processos de purificació mitjançant extraccions Soxhlet amb CHCl_3 , digestions amb CH_3CN -hexà i cromatografies en capa prima semi-preparatives addicionals. En cap cas, però, no es va aconseguir purificar més el producte **37**. Per aquest motiu, només es va analitzar la regió aromàtica del seu espectre de ^1H RMN.

^1H RMN (400 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 80 °C): δ (ppm) 8.85-8.64 (m, 8H), 8.12 (m, 1H), 7.71 (d, $J = 8.6$ Hz, 2H), 7.54 (d, $J = 8.6$ Hz, 2H), 7.43 (d, $J = 7.5$ Hz, 2H), 7.38 (d, $J = 7.66$, 2H), 7.3-7.1 (m, 2H).

IR (ATR): 2925, 2855, 1731 (C=O carbat), 1657 (C=O imida), 1597, 1452, 1370, 1241, 1149, 805, 757, 668, 628.

EM (MALDI-TOF) m/z: calculat per a $\text{C}_{55}\text{H}_{53}\text{N}_3\text{O}_6$: 851.393 Experimental: 851.372 (M⁺, 100).

6.6. Metodologies de preparació de micro- i nanoestructures de perilendiimida

6.6.1. Estructuració per bescanvi de dissolvents

6.6.1. (a) Mètode A: bescanvi ràpid de dissolvents

En un vial que contenia 5 ml de metanol es van afegir 125 μL de solució del compost d'interès en cloroform ($c_3 = c_5 = c_8 = c_4 = c_{15} = c_{23} = c_{26} = 10^{-3} \text{ M}$ i $c_{27} = c_{28} = c_{30} = 10^{-4} \text{ M}$) i a continuació es va agitar vigorosament la barreja resultant durant 10 segons. Immediatament es va observar la precipitació del compost orgànic en forma de pols. Per tal d'eliminar les possibles restes de monòmer no precipitat, es va centrifugar dos cops el precipitat en hexà eliminant el sobrenedant cada vegada. Finalment, es va redispersar el sòlid obtingut en hexà.

6.6.1. (b) Mètode B: transferència de fase

En un tub d'assaig es va introduir 1 ml de solució del compost d'interès en cloroform ($c_3 = c_5 = c_8 = c_4 = c_{15} = c_{23} = c_{26} = 10^{-3} \text{ M}$ i $c_{27} = c_{28} = c_{30} = 10^{-4} \text{ M}$). Posteriorment, es van afegir lentament, per les parets del tub i sense agitar, 10 ml de metanol, observant-se l'aparició de dues fases. Es va deixar que aquestes dues fases es barreassin lentament per difusió de les molècules de dissolvent durant 30 minuts i es va observar la precipitació d'agregats del compost d'interès en forma de fibres. Per tal d'eliminar les possibles restes de monòmer no precipitat, es va centrifugar dues vegades el precipitat en hexà eliminant el sobrenedant. Finalment, es va redispersar el sòlid obtingut en hexà.

6.6.1. (c) Mètode C: bescanvi de dissolvents per difusió de vapor

En un vial es va afegir 1 ml de solució del compost d'interès en cloroform ($c_3 = c_5 = c_8 = c_4 = c_{15} = c_{23} = c_{26} = 10^{-3} \text{ M}$ i $c_{27} = c_{28} = c_{30} = 10^{-4} \text{ M}$). Aquest vial es va introduir dins d'un recipient cilíndric de capacitat de 50 ml, el qual contenia 1 ml de metanol. Es va tancar el recipient i es va deixar que es produís un lent bescanvi de dissolvents a temperatura ambient mitjançant difusió de vapor durant 24 hores. D'aquesta manera, la

solució del compost d'interès dins del vial es va anar enriquint de metanol, observant-se l'aparició d'agregats d'aquest compost en forma de fibres. Al cap de 24 hores, les fibres formades van ser centrifugades dos cops en hexà per tal d'eliminar les possibles restes de monòmer i finalment, redispersades en més hexà.

6.6.2. Estructuració per ús de motlles d'òxid d'alumini

Per a induir la formació de nanoestructures 1D es van utilitzar membranes poroses d'alúmina comercials (Anodisc) com a motlles (Whatman, diàmetre de porus = 200 nm, gruix = 15 μm). Sobre la superfície de la membrana es van dipositar 0.2 ml d'una solució concentrada del compost d'interès en CHCl_3 ($c_3 = c_5 = c_8 = c_4 = c_{15} = c_{23} = c_{26} = 10^{-3}$ M i $c_{27} = c_{28} = c_{30} = 10^{-4}$ M) i es va deixar evaporar el dissolvent a l'aire. La superfície de la membrana es va polir manualment amb paper de vidre per eliminar l'excés de material orgànic no introduït als porus. El mateix procés es va repetir diverses vegades. Posteriorment, es va col·locar la membrana dins d'un recipient de capacitat de 150 ml que contenia cotó impregnat amb 15 ml de THF. Es va tapar el recipient i es va escalfar a 65 $^\circ\text{C}$ durant un període de 24 hores. Passat aquest temps, la membrana d'alúmina es va retirar del recipient i es va dissoldre utilitzant una solució aquosa d'àcid fosfòric al 25%. Les nanoestructures orgàniques resultants que van quedar en suspensió van ser separades per filtració amb un filtre de cel·lulosa de diàmetre de porus de 200 nm. Finalment, es van rentar i redispersar amb aigua destil·lada.

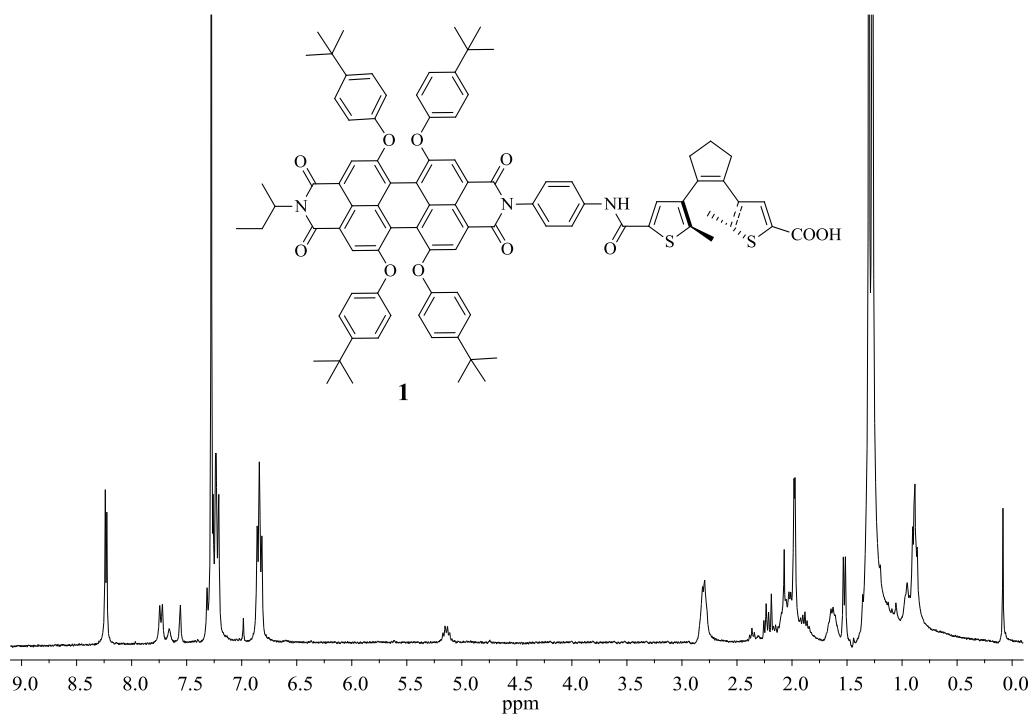
6.7. Bibliografia

¹ Zhang, Y.; Xu, Z.; Cai, L.; Qiu, H.; Shen, Y. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **2008**, *200*, 334.

Capítol 7

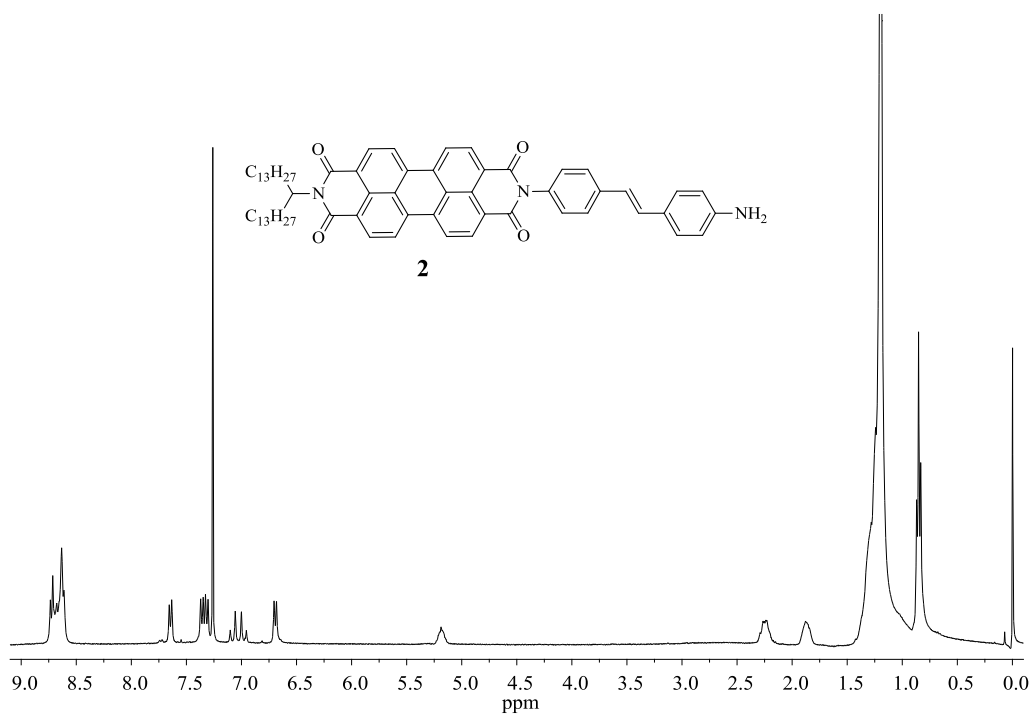
Apèndix: espectres més rellevants

- Síntesi de l'interruptor molecular fluorescent, 1



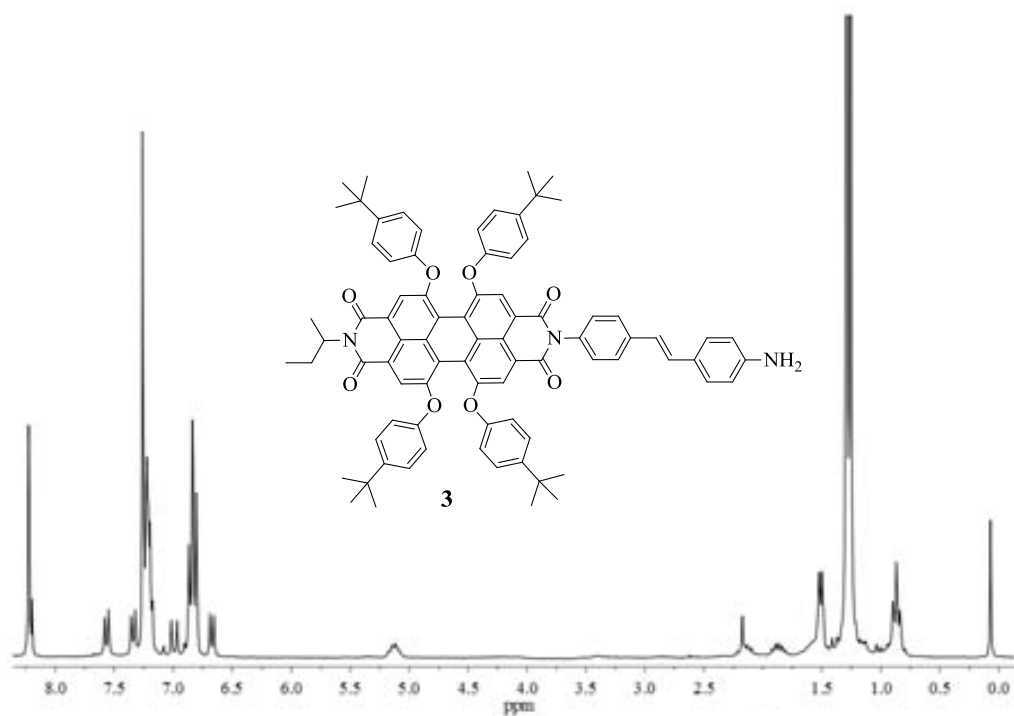
¹H RMN (360 MHz, CDCl₃)

- Síntesi de l'interruptor molecular, 2



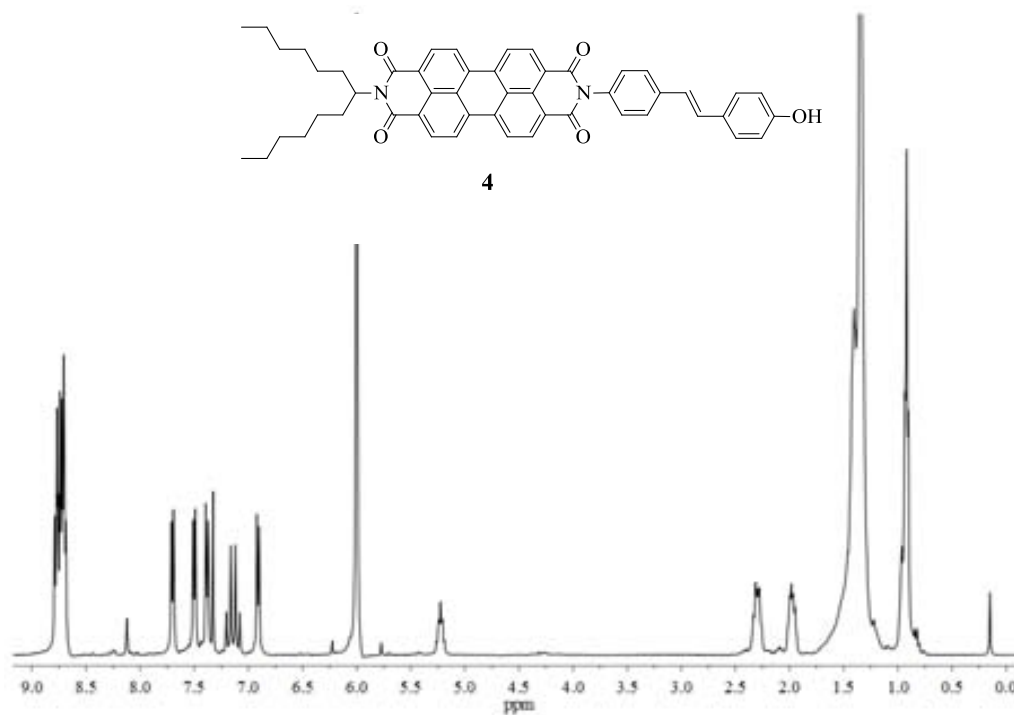
¹H RMN (360 MHz, CDCl₃)

- Síntesi de l'interruptor molecular, 3



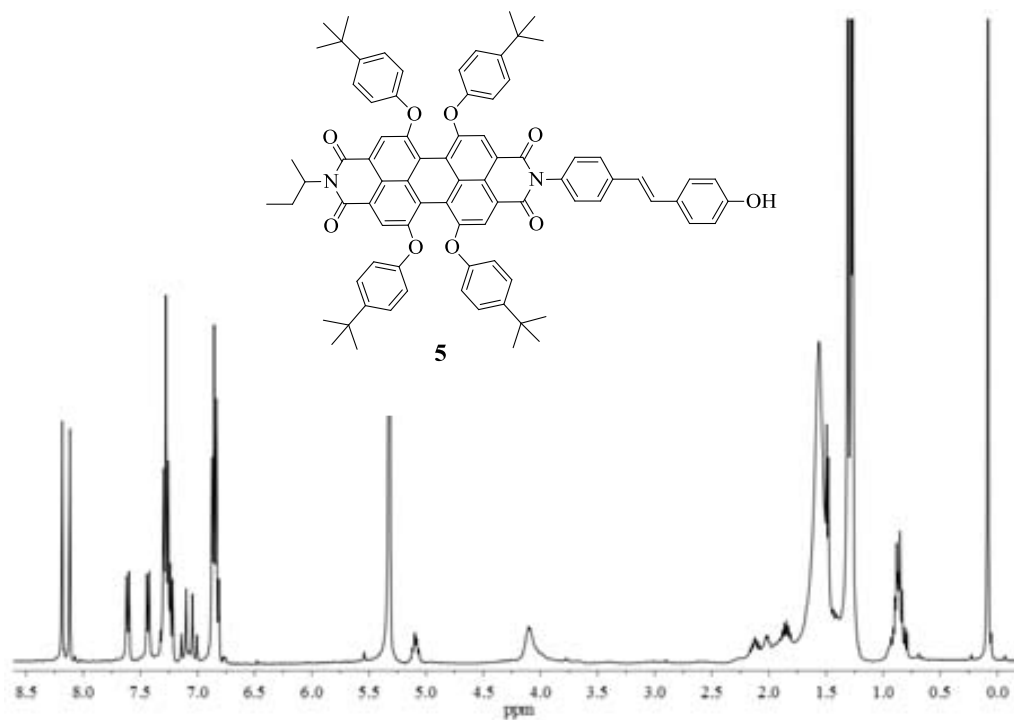
¹H RMN (250 MHz, CDCl₃)

- Síntesi de l'interruptor molecular, 4



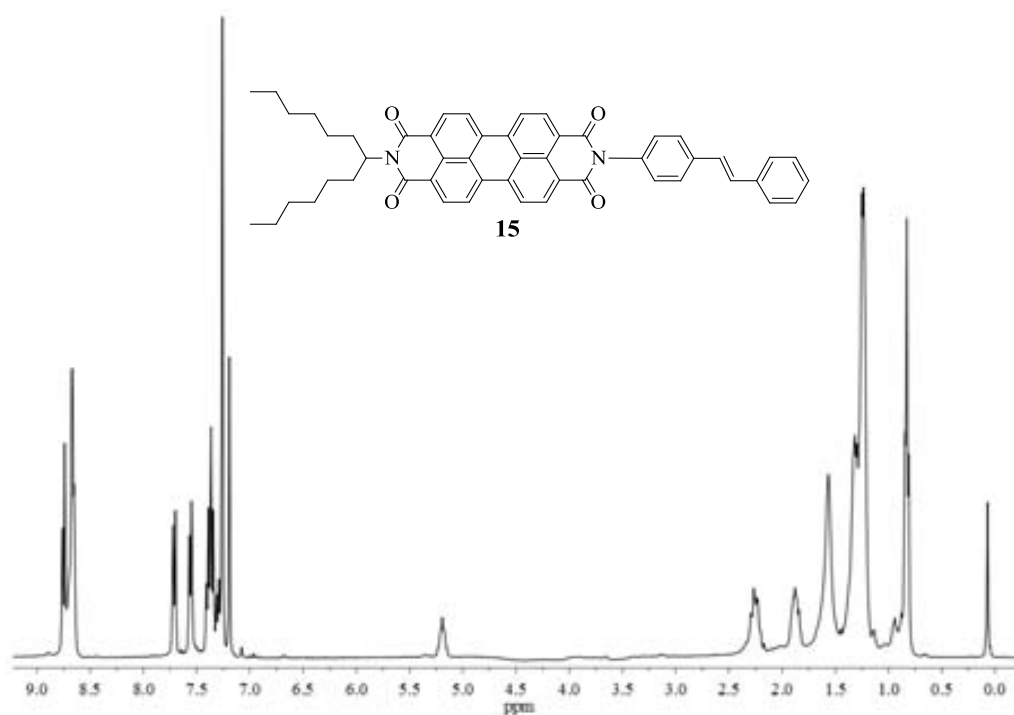
¹H RMN (400 MHz, C₂D₂Cl₄, 80 °C)

- Síntesi de l'interruptor molecular, 5



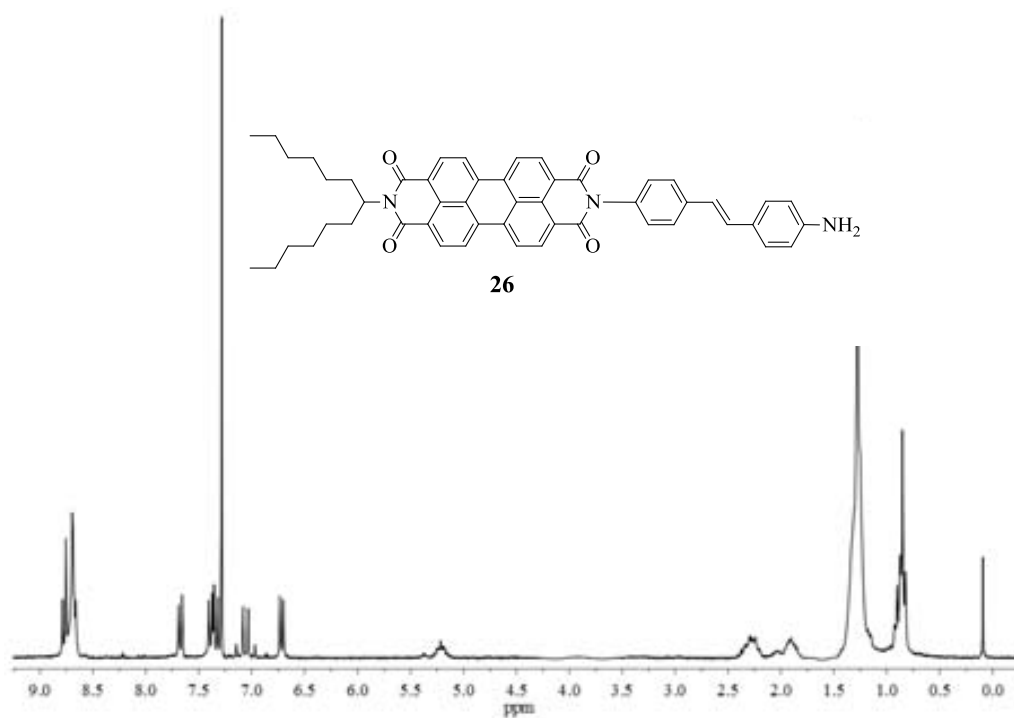
¹H RMN (400 MHz, CD₂Cl₂)

- Síntesi del sistema perilendiimida-estilbè, 15



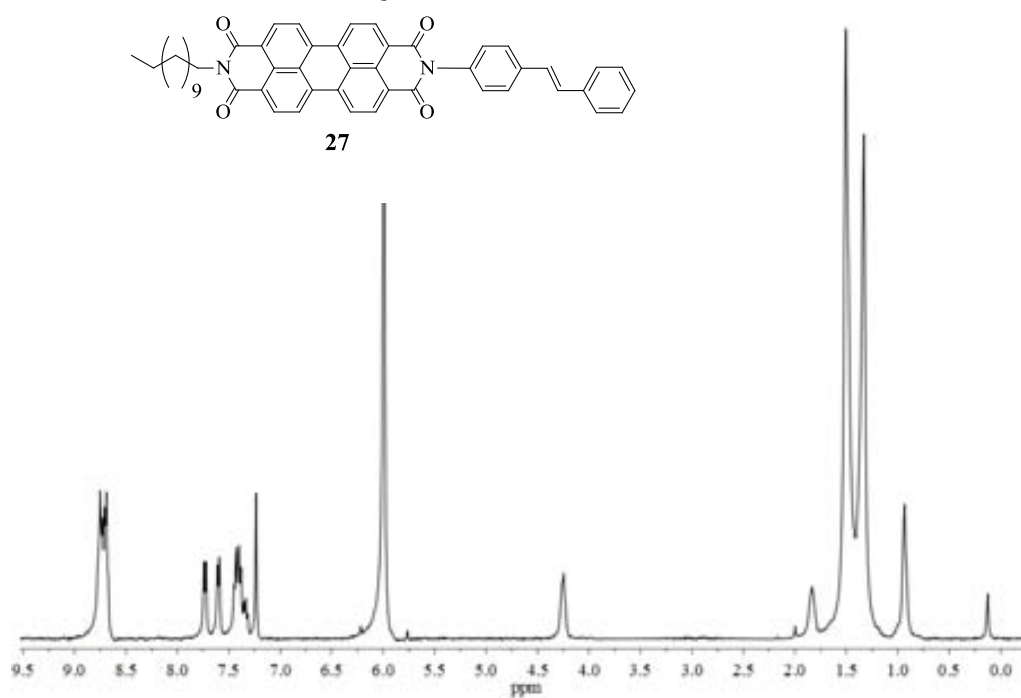
¹H RMN (360 MHz, CDCl₃)

- Síntesi del sistema perilendiimida-estilbè, 26



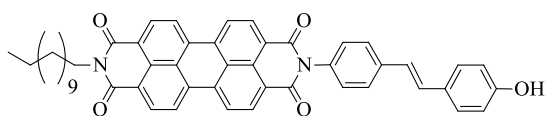
¹H RMN (400 MHz, CDCl₃)

7.5.1. (c) Síntesi del sistema perilendiimida-estilbè, 27

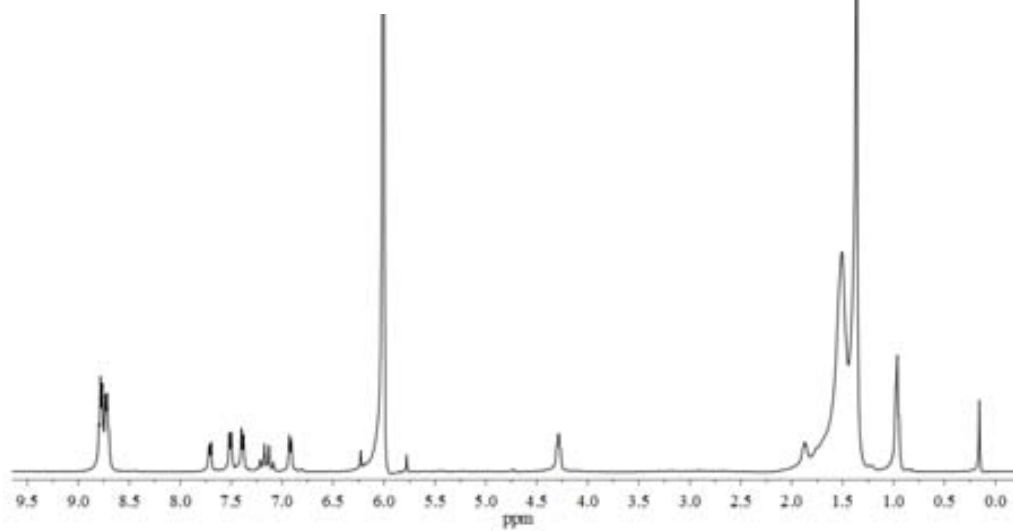


¹H RMN (400 MHz, C₂D₂Cl₄, 80 °C)

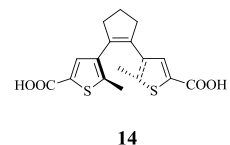
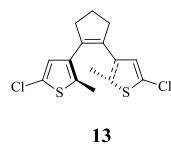
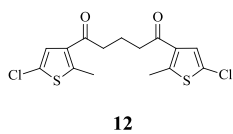
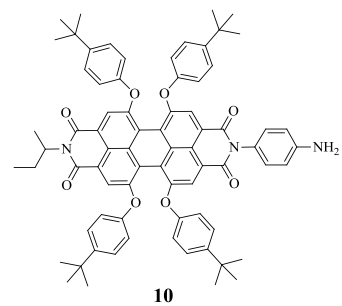
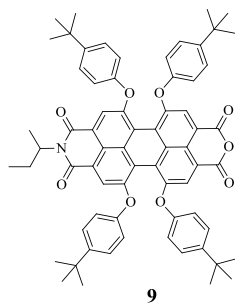
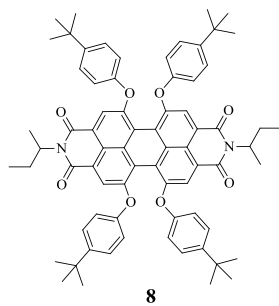
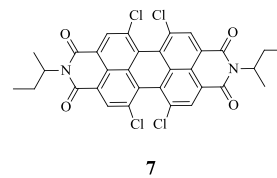
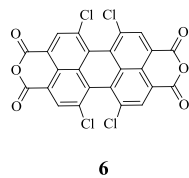
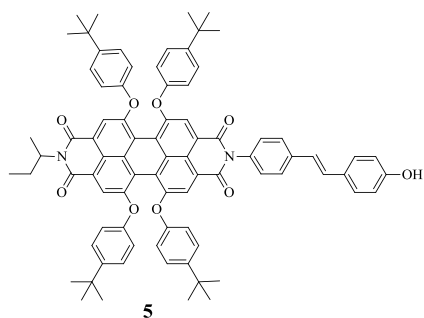
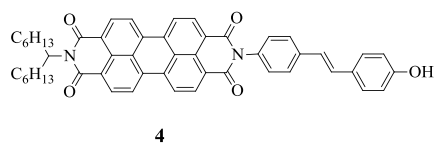
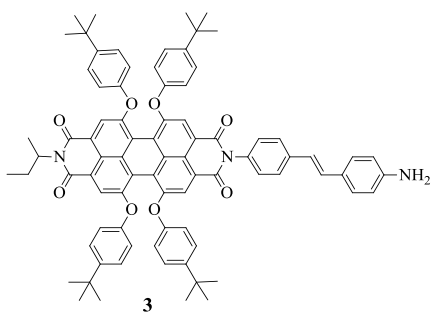
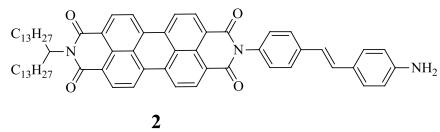
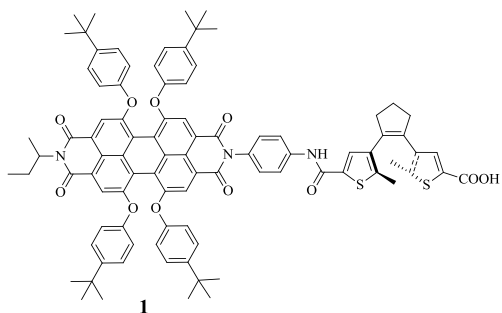
- Síntesi del compost objectiu, 28

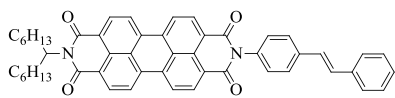


28

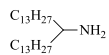
¹H RMN (400 MHz, C₂D₂Cl₄, 80 °C)

LLISTAT DE MOLÈCULES

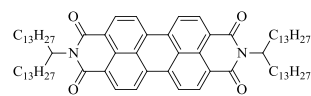




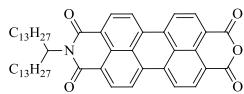
15



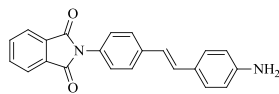
16



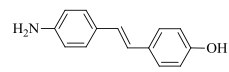
17



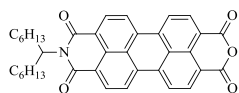
18



19



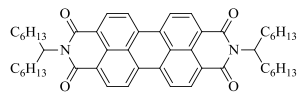
20



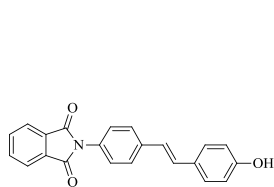
21



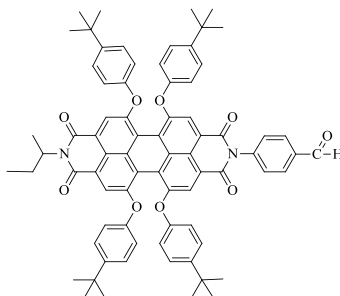
22



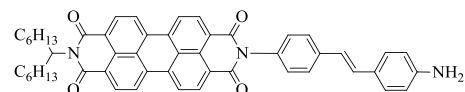
23



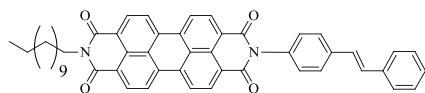
24



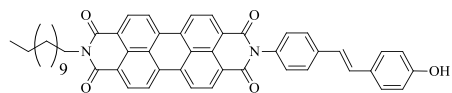
25



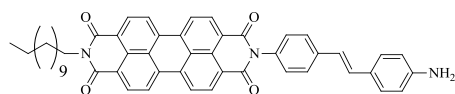
26



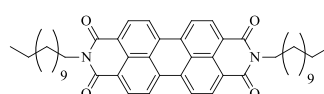
27



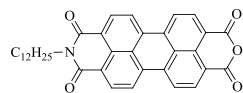
28



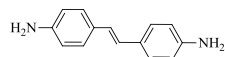
29



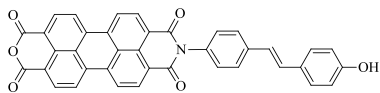
30



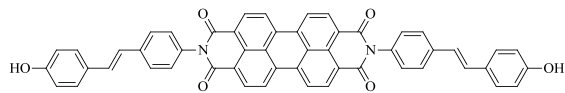
31



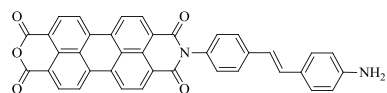
32



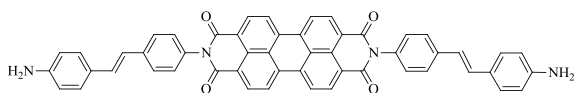
33



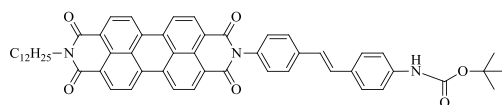
34



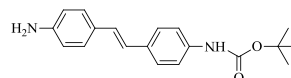
35



36



37



38

Capítol 7

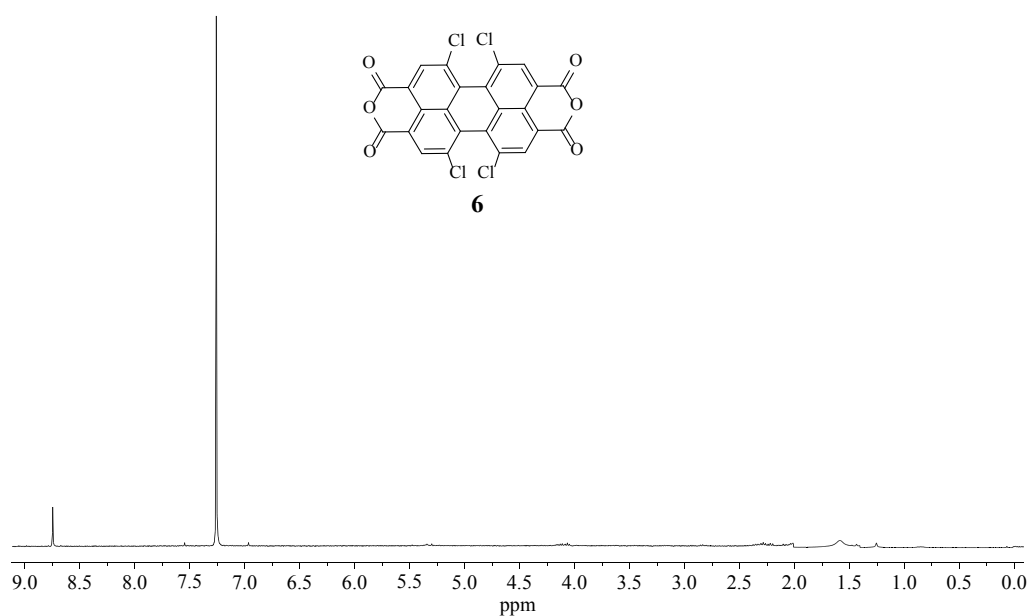
Apèndix

7. APÈNDIX

7.1. Síntesi de l' interruptor molecular 1 basat en un sistema perilendiimida-ditieniletè

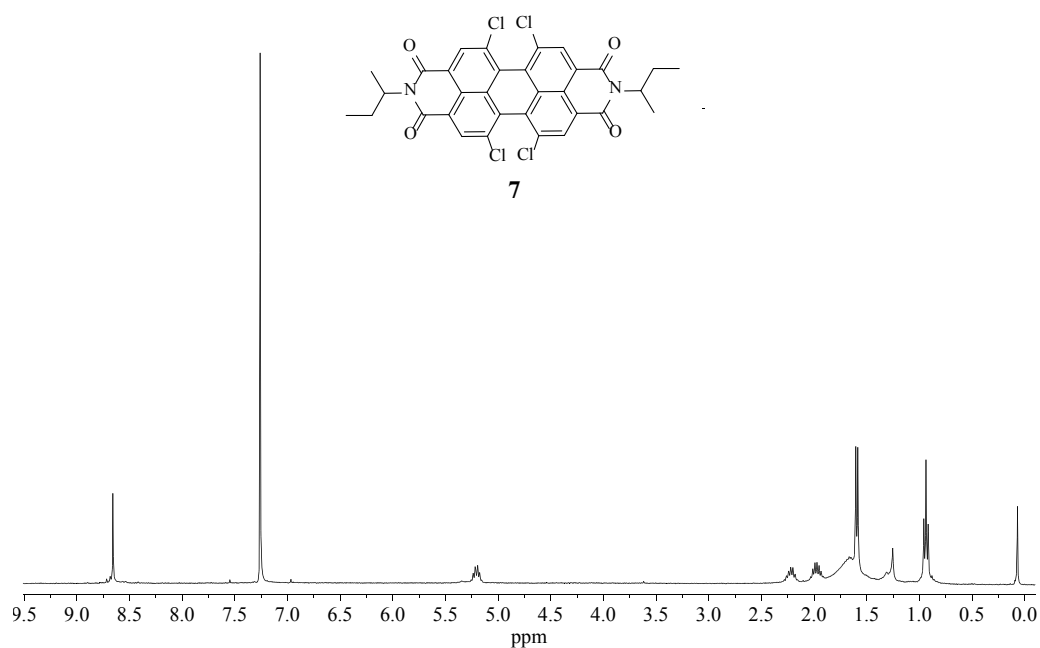
7.1.1. Síntesi del fluoròfor *N*-(*sec*-butil)-*N'*-(4-aminofenil)-1,6,7,12-tetra-(4-*tert*-butilfenoxi)perilen-3,4:9,10-tetracarboxildiimida, 10

7.1.1. (a) Síntesi del dianhídrid 1,6,7,12-tetracloroperilen-3,4:9,10-tetracarboxílic, 6



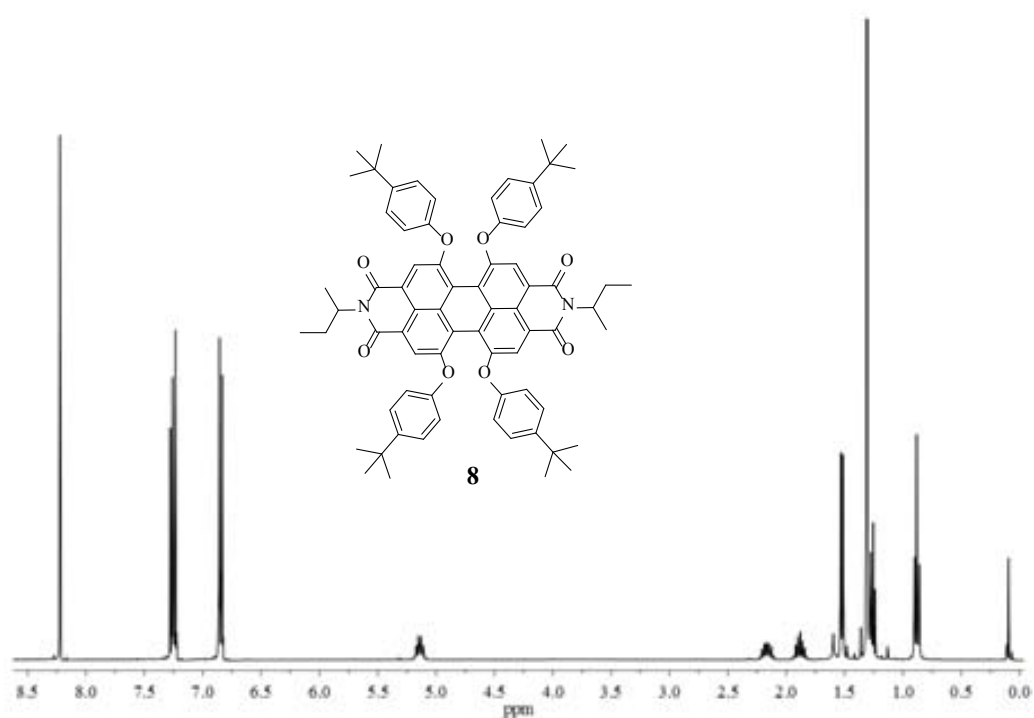
¹H RMN (360 MHz, CDCl₃)

7.1.1. (b) Síntesi d e *N,N'*-bis(*sec*-butil)-1,6,7,12-tetracloroperilen-3,4:9,10-tetracarboxidiimida , 7



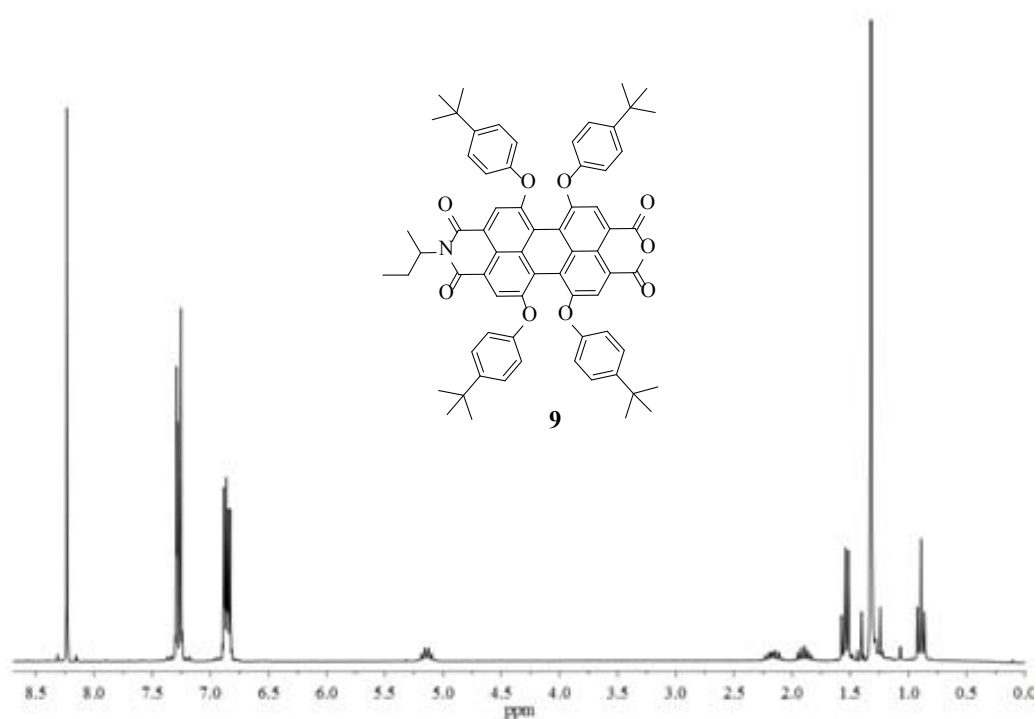
¹H RMN (360 MHz, CDCl₃)

7.1.1. (c) Síntesi d e *N,N'*-bis(*sec*-butil)-1,6,7,12-tetra-(4-*tert*-butilfenoxi)perilen-3,4:9,10-tetracarboxidiimida, 8



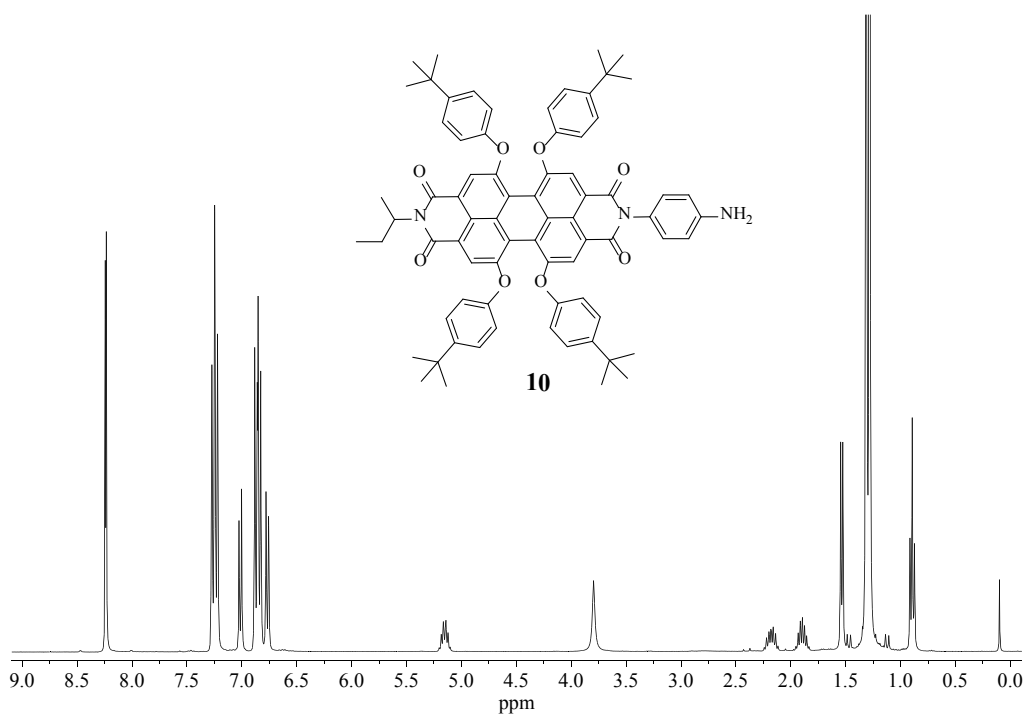
¹H RMN (360 MHz, CDCl₃)

7.1.1. (d) Síntesi d e *N*-(*sec*-butil)-1,6,7,12-tetra-(4-*tert*-butilfenoxi)perilen-3,4:9,10-tetracarboxil-3,4-anhídrid-9,19-imida, 9

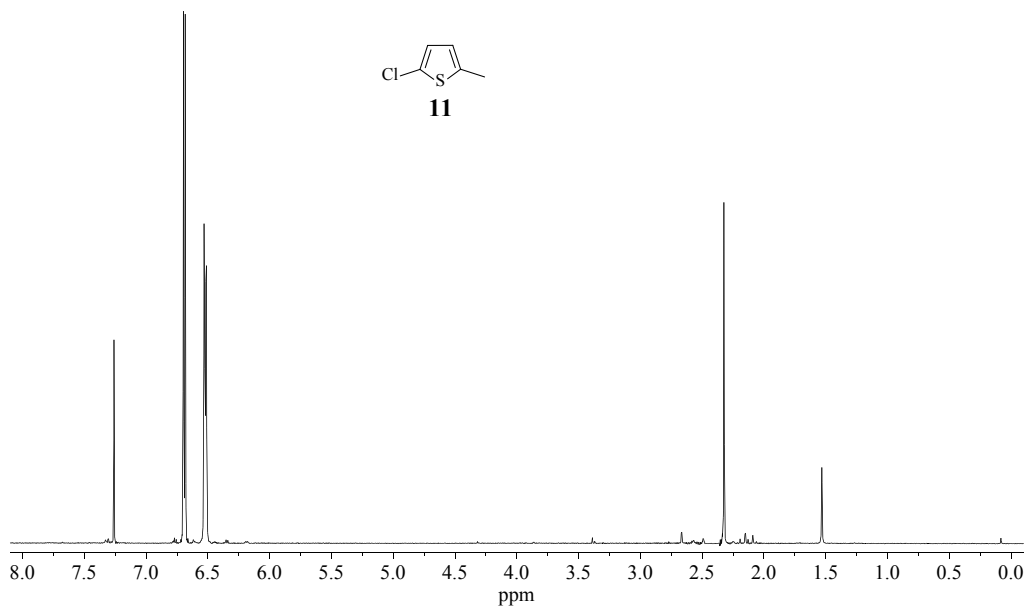


^1H RMN (360 MHz, CDCl_3)

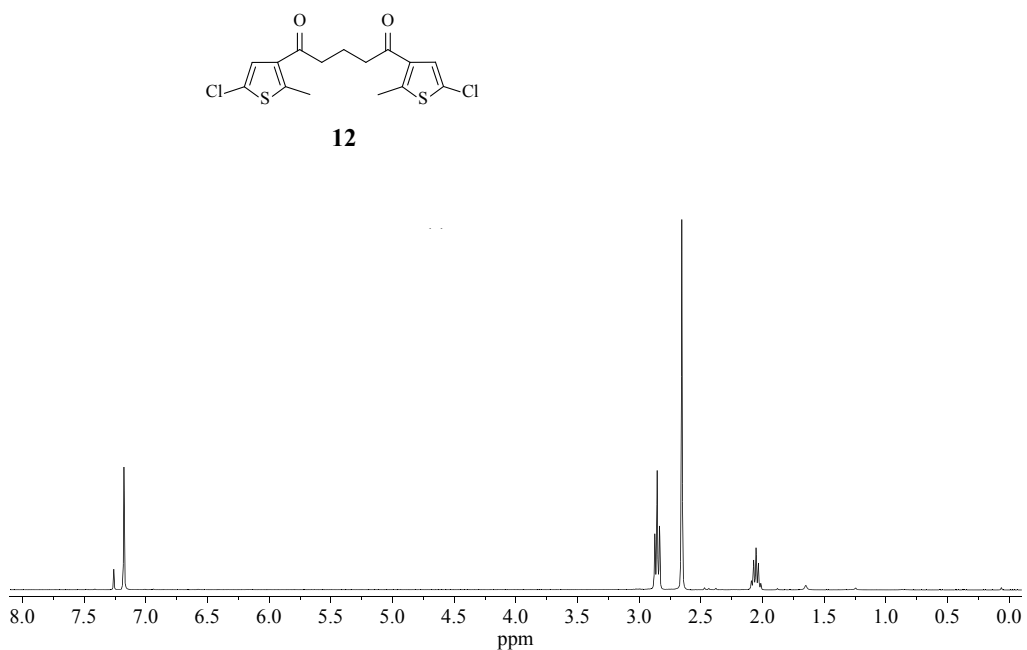
7.1.1. (e) Síntesi d e *N*-(*sec*-butil)-*N*'-(4-aminofenil)-1,6,7,12-tetra-(4-*tert*-butilfenoxi)perilen-3,4:9,10-tetracarboxidiimida, 10



^1H RMN (360 MHz, CDCl_3)

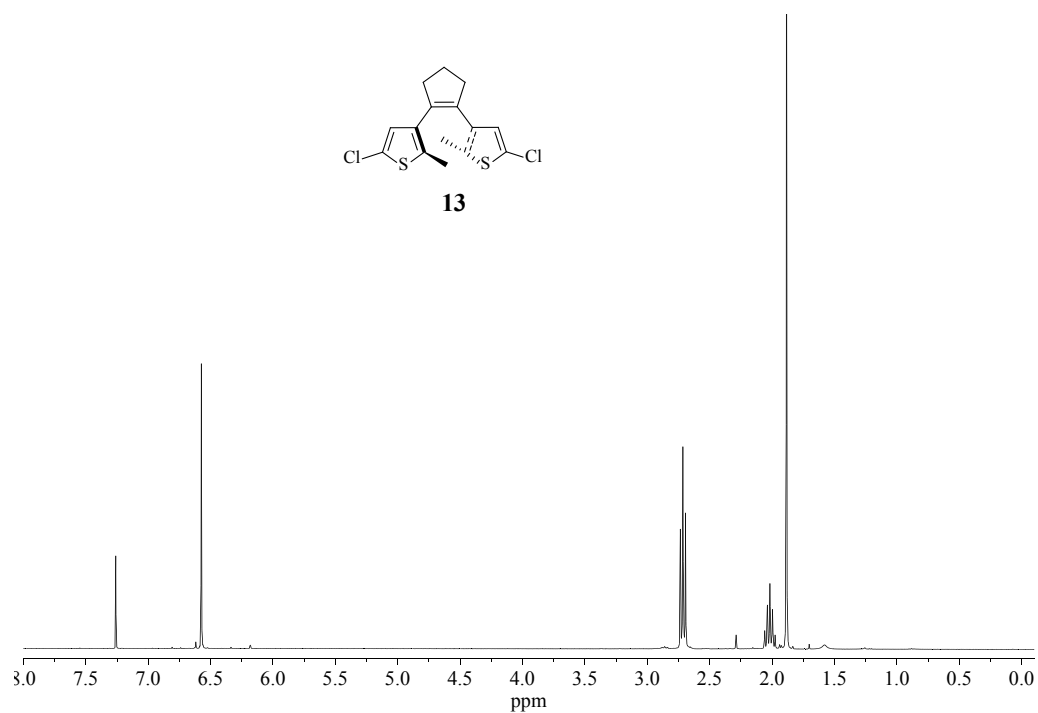
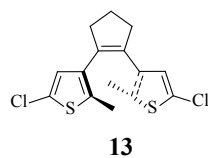
7.1.2. Síntesi de la unitat moduladora 1,2-bis(5-carboxi-2-metiltien-3-il)ciclopentè, 14**7.1.2. (a) Síntesi de 5-cloro-2-metiltiofè, 11**

¹H RMN (250 MHz, CDCl₃)

7.1.2. (b) Síntesi de 1,5-bis(5-cloro-2-metil-3-tienil)pentadiona, 12

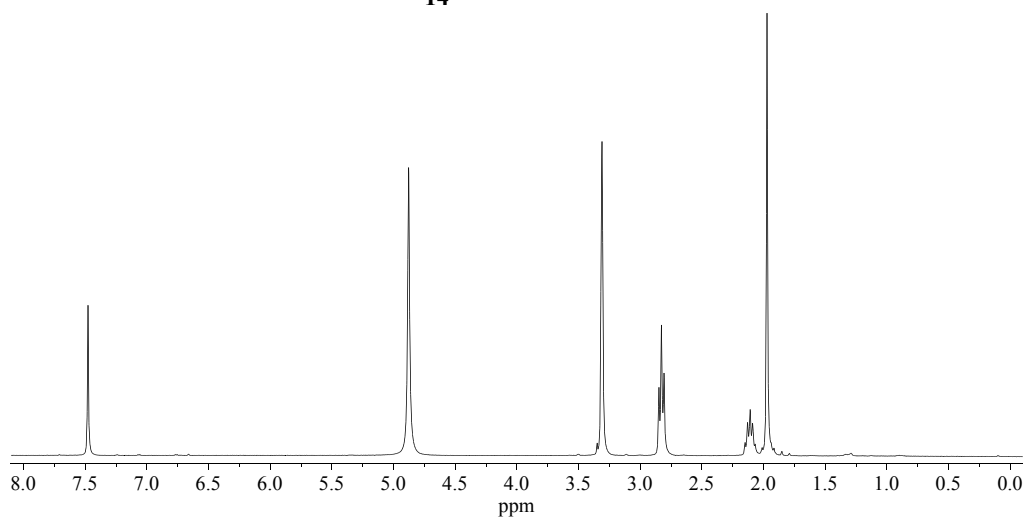
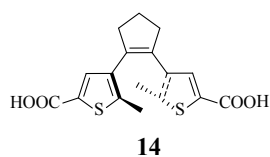
¹H RMN (360 MHz, CDCl₃)

7.1.2. (c) Síntesi de 1,2-bis(5-cloro-2-metiltien-3-il)ciclopentè, 13



^1H RMN (360 MHz, CDCl_3)

7.1.2. (d) Síntesi de 1,2-bis(5-carboxi-2-metiltien-3-il)ciclopentè, 14

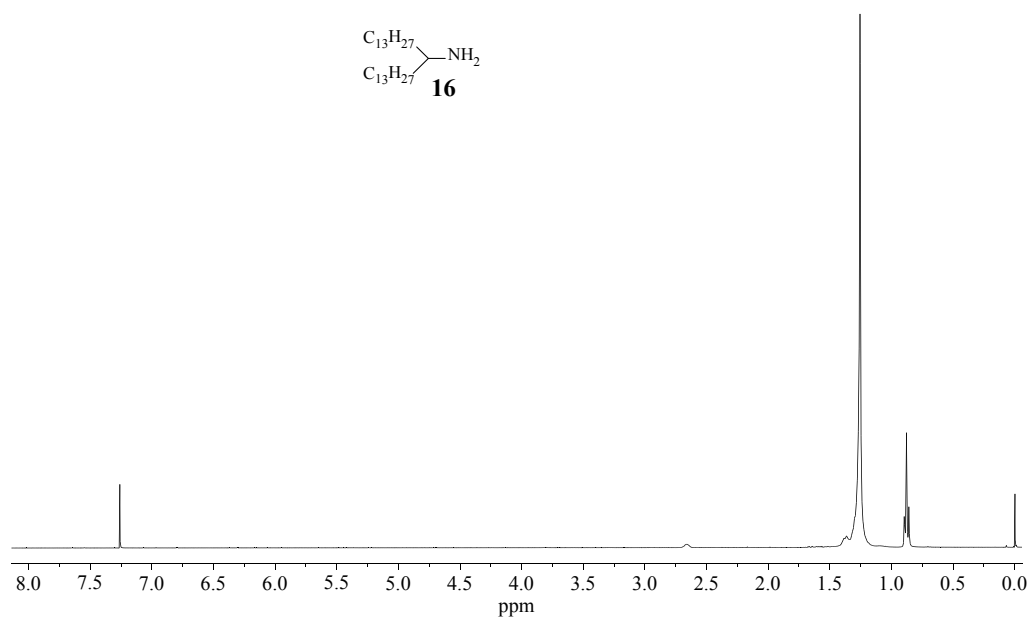


^1H RMN (360 MHz, CD_3OH)

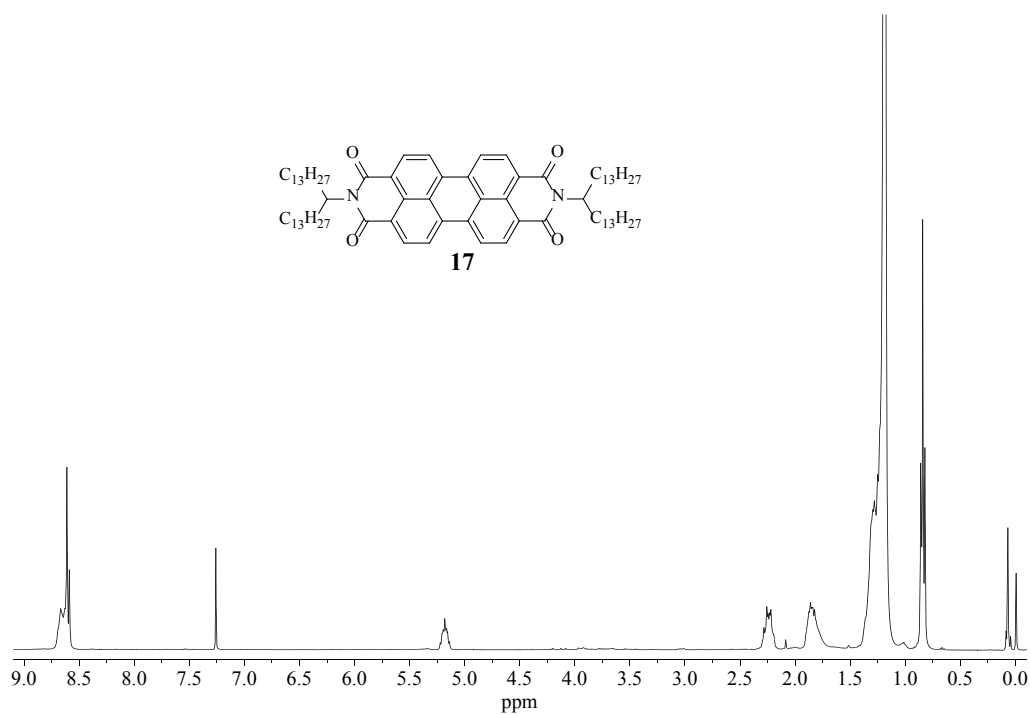
7.2. Síntesi d'interruptors moleculars basats en sistemes perilendiimida -4-aminoestilbè

7.2.1. Síntesi de l'interruptor molecular fluorescent 2

7.2.1. (a) Síntesi de 14-heptacosanamina, **16**

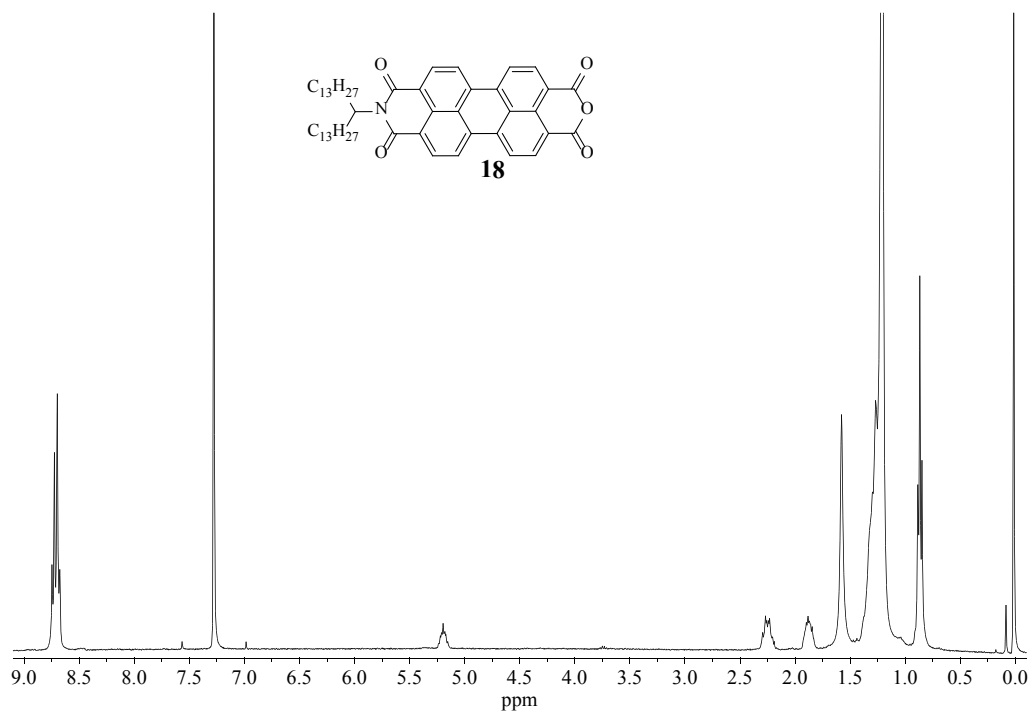


7.2.1. (b) Síntesi d e *N,N'*-bis(1-trideciltetradecil)perilè-3,4:9,10-tetracarboxidiimida-diimida, 17



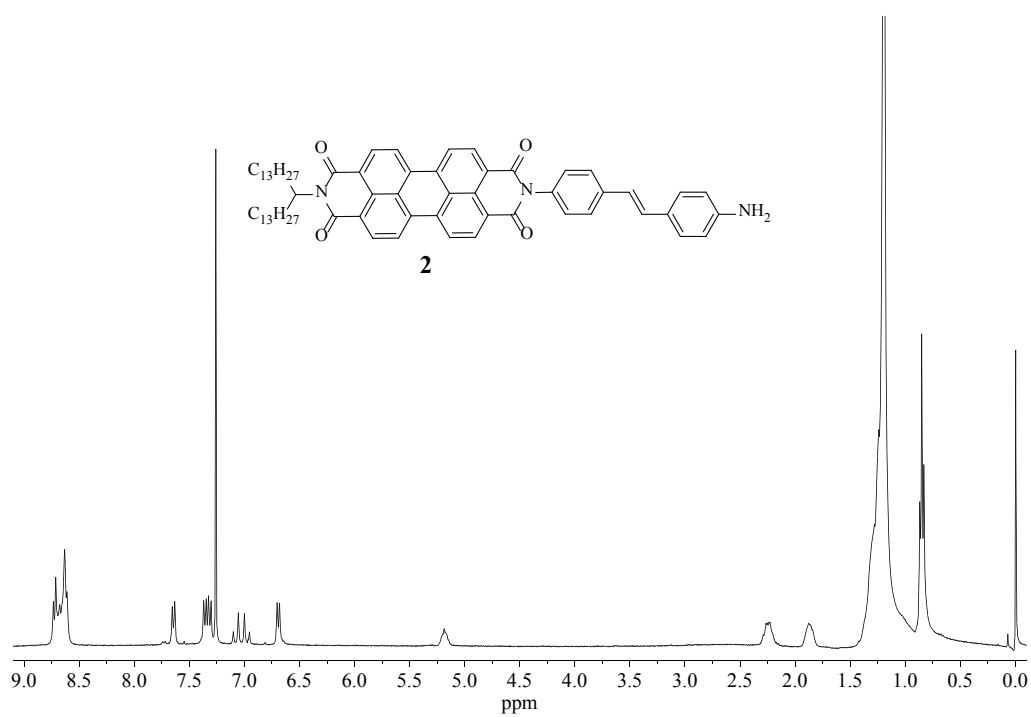
¹H RMN (360 MHz, CDCl₃)

7.2.1. (c) Síntesi d e *N*-(1-trideciltetradecil)perilè-3,4:9,10-tetracarboxi-3,4-anhídrid-9,10-imida, 18

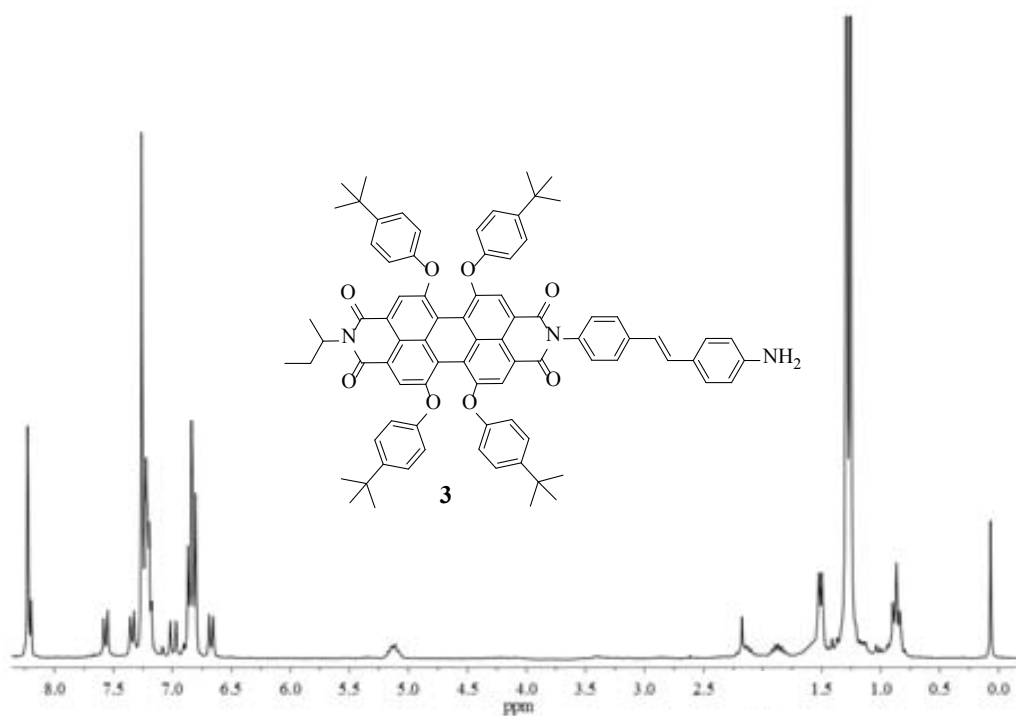


¹H RMN (360 MHz, CDCl₃)

7.2.1. (d) Síntesi de l'interruptor molecular, 2

¹H RMN (360 MHz, CDCl₃)

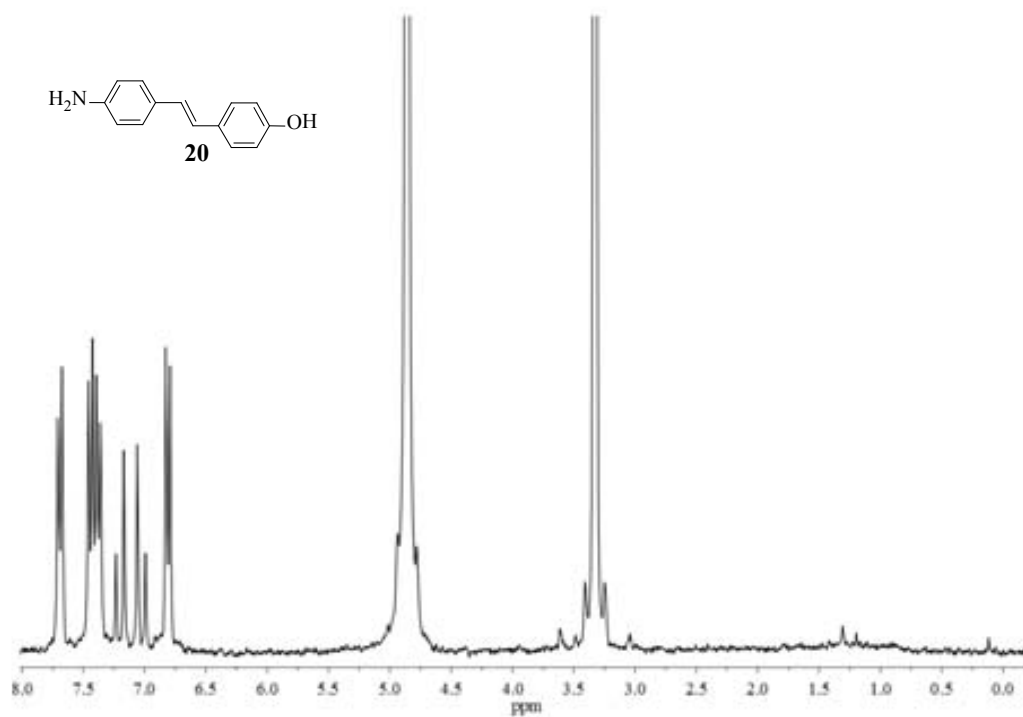
7.2.2. Síntesi de l'interruptor molecular, 3

¹H RMN (250 MHz, CDCl₃)

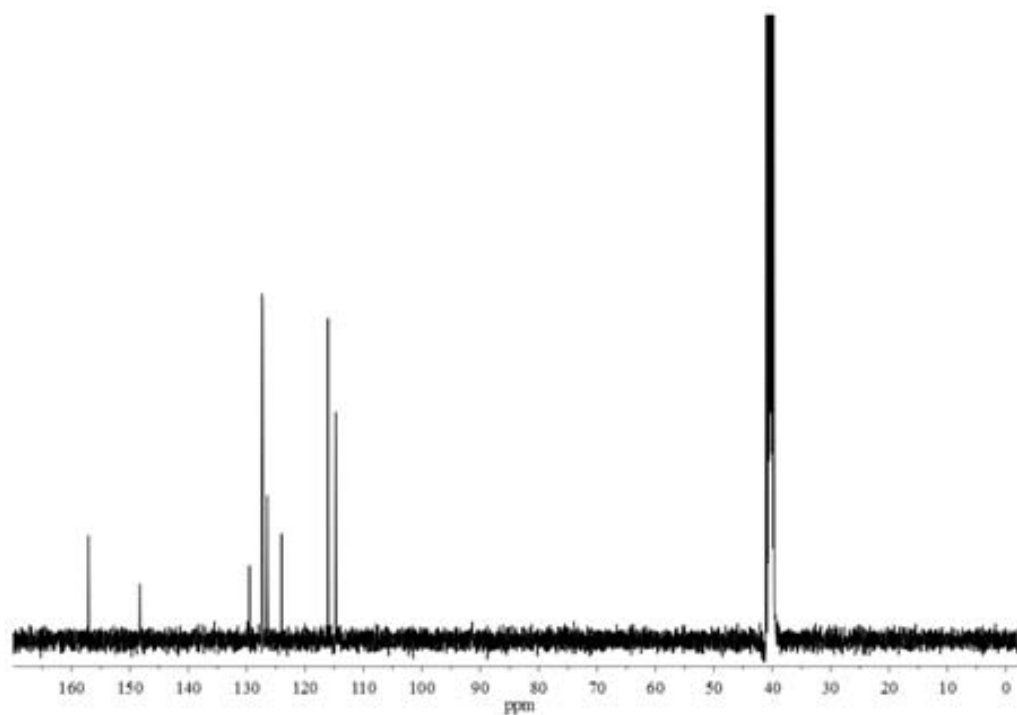
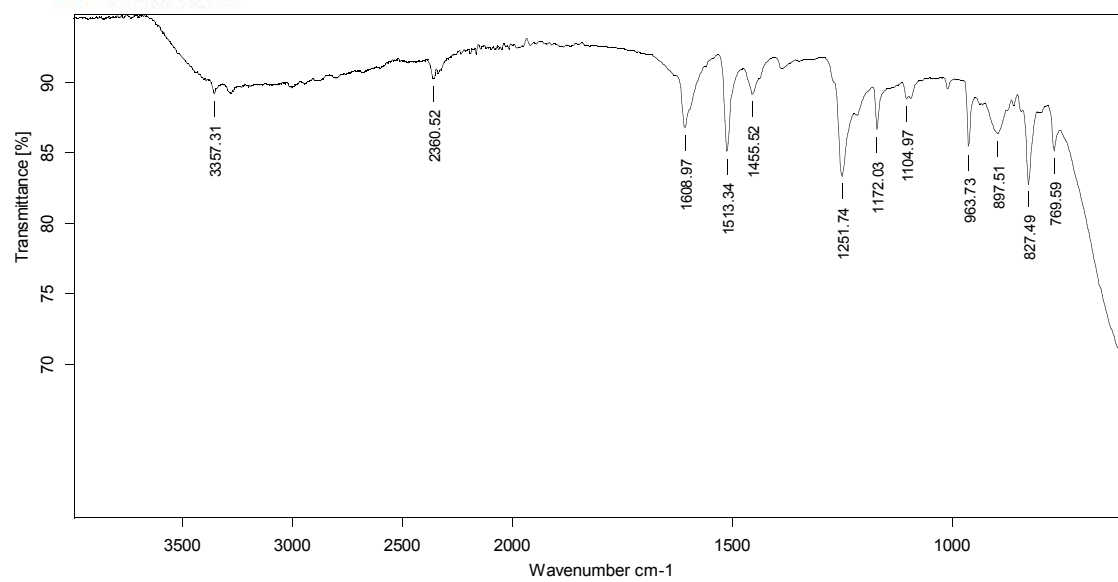
7.3. Síntesi d'interruptors moleculars basats en sistemes perilendiimida-4-hidroxiestilbè

7.3.1. Síntesi de l'interruptor molecular fluorescent 4

7.3.1. (a) Síntesi de *trans*-4-amino-4'-hidroxiestilbè, 20

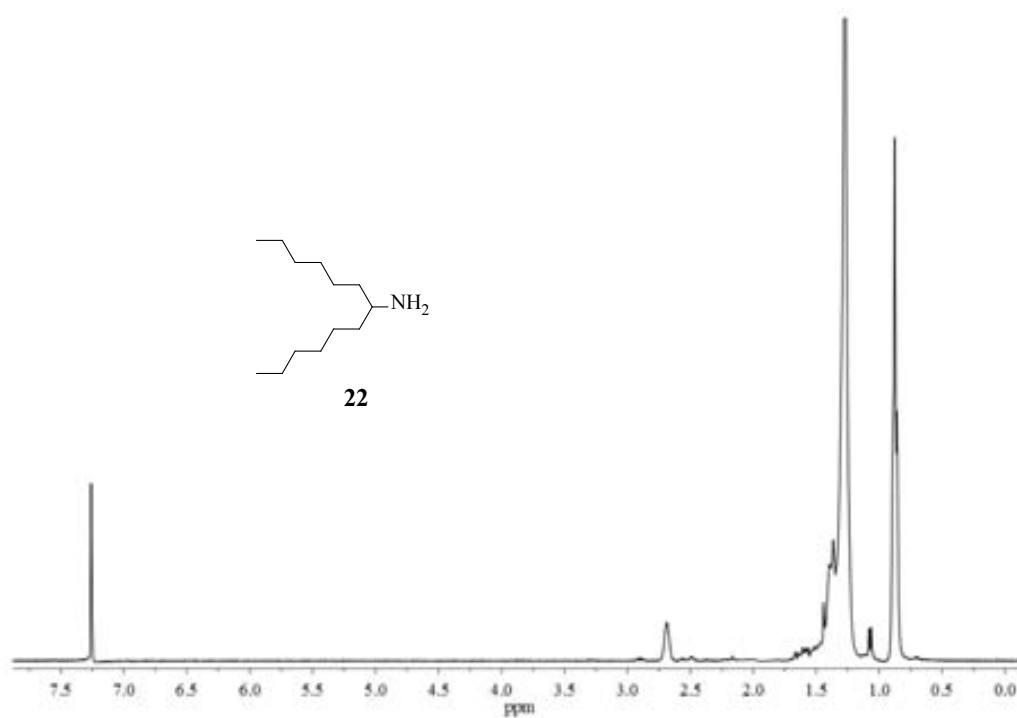
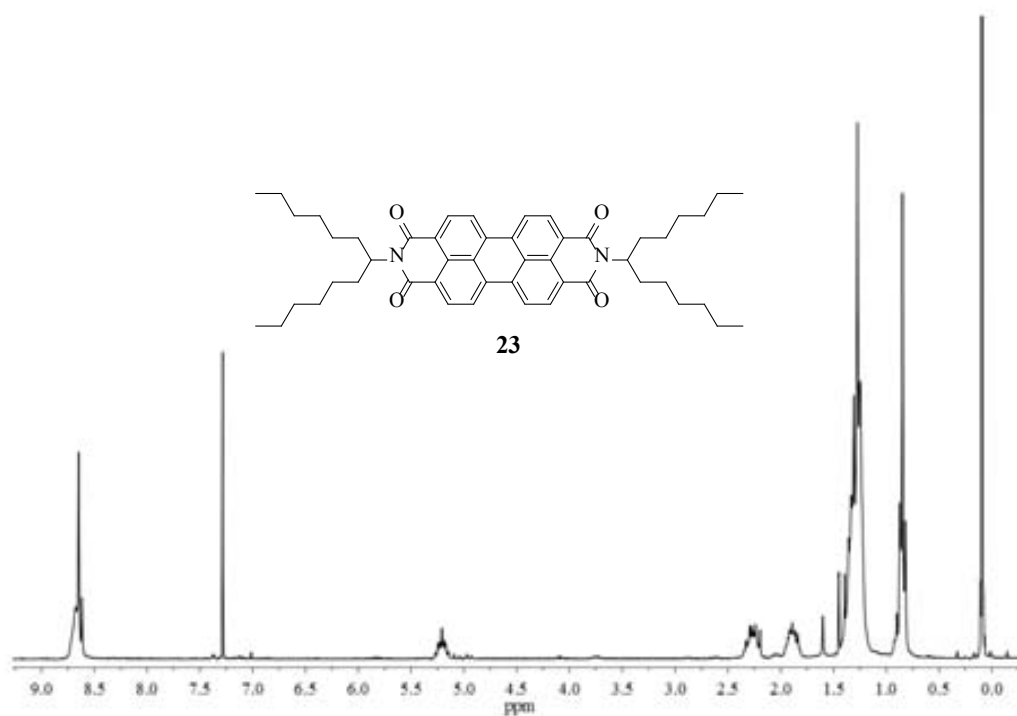


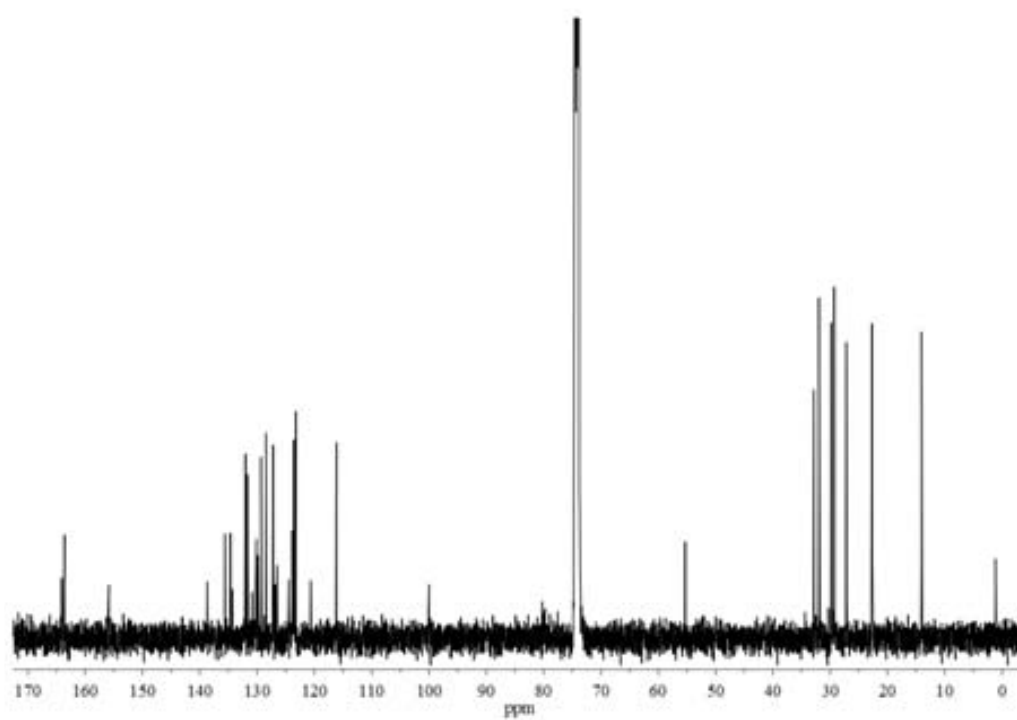
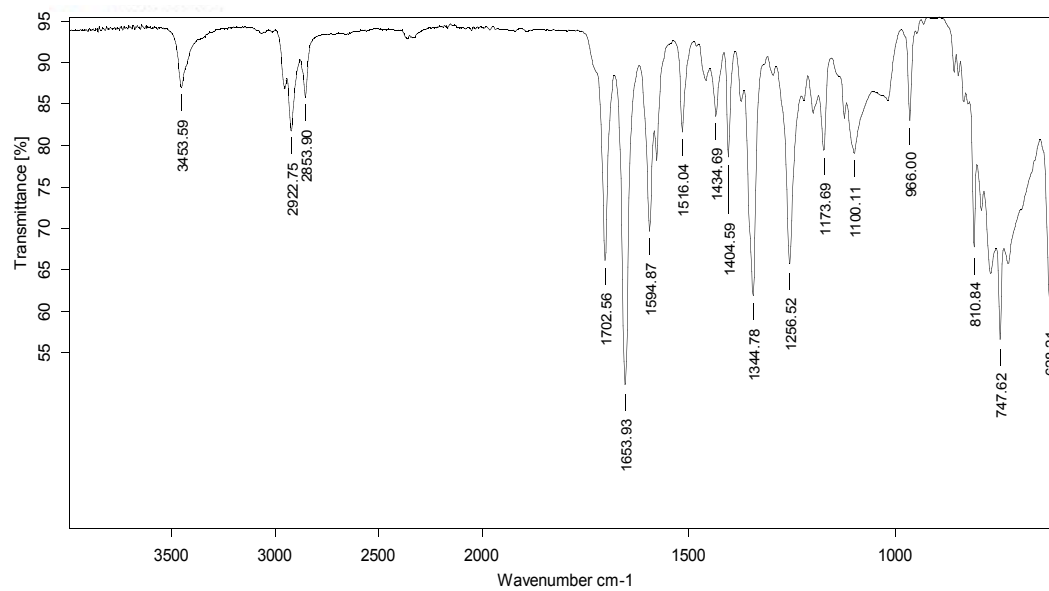
¹H RMN (250 MHz, CD₂Cl₂:MeOD, 1:1)

 ^{13}C RMN (100.6 MHz, DMSO- d_6)

IR (ATR)

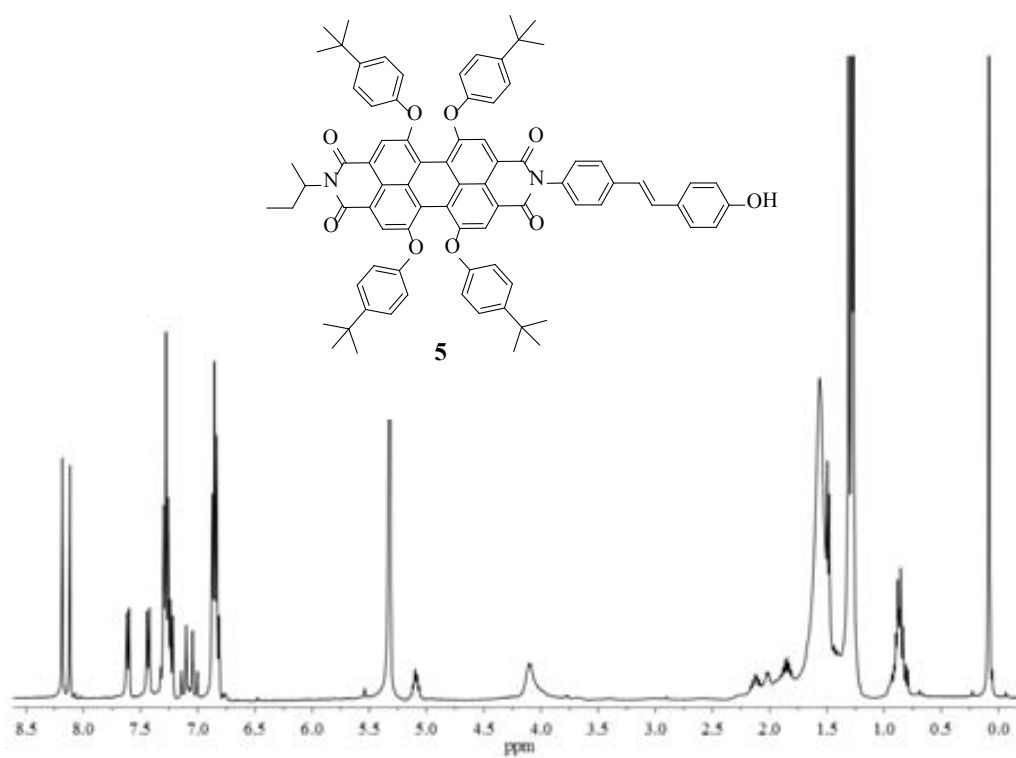
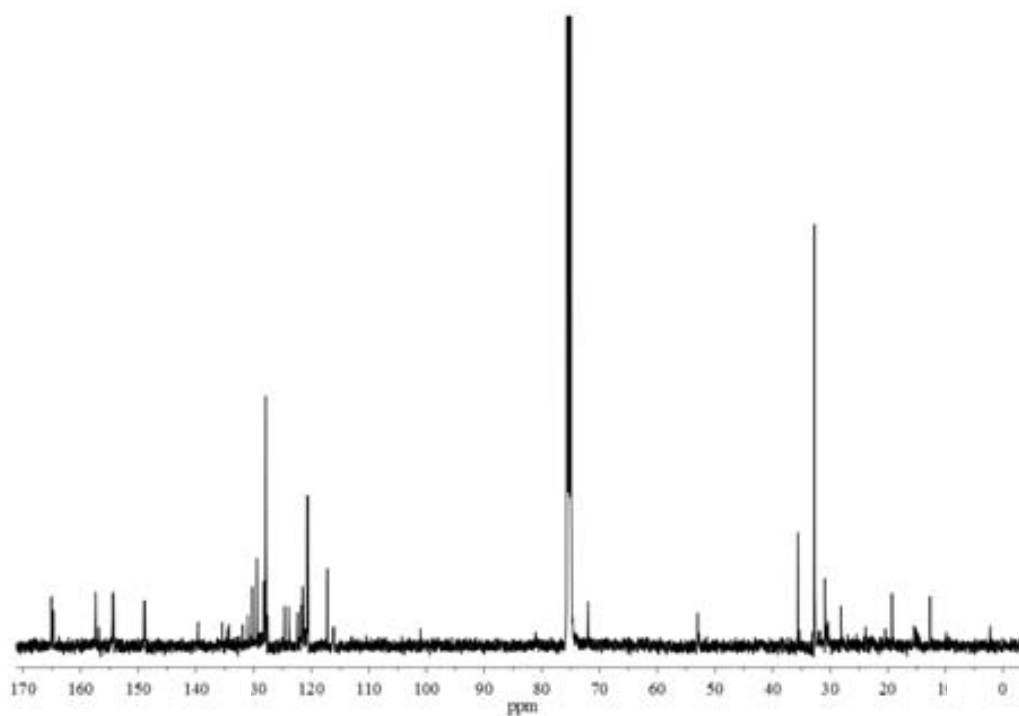
7.3.1. (b) Síntesi de 7-tridecanamina, 22

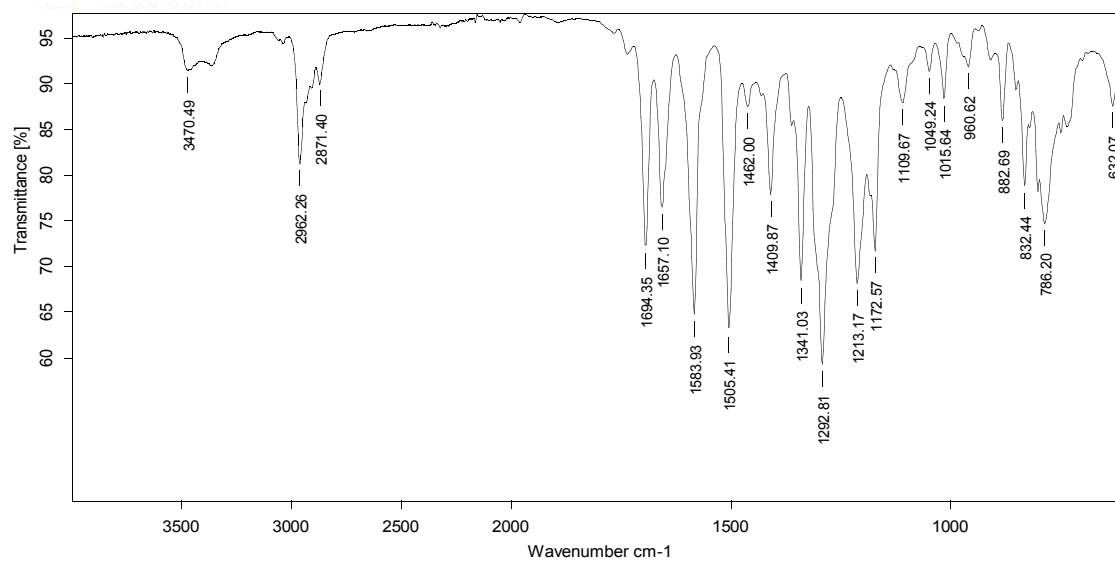
7.3.1. (c) Síntesi de *N,N'*-bis(1-hexilheptil)perilen-3,4:9,10-tetracarboxidiimida, 23

 ^{13}C RMN (100.6 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 80 °C)

IR (ATR)

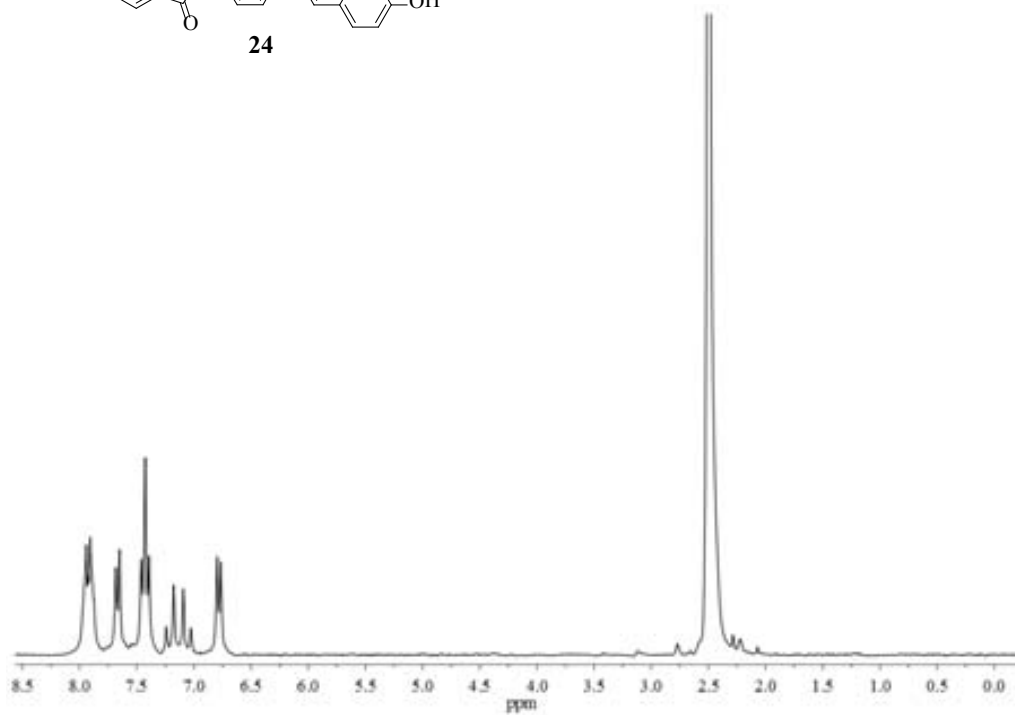
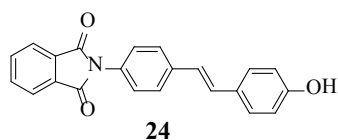
7.3.2. Síntesi de l'interruptor molecular, 5

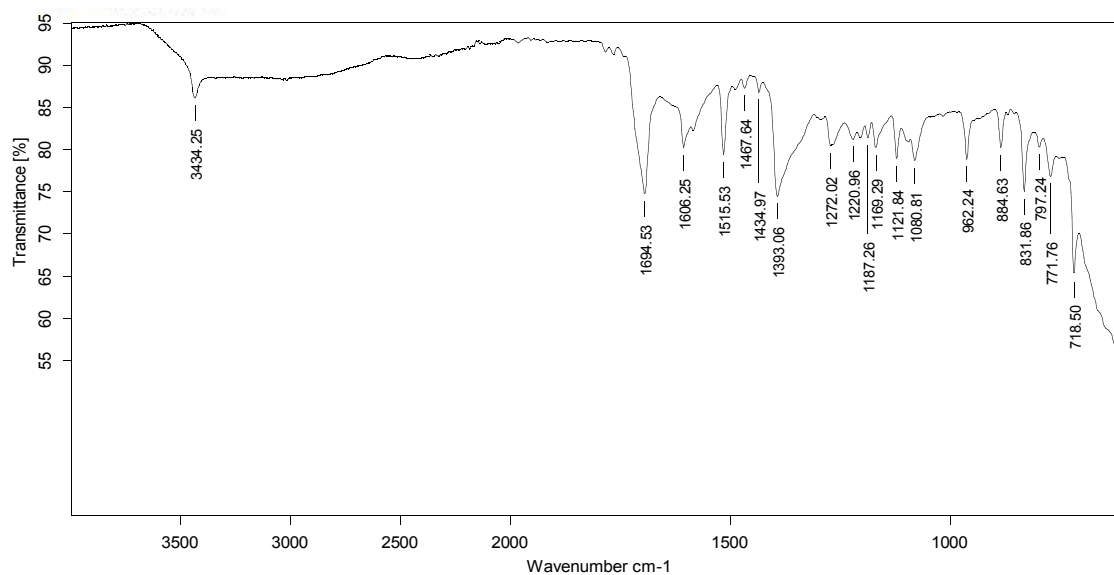
 ^1H RMN (400 MHz, CD_2Cl_2) ^{13}C RMN (100.6 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 80 °C)



IR (ATR)

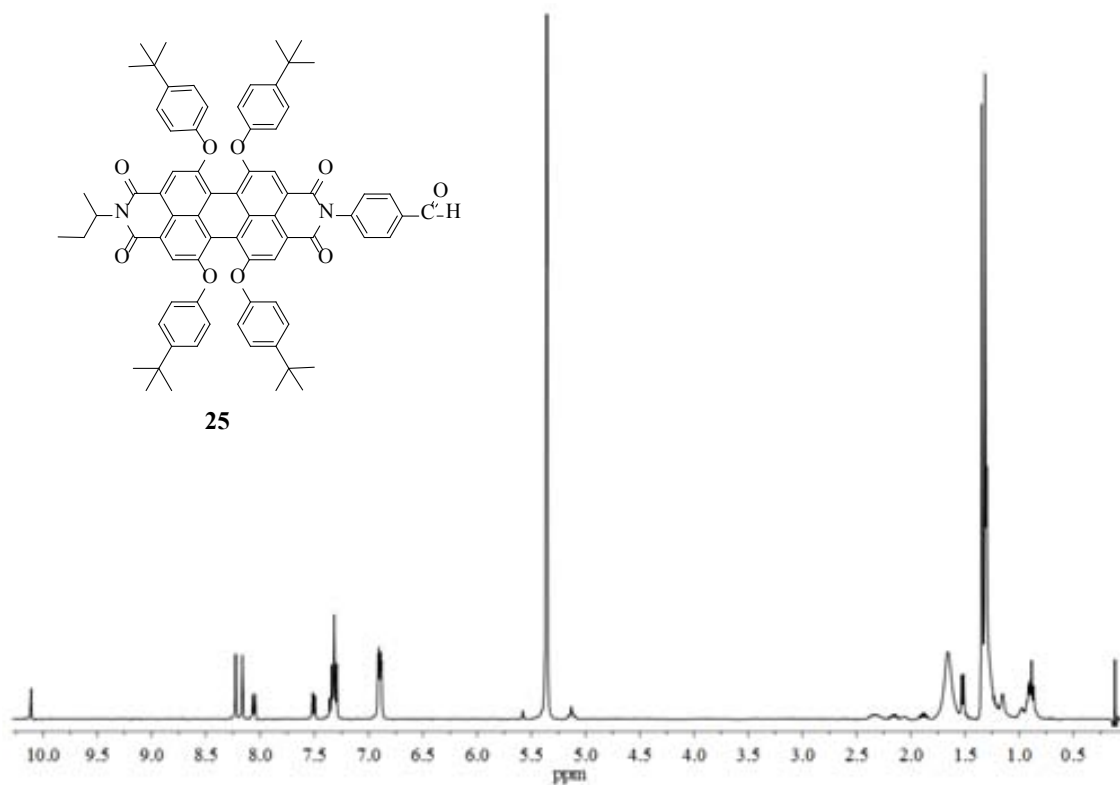
7.3.3. Síntesi de (*E*)-2-(4-(4-hidroxiestiril)fenil)isoindolina-1,3-diona, 24

¹H RMN (400 MHz, DMSO)



IR (ATR)

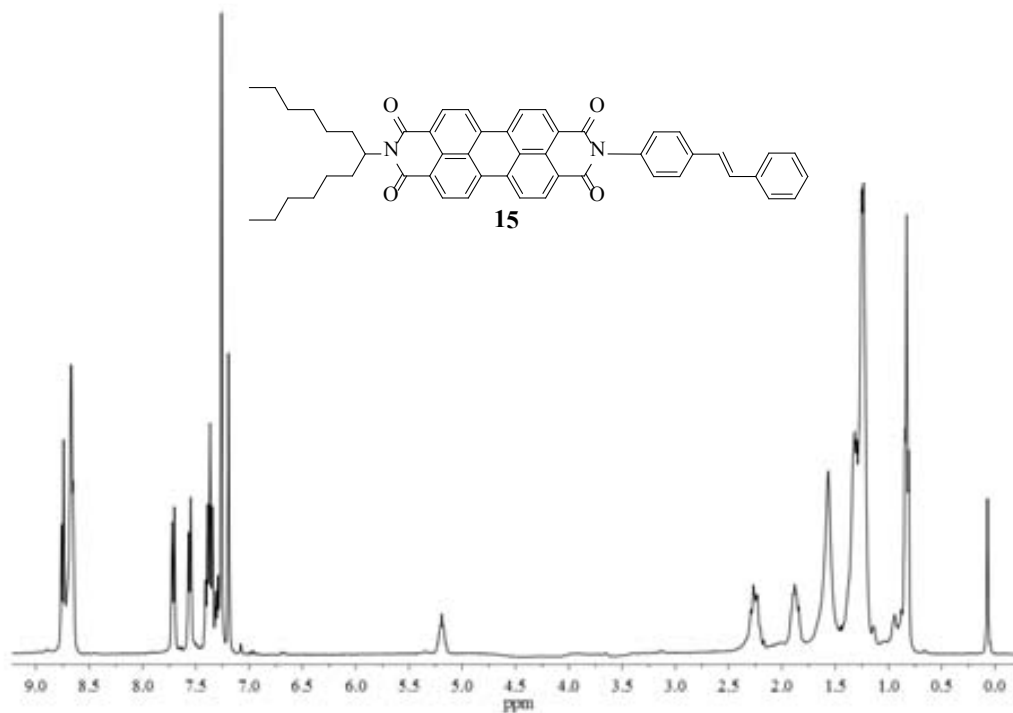
7.3.4. Síntesi de *N*-(*sec*-butil)-*N'*-(4-benzalhid)-1,6,7,12-tetra-(4-*tert*-butilfenoxi)perilen-3,4:9,10-tetracarboxidiimida, 25



^1H RMN (400 MHz, CD_2Cl_2)

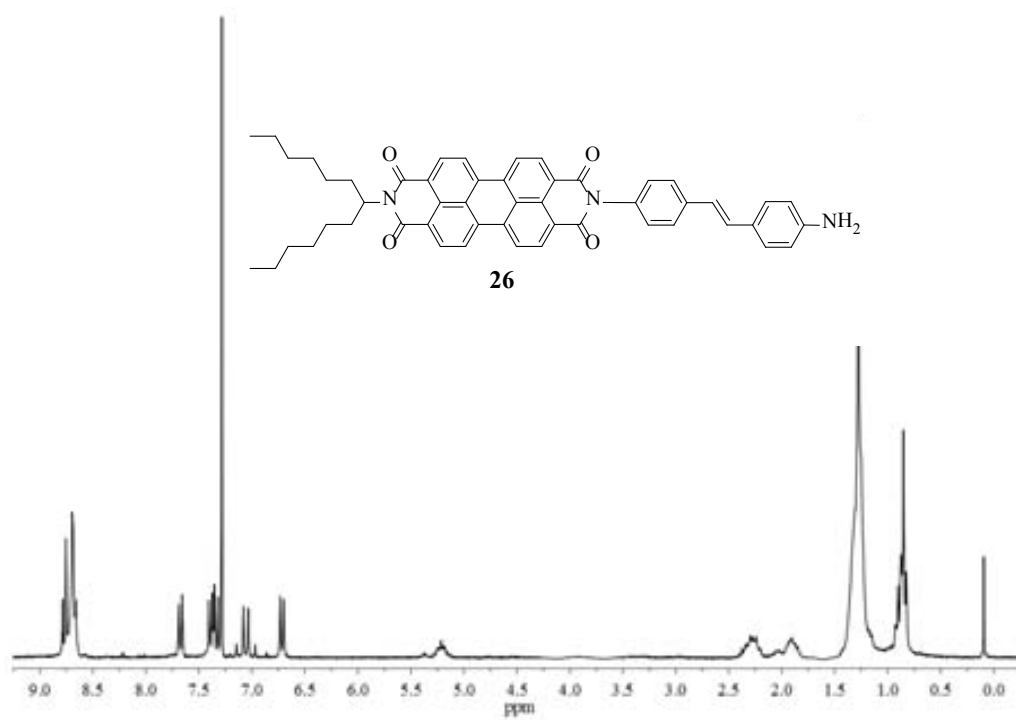
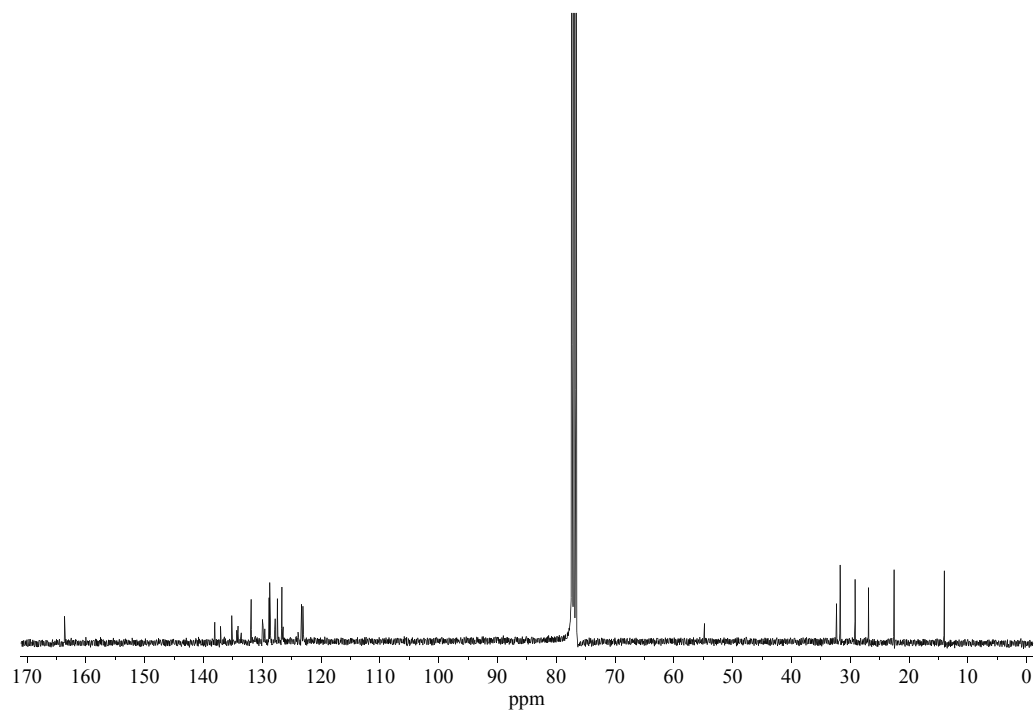
7.4. Síntesi de sistemes perilendiimida-estilbè amb cadena alquíllica lateral ramificada

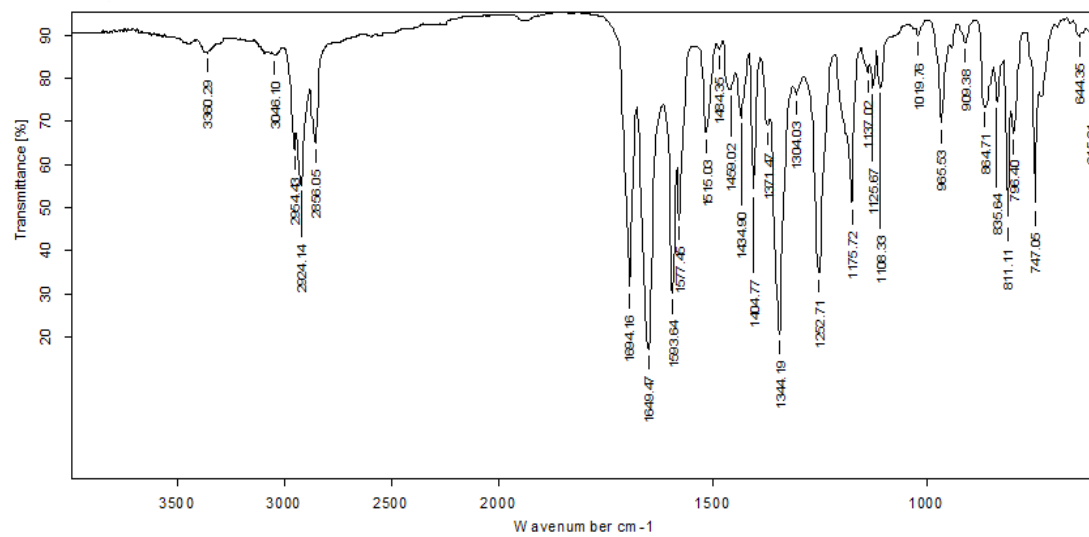
7.4.1. Síntesi del sistema perilendiimida-estilbè, 15



¹H RMN (360 MHz, CDCl₃)

7.4.2. Síntesi del sistema perilendiimida-estilbè, 26

 ^1H RMN (400 MHz, CDCl_3) ^{13}C RMN (100.6 MHz, CDCl_3)

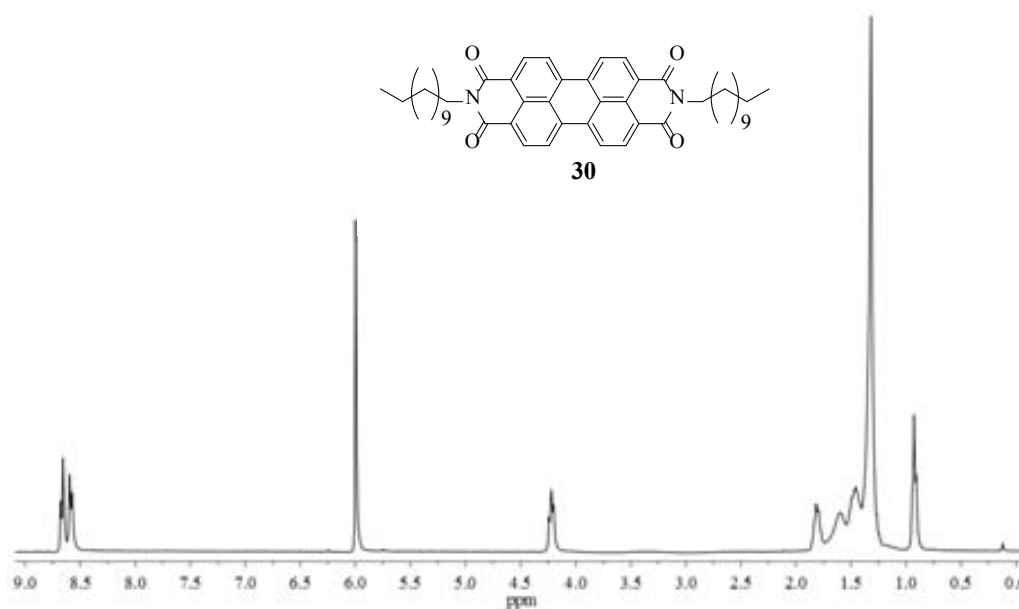


IR (ATR)

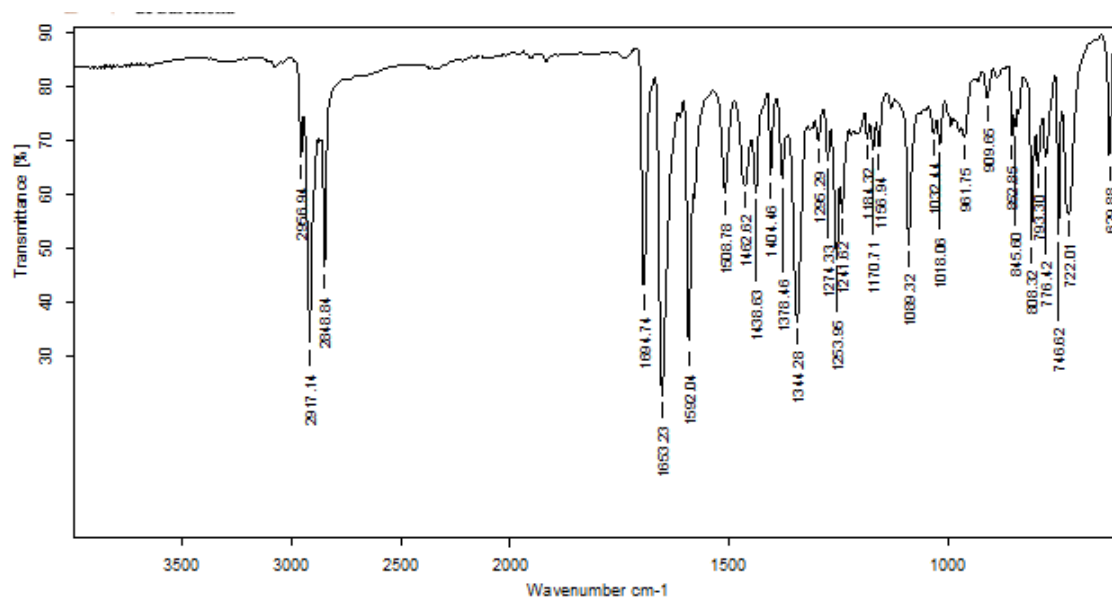
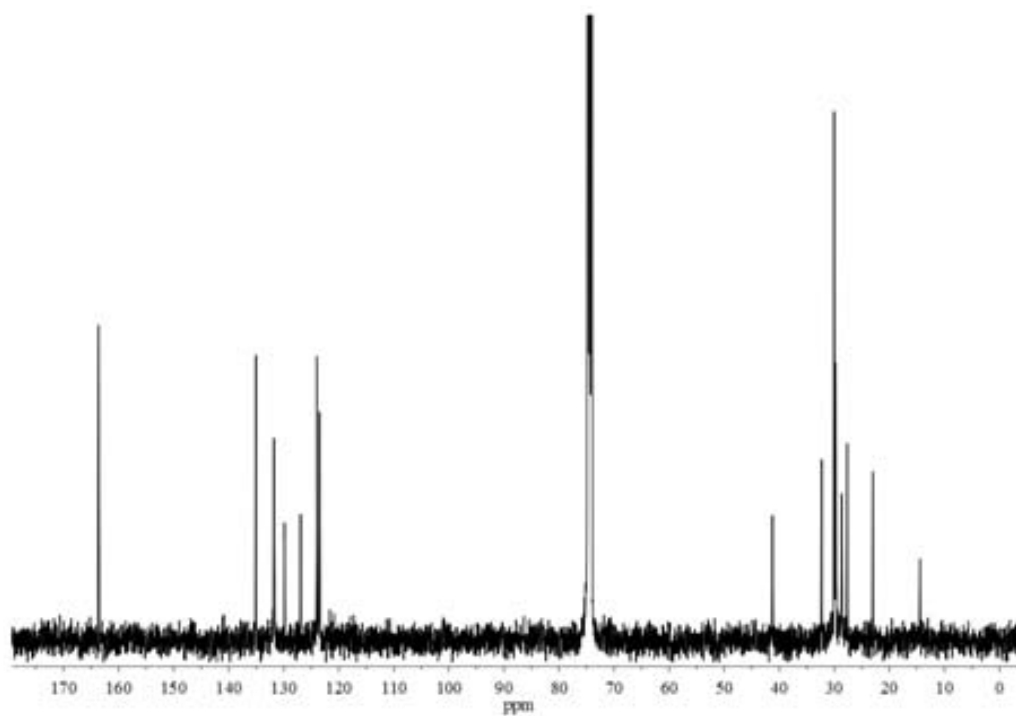
7.5. Síntesi de sistemes perilendiimida-estilbè amb cadena alquílica lateral lineal

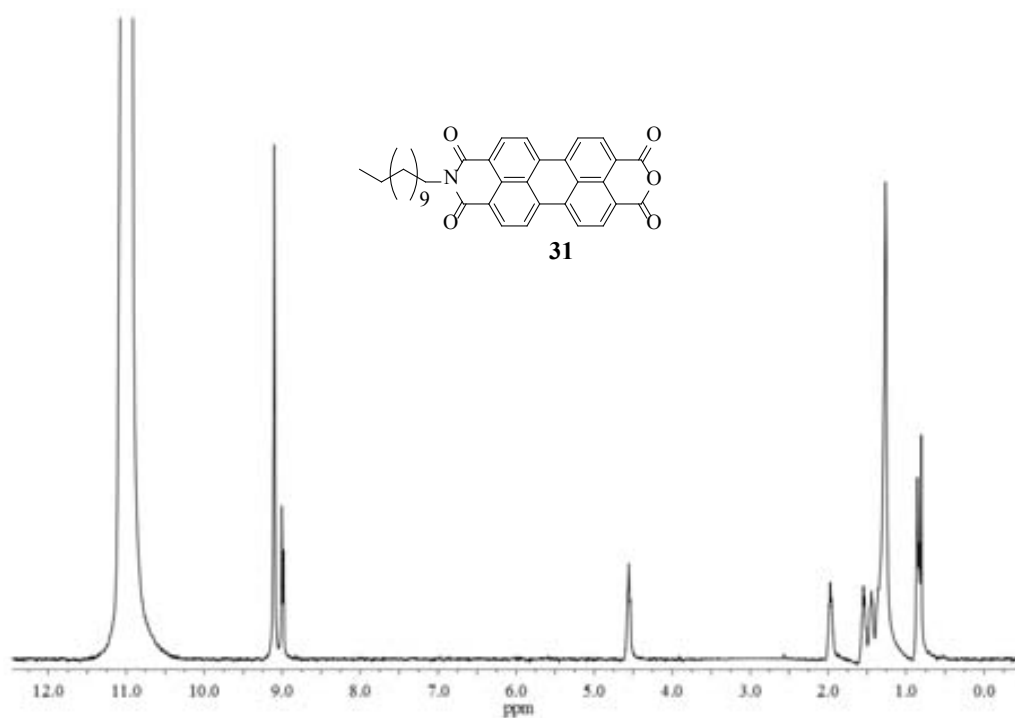
7.5.1. Síntesi del sistema perilendiimida-estilbè, 27

7.5.1. (a) Síntesi de *N,N'*-bis(dodecil)perilen-3,4:9,10-tetracarboxidiimida, 30

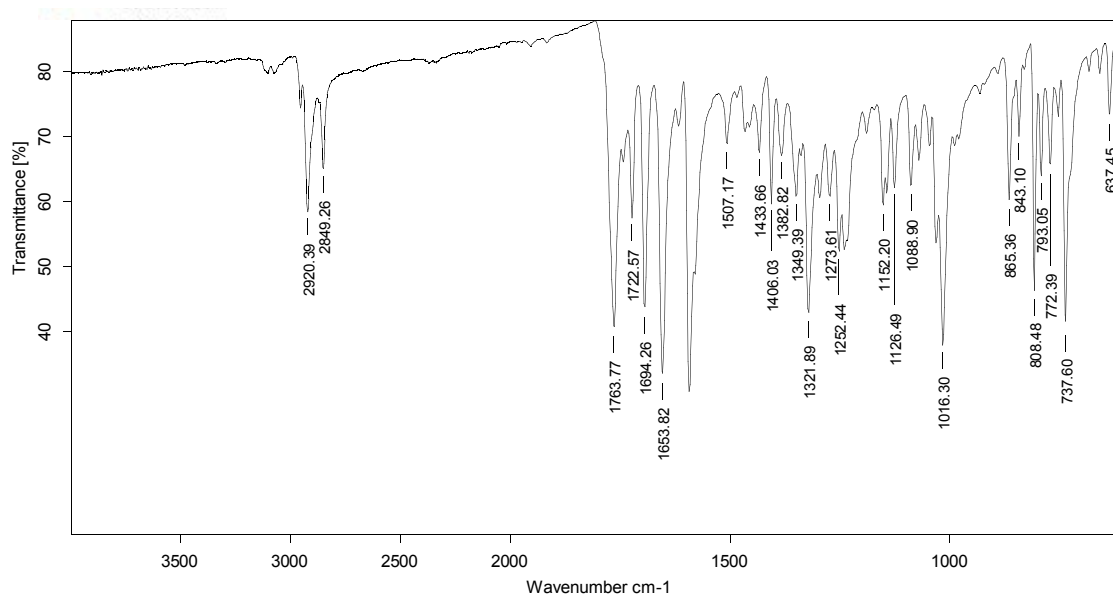


¹H RMN (360 MHz, C₂D₂Cl₄, 80 °C)



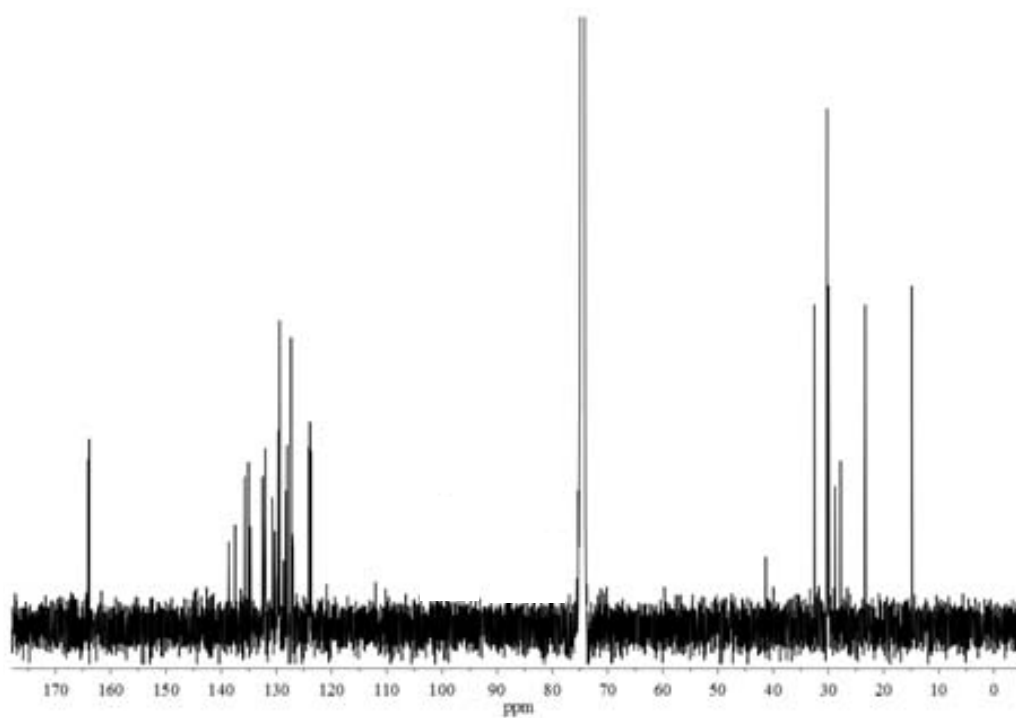
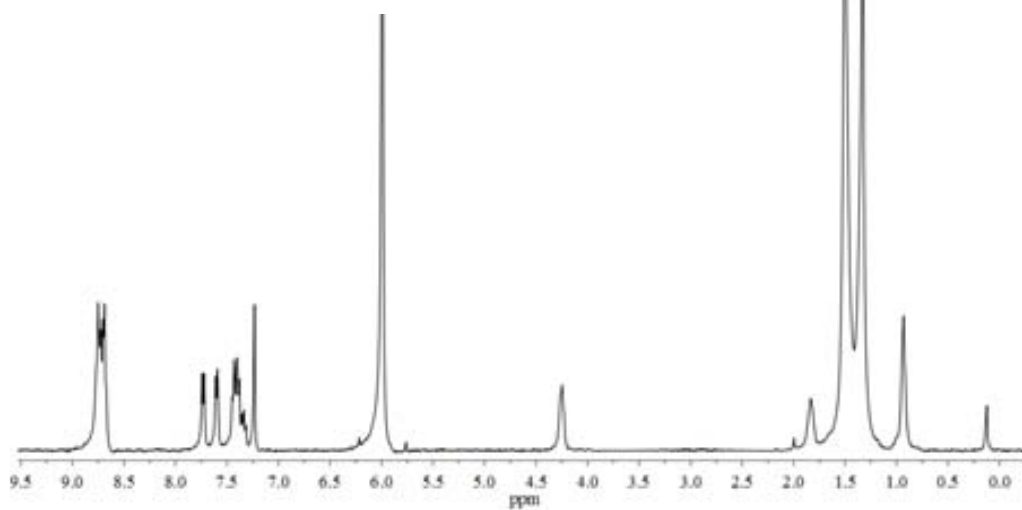
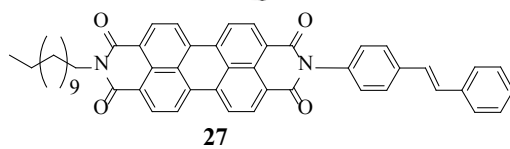
7.5.1. (b) Síntesi de *N*-dodecilperilen-3,4,9,10-tetracarboxil-3,4-anhídrid-9,10-imida, 31

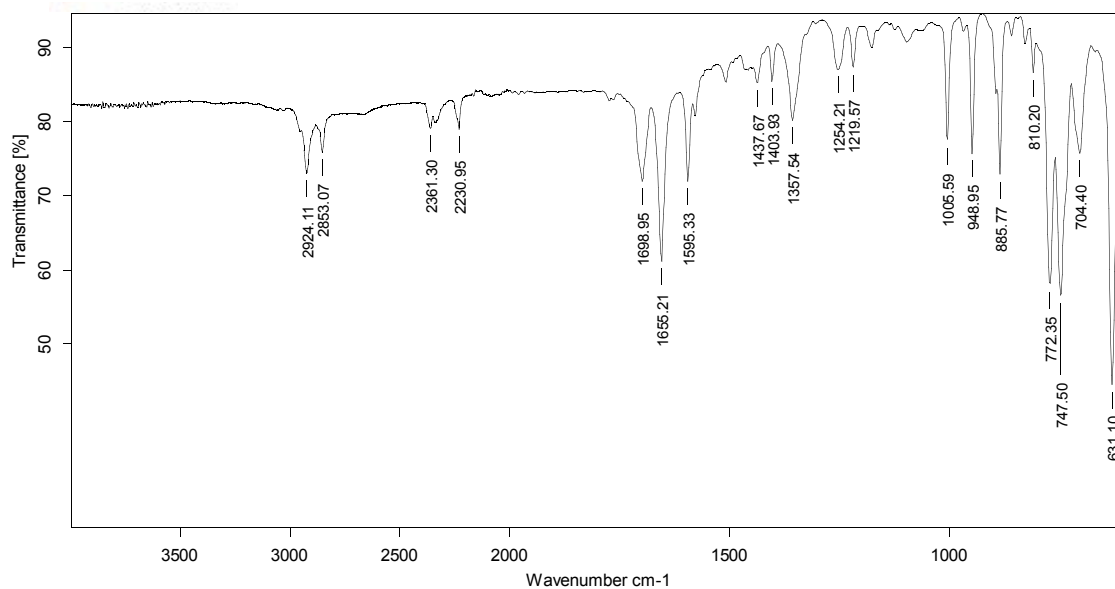
^1H RMN (400 MHz, D_2SO_4 , 80 °C)



IR (ATR)

7.5.1. (c) Síntesi del sistema perilendiimida-estilbè, 27

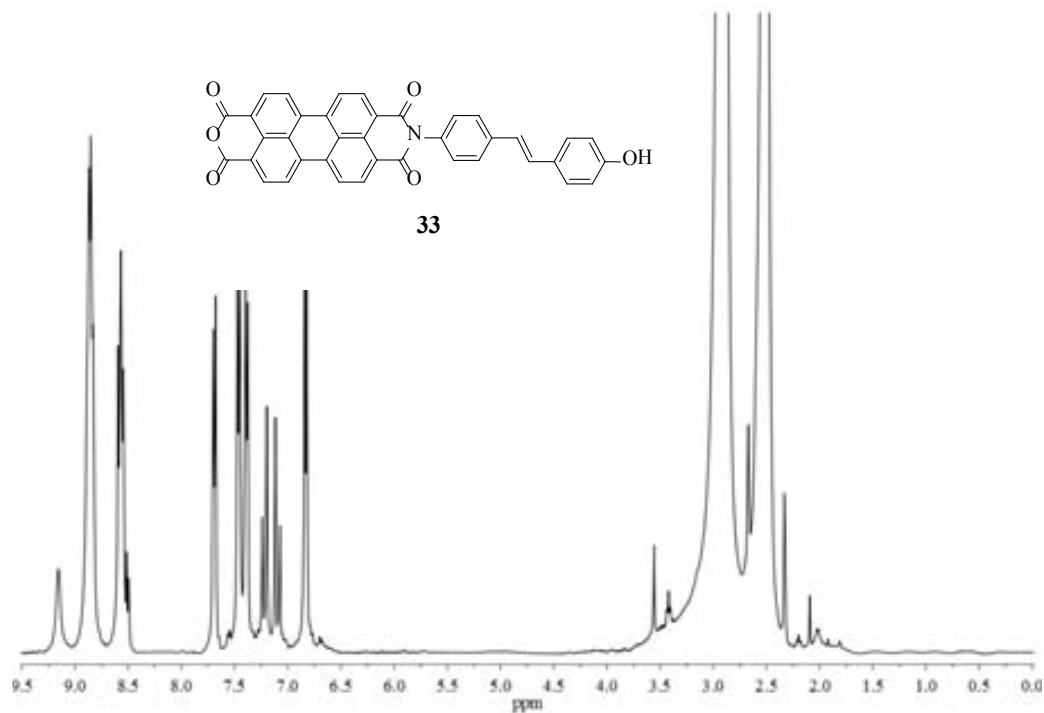


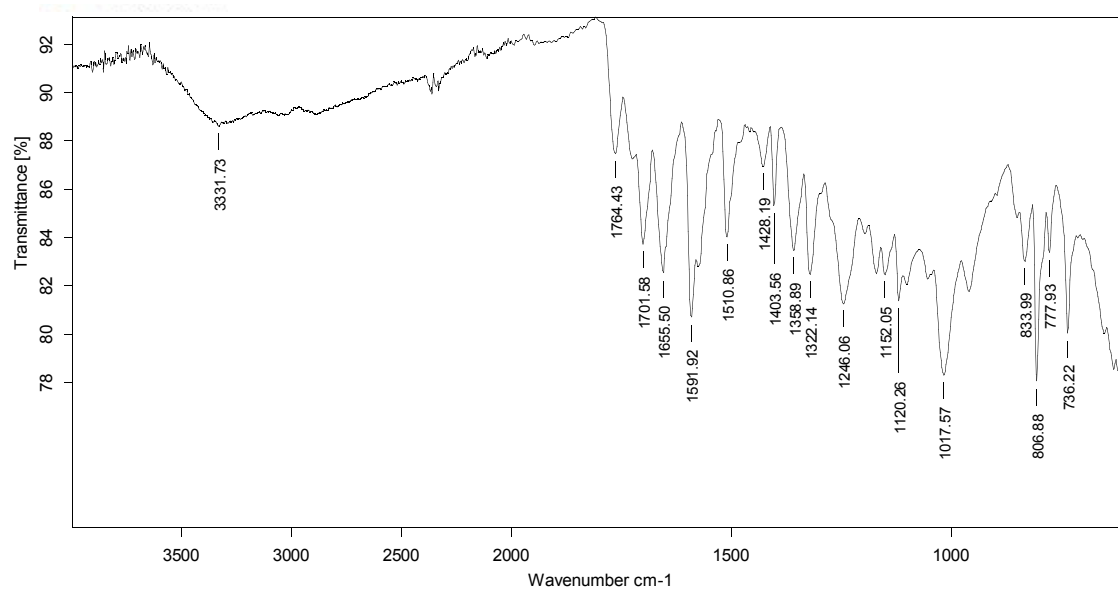


IR (ATR)

7.5.2. Síntesi del sistema perilendiimida-estilbè, 28

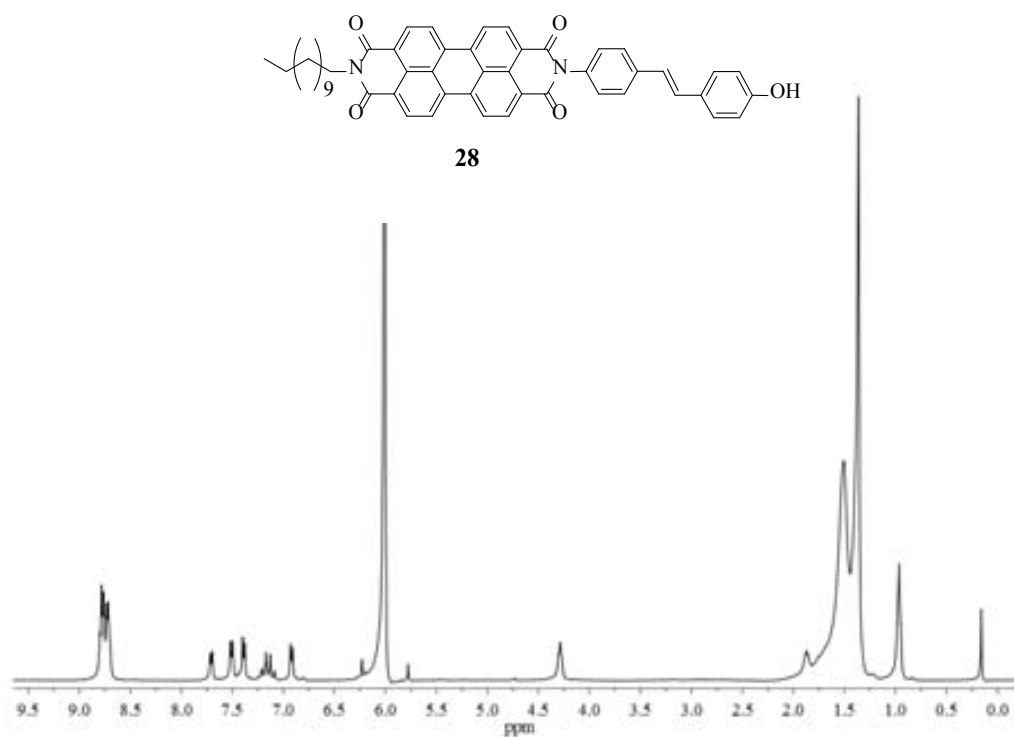
7.5.2. (a) Síntesi de *N*-(*trans*-4-amino-4'-hidroxiestilbè)perilen-3,4:9,10-tetracarboxil-3,4-anhídrid-9,10-imida, 33

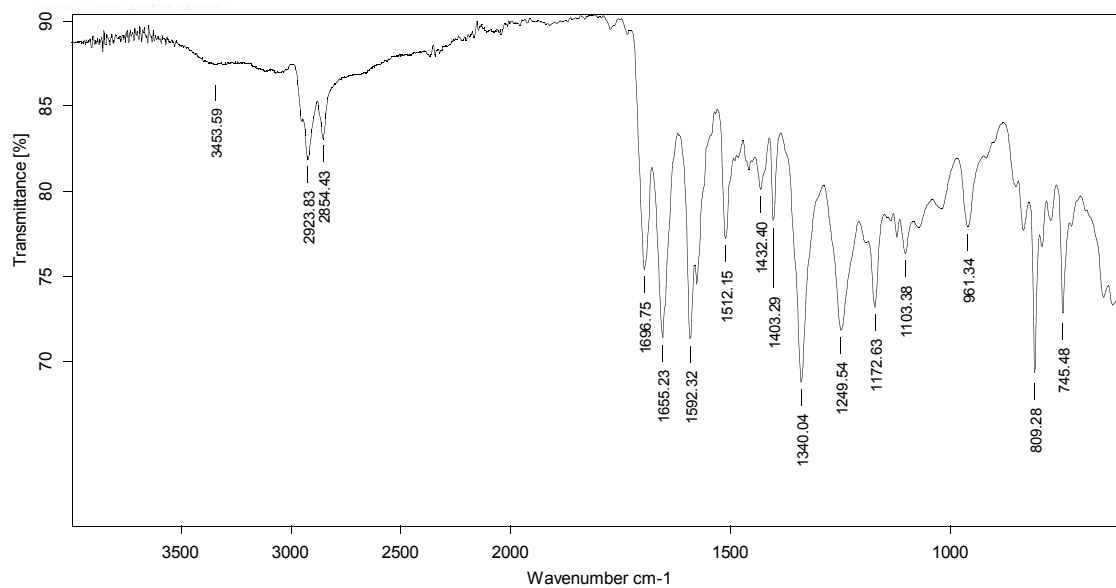
 ^1H RMN (400 MHz, DMSO)



IR (ATR)

7.5.2. (b) Síntesi del compost objectiu, 28

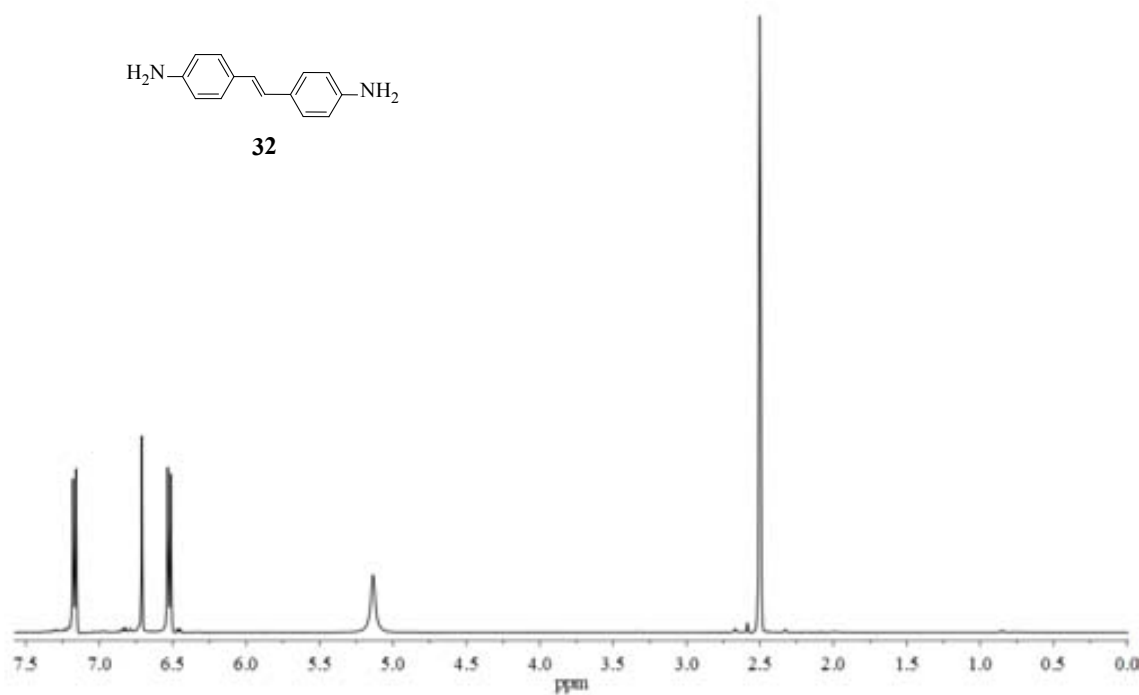
¹H RMN (400 MHz, C₂D₂Cl₄, 80 °C)

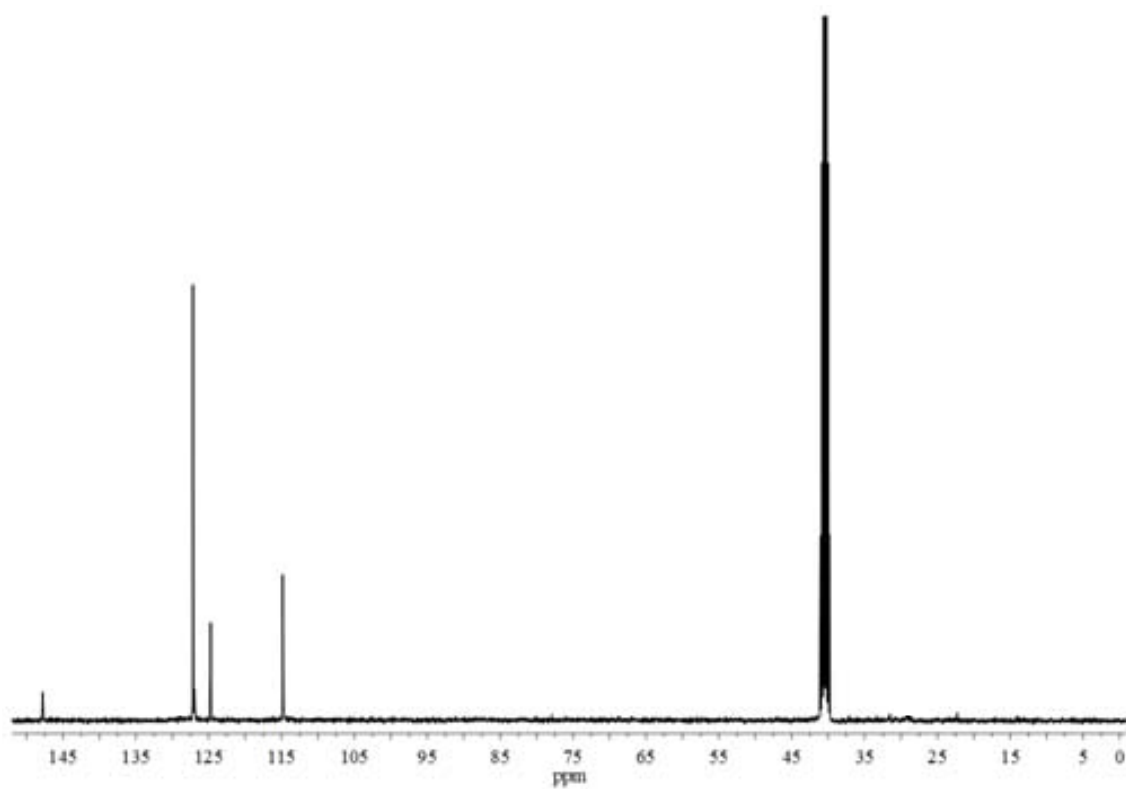
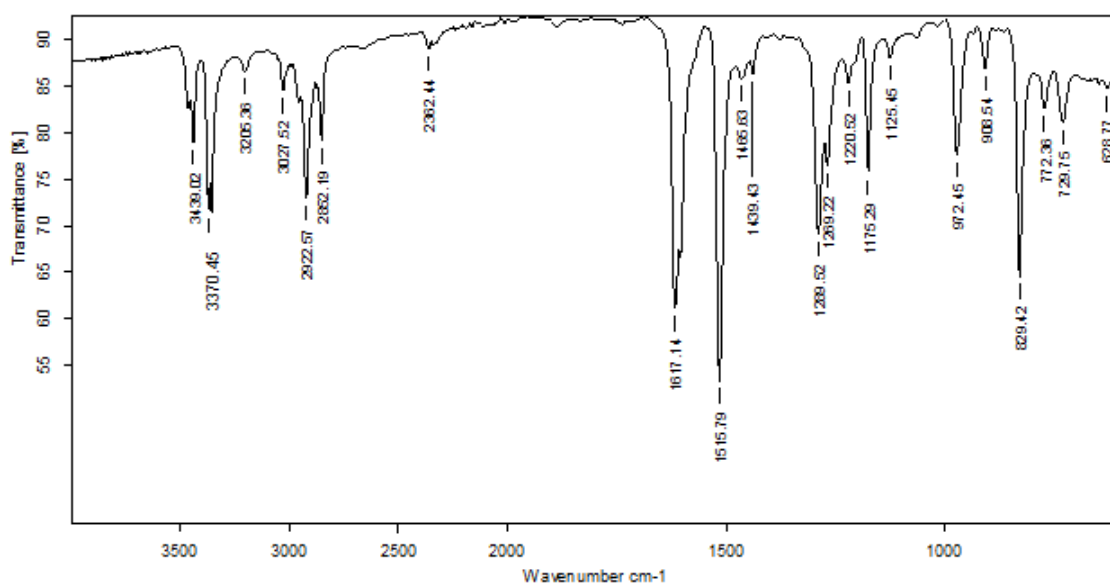


IR (ATR)

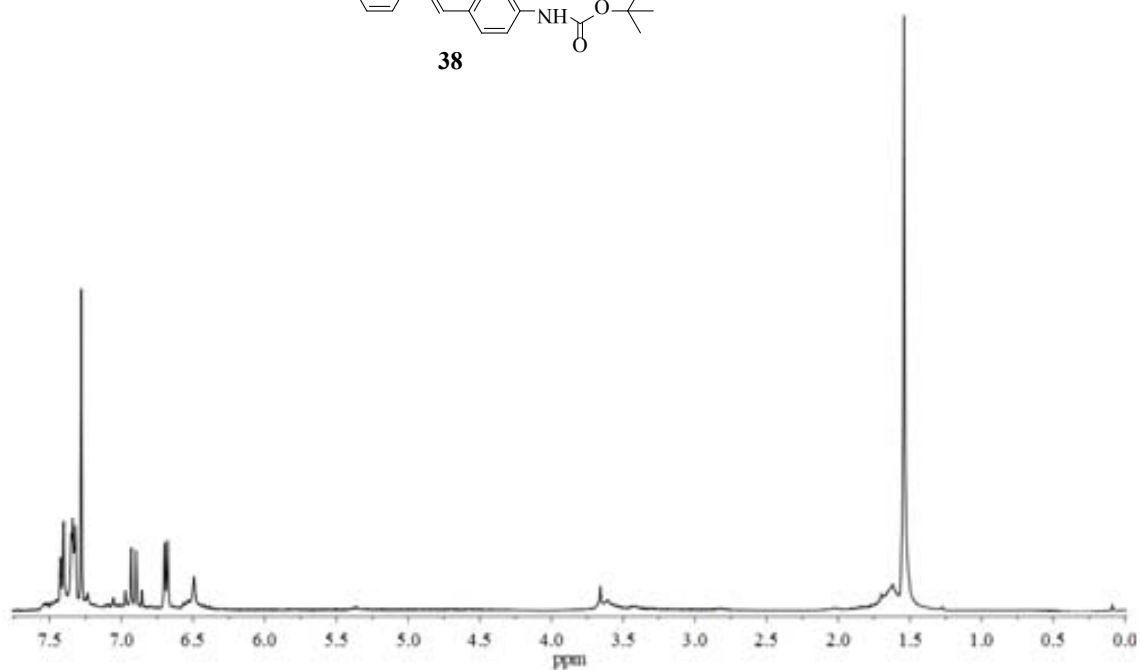
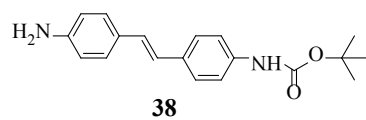
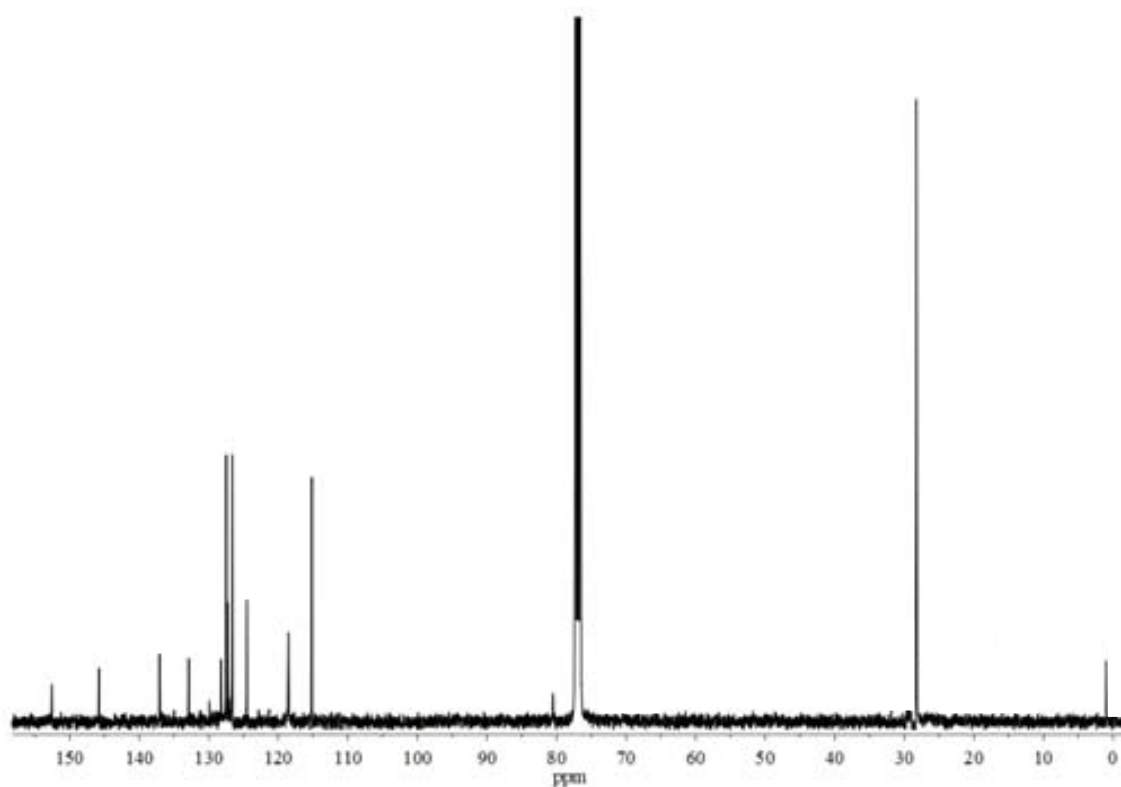
7.5.3. Síntesi del sistema perilendiimida-estilbè, 29

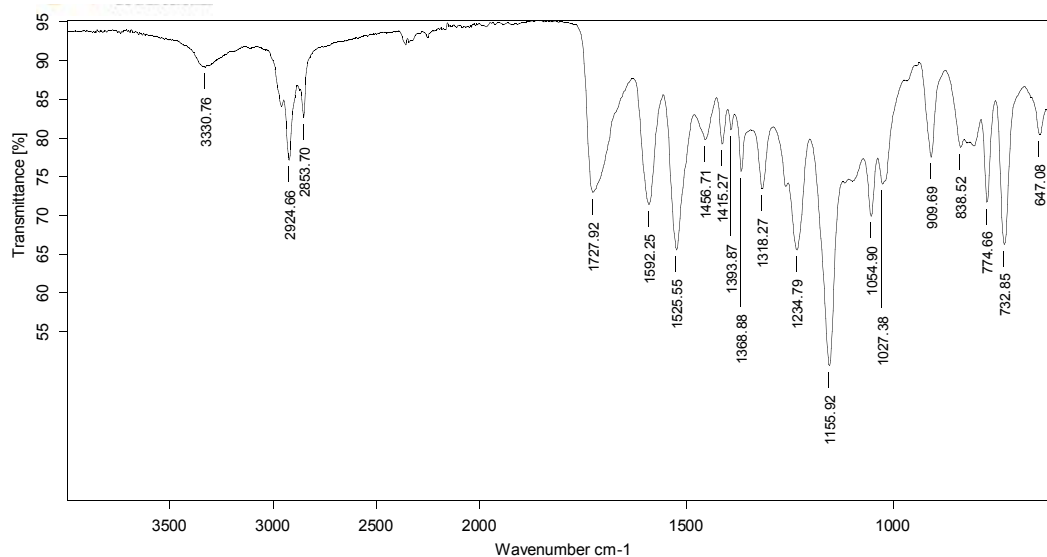
7.5.3. (a) Síntesi de *trans*-4,4'-diaminoestilbè, 32

¹H RMN (400 MHz, DMSO)

 ^{13}C RMN (100.6 MHz, DMSO)

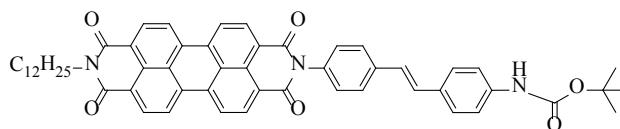
IR (ATR)

7.5.3. (b) Síntesi de (*E*)-(4-(4-aminoestiril)fenil)carbamat de *tert*-butil, 38 ^1H RMN (400 MHz, CDCl_3) ^{13}C RMN (100.6 MHz, CDCl_3)

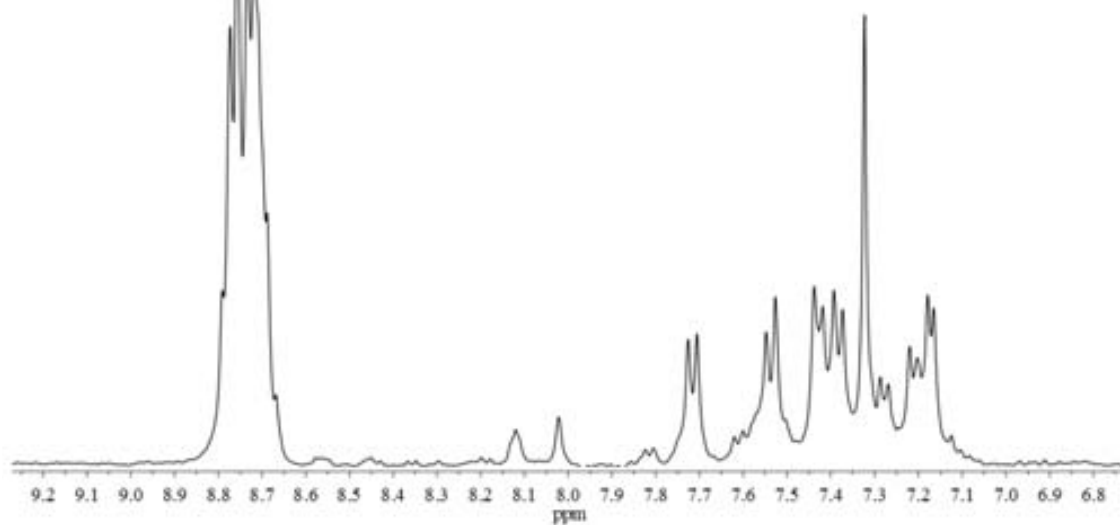


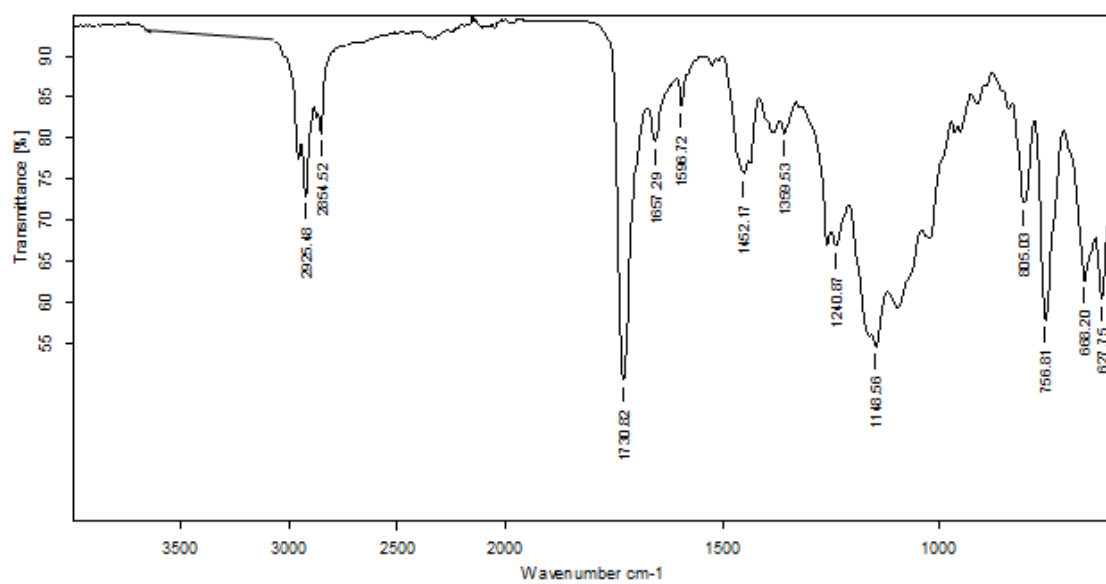
IR (ATR)

7.5.3. (c) Síntesi de (*E*)-4-(4-(*N*-dodecilperilen-3,4:9,10-tetracarboxidiimida)estiril) fenil) carbat de *tert*-butil, 37



37

 $^1\text{H RMN}$ (400 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 80 °C)

**IR (ATR)**