



FACULTAD DE CIENCIAS

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ORGÁNICA

**NUEVOS SISTEMAS DADOR-ACEPTOR
FTALOCIANINA-FULLERENO
Y FTALOCIANINA-NANOTUBO: SÍNTESIS,
CARACTERIZACIÓN Y ESTUDIOS FOTOFÍSICOS**

MEMORIA

presentada por

BEATRIZ BALLESTEROS MOYANO

Para optar al grado de

DOCTOR EN CIENCIAS QUÍMICAS

Madrid, 2008

El presente trabajo ha sido realizado en el Departamento de Química Orgánica de la Universidad Autónoma de Madrid bajo la dirección de los Profesores Tomás Torres Cebada y Gema de la Torre Ponce, a quienes deseo expresar mi más sincero agradecimiento.

Parte del trabajo descrito en esta memoria ha servido como contribución a los siguientes artículos.

- “Synthesis and photophysical characterization of a titanium(IV) phthalocyanine-C₆₀ supramolecular dyad” B. Ballesteros, G. de la Torre, T. Torres, G. L. Hug, G. M. Aminur Rahman and D. G. Guldi., [*Tetrahedron*, **2006**, *62*, 2097](#)
- “Combination of phthalocyanine and fullerene moieties for optical limiting” J. J. Doyle, B. Ballesteros, G. de la Torre, D. A. Mc Govern, J. M. Kelly, T. Torres, W. Blau, [*Chem. Phys. Lett.*, **2006**, *428*, 307](#)
- “Single-Wall carbon nanotubes bearing covalently linked phthalocyanines - photoinduced electron transfer”, B. Ballesteros, G. de la Torre, C. Ehli, G. M., Aminur Rahman, F. Agullo-Rueda, D. M. Guldi, T. Torres, [*J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, *129*, 5061](#)
- “Synthesis, characterization and photophysical properties of a SWNT-phthalocyanine hybrid” B. Ballesteros, S. Campidelli, G. de la Torre, C. Ehli, D. M. Guldi, M. Prato, T. Torres, [*Chem. Commun.*, **2007**, *28*, 2950](#)

Durante el desarrollo de este trabajo se ha realizado una estancia predoctoral en el Departamento de Ciencias Farmacéuticas de la Universidad de Trieste (Italia), bajo la dirección del Prof. Maurizio Prato y del Dr. Stéphane Campidelli.

La caracterización de los ensamblados ftalocianina-nanotubo mediante microscopía Raman se ha realizado por el Dr. Fernando Agulló-Rueda en el Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid, así como por el Dr. Stéphane Campidelli en el Laboratorio de Electrónica Molecular DSM/DRECAM/SPEC, CEA Saclay Gif sur Yvette (Francia).

Los estudios fotofísicos han sido llevados a cabo en el Departamento de Química Física de la Universidad de Erlangen (Alemania), bajo la dirección del Prof. Dirk M. Guldi.

Las medidas de limitación óptica han sido realizadas en el Departamento de Química Física del Trinity College, Dublin (Irlanda), con el trabajo del Prof. Werner Blau.

A todos ellos quiero mostrarles mi más sincero agradecimiento.

Asimismo, agradezco al Departamento de Química Orgánica el haberme permitido utilizar todos los medios técnicos de que dispone para la realización de esta Tesis Doctoral, y a los directores del grupo, los Prof. Tomas Torres y Purificación Vázquez, por apoyarme en todo momento.

Cuando hace ya más de cuatro años y medio me concedieron la beca FPI para realizar esta tesis, no podía imaginarme hasta qué punto este período sería uno de los más importantes de mi vida. En este tiempo he estado rodeada de *química*, pero también de palabras como *compañerismo*, *ayuda*, *amistad*, etc., y eso se lo debo a muchas personas a las que no podré olvidar jamás.

Me gustaría expresar mi agradecimiento especialmente a mis directores de Tesis.

Agradezco a *Tomás* el haber depositado su confianza en mí acogiéndome en su grupo. Además de todos los medios que ha puesto a mi disposición para la realización de esta tesis quiero agradecerle de forma especial sus consejos y su cercanía en el trato.

Me gustaría dar las gracias a *Gema*, que ha luchado conmigo en el desarrollo de este trabajo. Los nanotubos no pudieron con nosotras, porque juntas le pusimos muchas ganas y esfuerzo. Me he sentido muy a gusto trabajando contigo porque siempre te has mostrado exigente en el trabajo más que en los resultados, y me has transmitido tu confianza en mí en igual medida cuando las cosas han ido bien como cuando no. Pero nuestras conversaciones han ido más allá de la química, te agradezco esas charlas sobre temas personales en tu *despachito*; la verdad es que es muy acogedor, pero tú contribuyes a ello.

Quiero acordarme también de los seniors del grupo: gracias *Mariví* por *adoptarme* cuando llegué al grupo, pero sobre todo por tus consejos, principalmente en el último período de esta tesis. *Salomé* y *Christian*, quiero agradeceros vuestra disposición para resolverme cualquier duda siempre que os he consultado.

Es ahora el turno de las personas con las que más horas he pasado en el laboratorio: *Isma*, ese señorito andaluz de gustos exquisitos con toques *asilvestrados*. Me costó entenderte, pero cuando lo he hecho he descubierto a una estupenda persona con la que compartir muchas conversaciones de vitrina, un amigo para toda la vida. Gracias *Gianni* por emplear el mismo esfuerzo en lo tuyo que en lo de los demás. *Ángel*, te agradezco que siempre hayas tenido en la boca: “¿Beña, cómo te va?” para interesarte por mis asuntos. *Andrés*, aunque ya no estás siempre te recordaré como mi primer compañero del L-302. Gracias también al resto de mis compañeros, por los buenos ratos pasados en el laboratorio y fuera, *Miguelito*, *Anais*, *Yannick*, *Esmeralda*, *Uwe*, *Juanjo*, *Carol*, *Antonio*, y como no a *David González*, que se fue pero volverá.

No me puedo olvidar de los que estuvieron en el labo hace más o menos tiempo: *Anke*, mi amiga *nanotúbica* y una de las mejores personas que conozco, muchas gracias por ayudarme nada más llegar, justo cuando más lo necesitaba. Gracias también a *Rodrigo*, *Maurizio*, *Andreas*, *Ana Raquel*, *David Díaz*, *Fabio*, *Mafalda*, *Mayte*, etc..., aunque ya no estéis algo de vosotros sigue aquí.

Voglio ringraziare al gruppo del Prof. Maurizio Prato per farmi sentire come a casa quando sono stata a Trieste. Prima, il Prof., per accogliermi nell suo gruppo. Anche *Coke*, *Anna*, *Stéphane*, *Davide*, *Carla*, *Fulvio*, *Vincent*, *Richi*, *Fabrizio*, *Tatiana*, etc... Quando penso a voi, mi viene un pensiero: in tre mese solo ho cenato da sola dieci volte....

Aunque no se trata de una estancia predoctoral, en la última parte de mi tesis pasé doce meses en el L-401, lo que es una parte muy importante de este período. Muchas gracias a todas las personas del grupo, por

recibirnos tan bien a los *exiliados* del L-302 y, sobre todo, nunca perdáis el buen ambiente que me hicisteis sentir. Gracias a *la Vane*, la persona con más energía y menos grasa que conozco, pero también una buenísima amiga. Siempre nos quedará como recuerdo la Bienal de Valladolid, los nachos de La Malquerida, el concierto de Calamaro, etc, y muchas risas y horas de charla. Gracias también a *Laura*, *Jesu* (alias gañán), *Alex*, *Rajinder*, *Esther* (la campanera), *Jose*, *Oney*, etc.

Tampoco puedo olvidarme de la gente de otros laboratorios, siempre dispuesta a prestarme un reactivo, un disolvente seco, etc., pero también a tomarse alguna que otra cerveza. Gracias *Virtu*, *Ana*, *Juan*, *Hitos*, *Álvaro*, *Rebeca*, *Vilas*, etc.

Por último llega el turno de dar las gracias a los que me han soportado y apoyado sin estar relacionados con esta Tesis: *Ana* y *Bea*, mis amigas con mayúsculas, con las que más me he reído y llorado en Madrid a pesar de no ser ninguna madrileña; las dos "*Raqueles*" por mantener nuestra amistad a pesar de la distancia y sacar siempre un hueco cuando iba a Valladolid; *Blanca*, *Marianne* y *Juli*, ese trozo de México que pasó por Madrid, y *Gema*. Gracias también a todas mis "compis" de piso. Y por supuesto a mis padres, que se han pasado y se pasarán toda su vida queriendo lo mejor para su hija. Gracias por apoyarme todos estos años aunque no entendierais muy bien qué es eso de la Tesis.

Abreviaturas y acrónimos

A	Aceptor
Acac	Acetilacetato
ADN	Ácido Desoxiribonucleico
AFM	Microscopía de Fuerzas Atómicas
CD	Disco Compacto
CNT	Nanotubo de Carbono
CVD	Deposición Química de Vapor
D	Dador
DBU	1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno
o-DCB	o-Diclorobenceno
DCC	N,N'-Diciclohexilcarbodiimida
DCM	Diclorometano
DMAE	Dimetilaminoetanol
DMAP	Dimetilaminopiridina
DMF	Dimetilformamida
DMSO	Dimetilsulfóxido
DVD	Disco Versátil Digital
EDX	Rayos X de Energía Dispersada
EM	Espectrometría de Masas
EPR	Resonancia Paramagnética Electrónica
HOMO	Orbital Molecular Ocupado de Mayor energía
HIPCO	Monóxido de Carbono a Alta Presión
IE	Impacto Electrónico
IR	Infrarrojo

ISC	Crucee Entre Sistemas
ITO	Óxido de Indio y Estaño
LB	Langmuir-Blodgett
LC	Cristal Líquido
LO	Limitacion Óptica
Ln	Lantánido
LUMO	Orbital Molecular Vacío de Menor energía
MALDI	Desorción/Ionización mediante Láser Asistida por Matriz
MPc	Metalofalocianina
NIR	Infrarrojo Cercano
MWNT	Nanotubo de Pared Múltiple
NA	Ácido Nucleico
NMP	N-Metilpirrolidona
OFET	Transistor de Efecto Campo Orgánico
ONL	Óptica No Lineal
PBI	Perilenobisimida
Pc	Ftalocianina
PPE	Poli- <i>p</i> -fenilenoetileno
PPV	Poli- <i>p</i> -fenilenovinileno
PTFE	Poli-tetrafluoroetileno
RBM	Modos Respiratorios Radiales
RSA	Absorción Saturable Reversa
RMN	Resonancia Magnética Nuclear
SAM	Monocapa Autoensamblada
SC	Separación de Carga
SEM	Microscopía de Barrido Electrónico
SHG	Generación del Segundo Armónico

SMM	Iman a Nivel Molecular
SOMO	Orbital Molecular Semi Ocupado
STEM	Microscopía de Transmisión Electrónica de Barrido
SWNT	Nanotubo de Pared Sencilla
TBA	Tetrabutilamonio
TCNQ	Tetracianoquinodimetano
TE	Transferencia Electrónica
TEM	Microscopía de Transmisión Electrónica
TGA	Análisis Termogravimétrico
THF	Tetrahidrofurano
THG	Generación del Tercer Armónico
TM	Modo Tangencial
TTF	Tetratiafulvaleno
UV/Vis	Ultravioleta/Visible

Índice

Introducción	1
Materiales moleculares a escala nanométrica	3
Ftalocianinas como materiales moleculares	9
Antecedentes inmediatos y objetivos	29
Antecedentes inmediatos	31
Objetivos	38
Capítulo 1. Díadas ftalocianina-fullereno	43
1.1. Introducción	45
1.2. Díadas ftalocianinato Ti(IV)-fullereno	57
1.2.1. Antecedentes	57
1.2.2. Resultados y discusión	59
1.2.2.1. <i>Síntesis de ftalonitrilos precursores (1-3)</i>	59
1.2.2.2. <i>Síntesis de ftalocianinas de partida (4,5)</i>	60
1.2.2.3. <i>Síntesis de los derivados ftalocianinato Ti(IV)-fullereno (9,10)</i>	62
1.2.3. Estudios fotofísicos de las díadas supramoleculares ftalocianina-fullereno	68
1.2.4. Estudios de limitación óptica de las díadas supramoleculares ftalocianina-fullereno	73
1.3. Díadas bisftalocianinato Ln(III)-fullereno	81
1.3.1. Antecedentes	81
1.3.2. Resultados y discusión	100
1.3.2.1. <i>Síntesis de ftalonitrilos precursores (11-13)</i>	101
1.3.2.2. <i>Síntesis de ftalocianinas de partida (14, 15)</i>	102
1.3.2.3. <i>Síntesis de bisftalocianinatos de Ln(III) (16-19)</i>	104
1.3.2.4. <i>Síntesis de los derivados bisftalocianinato Ln(III)-fullereno (22-24)</i>	113

1.4. Conclusiones	119
1.5. Parte experimental	121
1.5.1. Síntesis de ftalonitrilos precursores	123
<i>1.5.1.1. Preparación de 4,5-bis-(4'-terc-butilfenoxi)-1,2-dicianobenceno)</i>	123
• 4,5-Dicloroftalamida (1)	123
• 1,2-Diciano-4,5-diclorobenceno (2)	123
• 4,5-Bis-(4'-terc-butilfenoxi)-1,2-dicianobenceno (3)	124
<i>1.5.1.2. Preparación de 1,2-Diciano-4-iodobenceno (12)</i>	125
• 1,2-Diciano-4-aminobenceno (11)	125
• 1,2-Diciano-4-iodobenceno (12)	125
<i>1.5.1.3. Preparación de 1,2-Diciano-4-(4'-hidroximetilfenil)benceno (13)</i>	126
1.5.2. Síntesis de díadas ftalocianinato Ti(IV)-fullereno	128
<i>1.5.2.1. Síntesis de ftalocianinas de Ti(IV) (3)</i>	123
• 2,9,16,23-Tetra-terc-butyl-5,28:14,19-diimino-7,12:21,26-dinitrilo-tetrabenzo[c,h,m,r] [1,6,11,16] tetraazacicloecosinato-(2-) N ²⁹ ,N ³⁰ ,N ³¹ ,N ³² óxido de titanio (IV) (4) (mezcla de regioisómeros)	128
• 2,3,9,10,16,17,23,24-Octa-(p-terc-butilfenoxi)-5,28:14,19-diimino-7,12:21,26-dinitrilotetrabenzo[c,h,m,r][1,6,11,16]tetraazacicloecosinato(2-)N ²⁹ ,N ³⁰ ,N ³¹ ,N ³² óxido de titanio (IV) (5)	129
• [4'-Formilcatecolato]-[2,9,16,23-tetra-terc-butyl-5,28:14,19-diimino-7,12:21,26-dinitrilotetrabenzo[c,h,m,r][1,6,11,16]tetraazacicloecosinato(2-)N ²⁹ ,N ³⁰ ,N ³¹ ,N ³²] de titanio (IV) (6) (mezcla de regioisómeros) (6)	130
• [4'-Formilcatecolato]-[2,3,9,10,16,17,23,24-octa-(p-terc-butilfenoxi)-5,28:14,19-diimino-7,12:21,26-dinitrilotetrabenzo [c,h,m,r][1,6,11,16] tetraaza-cicloecosinato (2-) N ²⁹ ,N ³⁰ ,N ³¹ ,N ³²] de titanio (IV) (7) (mezcla de regioisómeros)	131
1.5.3. Síntesis de díadas bisftalocianinato Ln(III)-fullereno	137
<i>1.5.3.1. Síntesis de bisftalocianinas de Ln(III) (16-19)</i>	137
• 2,3,9,10,16,17,23,24-octa-(p-terc-butyl-fenoxi)5,28:14,19-diimino-7,12:21,26-dinitrilotetrabenzo[c,h,m,r][1,6,11,16]tetraaza cicloecosina N ²⁹ ,N ³⁰ ,N ³¹ ,N ³² (14)	137
• 2,3,9,10,16,17-Hexa-(p-terc-butylfenoxi)-23-p-hidroximetilfenil-5,28:14,19-diimino-7,12:21,26-dinitrilotetrabenzo[c,h,m,r] [1,6,11,16]tetraazacicloecosina N ²⁹ ,N ³⁰ ,N ³¹ ,N ³² (15)	138

- [5,28:14,19-diimino-7,12:21,26-dinitrilotetrabenzo[c,h,m,r] [1,6,11,16] tetraaza-cicloecosinato (2-)N²⁹,N³⁰,N³¹,N³²]-[2,3,9,10,16,17,23,24-octa-(*p-terc*-butilfenoxi)- 5,28:14,19-diimino-7,12:21,26-dinitrilotetrabenzo[c,h,m,r][1,6,11,16]tetraaza-cicloecosinato N²⁹,N³⁰,N³¹,N³²]de lutecio (III) (**16**) 140
- [5,28:14,19-diimino-7,12:21,26-dinitrilotetrabenzo[c,h,m,r] [1,6,11,16]tetraaza-cicloecosinato (2-)N²⁹,N³⁰,N³¹,N³²]-[2,3,9,10,16,17-hexa-(*p-terc*-butilfenoxi)-23-(*p*-hidroximetil) fenil-5,28:14,19-diimino-7,12:21,26-dinitrilotetrabenzo[c,h,m,r] [1,6,11,16] tetraaza-cicloecosinato N²⁹,N³⁰,N³¹,N³²] de samario (III) (**17**) 140
- [5,28:14,19-diimino-7,12:21,26-dinitrilotetrabenzo[c,h,m,r] [1,6,11,16]tetraaza-cicloecosinato (2-)N²⁹,N³⁰,N³¹,N³²]-[2,3,9,10,16,17-hexa-(*p-terc*-butilfenoxi)-23-(*p*-hidroximetil) fenil-5,28:14,19-diimino-7,12:21,26-dinitrilotetrabenzo[c,h,m,r] [1,6,11,16]tetraaza-cicloecosinato N²⁹,N³⁰,N³¹,N³²] de europio (III) (**18**) 141
- [5,28:14,19-diimino-7,12:21,26-dinitrilotetrabenzo[c,h,m,r] [1,6,11,16]tetraaza-cicloecosinato (2-)N²⁹,N³⁰,N³¹,N³²]-[2,3,9,10,16,17-hexa-(*p-terc*-butilfenoxi)-23-(*p*-hidroximetil) fenil-5,28:14,19-diimino-7,12:21,26dinitrilotetrabenzo[c,h,m,r] [1,6,11,16]tetraaza-cicloecosinato N²⁹,N³⁰,N³¹,N³²] de lutecio (III) (**19**) 142
- 1.5.3.2. Síntesis de díadas bisftalocianinato Ln(III)-fullereno (22-24) 143
 - Ácido 4-(1'-octil-3',4'-fulleropirrolidin-2'-il)-benzoico (**20**) 143
 - 2,3,9,10,16,17-Hexa-(*p-terc*-butilfenoxi)-23 {4'-[4''-(1'''-octil-3'''-4'''-fulleropirrolidin-2'''-il)-benzoiloximetil]fenil}-5,28:14,19-diimino-7,12:21,26-dinitrilotetrabenzo [c,h,m,r] [1,6,11,16] tetraaza-cicloecosina N²⁹,N³⁰, N³¹,N³² (**21**) 144
 - [5,28:14,19-diimino-7,12:21,26-dinitrilotetrabenzo[c,h,m,r] [1,6,11,16] tetraaza-cicloecosinato (2-)N²⁹,N³⁰,N³¹,N³²] [2,3,9,10,16,17-hexa-(*p-terc*-butilfenoxi)-23 {4'-[4''-(1'''-octil-3'''-4'''-fulleropirrolidin-2'''-il)-benzoiloximetil]fenil}-5,28:14,19-diimino-7,12:21,26-dinitrilotetrabenzo[c,h,m,r] [1,6,11,16] tetraaza-cicloecosinato N²⁹,N³⁰, N³¹,N³²] de samario (III) (**22**) 145
 - [5,28:14,19-diimino-7,12:21,26-dinitrilotetrabenzo[c,h,m,r] [1,6,11,16] tetraaza-cicloecosinato (2-)N²⁹,N³⁰,N³¹,N³²] [2,3,9,10,16,17-hexa-(*p-terc*-butilfenoxi)-23 {4'-[4''-(1'''-octil-3'''-4'''-fulleropirrolidin-2'''-il)-benzoiloximetil]fenil}-5,28:14,19-diimino-7,12:21,26-dinitrilotetrabenzo[c,h,m,r] [1,6,11,16] tetraaza-cicloecosinato N²⁹,N³⁰, N³¹,N³²] de europio (III) (**23**) 146
 - [5,28:14,19-diimino-7,12:21,26-dinitrilotetrabenzo[c,h,m,r] [1,6,11,16] tetraaza-cicloecosinato (2-)N²⁹,N³⁰,N³¹,N³²] [2,3,9,10,16,17-hexa-(*p-terc*-butilfenoxi)-23 {4'-[4''-(1'''-octil-3'''-4'''-fulleropirrolidin-2'''-il)-benzoiloximetil]fenil}-5,28:14,19-diimino-7,12:21,26-dinitrilotetrabenzo[c,h,m,r] [1,6,11,16] tetraaza-cicloecosinato N²⁹,N³⁰, N³¹,N³²] de lutecio (III) (**24**) 147

Capítulo 2. Ensamblados ftalocianina-nanotubo	149
2.1. Introducción	151
2.2. Resultados y discusión	183
2.2.1. Antecedentes	183
2.2.2. Ensamblados ftalocianina-nanotubo unidos covalentemente por un espaciador rígido mediante cicloadición 1,3-dipolar	185
2.2.2.1. <i>Síntesis de ftalonitrilos precursores</i>	185
2.2.2.2. <i>Síntesis de ftalocianinas de partida 27 y 28</i>	186
2.2.2.3. <i>Síntesis de ensamblados ftalocianina-nanotubo ZnPc-SWNT 30 y 31</i>	189
2.2.3. Ensamblados ftalocianina-nanotubo unidos covalentemente por un espaciador flexible mediante cicloadición 1,3-dipolar	196
2.2.3.1. <i>Síntesis de ftalocianinas de partida 32 y 33</i>	197
2.2.3.2. <i>Síntesis de ensamblados ftalocianina-nanotubo H₂Pc-SWNT 38</i>	199
2.2.4. Ensamblados ftalocianina-nanotubo unidos covalentemente por un espaciador rígido mediante click chemistry	203
2.2.4.1. <i>Síntesis de ftalocianinas de partida 39-41</i>	205
2.2.4.3. <i>Síntesis de ensamblados ftalocianina-nanotubo ZnPc-SWNT 44</i>	207
2.2.5. Ensamblados ftalocianina-nanotubo unidos mediante interacción no covalente	211
2.2.5.1. <i>Síntesis de ftalocianinas de partida 45-47</i>	211
2.2.4.3. <i>Síntesis de ensamblados ftalocianina-nanotubo Pc-Py-SWNT 48-49</i>	215
2.2.6. Estudios fotofísicos de los ensamblados ftalocianina-nanotubo	217
2.3. Conclusiones	220
2.4. Parte experimental	221
2.4.1. Preparación de ensamblados ftalocianina-nanotubo unidos covalentemente por un espaciador rígido mediante cicloadición 1,3-dipolar	222
2.4.1.1. <i>Síntesis de precursores</i>	222
• 1,2-Diciano-4-bromometilbenceno (25)	222
• 1,2-Diciano-4-hidroximetilbenceno (26)	223
2.4.1.2. <i>Síntesis de ftalocianinas asimétricas 27 y 28</i>	224

• 2,3,9,10,16,17-Hexa-(<i>p-terc</i> -butil-fenoxi)-23-hidroxi-metil-5,28:14,19-diimino-7,12:21,26-dinitrilotetrabenzo[c,h,m,r] [1,6,11,16] tetraaza-cicloecosinato(2-)-N ²⁹ ,N ³⁰ ,N ³¹ ,N ³² de zinc (II) (27)	224
• 2,3,9,10,16,17-Hexa-(<i>p-terc</i> -butilfenoxi)-23-(4'-formilbenzoiloxi-metil)-5,28:14,19-diimino-7,12:21,26-dinitrilotetrabenzo[c,h,m,r] [1,6,11,16] tetraaza-cicloecosinato(2-)-N ²⁹ ,N ³⁰ ,N ³¹ ,N ³² de zinc (II) (28)	225
2.4.1.3. <i>Síntesis de ensamblados ftalocianina-nanotubo ZnPc-SWNT 30 y 31</i>	224
• SWNT-COOH 29	226
• ZnPc-SWNT 30	227
• ZnPc-SWNT 31	227
2.4.2. Preparación de ensamblados ftalocianina-nanotubo unidos covalentemente mediante un espaciador flexible	229
2.4.2.1. <i>Síntesis de precursores</i>	229
• N-(<i>terc</i> -butoxicarbonil)-3,6-dioxooctanodiamina (34)	229
• N-(<i>terc</i> -butoxicarbonil),N'-(benciloxicarbonilmetil)-3,6-dioxooctanodiamina (35)	230
• N-(<i>terc</i> -butoxicarbonil), N'-(carboximetil)-3,6-dioxooctanodiamina (36)	230
2.4.2.2. <i>Síntesis de ftalocianinas asimétricas 32 y 33</i>	231
• 2,3,9,10,16,17-Hexa-(<i>p-terc</i> -butilfenoxi)-23- <i>p</i> -formilfenil-5,28:14,19-diimino-7,12:21,26-dinitrilotetrabenzo[c,h,m,r] [1,6,11,16] tetraaza-cicloecosina-N ²⁹ ,N ³⁰ ,N ³¹ ,N ³² (32)	231
• 2,3,9,10,16,17-Hexa-(<i>p-terc</i> -butil-fenoxi)-23- <i>p</i> -carboxifenil-5,28:14,19-diimino-7,12:21,26-dinitrilotetrabenzo[c,h,m,r] [1,6,11,16] tetraaza-cicloecosina-N ²⁹ ,N ³⁰ ,N ³¹ ,N ³² (33)	232
2.4.2.3. <i>Síntesis de ensamblados ftalocianina-nanotubo H₂Pc-SWNT 38</i>	233
• SWNT-NHBOC 37	233
• H ₂ Pc-SWNT 38	234
2.4.3. Preparación de ensamblados ftalocianina-nanotubo unidos covalentemente mediante “click chemistry”	235
2.4.3.1. <i>Síntesis de ftalocianinas asimétricas 39-41</i>	235

• 2,3,9,10,16,17-Hexa-(<i>p</i> - <i>terc</i> -butilfenoxi)-23- <i>p</i> -bromometilfenil-5,28:14,19-diimino-7,12:21,26-dinitrilotetrabenzo[c,h,m,r] [1,6,11,16]tetraaza-cicloecosinato(2)-N ²⁹ ,N ³⁰ ,N ³¹ ,N ³² (39)	235
• 2,3,9,10,16,17-Hexa-(<i>p</i> - <i>terc</i> -butilfenoxi)-23- <i>p</i> -azidometilfenil-5,28:14,19-diimino-7,12:21,26-dinitrilotetrabenzo[c,h,m,r] [1,6,11,16]tetraaza-cicloecosinato(2)-N ²⁹ ,N ³⁰ ,N ³¹ ,N ³² (40)	236
• 2,3,9,10,16,17-Hexa-(<i>p</i> - <i>terc</i> -butilfenoxi)-23- <i>p</i> -azidometilfenil-5,28:14,19-diimino-7,12:21,26-dinitrilotetrabenzo[c,h,m,r] [1,6,11,16]tetraaza-cicloecosinato(2)-N ²⁹ ,N ³⁰ ,N ³¹ ,N ³² de zinc (II) (41)	237
2.4.3.2. <i>Síntesis de ensamblados ftalocianina-nanotubo ZnPc-SWNT</i> 44	238
• SWNT-acetileno protegido 42	238
• SWNT-acetileno 43	238
• ZnPc-SWNT 44	239
2.4.4. Preparación de ensamblados ftalocianina-nanotubo unidos por interacción no covalente	240
2.4.4.1. <i>Síntesis de ftalocianinas</i> 45-47	240
• 2,3,9,10,16,17-Hexa-(<i>p</i> - <i>terc</i> -butilfenoxi)-23- <i>p</i> -hidroximetilfenil-5,28:14,19-diimino-7,12:21,26-dinitrilotetrabenzo[c,h,m,r] [1,6,11,16] tetraaza-cicloecosinato(2)-N ²⁹ ,N ³⁰ ,N ³¹ ,N ³² de zinc (II) (45)	240
• 2,3,9,10,16,17-Hexa-(<i>p</i> - <i>terc</i> -butilfenoxi)-23-[<i>p</i> -(4'-piren-butirioximetil) fenil]-5,28:14,19-diimino-7,12:21,26-dinitrilotetrabenzo[c,h,m,r][1,6,11,16] tetraaza-cicloecosina-N ²⁹ ,N ³⁰ ,N ³¹ ,N ³² (46)	241
• 2,3,9,10,16,17-Hexa-(<i>p</i> - <i>terc</i> -butilfenoxi)-23-[<i>p</i> -(4'-piren-butirioximetil)fenil]-5,28: 14,19-diimino-7,12:21,26-dinitrilotetrabenzo[c,h,m,r][1,6,11,16]tetraaza-cicloecosinato-N ²⁹ ,N ³⁰ ,N ³¹ ,N ³² de zinc (II) (47)	242
2.4.4.2. <i>Síntesis de ensamblados ftalocianina-nanotubo Pc-py-SWNT</i> 48,49	243

Introducción

Materiales moleculares a escala nanométrica

Los términos *Nanociencia* o *Nanotecnología* hacen referencia al desarrollo científico y tecnológico que se viene produciendo en las últimas dos décadas, y que ha permitido la construcción y manipulación de materiales en la escala del nanometro. La *Nanotecnología* trata con estructuras y sistemas que poseen tamaños desde 1 a 100 nanómetros en alguna de sus dimensiones. Su auge en los últimos años ha llevado consigo el desarrollo de diferentes áreas, como la nanotecnología del carbono, que comprende fullerenos, nanotubos, etc, sistemas todos ellos muy interesantes debido a sus propiedades eléctricas, magnéticas, etc.

La llamada *Nanociencia Molecular* ha supuesto una revolución dentro de la *Ciencia de los Materiales*.¹ Ésta, hoy en día, engloba cada vez en mayor medida las nanoestructuras. A escala nanométrica, las propiedades más básicas de los materiales dependen de su tamaño de forma tan importante como no ocurre a ninguna otra escala, lo que les convierte en el relevo perfecto para sus antecesores pertenecientes a la escala submicrométrica, como impone la tendencia tecnológica de reducir cada vez más el tamaño de los dispositivos.

Existen diferentes maneras de formar nanoestructuras, que se engloban dentro de la aproximación “de arriba a abajo” (o top-down) y “de abajo a arriba” (o bottom-up). Dentro de la primera de ellas se encuentran principalmente las técnicas litográficas que, sin embargo, no son capaces de conseguir un grado de miniaturización demasiado elevado. Donde ellas no llegan sí lo hacen las pertenecientes a la segunda aproximación, como son la formación molecular de nanoestructuras con geometrías particulares en posiciones específicas de una superficie, o el auto-ensamblado de moléculas. El autoensamblado permite además llegar a otros niveles, con formación de estructuras de mayor tamaño mediante interacciones entre las nanoestructuras previamente formadas.

Por otro lado, la incorporación de moléculas orgánicas o metalorgánicas como componentes activos de dispositivos funcionales ha abierto la puerta a una nueva

¹ a) R. Lallement, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, 28, 357. b) E.D. Hondros, E. Bullock, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, 28, 1088. c) A. Yamashita, T. Hayashi. *Adv. Mater.* **1996**, 10, 791.

generación de materiales con propiedades magnéticas, ópticas y electrónicas revolucionarias. Las moléculas organizadas dan lugar a los ya conocidos *Materiales Moleculares*, cuyas propiedades vendrán dadas por las características fisicoquímicas de sus componentes y su orden relativo dentro de las estructuras (*Figura 1*).

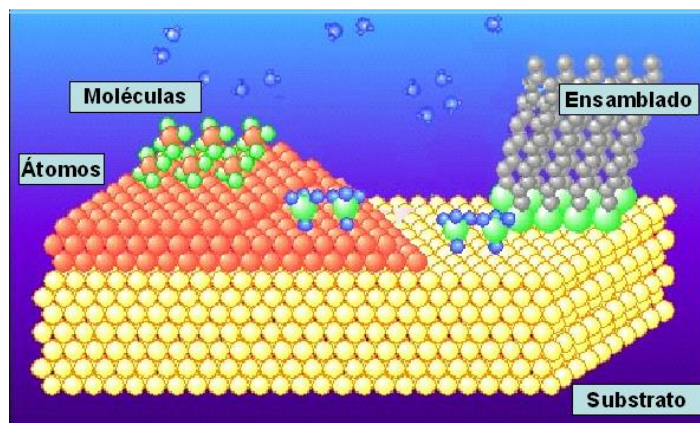


Figura 1. Materiales moleculares.

Principalmente, la ventaja de los materiales moleculares frente a otros materiales convencionales es la gran versatilidad de la síntesis orgánica, que ofrece la posibilidad de introducir pequeñas variaciones a partir de una estructura base, lo que puede traducirse en distintas propiedades físicas macroscópicas. En este sentido, es posible modular las propiedades del material en función de la aplicación que se requiera. Además estos derivados se pueden organizar en diferentes tipos de fases condensadas facilitándose, por tanto, su procesabilidad para su incorporación en diferentes dispositivos.²

Entre los inconvenientes que presentan habitualmente este tipo de materiales, a la hora de su aplicación industrial, se encuentra su falta de estabilidad química, térmica, fotoquímica o electromagnética, y la baja reproducibilidad de sus propiedades, es decir, la pérdida de sus propiedades físicas después de un número determinado de ciclos de actuación. Además, la organización en fases condensadas de las unidades moleculares es, en muchos casos difícil de controlar, del mismo modo que resulta difícil correlacionar las propiedades físicas macroscópicas con los detalles microscópicos de la estructura molecular.

² a) J.S. Miller, *Adv. Mat.* **1990**, 2, 98.

Las propiedades y aplicaciones buscadas en el material son las que determinan en un primer nivel el tipo de fase condensada deseada. La característica común de todas ellas, es que las moléculas ajustan sus propias posiciones para alcanzar un mínimo termodinámico. Se han obtenido fases condensadas de este tipo en forma de *crisales líquidos*,³ en los cuales las moléculas se encuentran ordenadas en un medio semilíquido que combina la anisotropía de un cristal y la fluidez de un líquido isotrópico, y de *películas finas*⁴ principalmente. Estas películas pueden prepararse mediante diferentes métodos entre los que se encuentran la sublimación a vacío, el spin coating y la técnica de Langmuir-Blodgett (LB).⁵ Esta última permite la obtención de películas homogéneas ordenadas y de espesor controlado de moléculas anfifílicas. También se ha conseguido de forma eficiente la disposición de moléculas adecuadamente funcionalizadas en estructuras inorgánicas porosas⁶ o sobre superficies planas de oro, plata o vidrio, para dar lugar a las bien conocidas monocapas autoensambladas (SAMs).^{5c,7}

-
- ³ a) *Handbook of Liquid Crystals* (Eds.: H. Kelker, R. Hatz), VCH Chemie, Weinheim, **1980**. b) D. Demus, *Liq. Cryst.* **1989**, *5*, 75. c) P.J. Collings *en Liquid Crystals. Nature's Delicate Phase of Matter*, Princeton University Press, Princeton, **1990**. d) P. Espinet, M.A. Esteruelas, L.A. Oro, J.L. Serrano, E. Sola, *Coord. Chem. Rev.* **1992**, *117*, 215. e) *Metallochromes. Synthesis, Properties and Applications* (Ed.: J.L. Serrano), VCH Weinheim, **1996**. f) S. Laschat, A. Baro, N. Steinke, F. Giesselmann, C. Hägele, G. Scalia, R. Judele, E. Kapatsina, S. Sauer, A. Schreivogel, M. Tosoni. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 4832.
- ⁴ a) R.H. Tregold, *J. Mater. Chem.* **1995**, *5*, 1095. b) *Thin Films* (Ed.: A. Ulman), Academic Press, Boston, **1999**. c) M.H. Nurmawati, R. Renu, P.K. Ajikumar, S. Sindhu, F.C. Cheong, C.H. Sow, S. Valiyaveetil, *Adv. Funct. Mater.*, **2006**, *16*, 2340. d) R.U.A. Khan, O. Kwon, A. Tapponnier, A.N. Rashid, P. Günter, *Adv. Funct. Mater.*, **2006**, *16*, 180.
- ⁵ a) *Langmuir-Blodgett Films* (Ed.: G.G. Roberts), Plenum Press, New York, **1990**. b) I.R. Peterson, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **1990**, *23*, 379. c) A. Ulman, *An Introduction to Ultrathin Organic Films: from Langmuir-Blodgett to Self-Assembly*, Academic Press, San Diego, **1991**. d) *LB films. An Introduction* (Ed.: M. C. Petty), Cambridge University Press, **1996**. e) H. Motschmann, H. Mohwald *en Handbook of Applied Surface and Colloid Chemistry* (Ed.: K. Holmberg), J. Wiley & Sons, Chichester, **2002**, vol. 2, pp. 79 - 98.
- ⁶ a) G.A. Ozin, *Adv. Mater.* **1992**, *4*, 612. b) E. Ruiz – Hitzky, *Adv. Mater.* **1993**, *5*, 334. c) A. Stein, B.J. Melde, R.C. Schroden. *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 1403.
- ⁷ a) A. Ulman, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 1533. b) *Self-Assembled Monolayers of Thiols* (Ed.: A. Ulman). Academic Press, San Diego, **1998**.

Propiedades y aplicaciones de los materiales moleculares

Debido a las propiedades eléctricas, ópticas y magnéticas no convencionales que presentan,² los materiales moleculares que participan en procesos de intercambio o transferencia de electrones, fotones o iones forman la base de la electrónica, fotónica e iónica molecular, respectivamente (*Figura 2*).⁸ La electrónica molecular abarca el estudio de sistemas moleculares capaces de deslocalizar y transportar electrones⁹ (como por ejemplo, complejos de transferencia de carga¹⁰ o polímeros conductores¹¹). Los dispositivos que se estudian en este campo son los rectificadores orgánicos,¹² interruptores,¹³ transistores y sensores químicos. Los sistemas π – extendidos con alta conjugación formados por ciclocondensación (porfirinas, ftalocianinas) o polimerización (politiofeno, PPV) de moléculas orgánicas simples, que son capaces de absorber y emitir luz en la parte visible del espectro electromagnético, han sido ampliamente estudiados como especies activas para la conversión de la luz en electricidad (células solares¹⁴) o viceversa (dispositivos electroluminiscentes¹⁵), ejemplos del tipo de

⁸ a) *Molecular Electronics* (Ed.: J. Jortner, M. Ratner), Blackwell, Oxford, **1997**. b) *Handbook of Advanced Electronic and Photonic Materials and Devices* (Ed.: H.S. Nalwa), Academic Press, San Diego, **2001**, vol. 3. c) *Supramolecular Photosensitive and Electroactive Materials* (Ed.: H. S. Nalwa) Academic Press, San Diego, CA, **2001**. d) *Nanophotonics* (Ed.: P. N. Prasad), John Wiley & Sons, Inc.: Hoboken, NJ, **2004**. e) *The Handbook of Photonics*, (Eds.: M. C. Gupta, J. Ballato), CRC, **2006**.

⁹ Y. Shirota, H. Kageyama, *Chem. Rev.*, **2007**, *107*, 953.

¹⁰ a) J.B. Torrance, *Acc. Chem. Res.*, **1979**, *12*, 79. b) F. Wudl, *Acc. Chem. Res.*, **1984**, *17*, 227. c) J.M. Williams, *Science*, **1991**, *252*, 1501. d) *Organic Conductors: Fundamentals and Applications* (Ed.: J.P. Farger), Marcel Dekker, New York, **1994**. e) Y. Yamamoto, T. Fukushima, Y. Suna, N. Ishii, A. Saeki, S. Seki, S. Tagawa, M. Taniguchi, T. Kawai, T. Aida, *Science*, **2006**, *314*, 1761.

¹¹ a) *Handbook of Conducting Polymers. 2nd Edition* (Eds.: T. Skotheim, R.L. Elsenbaumer and J.R. Reynolds), Marcel Dekker, New York, **1998**. b) *Conducting Polymers. Fundamentals and Applications: A Practical Approach* (Ed.: P. Chandrasekhar), Kluwer Academic Publishers, Hingham, **1999**. c) K.M. Coakley, M.D. McGehee, *Chem. Mater.*, **2004**, *16*, 4533. d) A. R. Murphy, J.M.J. Fréchet, *Chem. Rev.*, **2007**, *107*, 1066.

¹² G.J. Ashwell, J.E. Wington, B.J. Robinson, *Chem. Commun.*, **2006**, 618.

¹³ B. Gorodetsky, N.R. Branda, *Adv. Funct. Mater.*, **2007**, *17*, 786.

¹⁴ a) N.S. Sariciftci, D. Braun, C. Zhang, V. Srdanov, A.J. Heeger, G. Stucky, F. Wudl, *Appl. Phys. Lett.*, **1993**, *62*, 585. b) J.J.M. Halls, C. A. Walsh, N.C. Greenham, E.A. Marseglia, R.H. Friend, S.C. Moratti, A.B. Holmes, *Nature*, **1995**, *376*, 498. c) G. Yu, J. Gao, J.C. Hummelen, F. Wudl, A.J. Heeger, *Science*, **1995**, *270*, 1789. d) M. Granstrom, K. Petritsch, A.C. Arias, A. Lux, M.R. Andersson, O. Inganäs, *Adv. Mater.*, **1998**, *10*, 774. e) G. Yu, J. Wang, J. McElvain, A.J. Heeger, *Adv. Mater.*, **1998**, *10*, 1431. f) P. Strohriegel, J.V. Grazulevicius, *Adv. Mater.*, **2002**, *14*, 1439. g) Y. Kim, S. Cook, S.M. Tuladhar, S.A.

investigación que se lleva a cabo dentro del campo de la opto-electrónica molecular. Estos sistemas conjugados también se han estudiado en procesos de óptica no lineal,¹⁶ dentro de la fotónica molecular, donde pueden emplearse para la fabricación de memorias ópticas para el almacenamiento de datos. Por último, la iónica molecular está relacionada con el tratamiento y almacenamiento de información en los que las especies activas son iones. Se pueden encontrar ejemplos de procesos de este tipo en receptores iónicos intercambiables, en transportadores de iones y en canales iónicos, normalmente basados en poliéteres y éteres corona.¹⁷

Choulis, J. Nelson, J.R. Durrant, D.D.C. Bradley, M. Giles, I. McCulloch, C-S. Ha, M. Ree, *Nature Materials*, **2006**, 5, 197.

- ¹⁵ a) J.H. Burroughes, D.D.C. Bradley, A.R. Brown, R.N. Marks, K. Mackay, R.H. Friend, P.L. Burn, A.B. Holmes, *Nature*, **1990**, 347, 539. b) N.C. Greenham, S.C. Moratti, D.D.C. Bradley, R.H. Friend, A.B. Holmes, *Nature*, **1993**, 365, 628. c) A. Kraft, A.C. Grimsdale, A.B. Holmes, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1998**, 37, 402. d) T. -P. Nguyen, P. Moline, P. Destruel, en ref. 8a, vol. 10, pp. 1 - 51. e) *Organic Light Emitting Devices: Synthesis, Properties and Applications*, (Eds.: K. Müllen, U. Scherf), Wiley-VCH, **2006**.
- ¹⁶ a) *Nonlinear Optical Properties of Organic Molecules and Crystals* (Eds.: D.S. Chemia, J. Zyss), Academic Press, New York, **1987**. b) *Introduction to Nonlinear Optical Effects in Molecules and Polymers*, (Eds.: P.N. Prasad, D.J. Williams), J. Wiley & Sons, New York, **1991**. c) *Nonlinear Optics of Organic Molecules and Polymers* (Eds.: H.S. Nalwa, S. Miyata), CRC Press, Boca Ratón, FL, **1997**. d) K.A. Willets, S.Y. Nishimura, P.J. Schuck, R.J. Twieg, W.E. Moerner, *Acc. Chem. Res.*, **2005**, 38, 549.
- ¹⁷ a) *Chemosensor for Ion and Molecule Recognition* (Eds.: A.W. Czarnik, J.P. Desvergne), Kluwer, Dordrecht, Netherlands, **1997**. b) G.W. Gokel, A. Mukhopadhyay, *Chem. Soc. Rev.*, **2001**, 30, 274.

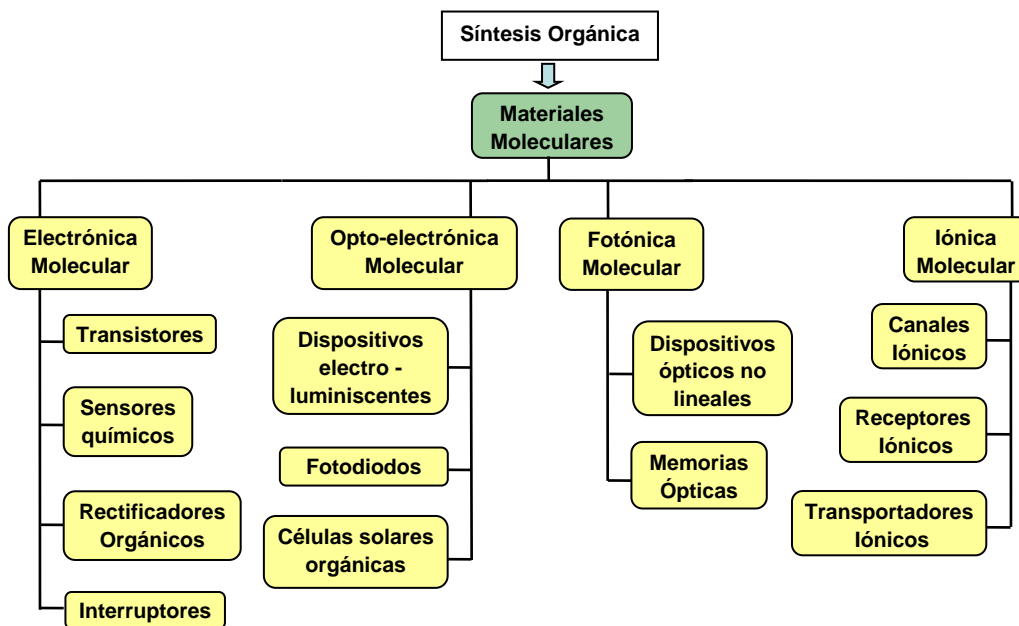


Figura 2. Algunas de las aplicaciones actuales de los materiales moleculares.

Ftalocianinas como materiales moleculares

Entre la gran variedad de compuestos orgánicos que pueden ser utilizados para la fabricación de materiales moleculares cabe destacar la familia de las Ftalocianinas (Pcs)¹⁸ (Figura 3) por sus características electrónicas y químico-físicas particulares, así como por la posibilidad de organización en diferentes fases condensadas.

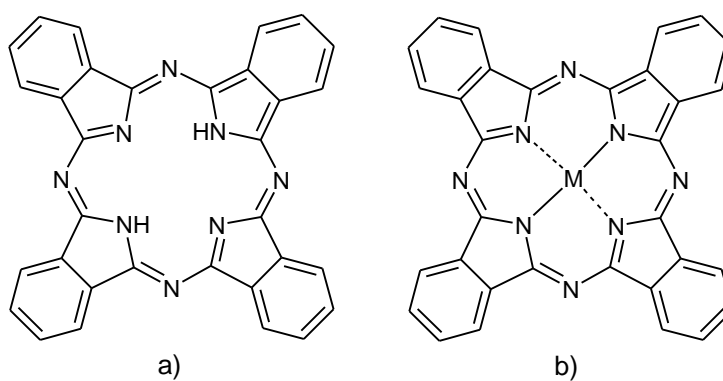


Figura 3. a) Ftalocianina libre; b) metaloftalocianina

Las ftalocianinas son macrociclos planos y aromáticos, constituidos por cuatro unidades de isoindol unidas por sus posiciones 1,3 a través de átomos de nitrógeno.

¹⁸ a) A.B.P. Lever, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1965**, *7*, 27. b) *The Phthalocyanines* (Eds.: F.H. Moser, A.L. Thomas), C.R.C. Press, Boca Ratón, Florida, **1983**, vols. 1, 2. c) *Phthalocyanines. Properties and Applications* (Eds.: C. C. Leznoff, A. B. P. Lever), VCH Publishers (LSK) Ltd., Cambridge, **1989**, **1993**, **1996**, vols. 1-4. d) *Phthalocyanine Materials. Synthesis, Structure and Function* (Ed. N. B. McKeown), Cambridge University Press, Cambridge, **1998**. e) M. Hanack, H. Heckmann, R. Polley en *Methods of Organic Chemistry* (Houben-Weyl) (Ed.: E. Schaumann), Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **1998**, vol. E 9d, p. 717. f) N. Kobayashi, *Curr. Opin. Solid-State Mater. Sci.*, **1999**, *4*, 345, g) G. de la Torre, M. Nicolau, T. Torres, en *Supramolecular Photosensitive and Electroactive Materials* (Ed.: H. S. Nalwa), Academia Press, New York, **2001**, p. 1-111. h) *The Porphyrin Handbook*, vols. 15-20 (Eds.: K. M. Kadish, K. M. Smith, R. Guillard), Academic Press, San Diego, **2003**. i) G. de la Torre, C.G. Claessens, T. Torres, *Chem. Commun.*, **2007**, 2000.

Su estructura consta de 42 electrones π que se extienden sobre 40 átomos. Sin embargo, la deslocalización electrónica tiene lugar preferentemente sobre el anillo interior, de manera que el ligando ftalocianina se considera formalmente como un sistema aromático formado por 16 átomos y 18 electrones π , al que se encuentran condensados cuatro anillos de benceno que conservan su estructura electrónica (*Figura 4*).

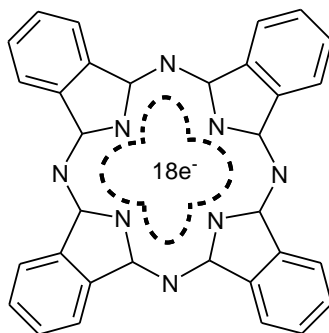


Figura 4. Deslocalización electrónica en las ftalocianinas.

Las ftalocianinas se caracterizan por su elevada estabilidad térmica y química, necesaria en la mayoría de aplicaciones tecnológicas. Pueden ser calentadas hasta 500 °C a vacío sin descomposición y resisten la acción de ácidos no oxidantes y bases.

Una de las características que sitúa a estos compuestos en una posición tan destacada dentro del área de los materiales moleculares es su gran versatilidad química. Los átomos de hidrógeno de la cavidad central de la ftalocianina pueden reemplazarse por más de 70 elementos de la tabla periódica, dando lugar a las metaloftalocianinas (MPcs, *Figura 3b*). El número de coordinación de la ftalocianina es cuatro y, por lo tanto, dependiendo del tamaño y el estado de oxidación del metal, en la cavidad de la ftalocianina se pueden alojar uno, o incluso dos metales (en el caso de los metales alcalinos). Cuando el metal no puede disponerse en la cavidad debido a su tamaño, se pueden obtener estructuras piramidales, tetraédricas u octaédricas, con uno o dos ligandos axiales si el número de coordinación del metal así lo requiere (*Figura 5a*). Los lantánidos y actínidos dan lugar a estructuras tipo sandwich, en la cual el metal se dispone entre los dos anillos de ftalocianina (*Figura 5b*).

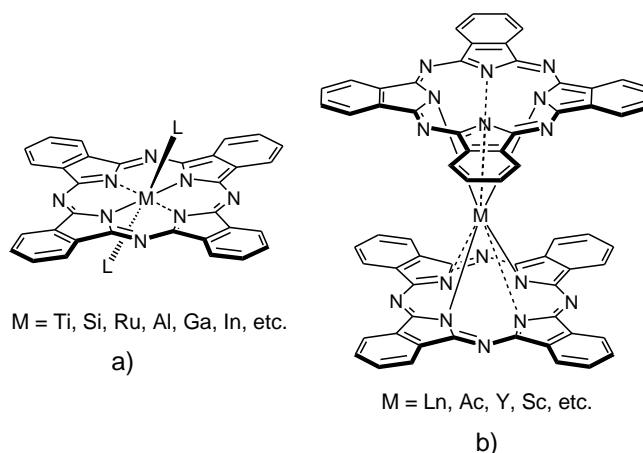


Figura 5 a) Coordinación axial de ftalocianinas; b) bisftalocianina

Las ftalocianinas no sustituidas son compuestos muy insolubles y únicamente pueden ser disueltos en disolventes aromáticos de alto punto de ebullición (quinolina, clorobenceno, α -cloronaftaleno) o en ácidos minerales fuertes. La solubilidad es, sin embargo, un requisito fundamental que debe cumplir un compuesto orgánico para poder convertirse en un material, ya que facilita su procesado en diferentes tipos de fases condensadas. Así, la introducción de sustituyentes en la posición axial del macrociclo o en los anillos bencénicos de la periferia puede conducir a derivados solubles en disolventes orgánicos o acuosos (dependiendo del sustituyente), además de permitir modular las propiedades electrónicas del macrociclo, o aportar interesantes propiedades de autoorganización.

La síntesis de ftalocianinas sustituidas¹⁸ puede llevarse a cabo bien por ciclotetramerización de los precursores adecuadamente sustituidos, normalmente ftalonitrilos o diiminoisindolinas, o bien por reacción química sobre el anillo ya formado (Figura 6).

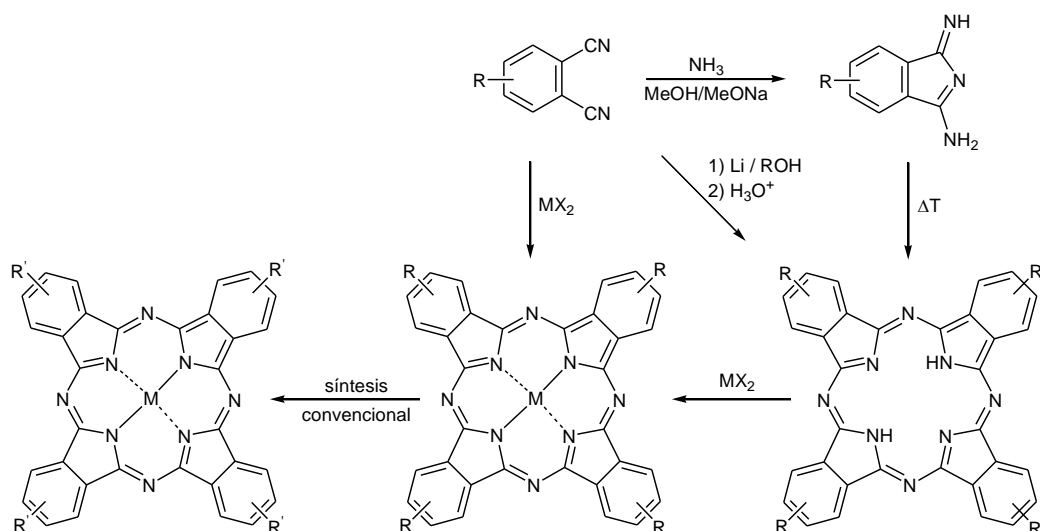


Figura 6. Métodos de síntesis de ftalocianinas.

Las rutas más ampliamente utilizadas consisten en calentar, en un disolvente de alto punto de ebullición, una mezcla de ftalonitrilo y una sal metálica y así obtener metaloftalocianinas, o bien mediante la autocondensación de 1,3-diiminoisindolinas para preparar los ligandos libres. Otro método para obtener ftalocianinas libres consiste en el tratamiento del ftalonitrilo con un alcóxido de litio para dar lugar a la ftalocianina de litio, que posteriormente puede desmetalarse mediante tratamiento con un ácido mineral. Incluso pueden formarse ftalocianinas libres por calentamiento del ftalonitrilo en presencia de DBU o hidroquinona. Recientemente han aparecido nuevos métodos que permiten preparar Pcs con altos rendimientos y condiciones relativamente suaves. El tratamiento de ftalonitrilos con sales metálicas y hexametildisilazano en DMF,¹⁹ la doble adición de oximas a ftalonitrilos²⁰ o el empleo de radiación microondas, que reduce el tiempo de reacción, mejora el rendimiento y elimina la necesidad de disolventes en el medio de reacción,²¹ son ejemplos sintéticos de ftalocianinas eficientes y novedosos.

¹⁹ H. Uchida, H. Tanaka, H. Yoshiyama, P.Y. Reddy, S. Nakamura, T. Toru, *Synlett* **2002**, 1649.

²⁰ M.N. Kopylovich, V.Y. Kukushin, M. Haukka, K.V. Luzyanin, A.J.L. Pombeiro, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 15040.

²¹ a) A.R. Arutyunyan, L.S. Grigoryan, E. G. Sharoyan. (Institute of Physical Research, Academy of Sciences, Armenian S.S.R., USSR), URXXAF SU 1385585 A1 19900823,

Las ftalocianinas con un patrón de sustitución diferente en las unidades de isoindol (A y B) son especies interesantes debido a su comportamiento peculiar; por ejemplo pueden autoorganizarse de manera especial aprovechando dicha asimetría, o pueden generar ondas de frecuencia doble en procesos ópticos no lineales de segundo orden, etc. Su síntesis es más compleja y la metodología empleada se elige dependiendo del tipo de sustituyentes deseados y de su disposición relativa en el macrociclo final (A_3B , $ABAB$ o A_2B_2), (Figura 7).²² En el caso de las ftalocianinas con tres unidades de isoindol iguales y una diferente (A_3B), la ruta más ampliamente utilizada es la ciclótetramerización estadística,²² que consiste en la condensación mixta de dos ftalonitrilos o diiminoisoindolinas con diferente funcionalización para dar lugar a una mezcla de ftalocianinas que, en un segundo paso, se separan mediante cromatografía. A la hora de llevar a cabo este procedimiento hay que tener en cuenta varios factores, tales como el efecto estérico de los sustituyentes, la reactividad relativa de los precursores y su proporción relativa en la reacción, con el fin de aumentar el rendimiento de la ftalocianina buscada y facilitar su aislamiento.

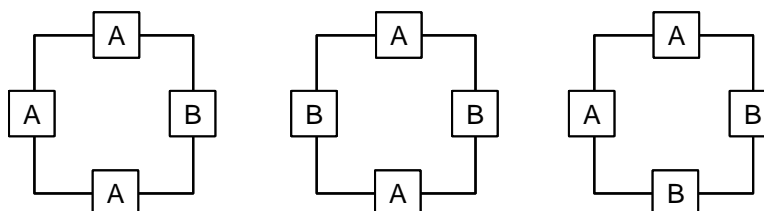


Figura 7. Representación esquemática de las distintas ftalocianinas que se pueden obtener por combinación de dos anillos de isoindol con diferente sustitución.

En cuanto al mecanismo de formación de las ftalocianinas, se han postulado varios caminos en la formación del macrociclo.²³ Sin embargo hay varios puntos comunes en todos ellos. En general, la macrociclación en presencia de un alcóxido de sodio o litio, normalmente comienza con la formación de la correspondiente sal de la 1-imido-3-alcoxiindolina (Figura 8A).²⁴ El siguiente paso en la secuencia de reacción es

1990. b) A. Loupy, D. Bogdal, A. Petit, *Tetrahedron*, **2005**, 61, 179. c) J.P. Tierney, P. Lidström, en *Microwave Assisted & Organic Synthesis*, Blackwell, Oxford, **2005**, p. 296.

²² a) G. de la Torre, C.G. Claessens, T. Torres, *Eur. J. Org. Chem.*, **2000**, 2821. b) T. Torres, *J. Porphyr. Phthalocyanines*, **2000**, 4, 325. c) G. de la Torre, T. Torres, *J. Porphyr. Phthalocyanines*, **2002**, 6, 274.

²³ a) C.R. Pagar, G. Schmid, M. Hanack, *Chem. Eur. J.*, **1999**, 5, 280. b) C.C. Leznoff, A.M. Castaño, S.Z. Yildiz, *J. Porphyrins Phthalocyanines*, **2000**, 4, 103.

²⁴ S.W. Oliver, T.D. Smith, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II*, **1987**, 1579.

el ataque nucleófilo de este intermedio al grupo ciano de otra molécula de ftalonitrilo. Se forma por tanto un dímero (Figura 8B), que puede evolucionar reaccionando con otra unidad de ftalonitrilo de la misma manera para dar un trímero (Figura 8C), o auto-condensándose (Figura 8D). Otra posibilidad consiste en la formación del anillo de ftalocianina ayudada por el metal,²⁵ es decir, el catión metálico actúa como plantilla sobre la cual se coordinan los ftalonitrilos durante la macrociclación.

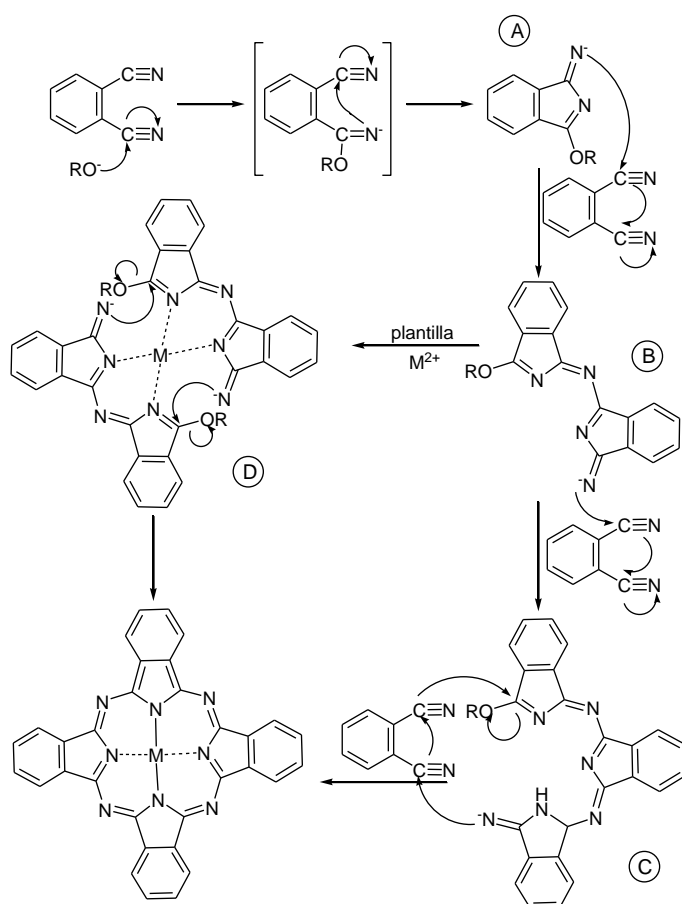


Figura 8. Mecanismo de macrociclación.

La estructura base del anillo de ftalocianina puede ser alterada, dando lugar a una serie de derivados conocidos como análogos de ftalocianina, que presentan

²⁵ a) V.W. Day, T.J. Marks, W.A. Wachter, *J. Am. Chem. Soc.*, **1975**, 97, 4519. b) D. Bush, N. Stephenson, *Coord. Chem. Rev.*, **1990**, 100, 119.

propiedades electrónicas diferentes. Las modificaciones más comunes son: a) sustitución de átomos en el sistema tetraazatetrabenzoporfirínico; b) variación en el número de unidades isoindólicas; c) formación de dímeros u oligómeros; d) extensión en el plano del sistema aromático; e) sustitución de una o varias unidades de isoindol por otros sistemas (hetero-) aromáticos. En la *Figura 9* se encuentran representados algunos de estos análogos.

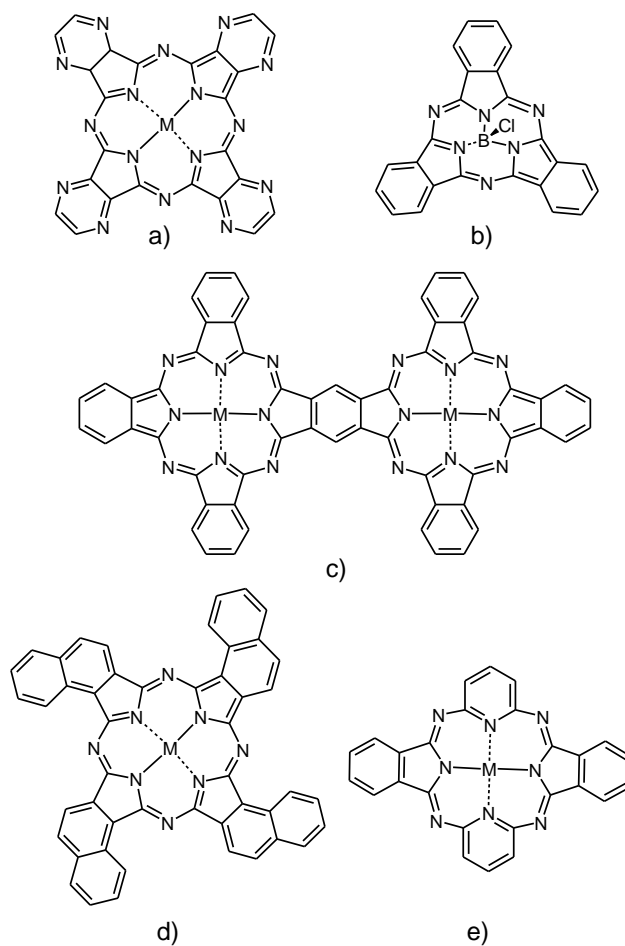


Figura 9. Análogos de ftalocianina: a) pirazinoporfirazina; b) subftalocianina; c) diftalocianina; d) 1,2-naftalocianina; e) piridinohemiporfirazina.

Las múltiples modificaciones que pueden efectuarse sobre el anillo de ftalocianina facilitan la variación de los parámetros físico-químicos de los compuestos, lo que permite modular y optimizar las propiedades físicas de estos. Un ejemplo de ello es la modulación de sus propiedades ópticas.

Las ftalocianinas son compuestos que absorben radiaciones correspondientes a la luz visible y que presentan una alta estabilidad óptica. Por este motivo, han sido empleadas tradicionalmente como colorantes y pigmentos en la industria textil y de las pinturas.

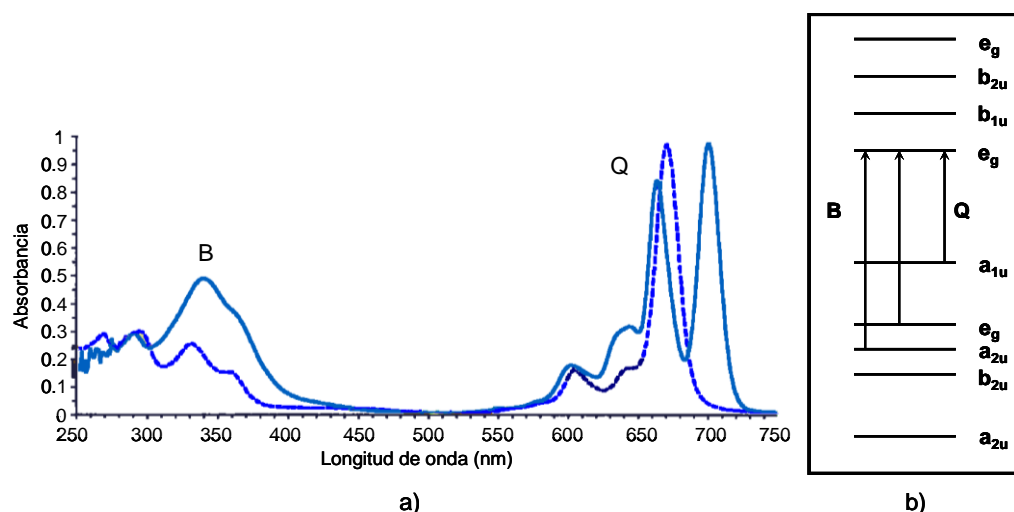


Figura 10. a) Espectro de UV-visible de metaloftalocianina (línea discontinua) y ftalocianina libre (línea continúa); b) representación esquemática de los niveles energéticos y transiciones (bandas Q y B) en una metaloftalocianina.

El espectro electrónico de absorción (Figura 10a) de las metaloftalocianinas presenta dos bandas principales, la banda Q y la banda Soret o B. La primera, normalmente se sitúa entre 620-700 nm y es la responsable del color verde o azul de las ftalocianinas. Esta banda está asociada a transiciones π - π^* HOMO-LUMO desde orbitales doblemente degenerados (Figura 10b). En el caso de ftalocianinas libres, la menor simetría de estos sistemas rompe la degeneración de los orbitales moleculares (LUMO) y la banda Q se desdobra en dos componentes. Por su parte la banda Soret se sitúa a mayores valores de energía en el espectro electrónico, y es debida a transiciones π - π^* desde orbitales moleculares menos energéticos.

Las propiedades ópticas de las ftalocianinas se ven enriquecidas por su versatilidad química. El átomo central modula las propiedades espectrales en función de su naturaleza o estado de oxidación. También es posible modular la posición de la banda Q mediante la extensión de la estructura aromática del macrociclo²⁶ por

²⁶ a) E. Ortí, M. C. Piqueras, R. Crespo, J. L. Brédas, *Chem. Mat.*, **1990**, 2, 110. b) E. Ortí, R. Crespo, M. C. Piqueras, F. Tomás, *J. Mater. Chem.*, **1996**, 6, 1751. c) S. G. Makarov, O. N.

condensación de anillos bencénicos. Esta posibilidad permite desplazar la banda de absorción hasta los 940 nm, como es el caso de las ftalocianinas trinucleares lineales.^{26c}

Organización de ftalocianinas

Las moléculas de ftalocianina presentan una tendencia natural a agregarse mediante interacciones π - π entre los anillos aromáticos. Este hecho, junto con la elección adecuada de los sustituyentes tanto en el átomo metálico central como en la periferia, puede aprovecharse para conseguir estructuras supramoleculares ordenadas, que dotan a las ftalocianinas de su aplicabilidad como materiales moleculares. Las estructuras organizadas más importantes encontradas son las siguientes:

a) Cristales

Las ftalocianinas generalmente dan lugar a dos tipos de cristales polimórficos: la forma α y la β , termodinámicamente más estable. La diferencia principal entre ambas es el ángulo que forman el eje de simetría de los macrociclos y el eje de apilamiento.

b) Cristales Líquidos

En estos sistemas, las ftalocianinas normalmente están sustituidas en la periferia por cadenas lipófilas que interaccionan creando un medio fluido alrededor de los núcleos aromáticos planos, los cuales se apilan juntos para dar lugar a mesofases discóticas columnares²⁷ (*Figura 11*), que pueden disponerse en diferentes geometrías (hexagonal, tetragonal). La primera ftalocianina con propiedades mesógenas fue

Suvorova, C. Litwinski, E. A. Ermilov, B. Röder, O. Tsaryova, T. Dülcks, D. Wöhrle, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2007**, 546. d) S.G. Makarov, A.V. Piskunov, O.N. Suvorova, O. Schnurpfeil, G.A. Domrachev, D. Wöhrle, *Chem. Eur. J.*, **2007**, 13, 3227.

²⁷ J. Simon, P. Bassoul, en ref. 18c, vol. 2, p. 223-229.

sintetizada por J. Simon y colaboradores en 1982.²⁸ Desde entonces han sido descritas un gran número de ftalocianinas con comportamiento de cristal líquido.²⁹

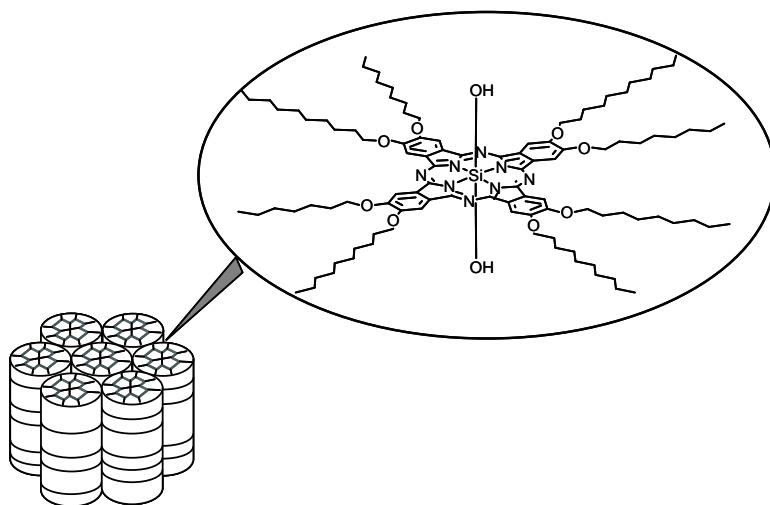


Figura 11. Mesofase discótica columnar hexagonal de una ftalocianina.

c) Películas finas

La manera más directa de incorporar ftalocianinas en dispositivos moleculares es quizás mediante su deposición en películas finas, las cuales se pueden preparar por sublimación a vacío,³⁰ dispersión en una matriz polimérica³¹ o "spin-coating".³² Se han preparado películas de ftalocianina altamente ordenadas mediante la técnica de

²⁸ C. Piechocki, J. Simon, A. Skoulios, D. Guillén, P. Weber, *J. Am. Chem. Soc.*, **1982**, *104*, 5245.

²⁹ a) C. F. van Nostrum, R. J. M. Nolte, *Chem. Commun.*, **1996**, 2385. b) J.A. Duro, G. de la Torre, J. Barberá, J.L. Serrano, T. Torres, *Chem. Mater.*, **1996**, *8*, 1061. c) H. Eichhorn, D. W. Bruce, D. Woehrle, *Adv. Mater.*, **1998**, *10*, 419. e) J. C. Swarts, E. H. G. Langer, N. Krokeide-Hove, M. J. Cook, *J. Mater. Chem.*, **2001**, *11*, 434. f) J. Hoogboom, P. M. L. García, M. B. J. Otten, J. A. A. W. Elemans, J. Sly, S. V. Lazarenko, T. Rasing, A. E. Rowan, R. J. M. Nolte, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, 11047.

³⁰ G. E. Collins, V. S. Williams, L. -K. Chau, K. W. Nebesny, C. England, P. A. Lee, T. Lowe, Q. Fernando, N. R. Armstrong, *Synth. Met.*, **1993**, *54*, 351. b) M. Yoon, A. Facchetti, C.E. Stern, T.J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, *128*, 5792.

³¹ a) T. Minami, K. Sasaki, K. Tsuda, *J. Appl. Phys.*, **1983**, *54*, 6764. b) R. Ostuni, M.C. Larciprete, G. Leahu, A. Belardini, C. Sibilia, M. Bertolotti, *J. Appl. Phys.*, **2007**, *101*, 33116.

³² a) M. J. Cook, *J. Mater. Chem.*, **1996**, *6*, 677. b) M. J. Cook, *Pure Appl. Chem.*, **1999**, *71*, 2145. c) S. Xiao, M. Myers, Q. Miao, S. Sanaur, K. Pang, M.L. Steigerwald, C. Nuckolls, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2005**, *44*, 7390.

Langmuir-Blodgett^{5,32a,b} y por auto-organización de macrociclos con sustituyentes tior sobre una superficie de oro.^{7,32a,b}

d) Polímeros “Shish-Kebab”

El átomo central de las ftalocianinas juega un papel clave en este tipo de organización, ya que los macrociclos se unen entre sí a través de ligandos puente entre dos átomos metálicos centrales (Figura 12).^{18,33}

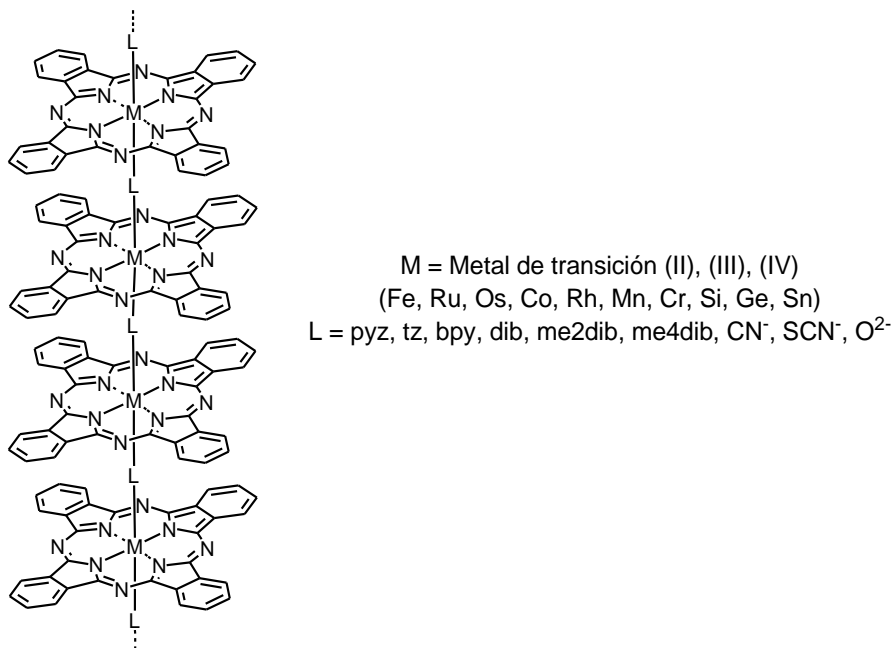


Figura 12. Organización de metaloftalocianinas a través de ligandos puente.

e) Ftalocianinas sustituidas con éteres corona

Los sustituyentes éter corona ayudan a formar agregados cofaciales de ftalocianina en presencia de sales de metales alcalinos y alcalinotérreos (Figura 13), debido a la complejación cooperativa del catión entre unidades contiguas.³⁴

³³ a) M. Hanack, M. Lang, *Adv. Mater.*, **1994**, 6, 819. b) H. Engelkamp, C. F. van Nostrum, S. J. Piquen, R. J. M. Nolte, *Chem. Commun.*, **1998**, 979. c) N. Kobayashi, *Coor. Chem. Rev.*, **2002**, 227, 129. d) A. N. Cammidge, F. Nekelson, M. Helliwell, M. J. Heeney, M. J. Cook, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 16382.

³⁴ a) C. F. van Nostrum, S. J. Picken, R. J. M. Nolte, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1994**, 33, 2173. b) C. F. van Nostrum, S. J. Picken, A. –J. Schouten, R. J. M. Nolte, *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, 117, 9957. c) N. Kobayashi, M. Togashi, T. Osa, K. Ishii, S. Yamauchi, H. Hino, *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, 118, 1073. d) H. Engelkamp, S. Middelbeek, R. J. M. Nolte, *Science* **1999**, 284, 785. e) J. Sly, P. Kasák, E. Gomar-Nadal, C. Rovira, L. Górriz, P. Thordarson, D. B. Amabilino, A. E. Rowan, R. J. M. Nolte, *Chem. Commun.*, **2005**, 1255. f) N. Sheng, Y. Zhang, H. Xu, M. Bao, X. Sun, J. Jiang, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2007**, 3268.

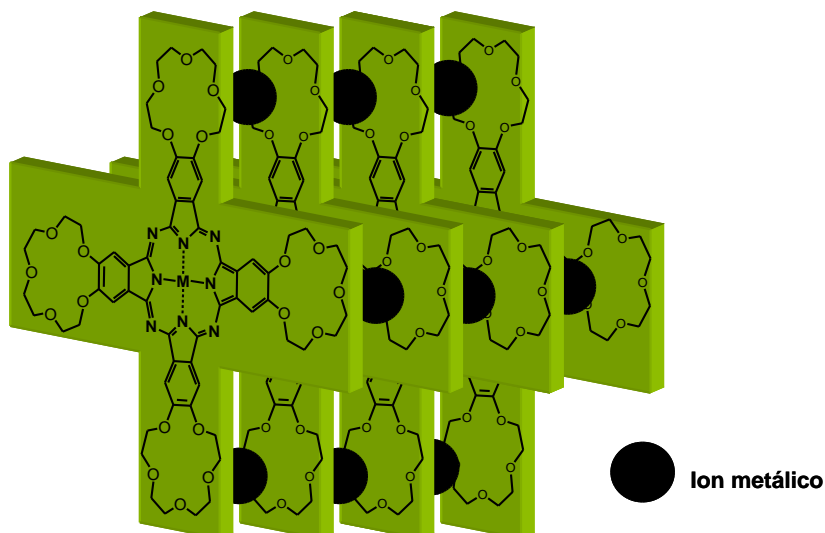


Figura 13. Representación esquemática de los complejos formados por una ftalocianina sustituida con éteres corona y una sal metálica.

f) Formación de nanoestructuras sobre superficies

Es importante comprender la organización de las ftalocianinas a escala nanométrica, ya que sus aplicaciones más relevantes (células fotovoltaicas, sensores de gases, etc.) se obtienen a partir de películas finas, cuya disposición estructural todavía continua siendo desconocida.

Recientemente se ha observado cómo las ftalocianinas pueden auto-organizarse para formar cintas de tamaño nanométrico, cuya naturaleza depende del tipo de sustrato sobre el que se depositen, y de las condiciones de deposición (Figura 14).³⁵

³⁵ W.Y. Tong, A.B. Djuricic, M.H. Xie, A.C.M. Ng, K.Y. Cheung, W.K. Chan, Y.H. Leung, H.W. Lin, S. Gwo, *J. Phys. Chem. B*, **2006**, *110*, 17406.

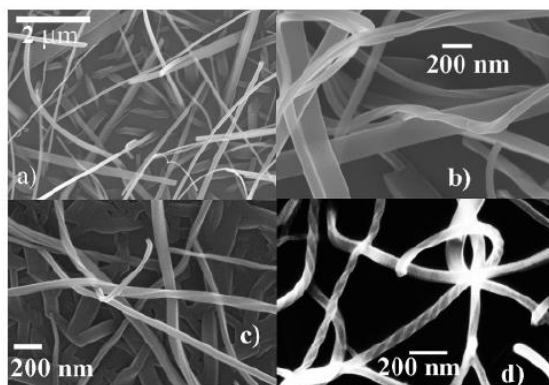


Figura 14. Imágenes SEM correspondientes a cintas nanométricas sobre diferentes substratos: a) cuarzo; b) vidrio; c) película de CuPc/Si; d) película de CuPc/TiO/vidrio.

Propiedades de las ftalocianinas¹⁸

Además de su utilización como tintes y colorantes, conocido desde hace casi un siglo, las ftalocianinas presentan otro tipo de aplicaciones de las que han sido objeto de estudio en los últimos años, debido a sus excelentes propiedades físicas, a saber:

a) Ópticas

Uno de los campos de desarrollo para los materiales orgánicos es el de la óptica no lineal (NLO, Nonlinear Optics). En un primer momento, poco después de la invención del láser por Maiman en 1960,³⁶ el estudio se inició con los materiales inorgánicos, pero en los últimos 25 años el interés por los materiales orgánicos ha crecido enormemente.¹⁶ Los materiales orgánicos con aplicación dentro de la óptica no lineal suelen estar basados en sistemas π conjugados altamente polarizables. Por esta razón, las ftalocianinas y compuestos análogos, con una deslocalización electrónica bidimensional de tipo π , han sido ampliamente estudiados en esta área. La investigación en este campo se ha centrado en el estudio de la generación del segundo armónico (SHG), en el que dos ondas incidentes de frecuencia ω se combinan y son emitidas por el material como una onda de frecuencia 2ω , y la generación del tercer armónico (THG), donde la onda emitida tiene una frecuencia 3ω . En el caso de los procesos de segundo orden se requieren estructuras no

³⁶ T. H. Maiman, *Nature*, **1960**, 187, 493.

centrosimétricas, por lo que las ftalocianinas asimétricamente sustituidas resultan adecuadas en este caso.³⁷ Además, las ftalocianinas han sido estudiadas como materiales para la fabricación de limitadores ópticos. La limitación óptica (*Optical Limiting*, OL) es un efecto no lineal que consiste en la disminución de la transmitancia por parte de un material, bajo fuentes de radiación intensas.³⁸ El campo de aplicación de los limitadores ópticos es la protección de sensores ópticos, incluyendo el ojo humano, de fuentes de luz intensa.

b) Conductoras

Las propiedades conductoras de las ftalocianinas han suscitado un gran interés, debido al comportamiento de las mismas como semiconductores de baja dimensionalidad.^{18d,g,39} La conductividad en las metaloftalocianinas normalmente depende de las propiedades intrínsecas de un tipo particular de ftalocianina, como el bisftalocianinato de lutecio (LuPc₂), y la ftalocianina de litio (LiPc), que son respectivamente semiconductores moleculares intrínsecos típicos, y han sido empleados en la preparación de dispositivos, como los transistores de efecto campo.⁴⁰

³⁷ a) G. de la Torre, T. Torres, F. Agulló-López, *Adv. Mater.*, **1997**, *9*, 265. b) G. de la Torre, P. Vázquez, F. Agulló-López, T. Torres, *J. Mater. Chem.*, **1998**, *8*, 1671. c) G. de la Torre, T. Torres, F. Agulló-López, *Chem. Rev.*, **2004**, *104*, 3723. d) M. J. F. Calvete, D. Dini, S. R. Flom, M. Hanack, R. G. S. Pong, J. Shirk, *Eur. J. Org. Chem.*, **2005**, 3499.

³⁸ a) S. M. O'Flaherty, S. V. Hold, M. J. Cook, T. Torres, Y. Chen, M. Hanack, W. J. Blau, *Adv. Mater.*, **2003**, *15*, 19. b) G. Y. Yang, M. Hanack, Y. W. Lee, D. Dini, J. F. Pan, *Adv. Mater.*, **2005**, *17*, 875.

³⁹ a) H. Schultz, H. Lehmann, M. Rein, M. Hanack, *Struct. Bonding*, **1991**, *74*, 41. b) D. Schlettwein, D. Wöhrle, F. Karmann, U. Melville, *Chem. Mater.*, **1994**, *6*, 3. c) J. Simon, T. Toupance, en *Comprehensive Supramolecular Chemistry*, vol. 10. *Intrinsic molecular semiconductors: electronics and ionoelectronics finalities*, (Ed. D.N. Reinhoudt), Pergamon, Exeter, **1996**. d) M. Hanack, L. Subramanian, en *Handbook of Organic Conducting Molecules and Polymers*, vol. 1, (Ed. H.S. Nalwa), John Wiley & Sons Ltd, **1997**. e) M. Hanack, D. Dini, en *ref 18*, vol. 18, pp. 251-280, (Eds. K.M. Kadish, K.M. Smith, and R. Guilard), Academic Press, San Diego, CA, **2003**. f) M.F. Craciun, S. Rogge, M.-J.L. den Boer, S. Margadonna, K. Prassides, Y. Iwasa, A.F. Morpurgo, *Adv. Mater.*, **2006**, *18*, 320.

⁴⁰ a) G. Guillaud, J. Simon, J.P. Germain, *Coord. Chem. Rev.*, **1998**, *178-180*, 1433. b) M. Bouvet, en *ref 18h*, vol. 19. p. 37, (Eds. K.M. Kadish, K.M. Smith, R. Guilard), Academic Press, San Diego, CA, **2003**.

c) Magnéticas

Las propiedades magnéticas de las ftalocianinas han sido menos estudiadas. André y Simon describieron las propiedades eléctricas y magnéticas de derivados de ftalocianinas de litio y lutecio con comportamiento de cristal líquido, así como el de un dímero de una ftalocianina de cobre.⁴¹ En los últimos años, se han descrito las propiedades magnéticas moleculares y supramoleculares de ftalocianinas con distintos átomos centrales.⁴² Taguchi y col. describieron de forma novedosa, la síntesis de una ftalocianina de manganeso con litio intercalado en su estructura ($\text{Li}_x[\text{MnPc}]$), así como la evolución de sus propiedades estructurales y magnéticas en función de la concentración de litio (x).⁴³

⁴¹ a) Z. Belarbi, C. Sirlin, J. Simon, J.-J. André, *J. Phys. Chem.*, **1989**, 93, 8105. b) D. Lelièvre, L. Bosio, J. Simon, J.-J. André, F. Bensebaa, *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, 114, 4475.

⁴² a) M. Brinkmann, J.-J. André, *J. Mater. Chem.*, **1999**, 9, 1511. b) M. Matsuda, J.-I. Yamaura, H. Tajima, T. Inabe, *Chem. Lett.*, **2005**, 34, 1524. c) M.I. Boamfa, P.C.M. Christianen, H. Engelkamp, R.J.M. Nolte, J.C. Maan, *Adv. Funct. Mater.*, **2004**, 14, 261. d) M. Evangelisti, J. Bartolome, L.J. de Jongh, G. Filoti, *Phys. Rev. B*, **2002**, 66, 144410/1. e) J.-J. André, M. Brinkmann, *Synth. Met.*, **2001**, 121, 1359. f) T. Kodama, *Kagaku Kogyo*, **2004**, 57, 527.

⁴³ Y. Taguchi, T. Miyake, S. Margadonna, K. Kato, K. Prassides, Y. Iwasa, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, 128, 3313.

Aplicaciones de las ftalocianinas

a) Sensores químicos

Debido a la alteración que sufre la conductividad de estos macrociclos por la adsorción o desorción de gases reductores u oxidantes (monóxido y dióxido de nitrógeno, amoníaco, etc.), las películas de ftalocianina se han aplicado en la fabricación de sensores de gases.⁴⁴ Gran parte de la investigación en esta área se ha centrado en entender la influencia de la morfología,⁴⁵ la temperatura, el metal central y la sustitución periférica, en la sensibilidad de las películas de ftalocianinas.

b) Dispositivos fotovoltaicos

Debido a sus altos coeficientes de absorción en el visible y altos rendimientos cuánticos de emisión, las ftalocianinas se han incorporado en sistemas dador-aceptor junto con otras especies electro- y/o foto-activas. De esta manera, es posible conseguir procesos rápidos de separación de carga fotoinducida, y la fabricación por tanto de dispositivos fotovoltaicos orgánicos.⁴⁶

Hay dos tipos de células solares orgánicas en las que las ftalocianinas pueden desempeñar una función importante, a saber: las *células solares sensibilizadas por colorantes*, y las *células solares totalmente orgánicas*. En las primeras, comúnmente llamadas *células de Grätzel*, se ancla un colorante orgánico (complejos de rutenio-bipiridina, ftalocianinas, etc.) a una película de un semiconductor inorgánico mesoporoso (TiO₂, ZnO, CdSe, etc.)⁴⁷ Este tipo de células presenta la ventaja de que

⁴⁴ a) W. Show, W. R. Barrer en ref. 15d, vol. 1, pp. 341-392. b) J. Souto, M. L. Rodríguez-Méndez, J. A. de Saja, R. Aroca, *Int. J. Electronics*, **1994**, *76*, 763. c) V. Parra, A. A. Arrieta, J. A. Fernández-Escudero, H. García, C. Apetrei, M. L. Rodríguez-Méndez, J. A. de Saja, *Sensors and Actuators B*, **2006**, *54*.

⁴⁵ F. Armand, H. Pérez, S. Fouriaux, O. Araspin, J.-P. Pradeau, C.G. Claessens, E.M. Maya, P. Vázquez, T. Torres, *Synth. Met.*, **1999**, *102*, 1476. b) Z. Wang, A.-M. Nygrd, M.J. Cook, D.A. Russell, *Langmuir*, **2004**, *20*, 5850.

⁴⁶ a) J. C Brabec, T. Fromherz, F. Padinger, N. S. Sariciftci, *Adv. Funct. Mater.* **2001**, *11*, 15. b) A. Cravino, N. S. Sariciftci, *J. Mater. Chem.*, **2002**, *12*, 1931. c) *Organic Photovoltaics: Concepts and Realizations* (Eds.: C. Brabec, V. Dyakonov, J. Parisi, N. S. Sariciftci), Springer, Berlin, **2003**. d) C. Winder, N. S. Sariciftci, *J. Mater. Chem.*, **2004**, *14*, 1077. e) H. Hoppe, N. S. Sariciftci, *J. Mater. Res.*, **2004**, *19*, 1924. f) N. S. Sariciftci, *Materials Today*, **2004**, *7*, 36.

⁴⁷ a) H. Deng, H. Mao, Z. Lu, J. Li, H. Xu, *J. Photochem. Phthobiol. A*, **1997**, *110*, 47. b) U. Bach, D. Lupo, P. Comte, J. E. Moser, F. Weissörtel, J. Salbeck, H. Spreitzer, M. Grätzel, *Nature*, **1998**, *395*, 583. c) A. Hagfeldt, M. Grätzel, *Acc. Chem. Res.*, **2000**, *33*, 269. d) M.

después de la fotoexcitación, los transportadores de carga generados en el colorante están *próximos* a la unión con el óxido, produciéndose por tanto transferencia electrónica hacia la banda de conducción de éste y aumentando por tanto la eficacia en el proceso de separación de carga. Habitualmente estas células combinan mezclas de dador-aceptor, en las que las ftalocianinas actúan como cromóforos.⁴⁸ Por su parte, las *células solares totalmente orgánicas* presentan la ventaja de incluir en su estructura materiales exclusivamente orgánicos, más baratos y fáciles de procesar. Son células flexibles, capaces de adaptarse a prácticamente cualquier superficie, no pudiendo competir con ellas en este sentido las células totalmente inorgánicas, como las de silicio mono- y poli- cristalino. Ejemplos de esta clase de células son las formadas por redes de polímeros interpenetradas,⁴⁹ o mezclas de polímeros y fullereno,⁵⁰ así como las que contienen ftalocianinas.⁵¹

Grätzel, *Nature*, **2001**, *414*, 338. e) J. He, G. Benkö, F. Korodi, T. Polivka, R. Lomoth, B. Akermark, L. Sun, A. Hagfeldt, V. Sundström, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, *124*, 4922. f) M. Grätzel, *J. Photochem. Photobiol. C*, **2003**, *4*, 145. g) T. Komori, Y. Amao, *J. Porphyrins Phthalocyanines*, **2003**, *7*, 131. h) Y. Amao, T. Komori, *Langmuir*, **2003**, *19*, 8872. i) M. Grätzel, *J. Photochem. Photobiol. A*, **2004**, *164*, 3. j) J. R. Durrant, S. A. Haque, E. Palomares, *Chem. Commun.*, **2006**, 3279. k) L. Giribabu, Ch. Vijay Kumar, V.G. Reddy, P.Y. Reddy, Ch.S. Rao, S.-R. Jang, J.-H. Yum, Md.K. Nazeeruddin, M. Grätzel, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, **2007**, *91*, 1611. l) P.Y. Reddy, L. Giribabu, C. Lyness, H.J. Snaith, C. Vijaykumar, M. Chandrasekharam, M. Lakshmikantam, J.-H. Yum, K. Kalyanasundaram, M. Grätzel, M.K. Nazeeruddin, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2007**, *46*, 373.

⁴⁸ a) N. Kobayashi, A. Muranaka, K. Ishii, *Inorg. Chem.*, **2000**, *39*, 2256. b) F. Odobel, H. Zabri, *Inorg. Chem.*, **2005**, *44*, 5600. c) L. Pei, J. Zhang, W. Kong, *J. Chem. Phys.*, **2007**, *127*, 174308.

⁴⁹ J. J. M. Halls, K. Pickler, R. H. Friend, S. C. Morati, A. B. Holmes, *Nature*, **1995**, *376*, 498.

⁵⁰ a) N.S. Saricifti, D. Braun, Z. Zhang, V.I. Srdanov, A.J. Heeger, G. Stucky, F. Wudl, *Appl. Phys. Lett.*, **1993**, *62*, 585. b) G. Yu, J. Gao, J. C. Hummelen, F. Wudl, A. J. Heeger, *Science*, **1995**, *270*, 1789. c) M.M. Wienk, J.M. Kroon, W.J.H. Verhees, J. Knol, J.C. Hummelen, P.A. van Hal, R.A.J. Janssen, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2003**, *42*, 3371. d) W. Ma, C. Yang, X. Gong, K. Lee, A.J. Heeger, *Adv. Funct. Mater.*, **2005**, *15*, 1617. e) G. Li, V. Shrotriya, J. Huang, Y. Yao, T. Moriarty, K. Emery, Y. Yang, *Nature Mater.*, **2005**, *4*, 864. f) J. Alstrup, K. Norrman, M. Jørgensen, F. C. Krebs, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, **2006**, *90*, 2777. g) Y. Kim, S. Cook, S. M. Tuladhar, S. A. Choulis, J. Nelson, J. Durrant, D. D. C. Bradley, M. Giles, I. McCulloch, C. -S. Ha, M. Ree, *Nature Materials*, **2006**, *5*, 197. h) M. W. Rowell, M.A. Topinka, M.D. McGehee, H.-J. Prall, G. Dennler, N.S. Sariciftci, L. Hu, G. Gruner, *Appl. Phys. Lett.*, **2006**, *88*, 233506/1. i) K. Sivula, C.K. Luscombe, B.C. Thompson, J.M.J. Fréchet, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, *128*, 13988. j) S. Günes, H. Neugebauer, N.S. Sariciftci, *Chem. Rev.*, **2007**, *107*, 1324. k) J. Peet, J.Y. Kim, N.E. Coates, W.L. Ma, D. Moses, A.J. Heeger, G.C. Bazan, *Nature Mater.*, **2007**, *6*, 497.

⁵¹ a) C. W. Tang, *Appl. Phys. Lett.* **1986**, *48*, 183. b) S. Siebentritt, S. Günster, D. Meissner, *Synth. Met.*, **1991**, *41-43*, 1173. c) D. Wöhrle, D. Meissner, *Adv. Mater.*, **1991**, *3*, 129. d) K. Murata, S. Ito, K. Takahashi, B. M. Hoffman, *Appl. Phys. Lett.*, **1996**, *68*, 427. e) T. Tsuzuki,

c) Transistores de efecto campo orgánicos

Los transistores de efecto campo orgánicos (OFETs) han sido objeto de estudio debido a sus aplicaciones potenciales en electrónica molecular, donde las ftalocianinas se han empleado de forma importante como componentes activos de dichos dispositivos.

En un primer estadio dentro del desarrollo de estos dispositivos, la parte activa del transistor basado en ftalocianinas estaba constituido por dos capas de ftalocianinas, una semiconductor (LuPc₂) y otra aislante (ZnPc). Posteriormente, se ha empleado una única ftalocianina semiconductor para construir el FET (LuPc₂, NiPc, CuPc, etc.), de forma que se puede comportar como semiconductor de tipo "p" en aire y de tipo "n" a vacío.

La aportación más reciente dentro del desarrollo de estos dispositivos, ha consistido en solucionar el problema del gran número de defectos que presentan las películas finas de ftalocianinas que se emplean para construir la capa de semiconductor.⁵² Así, se han sintetizado monocristales⁵³ y monocristales de tamaño submicrométrico⁵⁴ de ftalocianinas de cobre, que se han empleado para fabricar OFETs.

Y. Shirota, J. Rostalki, D. Meissner, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **2000**, 61, 1. f) Rostalki, D. Meissner, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **2000**, 63, 37. g) i) M. A. Loi, P. Denk, H. Hoppe, H. Neugebauer, C. Winder, D. Meissner, C. Brabec, N. S. Sariciftci, A. Gouloumis, P. Vázquez, T. Torres, *J. Mater. Chem.* **2003**, 13, 700. h) J.G. Xue, S. Uchida, B.P. Ran, S.R. Forrest, *Appl. Phys. Lett.*, **2004**, 84, 3013. i) J.G. Xue, S. Uchida, B.P. Rand, S.R. Forrest, *Appl. Phys. Lett.*, **2004**, 85, 5757. j) F. Yang, M. Shtein, S. R. Forrest, *Nature Materials*, **2005**, 4, 37. k) R. Koeppe, N.S. Sariciftci, P.A. Troshin, R.N. Lyubovskaya, *Appl. Phys. Lett.*, **2005**, 87, 244102.

⁵² T. Okuda, S. Shintoh, N. Terada, *J. Appl. Phys.*, **2004**, 96, 3586. b) J. Zhang, J. Wang, H. Wang, D. Yan, *Appl. Phys. Lett.*, **2004**, 84, 142. c) J. Zhang, H. Wang, X. Yan, J. Wang, J. Shi, D. Yan, *Adv. Mater.*, **2005**, 17, 1191. d) M. Ofuji, K. Ishikawa, H. Takezoe, *Appl. Phys. Lett.*, **2005**, 86, 022103. e) T. Yasuda, T. Tsuitsui, *Chem. Phys. Lett.*, **2005**, 402, 395.

⁵³ R. Zeis, T. Siegrist, Ch. Klock, *Appl. Phys. Lett.*, **2005**, 86, 062114.

⁵⁴ Q. Tang, H. Li, M. He, W. Hu, C. Liu, K. Chen, C. Wang, Y. Liu, D. Zhu, *Adv. Mater.*, **2006**, 18, 65.

d) Medios ópticos de grabación de información

Los pigmentos de ftalocianinas y subftalocianinas son componentes indispensables en la fabricación de CDs y DVDs, sin embargo la mayoría de la información a este respecto se encuentra patentada.⁵⁵ Recientemente, se ha obtenido un medio óptico de grabación de información con dos longitudes de onda diferentes para la escritura y la lectura, basado en sistemas análogos a las ftalocianinas.⁵⁶

A lo largo de este capítulo se ha puesto de manifiesto que las ftalocianinas se encuentran entre los compuestos más versátiles e interesantes dentro de los materiales moleculares. Aunque ya existen en el mercado aplicaciones tecnológicas basadas en estos compuestos, el diseño de ftalocianinas con propiedades adecuadas para aplicaciones específicas continuará siendo objeto de estudio debido a las posibilidades de mejora y a la aparición de nuevas propiedades y aplicaciones de estos compuestos.

⁵⁵ a) A. Zafirov, S. Rakosvski, J. Bakardjieva-Eneva, L. Prahov, L. Assenova, F. Marrantino (Vivastar Mastering & Materials A.-G., Switzerland), PCT Int. Appl., WO 2002080158 A1, **2002**. b) Y. Usami, T. Kakuta, T. Ishida (Fuji Photo Film Co., Ltd., Japan), Eur. Pat. Appl., EP 1434207 A2, **2004**.

⁵⁶ H. Shimizu, D. Morishita (Taiyo Yuden K. K.), Eur. Pat., EP1622138, **2006**.

Antecedentes inmediatos y objetivos

Antecedentes inmediatos

Nuestro grupo de investigación ha venido trabajando en los últimos años en la preparación de ftalocianinas y análogos, así como en el estudio de sus posibles aplicaciones como materiales moleculares.

De forma novedosa, se han sintetizado y caracterizado nuevos derivados multinucleares de ftalocianina y macrociclos relacionados, tales como dímeros, trímeros y hexámeros de ftalocianinas con un núcleo de dehidroanuleno o benceno,⁵⁷ y dímeros y trímeros fusionados de subftalocianinas⁵⁸ (Figura 15). Asimismo, se han diseñado, sintetizado y estudiado las propiedades de ensamblados supramoleculares de estos macrociclos.⁵⁹

También se han preparado ftalocianinas y análogos adecuadamente funcionalizados que presentan aplicabilidad como sensores de iones,⁶⁰ cristales líquidos,^{29,61} diodos emisores de luz,⁶² etc.

Uno de los campos en los que nuestro grupo ha trabajado más intensamente es en el de la óptica no lineal. Se han seguido estrategias diversas con el fin de aumentar la respuesta no lineal de este tipo de macrociclos.^{37c} Concretamente, las

⁵⁷ a) E. M. García-Frutos, F. Fernández-Lázaro, E. M. Maya, P. Vázquez, T. Torres, *J. Org. Chem.*, **2000**, *65*, 6841. b) G. Bottari, T. Torres, *Chem. Commun.*, **2004**, 2668.

⁵⁸ a) R. S. Iglesias, C. G. Claessens, T. Torres, M. A. Herranz, V. R. Ferro, J. M. García de la Vega, *J. Org. Chem.*, **2007**, *72*, 2967. b) R.S. Iglesias, C.G. Claessens, M.A. Herranz, T. Torres, *Org. Lett.*, **2007**, *9*, 5381.

⁵⁹ a) C. G. Claessens, T. Torres, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, *124*, 14522. b) A. de la Escosura, M. V. Martínez-Díaz, P. Thordarson, A. E. Rowan, R. J. M. Nolte, T. Torres, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, *125*, 12300. c) C.G. Claessens, T. Torres, *Chem. Commun.*, **2004**, 1298.

⁶⁰ a) E. Palomares, M. V. Martínez-Díaz, T. Torres, E. Coronado, *Adv. Funct. Mater.*, **2006**, *16*, 1166. b) M.S. Rodríguez-Morgade, M. Planells, T. Torres, P. Ballester, E. Palomares, *J. Mater. Chem.*, **2007**, *18*, 176.

⁶¹ a) J.A. Duro, G. de la Torre, J. Barberá, J.L. Serrano, T. Torres, *Chem. Mater.*, **1996**, *8*, 1061. b) O. Fernández, G. de la Torre, F. Fernández-Lázaro, J. Barberá, T. Torres, *Chem. Mater.*, **1997**, *9*, 3017. c) M. S. Rodríguez-Morgade, S. Esperanza, T. Torres, J. Barberá, *Chem. Eur. J.*, **2005**, *11*, 354. d) E. M. García-Frutos, G. Bottari, P. Vázquez, J. Barberá, T. Torres, *Chem. Commun.*, **2006**, 3107.

subftalocianinas han mostrado un comportamiento excelente como sistemas octupolares en fenómenos ópticos no lineales de segundo orden, que deriva de su geometría trigonal cónica.⁶³

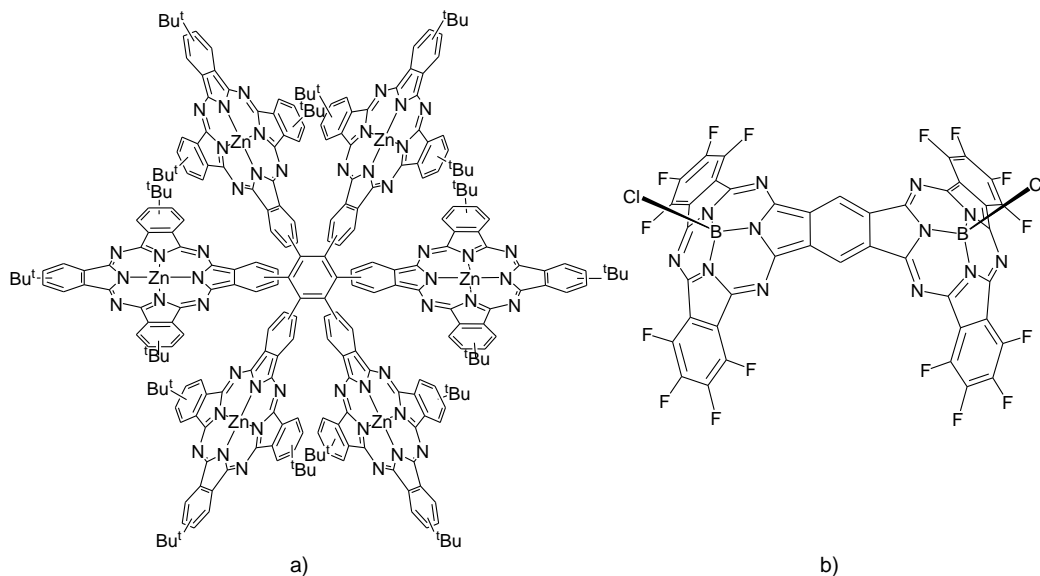


Figura 15. a) Hexámero de ftalocianina; b) dímero de subftalocianina.

⁶² D. D. Díaz, H. J. Bolink, L. Capella, C. G. Claessens, E. Coronado, T. Torres, *Tetrahedron Lett.*, **2007**, 4657.

⁶³ a) M. A. Díaz-García, F. Agulló-López, A. Sastre, T. Torres, W. E. Torruellas, G. I. Stegeman, *J. Phys. Chem.*, **1995**, *99*, 14988. b) A. Sastre, T. Torres, M. A. Díaz-García, F. Agulló-López, C. Dhenaut, S. Brasselet, I. Ledoux, J. Zyss, *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, *118*, 2746. c) G. Rojo, A. Hierro, M. A. Díaz-García, F. Agulló-López, B. del Rey, A. Sastre, T. Torres, *Appl. Phys. Lett.*, **1997**, *70*, 1802. d) B. del Rey, U. Keller, T. Torres, G. Rojo, F. Agulló-López, S. Novell, C. Marti, S. Brasselet, I. Ledoux, J. Zyss, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, *120*, 12808. e) G. Rojo, F. Agulló-López, B. del Rey, T. Torres, *J. Appl. Phys.*, **1998**, *84*, 6507. f) G. Olbrechts, K. Wostyn, K. Cáliz, A. Persoons, S. H. Kang, K. Kim. *Chem. Phys. Lett.*, **1999**, *308*, 173. g) G. Martin, G. Rojo, F. Agulló-López, V. Ferro, J. M. de la Vega, M. V. Martínez-Díaz, T. Torres, I. Ledoux, J. Zyss, *J. Phys. Chem. B*, **2002**, 13139.

Paralelamente, nuestro grupo ha estado muy interesado en el desarrollo de una estrategia basada en la síntesis de estructuras multipolares para la generación del segundo armónico. Se han sintetizado sistemas multinucleares de ftalocianinas, que presentan características octupolares (*Figura 16*).⁶⁴ Asimismo, se ha buscado la sustitución axial del esqueleto de ftalocianina como una manera de inducir comportamiento no lineal de segundo orden.^{37a-c,65} Dentro de la óptica no lineal, y más concretamente en la limitación óptica, en nuestro grupo se han preparado y estudiado distintas ftalocianinas mono y dinucleares sustituidas.⁶⁶

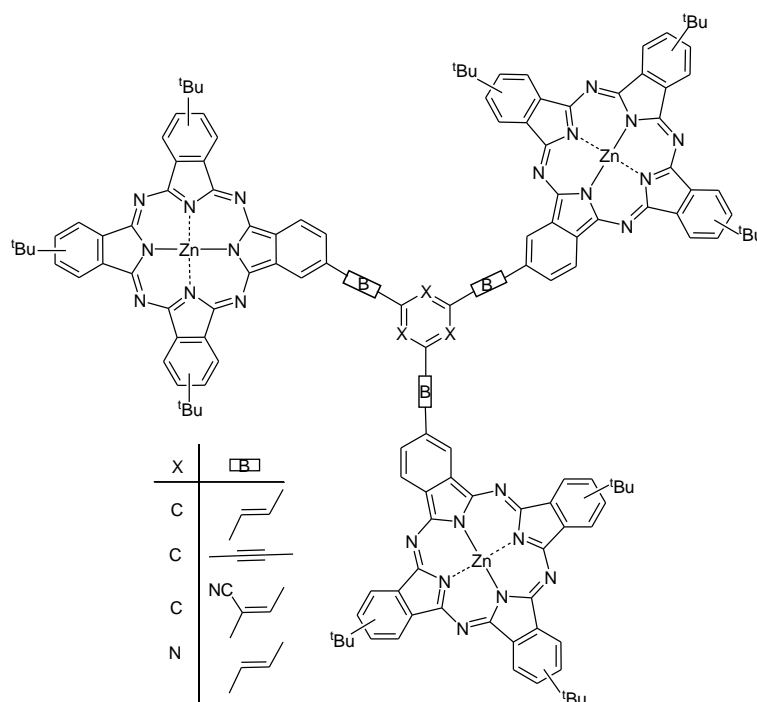


Figura 16. Trisftalocianinas con simetría pseudo D_{3h} .

- ⁶⁴ a) G. de la Torre, A. Gouloumis, P. Vázquez, T. Torres, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2001**, *40*, 2895. b) M. Quintiliani, E.M. García-Frutos, A. Gouloumis, P. Vázquez, I. Ledoux, J. Zyss, C. G. Claessens, T. Torres, *Eur. J. Org. Chem.*, **2005**, 3911.
- ⁶⁵ a) G. Rojo, G. Martin, F. Agulló-López, T. Torres, H. Heckmann, M. Hanack, *J. Phys. Chem. B*, **2000**, *104*, 7066. b) C.G. Claessens, A. Gouloumis, M. Barthel, Y. Chen, G. Martin, F. Agulló-López, I. Ledoux-Rak, J. Zyss, M. Hanack, T. Torres, *J. Porphyrins Phthalocyanines* **2003**, *7*, 291.
- ⁶⁶ E. M. García-Frutos, S. M. O'Flaherty, E. M. Maya, G. de la Torre, W. Blau, P. Vázquez, T. Torres, *J. Mater. Chem.*, **2003**, *13*, 749.

En los últimos años, nuestro grupo también se ha interesado en el diseño y síntesis de sistemas electrónicamente activos basados en ftalocianinas. El objetivo principal de este último proyecto es explotar las formidables propiedades fotofísicas de estos macrociclos y de sus análogos en procesos de transferencia electrónica fotoinducida. De este modo, se han preparado distintas diádas en las que se ha unido una ftalocianina a otras unidades aceptoras o dadoras de electrones, tales como fullereno C₆₀ (Figura 17c),⁶⁷ nanotubos de carbono,⁶⁸ porfirina,⁶⁹ subftalocianina,⁷⁰ ferroceno,⁷¹ antraquinona,⁷² perilendiimida (Figura 17a).⁷³ Concretamente las diádas ftalocianina-fullereno han dado lugar a procesos de transferencia electrónica de la ftalocianina al fullereno, presentando tiempos de vida del estado de separación de carga del orden de microsegundos (Figura 17b).⁷⁴ Algunos de estos sistemas han

-
- ⁶⁷ a) A. Sastre, A. Gouloumis, P. Vázquez, T. Torres, V. Doan, B. J. Schwartz, F. Wudl, L. Echegoyen, J. Rivera, *Org. Lett.*, **1999**, *1*, 1807. b) A. Gouloumis, S. -G. Liu, A. Sastre, P. Vázquez, L. Echegoyen, T. Torres, *Chem. Eur. J.*, **2000**, *6*, 3600. c) M. V. Martínez-Díaz, N. S. Fewder, M. S. Rodríguez-Morgade, M. Gómez-López, F. Diederich, L. Echegoyen, J. F. Stoddart, T. Torres, *J. Mater. Chem.*, **2002**, *12*, 2095. e) D. M. Guldi, J. Ramey, M. V. Martínez-Díaz, A. de la Escosura, T. Torres, T. Da Ros, M. Prato, *Chem. Commun.*, **2002**, 2774. f) D. M. Guldi, A. Gouloumis, P. Vázquez, T. Torres, *Chem. Commun.*, **2002**, 2056. g) D. M. Guldi, I. Zilbermann, A. Gouloumis, P. Vázquez, T. Torres, *J. Phys. Chem. B*, **2004**, *108*, 18485. h) A. Gouloumis, A. de la Escosura, P. Vázquez, T. Torres, A. Kahnt, D. M. Guldi, H. Neugebauer, C. Winder, M. Dress, N. S. Sariciftci, *Org. Lett.*, **2006**, *8*, 5187.
- ⁶⁸ G. de la Torre, W. Blau, T. Torres, *Nanotechnology*, **2003**, *14*, 765.
- ⁶⁹ a) J. P. C. Tomé, A. M. V. M. Pereira, C. M. A. Alonso, M. G. P. M. S. Neves, A. C. Tomé, A. M. S. Silva, J. A. S. Cavaleiro, M. V. Martínez-Díaz, T. Torres, G. M. A. Rahman, J. Ramey, D. M. Guldi. *Eur. J. Org. Chem.*, **2006**, 257. b) A. R. M. Soares, M. V. Martínez-Díaz, A. Bruckner, A. M. V. M. Pereira, J. P. C. Tomé, C. M. A. Alonso, M. A. F. Faustino, M. G. P. M. S. Neves, A. C. Tomé, A. M. S. Silva, J. A. S. Cavaleiro, T. Torres, D. M. Guldi, *Org. Lett.*, **2007**, *9*, 1557.
- ⁷⁰ D. González-Rodríguez, C. G. Claessens, T. Torres, S. Liu, L. Echegoyen, N. Vila, S. Novell, *Chem. Eur. J.*, **2005**, *11*, 3881
- ⁷¹ a) A. González, P. Vázquez, T. Torres, *Tetrahedron Lett.*, **1999**, *40*, 3263. b) A. González, P. Vázquez, T. Torres, *J. Organometallic Chem.*, **2001**, 637-639, 751.
- ⁷² a) A. Gouloumis, S. -G. Liu, P. Vázquez, L. Echegoyen, T. Torres, *Chem. Commun.*, **2001**, 399. b) A. Gouloumis, D. González-Rodríguez, P. Vázquez, T. Torres, S. Liu, L. Echegoyen, J. Ramey, G. L. Hug, D. M. Guldi, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, *128*, 12674.
- ⁷³ a) M. S. Rodríguez-Morgade, T. Torres, C. Atienza-Castellanos, D. M. Guldi, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, *128*, 1545. b) A. J. Jiménez, F. Spänig, M. S. Rodríguez-Morgade, K. Ohkubo, S. Fukuzumi, D. M. Guldi, T. Torres, *Org. Lett.*, **2007**, *9*, 2481.
- ⁷⁴ A. de la Escosura, M. V. Martínez-Díaz, D. M. Guldi, T. Torres, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, *128*, 4112.

conseguido organizarse a escala nanométrica.⁷⁵ También se han preparado sistemas dador-aceptor basados en subftalocianinas, unidas a fullereno C₆₀⁷⁶ y ferroceno.⁷⁷

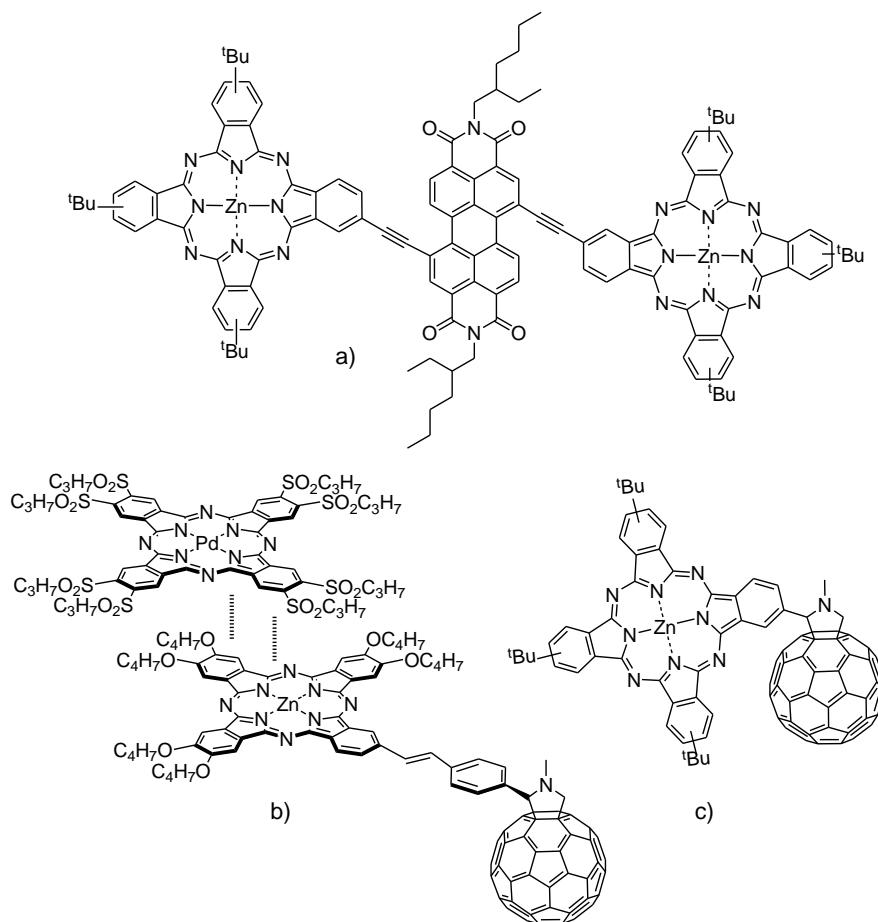


Figura 17. a) Tríada ftalocianina-perilendiimida; b) ensamblado supramolecular ftalocianina-fullereno; c) díada covalente ftalocianina-fullereno.

⁷⁵ D. M. Guldi, A. Gouloumis, P. Vázquez, T. Torres, V. Georgakilas, M. Prato, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 5811.

⁷⁶ a) D. González-Rodríguez, T. Torres, D. M. Guldi, J. Rivera, L. Echegoyen, *Org. Lett.*, **2002**, 4, 335. b) D. González-Rodríguez, T. Torres, D. M. Guldi, J. Rivera, M. A. Herranz, L. Echegoyen, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126, 6301. c) R. S. Iglesias, C. G. Claessens, T. Torres, G. M. A. Rahman, D. M. Guldi, *Chem. Commun.*, **2005**, 2113. d) R.S. Iglesias, C.G. Claessens, G.M. Aminur-Rahman, M.A. Herranz, D.M. Guldi, T. Torres, *Tetrahedron*, **2007**, 63, 12396.

⁷⁷ D. González-Rodríguez, T. Torres, M. M. Olmstead, J. Rivera, M. A. Herranz, L. Echegoyen, C. Atienza-Castellanos, D. M. Guldi. *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, 128, 10680.

Como ya se indicó en la introducción, las ftalocianinas pueden desempeñar una labor importante como componentes activos en las células solares orgánicas, por su capacidad para funcionar como antenas para la captación de luz y como unidades dadoras de electrones. En nuestro grupo, se han sintetizado ftalocianinas adecuadamente funcionalizadas para ser ancladas a TiO₂ y ZrO₂ en la preparación de células solares sensibilizadas por colorantes⁷⁸ (*Figura 18a*). Por su parte, algunos de los sistemas ftalocianina-fullereno anteriormente indicados se han utilizado en la preparación de células totalmente orgánicas. Por ejemplo, una díada ftalocianina-fullereno (*Figura 17c*) como fase activa,⁷⁹ o bien en mezclas ftalocianina-fullereno con polímeros conductores.⁸⁰ También se han preparado polímeros con unidades de ftalocianina y fullereno en su estructura (*Figura 18b*).⁸¹

⁷⁸ a) E. Palomares, M. V. Martínez-Díaz, S. A. Haque, T. Torres, J. R. Durrant, *Chem. Commun.*, **2004**, 2112. b) A. Morandeira, I. López-Duarte, M. V. Martínez-Díaz, B. O'Regan, C. Shuttle, N. A. Haji-Zainulabidin, T. Torres, E. Palomares, J. R. Durrant, *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, *129*, 9250. c) J.-J. Cid, J.H. Yum, S.-R. Jang, M.K. Nazeeruddin, E. Martínez-Ferrero, E. Palomares, J. Ko, M. Grätzel, T. Torres, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2007**, *46*, 8358.

⁷⁹ M. A. Loi, P. Denk, H. Hoppe, H. Neugebauer, C. Winder, D. Meissner, C. Brabec, N.S. Sariciftci, A. Gouloumis, P. Vázquez, T. Torres, *J. Mater. Chem.*, **2003**, *13*, 700.

⁸⁰ H. Neugebauer, M. A. Loi, C. Winder, N. S. Sariciftci, G. Cerullo, A. Gouloumis, P. Vázquez, T. Torres, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, **2004**, *83*, 201

⁸¹ a) M.V. Martínez-Díaz, S. Esperanza, A. de la Escosura, M. Catellani, S. Yunus, S. Luzzati, T. Torres, *Tetrahedron Lett.*, **2003**, *44*, 8475. b) A. de la Escosura, M. V. Martínez-Díaz, T. Torres, R. H. Grubbs, D. M. Guldi, H. Neugebauer, C. Winder, M. Drees, N. S. Sariciftci, *Chem. Asian. J.*, **2006**, *1-2*, 148.

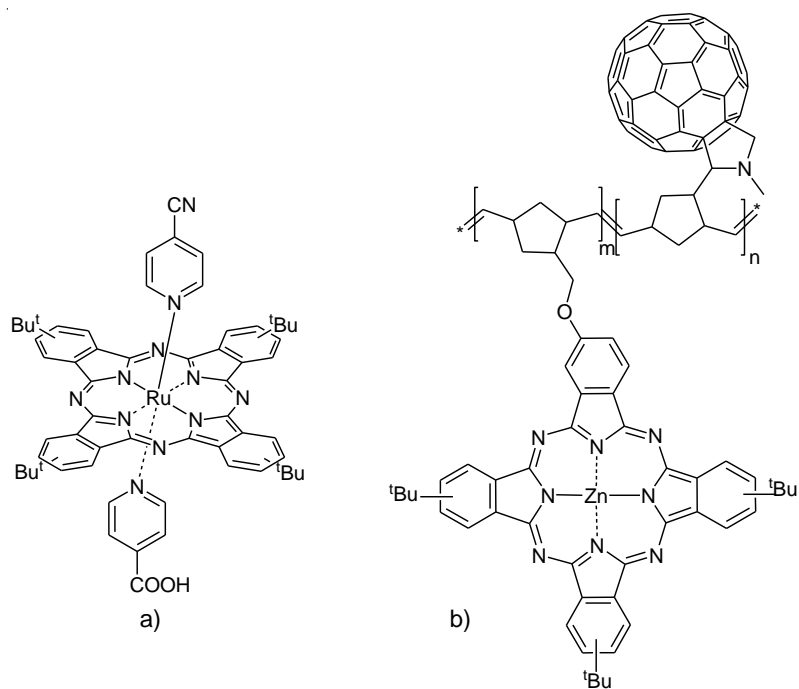


Figura 18. a) Ftalocianina de rutenio sustituida en posición axial con grupos COOH para su anclaje a TiO_2 ; b) polinorborneno con moléculas de fullereno y ftalocianina en su estructura.

Objetivos

El objetivo del presente trabajo es la síntesis y caracterización fotofísica de sistemas basados en ftalocianinas, con carácter dador-aceptor y portadores de subunidades electro- y/o fotoactivas, como fullereno y nanotubos de carbono. Los objetivos concretos son los siguientes:

1. Preparación de díadas ftalocianinato de Ti (IV) – fullereno

El primer objetivo de esta tesis recae en la síntesis y el estudio de las propiedades fotofísicas de nuevas díadas ftalocianinato de Ti (IV)-[60]fullereno. Más específicamente, se prepararán sistemas como los de la *Figura 19* para evaluar las ventajas de la coordinación axial de la unidad fullerénica sobre el anillo de ftalocianina en el proceso de transferencia electrónica. Asimismo se pretende determinar la influencia de la sustitución en la periferia del anillo de ftalocianina en el tiempo de vida del par ión radical fotoinducido $Pc^{\cdot+}-C_{60}^{\cdot-}$.

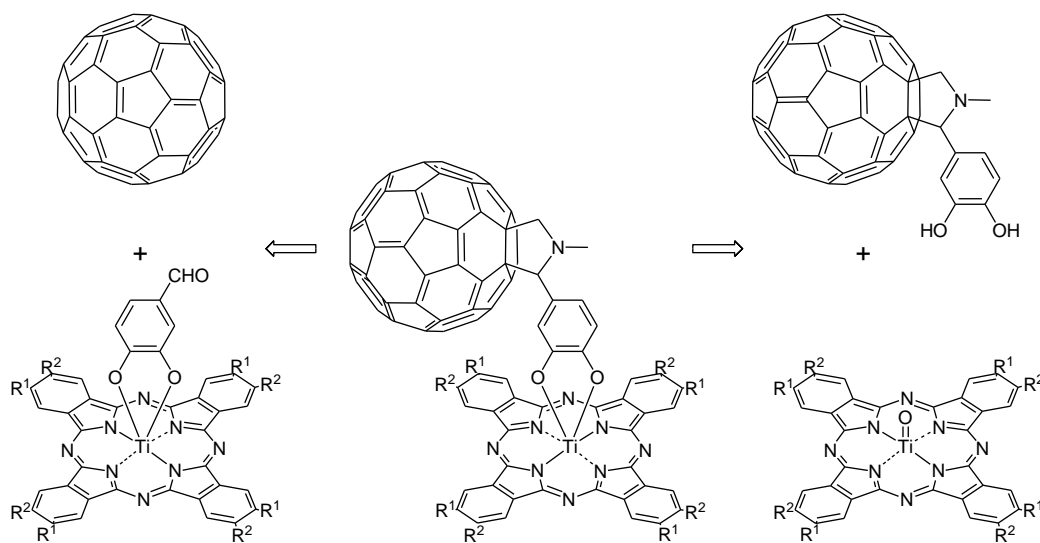


Figura 19. Esquema retrosintético de díadas de ftalocianina-fullereno.

También se pretenden preparar díadas de bisftalocianinatos de lantánidos-fullereno. Los bisftalocianinatos de lantánidos son excelentes candidatos para ser unidos a moléculas aceptoras ya que ellos presentan potenciales de oxidación inferiores a los de otras ftalocianinas convencionales. Basándonos en este hecho, se propone la preparación de una serie de díadas bisftalocianinato-fullereno y así comparar su comportamiento como sistema dador-aceptor en función del catión Ln (III) situado entre las dos ftalocianinas.

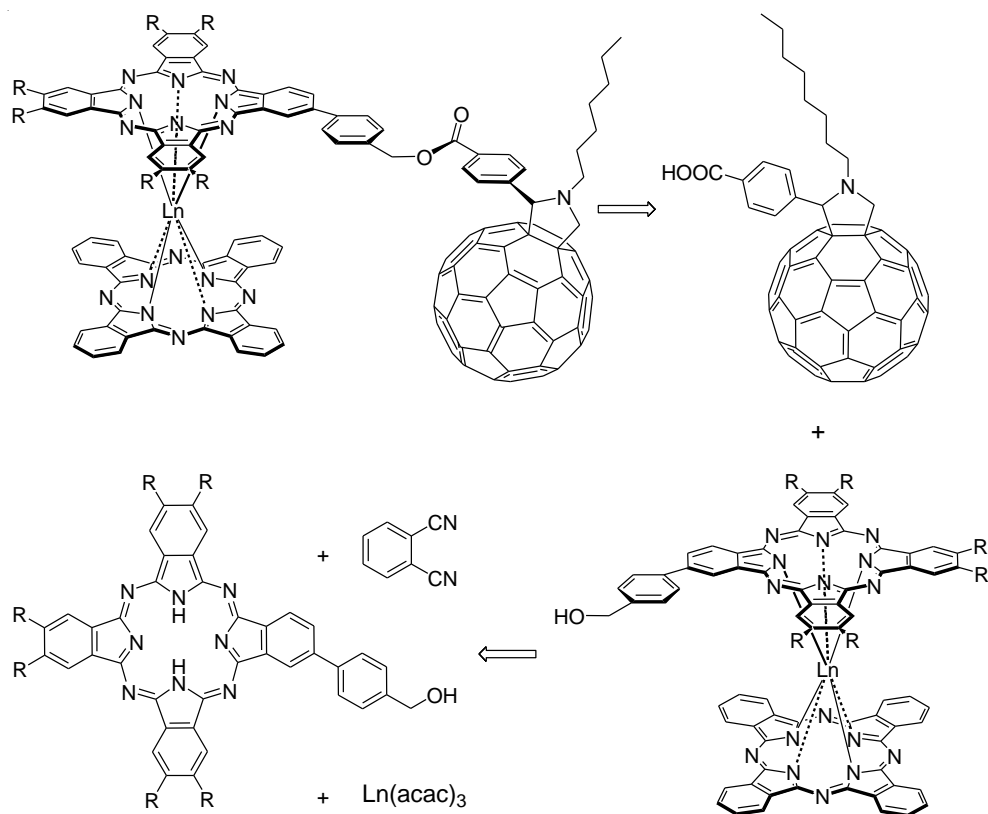


Figura 20. Esquema retrosintético de las díadas bisftalocianina-fullereno.

Se pretenden preparar estas díadas según el esquema retrosintético indicado en la Figura 20, por reacción del fullereno adecuadamente funcionalizado y la correspondiente bisftalocianina, que se preparará en dos etapas a partir de una ftalocianina libre preformada sobre la que se inducirá la formación de la segunda ftalocianina componente del bisftalocianinato. Asimismo, se estudiará el comportamiento fotofísico de estos sistemas.

2. Preparación de sistemas nanotubo-ftalocianina

Igualmente, pretendemos abordar la síntesis de otros sistemas dador-aceptor utilizando ftalocianinas como unidades dadoras y nanotubos de carbono de pared sencilla (SWNT) como unidadesceptoras, debido al creciente auge que ha experimentado su estudio dentro del campo de la nanotecnología en los últimos años.

La naturaleza de la unión entre la unidad dadora y aceptora es de gran importancia, ya que controla la distancia entre ambas unidades, así como el mecanismo por el cual ocurre la transferencia electrónica y la velocidad del proceso de recombinación, por lo que nos propusimos la preparación y el estudio fotofísico de estos sistemas con uniones de distinta naturaleza.

a) Unión covalente

Se pretenden preparar sistemas ftalocianina-nanotubo unidos covalentemente por distintos tipos de espaciadores (*Figura 21*). Para ello, se funcionalizará la superficie de los nanotubos empleando aproximaciones descritas en la bibliografía, como la adición 1,3-dipolar de iluros de azometino, o la adición de especies radicálicas. La reacción de los SWNT adecuadamente funcionalizados con diferentes sustituyentes (S) portadores de grupos reactivos, permitirá la incorporación de ftalocianinas, portadoras asimismo de los grupos funcionales necesarios y de sustituyentes lipófilos que aportarán solubilidad al sistema. Se llevará a cabo una comparación de la eficacia en la funcionalización de nanotubos con ftalocianinas, empleando distintas metodologías sintéticas, así como un estudio de la influencia del tipo de espaciador en las propiedades fotofísicas de estos materiales híbridos.

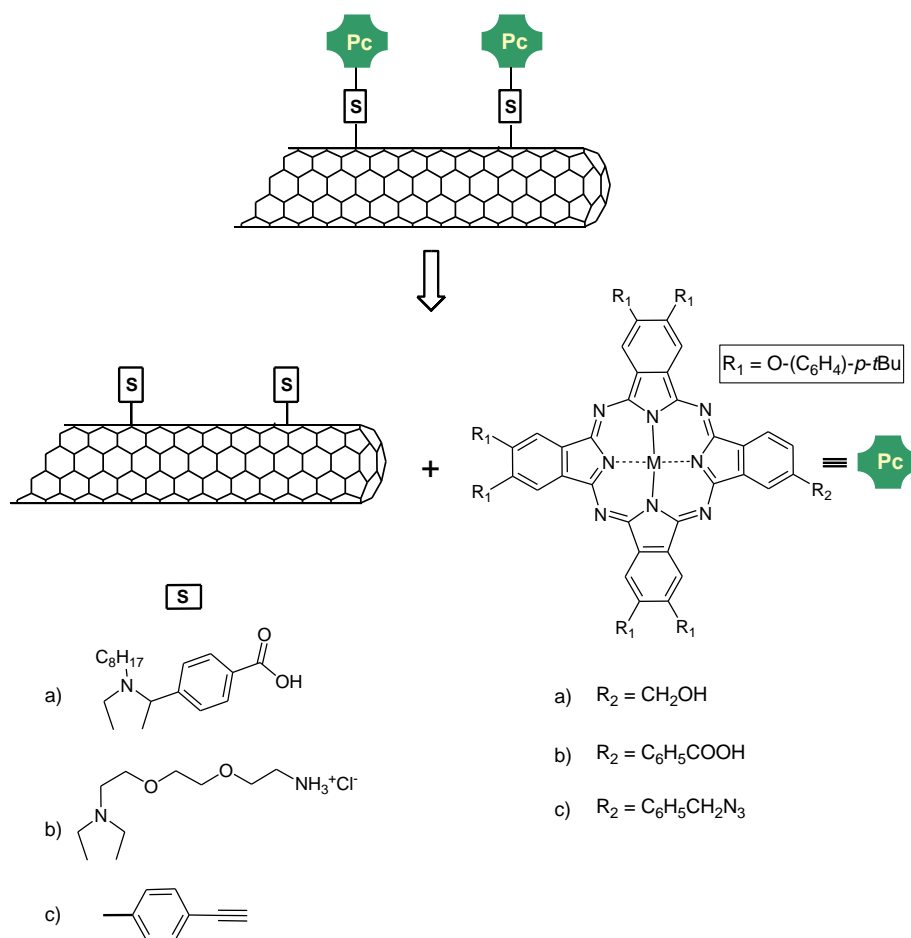


Figura 21. Representación esquemática de los sistemas SWNT-Pc unidos covalentemente.

b) Interacción supramolecular

También se pretenden preparar sistemas SWNT-Pc en los que la unión entre las unidades electroactivas se produzca no ya a través de un espaciador unido mediante enlace covalente, sino de una molécula aromática como es el pireno, que daría lugar a interacciones π - π con las paredes de los nanotubos y permitiría la obtención de sistemas supramoleculares como los de la *Figura 22*. En estos sistemas, el esqueleto de los nanotubos no se vería modificado y, por tanto, mantendría sus propiedades electrónicas, por lo que el estudio de su interacción con las ftalocianinas y su comparación con los sistemas anteriores resulta muy interesante.

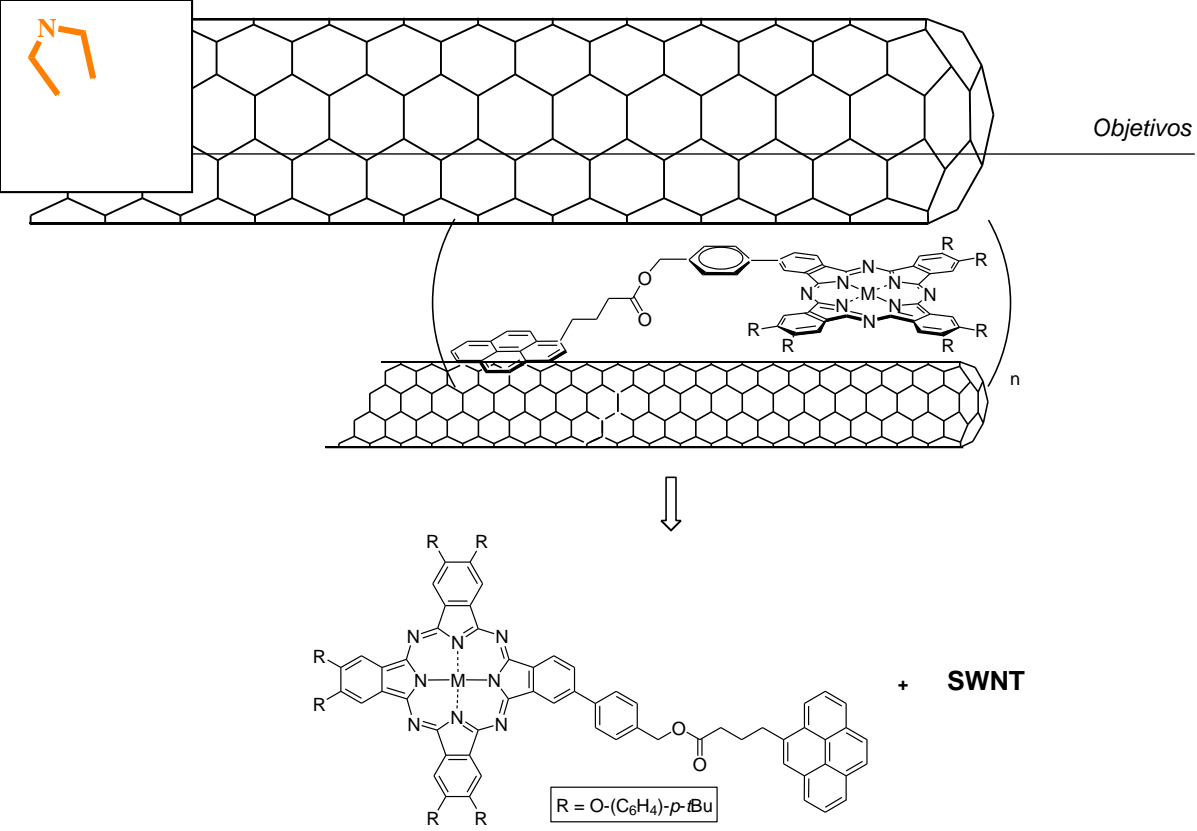


Figura 22. Esquema retrosintético de los sistemas SWNT-Pc supramoleculares.

*Capítulo 1. Díadas
ftalocianina - fullereno*

1.1. Introducción

El sol, fuente de vida y origen de las demás formas de energía que el hombre ha utilizado desde los albores de la historia, puede satisfacer todas nuestras necesidades, si aprendemos cómo aprovechar de forma racional la luz que continuamente derrama sobre el planeta. Ha brillado en el cielo desde hace unos cinco mil millones de años, y se calcula que todavía no ha llegado ni a la mitad de su existencia. Durante el presente año arrojará sobre la Tierra cuatro mil veces más energía que la que vamos a consumir. España, por su privilegiada situación y climatología, se ve particularmente favorecida respecto al resto de los países de Europa, ya que sobre cada metro cuadrado de su suelo inciden al año unos 1500 Kw/h de energía. Esta energía puede aprovecharse directamente, o bien ser convertida en otras formas útiles como, por ejemplo, en electricidad. No sería racional no intentar aprovechar por todos los medios técnicamente posibles esta fuente de energía gratuita, limpia e inagotable, que puede liberarnos definitivamente de la dependencia del petróleo o de otras alternativas poco seguras, contaminantes o, simplemente, agotables. Es de vital importancia por tanto, proseguir con el desarrollo de la investigación sobre la conversión artificial de la energía solar para conseguir las condiciones que la hagan definitivamente competitiva a escala planetaria.

1.1.1. La fotosíntesis en las bacterias

En la fotosíntesis, la energía luminosa es transformada eficientemente en energía química mediante procesos de excitación y transferencia electrónica en cascada. La separación de carga en los organismos fotosintéticos ocurre en pigmentos proteínicos complejos ligados a las membranas, conocidos como centros de reacción.⁸² Durante los últimos 30 años se han aislado un gran número de centros de reacción de bacterias púrpura, y se han empleado gran variedad de técnicas físicas, como la espectroscopía de estados transitorios o la resonancia magnética para determinar la termodinámica y la cinética de los procesos de transferencia electrónica fotoinducida en estas proteínas. En 1984 se consiguió la estructura cristalina del centro de reacción proteínico de *Rp. viridis*, y posteriormente el de *Rb. sphaeroides* (Figura 23), del que se han obtenido mayor cantidad de datos físicos.

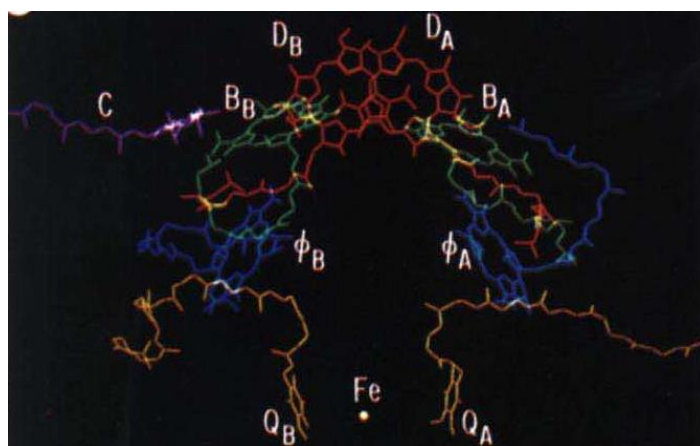


Figura 23. Esquema del centro fotosintético de reacción de *Rb. sphaeroides*.

En un primer paso, la luz del sol es absorbida por diferentes moléculas de clorofila estratégicamente embebidas en una matriz proteínica fuera de la membrana citoplasmática.⁸³ El par (DB-DA) es un dímero no covalente de moléculas de clorofila

⁸² La determinación de la estructura tridimensional de un centro fotosintético de reacción por J. Deisenhofer, R. Huber y H. Michael fue reconocido con el premio Nobel en 1989. Para más información, ver: a) G. Gingras en *The Photosynthetic Bacteria* (Eds.: R.K. Clayton, W.R. Sistrom), Elsevier, Amsterdam, **1988**. b) A.J. Chirico, J.P. Allen, G. Feher, R. Huber, E.J. Lous, M.L. Paddock, *Biochemistry* **1994**, 33, 4584.

⁸³ a) G. Feher, J.P. Allen, M.Y. Okamura, D.C. Rees, *Nature* **1989**, 339, 111. b) J. Deisenhofer, H. Michael, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, 28, 829. c) R. Huber, *Angew. Chem. Int. Ed.*

con un acoplamiento electrónico fuerte. Este acoplamiento causa un desplazamiento hacia el rojo de la absorción y, consecuentemente, la excitación de los cromóforos macrocíclicos del centro de reacción, lo que da como resultado la transferencia de energía hacia el dímero. Por lo tanto el par (DB-DA) actúa como sumidero de toda la energía recogida por la antena receptora de luz formada por el resto de moléculas de clorofila.

En un segundo paso, una vez que se forma el estado excitado del dímero DB-DA, éste se desactiva rápidamente mediante procesos de transferencia electrónica gradual, a través de la clorofila BA, para generar el par radical $DA^{\bullet+} - \Phi_A^{\bullet-}$. El electrón, posteriormente puede ser transferido a través de la membrana desde $\Phi_A^{\bullet-}$ a la quinona A (QA) y más tarde a la quinona B (QB), dando lugar al par radical $DA^{\bullet+} - QB^{\bullet-}$. En conjunto, la secuencia de procesos de transferencia electrónica rápidos y eficientes, que desplazan un electrón del par DB-DA, da como resultado un par radical perfectamente aislado tanto espacial como electrónicamente.

La excitación del centro fotosintético de reacción por otro fotón finalmente induce la reducción de la semiquinona $QB^{\bullet-}$ a QB^{2-} , que captura dos protones del medio citoplasmático para dar QBH_2 . Este mecanismo es responsable de la generación de un gradiente de protones entre ambas partes de la membrana citoplasmática. La energía recogida por el paso de los protones a través de la membrana para compensar este gradiente, se emplea para la síntesis de moléculas (ATP, NADPH), que almacenan la energía que se usará para las reacciones bioquímicas sucesivas.

Engl. **1989**, 28, 848. d) The Photosynthetic Reaction Center (Eds.: J. Deisenhofer, J.R. Norris), Academic Press, New York, 1993. e) Molecular Mechanics of Photosynthesis (Ed.: R.E. Blankenship), Blackwell Science, **2002**.

1.1.2. Transferencia electrónica fotoinducida en sistemas artificiales

En un intento de imitar de manera artificial este mecanismo de conversión de la energía, elegante aunque complejo, se han sentado las bases de un nuevo campo de investigación en el que cabe el diseño, la síntesis y el estudio fotofísico de sistemas moleculares formados por las unidades electrónicamente activas adecuadas.⁸⁴

En su versión más simplificada, estos sistemas se pueden representar en la forma de díada D-(E)-A (Figura 24), donde A y D son componentes moleculares aceptores y dadores de electrones respectivamente, que están conectados mediante un espaciador E a través de interacciones covalentes o no covalentes.

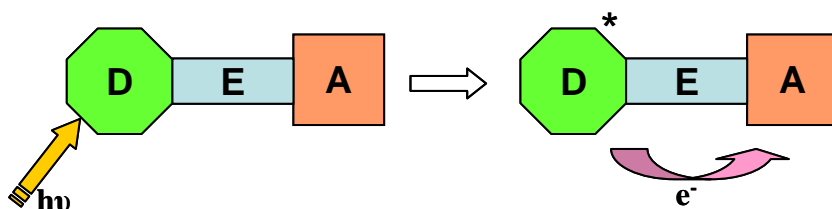


Figura 24. Díadas fotoactivas dador (electrónico) – espaciador - aceptor (electrónico).

Después de la absorción de la luz por parte de la unidad dadora o aceptora, la energía se almacena en un estado excitado del sistema. Posteriormente pueden tener lugar varios procesos exérgicos entre los componentes de este tipo de supermoléculas (Figura 25),⁸⁵ de los cuales los más importantes son la transferencia electrónica y la transferencia de energía. En el primero, la energía de excitación induce

⁸⁴ a) *Photoinduced Electron Transfer* (Eds.: M.A. Fox, M. Chanon), Elsevier, Amsterdam, **1988**.
 b) V. Balzani, F. Scandola, *Supramolecular Photochemistry*, Ellis Horwood, Chichester, **1991**.
 c) S. Speiser, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 1953. d) J.G. Calbert, *Photochemistry*, Wiley, **1996**. e) D. Gust, *Nature*, **1997**, *386*, 21. f) *Electron Transfer in Chemistry Vol. I-IV* (Ed., V. Balzani), Wiley-VCH, Weinheim, **2001**.

⁸⁵ En ref. 84b, se define supermolécula como una molécula constituida de varias unidades cuyas propiedades (fotofísicas, electroquímicas, de complejación, etc.) difieren de la superposición de las propiedades de cada una de esas unidades.

la generación de un estado de separación de carga (SC) que puede ser empleado en última instancia para generar trabajo útil.⁸⁶

El principal objetivo dentro de esta área de investigación es comprender cómo se pueden optimizar algunos factores, tales como la naturaleza, el acoplamiento electrónico o la disposición estructural de los componentes, para conseguir la formación eficiente del par radical con propiedades mejoradas. En un segundo nivel, el ensamblado de estos sistemas en estructuras organizadas, puede dar lugar a la conversión de la energía solar en otras fuentes de energía, como química,⁸⁷ eléctrica, etc.

Dentro de este contexto, los requisitos necesarios que deben cumplir los sistemas moleculares para ser aplicados en la conversión de la energía solar, son los siguientes:

- El sistema debe presentar coeficientes altos de extinción en la parte visible del espectro.
- Los rendimientos cuánticos para los procesos de separación de carga deben ser máximos, con el fin de que no se pierda la energía de excitación.
- Por el mismo motivo, la energía del nivel del estado de separación de carga debe estar lo más próxima posible a la del estado excitado inicial, ya que esto determina la cantidad de trabajo útil que es capaz de generar el sistema.
- En último lugar, el tiempo de vida del par radical debe ser lo suficientemente largo ($>1 \mu\text{s}$) como para ser capaz de generar trabajo químico.

⁸⁶ a) H. Kurreck, R. Huber, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 849. b) D. Gust, T.A. Moore, A.L. Moore, *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 40. c) H. Dürr, S. Bossmann, *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 905. d) H. Imahori, S. Fukuzumi, *Adv. Funct. Mater.* **2004**, *14*, 525.

⁸⁷ a) D. Gust, T.A. Moore, A.L. Moore, S.-J. Lee, E. Bittersmann, D.K. Luttrull, A.A. Rehms, J.M. DeGraziano, X.C. Ma, F. Gao, R.E. Belford, T.T. Trier, *Science* **1990**, *248*, 199. b) I.M. Bennett, H.M.V. Farfano, F. Bogani, A. Primak, P.A. Liddell, L. Otero, L. Sereno, J.J. Silber, A.L. Moore, T.A. Moore, D. Gust, *Nature*, **2002**, *420*, 398. c) P.A. Liddell, G. Kodis, J. Andreasson, L. de la Garza, S. Brandyopadhyay, R.H. Mitchell, T.A. Moore, A.L. Moore, D. Gust, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, *126*, 4803.

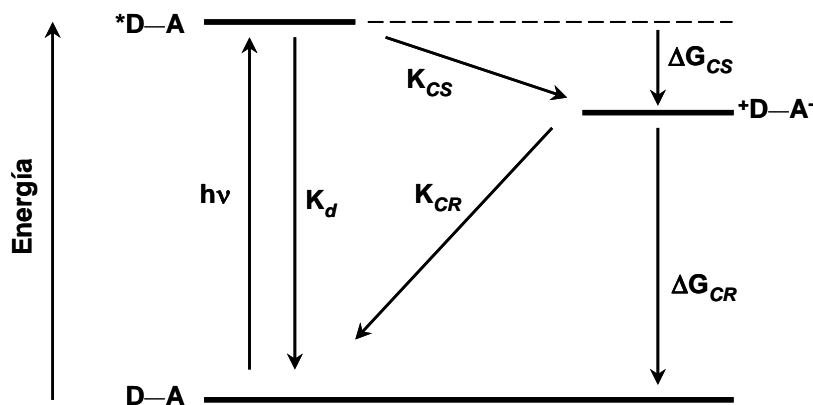


Figura 25. Diagrama de energía donde se muestran los posibles caminos en un proceso de separación de cargas fotoinducido entre un dador (D) y un aceptor (A). K_i son las constantes de velocidad de los procesos correspondientes (CS: transferencia de carga, CR: recombinación de carga, d: desactivación), mientras que ΔG_i indica la diferencia de energía libre de Gibbs asociada a cada proceso.

Aunar todos estos requisitos en un sistema dador-aceptor requiere un gran conocimiento de los mecanismos fundamentales de los procesos de transferencia electrónica (TE). Aunque la TE es la más fundamental de todas las reacciones químicas, no es en absoluto simple. Por este motivo, durante las últimas décadas se han modificado un gran número de factores estructurales sobre las primeras díadas fotosintéticas artificiales, con el fin de conseguir una mejora de la transferencia electrónica.

1.1.3. Díadas ftalocianina-[60]fullereno

A lo largo del proceso de optimización de las díadas sintéticas, se han ido ajustando los niveles energéticos de las moléculas dadoras yceptoras para aumentar así las velocidades de los procesos de transferencia y para estabilizar los estados de separación de carga.

Algunas de las unidades aceptoras de electrones que se han usado en centros de reacción artificiales son las quinonas⁸⁸ (empleadas desde siempre por la naturaleza), el perileno bisimida (PBI),^{73a,b,89} derivados de tetraciano-*p*-quinodimetano (TCNQ),⁹⁰ C₆₀ fullereno⁹¹ y últimamente los nanotubos de carbono.⁹² Como unidades dadoras de electrones, se han estudiado varias moléculas electroactivas: ferroceno,^{71,77,93} derivados de anilina, tetratíafulvaleno (TTF),⁹⁴ complejos metálicos con bipyridina,⁹⁵ y sistemas π -conjugados tales como oligómeros,⁹⁶ porfirinas⁹⁷ o ftalocianinas y análogos.^{67,76,98}

-
- ⁸⁸ a) M.R. Wasielewski, *Chem. Rev.*, **1992**, *34*, 435. b) H. Tsue, H. Imahori, T. Kaneda, Y. Tanaka, T. Okada, K. Tamaki, Y. Sakata, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 2279. c) S. Fukuzumi, K. Okamoto, H. Imahori, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 620. d) H. Imahori, H. Yamada, D.M. Guldi, Y. Endo, A. Shimomura, S. Kundu, K. Yamada, T. Okada, Y. Sakata, S. Fukuzumi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2450.
- ⁸⁹ a) J. van Herrikhuyzen, A. Syamakumary, A.P.H.J. Schening, E.W. Meijer, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 10021. b) X. Li, L.E. Sinks, B. Rybtchinski, M.R. Wasielewski, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 10810. c) A. Prodi, C. Chiorboli, F. Scandola, E. Iengo, E. Alessio, R. Dobrawa, F. Würthner, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 1454. d) S. Fukuzumi, K. Ohkubo, J. Ortiz, A.M. Gutiérrez, F. Fernández-Lázaro, A. Sastre-Santos, *Chem. Commun.* **2005**, 3814.
- ⁹⁰ N. Martin, J.L. Segura, C. Seoane, *J. Mater. Chem.* **1997**, *7*, 1661.
- ⁹¹ T. Konishi, A. Ikeda, S. Shinkai, *Tetrahedron* **2005**, *61*, 4881; y las referencias allí citadas.
- ⁹² *Carbon Nanotubes : Properties and Applications*. (Ed.: M.J. O'Connell); CRC Press LLC, Boca Raton, Fla, **2006**.
- ⁹³ a) D.M. Guldi, M. Matini, G. Scorrano, M. Prato, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 8363. b) F. Hauke, A. Hirsch, S.-G. Liu, L. Echegoyen, A. Swartz, C. Luo, D.M. Guldi, *Chem. Phys. Chem.* **2002**, *3*, 195. c) M.E. Zandler, P.M. Smith, M. Fujitsuka, O. Ito, F. S'Souza, *J. Org. Chem.*, **2002**, *67*, 9122.
- ⁹⁴ a) J.L. Segura, N. Martin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 1372. b) D.F. Perepichka, M.R. Bryce, C. Pearson, M.C. Petty, E.J.L. McInnes, J.P. Zhao, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2003**, *42*, 4636. c) J.O. Jeppensen, M.B. Nielsen, J. Becher, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 5115.
- ⁹⁵ a) J.-P. Sauvage, J.-P. Collin, J.-C. Chambron, S. Gillerez, C. Coudret, V. Balzani, F. Barigelletti, L. De Cola, L. Flamigni, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 993. b) Y.-Z. Hu, S. Tsukiji, S. Shinkai, S. Oishi, I. Hamachi, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *10*, 2314. d) A. González-Cabello, P. Vázquez, T. Torres, D.M. Guldi, *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 8635. e) K. Kils, E.I. Mayo, B.S. Brunshwig, H.B. Gray, N.S. Lewis, J.R. Winkler, *J. Phys. Chem. B*, **2004**, *108*, 15640.

Los fullerenos han sido ampliamente usados como unidades fotoactivas en díadas, tríadas y políadas fotoactivas del tipo D-E-A.^{97h,99} En contraste con su poca capacidad de formar cationes estables, los fullerenos presentan buena capacidad de aceptar electrones: el C₆₀ y sus derivados pueden aceptar hasta seis electrones en un medio aprótico,¹⁰⁰ siendo su primer potencial de reducción similar al de las quinonas, las parejas biológicas redox implicadas en los procesos fotosintéticos naturales. Los derivados de fullereno también han sido acoplados a grupos dadores de electrones en díadas donde el fullereno además actúa como el fotosensibilizador primario. Sin embargo, las insuficientes propiedades absorbentes del fullereno en la región del visible han propulsado el desarrollo de díadas D-E-C₆₀ donde la función principal de cromóforo va asociada a la unidad D más que al fullereno.

Se han usado porfirinas⁹⁷ y ftalocianinas^{67,74,98} como dadores/cromóforos en dichos sistemas debido a la combinación extraordinaria de propiedades fotofísicas y

⁹⁶ a) *Electronic Materials: The Oligomeric Approach* (Eds.: K. Müllen, G. Wegner), Wiley-VCH, Weinheim, **1998**. b) D.M. Guldi, A. Swartz, C. Luo, R. Gómez, J.L. Segura, N. Martín. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 10875.

⁹⁷ a) F. Li, S.I. Yang, Y. Ciringh, J. Seth, C.H. Martín, D.L. Singh, D. Kim, R.R. Birge, D.F. Bocian, D. Holten, J.S. Lindsey, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 10001. b) F. D'Souza, G.R. Deviprasad, M.E. Zandler, M.E. El-Khouly, M. Fujitsuka, O. Ito, *J. Phys. Chem. B.*, **2002**, *106*, 4952. c) S. Fukuzumi, K. Ohkubo, O. Wenbo, Z. Ou, J. Shao, K.M. Kadish, J.A. Jutchison, K.P. Ghiggino, P.J. Sentic, M.J. Crossley, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 14984. d) L.R. Sutton, M. Scheloske, K.S. Pirner, A. Hirsch, D.M. Guldi, J.P. Gisselbrecht, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 10370. e) M.-S. Choi, T. Yamazaki, I. Yamazaki, T. Aida, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 150. f) D.M. Guldi, F. Giacalone, G. de la Torre, J.L. Segura, N. Martin, *Chem. Eur. J.*, **2005**, *11*, 7199. g) G. de la Torre, F. Giacalone, J.L. Segura, N. Martin, D.M. Guldi, *Chem. Eur. J.*, **2005**, *11*, 1267. h) E.A. Ermilov, S. Tannert, T. Werncke, M.T.M. Choi, D.K.P. Ng, B. Röder, *Chem. Phys.* **2006**, *328*, 428. i) D.M. Guldi, G.M. Aminur Rahman, V. Sgobba, C. Ehli, *Chem. Soc. Rev.*, **2006**, *35*, 471 y las referencias allí citadas. j) A.S.D. Sandanayaka, Y. Araki, O. Ito, R. Chitta, S. Gadde, F. D'Souza, *Chem. Commun.*, **2006**, 4327.

⁹⁸ a) F. D' Souza, O. Ito, *Coord. Chem. Rev.*, **2005**, *249*, 1410. b) M. Isosomppi, N.V. Tkachenko, A. Efimov, H. Vahasalo, J. Jukola, P. Vainiotalo, H. Lemmetyinen, *Chem. Phys. Lett.*, **2006**, *430*, 36.

⁹⁹ a) H. Imahori, Y. Sakata, *Adv. Mater.*, **1997**, *9*, 537. b) N. Martin, L. Sánchez, B. Illescas, I. Pérez, *Chem. Rev.*, **1998**, *98*, 2527. c) F. Diederich, M. Gómez-López, *Chem. Soc. Rev.*, **1999**, *28*, 263. d) S. Fukuzumi, D. K. Guldi en *Electron Transfer in Chemistry*, (Ed.: V. Balzani) vol 2, p. 270, Wiley-VCH, **2001**. e) M. D. Meijer, G. P. M. van Klink, G. van Koten, *Coord. Chem. Rev.*, **2002**, *230*, 141. f) M. Prato, *J. Mater. Chem.* **2002**, *12*. g) D.M. Guldi, N. Martín, *J. Mater. Chem.*, **2002**, *12*, 1978. h) *Fullerenes: Principles and Applications*, (Eds.: F. Langa, J.F. Nierengarten), RSC Publishing, **2007**.

¹⁰⁰ a) A. G. Avent, P. R. Birkett, M. Carano, A. D. Darwish, H. W. Kroto, J. O. López, F. Paolucci, S. Roffia, R. Taylor, N. Wachter, D. R. M. Walton, F. Zerbetto, *J. Chem. Soc. Perkin Trans.*, **2001**, *2*, 140. b) M. Carano, T. Da Ros, M. Fanti, K. Kordatos, M. Marcaccio, F. Paolucci, M. Prato, S. Roffia, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, *125*, 7139.

redox de estos compuestos. En particular, las ftalocianinas, que resultan atractivas por su similitud con los cromóforos naturales, son estables y permiten una gran disponibilidad sintética hacia variaciones estructurales y, por tanto, una gran flexibilidad en el diseño de sistemas D-E-A.

La investigación de los procesos de transferencia electrónica (TE) fotoinducida intramolecular en díadas porfirina-fullereno ha demostrado, en líneas generales, que, comparados con los sistemas análogos naturales porfirina-quinona, i) la separación de carga ocurre con una eficiencia mayor y ii) los estados de separación de carga tienen mayores tiempos de vida (*Figura 26*).

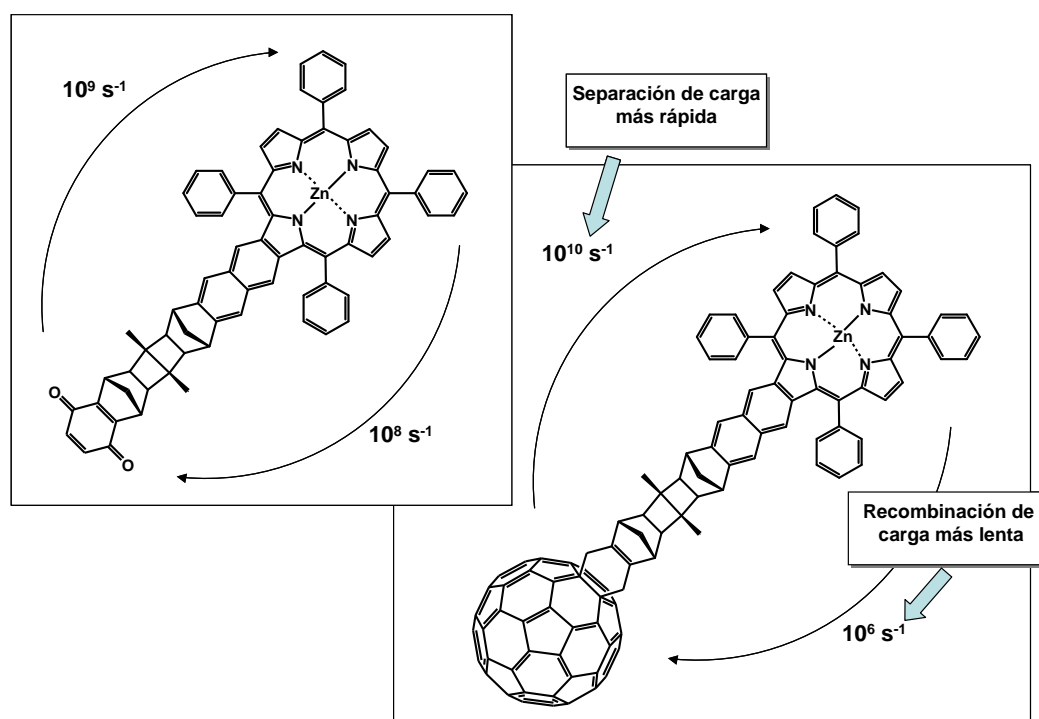


Figura 26. Velocidades de los procesos de separación de carga fotoinducida y subsiguiente recombinación en díadas basadas en metaloporfirina en disolución de benzonitrilo.

Tal comportamiento es el resultado de una combinación de dos características favorables de los fullerenos, comparadas con las quinonas: i) la curvatura de la superficie del fullereno permite un acoplamiento electrónico mejor entre la unidad aceptora y el puente hidrocarbonado y, en último lugar, con la unidad dadora (*Figura 26*), y ii) la menor energía de reorganización asociada a los fullerenos con respecto a

la mayoría de aceptores, como consecuencia de su gran tamaño y estructura rígida tanto en el estado fundamental como en el excitado y en los reducidos.

En este contexto, dentro de nuestro grupo así como en otros grupos de investigación, se han preparado recientemente diferentes sistemas formados por ftalocianinas unidas covalentemente a fullereno C_{60} . Aunque la primera díada Pc- C_{60} fue descrita por Hanack y Hirsch en 1995,¹⁰¹ no se determinó su potencial en procesos de transferencia electrónica fotoinducida hasta el año 2002, cuando en nuestro grupo se sintetizaron díadas H_2Pc-C_{60} y $ZnPc-C_{60}$ que fueron estudiadas en colaboración con el grupo del profesor D.M. Guldi (Figura 27).^{67b,72a}

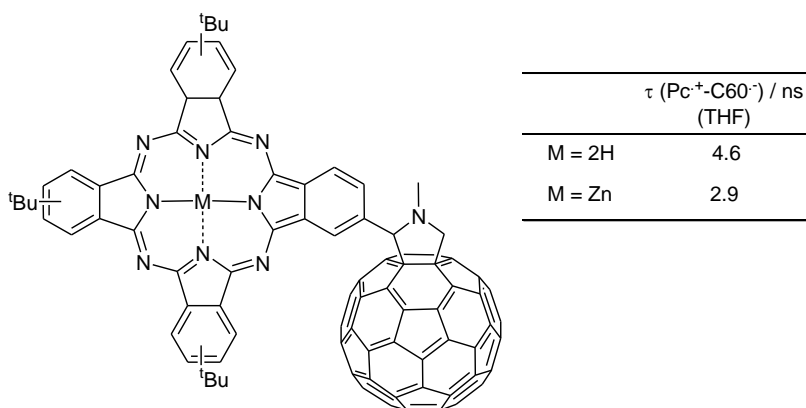


Figura 27. Díadas ftalocianina-fullereno MPC- C_{60} ($M = 2H, Zn$) y valores del tiempo de vida del par $Pc^{\bullet+}-C_{60}^{\bullet-}$.

Del análisis derivado de los datos electroquímicos, así como del espectro electrónico de absorción, se determinó una fuerte interacción entre las dos unidades en el estado fundamental. En el estado excitado, la fotoexcitación selectiva de la unidad de ftalocianina en las díadas H_2Pc-C_{60} y $ZnPc-C_{60}$, dio lugar a un fuerte decaimiento de la fluorescencia de la ftalocianina, que se asoció a un proceso de transferencia electrónica, debido a la ausencia de bandas de emisión para el C_{60} . De hecho, se encontraron bandas atribuibles al estado de separación de carga $Pc^{\bullet+}-C_{60}^{\bullet-}$, que confirmaron este proceso. La espectroscopía de estados transitorios, mediante el análisis del decaimiento de las huellas dactilares de $Pc^{\bullet+}$ y $C_{60}^{\bullet-}$ (alrededor de 550 y 860 nm para una y 1000 nm para el otro) permitió obtener los tiempos de vida, que resultaron estar en el rango de los nanosegundos.

¹⁰¹ T.G. Linssen, K. Durr, M. Hanack, A. Hirsch, *Chem. Commun.*, **1995**, 2056.

Posteriormente se han sintetizado nuevas díadas ftalocianina-fullereno, que han igualado o mejorado dichos valores.^{67,74,75} Un ejemplo son los derivados formados por unión supramolecular de una ftalocianina portadora de un éter corona y un fullereno portador de una cadena flexible con un resto amonio, que presentan tiempos de vida del orden de los microsegundos (Figura 28).^{67c,e} Sin embargo, todavía se necesitan valores mayores del tiempo de vida del estado de separación de carga, que hagan posible la incorporación de dichos sistemas en dispositivos fotovoltaicos. Persiguiendo este objetivo, en este capítulo se presentarán nuevas díadas ftalocianina-fullereno donde el ligando fullereno se coordina axialmente a la ftalocianina, así como nuevas díadas empleando ftalocianinas de lantánidos.

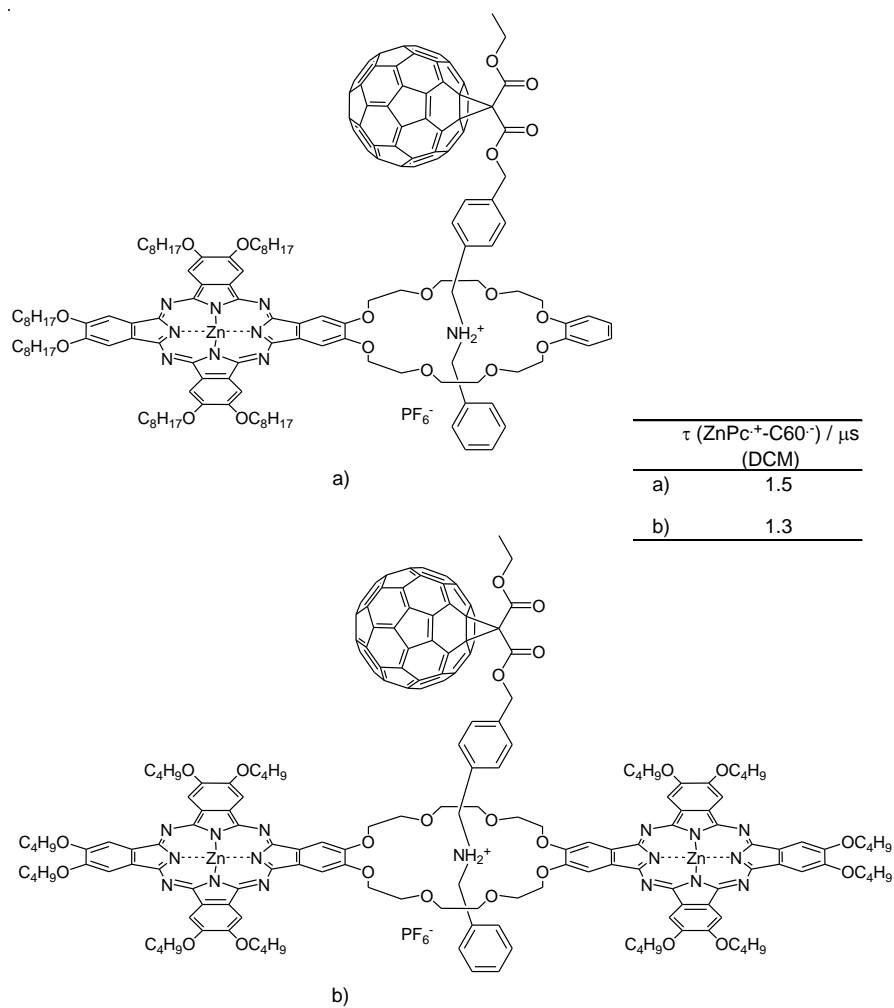


Figura 28. Ensamblados ftalocianina-fullereno supramoleculares.

1.2. Díadas ftalocianinato Ti (IV) – fullereno

1.2.1. Antecedentes

De entre los diferentes metales que se pueden coordinar al centro del macrociclo de ftalocianina, algunos de ellos como el Ti permiten la coordinación de ligandos adicionales en posición axial.

El autoensamblado asistido por metales se ha revelado recientemente como una herramienta importante mediante la cual se pueden preparar complejos variados y elaborados a partir de componentes relativamente simples, ya que proporciona la oportunidad de controlar las propiedades de un material a nivel molecular. En estos casos, las especies metalo-supramoleculares resultantes se caracterizan por las elevadas energías de asociación debidas a la formación de enlaces metal-ligando.^{59a,c,102}

Los ligandos catecol son unidades empleadas en química metalo-supramolecular de Ti (IV).^{102k,l} En concreto, en el campo de la generación del segundo armónico,^{37b,c} recientemente se han sintetizado en nuestro grupo una serie de *tert*-butilftalocianinas de Ti sustituidas en posición axial.^{65b} La introducción de un sustituyente en posición axial afecta de forma importante a la respuesta ONL de las ftalocianinas, ya que rompe la centrosimetría del macrociclo, con la aparición de un momento dipolar, y aporta a la molécula un carácter octupolar. Además, la sustitución

¹⁰² a) J.-M. Lehn, *Supramolecular Chemistry-Concepts and Perspectives*, VCH, Weinheim, **1995**. b) E.C. Constable, *Prog. Inorg. Chem.*, **1994**, *42*, 67. c) C. Piguet, G. Bernardinelli, G. Hopfgartner, *Chem. Rev.*, **1997**, *97*, 2005. d) R.W. Saalfrank, I. Bernt, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, **1998**, *3*, 407. e) A.F. Williams, *Pure Appl. Chem.*, **1996**, *68*, 1285. f) C. Dietrich-Buchecker, G. Rapenne, J.P. Sauvage, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *186*, 167. g) M. Fujita, *Acc. Chem. Res.*, **1999**, *32*, 53. h) B. Olenyuk, A. Fechtenkotter, P.J. Stang, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1998**, 1707, i) D.L. Caulder, K.N. Raymond, *Acc. Chem. Res.*, **1999**, *32*, 975. j) M.J. Hannon, C.L. Painting, E.A. Plummer, L.J. Childs, N.W. Alcock, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 2225. k) M. Albrecht, *Chem. Soc. Rev.* **1998**, *27*, 281. l) M. Albrecht, I. Jansen, J. Runsink, G. Raabe, P. Weis, R. Fröhlich, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, *43*, 6662.

con grupos voluminosos en posición axial, como los catecolatos sustituidos, ayuda a evitar la agregación de los macrociclos.

En nuestro grupo de investigación se ha preparado además una ftalocianina de Ti sustituida con grupos *tert*-butilo en la periferia, y un carboxicatecol en la posición axial, que permitió el anclaje a óxido de titanio nanocrystalino, así como su estudio en células solares sensibilizadas por colorantes.^{78a}

Con la intención de estudiar la interacción entre el anillo de ftalocianina y el fullereno a través de la posición axial en procesos de transferencia electrónica fotoinducida, y de compararla con la de las díadas ftalocianina-fullereno covalentes y supramoleculares anteriormente descritas, se abordó la síntesis de las dos díadas representadas en la Figura 29. La presencia de distintos sustituyentes en el anillo de Pc permitirá determinar la influencia del carácter electrónico de los mismos en la velocidad de los procesos de separación y recombinación de carga.

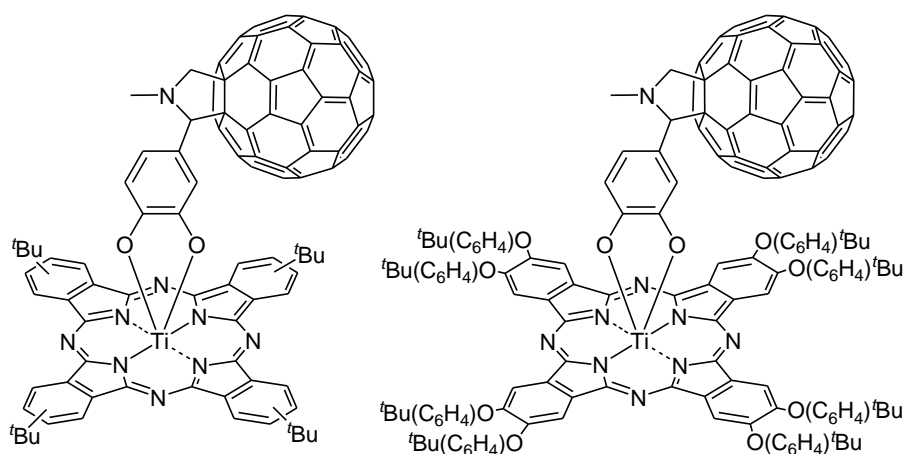
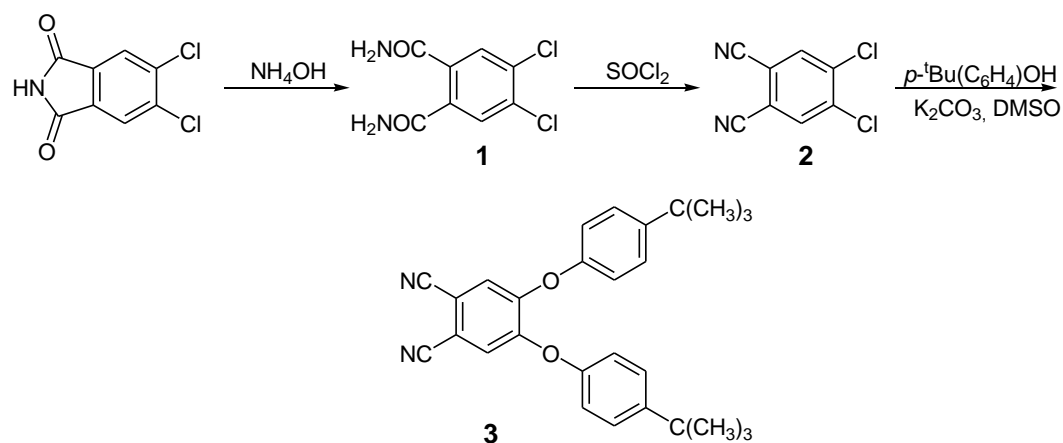


Figura 29. Díadas ftalocianinato Ti (IV)-fullereno.

1.2.2 Resultados y discusión

1.2.2.1 Síntesis de ftalonitrilos precursores

La ruta sintética para la preparación del 4,5-bis(*p*-*tert*-butilfenoxi)-1,2-dicianobenceno¹⁰³ (**3**) se muestra en el *Esquema 1*.



Esquema 1. Síntesis de 4,5-bis(p-tert-butilfenoxi)-1,2-dicianobenceno

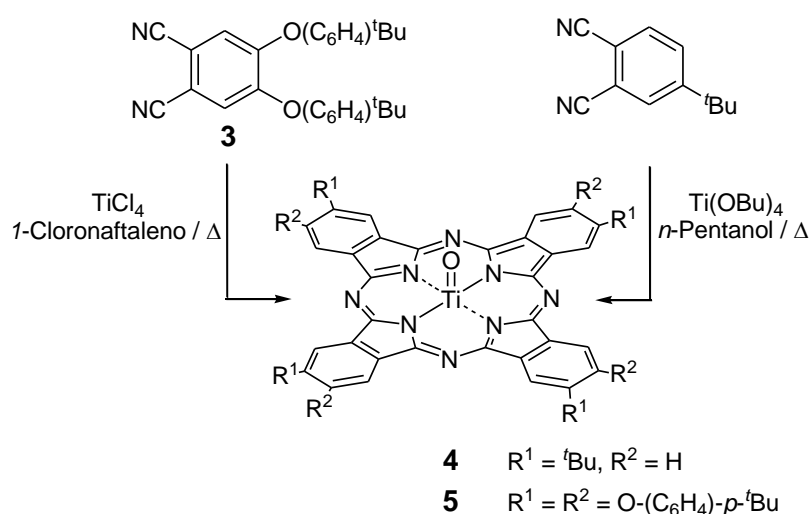
A partir de la ftalimida comercial se lleva a cabo la formación de la diamida por reacción con hidróxido amónico y la deshidratación de la misma mediante adición de SOCl_2 .¹⁰⁴ El paso crucial en esta secuencia de reacciones es la sustitución de los dos átomos de cloro por los grupos *tert*-butilfenoxi. Esta reacción requiere una agitación vigorosa mientras se adiciona el K_2CO_3 , así como el empleo de DMSO seco, haciendo que el rendimiento de esta última etapa pueda variar del 20 al ~85%.

¹⁰³ S.E. Maree, T. Nyokong, *J. Phorphyr. Phthalocyanines*, **2001**, 5, 782.

¹⁰⁴ D. Whorle, M. Eskes, K. Shigehara, A. Yamada, *Synthesis*, **1993**, 194.

1.2.2.2 Síntesis de ftalocianinas de partida

Las tetra(*tert*-butil) y octa(*p-tert*-butilfenoxi)ftalocianinas óxido de titanio (**4** y **5**) se prepararon de acuerdo a los procedimientos descritos en la literatura.¹⁰⁵ El compuesto **4** se obtuvo con buen rendimiento por ciclotetramerización del *tert*-butilftalonitrilo comercial en presencia de urea, DBU y Ti(OBu)₄, disueltos en 1-pentanol a reflujo. Esta reacción condujo a la formación de la tetra(*tert*-butil) ftalocianina libre además del producto buscado, que se separaron mediante cromatografía en columna. El producto **4** se aisló por recristalización de la segunda fracción una vez llevada a sequedad. Esta ftalocianina se obtiene como una mezcla de cuatro isómeros constitucionales.



Esquema 2. Síntesis de los ftalocianinatos óxido de Ti (IV)

Cuando la síntesis de la ftalocianina **5** se llevó a cabo empleando Ti(OBu)₄, se obtuvo el producto buscado en muy bajo rendimiento (8 %). Sin embargo el empleo de TiCl₄ en 1-cloronaftaleno,^{105b} condujo a unos mejores resultados. La reacción de esta sal con el ftalonitrilo **3** dio a lugar al producto deseado en un 26 %.

Ambas ftalocianinas fueron caracterizadas por espectrometría de masas, ¹H-RMN, UV-vis e IR. El espectro de ¹H-RMN del derivado **5** (Figura 30) muestra una

¹⁰⁵ a) W.-F. Law, K.M. Lui, D.K.P. Ng, *J. Mater. Chem.* **1997**, 7, 2063. b) W.-F. Law, R.C.W. Liu, J. Jiang, D.K.P. Ng, *Inorg. Chim. Acta*, **1997**, 256, 147. c) M. Barthel, D. Dini, S. Vagin, M. Hanack, *Eur. J. Org. Chem.*, **2002**, 3756.

única señal para los protones del anillo de ftalocianina, así como señales típicas de un sistema AA'BB' para los sustituyentes aromáticos.

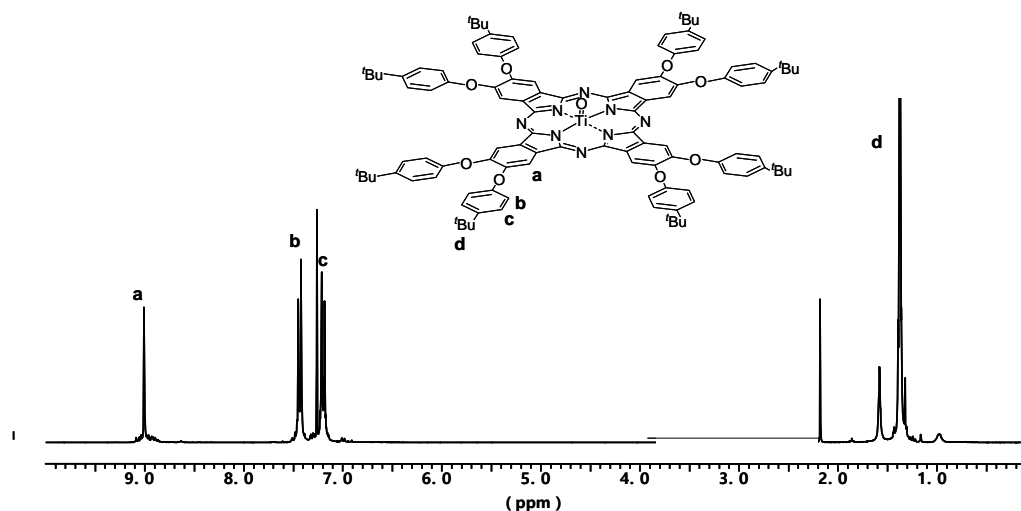


Figura 30. Espectro de ^1H -RMN (CDCl_3) para el derivado **5**.

Los espectros de UV-vis en cloroformo de ambas ftalocianinas son muy similares (Figura 31) en cuanto a su aspecto, sin embargo en el caso de la ftalocianina **5** el máximo de la banda Q aparece unos 7 nm desplazado hacia el rojo con respecto a la ftalocianina **4**, como consecuencia de la introducción de sustituyentes con mayor carácter dador de electrones.

El comportamiento de las dos ftalocianinas en la espectrometría de masas es también bastante similar, ya que ambos compuestos muestran picos correspondientes a fragmentos $[\text{M}]^+$ y $[\text{M}+\text{H}]^+$, como especies mayoritarias en la técnica de MALDI-TOF.

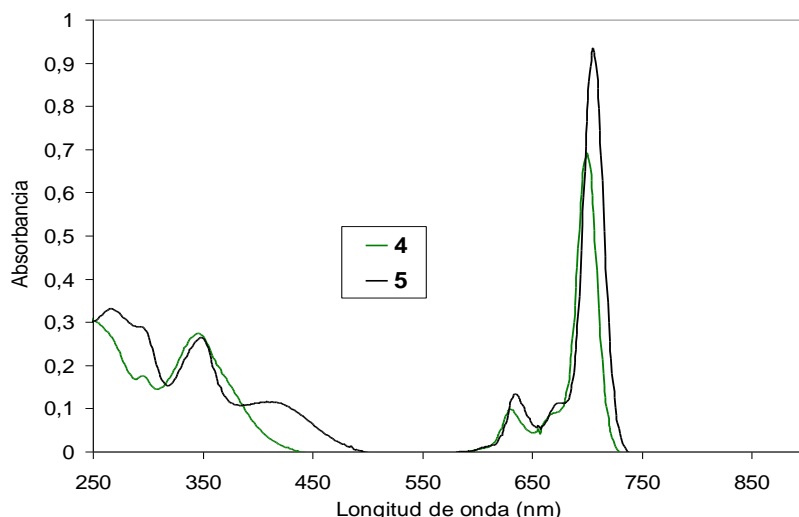


Figura 31. Espectro de absorción en CHCl_3 de las ftalocianinas **4** y **5** ($c(\mathbf{4}) = 6.32 \times 10^{-6} \text{ M}$, $c(\mathbf{5}) = 1.44 \times 10^{-6} \text{ M}$).

1.2.2.3 Síntesis de los derivados ftalocianina-fullereno

Algunos trabajos previos llevados a cabo por otros grupos de investigación han mostrado que las ftalocianinas óxido de titanio (TiOPc) reaccionan rápidamente con *orto*-dioles bajo condiciones suaves.¹⁰⁶ Por tanto, se aplicaron estas condiciones a la síntesis de las díadas **10** y **11**, que se llevó a cabo siguiendo dos rutas sintéticas distintas, como indica el *Esquema 3*. Ambas rutas implican una reacción de cicloadición 1,3-dipolar entre un formil derivado y un derivado de la glicina con el fullereno. Esta reacción también llamada reacción de Prato,¹⁰⁷ en su forma más simple, es decir empleando *N*-metilglicina, formaldehído y C_{60} en tolueno a reflujo, da lugar a la formación de derivados de *N*-metilpirrolidina (*Figura 32*). Durante la adición se debe prestar cuidado para evitar la formación de aductos múltiples. De hecho, estos aductos múltiples son normalmente mezclas complejas de isómeros. La bisadición de un

¹⁰⁶ N. Kobayashi, A. Muranaka, K. Ishii, *Inorg. Chem.* **2000**, 39, 2256. b) N. Kobayashi, A. Muranaka, *Chem. Commun.*, **2000**, 1855. c) M. Barthel, M. Hanack, *J. Porphyrins Phthalocyanines*, **2000**, 4, 635. d) D. Dini, M. Barthel, M. Hanack, *Eur. J. Org. Chem.*, **2001**, 3759. e) A. Muranaka, M. Okuda, N. Kobayashi, K. Somers, A. Ceulemans, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126, 4596.

¹⁰⁷ a) M. Maggini, G. Scorrano, M. Prato, *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, 115, 9798. b) M. Prato, M. Maggini, *Acc. Chem. Res.*, **1998**, 31, 519.

reactivo al C₆₀ puede formar hasta 8 isómeros posibles, mientras que la trisadición puede generar hasta 46 isómeros.¹⁰⁸

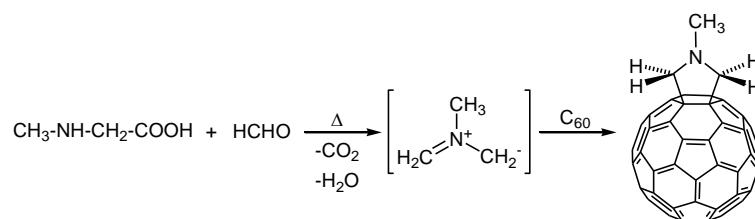
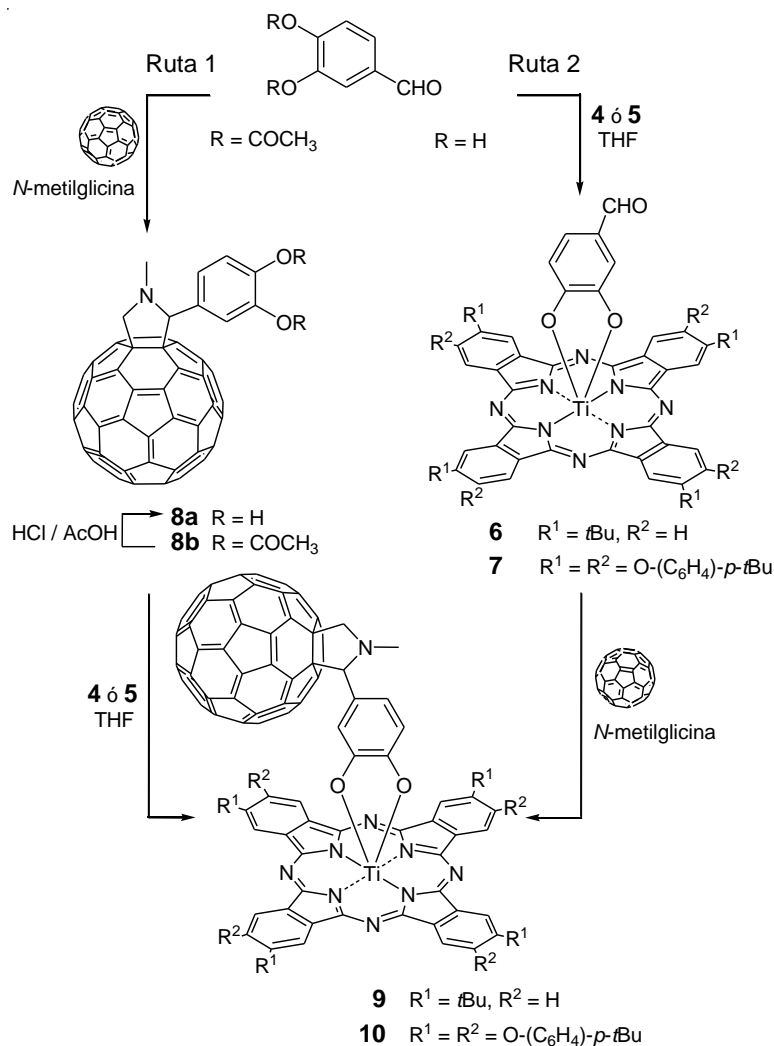


Figura 32. N-metilpirrolidina obtenida mediante reacción de Prato.

Ruta 1. La ruta más convergente, requirió la síntesis de un derivado fullerénico provisto del anillo de catecol (**8a**, mezcla de enantiómeros) para reaccionar posteriormente con las ftalocianinas óxido de titanio **4** y **5**, y obtener así las díadas **9** y **10**. Esta ruta presenta la ventaja de poder sintetizar de forma más sencilla otras díadas del mismo tipo, puesto que el derivado **8a** puede unirse a una gran variedad de ftalocianinas óxido de titanio.

¹⁰⁸ A. Hirsch, *The Chemistry of the Fullerenes*, Thieme, Stuttgart, Alemania, 1994.

Esquema 3. Síntesis de las díadas TiPc- C_{60} .

La reacción directa del 3,4-dihidroxibenzaldehído con el fullereno C_{60} condujo a muy bajos rendimientos del producto **8a**, debido a la baja solubilidad del mismo en disolventes orgánicos, que dificulta su separación de la mezcla de mono- y bis-aductos. Por ello fue necesario sintetizar en primer lugar el derivado **8b**, mediante reacción de Prato entre el 3,4-diacetoxibenzaldehído, N-metilglicina y C_{60} , en *o*-DCB a 140°C , para llevar a cabo después la desprotección en medio ácido, que da lugar a **8a**. Ambos compuestos, **8a** y **8b** fueron caracterizados mediante espectroscopía de ^1H -RMN, UV-vis, IR, y espectrometría de masas. A continuación (Figura 33) se muestra el espectro del derivado **8b**.

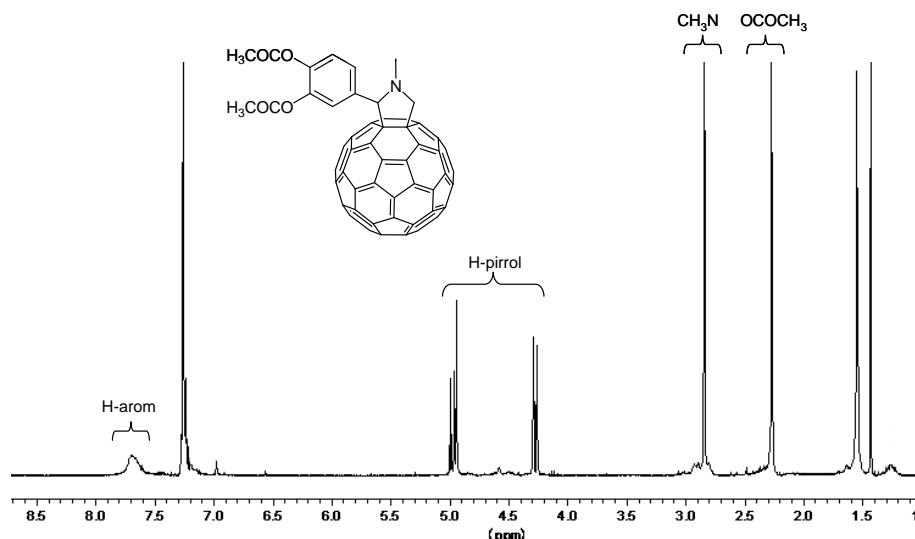


Figura 33. Espectro de $^1\text{H-RMN}$ (CDCl_3) para el derivado **8b**.

Una vez obtenido el producto **8a**, se hizo reaccionar con las ftalocianinas **4** y **5**. La reacción de complejación transcurre en THF y se completa en 2 h, con un rendimiento de alrededor del 60%, tras posterior purificación de la mezcla de reacción mediante cromatografía de exclusión y cromatografía en columna. En esta última se puede observar siempre una pequeña cantidad de ftalocianina de partida (**4** ó **5**), que se produce debido al carácter lábil de los enlaces Ti-O en este tipo de derivados, y que prueba el carácter supramolecular de este tipo de compuestos.

Ruta 2. Aprovechando el hecho de que la ftalocianina **6** (*Esquema 3*) se encontraba descrita en la bibliografía y, por tanto, el procedimiento para obtener ftalocianinas de este tipo, se abordó la síntesis de las díadas por esta ruta alternativa, con el ánimo de comparar la viabilidad y eficacia de ambas aproximaciones.

La reacción del 3,4-dihidroxibenzaldehído con las ftalocianinas **4** y **5**, condujo a los derivados **6** y **7** en buenos rendimientos. La reacción es bastante rápida, y en 1 h se ha consumido todo el producto de partida. Los compuestos **6** y **7** se aíslan con un 77 y 70 % de rendimiento, respectivamente.

Por último se llevó a cabo la reacción de Prato entre las ftalocianinas **6** y **7**, fullereno y metilglicina, en *o*-DCB a 110°C. El bruto de la reacción se purificó por cromatografía de exclusión y cromatografía en columna, aislándose los productos **9** con un rendimiento del 40 % y **10** con un 29%. El rendimiento en **10** es menor debido a

la presencia de sustituyentes alcoxi- en la ftalocianina de partida **7**, que hacen de esta una especie menos reactiva frente al fullereno.

El espectro de UV-vis comparativo para ambas díadas, **9** y **10** muestra un comportamiento similar, con un desplazamiento hacia el rojo de la banda Q en el caso del compuesto **10**, como ya se observaba en las ftalocianinas precursoras, debido al mayor carácter dador de electrones de los sustituyentes.

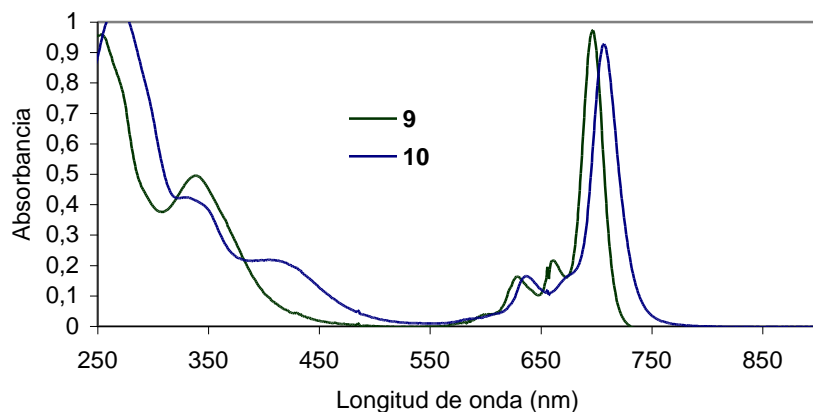


Figura 34. Espectro de UV-vis de las díadas **9** (THF, $c = 6.06 \times 10^{-6} M$) y **10** ($CHCl_3$, $c = 3.21 \times 10^{-6} M$).

Cuando se realizó el espectro de 1H -RMN de las díadas **9** y **10** a temperatura ambiente, sólo se pudieron asignar las señales correspondientes a los protones del macrociclo, y al sistema AA'BB' en el caso de la díada **10**, ya que las señales pertenecientes tanto al anillo de catecol como al anillo de pirrolidina aparecían anchas y poco definidas. La calefacción hasta 393 K produjo la definición y resolución de estas señales, lo que permitió su asignación (Figura 35). Como puede observarse, los protones del anillo de catecol aparecen a campo bastante alto, debido al apantallamiento provocado por la corriente de anillo de la ftalocianina.

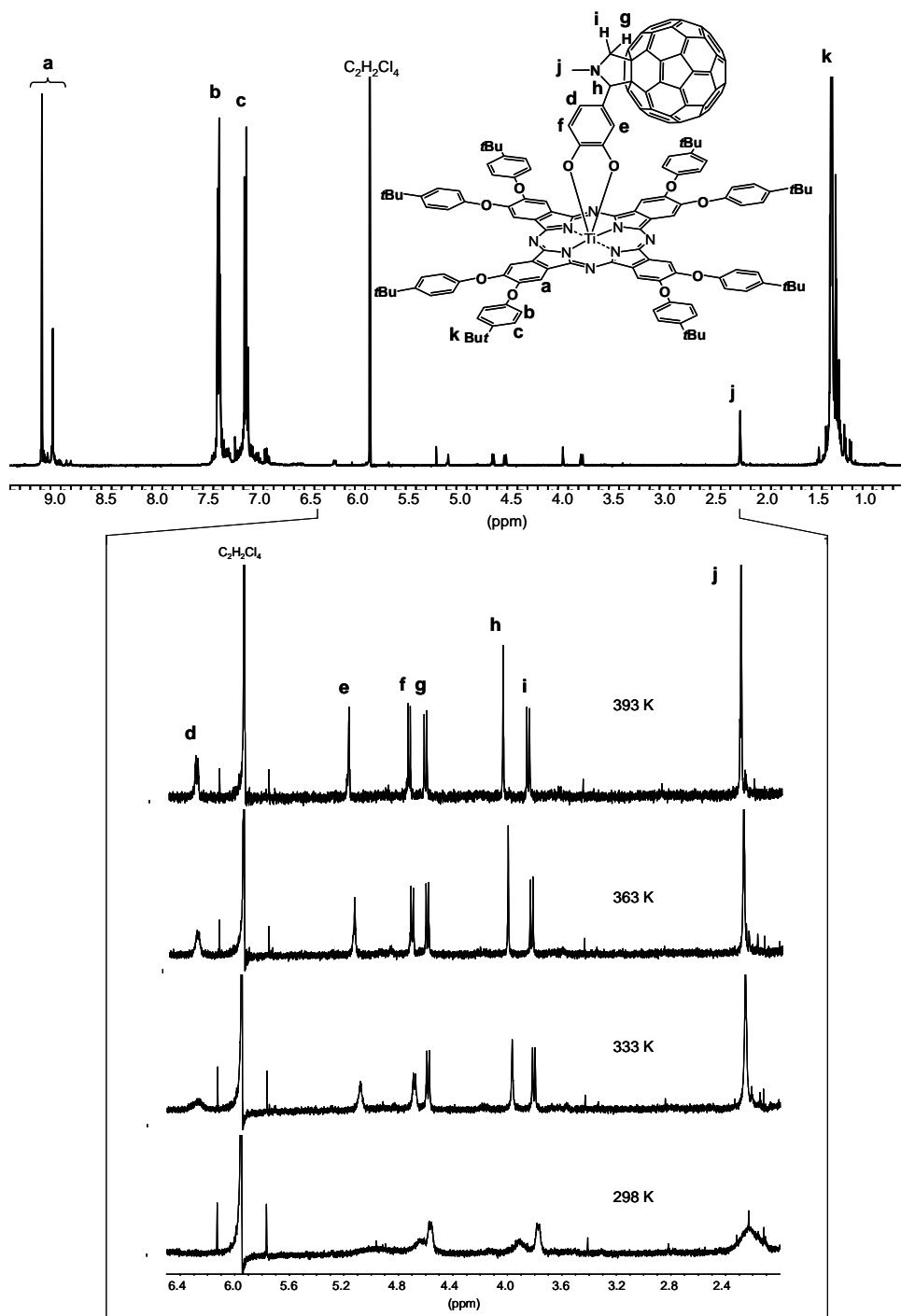


Figura 35. Espectro de ^1H -RMN ($\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 500 MHz) de la díada **10**, donde se muestra el efecto de la temperatura en las señales de los anillos de catecol y pirrolidina.

1.2.3 Estudios fotofísicos de las díadas supramoleculares ftalocianina-fullereno

Introducción

Cuando la radiación electromagnética interacciona con un cromóforo, parte de esta radiación puede ser absorbida, produciendo la excitación del cromóforo. La evolución de este estado excitado puede ser variada. Por un lado, puede dar lugar a reacciones químicas sucesivas, formando nuevas especies (fotoquímica), o desactivarse a través de diferentes procesos, llevando al cromóforo al estado fundamental de nuevo (fotofísica).¹⁰⁹ Estos procesos normalmente se representan en un diagrama de Jablonski y pueden dividirse en dos grupos (*Figura 36*).

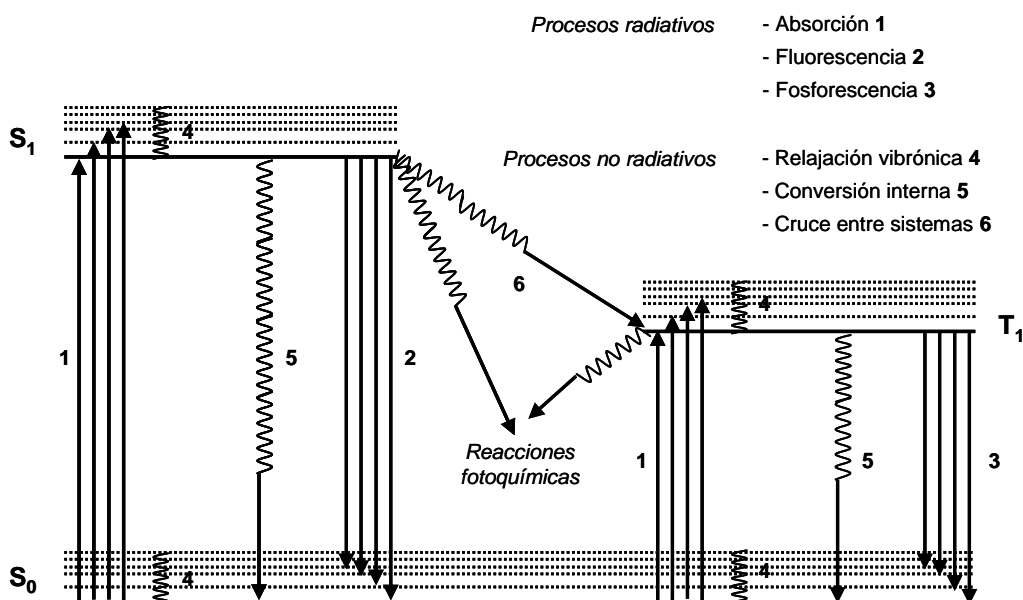


Figura 36. Diagrama de Jablonski. Principales procesos fotofísicos unimoleculares.

Según el principio de exclusión de Pauli, toda configuración del estado fundamental debe ser un singlete (S_0), o lo que es lo mismo, los espines de los dos electrones en cada orbital deben estar apareados (multiplicidad = $2S+1 = 1$). Al absorber radiación, se produce el paso de un electrón a un orbital de mayor energía

¹⁰⁹ N.J. Turro, *Modern Molecular Photochemistry*, University Science Books, Mill Valley, 1991.

(normalmente transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$ o $n \rightarrow \pi^*$), generando un estado excitado. El principio de Pauli no exige que los electrones estén apareados en este estado, por lo que se puede generar un estado excitado singlete (S_n) en el que los dos electrones posean espines antiparalelos (multiplicidad = $2S-1 = 1$), o un estado excitado triplete (T_n) donde los dos electrones desapareados están paralelamente alineados (multiplicidad = $2S+1 = 3$). Sin embargo, las promociones de electrones por absorción del estado fundamental tienen lugar sin modificación de la multiplicidad de spin, y sólo están permitidas transiciones $S_0 \rightarrow S_n$.

Debido al hecho de que las transiciones electrónicas son mucho más rápidas que el movimiento nuclear, ocurrirán más favorablemente cuando la estructura nuclear de los estados inicial y final sean más parecidos. Por lo tanto, la configuración electrónica del estado final S_n normalmente no es la más estable, y la molécula excitada libera esta energía extra mediante rápidas ($\sim 10^{-13}$ s) relajaciones vibrónicas hacia un nivel cuántico menor en el mismo estado electrónico. La desactivación de este nuevo estado puede tener lugar ahora mediante procesos radiativos (fluorescencia) o no radiativos (conversión interna o cruce entre sistemas, ISC).

En el fenómeno de la fluorescencia, el estado excitado decae mediante la emisión espontánea de luz a un estado electrónico más bajo de la misma multiplicidad. Ya que la energía se pierde durante la relajación vibracional, la frecuencia de la luz emitida es menor que la frecuencia de absorción de la luz, lo que da lugar a un desplazamiento en la posición de la banda de emisión con respecto a la banda de absorción. Este desplazamiento se conoce como desplazamiento de Stokes. Como se trata de una transición de spin permitida, los procesos de fluorescencia son normalmente rápidos (10^{-6} - 10^{-9} s).

Por el contrario, los procesos de conversión interna y de cruce entre sistemas son transiciones isoenergéticas no radiativas, entre dos estados electrónicos de la misma (singlete-singlete) o diferente (singlete-triplete) multiplicidad de spin, respectivamente. Estas transiciones normalmente van seguidas de un proceso de relajación vibracional. En ambos casos, los tiempos de vida se encuentran en la escala de 10^{-6} - 10^{-10} s.

De forma análoga, los estados excitados triplete se pueden desactivar mediante procesos radiativos y no radiativos. La emisión de luz desde el estado triplete a uno singlete (normalmente el estado fundamental) se conoce como fosforescencia. Al tratarse de una transición de spin prohibida, la intensidad de la emisión fosforescente normalmente es débil y los tiempos de vida del estado triplete son más altos que los de los estados singlete (10^{-3} - 10 s). Por lo tanto, la desactivación del triplete por conversión interna está favorecida en muchos casos.

Cuando se encuentra otro cromóforo presente en el medio, la energía de excitación puede ser transferida desde los estados singlete o triplete en forma de un fotón (transferencia de energía) o un electrón (transferencia electrónica), como muestra la *Figura 37*. Ambos procesos son exergónicos por lo que su existencia depende en primer lugar de las energías relativas de los estados excitados de los dos componentes y de la energía del estado de transferencia de carga.

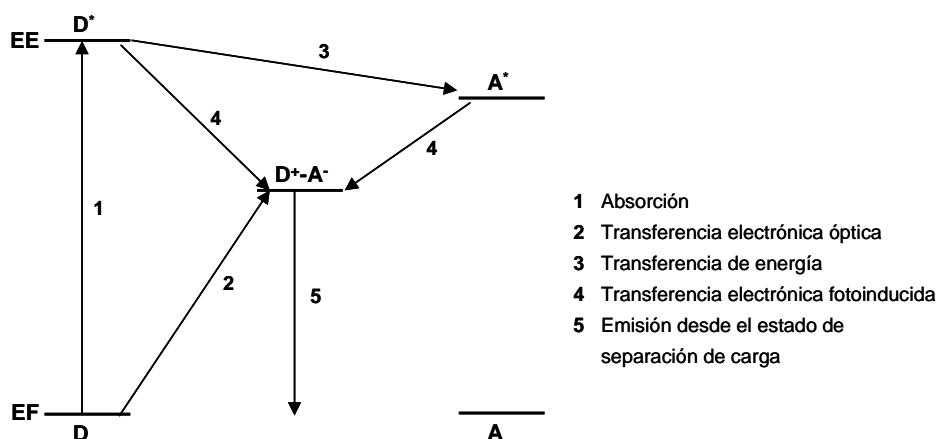


Figura 37. Procesos fotofísicos que pueden tener lugar entre dos componentes (D y A) tras la excitación de D.

Experimentos Fotofísicos

Se han realizado estudios de fluorescencia y absorción de estados transitorios fotoinducidos de la díada ftalocianina-fullereno **9** como modelo, para determinar la naturaleza de los estados excitados del sistema dador-aceptor, y las posibles interacciones entre los mismos. Estos experimentos han sido realizados por el grupo de D.M. Guldi de la Universidad de Erlangen, Alemania.

Para determinar el papel del metal central en el comportamiento fotofísico del sistema, se utilizó como referencia la octa-*terc*-butilfenoxiftalocianina libre, que llamaremos **H₂Pc**, cuya síntesis se describe más adelante (ver página 102). El rendimiento cuántico de fluorescencia (*Figura 38*), resultó decrecer en el orden **H₂Pc** (0.67) > **4** (0.16) > **6** (0.12) > **9** (0.06) en THF. Por tanto, la inserción de un átomo de titanio en la cavidad central produce un cambio apreciable en los rendimientos cuánticos de fluorescencia. La sustitución posterior del oxígeno coordinado en posición axial en **4** por un ligando de tipo catecol en **6** produce sólo una pequeña disminución del rendimiento cuántico. Debido a que el catecol es inactivo desde el punto de vista

redox, dicha atenuación debe ser originada por una disipación de la energía en el entorno del disolvente. Por el contrario, en **9** la presencia de una unidad aceptora de electrones como es el C_{60} debería dar como resultado un proceso de transferencia electrónica intramolecular, responsable de la disminución hasta un valor de 0.06 en el rendimiento cuántico de la fluorescencia. Cuando se compara la fluorescencia de **6** y **9** en distintos disolventes (DCM y THF), sólo se observan pequeñas diferencias como consecuencia de la diferente polaridad de los mismos. Este hecho indica una desactivación lenta por transferencia electrónica debido a un acoplamiento electrónico débil entre el macrociclo donador de electrones y el C_{60} aceptor de electrones.

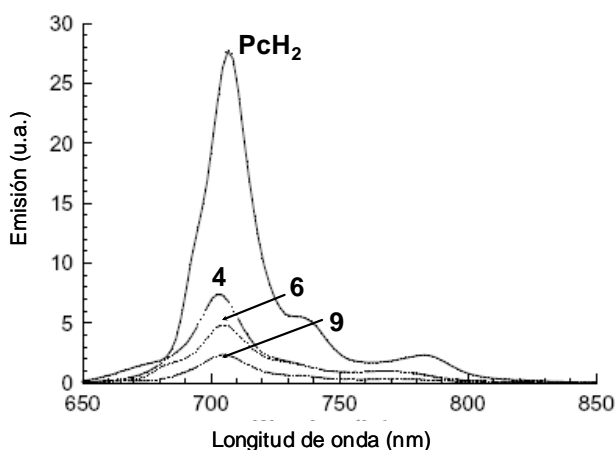


Figura 38. Espectro de fluorescencia ($\lambda_{exc} = 631 \text{ nm}$) de la H_2Pc (línea continua), $TiPcO$ (línea discontinua), $TiPcCHO$ (línea punteada) y $TiPc-C_{60}$ (línea discontinua y punteada) en THF

La espectroscopía de absorción de estados transitorios proporcionó información concluyente sobre los fotoproductos generados, en concreto, con la ayuda de pulsos de láser en la escala de los femtosegundos y nanosegundos a 387 y 355 nm, respectivamente. En relación a las medidas llevadas a cabo en la escala femtosegundos para la díada **9**, inmediatamente después de la excitación láser, la absorción intensa singlete-singlete correspondiente a la $TiPc$ crece, confirmando la formación de estados excitados singlete correspondientes a la ftalocianina de titanio. A pesar de que se detectó un decaimiento de la absorción singlete-singlete en presencia del C_{60} con una dinámica rápida ($1.9 \pm 0.5 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$), que podrían corresponder a procesos de cruce entre sistemas (ISC), los cambios en la absorción de estados transitorios medidos después de este decaimiento, no se corresponden con ningún estado triplete excitado conocido (de $TiPc$ o C_{60}).

Sin embargo, los cambios de absorción de los estados transitorios corresponden al comportamiento del par ion radical. El ion radical C_{60} se pudo identificar por su huella dactilar a 1000 nm (*Figura 39*), mientras que la especie oxidada $PcTi^{+}$ mostró sus señales típicas en la región entre 740-800 nm.¹¹⁰

El análisis del par ion radical metaestable reveló tiempos de vida del estado de separación de carga en THF desoxigenado y DCM de 1740 ns ($5.7 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$) y 1230 ns ($8.1 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$), respectivamente.¹¹¹

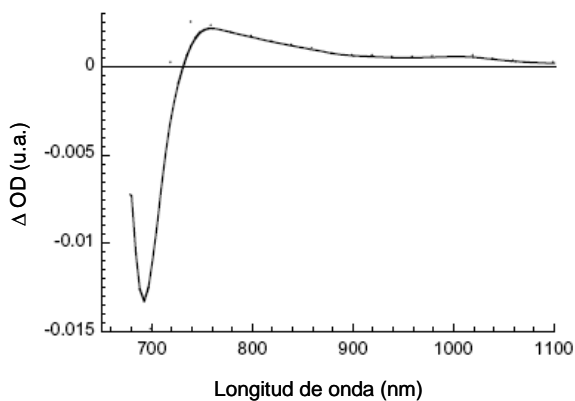


Figura 39. Espectro diferencial de absorción (en el visible e IR cercano) obtenido mediante fotólisis flash en la escala de nanosegundos (355 nm) de 9 en THF saturado en nitrógeno, con un tiempo de decaimiento de 50 ns a temperatura ambiente.

¹¹⁰ D.M. Guldí, M. Prato, *Acc. Chem. Res.*, **2000**, 33, 695.

¹¹¹ Debido al decaimiento competitivo del estado excitado singlete, mediante cruce entre sistemas y transferencia electrónica, el espectro en la escala de nanosegundos presenta contribución del estado excitado triplete de la ftalocianina de titanio.

1.2.4 Estudios de limitación óptica de las díadas supramoleculares ftalocianina - fullereno.

Introducción

El fenómeno no lineal de tercer orden denominado "Optical Limiting"¹¹² ha recibido bastante atención desde hace algunos años, por parte de los científicos. Un limitador óptico es un dispositivo que presenta una transmisión de la luz dependiente de la intensidad, es decir, a intensidades normales presenta una transmisión alta, decreciendo ésta para haces de luz intensos. Estos dispositivos tienen aplicaciones muy útiles, como la protección del ojo humano de fuentes de luz de alta intensidad. La respuesta de un limitador óptico se muestra en la *Figura 40*.

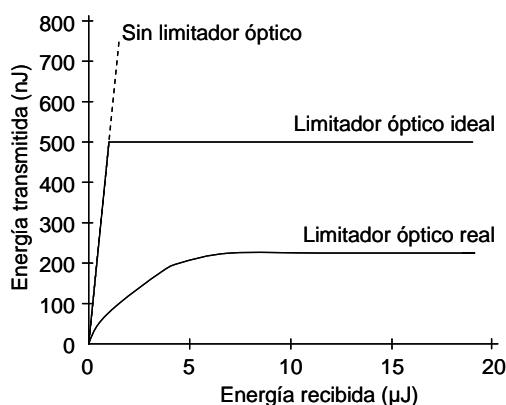


Figura 40. Esquema de la respuesta de un limitador óptico.

Los mecanismos principales para conseguir OL son la absorción no lineal, la refracción no lineal y la dispersión no lineal. Los materiales con un coeficiente de absorción no lineal (β) positivo, es decir, los que presentan absorción saturable reversa (RSA), provocan la disminución deseada en la transmitancia a intensidades altas de energía. Las ftalocianinas,^{37c,38} al igual que el fullereno,¹¹³ son materiales que limitan ópticamente mediante un proceso de absorción no lineal cuando se irradian con láser a 532 nm debido a la población de los estados excitados superiores a través de la absorción en múltiples pasos. Se ha demostrado que algunas metaloftalocianinas

¹¹² L.W. Tutt, T.F. Boggess, *Prog. Quant. Electr.*, **1993**, 17, 299.

¹¹³ L.W. Tutt, A. Kost, *Nature*, **1992**, 356, 225.

tienen una probabilidad asociada al cruce entre sistemas desde el primer estado excitado singlete S_1 al primer estado triplete T_1 cercana a la unidad, que da como consecuencia un aumento en la población del nivel T_1 durante el pulso láser en la escala de los nanosegundos (*Figura 41*). La RSA ocurre porque la sección de cruce de la absorción desde el estado triplete ($\sigma(T_1-T_2)$) es mayor que la del estado fundamental ($\sigma(S_0-S_1)$).

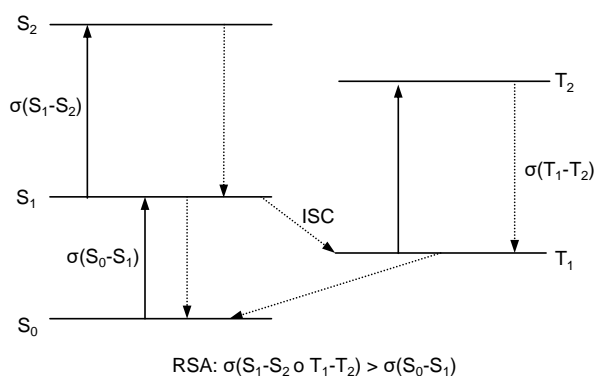


Figura 41. Diagrama a cinco niveles para el proceso de limitación óptica

Un método muy conveniente y rápido para estudiar un material como limitador óptico es el experimento de Z-scan.¹¹⁴ Este experimento mide la transmitancia total a través de una muestra en función de la intensidad de un láser incidente. El láser se encuentra focalizado en un modo gaussiano, y la muestra es movida de forma gradual a lo largo del eje z, a la derecha y a la izquierda del centro focal (*Figura 42*).

Los valores de la transmitancia normalizada en función de la posición z se representan en una gráfica, de la que posteriormente se obtienen los valores del coeficiente de absorción no lineal (β_{eff}), la densidad energética de saturación (F_{sat}), el cociente entre la sección de la absorción del estado excitado y la sección del estado fundamental (κ), etc. mediante el ajuste no lineal a una curva de los valores obtenidos (*Ecuación 1a*).

¹¹⁴ M. Sheik-Bahae, A.A. Said, T.-H. Wei, D.J. Hagan, E.W. Van Stryland, *IEEE J. Quantum Electron.*, **1990**, 26, 760.

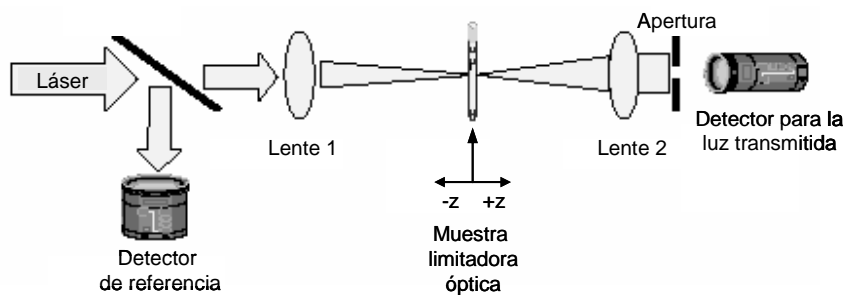


Figura 42. Equipo empleado en las medidas de limitación óptica.

$$T_{Norm}(z) = \frac{\log_e[1+q_0(z)]}{q_0(z)} \quad a) \quad q_0(z) = \frac{q_{00}}{1+\left(\frac{z}{z_0}\right)^2} \quad b) \quad q_{00} = \beta_{eff} I_0 L_{eff} \quad L_{eff} = \frac{[1-\exp(-\alpha_0 L)]}{\alpha_0}$$

Ecuación 1. a) Expresión que relaciona la transmitancia normalizada en función del desplazamiento de la muestra, con otros parámetros implicados en la absorción no lineal que aparecen desarrollados en b): I_0 (intensidad de la luz incidente), L_{eff} (longitud efectiva de la muestra, α_0 (coeficiente de absorción lineal), L (camino óptico real a través de la muestra).

Como ya se indicó en la introducción de esta tesis, las ftalocianinas y compuestos análogos han sido ampliamente estudiados dentro de la ONL y la limitación óptica debido a la deslocalización electrónica bidimensional de tipo π que presentan.^{37c,38} Por otra parte, el fullereno ha sido empleado en el diseño de nuevos dispositivos ópticos basados en un comportamiento óptico no lineal de absorción múltiple de fotones,¹¹⁵ y limitación óptica.¹¹⁶

Uno de los problemas asociados con las ftalocianinas es su tendencia a formar agregados a través de apilamiento π - π entre las superficies planas de los macrociclos. La agregación tiene un efecto negativo en la absorción no lineal efectiva del material. Para prevenir dicha agregación, Hanack y colaboradores han introducido ligandos voluminosos en posición axial al ligando central del anillo de ftalocianina,¹¹⁷ en las

¹¹⁵ a) M. Lamrani, R. Hamasaki, M. Mitsuishi, T. Miyashita, Y. Yamamoto, *Chem. Commun.*, **2000**, 1595. b) E. Koudoumas, M. Konstantaki, A. Mavromanolakis, S. Couris, M. Fanti, F. Zerbetto, K. Kordatos, M. Prato, *Chem. Eur. J.*, **2003**, 9, 1529. c) Q. Chen, L. Kuang, E. H. Sargent, Z. Y. Wang, *Appl. Phys. Lett.*, **2003**, 83.

¹¹⁶ M. Maggini, C. D. Faveri, G. Scorrano, M. Prato, G. Brusatin, M. Guglielmi, M. Meneghetti, R. Signorini, R. Bozio, *Chem. Eur. J.*, **1999**, 5, 2501.

¹¹⁷ J. Shirk, R.G.S Pong, S.R. Flom, H. Heckmann, M. Hanack, *J. Phys. Chem. A*, **2000**, 104, 1438.

altamente eficientes ftalocianinas de In(III).¹¹⁸ Las ftalocianinas de Ga(III) sustituidas en posición axial también han mostrado buenos comportamientos en OL.³⁸ Otro tipo de derivados metálicos que pueden ser modificados axialmente con ligandos de tipo catecol son las ftalocianinas de Ti (IV). La ftalocianina óxido de titanio no sustituida (TiPcO), un pigmento fotoconductor activo en el infrarrojo cercano bien conocido por su uso como fotoreceptor xerográfico en copiadoras e impresoras láser, fue sintetizado por primera vez por Taube.¹¹⁹ Este material también puede ser usado para la grabación de información en discos ópticos, debido a los elevados valores que presenta su susceptibilidad de tercer orden; asimismo presenta propiedades fotofísicas que lo hacen muy útil en aplicaciones relacionadas con la óptica no lineal y la limitación óptica. Su capacidad como limitador óptico ha sido mencionada por Henari y colaboradores,¹²⁰ que investigaron las propiedades ópticas y electrónicas de una serie de ftalocianinas óxido de titanio sustituidas en posición axial, y sin sustituir.

Varios estudios sobre derivados fullerénicos han mostrado el gran potencial de este tipo de materiales en el campo de la limitación óptica.^{113,121} En el estado fundamental, el fullereno C₆₀ exhibe un espectro de absorción ancho, caracterizado por una absorción intensa en la región UV y una absorción débil que se extiende a lo largo de la región visible. Las propiedades de los estados excitados del fullereno han sido estudiadas,¹¹⁰ demostrando que, en la región visible, tanto el estado excitado singlete como el triplete absorben más fuertemente que el estado fundamental. Estos datos, junto con los valores de los tiempos de vida de los estados excitados y la presencia de un proceso de cruce entre sistemas muy eficiente, indica que el fullereno es un buen candidato para OL en la región del visible.

Los derivados dador-aceptor formados por C₆₀ también han sido estudiados como limitadores ópticos. Dos díadas C₆₀-TTF fueron sintetizadas usando la cicloadición de Diels-Alder¹²² y estudiadas por su aplicación en optical limiting.¹²³ Los híbridos fullereno-ferroceno también han mostrado propiedades ópticas no lineales. El

¹¹⁸ J.W. Perry y col, *Science*, **1996**, 273, 1533.

¹¹⁹ R. Taube, *Z. Chem.*, **1963**, 3, 194.

¹²⁰ F.Z. Henari, A. Davey, W.J. Blau, P. Haisch, M. Hanack, *J. Porphyrins Phthalocyanines*, **1999**, 3, 331.

¹²¹ b) D. Vincent, J. Cruickshank, *Appl. Opt.*, **1997**, 36, 7794. c) Y. -P. Sun, G. E. Lawson, J. E. Riggs, B. M, N. Wang, D.K. Moton, *J. Phys. Chem. A.*, **1998**, 102, 5520.

¹²² C. Boule, J.-M. Rabreau, P. Hudhomme, M. Cariou, M. Jubault, A. Gorgues, J. Orduna, J. Garín, *Tetrahedron Lett.*, **1997**, 38, 3909.

¹²³ B. Sahraoui, I. V. Kityk, P. Hudhome, A. Gorgues, *J. Phys. Chem. B.*, **2001**, 105, 6295. b) D. Kreher, M. Cariou, S.-G. Liu, E. Levillain, J. Veciana, C. Rovira, A. Gorgues, P. Hudhomme, *J. Mater. Chem.* **2002**, 12, 2137.

grupo de Yamamoto sintetizó varias díadas y estudió las propiedades de estos compuestos.¹²⁴

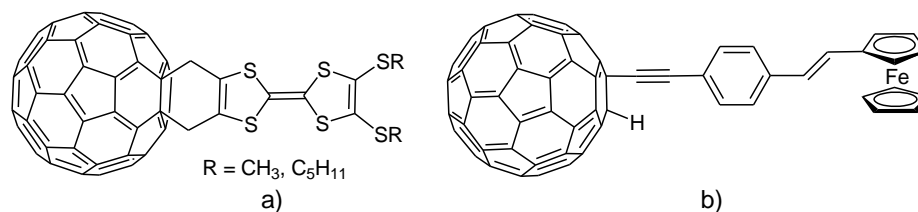


Figura 43. a) Díadas fullereno-TTF; b) díadas fullereno-ferroceno.

En el caso de sistemas ftalocianina- C_{60} , existen antecedentes del comportamiento de estos sistemas como limitadores ópticos. La díada Pc- C_{60} representada en la Figura 44 ha sido estudiada en su comportamiento como limitador óptico en disolución y en forma de dispersión de nanopartículas usando pulsos láser de nanosegundos a 532 nm.¹²⁵ Se observó un aumento del comportamiento de la muestra formada por nanopartículas como limitador óptico, en comparación con la de la muestra en disolución. Se propuso la formación de agregados ordenados con un empaquetamiento “cara a cara” bien definido, para explicar este aumento.

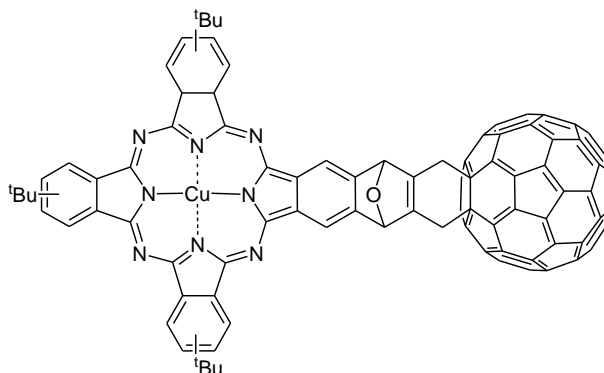


Figura 44. Díada ftalocianina-fullereno con aplicación como limitador óptico.

Sin embargo, queda por definir si en las díadas ftalocianina-fullereno cada una de las unidades activas actúa de manera independiente en el proceso de limitación

¹²⁴ N. Tsuboya, R. Hamasaki, M. Ito, M. Mitsuishi, T. Miyashita, Y. Yamamoto, *J. Mater. Chem.*, **2003**, 13, 511.

¹²⁵ Z. Tian, C. He, C. Liu, W. Yang, J. Yao, Y. Nie, Q. Gong, Y. Liu, *Mater. Chem. Phys.*, **2005**, 94, 444.

óptica o si existe algún efecto cooperativo en la respuesta no lineal. Por este motivo nos planteamos estudiar como sistema modelo la díada **9**. Esta molécula resulta muy conveniente como sistema modelo, ya que un fullereno como sustituyente axial del macrociclo de ftalocianina puede impedir de forma efectiva el acceso a una de las caras del macrociclo, y por tanto evitar la formación de agregados, que resultan indeseables para el efecto limitador. La presencia de grupos *terc*-butilo en las posiciones periféricas del macrociclo también podría contribuir a este efecto, además de aumentar la solubilidad del compuesto en disolventes orgánicos.

Experimentos de Limitación Óptica

Los siguientes experimentos se llevaron a cabo por el grupo del Prof. W. Blau del *Trinity College*, Dublín, Irlanda.

La TiPcO (**4**) y la díada TiPc-C₆₀ (**9**), se disolvieron en THF a una concentración de 0.5 gl⁻¹, mientras que el fullereno C₆₀ se disolvió en tolueno a una concentración de 1.8 gl⁻¹. Ambas disoluciones se agitaron en un sonicador de baja potencia (60 W) durante 1 h aproximadamente, para asegurar una disolución homogénea.

Para los experimentos de fotólisis flash se empleó un aparato Spectron Laser Systems, SL 400 Series Nd:YAG, para excitar la muestra a su tercer armónico (355 nm) con una duración de pulso de 10 ns y una energía de pulso de 55 mJ. Las muestras se prepararon de tal forma que la absorbancia a 355 nm en una celda de 1 cm cayera en el rango de 0.2-0.3, y se desgasificaron.

Los coeficientes de absorción lineales, α_0 (a 532 nm, con el coeficiente de extinción molar ϵ equivalente entre paréntesis) medidos para los compuestos **4**, **9** y C₆₀ mostraron una disminución importante de dicho valor para la díada **9** con respecto al fullereno, para las mismas concentraciones de ambos compuestos en THF.

	4	9	C₆₀
α_0 (ϵ) [cm ⁻¹ (Lmol ⁻¹ cm ⁻¹)]	1.0 (1599)	1.6 (5408)	2.7 (1447)
$\beta_{\text{eff}} \times 10^8$ (cmW ⁻¹)	1.6 ± 0.3	3.2 ± 0.6	3.4 ± 0.7
F _{sat} (Jcm ⁻²)	20 ± 1	38 ± 18	6.7 ± 0.7
κ	16.3 ± 0.7	5.2 ± 1.6	6.0 ± 0.4

Tabla 1. Valores de los parámetros medidos en los experimentos de Z-scan para los compuestos **4**, **9** y C₆₀.

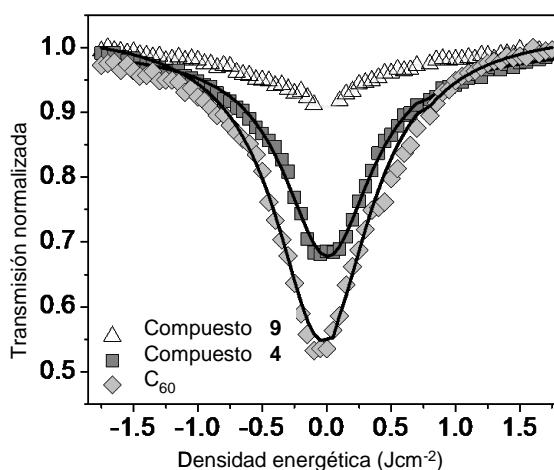


Figura 45. Curvas de absorción no lineal con transmisión normalizada en función de la posición de la muestra, z, para las disoluciones de los compuestos **9**, **4** y C₆₀. Las tres curvas positivas no lineales resultan de una intensidad focal (I_0) de 0.7 GW cm⁻².

La respuesta óptica no lineal de las moléculas se ha representado en la Figura 46. Las curvas fueron obtenidas a partir de los datos de la Figura 45, aplicando las fórmulas mencionadas en la introducción de este apartado. Asimismo, se calcularon los valores de F_{sat} y κ (Tabla 1).

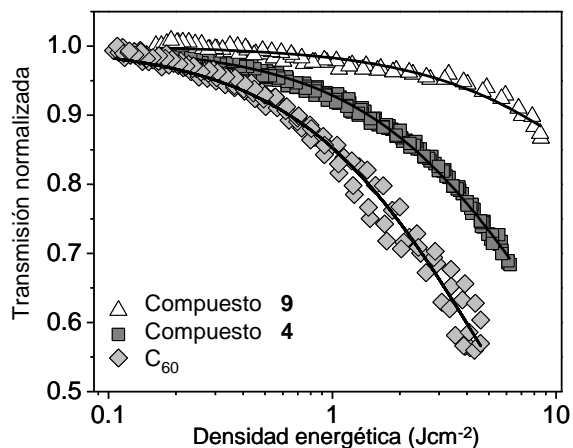


Figura 46. Respuesta óptica no lineal de los compuestos **9**, **4** y C₆₀, en disolución, con la transmisión normalizada en función de la densidad de energía del pulso láser.

Como puede deducirse de los datos mostrados en la *Tabla 1*, así como de las curvas representadas en las *Figuras 45* y *46*, la díada **9** presenta un comportamiento peor como limitador óptico que ambos componentes **4** y C₆₀ por separado. La baja absorción no lineal de la díada **9** al ser irradiada con luz láser a 532 nm puede deberse a la existencia de un proceso de transferencia electrónica, que da lugar a la formación del par ion radical $\text{PcTi}^+ - \text{C}_{60}^-$, como ha quedado demostrado que ocurre en el apartado anterior de esta tesis.

1.3. Díadas bisftalocianinato Ln (III) – fullereno

1.3.1 Antecedentes: complejos de ftalocianinas de lantánidos tipo sandwich

De forma general, los elementos de la tabla periódica con un índice de coordinación mayor o igual a cuatro y cuyos radios iónicos exceden lo que ha sido llamado “espacio de coordinación” del ligando dinegativo y cuatridentado ftalocianinato, dan lugar a estructuras tipo sandwich.¹²⁶ En este último aspecto, estaríamos hablando de los elementos con radio iónico mayor que el estaño. Éste, puede dar lugar a monoftalocianinas, como la bien conocida SnPcCl₂, pero en ellas la longitud de 2.051 Å para el enlace Sn^{IV}-N_{iso} indica que el metal se encuentra bastante incómodo,¹²⁷ pudiendo formar también bisftalocianinas con estructura tipo sandwich.¹²⁸

El término lantanoides, estrictamente hablando, se refiere a los 14 elementos (Ce-Lu) en los que los orbitales 4f están ocupados. Debido a que los electrones alojados en estos orbitales tienen un escaso efecto sobre las propiedades químicas, el número de oxidación principal de estos elementos es +3, como corresponde a la configuración electrónica [Xe]4fⁿ5d¹6s². Los números de coordinación más comunes para los iones Ln⁺³ son 8 y 9,¹²⁹ siendo 8 el más frecuente en los derivados de ftalocianina. También forman cationes trivalentes similares el lantano y el itrio, este último con un radio iónico muy cercano al del terbio y disprosio. Los lantánidos (lantano y lantanoides) junto con el itrio, son denominados tierras raras. El elemento situado encima del itrio en la tabla periódica es el escandio, cuyo número de oxidación principal también es +3. Aunque su radio iónico es más pequeño que el de las tierras

¹²⁶ I.S. Kirin, P.N. Moskalev, *Russ. J. Inorg. Chem.*, **1971**, 16, 1687.

¹²⁷ D. Rogers, R.S. Osborn, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1971**, 840.

¹²⁸ a) P. A. Barrett, C. E. Dent, R.P. Linstead, *J. Chem. Soc.*, **1936**, 1719. b) M.J. Whalley, *J. Chem. Soc.*, **1961**, 866.

¹²⁹ F.A. Cotton, G. Wilkinson en *Advanced Inorganic Chemistry*, Wiley Interscience: New York, **1988**, p. 955.

raras, su química es muy similar y suele considerarse junto con la suya. Pues bien, estos elementos son los que dan lugar principalmente a ftalocianinas con estructura tipo sandwich, si bien también se conocen para otros elementos, como el estaño citado anteriormente, el zirconio,¹³⁰ titanio,¹³¹ cadmio,¹³² etc.

Hay tres subgrupos conocidos de derivados de ftalocianinas de lantánidos (*Figura 47*): a) las lantánido *mono-*, b) *bis-ftalocianinas* y c) dilantánido *tris-ftalocianinas*. Los ligandos axiales X, que se dan en los compuestos pertenecientes al subgrupo a) son monoaniónicos y mono- (F⁻, Cl⁻) o bidentados (acetato, β-dicetonatos). Debido a que el número de coordinación de los cationes lantánido en estos derivados suele ser 8, el número de ligandos neutros L necesario para completar el entorno de coordinación del catión lantánido es 3 ó 2.

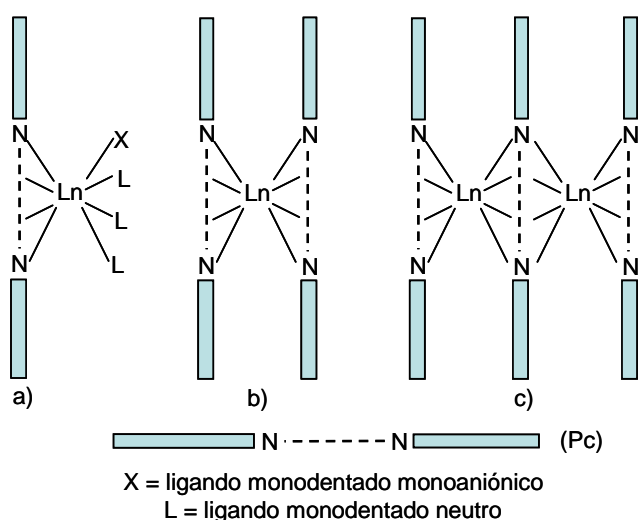


Figura 47. Representación esquemática de los complejos neutros de ftalocianinatos de lantánidos, en los que el metal se encuentra octacoordinado: a) complejos lantánido (III)-ftalocianina de ligandos mixtos; b) complejos formados por dos ftalocianinas con estructura sandwich; c) complejos de tres ftalocianinas con estructura tipo sandwich.

En la *Figura 47b*, el lantánido se encuentra entre dos anillos de ftalocianina. Estos compuestos se denominan bisftalocianinas de lantánidos y también son

¹³⁰ J. Silver, P.J. Lukes, P.K. Hey, J.M. O'Connor, *Polyhedron*, **1989**, 8, 1631.

¹³¹ C. Ercolani, A.M. Paoletti, G. Pennesi, G. Rossi, A. Chiesi-Villa, C. Rizzoli, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1990**, 1971. b) A. Capobianchi, C. Ercolani, A.M. Paoletti, G. Pennesi, G. Rossi, A. Chiesi-Villa, R. Rizzoli, *Inorg. Chem.*, **1993**, 32, 4605.

¹³² I. Chambrier, D.L. Hughes, J.C. Swarts, B. Isare, M.J. Cook, *Chem. Commun.*, **2006**, 3504.

conocidos en la literatura como *double deckers*. Los dos anillos de ftalocianina pueden ser idénticos o pueden diferenciarse en los sustituyentes. En el primer caso, los complejos se denominan homolépticos, mientras que en el segundo se llaman heterolépticos. Esta última denominación también se aplica para especies en las que un anillo no es una ftalocianina, sino otro ligando tetrapirrólico (*Figura 48a*).

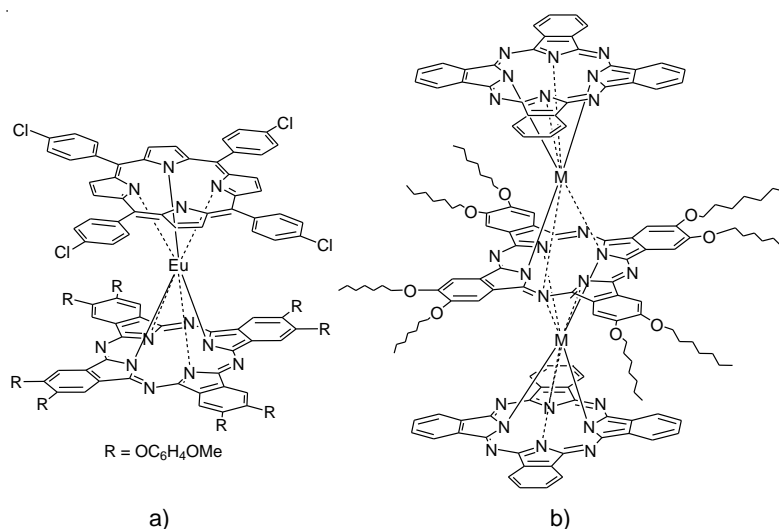


Figura 48. a) *double decker* porfirinato-ftalocianinato; b) *triple decker* porfirinato-ftalocianinato.

Las bislantánido trisftalocianinas, también conocidas como *triple deckers*, (representadas esquemáticamente en la *Figura 47c*), tienen dos cationes metálicos situados entre tres anillos de ftalocianina. En ellos, el anillo central se encuentra coordinado a dos metales. Se conocen derivados homolépticos con ligandos de ftalocianina idénticos, así como complejos heterolépticos de diferentes anillos de ftalocianina u otros anillos tetrapirrólicos (*Figura 48b*). También se han obtenido complejos con dos tipos de catión lantánido.¹³³

1.3.1.1 Complejos lantánido monoftalocianina de ligandos mixtos

Sólo unas pocas publicaciones se refieren exclusivamente a la síntesis de estos derivados, ya que los bis- y trisftalocianinatos han atraído mucho más la atención, debido a su estructura inusual y sus posibles aplicaciones. La síntesis se puede llevar a cabo mediante los siguientes procedimientos:

¹³³ D. Chabach, A. De Cian, R. Fischer, R. Weiss, M. El Malouli Bibout, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1996**, 35, 898.

- **Ciclotetramerización de ftalonitrilos**

Se han sintetizado estos complejos mediante reacciones en estado sólido, empleando acetatos de lantánidos en polvo, $\text{Ln}(\text{OAc})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, y exceso de ftalonitrilo calentados en tubo de cuarzo a 280-290°C. De esta manera se obtienen complejos *triple decker* Ln_2Pc_3 , que en una segunda etapa se disocian en disolventes polares dando lugar a monoftalocianinas, y a bisftalocianinas.

Otro método consiste en hacer reaccionar los mismos compuestos que en el caso anterior, pero la reacción se lleva a cabo en disolución de hexanol y en presencia de DBU. Este método también da lugar a una mezcla de complejos de lantánidos mono- y bisftalocianina^{134,135} Tanto en este caso como en el anterior se requiere de la cromatografía en columna para la purificación de los productos.

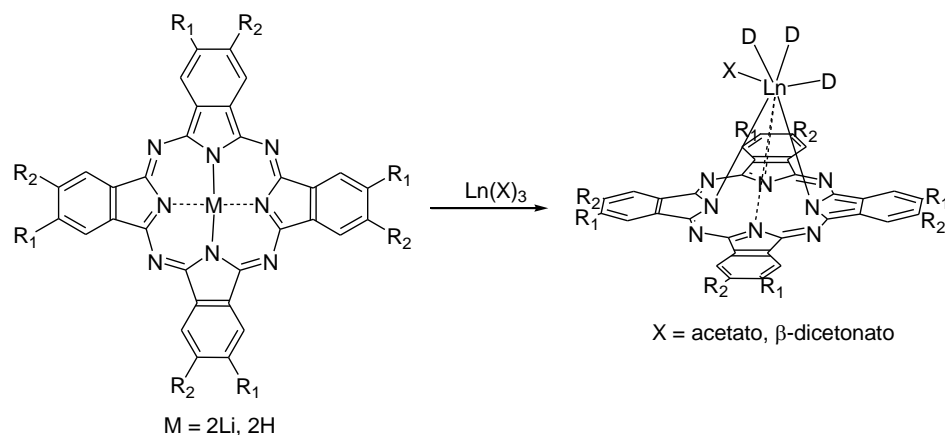
- **Metalación de ftalocianinatos de litio o de ftalocianinas libres, empleando complejos de lantánidos (III).**

Se han llevado a cabo reacciones de ftalocianinas de litio o ftalocianinas libres empleando acetatos o β -dicetonatos de lantánidos, que han dado lugar a las monoftalocianinas (Esquema 4).

La elección del disolvente es de gran importancia, ya que la naturaleza y composición de los productos de la reacción dependen claramente de él. Así, en el entorno de coordinación de los átomos de lantánido se encuentran moléculas del disolvente (D) empleado, del tipo $\text{LnPc}(\text{X})(\text{D})_3$, donde X es el anión de la sal de Ln empleada en la síntesis.

¹³⁴ A. De Cian, M. Moussavi, J. Fischer, R. Weiss, *Inorg. Chem.*, **1985**, *24*, 3162.

¹³⁵ A. Pondaven, Y. Cozien, M. L'Her, *New J. Chem.*, **1992**, *16*, 711.



Esquema 4. Síntesis de monoftalocianinas a partir de ftalocianinas libres o de litio.

1.3.1.2 Complejos lantánido bisftalocianina

En cuanto a la síntesis de estos derivados, en 1936 Linstead y colaboradores fueron los pioneros en la preparación del primer derivado de bisftalocianina, la $SnPc_2$ citada anteriormente.^{128a} En 1965, Kirin y Moskalev aislaron completamente el complejo $LuPc_2$, posiblemente el derivado más importante de esta familia de compuestos.¹³⁶ A lo largo de los años 80 y 90, la preparación y caracterización estructural, espectroscópica y electrónica de este complejo ha sido llevada a cabo por numerosos investigadores.^{134,137}

a) Síntesis

• Ciclotetramerización de ftalonitrilos

Kirin y colaboradores¹³⁶ describieron que tras fundir y calentar a 280-290°C, ftalonitrilos sustituidos o sin sustituir, y una sal de lantánido, obtenían una mezcla de especies verdes y azules.^{138,139} La especie azul fue identificada como una bisftalocianina protonada, $LnH(Pc)_2$,^{136,138} y posteriormente se demostró que la forma verde era un complejo neutro de composición $Lu^{III}(Pc)_2$, que debido al estado trivalente

¹³⁶ I.S. Kirin, P.N. Moskalev, Y.A. Makashev, *Russ. J. Inorg. Chem.* **1965**, *10*, 1065.

¹³⁷ a) M. Moussavi, A. Cian, J. Fischer, R. Weiss, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 1287.

¹³⁸ I.S. Kirin, P.N. Moskalev, Y.A. Makashev, *Russ. J. Inorg. Chem.*, **1967**, *12*, 369.

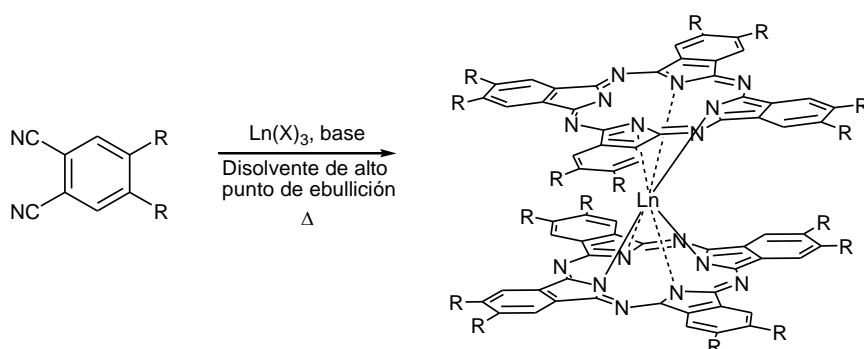
¹³⁹ G.A. Corker, B. Grant, N.J. Clecak, *J. Electrochem. Soc.*, **1979**, *126*, 1339.

del metal contenía un electrón menos asociado a una de las ftalocianinas, que se encontraba como especie monoaniónica radicalica.¹⁴⁰

Los complejos de bisftalocianinas sin sustituir son escasamente solubles en disolventes orgánicos, por lo que se han preparado una gran variedad de complejos de ftalocianinas sustituidas con el fin de aumentar la solubilidad. Por ejemplo, se han obtenido complejos tipo sandwich en su forma verde de tetraquis(*tert*-butil)ftalocianinas, $\text{Ln}[\text{Pc}(t\text{-Bu})_4]_2$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Er}, \text{Lu}$) mediante calefacción en estado sólido a 290 °C de una mezcla de 4-*tert*-butilftalonitrilo y acetato de lantánido.¹⁴¹ En este estudio se confirmó la estructura radicalaria de estos compuestos.

También se han empleado bases en la síntesis de las bisftalocianinas. El primer intento para preparar sales que contuvieran aniones de bisftalocianinatos de lantánidos, $[\text{Ln}(\text{Pc})_2]^-$ ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Er}, \text{Lu}$) mediante ciclotetramerización de ftalonitrilos en presencia de acetatos de lantánidos y carbonato sódico como base se llevó a cabo por Konami y col.¹⁴² La separación de las sales sódicas, $\text{Na}[\text{Ln}(\text{Pc})_2]$, y posterior adición de NBu_4Br dio lugar a las sales de TBA.

Asimismo, se han preparado un gran número de bisftalocianinas de lantánidos, en disolución, especialmente con macrociclos sustituidos en la periferia, por ciclotetramerización de los correspondientes ftalonitrilos en presencia de una sal de lantánido y DBU (Esquema 5).



Esquema 5. Procedimiento sintético general para los derivados homolépticos simétricamente sustituidos.

¹⁴⁰ a) A.T. Chang, J.-C. Marchon, *Inorg. Chim. Acta*, **1981**, 53, L241. b) A. De Cian, M. Moussavi, J. Fischer, R. Weiss, *Inorg. Chem.*, **1985**, 24, 3162. c) L.G. Tomilova, E.V. Tchernykh, V.I. Gavrilov, I.V. Shelepin, E.A. Luk'yanets, *J. Gen. Chem.*, **1982**, 52, 2304.

¹⁴¹ a) L.G. Tomilova, E.V. Tchernykh, N.T. Ioffe, E.A. Luk'yanets, *J. Gen. Chem.*, **1983**, 53, 2239. b) D. Battisti, L. Tomilova, R. Aroca, *Chem. Mater.*, **1992**, 4, 1323.

¹⁴² H. Konami, M. Hatano, A. Tajiri, *Chem. Phys. Lett.*, **1989**, 160, 163.

De esta forma se han preparado las formas verdes radicalarias de la $\text{Lu}(\text{Pc})_2$ citada anteriormente.¹³⁶ Siguiendo este procedimiento se han preparado otros muchos derivados homolépticos, tales como aquellos sustituidos con éteres corona, $\text{Lu}[\text{Pc}(15\text{-corona-5})_4]_2$,¹⁴³ cadenas tioéter, $\text{Lu}[\text{Pc}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_4]_2$,¹⁴⁴ éter, $\text{Lu}[\text{Pc}(\text{OC}_{12}\text{H}_{25})_4]_2$,¹⁴⁵ etc. no sólo para el Lu(III) sino también para otros lantánidos y actínidos.¹⁴⁶

Esta ruta sintética se intentó trasladar a la síntesis de derivados heterolépticos, para lo cual se hicieron reaccionar dos ftalonitrilos en presencia de una base y la sal del lantánido disueltos en un disolvente con un punto de ebullición elevado. Sin embargo, los bajos rendimientos debido a la obtención de mezclas de productos, apartó este procedimiento del uso práctico.

- **Metalación de ftalocianinas mononucleares de metales alcalinos o libres, con sales de lantánidos**

Cuando se calienta una mezcla de una ftalocianina de un metal alcalino en presencia de una sal de lantánido, se obtiene además de la monoftalocianina comentada anteriormente (página 84), la bisftalocianina homoléptica. La utilización de dos ftalocianinas diferentes permite la obtención de derivados heterolépticos. Esta última ruta se ha empleado para obtener por ejemplo el complejo $\text{Lu}(\text{Pc})(\text{tBu}_4\text{Pc})$, junto con las especies homolépticas $\text{Lu}(\text{Pc})_2$ y $\text{Lu}(\text{tBu}_4\text{Pc})_2$, mediante la adición de las correspondientes ftalocianinas de litio y acetato de lutecio en cloronaftaleno. De la misma forma se han obtenido otras bisftalocianinas, como por ejemplo derivados homolépticos sustituidos con cadenas alquílicas de europio, gadolinio, cerio y derivados de lutecio e yterbio sustituidos con cadenas alcoxi.¹⁴⁷

- **Reacción de ftalocianinas mononucleares de Ln(III) con ftalonitrilos o ftalocianinatos de metales alcalinos**

En la actualidad, la aproximación que ha dado lugar a mejores resultados en la síntesis de derivados heterolépticos es la síntesis por etapas (*Esquema 6*), que consiste en la formación de un primer complejo mononuclear que se obtiene por

¹⁴³ H. Tomoda, S. Saito, S. Ogawa, S. Shiraishi, *Chem. Lett.*, **1980**, 1277.

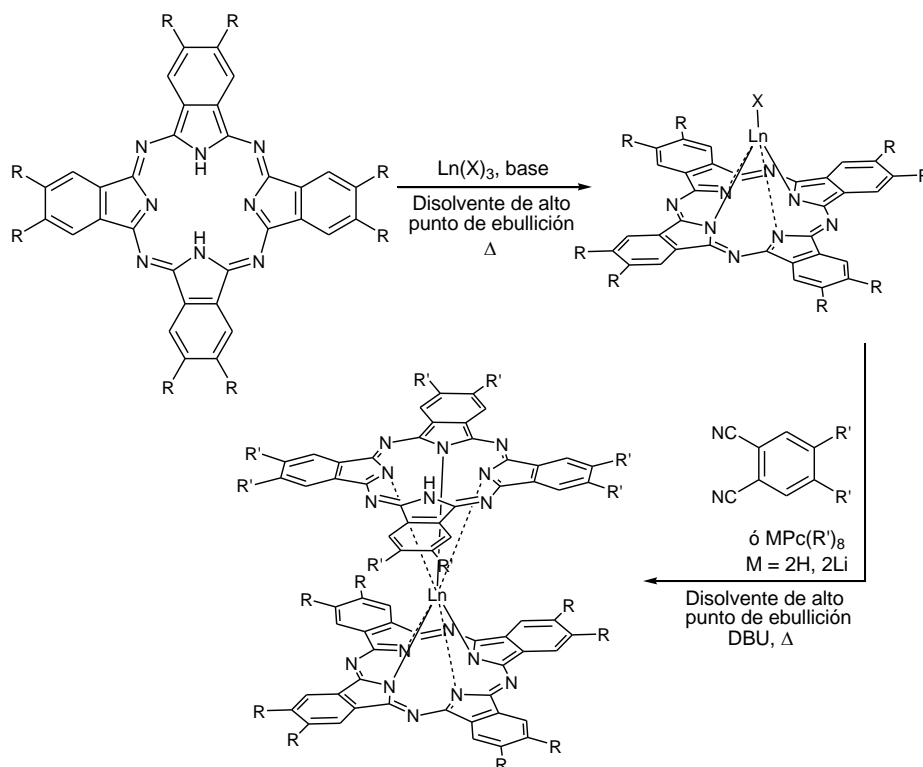
¹⁴⁴ K.M. Kadish, T. Nakanishi, A. Gürek, F. Ahsen, K. Yilmaz, *J. Phys. Chem. B*, **2001**, *105*, 9817.

¹⁴⁵ Z. Belarbi, C. Sirlin, J. Simon, J.-J. André, *J. Phys. Chem.*, **1989**, *93*, 8105.

¹⁴⁶ a) W. Liu, J. Jiang, D. Du, D.P. Arnold, *Aust. J. Chem.*, **2000**, *53*, 131. b) J. Jiang, J. Xie, M.T.M. Choi, Y.S.S. Yan, D.K.P. Ng, *J. Porphyrins Phthalocyanines*, **1999**, *3*, 322.

¹⁴⁷ a) J. Jiang, R.C.W. Liu, T.C.W. Mak, T.W.D. Chan, D.K.P. Ng, *Polyhedron* **1997**, *16*, 515. b) J. Jiang, J. Xie, D.K.P. Ng, Y. Yan, *Mol. Cryst. and Liq. Cryst.*, **1999**, *337*, 385.

reacción del macrociclo correspondiente con la sal del lantánido y en presencia de base (el denominado *raise by one story reaction*), disueltos en el disolvente apropiado. El complejo así formado sirve de plantilla en la formación del *double decker*, al reaccionar con un ftalonitrilo, naftalonitrilo, etc, o una ftalocianina libre o metalada con metales alcalinos.¹⁴⁸ Siguiendo este procedimiento, también se pueden sintetizar *triple deckers*, si se lleva a cabo de nuevo sobre el *double decker* preformado.¹⁴⁹ De esta forma se han preparado por ejemplo derivados heterolépticos de europio del tipo $\text{Eu}(\text{Pc})[\text{Pc}(\text{n-C}_7\text{H}_{11})_8]$.¹⁵⁰



Esquema 6. Síntesis por etapas de una bisftalocianina heteroléptica.

¹⁴⁸ a) N. Sheng, R. Li, C.-F. Choi, W.S. Su, D.K.P. Ng, X. Cui, K. Yoshida, N. Kobayashi, J. Jiang, *Inorg. Chem.*, **2006**, *45*, 3794. b) V.E. Pushkarev, E.V. Shulishov, Y.V. Tomilov, L.G. Tomilova, *Tetrahedron Lett.*, **2007**, *48*, 5269. c) F.-L. Lu, J. Cui, Q. Yang, *Inorg. Chim. Acta*, **2007**, *360*, 2751.

¹⁴⁹ K. Padmaja, W.J. Youngblood, L. Wei, K.F. Bocian, J.S. Lindsey, *Inorg. Chem.*, **2006**, *45*, 5479.

¹⁵⁰ J. Jiang, W. Liu, W.-F. Law, J. Lin, D.K.P. Ng, *Inorg. Chim. Acta*, **1998**, *268*, 141.

b) Naturaleza de las formas verdes y azules

La naturaleza de las formas verdes y azules de las bisftalocianinas fue objeto de debate hace dos o tres décadas. Sin embargo, desde entonces se han obtenido datos estructurales, electroquímicos y de RSE para las formas verdes del derivado $\text{Lu}(\text{Pc})_2$, por Marchon,^{140a} Weiss,^{140b} y L'Her y colaboradores,¹⁵¹ y datos espectroscópicos para las formas verdes de los derivados de lutecio, gadolinio y erbio, por Luk'yanets y colaboradores.^{140c} La unión de todos los datos dio lugar a la formulación $\text{Ln}^{\text{III}}(\text{Pc})_2$, en la que formalmente una de las ftalocianinas es un radical con un electrón menos. En un estudio, publicado en 1978 por Moskalev y Shapkin,¹⁵² la forma verde de estos complejos se representó como $\text{Ln}(\text{Pc})(\text{Pc}_{\text{ox}})$, donde Pc_{ox} indica un ligando ftalocianina que ha perdido uno de los 18 electrones π . Sin embargo trabajos posteriores han mostrado que el electrón se encuentra deslocalizado entre los dos anillos de ftalocianina.¹⁵³

Por el contrario, la naturaleza de las especies azules, obtenidas junto con las verdes, todavía continúa siendo algo confusa. MacKay y colaboradores¹⁵⁴ propusieron que la forma azul de un derivado de gadolinio aislado por ellos, contenía un protón para compensar la carga del ligando macrocíclico. Es más, la forma verde radicalaria neutra, podía ser reducida química y electroquímicamente para dar la forma azul. Según Chang y Marchon,^{140a} la forma azul del derivado de lutecio se reoxida en contacto con el aire para dar lugar a la forma verde. La reducción de este complejo verde de lutecio con hidrazina en presencia de perclorato de tetrabutilamonio, $\text{TBA}[\text{ClO}_4]$ dio lugar a la sal de TBA del derivado reducido, $\text{NBu}_4[\text{Lu}(\text{Pc})_2]$.^{137a} De forma similar, la reducción de la especie $\text{Lu}(\text{Pc})_2$ con hidruro sódico, NaH , produjo el complejo protonado azul $\text{LuH}(\text{Pc})_2$.^{137a} Desafortunadamente, las diferencias entre el espectro de UV-vis de las especies azules, $[\text{Lu}(\text{Pc})_2]^-$ y $\text{LuH}(\text{Pc})_2$ son difíciles de discernir. Incluso, aunque la presencia del hidrógeno extra pudo ser determinada mediante espectrometría de masas, el mismo no pudo ser localizado en la estructura de rayos X de esta especie. Para explicar este resultado se postuló que los cuatro nitrógenos isoindólicos estaban protonados por un protón, de manera aleatoria.^{137a}

¹⁵¹ M. L'Her, J. Cozien, J. Courtot-Coupez, *C. R. Acad. Sc. Paris, Ser. II*, **1985**, 300, 487.

¹⁵² P.N. Moskalev, G.N. Shapkin, *Soviet Electrochemistry*, **1978**, 14, 486.

¹⁵³ D. Markovitsi, T.-H. Tran-Thi, R. Even, J. Simon, *J. Chem. Phys. Lett.*, **1987**, 137, 107.

¹⁵⁴ A.G. MacKay, J.F. Boas, G.J. Troup, *Aust. J. Chem.*, **1974**, 27, 955.

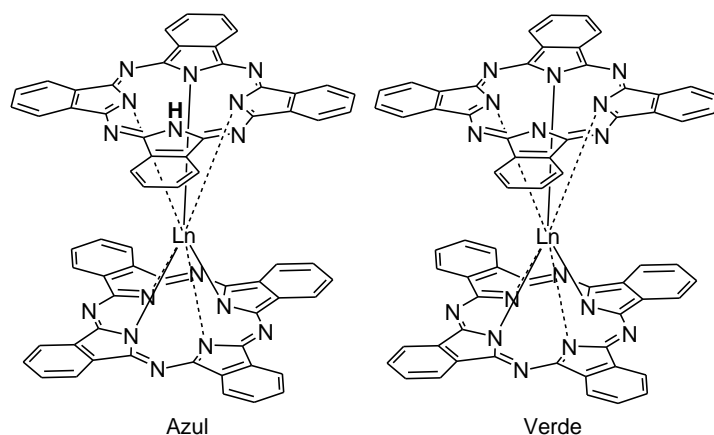


Figura 49. Representación de las formas verdes y azules.

c) Información estructural y caracterización espectroscópica

• Estructura cristalina

Con excepción de los complejos derivados de Ce(IV), $\text{Ce}(\text{Pc})_2$, todas las estructuras conocidas de los complejos con ftalocianinas de lantánidos, $\text{Ln}(\text{Pc})_2$, contienen derivados metálicos trivalentes, y por tanto contienen formalmente en su forma neutra radicalaria, un catión π radical de ftalocianina como ligando.

Una característica importante de estos complejos es su polimorfismo. La mayoría de las estructuras conocidas pertenecen al sistema tetragonal, las fases α , con un parámetro de celda unidad pequeño. Las fases β son monoclinicas y las γ ortorrómbicas. Además de las especies radicalarias sin solvatar y solvatadas, se conocen un gran número de estructuras con macrociclos reducidos, oxidados o parcialmente oxidados.

Los átomos de lantánido en todos los complejos aparecen entre los dos anillos de ftalocianina y se encuentran octacoordinados a través de ocho enlaces $\text{Ln}-\text{N}_{\text{iso}}$ a los nitrógenos isoindólicos de los dos macrociclos. Los ángulos de rotación de los dos macrociclos, que van desde 4.1 a 45° , indican que el polihedro de coordinación de los metales varía de un cubo distorsionado a un antiprisma distorsionado. Asimismo, se ha comprobado que tanto la distancia de los enlaces $\text{Ln}-\text{N}_{\text{iso}}$ como la separación $\text{Ln}\cdots 4\text{N}_{\text{iso}}$ disminuye con la contracción de los lantánidos.

Por último, se ha demostrado que en su forma radicalaria neutra, $\text{Ln}(\text{Pc})_2$, el electron desapareado se encuentra deslocalizado entre los dos anillos, ya que no se

han encontrado diferencias significativas entre los valores de las distancias de enlace C-C y N-C entre estos derivados y los complejos aniónicos $[\text{Ln}(\text{Pc})_2]^-$.

• Espectros de RMN

Se han obtenido espectros de ^1H -RMN para varias sales de las especies reducidas, como por ejemplo $\text{NBu}_4[\text{Ln}(\text{Pc})_2]$ ($\text{Ln} = \text{Pr-Lu}$ e Y , pero no Pm).¹⁴²

Debido a sus propiedades paramagnéticas, no hay muchos estudios sobre los espectros de ^1H -RMN para las especies neutras radicáticas $\text{Ln}(\text{Pc})_2$. Los que hay, de compuestos homolépticos o heterolépticos con macrociclos sustituidos en la periferia, han sido obtenidos en presencia de hidrato de hidrazina, que reduce las especies neutras paramagnéticas a las formas monoaniónicas.^{135,150,155}

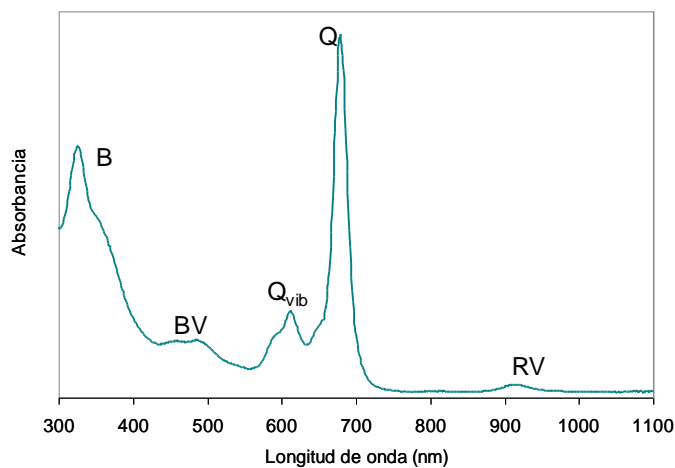
• Espectros de UV-visible

Especies neutras. Las formas neutras se caracterizan por una o dos bandas intensas en el UV cercano (región B o Soret). También aparece una banda débil y ancha relacionada con la presencia de un catión π -radical (entre 450 y 520 nm), además de absorciones intensas correspondientes a la banda Q y sus satélites vibracionales, entre 600 y 700 nm (*Figura 50*). Las bandas Q sufren un desplazamiento hipsocrómico cuando el radio iónico de los cationes lantánidos disminuye, debido a la mayor interacción entre las nubes π de los dos macrociclos.

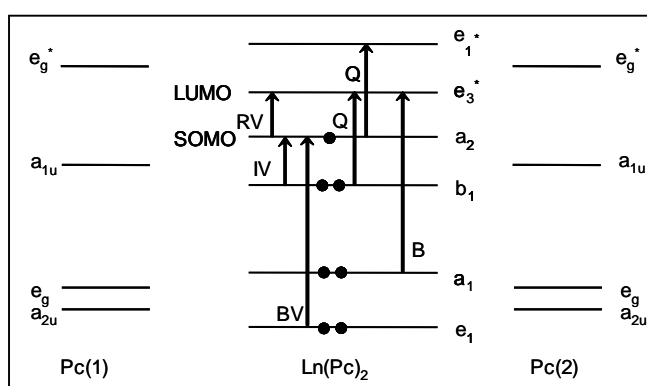
El HOMO de las bisftalocianinas tiene carácter $a_{1u}(\pi^*)$ supuesta una simetría D_{4h} de forma idealizada. La pérdida de un electrón π de una ftalocianina produce un catión π radical para una de las ftalocianinas, en el que el HOMO $a_{1u}(\pi^*)$ ahora se encuentra semi ocupado; este orbital molecular se denomina frecuentemente SOMO (semi ocupado). La banda débil y ancha entre 450 y 520 nm, también llamada banda azul vibrónica (BV), se ha atribuido a transiciones desde el orbital enlazante $2e_g(\pi)$ al SOMO, $2e_g(\pi) \rightarrow a_{1u}(\pi^*)$.¹⁵⁶

¹⁵⁵ A. Pondaven, Y. Cozien, M. L'Her, *New J. Chem.*, **1991**, 15, 515.

¹⁵⁶ H. Homborg, W.Z. Kalz, *Naturforsch.*, **1978**, 33b, 1067. b) P. Turek, J.J. André, J. Giraudeau, J. Simon, *J. Chem. Phys. Lett.*, **1987**, 134, 471.



a)



b)

Figura 50. a) Espectro UV-vis típico de una bisftalocianina; b) diagrama de OM para una bisftalocianina (supuesta simetría D_{4d}), como combinación lineal de los diagramas de OM de dos ftalocianinas (supuesta simetría D_{4h}) rotadas 45° una con respecto a la otra.

Especies reducidas y oxidadas. La reducción electroquímica de la especie neutra $\text{Lu}(\text{Pc})_2$, conduce a un desdoblamiento de la banda Q que aparece a c.a. 660 nm; dando lugar a dos bandas débiles, situadas a c.a. 620 y 700 nm. Estas bandas pertenecen a la forma reducida de color azul turquesa, $[\text{Lu}(\text{Pc})_2]^{-}$.¹⁵⁷ Como esta especie ya no presenta ninguna ftalocianina catión π -radical, la banda característica de estas especies ya no se observa. El mismo comportamiento se ha obtenido para otros muchos derivados homo y heterolépticos.

¹⁵⁷ M. L'Her, Y. Cozien, J. Courtot-Coupez, *J. Electroanal. Chem.*, **1983**, 157, 183.

Un desdoblamiento de la banda Q con respecto a la forma neutra, se ha observado también en el caso de las sales, tipo $\text{NBu}_4[\text{Ln}^{\text{III}}(\text{Pc})_2]$ o en las especies reducidas obtenidas por tratamiento con hidruro sódico de las especies neutras para dar lugar a $\text{LnH}(\text{Pc})_2$. El desdoblamiento es en todos los casos, más acentuado para los lantánidos pesados (Figura 11), y ha sido asignado a interacciones excitónicas que tienen lugar entre los dos anillos de ftalocianina.^{146a,158}

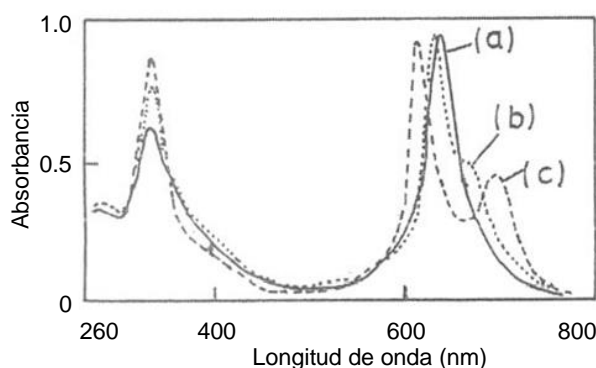


Figura 11. Espectro UV-vis de a) $\text{Li}[\text{La}(\text{Pc})_2]$; b) $\text{Li}[\text{Nd}(\text{Pc})_2]$; y c) $\text{Li}[\text{Lu}(\text{Pc})_2]$ en DMSO.

La oxidación monoeléctrica de los derivados neutros de lutecio, para dar lugar a $[\text{Lu}(\text{Pc})_2]^+$, produce la desaparición del color verde y de la señal de EPR, y la aparición de una coloración entre roja y marrón.¹³⁹ La banda Q, a ca. 660 nm se desdobla en dos, como en el caso de las especies reducidas, pero apareciendo en este caso a 665 y 685 nm y la banda azul vibrónica se desplaza de 455 nm a 475 nm.

• Espectros de IR cercano

Especies neutras. Para estas especies se observan dos bandas dentro de esta región, una de mayor energía alrededor de 910 nm con un satélite alrededor de 800 nm y un grupo de bandas de menor energía entre 1100 y 2500 nm.^{147a,153,159} Estas bandas inicialmente se atribuyeron a transiciones $1e_g(\pi) \rightarrow a_{1u}(\pi^*)$, asumiendo la localización del electrón desapareado en uno de los anillos de ftalocianina, sin embargo el hecho de que los espectros obtenidos no correspondan a una superposición de los espectros que se obtendrían para cada una de las especies por separado (la ftalocianina catión radical por un lado, y la monoftalocianina por el otro) ha

¹⁵⁸ a) E.I. Kapinus, L.I. Smykalova, I.I. Dilung, *Russ. J. Inorg. Chem.*, **1980**, 25, 225.

¹⁵⁹ G. Ostendorp, H.Z. Homborg, *Anorg. Allg. Chem.*, **1996**, 622, 1222.

desechado la idea de tal localización, y ha llevado a postular que la banda más energética alrededor de 910 nm, llamada también banda vibracional roja (RV) se debe a transiciones vibracionales permitidas $a_2 \rightarrow e_3^*$, mientras que las de menor energía son bandas de intervalencia (IV) entre los orbitales moleculares deslocalizados enlazantes b_1 y los antienlazantes a_2 , como muestra la *Figura 50*.

Especies reducidas y oxidadas. En esta región no se han observado bandas para las especies reducidas. En el caso de las oxidadas, sólo se han obtenido espectros de unos pocos complejos, que presentan las mismas bandas que las especies neutras, debido a la presencia de las ftalocianinas cationes π -radicales.

• Espectros de IR medio y lejano

Se han observado bandas que varían según disminuye el tamaño del metal, desde 1313, 1360 y 1441 cm^{-1} para el $\text{Nd}(\text{Pc})_2$ a 1322, 1370 y 1452 cm^{-1} para el $\text{Lu}(\text{Pc})_2$. Estas bandas se han atribuido a vibraciones de tensión C-N y C-C, para el anillo central. La más intensa de estas bandas es la primera, y es una clara prueba de la presencia de especies radicalarias neutras.

Para las especies reducidas, aparece una banda intensa alrededor de 1329 cm^{-1} , que es independiente del metal y probablemente está relacionada con la presencia de dos ligandos ftalocianinato dianiónicos en estos aniones. La ausencia de esta banda en el espectro de los complejos neutros es un argumento a favor de la deslocalización del electrón desapareado entre los dos anillos de Pc en la escala de tiempos del IR.

d) Comportamiento electroquímico y electrocromismo en las bisftalocianinas

El electrocromismo es la propiedad que presenta un material de exhibir cambios reversibles de color al ser sometido a un campo eléctrico, en general por vía electroquímica. Hoy en día esta definición se ha extendido e incluye dispositivos para la modulación de radiación en el infrarrojo cercano (NIR) o regiones cercanas a las microondas, y no sólo a radiación de longitudes de onda dentro del visible.

Desde el primer descubrimiento de la respuesta multicolor generada electroquímicamente en una película sólida de LuPc_2 , se ha suscitado un gran interés en torno a los derivados de ftalocianina, principalmente los complejos sándwich de metales de tierras raras. Estos compuestos son capaces de donar y aceptar reversiblemente un gran número de electrones en diversas etapas monoeléctricas, las cuales están asociadas a un color, en estrecha relación con el citado comportamiento espectrofotométrico. La forma radical neutra de estos complejos suele

estar asociada al color verde. Los cambios de color por cambios electrónicos implican únicamente a los orbitales π de los macrociclos conjugados, mientras que el ion metálico conserva su estado de oxidación (Ln(III)).¹⁶⁰

Por lo tanto, las propiedades electroquímicas y el comportamiento UV-vis de los bisftalocianinatos de Ln están directamente ligadas a su estructura electrónica. Se pueden esquematizar los cambios manifestados en los procesos redox puestos en juego entre la forma neutra de la LuPc₂ y sus consecuentes estados reducidos y oxidados como indica la Figura 52.

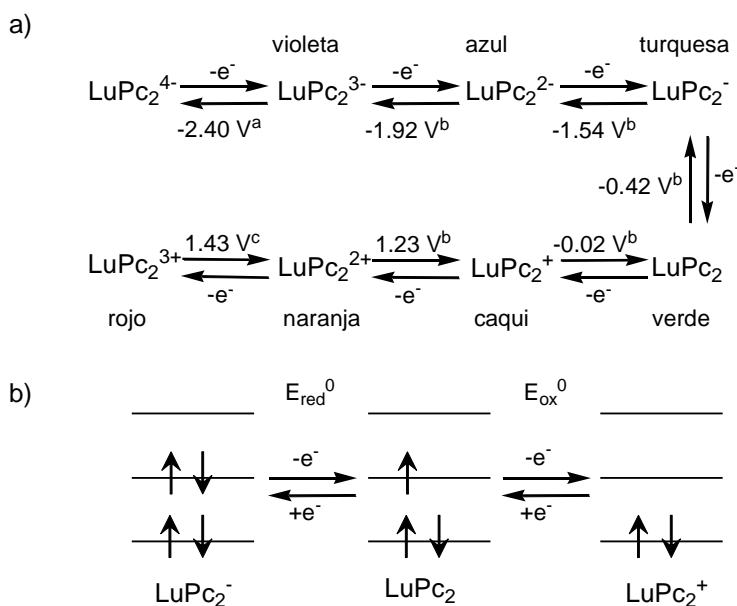


Figura 52. a) Estado redox y colores asociados en LuPc₂ (E/V vs. Fc⁺/Fc. ^a: DMF, ^b: DCM, ^c: BZN). b) Estructura electrónica básica de los primeros estados redox de LuPc₂.

Como queda constatado en esta figura, el incremento de potencial ΔE entre el primer potencial de oxidación y el primer potencial de reducción no corresponde a la diferencia HOMO-LUMO, y sí en cambio a la energía de apareamiento de dos electrones sobre el orbital molecular SOMO.

¹⁶⁰ Un caso especial de lantánido es el Ce, el cual manifiesta el proceso Ce(III)-Ce(IV).

e) Aplicaciones

Como se ha mencionado en apartados anteriores, las bisftalocianinas y trisftalocianinas de lantánidos, que presentan una estructura tipo sándwich de dos o tres pisos, tienen un gran número de propiedades ópticas y electroquímicas únicas, que dan lugar a cambios de color, actividad redox, semiconductividad y un comportamiento óptico no lineal. Además, estas moléculas tienen una gran estabilidad térmica y solubilidad cuando se encuentran adecuadamente funcionalizadas, por lo que se pueden obtener películas finas por sublimación a vacío, spin coating, y por la técnica de Langmuir-Blodgett (LB). Estas propiedades, junto con otras como las propiedades conductoras, las hacen idóneas para ser aplicadas en sensores de gases, y dispositivos electrónicos.

Dentro de los dispositivos electrocrómicos, los electrodos fabricados con bisftalocianinas de lantánidos experimentan una serie de cambios de color cuando se modifica el potencial aplicado. Esta propiedad los hace muy atractivos para ser usados en dispositivos de pantalla plana multicolor.¹⁶¹ Entre todos ellos, el que ha sido empleado en mayor medida es el derivado de lutecio, Lu(Pc)₂, ya que muestra un rango muy amplio de colores y su deposición en películas finas resulta bastante fácil.

La conductividad de estos compuestos también ha sido estudiada. Varios grupos han indicado que las bisftalocianinas son semiconductores intrínsecos. El primero en ser descrito fue el derivado Lu(Pc)₂,¹⁶² con una conductividad $\sigma = 6 \times 10^{-5} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ para los cristales obtenidos en la fase β .

La alta conductividad intrínseca de las películas finas de las bisftalocianinas puede ser modificada mediante la exposición a gases dadores o aceptores de electrones. Simon y colaboradores¹⁶³ describieron el espectro de absorción de películas finas de Lu(Pc)₂ y sus cambios durante la oxidación o reducción inducida por gases como el HCl, Cl₂, H₂S y SO₂. De Saja y col. por su parte han sintetizado y estudiado gran variedad de bisftalocianinas con aplicación como sensores.¹⁶⁴

¹⁶¹ a) M.M. Nicholson, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **1982**, 21, 261. b) M.M. Nicholson en *Phthalocyanines: Properties and Applications*. Eds. C.C. Leznoff, A.B.P. Lever, VCH Publishers Inc. New York, **1993**, Vol. 3, pp. 119.

¹⁶² P. Turek, P. Petit, J.-J. André, J. Simon, B. Even, B. Boudjema, G. Guillaud, M. Mairot, *J. Am. Chem. Soc.*, **1987**, 109, 5119.

¹⁶³ M. Trometer, R. Even, J.D.A. Simon, J.-Y. Laval, C. Maleyson, A. Pauly, H. Robert, *Sensors and Actuators B*, **1992**, 8, 129.

¹⁶⁴ J.A. de Saja, M.L. Rodríguez-Méndez, *Adv. in Colloid. and Interface Sci.*, **2005**, 116, 1.

Por otra parte, las características de las películas de transistores de efecto campo (FET) basados en complejos de lutecio son cuantitativamente similares a las obtenidas con materiales inorgánicos como el silicio amorfo hidrogenado (a-SiH).¹⁶⁵

Dentro del campo de los semiconductores moleculares con comportamiento de cristal líquido, las bisftalocianinas de lutecio sustituidas en la periferia con cadenas alquílicas o poli(oxoetilénicas) largas, dan lugar a mesofases columnares¹⁶⁶ en un amplio intervalo de temperaturas. Se ha determinado la existencia de procesos de conducción intracolumnar en este tipo de fases condensadas.¹⁶⁷

Las ftalocianinas tipo sandwich también han encontrado aplicación dentro de la óptica no lineal.^{168,169} Debido a la alta conjugación de tipo π presente en estas moléculas, la respuesta óptica no lineal de tercer orden puede ser elevada, además de susceptible de variaciones modificando la sustitución de los anillos en la periferia. Se han medido estos valores para complejos $\text{Ln}(\text{Pc})_2$ y varios aniones $[\text{Ln}(\text{Pc})_2]^-$, ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Yb}, \text{Lu}, \text{Y}$ y Sc).¹⁶⁹ Los valores dependen fuertemente del lantánido empleado.

Estos sistemas también se han empleado dentro de la limitación óptica.¹⁷⁰ Se ha estudiado, por ejemplo, el efecto del metal en el proceso de RSA,^{170a} así como la dependencia de la absorción no lineal con la longitud de onda para la $\text{Nd}(\text{Pc})_2$.^{170b}

Fuera de la óptica no lineal, se ha demostrado que las bisftalocianinas de lantánidos pueden actuar como máquinas rotatorias en disolución, moduladas por procesos redox.¹⁷¹ Recientemente, se han depositado bis- y trisftalocianinas sobre superficies de Au (111), de tal forma que la organización puede ser controlada mediante el potencial aplicado sobre la superficie.¹⁷²

¹⁶⁵ a) R. Madru, G. Guillaud, M. Al Sadoun, M. Maitrot, C. Clarisse, M. Le Contellec, J.-J. Simón, *J. Chem. Phys. Lett.*, **1987**, *142*, 103. b) G. Guillaud, J. Simon, J.P. Germain, *Coord. Chem. Rev.*, 1998, 178-180, 1433. c) M. Bouvet en ref. 18h, vol 19, p. 37.

¹⁶⁶ a) T. Toupance, P. Bassoul, L. Mineau, J. Simon, *J. Phys. Chem.*, **1996**, *100*, 11704. b) C. Piechocki, J. Simon, J.-J. André, D. Guillon, P. Petit, A. Skoulios, P. Weber, *Chem. Phys. Lett.*, **1985**, *122*, 124.

¹⁶⁷ J. Simon, T. Toupance en *Comprehensive Supramolecular Chemistry*, Ed. D.N. Reinhoudt, Pergamon: New York, **1996**, Vol. 10, pp. 637-658.

¹⁶⁸ K.P. Unnikrishnan, J. Thomas, V.P.N. Nampoori, C.P.G. Vallabhan, *Opt. Commun.*, **2002**, *204*, 385.

¹⁶⁹ J.S. Shirk, J.R. Lindle, F.J. Bartoli, M.E. Boyle, *J. Phys. Chem.*, **1992**, *96*, 5647.

¹⁷⁰ a) X. Wang, C. Liu, Q. Gong, Y. Huang, C. Huang, *Opt. Commun.*, **2001**, *197*, 83. b) K.P. Unnikrishnan, J. Thomas, V.P.N. Nampoori, C.P.G. Vallabhan, *Opt. Commun.*, **2003**, *217*, 269.

¹⁷¹ a) K. Tashiro, K. Konishi, T. Aida, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, *122*, 7921.

¹⁷² S. Yoshimoto, T. Sawaguchi, W. Su, J. Jiang, N. Kobayashi, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2007**, *46*, 1071.

Las ftalocianinas sandwich de lantánidos también están encontrando aplicación como imanes a nivel de una sola molécula. El rápido desarrollo de ordenadores que funcionan a gran velocidad y la miniaturización de la tecnología magnética, han despertado un gran interés en el campo de los materiales magnéticos a escala nanométrica.¹⁷³ Entre los materiales descritos hasta ahora, los imanes a nivel molecular (Single-Molecule Magnets, SMMs) han despertado un gran interés.¹⁷⁴ Estos, presentan bajas velocidades para la relajación de la magnetización. Las ventajas de estos sistemas son considerables: muestran dimensiones moleculares, una monodispersidad enorme, alta procesabilidad y su obtención no es muy costosa. Además presentan un uso potencial en dispositivos de almacenamiento de información de alta densidad,¹⁷⁵ y en aplicaciones relacionadas con la informática cuántica donde, por ejemplo, cada molécula puede usarse como una unidad magnética de información.

La mayoría de los trabajos que han aparecido hasta el momento corresponden a clusters metálicos de Mn₁₂, que muestran una gran estabilidad térmica y química, presentan magnetismo a temperaturas de hasta 4-6 K, y son fáciles de preparar y modificar sintéticamente.

Por el contrario, las propiedades magnéticas de los complejos de lantánidos han sido mucho menos estudiadas. El comportamiento magnético para las bisftalocianinas de lantánidos se observó por primera vez en el caso del derivado Lu(Pc)₂, del que se midió su susceptibilidad magnética. Posteriormente se ha medido este valor para bisftalocianinas de otros lantánidos. Sin embargo, ha sido recientemente cuando Ishikawa y colaboradores han estudiado el comportamiento como SMMs de bisftalocianinas de lantánidos en su forma aniónica, del tipo [Pc₂Ln]TBA, (Ln = Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb).¹⁷⁶ De todos ellos, el de terbio ha sido el que ha mostrado mejor comportamiento como SMM, a temperaturas bastante superiores a las de los complejos de Mn₁₂.

Por último, debido a los bajos potenciales de oxidación y reducción que presentan este tipo de compuestos, se presentan como candidatos idóneos para ser

¹⁷³ a) D.A. Garanin, E.M. Chudnovsky, *Phys. Rev. B: Condens. Matter.*, **1997**, 56, 11102. b) H.J. Richter, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **1999**, 32, R147. c) J. Tejada, E.M. Chudnovsky, E. Del Barco, J.M. Hernández, T.P. Spiller, *Nanotechnology*, **2000**, 12, 181.

¹⁷⁴ a) G. Christou, D. Gatteschi, D.N. Hendrickson, R. Sessoli, *MRS Bull*, **2000**, 25, 66. b) D. Gatteschi, R. Sessoli, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2003**, 42, 268.

¹⁷⁵ L. Krusin-Elbaum, T. Shibauchi, B. Argyle, L. Gignac, D. Weller, *Nature*, **2001**, 410, 444.

¹⁷⁶ a) N. Ishikawa, M. Sugita, T. Ishikawa, S. Koshihara, Y. Kaizu, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, 125, 8694. b) N. Ishikawa, M. Sugita, T. Ishikawa, S. Koshihara, Y. Kaizu, *J. Phys. Chem. B*, **2004**, 108, 11265. c) N. Ishikawa, M. Sugita, W. Wernsdorfer, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2005**, 44, 2931.

unidos a especies dadoras (actuando ellos como aceptores) o aceptoras (comportándose como dadores, en este caso), y formar díadas D-A con aplicación en fotosíntesis artificial. De esta manera, se ha unido la bisftalocianina de lutecio, $\text{Lu}(\text{Pc})_2$, al carbazol, un aceptor de electrones, mediante interacciones π - π ¹⁷⁷ y se ha verificado la existencia de un complejo de transferencia de carga mediante la aparición de bandas características en el espectro de IR. También se han funcionalizado nanotubos de carbono (CNTs) con bisftalocianinas¹⁷⁸ sin embargo los sistemas obtenidos en estos trabajos no han sido caracterizados completamente. Por último, recientemente se han estudiado las propiedades fotofísicas de díadas de bisftalocianinas de europio unidas a porfirinas, donde la bisftalocianina actúa como especie aceptora (Figura 53).¹⁷⁹ Sin embargo queda mucho trabajo por hacer en esta área, y las bisftalocianinas han mostrado tener un gran potencial como especies implicadas en estos sistemas.

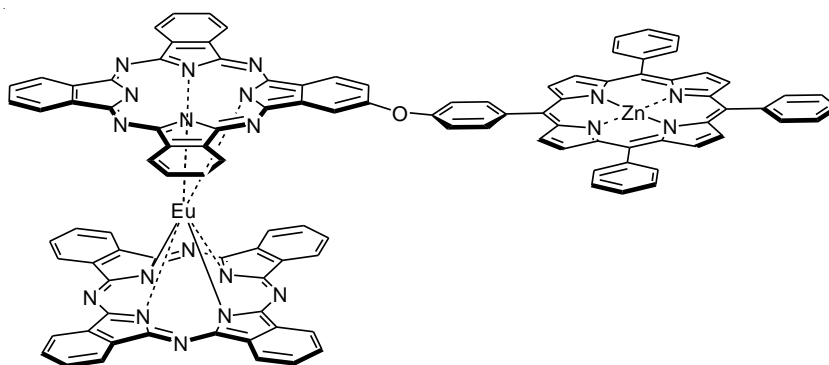


Figura 53. Díada bisftalocianina-porfirina con comportamiento dador-aceptor.

¹⁷⁷ L. Galmiche, A. Mentec, A. Pondaven, M. L'Her, *New. J. Chem.*, **2001**, 25, 1148.

¹⁷⁸ a) L. Cao, H.-Z. Chen, H.-B. Zou, L. Zhu, J.-Z. Sun, X.-B. Zhang, J.-M. Xu, M. Wang, *Adv. Mater.*, **2003**, 15, 909. b) H.-B. Xu, H.-Z. Chen, M.-M. Shi, R. Bai, M. Wang, *Mater. Chem. Phys.*, **2005**, 94, 342.

¹⁷⁹ Y. Bian, X. Chen, D. Wang, C.-F. Choi, Y. Zhou, P. Zhu, D.K.P. Ng, J. Jiang, Y. Weng, X. Li, *Chem. Eur. J.*, **2007**, 13, 4169.

1.3.2 Resultados y discusión

Como se ha indicado anteriormente, las bisftalocianinas son buenos candidatos para formar díadas dador-aceptor, ya que así lo demuestran los trabajos presentados hasta el momento.^{177,179} Sin embargo, el estudio de este tipo de sistemas no ha hecho más que comenzar, debido en parte a la dificultad sintética que presentan por sí solas las bisftalocianinas. Lejos de aparecer como compuestos con un procedimiento de síntesis y un comportamiento bien establecido desde hace tiempo, en los últimos años se han incorporado nuevos métodos de obtención, purificación y caracterización. De hecho, la síntesis de bisftalocianinas heterolépticas con un patrón de sustitución asimétrico, no se ha planteado como un reto accesible hasta la incorporación de la síntesis por etapas (ver introducción, página 84).

Las bisftalocianinas heterolépticas asimétricamente sustituidas, si se funcionalizan adecuadamente, pueden ser unidas a otras especies electroactivas para formar sistemas dador-aceptor. Aunque recientemente han sido unidas a porfirinas, formando sistemas en los que ellas actúan como especiesceptoras en procesos de transferencia electrónica fotoinducida, nada se conoce de su comportamiento frente a aceptores, como por ejemplo el fullereno C₆₀, en este tipo de procesos. En sistemas bisftalocianina-fullereno, las bisftalocianinas podrían actuar como especies dadoras de electrones, debido a los bajos potenciales de oxidación que presentan, y al carácter aceptor del fullereno.

En este capítulo se describe la síntesis y caracterización de una serie de bisftalocianinas heterolépticas asimétricas, que se presentan de forma novedosa en esta área. Asimismo, se aborda la síntesis y caracterización de díadas bisftalocianina-fullereno (*Figura 54*), obtenidas a partir de las bisftalocianinas anteriores, que pueden actuar como sistemas dador-aceptor en procesos de transferencia electrónica fotoinducida

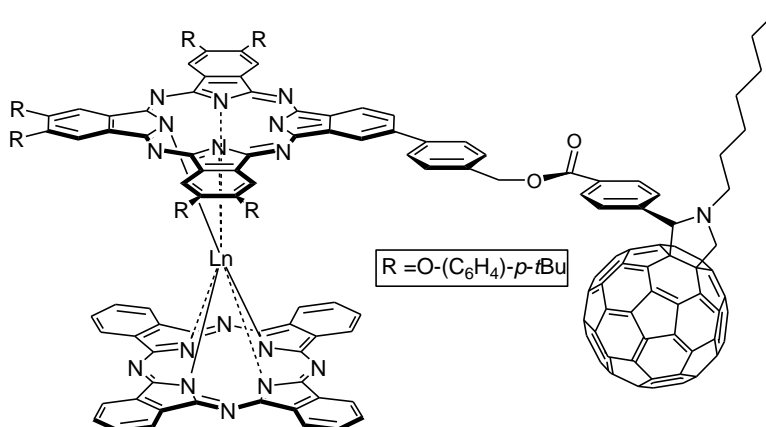
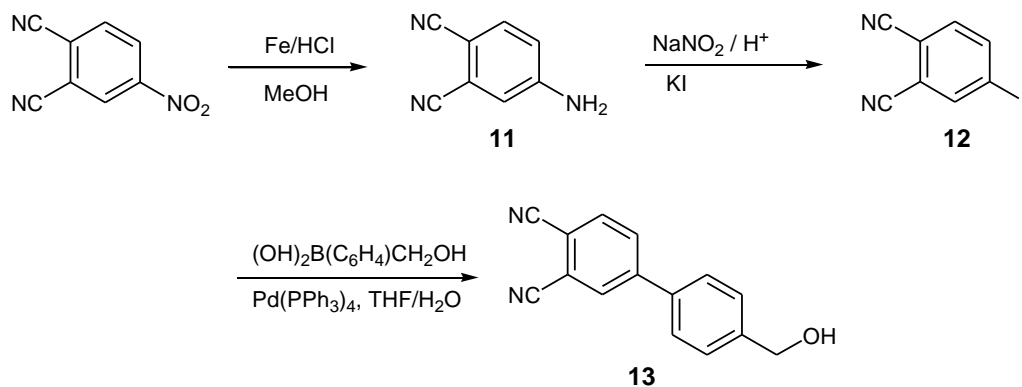


Figura 54. Díadas bisftalocianina-fullereno que se describen en este apartado.

1.3.2.1 Síntesis de ftalonitrilos precursores

La síntesis del 1,2-diciano-4-(4'-hidroximetilfenil)benceno **13** se llevó a cabo siguiendo una ruta sintética descrita,¹⁸⁰ indicada a continuación.



Esquema 7. Síntesis de 1,2-diciano-4-(4'-hidroximetilfenil)benceno

La reducción del 1,2-diciano-4-nitrobenzono con hierro en una mezcla de ácido clorhídrico concentrado y metanol dio el 4-aminoftalonitrilo **11**,^{180b} que se transformó en

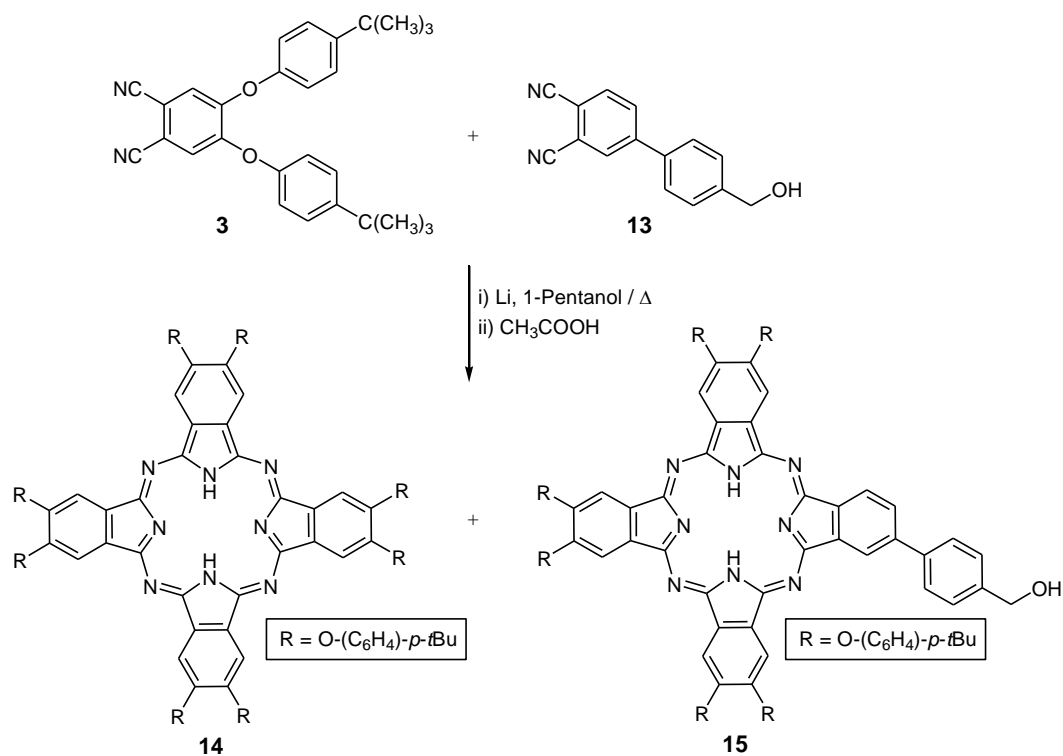
¹⁸⁰ a) J. Griffiths, B. Roozpeikar, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1976**, 42. b) H. Lam, S.M. Marcuccio, P.I. Svirskaya, S. Greenberg, A.B.P. Lever, C.C. Leznoff, R.L. Cerry, *Can. J. Chem.* **1989**, 67, 1087. c) J.G. Young, W. Onyebuagu, *J. Org. Chem.* **1990**, 55, 2155.

el 4-iodoftalonitrilo **12** con un 69% de rendimiento vía diazotación y posterior sustitución nucleófila aromática en presencia de yoduro potásico.^{180c} Por último, la reacción de Suzuki del iodoftalonitrilo con ácido hidroximetilfenilborónico condujo al producto **13** con un 60% de rendimiento.

1.3.2.2 Síntesis de ftalocianinas de partida

La preparación de díadas ftalocianina-fullereno requiere en primer lugar la síntesis de ftalocianinas asimétricamente funcionalizadas, portadoras de grupos reactivos que permitan la unión de las ftalocianinas al fullereno, así como de restos lipófilos que aporten solubilidad al sistema.

Como se indicó en la introducción de esta tesis, la síntesis de ftalocianinas de baja simetría implica la condensación de dos precursores distintos, lo que genera una mezcla estadística de todos los posibles macrociclos. La elección adecuada de la relación entre los reactivos y la purificación cromatográfica son cruciales para obtener rendimientos óptimos del producto buscado. Basándonos en esta metodología, en el *Esquema 8* se muestra la síntesis de la ftalocianina libre **15**. La reacción de condensación se llevó a cabo a reflujo de 1-pentanol en una mezcla 1:3 de 1,2-diciano-4-hidroximetilfenilbenceno (**13**) y 4,5-bis-(*p*-*terc*-butilfenoxi)-1,2-dicianobenceno (**3**) en presencia de Li. La mezcla de ftalocianinas de Li así formadas se trata con ácido acético para obtener las ftalocianinas libres. La posterior separación cromatográfica de dicha mezcla de ftalocianinas se vio facilitada por la presencia de grupos voluminosos en la periferia que evitan la agregación de los macrociclos. El primer producto eluido resulta ser la ftalocianina simétricamente sustituida con ocho grupos *terc*-butilfenoxi, **14** que se aísla con un rendimiento del 23%. Esta ftalocianina resulta ser en este caso un producto de interés, ya que será uno de los componentes de las bisftalocianinas de lantánidos que se prepararán en una etapa posterior. El producto asimétrico **15** portador de un resto hidroximetilfenil y seis grupos *terc*-butilfenoxi se obtiene en segundo lugar con un 16% de rendimiento.



Esquema 8. Síntesis de la hexa(terc-butilfenoxi)hidroximetilfenilftalocianina **15**.

Ambos compuestos se caracterizaron mediante espectroscopía de ^1H -RMN, UV-vis, IR y espectrometría de masas. En la *Figura 55* se muestra el espectro de ^1H -RMN correspondiente a la ftalocianina **15**. Al tratarse de una ftalocianina libre, y debido a la presencia de grupos voluminosos que evitan la agregación de los macrociclos, las señales aparecen bien resueltas.

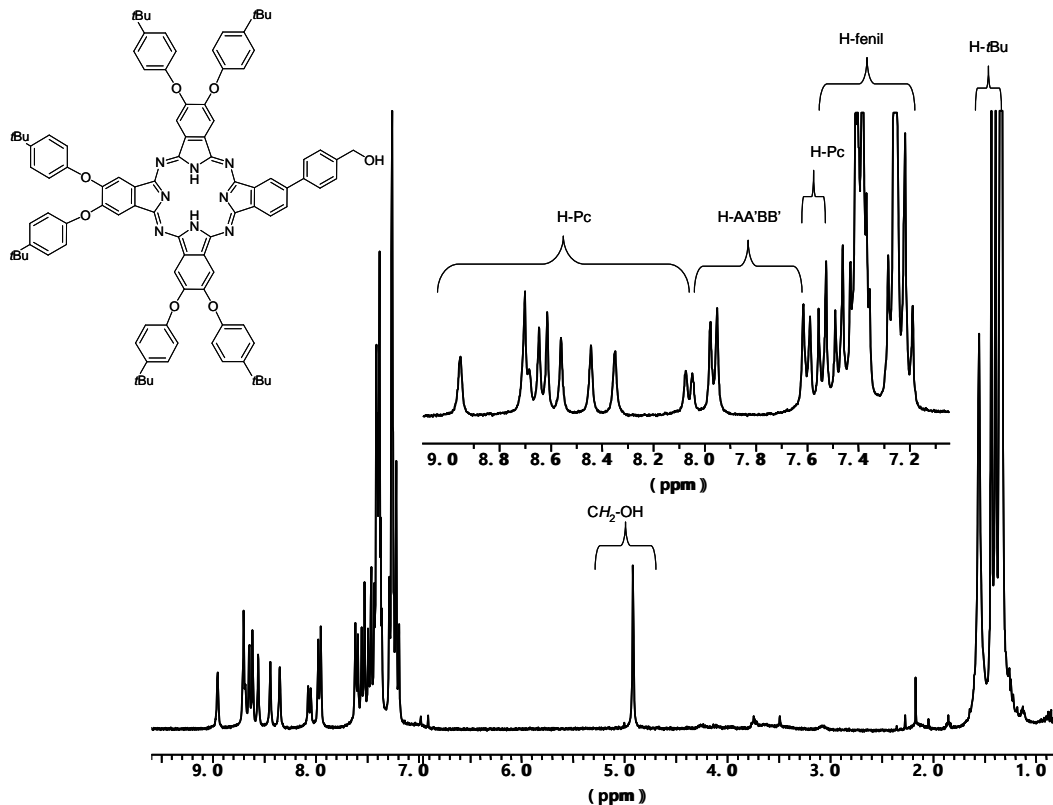


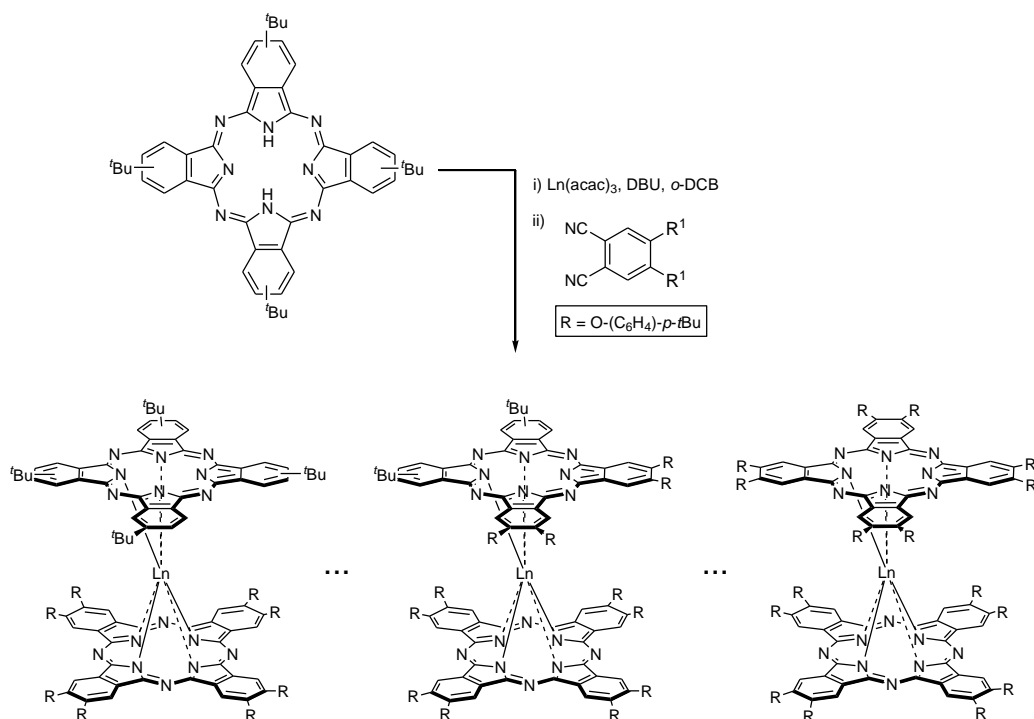
Figura 55. Espectro de $^1\text{H-RMN}$ de la ftalocianina **15**.

1.3.2.3 Síntesis de bisftalocianinatos de Ln (III)

En primer lugar nos planteamos la síntesis del bisftalocianinato de Lu(III) simétrico **16**, ya que este lantánido ha sido sin duda el más empleado en la síntesis de double deckers, y es del que constan más referencias bibliográficas que pudieran servirnos de apoyo. La síntesis de un derivado simétrico puede servir de referencia para la caracterización posterior de los complejos asimétricos objetivo.

Antes de obtener las condiciones finales de reacción, se variaron diferentes parámetros influyentes en el rendimiento de la misma, tales como el disolvente, número de equivalentes de los reactivos y orden de adición, tiempo de reacción, etc, que se ensayaron sobre la ftalocianina simétrica mostrada en el *Esquema 9*, obtenida en un rendimiento elevado como producto secundario en la preparación de otras ftalocianinas en nuestro grupo de investigación.

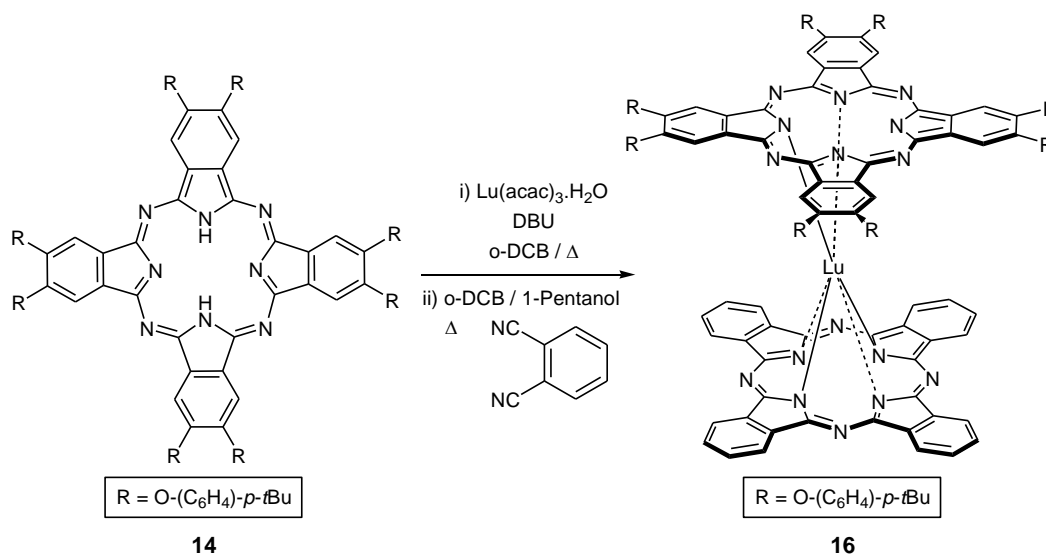
Una de las primeras conclusiones obtenidas fue que la síntesis por etapas descrita en la introducción de este capítulo (página 84) se perfilaba como la mejor estrategia a seguir. Encontradas las mejores condiciones para la formación de la monoftalocianina, se pensó en el empleo del 4,5-bis(*p*-*tert*-butilfenoxi)-1,2-dicianobenceno (**3**) para formar la segunda ftalocianina componente del double decker, que aportaría solubilidad al sistema debido a la presencia de grupos *tert*-butilfenoxi voluminosos. Sin embargo, se observó la formación de productos no deseados. Estos productos, correspondientes también a bisftalocianinas, fueron identificados mediante espectrometría de masas, por la aparición de picos separados entre sí un valor constante de 240 unidades de masa, que concuerda con la sustitución de grupos *tert*-butilo (presentes en la monoftalocianina) por grupos *tert*-butilfenoxi del ftalonitrilo introducido en la segunda etapa. Debido a este fenómeno indeseable, se decidió emplear 1,2-dicianobenceno en lugar del ftalonitrilo anterior. Sorprendentemente, la bisftalocianina obtenida presentó una elevada solubilidad en disolventes orgánicos.



Esquema 9. Bisftalocianinas obtenidas al emplear el ftalonitrilo **3**.

Las conclusiones obtenidas en estas pruebas sirvieron para preparar la bisftalocianina objeto **16**. Para ello, se hicieron reaccionar a 170°C, la ftalocianina libre simétrica **14** con Lu(acac)₃·nH₂O disueltos en *o*-DCB y en presencia de DBU. Después de 1.5 h de reacción toda la ftalocianina de partida se encuentra coordinada al Lu, lo que se determina por la desaparición de las dos bandas típicas de la ftalocianina libre y la aparición de una sola banda en el espectro de UV-vis como consecuencia de la mayor simetría del compuesto metálico (*Figura 57*). La sal mixta formada se hace reaccionar a 160°C en una mezcla *o*-DCB / 1-pentanol, con 1,2-dicianobenceno y DBU. El bisftalocianinato se forma ayudado por el compuesto formado en el paso anterior, que actúa como plantilla.

La purificación mediante cromatografía en columna de este producto es un proceso complicado, ya que el bruto de reacción contiene mezcla de productos oxidados (verdes) y reducidos (azules). Estos últimos, al ser eluidos por la columna de gel de sílice, van sufriendo procesos de oxidación y dejan colas a su paso que dificultan el aislamiento del producto deseado. Éste se consigue aislar por ser el mayoritario de todas las especies formadas, pero normalmente hace falta una segunda purificación cromatográfica para lograr la pureza deseada.



Esquema 10. Síntesis del bisftalocianinato de Lu(III), **16**.

Debido a la simetría del producto **16** fue posible obtener un espectro de ¹H-RMN de protón bastante sencillo, gracias a la adición de unas gotas de hidrazina que convierten la especie neutra en el derivado reducido. Atendiendo a las integrales, así

como a otros ejemplos de bisftalocianinas de este tipo descritos en la literatura,^{135,142,148a,181} se pudo hacer la asignación de las señales. Las señales correspondientes a los protones α y α' (Figura 56) aparecen a campo más bajo, mientras que las correspondientes a los protones β lo hacen a campo más alto, como sucede en los ejemplos encontrados en la bibliografía.

Por su parte, el espectro de UV-vis (Figura 57) presenta una banda Q con un máximo a 667 nm, y una banda B en torno a 340 nm, así como las bandas típicas del anillo de 17 electrones π , a 460 y 925 nm.

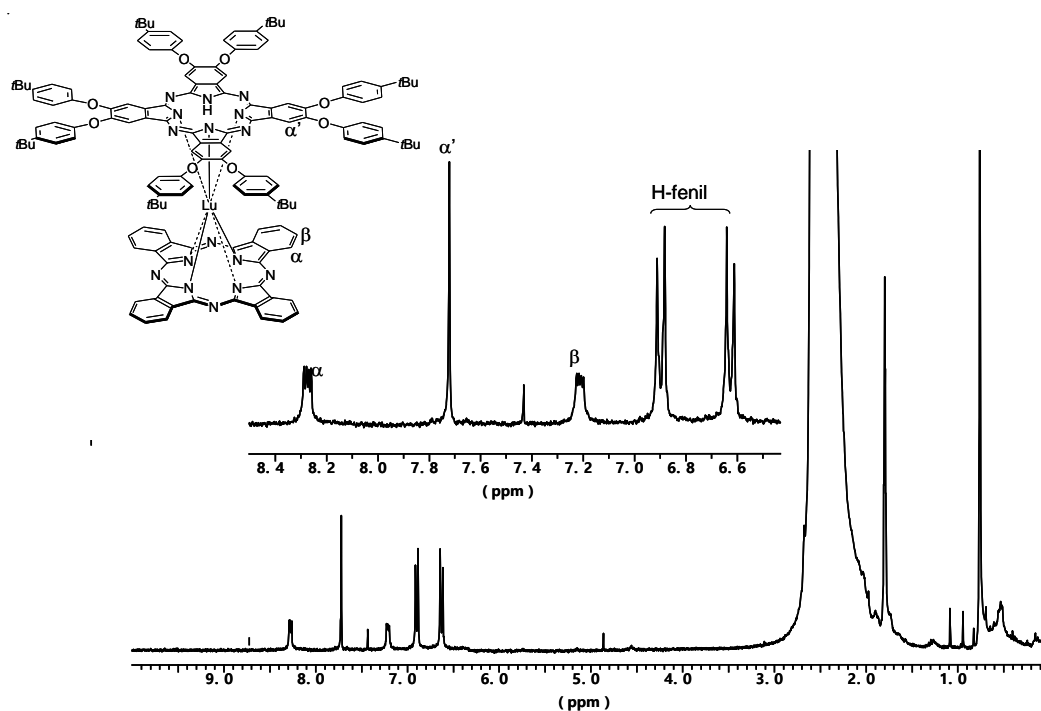


Figura 56. Espectro de $^1\text{H-RMN}$ ($\text{DMSO-d}_6/\text{CCl}_4/\text{NH}_2\text{NH}_2$) para el compuesto 16.

¹⁸¹ a) J. Jiang, Y. Bian, F. Furuya, W. Liu, M.T.M. Choi, N. Kobayashi, H.-W. Li, Q. Yang, T.C.W. Mak, D.K.P. Ng, *Chem. Eur. J.*, **2001**, *7*, 5059. b) R. Wang, Y. Li, R. Li, D.Y.Y. Cheng, P. Zhu, D.K.P. Ng, M. Bao, X. Cui, N. Kobayashi, J. Jiang, *Inorg. Chem.*, **2005**, *44*, 2114. c) R. Wang, R. Li, Y. Li, X. Zhang, P. Zhu, P.-C. Lo, D.K.P. Ng, N. Pan, C. Ma, N. Kobayashi, J. Jiang, *Chem. Eur. J.*, **2006**, *12*, 1475.

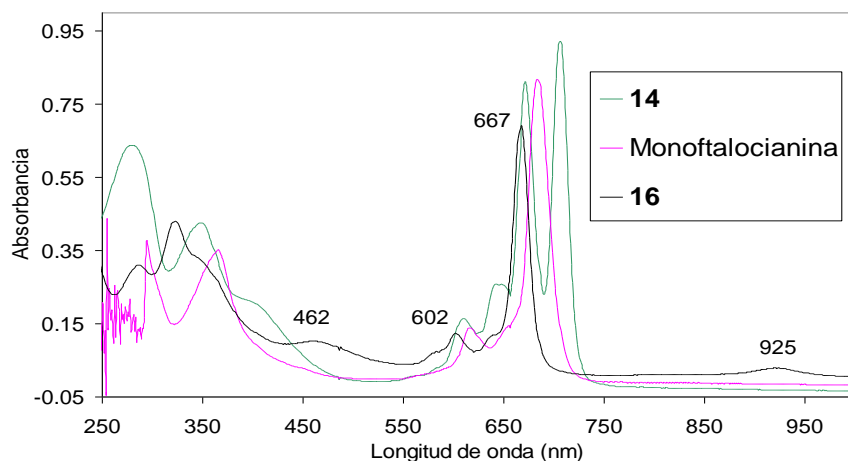
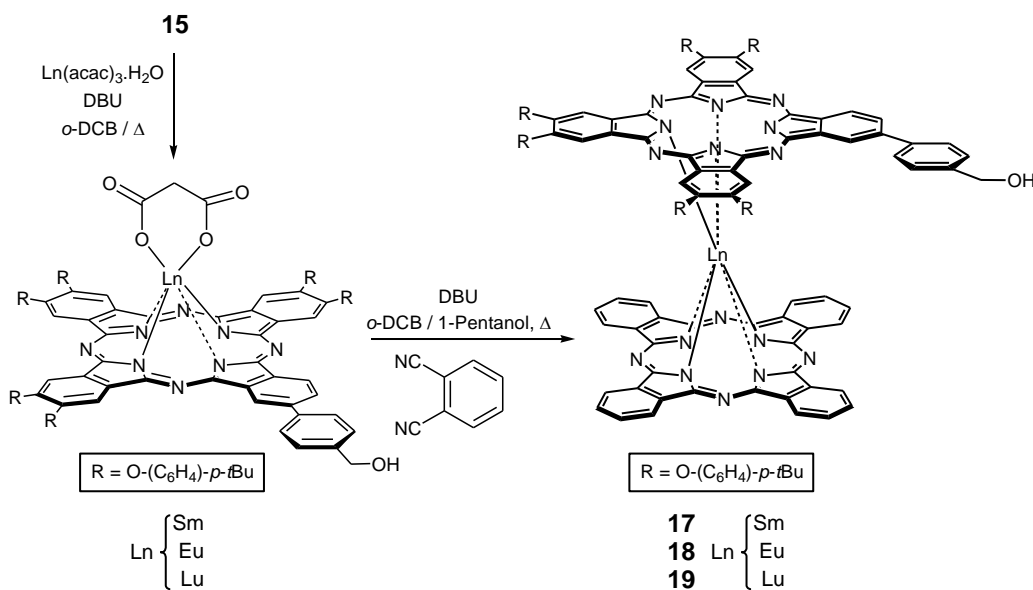


Figura 57. Espectro de UV-vis(CHCl_3) comparativo: ftalocianina libre de partida **14** ($c = 2.42 \times 10^{-6} \text{ M}$), intermedio $\text{LuPc}(\text{acac})$ y compuesto final **16** (CHCl_3 , $c = 3.13 \times 10^{-6} \text{ M}$).

A continuación se llevó a cabo la síntesis de las bisftalocianinas asimétricas sustituidas con un grupo hidroximetilfenilo, **17-19**. Se siguió la síntesis por etapas comentada en la introducción de este apartado (página 84), como indica el Esquema 11.



Esquema 11. Síntesis por etapas de las bisftalocianinas **17-19**.

La reacción de **15** con el acetilacetonato del lantánido correspondiente, Ln(acac)₃·H₂O (Ln = Sm, Eu, Lu) y DBU en o-DCB a 170°C produce las mono-ftalocianinas después de 1.5 h de reacción, lo que se determina por la desaparición del desdoblamiento en la banda Q de la ftalocianina inicial **15**.

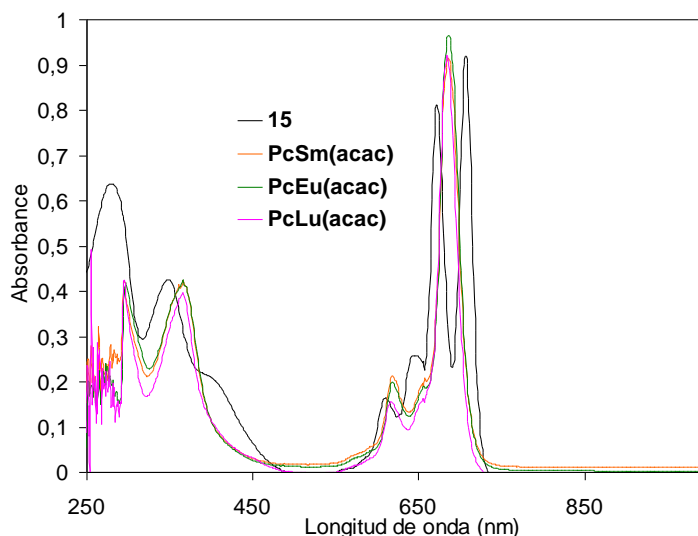


Figura 58. Espectros de UV-vis (CHCl₃) para los complejos intermedios de Sm, Eu y Lu, en comparación con la ftalocianina libre **15**.

Las mono-ftalocianinas se hicieron reaccionar durante 3.5 h con 1,2-dicianobenceno y DBU para formar las bisftalocianinas **17-19**. El bruto de reacción, de color azul-verdoso consta de una mezcla de especies reducidas además de las especies radicalarias buscadas. La purificación mediante cromatografía en columna de gel de sílice (CHCl₃) permite la oxidación de las especies reducidas y el aislamiento de los productos radicalicos **17-19**, que fueron caracterizados mediante ¹H-RMN, espectrometría de masas, IR y UV-vis.

El espectro de UV para los tres complejos de lantánidos se muestra en la Figura 59. Se pueden observar las bandas características de este tipo de compuestos. La banda Q se desplaza hacia el azul conforme disminuye el tamaño del metal, variando desde 679 nm para el caso del Sm(Pc)₂, hasta 668 nm en el caso del compuesto de lutecio, debido a que un catión más pequeño permite una interacción mayor entre los dos anillos de ftalocianina. Asimismo pueden observarse la banda vibrónica azul característica de estas especies radicalarias, alrededor de 485 nm, que

en el caso del Lu se desplaza hasta 462 nm. Entre 913 y 925 nm podemos encontrar las bandas vibrónicas rojas.

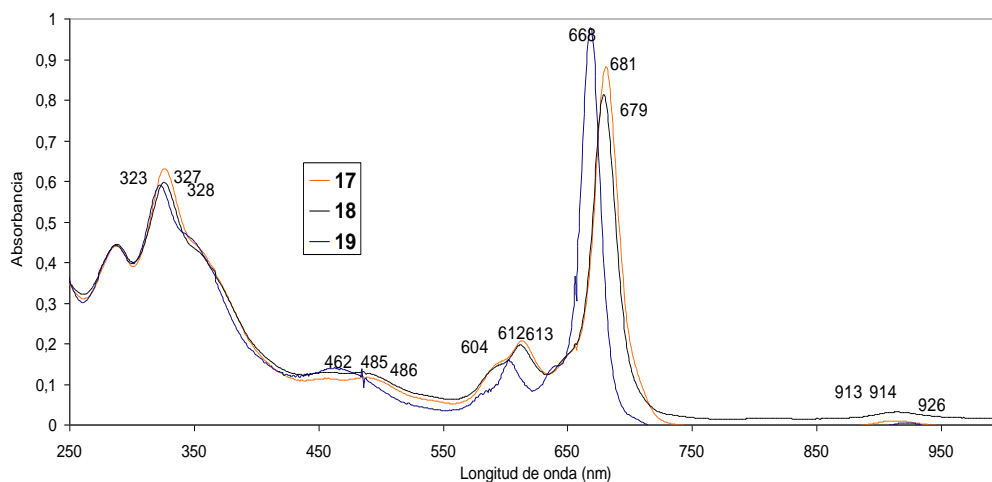


Figura 59. Espectros de UV-vis (CHCl_3) para los compuestos **17** ($c = 3.21 \times 10^{-6}$), **18** ($c = 3.91 \times 10^{-6}$), **19** ($c = 3.12 \times 10^{-6}$)

Los espectros de IR de las bisftalocianinas de lantánidos neutras presentan una serie de bandas típicas, como se ha indicado en la introducción de este apartado. En la Figura 60 se puede observar cómo la banda a 1315 cm^{-1} es dependiente del metal y se desplaza a frecuencias mayores conforme disminuye el tamaño del mismo (1318 para el Sm, 1319 para el Eu, 1325 para el Lu).

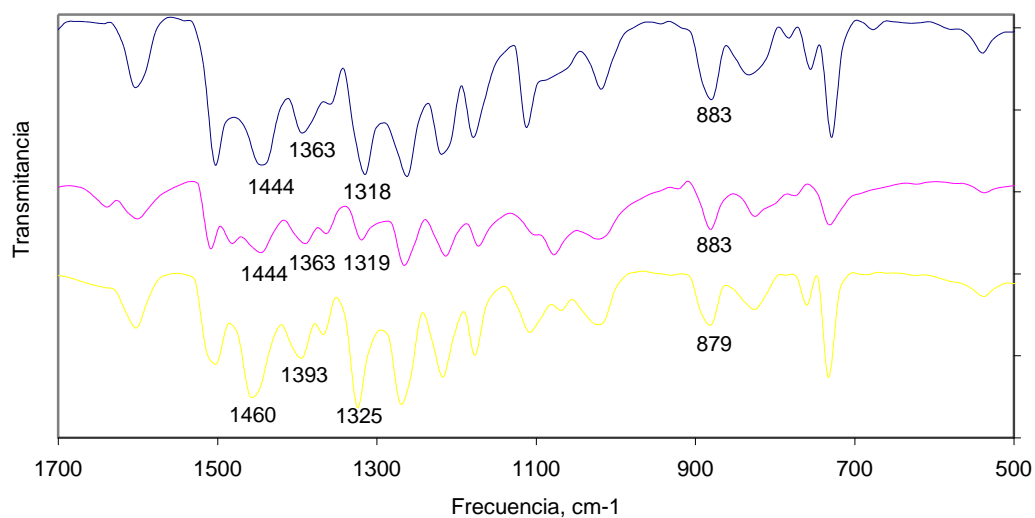


Figura 60. Espectros de IR de los compuestos **17-19**.

Fue posible obtener espectros de ^1H -RMN bien resueltos para las tres especies **17-19** en su forma reducida, empleando d^7 -DMF y añadiendo una gota de hidrato de hidrazina a la disolución. En la *Figura 61* pueden observarse estos espectros de las formas azules, donde los protones α y α' resuenan a campo más bajo, mientras que los β y β' lo hacen a campo más alto. En el caso de la bisftalocianina de europio, las señales aparecen bastante más desapantalladas que para el samario y lutecio, llegando hasta 11.5 ppm. Este efecto concuerda con el uso tradicional en química orgánica de sales de europio para separar señales próximas mediante desplazamiento por contacto.

Asimismo se obtuvieron los espectros de UV-vis de las formas reducidas obtenidas por el procedimiento anteriormente citado (*Figura 62*). Estos espectros presentan el aspecto típico de este tipo de especies, comentado en la introducción de este capítulo (página 93). Ya no se observan las bandas vibrónicas azul y roja características de la especie radicalaria, mientras que la banda Q aparece desdoblada en dos bandas cuya intensidad y separación dependen del tamaño del lantánido que se encuentra alojado entre los dos anillos de ftalocianina. Al pasar de **17** a **19** se observa un aumento de la banda Q situada a mayor longitud de onda, así como una mayor separación entre esta banda y la que aparece más hacia el azul, debido a interacciones excitónicas que se producen en mayor medida cuanto menor es el tamaño del lantánido.

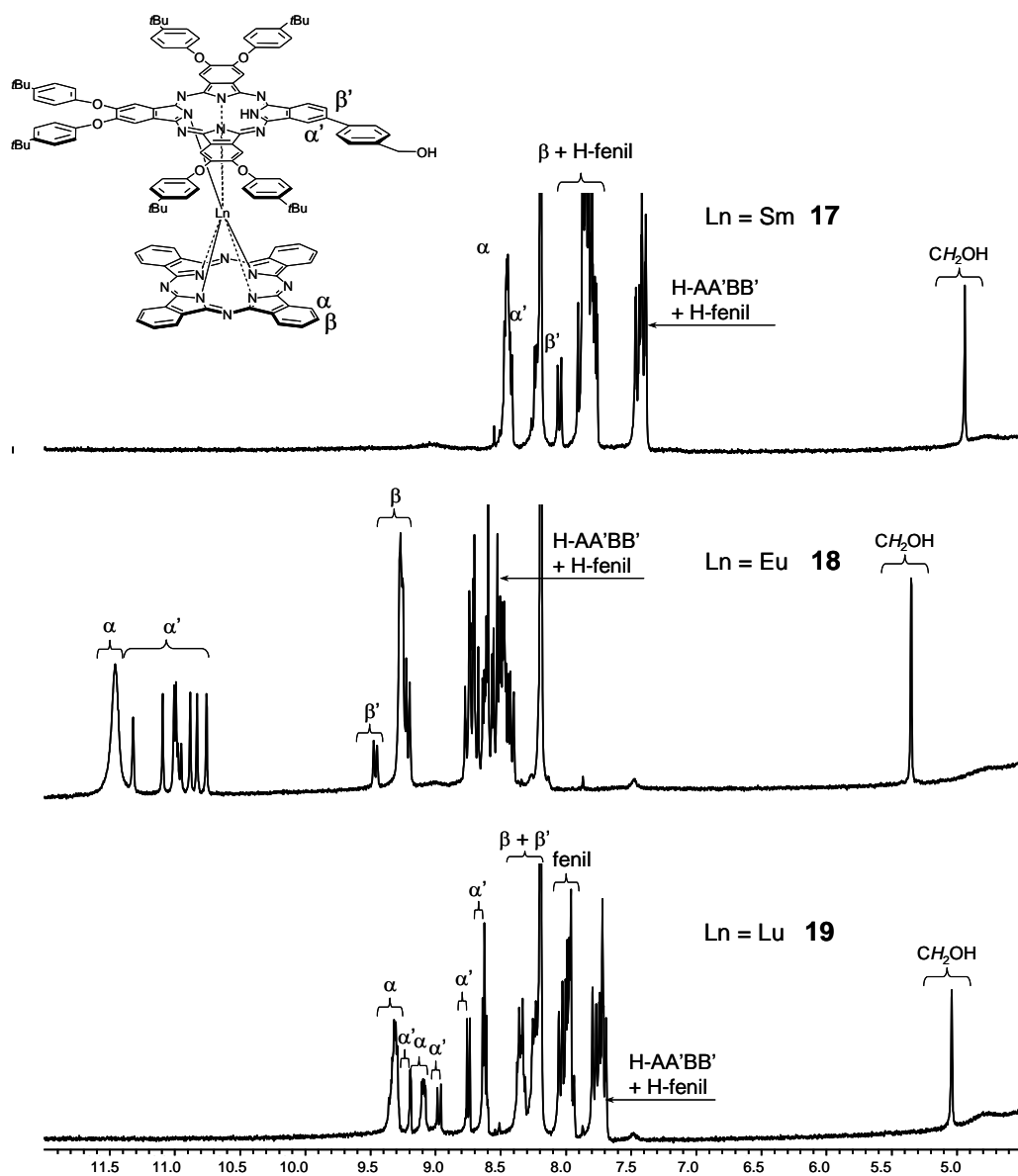


Figura 61. Espectros de $^1\text{H-RMN}$ (DMF- d_7 / CCl_4 / N_2H_4) para las bisftalocianinas **17-19** en la región de 12 a 5 ppm.

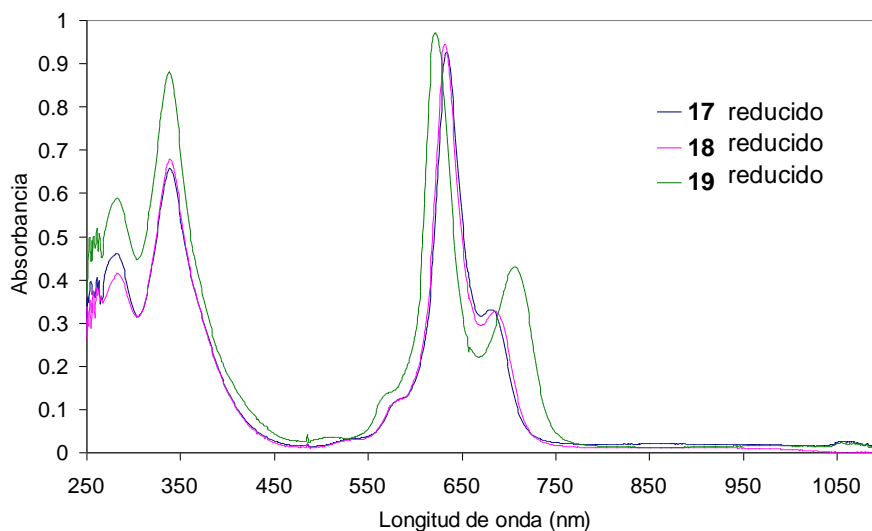
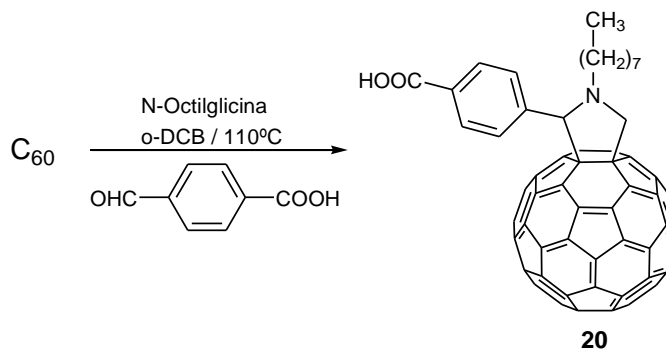


Figura 62. Espectro UV-vis para las especies reducidas 17-19.

1.3.2.4 Síntesis de los derivados bisftalocianinato Ln(III)-fullereno

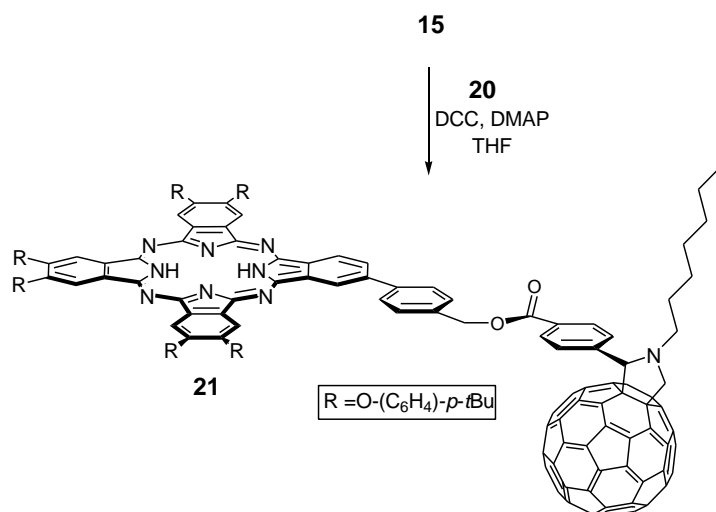
La síntesis del derivado fullerénico provisto de un grupo carboxílico **20** se llevó a cabo mediante cicloadición 1,3-dipolar entre el fullereno C_{60} , *N*-octilglicina y ácido formilbenzoico, disueltos en *o*-DCB.¹⁸² El empleo de *N*-octilglicina tiene como consecuencia la introducción de una cadena octílica sobre el nitrógeno pirrolidínico, que aporta solubilidad al sistema. El producto buscado se aísla después de purificación mediante cromatografía en columna de gel de sílice en un 51 % (Esquema 12).



Esquema 12. Síntesis del derivado fullerénico **20** a partir de [60] fullereno.

¹⁸² M. Segura, L. Sánchez, J. de Mendoza, N. Martín, D.M. Guldí, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, 125, 15093.

Antes de abordar la síntesis de las díadas de bisftalocianina-fullereno, se llevó a cabo la síntesis de la ftalocianina mononuclear- C_{60} **21** para buscar las condiciones de esterificación óptimas, así como para observar los desplazamientos químicos de los protones pirrolidínicos, que podrían ayudarnos a interpretar los espectros de 1H -RMN de las díadas sintetizadas con posterioridad. Se ensayaron diferentes condiciones de reacción, encontrándose que los mejores rendimientos se obtenían cuando se usaba DCC como agente de condensación.



Esquema 13. Síntesis de la díada ftalocianina-fullereno **21**.

En el espectro de 1H -RMN se pueden observar en la región de 9.5 a 7.0 ppm las señales correspondientes a los protones del anillo de ftalocianina, así como los aromáticos correspondientes a los sustituyentes *tert*-butilfenoxi, y los sistemas AA'BB' aromáticos unidos tanto a la ftalocianina como al fullereno. A 5.6 ppm aparece el singlete correspondiente al CH_2 del ester bencílico, y en la región de 5.3 a 4.0 ppm las señales características del anillo de pirrolidina.

En el espectro de MALDI se observó la pérdida de una molécula de fullereno, identificada por la aparición del pico $[M-C_{60}]^+$, además del correspondiente al ión molecular.

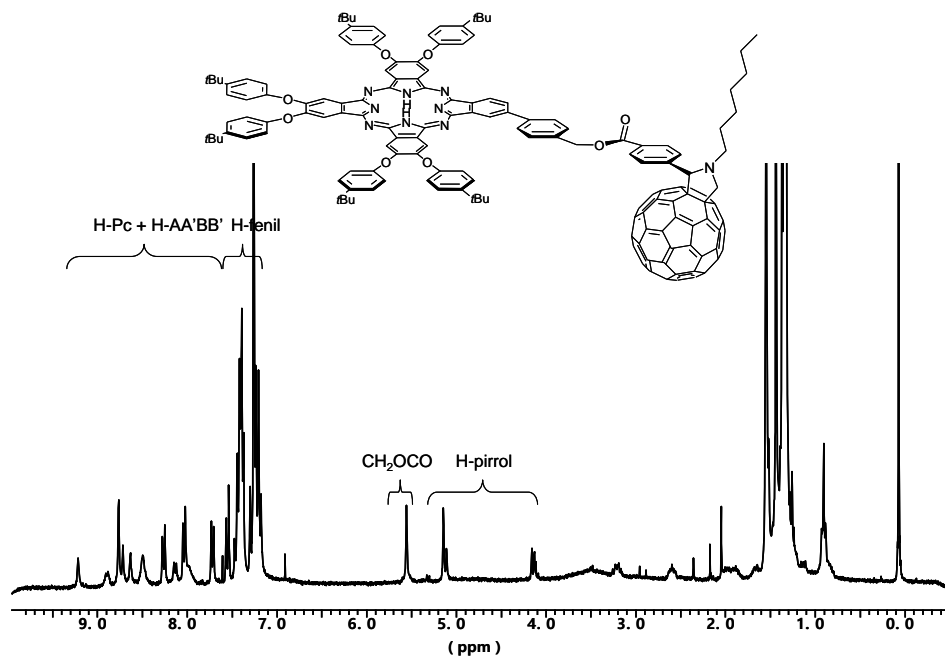
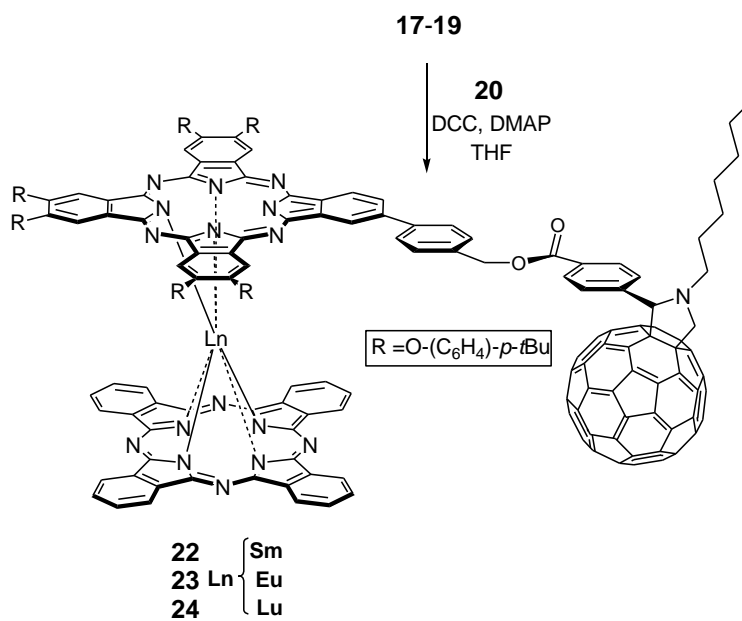


Figura 64. Espectro de RMN ($CDCl_3$) de la díada **21**

Por último se llevó a cabo la síntesis de las díadas **22-24** de manera análoga a como se sintetizó la díada **21**, por reacción de esterificación entre las bisftalocianinas **17-19** y el derivado fullerénico **20**.



Esquema 14. Síntesis de las díadas bisftalocianinato-fullereno **22-24**.

Estas díadas se caracterizaron mediante espectroscopía de ^1H -RMN, UV-vis, IR, y espectrometría de masas. En el espectro de UV-vis (*Figura 65*) se pueden observar las mismas bandas Q que las para las díadas precursoras **17-19** junto con una banda que decae a 250 nm, característica del fullereno. Estos espectros, por tanto, son una combinación de los espectros obtenidos para ambos componentes, lo que indica que no existe interacción apreciable entre ambos en el estado fundamental.

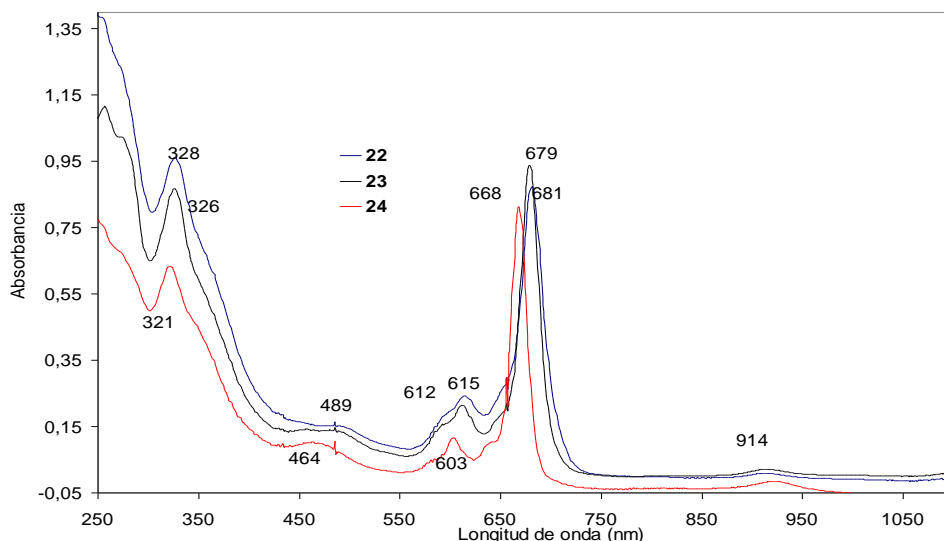


Figura 65. Espectro de UV-vis para las díadas 22-24.

En el espectro de IR para las díadas **22-24**, en la región de 4000 a 400 cm^{-1} , se pueden distinguir las bandas típicas de las ftalocianinas neutras, además de la banda a 1713 cm^{-1} característica del grupo éster procedente de la esterificación entre los compuestos **17-19** con el **20**.

Asimismo, se realizaron los espectros de ^1H -RMN de las díadas bisftalocianina-fullereno **22-24**, en las mismas condiciones que las díadas sin fullereno **17-19**. Se observa un ensanchamiento de las señales como consecuencia de la presencia de la unidad de C_{60} , sin embargo aun es posible distinguir diferencias entre los tres complejos según el lantánido alojado entre las dos ftalocianinas, por el diferente apantallamiento que provoca en los protones aromáticos. Por otra parte, las señales correspondientes a los protones del anillo de pirrolidina aparecen mal resueltas, y únicamente consiguen distinguirse en el caso del derivado de lutecio **24**.

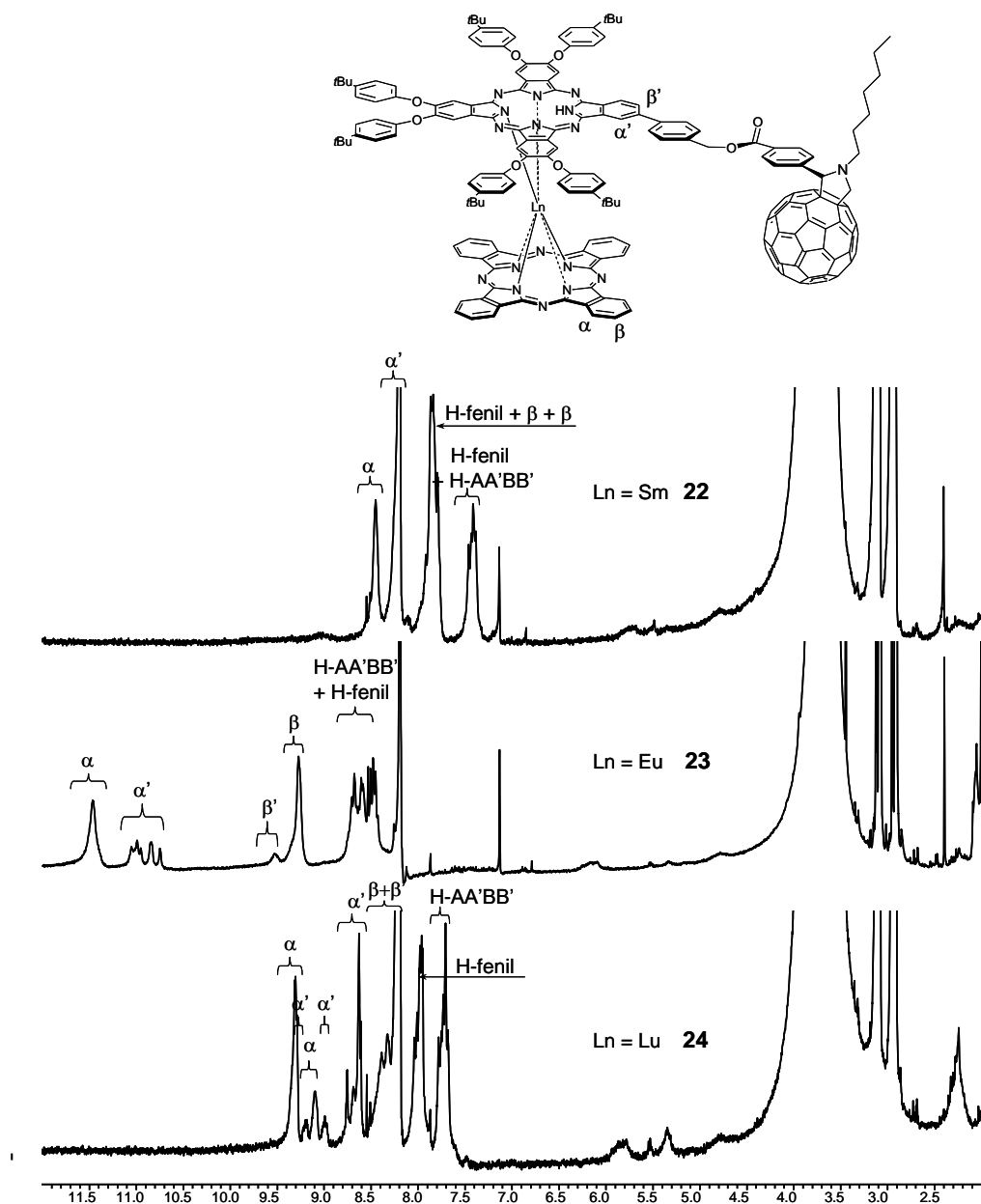


Figura 66. Espectros de ¹H-RMN (*d*⁷-DMF/CCl₄/N₂H₄) para las díadas 22-24.

De manera análoga a como se procedió en el caso de las bisftalocianinas, también se obtuvieron espectros de UV-vis de las especies reducidas (Figura 67). Estos, al igual que ocurre con las formas neutras, pueden verse como una combinación de los espectros de las bisftalocianinas en su forma reducida (Figura 62) y del fullereno.

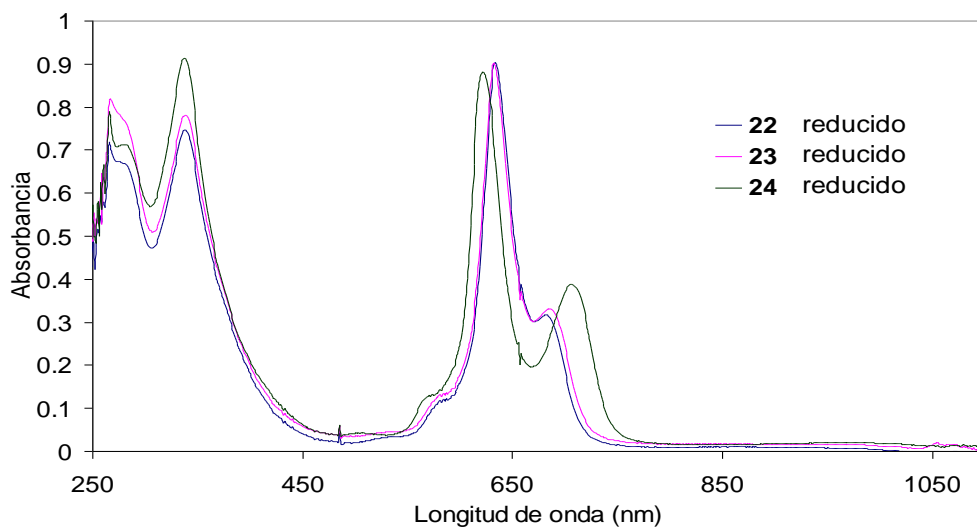


Figura 67. UV-vis de las especies reducidas

En los espectros de MALDI de las díadas **22-24** se observó la pérdida de una molécula de fullereno, mediante la aparición del pico $[M-C_{60}]^+$, además del ión molecular (Figura 68), como ocurría en el caso de la díada **21**.

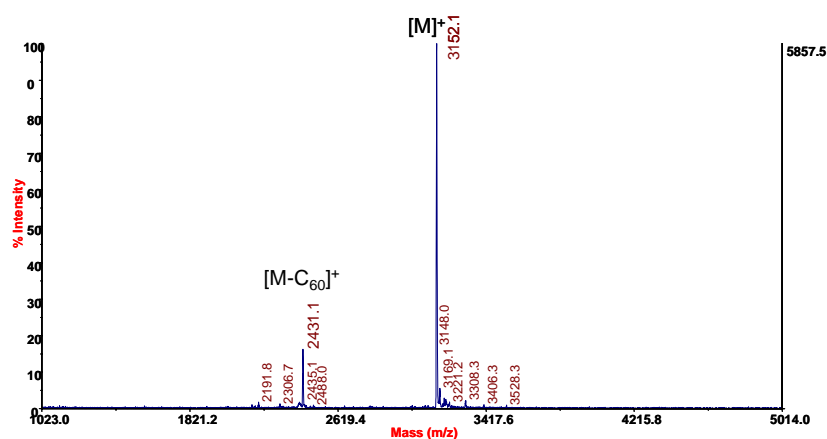
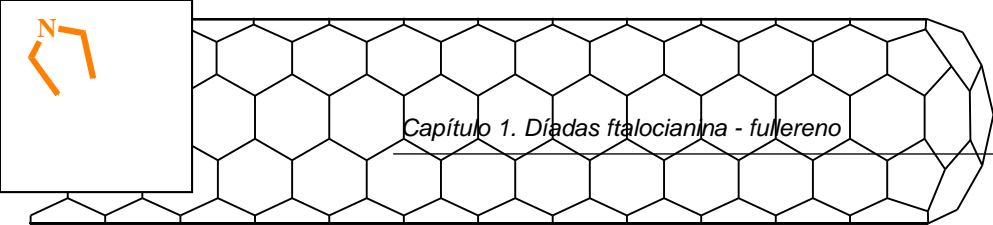


Figura 68. Espectro de MALDI para la díada **23**

El comportamiento de las díadas **22-24** como especies activas en procesos de transferencia electrónica está siendo estudiado en la actualidad por el grupo del Prof. D.M. Guldj, del Departamento de Química-Física de la Universidad de Erlangen.



1.4. Conclusiones

Se ha llevado a cabo la síntesis, mediante dos rutas alternativas de díadas supramoleculares ftalocianinato Ti(IV)-fullereno diferentemente sustituidas en el anillo de ftalocianina. La primera de ellas implica la reacción de las ftalocianinas **4** ó **5** con el derivado fullerénico **8a**, mientras que la segunda pasa por hacer reaccionar las ftalocianinas **6** ó **7** con [60]-fullereno. El derivado **8a** puede ser empleado como unidad para la síntesis de díadas como las obtenidas en este capítulo, mediante reacción con otras ftalocianinas óxido de Ti, siguiendo la primera ruta descrita.

Se han estudiado los procesos de transferencia electrónica fotoinducida usando la díada **9** como modelo. La irradiación con luz láser de esta díada provoca la formación de estados de separación de carga fotoinducidos ($\text{TiPc}^{+}\text{-C}_{60}^{-}$) con un tiempo de vida similar al encontrado para otras díadas supramoleculares Pc-C_{60} . Por tanto, las díadas supramoleculares TiPc-C_{60} son buenos candidatos para ser empleados como especies activas en la conversión de la energía solar.

Por otro lado, se ha llevado a cabo un estudio preliminar del comportamiento como limitador óptico de la díada **9**, aunque los resultados son poco prometedores.

Se han sintetizado de forma novedosa bisftalocianinas de Ln(III) asimétricas **17-19**, siguiendo una ruta sintética por etapas, que pasa por la formación de las monoftalocianinas de Ln(III) sobre la ftalocianina asimétrica y la ciclótetramerización posterior de ftalonitrilo sobre el Ln complejoado, formando la estructura tipo sandwich.

Las bisftalocianinas asimétricas, portadoras de un grupo hidroximetilo, se han unido de forma covalente al fullereno adecuadamente funcionalizado **20** para dar lugar a las correspondientes díadas **22-24**. Estas díadas son candidatos interesantes para el estudio de procesos de transferencia electrónica fotoinducida, debido a las extraordinarias características donadoras de los bisftalocianinatos de lantánidos.

1.5. Parte experimental

El seguimiento de las reacciones se ha efectuado por cromatografía en capa fina, utilizando cromatofolios de gel de sílice de tipo 60 F₂₅₄ de un espesor de capa de 0.2 mm (Merck). La purificación y separación de los diversos productos de reacción se ha realizado mediante cromatografía, empleando como fase estacionaria gel de sílice de tipo 60 con un tamaño de partícula de 0.040-0.063 mm (SDS o Merck). La cromatografía de exclusión se lleva a cabo empleando como fase estacionaria Bio-Beads S-X1 (200-400 mesh).

Los puntos de fusión fueron determinados en un aparato Büchi 504392 tipo S, y no están corregidos.

Los espectros de infrarrojo (IR) se realizaron en el Servicio Interdepartamental de Investigación (SIdI) de la Universidad Autónoma de Madrid, con un espectrofotómetro PFT-IR Bruker IFS60v, y en el Departamento de Química Orgánica de dicha Universidad, en un espectrofotómetro Philips PU-9716, siempre empleando muestras sólidas (pastillas de KBr).

Los espectros de masas (EM) realizados con las técnicas de bombardeo de átomos rápidos (FAB), impacto electrónico (IE) y ionización por desorción de láser asistida por matriz (MALDI) se llevaron a cabo en el Servicio Interdepartamental de Investigación (SIdI) de la Universidad Autónoma de Madrid, con un espectrómetro VG AutoSpec en los dos primeros casos y REFLEX en el segundo.

Los espectros de resonancia magnética nuclear (RMN) se registraron en un espectrómetro Bruker AC-200 (200 MHz), AC-300 (300 MHz), AV-300 (300 MHz) y AVII-300 (300 MHz). Espectros adicionales utilizando un espectrómetro Bruker DRX-500 se llevaron a cabo en el Servicio Interdepartamental de Investigación (SIdI) de la Universidad Autónoma de Madrid. El disolvente deuterado empleado se encuentra indicado entre paréntesis. Los valores de los desplazamientos químicos (δ) están referidos como ppm relativas al trimetilsilano (TMS).

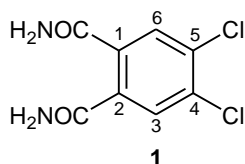
Los espectros de ultravioleta-visible (UV-vis) fueron realizados en un espectrofotómetro Perkin-Elmer Lambda 6. Entre paréntesis se expresa el valor del logaritmo del coeficiente de extinción (ε), donde ε viene dado en $\text{dm}^3 \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Los análisis elementales se efectuaron en el Servicio Interdepartamental de Investigación (SIdI) de la Universidad Autónoma de Madrid, con un analizador elemental LECO CHNS-932.

1.5.1. Síntesis de ftalonitrilos precursores

1.5.1.1. Preparación de 4,5-bis-(4'-*terc*-butilfenoxi)-1,2-dicianobenceno (3)

4,5-Dicloroftalamida (1)¹⁰⁴



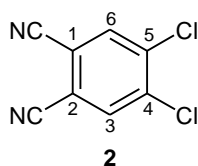
Se agita a temperatura ambiente una suspensión de 4,5-dicloroftalimida (12.4 g, 57.4 mmol) en amoníaco acuoso del 25% (173 ml) durante 24 horas. Se añade entonces una disolución de hidróxido amónico del 33% (58 ml), y se agita durante otras 24 horas. Se filtra el sólido blanco, que posteriormente se lava con agua (3 x 15 ml) y se seca a vacío, obteniéndose **1** como un sólido blanco. Rendimiento: 11.9 g, 89%.

p.f.: 240-242 °C (descrito:¹⁰⁴ 245-247 °C).

¹H-RMN (200 MHz, DMSO-d₆), δ (ppm) = 7.9 (s ancho, 2H; NH₂), 7.72 (s, 2H; H-3, H-6), 7.4 (s ancho, 2H; NH₂).

¹³C-RMN (50 MHz, DMSO-d₆), δ (ppm) = 169.6 (C-7, C-8), 136.6 (C-4, C-5), 131.9 (C-1, C-2), 129.2 (C-3, C-6).

1,2-Diciano-4,5-diclorobenceno (2)¹⁰⁴



Se añade a 0 °C y bajo atmósfera de argón, cloruro de tionilo recién destilado (42 ml) sobre DMF seca (60 ml) con cuidado. La mezcla se agita vigorosamente a esa temperatura durante 2 horas y después se añade 4,5-dicloroftalamida (**1**) (11.9 g, 51.1 mmol). Después de agitar a temperatura ambiente durante 12 horas, se vierte la

mezcla de reacción sobre hielo picado (100 ml), observándose la precipitación de un sólido grisáceo que se filtra y se lava con agua (1 x 20 ml). A continuación se recristaliza de metanol, dando lugar a **2**. Rendimiento: 8.8 g, 88%.

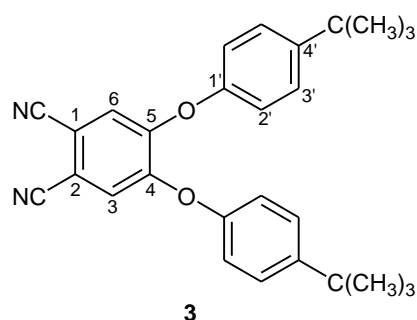
p.f.: 180-183 °C (descrito:¹⁰⁴ 182-184).

¹H-RMN (300 MHz, CDCl₃), δ (ppm) = 7.94 (s, 2H; H-3, H-6).

¹³C-RMN (75.5 MHz, CDCl₃), δ (ppm) = 138.2 (C-4, C-5), 135.7 (C-3, C-6), 115.0, 114.6, 114.0 (C-1, C-2, CN).

EM (IE): m/z = 196 [M]⁺.

4,5-Bis-(4'-*tert*-butilfenoxi)-1,2-dicianobenceno (**3**)¹⁰³



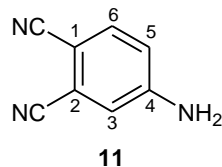
Se calienta bajo atmósfera de argón y agitación vigorosa a 90°C una mezcla de 4,5-dicloro-1,2-dicianobenceno (**2**) (2.8 g, 14.3 mmol) y 4-*tert*-butilfenol (6.4 g, 42.6 mmol) en DMSO seco (35 ml), hasta la completa disolución de los reactivos. Entonces se adiciona K₂CO₃ (31.4 g, 227.2 mmol) en 8 porciones a intervalos de 5 minutos. Se mantienen la agitación y calefacción durante 3 horas más, observándose el cambio progresivo de color de naranja a amarillo-verdoso. El crudo se vierte sobre hielo y el sólido se filtra y lava con agua. A continuación se recristaliza de de metanol, dando lugar a **3** como un sólido amarillo. Rendimiento: 5.3 g, 82 %.

p.f.: 181-183 °C (descrito:¹⁰³ 182-184°C).

¹H-RMN (300 MHz, CDCl₃), δ (ppm) = 7.46 (d, J = 8.85, 4H, H-2'), 7.14 (s, 2H, H-3), 7.03 (d, J = 8.85, 4H, H-3'), 1.36 (s, 18H, C(CH₃)₃).

¹³C-RMN (75.5 MHz, CDCl₃), δ (ppm) = 152.3 (C-4), 151.6 (C-1'), 149.2 (C-4'), 127.4 (C-3'), 121.4 (C-3), 119.6 (C-2'), 115.2 (CN), 109.8 (C-1), 34.6 (C(CH₃)₃), 31.4 (C(CH₃)₃).

EM (IE): m/z = 424 [M]⁺.

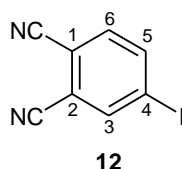
1.5.1.2. Preparación de 1,2-diciano-4-iodobenceno (12)**1,2-Diciano-4-aminobenceno (11)^{180b}**

Sobre una mezcla de MeOH (450 ml) y HCl concentrado (96 ml), se añade 1,2-diciano-4-nitrobenceno (20 g, 115.6 mmol). La mezcla se lleva a reflujo, observándose la disolución completa del sólido. En ese momento se adiciona hierro en polvo (22 g, 393.9 mmol) en pequeñas porciones durante 1 hora. La solución marrón se calienta a reflujo durante otra hora y se enfría hasta que llegue a temperatura ambiente. Se añade agua fría (600 ml), observándose la aparición de un precipitado amarillo-verdoso, que se filtra, se lava con agua y se seca a vacío. La recristalización de tolueno permite obtener un sólido ocre. Rendimiento: 12.6 g, 76%.

p.f.: 171-173°C (descrito:^{180b} 172-174°C).

¹H-RMN (200 MHz, DMSO-d₆): δ (ppm) = 7.65 (d, *J* = 8.7 Hz; 1H, H-6), 7.00 (d, *J* = 2.5 Hz, 1H; H-3), 6.85 (dd, *J* = 8.7 Hz, *J* = 2.5 Hz, 1H; H-5), 6.70 (s ancho, 2H; NH₂).

EM (IE): *m/z* = 143 [M]⁺.

1,2-Diciano-4-iodobenceno (12)^{180c}

Se enfría una suspensión de 1,2-diciano-4-aminobenceno (**11**) (5.0 g, 35 mmol) en H₂SO₄ 2.5 M (70 ml) a -10°C y se añade gota a gota y bajo agitación constante una disolución de NaNO₂ (2.7 g, 39 mmol) en agua (10 ml). Después de la adición completa, la mezcla se agita durante otros 30 minutos a 0°C y se vierte sobre una solución de KI (6.5 g, 39 mmol) en agua fría. La mezcla resultante se agita durante 45

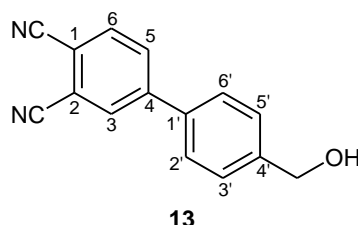
minutos a temperatura ambiente y el sólido marrón se filtra, se lava con agua y se disuelve en CHCl_3 (200 ml). Esta solución se lava con una disolución saturada de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (30 ml), agua (30 ml) y se seca sobre Na_2SO_4 . Después de filtrar el agente desecante, el disolvente se elimina a vacío y el sólido amarillo resultante se purifica mediante cromatografía en columna sobre gel de sílice (CH_2Cl_2). Se obtiene **12** como un sólido blanco. Rendimiento: 6.1 g, 69%.

p.f.: 142-143°C (descrito:^{180c} 142-143 °C).

¹H-RMN (300 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 8.17 (d, $J_m = 1.6$ Hz, 1H; H-3), 8.12 (dd, $J_o = 8.2$ Hz, $J_m = 1.6$ Hz, 1H; H-5), 7.49 (d, $J_o = 8.6$ Hz, 1H; H-6).

¹³C-RMN (75.5 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 142.6 (C-5), 142.1 (C-3), 133.9 (C-6), 116.7 (2C; CN), 114.9 (C-2), 113.5 (C-1), 99.6 (C-4).

1.5.1.3. Preparación de 1,2-diciano-4-(4'-hidroximetil)fenilbenceno (**13**)



Sobre una disolución de 1,2-diciano-4-iodobenceno (**12**) (1.67 g, 6.6 mmol) en THF seco (60 ml) y bajo atmósfera de argón, se añade $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (0.07 g, 0.07 mmol). La mezcla de reacción se agita durante 20 minutos y después se añaden K_2CO_3 (0.91 g, 6.6 mmol), ácido 4-(hidroximetil)fenilborónico (1.0 g, 6.6 mmol) y agua (17 ml). Se refluxe durante 24 horas, se lleva a temperatura ambiente y se elimina el THF a vacío. El sólido suspendido en agua se filtra sobre una placa de vidrio sinterizado y se lava con más agua. El residuo se disuelve en THF y se seca sobre Na_2SO_4 anhidro. Después de eliminar el disolvente a presión reducida, el producto se purifica mediante cromatografía en columna sobre gel de sílice (hexano/THF, 2:1) para dar **13** como un sólido blanco. Rendimiento: 3.27 g, 71%.

p.f.: 129-130°C.

¹H-RMN (300 MHz, metanol- d_4): δ (ppm) = 8.25 (dd, $J = 1.9, 0.4$ Hz, 1H; H-3), 8.11 (dd, $J = 8.2, 1.9$ Hz, 1H; H-5), 8.00 (dd, $J = 8.2, 0.4$ Hz, 1H; H-6), 7.72 (d, $J = 8.6$ Hz, 2H; H-2', H-6'), 7.51 (d, $J = 8.6, 2$ Hz; H-3', H-5').

¹³C-RMN (75.5 MHz, metanol-d₄): δ (ppm) = 147.5 (C-4), 144.7 (C-4'), 137.2 (C-1'), 135.4 (C-6), 133.0 (C-5), 132.7 (C-3), 128.8 (C-3', C-5'), 128.4 (C-2', C-6'), 117.4 (C-2), 116.8 (CN), 116.7 (CN), 114.8 (C-1), 64.6 (CH₂OH)

IR (KBr), ν (cm⁻¹): 3354 (OH), 3105, 3072, 3047, 2231 (C≡N), 1567, 1382, 1163, 1099, 852, 747.

Análisis Elemental, C₁₅H₁₀N₂O

Calculado: C, 76.91; H, 4.30; N, 13.66 %

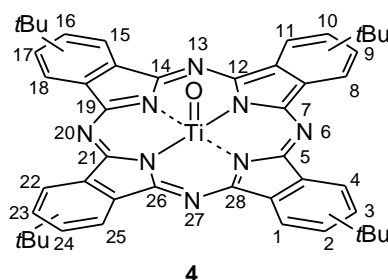
Encontrado: C, 76.74; H, 4.37; N, 13.59 %

EM (IE): m/z = 234 [M]⁺.

1.5.2. Síntesis de las díadas ftalocianinato Ti (IV) - fullereno

1.5.2.1. Síntesis de ftalocianinas de Ti (IV)

2,9,16,23-Tetra-*tert*-butil-5,28:14,19-diimino7,12:21,26-dinitrilotetrabenzo[c,h,m,r][1,6,11,16] tetraaza-cicloicosinato(2-)N²⁹,N³⁰,N³¹,N³² óxido de titanio (IV) (4) (mezcla de regioisómeros)^{105c}



Se calienta a 120°C y bajo atmósfera de argón, una mezcla de 4-*tert*-butilftalonitrilo (1.0 g, 5.4 mmol), urea (0.18 g, 3.0 mmol) y tres gotas de DBU en 15 ml de 1-pentanol. Al alcanzar esa temperatura se adiciona tetrabutóxido de titanio Ti(OBu)₄ (0.51 ml, 1.5 mmol) y se deja que refluja durante 7 horas a 155°C. Después de enfriar a temperatura ambiente, el crudo de reacción se vierte sobre 450 ml de metanol/agua (8:1). El sólido se aísla por centrifugación, se seca a vacío y se purifica mediante cromatografía en columna de gel de sílice (tolueno/cloroformo, cloroformo). El producto buscado se obtiene finalmente por recristalización de diclorometano/metanol como un polvo azul. Rendimiento: 0.39 g, 35 %.

p.f.: > 300°C.

¹H-RMN (300 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 9.6-9.4 (m, 8H; H-1,4), 8.4-8.3 (m, 4H, H-2), 1,87 (s, 36H, C(CH₃)₃).

UV/Vis (CHCl₃), λ_{max} (log ε): 699 (5.1), 629 (4.2), 347 (4.6) nm.

IR (KBr), ν (cm⁻¹): 2956, 2905, 2363, 2338, 1734, 1718, 1616, 1489, 1394, 1364, 1325, 1256, 1072, 972, 829, 692.

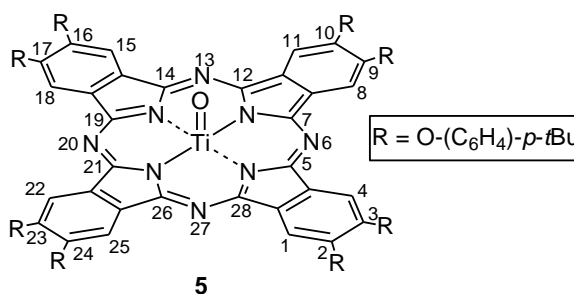
Análisis Elemental, C₄₈H₄₈N₈TiO

Calculado : C, 71.99 ; H, 6.04 ; N, 13.99 %

Encontrado : C, 72.11, H, 5.97, N, 13.64 %

EM (MALDI, TCNQ), m/z : 801 [M⁺].

2,3,9,10,16,17,23,24-Octa-(*p*-*terc*-butilfenoxi)-5,28:14,19-diimino-7,12:21,26-dinitrilotetrabenzo [c,h,m,r][1,6,11,16]tetraaza-cicloeicosinato(2-)N²⁹,N³⁰,N³¹,N³² óxido de titanio (IV) (5)



Se calienta a 180°C y bajo atmósfera de argón, una mezcla de 4,5-bis-(4'-*terc*-butilfenoxi)-1,2-dicianobenceno (**3**), (1.0 g, 2.4 mmol) y tetracloruro de titanio (0.1 ml, 0.9 mmol) en 5 ml de 1-cloronaftaleno durante 12 horas. La disolución va cambiando de color rojo a marrón y finalmente verde. Se elimina el disolvente a vacío, y el sólido se tritura en hexano y se pasa por gel de sílice en una placa de vidrio sinterizado. Posteriormente se arrastra el producto con THF y se purifica por cromatografía en columna de gel de sílice (cloroformo). Por último, se recristaliza de cloroformo/metanol. Se obtiene así un sólido verde. Rendimiento: 0.27 g, 26%.

p.f.: > 300°C.

¹H-RMN (300 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 9.00 (s, 8H; H-1,4), 7.43 (d, J = 8.8 Hz, 16H, H arom), 7.20 (d, J = 8.8 Hz, 16H, H arom) 1.37 (s, 72H, C(CH₃))

UV/Vis (CHCl₃), λ_{max} (log ϵ): 706 (5.8), 675 (4.9), 635 (5.0), 348 (5.3).

IR (KBr), ν (cm⁻¹): 2962, 2904, 2867, 1602, 1507, 1454, 1401, 1364, 1328, 1291, 1271, 1215, 1181, 1077, 1028, 1014, 979, 897, 864, 827, 750, 725.

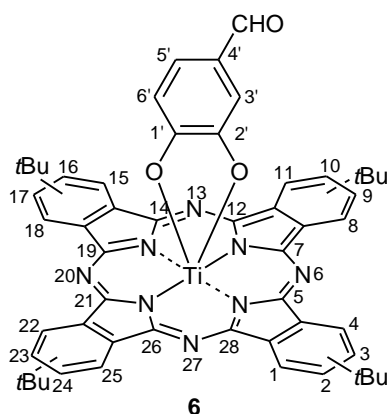
Análisis Elemental, C₁₁₂H₁₁₂N₈TiO₉

Calculado :C, 76.34; H, 6.41, N, 6.36 %

Encontrado : C, 76.06; H, 6.29, N, 6.37 %

EM (MALDI, TCNQ), m/z : 1762 $[M^+]$.

[4'-Formilcatecolato]-[2,9,16,23-tetra-terc-butil-5,28:14,19-diimino-7,12:21,26-dinitrilotetrabenzo [c,h,m,r][1,6,11,16]tetraaza-cicloecosinato(2-)N²⁹,N³⁰,N³¹,N³²] de titanio (IV) (6) (mezcla de regioisómeros)^{105c}



En 100 ml de CHCl_3 , se disuelven tBu_4PcTiO (**4**) (100 mg, 0.13 mmol) y 3,4-dihidroxibenzaldehído (30 mg, 0.25 mmol), y se calienta la disolución durante 1 h a reflujo. Después de enfriar a temperatura ambiente, se elimina el disolvente a vacío, y el crudo de reacción se recristaliza de diclorometano por adición de metanol. Por último se filtra el precipitado, se lava con más metanol y se seca, obteniéndose un sólido verde. Rendimiento: 88 mg, 77%.

p.f.: > 300°C.

¹H-RMN (300 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 9.5-9.4 (m, 8 H, H-1,4), 8.78 (s, 1 H, CHO), 8.5-8.4 (m, 4 H, H-3), 6.2 (d, 1 H, H-5'), 5.01 (s, 1 H, H-3'), 4.64 (d, 1 H, H-6'), 2.0-1.8 [m, 36 H, C(CH_3)].

UV/Vis (THF), λ_{max} (log ϵ): 697 (5.0), 629 (4.2), 344 (4.5).

IR (KBr), ν (cm^{-1}): 2961, 2363, 2338, 1734, 1717, 1699, 1695, 1684, 1676, 1653, 1647, 1616, 1558, 1539, 1522, 1506, 1481, 1474, 1466, 1458, 1436, 1366, 1327, 1277, 1256, 1065, 829, 756, 667, 656.

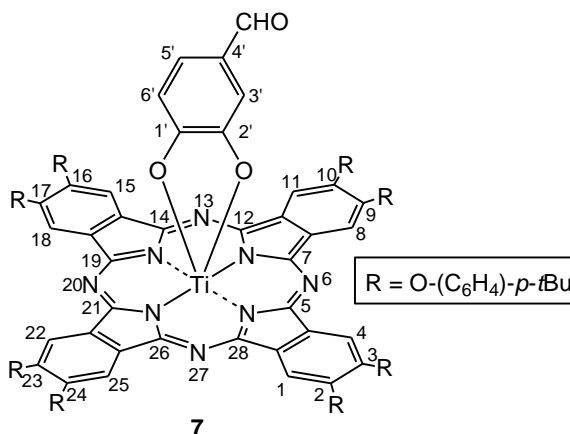
Análisis Elemental, $\text{C}_{55}\text{H}_{52}\text{N}_8\text{O}_3\text{Ti}\cdot\text{H}_2\text{O}$

Calculado: C, 70.36; H, 5.80; N, 11.93 %

Encontrado: C, 70.12; H, 5.23; N, 11.67 %

EM (MALDI, TCNQ), m/z : 920 [M⁺]

[4'-Formilcatecolato]-[2,3,9,10,16,17,23,24-octa-(*p*-terc-butilfenoxi)-5,28:14,19-diimino-7,12:21,26-dinitrilotetrabenzo[*c,h,m,r*][1,6,11,16] tetraaza-cicloeoicosinato (2-) N²⁹,N³⁰,N³¹,N³²] de titanio (IV) (7)



En 50 ml de CHCl₃, se disuelve (tBuC₆H₄)₈PcTiO (**5**) (100 mg, 0.06 mmol) y 3,4-dihidroxibenzaldehído (16 mg, 0.11 mmol), y se calienta la disolución durante 2 h a reflujo. Después de enfriar a temperatura ambiente, se elimina el disolvente a vacío, y el crudo de la reacción se recristaliza de diclorometano por adición de metanol. Por último se filtra el precipitado, se lava con más metanol y se seca, obteniéndose **7**. Rendimiento: 75 mg, 70%.

p.f.: > 300°C.

¹H-RMN (300 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 8.7 (s ancho, 8H; H-1,4), 8.7 (s, 1H, CHO) 7.35 (d, J = 7.9 Hz, 16H, H arom), 7.09 (d, J = 7.9 Hz, 16 H, H arom), 6.1 (d, 1H, H-5'), 4.96 (s, 1H, H-3'), 4.6 (d, 1H, H-6'), 1.37 (s, 72H, CH₃).

UV/Vis (CHCl₃), λ_{max} (log ε): 710 (5.3), 642 (5.6), 413 (4.8), 280 (5.2).

IR (KBr), ν (cm⁻¹): 2961, 2904, 2867, 1687, 1600, 1508, 1457, 1407, 1364, 1326, 1270, 1214, 1182, 1171, 1109, 1074, 1027, 1014, 893, 865, 829, 658.

Análisis Elemental, C₁₁₉H₁₁₆N₈TiO₁₁

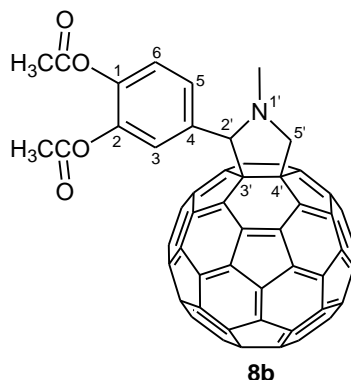
Calculado : C, 75.94; H, 6.21; N, 5.95 %

Encontrado : C, 75.72; H, 6.50; N, 6.11 %

EM (MALDI, TCNQ), m/z : 1881 $[M^+]$.

1.4.2.2. Síntesis de los fulleropirrolidinil derivados

4-(1'-metil-3',4'-fulleropirrolidin-2'-il)-1,2-diacetoxibenceno (8b)



Se calienta a 140°C una mezcla de 3,4-diacetoxibenzaldehído (0.23 g, 1.01 mmol), C₆₀ (0.80 g, 1.11 mmol) y *N*-metilglicina (0.45 g, 5.05 mmol) en 1,2-diclorobenceno (50 ml) bajo atmósfera de argón y durante 2 horas. Después de enfriar a temperatura ambiente se añade hexano, lo que provoca la precipitación de un sólido marrón, que se filtra y se purifica por columna cromatográfica en gel de sílice (tolueno/THF, 9:1). El monoadducto se aísla como un sólido marrón. Rendimiento: 0.31 g, 32%.

p.f.: > 300°C.

¹H-RMN (300 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 7.7 (m, 3H, H arom), 5.02 (d, J = 9.4 Hz, 1H, CH₂ pirr), 4.98 (s, 1H, CH pirr), 4.32 (d, J = 9.4 Hz, 1H, CH₂ pirr), 2.89 (s, 3H, CH₃N), 2.32 (s, 6H, CH₃COO).

UV/Vis (THF), λ_{max} (log ε): 330 (4.8), 312 (4.8), 255 (5.3), 213 (5.4).

IR (KBr), ν (cm⁻¹): 3450, 3419, 3383, 2946, 2779, 1772, 1500, 1459, 1424, 1364, 1329, 1260, 1208, 1175, 1109, 1040, 1008, 904, 771.

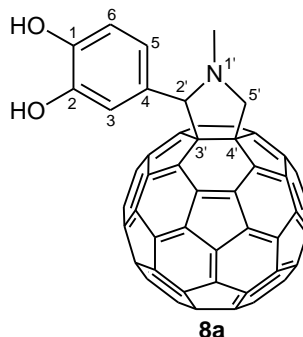
Análisis Elemental, C₇₃H₁₅NO₄

Calculado : C, 90.40; H, 1.56; N, 1.44 %

Encontrado : C, 90.83; H, 1.27; N, 1.39 %

EM (MALDI,), m/z : 970 $[M+H]^+$.

4-(1'-metil-3',4'-fulleropirrolidin-2'-il)-1,2-dihidroxibenceno (8a)



Se añade el monoadducto **8b** (0.30 g, 0.34 mmol) a una mezcla de ácido acético (4.1 ml) y ácido clorhídrico (2.2 ml) en 1,2-diclorobenceno (8 ml) y se refluxe durante 72 horas. Se elimina el disolvente a vacío y el sólido resultante se purifica por cromatografía en columna de gel de sílice (tolueno/THF, 9:1), para dar **8a** como un sólido marrón. Rendimiento: 0.18 g, 65%.

p.f.: > 300°C.

¹H-RMN (300 MHz, THF-d⁴): δ (ppm) = 7.5 (m, 3H, H-arom), 5.00 (d, $J = 9,4$, 1H, CH₂ pirr), 4.84 (s, 1H, CH pirr), 4.24 (d, $J = 9,4$, 1H, CH₂ pirr), 2.74 (s, 3H, CH₃N).

UV/Vis (THF), λ_{max} (log ϵ): 330 (4.8), 312 (4.8), 255 (5.3), 213 (5.4).

IR (KBr), ν (cm⁻¹): 3450, 3418, 3383, 2917, 1648, 1608, 1512, 1457, 1425, 1372, 1328, 1291, 1184, 1164, 1038, 771.

Análisis Elemental, C₆₉H₁₁NO₂

Calculado: C, 93.55; H, 1.25; N, 1.58 %

Encontrado: C, 94.16; H, 1.02; N, 1.34 %

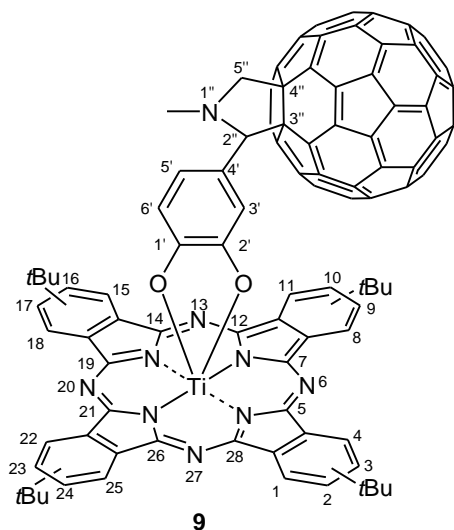
EM (MALDI, ditranol/THF), m/z : 886 $[M+H]^+$.

1.4.2.3. Síntesis de las díadas ftalocianina-fullereno

Método A: Una mezcla de 4-(1'-metil-3',4'-fulleropirrolidinil)-1,2-dihidroxibenceno (**8a**) y el correspondiente ftalocianinato óxido de titanio (IV) (**4**, **5**) en una proporción 1:1 respectivamente en THF se calienta a reflujo y bajo atmósfera de argón durante 2 h. A continuación se elimina el disolvente a vacío y el crudo se purifica mediante cromatografía en columna de gel de sílice usando cloroformo como eluyente. El primer producto eluído se identifica en ambos casos como la díada buscada, que mediante posterior evaporación y lavado con metanol, da lugar a un sólido verde.

Método B: Se calienta una mezcla de C₆₀, N-metilglicina y el correspondiente formilcatecolato ftalocianinato de Ti (IV) (**6**, **7**) en 1,2-diclorobenceno a 140°C y bajo atmósfera de argón durante 3 h. El disolvente se elimina a vacío y el sólido resultante se purifica mediante cromatografía en columna de gel de sílice, usando tolueno como eluyente. De esta manera se obtienen las díadas **9** y **10** como un sólido verde.

[4'-(1''-metil-3'',4''-fulleropirrolidin-2''-il)-1',2'-catecolato]-[2,9,16,23-tetra-terc-butil-5,28:14,19-diimino-7,12:21,26-dinitrilotetrabenzo[c,h,m,r][1,6,11,16]tetraaza-cicloeoicosinato(2-) N²⁹,N³⁰,N³¹,N³²] de titanio (IV) (9**) (mezcla de regioisómeros)**



Método A: A partir de **4** (22 mg, 0.025 mmol) y **8a** (20 mg, 0.025 mmol) en THF (10 ml) se obtiene un sólido verde. Rendimiento: 26 mg, 62%.

Método B: A partir de **6** (10 mg, 0.011 mmol), C₆₀ (9 mg, 0.012 mmol) y N-metilglicina (5 mg, 0.054 mmol) en o-DCB (8 ml), se obtiene un sólido verde. Rendimiento: 7.3 mg, 40 %.

p.f.: > 300°C.

¹H-RMN (500 MHz, CDCl₃, 45 °C): δ (ppm) = 9.5 (m, 8H, H-1,4), 8.4 (m, 4H, H-3), 6.1 (s ancho, 1H, H-5'), 4.9 (s ancho, 1H, H-3'), 4.6 (d, 1H, H-6'), 4.4 (d, 1H, H-5''), 3.8 (s ancho, 1H, H-2''), 3.6 (d, 1H, H-5''), 2.11 (s, 3H, CH₃N), 1.7-1.6 (m, 36H, C(CH₃)₃).

UV/Vis (THF), λ_{max} (log ϵ): 697(4.9), 631(4.2), 341(4.7).

IR (KBr), ν (cm⁻¹): 2950, 2907, 2864, 1611, 1477, 1459, 1431, 1363, 1255, 1192, 1114, 1071, 1020, 888, 830, 757.

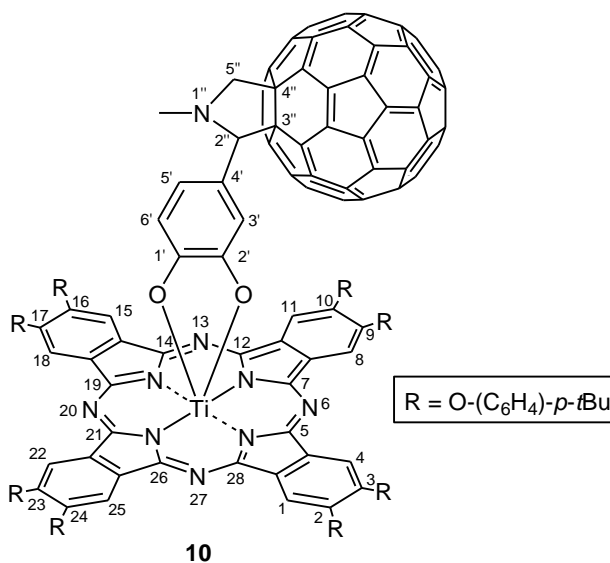
Análisis Elemental, C₁₁₇H₅₇N₉TiO₂

Calculado: C, 84.22; H, 3.44; N, 7.55 %

Encontrado: C, 84.43; H, 2.98; N, 7.32 %

EM (MALDI, ditranol), m/z : 1669 [M+H]⁺, 948 [M-C₆₀]⁺.

[4'-(1''-metil-3'',4''-fulleropirrolidin-2''-il)-1',2'-catecolato]-[2,3,9,10,16,17,23,24-octa(*p*-terc-butilfenoxi)-5,28:14,19-diimino-7,12:21,26-dinitrilotetrazeno [c,h,m,r][1,6,11,16]tetraaza-cicloicosinato(2-) N²⁹,N³⁰,N³¹,N³²] de titanio (IV) (10)



Método A: A partir de **5** (50 mg, 0.03 mmol) y **8a** (24 mg, 0.03 mmol) en THF (10 ml) se obtiene un sólido verde. Rendimiento: 30 mg, 61%.

Método B: A partir de **7** (30 mg, 0.02 mmol), C₆₀ (12 mg, 0.02 mmol) y N-metilglicina (6 mg, 0.07 mmol) en o-DCB (10 ml), se obtiene un sólido verde. Rendimiento: 12 mg, 29 %

p.f.: > 300°C.

¹H-RMN (500 MHz, C₂D₂Cl₄, 120 °C): δ (ppm) = 9.2-9.1 (m, 8H, H-1,4), 7.4 (m, 16H, H arom), 7.2 (m, 16H, H-arom), 6.3 (d, 1H, H-5'), 5.18 (s, 1H, H-3'), 4.7 (d, 1H, H-6'), 4.61 (d, $J = 9.4$ Hz, 1H, H-5''), 4.05 (s, 1H, H-2''), 3.86 (d, $J = 9.4$ Hz, 1H, H-5''), 2.30 (s, 3H, CH₃N), 1.41 (s, 72H, C(CH₃)₃).

UV/Vis (CHCl₃), λ_{max} (log ϵ): 707 (5.5), 637 (4.7), 330 (5.1).

IR (KBr), ν (cm⁻¹): 2961, 2903, 2868, 1601, 1507, 1456, 1403, 1364, 1327, 1270, 1214, 1182, 1109, 1078, 1028, 1014, 896, 828, 752, 724.

Análisis Elemental, C₁₈₁H₁₂₁N₉TiO₁₀

Calculado: C, 82.66; H, 4.64; N, 4.79 %

Encontrado: C, 82.21; H, 4.83; N, 4.88 %

EM (MALDI, TCNQ), m/z: 1909 [M-C₆₀]⁺.

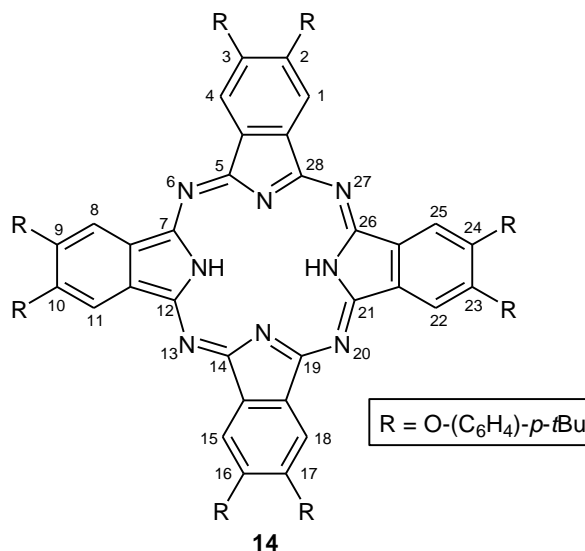
1.5.3. Síntesis de diadas bisftalocianinato Ln(III) - fullereno

1.5.3.1. Síntesis de bisftalocianinas de Ln (III) (16-19)

Ftalocianinas libres 14 y 15

Se calienta a reflujo una mezcla de 4-(*p*-hidroximetil)fenilftalonitrilo **13** (0.11 g, 0.47 mmol), 4,5-bis-(4'-*terc*-butilfenoxi)-1,2-dicianobenceno **3** (0.60 g, 1.41 mmol) y litio (0.01 g, 1.69 mol) en 1-pentanol (6 ml), durante 18 horas y bajo atmósfera de argón. Se lleva a temperatura ambiente, y se elimina el disolvente a vacío. A continuación se añade ácido acético glacial (30 ml) y la suspensión se agita durante 30 minutos. El producto se extrae con diclorometano y se lava con agua (3 x 30 ml). La fase orgánica se separa, se seca con sulfato magnésico y se lleva a sequedad, obteniéndose un sólido verde que se purifica mediante cromatografía en columna de gel de sílice (tolueno/metanol, 10:1). La ftalocianina **14** eluye primero seguida de la hidroximetilfenil ftalocianina **15**.

2,3,9,10,16,17,23,24-octa-(*p-terc*-butil-fenoxi)-5,28:14,19-diimino-7,12:21,26-dinitrilotetrabenzo [c,h,m,r][1,6,11,16] tetraazacicloeicosina N²⁹,N³⁰,N³¹,N³² (**14**)



El compuesto **14** se obtiene como un sólido verde. Rendimiento: 0.53 g, 23 %.

p.f.: > 300°C.

¹H-RMN (300 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 8.96 (s, 8 H), 7.42 (d, J = 8.6 Hz, 16 H, H-AA'BB'), 7.17 (d, J = 8.6 Hz, 16 H, H-AA'BB')

UV/Vis (CHCl₃), λ_{max} (log ϵ): 703 (5.1), 670 (5.1), 641 (4.7), 609 (4.5), 348 (4.6).

IR (KBr), ν (cm⁻¹): 3426, 2960, 2866, 1604, 1508, 1460, 1441, 1397, 1363, 1293, 1270, 1218, 1180, 1085, 1012, 878, 827, 751.

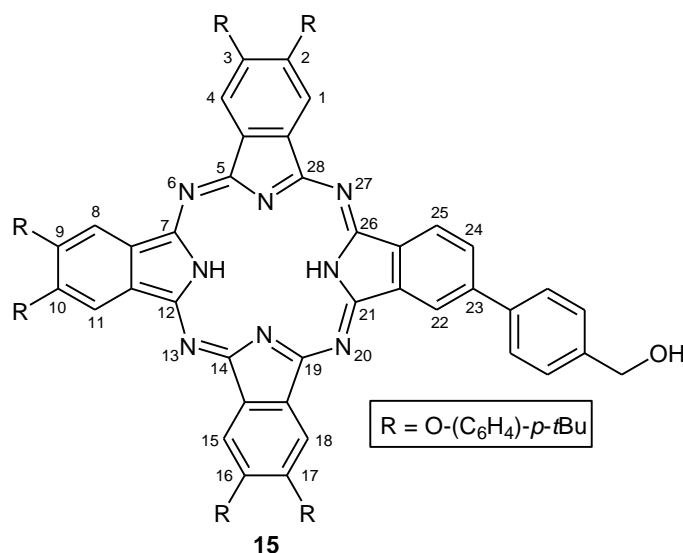
Análisis Elemental, C₁₁₂H₁₁₄N₈O₈

Calculado: C, 79.12; H, 6.76; N, 6.59 %

Encontrado: C, 78.89; H, 6.91; N, 6.63 %

EM (MALDI, ditranol), m/z: 1698 [M⁺], 1699 [M+H]⁺.

2,3,9,10,16,17-Hexa-(*p*-terc-butilfenoxi)-23-*p*-hidroximetilfenil-5,28:14,19-diimino-7,12:21,26-dinitrilotetrabenzo[*c,h,m,r*][1,6,11,16]tetraazacicloeicosina N²⁹,N³⁰,N³¹,N³² (15)



El compuesto **15** se obtiene como un sólido verde. Rendimiento: 0.11 g, 16 %.

p.f.: > 300.

¹H-RMN (300 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 8.95 (s, 1H, H-arom), 8.7 (d, 1H, H-arom), 8.6 (d, 1H, H-arom), 8.56 (s, 1H, H-arom), 8.44 (s, 1H, H-arom), 8.35 (s, 1H, H-arom), 8.05 (d, 1H, H-arom), 7.96 (d, J = 8.0, 2H, AA'BB'), 7.60 (d, J =

8.0, 2H, AA'BB'), 7.5 (d, 2H, H-arom), 7.4-7.3 (m, 16H, H fenil), 7.3-7.2 (m, 8H, H-fenil), 4.91 (s, 2H, CH₂O), 1.5-1.3 (m, 54H, C(CH₃)₃).

UV/Vis (CHCl₃), λ_{max} (log ϵ): 706 (5.1), 672 (5.1), 647 (4.6), 611 (4.4), 348 (4.8).

IR (KBr), ν (cm⁻¹): 2961, 2902, 2867 (CH), 1601 (C=N), 1505, 1488, 1441, 1267, 1217, 1176, 1086, 1012, 880, 828, 747.

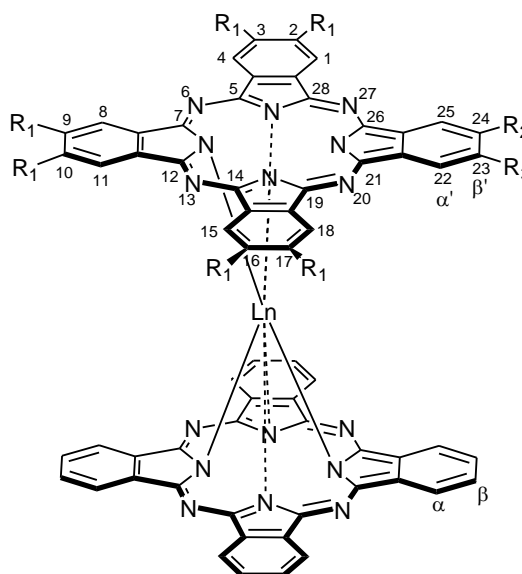
Análisis Elemental, C₉₉H₉₆O₇N₈·H₂O

Calculado: C, 77.82; H, 6.47; N, 7.33 %

Encontrado: C, 77.55; H, 6.49; N, 7.38 %

EM (MALDI, ditranol), m/z: 1508 [M⁺], 1509 [M+H]⁺.

Bisftalocianinas de lantánidos 16-19



16	Ln = Lu	R ₁ = R ₂ = R ₃ = O-(C ₆ H ₄)- <i>p</i> - <i>t</i> Bu
17-19	Ln = Sm, Eu, Lu	R ₁ = O-(C ₆ H ₄)- <i>p</i> - <i>t</i> Bu, R ₂ = (C ₆ H ₄)- <i>p</i> -CH ₂ OH, R ₃ = H

[5,28:14,19-diimino-7,12:21,26-dinitrilotetrabenzo[c,h,m,r][1,6,11,16]tetraaza-cicloecosinato(2-)N²⁹,N³⁰,N³¹,N³²]-[2,3,9,10,16,17,23,24-octa-(*p*-*terc*-butilfenoxi)-5,28:14,19-diimino-7,12:21,26-dinitrilotetrabenzo[c,h,m,r][1,6,11,16]tetraaza-cicloecosinato (2-)N²⁹,N³⁰,N³¹,N³²]de lutecio (III) (16)

Una mezcla de 2,3,9,10,16,17,23,24-octa-(*p*-*terc*-butil-fenoxi) ftalocianina (**14**) (150 mg, 0.09 mmol), DBU y acetilacetato de lutecio Lu(acac)₃·nH₂O (50 mg, 0.10 mmol) se calienta a 170°C en *o*-DCB durante 1.5 horas, tras las cuales se elimina el disolvente a vacío y se tritura el sólido verde en hexano. El [acetilacetato]-[2,3,9,10,16,17,23,24-octa-(*p*-*terc*-butil-fenoxi)5,28:14,19-diimino-7,12:21,26-dinitrilotetrabenzo[c,h,m,r][1,6,11,16]tetraazacicloecosinato N²⁹,N³⁰,N³¹,N³²]de lutecio (III) así obtenido se hace reaccionar con 1,2-dicianobenceno (45 mg, 0.35 mmol) y DBU (2 gotas) en 6 ml de una mezcla *o*-DCB/1-pentanol (1:1) durante 3.5 h a 160°C. A continuación, se elimina el disolvente a vacío, y el sólido verde-azulado se tritura con MeOH, seguido de purificación mediante cromatografía sobre gel de sílice (CHCl₃), y lavado con MeOH para dar lugar a **16**. Rendimiento: 15 mg, 8%.

p.f.: > 300°C

¹H-RMN (300 MHz, DMF-d₇/CCl₄/N₂H₄): δ (ppm) = 8.27 (m, 8 H, H-α), 7.72 (s, 8 H, H-α'), 7.21 (m, 8 H, H-β), 6.90 (d, *J* = 8.8 Hz, 16 H, H-fenil'), 6.62 (d, *J* = 8.8 Hz, 16 H, H-fenil), 1.8 (s, 72 H, C(CH₃)₃).

UV/Vis (CHCl₃), λ_{max} (log ε): 921 (4.2), 667 (5.5), 602 (4.8), 462 (4.7), 323 (5.4).

IR (KBr), ν (cm⁻¹): 2956, 2865, 1718, 1644, 1604, 1507, 1480, 1446, 1393, 1363, 1319, 1290, 1263, 1214, 1175, 1110, 1078, 1038, 1023, 1013, 882, 827, 752, 730.

EM (MALDI, ditranol), *m/z* : 2384-2390.

[5,28:14,19-diimino-7,12:21,26-dinitrilotetrabenzo[c,h,m,r][1,6,11,16]tetraaza-cicloecosinato (2-)N²⁹,N³⁰,N³¹,N³²]-[2,3,9,10,16,17-hexa-(*p*-*terc*-butilfenoxi)-23-(*p*-hidroximetil)fenil-5,28:14,19-diimino-7,12:21,26-dinitrilotetrabenzo[c,h,m,r][1,6,11,16]tetraaza-cicloecosinato (2-)N²⁹,N³⁰,N³¹,N³²] de samario (III) (17)

Una mezcla de 2,3,9,10,16,17-hexa-(*p*-*terc*-butil-fenoxi)-23-*p*-hidroximetilfenil ftalocianina **15** (100 mg, 0.06 mmol), DBU y acetilacetato de samario Sm(acac)₃·nH₂O (34 mg, 0.07 mmol) se calienta a 170°C en *o*-DCB durante 1.5 horas, tras las cuales se elimina el disolvente a vacío y se tritura el sólido verde en hexano. El [acetilacetato]-[2,3,9,10,16,17-hexa-(*p*-*terc*-butilfenoxi)-23-(*p*-hidroximetil)fenil-5,28:

14,19-diimino-7,12:21,26-dinitrilotetrabenzo[c,h,m,r][1,6,11,16]tetraaza-cicloecosinato $N^{29},N^{30},N^{31},N^{32}$] de samario (III) así obtenido se hace reaccionar con 1,2-dicianobenceno (34 mg, 0.26 mmol) y DBU en 6 ml de una mezcla o-DCB/1-pentanol (1/1) durante 3.5 h a 160°C. A continuación, se elimina el disolvente a vacío, y el sólido verde-azulado se tritura con MeOH, seguido de purificación mediante cromatografía en gel de sílice ($CHCl_3$), y lavado con MeOH para dar lugar a **17**. Rendimiento: 33 mg, 23 %.

p.f.: > 300°C

1H -RMN (300 MHz, $DMF-d_7/CCl_4/N_2H_4$): δ (ppm) = 8.5-8.4 (m, 8H, H- α), 8.3-8.2 (m, 8H, H- α'), 8.04 (d, 1H, $J = 8.31$, H- β'), 7.9-7.7 (m, 24H, H- β + H-fenil), 7.5-7.3 (m, 12H, H-fenil + H-AA'BB'), 4.94 (s, 2H, CH_2OH), 1.6-1.5 (m, 54H, $C(CH_3)_3$).

UV/Vis ($CHCl_3$), λ_{max} (log ϵ): 913(3.5), 681(5.4), 613(4.8), 489(4.6), 326(5.3)

IR (KBr), ν (cm^{-1}): 2959, 2904, 2866, 1598, 1507, 1486, 1444, 1392, 1363, 1318, 1292, 1265, 1216, 1178, 1113, 1094, 1061, 1038, 1023, 1014, 883, 830, 813, 779, 755, 731.

EM (MALDI, ditranol), m/z: 2167 - 2177

[5,28:14,19-diimino-7,12:21,26-dinitrilotetrabenzo[c,h,m,r][1,6,11,16]tetraaza-cicloecosinato (2-) $N^{29},N^{30},N^{31},N^{32}$]-[2,3,9,10,16,17-hexa-(*p*-*terc*-butilfenoxi)-23-(*p*-hidroximetil)fenil5,28:14,19-diimino-7,12:21,26-dinitrilotetrabenzo[c,h,m,r][1,6,11,16]tetraaza-cicloecosinato $N^{29},N^{30},N^{31},N^{32}$] de europio (III) (18)

Una mezcla de 2,3,9,10,16,17-hexa-(*p*-*terc*-butil-fenoxi)-23-*p*-hidroximetilfenil ftalocianina (**15**) (100 mg, 0.06 mmol), DBU y acetilacetato de europio $Eu(acac)_3 \cdot nH_2O$ (34 mg, 0.07 mmol) se calienta a 170°C en o-DCB durante 1.5 horas, tras las cuales se elimina el disolvente a vacío y se tritura el sólido verde en hexano. El [acetilacetato]-[2,3,9,10,16,17-hexa-(*p*-*terc*-butilfenoxi)-23-(*p*-hidroximetil)fenil-5,28:14,19-diimino-7,12:21,26-dinitrilotetrabenzo[c,h,m,r][1,6,11,16]tetraaza-cicloecosinato $N^{29},N^{30},N^{31},N^{32}$] de europio (III) así obtenido se hace reaccionar con 1,2-dicianobenceno (34 mg, 0.26 mmol) y DBU en 6 ml de una mezcla o-DCB/1-pentanol (1/1) durante 3.5 h a 160°C. A continuación, se elimina el disolvente a vacío, y el sólido verde-azulado se tritura con MeOH, seguido de purificación mediante cromatografía en gel de sílice ($CHCl_3$), y lavado con MeOH para dar lugar a **18**. Rendimiento: 30 mg, 21%.

p.f.: > 300°C

¹H-RMN (300 MHz, DMF-d₇/CCl₄/N₂H₄): δ (ppm) = 11.4 (s, 8H, H- α), 11.32 (s, 1H, H- α'), 11.09 (s, 1H, H- α'), 11.00 (s, 1H, H- α'), 10.99 (s, 1H, H- α'), 10.96 (d, J = 7.8, 1H, H- α'), 10.88 (s, 1H, H- α'), 10.83 (s, 1H, H- α'), 10.75 (s, 1H, H- α'), 9.46 (d, J = 7.8, 1H, H- β'), 9.3-9.2 (m, 8H, H- β), 8.8-8.4 (m, 28H, H-fenil + H-AA'BB'), 5.34 (s, 2H, CH₂OH), 1.6-1.5 (m, 54H, C(CH₃)₃).

UV/Vis (CHCl₃), λ_{max} (log ϵ): 915(3.5), 679(5.4), 612(4.8), 486(4.6), 326(5.3).

IR (KBr), ν (cm⁻¹): 2958, 2360, 2341, 1598, 1507, 1486, 1444, 1392, 1362, 1318, 1291, 1264, 1215, 1176, 1113, 1093, 1034, 1023, 1013, 922, 883, 829, 779,

EM (MALDI, ditranol), m/z: 2171 - 2177

[5,28:14,19-diimino-7,12:21,26-dinitrilotetrabenzo[c,h,m,r][1,6,11,16]tetraaza-cicloecosinato (2-)N²⁹,N³⁰,N³¹,N³²]-[2,3,9,10,16,17-hexa-(*p*-terc-butilfenoxi)-23-(*p*-hidroximetil)fenil5,28:14,19-diimino-7,12:21,26-dinitrilotetrabenzo[c,h,m,r][1,6,11,16]tetraaza-cicloecosinato N²⁹,N³⁰,N³¹,N³²] de lutecio (III) (19)

Una mezcla de 2,3,9,10,16,17-hexa-(*p*-terc-butyl-fenoxi)-23-*p*-hidroximetilfenil ftalocianina (**15**) (120 mg, 0.08 mmol), DBU y acetilacetato de lutecio Lu(acac)₃·nH₂O (31 mg, 0.09 mmol) se calienta a 170°C en o-DCB durante 1.5 horas, tras las cuales se elimina el disolvente a vacío y se tritura el sólido verde en hexano. El [acetilacetato]-[2,3,9,10,16,17-hexa-(*p*-terc-butylfenoxi)-23-(*p*-hidroximetil)fenil-5,28:14,19-diimino-7,12:21,26-dinitrilotetrabenzo[c,h,m,r][1,6,11,16]tetraaza-cicloecosinato N²⁹,N³⁰,N³¹,N³²] de lutecio (III) así obtenido se hace reaccionar con 1,2-dicianobenceno (41 mg, 0.32 mmol) y DBU en 6 ml de una mezcla o-DCB/1-pentanol (1/1) durante 3.5 h a 160°C. A continuación, se elimina el disolvente a vacío, y el sólido verde-azulado se tritura con MeOH, seguido de purificación mediante cromatografía en gel de sílice (CHCl₃), y lavado con MeOH para dar lugar a **19**. Rendimiento: 33 mg, 19 %.

p.f.: > 300°C

¹H-RMN (300 MHz, DMF-d₇/CCl₄/N₂H₄): δ (ppm) = 9.4-9.3 (m, 6H, H- α), 9.19 (s, 1H, H- α'), 9.1 (m, 2H, H- α), 8.97 (d, J = 7.92 Hz, 1H, H- α'), 8.75 (s, 1H, H- α'), 8.74 (s, 1H, H- α'), 8.7-8.6 (m, 4H, H- α'), 8.4-8.2 (m, 8H, H- β), 8.04 (d, J = 7.92, 1H, H- β'), 8.0-7.9 (m, 16H, H-fenil), 7.8-7.7 (m, 12H, H-fenil + H-AA'BB'), 5.04 (s, 1H, CH₂OH), 1.8-1.6 (m, 54H, C(CH₃)₃).

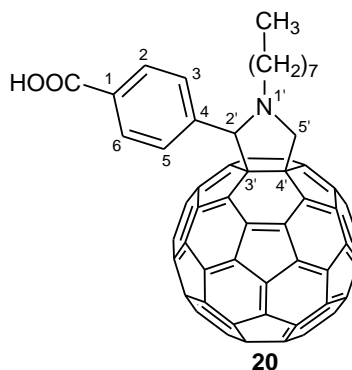
UV/Vis (CHCl₃), λ_{max} (log ϵ): 922 (3.2), 668 (5.5), 603 (4.7), 463 (4.6), 322 (5.3).

IR (KBr), ν (cm^{-1}): 2956, 2865, 1718, 1644, 1604, 1507, 1480, 1446, 1393, 1363, 1319, 1290, 1263, 1214, 1175, 1110, 1078, 1038, 1023, 1013, 882, 827, 752, 730.

EM (MALDI, ditranol), m/z : 2194 - 2200

1.5.3.3. Síntesis de diadas bisftalocianinato Ln(III) – fullereno (22-24)

Ácido 4-(1'-octil-3',4'-fulleropirrolidin-2'-il)-benzoico (**20**)¹⁸²



Se calienta a reflujo una disolución de C_{60} (0.50 g, 0.69 mmol), ácido p-formilbenzoico (0.09 g, 0.63 mmol) y N-octilglicina (0.59 g, 3.11 mmol) en o-DCB (100 ml) durante 16 h. Se elimina el disolvente a presión reducida, y se purifica en columna cromatográfica sobre gel de sílice (CHCl_3). Se obtiene así **20** como un sólido marrón. Rendimiento: 0.32 g, 51 %.

p.f.: > 300°C

$^1\text{H-RMN}$ (CDCl_3): δ (ppm) = 8.16 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H, H-arom), 8.0 (s ancho, 2H, H-arom), 5.16 (d, $J = 9.2$ Hz, 1H, H-5'), 5.15 (s, 1H, H-2'), 4.17 (d, $J = 9.2$ Hz, 1H, H-5'), 3.20 (m, 1H, CH_2N), 2.57 (m, 1H, CH_2N), 2.00 (m, 2H, CH_2), 1.3 (m, 10H, CH_2), 0.92 (m, 3H, CH_3).

UV/Vis (CHCl_3), λ_{max} (log ϵ): 922 (4.1), 664 (5.5), 599 (4.7), 465 (4.8).

IR (KBr), ν (cm^{-1}): 3447, 2915, 2835, 1689, 1170, 1115, 1093, 526.

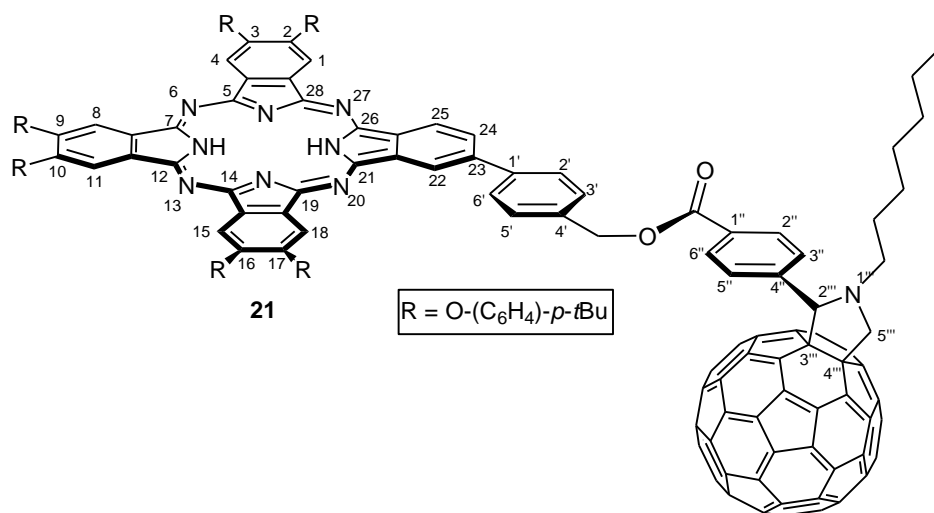
Análisis Elemental, $\text{C}_{77}\text{H}_{25}\text{NO}_2$

Calculado: C, 92.85; H, 2.53; N, 1.41 %

Encontrado: C, 93.03; H, 2.25; N, 1.32 %

EM (MALDI), m/z : 996 $[M^+]$.

2,3,9,10,16,17-Hexa-(*p*-terc-butilfenoxi)-23{4'-[4''-(1''''-octil-3''''),4''''-fullero-pirrolidin-2''''-il]-benzoiloximetil]fenil}-5,28:14,19-diimino-7,12:21,26-dinitrilo-tetrabenzo[*c,h,m,r*] [1,6,11,16] tetraaza-cicloeoicosina $N^{29},N^{30},N^{31},N^{32}$ (21**)**



Se agitan a 0°C y bajo atmósfera de argón, el ácido **20** (40 mg, 0.02 mmol), DMAP (6 mg, 0.02 mmol) y DCC (8 mg, 0.02 mmol) en THF (15 ml) durante 20 minutos. A continuación se añade la ftalocianina **15** (60 mg, 3.96 mmol) a esa temperatura y se continúa la agitación a temperatura ambiente durante 48 horas. Se elimina el disolvente a vacío, se añade hexano y se filtra a través de un embudo cónico provisto de un filtro de pliegues. El bruto de reacción se purifica en primer lugar por cromatografía de exclusión (THF) y posteriormente por cromatografía en columna sobre gel de sílice (cloroformo/hexano, 4:1). Rendimiento: 56%.

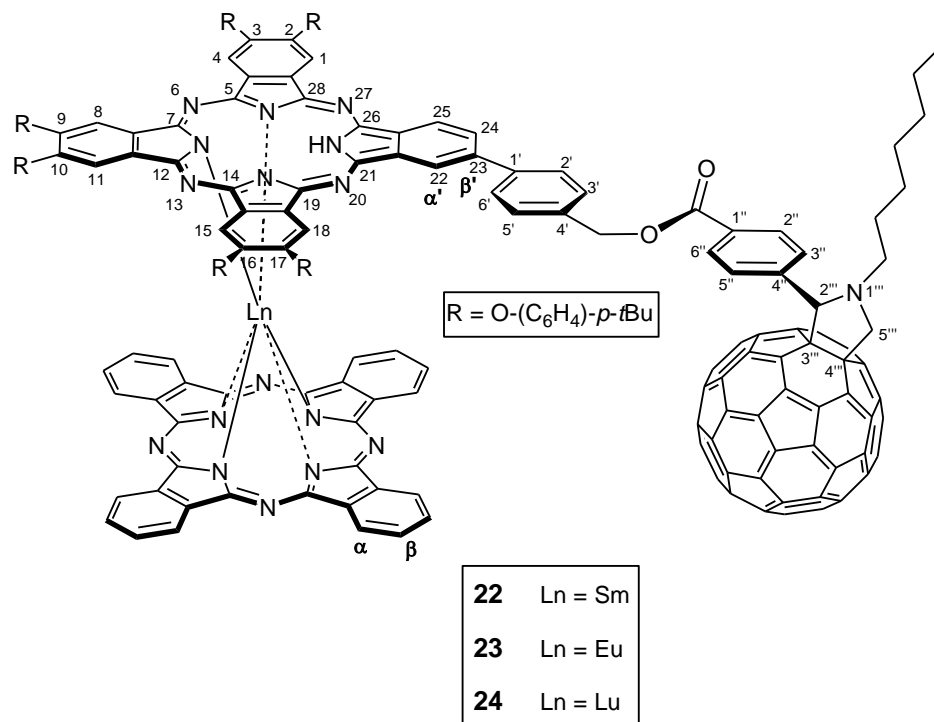
p.f.: > 300°C

¹H-RMN (300 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 9.21 (s, 1H, H-arom), 8.9 (ancha, 1H, H-arom), 8.76 (s, 2H, H-arom), 8.71 (s, 1H, H-arom), 8.63 (s, 1H, H-arom), 8.5 (ancho, 2H, H-arom), 8.2 (d, 2H, H-fenil), 8.1 (ancho, 1H, H-arom), 8.0. (d, 2H, H-AA'BB'), 7.7 (d, 2H, H-AA'BB'), 7.5 (d, 2H, H-AA'BB'), 7.4 (m, 16H, H-AA'BB'), 7.2 (m, 8H, H-AA'BB'), 5.56 (s, 2H, CH₂O), 5.1 (m, 2H, H-pirrol), 4.1 (d, 1H, H-5'), 3.2 (m, 1H, CH₂N), 2.6 (m, 1H, CH₂N), 1.9 (m, 2H, CH₂), 1.4-1.3 (m, 54H, C(CH₃)₃), 0.9 (m, 3H, CH₃).

IR : 3442, 2955, 2922, 2857, 1721, 1605, 1507, 1460, 1440, 1394, 1362, 1334, 1293, 1266, 1214, 1171, 1086, 1012, 879, 826, 805, 748.

EM (MALDI, ditranol), m/z : 2486 [M⁺], 2487 [M + H]⁺, 1766 [M-C₆₀]⁺.

Bisftalocianinatos de Ln(III) - fullereno (22 - 24)



[5,28:14,19-diimino-7,12:21,26-dinitrilotetrabenzo[c,h,m,r][1,6,11,16]tetraaza-cicloeoicosinato(2-)N²⁹,N³⁰,N³¹,N³²]-[2,3,9,10,16,17-hexa-(*p*-*tert*-butilfenoxi)-23{4'-[4''-(1''''-octil-3''',4''''-fulleropirrolidin-2''''-il)-benzoiloximetil]fenil}-5,28:14,19-diimino-7,12:21,26-dinitrilotetrabenzo[c,h,m,r] [1,6,11,16] tetraaza-cicloeoicosinato (2-)N²⁹,N³⁰, N³¹,N³²] de samario (III) (22)

Se agitan a 0°C y bajo atmósfera de argón, el derivado fullerénico **20** (30 mg, 0.03 mmol), DMAP (6 mg, 0.03 mmol) y DCC (30 mg, 0.03 mmol) en THF (10 ml) durante 20 minutos. A continuación se añade el bisftalocianinato **17** (60 mg, 0.03 mmol) y se sigue la agitación a temperatura ambiente durante 48 horas. Se elimina el disolvente a vacío, se añade hexano y se filtra a través de un embudo cónico provisto de un filtro de pliegues. El bruto de reacción se purifica en primer lugar por

cromatografía de exclusión (THF) y posteriormente por cromatografía en columna sobre gel de sílice (CHCl₃) para dar lugar al sólido verde **22**. Rendimiento: 48 mg, 52 %.

p.f.: > 300°C

¹H-RMN (300 MHz, DMF-d₇/CCl₄/N₂H₄): δ (ppm) = 8.6-8.4 (m, 8H, H- α), 8.3-8.2 (m, 8H, H- α'), 8.0-7.8 (m, 25H, H- β + H- β' + H-fenil), 7.5-7.3 (m, 12H, H-fenil + H-AA'BB'), 1.7-1.4 (m, 54H, C(CH₃)₃).

UV/Vis (CHCl₃), λ_{max} (log ϵ): 914(3.0), 681(5.0), 681(5.0), 615(4.5), 489(4.3), 326(5.1).

IR (KBr), ν (cm⁻¹): 3423, 2960, 2926, 2865, 1713, 1607, 1508, 1481, 1448, 1394, 1364, 1319, 1263, 1217, 1176, 1091, 1023, 883, 804, 731.

EM (MALDI), m/z: 3144 - 3156, 2430 [M-C₆₀]⁺

[5,28:14,19-diimino-7,12:21,26-dinitrilotetrabenzo[c,h,m,r][1,6,11,16]tetraaza-cicloecosinato(2-)N²⁹,N³⁰, N³¹,N³²] – [2,3,9,10,16,17-hexa-(*p*-terc-butilfenoxi)-23{4'-(1''-octil-3'',4''-fullero-pirrolidin-2''-il)-benzoiloximetilfenil}-5,28:14,19-diimino-7,12:21,26-dinitrilotetrabenzo[c,h,m,r][1,6,11,16]tetraaza-cicloecosinato(2-)N²⁹, N³⁰,N³¹,N³²] de europio (III) (23)

Se agitan a 0°C y bajo atmósfera de argon, el derivado fullerénico **20** (30 mg, 0.03 mmol), DMAP (6 mg, 0.030 mmol) y DCC (30 mg, 0.03 mmol) en THF (10 ml) durante 20 minutos. A continuación se añade el bisftalocianinato **18** (60 mg, 0.03 mmol) y se sigue la agitación a temperatura ambiente durante 48 horas. Se elimina el disolvente a vacío, se añade hexano y se filtra a través de un embudo cónico provisto de un filtro de pliegues. El bruto de reacción se purifica en primer lugar por cromatografía de exclusión (THF) y posteriormente por cromatografía en columna sobre gel de sílice (CHCl₃) para dar lugar al sólido verde **23**. Rendimiento: 48 mg, 51 %.

p.f.: > 300°C

¹H-RMN (300 MHz, DMF-d₇/CCl₄/N₂H₄): δ (ppm) = 11.5 (s, 8H, H- α), 11.0-10.7 (m, 8H, H- α'), 9.5 (d, 1H, H- β'), 9.3 (s, 8H, H- β), 8.8-8.4 (m, 32H, H-fenil + H-AA'BB'), 1.5-1.3 (m, 54H, C(CH₃)₃).

UV/Vis (CHCl₃), λ_{max} (log ϵ): 914 (3.4), 679 (5.0), 612 (4.4), 485 (4.2), 326 (5.0).

IR (KBr), ν (cm⁻¹): 3443, 2952, 2921, 2851, 1713, 1596, 1506, 1485, 1441, 1392, 1361, 1318, 1263, 1216, 1173, 1112, 1092, 1038, 1013, 881, 828, 754, 729.

EM (MALDI, ditranol), m/z: 3148 - 3156 [M⁺], 2431 [M-C₆₀]⁺.

[5,28:14,19-diimino-7,12:21,26-dinitrilotetrabenzo[c,h,m,r][1,6,11,16]tetraaza-cicloecosinato(2-)N²⁹,N³⁰, N³¹,N³²] – [2,3,9,10,16,17-hexa-(*p*-terc-butilfenoxi)-23{4'-(1''-octil-3'',4''-fullero-pirrolidin-2''-il)-benzoiloximetilfenil}-5,28:14,19-diimino-7,12:21,26-dinitrilotetrabenzo[c,h,m,r][1,6,11,16]tetraaza-cicloecosinato(2-)N²⁹,N³⁰, N³¹,N³²] de lutecio (III) (24)

Se agitan a 0°C y bajo atmósfera de argon, el derivado fullerénico **20** (20 mg, 0.02 mmol), DMAP (3 mg, 0.02 mmol) y DCC (6 mg, 0.02 mmol) en THF durante 20 minutos. A continuación se añade el bisftalocianinato **19** (39 mg, 0.02 mmol) y se sigue la agitación a temperatura ambiente durante 48 horas. Se elimina el disolvente a vacío, se añade hexano y se filtra a través de un embudo cónico provisto de un filtro de pliegues. El bruto de reacción se purifica en primer lugar por cromatografía de exclusión (THF) y posteriormente por cromatografía en columna sobre gel de sílice (CHCl₃) para dar lugar al sólido verde **24**. Rendimiento: 32 mg, 52 %.

p.f.: > 300°C

¹H-RMN (300 MHz, DMF-d₇/CCl₄/N₂H₄): δ (ppm) = 9.4-9.3 (m, 6H, H- α), 9.2 (s, 1H, H- α'), 9.1 (s, 2H, H- α), 9.0 (s, 1H, H- α'), 8.8-8.6 (m, H- α'), 8.5-8.2 (m, 9H, H- β + H- β'), 8.1-7.9 (m, 24H, H-fenil), 7.8-7.6 (m, 4H, H-AA'BB'), 6.0-5.3 (3H, H-pirrol), 1.8-1.5 (m, 54H, C(CH₃)₃).

UV/Vis (CHCl₃), λ_{max} (log ϵ): 921, 668 (5.4), 603 (4.6), 463 (4.5), 321 (5.3).

IR (KBr), ν (cm⁻¹): 3423, 2952, 2922, 2853, 2361, 1713, 1597, 1506, 1443, 1394, 1362, 1322, 1291, 1263, 1215, 1173, 1112, 1095, 1025, 1013, 883, 827, 814, 756, 732.

EM (MALDI, ditranol), m/z: 3171 - 3179 [M⁺], 2453 [M-C₆₀]⁺.

Capítulo 2. Ensamblados ftalocianina ~ nanotubo

2.1. Introducción

En 1985 un grupo de investigadores de la universidad de Rice descubrió una molécula llamada buckminsterfullereno.¹⁸³ Esta molécula estaba formada por sesenta átomos de carbono con hibridación sp^2 , dispuestos de una manera sorprendentemente simétrica, formando una esfera. Richard Smalley, Robert Curl y Harry Kroto recibieron el Premio Nobel por el descubrimiento de esta nueva forma alotrópica del carbono (*Figura 68*). Este descubrimiento supuso el comienzo de lo que se ha convertido en el emocionante campo de la nanotecnología del carbono.

Los nanotubos de carbono (CNTs), descubiertos en 1991 por Sumio Iijima,¹⁸⁴ son asimismo una nueva forma alotrópica del carbono, y se consideran miembros de la familia de los fullerenos.¹⁸⁵ Desde su aparición, la investigación relacionada con los CNTs se ha convertido en una de las áreas principales dentro de la nanotecnología. En 1992 sólo nueve publicaciones contenían las palabras “nanotubo de carbono”, mientras que en 2006 el número ascendía a 8500. Este interés por los nanotubos de carbono se debe a las propiedades únicas y numerosas que presentan, así como a sus posibles aplicaciones.

¹⁸³ H.W. Kroto, J.R. Heath, S.C. O'Brien, R.F. Curl, R.E. Smalley, *Nature*, **1985**, 318, 162.

¹⁸⁴ S. Iijima, *Nature*, **1991**, 354, 56.

¹⁸⁵ a) H.J. Dai, *Carbon Nanotubes*, **2001**, 80, 29. b) H.J. Dai, *Acc. Chem. Res.*, **2002**, 35, 1035. c) M. Terrones, *Int. Mat. Rev.*, **2004**, 49, 325. d) J. Liu, S.S. Fan, J.J. Dai, *MRS Bull.*, **2004**, 29, 244.

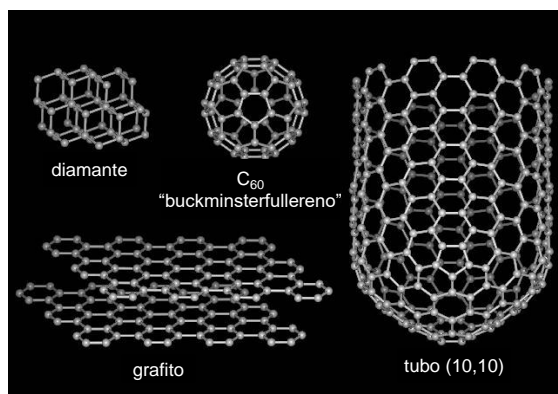


Figura 68. Formas alotrópicas del carbono.

2.1.1. Estructura

Iijima fue el primero en afirmar que los nanotubos de carbono eran láminas concéntricas de grafeno enrolladas con un gran número de helicidades y quiralidades posibles, en lugar de una única lámina enrollada sobre sí misma, como postularon otros autores. Los primeros nanotubos observados por Iijima, tenían entre dos y veinte láminas, pero en una publicación posterior de 1993, confirmó la existencia de nanotubos de carbono con una única capa, y elucidó su estructura.¹⁸⁶ Los nanotubos formados por varias capas se denominan MWNTs (Multi Walled Carbon Nanotubes), mientras que los formados por una sola, SWNTs (Single Walled Carbon Nanotubes). Estos son los que se han empleado en un mayor número de aplicaciones debido a que últimamente se han desarrollado métodos que permiten obtenerlos con un mayor grado de cristalinidad que los de capa múltiple, y además su caracterización resulta más fácil. De ahora en adelante nos referiremos únicamente a ellos.

Como se ha indicado, un nanotubo de carbono de pared sencilla puede considerarse desde el punto de vista morfológico como una lámina de grafeno enrollada. Aunque en su formación no es esto lo que ocurre, la manera según la cual se encuentre enrollada esta lámina determina las propiedades fundamentales del tubo.

Para describir esta característica tan importante de los nanotubos, se emplean dos vectores, \mathbf{C}_h y \mathbf{T} , cuyo rectángulo define la celda unidad. \mathbf{C}_h es el vector que define la circunferencia sobre la superficie del tubo que une dos átomos de carbono equivalentes, $\mathbf{C}_h = n\hat{\mathbf{a}}_1 + m\hat{\mathbf{a}}_2$, donde $\hat{\mathbf{a}}_1$ y $\hat{\mathbf{a}}_2$ son los dos vectores básicos del grafito, y n

¹⁸⁶ S. Iijima, T. Ichihashi, *Nature*, **1993**, 363, 603.

y m son números enteros. m y n también se denominan índices y determinan el ángulo quiral $\theta = \tan^{-1}[\sqrt{3}(n/(2m + n))]$. Este ángulo da lugar a la clasificación de los nanotubos de carbono en tres grupos, que presentan propiedades eléctricas muy diferenciadas: *armchair* ($n = m$, $\theta = 30^\circ$), *zigzag* ($m = 0$, $n > 0$, $\theta = 0$), y *quirales* ($0 < |m| < n$, $0 < \theta < 30^\circ$). Los nanotubos de carbono armchair son metálicos, mientras que los zig-zag y quirales pueden ser semimetálicos o semiconductores. La separación entre las bandas¹⁸⁷ para estos, aumenta aproximadamente con el inverso del diámetro del tubo, por lo que cada nanotubo tiene un comportamiento electrónico único.

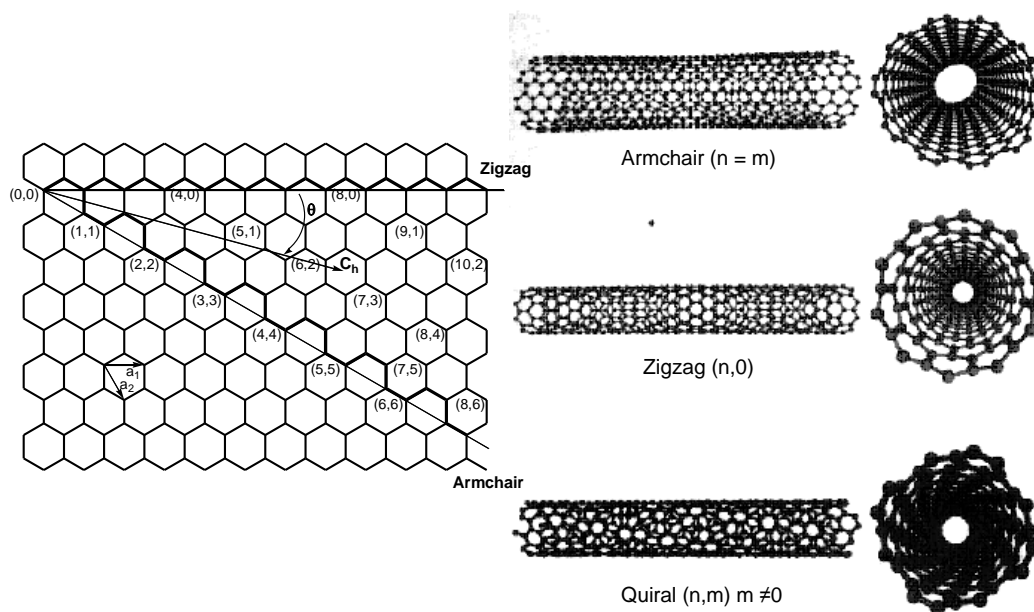


Figura 69. Lámina de grafeno etiquetada con los números enteros (n,m) , y relación con los tres tipos de SWNTs identificados por los valores (\hat{a}_1, \hat{a}_2) .

¹⁸⁷ A.M. Rao, E. Richter, S. Bandow, B. Chase, P.C. Eklund, K.A. Williams, S. Fang, K.R. Subbaswamy, M. Menon, A. Thess, R.E. Smalley, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus, *Science*, **1997**, 275, 187.

2.1.2. Obtención

La obtención de nanotubos de carbono se puede dar en un gran número de condiciones, como ha quedado demostrado desde su descubrimiento. Los prerequisites básicos para la formación de SWNTs son un catalizador activo, una fuente de carbono y la energía adecuada. Los métodos principales son los siguientes:

a) Descarga de arco

Este método fue el primero en emplearse y ha sido optimizado hasta llegar a ser capaz de producir gramos de SWNTs. La síntesis emplea un voltaje bajo (~12 a 25 V), una intensidad de corriente elevada (50 a 120 A), y un arco eléctrico como fuente de energía. El arco se sitúa entre dos electrodos de grafito separados entre sí 1 mm, el helio o el argón sirven como atmósfera para la reacción a una presión de 100 a 1000 torr, y por último se añade un catalizador al ánodo. Los nanotubos producidos por este método presentan un diámetro de entre 1.2 a 1.4 nm, y necesitan ser purificados antes de su uso, sin embargo su precio resulta bastante económico.¹⁸⁸

b) Ablación láser

En este caso, se emplea un 1.2 at.% de una mezcla cobalto/niquel con un 98.8% de grafito, que se sitúan en un tubo de cuarzo dentro de un horno a 1200°C con una atmósfera inerte de ~ 500 Torr, que es vaporizada con un pulso láser. Así se obtienen los nanotubos además de otros subproductos, como por ejemplo carbón amorfo, cebollas de carbono (esferas concéntricas de tipo fullerénico), así como partículas de catalizador, por lo que el rendimiento varía de un 20 a un 80%. El diámetro de los nanotubos así obtenidos se sitúa entre 1.0 y 1.6 nm.¹⁸⁹

¹⁸⁸ a) D.S. Betune, C.H. Kiang, M.S. de Vries, G. Gorman, R. Savoy, J. Vazquez, R. Beyers, *Nature*, **1993**, 363, 605. b) C. Journet, W.K. Maser, P. Bernier, A. Loiseau, M.L. delaChapelle, S. Lefrant, P. Deniard, R. Lee, J.E. Fischer, *Nature*, **1997**, 388, 756. c) E.I. Waldorff, A.M. Waas, P.P. Friedmann, M. Keidar, *J. Appl. Phys.*, **2004**, 95, 2749.

¹⁸⁹ A. Thess, R. Lee, P. Nikolaev, H.J. Dai, P. Petit, J. Robert, C.H. Xu, Y.H. Lee, S.G. Kim, A.G. Rinzler, D.T. Colbert, G.E. Scuseria, D. Tomanek, J.E. Fischer, R.E. Smalley, *Science*, **1996**, 273, 483.

c) Deposición química de vapor (CVD)

Este proceso engloba una gran variedad de técnicas sintéticas, desde la producción a escala de gramos, hasta la formación de nanotubos individuales alineados sobre sustratos de SiO₂ para usos electrónicos.¹⁹⁰ Además permite obtener un material de una alta calidad y con un rendimiento mucho más elevado que otros métodos. De hecho, la mayoría de los métodos desarrollados con posterioridad se basan en éste. El proceso, de manera simplificada, consiste en hacer fluir carbono en forma gaseosa, a través de nanopartículas metálicas en un medio que se encuentra entre 550 y 1200°C. Al darse la reacción entre ambos componentes se forman nanotubos de carbono de entre 0.4 a 5 nm, y dependiendo de las condiciones el rendimiento puede superar el 99%, y estar libre de carbono amorfo.

d) Monóxido de carbono a alta presión (HiPco)

Este método se ha convertido en los últimos años en una fuente de producción de nanotubos de gran calidad en cantidades comprendidas entre el gramo y los kilogramos, con una distribución de diámetros pequeña. El catalizador metálico se forma *in situ* al inyectar Fe(CO)₅ o Ni(CO)₄ en un reactor junto con un flujo de monóxido de carbono entre 900 y 1100°C y a una presión de entre 30 y 50 atmósferas. Los nanotubos se forman por desproporción del CO en contacto con las nanopartículas de catalizador. Así se obtienen SWNTs con una pureza superior al 97%, y una distribución de diámetros comprendida entre 0.7 y 1.1 nm, según sea la presión alcanzada en el reactor.¹⁹¹

¹⁹⁰ a) M. Endo, K. Takeuchi, S. Igarashi, K. Kobori, M. Shiraishi, H.W. Kroto, *J. Chem. Phys. Sol.*, **1993**, *54*, 1841. b) M.J. Height, J.B. Howard, J. W. Tester, J.B.V. Sande, *Carbon*, **2004**, *42*, 2295.

¹⁹¹ M.J. O'Connell, S.M. Bachilo, C.B. Huffman, V.C. Moore, M.S. Strano, E.H. Haroz, K.L. Rialon, P.J. Boul, W.H. Noon, C. Kittrell, J.P. Ma, R.H. Hauge, R.B. Weisman, R.E. Smalley, *Science*, **2002**, *297*, 593.

2.1.3 Caracterización analítica y visualización de los nanotubos

Hay una serie de técnicas que se han destacado como especialmente indicadas en la caracterización de los nanotubos.¹⁹²

a) Espectroscopía de UV-vis

El espectro electrónico de absorción generalmente aporta información útil sobre las transiciones electrónicas de los nanotubos.¹⁹³ Una práctica común en la literatura ha sido la asignación de las absorciones en la región del IR cercano a transiciones asociadas con las primeras y segundas transiciones van Hove de SWNT semiconductores o metálicos.¹⁹⁴ Las primeras aparecen en torno a 1700 nm, mientras que las segundas lo hacen alrededor de 900 nm, en el caso de los nanotubos semiconductores. Por último, un tercer grupo de picos aparece centrado a 650 nm, correspondiente a las primeras transiciones van Hove para nanotubos metálicos (Figura 70).

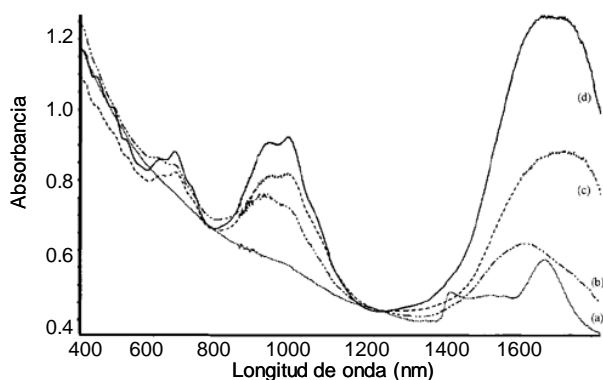


Figura 70. Espectro de UV-vis-IR cercano típico de diferentes tipos de SWNTs purificados.

¹⁹² D. Tasis, N. Tagmatarchis, V. Georgakilas, M. Prato, *Chem. Eur. J.*, **2003**, 9, 4000.

¹⁹³ S.M. Bachilo, M.S. Strano, C. Kittrell, R.H. Hauge, R.E. Smalley, R.B. Weisman, *Science*, **2002**, 298, 2361.

¹⁹⁴ a) I.W. Chiang, B.E. Brinson, R.E. Smalley, J.L. Margrave, R.H. Hauge, *J. Phys. Chem. B.*, **2001**, 105, 1157. b) B. Zhou, Y. Lin, H. Li, W. Huang, J.W. Connell, L.F. Allard, Y-P. Sun, *J. Phys. Chem. B*, **2003**, 107, 13588, y referencias allí citadas.

b) Espectroscopía Raman

La espectroscopía Raman es una herramienta extremadamente útil en la caracterización de los SWNTs.¹⁹⁵ Los nanotubos de carbono presentan modos normales de vibración activos en Raman que dan lugar a bandas características (Figura 71).¹⁹⁶ Los modos radiales respiratorios (Radial Breathing Modes) dan lugar a una serie de bandas entre 150 y 250 cm^{-1} , que son inversamente proporcionales al diámetro de los nanotubos (d).¹⁹⁷ La banda D, o inducida por los defectos (Disorder-induced) suele aparecer entre 1250 – 1450 cm^{-1} , y su intensidad aumenta al aumentar el número de carbonos con hibridación sp^3 .¹⁹⁸ La banda G' es el segundo armónico de la banda D y aparece entre 2500-2900 cm^{-1} . Por último, la banda G entre 1500 y 1600 cm^{-1} es una banda vibracional que suele darse en todos los materiales carbonáceos con hibridación sp^2 .¹⁹⁹

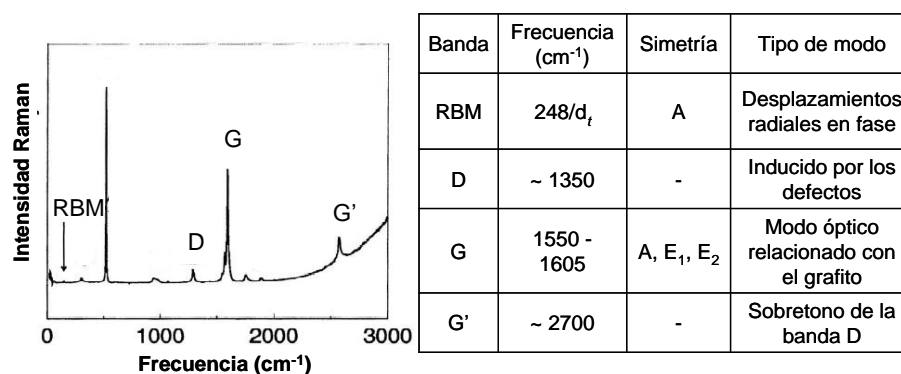


Figura 71. Espectro de Raman típico de los SWNTs, y asignación de bandas..

¹⁹⁵ A.M. Rao, E. Richter, S. Bandow, B. Chase, P.C. Eklund, K.A. Williams, S. Fang, K.R. Subbaswamy, M. Menon, A. Thess, R.E. Smalley, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus, *Science*, **1997**, 275, 187. b) F. Hennrich, R. Krupke, S. Lebedkin, K. Arnold, R. Fischer, D.E. Resasco, M.M. Kappes, *J. Phys. Chem. B*, **2005**, 109, 10567.

¹⁹⁶ M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, A. Jorio, A.G. Souza Filho, R. Saito, *Carbon*, **2002**, 40, 2043.

¹⁹⁷ Y.F. Wang, X.W. Cao, S.F. Hu, Y.Y. Liu, G.X. Lan, *Chem. Phys. Lett.*, **2001**, 336, 47.

¹⁹⁸ P. Corio, A. Jorio, N. Demir, M.S. Dresselhaus, *Chem. Phys. Lett.*, **2004**, 392, 396.

¹⁹⁹ M. Souza, A. Jorio, C. Fantini, B.R.A. Neves, M.A. Pimenta, R. Saito, A. Ismach, E. Joselevich, V.W. Brar, G.G. Samsonidze, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, *Phys. Rev. B*, **2004**, 69, 241403(R).

c) Análisis termogravimétrico (TGA)

El análisis termogravimétrico o TGA es un tipo de técnica que, realizada sobre una muestra, permite determinar cambios en la masa de la misma, conforme varía la temperatura. Los SWNTs tal y como se reciben de las casas comerciales después de su obtención (*SWNTs as prepared*), no descomponen hasta más de 800°C en atmósfera de N₂.²⁰⁰ Por lo tanto, antes de esta temperatura es posible detectar pérdidas de masa debidas a la descomposición de otras moléculas unidas a su estructura.

d) Técnicas microscópicas

Las técnicas microscópicas son fundamentales en la visualización de los nanotubos; es decir, permiten asegurar que una muestra contiene nanotubos y en qué estado: agregados, cortos, largos, parcialmente destruidos, etc.

Las más empleadas suelen ser las electrónicas, como la microscopía de transmisión electrónica (TEM), la microscopía de barrido electrónico (SEM), o la microscopía de transmisión electrónica de barrido (STEM); y las de fuerzas atómicas (AFM).

²⁰⁰ M. Cinke, J. Li, B. Chen 1, A. Cassell, L. Delzeit, J. Han, M. Meyyappan, *Chem. Phys. Lett.*, **2002**, 365, 69.

2.1.4. Propiedades y aplicaciones

Como ya se ha indicado anteriormente, dependiendo de la helicidad de los nanotubos, estos pueden ser metálicos o semiconductores, y sus aplicaciones están íntimamente relacionadas con este hecho. Por este motivo, no resulta raro que se hayan desarrollado diferentes métodos para separar unos de otros.²⁰¹

Los nanotubos de carbono han ejercido un gran impacto en el campo de la electrónica,²⁰² optoelectrónica,²⁰³ en aplicaciones basadas en sensores,²⁰⁴ o mezclados con polímeros para el reforzamiento de fibras (*Figura 72*).²⁰⁵ Además, son aceptores de electrones, que pueden transportarse bajo condiciones semi-ideales a lo largo del eje tubular. El hecho de que puedan actuar de forma tan diferenciada como semiconductores o conductores, los ha convertido en los componentes ideales en diferentes aplicaciones electrónicas.²⁰⁶

-
- ²⁰¹ a) M.S. Strano, C.A. Dyke, M.L. Usrey, P.W. Barone, M.J. Allen, H. Shan, C. Kittrell, R.H. Hauge, J.M. Tour, R.E. Smalley, *Science*, **2003**, 301, 1519. b) D. Chattopadhyay, I. Galeska, F. Papadimitrakopoulos, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, 125, 3370. c) M. Yudasaka, M. Zhang, S. Iijima, *Chem. Phys. Lett.*, **2003**, 374, 132. d) S. Banerjee, S.S. Wong, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126, 2073. e) C. Wang, Q. Cao, T. Ozel, A. Gaur, J.A. Rogers, M. Shim, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 11460. f) M.L. Usrey, E.S. Lippmann, M.S. Strano, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 16129. g) K.H. An, J.S. Park, C.-M. Yang, S.Y. Jeong, S.C. Lim, C. Kang, J.-H. Son, M.S. Jeong, Y.L. Hee, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 5196. h) R. Krupke, F. Hennrich, *J. Phys. Chem. B*, **2005**, 109, 17014.
- ²⁰² a) J. Hu, M. Ouyang, P. Yang, C.M. Lieber, *Nature*, **1999**, 399, 48. b) Y. Zhang, T. Ichihashi, E. Landree, F. Nihey, S. Iijima, *Science*, **1999**, 285, 1719. c) J. Luo, L. Zhang, Y. Zhang, J. Zhu, *Adv. Mater.*, **2002**, 14, 1413.
- ²⁰³ M. S. Gudiksen, L.J. Lauhon, J. Wang, D.C. Smith, C.M. Lieber, *Nature*, **2002**, 415, 617.
- ²⁰⁴ a) H. Dai, *Acc. Chem. Res.*, **2002**, 35, 1035. b) J.J. Davis, K.S. Coleman, B.R. Azamian, C.B. Bagshaw, M.L.H. Green, *Chem. Eur. J.*, **2003**, 9, 3733. c) E. Bekyarova, M. Davis, T. Burch, M.E. Itkis, B. Zhao, S. Sunshine, R.C. Haddon, *J. Phys. Chem. B*, **2004**, 108, 19717. d) J.J. Gooding, *Electroch. Acta*, **2005**, 50, 3049. e) P.W. Barone, S. Baik, D.A. Heller, M.S. Strano, *Nat. Mat.*, **2005**, 4, 86. f) G.G. Wildgoose, C.E. Banks, H.C. Leventis, R.G. Compton, *Microchim. Acta*, **2006**, 152, 187. g) C. Hu, X. Chen, S. Hu, *J. Electroanal. Chem.*, **2006**, 586, 77. h) G.L. Luque, N.F. Ferreyra, G.A. Rivas, *Microchim. Acta*, **2006**, 152, 277.
- ²⁰⁵ a) M.M.J. Treacy, T.W. Ebbesen, J.M. Gibson, *Nature*, **1996**, 381, 678. b) P. Calvert, *Nature*, **1999**, 399, 210. c) R.H. Baughman, A.A. Zakhidov, W.A. de Heer, *Science*, **2002**, 297, 787. d) B. Zhao, H. Hu, S.K. Mandal, R.C. Haddon, *Chem. Mater.*, **2005**, 17, 3235.
- ²⁰⁶ a) D.M. Guldi, G.M.A. Rahman, F. Zerbetto, M. Prato, *Acc. Chem. Res.*, **2005**, 38, 871. b) N. Tagmatarchis, M. Prato, D.M. Guldi, *Physica E*, **2005**, 29, 546. c) D.M. Guldi, G.M.A. Rahman, C. Ehli, V. Sgobba, *Chem. Soc. Rev.*, **2006**, 35, 471.

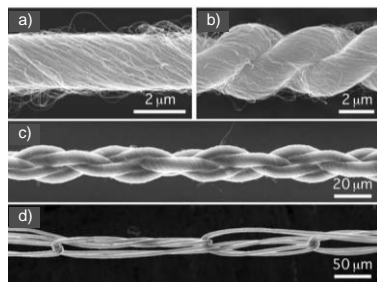


Figura 72. Fibras formadas por MWNTs de a) un hilo; b) dos; c) cuatro trenzados; d) hilos entrecruzados.

Los nanotubos de carbono también han encontrado aplicabilidad como puntas de ménsulas de microscopios de fuerza atómica (AFM). La microscopía de fuerzas atómicas se ha vuelto una herramienta indispensable por su capacidad de obtener imágenes y manipular la materia a escala nanométrica, en presencia de aire, líquido o vacío.²⁰⁷ El grupo de Smalley describió el primer ejemplo de nanotubos de carbono como puntas de sondas para el barrido en AFM,²⁰⁸ debido a su capacidad de deformación manteniendo su robustez (Figura 73), lo que limita el daño sufrido tanto por la punta como por la muestra.

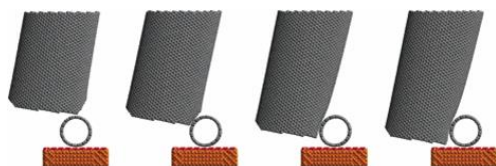


Figura 73. SWNT de una ménsula de AFM pasando a través de un SWNT.

Debido a su elevada capilaridad derivada de su forma tubular, junto con la alta relación superficie/radio, los nanotubos de carbono también han sido estudiados como adsorbentes de gases. Hay un gran interés en encontrar materiales pequeños y ligeros que sirvan para almacenar hidrógeno. Sin embargo, los trabajos realizados hasta el momento han resultado algo controvertidos, ya que parece que la reversibilidad del proceso es difícil de controlar.

Dentro de la conversión de la energía solar, los nanotubos de carbono también han encontrado su aplicación. Los SWNTs poseen sistemas π -electrónicos extendidos

²⁰⁷ D.J. Müller, W. Baumeister, A. Engel, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, **1999**, 96, 13170.

²⁰⁸ H. Dai y col., *Nature*, **1996**, 384, 147.

y deslocalizados, que combinados con dadores de electrones fotoexcitados dan lugar a híbridos dador-aceptor,²⁰⁹ y pueden ser empleados en la fabricación de células fotoelectroquímicas (Figura 14).²¹⁰

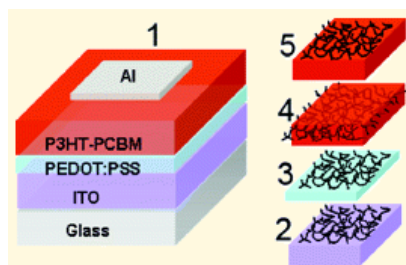


Figura 14. Distribución de SWNTs añadidos a células solares orgánicas formadas por polímeros y fullereno.

- ²⁰⁹ a) V. Georgakilas, K. Kordatos, M. Prato, D.M. Guldi, M. Holzinger, A. Hirsch, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124, 760. b) H. Murakami, T. Nomura, N. Nakashima, *Chem. Phys. Lett.*, **2003**, 378, 481. c) D.M. Guldi, M. Marcaccio, D. Paolucci, F. Paolucci, N. Tagmatarchis, D. Tasis, E. Vázquez, M. Prato., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2003**, 42, 4206. d) H. Li, B. Zhou, L. Gu, W. Wang, K.A. Shiral Ferando, S. Kumar, J. F. Allard, Y.-P. Sun, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126, 1014. e) D.M. Guldi, G.M.A. Rahman, J. Ramey, M. Marcaccio, D. Paolucci, F. Paolucci, S. Qin, W.T. Ford, D. Balbinot, N. Jux, N. Tagmatarchis, M. Prato, *Chem. Commun.*, **2004**, 2034. f) D.M. Guldi, G.M.A. Rahman, N. Tagmatarchis, M. Prato, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, 43, 5526. g) G.M. Rahman, D.M. Guldi, E. Zambon, L. Pasquato, N. Tagmatarchis, M. Prato, *Small*, **2005**, 1, 527. h) D.M. Guldi, H. Taieb, G.M.A. Rahman, N. Tagmatarchis, M. Prato, *Adv. Mater.*, **2005**, 17, 871. i) G. Jianxin, Z. Tingying, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, 128, 16827. j) S. Chaudhary, H. Lu, A.M. Müller, C.J. Bardeen, M. Ozkan, *Nano Lett.*, **2007**, 7, 1973.
- ²¹⁰ a) E. Kymakis, G.A.J. Amaratunga, *Appl. Phys. Lett.*, **2002**, 80, 112. b) E. Kymakis, G.A.J. Amaratunga, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **2003**, 80, 465. c) E. Kymakis, I. Alexandrou, *J. Appl. Phys.*, **2003**, 93, 1764. d) S. Barazzouk, S. Hotchandani, V. Vinodgopal, P.V. Kamat, *J. Phys. Chem. B.*, **2004**, 108, 17015. e) D.M. Guldi, G.M.A. Rahman, N. Jux, M. Prato, S. Qin, W. Ford, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2005**, 44, 2015. f) G.M. A. Rahman, D.M. Guldi, R. Cagnoli, A. Mucci, L. Schenetti, L. Vaccari, M. Prato, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 10051.

2.1.5. Reactividad

En el contexto de la reactividad química, los SWNTs se pueden considerar bien como ligandos π -conjugados voluminosos o bien como alquenos deficientes en electrones. Joselevich, por ejemplo, hizo una discusión cualitativa de la estructura electrónica de los SWNTs desde el punto de vista químico.²¹¹ Una cuestión importante en cuanto a la reactividad química es el hecho de que los nanotubos metálicos son ligeramente menos aromáticos que los semiconductores²¹² y, por tanto, más reactivos que estos.^{201a,201c,211}

En relación al grafeno plano, la curvatura que poseen el conjunto de átomos de carbono en los nanotubos tiene como consecuencia (i) un cambio apreciable en la piramidalización, y (ii) una pérdida de alineación de los orbitales π . Por tanto, los nanotubos de carbono exhiben una mayor tendencia a experimentar reacciones de adición. Esta es la razón principal por la que las paredes de los SWNTs son mucho más reactivas que las láminas planas de grafeno. Sin embargo, al mismo tiempo se muestran menos reactivos que los fullerenos, ya que estos últimos presentan una geometría esférica, así como menores diámetros, que hacen aumentar la tensión de los enlaces.²¹³

Debido a que la pérdida de alineación de los orbitales π , así como el grado de piramidalización son inversamente proporcionales al diámetro del tubo, los SWNTs producidos por el proceso HiPco, con un diámetro medio de 1 nm,²¹⁴ son más reactivos que los producidos por ablación láser,²¹⁵ con un diámetro medio de 1.38 nm. Debido a

²¹¹ E. Joselevich, *Chem. Phys. Chem.*, **2004**, 5, 619.

²¹² J. Aihara, *J. Phys. Chem. A*, **1999**, 103, 7487.

²¹³ a) R.C. Haddon, *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, 112, 3385. b) M.H. Hamon, M.E. Itkis, S. Niyogi, T. Alvarez, C. Kuper, M. Menon, R.C. Haddon, *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, 123, 11292. b) S. Niyogi, M.A. Hamon, H. Hu, B. Zhao, P. Bhowmik, R. Sen, M.E. Itkis, R.C. Haddon, *Acc. Chem. Res.*, **2002**, 35, 1105.

²¹⁴ P. Nikolaev, M.J. Bronikowski, R.K. Bradley, F. Rohmund, D.T. Colbert, K.A. Smith, R.E. Smalley, *Chem. Phys. Lett.*, **1999**, 313, 91.

²¹⁵ a) E.T. Mickelson, C.B. Huffman, A.G. Rinzler, R.E. Smalley, R.H. Hauge, J.L. Margrave, *Chem. Phys. Lett.*, **1998**, 296, 188. b) J.H. Hafner, M.J. Bronikowski, B.R. Azamian, P. Nikolaev, A.G. Rinzler, D.T. Colbert, K.A. Smith, R.E. Smalley, *Chem. Phys. Lett.*, **1998**, 296, 195. c) W. Zhou, Y.H. Ooi, R. Russo, P. Papanek, D.E. Luzzi, J.E. Fischer, M.J. Bronikowski, P.A. Willis, R.E. Smalley, *Chem. Phys. Lett.*, **2001**, 350, 6. d) H.F. Bettinger, *Chem. Phys. Chem.*, **2003**, 4, 1283. e) X. Lu, F. Tian, X. Xu, N. Wang, Q. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, 125, 10459. f) K. Mylvaganam, L.C. Zhang, *J. Phys. Chem. B*, **2004**, 108, 5217.

la gran curvatura que presenta la superficie interior, la reactividad de ésta es mucho menor que la de la superficie exterior.²¹⁶

2.1.6. Funcionalización

Los diferentes métodos de producción de nanotubos son capaces de generar una gran cantidad de los mismos. Sin embargo, los cientos de nanotubos individuales obtenidos en el proceso de formación, tienden a agruparse para dar lugar a agregados y ramilletes entrecruzados (*Figura 75*). Estos, son los responsables de la baja solubilidad de los SWNTs en disolventes orgánicos. La ultrasonificación se presenta como una forma de romper estos agregados,¹⁹¹ que obviamente debe realizarse en condiciones controladas para evitar dañar las paredes de los nanotubos.²¹⁷ Aun así, mediante la sonicación no se consiguen grandes variaciones en la solubilidad, sólo la formación de dispersiones que con el tiempo vuelven a depositarse.

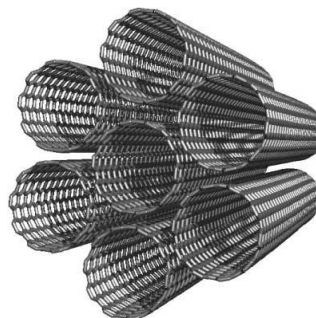


Figura 75. Representación idealizada de un agregado de SWNTs (10,10).

Es necesario, por tanto, recurrir a la funcionalización de los nanotubos como una manera más eficaz de aumentar la solubilidad o al menos conseguir dispersiones estables, ya que el procesado y, en consecuencia, la aplicabilidad de estos sistemas, depende en gran medida de su solubilidad.²¹⁸ Además, si la funcionalización se lleva a

²¹⁶ Z. Chen, W. Thiel, A. Hirsch, *Chem. Phys. Chem.*, **2003**, *1*, 93.

²¹⁷ M. Monthieux, B.W. Smith, B. Bouteaux, A. Claye, J.E. Fischer, D.E. Luzzi, *Carbon*, **2001**, *39*, 1251.

²¹⁸ V. Sgobba, G.M. Aminur Rahman, C. Ehli, D.M. Guldi, en ref 99h, cap. 11, pp 329 - 380.

cabo con otras unidades que presenten alguna propiedad adicional, pueden conseguirse sistemas multicomponente con propiedades mejoradas.²¹⁹

De forma general, la funcionalización de los SWNTs se puede llevar a cabo de las siguientes maneras (*Figura 76*): a) aprovechando la especial reactividad que presentan los defectos originados en los nanotubos, b) funcionalizando las paredes de forma covalente, c) mediante interacciones no covalentes de las paredes con especies ricas en electrones π , d) mediante el enrollamiento de polímeros alrededor de las paredes de forma no covalente, e) introduciendo moléculas en el interior de los nanotubos.

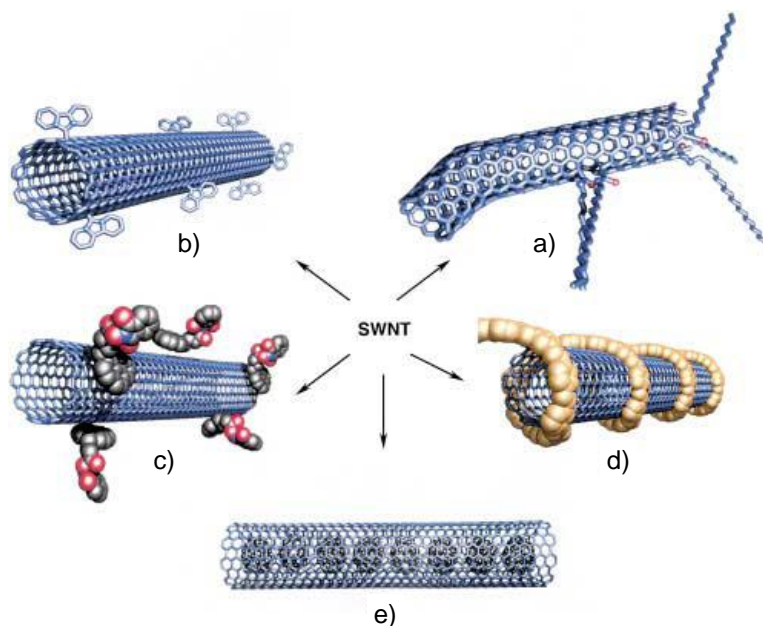


Figura 76. Posibilidades de funcionalización de los SWNTs.

A continuación se describen cada una de estas formas de obtener nanotubos funcionalizados. Aunque la investigación en este campo es relativamente joven, son muchos los grupos de investigación que trabajan en este tema y las publicaciones aparecidas en los últimos años. La funcionalización de SWNTs con moléculas que presenten alguna propiedad adicional interesante, ha permitido obtener sistemas con propiedades mejoradas en diferentes campos de la nanotecnología. Por ejemplo, la funcionalización de nanotubos de forma covalente o no covalente con especies dadoras de electrones ha aparecido como una manera novedosa de obtener sistemas dador-aceptor con aplicación dentro de las células fotovoltaicas.

²¹⁹ a) A. Hirsch, *Phys. Stat. Sol.*, **2006**, 243, 3209.

2.1.6.1. Funcionalización de los bordes y de los defectos

Una simple consideración estructural sugiere que los nanotubos deben ser más reactivos en los bordes que a lo largo de las paredes, debido a la mayor curvatura que existe en esas zonas.²²⁰ Sin embargo, las paredes también presentan zonas bastante reactivas, las que poseen defectos estructurales que pueden ser producidos en el proceso de crecimiento, o introducidos posteriormente (en procesos de purificación, sonicación, separación, etc.). Dependiendo del tratamiento posterior, los defectos pueden suponer entre un 1 y un 3% de los átomos de carbono presentes.²²¹

Es bastante frecuente que estos defectos sean debidos a parejas de pentágonos-heptágonos, también llamados defectos Stone-Wales o 7/5/5/7, y su importancia radica en que aumentan la curvatura de las paredes,²²² y en consecuencia su reactividad. Otros posibles defectos estructurales pueden deberse a impurezas dopantes, retorcimiento del nanotubo, o huecos en las paredes (Figura 77).²²³

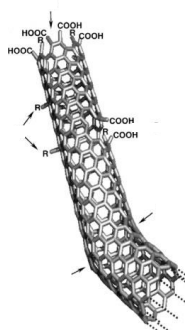


Figura 77. Defectos posibles en un SWNT.

- ²²⁰ a) A. Hirsch, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2002**, 41, 1853. b) J. Zhao, P.B. Balbuena, *J. Phys. Chem. A.*, **2006**, 110, 2771.
- ²²¹ H. Hu, P. Bhowmik, B. Zhao, M.H. Hamon, M.E. Itkis, R.C. Haddon, *Chem. Phys. Lett.*, **2001**, 291, 283.
- ²²² a) A.J. Stone, D.J. Wales, *Chem. Phys. Lett.*, **1986**, 128, 501. b) H.F. Bettinger, *J. Phys. Chem. B.*, **2005**, 109, 6922. c) X. Lu, Z. Chen, P.v.R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 4313.
- ²²³ a) T.W. Ebbesen, T. Takada, *Carbon*, **1995**, 33, 973. b) J.C. Charlier, T.W. Ebbesen, P. Lambin, *Phys. Rev. B*, **1996**, 53, 11108. c) V.H. Crespi, M.L. Cohen, *Phys. Rev. Lett.*, **1997**, 79, 2093. d) L. Chico, M.P.L. Sancho, M.C. Muñoz, *Phys. Rev. Lett.*, **1998**, 98, 1278. e) D. Orlikowski, M.B. Nardelli, J. Bernholc, C. Roland, *Phys. Rev. Lett.*, **1999**, 83, 4132. f) M. Ouyang, J.L. Huang, C.L. Cheung, C.M. Lieber, *Science*, **2001**, 291, 97. g) S.G. Louie, *Top. Appl. Phys.*, **2001**, 80, 113. h) J.-C. Charlier, *Acc. Chem. Res.*, **2002**, 35, 1063. i) P.C.P. Watts, W.-K. Hsu, H.W. Kroto, D.R.M. Walton, *Nano. Lett.*, **2003**, 3, 549. j) A. Hashimoto, K. Suenaga, A. Gloter, K. Urita, S. Iijima, *Nature*, **2004**, 430, 870.

Estos defectos tienen repercusión no sólo desde el punto de vista químico, sino también en las propiedades físicas de los nanotubos.²²⁴ Un ejemplo es el comportamiento de los nanotubos como rectificadores, originado por los defectos naturales.²²⁵

La funcionalización de bordes y defectos se lleva a cabo principalmente por métodos oxidativos y por modificación posterior de las funciones oxigenadas introducidas.

a) Oxidación

La oxidación se encuentra entre las primeras reacciones químicas que se probaron sobre los nanotubos.²²⁶ No es sorprendente, por tanto, que se haya empleado en su purificación (para la eliminación de restos de Fe, Co o Ni, e impurezas de carbono amorfo).²²⁷ No ha tenido tanto éxito, sin embargo, en la separación de nanotubos metálicos de los semiconductores.²²⁸

La oxidación va acompañada de la modificación física de los nanotubos, por ejemplo, provoca la apertura de los bordes, así como un acortamiento y la funcionalización química. Otra consideración a tener en cuenta es que, ya que los SWNTs se encuentran formando agregados, la oxidación tiene lugar principalmente en los bordes y en los defectos de aquellos nanotubos que forman el exterior de los agregados.²²⁹

Iijima y col. fueron los primeros en observar la oxidación de los nanotubos en aire a 700°C.²³⁰ Con posterioridad, el tratamiento oxidativo se ha llevado a cabo empleando gran variedad de condiciones experimentales, de las cuales la dominante

²²⁴ H. Dai, *Phys. World*, **2000**, 13, 43. b) M. Ouyang, J.-L. Huang, C.M. Lieber, *Acc. Chem. Res.*, **2002**, 35, 1018. c) M. Grujicic, C. Cao, R. Singh, *Appl. Surf. Sci.*, **2003**, 211, 166. d) M. Grujicic, G. Cao, A.M. Rao, T.M. Tritt, S. Nayak, *Appl. Surf. Sci.*, **2003**, 214, 289.

²²⁵ Z. Yao, H.W.C. Postma, L. Balens, C. Dekker, *Nature*, **1999**, 402, 273.

²²⁶ a). R. Sen, S.M. Rickard, M.E. Itkis, R.C. Haddon, *Chem. Mater.*, **2003**, 15, 4273. c) S. Huang, L. Dai, *J. Phys. Chem. B*, **2002**, 106, 3543. b) C.A. Furtado, U.J. Kim, H.R. Gutierrez, L. Pan, E.C. Dickey, P.C. Eklund, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126, 6095.

²²⁷ Y. Feng, G. Zhou, G. Wang, M. Qu, Z. Yu, *Chem. Phys. Lett.*, **2003**, 375, 645.

²²⁸ C.-Min Yang, J.S. Park, K.H. An, S.C. Lim, K. Seo, B. Kim, K.Ah Park, S. Han, C.Y. Park, Y. Hee Lee, *J. Phys. Chem. B*, **2005**, 109, 19242.

²²⁹ E. Dujardin, T.W. Ebbesen, A. Treacy, M.M.J. Krishnan, *Adv. Mater.*, **1998**, 10, 611.

²³⁰ a) P.M. Ajayan, T.W. Ebbesen, T. Ichihashi, S. Iijima, K. Tanigaki, H. Hiura, *Nature*, **1993**, 362, 522. b) L. Qingwen, Y. Hao, Y. Yinchun, Z. Jin, L. Zhongfan, *J. Phys. Chem. B*, **2002**, 106, 11085.

es la sonicación junto con un ácido oxidante (HNO_3 ,^{229,231} H_2SO_4 ,²³² $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$,²³³ $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$,^{228,234} $\text{HNO}_3 + \text{agua supercrítica}$,²³⁵ $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{KMnO}_4$,²³⁶ $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$,²³⁷ HClO_4 ,²³⁶ $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ²³⁸). Como consecuencia de tales tratamientos, se generan grupos carboxilato sobre la superficie de los nanotubos. En presencia de H_2SO_4 también se generan grupos sulfato,^{234a} cetona, fenol, alcohol y eter.²³⁹ Teniendo en cuenta la alta reactividad asociada con los bordes abiertos, los nanotubos oxidados frecuentemente presentan diámetros internos mucho más grandes en las inmediaciones de los bordes en comparación con los diámetros típicos que suelen presentar en zonas alejadas de los bordes.²⁴⁰

La concentración de grupos carboxílicos que se forman durante el tratamiento oxidativo se puede determinar evaluando la concentración de $\text{CO}_{(g)}$ y $\text{CO}_{2(g)}$ a altas temperaturas^{234c} o midiendo el porcentaje de oxígeno atómico mediante espectroscopía de rayos-X de energía dispersada (EDX).²⁴¹ La titración química ha

-
- ²³¹ a) S.C. Tsang, Y.K. Chen, P.J.F. Harris, M.L.H. Green, *Nature*, **1994**, 372, 159. b) S. Nagasawa, M. Yudasaka, K. Hirahara, T. Ichihashi, S. Iijima, *Chem. Phys. Lett.*, **2000**, 328, 374. c) T. Kyotani, S. Nakazaki, W.-H. Xu, A. Tomita, *Carbon*, **2001**, 39, 771. d) F. Henrich, R. Wellmann, S. Malik, S. Lebedkin, M.M. Kappes, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2003**, 5, 178. e) M. Zhang, M. Yudasaka, S. Iijima, *J. Phys. Chem. B*, **2004**, 108, 149. f) I.D. Rosca, F. Watari, M. Uo, T. Akasaka, *Carbon*, **2005**, 43, 3124. g) G.-W. Lee, S. Kumar, *J. Phys. Chem. B*, **2005**, 109, 17128.
- ²³² W. Zhou, J.E. Fischer, P.A. Heiney, H. Fan, V.A. Davis, M. Pasquali, R.E. Smalley, *Phys. Rev. B*, **2005**, 72, 045440.
- ²³³ Y. Lian, Y. Maeda, T. Wakahara, T. Akasaka, S. Kazaoui, N. Minami, T. Shimizu, N. Choi, H. Tokumoto, *J. Phys. Chem. B*, **2004**, 108, 8848.
- ²³⁴ a) R. Yu, L. Chen, Q. Liu, J. Lin, K.L. Tan, S.C. Ng, H.S.O. Chan, G.Q. Xu, T.S.A. Hor, *Chem. Mater.*, **1998**, 10, 718. b) J. Liu, A.G. Rinzler, H. Dai, J.H. Hafner, R.K. Bradley, P.J. Boul, A. Lu, T. Iverson, K. Shelimov, C.B. Huffman, F. Rodrigues-Macias, Y.-S. Shon, T.R. Lee, D.T. Colbert, R.E. Smalley, *Science*, **1998**, 280, 1253. c) D.B. Mawhinney, V. Naumenko, A. Kuznetsova, J.T. Yates Jr, J. Liu, R.E. Smalley, *Chem. Phys. Lett.*, **2000**, 324, 213. d) Y. Wang, Z. Iqbal, S. Mitra, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, 128, 95.
- ²³⁵ K.C. Park, T. Hayashi, H. Tomiyasu, M. Endo, M.S. Dresselhaus, *J. Mater. Chem.*, **2005**, 15, 407.
- ²³⁶ a) H. Hiura, T.W. Ebbesen, K. Tanigaki, *Adv. Mater.*, **1995**, 7, 275. b) K. Hernadi, A. Siska, L. Thien-Nga, L. Forro, I. Kiricsi, *Solid State Ionics*, **2001**, 141-142, 203.
- ²³⁷ A. Kuznetsova, D.B. Mawhinney, V. Naumenko, J.T. Yates Jr., J. Liu, R.E. Smalley, *Chem. Phys. Lett.*, **2000**, 321, 292.
- ²³⁸ Z. Liu, X. Lin, J.Y. Lee, W. Zhang, M. Han, L.M. Gan, *Langmuir*, **2002**, 18, 4054.
- ²³⁹ A. Kuznetsova, I. Popoya, J.T. Yates Jr., M.J. Bronikowski, C.B. Huffman, J. Liu, R.E. Smalley, H.H. Hwu, J.G. Chen, *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, 123, 10699.
- ²⁴⁰ Z.-J. Liu, Z.-Y. Yuan, W. Zhou, L.-M. Peng, Z. Xu, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2001**, 3, 2518.
- ²⁴¹ J. Chen, A.M. Rao, S. Lyuksyutov, M.E. Itkis, M.A. Hamon, H. Hu, R.W. Cohn, P.C. Eklund, D.T. Colbert, R.E. Smalley, R.C. Haddon, *J. Phys. Chem. B*, **2001**, 105, 2525.

aparecido recientemente como una forma alternativa de evaluar de manera macroscópica la densidad de defectos en los nanotubos. La titración de SWNTs purificados con disoluciones de NaOH y NaHCO₃ se usó para determinar el porcentaje total de sitios ácidos y grupos carboxílicos, respectivamente.²⁴² En un estudio reciente se ha resaltado el uso de partículas de TiO₂ como marcadores de grupos ácido carboxílico.²⁴³

Una manera menos agresiva de purificar los nanotubos HiPco consiste en el tratamiento de los mismos mediante radiación microondas.²⁴⁴ Dicho procedimiento provoca la oxidación de los restos de Fe metálico, que por posterior tratamiento con HCl pueden ser disueltos y eliminados del material. La espectroscopía de Raman ha demostrado que las paredes de los nanotubos se mantienen intactas, mientras que mediante TEM se puede observar una disminución importante de los restos del catalizador.

b) Derivatización de los grupos ácido carboxílico

Los grupos ácido carboxílico introducidos como consecuencia de la oxidación pueden ser el punto de partida de sucesivas transformaciones en grupos amida,²⁴⁵ y ester.^{245c,246} El acoplamiento se da vía cloruros de ácido como especies intermedias o, de manera alternativa, en un único paso empleando agentes de condensación de tipo carbodiimida (*Esquema 15*).

La introducción de cadenas hidrocarbonadas largas en los nanotubos es especialmente importante, ya que ayuda a mejorar su solubilidad^{245a,b} sin afectar demasiado a las propiedades eléctricas y mecánicas.²⁴⁷ Debido a este aumento en la

²⁴² H. Hu, P. Bhowmik, B. Zhao, M.A. Hamon, M.E. Itkis, R.C. Haddon, *Chem. Phys. Lett.*, **2001**, *345*, 25.

²⁴³ X. Li, J. Niu, J. Zhang, H. Li, Z. Liu, *J. Phys. Chem. B*, **2003**, *107*, 2453.

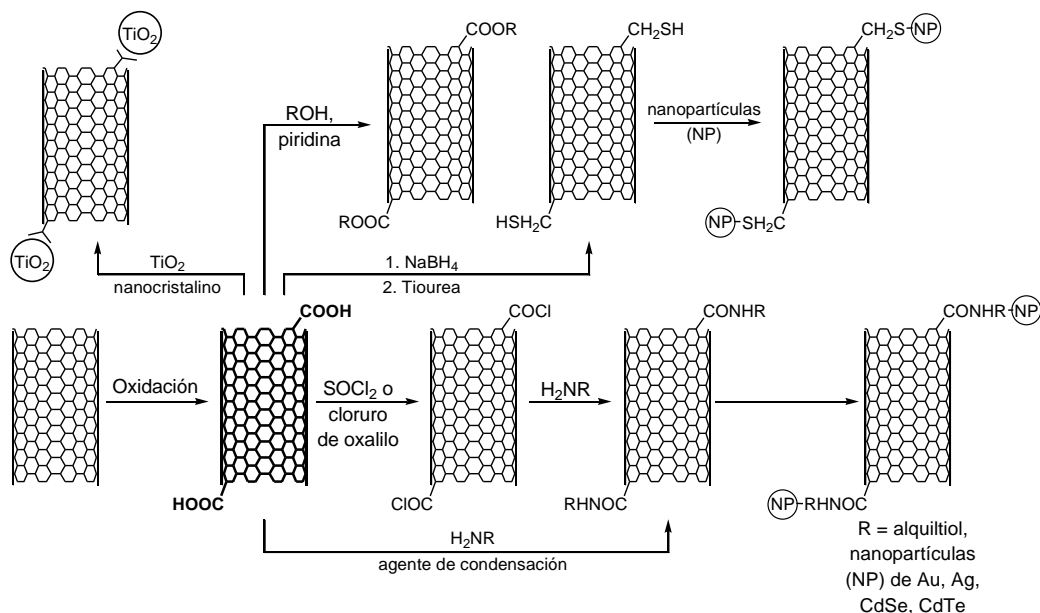
²⁴⁴ E. Vázquez, V. Georgakilas, M. Prato, *Chem. Commun.*, **2002**, 2308.

²⁴⁵ a) J. Chen, M.A. Hamon, H. Hu, Y. Chen, A.M. Rao, P.C. Eklund, R.C. Haddon, *Science*, **1998**, *282*, 95. b) M.A. Hamon, J. Chen, H. Hu, Y. Chen, M.E. Itkis, A.M. Rao, P.C. Eklund, R.C. Haddon, *Adv. Mater.*, **1999**, *11*, 834. c) B. Zhou, Y. Lin, H. Li, W. Huang, J.W. Connell, L.F. Allard, Y.-P. Sun, *J. Phys. Chem. B*, **2003**, *107*, 13588. d) M. Alvaro, P. Atienzar, J.L. Bourdelande, H. García, *Chem. Phys. Lett.*, **2004**, *384*, 119.

²⁴⁶ a) M.H. Hamon, H. Hui, P. Bhowmik, H.M.E. Itkis, R.C. Haddon, *Appl. Phys. A.: Mater. Sci. Process.*, **2002**, *74*, 333. b) L. Qu, R.B. Martin, W. Huang, K. Fu, D. Zweifel, Y. Lin, Y.-P. Sun, C.E. Bunker, B.A. Harruff, J.R. Gord, L.F. Allard, *J. Chem. Phys.*, **2002**, *117*, 8089. c) J. Zhang, G. Wang, Y.-S. Shon, O. Zhou, R. Superfine, R.W. Murray, *J. Phys. Chem. B*, **2003**, *107*, 3726. d) Y. Lin, S. Taylor, W. Huang, Y.-P. Sun, *J. Phys. Chem. B*, **2003**, *107*, 914.

²⁴⁷ a) K. Balasubramanian, M. Burghard, *Small*, **2005**, *1*, 180. b) Y. Yang, S. Chen, Q. Xue, A. Biris, W. Zhao, *Electrochimica Acta*, **2005**, *50*, 3061.

solubilidad, los SWNTs modificados se pudieron purificar mediante filtración, centrifugación y técnicas cromatográficas con el fin de separarlos de impurezas residuales, que normalmente consisten en trazas de catalizadores, nanopartículas, y carbono amorfo tras el tratamiento de los SWNTs con ácidos o agentes oxidantes.^{233,248}



Esquema 15. Transformaciones sucesivas de los grupos carboxílicos en los SWNTs.

También se han conseguido obtener SWNTs solubles en agua, lo cual es de gran importancia, mediante la funcionalización con glucosamina²⁴⁹ o ácido 2-aminoetanosulfónico.²⁵⁰ Una alternativa hacia la obtención de nanotubos solubles en agua consiste en el uso de unidades oligoméricas o poliméricas, que una vez unidas a los SWNTs funcionalizados les dotan de la solubilidad requerida.^{249,251} Pero no sólo se

²⁴⁸ a) S. Niyogi, H. Hu, M.A. Hamon, P. Bhowmik, B. Zhao, S.M. Rozenhak, J. Chen, M.E. Itkis, M.S. Meier, R.C. Haddon, *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, 123, 733. b) B. Zhao, H. Hu, S. Niyogi, M.E. Itkis, M.A. Hamon, P. Bhowmik, R.C. Haddon, *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, 123, 11673. c) W. Huang, S. Fernando, Y. Lin, B. Zhou, L.F. Allard, Y.-P. Sun, *Langmuir*, **2003**, 19, 7084.

²⁴⁹ F. Pompeo, D.E. Resasco, *Nano Lett.*, **2002**, 2, 369.

²⁵⁰ B. Li, Z. Shi, Y. Lian, Z. Gu, *Chem. Lett.*, **2001**, 7, 598.

²⁵¹ a) J.E. Riggs, Z. Guo, D.L. Carroll, Y.-P. Sun, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, 122, 5879. b) W. Huang, S. Taylor, K. Fu, Y. Lin, D. Zhang, T.W. Hanks, A.M. Rao, Y.-P. Sun, *Nano Lett.*,

han unido estas unidades solubilizantes, sino también complejos metálicos,²⁵² líquidos iónicos basados en imidazol,²⁵³ dendrones lipófilos²⁵⁴ e hidrófilos.²⁵⁵

En el contexto de los bio-materiales, los ácidos nucleicos (NA),²⁵⁶ ácido desoxiribonucleico (ADN),²⁵⁷ enzimas,²⁵⁸ azúcares,²⁵⁹ proteínas,²⁶⁰ bacterias,²⁶¹ virus,²⁶² biotina²⁶³ y pigmentos fluorescentes²⁶⁴ han sido especies interesantes que se han unido a los nanotubos de carbono.²⁶⁵

Totalmente diferente es el comportamiento cuando se tratan con DCC los ácidos carboxílicos formados al final de los tubos. En este caso, se obtienen materiales nanoestructurados con forma de anillo, mediante auto-acoplamiento entre los bordes

-
- 2002**, 2, 311. c) M. Baibarac, I. Baltog, C. Godon, S. Lefrant, O. Chauve, *Carbon*, **2004**, 42, 3143. d) D.E. Hill, Y. Lin, A.M. Rao, L.F. Allard, Y.-P. Sun, *Macromolecules*, **2002**, 35, 9466. e) Y. Liu, D.-C. Wu, W.-D. Zhang, X. Jiang, C.-B. He, T.S. Chung, S.H. Goh, K.W. Leong, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2005**, 44, 4782. f) J. Gao, M.E. Itkis, A. Yu, E. Bekyarova, B. Zhao, R.C. Haddon, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 3847.
- ²⁵² a) F. Frehill, J.G. Vos, S. Benrezzak, A.A. Koos, Z. Konya, M.G. Ruether, W.J. Blau, A. Fonseca, J.B. Nagy, L.P. Biro, A.I. Minett, M. in het Panhuis, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124, 13694. b) R.F. Khairoutdinov, L.V. Doubova, R.C. Haddon, L. Saraf, *J. Phys. Chem. B.*, **2004**, 108, 19976. c) T.Y. Lee, J.-B. Yoo, *Diamond & Related Materials*, **2005**, 14, 1888.
- ²⁵³ M.J. Park, J.K. Lee, B.S. Lee, Y.-W. Lee, I.S. Choi, S. Lee, *Chem. Mater.*, **2006**, 18, 1546.
- ²⁵⁴ E.V. Basiuk, M. Monroy-Pelaez, I. Puente-Lee, V.A. Basiuk, *Nano Lett.*, **2004**, 4, 863.
- ²⁵⁵ Y.-P. Sun, W. Huang, Y. Lin, K. Fu, A. Kitaygorodskiy, L.A. Riddle, Y.J. Yu, D.L. Carroll, *Chem. Mater.*, **2001**, 13, 2864.
- ²⁵⁶ K.A. Williams, P.T.M. Veenhuizen, B.G. de la Torre, R. Eritja, C. Dekker, *Nature*, **2002**, 420, 761.
- ²⁵⁷ a) M. Hazani, R. Naaman, F. Hennrich, M.M. Krappes, *Nano Lett.*, **2003**, 3, 153. b) S. Li, P. He, J. Dong, Z. Guo, L. Dai, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 14.
- ²⁵⁸ a) Y. Wang, Z. Iqbal, S.V. Malhotra, *Chem. Phys. Lett.*, **2005**, 402, 96. b) Y. Zhang, Y. Shen, J. Li, L. Niu, S. Dong, A. Ivaska, *Langmuir*, **2005**, 21, 4797.
- ²⁵⁹ a) L. Gu, Y. Lin, L. Qu, Y.-P. Sun, *Biomacromol.*, **2006**, 7, 400. b) V.B. Kandimalla, H. Ju, *Chem. Eur. J.*, **2006**, 12, 1074.
- ²⁶⁰ Y.-P. Sun, K. Fu, Y. Lin, W. Huang, *Acc. Chem. Res.*, **2002**, 35, 1096.
- ²⁶¹ T. Elkin, X. Jiang, S. Taylor, Y. Lin, L. Gu, H. Yang, J. Brown, S. Collins, Y.-P. Sun, *Chem. Bio. Chem.*, **2005**, 6, 640.
- ²⁶² N.G. Portney, K. Singh, S. Chaudhary, G. Destito, A. Schneemann, M. Manchester, M. Ozkan, *Langmuir*, **2005**, 21, 2098.
- ²⁶³ M. Li, E. Dujardin, S. Mann, *Chem. Commun.*, **2005**, 4952.
- ²⁶⁴ a) W. Zhu, N. Minami, S. Kazaoui, Y. Kim, *J. Mater. Chem.*, **2003**, 13, 2196. b) N.W.S. Kam, T.C. Jessop, P.A. Wender, H. Dai, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126, 6850. c) M. Alvaro, C. Aprile, P. Atienzar, H. García, *J. Phys. Chem. B.*, **2005**, 109, 7692.
- ²⁶⁵ a) E. Katz, I. Willner, *Chem. Phys. Chem.*, **2004**, 5, 1085. b) Y. Lin, S. Taylor, H. Li, K.A. Shiral Fernando, L. Qu, W. Wang, L. Gu, B. Zhou, Y.-P. Sun, *J. Mater. Chem.*, **2004**, 14, 527.

de los nanotubos (end-to-end) con enlaces anhídrido y ester complementarios.²⁶⁶ De manera análoga, se obtuvieron nanoestructuras intermoleculares por unión entre los bordes (end-to-end) y entre los bordes y los lados (end-to-side) al unir diaminas alifáticas a los SWNTs.²⁶⁷

También se han unido porfirinas²⁶⁸ y ftalocianinas⁶⁸ mediante esterificación de los grupos carboxílicos introducidos en los nanotubos. Estos sistemas dador-aceptor han mostrado procesos de transferencia electrónica fotoinducida en los que el cromóforo se comporta como unidad dadora de electrones.

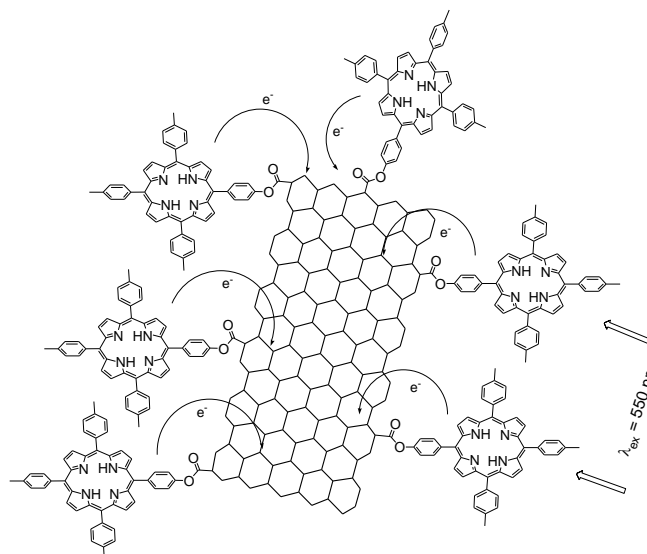


Figura 78. Transmisión electrónica fotoinducida en SWNTs funcionalizados con porfirinas.

²⁶⁶ M. Sano, A. Kamino, J. Okamura, S. Shinkai, *Science*, **2001**, 293, 1299.

²⁶⁷ P.W. Chiu, G.S. Duesberg, U. Dettlaff-Weglikowska, R. Roth, *Appl. Phys. Lett.*, **2002**, 80, 3811.

²⁶⁸ a) H. Li, R.B. Martin, B.A. Harruff, R.A. Carino, L.F. Allard, Y.-P. Sun, *Adv. Mat.*, **2004**, 16, 896. b) D. Baskaran, J.W. Mays, X.P. Zhang, M.S. Bratcher, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 6916. c) D. Ren, Z. Guo, F. Du, J. Zheng, Y. Chen, *J. Nanoscience and Nanotechnology*, **2007**, 4-5, 1539.

2.1.6.2 Funcionalización covalente de las paredes

Fundamentalmente, las reacciones que se dan en las paredes intactas de los nanotubos son de adición. Para evitar posibles reacciones laterales que se puedan dar también sobre los defectos o las funciones oxigenadas, se requiere trabajar con nanotubos purificados.

Teniendo en cuenta el carácter inerte que caracteriza las paredes de los SWNTs, es obvio que se requieren condiciones de reacción agresivas para su funcionalización.^{215e,269} En trabajos previos, ya se había conseguido la fluoración sobre el grafito.²⁷⁰ Cuando se hizo reaccionar F₂ con SWNTs en un rango de temperaturas entre 250 y 400°C, el flúor reaccionó con los nanotubos para dar F-SWNTs (*Esquema 16*).^{215e,271} Un hecho importante es el aumento en la solubilidad de estos nanotubos funcionalizados, comparados con los de partida;²⁷² sin embargo, la destrucción parcial de la estructura gráfica hizo disminuir la conductividad de los SWNTs. Los F-SWNTs han sido objeto de posteriores derivatizaciones en otros grupos funcionales debido a la debilidad del enlace C-F en este tipo de derivados.²⁷³ Este carácter débil del enlace C-F se ha puesto de manifiesto, por ejemplo, por la posibilidad de recuperar los SWNTs de partida, mediante tratamiento de los nanotubos fluorados con hidrazina.^{215a,b}

Los 1,1-diclorocarbenos son tan reactivos que atacan los dobles enlaces carbono-carbono que conectan dos anillos adyacentes de seis miembros de los nanotubos, para dar un anillo de 1,1-diclorociclopropano.²⁷⁴ Una adición de carbenos

²⁶⁹ a) T. Nakajima, S. Kasamatsu, Y. Matsuo, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **1997**, 33, 831. b) V.N. Khabashesku, W.E. Billups, J.L. Margrave, *Acc. Chem. Res.*, **2002**, 35, 1087, y las referencias allí citadas.

²⁷⁰ R. J. Lagow, R.B. Badachhape, J.L. Wood, J.L. Margrave, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1974**, 12, 1268.

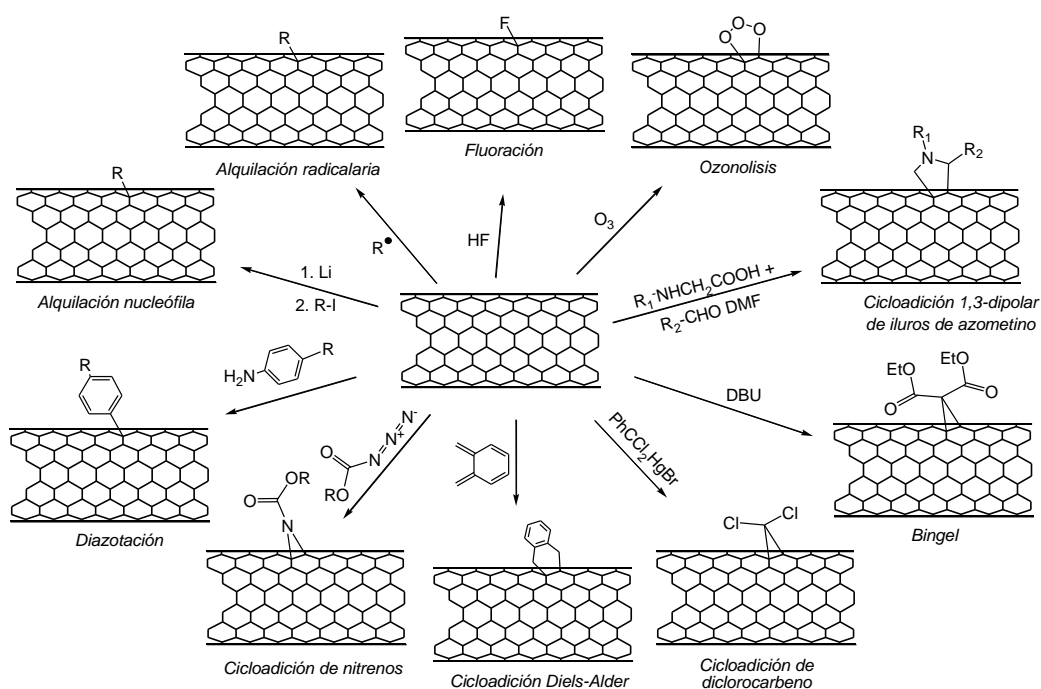
²⁷¹ E.T. Mickelson, C.B. Huffman, A.G. Rinzler, R.E. Smalley, R.H. Hauge, J.L. Margrave, *Chem. Phys. Lett.*, **1998**, 296, 188.

²⁷² E.T. Mickelson, I.W. Chiang, J.L. Zimmerman, P.J. Boul, J. Lozano, J. Liu, R.E. Smalley, R.H. Hauge, J.L. Margrave, *J. Phys. Chem. B.*, **1999**, 103, 4318.

²⁷³ a) P.J. Boul, J. Liu, E.T. Mickelson, C.B. Huffman, L.M. Ericson, I.W. Chiang, K.A. Smith, D.T. Colbert, R.H. Hauge, J.L. Margrave, R.E. Smalley, *Chem. Phys. Lett.*, **1999**, 310, 367. b) R.K. Saini, I.W. Chiang, H. Peng, R.E. Smalley, W.E. Billups, R.H. Hauge, J.L. Margrave, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, 125, 3617. c) L. Zhang, V.U. Kiny, H. Peng, J. Zhu, R.F.M. Lobo, J.L. Margrave, V.N. Khabashesku, *Chem. Mater.*, **2004**, 16, 2055. d) L. Zhang, J. Zhang, N. Schmandt, J. Cratty, V.N. Khabashesku, K.F. Kelly, A.R. Barron, *Chem. Commun.*, **2005**, 5429.

²⁷⁴ a) Y. Chen, R.C. Haddon, S. Fang, A.M. Rao, W.H. Lee, E.C. Dickey, E.A. Grulke, J.C. Pendergrass, A. Chavan, B.E. Haley, R.E. Smalley, *J. Mater. Res.*, **1998**, 13, 2423. b) K. Kamaras, M.E. Itkis, H. Hu, B. Zhao, R.C. Haddon, *Science*, **2003**, 301, 1501. c) H. Hu, B.

que se ha probado más recientemente es la reacción de Bingel. Está basada en bromomalonato de dietilo como precursor carbénico, y tiene lugar bajo condiciones experimentales más moderadas.²⁷⁵ Los nitrenos también dan lugar a diclodiaciones [2+1] con nanotubos de carbono.²⁷⁶ Por ejemplo, la reacción con oxocarbonilnitrenos da lugar a nonotubos más solubles en disolventes orgánicos que el material de partida.^{276a}



Esquema 16. Principales reacciones que pueden tener lugar sobre las paredes de los SWNTs.

Zhao, M.A. Hamon, K. Kamaras, M.E. Itkis, R.C. Haddon, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, 125, 14893.

²⁷⁵ a) K.S. Coleman, S.R. Bailey, S. Fogden, M.L.H. Green, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, 125, 8722. b) K.A. Worsley, K.R. Moonosawmy, P. Kruse, *Nano Lett.*, **2004**, 4, 1541.

²⁷⁶ a) M. Holzinger, O. Vostrovsky, A. Hirsch, F. Hennrich, M. Kappes, R. Weiss, F. Jellen, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2001**, 40, 4002. b) M.J. Moghaddam, S. Taylor, M. Gao, S. Huang, L. Dai, M.J. McCall, *Nano Lett.*, **2004**, 4, 89.

Recientemente se han reducido los SWNTs con litio, sodio o potasio en amoníaco líquido²⁷⁷ y las sales resultantes se han tratado con yoduros alquílicos para dar SWNTs funcionalizados con cadenas alquílicas, más solubles en disolventes orgánicos que el material de partida.

La reacción de Diels-Alder se estudió de forma teórica como una posible reacción a llevar a cabo sobre nanotubos,²⁷⁸ y recientemente se ha validado de forma experimental mediante reacción bajo radiación microondas de *o*-quinodimetano con SWNTs solubles,²⁷⁹ por cicloadición de dienos con nanotubos fluorados,²⁸⁰ o empleando un metal de transición junto con los SWNTs y el dieno a alta presión.²⁸¹

También se han alquilado las paredes de los SWNTs empleando radicales alquílicos o arílicos, generados por ejemplo mediante fotólisis.^{276a,282} En otras rutas alternativas estos radicales se generan electroquímica,²⁸³ o térmicamente.²⁸⁴ Un hecho importante es que la arilación tiene lugar preferentemente sobre los SWNTs de menor diámetro y con carácter metálico.^{201a,284} Mediante acoplamiento de Suzuki se han introducido esteres borónicos de porfirinas en nanotubos portadores de grupos iodofenilo,²⁸⁵ con aplicación potencial en el desarrollo de materiales foto y electroactivos basados en nanotubos.

²⁷⁷ a) F. Liang, A.K. Sadana, A. Peera, J. Gu, Z. Chattopadhyay, R.H. Hauge, W.E. Billups, *Nano Lett.*, **2004**, *4*, 1257. b) F. Liang, L.B. Alemany, J.M. Beach, W. E. Billups, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, 13948.

²⁷⁸ a) X. Lu, F. Tian, N. Wang, Q. Zhang, *Org. Lett.*, **2002**, *4*, 4313.

²⁷⁹ J.L. Delgado, P. de la Cruz, F. Langa, A. Urbina, J. Casado, J.T. López Navarrete, *Chem. Commun.*, **2004**, 1734.

²⁸⁰ L. Zhang, J. Yang, C.L. Edwards, L.B. Alemany, V.N. Khabashesku, A.R. Barron, *Chem. Commun.*, **2005**, 3265.

²⁸¹ C. Ménard-Moyon, F. Dumas, E. Doris, C. Mioskowski, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, *128*, 14764.

²⁸² a) Y. Ying, R.K. Saini, F. Liang, A.K. Sadana, W.E. Billups, *Org. Lett.*, **2003**, *5*, 1471. b) H. Peng, L.B. Alemany, J.L. Margrave, V.N. Khabashesku, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, *125*, 15174.

²⁸³ a) J.L. Bahr, J. Yang, D.V. Kosynkin, M.J. Bronikowski, R.E. Smalley, J.M. Tour, *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, *123*, 6536. b) M. Knez, M. Sumser, A.M. Bittner, C. Wege, H. Jeske, S. Kooi, M. Burghard, K. Kern, *J. Electroanal. Chem.*, **2002**, *522*, 70. c) K. Balasubramanian, M. Friedrich, C. Jiang, Y. Fan, A. Mews, M. Burghard, *Adv. Mater.*, **2003**, *15*, 1515. d) H.C. Leventis, G.G. Wildgoose, I.G. Davies, L. Jiang, T.G.J. Jones, R.G. Compton, *Chem. Phys. Chem.*, **2005**, *6*, 590.

²⁸⁴ a) M.S. Strano, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, *125*, 16148. b) C.A. Dyke, J.M. Tour, *Nano Lett.*, **2003**, *3*, 1215. c) F. Liang, J.M. Beach, P.K. Rai, W. Guo, R.H. Hauge, M. Pasquali, R.E. Smalley, W.E. Billups, *Chem. Mater.*, **2006**, *18*, 1520.

²⁸⁵ F. Cheng, A. Adronov, *Chem. Mater.*, **2006**, *23*, 5389.

En las cicloadiciones 1,3 dipolares,²⁸⁶ los 1,3-dipolos, (ozono²⁸⁷ e iluros de azometino) se adicionan a los dobles enlaces localizados en las paredes de los nanotubos, formando anillos de cinco miembros. La cicloadición de iluros de azometino (generados in situ por condensación de α -aminoácidos y aldehidos) ha desempeñado un papel determinante en la química de los fullerenos.¹⁰⁷ Esta metodología es aplicable también a la modificación de las paredes de los SWNTs en la síntesis de materiales multifuncionales.²⁸⁸ Así, se han obtenido sistemas dador aceptor de nanotubos unidos a ferroceno (*Figura 79a*)²⁸⁹ o porfirina (*Figura 79b*)²⁹⁰. También se han sintetizado sistemas de este tipo mediante cicloadición 1,3-dipolar de iluros de oxazolino, en los que 4-piridilisoazolino-SWNT coordinan porfirinas de Zn a través del N piridínico.²⁹¹

²⁸⁶ a) K. Fukui, en *Molecular Orbitals in Chemistry, Physics and Biology*, (Eds.: P.O. Lowdin, B. Pullman), Academic Press, New York, **1964**. b) R.B. Woodward, R. Hoffmann, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1969**, *8*, 781. c) R.B. Woodward, R. Hoffmann, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1969**, *8*, 817. d) A. Padwa, *1,3-Dipolar Cycloaddition Chemistry*, Wiley, New York, **1984**.

²⁸⁷ a) D.B. Mawhinney, V. Naumenko, A. Kuznetsova, J.T. Yates Jr., L. Liu, R.E. Smalley, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, *122*, 2383. b) S. Banerjee, S.S. Wong, *J. Phys. Chem. B.*, **2002**, *106*, 12144. c) S. Banerjee, S.S. Wong, *Nano Lett.*, **2004**, *4*, 1445. d) S. Banerjee, T. Hemraj-Benny, M. Balasubramanian, D.A. Fischer, J.A. Misewich, S.S. Wong, *Chem. Phys. Chem.*, **2004**, *5*, 1416. e) S. Banerjee, S.S. Wong, *Chem. Commun.*, **2004**, 772.

²⁸⁸ a) V. Georgakilas, D. Voulgaris, E. Vázquez, M. Prato, D.M. Guldi, A. Kukovecz, H. Kuzmany, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, *124*, 14318. b) V. Georgakilas, K. Kordatos, M. Prato, D.M. Guldi, M. Holzinger, A. Hirsch, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, *124*, 760. c) V. Georgakilas, N. Tagmatarchis, D. Pantarotto, A. Bianco, J.-P. Briand, M. Prato, *Chem. Commun.*, **2002**, 3050. d) A. Callegari, M. Marcaccio, D. Paolucci, F. Paolucci, N. Tagmatarchis, D. Tasis, E. Vázquez, M. Prato, *Chem. Commun.*, **2003**, 2576.

²⁸⁹ D.M. Guldi, M. Marcaccio, D. Paolucci, F. Paolucci, N. Tagmatarchis, D. Tasis, E. Vázquez, M. Prato, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2003**, *42*, 4206.

²⁹⁰ S. Campidelli, C. Soombar, E. Lozano Diz, C. Ehli, D.M. Guldi, M. Prato, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, *128*, 12544.

²⁹¹ M. Álvaro, P. Atienzar, P. de la Cruz, J.L. Delgado, V. Troiani, H. García, F. Langa, A. Palkar, L. Echegoyen, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, *128*, 6626.

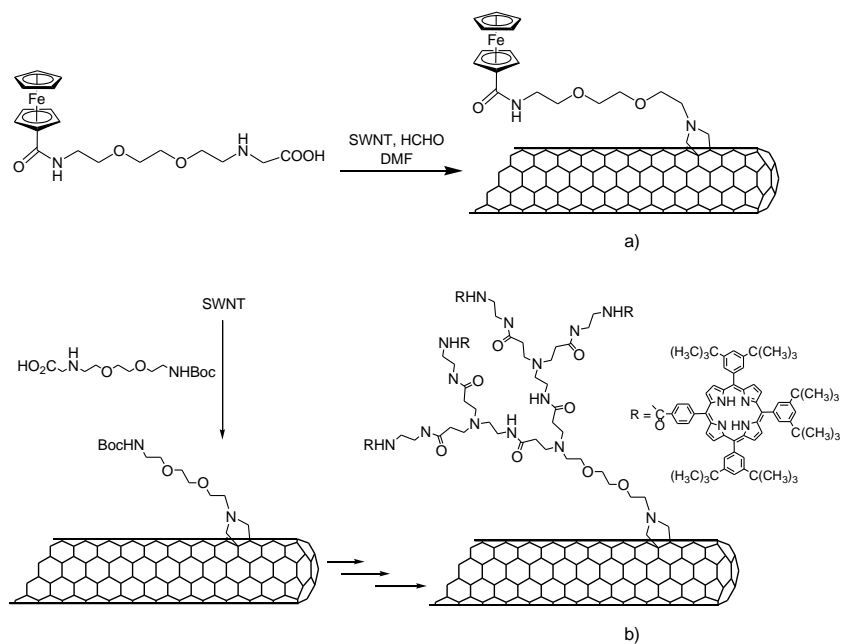


Figura 79. a) Síntesis de sistemas SWNT-ferroceno; b) preparación de sistemas SWNT-dendrón-porfirina.

2.1.6.3. Funcionalización no-covalente

Las modificaciones no covalentes, de manera general, engloban la funcionalización no covalente endohédrica (*Figura 76e*) y la utilización de surfactantes, oligómeros, biomoléculas y polímeros junto con los nanotubos (*Figura 76c,d*). La ventaja de la mayoría de las aproximaciones no covalentes es que no destruyen ni alteran la estructura electrónica fundamental de los nanotubos, mientras que permiten añadir funciones adicionales.^{220a,292}

a) *Funcionalización no covalente endohédrica*

Las primeras *vainas de guisantes* se descubrieron mediante TEM, como moléculas de C₆₀ autoensambladas dentro de SWNTs, producidos por vaporización láser y procesados a vacío (*Figura 80*).²⁹³ Las moléculas de C₆₀ se formaron junto con los SWNTs durante el proceso de vaporización láser, y posteriormente se ensamblaron dentro de los nanotubos durante el tratamiento a vacío.

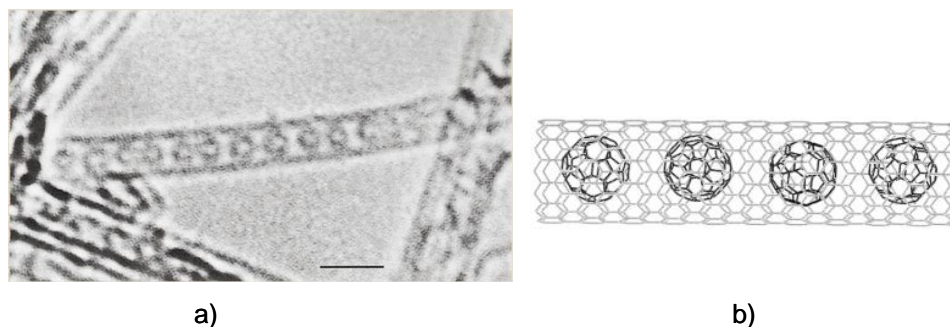


Figura 80. a) Imagen TEM de SWNT con una fila de moléculas de fullereno en su interior; b) diagrama esquemático.

Posteriormente se han obtenido otros sistemas de este tipo²⁹⁴ formados por SWNTs y metalofullerenos²⁹⁵ en su interior, incluso por materiales no fullerénicos como

²⁹² a) N. Tagmatarchis, M. Prato, *J. Mater. Chem.*, **2004**, 14, 437. b) J. Zhao, H. Park, J. Han, J.P. Lu, *J. Phys. Chem. B*, **2004**, 108, 4227. c) E. Bekyarova, M.E. Itkis, N. Cabrera, B. Zhao, A. Yu, J. Gao, R.C. Haddon, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 5990.

²⁹³ B.W. Smith, M. Monthieux, D.E. Luzzi, *Nature*, **1998**, 396, 323.

²⁹⁴ A.N. Khlobystov, D.A. Britz, G.A.D. Briggs, *Acc. Chem. Res.*, **2005**, 38, 901.

²⁹⁵ a) B.W. Smith, D.E. Luzzi, Y. Achiba, *Chem. Phys. Lett.*, **2000**, 331, 137. b) J. Lee, *Nature*, **2002**, 415, 1005.

Au, Ag, Pt, Pd,²⁹⁶ Ho, Gd,²⁹⁷ KI,²⁹⁸ 3,4,9,10-tetracarboxil-3,4,9,10-dianhídrido (PTCDA)²⁹⁹, cobaltoceno y ferroceno,³⁰⁰ o ftalocianinas.³⁰¹

b) Interacciones π - π con polímeros ricos en electrones- π

Las propiedades ópticas y electrónicas de los nano-materiales compuestos por nanotubos y polímeros han atraído mucho la atención debido a la comunicación potencial entre los electrones π altamente deslocalizados de los nanotubos y los electrones π relacionados con el entramado del esqueleto polimérico. Los nanotubos de carbono dopados con polímeros conductores pueden mostrar, entre otros comportamientos, solubilidades mayores. Por ejemplo, los nano-materiales compuestos de polifenilenoetileno (PPE)-SWNT/poliestireno y PPE-SWNT/policarbonato, mostraron una mejora significativa de la conductividad eléctrica.³⁰²

Normalmente estos sistemas se consiguen mediante enrollamiento (*wrapping*) de los polímeros alrededor de los nanotubos. Este proceso da lugar a un engrosamiento del diámetro original de los nanotubos, que puede determinarse mediante espectroscopía de fuerza atómica (AFM). Así se encontraron diámetros treinta veces superiores a los de un nanotubo en el caso del tratamiento de SWNTs con PmPV-co-DOctOPV (poly(*m*-fenilvinileno-co-2,5-dioctiloxi-*p*-fenilvinileno)).

Recientemente se han obtenido asociaciones supramoleculares de SWNTs con polímeros lineales o ramificados de porfirinas.³⁰³ La espectroscopía de UV-vis demostró la existencia de interacciones entre los polímeros de porfirina y los

²⁹⁶ a) A. Govindaraj y col., *Chem. Mater.*, **2000**, 12, 202. b)

²⁹⁷ B.C. Satishkumar, A. Taubert, D.E. Luzzi, *J. Nanosci. Nanotech.*, **2003**, 3, 159.

²⁹⁸ a) R.R. Meyer, *Science*, **2000**, 289, 1324. b) J. Sloan y col., *Chem. Commun.*, **2002**, 1319.

²⁹⁹ Y. Fujita, S. Bandow, S. Iijima, *Chem. Phys. Lett.*, **2005**, 413, 410.

³⁰⁰ L.-J. Li, A.N. Khlobystov, J.G. Wiltshire, G.A.D. Briggs, R.J. Nicholas, *Nat. Mater.*, **2005**, 4, 481. b) Y.F. Li, R. Hatakeyama, T. Kaneko, T. Izumida, T. Okada, T. Kato, *Nanotechnology*, **2006**, 17, 4143.

³⁰¹ K. Schulte, J.C. Swarbrick, N.A. Smith, F. Bondino, E. Magnano, A.N. Khlobystov, *Adv. Mater.*, **2007**, 19, 3312.

³⁰² a) S. Curran, A.P. Davey, J.N. Coleman, R. Czerw, A.B. Dalton, B. McCarthy, S. Maier, A. Drury, D. Gray, M. Brennan, K. Ryder, M. Lamy de la Chapelle, C. Journet, P. Bernier, H.J. Byrne, D. Carroll, P.M. Ajayan, S. Lefrant, W.J. Blau, *Synth. Met.*, **1999**, 103, 2559. b) R. Ramasubramanian, J. Chen, *Appl. Phys. Lett.*, **2003**, 83, 2928.

³⁰³ a) D.M. Guldi, H. Taieb, G.M.A. Rahman, N. Tagmatarchis, M. Prato, *Adv. Mater.*, **2005**, 17, 871. b) K. Saito, V. Troiani, H. Qiu, N. Solladié, T. Sakata, H. Mori, M. Ohama, S. Fukuzumi, *J. Phys. Chem. C*, **2007**, 111, 1194.

nanotubos. Las imágenes de AFM mostraron así mismo la pérdida de agregación con respecto a los nanotubos de partida, como consecuencia de la interacción.

c) Interacciones π - π con moléculas ricas en electrones π .

Debido a la naturaleza altamente aromática del pireno, éste interacciona con el plano base del grafito así como con las paredes de los SWNTs, a través de apilamientos π - π .³⁰⁴

Dai y colaboradores han demostrado que los derivados de tipo pirénico sirven como anclaje de biomoléculas de forma selectiva sobre la superficie de los SWNTs (Figura 81).³⁰⁵ El papel de los derivados de pireno en estos procesos se determinó mediante experimentos con biomoléculas en ausencia de anillos de pireno, demostrándose que estas no se adsorbían a las paredes de los nanotubos.

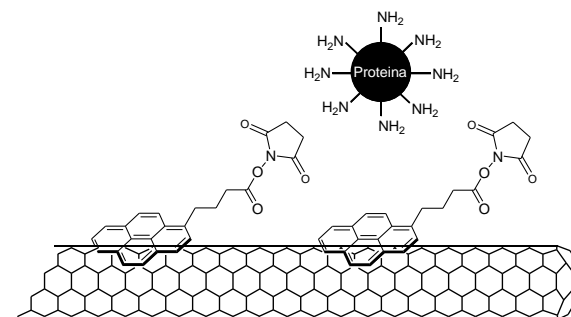


Figura 81. Inmovilización de proteínas sobre la superficie de SWNTs.

Un requisito básico para probar la aplicabilidad biológica de estos sistemas es su dispersabilidad en medios acuosos. Con ese objetivo se prepararon disoluciones acuosas de SWNTs con 1-(acetiltrimetilamonio)pireno, ácido 1-pirenoacético, 1-pirenocarboxílico, 1-pirenobutírico, y 8-hidroxi-1,3,6-pirenotrisulfónico.³⁰⁶ La solubilidad alcanzada por estos sistemas fue de 0.2 mg/ml, y su estabilidad de varios meses en condiciones ambiente sin mostrar aparente precipitación. El hecho de que la superficie

³⁰⁴ F. Tournus, S. Latil, M.I. Heggie, J.-C. Charlier, *Phys. Rev. B: Cond. Matter and Mat. Phys.*, **2005**, 72, 075431/1.

³⁰⁵ R.J. Chen, Y. Zhang, D. Wang, H. Dai, *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, 123, 3838.

³⁰⁶ 10, b) D.M. Guldi, G.M.A. Rahman, N. Jux, N. Tagmatarchis, M. Prato, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, 43, 5526. c) D.M. Guldi, G.M.A. Rahman, N. Jux, D. Balbinot, U. Hartnagel, N. Tagmatarchis, M. Prato, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 9830. d) D.M. Guldi, G.M.A. Rahman, V. Sgobba, S. Campidelli, M. Prato, N.A. Kotov, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, 128, 2315.

de los nanotubos se encontrara cubierta con grupos cargados positiva o negativamente, se aprovechó para complejar dadores de electrones con carga opuesta (p.ej., sales de octapiridinio porfirinato u octacarboxilato), y así formar sistemas dador-aceptor. La fotoexcitación de los nanohíbridos dador-aceptor con luz visible produjo la reducción de la unidad aceptora (SWNTs) y la oxidación de la unidad dadora de porfirina. De hecho, se confirmó la formación de pares iónicos radicales con tiempos de vida largos (del orden de los microsegundos) mediante la espectroscopía de absorción de estados transitorios. Muy recientemente, se han sintetizado también sistemas basados en SWNT-pireno unidos a derivados de clorofila,³⁰⁷ naftalocianina^{308a}, porfirina,^{308b} y TTF³⁰⁹ cuyo papel en procesos de transferencia electrónica también ha sido estudiado.

También se ha estudiado la interacción π - π de SWNTs con safirinas y³¹⁰ porfirinas.³¹¹ En el ejemplo de la *Figura 82*, mediante el tratamiento de SWNTs con 5,10,15,20-tetrafenil-porfirinato de zinc (ZnP) y con la correspondiente base libre (H₂P) en DMF se consiguió mejorar enormemente la solubilidad de los nanotubos.

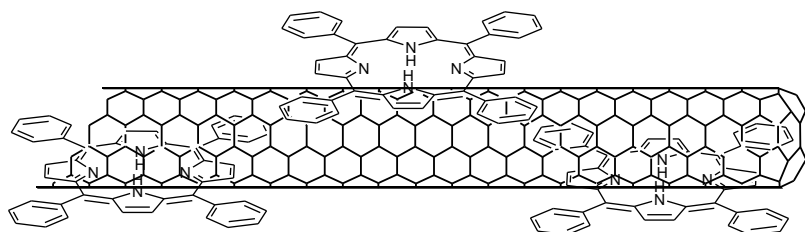


Figura 82. Interacción π - π entre SWNT y porfirinas.

- ³⁰⁷ J.S. Kavakka, S. Heikkinen, I. Kilpeläinen, M. Mattila, H. Lipsanen, J. Helaja, *Chem. Commun.*, **2007**, 519.
- ³⁰⁸ a) R. Chitta, A.S.D. Sandanayaka, A.L. Schumacher, L. D'Souza, Y. Araki, O. Ito, F. D'Souza, *J. Phys. Chem. C.*, **2007**, *111*, 6947. b) F. D'Souza, R. Chitta, A.S.D. Sandanayaka, N.K. Subbaiyan, L. D'Souza, Y. Araki, O. Ito, *Chem. Eur. J.*, **2007**, *13*, 8277.
- ³⁰⁹ M.A. Herranz, C. Ehli, S. Campidelli, M. Gutiérrez, G. L. Hug, K. Ohkubo, S. Fukuzumi, M. Prato, N. Martin, D.M. Guldi, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, *130*, 66.
- ³¹⁰ P.J. Boul, D.-G. Cho, G.M. Aminur Rahman, M. Marquez, Z. Ou, K.M. Kadish, D.M. Guldi, J.L. Sessler, *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, *129*, 5683.
- ³¹¹ a) L. Liu, T. Wang, J. Li, Z.-X. Guo, L. Dai, D.Zhang, D. Zhu, *Chem. Phys. Lett.*, **2003**, *367*, 747. b) V. Georgakilas, V. Tzitzios, D. Gournis, D. Petridis, *Chem. Matter.*, **2005**, *17*, 1613. c) Y.-Y. Ou, M.H. Huang, *J. Phys. Chem. B*, **2006**, *110*, 2031. d) G.M.A. Rahman, D.M. Guldi, S. Campidelli, M. Prato, *J. Mater. Chem.*, **2006**, *16*, 62. e) E.M. Ní Mhuircheartaigh, S. Giordani, W.J. Blau, *J. Phys. Chem. B*, **2006**, *110*, 23136. f) E.V. Basiuk, V.A. Basiuk, P. Santiago, I. Puente-Lee, *J. Nanoscience and Nanotechnology*, **2007**, *4-5*, 1530. g) D.R. Kauffman, O. Kuzmych, A. Star, *J. Phys. Chem. Lett. C*, **2007**, *111*, 3539.

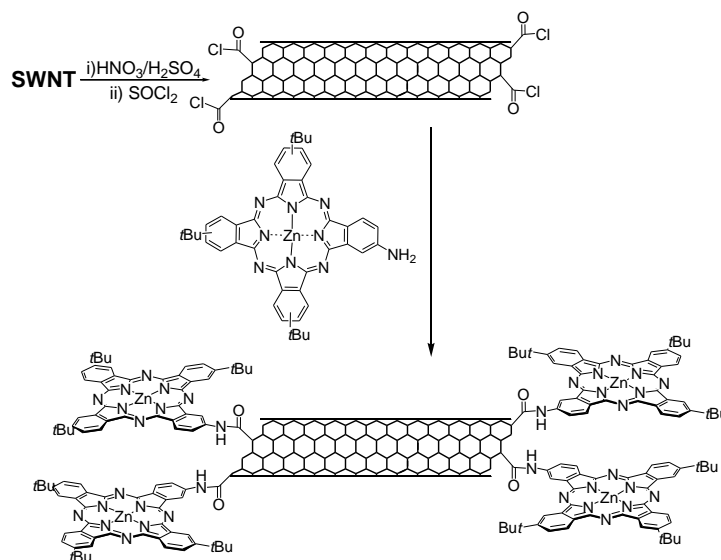
La espectroscopía de fuerza atómica (AFM) evidenció la agregación entre los SWNTs y la H₂P.³¹¹ Las imágenes mostraron nanotubos individuales de diámetro 1.5 ± 0.2 nm para el caso de los sistemas SWNT/H₂P, mientras que para los SWNT/ZnP se observó un mayor número de agregados de nanotubos. Asimismo, las suspensiones de SWNT/H₂P resultaron ser más estables. La interacción electrónica entre los nanotubos y las porfirinas se determinó mediante el espectro de fluorescencia del sistema SWNT/H₂Pc, que sufrió una disminución apreciable de la intensidad de emisión en comparación con el de la porfirina de partida.

2.2. Resultados y discusión

2.2.1. Antecedentes

Como se ha podido comprobar a lo largo de la introducción de este capítulo, existen gran variedad de aproximaciones posibles para obtener sistemas dador-aceptor basados en nanotubos.

En nuestro grupo de investigación se prepararon con anterioridad sistemas SWNT-Pc⁶⁸ como los del *Esquema 17*, mediante funcionalización de los defectos y bordes con grupos carboxílicos, y posterior transformación en grupos acilo, para ser unidos a ftalocianinas portadoras de grupos amino. Sin embargo, el material obtenido no fue lo suficientemente soluble en disolventes orgánicos y su caracterización resultó complicada.



Esquema 17. Sistemas SWNT-Pc sintetizados anteriormente en nuestro grupo.

Con el objetivo de mejorar la solubilidad de los derivados SWNT-Pc obtenidos con anterioridad en nuestro grupo, así como para lograr una mejor caracterización de los mismos, nos planteamos la obtención y caracterización de nuevos sistemas SWNT-Pc empleando distintas aproximaciones, covalentes y no covalentes, de funcionalización de las paredes de los nanotubos. La solubilidad en disolventes orgánicos, vendrá dada por el empleo de ftalocianinas sustituidas con grupos voluminosos en la periferia. Igualmente, se introducirán cadenas lipófilas en el espaciador cuando sea posible.

Dados los antecedentes en sistemas dador-aceptor basados en nanotubos, se pretenden estudiar las interacciones electrónicas entre las unidades de ftalocianina y los nanotubos para los distintos sistemas preparados con diferentes espaciadores, que pueden influir en la velocidad de los procesos de separación y recombinación de carga.

2.2.2. Ensamblados ftalocianina - nanotubo unidos covalentemente por un espaciador rígido mediante cicloadición 1,3-dipolar.

Como se ha indicado en la *Introducción* de este capítulo (página 158), la cicloadición 1,3-dipolar de iluros de azometino (generados por condensación de α -aminoácidos y aldehidos) ha mostrado ser una herramienta poderosa en la funcionalización y solubilización de CNTs.²⁸⁸

En este apartado, se describe la síntesis de nuevos híbridos ZnPc-SWNT (*Figura 83*) dispersables, mediante reacción de Prato de SWNT HiPco, N-octilglicina y moléculas de ftalocianina de Zn funcionalizadas, portadoras de seis grupos solubilizantes y un aldehido. Se aborda asimismo una aproximación más convergente, que consiste en la funcionalización inicial de los nanotubos por reacción de cicloadición con ácido formilbenzoico y posterior esterificación con una hidroximetil ftalocianina. El trabajo se complementa con una caracterización fotofísica detallada de la interacción de los estados fundamentales y excitados entre la ftalocianina y los nanotubos, y la determinación de la existencia de procesos de transferencia electrónica fotoinducida.

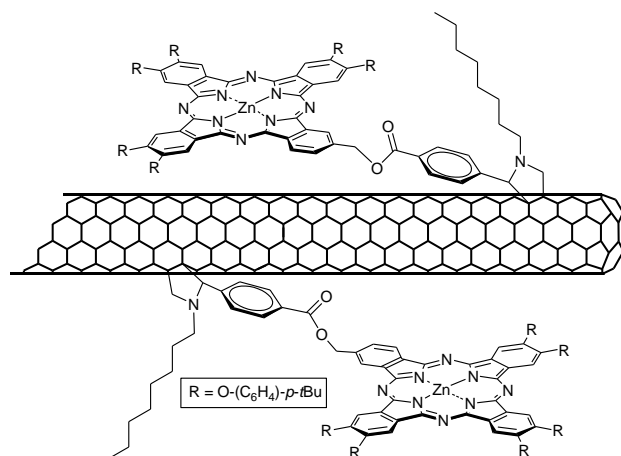
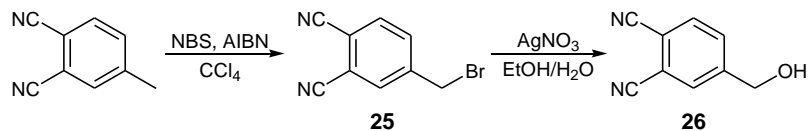


Figura 83. Sistemas ZnPc-SWNT sintetizados por cicloadición 1,3-dipolar.

2.2.2.1. Síntesis de ftalonitrilos precursores

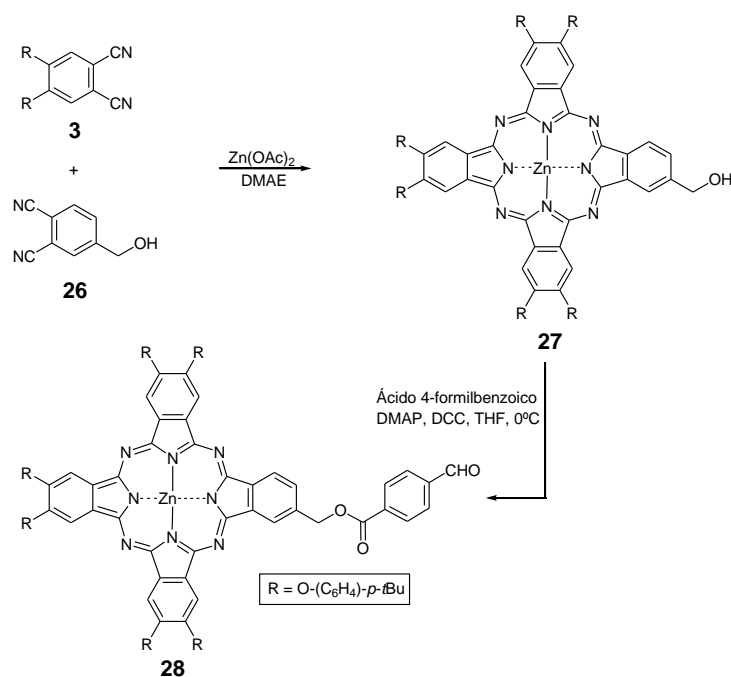
El 4-hidroximetil ftalonitrilo se obtuvo en dos pasos. Primero se transformó el 4-metilftalonitrilo en 4-bromometilftalonitrilo mediante reacción con N-bromosuccinimida. La posterior oxidación en fase heterogénea empleando AgNO_3 dio lugar al producto buscado en un 40 %.



Esquema 18. Síntesis de 1,2-diciano-4-hidroximetilbenceno

2.2.2.2 Síntesis de ftalocianinas de partida

La ftalocianina precursora **27**, portadora de un resto hidroximetilo, se preparó por condensación del 4,5-bis(4'-*tert*-butilfenoxi)ftalonitrilo¹⁰³ (**3**) y el 4-hidroximetilftalonitrilo³¹⁰ (**26**) en presencia de $Zn(OAc)_2$ (Esquema 19) con un rendimiento del 11% tras su aislamiento de la mezcla estadística de ftalocianinas formada. Este producto se convirtió en la ftalocianina **28** por reacción de esterificación con ácido formilbenzoico empleando condiciones de condensación usuales, con un 93% de rendimiento. Ambas ftalocianinas se caracterizaron mediante técnicas espectroscópicas habituales.



Esquema 19. Síntesis de la formil-ftalocianina **28**

³¹⁰ J.J. Cid, Diploma de Estudios Avanzados, Universidad Autónoma de Madrid, 2005.

Cabe resaltar que a temperatura ambiente el espectro de ^1H -RMN de la ftalocianina **27** (Figura 84) revela un desplazamiento inusual para algunas de las señales aromáticas (ca. 6.5 ppm en CDCl_3 , 6.9 en $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$). En concreto, esto ocurre para los protones del anillo de isoindol sustituido con el grupo hidroximetilo, mientras que los demás protones del núcleo de ftalocianina aparecen a los desplazamientos usuales (8-9 ppm). Sin embargo, cuando los experimentos se llevaron a cabo a temperaturas mayores (i.e. 60°C), la señal a 6.8 ppm en tetracloroetano deuterado disminuyó, mientras que otra nueva comenzó a aparecer a 7.7 ppm. A 90°C la primera señal desapareció por completo. Un razonamiento para este fenómeno es la posible agregación entre las unidades de Pc, principalmente mediante coordinación entre los grupos CH_2OH y los centros de Zn.³¹¹ Esta hipótesis parece estar apoyada por el hecho de que las señales correspondientes tanto al protón del grupo hidroxilo como al del CH_2 unido al anillo de Pc, aparecen anchas a 25°C , mientras que al calentar, se estrechan y desplazan a campo más bajo.

Las mismas conclusiones con respecto a la agregación de **27** en disolución se obtuvieron por espectroscopía de UV-vis. La forma y la localización de la banda Q son sensibles a la formación de agregados en disolución. El derivado **27** muestra una banda Q intensa y estrecha, centrada a 683 nm, característica de la presencia de especies monoméricas en disolución. Sin embargo, cuando se mantiene cierto tiempo el producto en disolución de cloroformo, y se efectúan nuevos espectros, las bandas B y Q disminuyen de intensidad, mientras que otras nuevas aparecen a mayor longitud de onda, observándose puntos isobélicos a 378, 577 y 701 nm. Este tipo de comportamiento concuerda con la formación de dímeros de ftalocianina en disolución, concretamente agregados de tipo J^{312} (Figura 85b), que se formarían por interacción de las nubes π de las ftalocianinas y coordinación del átomo de Zn con el grupo hidroxilo

³¹¹ a) M.O. Senge, M. Speck, A. Wiehe, H. Dieks, S. Aguirre, H. Kurreck, *Photochem. Photobiol.*, **1999**, 70, 206. b) T.-L. Teo, M. Vetricheluan, Y.-H. Lai, *Org. Lett.*, **2003**, 5, 4207.

³¹² H. Isago, *Chem. Commun.*, **2003**, 1864.

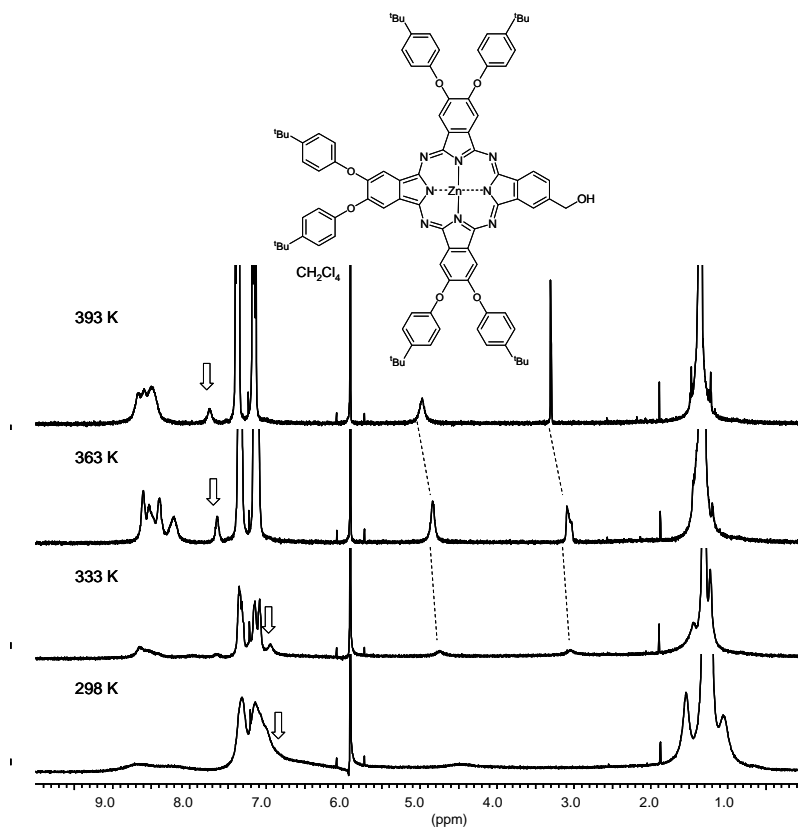


Figura 84. Espectro de ^1H -RMN (500 MHz, CD_2Cl_4) a varias temperaturas, para el derivado **27**.

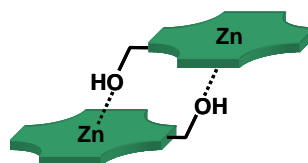
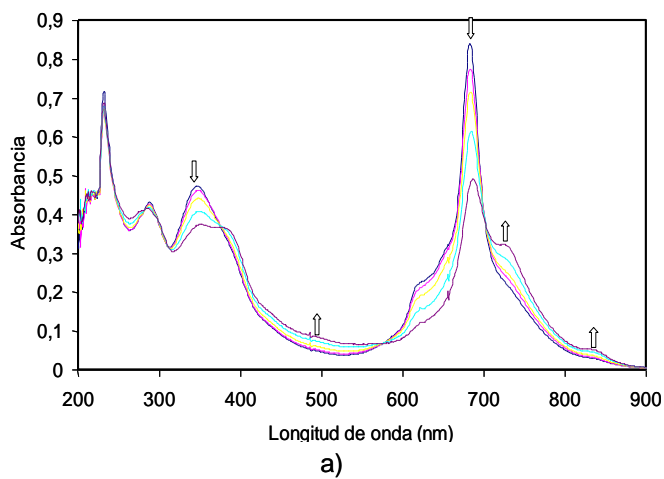
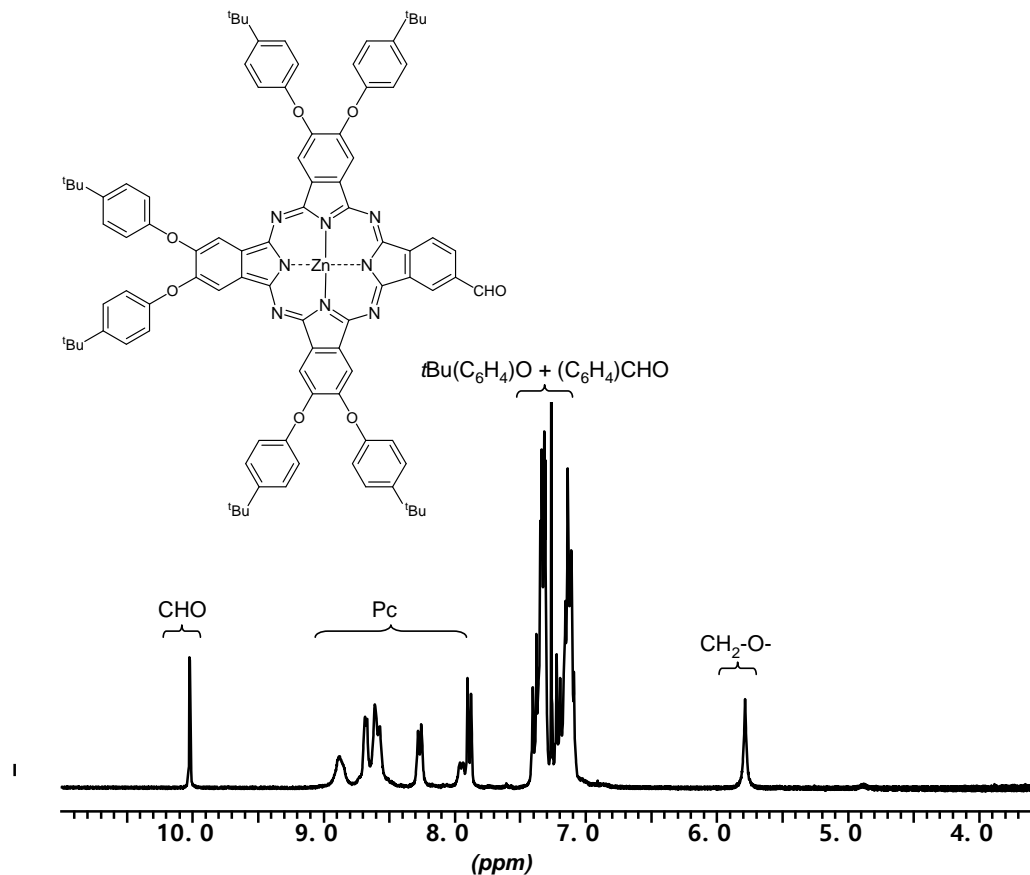


Figura 85. a) Espectro de UV-vis (CHCl_3) para el derivado **27** en función del tiempo; b) estructura de los dímeros propuestos.

Por otro lado, el espectro de ^1H -RMN de la ftalocianina **28**, portadora en este caso de un grupo formilbenzoiloximetilo, no mostró signos de agregación, obteniéndose señales bien resueltas (*Figura 86*). El espectro de UV es asimismo característico de la presencia de ftalocianinas aisladas en disolución.

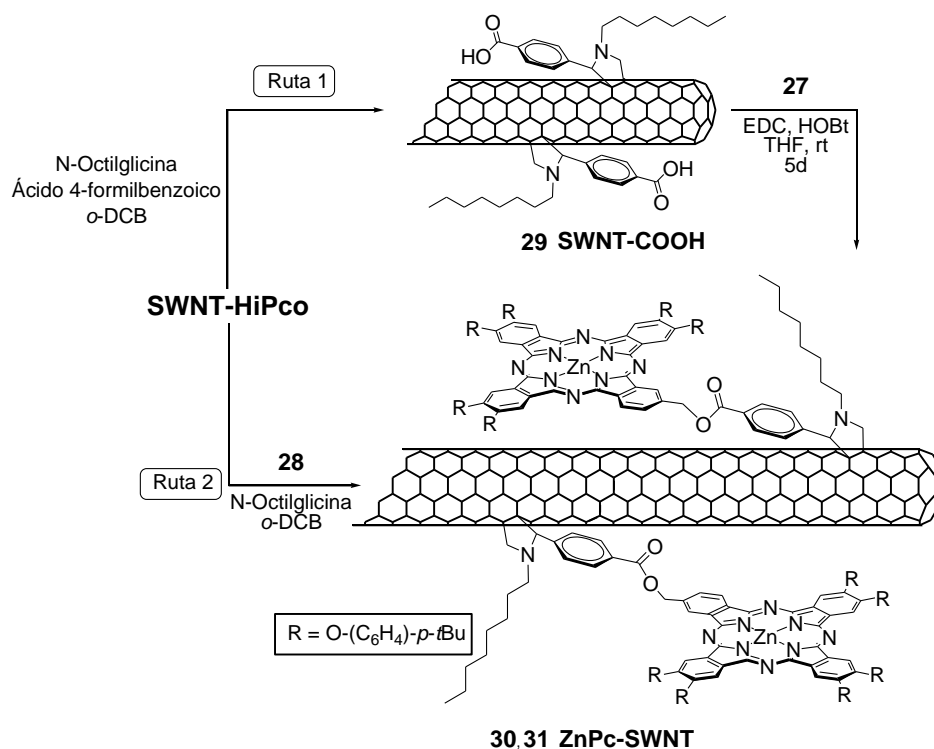


*Figura 86. Espectro de ^1H -RMN para la ftalocianina **28**.*

2.2.2.3 Síntesis de ensamblados ftalocianina-nanotubo ZnPc-SWNT(30) y ZnPc-SWNT(31)

La incorporación de ftalocianinas sobre las paredes de los nanotubos se llevó a cabo siguiendo dos aproximaciones. La ruta más convergente (ruta 1, *Esquema 20*) implica la preparación de nanotubos portadores de anillos de pirrolidinas con grupos carboxifenil (SWNT-COOH, *Esquema 20*). Esta modificación se llevó a cabo según las condiciones descritas en la bibliografía^{209a} (1,2 equivalentes de *N*-octilglicina y ácido 4-formilbenzoico por cada átomo de carbono de la estructura del nanotubo) a reflujo de *o*-DCB. El espectro de IR de SWNT-COOH (*Figura 90*) mostró la presencia de grupos ácido carboxílico en la muestra, cuya proporción en el material se estimó en torno al 7% mediante titración ácido-base (ver parte experimental). Este material derivatizado se hizo reaccionar con un exceso (ca. 3 equivalentes) de la ftalocianina **27** en THF/DMF en presencia de la mezcla de condensación EDC/HOBt (*Esquema 20*). Después de cuatro días de reacción, se obtuvo el material ZnPc-SWNT **30** tras filtración sobre membrana de PTFE y lavado exhaustivo con distintos disolventes.

Un inconveniente de esta ruta es el hecho de que es bastante difícil controlar el número de grupos COOH que sufren la posterior esterificación con la ftalocianina. Por este motivo, se exploró una segunda estrategia (ruta 2, *Esquema 20*), por reacción directa de la ftalocianina portadora de un grupo formilo **28**, mediante la formación del correspondiente iluro de azometino. Debido a que en la reacción de los SWNTs HiPco con ácido 4-formilbenzoico se observó la formación de una gran cantidad de productos de degradación provenientes de los reactivos orgánicos, y teniendo en cuenta que la formilftalocianina **28** es un producto bastante elaborado, decidimos emplear un exceso no tan elevado de la misma. En concreto, se usó 1 equivalente de Pc **28** por cada 25 átomos de carbono, para la reacción 1,3-dipolar con los SWNTs. Tras cinco días de reacción, el color verde había desaparecido por completo de la disolución, y en su lugar apareció una mezcla marrón-negruzca. El material funcionalizado **31** se filtró sobre membrana de PTFE y se lavó con varios disolventes orgánicos.



Esquema 20. Síntesis de los derivados ZnPc-SWNT, **30** y **31**.

Los materiales químicamente modificados **30** y **31** forman dispersiones estables en DMF. Ambos materiales se caracterizaron mediante métodos analíticos y espectroscópicos, y los datos mostraron ser consistentes con la funcionalización de los nanotubos con moléculas de ftalocianina.

Se obtuvieron imágenes representativas mediante microscopía de transmisión electrónica (*Figura 87*). Los nanotubos de partida (como se reciben de *Carbon Nanotechnologies*) aparecen agregados en ramilletes y presentan nanopartículas metálicas (hierro) de restos del catalizador empleado, que se pueden ver como manchas negras (*Figura 87a*). Las imágenes de los materiales **30** y **31** (*Figura 87b* y *Figura 87c*, respectivamente), muestran un material menos agregado que el de partida. Esta observación es consistente con la funcionalización de los nanotubos con ftalocianinas, donde los anillos de Pc romperían las fuertes interacciones entre los SWNTs.

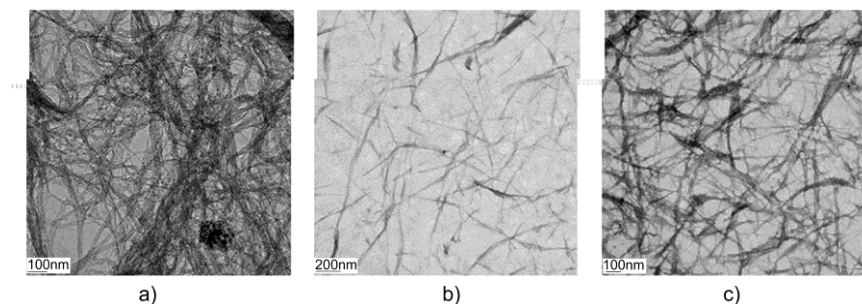


Figura 87. Imágenes TEM (sobre rejillas de carbono) de a) HiPco-SWNT, b) ZnPc-SWNT **30**, c) ZnPc-SWNT **31**

Se obtuvieron pruebas adicionales de la funcionalización de los SWNTs mediante las espectroscopías de Raman e IR, y el análisis termogravimétrico. La *Figura 88* muestra el comportamiento térmico de los materiales funcionalizados **30** y **31** junto con el de los SWNT HiPco. La pérdida de masa entre 250°C y 500°C supone alrededor del 30% para el material **30**. Considerando que tenemos en torno a un 7% de funcionalización en los SWNT-COOH (**29**), el 23% restante debe corresponder a la unidad de Pc funcionalizada con el grupo hidroximetilo. Por tanto, la relación molar calculada entre las unidades de Pc-pirrolidina y pirrolidina-COOH unidas a los nanotubos es 1.7, lo que permite estimar que el material soporta un 3% en peso de la unidad pirrolidina-COOH que no ha reaccionado, y por tanto un 27% de Pc-pirrolidina. Así, la relación Pc/carbono se calcula que es de 1/380 aproximadamente. Por su parte, el material **31** sufre una pérdida de masa del 20%, lo que da como resultado una relación Pc/carbono de 1:580. El grado de funcionalización relativamente bajo de estos materiales puede ser favorable desde el punto de vista de la conservación de las propiedades electrónicas intrínsecas de los nanotubos. Es importante destacar que el residuo no descompuso hasta una temperatura superior a 800°C bajo atmósfera de nitrógeno, lo que concuerda con la presencia de SWNTs en todas las muestras funcionalizadas.

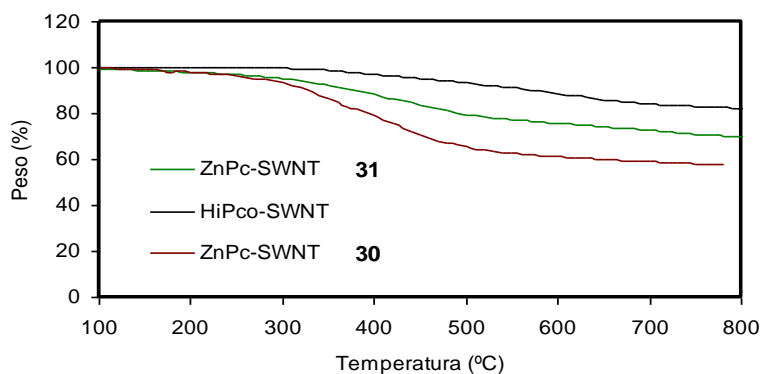


Figura 88. Curvas TGA para los SWNTs funcionalizados con ftalocianina, y los nanotubos HiPco de partida. El proceso de calentamiento se llevó a cabo en atmósfera de nitrógeno.

La espectroscopía de Raman proporciona evidencias de que la funcionalización ocurre de forma covalente sobre las paredes de los SWNTs. La Figura 89 muestra los espectros de Raman para los nanotubos de partida y para los productos funcionalizados **30** y **31**. La línea base debida a la fluorescencia aumenta conforme aumenta el grado de funcionalización, en parte debido al aumento de la fluorescencia de la ftalocianina. Los espectros obtenidos son característicos de nanotubos de carbono de pared sencilla, con varios modos radiales respiratorios (RBM) entre 186 y 270 cm^{-1} , relacionados con un tamaño de diámetro entre 0.92 y 1.33 nm, una banda D alrededor de 1355 cm^{-1} , debida al desorden en la sucesión de carbonos hexagonales sobre las paredes de los nanotubos, y varios modos tangenciales (TM) o bandas G entre 1400 y 1600 cm^{-1} . No se ha encontrado evidencia clara de ningún pico característico de las unidades introducidas en la funcionalización (Pc), debido a que la funcionalización es baja. Sin embargo, la funcionalización por pequeña que sea, induce un aumento de la banda D con respecto a los nanotubos de partida, como puede observarse en mayor medida para el producto **30**. Este aumento prueba que la funcionalización ocurre mediante enlace covalente con las paredes de los nanotubos, que convierte algunos carbonos sp^2 en sp^3 .

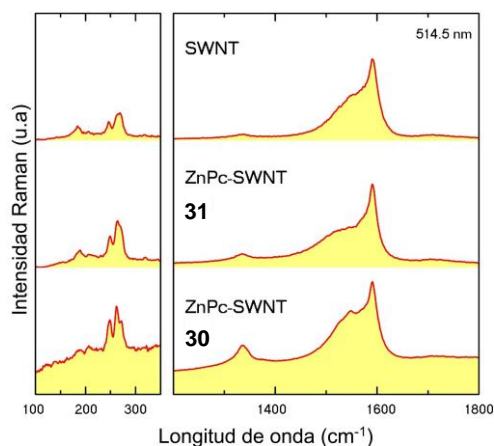


Figura 89. Espectros Raman de los nanotubos de partida y de los dos materiales funcionalizados con ftalocianinas, **30** y **31**.

Más evidencias que apoyan la funcionalización covalente de los SWNTs se encuentran en los espectros de IR. Comparando los nanotubos de partida con el material **SWNT-COOH (29)**, la presencia de grupos COOH se confirma mediante la aparición de una banda intensa a 1715 cm^{-1} correspondiente a la vibración simétrica C=O. El material funcionalizado con ftalocianinas (**30**) presenta la misma banda pero desplazada a 1728 cm^{-1} , como corresponde al ester formado en la reacción de **29** con la ftalocianina **27**. Por último el espectro de IR de **30** muestra asimismo bandas que coinciden con las aparecidas para la ftalocianina **27**. El espectro de IR del derivado **31** presenta un comportamiento similar a **30**.

Asimismo se intentó la caracterización de los ensamblados ZnPc-SWNT **30** y **31** mediante espectroscopía de $^1\text{H-RMN}$, sin embargo se obtuvieron señales muy anchas, si bien los espectros no mostraron la presencia de los productos de partida.

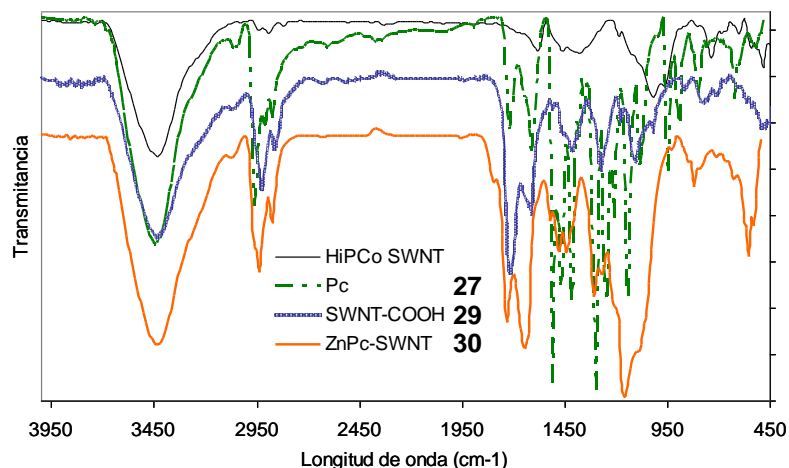


Figura 90. Espectro de IR de los nanotubos funcionalizados con grupos COOH y Pc comparados con los de los nanotubos de partida y la ftalocianina 27.

En relación a la absorción desde el estado fundamental de los sistemas ZnPc-SWNT, hay que destacar dos regiones de interés: la región del visible, donde principalmente se observan las transiciones pertenecientes a la Pc (banda Q), y la región del infrarrojo cercano, donde se dan las relativas a los SWNTs (bandas van Hove). Los espectros de absorción del estado fundamental (Figura 11), que muestran las características de ambos constituyentes, es decir, ZnPc y SWNT, son un buen reflejo de los resultados obtenidos mediante los experimentos de TGA. En concreto, dependiendo del grado de funcionalización, o lo que es lo mismo, comparando los materiales 30 y 31, se puede deducir la siguiente información. En primer lugar, la intensidad global de las transiciones pertenecientes a la Pc aumentan del material 31 al 30. En segundo lugar, las bandas características de los SWNTs disminuyen en el mismo sentido. Considerando la intensidad del máximo de absorción a 680 nm, se puede estimar el contenido en ZnPc de aproximadamente un 10% y un 30% para los sistemas 31 y 30 respectivamente.

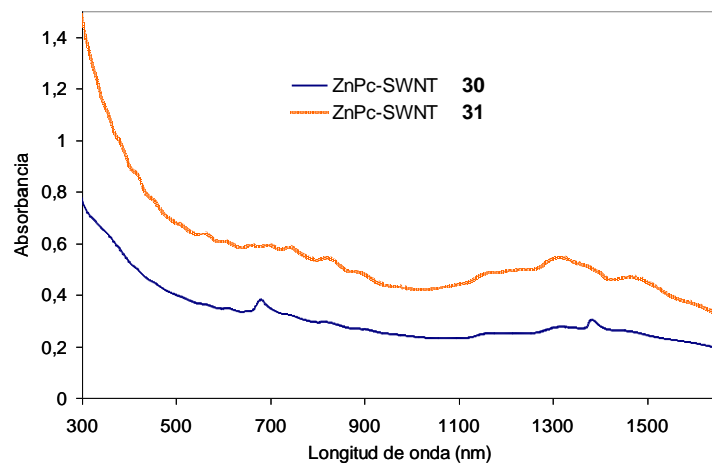


Figura 11. Espectro de absorción para el estado fundamental de los derivados **30** y **31**, en DMF a temperatura ambiente.

2.2.3. Ensamblados ftalocianina - nanotubo unidos covalentemente por un espaciador flexible mediante cicloadición 1,3-dipolar

De forma general en los sistemas dador-aceptor, un ligando rígido permite una interpretación más precisa de los datos resultantes de la caracterización ya que la distancia y conformación pueden ser fijadas.³¹³ Por el contrario, un espaciador flexible puede requerir un estudio más profundo, teniendo en cuenta varias conformaciones accesibles. En algunos casos, sin embargo, hay una única conformación que tiene lugar debido a interacciones supramoleculares entre componentes.³¹⁴

La cicloadición 1,3-dipolar de iluros de azometino permite obtener anillos de pirrolidina con diferente sustitución en el nitrógeno pirrolidínico así como en el carbono adyacente (Esquema 16, página 173). Este hecho ha sido utilizado en el grupo del Profesor Maurizio Prato para introducir espaciadores flexibles en el nitrógeno pirrolidínico, que es el átomo que se encuentra más alejado de los SWNTs y permite obtener una mayor flexibilidad (Figura 79, página 176). Aprovechando este hecho, se han sintetizado sistemas nanotubo-ftalocianina como los de la *Figura 92*, donde la Pc se halla unida al nitrógeno pirrolidínico a través de una cadena flexible de tipo polioxoetilénico, que han sido caracterizados y estudiados por técnicas espectroscópicas para comparar su comportamiento dador-aceptor con los sistemas rígidos descritos en el apartado anterior. Este derivado fue preparado durante el transcurso de una estancia predoctoral en el laboratorio del Prof. Maurizio Prato de la Universidad de Trieste, Italia.

³¹³ a) A. Osuka, K. Maruyama, N. Matoga, T. Asahi, I. Yamazaki, *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, *112*, 4958. b) D.P. Arnold, D.A. James, *J. Org. Chem.*, **1997**, *62*, 3460. c) K.A. Jolliffe, K.P. Ghiggino, S.L. Langford, M.N. Paddon-Row, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1998**, *37*, 916. d) R. Fong, D.I. Schuster, S.R. Wilson, *Org. Lett.*, **1999**, *1*, 729. e) J.J. Piet, P.N. Taylor, H.L. Anderson, A. Osuka, J.M. Warman, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, *122*, 1749.

³¹⁴ P.S. Baran, R.R. Monaco, A.U. Khan, K.I. Schuster, S.R. Wilson, *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, *119*, 8363. b) I.G. Safonov, P.S. Baran, K.I. Schuster, *Tetrahedron Lett.*, **1997**, *38*, 8133.

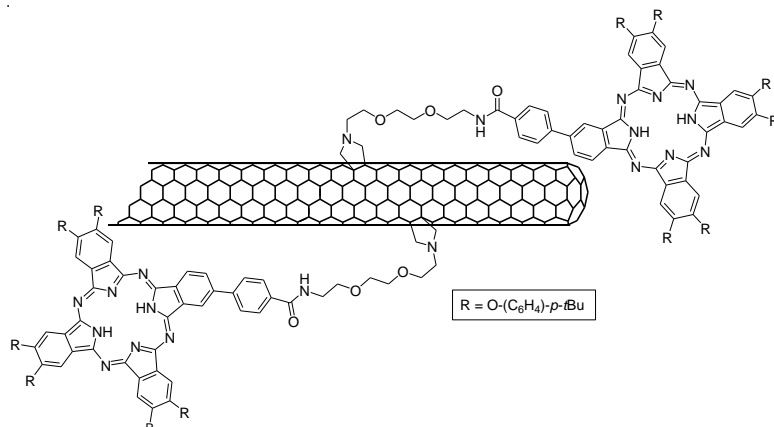
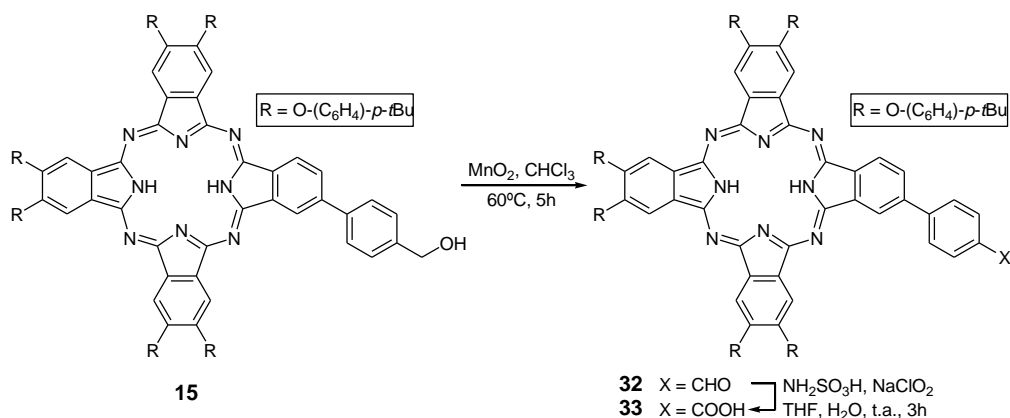


Figura 92. Sistema covalente H_2Pc -SWNT con espaciador flexible de tipo polioxoetilénico.

2.2.3.1 Síntesis de ftalocianinas de partida

La ftalocianina precursora **33**, funcionalizada con un grupo carboxifenil se sintetizó en dos etapas a partir de la ftalocianina **15** portadora de un grupo hidroximetilfenil (*Esquema 21*). En primer lugar se preparó la formilftalocianina **32** mediante oxidación de la ftalocianina **15** empleando MnO_2 con un rendimiento del 85%. Una vez aislada y caracterizada, la ftalocianina **32** se oxidó nuevamente esta vez empleando condiciones más enérgicas, haciéndola reaccionar con ácido sulfámico y clorito sódico. Se obtuvo así la carboxiftalocianina **33**, que resultó ser menos soluble que su precursora en algunos disolventes orgánicos.



Esquema 21. Síntesis de las ftalocianinas **32** y **33**.

Las ftalocianinas se caracterizaron por las técnicas espectroscópicas habituales. El espectro de ^1H -RMN permite seguir el curso de la transformación de **15**, mediante la aparición de un singlete a ca. 10 ppm para el formil derivado, señal que desaparece cuando éste se transforma en la carboxiftalocianina.

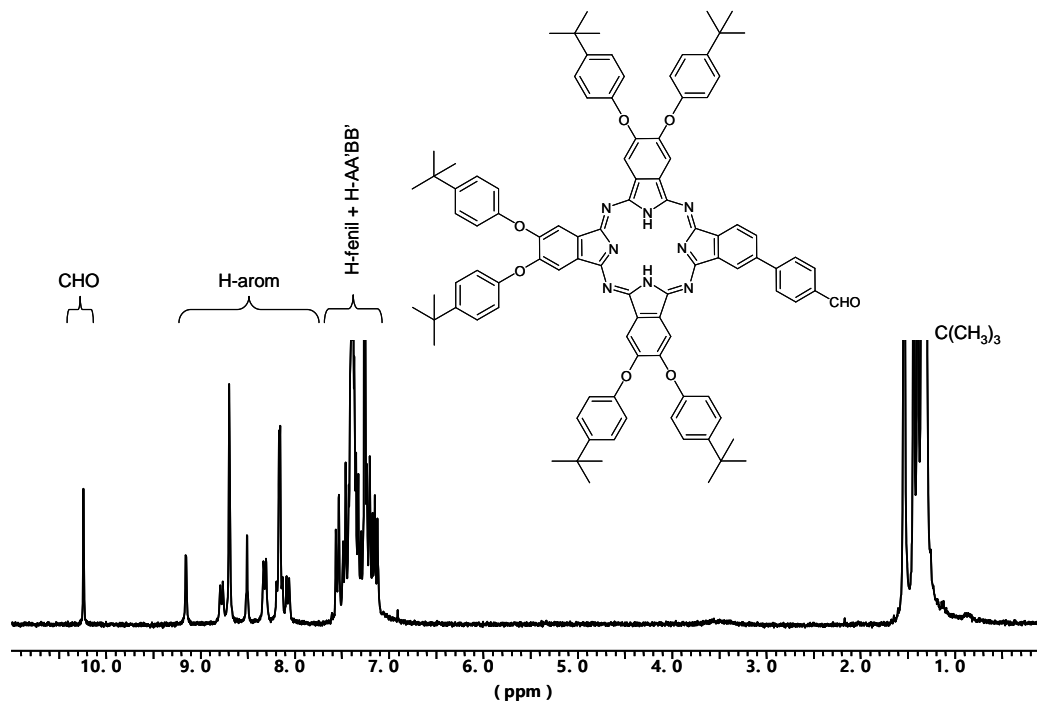
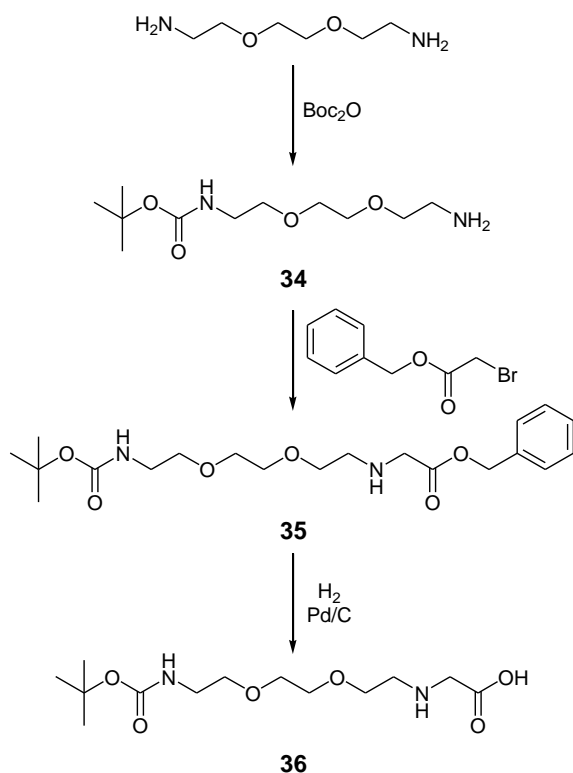


Figura 93. Espectro de ^1H -RMN (CDCl_3) para el derivado **32**.

2.2.3.2 Síntesis de ensamblados ftalocianina-nanotubo H₂Pc-SWNT

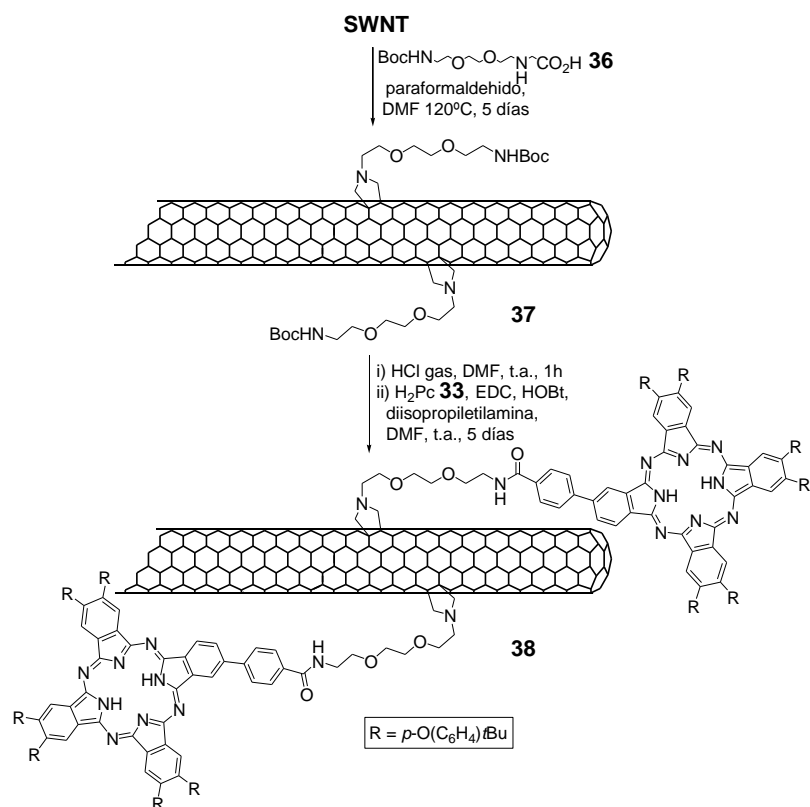
El aminoácido N-prottegido **36** se preparó mediante el procedimiento descrito en el grupo del Prof. Maurizio Prato.³¹⁵ Para ello, primero se sintetizó la amina **34** por reacción entre 1,8-diamino-3,6-dioxaoctano y el Boc₂O en dioxano con un rendimiento del 37%. A continuación, la diamina monoprottegida **34** formada en el paso anterior se hace reaccionar con bromoacetato de bencilo, para dar lugar al ester bencilico **35** en un 84%, que finalmente se transforma en **36** por reducción con H₂ empleando Pd sobre carbono, con un rendimiento cuantitativo (*Esquema 22*).



Esquema 22. Síntesis del aminoácido **36**.

³¹⁵ a) D. Müller, I. Zeltser, G. Bitan, C. Gilon, *J. Org. Chem.*, **1997**, 62, 411. b) P.D. Beer, J. Cadman, J.M. Lloris, R. Martínez-Manez, J. Soto, T. Pardo, D. Marcos, *J. Chem. Soc., Dalton Trans*, **2000**, 1805. c) E. Fan, Z. Zhang, W.E. Minke, Z. Hou, C.L.M.J. Verlinde, W.G.J. Hol, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, 122, 2663. d) K. Kordatos, T. Da Ros, S. Bosi, E. Vázquez, M. Bergamin, C. Cusan, F. Pellarini, V. Tomberli, B. Baiti, D. Pantarotto, V. Georgakilas, G. Spalluto, M. Prato, *J.Org.Chem.*, **2001**, 66, 4915.

La síntesis del sistema H₂Pc-SWNT **38** aparece descrita en el *Esquema 23*. Los nanotubos funcionalizados **37** se prepararon por cicloadición 1,3-dipolar entre el aminoácido **36**, paraformaldehído y nanotubos HiPco purificados, en DMF como disolvente. Después de 5 días, el material soluble en DMF se separó de la mezcla de reacción. Los nanotubos se resuspendieron en DMF y el grupo protector Boc fue eliminado al burbujear HCl gaseoso sobre la suspensión. La correspondiente sal precipitó durante el tratamiento ácido y se aisló por filtración. El híbrido H₂Pc-SWNT **38** se sintetizó por reacción de la sal de cloruro amónico con la ftalocianina **33** en presencia de EDC y HOBt.



Esquema 23. Síntesis del sistema H₂Pc-SWNT

Los ensamblados de SWNT **37** y **38** se caracterizaron mediante técnicas analíticas habituales, como UV-vis-NIR, TGA, TEM, Raman y AFM. En el análisis termogravimétrico (*Figura 94*), el sistema H₂Pc-SWNT sufre una pérdida de masa de alrededor del 27% a 600°C. De este dato se puede deducir de manera aproximada una relación de 1 grupo funcional por cada 200 átomos de carbono.

El espectro de Raman de ambos sistemas **37** y **38** demostró la existencia de una unión covalente entre los SWNTs y el resto orgánico correspondiente, al observarse un aumento en la intensidad de la banda D con respecto a los SWNTs de partida, relacionado con una mayor proporción de carbonos con hibridación sp^3 .

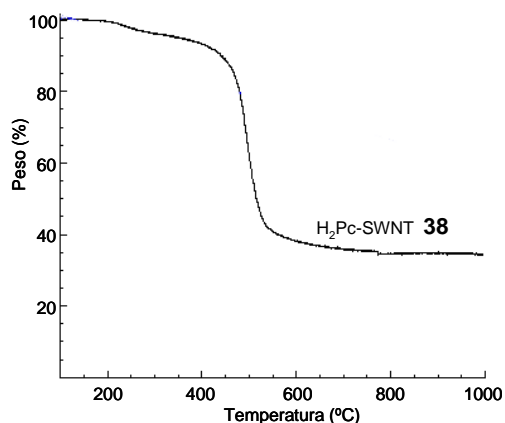


Figura 94. Análisis termogravimétrico del híbrido H_2Pc -SWNT **38**.

La microscopía de transmisión electrónica confirmó la presencia de SWNTs en nuestras muestras (Figura 95). La longitud media de los nanotubos observados es del orden de varias micras, y sus diámetros van desde unos pocos nanómetros hasta varias decenas.

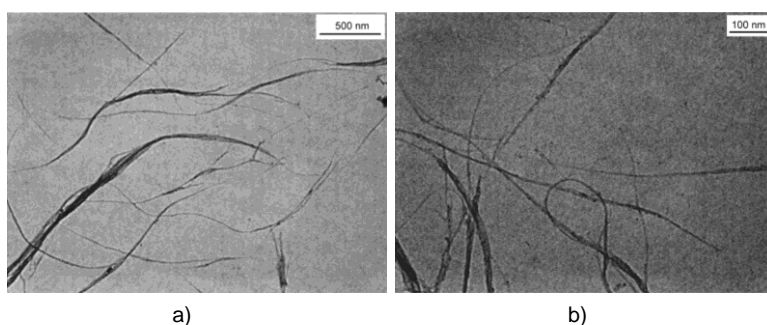


Figura 95. Imágenes TEM del híbrido H_2Pc -SWNT **38**. a) Vista general; b) Imagen con mayor aumento.

Los H_2Pc -SWNT **38** también han sido estudiados mediante microscopía de fuerzas atómicas (AFM). Las muestras revelan la presencia de agregados finos de nanotubos (diámetros de 3 a 15 nm) bien dispersos en el sustrato, que terminan en SWNT individuales (Figura 96). En último lugar, la presencia de ambos componentes

SWNT y H₂Pc quedó confirmada mediante el espectro de UV-vis, que mostró bandas correspondientes a las dos especies.

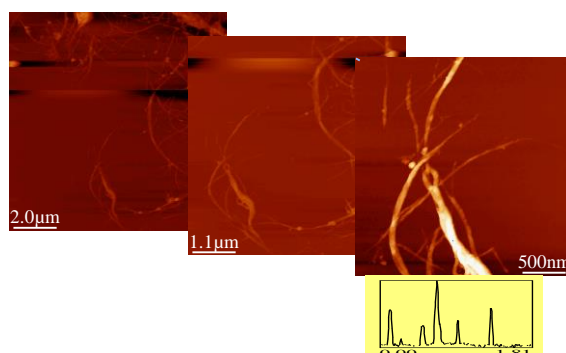
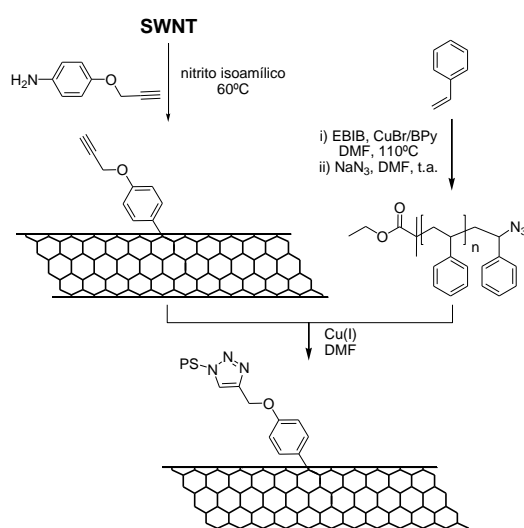


Figura 96. Imágenes de AFM para el híbrido H₂Pc-SWNT.

2.2.4 Ensamblados ftalocianina - nanotubo unidos covalentemente por un espaciador rígido mediante *click chemistry*.

El término *click chemistry*³¹⁶ se refiere a una reacción química, versátil, limpia y cuyo tratamiento y purificación resultan simples. Entre la gran variedad de reacciones orgánicas, la cicloadición de Huisgen (cicloadición 1,3-dipolar entre azidas y derivados acetilénicos en presencia de un catalizador de Cu(I)) representa una manera muy efectiva de realizar “click chemistry”.³¹⁷ Esta reacción ha sido ampliamente utilizada en los últimos años dentro del área de los polímeros y la ciencia de materiales.³¹⁸ Recientemente, se ha aplicado la reacción click entre azidas y alquinos para fijar polímeros sobre la superficie de los SWNTs (*Esquema 24*).³¹⁹



Esquema 24. SWNT funcionalizados con poliestireno (PS) mediante *click chemistry*.

Debido a la fiabilidad de la *click chemistry*, se pensó en la aplicación de esta metodología a la funcionalización de las paredes de los nanotubos con ftalocianinas, permitiendo un control más exhaustivo del número de ftalocianinas incorporadas. En este apartado se describe la síntesis y caracterización de sistemas ZnPc-SWNT sintetizados empleando esta estrategia (*Figura 97*), para lo cual se hace necesaria la

³¹⁶ H.C. Kolb, M.G. Finn, K.B. Sharpless, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2001**, 40, 2004.

³¹⁷ a) R. Huisgen, en *1,3-Dipolar Cycloaddition Chemistry*, Ed. A. Padwa, Wiley, New York, **1984**, 1, 1. b) V.D. Bock, H. Hiemstra, J.H. van Maarseveen, *Eur. J. Org. Chem.*, **2006**, 51.

³¹⁸ W.H. Binder, R. Sachsenhofer, *Macromol. Rapid Commun.*, **2007**, 28, 15.

³¹⁹ H. Li, F. Cheng, A.M. Duft, A. Adronov, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 14518.

preparación de ftalocianinas funcionalizadas con grupos alquilazida y la introducción de grupos alquino en la superficie de los nanotubos. Este trabajo se ha desarrollado en colaboración con Stéphane Campidelli, del Comisariado de la Energía Atómica (CEA) en Saclay, Francia, y el Prof. Maurizio Prato de la Universidad de Trieste, Italia.

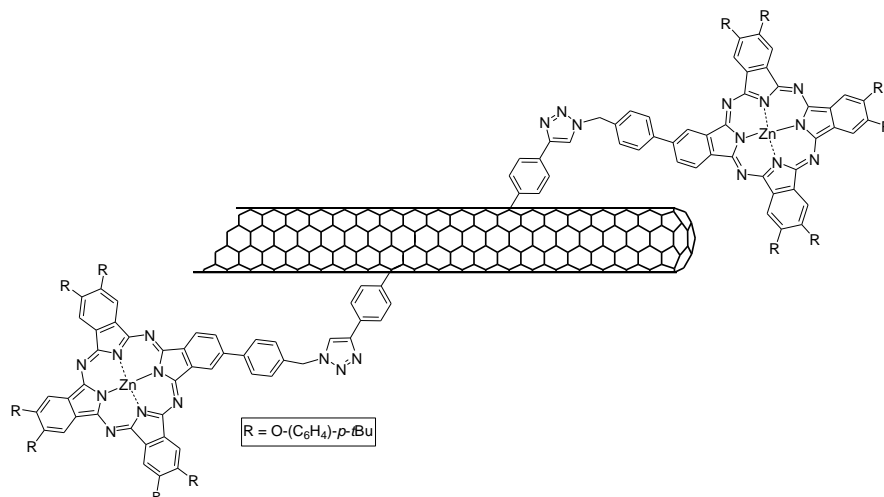
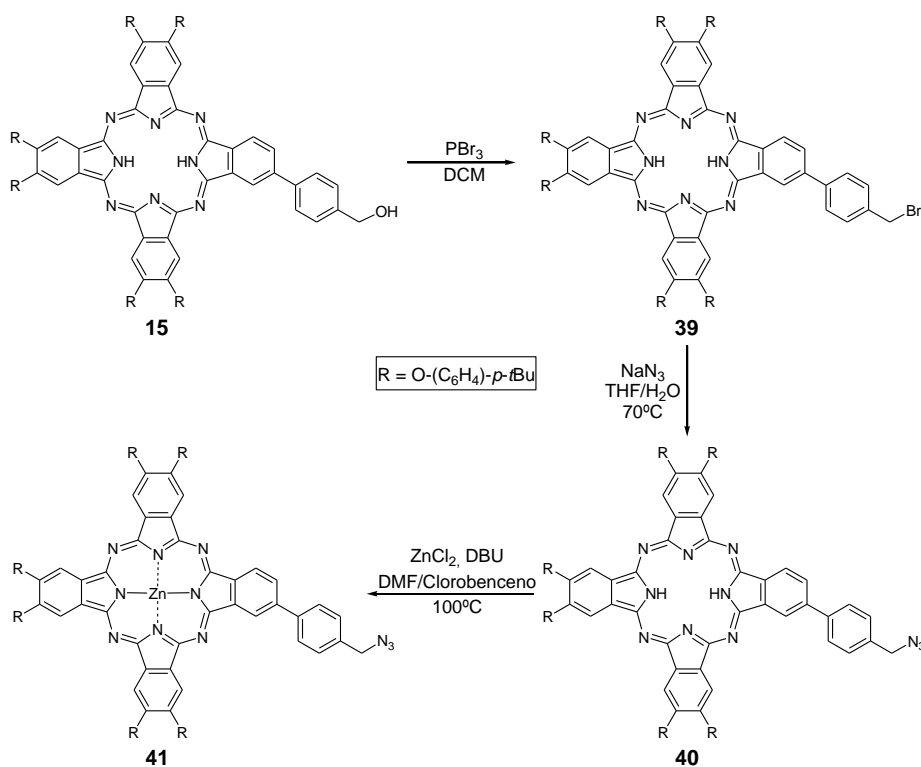


Figura 97. Sistemas ZnPc-SWNT sintetizados mediante "click chemistry".

2.2.4.1 Síntesis de ftalocianinas de partida

La síntesis de la ftalocianina de Zn portadora de un grupo azida **41** se llevó a cabo por sustitución del grupo hidroxilo de la ftalocianina **15** por un Br, mediante reacción con PBr_3 . La posterior reacción con NaN_3 condujo al derivado **40**, que a continuación se metaló con $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ para dar lugar a la ftalocianina buscada **41** (Esquema 25).



Esquema 25. Síntesis de la ftalocianina **41**.

Las ftalocianinas **39-41**, aunque de estructura muy similar pueden ser fácilmente diferenciadas mediante las técnicas espectroscópicas convencionales. En concreto, los protones del $-\text{CH}_2-$ unido al OH, Br o N_3 presentan un desplazamiento bastante diferente en cada uno de los derivados, como puede observarse en la Figura 98. Asimismo, el grupo azida presenta una banda de tensión $\text{N}=\text{N}$ característica que puede ser observada mediante espectroscopía de IR a $\sim 2100 \text{ cm}^{-1}$ (Figura 99).

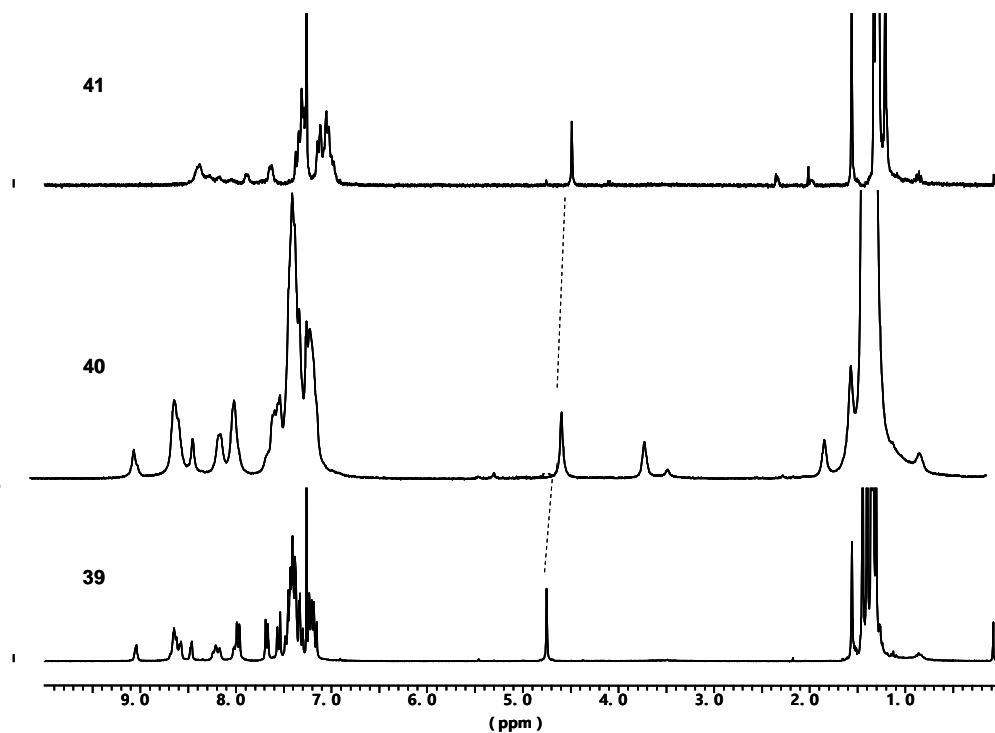


Figura 98. Espectros de $^1\text{H-RMN}$ (CDCl_3) para los derivados **39-41**, donde se muestra el desplazamiento de los protones metilénicos, siendo $X = \text{Br}, \text{N}_3$.

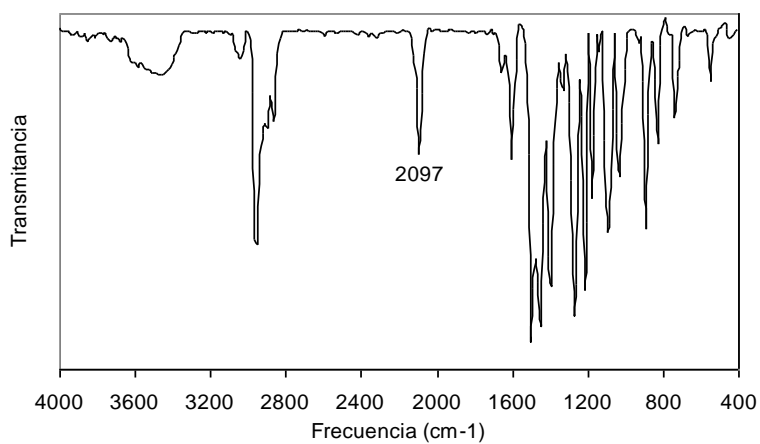


Figura 99. Espectro de IR para el compuesto **41**, donde se puede observar la banda característica del grupo N_3 .

2.2.4.2 Síntesis de ensamblados ftalocianina-nanotubo ZnPc-SWNT (44)

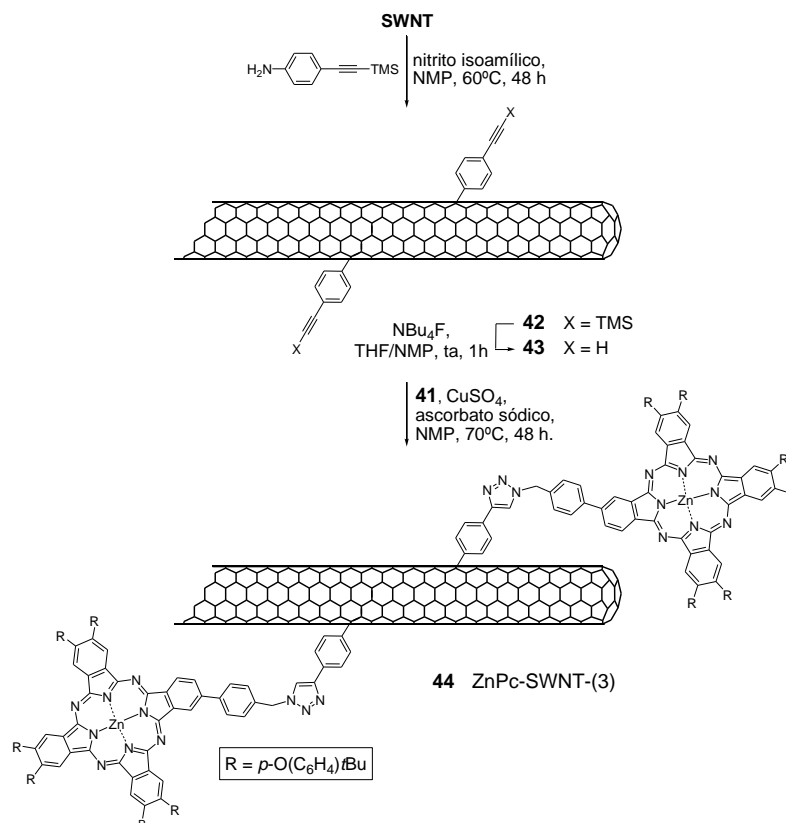
Para introducir grupos alquino en la superficie de los nanotubos, decidimos estudiar una ruta alternativa de funcionalización: la arilación de tipo Pschorr, previamente descrita por Tour y colaboradores,^{283a,320} que se ha mostrado altamente eficaz en la funcionalización de las paredes de los nanotubos.³²¹ Así, se hicieron reaccionar los SWNTs con 4-(2-trimetilsilil)etilnilanilina³²² en presencia de nitrito isoamílico en N-metilpirrolidona (NMP) para dar los nanotubos funcionalizados con grupos alquino protegidos **42**, que fueron tratados con NBu₄F para dar **43**, que presenta grupos alquino terminales (*Esquema 25*). Posteriormente se llevó a cabo la reacción de los nanotubos funcionalizados **43** y la ftalocianina **41** en NMP en presencia de CuSO₄ y ascorbato sódico, para dar el sistema SWNT-Pc (*Esquema 26*).

Los nanotubos funcionalizados se estudiaron empleando técnicas analíticas habituales como Raman, espectroscopía de absorción y emisión, microscopía de fuerzas atómicas, transmisión y de barrido electrónico (AFM, TEM y SEM) y análisis termogravimétrico (TGA).

³²⁰ C.A. Dyke, J.M. Tour, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, *125*, 1156.

³²¹ a) J.L. Bahr, J.M. Tour, *Chem. Mater.*, **2001**, *13*, 3823. b) J.L. Bahr, J.P. Yang, D.V. Kosynkin, M.J. Bronikowski, R.E. Smalley, J.M. Tour, *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, *123*, 6536. c) C.A. Dyke, J.M. Tour, *Chem.-Eur. J.*, **2004**, *10*, 813.

³²² Hwang, J.-J.; Tour, J. M. *Tetrahedron*, **2002**, *58*, 10387.

Esquema 26. Síntesis del sistema ZnPc-SWNT **44**.

En la *Figura 100* se muestra el espectro Raman de los nanotubos de partida purificados y de los funcionalizados **42** y **44**, así como de la ftalocianina **41**. No se observa ningún efecto notable en las bandas RBM y G como consecuencia de la funcionalización mientras que la intensidad relativa de la banda D tras la primera funcionalización se ve modificada de forma significativa.

Del análisis TGA se desprende un grado de funcionalización de 1 grupo por cada 170 átomos de carbono. Las imágenes de AFM correspondientes a los nanotubos funcionalizados **42** y **44** (*Figura 101*) revelan la presencia de nanotubos individuales así como agregados de pequeño espesor. La longitud típica de los mismos se encuentra entre 500 nm y 1.5 μm , con diámetros de aproximadamente 1 a 3 nm. En las imágenes SEM de los sistemas ZnPc-SWNT **44** (*Figura 102*), se puede ver la presencia de nanotubos formando agregados de tipo spaghetti.

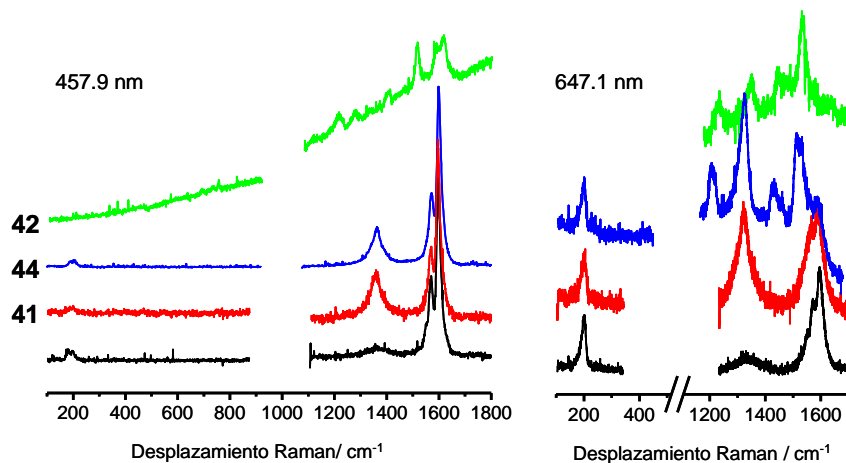


Figura 100. Espectro Raman de los nanotubos purificados (inferior), funcionalizados **42**, funcionalizados con ftalocianinas **44**, y de la ftalocianina **41**.

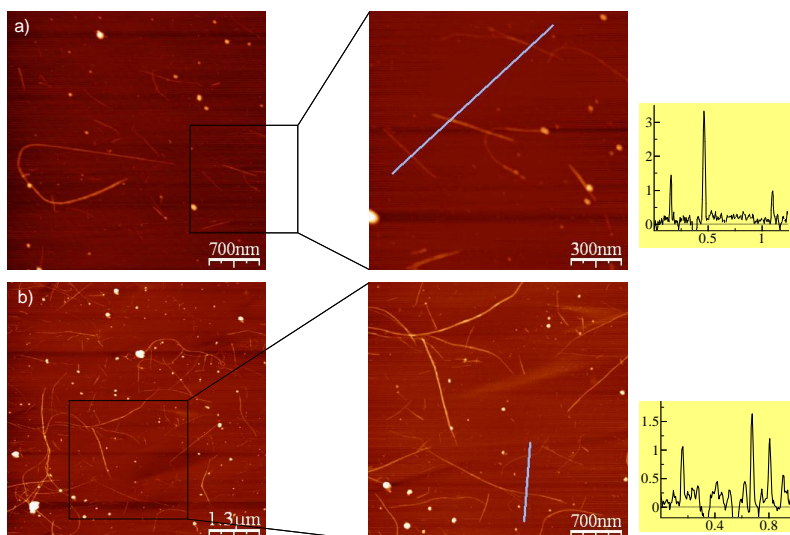


Figura 101. Imágenes de AFM correspondientes a los nanotubos funcionalizados **42**(a) y ZnPc-SWNT **44**(b) en polilisina depositada sobre mica. Vista general a la izquierda con ampliación a la derecha y perfil donde se muestra la altura de los nanotubos.

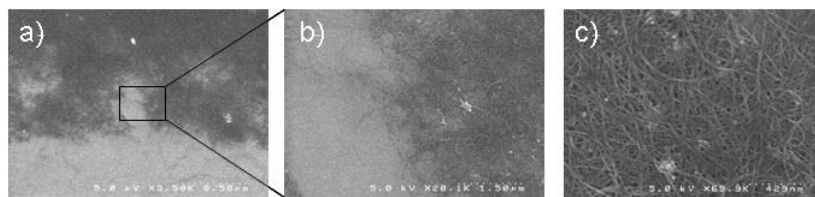


Figura 102. Imágenes SEM de los ensamblados ZnPc-SWNT **44**. a) vista general de la superficie de los nanotubos (gris oscuro); b) ampliación de la región delimitada por el rectángulo negro; c) imagen más ampliada tomada en el centro del agregado. Inferior: Imágenes TEM de los SWNTs de partida.

En cuanto al espectro de absorción de los nanotubos, el correspondiente a los nanotubos funcionalizados **42** presenta una pérdida parcial de las transiciones van Hove comparado con los SWNTs de partida; tras la cicloadición, el espectro del sistema **44** (Figura 103) muestra dos nuevos máximos a 615 y 682 nm correspondiente a la banda Q de la ftalocianina.

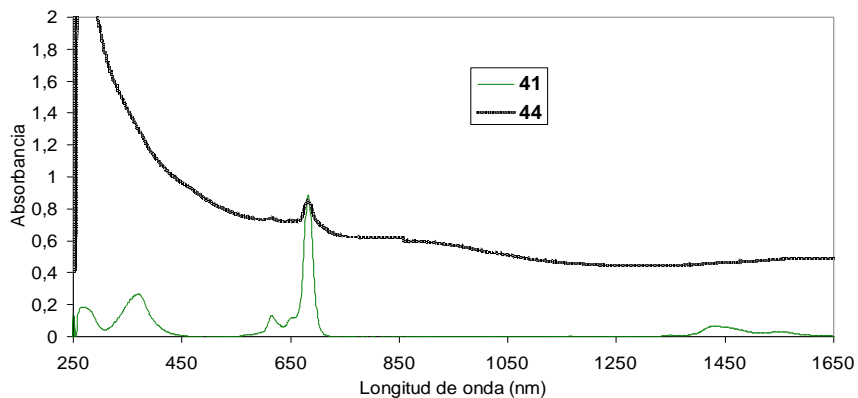


Figura 103. Espectro electrónico de absorción para la ftalocianina **41** y los ZnPc-SWNT **44**.

2.2.5 Ensamblados ftalocianina - nanotubo unidos mediante interacción no – covalente

Como se ha indicado en la introducción, la funcionalización covalente de las paredes de los nanotubos, por débil que sea, supone una alteración de las propiedades electrónicas de los mismos. La funcionalización no covalente, sin embargo, mantiene prácticamente inalterada la estructura electrónica de los nanotubos. Son numerosos los trabajos en los que las paredes de los nanotubos se han decorado con moléculas ricas en electrones π , como los pirenos, que además, debido a su pequeño tamaño, pueden disponerse sobre las paredes de los nanotubos mejor que otros sistemas con mayor densidad electrónica π pero de tamaño mayor. Así, los pirenos se han utilizado como puentes para la unión de moléculas funcionales a nanotubos.³⁰⁴

En este apartado se describe la síntesis de sistemas supramoleculares ftalocianina-pireno-nanotubo (Pc-py-SWNT) (*Figura 104*), así como su caracterización empleando diferentes técnicas. Este trabajo se ha llevado a cabo en colaboración con el grupo del Prof. Maurizio Prato, de la Universidad de Trieste (Italia).

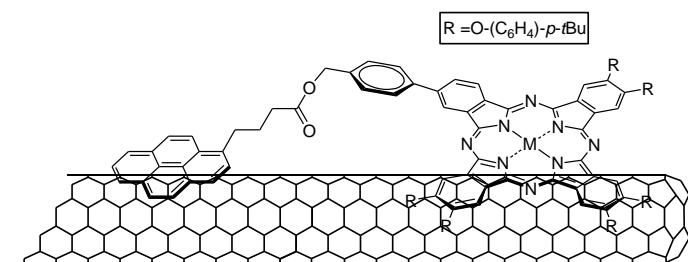
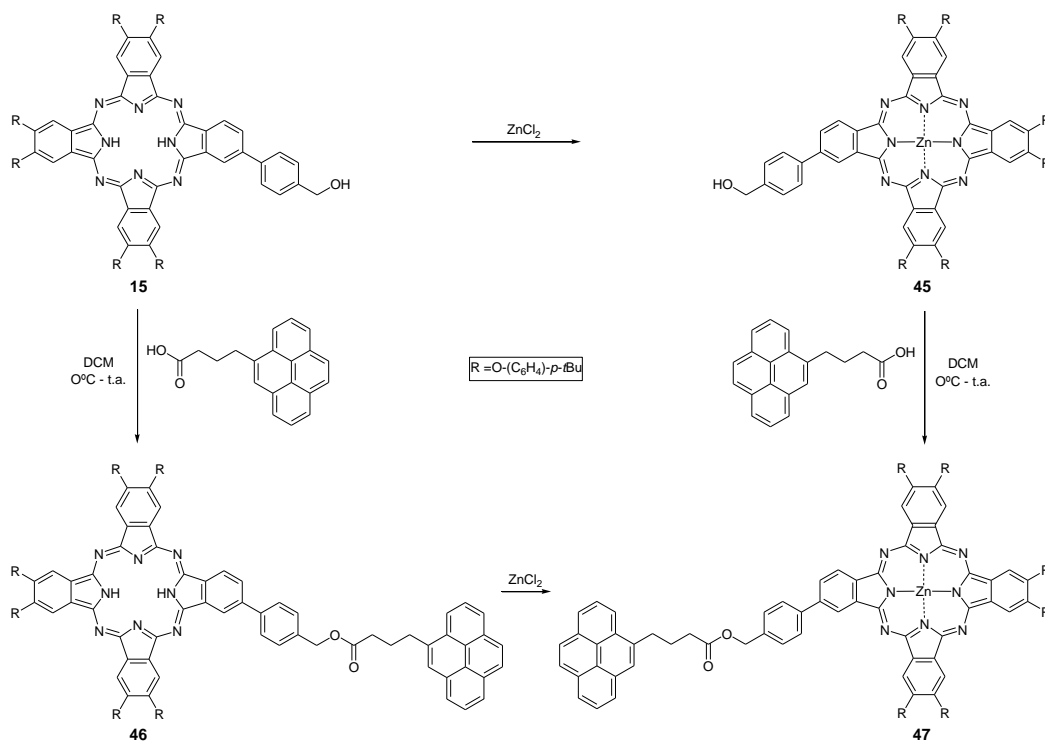


Figura 104. Sistemas Pc-py-SWNT sintetizados.

2.2.5.1 Síntesis de ftalocianinas de partida

Las ftalocianinas unidas a pirenos (**46** y **47**) se prepararon mediante esterificación de las correspondientes ftalocianinas precursoras (**15** y **45**) con el ácido 1-pirenobutírico, empleando DCC como agente de condensación, DMAP y DCM como disolvente. La introducción del átomo de Zn en la cavidad central de la ftalocianina se llevó a cabo por tratamiento con ZnCl₂ sobre la ftalocianina libre (**15**) o sobre la ftalocianina libre unida al pireno (**46**) (*Esquema 27*).

Esquema 27. Síntesis de las ftalocianinas **46** y **47**.

Estas ftalocianinas se caracterizaron mediante las técnicas espectroscópicas habituales. El espectro de ¹H-RMN para el producto **46** (Figura 105) muestra señales muy bien resueltas tanto para los protones del anillo de ftalocianina como para los correspondientes al pireno.

En el espectro electrónico de los compuestos **46** y **47** pueden observarse, adicionalmente a las bandas características de las ftalocianinas, bandas correspondientes al pireno, entre 250 y 400 nm (Figura 106).

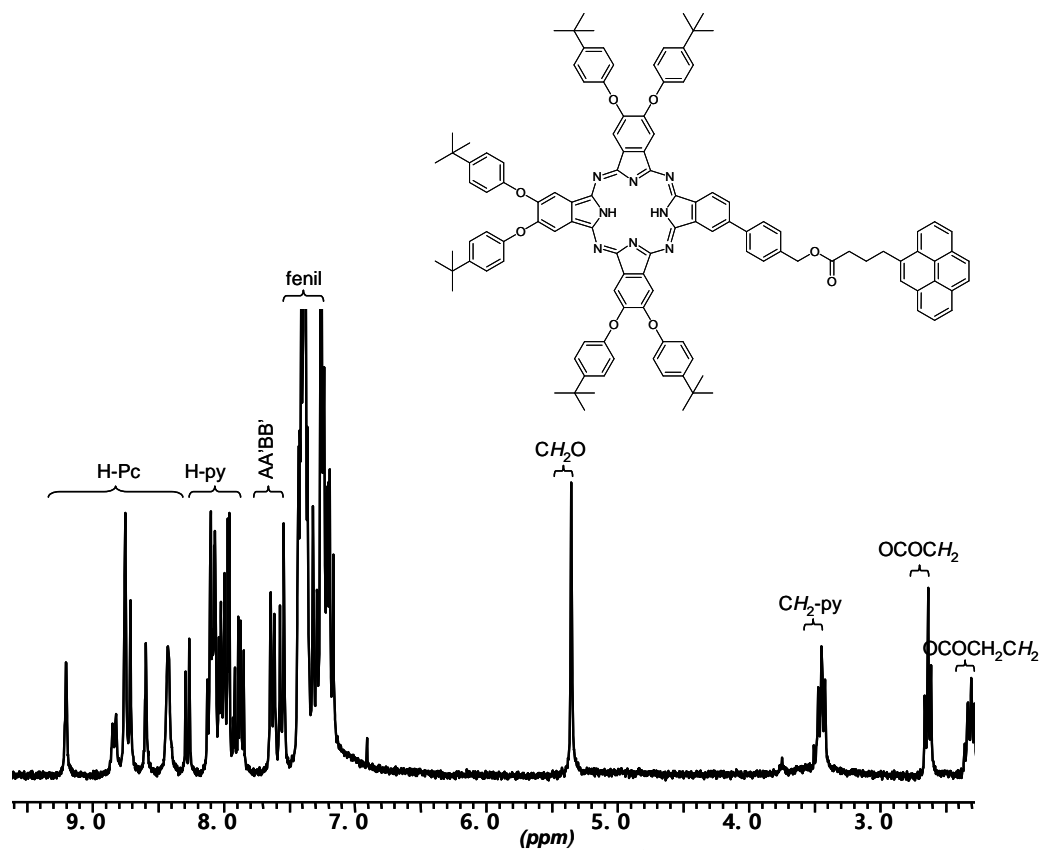


Figura 105. Espectro de ¹H-RMN para el derivado 46.

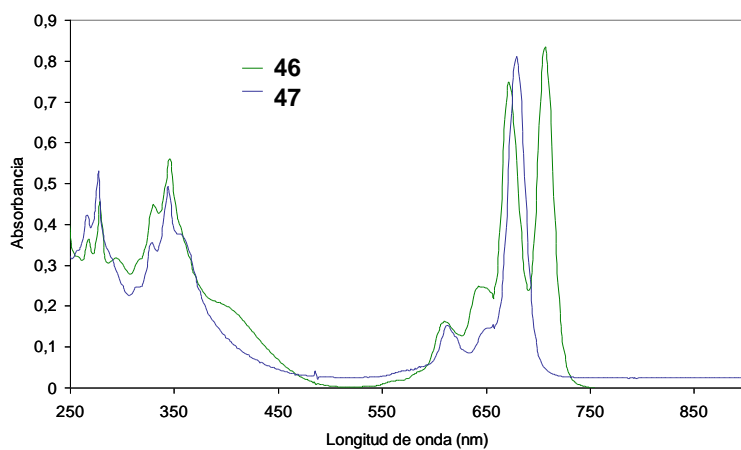
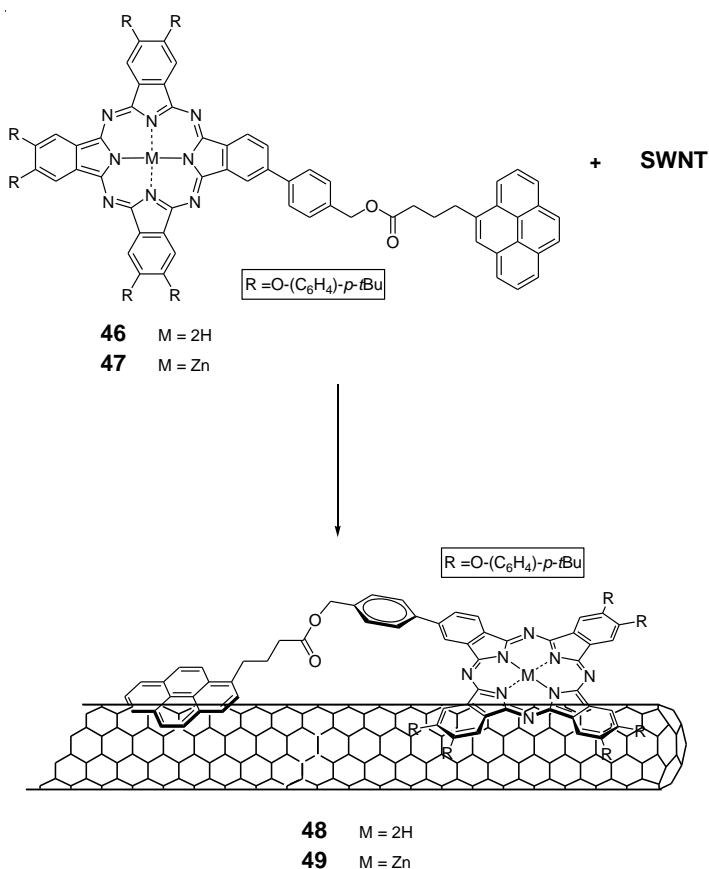


Figura 106. Espectros electrónicos de absorción (THF) para los derivados 46, 47, (46: $c = 1.039 \times 10^{-5} \text{ M}$, 47: $c = 2.79 \times 10^{-6} \text{ M}$ (THF)).

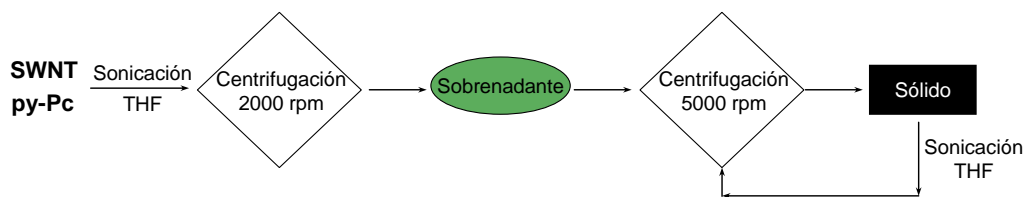
2.2.5.2 Síntesis de ensamblados ftalocianina-nanotubo Pc-py-SWNT

La preparación de los ensamblados Pc-py-SWNT se llevó a cabo mezclando los SWNTs con los derivados **46** y **47**, como indica el *Esquema 28*.



Esquema 28. Síntesis de los sistemas Pc-py-SWNT.

En el *Esquema 29* se puede ver de forma más detallada el procedimiento empleado para preparar dichos sistemas Pc-py-SWNT: en primer lugar se dispersaron los SWNT (HiPco) y la ftalocianina portadora de la unidad de pireno **46** ó **47** en THF. Posteriormente, se centrifugó a baja velocidad la suspensión, lo que produjo la deposición de los SWNT menos funcionalizados. El sobrenadante, formado por los SWNTs más funcionalizados, así como por la ftalocianina **46** ó **47** no depositada sobre las paredes de los nanotubos, se sometió a una centrifugación a mayor velocidad. El sobrenadante verde formado por la ftalocianina **46** ó **47** en exceso, se eliminó, y el sólido depositado se sometió a un nuevo proceso de lavado en THF seguido de centrifugación para dar un sólido de color negro-verdoso que puede considerarse como el ensamblado supramolecular Pc-py-SWNT.



Esquema 29. Proceso de formación de los sistemas Pc-py-SWNT.

Los SWNTs así funcionalizados mostraron un espectro de UV-vis (Figura 107) que prácticamente puede considerarse como la superposición de los espectros característicos de ambos componentes. En la región del IR cercano pueden observarse las bandas *van Hove*, que en este caso mantienen el aspecto original observado en los SWNTs de partida, y son una prueba más de que las paredes de los nanotubos mantienen su integridad cuando se lleva a cabo la funcionalización no covalente. Por último, en la región del UV pueden apreciarse las bandas correspondientes a la unidad de pireno, sin embargo la fuerte absorción por parte de los nanotubos en esta región no permite que se distingan tan claramente como las anteriores.

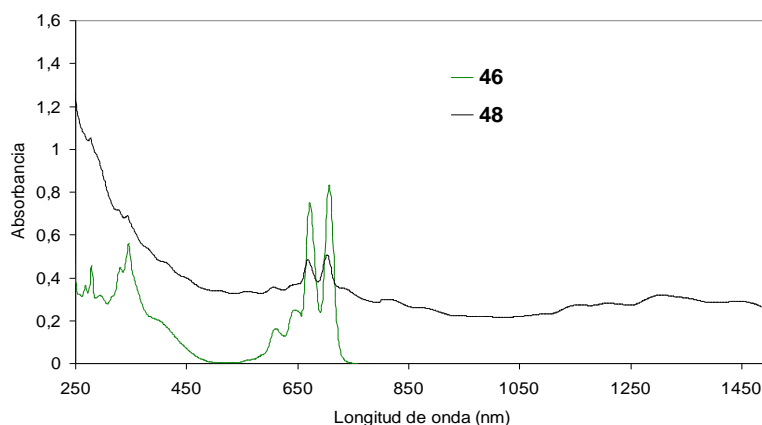
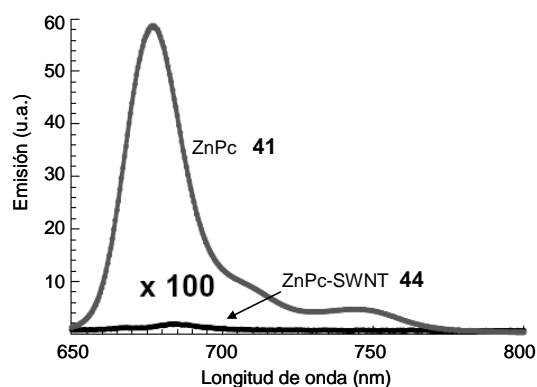


Figura 107. Espectro comparativo de UV-vis-IR cercano para los sistemas 46 y 48.

2.2.6 Estudios fotofísicos de los ensamblados ftalocianina - nanotubo

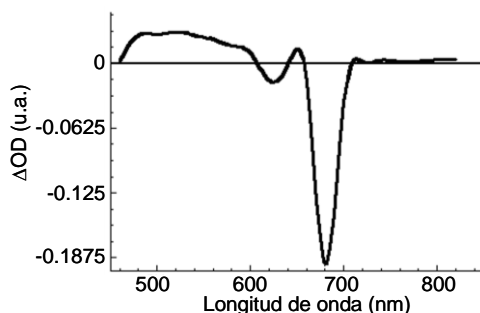
Teniendo en cuenta el carácter dador y aceptor de las ftalocianinas y los SWNTs, respectivamente, se realizaron diferentes medidas fotofísicas de los distintos ensamblados Pc-SWNT, es decir ZnPc-SWNT (**30**), ZnPc-SWNT (**31**), H₂Pc-SWNT (**38**), y ZnPc-SWNT (**44**), así como de las correspondientes ftalocianinas de referencia ZnPc (**27**), H₂Pc (**15**) y ZnPc (**41**). Los resultados obtenidos se ajustan a un mismo patrón de comportamiento en todos los casos. Dichas medidas han sido realizadas por el grupo de D.M. Guldi, de la Universidad de Erlangen, Alemania.

Los experimentos de fluorescencia han mostrado ser una prueba decisiva sobre la interacción entre las ftalocianinas y los SWNTs, sobre todo teniendo en cuenta la considerable fluorescencia de la ftalocianina en todos los casos. La excitación de los sistemas Pc-SWNT, así como de las ftalocianinas de referencia en el rango de las bandas Soret (~ 300-350 nm) o Q (600-680 nm) dio lugar a una serie de emisiones fluorescentes con un máximo intenso a la longitud de onda de absorción de la ftalocianina correspondiente y un hombro a unos 70 nm hacia el rojo con respecto a la primera banda (*Figura 108*). Esto confirma de manera inequívoca la presencia de unidades de ftalocianina en todas las muestras Pc-SWNT. Es importante resaltar el hecho de que el patrón general de la fluorescencia en todas las muestras se asemeja al mostrado para las ftalocianinas de referencia; en otras palabras, a pesar de estar unidas a los SWNT, las Pcs mantienen su integridad electrónica.



*Figura 108. Espectro de fluorescencia para los derivados **41** y **44** en THF a temperatura ambiente, con absorción ajustada a la longitud de onda de excitación (650 nm).*

Los espectros de fluorescencia resueltos en el tiempo no consiguieron demostrar la desactivación del estado excitado singlete de las ftalocianinas, pues la escala de tiempos del equipo (100 ps) no se adapta a la cinética de desactivación de la fluorescencia. Así pues, para estudiar los fenómenos fotofísicos implicados, se realizaron espectros de absorción de estados transitorios en la escala de los femto- (excitación en torno a 660 nm) y nanosegundos (excitación a 532 nm). Para las ftalocianinas de referencia, se observa la inmediata formación del estado excitado singlete característico en la región de 600-700 nm, que es la imagen especular de la absorción del estado fundamental, además de nuevos estados transitorios en la región del rojo y del azul (470 - 490 nm en cada caso). El estado excitado singlete de las ftalocianinas sufre un proceso de cruce entre sistemas, con una cinética de decaimiento lenta, diferente en cada caso, que da lugar al correspondiente estado triplete. En la *Figura 109* se puede ver la imagen del espectro del estado triplete para la ftalocianina de referencia **27**, no observándose ninguna absorción apreciable por encima de 700 nm.



*Figura 109. Espectro de absorción diferencial (visible e infrarrojo cercano) obtenido mediante fotólisis flash (532 nm) en la escala de nanosegundos de disoluciones de $\sim 1.0 \times 10^{-5}$ M de **27** en DMF saturada en nitrógeno, con un tiempo de retardo de 50 ns a temperatura ambiente. Las variaciones en el espectro reflejan las características del estado excitado triplete de **27**.*

Tras la fotoexcitación de los ensamblados Pc-SWNT, se detectaron huellas dactilares del estado singlete de la ftalocianina de referencia correspondiente. Sin embargo, en lugar de sufrir un cruce entre sistemas lento, los estados excitados singlete decaen con velocidades en torno a 10^{10} s⁻¹, de lo que se deduce que existe un acoplamiento electrónico entre las dos unidades electroactivas. Así, tras el decaimiento del estado singlete, se registraron una serie de máximos y mínimos (*Figura 110*). Los máximos corresponden a las huellas dactilares de las ftalocianinas catión radical

formadas, mientras que los mínimos están relacionados con las bandas van Hove observadas en el estado fundamental, que desaparecen tras el proceso de transferencia electrónica.

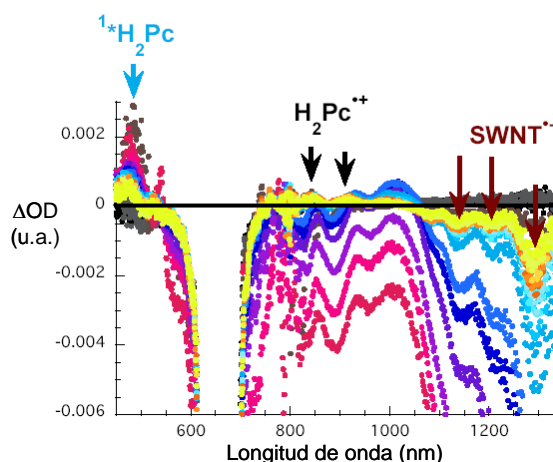


Figura 110. Espectro de absorción diferencial (infrarrojo cercano) obtenido tras fotólisis flash (660 nm) en la escala de femtosegundos para el sistema H_2Pc -SWNT **38** en THF saturado de nitrógeno, con un tiempo de retardo de entre 0 y 50 ps a temperatura ambiente.

Aparecen implícitas nuevas bandas de conducción de electrones (causadas por la Pc fotoexcitada), desplazando las transiciones a menores energías. Esta observación se ve apoyada por la comparación del espectro del estado fundamental y el reducido. Como muestra la Figura 111, las bandas van Hove se desplazan hacia el rojo.

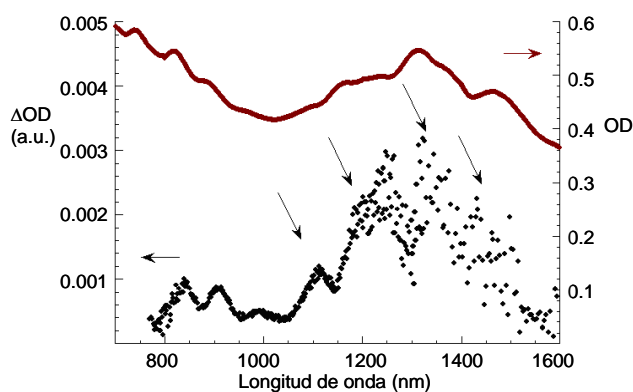
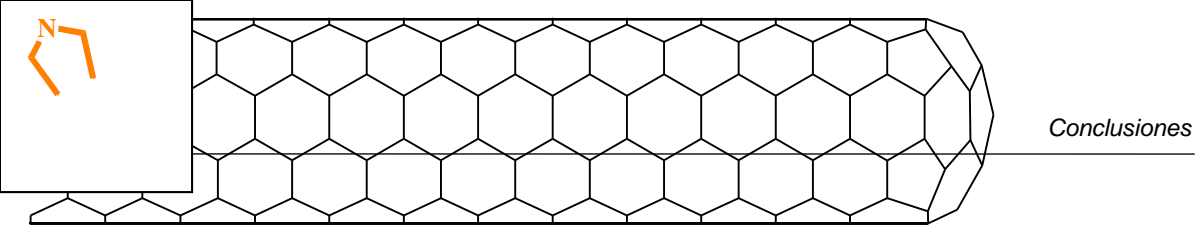


Figura 111. Espectros absolutos del estado fundamental (superior) y reducido (inferior) para el sistema $ZnPc$ -SWNT **31** en THF.

Con todo ello, se puede deducir que la fotoexcitación de los sistemas Pc-SWNT va seguida de un proceso de transferencia electrónica rápido de la ftalocianina al nanotubo. La velocidad de decaimiento en cada caso (en la escala de nanosegundos) refleja la vuelta al estado fundamental por parte del par ion radical, cuyo tiempo de vida (como se desprende del análisis de varias longitudes de onda bajo condiciones unimoleculares) es de 7×10^{-7} s para el sistema **31**, mientras que para el sistema **38** resulta ser de 3×10^{-7} s. Estos valores tan similares en los tiempos de vida indican que la modificación tanto en el espaciador como en las ftalocianinas empleados, no tiene una gran influencia en el proceso de separación de carga en los sistemas covalentes estudiados **31** y **38**.

En la actualidad se están llevando a cabo estudios fotofísicos de los ensamblados ftalocianina – nanotubo unidos mediante interacción no covalente (**48**, **49**). Asimismo, se están preparando dispositivos fotovoltaicos orgánicos en los que el ensamblado ZnPc-SWNT (**44**) es la especie fotoactiva.

Como conclusión se puede afirmar que los nanotubos sirven como sistema aceptor en los ensamblados Pc-SWNT. A pesar de que el número de ftalocianinas estimado por átomo de carbono difiere de un caso a otro, el proceso de transferencia fotoinducida tiene lugar en todos ellos. El bajo grado de funcionalización permite conservar la estructura electrónica de los nanotubos, como demuestran los experimentos de absorción del estado fundamental y el estado excitado. Todas estas características convierten a este tipo de ensamblados en sistemas prometedores para la conversión de la energía solar en eléctrica.



2.3. Conclusiones

Se han preparado ensamblados ftalocianina-nanotubo unidos mediante interacciones covalentes y no covalentes, empleando espaciadores de diferente naturaleza.

La cicloadición 1,3-dipolar de iluros de azometino sobre las paredes de los nanotubos ha resultado ser una buena herramienta en la obtención de ensamblados ftalocianina-nanotubo unidos covalentemente, que ha llevado a la obtención de los derivados ZnPc-SWNT (**30**), ZnPc-SWNT (**31**) y H₂Pc-SWNT (**38**).

La arilación de tipo Pschorr sobre las paredes de los nanotubos seguida de *click chemistry* ha permitido obtener el ensamblado ZnPc-SWNT (**44**) con un elevado grado de funcionalización.

Se han sintetizado ftalocianinas unidas a derivados de pireno (**46** y **47**) que posteriormente se han empleado para decorar las paredes de nanotubos y así formar ensamblados no covalentes.

Todos estos ensamblados se han estudiado, o están siendo objeto de estudio, como sistemas dador-aceptor para la conversión de la luz solar en energía, donde los nanotubos actúan como especiesceptoras, mientras que las ftalocianinas lo hacen como especies dadoras. Los sistemas estudiados han revelado la formación de estados de separación de carga fotoinducidos con tiempos de vida que dependen del espaciador empleado, así como de la naturaleza de la ftalocianina.