

UNIVERSIDAD MIGUEL HERNÁNDEZ DE ELCHE

INSTITUTO DE BIOINGENIERÍA

Área de Química Orgánica

Perilenodiimidias: Reactividad y Aplicaciones como Sensores de Explosivos y en Dispositivos Láser

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR PRESENTADA POR:

Nathalie Zink Lorre

Bajo la dirección de:

Dr. Fernando Fernández Lázaro

Dr. Enrique Font Sanchis

Elche, 2017



Dr. Fernando Fernández Lázaro, Catedrático del área de Química Orgánica, y **Dr. Enrique Font Sanchis**, Profesor titular del área Química Orgánica, pertenecientes ambos al Departamento de Farmacología, Pediatría y Química Orgánica de la Universidad Miguel Hernández de Elche.

CERTIFICAN:

Que el presente trabajo titulado: **“Perilenodiimidias: Reactividad y Aplicaciones como Sensores de Explosivos y en Dispositivos Láser”**, el cual constituye la memoria que presenta la licenciada Nathalie Zink Lorre para optar al Grado de Doctor por la Universidad Miguel Hernández de Elche, ha sido realizado bajo su dirección en el Instituto de Bioingeniería, cumpliendo todos los requisitos necesarios.

Y para que conste, expiden y firman el presente certificado en Elche a 10 de Mayo de 2017.

Fdo: Dr Enrique Font Sanchis

Fdo.: Dr. Fernando Fernández Lázaro

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

HACE CONSTAR:

Que da su conformidad a la lectura de la tesis doctoral presentada por Nathalie Zink Lorre, titulada **“Perilenodiimidias: Reactividad y Aplicaciones como Sensores de Explosivos y en Dispositivos Láser”**, que se ha desarrollado dentro del programa de Doctorado de Bioingeniería de este instituto, bajo la dirección del Dr. Fernando Fernández y el Dr. Enrique Font Sanchis.

Lo que firmo en Elche, a instancias de la interesada y a los efectos oportunos, a 10 de Mayo de 2017.

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

AGRADECIMIENTOS:

*A mis directores **Fernando y Enrique**... Porque sin vosotros no habría trabajo que escribir. Gracias por vuestras ideas, ayuda y soluciones a los problemas. Por vuestra paciencia y buen humor.*

Fernando, mucha química, mucha ciencia, pero también muchas historias y anécdotas. Has sido un gran director de tesis y siempre has mirado por mí. Cuanto hemos sufrido, y me parece que seguiremos sufriendo, por mis publicaciones, pero lo importante es que al final siempre sale el sol.

Enrique, contigo empezó mi aventura por el laboratorio. Me enseñaste a desenvolverme y a descifrar incógnitas. Te he echado de menos en este último tramo. Espero que te guste como ha quedado todo.

*A **Ángela**, por esa primera entrevista, por darme la oportunidad de conocer el trabajo en investigación con esa beca de colaboración. Si me llegan a decir cuando empecé la licenciatura que acabaría haciendo un doctorado en química, no me lo hubiese creído. Tanto tu como Fernando habéis tenido mucha fe en mí y eso es algo que tendré siempre presente. Ahora se presentan nuevos retos y daré lo mejor de mí para que salgamos airosos.*

A mis compañeros de laboratorio... Ana, Conchi, Luis, Javi y Julio. Grandes profesores a los que puedo acudir, amplio surtido de conocimientos del que espero sacar buen provecho. Me alegra contar con vosotros.

A David, ¡cuántas horas hemos pasado juntos! Musiquita, risas, algún video chorra y perilenos, muuuchos perilenos, tantos que nos llevaron a saltar de un avión. A los del “otro lado” Jorge y Desi, por las meriendas para descansar, por las incursiones para “sustraer” material y por los buenos momentos en general. Félix, Laura, Ana y Adrián, los últimos en llegar, pero creo ya sabéis donde os habéis metido... Ánimo que el camino es largo, pero tiene su recompensa. A Belén, ¿qué haríamos sin ti? Siempre estás en todo: pendiente de si nos falta algo, pidiendo musiquita para pinchar las masas con alegría, regañándonos cuando nos dejamos cosas por ahí... ¡Si hasta sufres tu más que nosotros cuando no obtenemos los resultados que esperamos! A Sara y Vicente, se os echa de menos por el laboratorio, nos acordamos mucho de vosotros, sobre todo cuando se rompe algo y aprovechamos para culparos jeje.

Seis años dan para mucho, y la vez, para muy poco.

*Al **Dr. Tomás Torroba** de la Universidad de Burgos. Gracias por darme la oportunidad de realizar una estancia durante mi tesis. Fueron dos meses intensos en los que aprendí mucho y conocí a gente maravillosa.*

*Al grupo del **Dr. Juan P- Martínez Pastor** por el trabajo en común y las medidas realizadas en su laboratorio.*

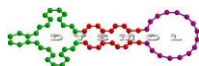
A mi familia... Mamá ¡uno más!, hace tiempo que te marchaste y no he podido compartir contigo mis logros y mis derrotas. Sé que confiabas en mí, que sabría defenderme y salir adelante. Por ti cae una lágrima sobre ésta página.

Richard, hermanito, tardaste muchos años en llegar, pero sin duda fuiste la mayor alegría que he tenido. Últimamente no está siendo fácil, pero espero que encuentres tu camino y este te vuelva a acercar a mí. No sabes cuánto te quiero.

Papá, siempre me has dado lo mejor y me has apoyado en todo, pero lo más importante es lo que te preocupas por mí y porque sea feliz. Te quedaste solo ante las riendas, pero nos has sabido guiar a través de las adversidades.

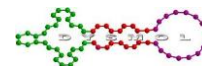
***A mi marido...** cuando nos conocimos yo ya había iniciado esta aventura y has sabido sobrellevar, más o menos, mis épocas de estrés y altibajos. Sabes te quiero con locura y que esto no sería lo mismo sin ti. Sin duda el recuerdo más bonito de estos años es nuestra boda. Doy gracias por tenerte a mi lado para iniciar una nueva etapa.*





ÍNDICE

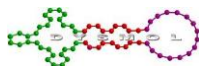
LISTA DE ABREVIATURAS, ACRÓNIMOS Y SÍMBOLOS.....	V
INTRODUCCIÓN.....	1
1 Perilenodiimidas.....	5
1.1. Estructura de los derivados de perilenodiimida.....	6
1.2. Química de las perilenodiimidas.....	7
1.2.1. Perilenodiimidas de primera generación.....	7
1.2.2. Perilenodiimidas de segunda generación.....	7
1.2.3. Perilenodiimidas de tercera generación.....	9
1.3. Propiedades físicas de las perilenodiimidas.....	10
1.3.1. Absorbancia y fluorescencia.....	10
1.3.2. Propiedades redox.....	13
1.3.3. Propiedades estructurales.....	13
Capítulo 1: Expansión transversal de PDI.....	15
1 Expansión del núcleo aromático de las perilenodiimidas.....	17
1.1. Propiedades ópticas de las perilenodiimidas π expandidas.....	18
1.2. Estructura electrónica.....	20
2. Aplicaciones.....	22
3. Antecedentes.....	25
3.1 Cicloadición sobre perileno.....	25
3.2. Cicloadición sobre perilenodiimida.....	26
3.3. Generación de arinos.....	30
4. Objetivos.....	32
5. Discusión y Resultados.....	34
5.1. Obtención de PDI expandidas transversalmente.....	34
5.1.1. Aminobenzotriazol.....	34
5.1.2. Sal de diazonio.....	36
5.1.3. Triflato de <i>o</i> -(trimetilsilil)fenilo.....	38
5.2. Generalización del método a bencinos funcionalizados.....	43



5.2.1. Ácido 4-yodoantranílico.....	43
5.2.2. Ácido 3-amino-2-naftóico.....	45
5.2.3. Ácido 4-trifluorometilantranílico.....	47
5.2.4. Ácido 2-aminotereftálico.....	48
5.2.5. Trifluorometanosulfonato de 1H-4-trimetilsililindol-5-ilo.....	49
5.2.6. Triflato de 2-cloro-6-(trimetilsilil)fenilo.....	50
5.3. Extensión del método a PDI funcionalizadas en orto.....	51
6. Resumen y Conclusiones.....	54
7. Datos experimentales.....	55

Capítulo 2: Funcionalización de la PDI mediada por iones fluoruro: Reacción sobre PDI no sustituidas y sobre PDI halogenadas.....81

1. Interacción entre la perilendiimida y los aniones fluoruro.....	83
2. Funcionalización de PDI a partir de derivados halogenados.....	88
2.1. Obtención de PDI funcionalizadas en bahía.....	88
2.1.1. Reactividad de las <i>b</i> -Br ₂ PDI.....	90
2.1.2. Reactividad de las <i>b</i> -Cl ₄ PDI.....	91
2.2. Obtención de PDI funcionalizadas en orto.....	92
3. Propiedades de <i>b</i> -(RO) _n PDI y <i>b</i> -(RS) _n PDI.....	94
3.1. Absorción y fluorescencia.....	94
3.2. Propiedades Redox.....	97
3.3. Particularidades de los isómeros 1,6 y 1,7.....	98
4. Propiedades de las PDI tetrasustituidas en orto y en bahía.....	99
5. Antecedentes.....	102
6. Objetivos.....	103
7. Discusión y Resultados.....	105
7.1. Artículo 1: “Easy and mild fluoride-mediated direct mono- and dialkoxylation of Perylenediimides”, <i>Dyes and Pigments</i> 2016 , 127, 9.....	107
7.2. Artículo 2: “Direct alkylthio-functionalization of unsubstituted perylenediimides”, <i>Org. Biomol. Chem.</i> , 2016 , 14, 9375.....	149
7.3. Artículo 3: “Fluoride-Mediated Alkoxylation and Alkylthio-Functionalization of Halogenated Perylenediimides”, enviado para su publicación.	191



8. Resumen y conclusiones.....259

Capítulo 3: Síntesis y caracterización de PDI con utilidad como sensores de explosivos.....261

1. Necesidad actual de sensores de explosivos.....263

2. Sensores cromogénicos y fluorogénicos.....264

2.1. Estructura de un sensor.....265

2.2. Principios fotofísicos.....266

2.3. Polímeros vs pequeñas moléculas.....268

3. El triperóxido de acetona.....269

4. Antecedentes.....271

4.1. Sensores de TATP.....271

4.1.1. Sensores colorimétricos.....271

4.1.2. Sensor por cambio de estado.....272

4.1.3. Sensor de fase gas.....273

4.2. PDI como sensores.....274

4.2.1. Sensor fluorogénico.....274

4.2.2. Sensor colorimétrico.....274

4.3. PDI sensible a explosivo.....275

5. Objetivos.....277

6. Discusión y Resultados.....278

6.1. Síntesis de los derivados de PDI.....278

6.2. Selección de la sonda y ajustes de los parámetros.....279

6.3. Valoración de 29a con TATP en disolución.....283

6.4. Valoración de 29a con oxona en disolución.....285

6.4.1. Estudio de la cinética de la exposición de 29a a oxona en disolución.....287

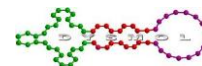
6.5. Valoración de 29a con MCPBA en disolución.....288

6.6. Membranas funcionalizadas con PDI para su aplicación como sensores de TATP.....289

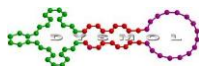
6.6.1. Preparación de las membranas.....290

6.6.2. Valoraciones UV-vis. y fluorescencia de M5-1b y peróxidos.....295

6.6.2.1. Valoración con TATP.....295

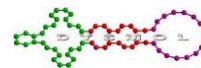


6.6.2.2. Valoración de MCPBA y M5-29b en disolución.....	297
6.6.2.3. Estudio de cinética de M5-29b en disolución en presencia de H ₂ O ₂	299
7. Resumen y Conclusiones.....	300
8. Datos experimentales.....	301
8.1. Caracterización de las membranas.....	301
Capítulo 4: Síntesis de una PDI con sustituyentes en orto y su estudio como medio activo en dispositivos láser.....	313
1. Los láseres y su funcionamiento.....	315
1.1. Medio activo.....	316
1.2. Cavidad resonante.....	318
1.3. Emisión amplificada sin cavidad resonante: emisión espontánea amplificada (ASE).....	320
1.4. Láseres con materiales orgánicos.....	321
2. Antecedentes.....	322
3. Objetivos.....	325
4. Discusión y Resultados.....	326
4.1. Artículo 4: “Efficient Optical Amplification in a Sandwich-Type Active-Passive Polymer Waveguide Containing Perylenediimides” <i>ACS Photonics</i> 2017 , <i>4</i> , 114.....	327
5. Resumen y Conclusiones.....	343

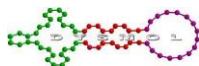


LISTA DE ABREVIATURAS, ACRÓNIMOS Y SÍMBOLOS

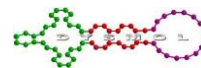
4-NA	4-nitroanilina
5DI	Pentarrilenodiimida
A4	Acrilato de <i>n</i> -butilo
ABS	Absorbancia
ADN	Ácido desoxirribonucleico
ASE	Emisión espontánea amplificada del inglés " <i>amplified spontaneous emission</i> "
BPDI	Benzoperilenodiimida
br	Banda ancha, del inglés " <i>broadband</i> "
CDI	Coronenodiimida
CV	Voltametría cíclica del inglés " <i>cyclic voltammetry</i> "
d	Doblete
DBCDI	Dibenzocoronenodiimida
DBU	1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno
DCM	Diclorometano
dd	Doblete de doblete
DFB	Resonadores difractivos del inglés " <i>distributed feedback</i> "
DFT	Teoría del funcional de la densidad, del inglés " <i>density functional theory</i> "
DMF	<i>N,N</i> -dimetilformamida
DMPA	Ácido 2,2-di(hidroximetil)propanoico
DMS	Sulfuro de dimetilo
DNCDI	Dinaftocoronenodiimida
DMA	Dimetilacetamida
DMPD	<i>p</i> -dimetilaminoanilina



EDS	Espectroscopia de energía dispersiva del inglés <i>“energy-dispersive spectroscopy”</i>
EET	Trasferencia electrónica, del inglés <i>“electronic energy transfer”</i>
EGDMA	Dimetacrilato de etilenglicol
Eox	Potencial de oxidación
Ered	Potencial de reducción
eV	Electronvoltio
FRET	Transferencia de energía por resonancia de fluorescencia, del inglés <i>“Fluorescence resonance energy transfer”</i>
HDI	Hexarilenodiimida
HOMO	Orbital molecular ocupado de mayor energía, del inglés <i>“Highest occupied molecular orbital”</i>
IET	Transferencia electrónica intramolecular, del inglés <i>“intramolecular electron transfer”</i>
IR	Espectroscopia infrarroja
Láser	del inglés <i>“laser”</i> , acrónimo de <i>“Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation”</i>
LCD	Pantalla de cristal líquido, del inglés <i>“liquid cristal display”</i>
LUMO	Orbital molecular desocupado de menor energía, del inglés <i>“lowest unoccupied molecular orbital”</i>
NDI	Naftalenodiimida
NPDI	Naftoperilenodiimida
m	multiplete
M	Molar
MALDI-TOF	Desorción/ionización láser asistida por matriz-tiempo de vuelo, del inglés <i>“matrix asisted laser desorption/ionization-time of flight”</i>
MCl	cloruro de metacrilóilo
MCPBA	Ácido <i>m</i> -cloroperbenzoico
mL	Mililitros



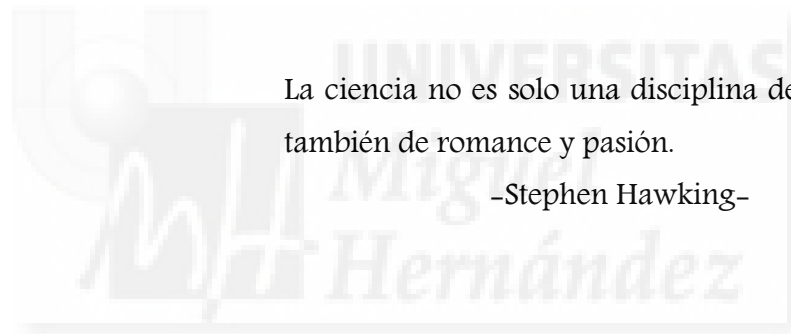
mmol	Milimol
nm	Nanometro
OFET	Transistor orgánico de efecto campo, del inglés “ <i>organic field effect transistor</i> ”
OH-PDI	Hidroxiperilenodiimida
OPV	Célula fotovoltaica orgánica, del inglés “ <i>organic photovoltaic cell</i> ”
PA	Ácido pícrico
PDA	Perilenodianhídrido
PDI	Perilenodiimida
PDI-C6	<i>N,N'</i> -di-(1-hexilheptil)PDI
PET	Transferencia electrónica fotoinducida, del inglés “ <i>photo-induced electron transfer</i> ”
PL	Fotoluminiscencia
PMAMI	Perilenomonoanhidridomonoimida
PMMA	Poli(metacrilato de metilo), del inglés “ <i>poly(methyl methacrylate)</i> ”
PO	PDI <i>orange</i>
ppm	Partes por millón
PS	Poli(estireno sulfonado), del inglés “ <i>poly(sulfonated styrene)</i> ”
QD	Punto cuántico, de inglés “ <i>quantum dot</i> ”
QDI	Cuanterilenodiimida
RMN	Resonancia magnética nuclear
¹³ C-RMN	Resonancia magnética nuclear de carbono-13
¹⁹ F-RMN	Resonancia magnética nuclear de flúor-19
¹ H-RMN	Resonancia magnética nuclear de protón
RT	Temperatura ambiente, del inglés “ <i>room temperature</i> ”
s	Singlete o segundo

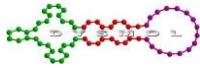


SE	Emisión estimulada, del inglés " <i>stimulated emission</i> "
SEM	Microscopio electrónico de barrido, del inglés " <i>scanning electron microscopy</i> "
sh	Señal ancha o hombro, del inglés " <i>shoulder</i> "
SSP	Porcentaje de hinchamiento, del inglés " <i>solvent-swelling percentage</i> "
TATP	Triperóxido de triacetona, del inglés " <i>triacetone triperoxide</i> "
TBAF	Fluoruro de tetrabutilamonio, del inglés " <i>tetrabutylammonium fluoride</i> "
TEA	Trietilamina
TDI	Terrilenodiimida
TGA	Análisis termogravimétrico, del inglés " <i>thermogravimetric analysis</i> "
THF	Tetrahidrofurano
TNT	2,4,6-trinitrotolueno
UV-vis	Ultravioleta visible
VP	<i>N</i> -vinilpirrolidona
ϵ	Coefficiente de extinción molar
ΔE_{H-L}	Diferencia de energía entre el HOMO y LUMO
λ	Longitud de onda
Φ	Rendimiento cuántico de fluorescencia

La ciencia no es solo una disciplina de razón, sino también de romance y pasión.

-Stephen Hawking-





INTRODUCCIÓN

El desarrollo mundial, y la necesidad de nuevas tecnologías que conlleva, han aumentado la demanda de nuevos materiales que permitan la evolución y el desarrollo sostenible de la sociedad. Hoy en día, uno de los puntos de mayor relevancia consiste en satisfacer las necesidades energéticas de una población creciente tanto en número de individuos como en consumo individual. La mayor parte de las fuentes de energía que se utilizan en la actualidad se basan en la energía química almacenada en combustibles fósiles. Al margen del hecho de que las reservas de estos combustibles son agotables, lo que derivará en un encarecimiento de éstos con el tiempo, y están concentradas en regiones muy concretas, originando situaciones de monopolio, el uso y abuso de los combustibles fósiles está provocando un cambio a nivel medioambiental debido a los efectos negativos de los altos niveles de contaminación. Este cambio origina tanto problemas ecológicos, cambio climático, como problemas sanitarios, aumento en la frecuencia de enfermedades respiratorias. Un número cada vez mayor de grandes ciudades sufre de manera alarmante los efectos de la contaminación y, aunque se tomen medidas conductuales para remediarlo, es evidente que es necesario desarrollar nuevos métodos para obtener la energía que mueve nuestra sociedad.

Por otro lado, la Ciencia de los Materiales es un área multidisciplinar que investiga la relación entre la estructura y las propiedades de los materiales. La posibilidad de modificar las propiedades de la materia hace que se puedan diseñar y sintetizar las diferentes unidades para obtener, en principio, materiales a la carta en función de la aplicación en la que se pretenden utilizar (Figura 1).

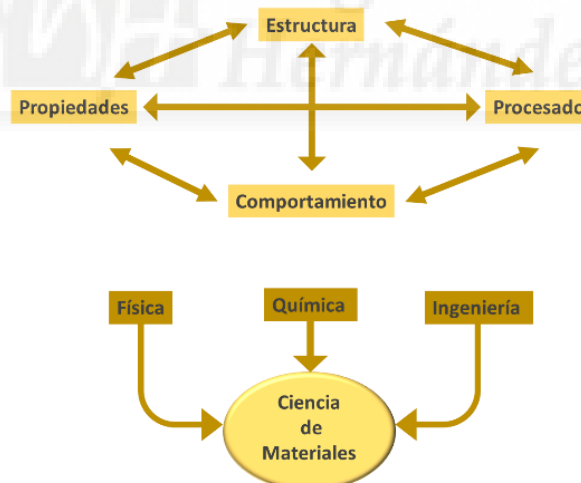
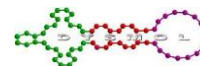


Figura 1: Ciencia de los Materiales.

Evidentemente, la ciencia de materiales no podía permanecer ajena al problema de la generación eficiente de energía barata basada en fuentes renovables. Así, se ha abordado este problema utilizando los sistemas fotosintéticos naturales como modelo para la conversión y almacenamiento de energía solar.¹

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



Dentro de este esquema, el papel de la síntesis orgánica radica en la generación de moléculas que absorban intensamente la luz y que puedan dar lugar a fenómenos de transferencia electrónica fotoinducida.

El empleo de moléculas orgánicas como unidades estructurales y su posterior organización en algún tipo de fase condensada (cristal, cristal-líquido, película fina...) da origen a los “Materiales Moleculares Orgánicos”.² Estos materiales pueden definirse como compuestos orgánicos o metalorgánicos de origen sintético que poseen propiedades físicas no convencionales de tipo fotoquímico, óptico, magnético y/o conductor. Las posibles aplicaciones de estos materiales están determinadas por sus propiedades físicas. Estas propiedades se pueden modular a través de la síntesis orgánica, lo que permite el diseño de moléculas con características específicas como por ejemplo el color de emisión o la zona de absorción.

Con el objetivo de aprovechar eficientemente la energía solar se ha desarrollado materiales moleculares con arquitecturas adecuadas para su estudio como sistemas modelo de la fotosíntesis natural.³

La fotosíntesis está basada en la transferencia de energía fotoinducida entre moléculas, hasta llegar a un centro de reacción donde se obtiene un estado de separación de cargas de vida larga, generado por transferencia de electrones entre moléculas dadoras yceptoras. Este es el proceso que se intenta emular mediante sistemas artificiales simplificados para obtener una corriente de electrones que dé lugar a energía eléctrica utilizable por el hombre.⁴

Actualmente, la mayoría de los paneles solares del mercado están preparados con silicio, ya sea monocristalino o policristalino, que es un material rígido, pesado y costoso. Las moléculas orgánicas son buenas candidatas para sustituir a los actuales materiales porque introducirían ciertas ventajas como por ejemplo, la flexibilidad, la ligereza o el abaratamiento del coste de los dispositivos.

Existen varias arquitecturas de células solares orgánicas descritas en la bibliografía, pero todas tienen en común la utilización de dos tipos distintos de compuestos (ya sean moleculares o polímeros): uno dador de electrones y otro aceptor.

Mientras que hay una enorme variedad de estructuras que han sido empleadas como dadores electrónicos, las sustancias más empleadas como aceptores son, con muchísima diferencia, los derivados de fullereno, especialmente el PC₆₀BM y el PC₇₀BM.⁵ Sin embargo, los derivados de fullereno adolecen de numerosas limitaciones, como su escasa capacidad para absorber luz en el visible (por lo que no contribuyen a la generación de fotocorriente), la dificultad para modificar la posición de sus niveles energéticos, su elevado coste, etc. Esto ha conducido a un interés creciente por otras moléculas aceptoras de electrones. Entre éstas destacan las perilendiimidadas (PDI,

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

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

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

⁵ a) He, Y.; Li, Y. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 1970; b) Zhang, F.; Zhuo, Z.; Zhang, J.; Wang, X.; Xu, X.; Wang, Z.; Xin, Y.; Wang, J.; Wang, J.; Tang, W.; Xu, Z.; Wang, Y. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* **2012**, *97*, 71

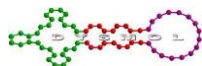


Figura 2) debido a su intensa absorción de luz en el visible, su fotoestabilidad, la facilidad para su funcionalización química, que a su vez modifica las posiciones de su HOMO y su LUMO, y su capacidad aceptora de electrones, que puede llegar a ser similar a la mostrada por los fulerenos.⁶

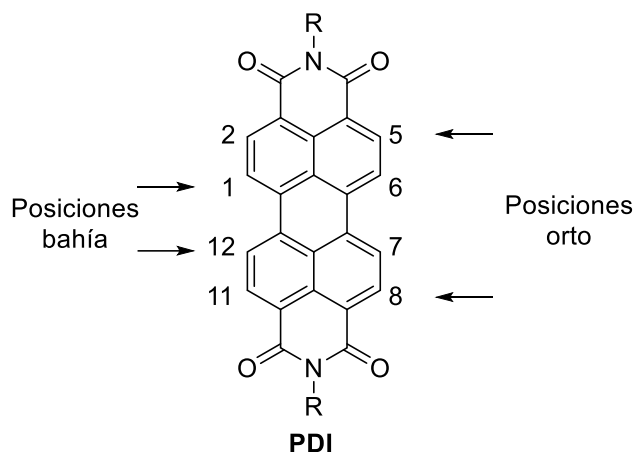


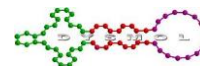
Figura 2: Estructura y numeración de la perilenodiimida.

La necesidad de preparar PDI con un amplio abanico de sustituyentes que permitan la modificación racional de los niveles energéticos nos ha inducido a emplear esta tesis en el desarrollo de nuevas metodologías que faciliten la obtención de estos derivados. Mediante reacciones sencillas no sólo se han obtenido gran variedad de derivados de perilenodiimidias susceptibles de ser usados en dispositivos fotovoltaicos orgánicos, sino que también se han abierto vías novedosas que posibilitarán a otros investigadores la preparación de nuevas PDI.

Sin dejar de lado los materiales moleculares, pero sí la fotosíntesis artificial, otro tema desarrollado en el presente trabajo es la obtención de sensores específicos de explosivos.

En la actualidad, el terrorismo indiscriminado asociado a determinadas ideologías político-religiosas está azotando a buena parte del mundo, disparando el interés por la seguridad ciudadana frente a atentados. Una amenaza terrorista planea permanentemente sobre los medios de transporte masivo y los espectáculos deportivo-culturales con gran afluencia de asistentes, en los que el empleo de un artefacto explosivo originaría un gran número de bajas y pérdidas materiales. Por ello, es importante poder determinar la presencia de sustancias explosivas, para así reducir el riesgo de atentado. A su vez, es importante crear sistemas sencillos y visuales para que puedan implantarse en cualquier escenario y que puedan ser operados por personal con baja cualificación. Una opción efectiva, sencilla y barata está representada por los sensores cromogénicos y fluorogénicos, que sin necesidad de costosos equipamientos, ni procesado, solo con un cambio perceptible al ojo humano, permiten detectar la presencia de las sustancias perseguidas.

⁶ Li, C.; Wonneberger, H. *Adv. Mater.* **2012**, *24*, 613

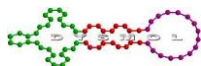


Nuestro grupo se dedica a la síntesis de nuevos cromóforos para el desarrollo de estos dispositivos, por ello en esta tesis doctoral se presentan diversas moléculas aptas para su estudio como sensores fluorogénicos.

Otro tema desarrollado en esta tesis es la aplicación de derivados de PDI en láseres.

Los materiales orgánicos que forman parte de los medios activos en dispositivos láser, ya sean colorantes, semiconductores orgánicos o cristales líquidos, tienen que cumplir una serie de requisitos, tanto a nivel macroscópico (organización molecular), como a nivel molecular (fotoestabilidad, altas eficiencias cuánticas, etc.). Las PDI cumplen en muchos casos estos requisitos y, aprovechando nuestra capacidad para obtener nuevos derivados de estos cromóforos con propiedades determinadas, hemos sintetizado derivados de PDI que han sido estudiados como materiales láser.





1. Perilendiimidias

Las diimidias del ácido perileno-3,4,9,10-tetracarboxílico (PDI) fueron inventadas en 1913 por M. Kardos, que describió la *N,N'*-dimetilPDI⁷. Inicialmente las PDI se usaban como pigmentos industriales debido a una favorable combinación entre insolubilidad y estabilidad migratoria y unas altas estabilidades química y térmica. Además, permitían la obtención de una amplia variedad de colores (Figura 3).⁸

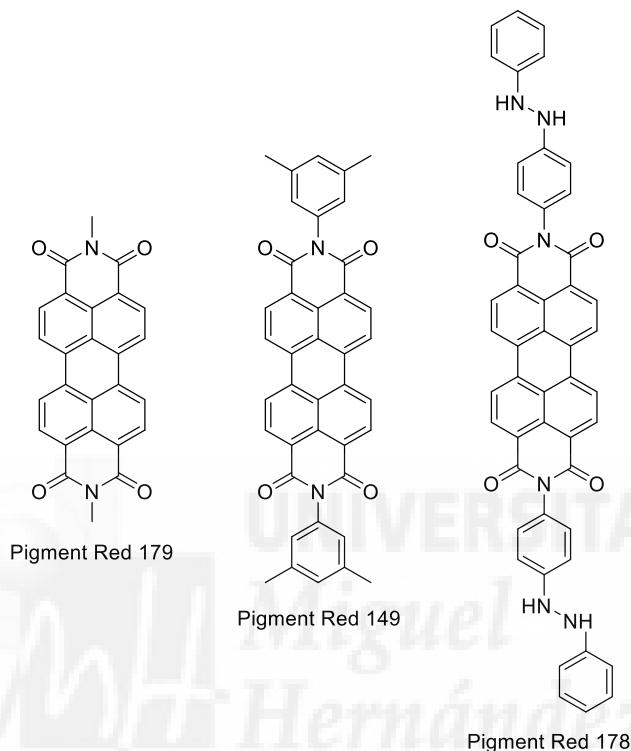


Figura 3: PDI usadas a nivel industrial como colorantes.

Sin embargo, no fue hasta 1959 cuando se descubrieron sus propiedades fluorescentes.⁹ Si a esto le sumamos su gran estabilidad fotoquímica y su carácter aceptor de electrones, nos encontramos con compuestos que son buenos candidatos para ser usados en aplicaciones ópticas y electrónicas, como por ejemplo transistores de efecto campo (*OFET*), células orgánicas fotovoltaicas (*OPV*) o láseres.¹⁰ En muchas de estas aplicaciones está implicada la fácil y reversible reducción de las PDI.¹¹

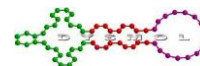
⁷ Kardos, M. Patente alemana, DE276956, 1913

⁸ Herbst, W.; Hunger, K. *Industrial Organic Pigments*, 2nd ed., Wiley-VCH, 1997

⁹ Geissler, G.; Remy, H. Patente alemana, DE1130099, 1959 (*Chem. Abstr.* **1962**, 57, P11346f)

¹⁰ a) Herrmann, A.; Müllen, K. *Chem. Lett.* **2006**, 35, 978; b) Chen, Z.; Lohr, A.; Saha-Möller, C. R.; Würthner, F. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, 38, 564; c) Langhals, H. *Helv. Chim. Acta* **2005**, 88, 1309; d) Ahrens, M. J.; Sinks, L. E.; Rybtchinski, B.; Liu, W.; Jones, B. A.; Giaimo, J. M.; Gusev, A. V.; Goshe, A. J.; Tiede, D. M.; Wasielewski, M. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 8284

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



1.1. Estructura de los derivados de perilenodiimida

El perileno está compuesto, formalmente, por dos unidades de naftaleno unidas por sus posiciones α . Aquel se puede funcionalizar en 12 posiciones: las llamadas *peri*- (3,4,9,10), *bahía* (1,6,7,12) y *orto*- (2,5,8,11). La funcionalización de dichas posiciones se ha ido desarrollando a lo largo de los años, dando lugar a los derivados de PDI de 1^a, 2^a y 3^a generación, respectivamente (Figura 4).⁶

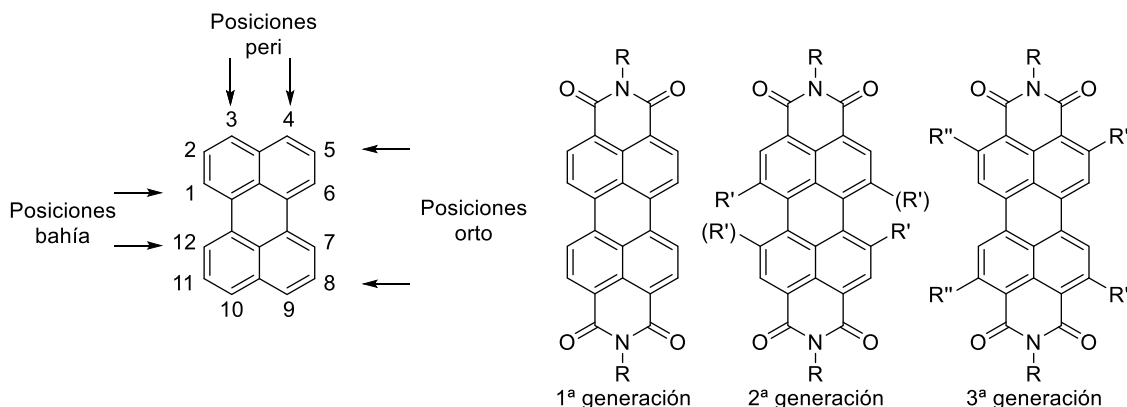
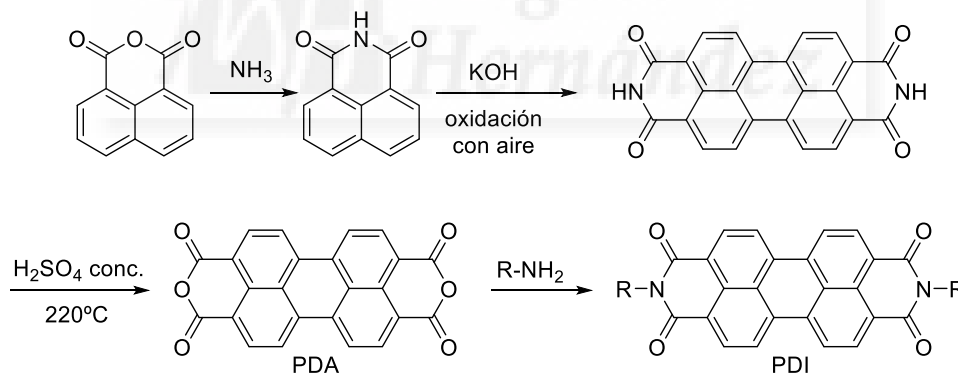


Figura 4: Estructura y numeración del perileno y su posible funcionalización.

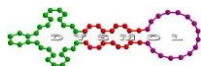
Para la preparación de los diferentes derivados de PDI se parte del anhídrido del ácido perileno-3,4,9,10-tetracarboxílico (PDA). El PDA se obtiene industrialmente mediante el acoplamiento de dos unidades de naftalimida, seguido de una etapa de hidrólisis (Esquema 1).



Esquema 1: Síntesis de una perilenodiimida.

El PDA, que es altamente insoluble, se puede funcionalizar, generalmente con buenos rendimientos, con varias aminas alifáticas y aromáticas, dando lugar a la PDI. A partir de ahí se han desarrollado muchas rutas sintéticas para funcionalizar las PDI y así modificar sus propiedades y aumentar su solubilidad.¹²

¹² Huang, C.; Barlow, S.; Marder, S. R. *J. Org. Chem.* **2011**, *76*, 2386

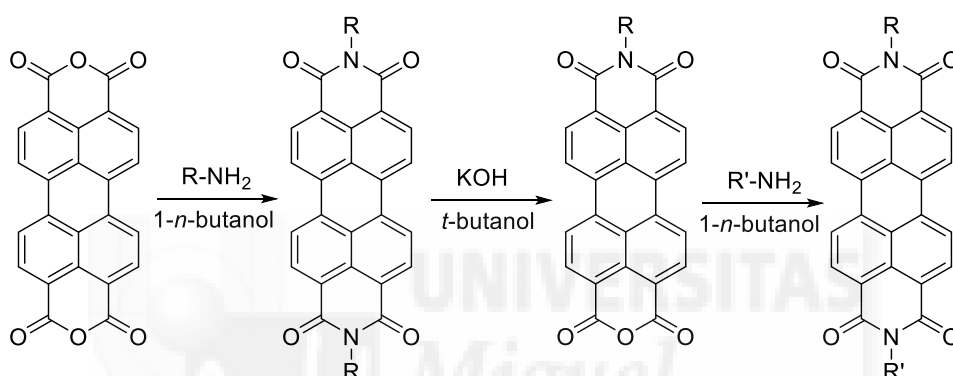


1.2. Química de las perilenodiimidas

1.2.1. Perilenodiimidas de primera generación

El método más común de sintetizar PDI solubles en disolventes orgánicos fue descrito por H. Langhals en 1995 y consistía en funcionalizar las posiciones imida con cadenas ramificadas. Estos grupos limitan el apilamiento π - π de los núcleos aromáticos, favoreciendo así el incremento de solubilidad.^{11, 13}

También se han descrito perilenodiimidas con dos cadenas diferentes en las posiciones imida. Estos compuestos se pueden obtener bien por condensación estadística a partir del PDA, o bien por hidrólisis parcial de la PDI simétrica (obteniendo la perilenomonoanhídrido monoimida, PMAMI), seguida de condensación con la segunda amina elegida (Esquema 2).¹⁴



Esquema 2: Obtención de PDI asimétricas.

A nivel industrial, cuando únicamente se buscaba modificar la apariencia de las PDI, variar el sustituyente de la imida era suficiente. Sin embargo, esas variaciones no bastan cuando se pretende modificar sus propiedades electrónicas como la absorbancia, fluorescencia o la posición de los niveles energéticos.

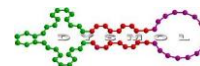
1.2.2. Perilenodiimidas de segunda generación

El descubrimiento del modo de funcionalizar el núcleo de la PDI halogenando las posiciones bahía supuso un gran avance (Esquema 3). Se pueden sintetizar fácilmente 1,6,7,12-tetracloro y 1,7(6)-dibromoperilenodiimidas.¹⁵ Estos compuestos son intermediarios clave para la obtención de una amplia gama de derivados. La introducción de grupos en estas posiciones por un lado modifica la estructura electrónica, y por tanto las propiedades, de la PDI, y por otro aumenta la solubilidad, ya que se encuentran fuera del plano de la PDI y, además, acaban con la planaridad del sistema, lo que disminuye la interacción π - π intermolecular.

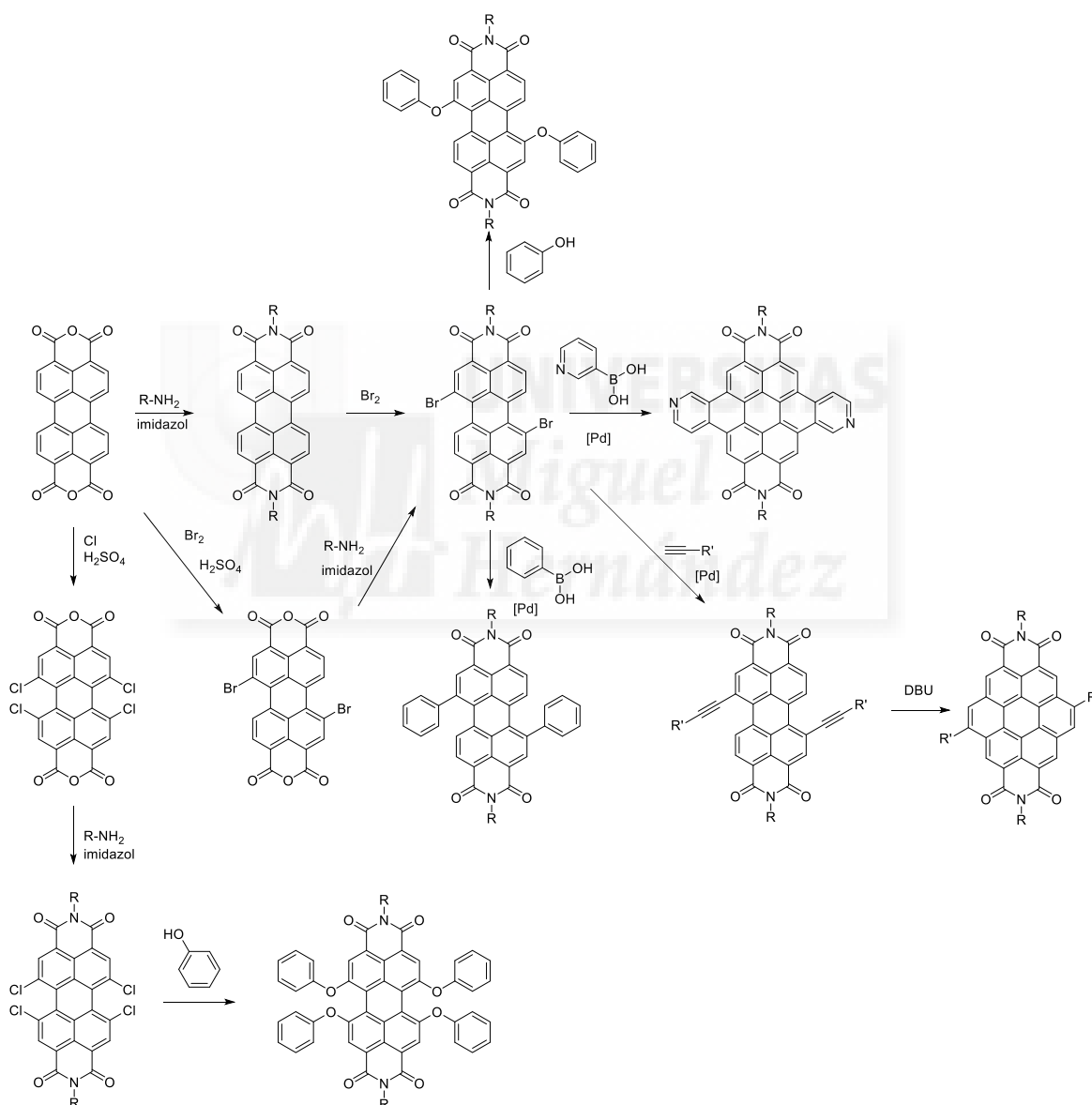
¹³ Langhals, H. *Heterocycles* **1995**, *40*, 477

¹⁴ a) Nagao, Y. *Prog. Org. Chem.* **1997**, *31*, 43; b) Wicklein, A.; Kohn, P.; Ghazaryan, L.; Thurn-Albrecht, T.; Thelakkat, M. *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 2328

¹⁵ a) Syebold, G.; Wagenblast, G. *Dyes. Pigm.* **1989**, *11*, 303; b) Rogovik, V. I.; Gutnik, L. F. *Zh. Org. Khim.* **1988**, *24*, 635



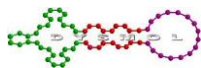
Inicialmente estos compuestos se obtenían mediante la imidación de los derivados halogenados de PDA,¹⁶ pero para los derivados bromados se ha desarrollado una metodología más suave consistente en la bromación directa de la PDI.¹⁷ Esta se da mayoritariamente en las posiciones 1,7, obteniéndose también el isómero 1,6, aunque en bastante menor cantidad. Las dibromoPDI isómeras no son separables por cromatografía en columna, mientras que los derivados disustituídos se separan sólo en algunos casos, dependiendo de la naturaleza de los sustituyentes tanto de las posiciones bahía, como de las posiciones imida. En esta halogenación también aparecen los derivados mono- y tribromados (aunque en menor cantidad) que si se pueden aislar por cromatografía.



Esquema 3: Preparación de PDI con sustituyentes en las bahías.

¹⁶ a) Schmidt, R.; Ling, M. M.; Oh, J.; Winkler, M.; Könemann, M.; Bao, Z.; Würthner, F. *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 3692; b) Fan, L. Q.; Xu, Y. P.; Tian, H. *Tetrahedron Lett.* **2005**, *46*, 4443

¹⁷ Rajasingh, P.; Cohen, R.; Shirman, E.; Shimon, L. J. W.; Rybtchinski, B. *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 5973



Las reacciones de sustitución nucleófila o de acoplamiento C-C catalizado por metal sobre las PDI halogenadas suelen transcurrir con buenos rendimientos (Esquema 3), permitiendo así preparar una gran variedad de derivados en los que se ha podido modular las propiedades electrónicas debido a la diferente interacción de los sustituyentes con el núcleo aromático.

A partir de las dibromoPDI también se pueden obtener expansiones del sistema aromático. Estos compuestos se obtienen en dos pasos, comenzando por un acoplamiento C-C, seguido de la ciclación promovida por luz o por un medio básico¹⁸ (Esquema 3). Curiosamente, estos compuestos, como por ejemplo la coronenodiimida o la dibenzocoronendiimida, presentan un desplazamiento hipsocrómico del máximo de absorción en su espectro de ultravioleta-visible.

Las PDI tetracloradas reaccionan principalmente mediante sustitución nucleófila, como por ejemplo con fenoles,¹⁹ cianuro de cobre (I)²⁰ o fluoruro de potasio²¹ (Esquema 3).

Las PDI sustituidas en las posiciones bahía han sido ampliamente empleadas en la preparación de transistores de efecto campo y células solares orgánicas.¹²

1.2.3. Perilenoindimidas de tercera generación

La funcionalización de las posiciones bahía de la PDI da lugar a la obtención de muchos derivados con propiedades prediseñadas, pero provocan una torsión del núcleo aromático que disminuye la interacción entre las moléculas. Por ello se ha diseñado recientemente otra ruta para funcionalizar la PDI sin distorsionar la planaridad de la molécula, consistente en la funcionalización de las posiciones 2,5,8,11 (llamadas orto), descrita por A. Osuka en 2009, mediante la reactividad selectiva de un catalizador de rutenio. Inicialmente se consiguió la arilación y alcoxilación directa de estas posiciones.²² Estos derivados mostraron propiedades únicas como mejor solubilidad, alta fluorescencia en estado sólido y, sobre todo, la conservación de la planaridad de la PDI que puede ser beneficiosa para su aplicación en dispositivos. La posterior funcionalización de las posiciones orto con ésteres borónicos ofrece muchas posibilidades de síntesis al poder ser sustituidos por halógenos (Esquema 4-a).²³ Posteriormente, en 2010, F. Würthner publicó una PDI completamente funcionalizada con átomos de cloro en las 8 posiciones de su núcleo aromático para su estudio en OFET (Esquema 4-b).²⁴

¹⁸ Avlasevich, Y.; Müller, S.; Erk, P.; Müllen, K. *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 6555

¹⁹ a) Posch, P.; Thelakkat, M.; Schmidt, H. W. *Synth. Met.* **1999**, *102*, 1110; b) Schneider, M.; Müllen, K. *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 352

²⁰ Ahrens, J.; Fuller, M. J.; Wasielewski, M. R. *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 2684

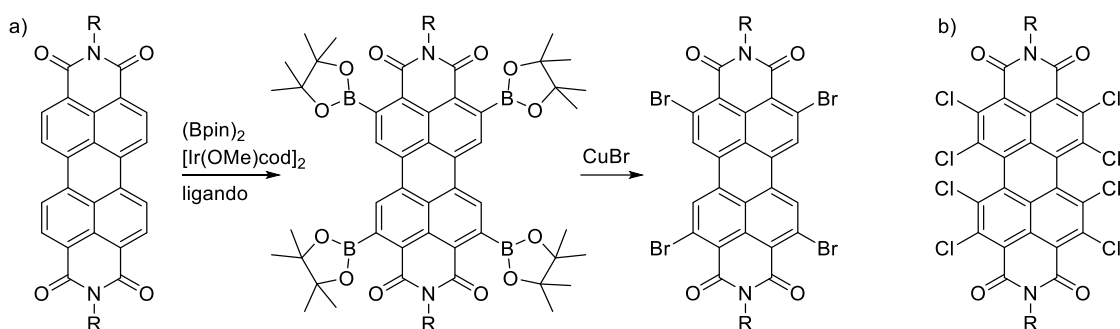
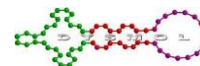
²¹ Würthner, F.; Osswald, P.; Schmidt, R.; Kaiser, T. E.; Mansikkamaeki, H.; Koenemann, M. *Org. Lett.* **2006**, *8*, 3765

²² a) Nakazono, S.; Easwaramoorthi, S.; Kim, D.; Shinokubo, H.; Osuka, A. *Org. Lett.* **2009**, *11*, 5426;

b) Nakazono, S.; Imazaki, Y.; Yoo, H.; Yang, J.; Sasamori, T.; Tokitoh, N.; Cedric, T.; Kageyama, H.; Kim, D.; Shinokubo, H.; Osuka, A. *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 7530

²³ a) Battagliarin, G.; Li, C.; Enkelmann, V.; Müllen, K. *Org. Lett.* **2011**, *13*, 3012; b) Teraoka, T.; Hiroto, S.; Shinokubo, H. *Org. Lett.* **2011**, *13*, 2532

²⁴ Gsanger, M.; Oh, J. H.; Könemann, M.; Hoffken, W.; Krause, A. M.; Bao, Z. N.; Würthner, F. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 740

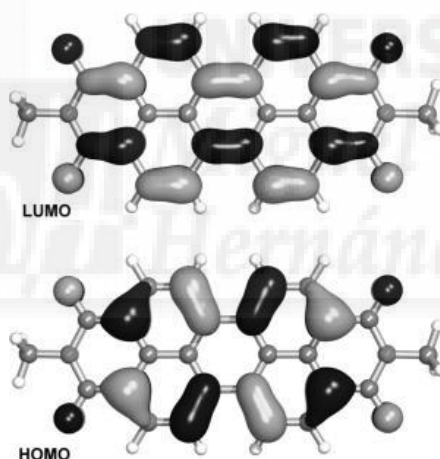


Esquema 4: Funcionalización de las PDI en orto.

1.3. Propiedades físicas de las perilenodiimidias

1.3.1. Absorbancia y fluorescencia

Las PDI obtenidas introduciendo diferentes aminas en las posiciones imida resultaron tener espectros de absorbancia y emisión prácticamente indistinguibles debido a la existencia de nodos en los átomos de nitrógeno de las imidas, tanto en el HOMO como en el LUMO, que provocan el desacoplamiento electrónico entre la PDI y el sustituyente (Figura 5).²⁵

Figura 5: Orbitales HOMO y LUMO de la *N,N'*-dimetilPDI calculados por DFT.

Como ya se ha mencionado anteriormente, este tipo de sustitución reduce la agregación de las PDI, favoreciendo su solubilidad. Estos compuestos presentan intensas bandas de absorción con máximos alrededor de los 525 nm, de ahí su color rojo o naranja, siendo la fluorescencia una imagen especular de la absorbancia (Figura 6). Por norma general, estos compuestos tienen rendimientos cuánticos de fluorescencia (ϕ_f) cercanos a la unidad que no se ven afectados por la presencia de oxígeno, lo que les convierte en buenos patrones para usarlos como referencia a la hora de calcular el ϕ_f de otros compuestos.²⁶ Sin embargo, si los sustituyentes de las imidas no están en el mismo plano que el perileno el rendimiento cuántico disminuye.¹¹

²⁵ Langhals, H.; Demmig, S.; Huber, H. *Spectrochim. Acta* **1988**, *44A*, 1189

²⁶ Langhals, H.; Karolin, J.; Johansson, B. A. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1998**, *84*, 2919

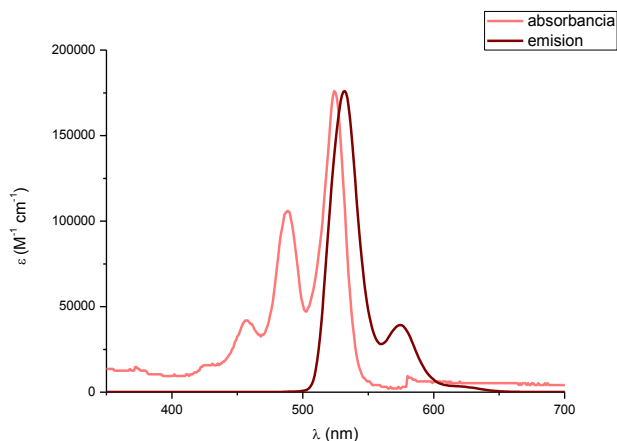
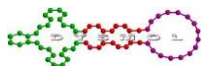


Figura 6: Espectro de absorbancia y de emisión de una PDI sin sustituyentes sobre el anillo aromático.

Se ven cambios más pronunciados cuando se estudian compuestos con sustituyentes dadores de densidad electrónica en las bahías (Figura 7-a). Los desplazamientos van a variar en función del tipo de sustituyente. Generalmente se produce un desplazamiento batocrómico, que será más pronunciado si el grupo es un fuerte dador π . Por ejemplo, las piperidinas provocan un desplazamiento en el espectro de absorción de, al menos, 150 nm con respecto a la PDI sin sustituyentes, así como la aparición de bandas de transferencia electrónica, por lo que el color pasa de rojo a verde. Esta variación del espectro depende también del número de sustituyentes (cuantos más grupos dadores haya mayor será el desplazamiento batocrómico) y de su posición (por ejemplo, las piperidinas en posición 1,7 provocan un desplazamiento mayor que cuando están en 1,6, como se aprecia en la Figura 7b).^{16b}

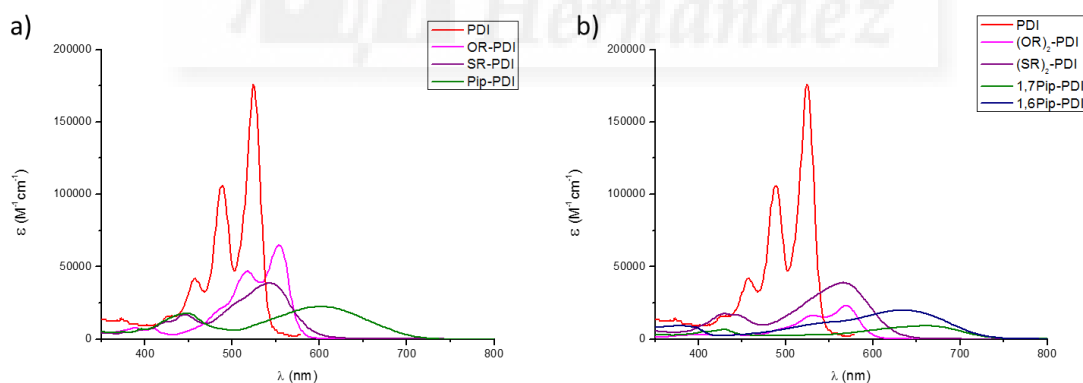
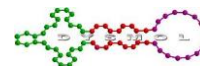


Figura 7: a) Espectros de absorbancia de PDI monosustituidas en posición 1 comparados con una PDI sin sustituir. b) Espectros de absorbancia de PDI disustituidas en posición 1,6(7) comparados con una PDI sin sustituir.

Asimismo, la fluorescencia disminuye considerablemente debido a la presencia de sustituyentes dadores de densidad electrónica, pudiendo llegar a estar completamente suprimida (*quenching*) cuando se introducen grupos amino en la bahía de la PDI.²⁷ La presencia de átomos de halógenos (dadores π débiles) provoca un desplazamiento mucho menor, ya que no hay transferencia de carga significativa,^{16a} manteniéndose el color de la PDI, mientras que su ϕ_f se conserva cercano a la unidad.

²⁷ Zaho, Y.; Wasielewski, M. R. *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 7047



Los derivados π -extendidos de las PDI, como coronenos, dibenzocoronendiimidas (DBCDI) y naftoperilenodiimidas (NPDI), presentan desplazamientos hipsocrómicos y, generalmente, conservan altos rendimientos cuánticos de fluorescencia (Figura 8).²⁸

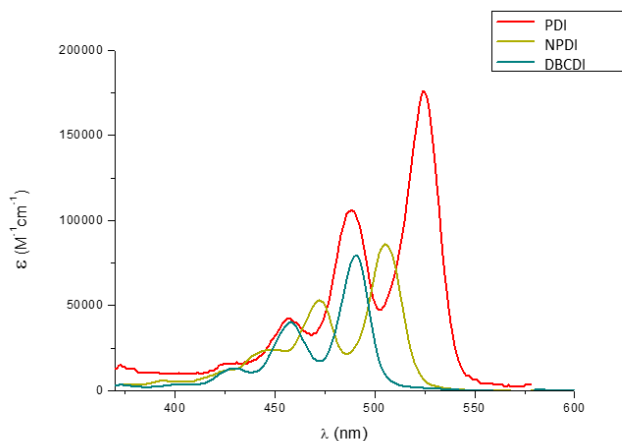


Figura 8: Espectros de absorbancia de análogos π -extendidos de PDI comparados con una PDI sin sustituir.

El tipo de sustituyente en orto también determinará las propiedades ópticas de la PDI (Figura 9). Los máximos de absorción varían entre 505 y 538 nm. La halogenación de estas posiciones provoca un ligero desplazamiento hipsocrómico y la disminución de su ϕ_f hasta la mitad.²⁹ Sin embargo, los grupos dadores, que en bahía provocaban desplazamientos acusados, no tienen ese efecto cuando se encuentran en las posiciones orto. Por ejemplo, los grupos alcoxi, que en bahía provocaban desplazamientos de unos 50 nm y la aparición de bandas de transferencia características, aquí apenas provocan variación en el máximo de absorción. Esto indica que el efecto electrónico entre los sustituyentes en posiciones orto y el núcleo aromático es muy reducido. Sin embargo, la fluorescencia sí se ve afectada, pudiendo llegar a estar totalmente suprimida.^{23a}

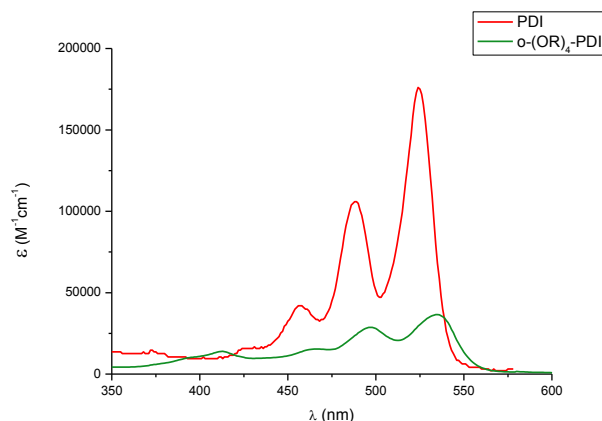
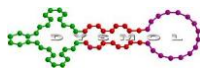


Figura 9: Espectro de absorbancia de una PDI tetrasustituida en orto comparado con una PDI sin sustituir.

²⁸ a) Müllen, S.; Müllen, K. *Chem. Commun.* **2005**, 4045; b) Jiang, W.; Li, Y.; Yue, W.; Zhen, Y.; Qu, J.; Wang, J. *Org. Lett.* **2010**, *12*, 228

²⁹ Battagliarin, G.; Zhao, Y. F.; Li, C.; Müllen, K. *Org. Lett.* **2011**, *13*, 3399



1.3.2. Propiedades redox

Al igual que las propiedades ópticas, las redox se ven influenciadas por el tipo de sustituyente y su posición (Tabla 1).

Las modificaciones en la imida siguen el mismo patrón que anteriormente, esto es, no provocan variaciones significativas en los potenciales redox debido a los nodos presentes.

Tabla 1: Propiedades redox de las PDI según su funcionalización.

	$E_{red\ 2}$	$E_{red\ 1}$	E_{ox1}	E_{ox2}	ref
PDI	-1,21	-0,98	+1,21		30
<i>b</i>-(OPh)₂PDI	-1,29	-1,11	+1.05		31
1,7-pirPDI	-1,46	-1,28	+0,16	+0,23	27, 33
1,7-CNPDI	-0,92	-0,59			20
<i>b</i>-Cl₄PDI	-0,96	-0,77		Irrev.	32
<i>b</i>-(PhO)₄PDI	-1,25	-1,09	+0.8		31
<i>o</i>-Cl₄PDI	-1,06	-0,83			32
<i>o</i>-CN₄PDI	-0,75	-0,38			29
<i>o</i>-(<i>p</i>-MeOPh)₄PDI	-1.35	-1,15			22a

Los sustituyentes aceptores de electrones, como los halógenos o el grupo nitrilo, hacen que la PDI se reduzca más fácilmente (primer potencial de reducción menor) pero que su oxidación sea peor que la de su análogo sin sustituyentes.

En las PDIs con sustituyentes electrón-dadores, como los grupos fenoxilo- o amino cíclicos, la reducción está desfavorecida y la oxidación facilitada.^{11,20,33}

El efecto de los sustituyentes en las posiciones orto es similar a cuando están en las bahías, pero no tan acusado si tomamos como referencia la PDI sin sustituyentes.

1.3.3. Propiedades estructurales

Las PDI son sistemas planos que se agregan mediante interacciones π - π formando cristales.³⁴ Los sustituyentes de las posiciones imida no afectan a la planaridad

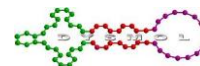
³⁰ Salbeck, J.; Kunley, H.; Langhals, H.; Saalfrank, R. W.; Daub, J. *Chimia*, **1989**, *43*, 6

³¹ Würthner, F.; Thalacker, C.; Diele, S.; Tschierske, C. *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 2245

³² Chen, Z.; Debije, M. G.; Debaerdemaeker, T.; Osswald, P.; Würthner, F. *ChemPhysChem.* **2004**, *5*, 137

³³ Lukas, A. S.; Zaho, Y.; Miller, S. E.; Wasielewski, M. R. *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 1299

³⁴ a) Graser, F.; Hädicke, E. *Liebigs Ann. Chem.* **1980**, 1994; b) Zugenmaier, P.; Duff, J.; Bluhm, T. L. *Cryst. Res. Technol.* **2000**, *35*, 1095



de la molécula, pero si a la forma en la que se empaqueta, por lo que las variaciones de color pueden ser atribuidas a la forma de ordenarse las moléculas. Los enlaces C-C que unen las dos unidades de naftaleno de la PDI permiten la distorsión de la estructura. Esta distorsión es ventajosa para la solubilidad de los compuestos y tiene un fuerte impacto en las fuerzas de atracción intermoleculares tanto en estado sólido como en disolución.³⁵

Las PDI sin sustituyentes en las bahías son moléculas planas que, generalmente, forman agregados de tipo H (apilamiento en columna), donde se suprime la fluorescencia.³⁶ Sin embargo, se han descrito casos de cadenas ramificadas que originan agregados de tipo J (apilamiento deslizado) que presentan altos rendimientos cuánticos cuando tienen sustituyentes en la bahía que limitan la formación de contactos π - π (Figura 10).³⁷

La torsión del núcleo aromático y los enlaces de hidrógeno disminuyen la agregación π - π , por ello la introducción de sustituyentes en la posición bahía favorece el apilamiento tipo J, originando agregados fluorescentes.³⁸

El tamaño del sustituyente también influye en la distorsión del sistema, pudiendo variar de los 4° de torsión para F₂-PDI a los 35° de la Cl₄-PDI.

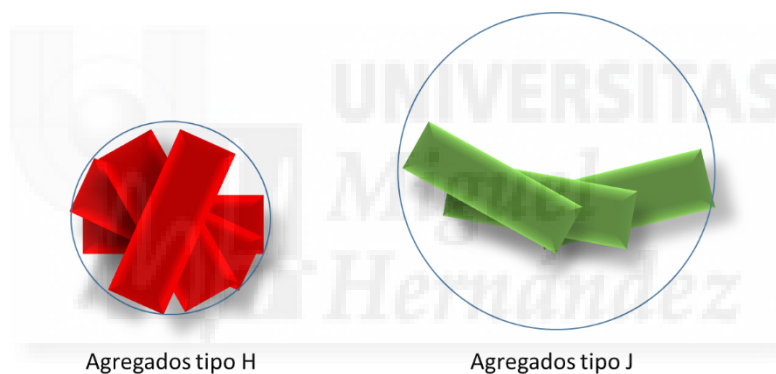


Figura 10: Tipos de agregación supramolecular.

³⁵ Schneider, M.; Hagen, J.; Haarer, D.; Müllen, K. *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 351

³⁶ Zhao, H. M.; Pfister, J.; Settels, V.; Renz, M.; Kaupp, M.; Dehm, V. C.; Würthner, F.; Fink, R. F.; Engels, B. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 15660

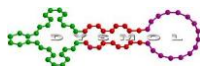
³⁷ a) Ghosh, S.; Li, X. Q.; Stepanenko, V.; Würthner, F. *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 11343; b) Kaiser, T. E.; Stepanenko, V.; Würthner, F. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 6719

³⁸ Zhang, Z.; Zhang, X.; Zhan, C.; Lu, Z.; Ding, X.; He, S.; Yao, J. *Soft Matter* **2013**, *9*, 3089

Capítulo 1:

Expansión transversal de PDI





1. Expansión del núcleo aromático de las perilenodiimidias

Las perilenodiimidias son cromóforos ampliamente estudiados debido a sus particulares propiedades ópticas y electrónicas. Teniendo en cuenta esto y su capacidad para ordenarse supramolecularmente, estamos ante moléculas especialmente interesantes para su empleo en dispositivos fotovoltaicos³⁹, transistores de efecto campo⁴⁰ o dispositivos basados en cristales líquidos.⁴¹

Las propiedades de las perilenodiimidias pueden modularse mediante la modificación de su estructura y, por ello, a lo largo de los últimos años se han desarrollado diversas metodologías sintéticas que permiten obtener perilenodiimidias diferentemente sustituidas con características “a la carta”.

En principio, hay dos estrategias claramente diferenciadas para variar la estructura de las perilenodiimidias. La primera consiste en introducir sustituyentes sobre el esqueleto de la PDI. La segunda radica en la expansión del anillo aromático, tanto a lo largo del eje longitudinal de la molécula (el que la atraviesa de nitrógeno a nitrógeno), como del eje transversal (Figura 1.1). Esta segunda estrategia da lugar a estructuras aromáticas diferentes de la PDI de partida. Así, el aumento de unidades de naftaleno a lo largo del eje longitudinal conduce a los miembros superiores de la familia de los rilenos (terrlenodiimida, quaterrlenodiimida, etc.), mientras que la introducción de anillos aromáticos sobre el eje transversal da origen a los coronenos (coronenodiimida, dibenzocoronenodiimida, etc.). Estos derivados tienen propiedades muy interesantes para aplicaciones tanto biológicas⁴² como optoelectrónicas.⁴³

³⁹ a) Dittmer, J. J.; Marseglia, E. A.; Friend, R. H. *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 1270; b) Shin, W. S.; Jeong, H.; Kim, M.; Jin, S.; Kim, M.; Lee, J.; Lee, J. W.; Gal, Y. *J. Mater. Chem.* **2006**, *16*, 384

⁴⁰ a) Jones, B. A.; Ahrens, M. J.; Yoon, M.; Facchetti, A.; Marks, T. J.; Wasielewski, M. R. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2004**, *43*, 6363; b) Jones, B. A.; Facchetti, A.; Wasielewski, M. R.; Marks, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 15259

⁴¹ a) Rohr, U.; Schlichting, P.; Böhm, A.; Gross, M.; Meerholz, K.; Bräuchle, C.; Müllen, K. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1998**, *37*, 1434; b) Pisula, W.; Kastler, M.; Wasserfallen, D.; Robertson, J. W. F.; Nolde, F.; Kohl, C.; Müllen, K. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, *45*, 819; c) Wicklein, A.; Lang, A.; Muth, M.; Thelakkat, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 14442

⁴² a) Franceschin, M.; Alvino, A.; Casagrande, V.; Mauriello, C.; Pascucci, E.; Savino, M.; Ortaggi, G.; Bianco, A. *Bioorg. Med. Chem.* **2007**, *15*, 1848; b) Franceschin, M.; Alvino, A.; Ortaggi, G.; Bianco, A. *Tetrahedron Lett.* **2004**, *45*, 9015

⁴³ a) Zhan, X.; Facchetti, A.; Barlow, S.; Marks, T. J.; Ratner, M. A.; Wasielewski, M. R.; Marder, S. R. *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 268; b) Pollard, A. J.; Perkins, E. W.; Smith, N. A.; Saywell, A.; Goretzki, G.; Phillips, A. G.; Argent, S. P.; Sachdev, H.; Müller, F.; Hüfner, S.; Gsell, S.; Fischer, M.; Schreck, M.; Osterwalder, J.; Greber, T.; Berner, S.; Champness, N. R.; Beton, P. H. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2010**, *49*, 1794; c) Holtrup, F.; Müller, G.; Quante, H.; Feyter, S.; Schryver, F. C.; Müllen, K. *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 219; d) Geerts, Y.; Quante, H.; Platz, H.; Mahrt, R.; Hopmeier, M.; Böhm, A.; Müllen, K. *J. Mater. Chem.* **1998**, *8*, 2357; e) Cotlet, M.; Vosch, T.; Habuchi, S.; Well, T.; Müllen, K.; Hofkens, J.; Schryver, F. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 9760

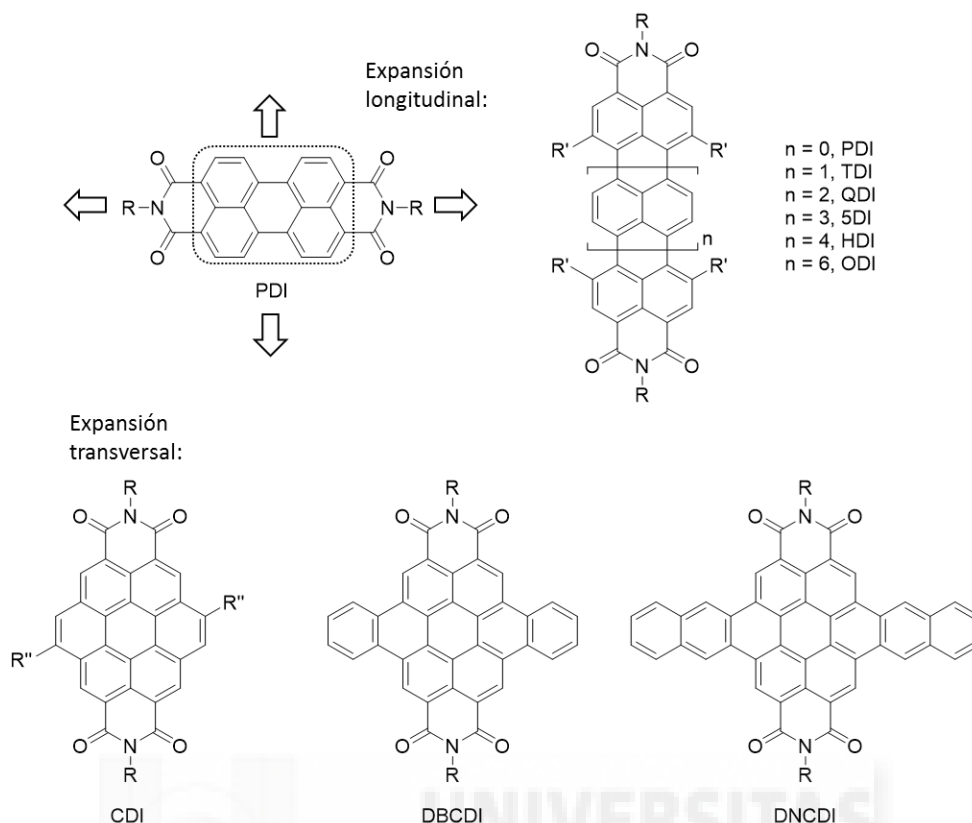
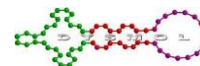


Figura 1.1: Ejemplos de extensión longitudinal y transversal de la conjugación de las PDI.

1.1. Propiedades ópticas de las perilenodiimidas π expandidas

La expansión de la conjugación de las PDI a lo largo del eje longitudinal produce el esperable desplazamiento batocrómico del espectro de absorción. Sin embargo, los derivados de coronenodiimida (CDI) y dibenzocoronenodiimida (DBCDI), obtenidos por el aumento de la conjugación en el eje transversal, presentan altos coeficientes de extinción molar (ϵ) en la región de los amarillos (Figura 1.2). Este hecho es muy interesante, pues la estabilidad de los fluoróforos a menudo aumenta con el tamaño del sistema aromático, lo que a su vez conduce a absorciones (y emisiones) a mayores longitudes de onda.⁴⁴ En este caso, sin embargo, tendríamos moléculas de mayor conjugación pero que emiten a longitudes de onda menores, con las que se podrían obtener dispositivos que emitieran, por ejemplo, en el verde o en el azul⁴⁵ (el coroneno sin sustituyentes se ha utilizado como dopante en diodos emisores de luz azules).

⁴⁴ Avlasevich, Y.; Müller, S.; Erk, P.; Müllen, K. *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 6555

⁴⁵ Rohr, U.; Kohl, C.; Müllen, K.; van de Craats, A.; Warman, J. J. *Mater. Chem.* **2001**, *11*, 1789

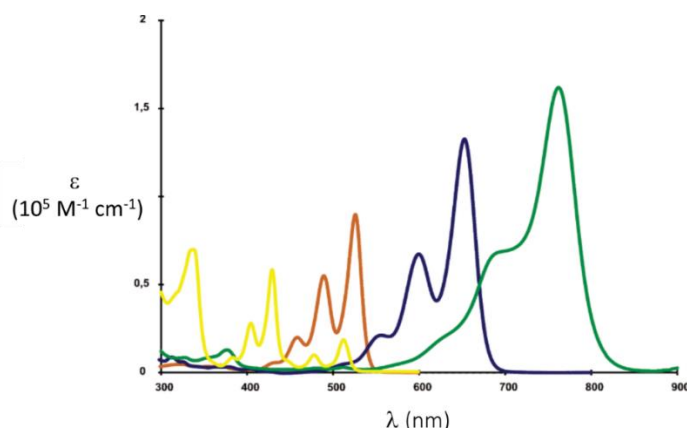
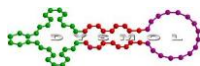


Figura 1.2: Espectros de absorción de: CDI (amarillo), PDI (naranja), TDI (azul) y QDI (verde).⁴⁶

Las CDI muestran una absorción desplazada hipsocrómicamente de 20 a 100 nm frente a la PDI. Presentan máximos de absorción a 511 nm (de baja intensidad) y a 428 nm (de alta intensidad), lo que les confiere el color amarillo.

La expansión adicional de este sistema a DBCDI desplaza la absorción hacia longitudes de onda mayores, aunque sigue siendo un compuesto amarillo. Esto se debe a que no presenta absorción residual más allá de los 500 nm (Figura 1.3). Tienen absorciones adicionales alrededor de los 370 nm debido a su sistema π extendido. Todos estos derivados conservan las bandas de transición vibrónicas π - π^* y altos coeficientes de extinción molar (ϵ).

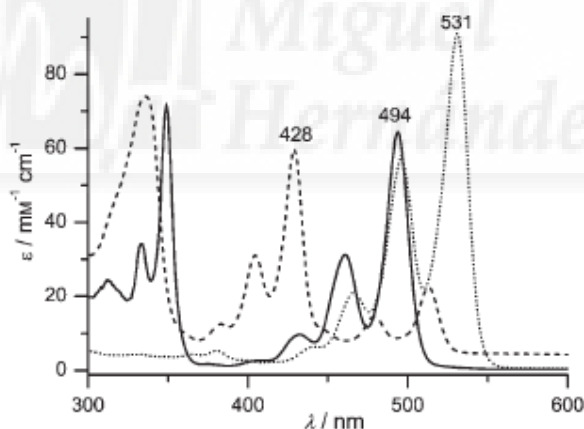


Figura 1.3: Espectros de absorción de CDI (línea discontinua), DBCDI (línea continua) y PDI (línea punteada).⁴⁷

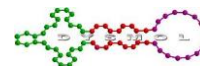
También muestran altos rendimientos cuánticos de fluorescencia y se ha observado fluorescencia en estado sólido.⁴⁸

La estabilidad fotoquímica de las DBCDI es mayor que la de las CDI. Seguramente se deba a que los enlaces entre las posiciones 5,6 y 11,12 forman parte de otro sistema aromático en el caso de las DBCDI, mientras que en las CDI tienen carácter de doble enlace y las hace menos estables.⁴⁴

⁴⁶ Imagen extraída de: *Chem. Mater.* **2006**, *13*, 3715

⁴⁷ Imagen extraída de: *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 6555

⁴⁸ Langhals, H.; Kirner, S. *Eur. J. Org. Chem.* **2000**, 365



1.2. Estructura electrónica

Las propiedades ópticas de estos derivados pueden explicarse a través del estudio de sus estructuras electrónicas. El LUMO se ve generalmente poco afectado por la expansión longitudinal de la aromaticidad (TDI, QDI); sin embargo, el HOMO aumenta su contenido energético cada vez que se añade una unidad de naftaleno. Esto conlleva una disminución de la diferencia de energía HOMO-LUMO, ΔE_{H-L} (equivalente al término *gap* en la literatura anglosajona).⁴⁹

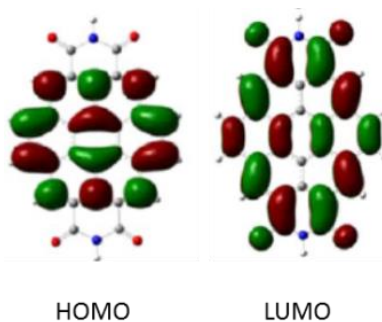


Figura 1.4: Orbitales moleculares de una CDI

Esto no ocurre en las CDI o en las DBCDI. En este caso, el HOMO (Figura 1.4) disminuye su contenido energético, haciendo que aumente el ΔE_{H-L} (Tabla 1.1). Teniendo en cuenta que, como se ha visto anteriormente, las CDI muestran una combinación entre las bandas de absorción de una PDI y las de un coroneno, se podría decir que hay una “combinación” del HOMO del coroneno y del LUMO de la PDI.⁴⁴

Cuanto más extenso sea el sistema policíclico, mayor será la movilidad de los transportadores de carga y, por tanto, una mejor eficiencia en dispositivos sería esperable. Además, mediante la adecuada selección de sustituyentes en estos sistemas se pueden conseguir tanto materiales ricos en densidad electrónica, como materiales muy deficientes en electrones. Por ello, y teniendo en cuenta que los derivados de coroneno y dibenzocoroneno presentan altos rendimientos cuánticos de fluorescencia, la obtención de nuevos materiales basados en estas estructuras permitirá, previsiblemente, obtener dispositivos con muy buenos resultados fotovoltaicos o electroluminiscentes.

⁴⁹ Adachi, M.; Nagao, Y. *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 662

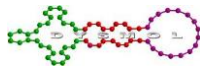
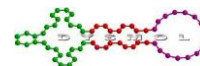


Tabla 1.1: Propiedades de los derivados de PDI en función de la expansión de anillo.

	$\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ ($\log \epsilon$)	$E_{\text{LUMO}}/\text{eV}$	$E_{\text{HOMO}}/\text{eV}$
coroneno		-1.41	-5.45
PDI	458 (4.1) 489 (4.5) 525 (4.7)	-3.86	-5.86
CDI	397 (4.4) 421 (4.7) 494 (4.2)	-3.62	-6.08
DBCDI	460 (4.5) 494 (4.4)	-3.75	-6.17
DNCDI	496 (4.4) 530 (4.4) 573 (4.4)	-3.84	-5.91





2. Aplicaciones.

Las PDI tienen un campo muy grande de aplicación dentro del sector de los pigmentos y colorantes. Como pigmentos, debido a su gran estabilidad térmica y la uniformidad que confieren a las producciones a gran escala, están siendo usados para producir filtros de color para su aplicación en *LCD*. Sin embargo, tienen malas propiedades cromáticas debido a la agregación, por lo que, con el fin de mejorar la calidad de imagen, están siendo sustituidos en los *LCD* por colorantes.⁵⁰

Las PDI usadas como colorantes, debido a que están disueltas en el medio, presentan mejor transmitancia y menor dispersión de la luz.⁵¹ A pesar de tener propiedades ópticas superiores a los pigmentos, los colorantes son menos usados en *LCD* debido a su menor estabilidad térmica, ya que el procesado de estos materiales requiere altas temperaturas. Un ejemplo de aplicación es la benzoperilenodiimida (BPDI) **1** que presenta mejor estabilidad térmica que la coronenodiimida **2** y fue usada para compensar el color amarillo en *LCD* (Figura 1.5).⁵²

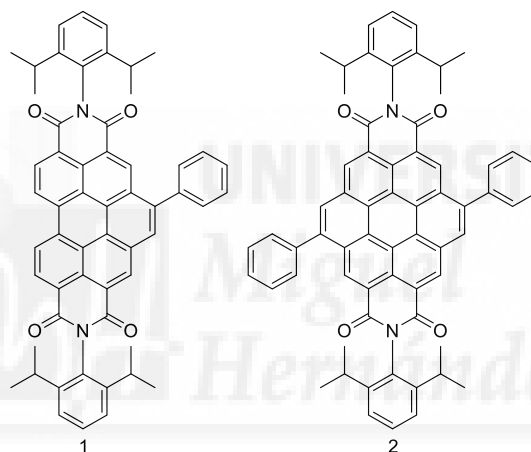


Figura 1.5: Colorantes para LCD.

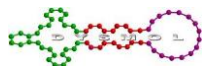
También se han descrito varias PDI expandidas para su uso en *OFET*. Un ejemplo de ellos son las PDI fusionadas a pirenos de la figura 1.6, que se obtienen mediante ciclación de sus precursores con FeCl_3 .⁵³ Las PDIs expandidas **6-8** mostraron tiempos de vida media de fluorescencia superiores a sus precursores **3-5**. Los estudios de voltametría cíclica (CV) determinaron que las moléculas cicladas eran más fáciles de oxidar, pero más difíciles de reducir que sus precursores. Además, tras calcular los niveles energéticos del HOMO y del LUMO se vio que **6** tiene un $\Delta E_{\text{H-L}}$ menor que **7** (1,86 y 2,00 eV, respectivamente), estableciendo así que la conjugación se facilita con ese tipo de fusión. Sin embargo **8** presenta un $\Delta E_{\text{H-L}}$ de 1,89 eV, muy parecido al de **6**, probablemente debido a que tiene un sistema π plano más extenso. Los cálculos teóricos empleando la Teoría del Funcional de Densidad (DFT) mostraron que la molécula **8** tiene la nube electrónica del HOMO más deslocalizada debido a su mayor

⁵⁰ Choi, J.; Sakong, C.; Choi, J. H.; Yoon, C.; Kim, J. P. *Dyes Pigm.* **2011**, *90*, 82

⁵¹ Tilley, R. J. D. *Colour and optical properties of materials*. Chichester: John Wiley & Sons Inc; 2000, 108

⁵² Choi, J.; Lee, W.; Sakong, C.; Yuk, S. B.; Park, J. S.; Kim, J. P. *Dyes Pigm.* **2012**, *94*, 34

⁵³ Zhan, X.; Zhang, J.; Tang, S.; Lin, Y.; Zhao, M.; Yang, J.; Zhang, H. L.; Peng, Q.; Yu, G.; Li, Z. *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 7156



conjugación. Debido a estas propiedades electrónicas, **8** se empleó en la preparación de OFET, resultando ser un buen transistor de tipo p con movilidades alrededor de $1,13 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

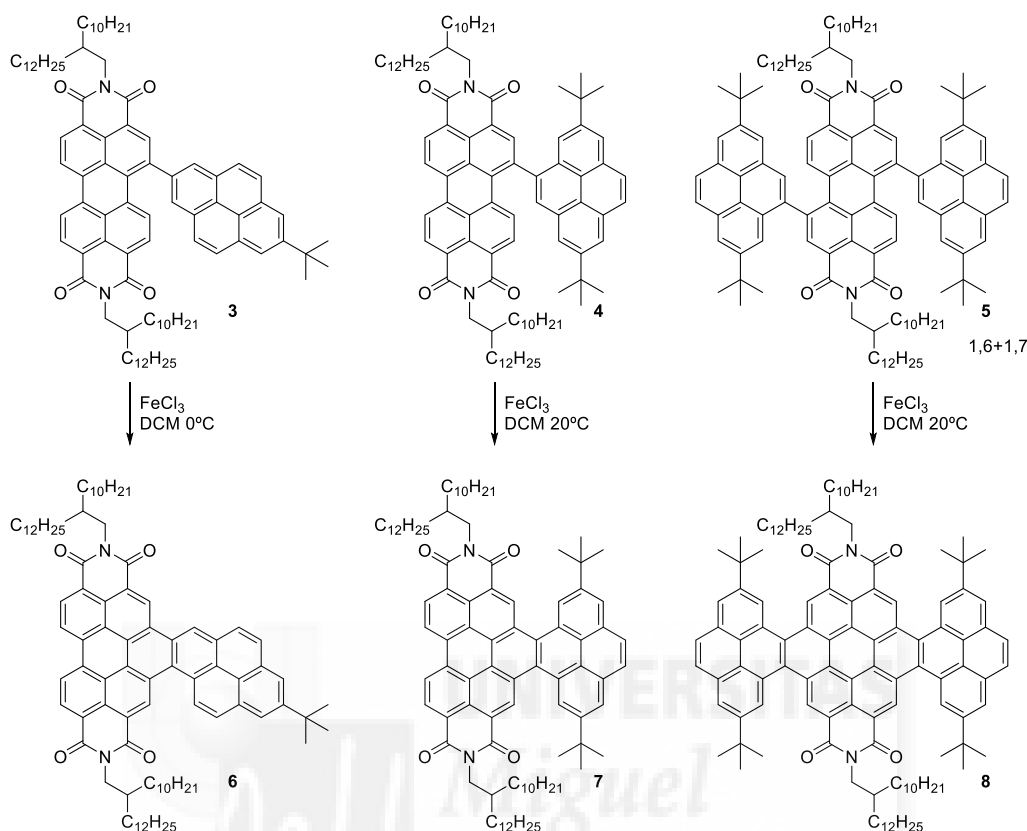


Figura 1.6: Derivados de PDI usados en OFET.

Otro ejemplo de aplicación son los sensores de tipo *FRET*. En este caso se trata de una diada formada por una subunidad de naftoperilenodiimida (NPDI) y una de hidroxiperilenodiimida (HO-PDI) (Figura 1.7). En medio ácido, la fluorescencia de la HO-PDI está potenciada debido a la transferencia de energía. Este fenómeno se puede modular con la presencia de iones Fe(III), ya que estos se coordinan con la HO-PDI y la succinimida bloqueando totalmente la emisión del sensor mediante transferencia electrónica. En presencia de ácido, la succinimida se protona y libera el Fe(III) que queda complejado con la HO-PDI, suprimiendo así su fluorescencia y haciendo visible la de la NPDI.⁵⁴

⁵⁴ Li, Y.; Zheng, H.; Li, Y.; Wang, S.; Wu, Z.; Liu, P.; Gao, Z.; Liu, H.; Zhu, D. *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 2878

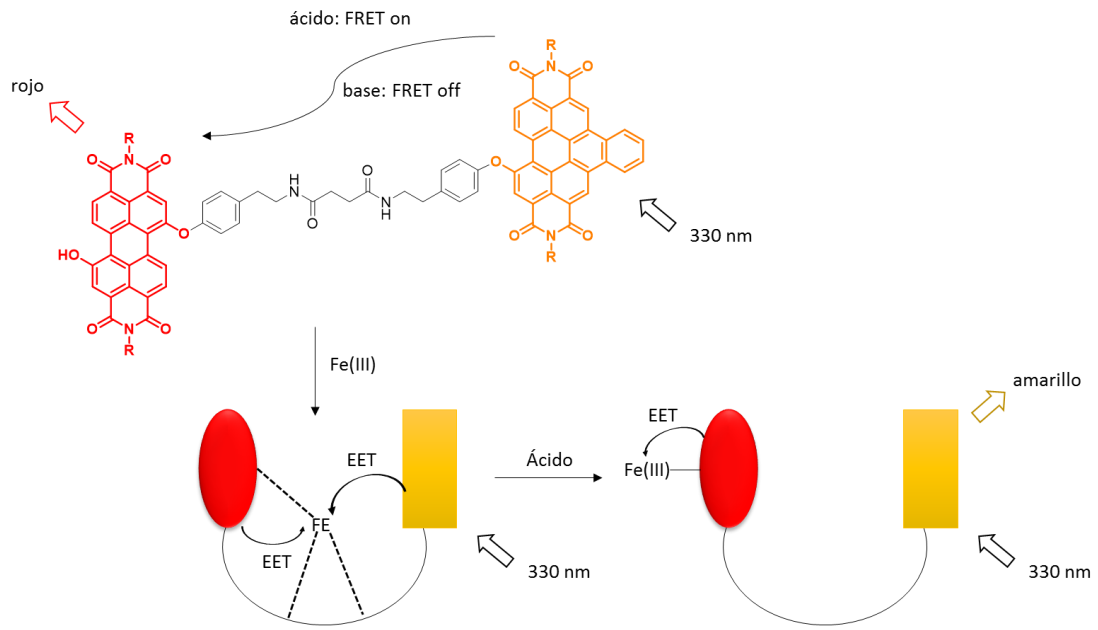
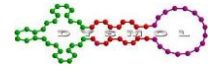
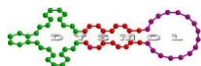


Figura 1.7: Sensor tipo FRET.

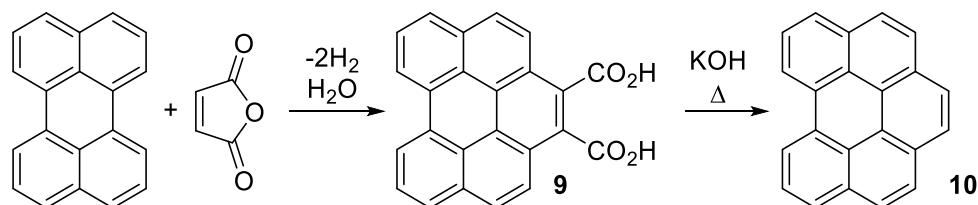




3. Antecedentes

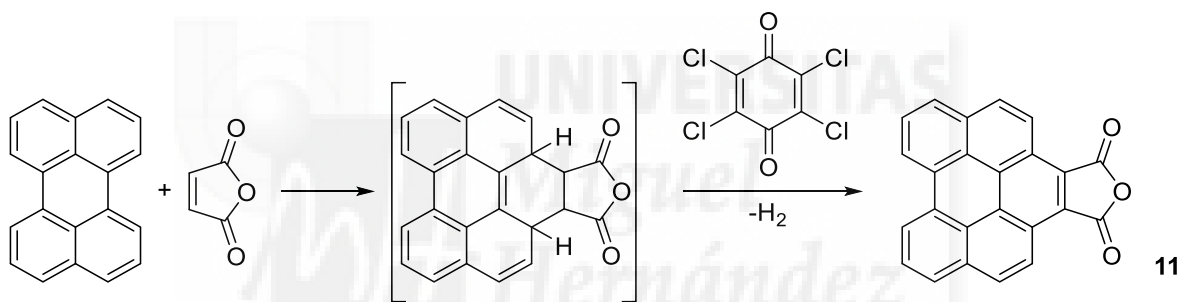
3.1 Cicloadición sobre perileno

La reacción de Diels-Alder permite, entre otras posibilidades, incorporar anillos bencénicos en una sola etapa. Un ejemplo de ello es la síntesis del benzo[g,h,i]perileno a partir del perileno y del anhídrido maleico. Se forma el intermedio **9** que, tratado con una base, da el benzoperileno **10** (Esquema 1.1).⁵⁵



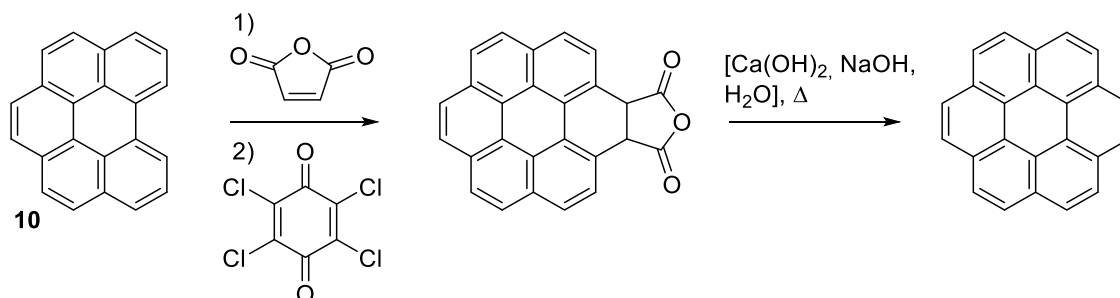
Esquema 1.1: Cicloadición tipo Diels-Alder en medio básico.

Si en lugar de una base usamos un agente oxidante, como el cloranilo, obtenemos un derivado diferente (**11**) con los mismos precursores (Esquema 1.2).



Esquema 1.2: Cicloadición tipo Diels-Alder en presencia de un agente oxidante.

El derivado **10** se ha usado como precursor en la síntesis de coronenos (Esquema 1.3).⁵⁶

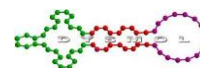


Esquema 1.3: Síntesis del coroneno.

En 1968, G. Stork y K. Matsuda patentaron un método en el cual hacían reaccionar bencino, obtenido a partir de una sal de diazonio, con un perileno para

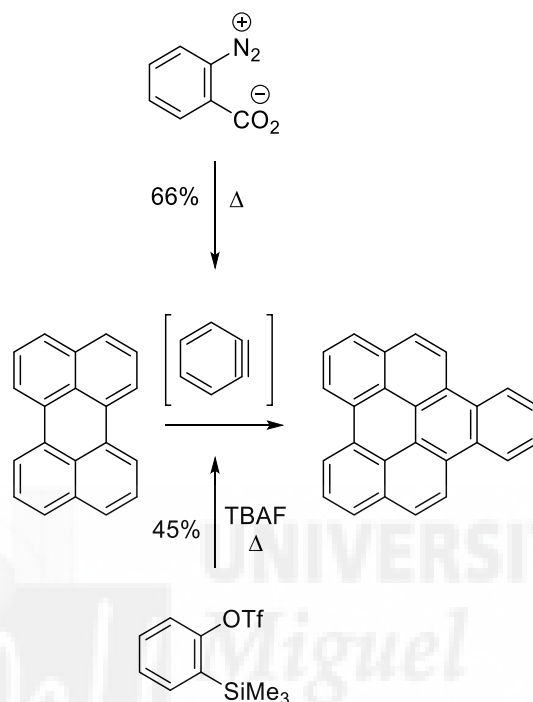
⁵⁵ Clar, E.; Zander, M. J. *Chem. Soc.* **1957**, 4616

⁵⁶ Van Dijk, J. T. M.; Hartwijk, A.; Bleeker, A. C.; Lugtenburg, J.; Cornelisse, J. J. *Org. Chem.* **1996**, *61*, 1136



obtener nafto[1,2,3,4-*ghi*]perileno con un 66% de rendimiento.⁵⁷ Con esto demostraron, no solo que se podía realizar una reacción de Diels-Alder sobre un perileno, sino también la facilidad con la cual los hidrógenos de la bahía podían perderse sin necesidad de condiciones especiales, rearomatizando así el sistema policíclico.

Más tarde, en 2011, E. H. Fort y L. T. Scott obtuvieron resultados parecidos usando triflato de 2-trimetilsililbenceno como fuente de bencino (Esquema 1.4).⁵⁸



Esquema 1.4: Síntesis de naftoperileno empleando bencino.

3.2. Cicloadición sobre perilenodiimida

La teoría de los orbitales frontera⁵⁹ determina que la zona reactiva de los compuestos está en el orbital ocupado de mayor energía (HOMO), pero las moléculas aromáticas policíclicas tienden a presentar orbitales deslocalizados, lo que reduce la posibilidad de predecir mediante cálculos teóricos sus sitios reactivos.⁶⁰ Los perilenos tienen la carga deslocalizada en los bordes en zigzag (Figura 1.8), que no son reactivos para dar una reacción de Diels-Alder.⁶¹ Por ello se considera que no son buenos dienos y las reacciones de Diels-Alder descritas hasta ahora son pocas y con condiciones muy drásticas. Las PDI son más pobres en electrones y, por lo tanto, menos reactivas aún. Dan peores resultados que los perilenos bajo las mismas condiciones.⁴⁸

⁵⁷ Stork, G.; Matsuda, K. *U.S. Patent 3364275*, **1968**; *Chem. Abstr.* **1968**, 69, 10398

⁵⁸ Fort, E. H.; Scott, L. T. *Tetrahedron Lett.* **2011**, 52, 2051

⁵⁹ a) Fukui, K.; Yonezawa, T.; Shingu, H. *J. Chem. Phys.* **1952**, 20, 722; b) Fukui, K. *Acc. Chem. Res.* **1971**, 4, 57

⁶⁰ a) Fukui, K.; Koga, N.; Fujimoto, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 196; b) Fujimoto, H.; Nakao, Y.; Fukui, K. *J. Mol. Struct.* **1993**, 300, 425; c) Sato, T.; Iwahara, N.; Haruta, N.; Tanaka, K. *Chem. Phys. Lett.* **2012**, 531, 257

⁶¹ Haruta, N.; Sato, T.; Tanaka, K. *Tetrahedron Lett.* **2015**, 56, 590

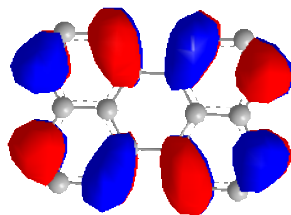
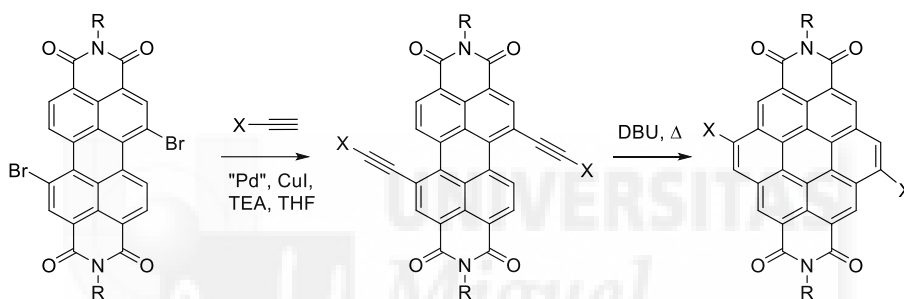
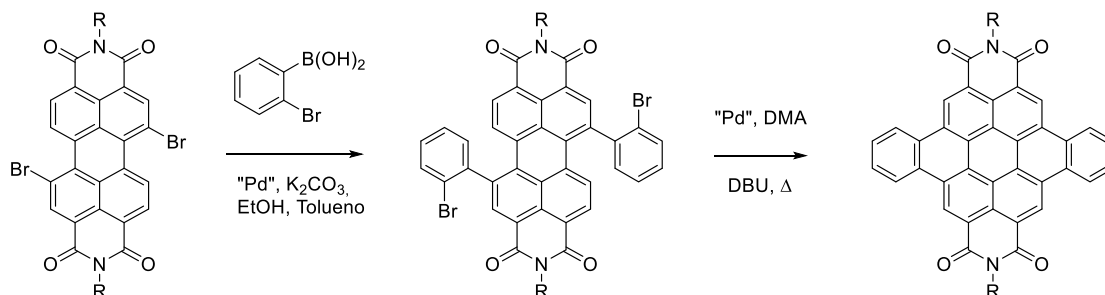


Figura 1.8: Orbitales moleculares del perileno.

El acceso a los derivados de PDI portadores de anillos de benceno condensados en las posiciones bahía puede abordarse por dos vías. La primera fue descrita por K. Müllen. Es un proceso en dos etapas que comienza con una reacción de acoplamiento de Sonogashira entre un alquino terminal y la 1,7-dibromoPDI, seguido de una reacción de ciclación en presencia de una base fuerte, tal como se muestra en el esquema 1.5.⁶² Esta reacción se ve limitada por el tipo de alquino, cuando más impedido esté, menor será el rendimiento de la ciclación. Por ejemplo, el alquino con un t-butilo adyacente no cicla.⁴⁵


 Esquema 1.5: Obtención de una CDI a partir de Br₂PDI.

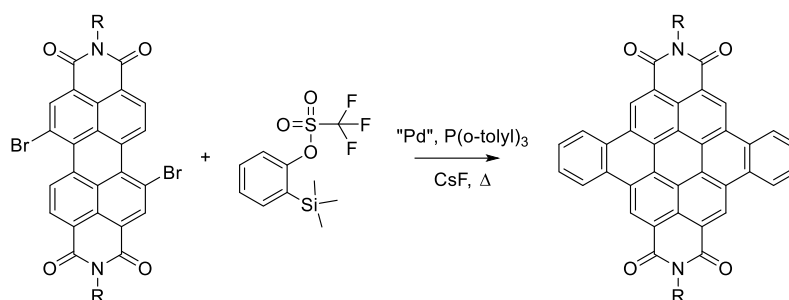
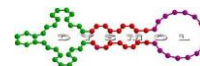
Esta vía presenta la limitación de no poder emplearse con alquinos disustituídos. Existen variaciones sobre este esquema que utilizan como primera etapa de acoplamiento reacciones de tipo Suzuki-Miyaura. En el esquema 1.6 se muestra la síntesis de un dibenzocoroneno usando esta estrategia.⁶³ Se realiza un acoplamiento C-C con un catalizador de paladio entre la 1,7-dibromoPDI y el ester borónico, seguido de una deshidrohalogenación con DBU, obteniéndose la DBCDI con 46% de rendimiento.


 Esquema 1.6: Obtención de una DBCDI a partir de Br₂PDI.

Más recientemente se ha optimizado la síntesis de DBCDI obteniéndola en un solo paso con un rendimiento del 80% (Esquema 1.7).⁴⁴

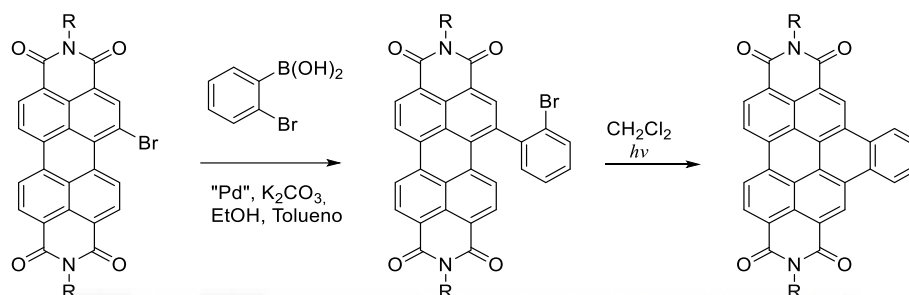
⁶² Rohr, U.; Schlichting, P.; Böhm, A.; Gross, M.; Meerholz, K.; Bräuchle, C.; Müllen, K. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 1434

⁶³ Müller, S.; Müllen, K. *Chem. Commun.* **2005**, 4045



Esquema 1.7: Obtención de una DBCDI en un paso a partir de Br₂PDI.

La ciclación de la fenilPDI también puede conseguirse mediante irradiación con luz solar (Esquema 1.8).⁵⁴



Esquema 1.8: Obtención de una DBCDI por irradiación.

Desde entonces se han descrito varios derivados usando estas vías, como por ejemplo una tetraalcoxiDBCDI⁶⁴ (Figura 1.9-a), una dinitro-diamino-DBCDI⁶⁵ (Figura 1.9-b), una diazaDBCDI⁶⁶ (Figura 1.9-c) y la DNCDI⁶⁷ (Figura 1.9-d).

⁶⁴ Yang, T.; Pu, J.; Zhang, J.; Wang, W. *J. Org. Chem.* **2013**, *78*, 4857

⁶⁵ Zhao, Z.; Zhang, Y.; Xiao, Y. *J. Org. Chem.* **2013**, *78*, 5544

⁶⁶ Jiang, W.; Li, Y.; Yue, W.; Zhen, Y.; Qu, J.; Wang, Z. *Org. Lett.* **2010**, *12*, 228

⁶⁷ Lütke Eversloh, C.; Li, C.; Müllen, K. *Org. Lett.* **2011**, *13*, 4148

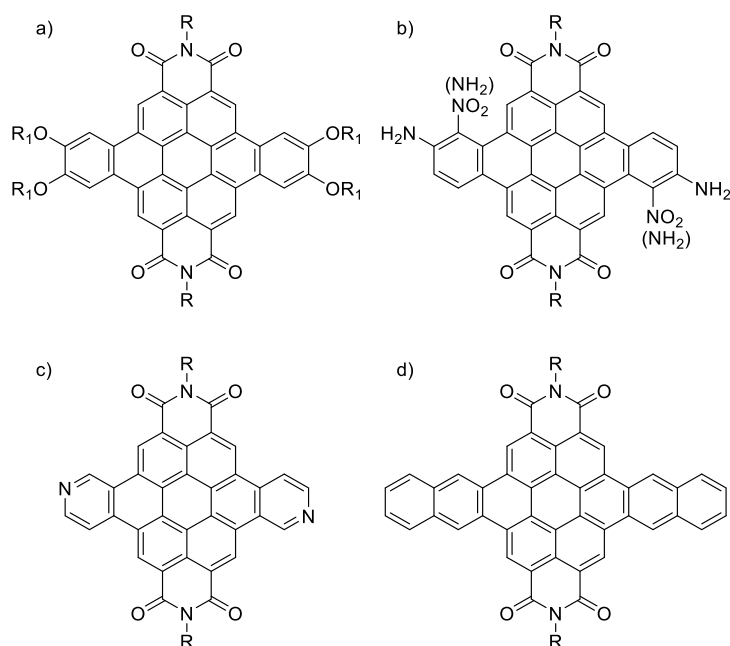
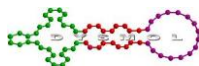
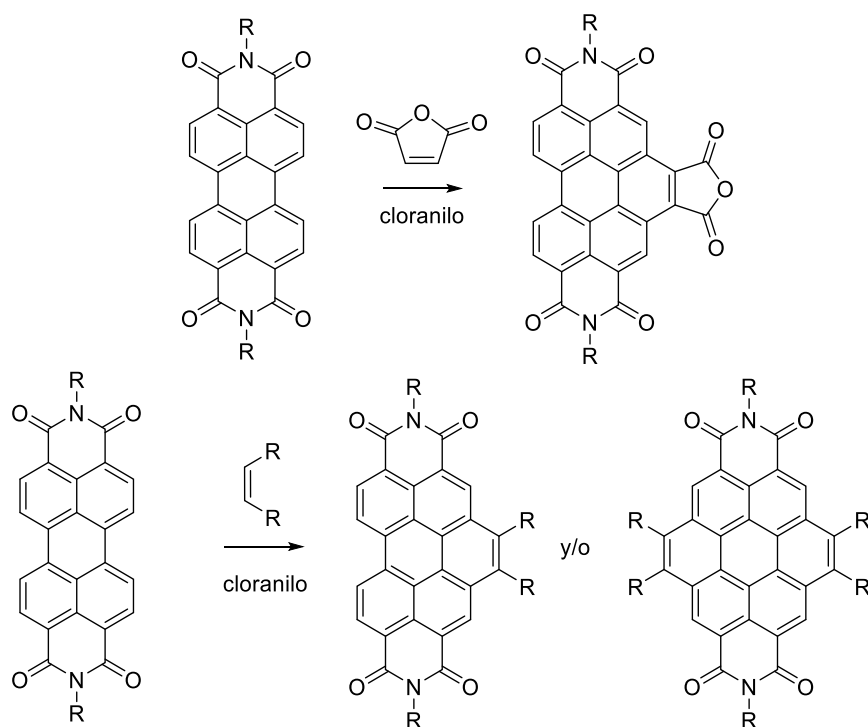
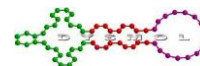


Figura 1.9: Ejemplos de diferentes derivados de CDI.

La segunda vía consiste en la reacción de Diels-Alder entre una perilendiimida y un alqueno. En el caso de los perilenos, la reacción se da con buenos rendimientos, llegando a obtenerse la completa conversión en 10 minutos a 200°C. Sin embargo, cuando la extrapolamos a las PDI es necesario aumentar el tiempo de reacción a 4 horas y usar un agente oxidante para facilitar la aromatización del aducto obtenido. Esta estrategia ha sido desarrollada por H. Langhals.⁴⁸

En el esquema 1.9 se aprecia como la reacción de una PDI con anhídrido maleico conduce a un derivado de benzoperileno. Las PDI son menos ricas en electrones que los perilenos y, por lo tanto, menos reactivas. El rendimiento de esta reacción es prácticamente insignificante salvo que se empleen largos tiempos de reacción y se añada un agente oxidante como el cloranilo, en cuyo caso se alcanzan rendimientos del 70%.

Esta reacción transcurre en condiciones más suaves cuando el dienófilo es más fuerte. Por ejemplo la N-feniltriazolindiona da directamente la aromatización del sistema.



Esquema 1.9: Reacciones de Diels-Alder sobre PDI.

3.3. Generación de arinos

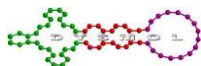
Los arinos, debido a su extrema reactividad, han de ser generados en el medio de reacción a partir de los precursores aromáticos adecuados. En el esquema 1.10 se representan los métodos más empleados para su generación.⁶⁸

Un método muy utilizado es la eliminación de un grupo saliente (esquema 1.10 **d-j**). La generación del bencino puede darse por diferentes métodos:

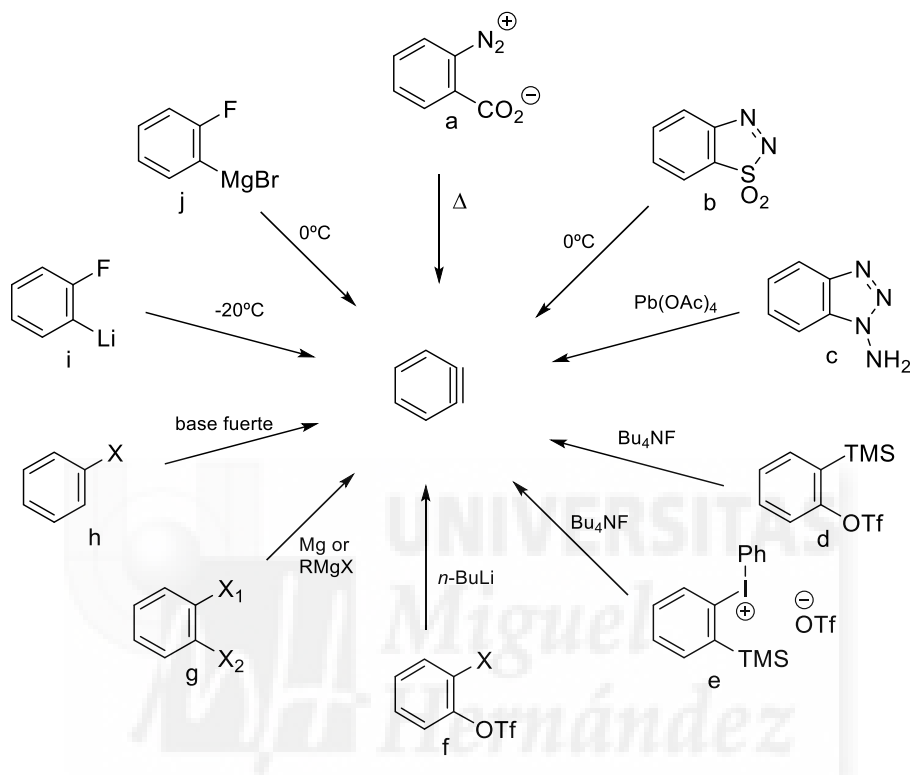
- por descomposición térmica de derivados de ácido antranílico (Figura 1.10 **a**), mediante la pérdida de dióxido de carbono y nitrógeno. La sal de diazonio de partida se puede utilizar generándola *in situ*, o aislada previamente en forma de suspensión (su manejo presenta ciertos riesgos debido a que, en ausencia de disolvente, por calentamiento o fricción, es un compuesto explosivo).
- por fragmentación de sistemas cíclicos (Figura 1.10 **b-c**). Esta reacción procede si la reacción es favorable a nivel energético y si los fragmentos son estables. Por ejemplo, la oxidación de **c** con $\text{Pb}(\text{OAc})_4$ implica la pérdida de dos moléculas de N_2 .
- con el tratamiento de triflato de *o*-(trimetilsilil)fenilo con iones fluoruro (Figura 1.10 **d**), los cuales atacan al silicio, que seguido de la eliminación del grupo triflato genera el bencino.⁶⁹ Un proceso análogo es el descrito en la Figura 1.10 **e**.

⁶⁸ Tadross, P. M.; Stoltz, B. M. *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 3550

⁶⁹ Himeshima, Y.; Sonoda, T.; Kobayashi, H. *Chem. Lett.* **1983**, 1211



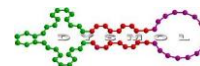
- por la reacción de metales con *o*-dihalobencenos (Figura 1.10 f-g), de forma que el metal se intercambia con un halógeno y posteriormente evoluciona eliminando el grupo en orto.⁷⁰
- mediante el tratamiento con bases fuertes de bencenos monohalogenados (Figura 1.10 h) abstrayendo el H en orto al halógeno, lo que genera un carbanión que evoluciona dando el bencino.⁷¹



Esquema 1.10: Precursores de bencino.

⁷⁰ a) Matsumoto, T.; Hosoya, T.; Katsuki, M.; Suzuki, K. *Tetrahedron Lett.* **1991**, 32, 6735; b) Hosoya, T.; Hasegawa, T.; Kuriyama, Y.; Matsumoto, T.; Suzuki, K. *Synlett* **1995**, 177

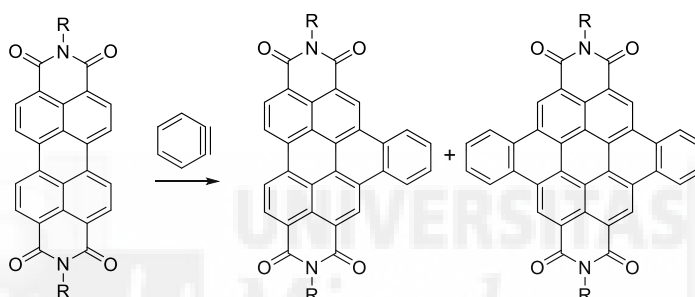
⁷¹ a) Roberts, J. D.; Simmons, H. E.; Carlsmith, L. A.; Vaughn, C. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, 75, 3290; b) Wotiz, J. H.; Huba, F. J. *Org. Chem.* **1959**, 24, 595; c) Bachelet, J.-P.; Caubère, P. *J. Org. Chem.* **1982**, 47, 234



4. Objetivos

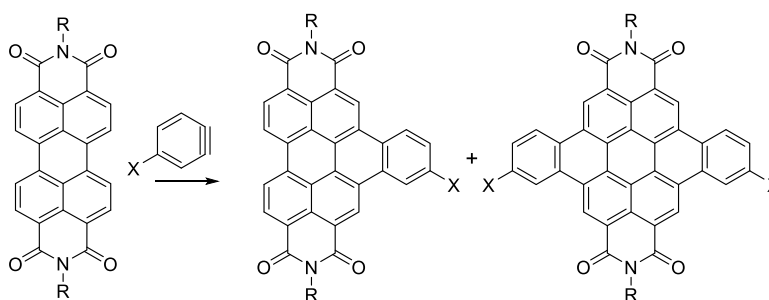
Una forma más sencilla de obtener PDI expandidas transversalmente sería mediante una reacción de Diels-Alder entre éstas y moléculas de bencino. Este tipo de síntesis, a pesar de ser exitosa con perilenos, no ha sido descrita hasta la fecha con PDI. Con ella, se pueden obtener derivados de PDI expandidas transversalmente en un solo paso (Esquema 1.11).

El bencino puede obtenerse a partir de numerosas fuentes, y cada una de ellas necesita unas condiciones particulares para darse. Esto deriva en la posibilidad de modular las condiciones de reacción con la PDI, llegando a obtener resultados con métodos mucho más suaves que los descritos anteriormente. Por ello, se estudiarán las condiciones ideales para obtener productos de Diels-Alder de PDI usando tres posibles fuentes de bencino. Se modularán las condiciones de reacción con el fin de obtener los mejores resultados posibles.



Esquema 1.11: Reacción de Diels-Alder entre la PDI y el bencino.

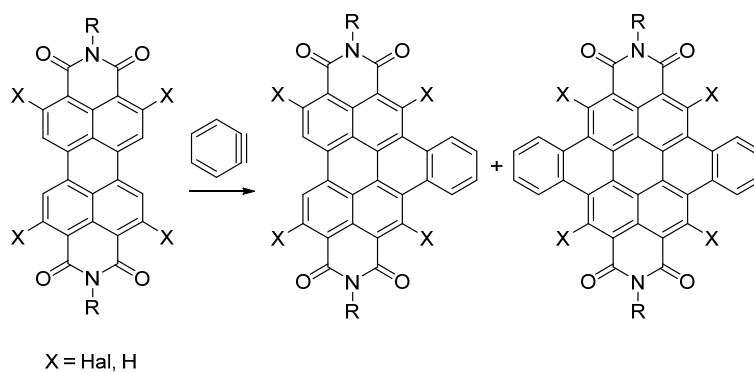
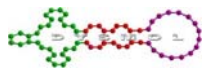
Una vez establecidas las condiciones idóneas, se usarán precursores de bencino con sustituyentes, siempre y cuando estos no interfieran en la formación del triple enlace (Esquema 1.12).



Esquema 1.12: Reacción de Diels-Alder entre la PDI y el bencino funcionalizado.

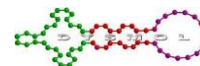
Al no necesitarse productos intermedios, como la PDI bromada, la síntesis de los compuestos se ve facilitada.

Además, se expandirá a PDI funcionalizadas en orto, obteniendo así derivados de naftoperilenodiimida (NPDI) y DBCDI nunca descritos hasta la fecha. (Esquema 1.13).



Esquema 1.13: Expansión de la reacción a otros derivados.





5. Discusión y Resultados

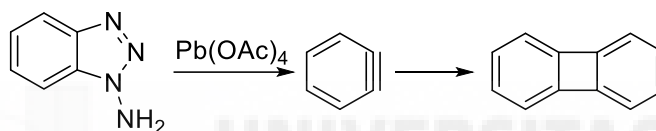
5.1. Obtención de PDI expandidas transversalmente

A continuación, se va a desarrollar la metodología usada para obtener PDI expandidas transversalmente a partir de diferentes fuentes de bencino.

5.1.1. Aminobenzotriazol

Inicialmente, los estudios empezaron usando aminobenzotriazol (ABT) como fuente de dienófilo.

El bencino se obtiene *in situ* mediante la adición de una disolución de tetraacetato de plomo en ácido acético. La reacción puede darse a temperatura ambiente y es recomendable un exceso de dieno para garantizar la Diels-Alder. Si el bencino no encuentra dieno con el que reaccionar, dimerizará formando bifenileno (Esquema 1.14).⁷²



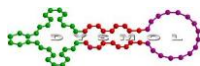
Esquema 1.14: Formación de bifenileno.

A lo largo de nuestras investigaciones se realizaron varios intentos de síntesis cambiando las condiciones de reacción. En este tipo de procesos entran en juego muchas variables por lo que inicialmente se estudiaron las proporciones dieno: dienófilo. En este caso, al ser la PDI tan mal dienófilo, no resultaba ventajoso que fuese el reactivo mayoritario. La reacción también puede verse afectada por la temperatura. Para potenciar la Diels-Alder se estudiaron variaciones de temperatura (desde temperatura ambiente hasta un máximo de 70°C para evitar la descomposición del ABT).

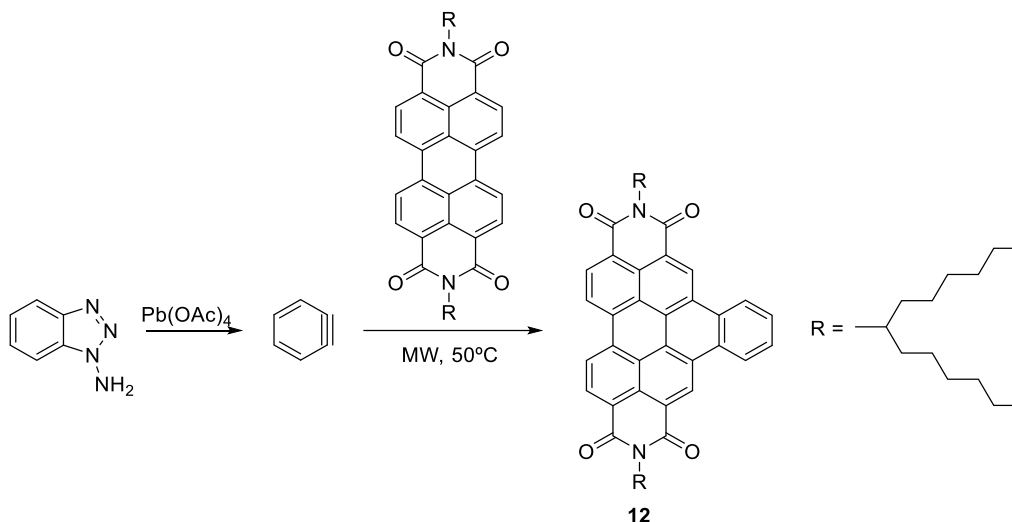
La limitación de la temperatura nos hizo elegir el THF como disolvente. Hay que tener en cuenta que el THF comercial viene con dienos como estabilizantes, por lo que requiere un tratamiento especial antes de ser usado. Inicialmente se hace reaccionar con anhídrido maleico para la eliminación de los dienos y a continuación se seca con hidruro de litio y aluminio.

Debido a la rápida formación del triple enlace y la posibilidad de que reaccione consigo mismo, se tuvo en cuenta el favorecer la presencia de bencino a lo largo de toda la reacción. Para asegurar la presencia prolongada de bencino en el medio, se realizó una adición lenta de aminobenzotriazol al medio. También se tuvo en cuenta la posibilidad de que no se rearomatizara de forma espontánea la molécula de NPDI, por lo que se adicionó un agente oxidante (cloranilo) para favorecerla. Lamentablemente, bajo ninguna de estas condiciones se obtuvo alguno de los productos buscados. La PDI de partida se recuperaba íntegramente.

⁷² Campbell, C. D.; Rees, C. W. *J. Chem. Soc. C* **1969**, 742



Los primeros resultados se obtuvieron cuando la reacción se realizó en un microondas para síntesis. Gracias al aporte extra de energía se obtuvo la NPDI **12**, quedando demostrada la posibilidad de realizar una reacción Diels–Alder directamente sobre la bahía de la PDI (Esquema 1.15).



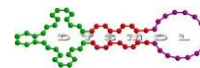
Esquema 1.15: Síntesis de NPDI **12**.

El uso del microondas permite reducir el tiempo de reacción. Una prueba inicial de tan solo 10 minutos y con unas proporciones 6:1 de ABT: PDI resultó en la obtención de la NPDI con 13% de rendimiento. (entrada 1 tabla 1.2). El sucesivo aumento de tiempo desde 30 minutos hasta 1 hora y 30 minutos (entradas 2 a 4), nos dan un máximo de 21% de rendimiento.

Tabla 1.2: Selección de condiciones para la reacción de Diels-Alder entre la PDI y el bencino generado a partir del ABT.

	PDI (mmol)	ABT (mmol)	Disolvente (1mL)	Condiciones	Rendimiento
1	0,15	0,9	THF	10min, MW, 50°C	13% NPDI
2	0,15	0,9	THF	30min, MW, 50°C	12% NPDI
3	0,15	0,9	THF	1h, MW, 50°C	21% NPDI
4	0,15	0,9	THF	1h30, MW, 50°C	18% NPDI
5	0,15	1,5	THF	1h, MW, 50°C	19% NPDI
6	0,15	1,5 Varias adiciones	THF	1h, MW, 50°C	9% NPDI

Con la intención de potenciar la formación de NPDI aumentamos la cantidad de ABT a una proporción 10 veces mayor que la de PDI (entrada 5, tabla 1.2) pero el desalentador resultado deja en evidencia el estancamiento de la técnica. En un último intento (entrada 6), se fracciona la adición de ABT para asegurar la presencia de bencino



a lo largo del tiempo de reacción, pero posiblemente debido a las subidas y bajadas de temperatura que esto supone, el rendimiento es peor que en los casos anteriores (9%)

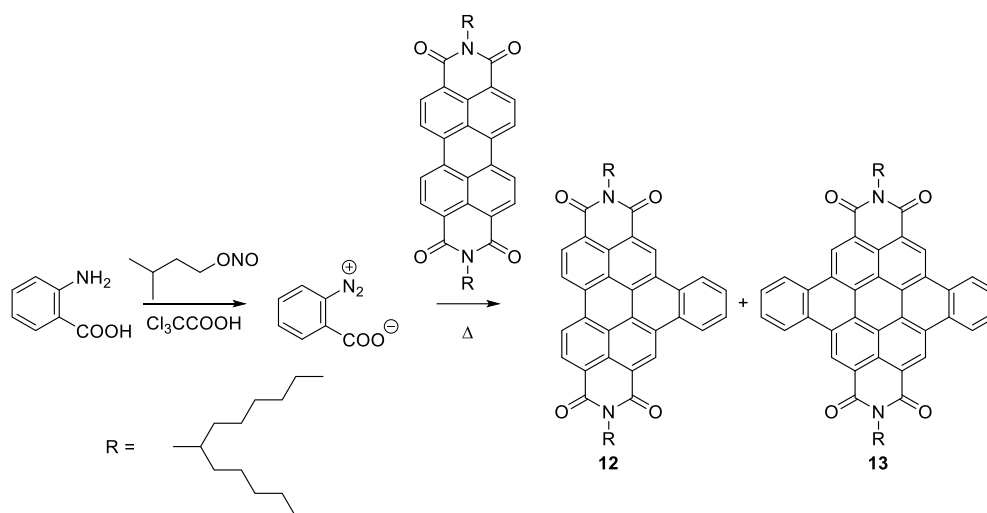
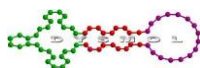
Debido a la dificultad de obtener resultados mejores, a que en ningún momento se obtuvo DBCDI y al encarecimiento de la reacción por el uso de $\text{Pb}(\text{OAc})_4$, este método perdió interés frente a los que se van a desarrollar a continuación y no se prosiguió con su estudio.

5.1.2. Sal de diazonio

Otro precursor de bencino ampliamente conocido y usado en la bibliografía son las sales de diazonio.⁷³ El uso de estas sales conlleva ciertas limitaciones y riesgos debido a su carácter explosivo. La sal de diazonio se prepara de forma aislada y se usa en suspensión, no pudiendo dejar que se seque el sólido. Por ello se considera que la formación de la sal es cuantitativa y el uso del disolvente para la cicloadición se ve limitado al que se usa para su formación: THF. Esto también implica que nunca se conoce de manera precisa la cantidad de disolvente que se usa para hacer la Diels-Alder. Como el caso anterior, el THF debe de ser tratado antes de usarlo.

La primera etapa de este método es la formación de la sal de diazonio. Para ello se disuelven ácido antranílico y ácido tricloroacético en THF seco y sin estabilizantes en proporciones 30:1 respectivamente. Esta disolución se enfría a 0°C y se añade nitrito de isoamilo (1,3 equivalentes) lentamente. Terminada la adición, se deja 30 minutos más a 0°C y, a continuación, 2 horas a temperatura ambiente. Una vez transcurrido el tiempo debe de haber aparecido un sólido. La filtración de dicho sólido es el punto crítico de la reacción, ya que hay que proceder sin dejar que éste se seque en ningún momento. Para ello se filtra y se lava con THF frío, ya que no se evapora demasiado rápido, y nos permite filtrar parcialmente la sal y eliminar gran parte de las impurezas formadas. Este sólido húmedo es añadido al dieno (en nuestro caso la PDI) con una cantidad de disolvente difícil de medir debido al que arrastra el sólido. Se calienta la mezcla a reflujo del disolvente, temperatura suficiente para que se forme el bencino. Transcurrido el tiempo de reacción obtenemos la NPDI **12** y, para nuestra satisfacción, también la DBCDI **13** (Esquema 1.6).

⁷³ a) Friedman, L.; Logullo, F. M. *Org. Synth.* **1968**, *48*, 12; b) Yin, T. K.; Lee, J. G.; Borden, W. T. *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 531



Esquema 1.16: Síntesis de **12** y **13** a partir de sales de diazonio.

Debido a que las PDI son malos dienos, se intentó favorecer la reacción añadiendo un exceso de ácido antranílico. Se realizaron varias pruebas con el fin de establecer los parámetros más favorables para la obtención de ambos productos. Para ello se variaron las cantidades de ácido antranílico y de disolvente, y se controló el tiempo de reacción.

Como se puede observar en la tabla 1.3, las mejores condiciones para obtener los productos buscados son las de la entrada 6 para la NPGDI **12** (70%) y las de la entrada 7 para la DBPGDI **13** (60%), que a partir de ahora llamaremos método 1 y método 2, respectivamente. En ambos se usan las mismas proporciones de reactivos. La diferencia radica en que para obtener mayor cantidad de DBPGDI se usa un volumen menor de disolvente y un mayor tiempo de reacción. El volumen no puede reducirse más debido al manejo de los reactivos.

Como se puede observar, hay que emplear un gran exceso de ácido antranílico (50 veces más que de PDI) para que la PDI de partida reaccione prácticamente por completo y se obtengan rendimientos razonables de DBPGDI (43%, entrada 5). Cuando se usan cantidades menores (entradas 1 a 4) se obtienen rendimientos muy inferiores de NPGDI (~35%), siendo los de DBPGDI prácticamente nulos. Un aumento de dienófilo (entrada 10) tampoco se traduce en mejores resultados, por lo que se decide usar 50 equivalentes de exceso.

Cuando se emplea tiempos de reacción más breves (entradas 8 y 9), se favorece la formación de NPGDI frente a la de DBPGDI, pero no se obtienen mejores resultados que los anteriormente descritos.

Gracias a este método, se describe por primera vez la doble reacción de Diels-Alder sobre la bahía de la PDI.

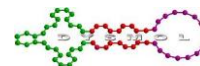


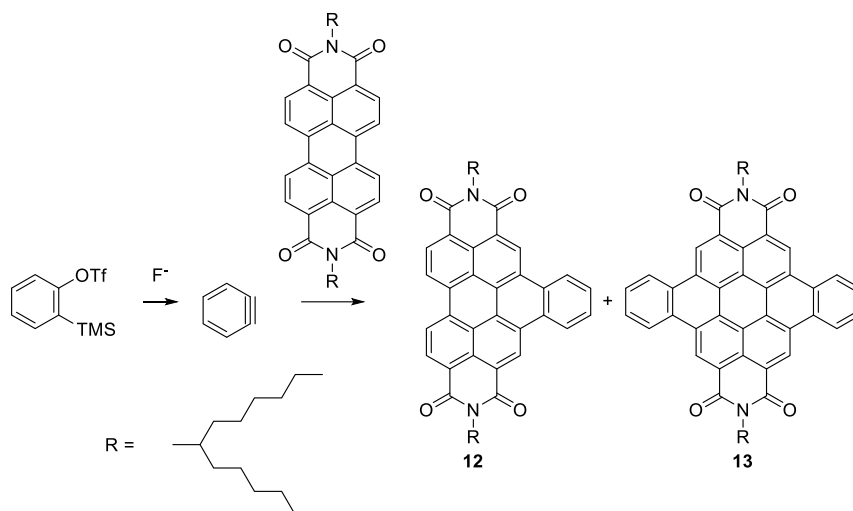
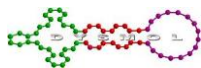
Tabla 1.3: Selección de condiciones para la reacción Diels-Alder entre la PDI y el bencino generado a partir del ácido antranílico.

	PDI (mmol)	Ác. antranílico (mmol)	Disolvente	Condiciones	Rendimiento
1	0,2	1	THF 5 mL	24h, 70°C	33% NPDI 8% DBCDI
2	0,2	2	THF 5 mL	24h, 70°C	40% NPDI 4% DBCDI
3	0,2	3	THF 5 mL	24h, 70°C	36% NPDI 6% DBCDI
4	0,2	4	THF 5 mL	24h, 70°C	37% NPDI 12 %DBCDI
5	0,2	10	THF 5 mL	24h, 70°C	43 % NPDI 43 %DBCDI
6	0,2	10	THF 10 mL	24h, 70°C	70% NPDI 10% DBCDI
7	0,2	10	THF 5mL	36h, 70°C	18% NPDI 60% DBCDI
8	0,2	10	THF 5mL	18h, 70°C	65% NPDI 13% DBCDI
9	0,2	10	THF 5mL	12h, 70°C	44% NPDI 15% DBCDI
10	0,2	12	THF 5mL	24h, 70°C	37% NPDI 41%DBCDI

5.1.3. Triflato de *o*-(trimetilsilil)fenilo

Nuestra tercera opción como fuente de bencino es el triflato de *o*-(trimetilsilil)fenilo. En este caso es necesario el uso de aniones fluoruro para iniciar el proceso. El ataque del fluoruro al silicio es seguido de la eliminación del grupo triflato, generando así el bencino (Esquema 1.17).^{69, 74}

⁷⁴ Sato, Y.; Tamura, T.; Mori, M. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2004**, *43*, 2436



Esquema 1.17: Síntesis de **12** y **13** a partir de triflato de o-(trimetilsilil)fenilo.

En esta ocasión nos enfrentamos a más variables: fuente de fluoruro, disolvente, temperatura y tiempo. En la bibliografía describen como fuentes de fluoruro el fluoruro de cesio y el fluoruro de tetrabutilamonio, disueltos en acetonitrilo o tolueno, respectivamente.^{58, 75}

En nuestro caso, no es posible hacer la reacción en acetonitrilo debido a que nuestra PDI no es soluble en él. Por ello, empleamos el CsF disuelto en una mezcla de tolueno:acetonitrilo para asegurar la solubilidad de la PDI y del CsF.

Como ya sabemos de los casos anteriores, es necesario un exceso de bencino para favorecer la reacción. Empezamos con una proporción 1:5 de PDI:triflato de o-(trimetilsilil)fenilo y un exceso de F⁻ para asegurar la producción de bencino. Con las condiciones descritas en la entrada 1 de la tabla 1.4, obtenemos un 42% de NPD **12**, pero no hay rastro de la DBCDI **13**. El volumen de disolvente usado es bastante grande para la cantidad de reactivos empleados, por ello se reduce hasta 18 veces (entrada 3) para favorecer la formación de la DCPDI. Si se comparan las condiciones 2 y 3 se puede observar que la concentración de la reacción es determinante para la obtención de una mayor proporción de DCPDI.

Una mayor presencia de bencino (entrada 4) favorece la doble reacción de Diels–Alder, obteniéndose mejores resultados al concentrar la disolución (entrada 5) y al aumentar el tiempo de reacción (entrada 6), llegando a un 80% de conversión de PDI a DBCDI.

Se llega a un punto en el que un aumento de triflato y de CsF ya no surte efectos positivos (entrada 7). Puede ser debido a un problema de solubilidad, ya que aumentamos la cantidad de sólido pero no de disolvente, o bien por interacciones entre los reactivos que no favorecen la reacción Diels–Alder.

⁷⁵ a) Tambar, U. K.; Stoltz, B. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 5340; b) Webster, R.; Lautens, M. *Org. Lett.* **2009**, *11*, 4688

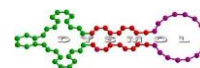


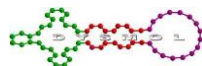
Tabla 1.4: Selección de condiciones para la reacción de Diels-Alder entre la PDI y el bencino generado a partir del triflato de *o*-(trimetilsilil)fenilo (parte 1).

	PDI (mmol)	triflato de <i>o</i> -(trimetilsilil)fenilo (mmol)	F ⁻	Disolvente (proporción, Volumen total)	Condiciones	Rendimiento
1	0,1	0,5	1 mmol CsF	tol/CH ₃ CN 1/1, 18 mL	24h, 80°C	42% NPDI 0% DBCDI
2	0,1	0,5	1 mmol CsF	tol/CH ₃ CN 1/1, 2 mL	24h, 80°C	70% NPDI 28% DBCDI
3	0,1	0,5	1 mmol CsF	tol/CH ₃ CN 1/1, 1 mL	24h, 80°C	40% NPDI 44% DBCDI
4	0,1	1	1,2 mmol CsF	tol/CH ₃ CN 1/1, 2 mL	24h, 80°C	24% NPDI 57% DBCDI
5	0,1	1	1,2 mmol CsF	tol/CH ₃ CN 1/1, 1mL	24h, 80°C	20% NPDI 68% DBCDI
6	0,1	1	1,2 mmol CsF	tol/CH ₃ CN 1/1, 1mL	36h, 80°C	80% DBCDI 18% NPDI
7	0,1	1,5	1,8 mmol CsF	tol/CH ₃ CN 1/1 2mL	24h, 80°C	52% NPDI 0% DBCDI
8	0,1	0,5	1 mmol CsF	DMF, 18 mL	24h, 150°C	0%
9	0,1	0,5	1 mmol TBAF	Tolueno, 4 mL	24h, 100°C	14% NPDI 0% DBCDI
10	0,1	0,5	1 mmol TBAF	THF, 4 mL	24h, 70°C	10% NPDI 26% HO-PDI

Con la intención de probar temperaturas más altas (entrada 8), se cambió el disolvente a DMF, obteniendo un resultado infructuoso, seguramente debido a la menor solubilidad de la PDI en dicho disolvente.

Otra fuente de fluoruro disponible es el TBAF. Es este caso no necesitamos añadir acetonitrilo porque ya viene disuelto en THF (disolución 1M). Este método no resultó ventajoso, se obtuvo un rendimiento peor que los cualquiera anteriormente descritos (entrada 9, 14%). Si en vez de tolueno usamos THF (medio en el que viene disuelto el TBAF), tampoco obtenemos resultados satisfactorios, sino que además, aparece un producto secundario en bastante cantidad (entrada 10, 26%). Este compuesto resultó ser la PDI hidroxilada en bahía (HO-PDI). Dicha reacción será ampliamente estudiada a posteriori, los resultados se muestran en el capítulo 2.

Partiendo de otras condiciones y buscando un método más suave, se desarrolló otra metodología con estos mismos reactivos. La idea principal es conseguir unas condiciones en las que se favorezca la formación de uno solo de los productos.



En este caso empezamos con una cantidad menor de triflato y usaremos sólo THF como disolvente. La temperatura de la reacción se fija a 60°C

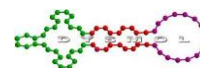
El THF tiene que estar seco y no contener estabilizantes. El TBAF se descarta como fuente de fluoruro debido a que la disolución contiene agua y favorece la formación de la HO-PDI, mermando así la posibilidad de obtener altos rendimientos.

Para garantizar la solubilidad del CsF se añade 18-corona-6 en el medio. Como no es el éter corona específico para el cesio hay que poner un exceso que garantice su captación. Pondremos una proporción 4:1 de éter corona:ión cesio.

Tabla 1.5: Selección de condiciones para la reacción de Diels-Alder entre la PDI y el bencino obtenido a partir del triflato de *o*-(trimetilsilil)fenilo (parte 2).

	PDI (mmol)	triflato de <i>o</i> - (trimetilsilil)fenilo (mmol)	CsF (mmol)	Disolvente	Condiciones	Rendimiento
1	0,1	0,4	0,4	THF 4 mL	16h, 60°C	67% NPDI 0% DBCDI
2	0,1	0,4	0,4	THF 4 mL	24h, 60°C	40% NPDI 10% DBCDI
3	0,1	0,4	0,4	THF 2 mL	24h, 60°C	50% NPDI 0% DBCDI
4	0,1	0,4	0,4	THF 4 mL	36h, 60°C	40% NPDI 14% DBCDI
5	0,1	0,8	0,8	THF 4 mL	24h, 60°C	25% NPDI 20% DBCDI
6	0,1	1,2	1,2	THF 4 mL	24h, 60°C	20% NPDI 30% DBCDI
7	0,1	1,6	1,6	THF 4 mL	24h, 60°C	36% NPDI 56% DBCDI
8	0,1	1,2	1,2	THF 4 mL	36h, 60°C	24% NPDI 73% DBCDI
9	0,1	1,6	1,6	THF 4 mL	36h, 60°C	42% NPDI 58% DBCDI

Empezamos con una cantidad de 4 mL de disolvente, una proporción 4:1 de triflato:PDI (tabla 1.5, entrada 1) y un tiempo de reacción de 16 horas. El rendimiento obtenido para la NPDI es de un notable 67% y sin rastro de la DBCDI, lo que nos da unas buenas condiciones para obtener el monoadducto de Diels–Alder. Tras el aumento del tiempo de reacción hasta las 24 horas (entrada 2), la doble Diels-Alder empieza a darse. La reducción de la cantidad de disolvente en este caso no se traduce en un aumento del



rendimiento de DBCDI, más bien es contraproducente (entrada 3). Si seguimos aumentando el tiempo de reacción conservando las mismas cantidades de reactivos (entrada 4), los rendimientos no mejoran, quedando implícita la necesidad de aumentar las proporciones de triflato para favorecer la reacción de éste con la PDI. Por ello, en las entradas 5, 6 y 7 se aumenta la proporción de bencino hasta un máximo de 16 veces la cantidad de PDI. Los mejores resultados para la DBCDI se obtienen en la entrada 7 (56%), cuando se usan 16 equivalentes de triflato. En un último intento de mejorar los resultados, se aumentan los tiempos de reacción tanto de las condiciones de la entrada 6 como de la 7 (entradas 8 y 9 respectivamente). Curiosamente, tras 36 horas de reacción, las condiciones usadas en la entrada 6 dan mejores resultados que las de la 7, obteniendo un 73% de DBCDI y estableciendo así las mejores condiciones para obtener el doble aducto Diels-Alder sobre la PDI.

Los mejores resultados corresponden a los mostrados en la tabla 1.4, siendo la entrada 2 para la NPDI **12** y la 6 para la DBCDI **13**. A partir de ahora se llamarán método 3 y 4, respectivamente.

Los derivados de PDI **12** y **13** se purifican mediante columna cromatográfica usando gel de sílice y cloroformo:tolueno 3:1 como eluyente. Se caracterizan por resonancia magnética nuclear de protón y carbono, espectroscopías UV-vis. e infrarroja y espectrometría de masas MALDI-TOF (véase apartado 7).

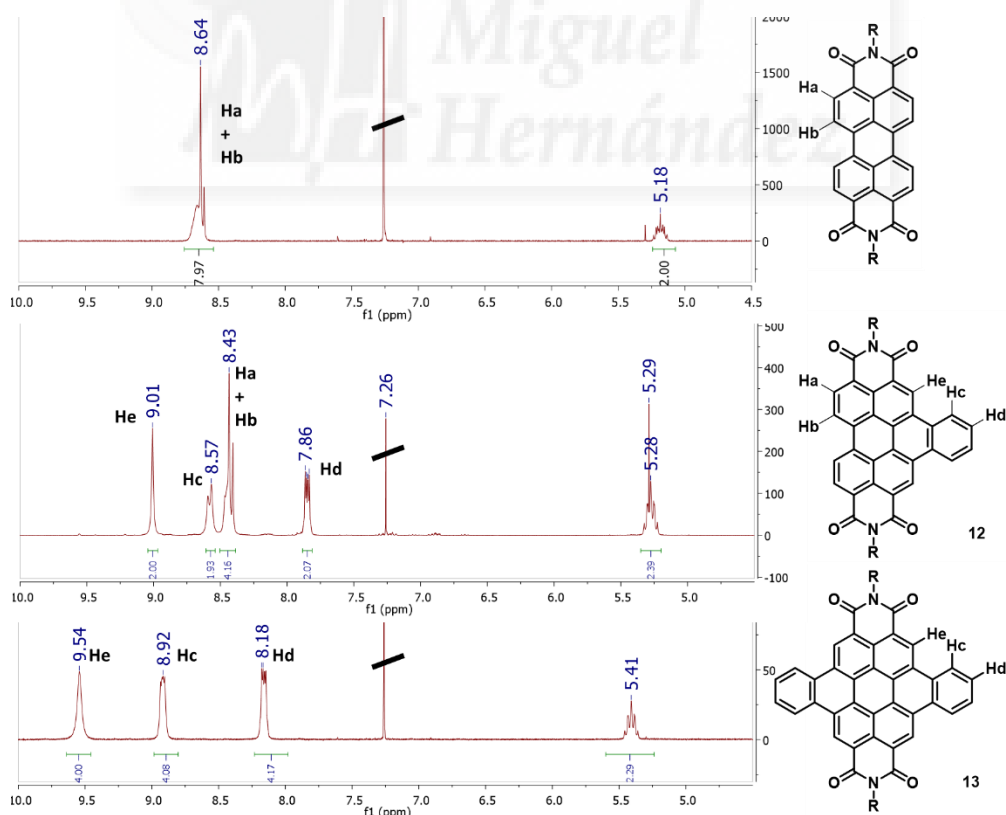
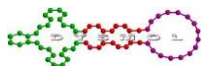


Figura 1.9: Comparativa de los espectros de ¹H-RMN de la PDI, NPDI y DBCDI.



La figura 1.9 muestra una comparativa entre los espectros ^1H -RMN de la PDI y sus derivados **12** y **13**. Como se puede observar, la PDI presenta una única señal aromática ancha a 8,64 para sus 8 protones aromáticos. Cuando expandimos el núcleo aromático con dos anillos de benceno, los protones Ha y Hb mantienen la forma de su señal, mientras que los protones en orto adyacentes al anillo, He, aparecen como un singlete a campo más bajo (9,01 ppm). Los protones del anillo fusionado forman dos multipletes, siendo los que están a campo más alto los más alejados del núcleo de la PDI (Hd).

El espectro de ^1H -RMN de **13** solo presenta 3 señales aromáticas debido a la simetría de la molécula. Los protones Hb ya no existen y los Ha pasan a tener el mismo desplazamiento que los He. Al igual que en **12**, He está a campo más bajo y Hd a campo más alto.

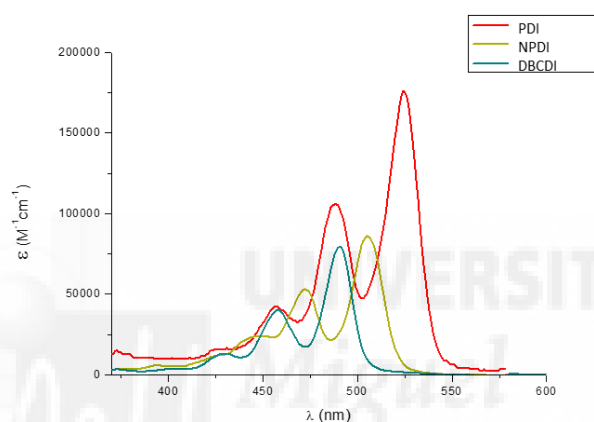


Figura 1.10: Espectros de absorción de PDI, NPDI y DBCDI.

La figura 1.10 muestra los espectros de absorción de las tres moléculas. Corroborando lo que ya se había comentado anteriormente, el aumento de la conjugación de las moléculas conduce a espectros de absorción desplazados hipsocrómicamente. Si se comparan los espectros de absorción, entre la PDI y **12** el desplazamiento es de 19 nm, mientras que entre la PDI y **13** es de 34 nm.

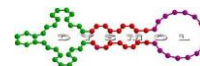
5.2. Generalización del método a bencenos funcionalizados

Una vez determinadas las condiciones ideales de la reacción, estas se pueden extrapolar a otras fuentes de benceno u otras PDI.

La mayor fuente de bencenos funcionalizados disponibles son las sales de diazonio. Existen varios precursores comerciales con los que se pueden hacer estudios. Las limitaciones que presenta el método 2 con bencenos monofuncionalizados, como son los que vamos a estudiar a continuación, es que dan mezcla de isómeros que no pueden ser resueltas por purificación, ni cuantificadas por RMN.

5.2.1. Ácido 4-yodoantranílico

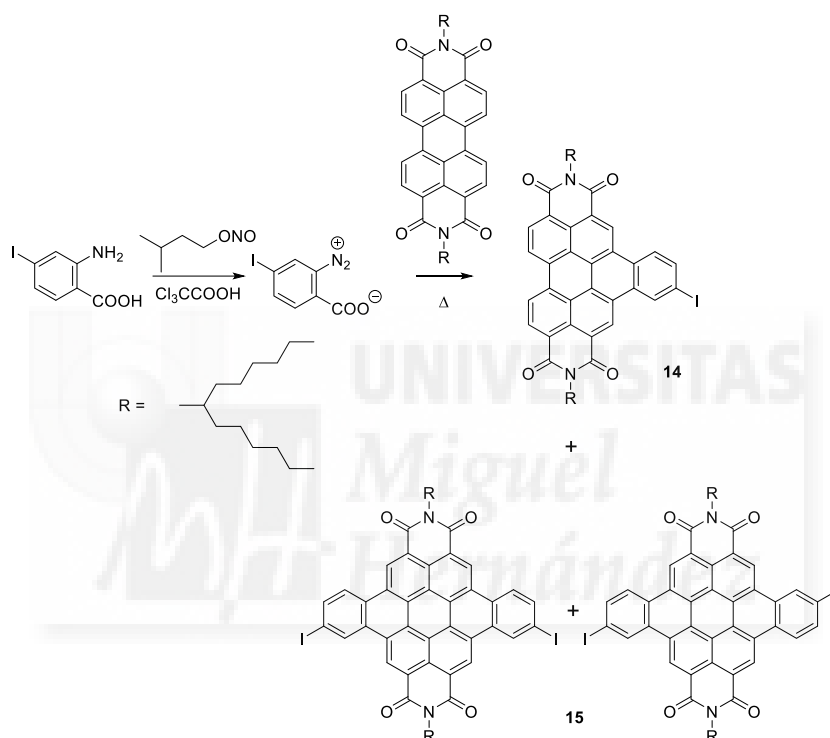
El primer derivado testado fue el ácido yodoantranílico, que nos permite obtener PDI expandidas transversalmente funcionalizadas con un halógeno (Esquema 1.18).



Estas pueden ser usadas como moléculas de partida para otras reacciones como, por ejemplo, acoplamiento C-C catalizados por paladio.

Con el método 1 obtenemos un rendimiento del 75% de NPDI **14** y del 16% de DBCDI **15**. Cuando se usan las condiciones del método 2 se obtienen 32% y 56% de rendimiento, respectivamente.

Estos compuestos se purifican mediante columna cromatográfica usando gel de sílice y cloroformo:tolueno 3:1 como eluyente. Se caracterizan por resonancia magnética nuclear de protón y carbono, espectroscopías UV-vis. e infrarroja y espectrometría de masas MALDI-TOF (véase apartado 7).



Esquema 1.18: Síntesis de **14** y **15**.

La figura 1.11 muestra una comparativa entre los espectros ^1H -RMN de **12**, **14** y **15**.

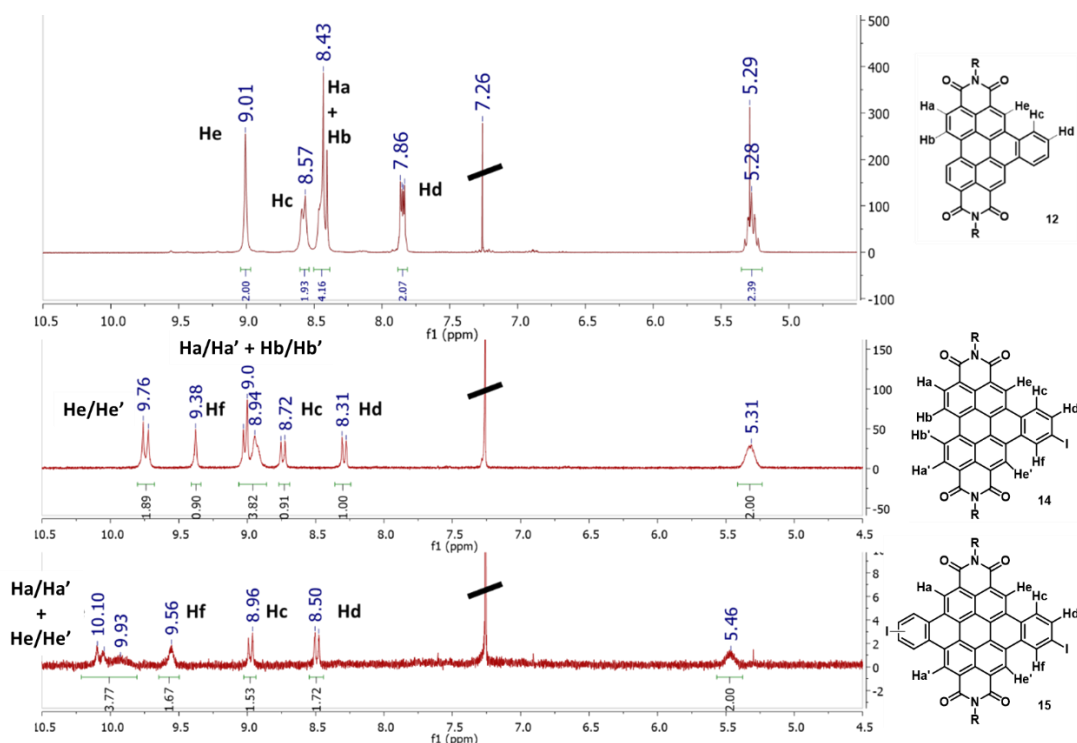
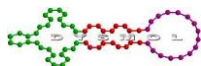


Figura 1.11: Comparativa de los espectros de ^1H -RMN de **12**, **14** y **15**.

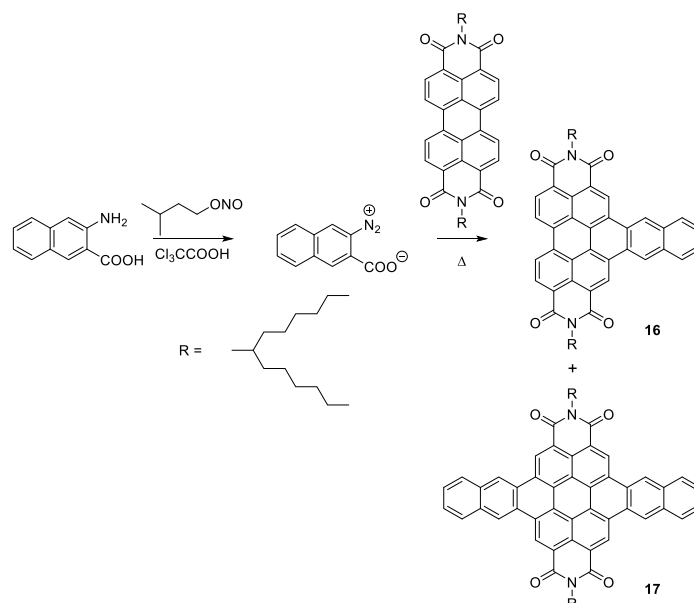
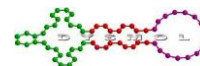
Para **14**, los protones Ha/Ha' y Hb/Hb' mantienen la forma de su señal, mientras que los protones en orto adyacentes al anillo, He/He', se desplazan a campos más bajos (9,76 ppm) separándose debido a la influencia del yodo. Los protones del anillo fusionado forman en este caso tres señales, siendo el que está a campos más altos el más alejado del núcleo de la PDI (Hd). El protón Hf se encuentra a mayores ppm (9,38) que Hc debido al efecto del yodo.

El compuesto **15**, ya no tiene protones Hb/Hb' y los Ha/Ha' ahora aparecen junto a los He/He'. Los demás protones conservan el orden de desplazamiento visto en **14**.

5.2.2. Ácido 3-amino-2-naftóico

Otro compuesto interesante para su estudio es el ácido 3-amino-2-naftóico (Esquema 1.19). Se realizó la reacción tanto con el método 1, como con el 2. En ambos casos la formación del compuesto **17** se vio limitada, probablemente debido a la menor solubilidad de **16**. En este caso obtuvimos la antraPDI **16** con un 32% y 38% de rendimiento con los métodos 1 y 2 respectivamente. Por espectrometría de masas se detectó la formación de la DNCDI **17**, que no pudo ser caracterizada debido a la poca cantidad que se obtuvo (inferior a 0,5 mg). Hay que remarcar que el compuesto **17** contiene en su estructura una subunidad de heptaceno. El heptaceno es un compuesto inestable, de cual sólo se han aislado derivados que portan grupos voluminosos.⁷⁶

⁷⁶ Qu, H.; Chi, C. *Org. Lett* **2010**, *12*, 3360



Esquema 1.19: Síntesis de **16** y **17**.

La figura 1.12 muestra una comparativa entre los espectros ^1H -RMN de **12** y **16**.

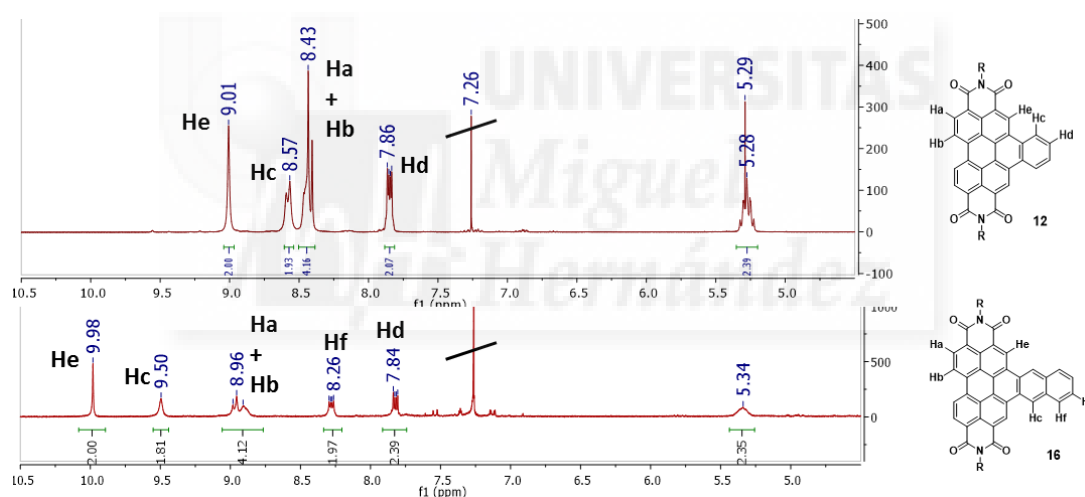
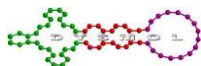


Figura 1.12: Comparativa de los espectros de ^1H -RMN de la **12** y **16**.

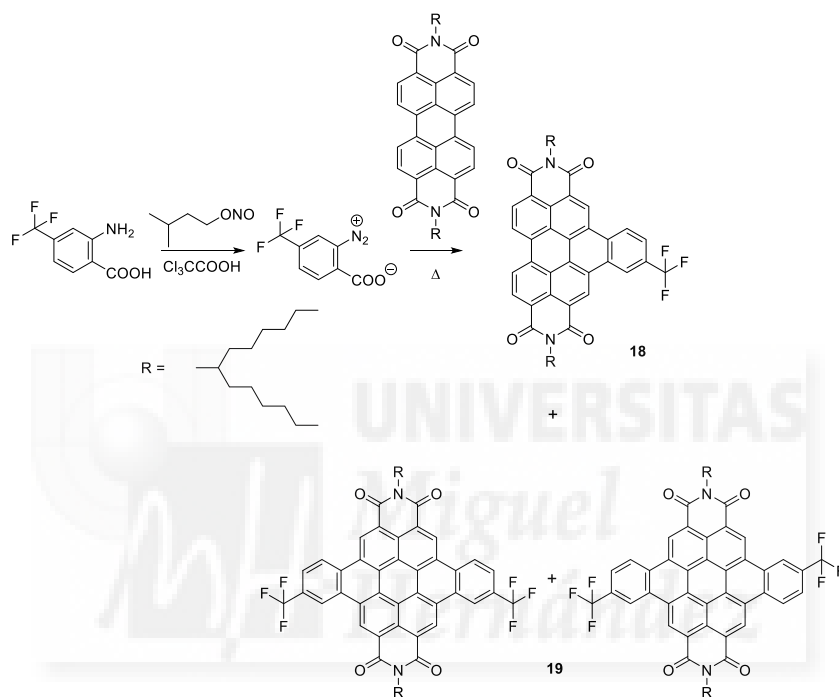
Los protones Ha y Hb de **16** siguen apareciendo juntos en un multiplete, mientras que los protones en orto adyacentes al anillo, He, se desplazan a campos más bajos (9,98 ppm) formando un singlete debido a la simetría de la molécula. Los protones del naftaleno fusionado dan tres señales, siendo el que está a campo más alto el más alejado del núcleo de la PDI (Hd). Los protones Hc, en este caso, forman un singlete que aparece a mayores ppm (9,50) debido al efecto del núcleo de la PDI, y la señal de Hf en un doblete a 8,26 ppm.

Este compuesto se purifica mediante columna cromatográfica usando gel de sílice y tolueno como eluyente. Se caracteriza por resonancia magnética nuclear de protón y carbono, espectroscopías UV-vis. e infrarroja y espectrometría de masas MALDI-TOF (véase apartado 7).



5.2.3. Ácido 4-trifluorometilantranílico

A continuación, se realizó el experimento con ácido 4-trifluorometilantranílico (Esquema 1.20). En este caso nos vimos limitados por la cantidad de ácido del que disponíamos, por lo que solo pudimos realizar una prueba del método 2 a pequeña escala. Obtuvimos la NPDI **18** con un 22% de rendimiento y detectamos trazas de la DBCDI **19** que no pudo ser caracterizada debido a la poca cantidad que se formó (inferior a 0,5 mg).



Esquema 1.20: Síntesis de **18** y **19**.

En el espectro de ^1H -RMN de **18** (Figura 1.13), los protones Ha/Ha' y Hb/Hb' aparecen en esta ocasión en forma de dos señales diferenciadas, un doblete para Ha/Ha' a 9,24 ppm y una señal ancha para Hb/Hb' a 9,07 ppm. Los protones en orto adyacentes al anillo, He/He', forman un singlete a campos más bajos (10,17 ppm). Los protones del anillo fusionado forman en este caso tres señales, siendo el que está a campo más alto el más alejado del núcleo de la PDI (Hd). El protón Hf es un singlete y se encuentra a mayores ppm, debido al efecto del sustituyente (9,57), que Hc, que aparece como un doblete.

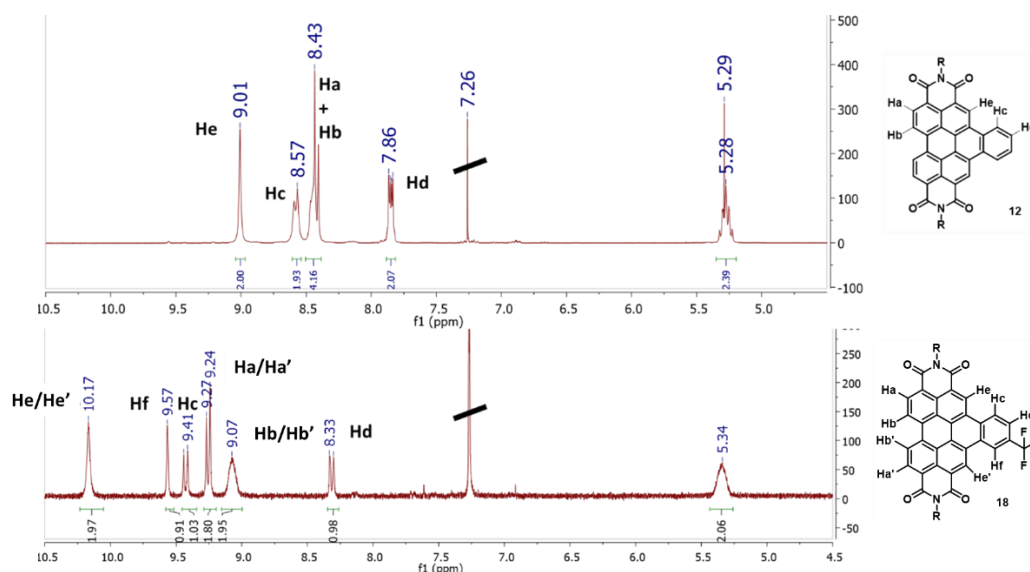
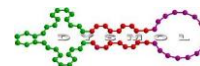
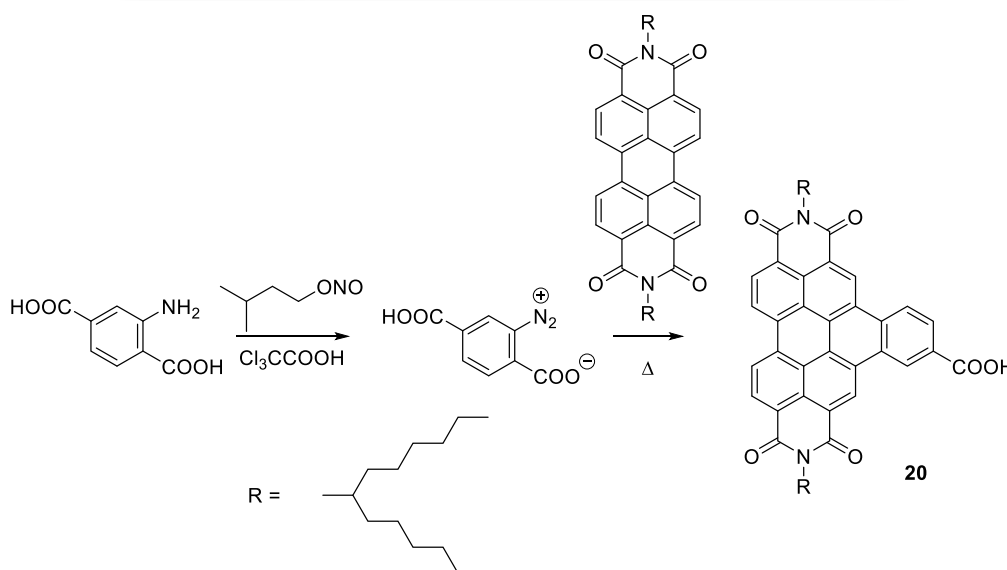


Figura 1.13: Comparativa de los espectros de ^1H -RMN de la **12** y **18**.

Este compuesto se purifica mediante columna cromatográfica usando gel de sílice y tolueno como eluyente. Se caracteriza por resonancia magnética nuclear de protón y carbono, espectroscopías UV-vis. e infrarroja y espectrometría de masas MALDI-TOF (véase apartado 7).

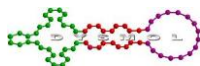
5.2.4. Ácido 2-aminotereftálico

Como último ejemplo del empleo de derivados del ácido antranílico, se usó el ácido 2-aminotereftálico (Esquema 1.21). En este caso, no se obtuvo la DBCDI con ninguno de los métodos descritos. La NPGDI **20** se obtuvo con un 22% de rendimiento con el método 1 y con un 28% con el método 2.



Esquema 1.21: Síntesis de **20**.

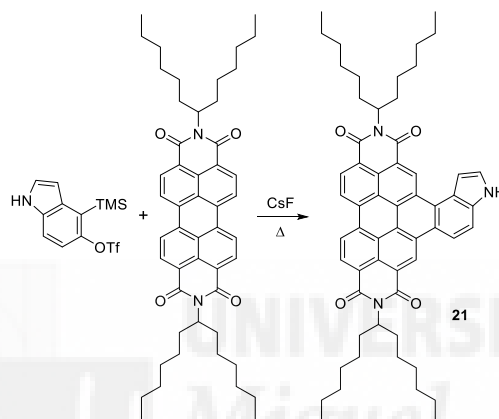
La presencia de un grupo ácido en la molécula disminuye su solubilidad, por lo que el espectro de ^1H -RMN presenta peor resolución que en los casos precedentes. Este



compuesto se purifica mediante columna cromatográfica usando gel de sílice y diclorometano:metanol 5:0,1 como eluyente. Se caracteriza por resonancia magnética nuclear de protón y carbono, espectroscopías UV-vis. e infrarroja y espectrometría de masas MALDI-TOF (véase apartado 7).

5.2.5. Trifluorometanosulfonato de 1H-4-trimetilsililindol-5-ilo

Una vez terminada la aplicación de los métodos basados en derivados del ácido antranílico, pasamos a estudiar la reactividad de derivados funcionalizados de triflato de o-(trimetilsilil)arilo. En primer lugar, aplicamos las condiciones del método 3 y obtenemos el derivado **21** con un rendimiento del 50%. Al aplicar el método 4 no se da la doble adición de Diels-Alder y obtenemos **21** con un rendimiento del 64%. (Esquema 1.22)



Esquema 1.22: Síntesis de **21**.

Los protones Ha/Ha' y Hb/Hb' de **21** siguen apareciendo juntos en un multiplete, mientras que los protones en orto adyacentes al anillo, He/He', se desplazan a campos más bajos (9,32 ppm) formando dos singletes independientes debido a la asimetría de la molécula. Los protones del indol fusionado dan cuatro señales. Los protones del pirrol (Hh y Hi) forman dos dobletes a 7,94 y 8,38 ppm, y los del benceno (Hf y Hg) aparecen juntos a campos más altos. La señal más significativa del espectro es el singlete a 9,89 ppm del hidrógeno unido al nitrógeno del pirrol (Figura 1.14).

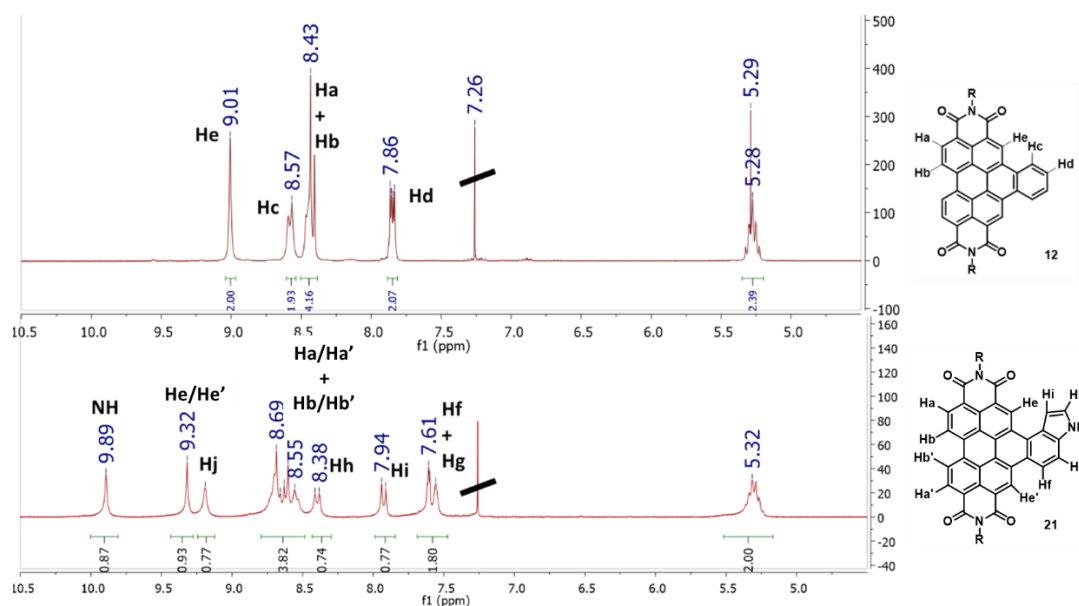
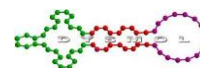
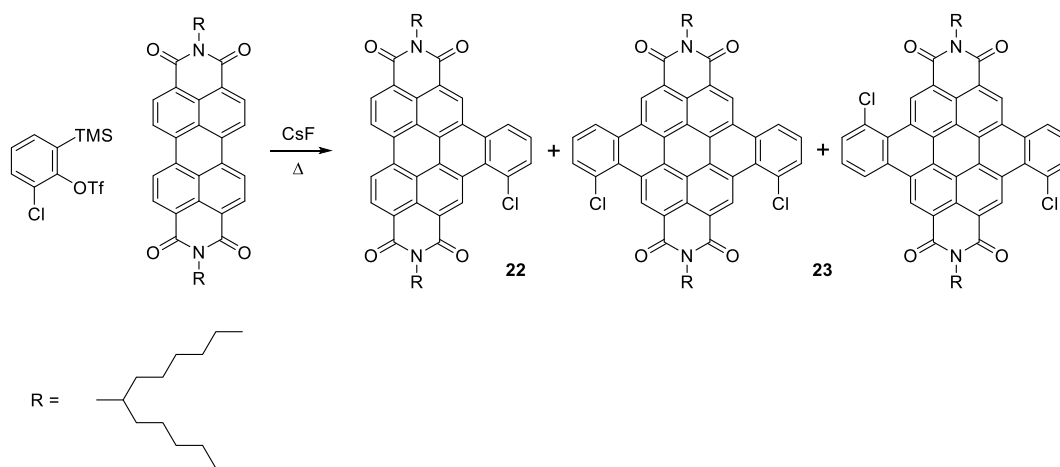


Figura 1.14: Comparativa de los espectros de ^1H -RMN de la **12** y **21**.

Este compuesto se purifica mediante columna cromatográfica usando gel de sílice y diclorometano como eluyente. Se caracteriza por resonancia magnética nuclear de protón y carbono, espectroscopías UV-vis. e infrarroja y espectrometría de masas MALDI-TOF (véase apartado 7)

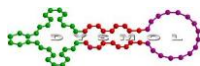
5.2.6. Triflato de 2-cloro-6-(trimetilsilil)fenilo

A continuación, se realizó el experimento con triflato de 2-cloro-6-(trimetilsilil)fenilo (Esquema 1.23). En este caso nos volvimos a ver limitados por la cantidad de la que disponíamos de producto de partida, pero pudimos realizar una prueba de ambos métodos a pequeña escala. Obtuvimos rendimientos de la NPDI **22** del 35% y del 43% con los métodos 3 y el 4, respectivamente. En el segundo caso, además detectamos trazas de la DBCDI **23**, que no pudo ser caracterizada debido a la poca cantidad que se obtuvo (inferior a 0,5 mg).



Esquema 1.23: Síntesis de **22** y **23**.

Los protones Ha/Ha' y Hb/Hb' de **22** siguen apareciendo juntos en un multiplete, mientras que los protones en orto adyacentes al anillo, He/He', se desplazan a campos



más bajos desdoblándose en dos singletes bien diferenciados ya que He aparece a 9,82 ppm y He' a 11,09 ppm debido al efecto del cloro. El protón contiguo al cloro, Hf, forma un doblete a 8,11 ppm, y Hc y Hd aparecen juntos en forma de multiplete a 7,91 ppm (Figura 1.15).

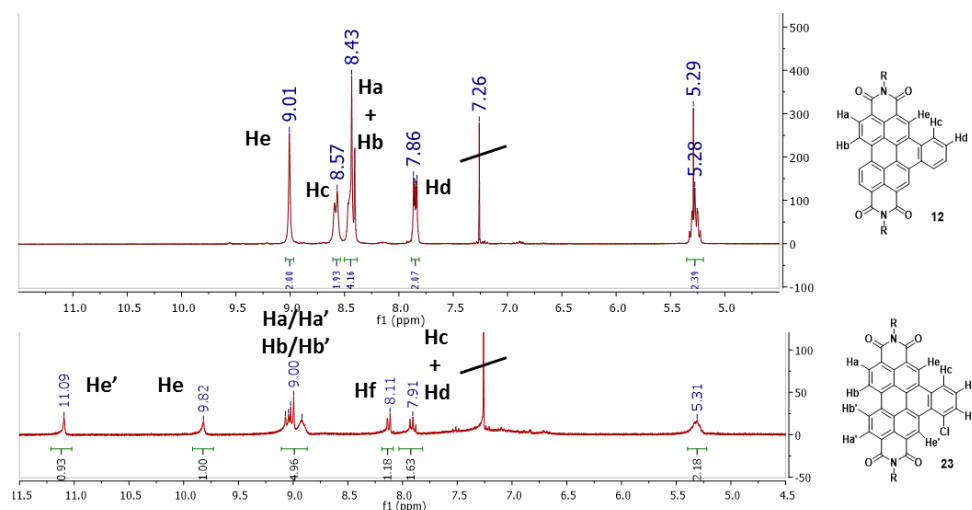


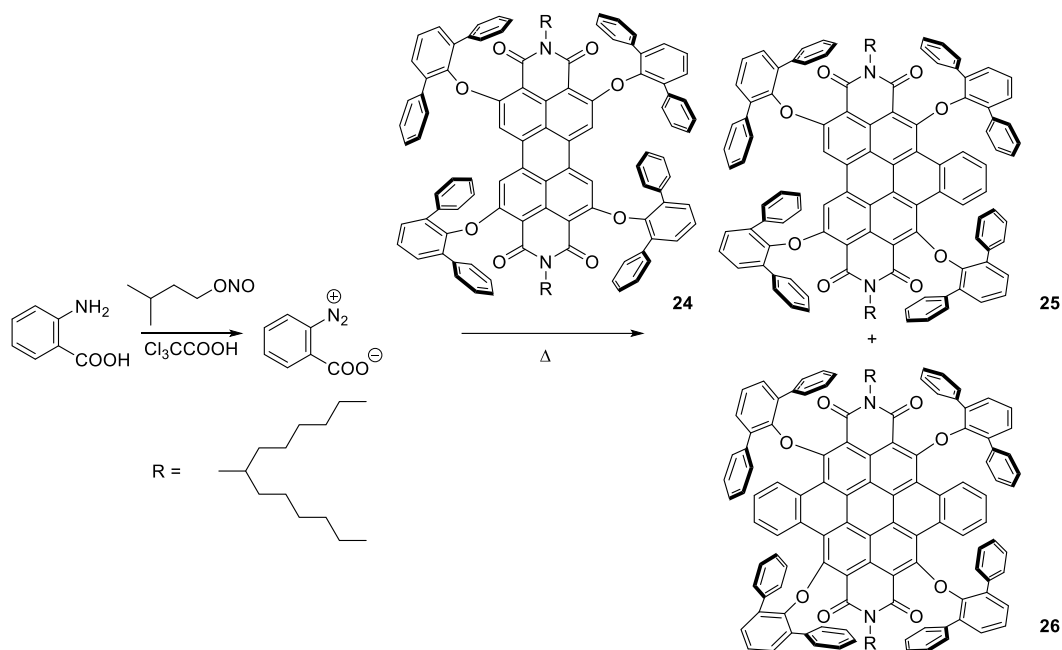
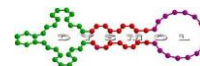
Figura 1.15: Comparativa de los espectros de ^1H -RMN de la **12** y **23**.

Este compuesto se purifica mediante columna cromatográfica usando gel de sílice y tolueno como eluyente. Se caracteriza por resonancia magnética nuclear de protón y carbono, espectroscopías UV-vis. e infrarroja y espectrometría de masas MALDI-TOF (véase apartado 7)

5.3. Extensión del método a PDI funcionalizadas en orto

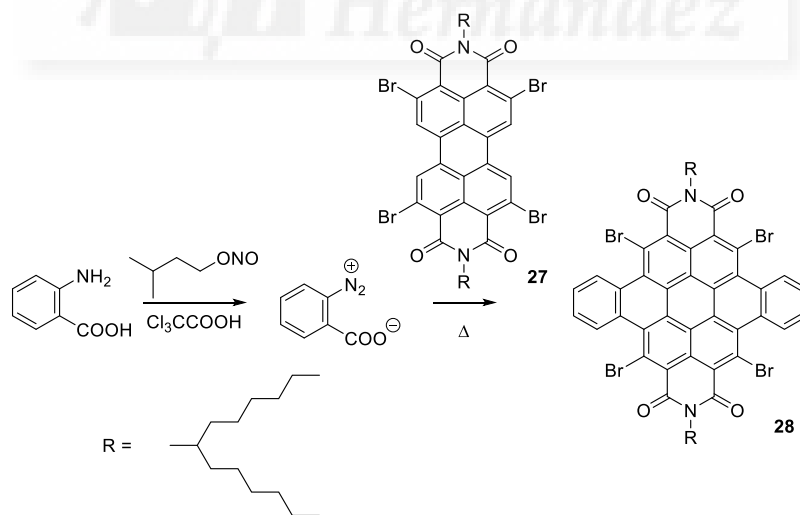
En una tercera fase de este proyecto decidimos ampliar el método a PDI funcionalizadas en orto (Esquema 1.24). En este caso, utilizamos la PDI **24**, funcionalizada con cuatro grupos difenilfenoxilo en las posiciones orto, cuyo método de síntesis está descrito en el capítulo 2 de esta tesis.

Utilizamos las condiciones del método 1 y 2 con el objetivo de obtener tanto la NPDI como la DBCDI.



Esquema 1.24: Síntesis de **25** y **26**

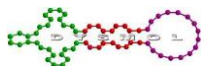
Usando el método 1 obtenemos rendimientos del 61% para NPDI **25** y del 7% para la DBCDI **26**. Utilizando el método 2, con la intención de obtener mejores resultados para la obtención de **26**, nos encontramos que los resultados son muy similares a los que hemos obtenido anteriormente, 58% de **25** y 9% de **26**. Seguramente esto sea debido al gran impedimento estérico que provocan los sustituyentes en orto, por lo que intentamos obtener la DBCDI **26** usando la PDI **27**, que es la precursora de PDI **24** sintetizado según el procedimiento descrito⁷⁷ (Esquema 1.25).



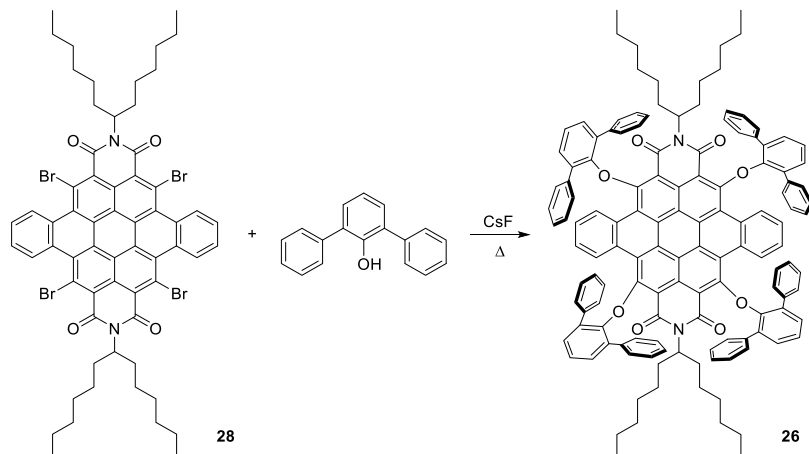
Esquema 1.25: Síntesis de **28**.

La PDI **27** se hace reaccionar con el ácido antranílico con las condiciones descritas para el método 2 obteniéndose así la DBCDI **28** con un rendimiento de 86%.

⁷⁷ Battagliarin, G.; Zhao, Y.; Li, C.; Müllen, K. *Org. Lett.* **2011**, *13*, 3399



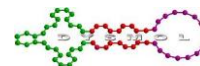
Una vez obtenido este intermedio, se sustituyen los bromos por los derivados de fenol siguiendo las condiciones que se describirán en el siguiente capítulo en el artículo 3 (Esquema 1.26). El rendimiento de este paso es muy bueno (89%), ya que se obtiene prácticamente una conversión total de reactivo a producto.



Esquema 1.26: Síntesis de 26.

Estos compuestos se purifican mediante columna cromatográfica usando gel de sílice y diclorometano:hexano 1:1 como eluyente. Se caracteriza por resonancia magnética nuclear de protón y carbono, espectroscopías UV-vis. e infrarroja y espectrometría de masas MALDI-TOF (véase apartado 7)





6. Resumen y Conclusiones

Se han desarrollado varios métodos que permiten la expansión transversal de la PDI en un solo paso.

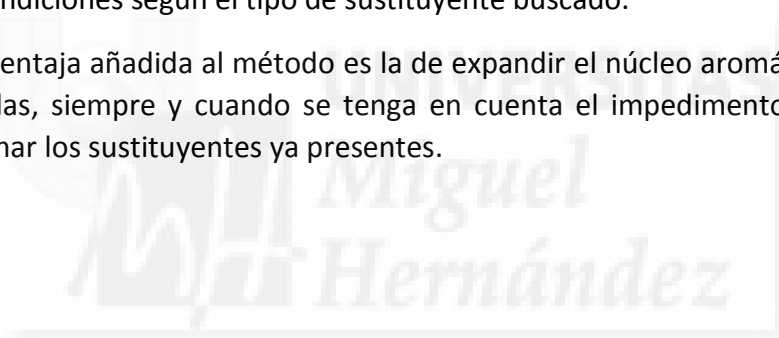
Este tipo de síntesis se daba hasta ahora por imposible debido a las características de la PDI, pero en este capítulo se ha demostrado su viabilidad con fuentes de bencino diferente.

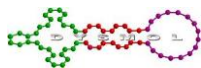
Se han establecido las condiciones óptimas para cada una de las fuentes, lo que nos permite adaptarnos a las fuentes de las disponemos.

Además, se han usado derivados de bencino funcionalizados con varios tipos de grupos, lo que nos ha dado una visión más amplia de las posibilidades de este tipo síntesis, además de compuestos más elaborados y con diferentes propiedades.

Si bien la obtención del doble aducto de Diels-Alder no ha dado buenos resultados con los derivados de bencino estudiados en este capítulo, sí que dejan presente la posibilidad de obtenerlo y que sería cuestión de ampliar el estudio para ajustar las condiciones según el tipo de sustituyente buscado.

Una ventaja añadida al método es la de expandir el núcleo aromático de PDI ya funcionalizadas, siempre y cuando se tenga en cuenta el impedimento estérico que puedan originar los sustituyentes ya presentes.





7. Datos experimentales

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

Los disolventes empleados (SDS) se utilizaron en todos los casos en “grado síntesis”, y cuando se estimó necesario, se purificaron y secaron mediante los métodos habituales en cada caso.

El seguimiento de las reacciones se efectuó por cromatografía en capa fina analítica, utilizando cromatofolios de gel de sílice de tipo 60F254, con un espesor de capa de 0,2 mm (SDS). La purificación y separación de los diversos productos mediante cromatografía en columna se realizó utilizando como fase estacionaria SiO₂ de tipo 60, con tamaño de partícula de 40-63 μm (SDS), indicándose el eluyente en cada caso.

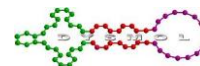
Los espectros de resonancia magnética nuclear (¹H-RMN y ¹³C-RMN) se registraron en un espectrofotómetro BRUKER AC-300, perteneciente a la Unidad de Diseño y Síntesis Molecular del Instituto de Bioingeniería de la Universidad Miguel Hernández de Elche (SSTTI-UMH). Los disolventes deuterados empleados se indican entre paréntesis, junto con la temperatura de registro del espectro, y los valores de desplazamiento químico se dan en unidades δ (ppm), utilizando tetrametilsilano (TMS) como referencia interna.

Los espectros de infrarrojo (IR-TF) se registraron en pastilla de bromuro de potasio (KBr) utilizando un espectrofotómetro Nicolet Impact 400D.

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

Los experimentos de espectrometría de masas (EM) se realizaron con el equipo perteneciente a la Unidad de Diseño y Síntesis Molecular del Instituto de Bioingeniería utilizando la técnica “Matrix Assisted Laser Desorption/Ionization Time of Flight” (MALDI-TOF) usando como matriz ditranol (1,8,9-antraceno-triol), tanto en modo positivo como en modo negativo.

Los espectros de emisión fluorescente se registraron con un espectrofotómetro Perkin Elmer LS 55. Se utilizó como referencia interna la *N,N*-di(hexilheptil)PDI.

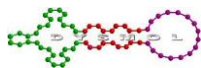


Método 1: Se disuelven ácido antranílico (10 mmol) y ácido tricloroacético (0,33 mmol) en THF seco y sin estabilizantes. Esta disolución se enfría a 0°C y se añade nitrito de isoamilo (0,43 mmol) lentamente durante 30 minutos. Terminada la adición, se deja 30 minutos más a 0°C y, a continuación, 2 horas a temperatura ambiente. Una vez transcurrido el tiempo se filtra el precipitado y se lava con THF frío sin dejar secar el sólido. Se vierte este sólido sobre la PDI (0,2 mmol) y se le añade 5 mL de THF. Se calienta la mezcla a reflujo durante 24 horas. El crudo se disuelve en CH₂Cl₂ y se lava con agua. La fase orgánica se seca con Na₂SO₄, se filtra y se elimina el disolvente a presión reducida. Se purifica mediante cromatografía en columna con gel de sílice.

Método 2: Se disuelven ácido antranílico (10 mmol) y ácido tricloroacético (0,33 mmol) en THF seco y sin estabilizantes. Esta disolución se enfría a 0°C y se añade nitrito de isoamilo (0,43 mmol) lentamente durante 30 minutos. Terminada la adición, se deja 30 minutos más a 0°C y, a continuación, 2 horas a temperatura ambiente. Una vez transcurrido el tiempo se filtra el precipitado y se lava con THF frío sin dejar secar el sólido. Se vierte este sólido sobre la PDI (0,2 mmol) y se le añade 10 mL THF. Se calienta la mezcla a reflujo durante 36 horas. El crudo se disuelve en CH₂Cl₂ y se lava con agua. La fase orgánica se seca con Na₂SO₄, se filtra y se elimina el disolvente a presión reducida. Se purifica mediante cromatografía en columna con gel de sílice.

Método 3: En un matraz con forma de corazón se añaden 0,1 mmol de PDI, 0,5 mmol de triflato y 1 mmol de CsF. Se disuelven con una mezcla 1:1 de tolueno:acetonitrilo (1 mL) y se deja reaccionar bajo atmósfera de argón a 80°C durante 24h. El crudo se disuelve en CH₂Cl₂ y se lava con agua. La fase orgánica se seca con Na₂SO₄, se filtra y se elimina el disolvente a presión reducida. Se purifica mediante cromatografía en columna con gel de sílice.

Método 4: En un matraz con forma de corazón se añaden 0,1 mmol de PDI, 1 mmol de triflato y 1,2 mmol de CsF. Se disuelven con una mezcla de 1:1 de tolueno:acetonitrilo (1 mL) y se deja reaccionar bajo atmósfera de argón a 80°C durante 36h. El crudo se disuelve en CH₂Cl₂ y se lava con agua. La fase orgánica se seca con Na₂SO₄, se filtra y se elimina el disolvente a presión reducida. Se purifica mediante cromatografía en columna con gel de sílice.



Caracterización compuesto **12**.

- Partiendo de 150 mg de PDI se obtienen 116 mg de **12** (70%). La purificación se realiza mediante cromatografía en columna usando cloroformo:tolueno 3:1 como eluyente.
- ^1H -RMN (CDCl_3) δ 0,91 (t, 12H), 1,37-1,51 (br, 32H), 2,13 (m, 4H), 2,37 (m, 4H), 5,29 (m, 2H), 7,85 (dd, 2H), 8,43 (br, 4H), 8,57 (d, 2H), 9,01 ppm (s, 2H)
- ^{13}C -RMN (CDCl_3) δ 164,13, 163,37, 132,09, 128,39, 127,82, 126,64, 126,01, 123,19, 122,80, 122,53, 121,84, 54,92, 32,51, 31,90, 29,40, 27,34, 22,71, 14,11 ppm
- EM MALDI-TOF m/z : $[\text{M}^+]$ teórica $\text{C}_{56}\text{H}_{64}\text{N}_2\text{O}_4$: 828,493, experimental: 828,496
- IR (KBr): 2962, 2925, 2851, 1707, 1658, 1597, 1409, 1352, 1319, 1245, 804, 747 cm^{-1}
- UV-vis (CH_2Cl_2), λ_{max} /nm (log ϵ): 472 (4,7), 505 (4,9)
- Fluorescencia (CH_2Cl_2), λ_{max} /nm: 516, 554

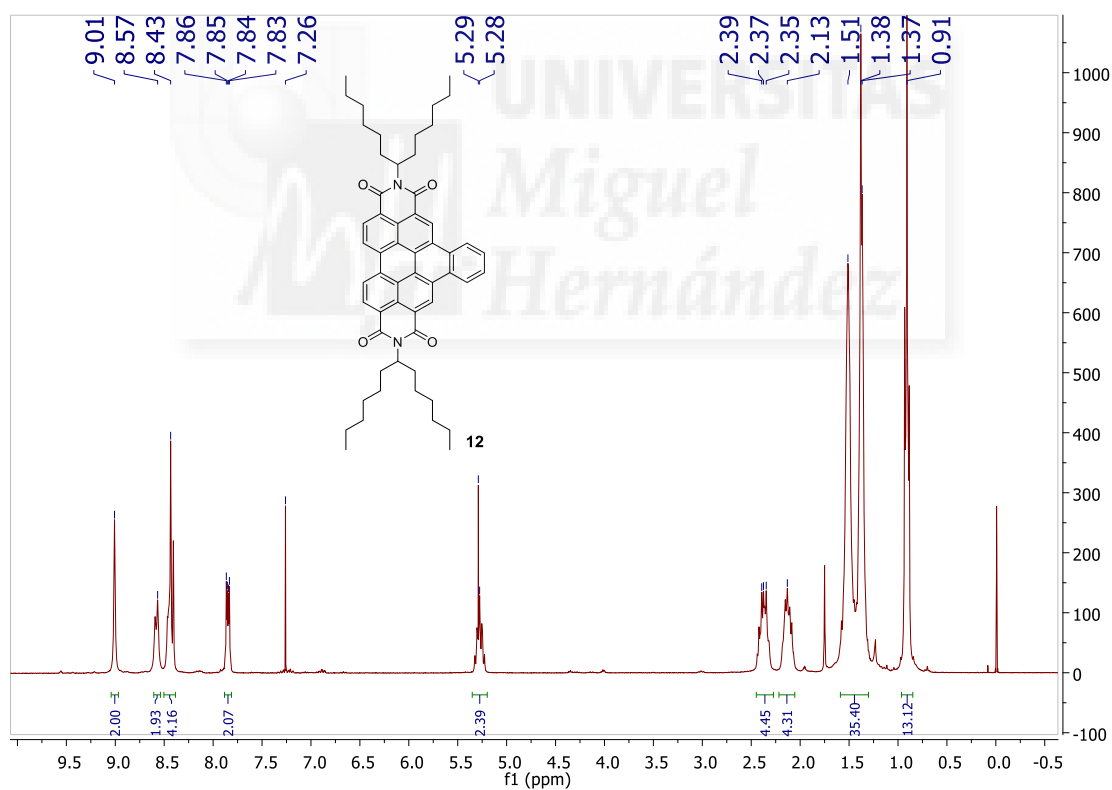


Figura 1.16: ^1H -RMN de **12**.

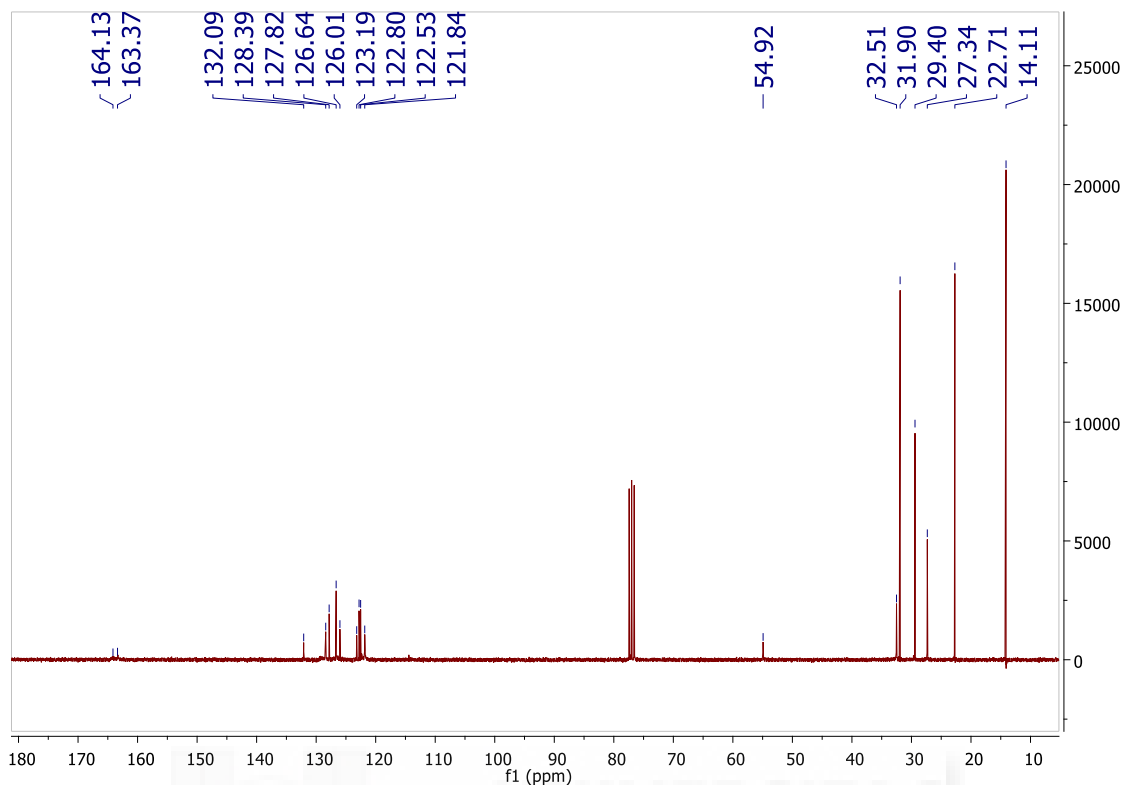
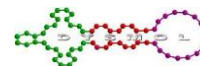


Figura 1.17: ^{13}C -RMN de **12**.

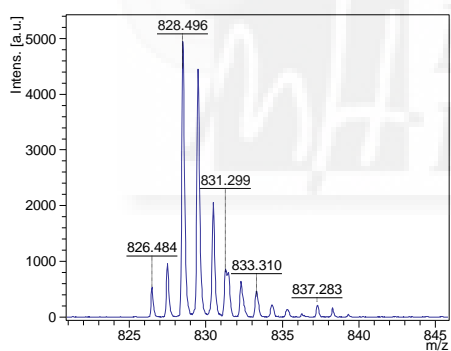


Figura 1.18: EM (MALDI-TOF) de **12**.

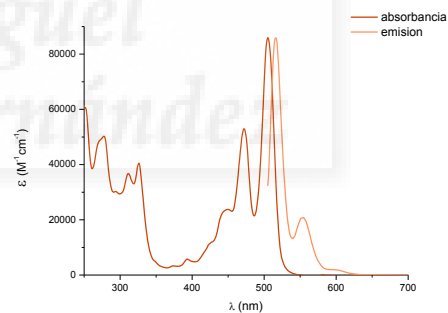


Figura 1.19: UV-vis. de **12**.

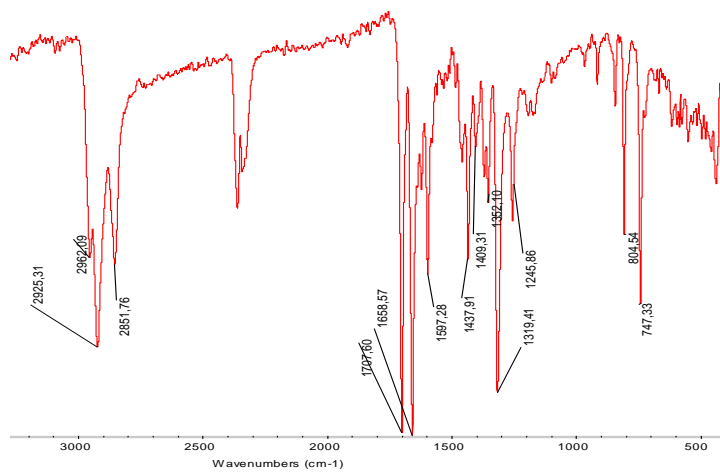
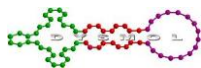
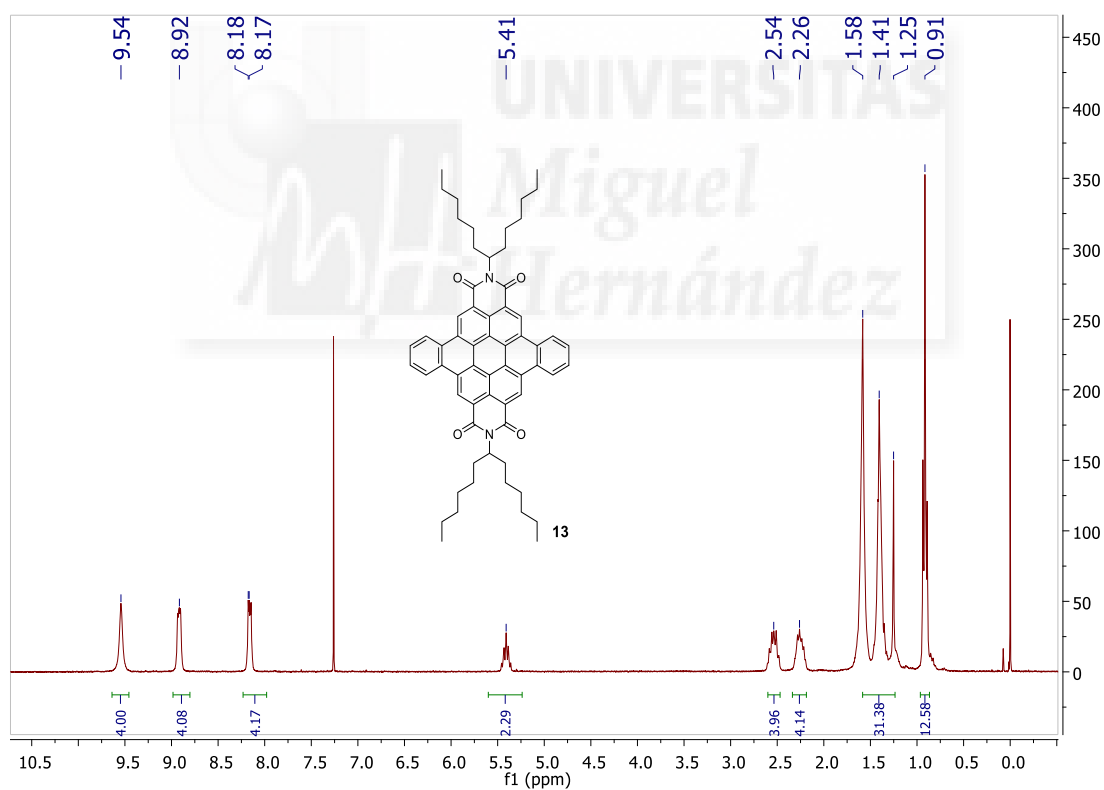


Figura 1.20: IR de **12**.

Caracterización compuesto **13**.

- Partiendo de 150 mg de PDI se obtienen 144 mg de **13** (80%). La purificación se realiza mediante cromatografía en columna usando cloroformo:tolueno 3:1 como eluyente.
- $^1\text{H-RMN}$ (CDCl_3) δ 0,91 (t, 12H), 1,25-1,58 (m, 32H), 2,26 (m, 4H), 2,54 (m, 4H), 5,41 (m, 2H), 8,18 (d, 4H), 8,92 (m, 4H), 9,54 ppm (s, 4H)
- $^{13}\text{C-RMN}$ (CDCl_3) δ 128,87, 128,69, 127,30, 124,06, 123,07, 122,53, 121,13, 55,17, 32,64, 31,92, 29,69, 29,47, 27,39, 22,73, 14,12 ppm
- EM MALDI-TOF m/z : $[\text{M}^+]$ teórica $\text{C}_{62}\text{H}_{66}\text{N}_2\text{O}_4$: 902,5023, experimental: 902,5063
- IR (KBr): 2926, 2850, 1695, 1654, 1607, 1438, 1316, 1246, 744 cm^{-1}
- UV-vis (CH_2Cl_2), $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ ($\log \epsilon$): 458 (4,6), 490 (4,9)
- Fluorescencia (CH_2Cl_2), $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$: 500, 534

Figura 1.21: $^1\text{H-RMN}$ de **13**.

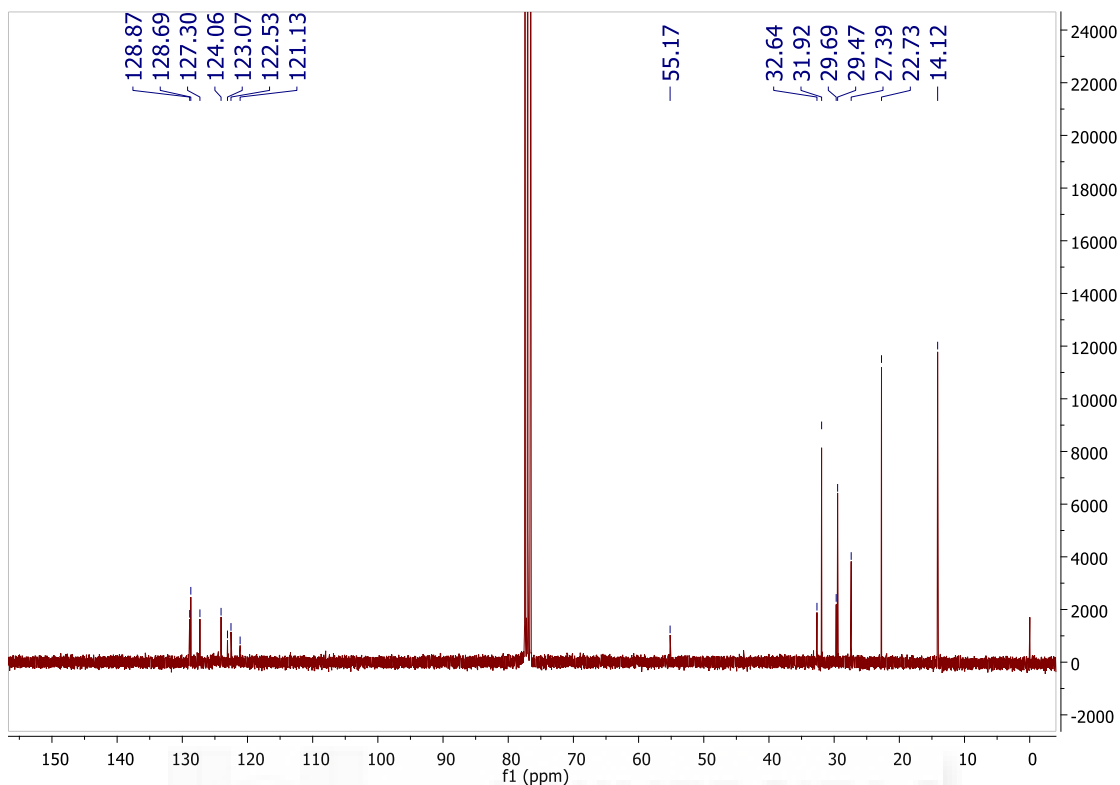
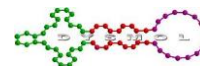


Figura 1.22: ^{13}C -RMN de **13**.

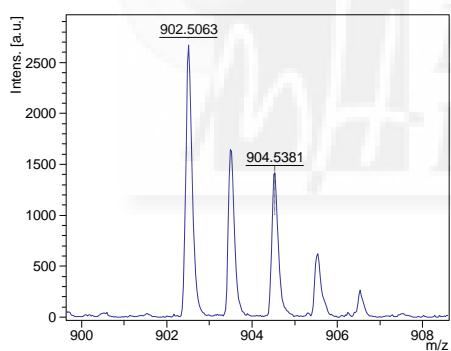


Figura 1.23: EM (MALDI-TOF) de **13**.

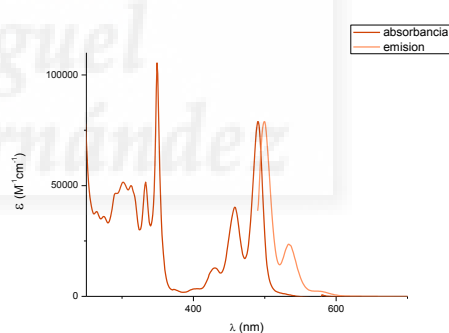


Figura 1.24: UV-vis. de **13**.

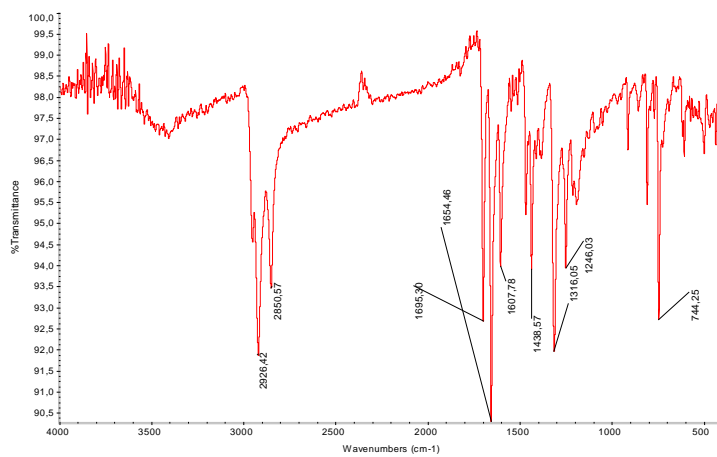
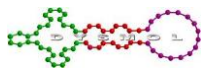


Figura 1.25: IR de **13**.



Caracterización compuesto **14**.

- Partiendo de 150 mg de PDI se obtienen 143 mg de **14** (75%). La purificación se realiza mediante cromatografía en columna usando cloroformo:tolueno 3:1 como eluyente.
- ^1H -RMN (CDCl_3) δ 0,84 (t, 12H), 1,28-1,41 (br, 32H), 2,02 (m, 4H), 2,39 (m, 4H), 5,31 (m, 2H), 8,28 (d, 1H), 8,72 (d, 1H), 9,00 (m, 4H), 9,38 (s, 1H), 9,72 ppm (d, 2H)
- ^{13}C -RMN (CDCl_3) δ 137,34, 133,01, 130,34, 127,89, 127,69, 127,20, 127,14, 126,57, 125,22, 124,52, 124,18, 124,15, 124,09, 122,99, 95,70, 55,11, 32,53, 31,82, 29,30, 27,12, 22,62, 14,05 ppm
- EM MALDI-TOF m/z : $[\text{M}^+]$ teórica $\text{C}_{56}\text{H}_{63}\text{N}_2\text{O}_4$: 954,3827, experimental: 954,3861
- IR (KBr): 2956, 2926, 2856, 1707, 1649, 1608, 1474, 1415, 1357, 1316, 1246, 1170, 808, 744 cm^{-1}
- UV-vis (CH_2Cl_2), λ_{max} /nm (log ϵ): 441 (4,4), 469 (4,8), 503 (4,9)
- Fluorescencia (CH_2Cl_2), λ_{max} /nm: 515, 551

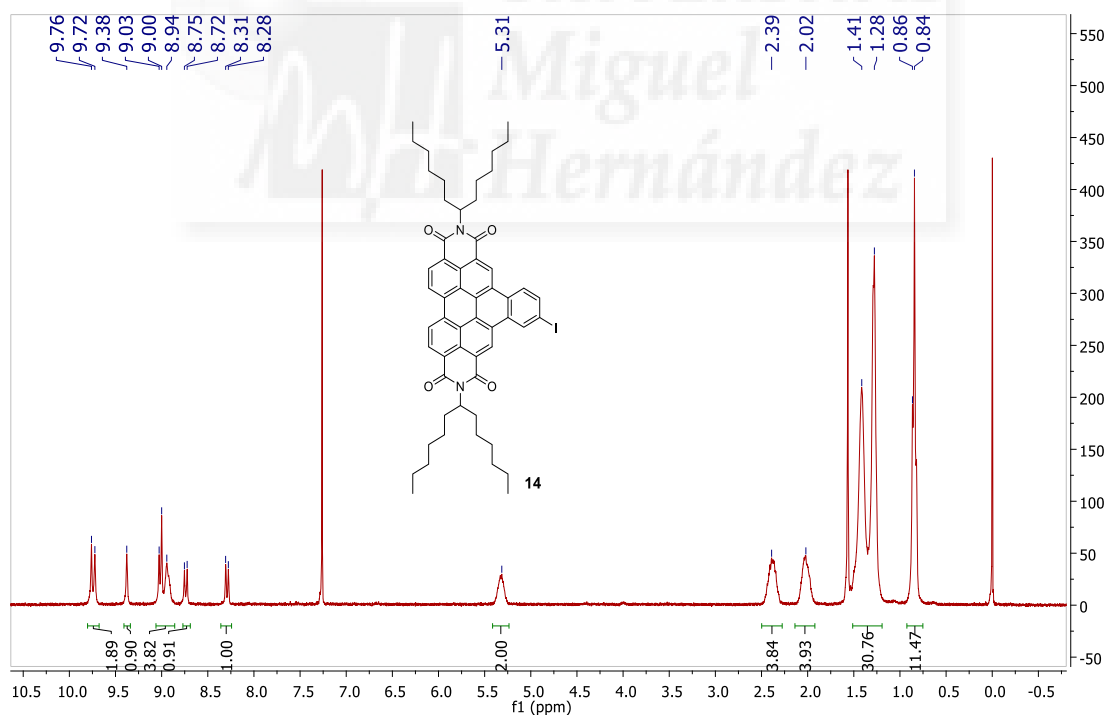


Figura 1.26: ^1H -RMN de **14**.

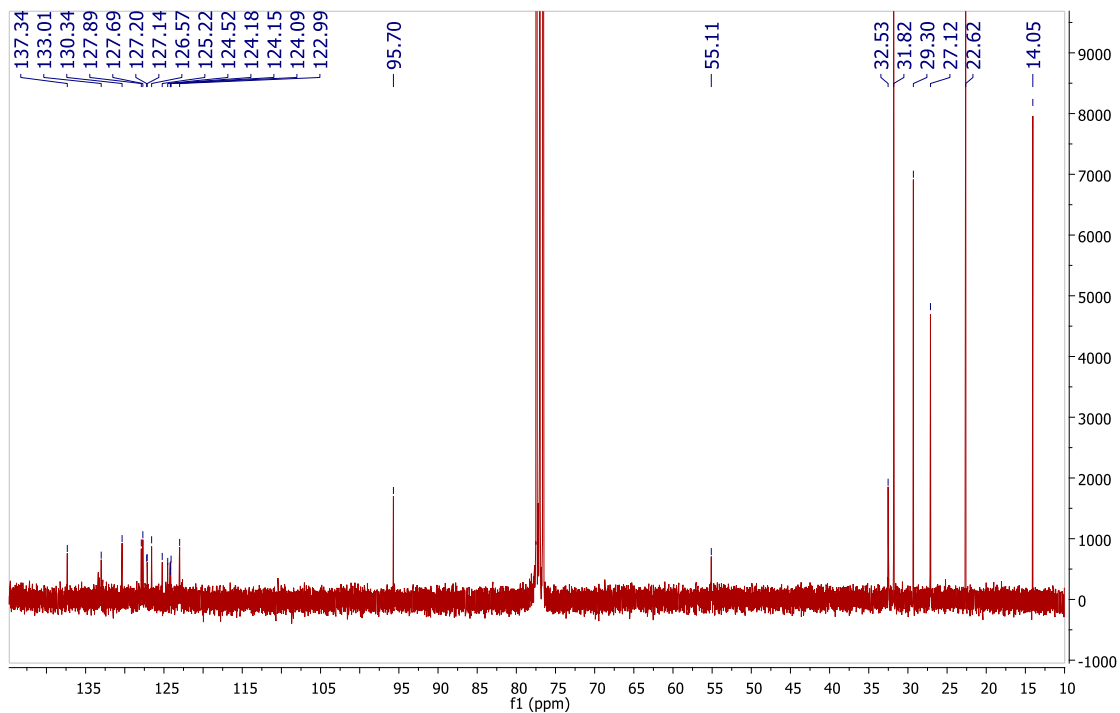
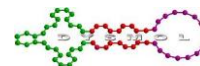


Figura 1.27: ^{13}C -RMN de **14**.

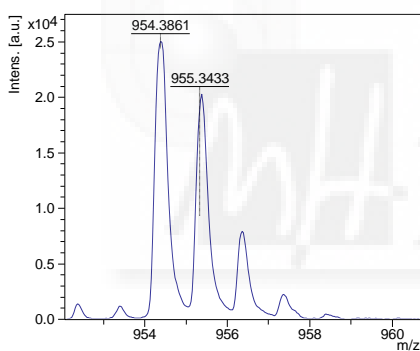


Figura 1.28: EM (MALDI-TOF) de **14**.

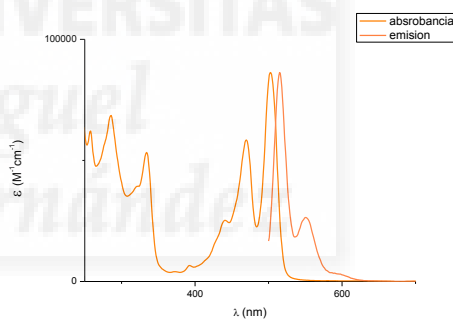


Figura 1.29: UV-vis. de **14**.

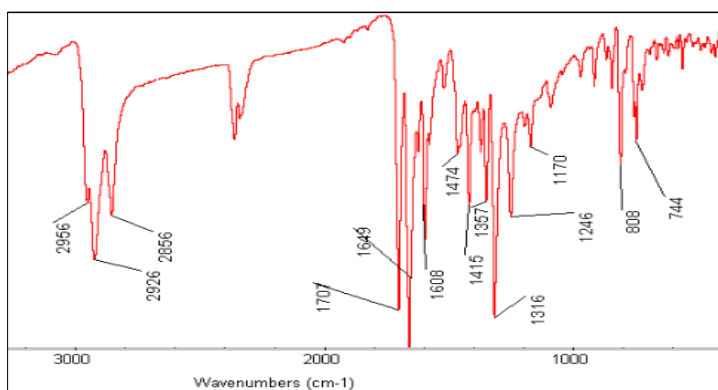
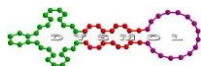


Figura 1.30: IR de **14**.



Caracterización compuesto **15**.

- Partiendo de 150 mg de PDI se obtienen 130 mg de **15** (56%). La purificación se realiza mediante cromatografía en columna usando cloroformo:tolueno 3:1 como eluyente.
- $^1\text{H-RMN}$ (CDCl_3) δ 0,86 (t, 12H), 1,25-1,33 (br, 22H), 1,52 (m, 10H), 2,19 (m, 4H), 2,54 (m, 4H), 5,46 (m, 2H), 8,48 (d, 2H), 8,96 (d, 2H), 9,56 (m, 2H), 10,05 pp,(m, 4H)
- $^{13}\text{C-RMN}$ (CDCl_3) δ 158,44, 157,87, 146,94, 140,81, 139,19, 138,91, 138,53, 132,16, 131,05, 129,57, 124,00, 121,97, 117,46, 114,44, 68,82, 68,70, 55,84, 37,37, 32,99, 32,14, 32,09, 31,71, 30,51, 30,39, 30,28, 30,16, 29,92, 29,59, 29,55, 28,19, 27,83, 27,55, 27,32, 27,08, 26,16, 22,91, 20,05, 14,36 ppm
- EM MALDI-TOF m/z : $[\text{M}^+]$ teórica $\text{C}_{62}\text{H}_{64}\text{N}_2\text{O}_4\text{I}_2$: 1154,2949, experimental: 1154,2967
- IR (KBr): 2954, 2913, 2844, 1741, 1709, 1654, 1590, 1466, 1379, 1310, 1237, 1182, 1086, 811, 752 cm^{-1}
- UV-vis (CH_2Cl_2), $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ (log ϵ): 433 (3,6), 462 (4,0), 493 (4,2)
- Fluorescencia (CH_2Cl_2), $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$: 531

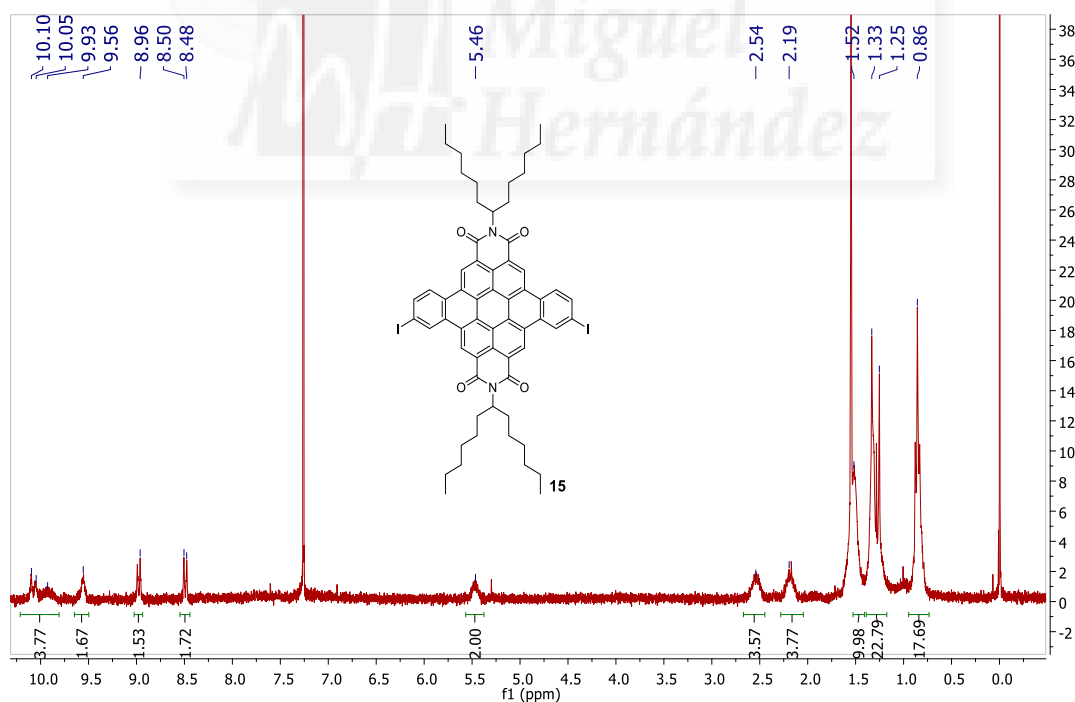


Figura 1.31: $^1\text{H-RMN}$ de **15**.

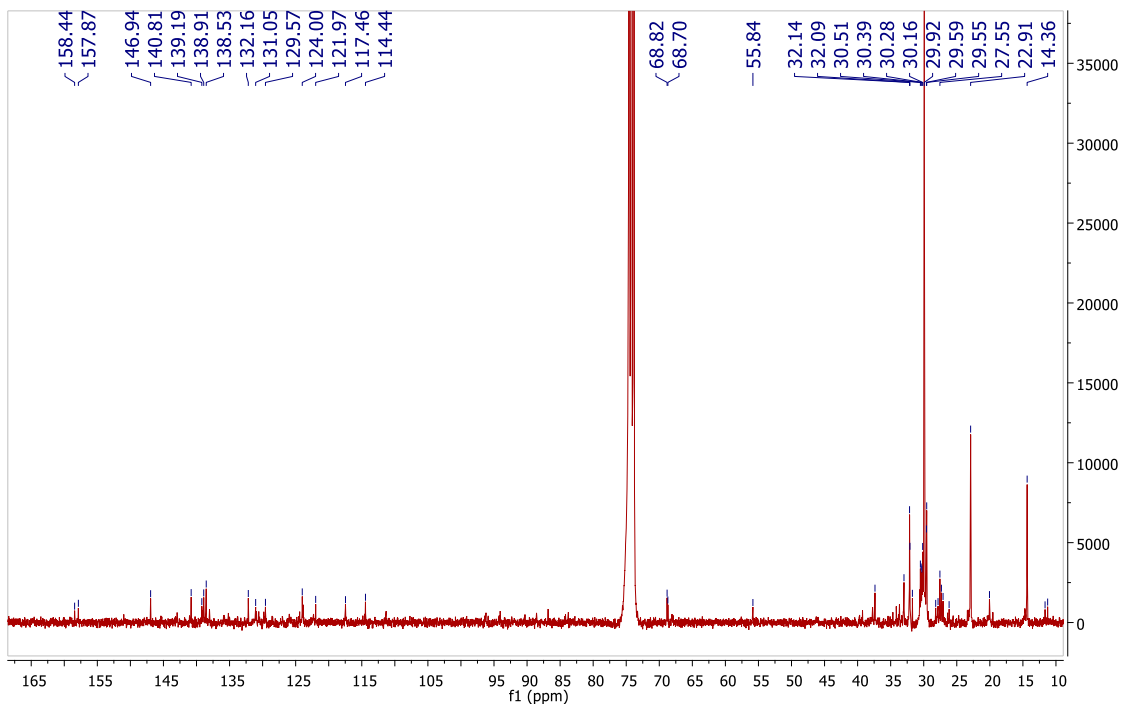
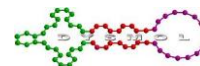


Figura 1.32: ^{13}C -RMN de 15.

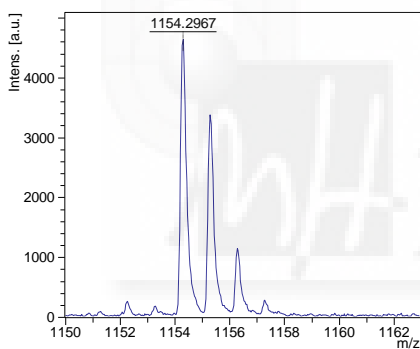


Figura 1.33: EM (MALDI-TOF) de 15

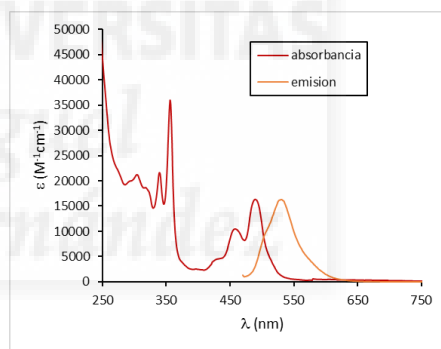


Figura 1.34: UV-vis. de 15.

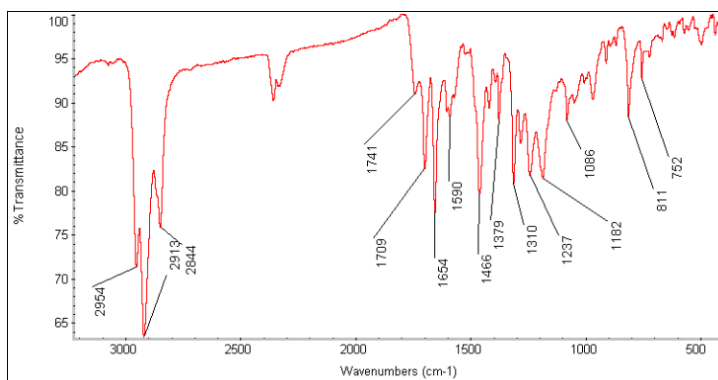
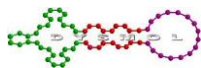


Figura 1.35: IR de 15.



Caracterización compuesto **16**.

- Partiendo de 150 mg de PDI se obtienen 67 mg de **16** (38%). La purificación se realiza mediante cromatografía en columna usando tolueno como eluyente.
- ^1H -RMN (CDCl_3) δ 0,84 (t, 12H), 1,26 (br, 32H), 2,02 (m, 4H), 2,42 (m, 4H), 5,34 (m, 2H), 7,81 (d, 2H), 8,28 (d, 2H), 8,96 (m, 4H), 9,50 (s, 2H), 9,98 ppm (s, 2H)
- ^{13}C -RMN (CDCl_3) δ 164,25, 163,63, 133,11, 132,05, 128,26, 127,51, 127,06, 126,19, 124,34, 124,28, 124,22, 122,83, 122,49, 55,05, 32,56, 31,91, 31,89, 29,68, 29,39, 27,24, 22,67, 14,08 ppm
- EM MALDI-TOF m/z : $[\text{M}^+]$ teórica $\text{C}_{60}\text{H}_{66}\text{N}_2\text{O}_4$: 878,5017, experimental: 878,5088
- IR (KBr): 2959, 2923, 2836, 1695, 1649, 1590, 1466, 1416, 1329, 1306, 1246, 862, 811, 743 cm^{-1}
- UV-vis (CH_2Cl_2), λ_{max} /nm (log ϵ): 422 (4,14), 449 (4,32), 477 (3,9), 518 (4,19), 558 (4,34)
- Fluorescencia (CH_2Cl_2), λ_{max} /nm: 597

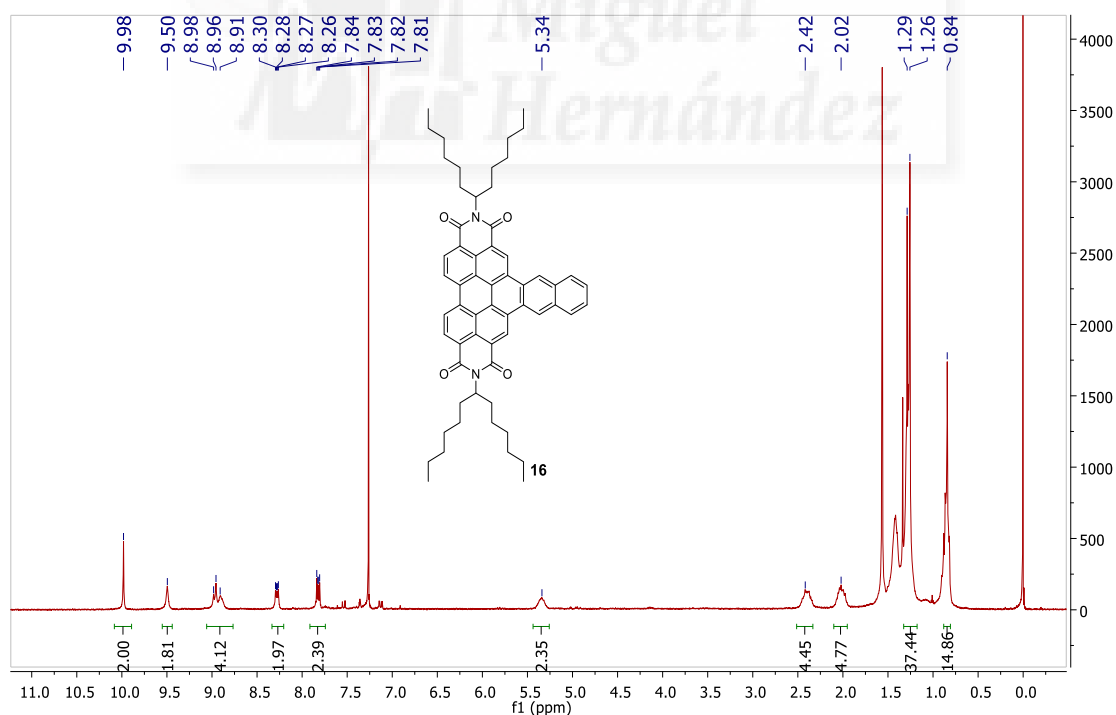


Figura 1.36: ^1H -RMN de **16**.

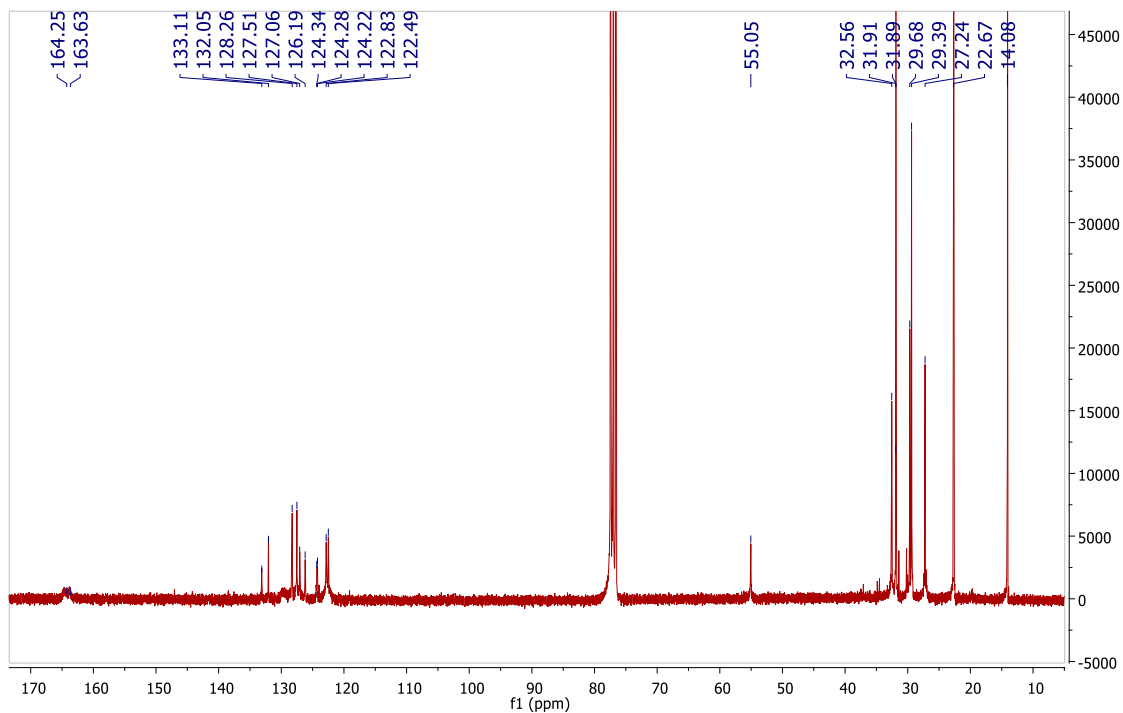
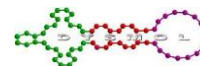


Figura 1.37: ^{13}C -RMN de **16**.

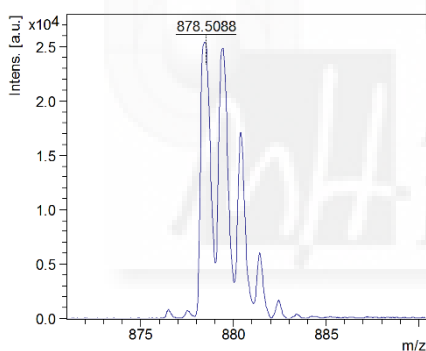


Figura 1.38: EM (MALDI-TOF) de **16**.

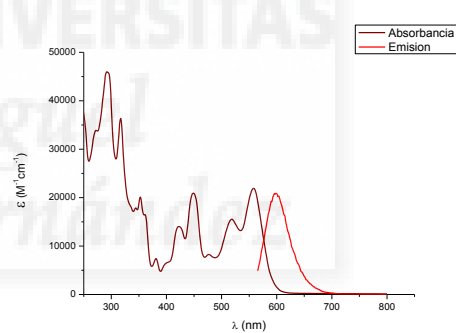


Figura 1.39: UV-vis. de **16**.

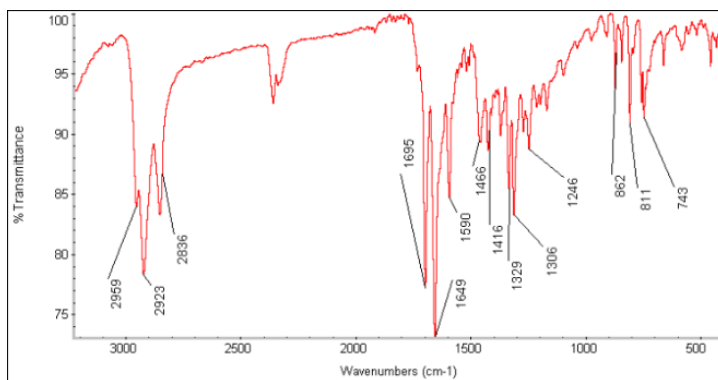
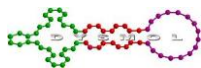
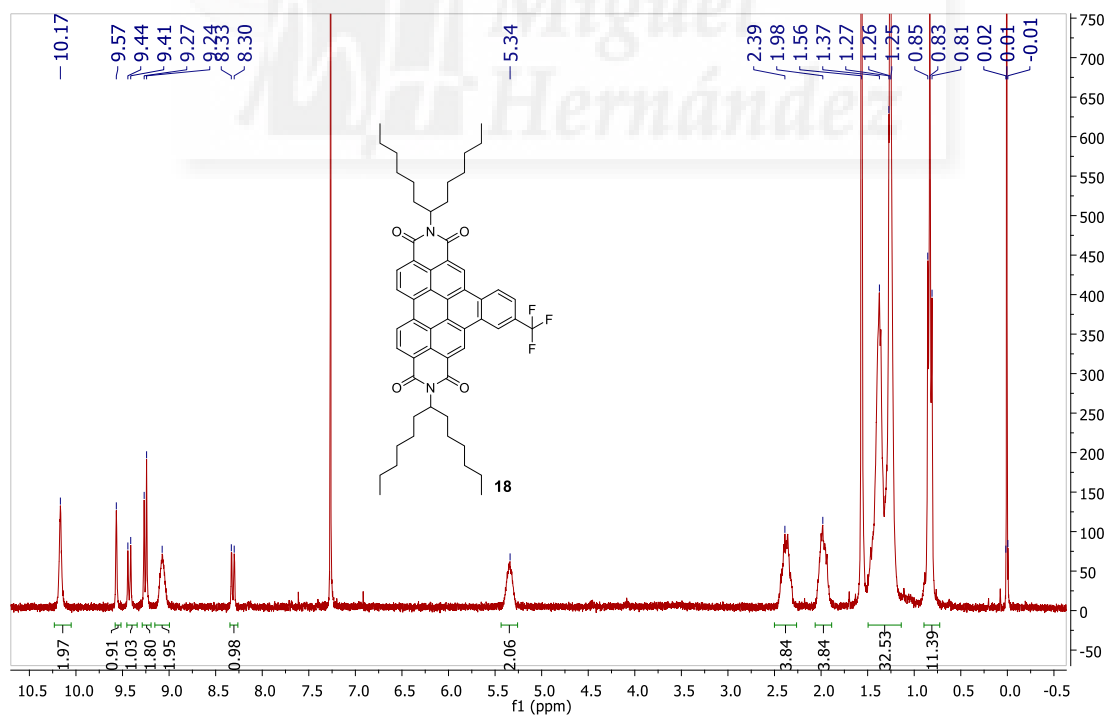


Figura 1.40: IR de **16**.

Caracterización compuesto **18**.

- Partiendo de 18 mg de PDI se obtienen 4 mg de **18** (22%). La purificación se realiza mediante cromatografía en columna usando tolueno como eluyente.
- $^1\text{H-RMN}$ (CDCl_3) δ 0,81 (t, 12H), 1,26 (br, 32H), 1,98 (m, 4H), 2,39 (m, 4H), 5,34 (m, 2H), 8,33 (d, 1H), 9,08 (s, 2H), 9,24 (d, 2H), 9,41 (d, 1H), 9,57 (s, 1H), 10,17 ppm (s, 2H)
- $^{13}\text{C-RMN}$ (CDCl_3) δ 165,57, 161,64, 134,20, 134,11, 133,83, 130,22, 129,12, 128,44, 127,95, 127,82, 127,19, 127,14, 125,70, 125,65, 124,87, 114,90, 67,89, 65,45, 32,81, 32,02, 29,95, 29,50, 27,34, 27,32, 26,18, 26,11, 25,75, 22,87, 14,34 ppm
- EM MALDI-TOF m/z : $[\text{M}^+]$ teórica $\text{C}_{57}\text{H}_{63}\text{N}_2\text{O}_4\text{F}_3$: 896,4734, experimental: 896,4726
- IR (KBr): 2927, 2862, 1703, 1666, 1591, 1465, 1423, 1320, 1245, 1166, 1128, 1067, 834, 810 cm^{-1}
- UV-vis (CH_2Cl_2), $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ (log ϵ): 422 (3,9), 448 (4,3), 468 (4,6), 506 (4,9)
- Fluorescencia (CH_2Cl_2), $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$: 507, 543

Figura 1.41: $^1\text{H-RMN}$ de **18**.

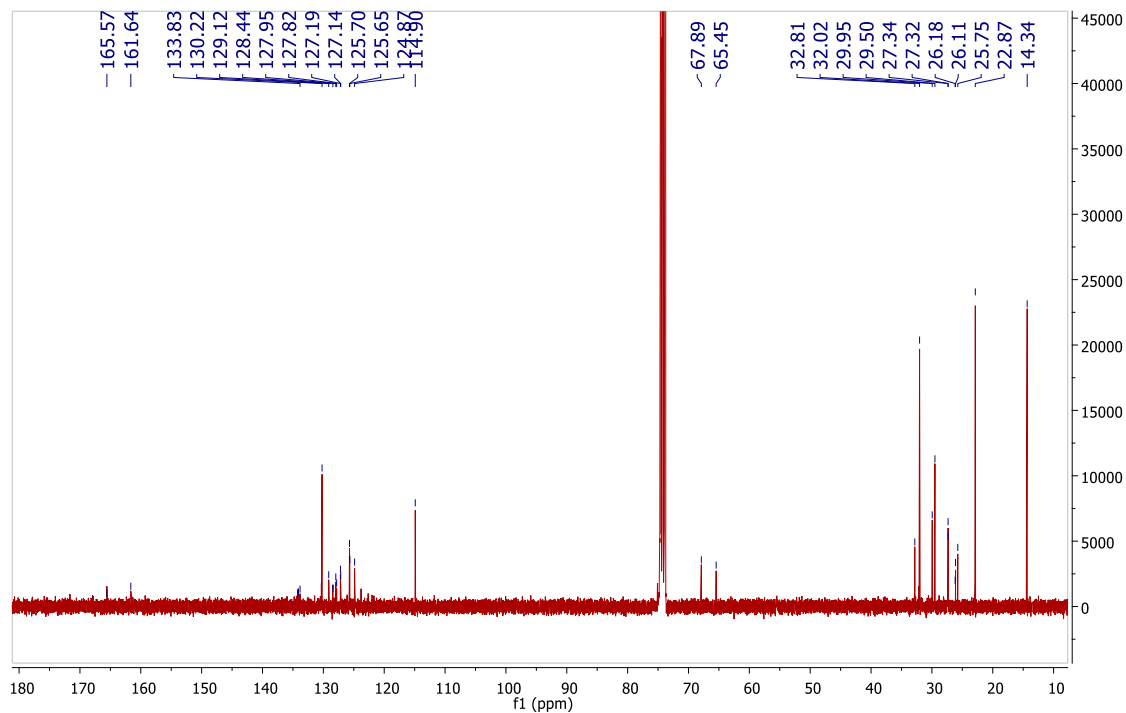
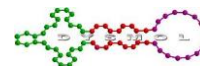


Figura 1.42: ¹³C-RMN de 18.

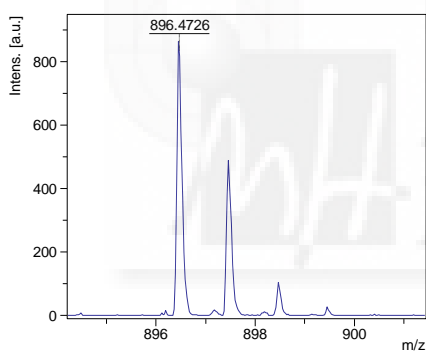


Figura 1.43: EM (MALDI-TOF) de 18.

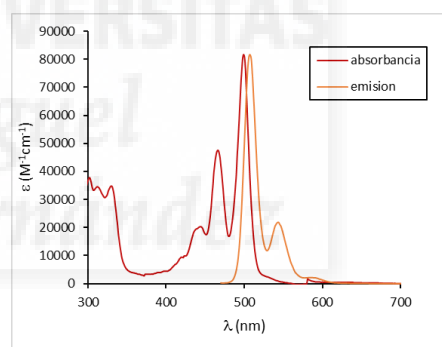


Figura 1.44: UV-vis. de 18.

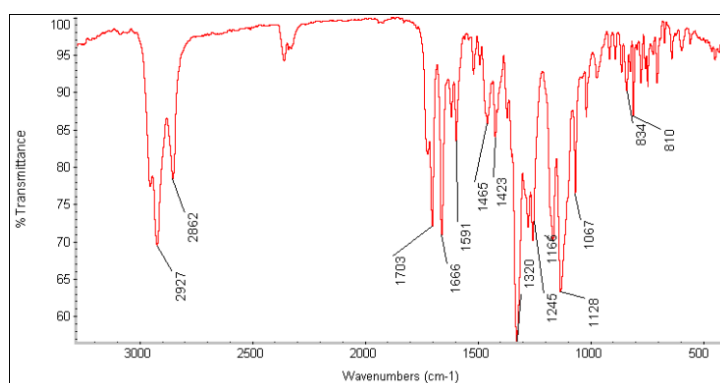
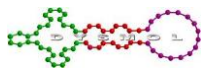
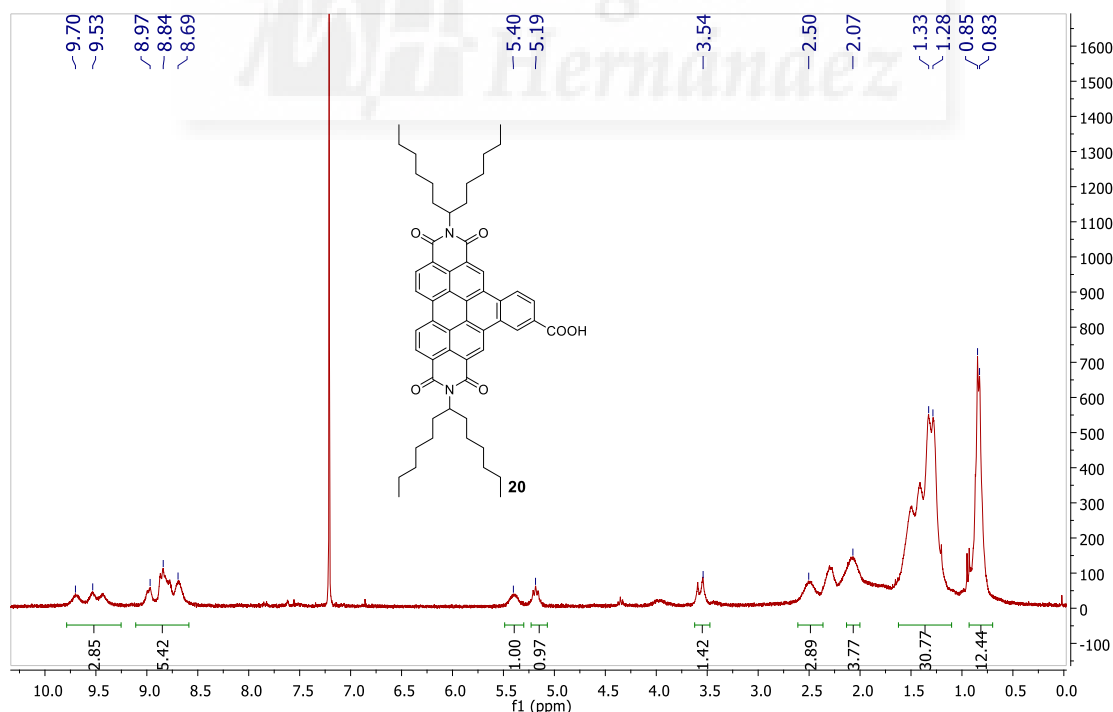


Figura 1.45: IR de 18.

Caracterización compuesto **20**.

- Partiendo de 150 mg de PDI se obtienen 48 mg de **20** (28%). La purificación se realiza mediante cromatografía en columna usando diclorometano:metanol 5:0,1 como eluyente.
- $^1\text{H-RMN}$ (CDCl_3) δ 0,83 (m, 12H), 1,28 (br, 32H), 2,07 (m, 4H), 2,50 (m, 4H), 3,54 (m, 1H), 5,19 (m, 1H), 5,40 (m, 1H), 8,69-8,97 (m, 6H), 9,53 ppm (m, 3H)
- $^{13}\text{C-RMN}$ (CDCl_3) δ 171,41, 163,58, 159,06, 133,07, 132,31, 131,52, 130,50, 129,43, 126,90, 124,63, 124,03, 123,51, 122,68, 122,47, 120,77, 115,06, 114,15, 72,81, 70,36, 69,36, 67,94, 67,16, 55,28, 38,54, 37,87, 32,64, 31,92, 31,88, 29,68, 29,44, 29,31, 27,31, 26,29, 26,10, 25,49, 25,11, 23,83, 22,71, 22,63, 14,12, 14,09 ppm
- EM MALDI-TOF m/z : $[\text{M}^+]$ teórica $\text{C}_{57}\text{H}_{64}\text{N}_2\text{O}_6$: 872,4764, experimental: 872,4650
- IR (KBr): 3416, 2958, 2913, 2844, 1708, 1654, 1593, 1446, 1417, 1319, 1254, 1205, 1160, 1099, 813, 747 cm^{-1}
- UV-vis (CH_2Cl_2), λ_{max} /nm ($\log \epsilon$): 437 (3,9), 449 (4,0), 467 (4,3), 499 (4,5)
- Fluorescencia (CH_2Cl_2), λ_{max} /nm: 510, 546

Figura 1.46: $^1\text{H-RMN}$ de **20**.

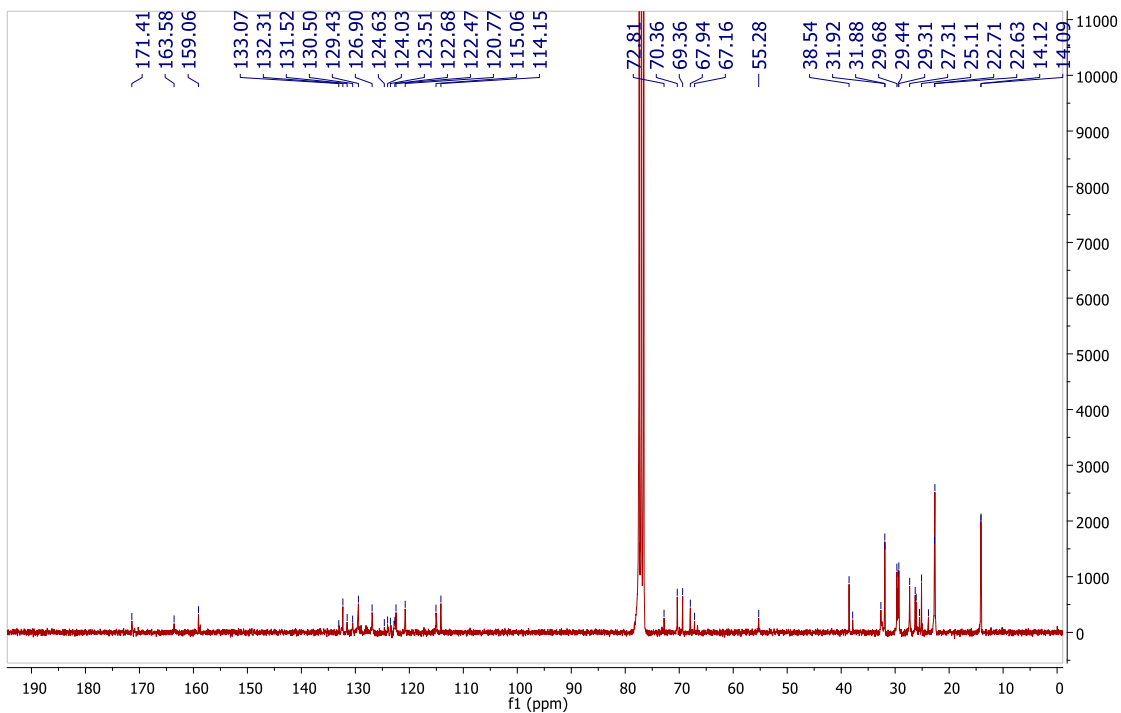
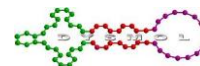


Figura 1.47: ^{13}C -RMN de **20**.

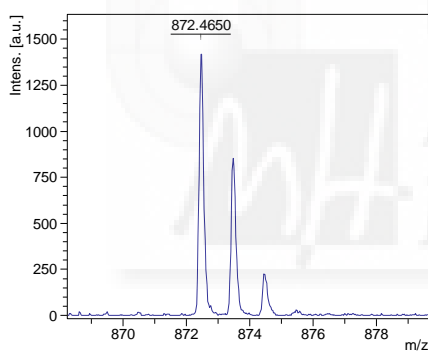


Figura 1.48: EM (MALDI-TOF) de **20**.

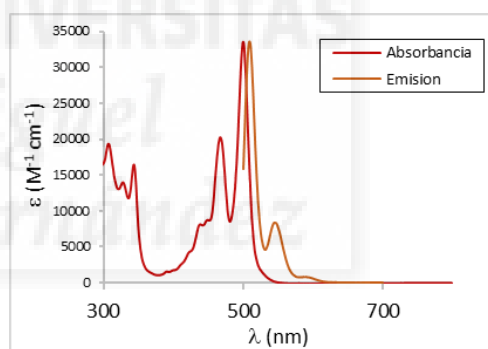


Figura 1.49: UV-vis. de **20**.

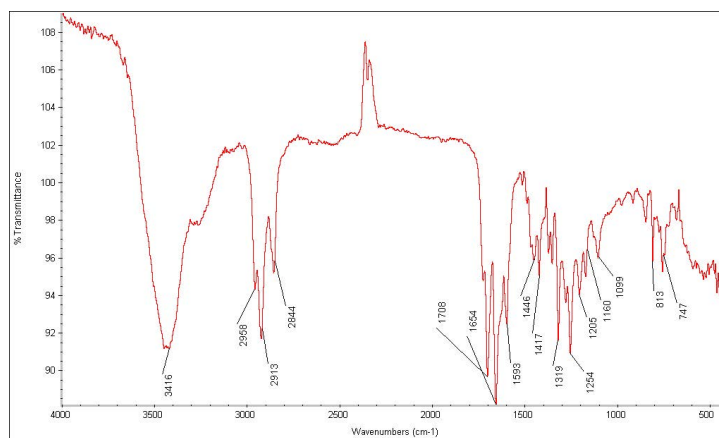
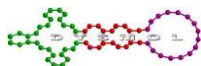


Figura 1.50: IR de **20**.



Caracterización compuesto **21**.

- Partiendo de 45 mg de PDI se obtienen 33 mg de **21** (64%). La purificación se realiza mediante cromatografía en columna usando diclorometano como eluyente.
- $^1\text{H-RMN}$ (CDCl_3) δ 0,87 (t, 12H), 1,35-1,50 (br, 32H), 2,15 (m, 4H), 2,40 (m, 4H), 5,32 (m, 2H), 7,56 (d, 2H), 7,91 (d, 1H), 8,38 (d, 1H), 8,50-8,69 (m, 4H), 9,19 (s, 1H), 9,32 (s, 1H), 9,89 ppm (s, 1H)
- $^{13}\text{C-RMN}$ (CDCl_3) δ 135,05, 132,52, 132,13, 127,97, 127,68, 125,83, 125,73, 124,88, 124,33, 124,22, 123,05, 121,83, 121,40, 117,59, 114,65, 106,61, 54,85, 32,58, 31,91, 29,44, 27,34, 22,69, 14,10 ppm
- EM MALDI-TOF m/z : $[\text{M}^+]$ teórica $\text{C}_{58}\text{H}_{65}\text{N}_2\text{O}_4$: 867,4969, experimental: 867,4934
- IR (KBr): 3306, 2956, 2926, 2845, 1701, 1654, 1590, 1415, 1357, 1310, 1246, 1170, 1094, 808, 744, 715 cm^{-1}
- UV-vis (CH_2Cl_2), $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ ($\log \epsilon$): 429 (3,7), 501 (4,0), 533 (4,1)
- Fluorescencia (CH_2Cl_2), $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$: 534, 578

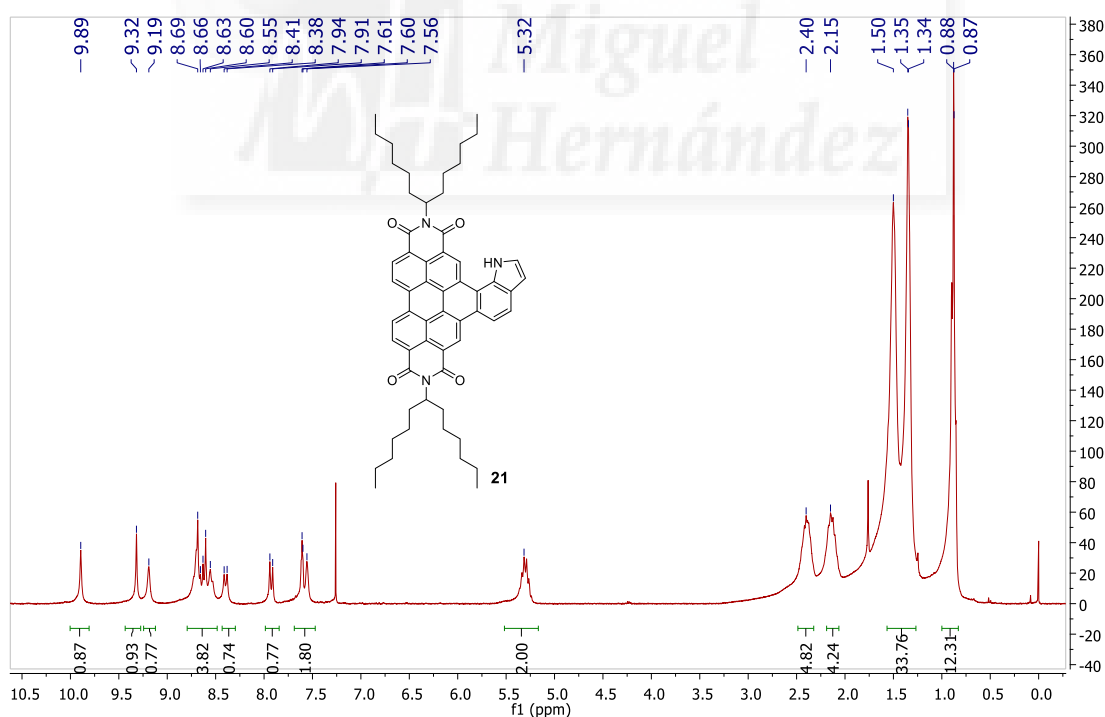


Figura 1.51: $^1\text{H-RMN}$ de **21**.

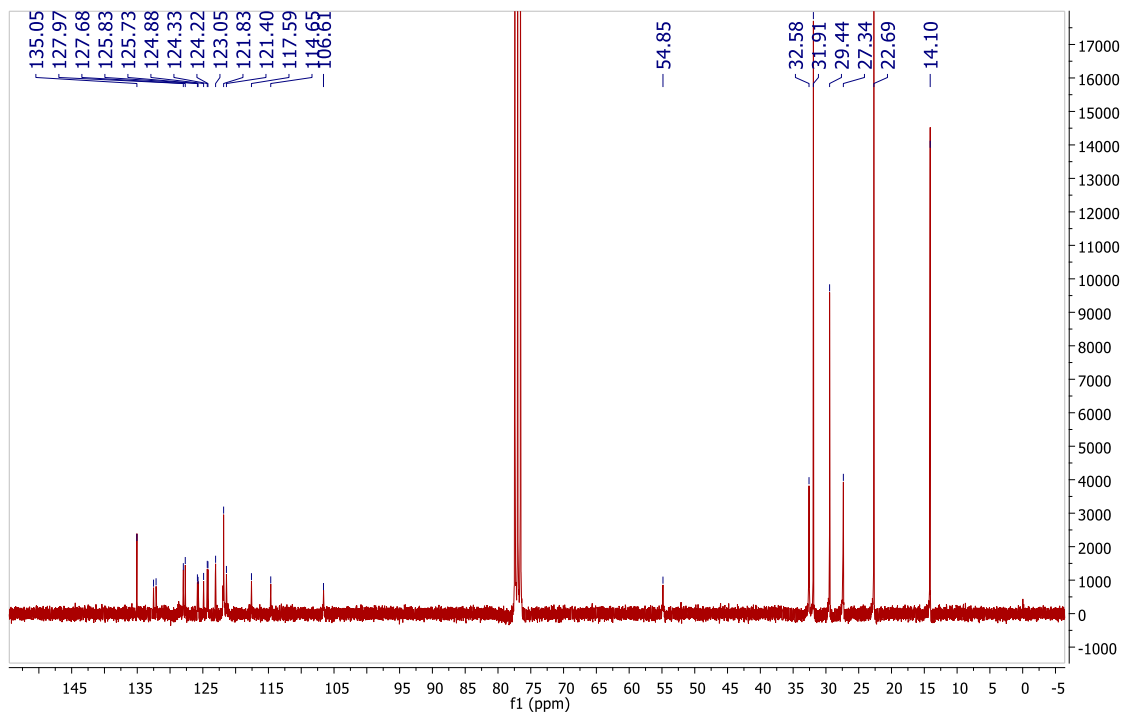
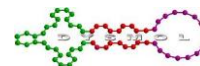


Figura 1.52: ^{13}C -RMN de **21**.

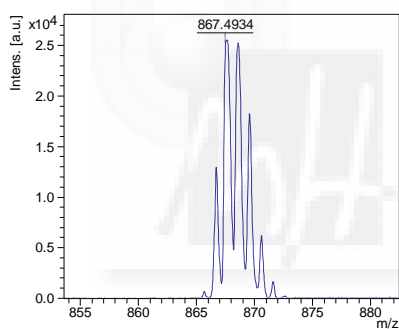


Figura 1.53: EM (MALDI-TOF) de **21**.

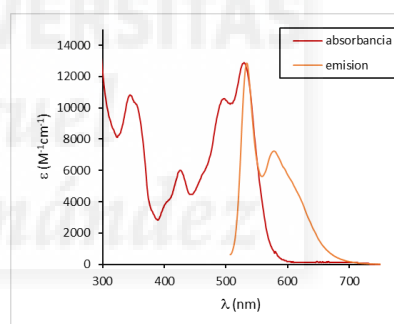


Figura 1.54: UV-vis. de **21**.

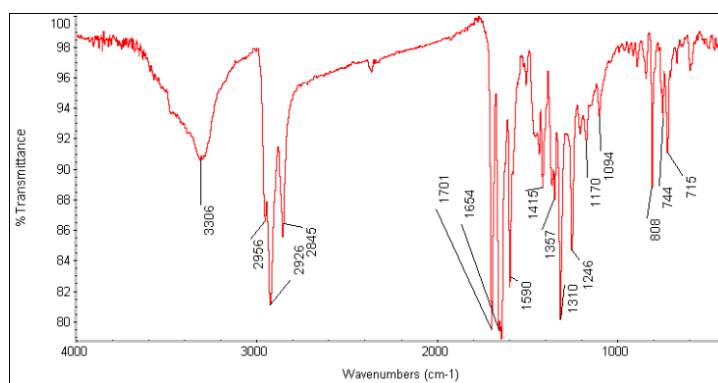
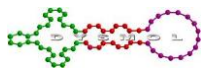


Figura 1.55: IR de **21**.



Caracterización compuesto **22**.

- Partiendo de 30 mg de PDI se obtienen 33 mg de **22** (43%). La purificación se realiza mediante cromatografía en columna usando tolueno como eluyente.
- $^1\text{H-RMN}$ (CDCl_3) δ 0,84 (t, 12H), 1,25 (br, 32H), 2,03 (m, 4H), 2,36 (m, 4H), 5,31 (m, 2H), 7,91 (m, 2H), 8,11 (d, 1H), 9,04 (m, 4H), 9,82 (s, 1H), 11,09 ppm (s, 1H)
- $^{13}\text{C-RMN}$ (CDCl_3) δ 133,37, 132,81, 132,41, 131,63, 128,07, 127,91, 127,50, 127,13, 126,83, 126,34, 125,75, 124,60, 123,90, 123,84, 123,62, 123,08, 122,95, 122,77, 32,50, 31,81, 29,69, 29,30, 27,14, 27,10, 22,62, 14,05 ppm
- EM MALDI-TOF m/z : $[\text{M}^+]$ teórica $\text{C}_{56}\text{H}_{63}\text{N}_2\text{O}_4\text{Cl}$: 862,4476, experimental: 862,4407
- IR (KBr): 2961, 2927, 2851, 1702, 1656, 1601, 1419, 1348, 1310, 1246, 1175, 1082, 807, 723 cm^{-1}
- UV-vis (CH_2Cl_2), $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ ($\log \epsilon$): 402 (3,7), 426 (3,9), 450 (4,2), 477 (4,5), 507 (4,7)
- Fluorescencia (CH_2Cl_2), $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$: 519, 556

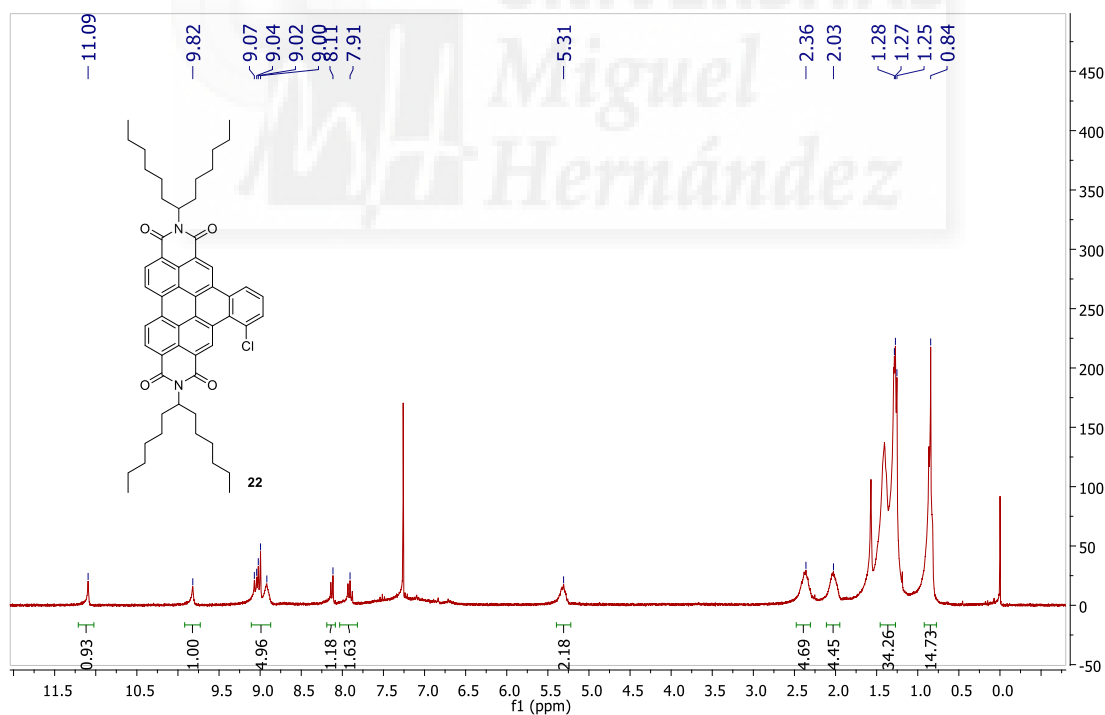


Figura 1.56: $^1\text{H-RMN}$ de **22**.

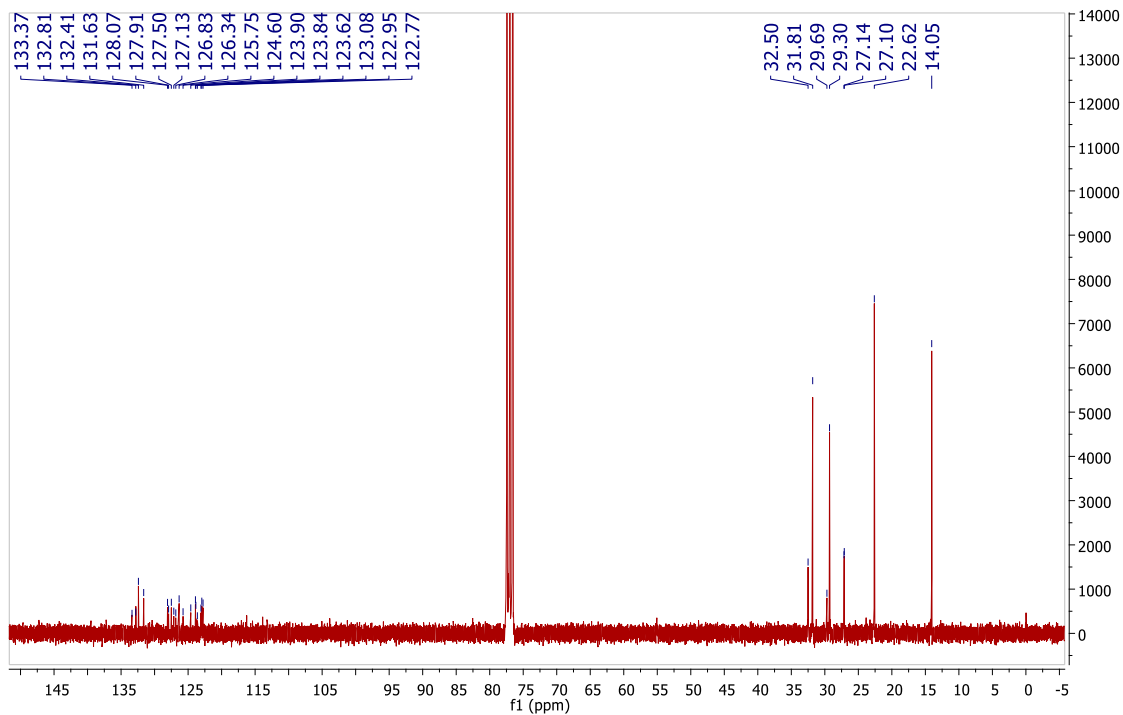
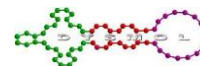


Figura 1.57: ¹³C-RMN de 22.

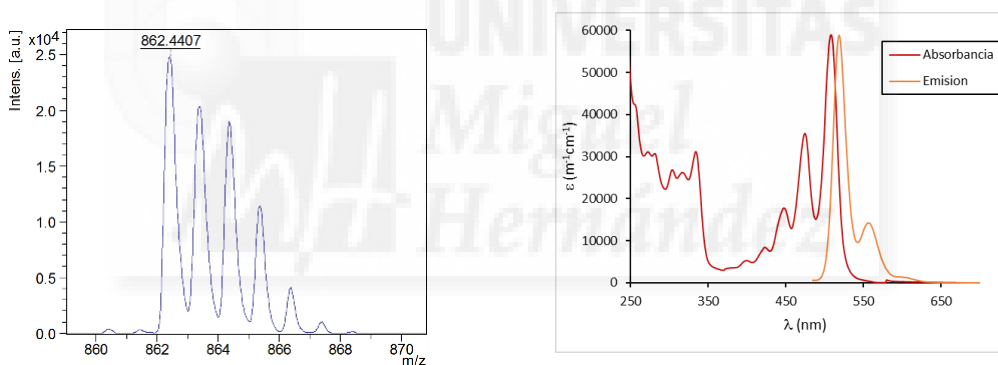


Figura 1.58: EM (MALDI-TOF) de 22.

Figura 1.59: UV-vis. de 22.

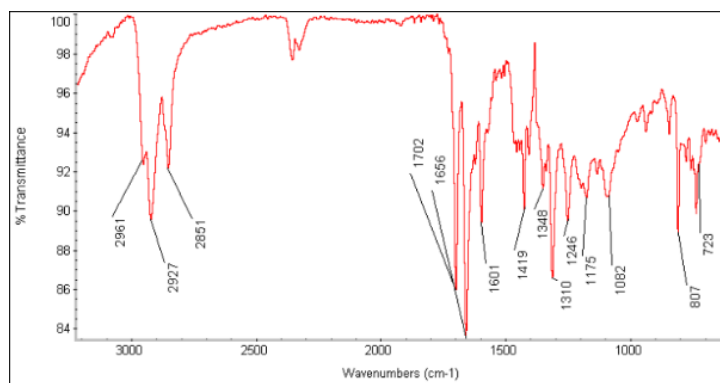
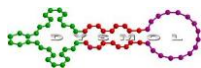


Figura 1.60: IR de 22.



Caracterización compuesto **25**.

- Partiendo de 50 mg de PDI se obtienen 32 mg de **25** (61%). La purificación se realiza mediante cromatografía en columna usando diclorometano:hexano 1:1 como eluyente.
- $^1\text{H-RMN}$ (CDCl_3) δ 0,84 (t, 12H), 1,27 (br, 32H), 1,65 (m, 2H), 1,81 (m, 4H), 2,16 (m, 2H), 5,11 (m, 2H), 6,30 (br, 10H), 6,96-7,15 (m, 30H), 7,59-7,71 (m, 12H), 9,12 ppm (br, 2H)
- $^{13}\text{C-RMN}$ (CDCl_3) δ 162,06, 157,67, 152,46, 152,32, 146,85, 146,51, 145,33, 140,89, 138,65, 137,38, 137,32, 137,26, 135,78, 135,72, 133,54, 132,11, 131,35, 131,17, 130,94, 130,14, 130,13, 129,46, 129,25, 128,81, 128,54, 127,97, 127,85, 127,57, 127,26, 126,95, 126,87, 126,46, 125,85, 125,79, 124,64, 124,26, 123,70, 123,28, 122,44, 121,69, 115,09, 107,54, 53,93, 32,42, 31,97, 29,45, 27,14, 22,80, 14,18 ppm
- EM MALDI-TOF m/z : $[\text{M}+\text{H}^+]$ teórica $\text{C}_{128}\text{H}_{112}\text{N}_2\text{O}_8$: 1805,8491, experimental: 1805,8413
- IR (KBr): 3064, 3023, 2950, 2913, 2844, 1695, 1645, 1590, 1567, 1503, 1462, 1411, 1347, 1288, 1223, 1182, 907, 756, 701 cm^{-1}
- UV-vis (CH_2Cl_2), $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ ($\log \epsilon$): 494 (4,3), 525 (4,4)
- Fluorescencia (CH_2Cl_2), $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$: 537, 582

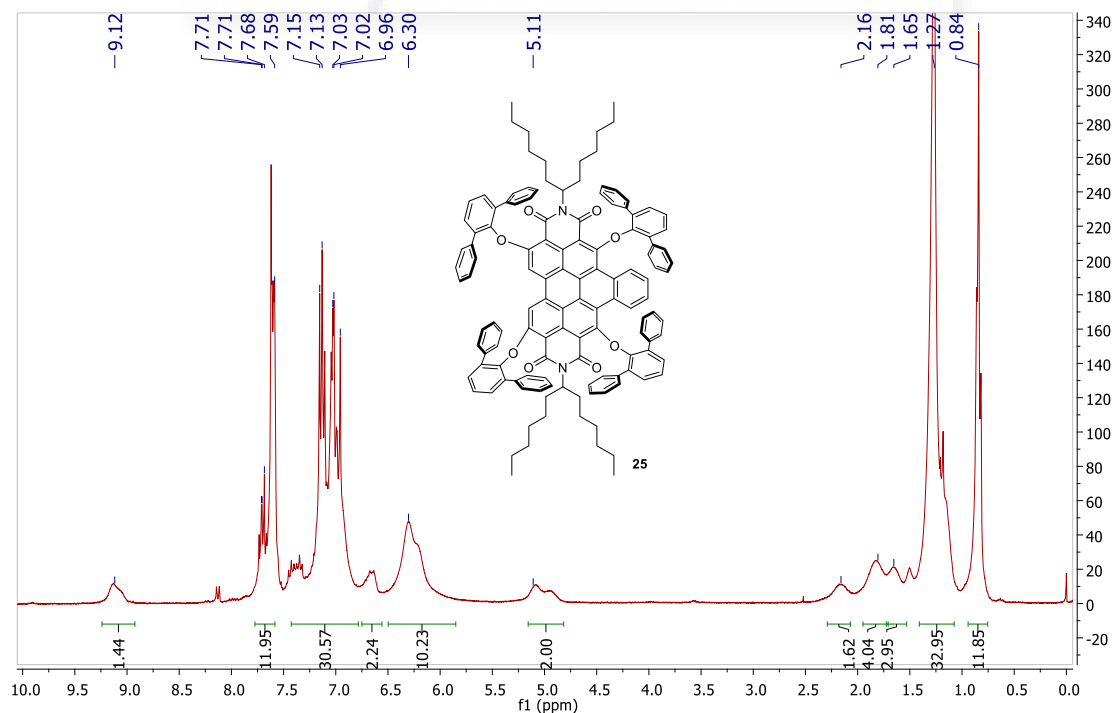


Figura 1.61: $^1\text{H-RMN}$ de **25**.

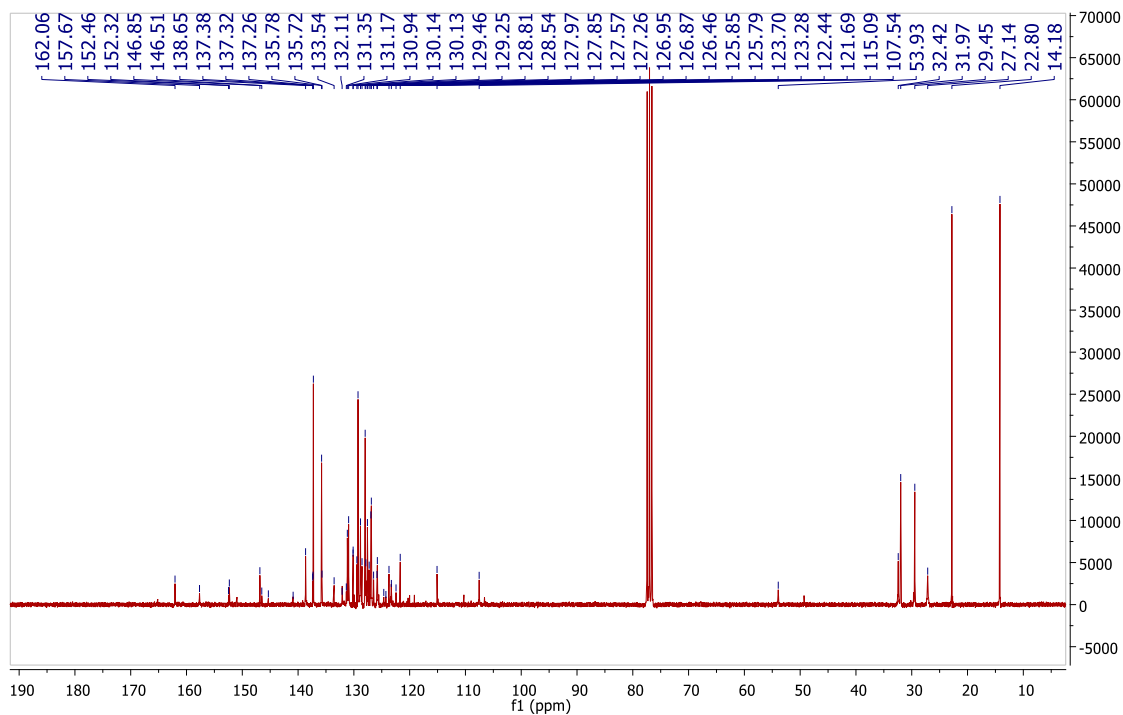
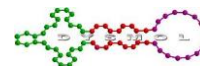


Figura 1.62: ¹³C-RMN de 25.

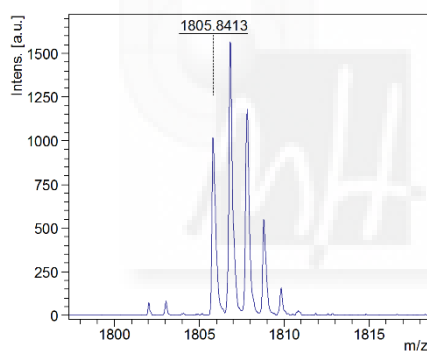


Figura 1.63: EM (MALDI-TOF) de 25.

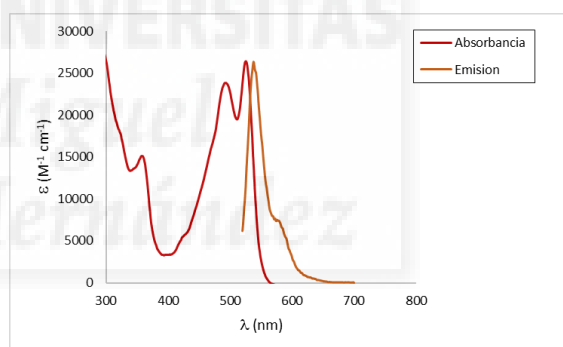


Figura 64: UV-vis. de 25.

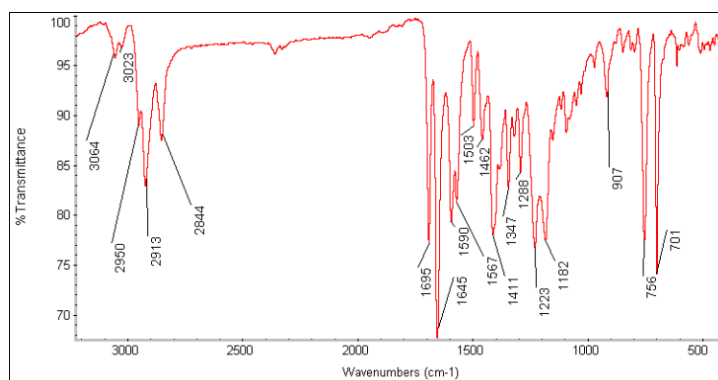
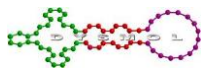


Figura 1.65: IR de 25.



Caracterización compuesto **26**.

- Partiendo de 25 mg de **28** se obtienen 34 mg de **26** (89%). La purificación se realiza mediante cromatografía en columna usando diclorometano:hexano 1:1 como eluyente.
- $^1\text{H-RMN}$ (CDCl_3) δ 0,93 (t, 12H), 1,16 (br, 6H), 1,33 (m, 26H), 1,69 (m, 4H), 4,63 (m, 2H), 6,50 (m, 8H), 6,65 (m, 14H), 7,17 (m, 30H), 7,82 (m, 4H), 9,71 ppm (m, 4H)
- $^{13}\text{C-RMN}$ (CDCl_3) δ 158,84, 152,26, 138,81, 132,67, 131,48, 129,11, 128,85, 127,98, 126,97, 126,16, 125,94, 124,80, 123,94, 123,15, 122,75, 32,83, 32,01, 29,69, 29,47, 27,63, 22,86, 14,19 ppm
- EM MALDI-TOF m/z : $[\text{M}+\text{H}^+]$ teórica $\text{C}_{134}\text{H}_{114}\text{N}_2\text{O}_8$: 1879,8547 experimental: 1879,8589
- IR (KBr): 3065, 3023, 2959, 2923, 2849, 1700, 1659, 1576, 1494, 1462, 1411, 1379, 1343, 1311, 1219, 1169, 912, 752, 697 cm^{-1}
- UV-vis (CH_2Cl_2), λ_{max} /nm (log ϵ): 458 (3,7), 489 (4,0), 522 (4,2), 551 (4,1)
- Fluorescencia (CH_2Cl_2), λ_{max} /nm: 558

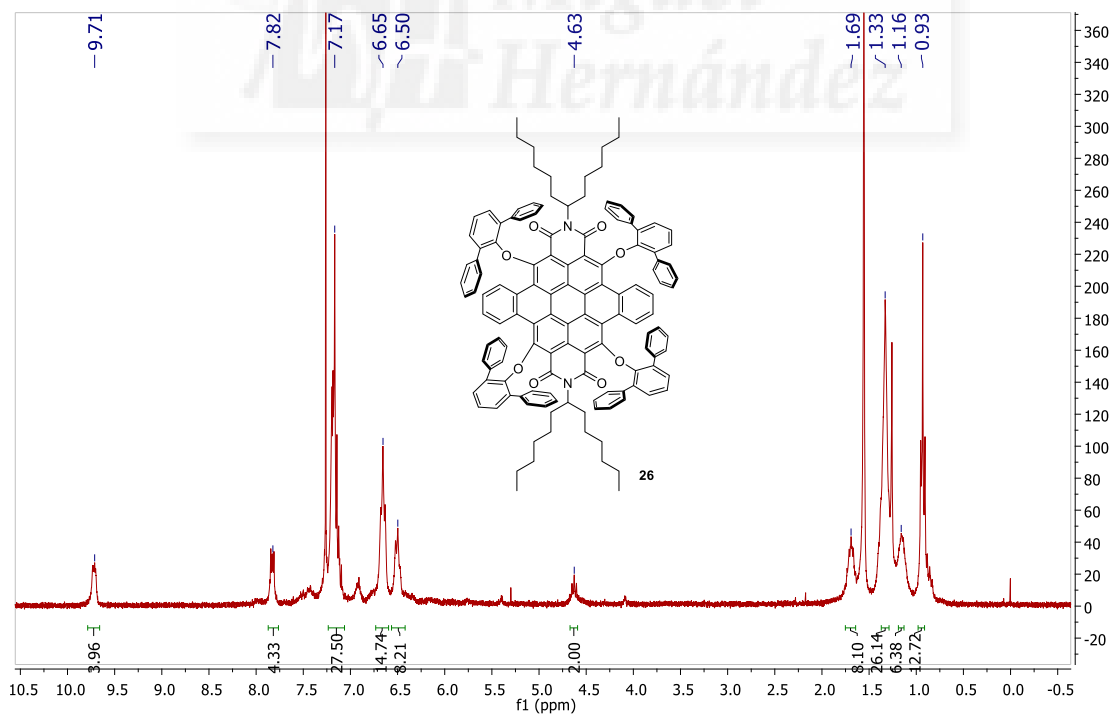


Figura 1.66: $^1\text{H-RMN}$ de **26**.

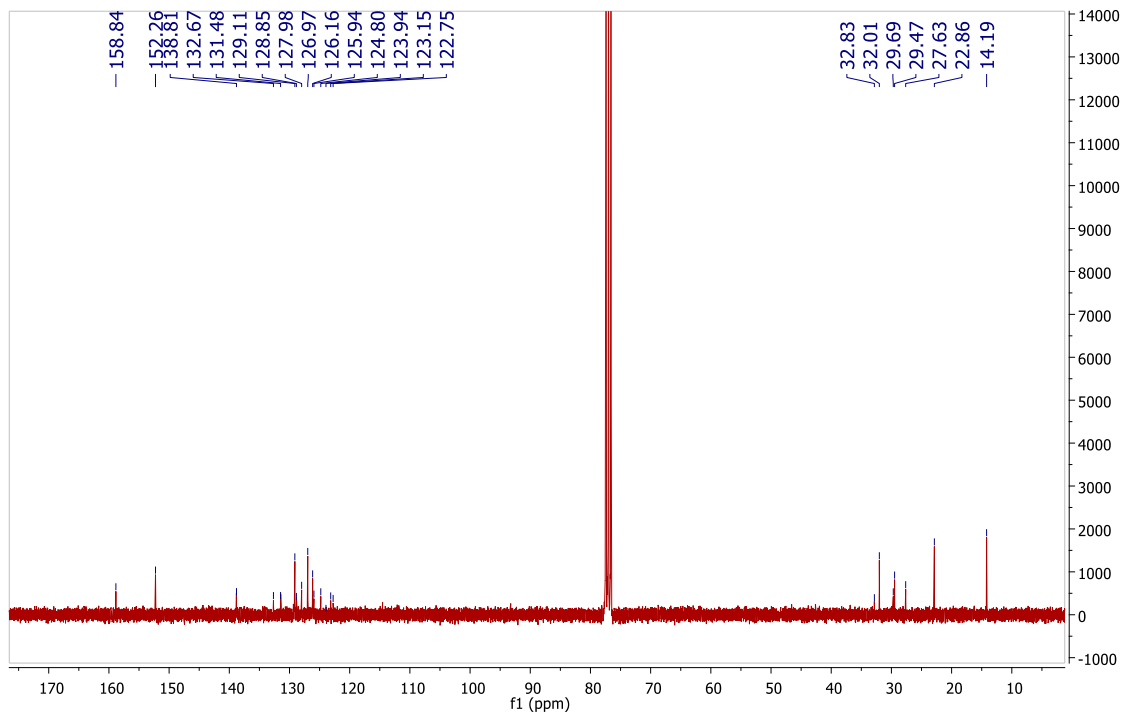
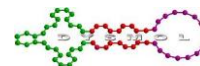


Figura 1.67: ^{13}C -RMN de **26**.

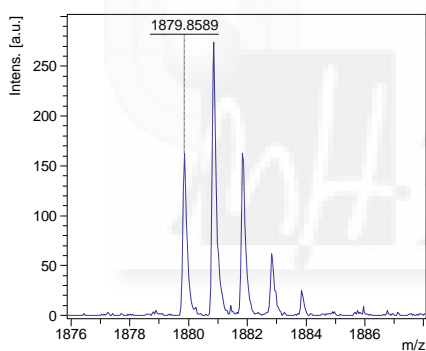


Figura 1.68: EM (MALDI-TOF) de **26**.

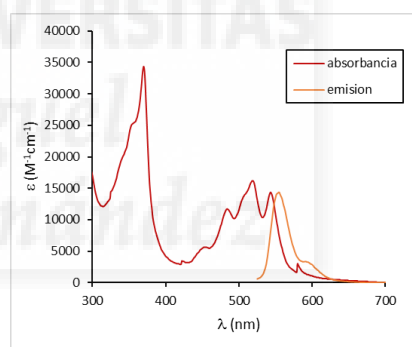


Figura 1.69: UV. vis de **26**.

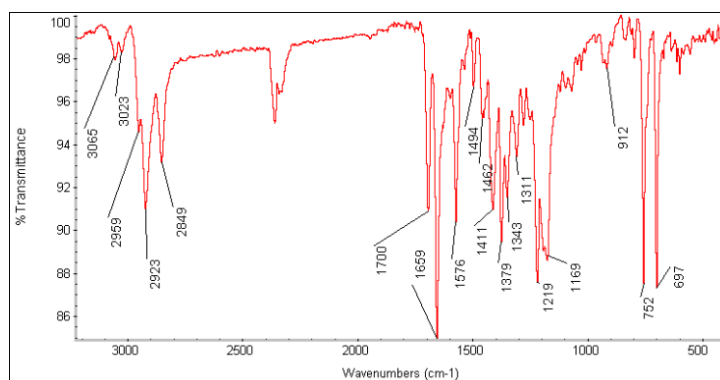
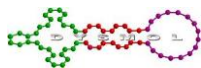


Figura 1.70: IR de **26**.



Caracterización compuesto **28**.

- Partiendo de 213 mg de **27** se obtienen 208 mg de **26** (86%). La purificación se realiza mediante cromatografía en columna usando diclorometano:hexano 3:1 como eluyente.
- $^1\text{H-RMN}$ (CDCl_3) δ 0,85 (br, 12H), 1,30 (br, 32H), 2,04 (m, 4H), 2,43 (m, 4H), 5,36 (m, 2H), 7,85 (m, 4H), 9,71 ppm (m, 4H)
- $^{13}\text{C-RMN}$ (CDCl_3) δ 142.84, 141.24, 131.30, 130.96, 130.59, 128.59, 128.28, 127.28, 127.15, 126.21, 125.86, 124.12, 121.11, 119.82, 61.49, 56.45, 32.52, 32.27, 31.80, 29.22, 29.13, 27.03, 26.93, 22.60, 14.11, 14.08.ppm
- EM MALDI-TOF m/z : $[\text{M}+\text{H}^+]$ teórica $\text{C}_{62}\text{H}_{62}\text{N}_2\text{O}_4\text{Br}_4$: 1214,1443 experimental: 1214,1910
- IR (KBr): 2950, 2938, 2845, 1742, 1707, 1660, 1590, 1310, 1246, 1176, 814 cm^{-1}
- UV-vis (CH_2Cl_2), $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ ($\log \epsilon$): 494 (4,3), 508 (4,3), 530 (4,4)
- Fluorescencia (CH_2Cl_2), $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$: 539

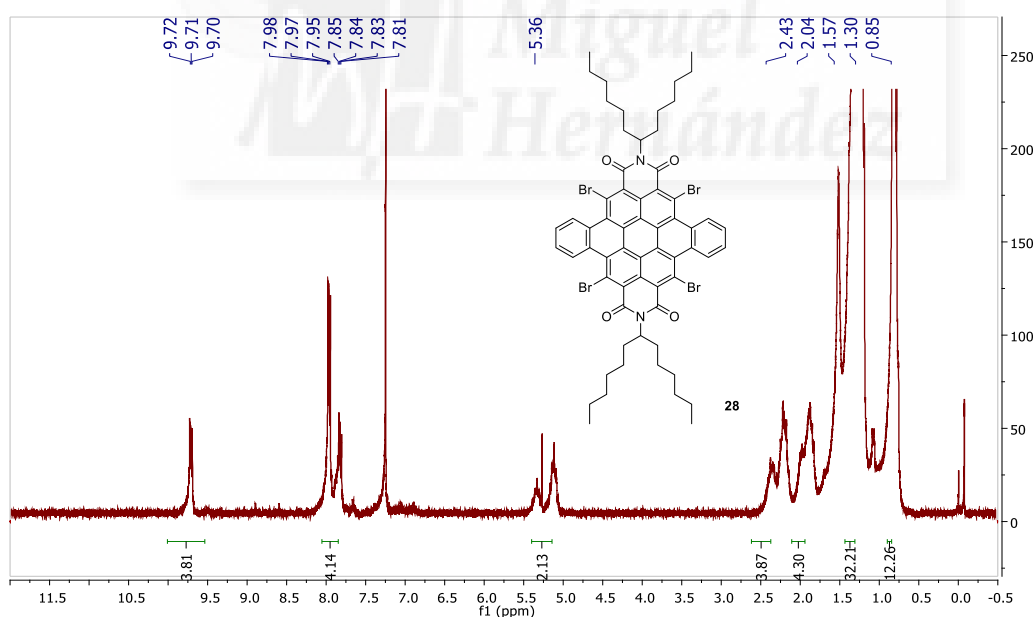


Figura 1.71: $^1\text{H-RMN}$ de **28**.

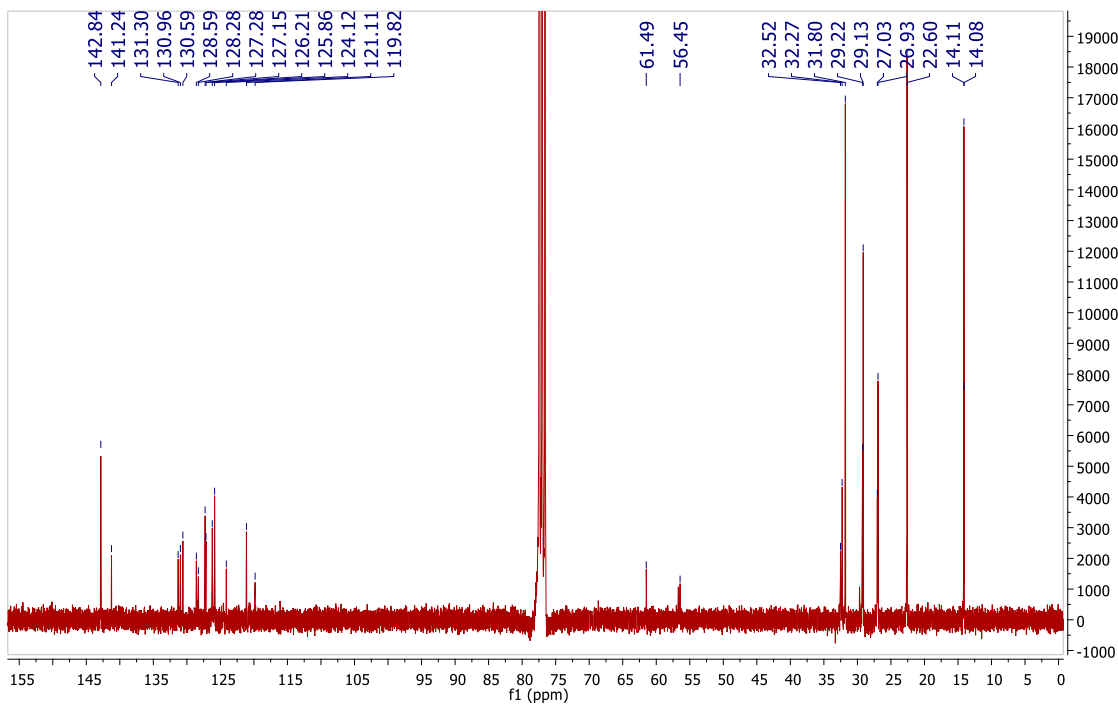
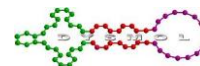


Figura 1.72: $^{13}\text{C-NMR}$ de 28.

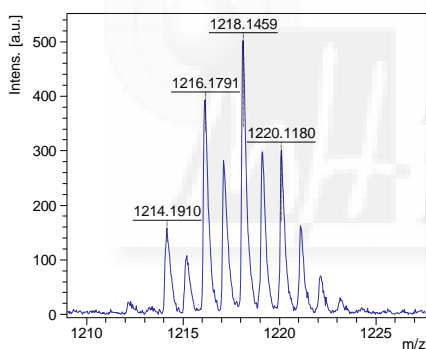


Figura 1.73: EM (MALDI-TOF) de 28.

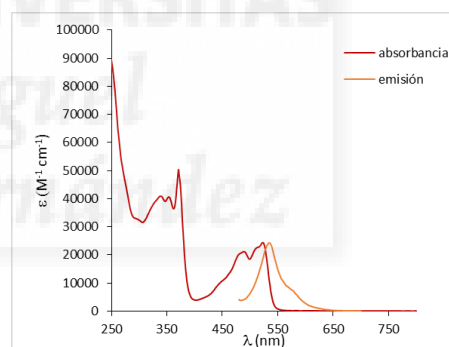


Figura 1.74: UV. vis de 28.

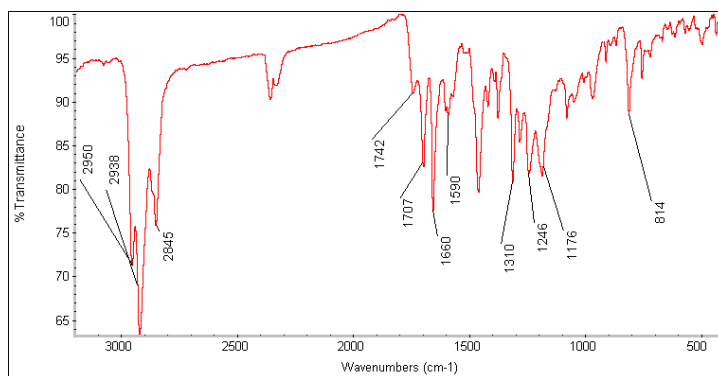
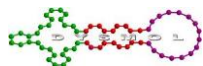


Figura 1.75: IR de 28.

Capítulo 2:

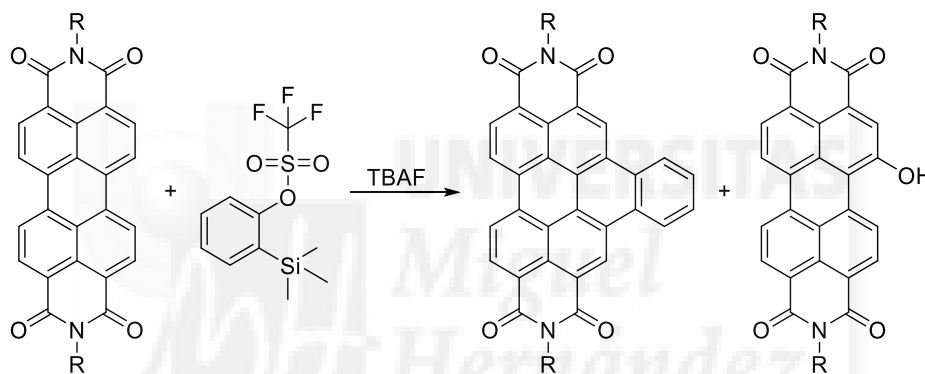
**Funcionalización de la PDI mediada por iones fluoruro:
Reacción sobre PDI no sustituidas y sobre PDI
halogenadas**





1. Interacción entre la perilenodiimida y los aniones fluoruro

Durante el desarrollo de uno de los métodos de la reacción de Diels-Alder entre el bencino y la PDI, comentado en el capítulo anterior, se obtuvo un producto secundario inesperado. Este compuesto solo aparecía cuando la reacción transcurría en presencia de TBAF, dejando implícita una reacción secundaria mediada por F^- (Esquema 2.1). El compuesto se aisló por cromatografía en columna, siendo su espectro de 1H -RMN el característico de una PDI sustituida en bahía. Inicialmente se pensó que se trataba de la fluoración de la PDI debido a los reactivos usados, pero tras consultar la bibliografía se descartó la idea debido a que las PDI fluoradas conservan su color rojo anaranjado,⁷⁸ mientras que nuestro producto era morado; además, no se observaban señales de ^{19}F -RMN. Teniendo en cuenta el aumento de la masa en 16 unidades respecto al producto de partida, y que el compuesto pasaba de morado a verde en presencia de una base, se concluyó que el producto obtenido era en realidad la PDI hidroxilada en bahía.⁷⁹



Esquema 2.1: Obtención del producto secundario HO-PDI.

Este descubrimiento desencadenó una serie de pruebas con el fin de dilucidar como se había originado el producto en cuestión. La PDI en presencia de TBAF sufre un cambio de color, pasa de roja a verde de forma instantánea y sin necesidad de activación térmica; el espectro UV-vis. (Figura 2.1) es, como cabría esperar, totalmente diferente del de cualquier PDI sin sustituyentes en la bahía. Las bandas vibrónicas de la PDI se difuminan y aparecen nuevas bandas alrededor de 700 nm. En 1H -RMN las señales aromáticas desaparecen (Figura 2.2).

⁷⁸ Würthner, F.; Osswald, P.; Schmidt, R.; Kaiser, T. E.; Mansikkamäki, H.; Könemann, M. *Org. Lett.* **2006**, *17*, 3766

⁷⁹ Li, Y.; Zheng, H.; Li, Y.; Wang, S.; Wu, Z.; Liu, P.; Gao, Z.; Liu, H.; Zhu, D. *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 2878

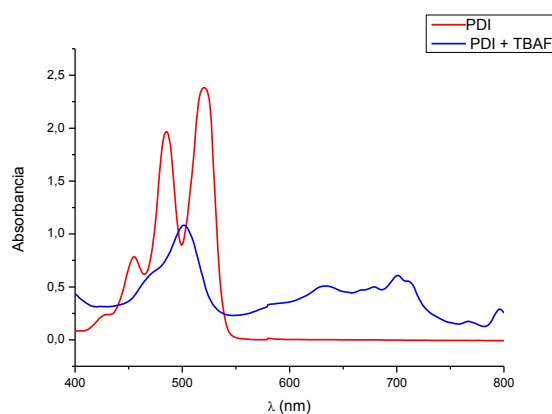
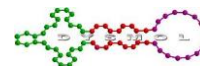


Figura 2.1: Comparativa de los espectros de UV-vis. de la PDI en presencia (azul)/ausencia (rojo) de TBAF.

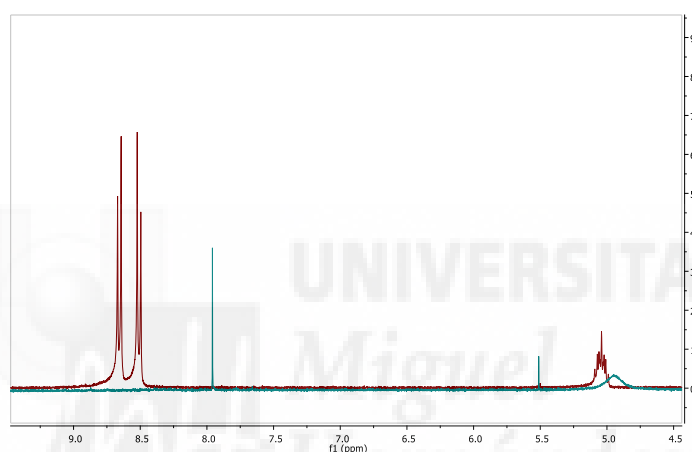


Figura 2.2: Comparativa de los espectros de ^1H -RMN de la PDI en presencia (azul)/ausencia (rojo) de TBAF.

En aquel momento estaba descrita la transferencia electrónica que se producía entre naftalenodiimidias (NDI) y aniones fluoruro.⁸⁰ Dichos estudios mostraban espectros de RMN similares al anterior, en los que las señales aromáticas desaparecían en presencia de F^- y de OH^- . A su vez se producía un cambio de color, atribuido a las diferentes especies que se formaban durante el proceso (Figura 2.3). En el estudio, los autores describían la formación del anión radical y del dianión de las NDI, lo que nos indujo a pensar que la PDI podía estar sufriendo un proceso análogo de transferencia electrónica.

⁸⁰ a) Guha, S.; Goodson, F. S.; Corson, T.; Saha, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 13679; b) Guha, S.; Saha, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 17674

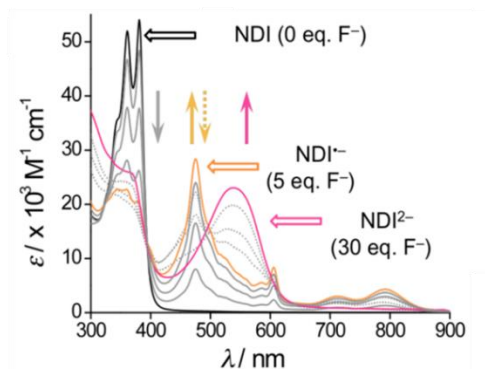
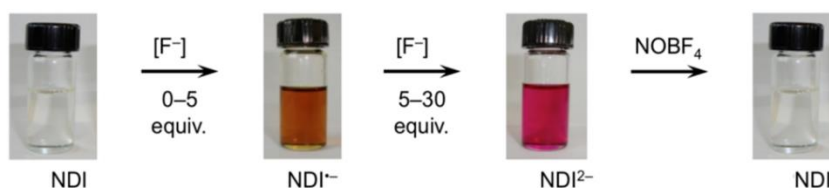
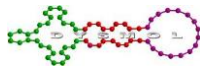


Figura 2.3: Especies intermedias formadas durante la reacción de NDI con iones F^- .

Durante el transcurso de nuestras investigaciones se publicó un estudio sobre la interacción entre las PDI y los aniones F^- .⁸¹ En él describían la formación del anión radical y del dianión de la PDI. Mostraban resultados similares a los que habíamos obtenido anteriormente, por lo que quedó confirmada nuestra suposición.

En dicho artículo se muestran las diferencias entre la PDI y su anión radical. La primera es roja, tanto en estado sólido como disuelta en diferentes disolventes, con máximos de absorción a 456, 486 y 522 nm. Cuando se reduce a anión radical pasa a ser verde, y los máximos antes mencionados disminuyen su intensidad, apareciendo otros a longitudes de onda entre 683 y 799 nm (Figura 2.4).

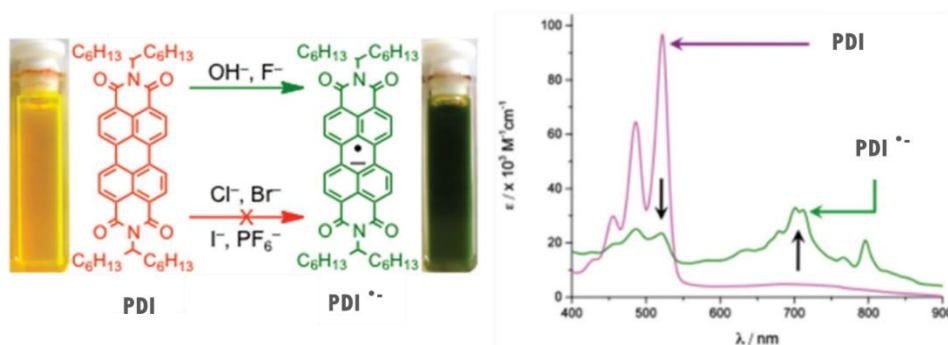
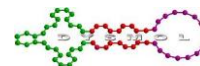


Figura 2.4: Comparativa entre la PDI y su anión radical.

También en dicho artículo se investigó la interacción electrónica entre la PDI y diferentes sales de tetrabutilamonio (TBA), quedando demostrado que el factor relevante en la transferencia de electrones, y por tanto la formación de los aniones radicales de PDI, es la basicidad de los contraiones de la sal amónica ($OH^- > F^- > Cl^- > Br^- > I^-$

⁸¹ Goodson, F. S.; Panda, D. K.; Ray, S.; Mitra, A.; Guha, S.; Saha, S. *Org. Biomol. Chem.* **2013**, *11*, 4797



>> PF_6^-).⁸² Se usaron disolventes apróticos como DMS, DMF y THF, y en presencia de bases de Lewis fuertes (OH^- y F^-) se vio la formación del anión radical de la PDI. Sin embargo, en presencia de bases más débiles no se observa transferencia de carga. La diferencia entre el uso de F^- y de OH^- es que con el segundo, si se añade un exceso importante (110 equivalentes), también se observa la formación del dianión de la PDI (Figura 2.5).

Cuando se oxidan el anión y el dianión de la PDI con NOBF_4 , se recupera la forma neutra, demostrándose que el proceso es reversible.

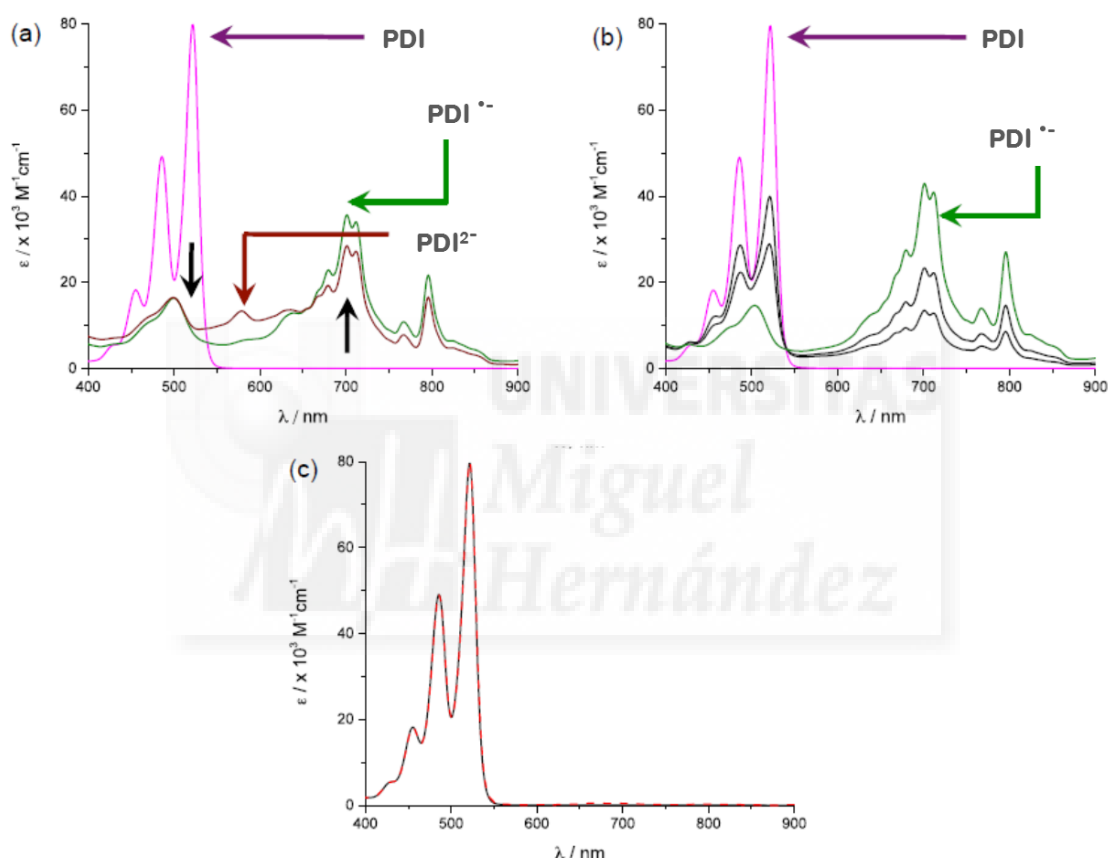
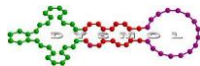


Figura 2.5: UV-vis. de PDI en DMSO. a) Formación del anión radical y del dianión de la PDI con TBAOH. b) Formación del anión radical de la PDI con TBAF. c) PDI en presencia de otros aniones (Cl^- , Br^- , I^- , PF_6^-).

Estos resultados pueden justificarse por los niveles energéticos de los aniones. Los altos valores de HOMO de las bases fuertes (OH^- y F^-) con respecto al de la PDI permiten la transferencia electrónica. Cuando el HOMO es menor (bases débiles) la transferencia queda imposibilitada, impidiendo así la formación del anión radical.

En los estudios de resonancia se demuestra que las señales aromáticas de la PDI desaparecen cuando se añade TBAF a la muestra. Esto indica la formación del anión

⁸² a) Huheey, J. E.; Keiter, E. A.; Keiter, R. L. Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity, Harper Collins, New York, 4th edn, 1993; b) Anslyn, E. V.; Dougherty, D. A.; Modern Physical Organic Chemistry, University Science Book, Sausalito, CA, 2006



radical paramagnético de la PDI. Las señales alifáticas no se ven afectadas, de lo que se concluye que la densidad electrónica queda confinada en el sistema aromático de PDI⁻. Aumentando la cantidad de F⁻ no se observan más cambios, lo que descarta la formación del dianión diamagnético, la formación de un enlace C-F o la hidrólisis de la PDI.

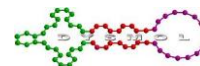
En presencia de agua no se observa reducción de la PDI con F⁻. Esto se debe a que se forma el anión HF₂⁻ que es un agente reductor mucho más débil que el F⁻.⁸³

Cuando se realiza el ensayo con TBAOH, inicialmente se obtienen los mismos resultados. Las señales aromáticas desaparecen evidenciando la formación de PDI⁻. Cuando se aumenta la cantidad de OH⁻ aparecen nuevas señales. Estas pertenecen a un compuesto estable, ya que no desaparecen en presencia de un oxidante. Esto se debe a la formación de una nueva molécula: la PDI hidroxilada en la bahía (HO-PDI).⁷⁹ La formación de este derivado se ve favorecida con el aumento de la temperatura y del tiempo.

La aparición de este compuesto pone de manifiesto la posibilidad de funcionalizar directamente la bahía de la PDI con un heteroátomo sin necesidad de preparar un intermedio halogenado.

A la vista de estos resultados se intentaron establecer las condiciones ideales para obtener la HO-PDI y, a medida que se iba desarrollando la investigación, se amplió el alcance del método a nuevos derivados. Como ya se ha comentado anteriormente, las PDI están siendo ampliamente investigadas para diferentes aplicaciones, por lo que tener un método con el que poder modificar sus propiedades de una forma más sencilla y con menos pasos de síntesis puede suponer un avance a la hora de estudiar estos derivados.

⁸³ Aragay, G.; Frontera, A.; Lloveras, V.; Vidal-Gancedo, J.; Ballester, P. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 2620



2. Funcionalización de PDI a partir de derivados halogenados

2.1. Obtención de PDI funcionalizadas en bahía

Las PDI poseen diversas cualidades que las convierten en moléculas atractivas para su uso en dispositivos. La organización de estas moléculas se debe a las fuerzas de interacción π - π del sistema conjugado. Un factor importante que hace de ellas una buena elección, es la posibilidad de modular estas propiedades mediante la introducción de distintos sustituyentes en las diferentes posiciones disponibles.⁸⁴ Se han desarrollado varios métodos que permiten funcionalizar la PDI. Uno de los más relevantes fue descrito en 1997 por A. Böhm, quien afirmó haber dibromado específicamente el PDA en posiciones 1,7 para su posterior sustitución por otros grupos funcionales.⁸⁵ Más tarde, en 2004, en un estudio de F. Würthner se estableció que este tipo de funcionalización puede suponer una limitación, ya que se obtiene más de un derivado. En el caso de la bromación de la bahía del PDA, no solo se obtiene mezcla de isómeros 1,6 y 1,7, sino que también se encuentran cantidades de derivados mono- y tribromado (Esquema 2.2-a).⁸⁶ Cuando se broma directamente la PDI se evita la tribromación, aunque se sigue obteniendo el compuesto monobromado y la mezcla de isómeros 1,6 y 1,7 (Esquema 2.2-b).⁸⁷

Los isómeros 1,6 y 1,7 de las *b*-Br₂PDI no pueden ser separados, tienen que sustituirse los bromos por otros grupos para que, en algunos casos, se puedan separar mediante lavados o cromatografía.^{86b} Sin embargo, a pesar de estar demostrada la presencia del isómero 1,6, en muchos artículos posteriores se omite cualquier referencia a él.⁸⁸

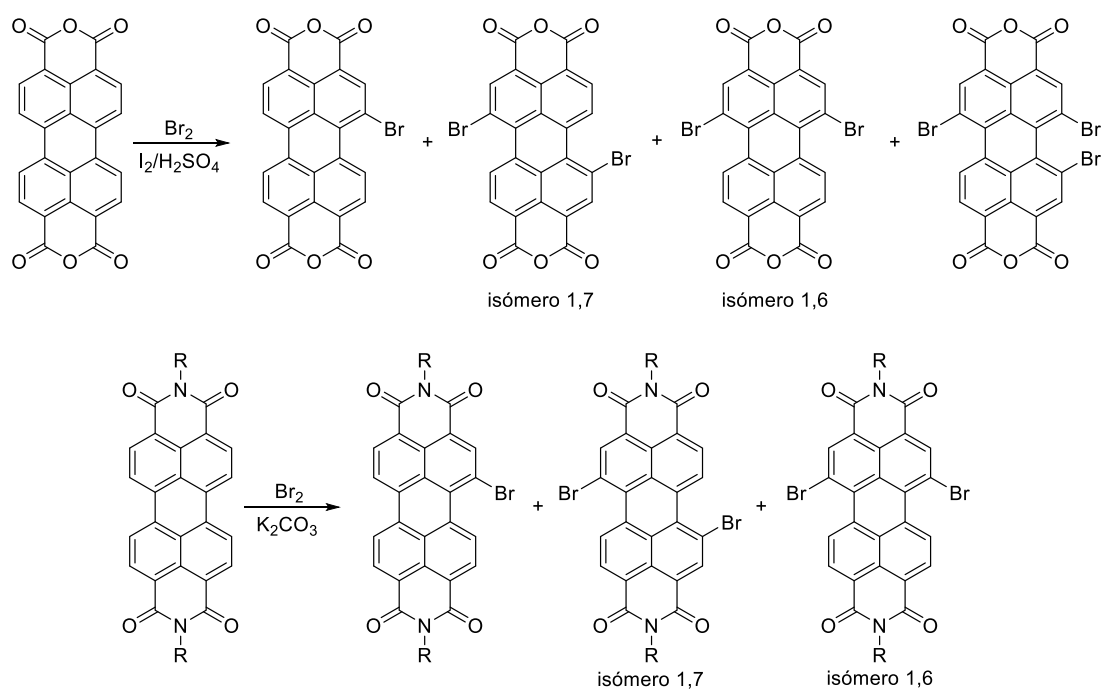
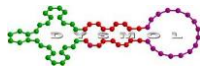
⁸⁴ a) Thalacker, C.; Würthner, F. *Adv. Funct. Mater.* **2002**, *12*, 209; b) Sinks, L. E.; Rybtchinski, B.; Limura, M.; Jones, B. A.; Goshe, A. J.; Zuo, X.; Tiede, D. M.; Li, X.; Wasielewski, M. R. *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 6295; c) Sautter, A.; Thalacker, C.; Würthner, F. *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 4557; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2001**, *40*, 4425

⁸⁵ Böhm, A.; Arms, H.; Henning, G.; Blaschka, P. Patente alemana DE 19547209 A1, 1997

⁸⁶ a) Würthner, F.; Stepanenko, V.; Chen, Z.; Saha-Möller, C. R.; Kocher, N.; Stalke, D. *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 7933; b) Dubey, R. K.; Efimov, A.; Lemmetyinen, H. *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 778

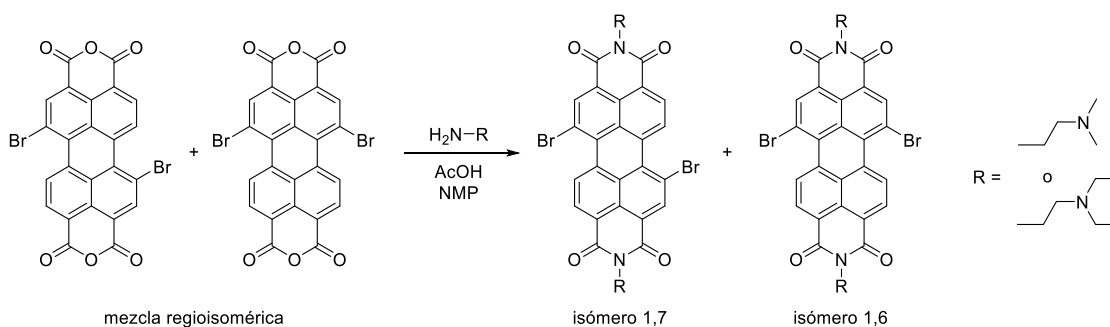
⁸⁷ Rajasingh, P.; Cohen, R.; Shirman, E.; Shimon, L. J. W.; Rybtchinski, B. *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 5973

⁸⁸ a) Wonneberger, H.; Ma, C.-Q.; Gatys, M. A.; Li, C.; Bäuerle, P.; Müllen, K. *J. Phys. Chem. B* **2010**, *114*, 14343; b) Shibano, Y.; Imahori, H.; Adachi, C. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 15454



Esquema 2.2: Bromación de PDA (a) y PDI (b).

Se ha demostrado que los isómeros 1,6 y 1,7 pueden tener propiedades optoelectrónicas diferentes,⁸⁹ por lo que sería ciertamente interesante poder estudiarlos por separado, si ello fuera posible. Sin embargo, el isómero 1,6 se obtiene de manera muy minoritaria en el proceso de bromación y en la mayoría de los casos no se puede aislar, debido a que se purifica el isómero 1,7 por lavado.⁹⁰ Recientemente se ha descrito la forma de obtener 1,7-dibromoperilendiimida pura seleccionando unas aminas concretas para las posiciones imida (Esquema 2.3).⁹¹

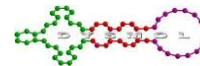


Esquema 2.3: Separación de los isómeros 1,6 y 1,7.

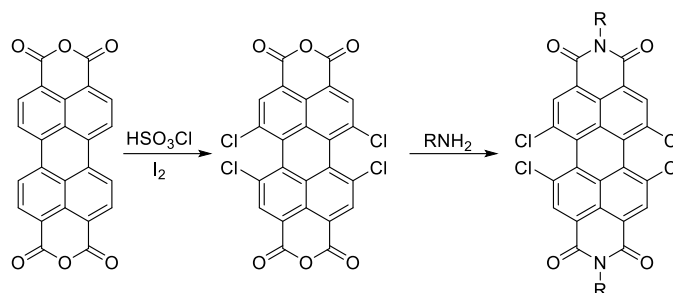
⁸⁹ Ahrens, M. J.; Tauber, M. J.; Wasielewski, M. R. *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 2107

⁹⁰ Sengupta, S.; Dubey, R. K.; Hoek, R. W.; van Eeden, S. P.; Gunbas, D. D.; Grozema, F. C.; Sudhölter, E. J.; Jager, W. F. *J. Org. Chem.* **2014**, *79*, 6655

⁹¹ Ma, J.; Leicheng, Y.; Zoiu, G.; Zhang, Q. *Eur. J. Org. Chem.* **2015**, 3296



Otra forma de funcionalizar la bahía es mediante la cloración. Este método permite obtener, con buenos resultados, el compuesto tetrasustituido (Esquema 2.4).⁹²



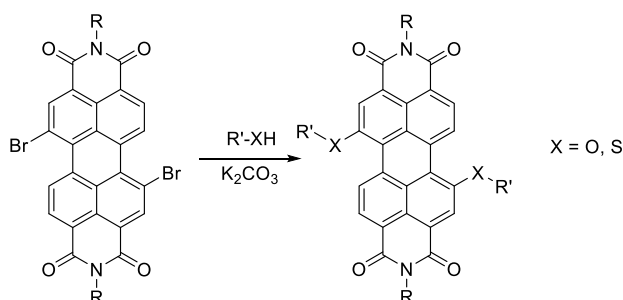
Esquema 2.4: Síntesis de la PDI tetraclorada en bahía.

2.1.1. Reactividad de las *b*-Br₂PDI

Hasta ahora, el método descrito para obtener PDI con grupos alcoxilo en la bahía era haciendo reaccionar la *b*-Br₂PDI con el alcohol deseado en medio básico.

En 2007 J. Jiang describió por primera vez la introducción de alcoholes alifáticos en las posiciones bahía de la PDI mediante la sustitución nucleófila de los bromos. Los resultados no fueron muy satisfactorios para la obtención del derivado disustituido (25% de rendimiento), probablemente debido a que los alcoholes son menos ácidos que los fenoles. El producto mayoritario es la 1-alcoxi-7-bromoPDI (50%), lo que les permitió obtener PDI con dos sustituyentes diferentes, como por ejemplo la 1-alcoxi-7-alquiltioPDI (80%).

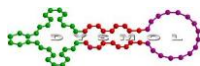
Cuando probaron las condiciones de reacción para obtener derivados azufrados obtuvieron mejores resultados, aunque siguiendo el mismo esquema, ya que los tioles son más ácidos y mejores nucleófilos que los alcoholes. La reacción entre *b*-Br₂PDI y tiofenol da mejores rendimientos (96%) que cuando se emplea un tiol alquílico (61%) (Esquema 2.5).⁹³



Esquema 2.5: Sustitución nucleófila de los bromos por alcoholes y tioles.

⁹² Sandrai, M.; Hadel, L.; Sauers, R. R.; Husain, S.; Krogh-Jesperse, K.; Westbrook, J. D.; Bird, G. R. *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 7988

⁹³ a) Zhao, C.; Zhang, Y.; Li, R.; Li, X.; Jiang, J. *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 2402; b) Dinçalp, H.; Aşkar, Z.; Zafer, C.; Içli, S. *Dyes Pigm.* **2011**, *91*, 182; c) Perdigão, L. M. A.; Saywell, A.; Fontes, G. N.; Staniec, P. A.; Goretzki, G.; Phillips, A. G.; Champness, N. R.; Beton, P. H. *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 7600

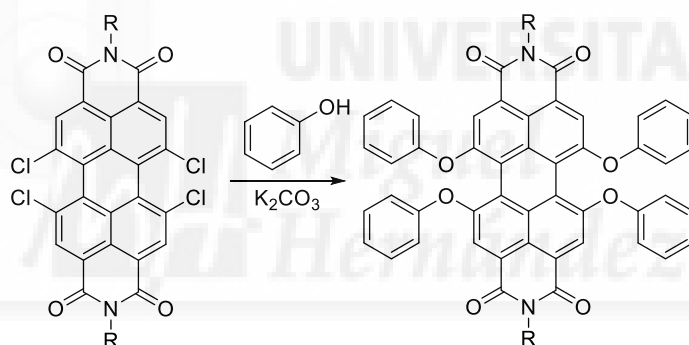


El rendimiento de estas reacciones se ve comprometido por la naturaleza de la cadena alifática del alcohol, debido a que afecta a la carga negativa, a la nucleofilia y a la solubilidad. Así, en las reacciones con metanol, butanol, pentanol y decanol se obtienen rendimientos del 80, 60, 52 y 39% respectivamente. El *t*-butanol es un nucleófilo más débil que el *n*-butanol debido al impedimento estérico y apenas reacciona con la PDI bromada.

Cuando la posición 1 está funcionalizada con un éter alifático, la deslocalización de la carga entre el grupo alcoxilo, donante de electrones, y el núcleo de la PDI, aceptor de electrones, debilita la electrofilia del carbono unido al bromo en posición 7. Por lo tanto, la funcionalización de ese carbono con un alcóxido queda impedida, pudiendo solo darse con fenóxidos.⁹⁴

2.1.2. Reactividad de las *b*-Cl₄PDI

El primer derivado descrito de las *b*-Cl₄PDI es el que tiene 4 grupos fenoxilo.⁹⁵ Se obtiene principalmente con la reacción entre el fenol y la PDI tetraclorada en medio básico (Esquema 2.6). Han sido compuestos ampliamente estudiados.⁹⁶



Esquema 2.6: Obtención de la 1,6,7,12-tetrafenoxiperilendiimida.

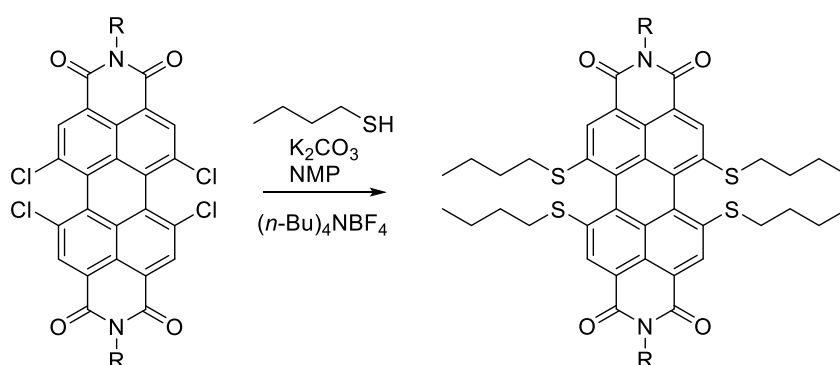
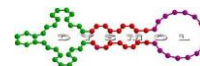
En 2013 F. Würthner describió por primera vez un método para intercambiar los cuatro cloros de las bahías de la PDI por butanotiol (Esquema 2.7). La estrategia usada en este caso fue el empleo de un catalizador de transferencia de fase y un largo tiempo de reacción, debido a que las condiciones empleadas con las *b*-Br₂PDI fracasaron. Obtuvieron un rendimiento del 45%.⁹⁷

⁹⁴ Zhang, X.; Pang, S.; Zhang, Z.; Ding, X.; Zhang, S.; He, S.; Zhan, C. *Tetrahedron Lett.* **2012**, *53*, 1094

⁹⁵ Seybold, G.; Wagenblast, G. *Dyes Pigm.* **1989**, *11*, 303

⁹⁶ a) Würthner, F.; Sautter, A.; Schilling, J. *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 3037; b) Würthner, F.; Sautter, A.; Dietmar, S.; Weber, P. *J. A. Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 894; c) Céspedes-Guirao, F. J.; Ohkubo, K.; Fukuzumi, S.; Sastre-Santos, A.; Fernández-Lázaro, F. *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 5871; d) Würthner, F.; Thalacker, C.; Sautter, A. *Adv. Mater.* **1999**, *11*, 754

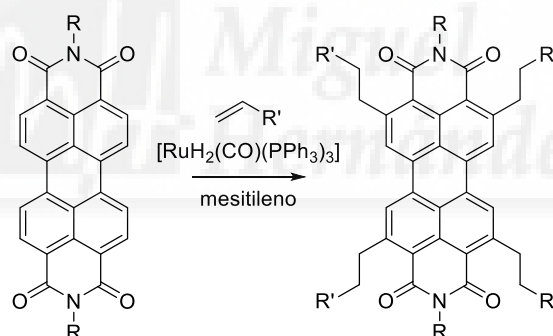
⁹⁷ Lin, M.-J.; Schulze, M.; Radacki, K.; Würthner, F. *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 9107



Esquema 2.7: Síntesis de la 1,6,7,12-tetrabutiltioperilenodiimida.

2.2. Obtención de PDI funcionalizadas en orto

La funcionalización de las posiciones 2, 5, 8 y 11 de la PDI ha sido la más tardía en aparecer y la menos estudiada hasta la fecha. En 2009 A. Osuka describió la primera PDI funcionalizada con grupos alquilo en las posiciones orto. La estrategia usada fue el protocolo llamado Murai-Chatani-Kakiuchi, que consiste en la activación del enlace C-H con un catalizador de rutenio.⁹⁸ El catalizador se coordina con los carbonilos de la PDI por lo que obtiene con éxito el acoplamiento C-C en las 4 posiciones orto (Esquema 2.8).⁹⁹



Esquema 2.8: Primera funcionalización de las posiciones orto de una PDI.

A raíz de este descubrimiento, introdujeron una variedad de grupos etilarilo con el fin de modular las propiedades electrónicas y la agregación molecular.¹⁰⁰

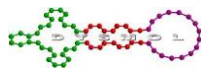
Inspirados por la borilación catalizada con iridio de benzoatos en posición orto,¹⁰¹ ampliaron las vías de funcionalización de las PDI. Extrapolaron la técnica a las PDI con el fin de introducir ésteres borónicos en estas posiciones. Este nuevo intermedio permite la obtención de diferentes derivados mediante acoplamientos Suzuki-Miyaura.

⁹⁸ Murai, S.; Kakiuchi, F.; Sekine, S.; Tanaka, Y.; Kamatani, A.; Sonoda, M.; Chatani, N. *Nature* **1993**, *366*, 529

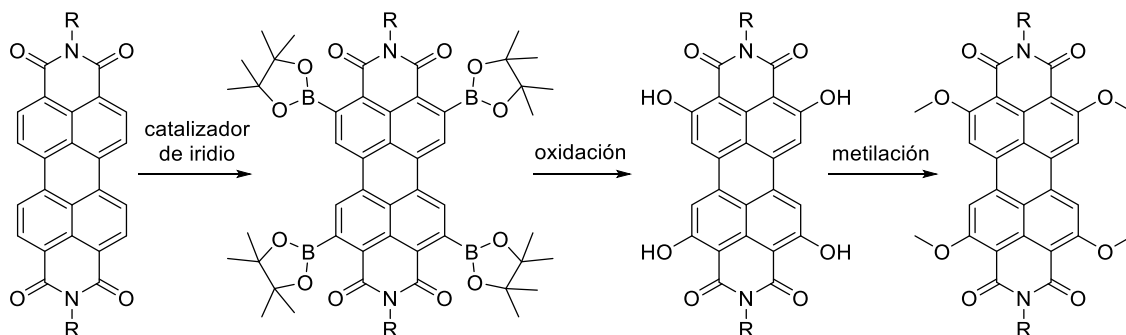
⁹⁹ Nakazono, S.; Imazaki, Y.; Yoo, H.; Yang, J.; Sasamori, T.; Tokitoh, N.; Cedric, T.; Kageyama, H.; Kim, D.; Shinokubo, H.; Osuka, A. *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 7530

¹⁰⁰ Nakazono, S.; Shanmugam, E.; Kim, D.; Shinokubo, H.; Osuka, A. *Org. Lett.* **2009**, *11*, 5426

¹⁰¹ Ishiyama, T.; Isou, H.; Kikuchi, T.; Miyaura, N. *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 159



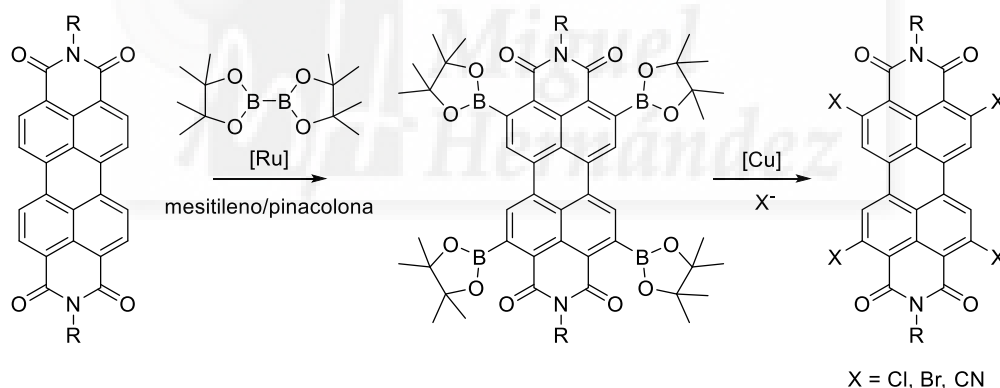
En este mismo trabajo, tras la oxidación del éster borónico y su posterior metilación, se pudieron estudiar los efectos electrónicos que tiene un alcoxilo en sobre esas posiciones la PDI (Esquema 2.9).¹⁰²



Esquema 2.9: Nueva funcionalización en orto.

Al mismo tiempo, K. Müllen y su grupo desarrollaron una estrategia con la que obtener el mismo intermedio borilado pero usando el catalizador de rutenio descrito anteriormente.¹⁰³

Siguiendo el método sintético desarrollado por J. F. Hartwig,¹⁰⁴ los ésteres borónicos son sustituidos por cloro, bromo o nitrilos con la ayuda de un catalizador de cobre (II) (Esquema 2.10).¹⁰⁵



Esquema 2.10: Funcionalización en posiciones orto de la PDI.

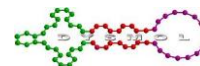
Estos derivados constituyen el punto de partida para la obtención de una nueva familia de compuestos en la cual se podrán modular de forma diferente las propiedades de la molécula.

¹⁰² Teraoka, T.; Hiroto, S.; Shinokubo, H. *Org. Lett.* **2011**, *13*, 2532

¹⁰³ Battagliarin, G.; Li, C.; Enkelmann, V.; Müllen, K. *Org. Lett.* **2011**, *13*, 3012

¹⁰⁴ a) Murphy, J. M.; Liao, X.; Hartwig, J. F. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 15434; b) Liskey, C. W.; Liao, X.; Hartwig, J. F. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 11389

¹⁰⁵ Battagliarin, G.; Zhao, Y.; Li, C.; Müllen, K. *Org. Lett.* **2011**, *13*, 3399



3. Propiedades de $b-(RO)_n$ PDI y $b-(RS)_n$ PDI

3.1. Absorción y fluorescencia

La PDI sin sustituyentes tiene una estructura plana: El ángulo de torsión entre las dos subunidades de naftaleno es cercano a 0° . Sin embargo, cuando se introducen sustituyentes en las posiciones bahía la planaridad de la molécula se ve perturbada debido al impedimento estérico (Figura 2.6).¹⁰⁶ El átomo que une la PDI al sustituyente es el que determina el ángulo de torsión.

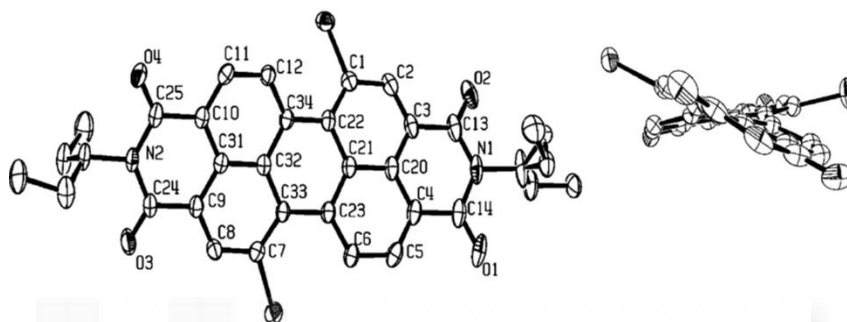


Figura 2.6: Torsión del núcleo aromático de la PDI disustituida.

Si comparamos el oxígeno y el azufre, sustituyentes con los que se trabaja en este capítulo, el primero tiene un tamaño menor que el segundo, por lo que provocará ángulos de torsión menores (Tabla 2.1). Esto se debe a la repulsión entre dichos átomos y los hidrógenos de las posiciones adyacentes (posiciones 6(7) y 12 de la PDI). Estos heteroátomos no solo provocan la torsión de la molécula, sino que también provocan la elongación de los enlaces periféricos. Sin embargo, los grupos anclados a estos heteroátomos no influyen considerablemente en el ángulo de torsión, siendo prácticamente iguales, por ejemplo, entre un metilo y un *t*-butilo.^{93a, 107}

Al contrario que los grupos fenoxilo y aminas secundarias cíclicas, los grupos alcoxi y/o alquiltio provocan una menor perturbación de la planaridad de la PDI. Además, la hidrofobia de las cadenas alquílicas y el fuerte carácter electrón dador de estos grupos confieren a la PDI nuevas propiedades fotofísicas.

¹⁰⁶ Struijk, C. W.; Sieval, A. B.; Dakhorst, J. E. J.; van Dijk, M.; Kimkes, P.; Koehorst, R. B. M.; Donker, H.; Schaafsma, T. J.; Picken, S. J.; van de Craats, A. M.; Warman, J. M.; Zuilhof, H.; Sudhölter, E. J. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 11057

¹⁰⁷ Liang, B.; Zhang, Y.; Wang, Y.; Xu, W.; Li, X. *J. Mol. Struct.* **2009**, *917*, 133

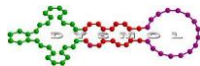


Tabla 2.1: Ángulos de torsión de PDI diferentemente sustituidas.^{93a}

	Ángulo de torsión (°)
1,7-dialcoxiPDI	9
1-alcoxi-7-fenoxiPDI	18-18,3
1,7-alquiltioPDI	21,5
1-alcoxi-7-alquiltioPDI	18,2-21,4

El desplazamiento y la difuminación de las bandas vibrónicas del espectro de absorción se deben a la interferencia de los sustituyentes en la conjugación de la PDI y a la torsión que estos provocan en la molécula. Por ello, este efecto es más acusado en los compuestos con azufre que en los que presentan oxígeno (Figura 2.7).

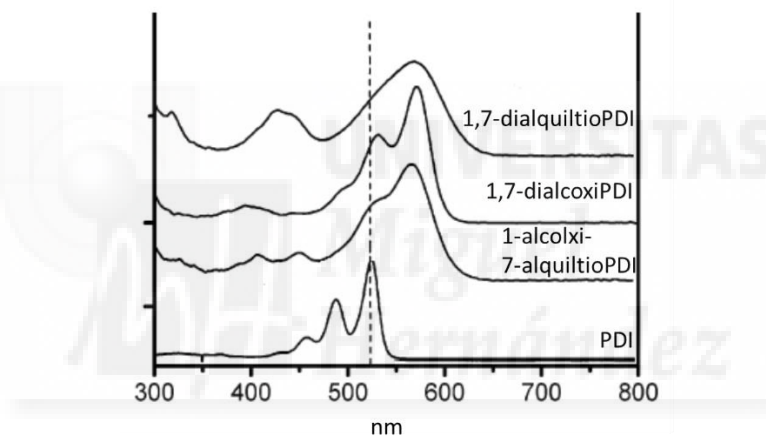


Figura 2.7: Comparativa general de los espectros de UV-vis. de PDI con diferentes sustituyentes.

Los compuestos asimétricamente sustituidos presentan propiedades ópticas diferentes a sus homólogos simétricos (Figura 2.8). Sus espectros UV-vis. son una combinación de los correspondientes espectros de los compuestos simétricos.

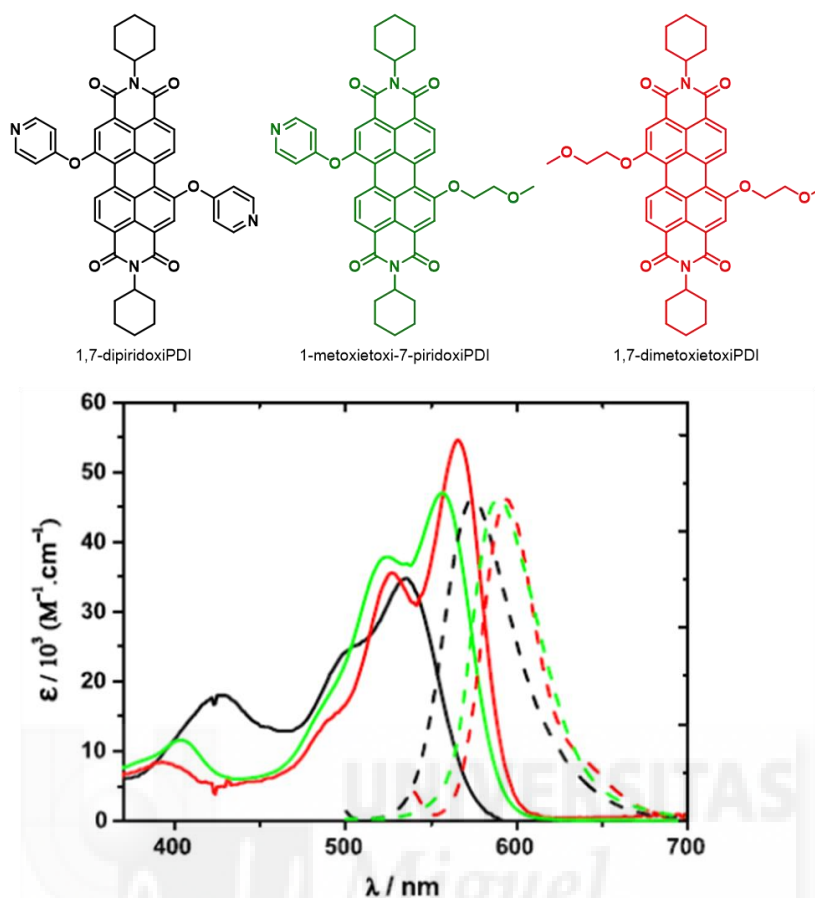
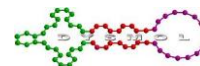


Figura 2.8: Comparativa de espectros de UV-vis. y de fluorescencia de PDI disustituidas.

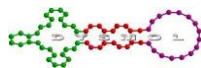
Tanto las PDI monosustituidas, como las disustituidas, son moradas, independientemente de si están unidas a oxígeno o a azufre.

En fluorescencia, las bandas sufren un desplazamiento batocrómico proporcional al observado en el espectro de absorción. La banda de Stokes de 1,7-dialquiltioPDI es más ancha que la de 1,7-dialcoxiPDI, lo que indica una mayor relajación de la estructura durante el tiempo de fotoexcitación. La introducción de grupos dadores provoca una disminución del rendimiento cuántico de la PDI debido a la transferencia de carga que se produce.^{89, 108}

A su vez, estos derivados también ven afectada su capacidad de agregarse. La 1,7-(RO)₂PDI sufre mayores interacciones π - π que la 1-RO-7-RSPDI, siendo las de 1,7-(RS)₂PDI las menores. Esto influye en el rendimiento cuántico de fluorescencia de las moléculas, siendo éste mayor cuanto menor sea la agregación.¹⁰⁹

¹⁰⁸ Chao, C. C.; Leung, M. K.; Su, Y. O.; Chiu, K. Y.; Lin, T. H.; Shieh, S. J.; Lin, S. C. *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 4323

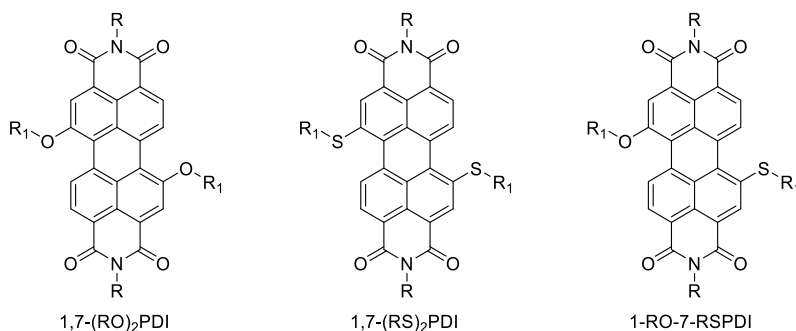
¹⁰⁹ Su, W.; Zhang, Y.; Zhao, C.; Li, X.; Jiang, J. *ChemPhysChem* **2007**, *8*, 1857



3.2. Propiedades Redox

Las PDI son buenos semiconductores de tipo n pero son poco solubles debido a las interacciones π - π . Por ello, la introducción de diferentes grupos mejora la solubilidad del compuesto modulando su capacidad aceptora.¹¹⁰

Cuando se introducen sustituyentes electrón-dadores en la bahía de la PDI, los niveles energéticos HOMO y LUMO aumentan, siendo el aumento del HOMO mayor. Esto se traduce en que el ΔE_{H-L} disminuye con la presencia de grupos dadores en la PDI.

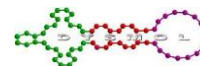


	Oxd ₂ (eV)	Oxd ₁ (eV)	Red ₁ (eV)	Red ₂ (eV)	ΔE_{H-L} (eV)	HOMO (eV)	LUMO (eV)
PDI		1,21	-0,98	-1,21	2,19	-6,01	-3,82
1,7-di(alcoxi)PDI	1,47	0,87	-1,26	-1,46	2,13	-5,67	-3,54
1,7-di(fenoxi)PDI		1,06	-1,08	-1,24	2,14	-5,86	-3,72
1,7-di(alquiltio)PDI	1,08	0,88	-1,44	-1,37	2,04	-5,68	-3,64
1-alcoxi-7- alquiltioPDI	1,03	0,81	-1,25	-1,45	2,13	-5,68	-3,55

Tabla 2.2: Propiedades redox de las PDI según su funcionalización. Valores frente a Fc/Fc⁺.

Los desplazamientos negativos del primer potencial de oxidación y reducción de la 1,7-dialcoxiPDI frente a los de la PDI reflejan el carácter electrón-dador de estos grupos. Cuando las cadenas alquílicas son sustituidas por fenilos, el desplazamiento es positivo frente a los valores obtenidos para 1,7-dialcoxiPDI, demostrando así que los grupos alifáticos son más dadores que los aromáticos.

¹¹⁰ a) Rodríguez-Morgade, M. S.; Torres, T.; Atienza-Castellanos, C.; Guldi, D. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 15145; b) Rybtchinski, B.; Sinks, L. E.; Wasielewski, M. R. *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 7497; c) Wang, Y.; Chen, H.; Wu, H.; Li, X.; Weng, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 30



Estos datos también revelan que los grupos alquiltio hacen que la PDI se reduzca peor, por tanto, son mejores dadores que los alcoxi. La disminución del ΔE_{H-L} es mayor para el azufre que para el oxígeno.

Para una PDI disustituida con un átomo de oxígeno y uno de azufre (1-RO-7-RSPDI), los valores de reducción y oxidación son una combinación de los de 1,7-(RO)₂PDI y 1,7-(RS)₂PDI (Tabla 2.2).^{93a}

3.3. Particularidades de los isómeros 1,6 y 1,7

Dependiendo de la cadena sobre la imida y del tipo de sustituyente en las posiciones bahía de la PDI, los isómeros 1,6 y 1,7 pueden ser separados o no. Hay estudios en los que se han medido las diferentes propiedades de ambos compuestos. En general, se observa un mayor desplazamiento batocrómico del isómero 1,7 (Figura 2.9). El desplazamiento es más acusado cuanto más dador sea el heteroátomo unido al anillo. En nuestro caso, los alquiltioéteres generan mayor desplazamiento batocrómico que los grupos alcoxi.

No se destacan diferencias en los estudios electroquímicos en las PDI funcionalizadas con fenoxilos en 1,6 y 1,7,^{86b} lo que implica que no debería de haber diferencia entre los isómeros si las aplicaciones dependen de los niveles energéticos.

Por otro lado, aunque ambos son estables hasta los 450°C como la PDI de partida, se ha observado diferencias entre los isómeros en lo que se refiere a punto de fusión y/o temperatura de cristalización.¹¹¹

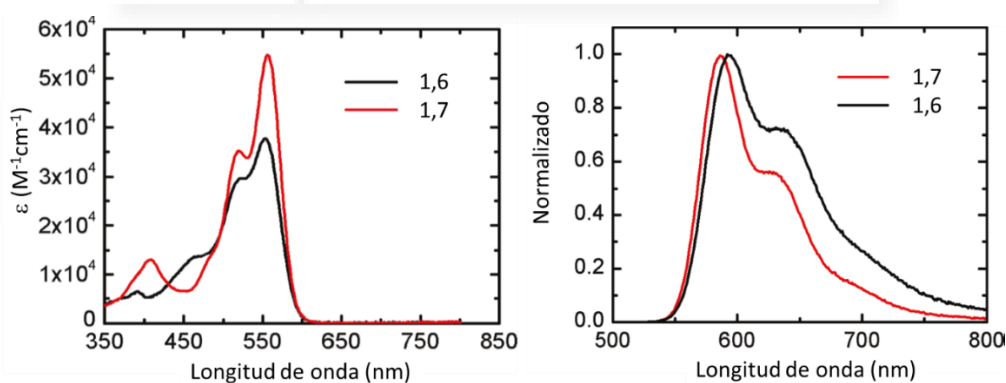
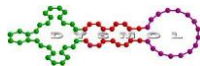


Figura 2.9: Comparativa entre la absorbancia y la emisión de los isómeros 1,6 y 1,7.

¹¹¹ Keerthi, A.; Valiyaveetil, S. J. *Phys. Chem. B* **2012**, *116*, 4603



4. Propiedades de las PDI tetrasustituidas en orto y en bahía

La tetrafuncionalización de la PDI permite obtener moléculas con propiedades diferentes a las anteriormente descritas y eliminan la problemática de los isómeros.

Los espectros de UV-vis y de fluorescencia de las PDI tetrasustituidas en bahía con fenoles muestran un desplazamiento batocrómico. Son mucho más solubles que la PDI de partida y su color pasa de naranja a rojo.⁹⁵ Esto es notable, ya que cuando solo hay uno dos átomos de O en la bahía, el compuesto es morado (Figura 2.10).

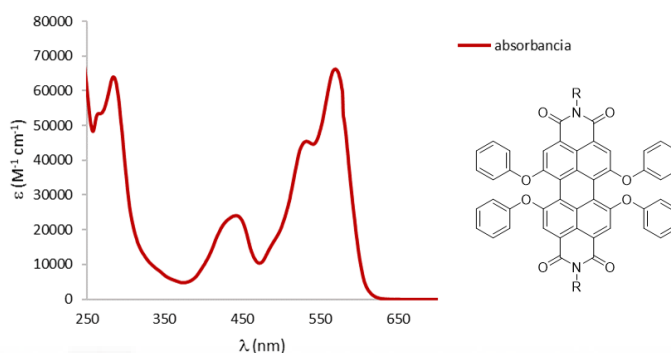


Figura 2.10: Espectro UV-vis. de una tetrafenoxiPDI.

Cuando los cuatro cloros se remplazan por cuatro tioles, los espectros de absorción tienen una única banda de absorción muy ancha que abarca una amplia zona del espectro visible. La estructura de las bandas vibrónicas se pierde completamente y el máximo se desplaza batocrómicamente de forma mucho más pronunciada que con los fenoles (Figura 2.11). Presentan un color morado. Los espectros de fluorescencia sufren variaciones similares y los rendimientos cuánticos son significativamente inferiores a los de la PDI de partida.

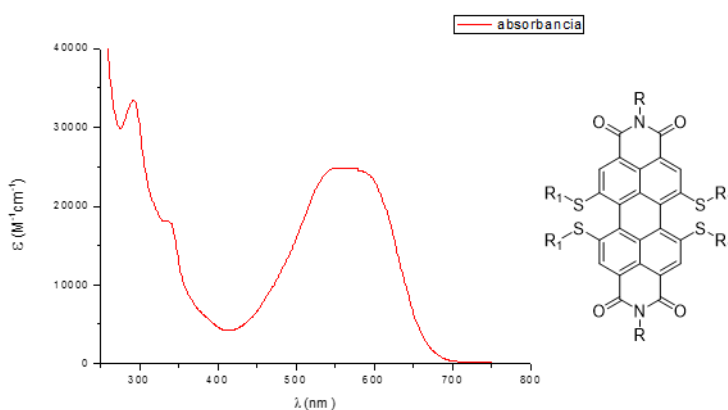
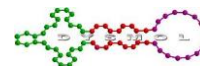


Figura 2.11: Espectro UV-vis. de una tetraalquiltioPDI.



Las PDI con 4 oxígenos en la bahía presentan un ángulo de torsión en el anillo central de unos 25° ,¹¹² y como era de esperar, debido al tamaño de los átomos, las que tienen 4 azufres en bahía sufren una torsión aún mayor, alrededor de los 31° .⁹⁷

Los espectros de absorbanza y emisión en disolución de las PDI alcoxiladas y tioalcoxiladas en orto no sufren cambios destacables, lo que indica que entre la PDI y los sustituyentes hay muy poca interacción. Los rendimientos cuánticos de fluorescencia en disolución disminuyen considerablemente, llegando a extinguirse totalmente en algunos casos. Sin embargo, es notoria su fluorescencia en estado sólido.¹⁰⁰

El análisis por rayos X de las moléculas determina que éstas no sufren ningún tipo de torsión del núcleo aromático y, además, debido al ángulo que forman los sustituyentes con respecto a la PDI, no hay interacciones de tipo π - π entre las moléculas, lo que puede resultar beneficioso para el empaquetamiento en estado sólido de las mismas.

Curiosamente, el espectro de absorbanza del compuesto hidroxilado en orto sufre un desplazamiento hipsocrómico. Esto puede explicarse debido a los enlaces de hidrógeno entre los hidroxilos y los carbonilos de la PDI. Este tipo de interacción estabiliza el HOMO de la PDI, aumentando el ΔE_{H-L} . Cuando se metilan los OH, las bandas de absorción se desplazan hacia el rojo.

El perileno tetraborilado en orto ha demostrado ser fluorescente en estado sólido. Sin embargo, cuando se introducen grupos dadores la emisión disminuye considerablemente (Figura 2.12).¹⁰²

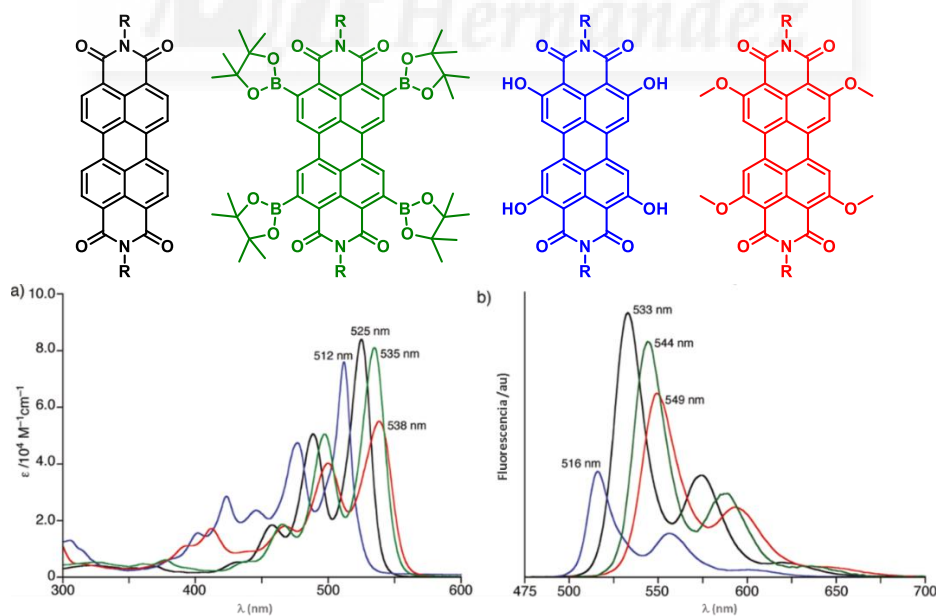
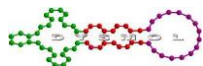


Figura 2.12: Variación de las propiedades ópticas en función del sustituyente. a) Absorción. b) Emisión.

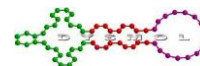
¹¹² a) Würthner, F. *Pure Appl. Chem.* **2006**, *78*, 2341; b) Osswald, P.; Würthner, F. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 14319



La introducción de átomos y grupos aceptores como el bromo, el cloro, el yodo y el nitrilo provocan un ligero desplazamiento hipsocrómico en el espectro UV-vis., sin alterar la estructura de las bandas vibrónicas de la PDI, y una disminución de la fluorescencia hasta llegar a estar totalmente anulada en el caso del yodo. Las medidas de voltametría cíclica muestran para la *o*-(NC)₄PDI el valor de LUMO más bajo descrito para las PDI alquilfuncionalizadas.

Tabla 2.3: *Propiedades redox de las PDI funcionalizadas en las posiciones orto. Valores frente a Fc/Fc⁺*

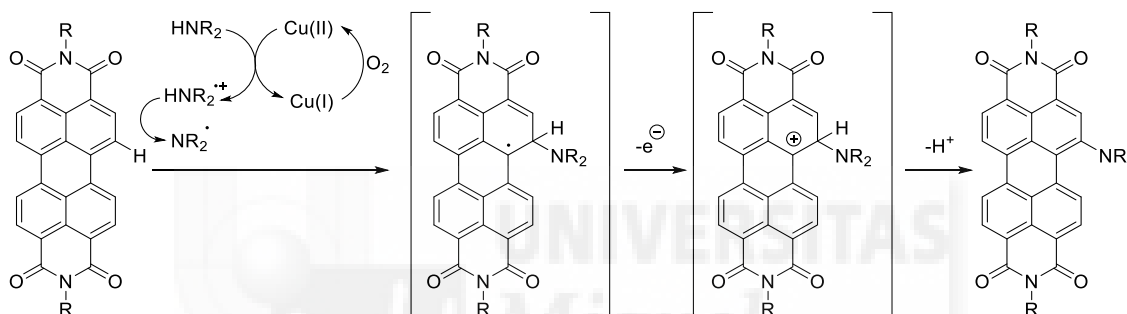
	Oxd₁ (eV)	Red₁ (eV)	Red₂ (eV)	ΔE_{H-L} (eV)	HOMO (eV)	LUMO (eV)
PDI	1,23	-0,98	-1,21	2,21	-6,13	-3,82
<i>o</i> -(HO) ₄ PDI	1,56			2,68	-6,31	-3,48
<i>o</i> -Me ₄ PDI	1,10			2,28	-5,82	-3,22
<i>o</i> -Cl ₄ PDI		-0,83	-1,06		-6,33	-3,97
<i>o</i> -Br ₄ PDI		-0,90	-1,12		-6,26	-3,90
<i>o</i> -(NC) ₄ PDI		-0,38	-0,75		-6,73	-4,42
<i>o</i> -I ₄ PDI		-0,89			-6,21	-3,91



5. Antecedentes

El único ejemplo de funcionalización en las posiciones bahía de la PDI sin bromar fue descrita en 2014 por S. Höger.¹¹³ Usando un catalizador de cobre, consiguió funcionalizar la PDI con diferentes aminas en las posiciones 1 ó 1 y 6. La obtención del derivado sustituido en 1,6 era hasta ese momento muy difícil, puesto que se obtenía como componente minoritario debido a que se utilizaba como precursor la PDI bromada.

El mecanismo propuesto consiste en que el Cu(II) se coordina con la amina y la oxida obteniéndose así el catión radical. Este radical ácido es desprotonado y reacciona con la PDI mediante transferencia de electrones. El Cu(I) resultante se reoxida a Cu(II) con oxígeno (Esquema 2.11).



Esquema 2.11: Mecanismo propuesto para la aminación directa de la PDI catalizada por cobre (II)

Los mejores resultados se obtuvieron con la pirrolidina y la piperidina, con rendimientos del 82 y 89% respectivamente. El procedimiento falló cuando se intentó extrapolarlo a otros sistemas aromáticos como, por ejemplo, la benzofenona, el tolueno o el naftaleno. Sin embargo, el método sí que tuvo éxito, aunque con rendimientos menores, cuando se aplicó a las naftalenodiimidaz (NDI). Aquí, como con las PDI, la reacción tiene la particularidad de dar derivados disustituidos en las posiciones 2 y 7, mientras que la bromación se da en las posiciones 2 y 6 (Figura 2.13).

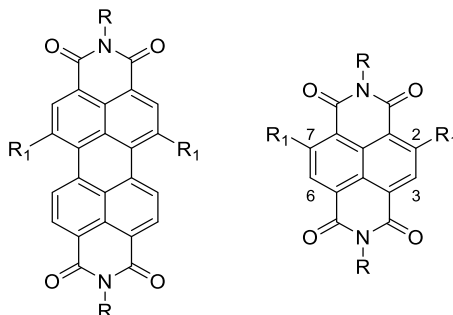
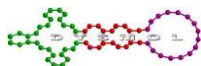


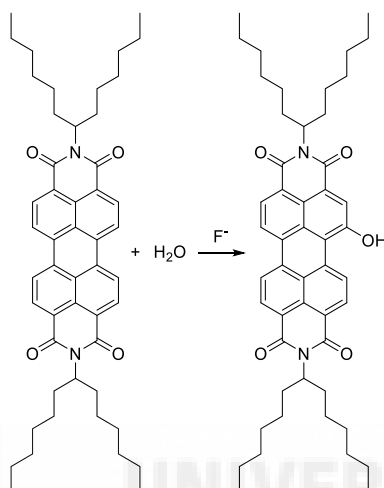
Figura 2.13: Posiciones funcionalizadas.

¹¹³ Rauch, G.; Höger, S. *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 5659



6. Objetivos

Una vez descubierta la reacción hay que estudiar su alcance y versatilidad. Para ello se iniciará el trabajo investigando la reactividad entre el agua y la *N,N'*-di(hexilheptil)PDI, que ha sido seleccionada por su alta solubilidad en disolventes orgánicos, mediada por aniones fluoruro (Esquema 2.12). Se usará CsF, KF y TBAF como diferentes fuentes de fluoruro.

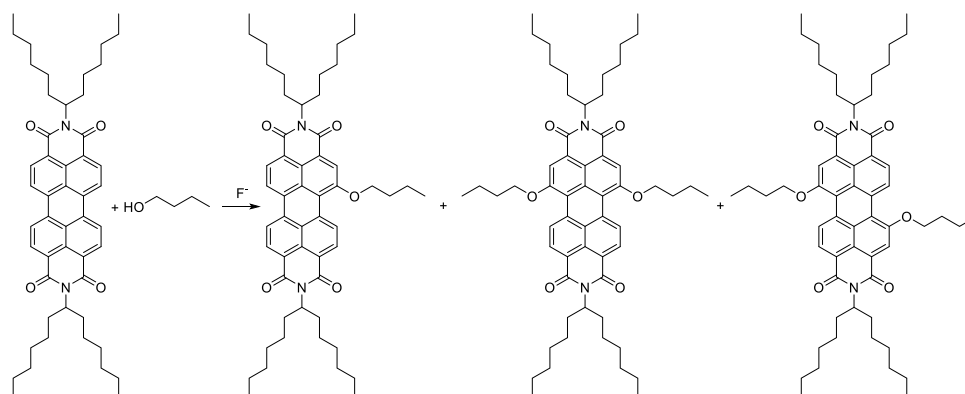


Esquema 2.12: Reacción entre la PDI y el agua.

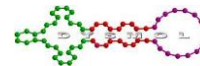
Seguidamente se ampliará el ámbito de la reacción a alcoholes. Se establecerán las condiciones de la reacción con el butanol, seleccionado por su punto de ebullición y su solubilidad (Esquema 2.13).

La reacción, además de monofuncionalizar en bahía la PDI, permite difuncionalizarla, por lo que hay que establecer las condiciones ideales para cada producto. Para ello, se realizarán diferentes pruebas cambiando disolventes, temperatura y fuente de fluoruro.

Se empleará la resonancia magnética nuclear para caracterizar los diferentes isómeros y determinar cuál es el mayoritario.

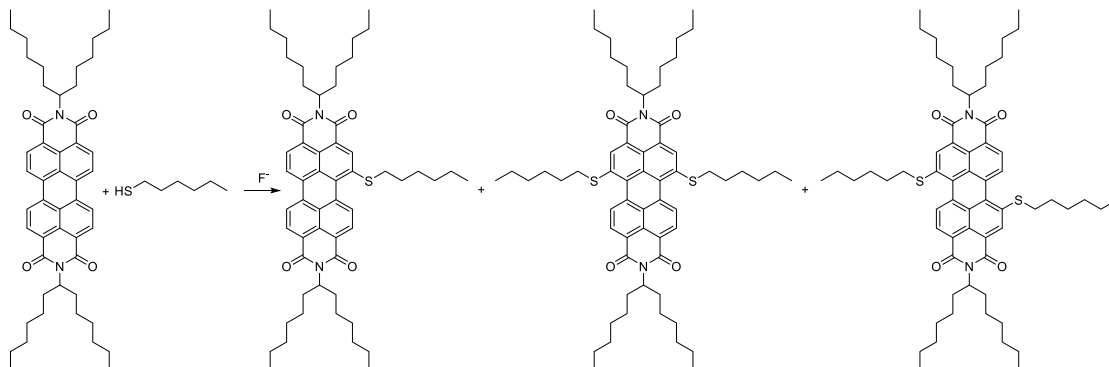


Esquema 2.13: Reacción entre la PDI y el butanol mediada por fluoruro.



Una vez establecidas las condiciones, se extrapolarán a otros alcoholes, con el fin de obtener diferentes derivados y estudiar el alcance y las limitaciones del método.

Tras obtener derivados funcionalizados con alcoholes, se testará un nuevo heteroátomo, el azufre (Esquema 2.14).



Esquema 2.14: Reacción entre la PDI y el hexanotiol mediada por fluoruro.

Como en el caso anterior, se determinarán inicialmente las condiciones ideales para la obtención de derivados mono y di sustituidos por separado. En este caso se realizará la optimización con hexanotiol. A continuación, se procederá a la aplicación de estas condiciones a otros tioles para la síntesis de nuevos derivados.

Una vez completadas las dos metodologías, se estudiará su aplicación a PDI funcionalizadas con halógenos tanto en las posiciones bahía con en las orto, con el fin de valorar las ventajas de este método frente a otros (Figura 2.13).

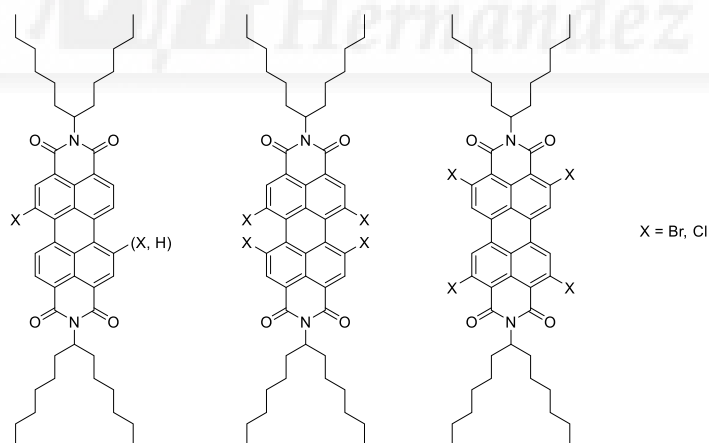
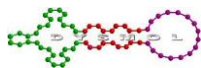


Figura 2.14: PDI halogenadas en diferentes posiciones.



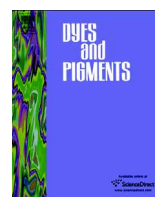
7. Discusión y Resultados

7.1. Artículo 1: “Easy and mild fluoride-mediated direct mono- and dialkoxylation of Perylenediimides”, *Dyes Pigm.* **2016**, 127, 9

7.2. Artículo 2: “Direct alkylthio-functionalization of unsubstituted perylenediimides”, *Org. Biomol. Chem.* **2016**, 14, 9375

7.3. Artículo 3: “Fluoride-Mediated Alkoxylation and Alkylthio-Functionalization of Halogenated Perylenediimides”, enviado para su publicación.





Easy and mild fluoride-mediated direct mono- and dialkoxylation of perylenediimides



Nathalie Zink-Lorre, Enrique Font-Sanchis, Ángela Sastre-Santos, Fernando Fernández-Lázaro*

Área de Química Orgánica, Instituto de Bioingeniería, Universidad Miguel Hernández de Elche, Avda. de la Universidad s/n, Elche 03202, Spain

ARTICLE INFO

Article history:

Received 14 July 2015

Received in revised form

9 November 2015

Accepted 9 December 2015

Available online 23 December 2015

Keywords:

Arenes

Dyes/pigments

Aromatic substitution

Radical reaction

Synthetic methods

Perylenediimides

ABSTRACT

The reaction of perylenediimides with alcohols in the presence of fluoride anions yields 1-alkoxy- or 1,6(7)-dialkoxyperylenediimides under very mild metal-free conditions. The reaction can also be applied to bay- and ortho-brominated perylenediimides.

© 2015 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

Perylenediimides (PDIs) are planar molecules characterized by extremely high thermal and chemical stabilities, intense absorption in the UV–vis, fluorescence quantum yields close to unity, strong electron-accepting character and high electron mobilities [1]. As a consequence, they have been extensively investigated as building blocks for artificial photosynthetic systems [2] and biolabels [3], or as molecular materials for field effect transistors [4], solar cells [5], light-emitting displays [6] and lasers [7]. The electronic and optic properties of PDIs can be modulated over a wide range by introducing substituents at the so-called bay positions (positions 1,6,7,12 of the aromatic core, see Scheme 1 for position numbering). Thus, the presence of two or four electron-donating aryloxy/alkoxy or two amino groups moves bathochromically the absorption, so green or blue pigments are obtained which can even act as electron-donors (e.g. amino substitution), although the molecules are not planar anymore and their photophysical properties are compromised relative to PDIs without bay substituents. The incorporation of such interesting substituents is achieved by a two steps procedure involving halogenation (either dibromination or

tetrachlorination) of the bay positions followed by halogen displacement with the help of an alcohol or amine under basic conditions [8]. However, the halogenation step affords mixtures of monobromo-, dibromoPDI (as a mixture of 1,6 and 1,7 regioisomers, the latter being the major compound) and unreacted material, thus precluding high yields [9]. On the other hand, there is much current interest in monosubstituted derivatives of PDI, as they are expected to be flatter, thus preserving their superior photophysical properties. Here again, a bromination step is required which typically affords ca. 55% of bromoPDI [9]. Thus, bromination has become a real bottleneck in the way to mono- or disubstitution with alcohols. However, in the course of our investigations in the area of the PDIs, we have discovered that it is possible to perform the alkoxylation process directly in one step, avoiding the bromine participation, this being the subject of the present contribution.

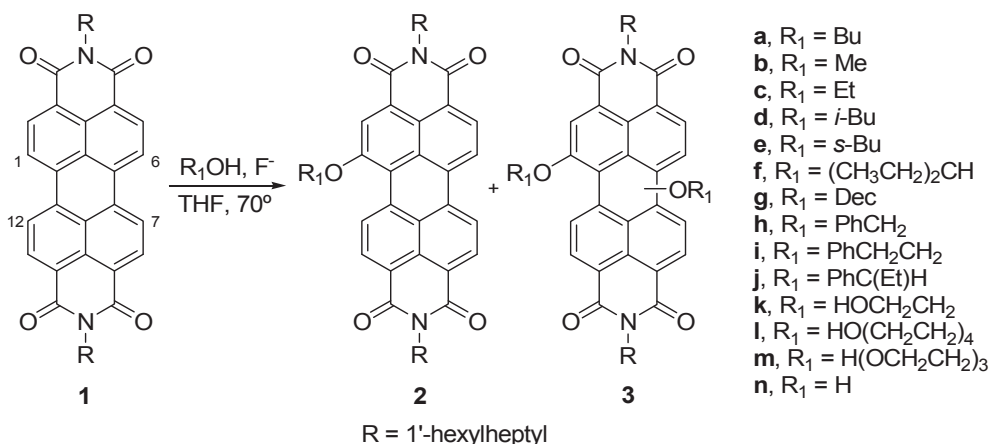
2. Experimental

2.1. General

Solvents and reagents were obtained from commercial sources and used as received. Column chromatography: SiO₂ (40–63 μm) TLC plates coated with SiO₂ 60F254 were visualized by UV light. NMR spectra were recorded at 25 °C using a Bruker AC300

* Corresponding author.

E-mail address: fdofdez@umh.es (F. Fernández-Lázaro).



Scheme 1. Fluoride-mediated alkoxylation of PDIs.

spectrometer. The solvents for spectroscopic studies were of spectroscopic grade and used as received. UV-vis spectra were measured with a Helios Gamma spectrophotometer. IR spectra were recorded with a Nicolet Impact 400D spectrophotometer. High resolution Mass spectra were obtained from a Bruker Reflex II matrix-assisted laser desorption/ionization time of flight (MALDI-TOF) using dithranol as matrix.

2.2. Method A: 1-alkoxy-3,4,9,10-perylenetetracarboxydiimide

The alcohol (0.4 mmol) and TBAF (1 M solution in THF, 0.24 mmol) were added to a solution of **1** (0.1 mmol) in dry THF (0.3 mL). The reaction was refluxed 24 h under argon atmosphere and, after cooling, it was extracted with dichloromethane and washed with water. The organic layer was dried over anhydrous sodium sulfate, filtered and evaporated. Purification was carried out by silica gel column chromatography using toluene as eluent, unless otherwise specified.

2.2.1. *N,N'*-Di(hexylheptyl)-1-butoxy-3,4,9,10-perylenetetracarboxydiimide (**2a**)

Yield: 75%. Purple solid. Mp >200 °C. ¹H NMR (CDCl₃) δ 0.82 (t, 12H), 1.10 (t, 3H), 1.25 (br, 32H), 1.68 (m, 2H), 1.87 (m, 4H), 2.07 (m, 2H), 2.26 (m, 4H), 4.53 (t, 2H), 5.20 (m, 2H), 8.60 (m, 6H), 9.60 (d, 1H). ¹³C NMR (CDCl₃) δ 13.86, 14.02, 19.56, 22.57, 26.94, 29.20, 29.23, 29.67, 31.37, 31.75, 31.76, 32.36, 54.57, 70.36, 120.47, 121.7, 123.31, 124.25, 126.90, 128.25, 128.30, 129.16, 133.76, 134.42, 157.82, 163.67, 164.53. HRMS MALDI-TOF *m/z*. [M⁺] calc. for C₅₄H₇₀N₂O₅ 826.5279, found 826.5289. IR (KBr): 2955, 2926, 2838, 1701, 1654, 1590, 1456, 1333, 1251, 814, 755 cm⁻¹. UV vis (CH₂Cl₂), λ_{max}/nm (log ε): 518 (4.8), 554 (4.9).

2.2.2. *N,N'*-Di(hexylheptyl)-1-methoxy-3,4,9,10-perylenetetracarboxydiimide (**2b**)

Yield: 33%. Purification was carried out by silica gel column chromatography using chloroform:hexane 4:1 as eluent. Purple solid. Mp >200 °C. ¹H NMR (CDCl₃) δ 0.83 (t, 12H), 1.24 (br, 32H), 1.87 (m, 4H), 2.25 (m, 4H), 4.34 (s, 3H), 5.20 (m, 2H), 8.57 (m, 6H), 9.49 (d, 1H). ¹³C NMR (CDCl₃) δ 14.02, 22.57, 26.94, 29.21, 29.22, 31.76, 32.38, 54.61, 56.84, 120.74, 121.87, 123.41, 124.46, 126.96, 128.39, 128.53, 129.20, 133.92, 134.30, 134.48, 158.29, 163.54, 164.68. HRMS MALDI-TOF *m/z*. [M⁺] calc. for C₅₁H₆₄N₂O₅ 784.4888, found 784.4839. IR (KBr): 2855, 1695, 1658, 1597, 1462, 1409, 1327, 1262, 1094, 804, 747 cm⁻¹. UV vis (CH₂Cl₂), λ_{max}/nm (log ε): 514 (5.7), 552 (5.9).

2.2.3. *N,N'*-Di(hexylheptyl)-1-ethoxy-3,4,9,10-perylenetetracarboxydiimide (**2c**)

Yield: 39%. Purple solid. Mp >200 °C. ¹H NMR (CDCl₃) δ 0.83 (t, 12H), 1.24 (br, 32H), 1.73 (t, 3H), 1.89 (m, 4H), 2.27 (m, 4H), 4.54 (m, 2H), 5.20 (m, 2H), 8.48 (m, 6H), 9.50 (d, 1H). ¹³C NMR (CDCl₃) δ 14.01, 15.01, 22.56, 26.94, 26.95, 29.19, 29.22, 29.65, 31.74, 31.75, 32.35, 54.56, 54.80, 66.11, 70.55, 120.31, 121.63, 123.18, 124.20, 126.79, 128.20, 129.06, 133.64, 134.29, 157.56, 163.54, 164.52. HRMS MALDI-TOF *m/z*. [M + H]⁺ calc. for C₅₂H₆₇N₂O₅ 799.5044, found 799.5060. IR (KBr): 2855, 1770, 1662, 1585, 1458, 1323, 1258, 804, 747 cm⁻¹. UV vis (CH₂Cl₂), λ_{max}/nm (log ε): 518 (4.7), 553 (4.8).

2.2.4. *N,N'*-Di(hexylheptyl)-1-*i*-butoxy-3,4,9,10-perylenetetracarboxydiimide (**2d**)

Yield: 46%. Purple solid. Mp >200 °C. ¹H NMR (CDCl₃) δ 0.82 (t, 12H), 1.25 (br, 38H), 1.89 (m, 4H), 2.27 (m, 4H), 2.44 (m, 2H), 4.30 (d, 2H), 5.20 (m, 2H), 8.59 (m, 6H), 9.63 (d, 1H). ¹³C NMR (CDCl₃) δ 14.01, 19.54, 22.57, 22.58, 26.93, 28.56, 29.20, 29.23, 29.66, 31.75, 32.36, 54.58, 120.56, 121.75, 123.34, 124.26, 126.90, 128.29, 128.32, 129.17, 133.78, 134.43, 157.90, 163.80, 164.66. HRMS MALDI-TOF *m/z*. [M⁺] calc. or C₅₄H₇₀N₂O₅ 826.5279, found 826.5209. IR (KBr): 2949, 2926, 2850, 1695, 1654, 1584, 1456, 1333, 1263, 808, 744 cm⁻¹. UV vis (CH₂Cl₂), λ_{max}/nm (log ε): 517 (4.4), 554 (4.6).

2.2.5. *N,N'*-Di(hexylheptyl)-1-*s*-butoxy-3,4,9,10-perylenetetracarboxydiimide (**2e**)

Yield: 35%. Purple solid. Mp >200 °C. ¹H NMR (CDCl₃) δ 0.83 (t, 12H), 1.12 (t, 3H), 1.25 (br, 35H), 1.87 (m, 4H), 2.10 (m, 2H), 2.26 (m, 4H), 4.98 (m, 1H), 5.20 (m, 2H), 8.49–8.66 (m, 6H), 9.72 (d, 1H). ¹³C NMR (CDCl₃) δ 9.83, 14.02, 19.83, 22.57, 26.57, 26.92, 29.20, 29.23, 29.63, 29.68, 31.74, 31.75, 54.57, 78.78, 121.86, 123.44, 124.37, 127.12, 128.36, 128.68, 129.27, 133.91, 134.65, 157.75, 163.12, 164.85. HRMS MALDI-TOF *m/z*. [M⁺] calc. for C₅₄H₇₀N₂O₅ 826.5279, found 826.5263. IR (KBr): 2920, 2850, 1695, 1660, 1584, 1403, 1327, 1251 cm⁻¹. UV vis (CH₂Cl₂), λ_{max}/nm (log ε): 520(4.8), 554 (4.9).

2.2.6. *N,N'*-Di(hexylheptyl)-1-(ethylpropoxy)-3,4,9,10-perylenetetracarboxydiimide (**2f**)

Yield: 40%. Purple solid. Mp >200 °C. ¹H NMR (CDCl₃) δ 0.82 (t, 12H), 1.08 (t, 6H), 1.25 (br, 32H), 1.87 (m, 4H), 1.99 (m, 4H), 2.27 (m, 4H), 4.86 (m, 1H), 5.20 (m, 2H), 8.49 (s, 1H), 8.67 (m, 5H), 9.70 (d, 1H). ¹³C NMR (CDCl₃) δ 9.59, 14.02, 22.57, 26.35, 26.92, 29.20, 29.23, 29.69, 31.74, 31.75, 32.38, 54.58, 83.69, 121.43, 121.89, 123.49, 124.37, 127.17, 128.35, 128.75, 129.32, 133.94, 134.73, 135.23, 157.67,

163.81, 164.69. HRMS MALDI-TOF m/z . $[M^+]$ calc. for $C_{55}H_{72}N_2O_5$ 840.5435, found 840.5468. IR (KBr): 2932, 2851, 1701, 1660, 1590, 1462, 1409, 1334, 1258, 954, 814, 744 cm^{-1} . UV vis (CH_2Cl_2), λ_{max}/nm (log ϵ): 519 (4.64), 553 (4.7).

2.2.7. *N,N'*-Di(hexylheptyl)-1-decyloxy-3,4:9,10-perylenetetracarboxydiimide (**2g**)

Yield: 60%. Purple solid. Mp >200 °C. 1H NMR ($CDCl_3$) δ 0.82 (t, 15H), 1.25 (br, 44H), 1.6 (m, 2H), 1.87 (m, 4H), 2.12 (m, 2H), 2.26 (m, 4H), 4.53 (t, 2H), 5.20 (m, 2H), 8.60 (m, 6H), 9.64 (d, 1H). ^{13}C NMR ($CDCl_3$) δ 14.02, 14.08, 22.57, 22.65, 26.30, 26.93, 29.20, 29.23, 29.28, 29.33, 29.55, 29.56, 31.75, 31.75, 31.87, 32.37, 54.58, 70.69, 120.55, 121.80, 123.38, 124.31, 126.98, 128.33, 128.38, 129.21, 133.84, 134.51, 157.89, 163.83, 164.59. HRMS MALDI-TOF m/z . $[M^+]$ calc. for $C_{60}H_{82}N_2O_5$ 910.6218, found 910.6253. IR (KBr): 2926, 2844, 1701, 1660, 1584, 1461, 1316, 1257, 855, 802, 744 cm^{-1} . UV vis (CH_2Cl_2), λ_{max}/nm (log ϵ): 518 (4.5), 554 (4.6).

2.2.8. *N,N'*-Di(hexylheptyl)-1-benzyloxy-3,4:9,10-perylenetetracarboxydiimide (**2h**)

Yield: 18%. Purple solid. Mp >200 °C. 1H NMR ($CDCl_3$) δ 0.83 (t, 12H), 1.25 (br, 32H), 1.88 (m, 4H), 2.27 (m, 4H), 5.18 (m, 2H), 5.59 (s, 2H) 8.62 (m, 6H), 9.58 (d, 1H). ^{13}C NMR ($CDCl_3$) δ 14.01, 22.56, 26.91, 29.19, 29.21, 31.74, 32.37, 54.58, 70.56, 72.49, 121.12, 121.98, 123.52, 124.62, 127.04, 128.10, 128.52, 128.76, 128.98, 129.07, 129.22, 134.05, 134.30, 135.06, 157.41, 163.79, 164.66. HRMS MALDI-TOF m/z . $[M + H]^+$ calc. for $C_{57}H_{69}N_2O_5$ 861.5201, found 861.5283. IR (KBr): 2920, 2938, 1695, 1636, 1601, 1327, 1257, 802, 744 cm^{-1} . UV vis (CH_2Cl_2), λ_{max}/nm (log ϵ): 514 (4.5), 550 (4.7).

2.2.9. *N,N'*-Di(hexylheptyl)-1-phenetoxy-3,4:9,10-perylenetetracarboxydiimide (**2i**)

Yield: 44%. Reaction time was 72 h. Purple solid. Mp >200 °C. 1H NMR ($CDCl_3$) δ 0.83 (t, 12H), 1.25 (br, 32H), 1.90 (m, 4H), 2.26 (m, 4H), 3.42 (t, 2H), 4.75 (m, 2H), 5.20 (m, 2H), 7.33–7.46 (m, 5H), 8.47 (m, 6H), 9.20 (d, 1H). ^{13}C NMR ($CDCl_3$) δ 14.02, 22.57, 26.93, 26.96, 29.20, 29.23, 29.67, 31.75, 31.76, 32.36, 32.39, 35.82, 54.61, 54.88, 71.02, 120.70, 121.76, 122.87, 123.34, 124.36, 126.82, 127.13, 128.32, 128.67, 128.89, 129.10, 133.84, 134.11, 134.35, 137.42, 157.45, 163.80, 164.57. HRMS MALDI-TOF m/z . $[M^+]$ calc. for $C_{58}H_{70}N_2O_5$ 874.5285, found 874.5245. IR (KBr): 2955, 2932, 2850, 1695, 1648, 1590, 1421, 1327, 1263, 808, 744 cm^{-1} . UV vis (CH_2Cl_2), λ_{max}/nm (log ϵ): 517 (4.6), 552 (4.78).

2.2.10. *N,N'*-Di(hexylheptyl)-1-(1'-phenylpropoxy)-3,4:9,10-perylenetetracarboxydiimide (**2j**)

Yield: 35%. Purple solid. Mp >200 °C. 1H NMR ($CDCl_3$) δ 0.83 (br, 13H), 1.25 (br, 32H), 1.85 (m, 4H), 2.23 (4H), 2.40 (m, 2H), 5.22 (m, 2H), 5.74 (m, 1H), 7.28 (d, 1H), 7.36 (t, 2H), 7.49 (d, 1H), 8.42 (br, 1H), 8.65 (m, 5H), 9.89 (d, 1H). ^{13}C NMR ($CDCl_3$) δ 10.27, 13.90, 13.91, 22.42, 22.46, 26.80, 29.05, 29.11, 30.78, 31.64, 32.27, 54.52, 121.83, 123.35, 124.27, 126.14, 128.07, 128.30, 128.93, 129.25, 133.73, 134.63, 139.60, 156.90. HRMS MALDI-TOF m/z . $[M^+]$ calc. for $C_{59}H_{72}N_2O_5$ 889.5435, found 889.5469. IR (KBr): 2956, 2915, 2856, 1701, 1649, 1474, 1409, 1334, 1269, 1094, 1018, 808 cm^{-1} . UV vis (CH_2Cl_2), λ_{max}/nm (log ϵ): 473 (3.6), 513 (3.8), 549 (3.9).

2.2.11. *N,N'*-Di(hexylheptyl)-1-(2'-hydroxyethoxy)-3,4:9,10-perylenetetracarboxydiimide (**2k**)

Yield: 43%. Reaction time was 72 h. Purification was carried out by silica gel column chromatography using toluene:methanol 9:1 as eluent. Purple solid. Mp >200 °C. 1H NMR ($THF-d_8$) δ 0.86 (t, 12H), 1.35 (br, 32H), 1.88 (m, 4H), 2.32 (m, 4H), 4.17 (t, 2H), 4.57 (t, 2H), 5.18 (m, 2H), 8.40 (m, 6H), 9.60 (d, 1H). ^{13}C NMR ($CDCl_3$) δ 14.02, 22.58, 26.97, 29.23, 31.76, 32.35, 47.17, 54.67, 61.25, 63.03, 69.32,

70.53, 71.62, 121.78, 122.03, 123.29, 124.45, 126.76, 128.22, 128.47, 129.03, 129.80, 134.14, 134.22, 157.39. HRMS MALDI-TOF m/z : $[M^+]$ calc. for $C_{52}H_{66}N_2O_6$: 814.4915, found: 814.4935. IR (KBr): 3451, 2955, 2926, 2850, 1695, 1648, 1578, 1339 cm^{-1} . UV vis (CH_2Cl_2), λ_{max}/nm (log ϵ): 512 (4.6), 547 (4.7).

2.2.12. *N,N'*-Di(hexylheptyl)-1-{2'[2''-(2'''-hydroxyethoxy)ethoxy]ethoxy}-3,4:9,10-perylenetetracarboxydiimide (**2m**)

Yield: 7% Reaction time was 72 h. Purification was carried out by silica gel column chromatography using toluene:methanol 9:1 as eluent. Purple solid. Mp >200 °C. 1H NMR ($CDCl_3$) δ 0.83 (t, 12H), 1.25 (br, 32H), 1.86 (m, 4H), 2.26 (m, 4H), 3.69 (m, 2H), 3.77 (m, 2H), 3.84 (m, 2H), 3.90 (m, 2H), 4.13 (m, 2H), 4.68 (m, 2H), 5.20 (m, 2H), 8.48 (m, 6H), 9.79 (d, 1H). ^{13}C NMR ($CDCl_3$) δ 14.03, 22.57, 26.91, 29.20, 29.21, 29.68, 31.74, 31.75, 32.38, 54.65, 31.74, 68.45, 69.26, 69.54, 70.60, 70.65, 71.00, 71.08, 71.19, 72.44, 72.72, 121.24, 122.01, 123.56, 124.67, 127.11, 128.53, 129.14, 129.25, 134.12, 134.49, 157.59, 163.73, 164.82. HRMS MALDI-TOF m/z . $[M^+]$ calc. for $C_{56}H_{74}N_2O_8$ 902.5439, found 902.5417. IR (KBr): 2955, 2926, 2844, 1736, 1683, 1596, 1666, 1461, 1333, 1129, 808, 744 cm^{-1} . UV vis (CH_2Cl_2), λ_{max}/nm (log ϵ): 516 (4.6), 551 (4.75).

2.2.13. *N,N'*-Di(hexylheptyl)-1-hydroxy-3,4:9,10-perylenetetracarboxydiimide (**2n**)

Yield: 40%. Water was used as reactant instead of alcohol. Purification was carried out by silica gel column chromatography using hexane:dioxane 4:1 as eluent. Purple solid. Mp >200 °C. 1H NMR ($THF-d_8$) δ 0.85 (t, 12H), 1.27–1.29 (m, 32H), 1.88 (m, 4H), 2.32 (m, 4H), 5.21 (m, 2H), 8.08–8.49 (m, 6H), 9.48 (d, 1H), 11.03 (s, 1H). ^{13}C NMR ($CDCl_3$) δ 13.94, 14.03, 22.5, 22.60, 26.96, 27.025, 29.18, 29.25, 31.67, 31.80, 32.41, 70.46, 118.70, 121.59, 122.89, 122.92, 122.95, 124.15, 124.24, 126.49, 128.35, 128.98, 129.03, 132.71, 134.27, 134.32, 140.52, 156.05. HRMS MALDI-TOF m/z : $[M - H]^-$ calc. for $C_{50}H_{61}N_2O_5$: 769.4574, found: 769.4541. IR (KBr): 3552, 2949, 2929, 2847, 1736, 1695, 1658, 1580, 1331 cm^{-1} UV vis (CH_2Cl_2), λ_{max}/nm (log ϵ): 504 (4.6), 541 (4.8).

2.3. Method B: 1,6(7)-dialkoxy-3,4:9,10-perylenetetracarboxydiimide

The alcohol (1.2 mmol) and TBAF (1 M solution in THF, 0.48 mmol) were added to a solution of **1** (0.1 mmol) in dry THF (2 mL). The reaction was refluxed 24 h under argon atmosphere and, after cooling, it was extracted with dichloromethane and washed with water. The organic layer was dried over anhydrous sodium sulfate, filtered and evaporated. Purification was carried out by silica gel column chromatography using toluene as eluent, unless otherwise specified.

2.3.1. *N,N'*-Di(hexylheptyl)-1,6(7)-dibutoxy-3,4:9,10-perylenetetracarboxydiimide (**3a**)

Yield: 50% (72% isomer 1,6; 28% isomer 1,7). Purple solid. Mp >200 °C. 1H NMR ($CDCl_3$) δ 0.82 (t, 12H), 1.08 (t, 6H), 1.25 (br, 32H), 1.68 (m, 4H), 1.87 (m, 4H), 2.07 (m, 4H), 2.27 (m, 4H), 4.50 (t, 4H), 5.15 (m, 2H), 8.50 (m, 4H), 9.56 (isomer 1,6) (d, 1H), 9.63 (isomer 1,7) (d, 1H). ^{13}C NMR ($CDCl_3$) δ 13.85, 14.02, 19.57, 22.57, 22.58, 26.90, 26.92, 29.20, 29.22, 29.25, 29.68, 31.42, 31.74, 31.75, 31.77, 32.41, 54.43, 54.88, 70.31, 119.06, 120.70, 123.84, 127.17, 127.95, 128.54, 128.70, 129.27, 129.81, 130.76, 134.31, 156.86, 158.02, 163.81, 164.74. HRMS MALDI-TOF m/z : $[M^+]$ calc. for $C_{58}H_{78}N_2O_6$ 898.5854, found: 898.5826. IR (KBr): 2955, 2920, 2844, 1695, 1649, 1596, 1467, 1327, 814, 744 cm^{-1} . UV vis (CH_2Cl_2), λ_{max}/nm (log ϵ): 530 (4.2), 569 (4.3).

2.3.2. *N,N'*-Di(hexylheptyl)-1,6(7)-dimethoxy-3,4:9,10-perylene-tetracarboxydiimide (**3b**)

Yield: 6% (50% isomer 1,6; 50% isomer 1,7). Purification was carried out by silica gel column chromatography using chloroform:hexane 4:1 as eluent. Purple solid. Mp >200 °C. ¹H NMR (CDCl₃) δ 0.83 (t, 12H), 1.23 (br, 32H), 1.87 (m, 4H), 2.28 (m, 4H), 4.31 (d, 6H), 5.21 (m, 2H), 8.64 (m, 4H), 9.46 (isomer 1,6) (d, 1H) 9.54 (isomer 1,7) (d, 1H). ¹³C NMR (CDCl₃) δ 14.03, 22.58, 26.94, 29.21, 29.22, 29.24, 31.75, 31.76, 31.77, 32.42, 54.46, 54.96, 56.85, 119.38, 120.86, 121.56, 121.97, 123.51, 124.54, 127.07, 127.36, 127.92, 128.50, 128.61, 128.68, 129.27, 130.79, 132.58, 133.75, 134.14, 134.41, 157.33, 158.45, 163.88, 164.77. HRMS MALDI-TOF *m/z*. [M⁺] calc. for C₅₂H₆₆N₂O₆ 814.4993, found 814.4910. IR (KBr): 2920, 2850, 1695, 1654, 1590, 1456, 1397, 1327, 808, 750 cm⁻¹. UV vis (CH₂Cl₂), λ_{max}/nm (log ε): 523 (4.6), 556 (4.7).

2.3.3. *N,N'*-Di(hexylheptyl)-1,6(7)-diethoxy-3,4:9,10-perylene-tetracarboxydiimide (**3c**)

Yield: 5% (60% isomer 1,6; 40% isomer 1,7). Purple solid. Mp >200 °C. ¹H NMR (CDCl₃) δ 0.83 (t, 12H), 1.23 (br, 32H), 1.74 (t, 6H), 1.86 (m, 4H), 2.27 (m, 4H), 4.57 (q, 4H), 5.20 (m, 2H), 8.39–8.67 (m, 4H), 9.57 (isomer 1,6) (d, 1H), 9.64 isomer 1,7 (d, 1H). ¹³C NMR (CDCl₃) δ 14.02, 15.07, 22.57, 26.91, 29.22, 29.24, 31.75, 31.76, 32.40, 54.48, 66.13, 119.21, 123.86, 127.21, 128.56, 128.64, 129.31, 130.78, 133.91, 133.98, 134.30, 135.87, 136.00, 144.10, 144.68, 150.12, 156.68, 157.68, 163.61, 164.68. HRMS MALDI-TOF *m/z*. [M⁺] calc. for C₅₄H₇₀N₂O₆ 842.5306, found 842.5384. IR (KBr): 2920, 2838, 1736, 1706, 1660, 1590, 1333, 796, 750 cm⁻¹. UV vis (CH₂Cl₂), λ_{max}/nm (log ε): 531 (4.5), 568 (4.6).

2.3.4. *N,N'*-Di(hexylheptyl)-1,6(7)-di-*i*-butoxy-3,4:9,10-perylene-tetracarboxydiimide (**3d**)

Yield: 18% (75% isomer 1,6; 25% isomer 1,7). Purple solid. Mp >200 °C. ¹H NMR (CDCl₃) δ 0.84 (t, 12H), 1.25 (br, 44H), 1.8 (m, 4H), 2.29 (m, 4H), 2.41 (m, 2H), 4.27 (d, 4H), 5.20 (m, 2H), 8.50 (m, 4H), 9.57 (isomer 1,6) (d, 1H), 9.64 (isomer 1,7) (d, 1H). ¹³C NMR (CDCl₃) δ 14.03, 19.56, 22.57, 22.58, 26.88, 26.93, 28.61, 29.20, 29.23, 29.26, 29.68, 31.75, 31.76, 32.42, 54.46, 54.89, 119.06, 120.80, 123.85, 127.29, 127.98, 128.74, 129.29, 130.79, 134.29, 156.98, 158.14, 163.82, 164.91. HRMS MALDI-TOF *m/z*. [M⁺] calc. for C₅₈H₇₈N₂O₆ 898.5854, found 898.5853. IR (KBr): 2955, 2920, 2858, 1696, 1648, 1596, 1458, 1327, 802, 755 cm⁻¹. UV vis (CH₂Cl₂), λ_{max}/nm (log ε): 539 (4.5), 570 (4.6).

2.3.5. *N,N'*-Di(hexylheptyl)-1,6(7)-di-*s*-butoxy-3,4:9,10-perylene-tetracarboxydiimide (**3e**)

Yield: 6% (58% isomer 1,6; 42% isomer 1,7). Purple solid. Mp >200 °C. ¹H NMR (CDCl₃) δ 0.83 (t, 12H), 1.09 (t, 6H), 1.25 (br, 38H), 1.88 (m, 4H), 2.21 (m, 4H), 2.27 (m, 4H), 4.94 (m, 2H), 5.22 (m, 2H), 8.39–8.76 (m, 4H), 9.60 (isomer 1,6) (d, 1H), 9.67 (isomer 1,7) (d, 1H). ¹³C NMR (CDCl₃) δ 9.83, 14.02, 14.11, 19.69, 22.53, 22.68, 26.90, 28.21, 29.20, 29.36, 29.69, 30.91, 31.23, 31.43, 31.76, 31.92, 32.43, 33.21, 33.82, 37.09, 38.14, 39.22, 54.84, 59.57, 114.05, 127.25, 128.08, 128.74, 129.06, 129.28, 129.31, 129.54, 129.83, 130.15, 130.19, 139.26, 157.25, 163.24, 164.76. HRMS MALDI-TOF *m/z*. [M⁺] calc. for C₅₈H₇₈N₂O₆ 898.5854, found 898.5876. IR (KBr): 2932, 2844, 1695, 1666, 1601, 1467, 1321, 814 cm⁻¹. UV vis (CH₂Cl₂), λ_{max}/nm (log ε): 525 (4.0), 564 (4.0).

2.3.6. *N,N'*-Di(hexylheptyl)-1,6(7)-di(ethylpropoxy)-3,4:9,10-perylene-tetracarboxydiimide (**3f**)

Yield: 10% (75% isomer 1,6; 25% isomer 1,7). Purple solid. Mp >200 °C. ¹H NMR (CDCl₃) δ 0.83 (t, 12H), 1.05 (t, 12H), 1.25 (br, 32H), 1.94 (m, 12H), 2.26 (m, 4H), 4.82 (m, 2H), 5.20 (m, 2H), 8.39 (d, 1H), 8.67 (m, 3H), 9.65 (dd, 2H). ¹³C NMR (CDCl₃) δ 9.47, 13.90,

22.46, 22.47, 26.10, 26.12, 26.81, 29.08, 29.11, 29.14, 29.56, 31.62, 31.63, 32.31, 118.68, 123.64, 127.08, 127.98, 128.48, 128.56, 129.41, 131.10, 134.37, 156.32, 157.54, 158.97. HRMS MALDI-TOF *m/z*. [M + H⁺] calc. for C₆₀H₈₃N₂O₆ 927.6173, found 927.6183. IR (KBr): 2967, 2915, 2856, 1701, 1654, 1602, 1468, 1415, 1334, 1264, 1112, 1018, 803 cm⁻¹. UV vis (CH₂Cl₂), λ_{max}/nm (log ε): 529 (4.5), 566 (4.6).

2.3.7. *N,N'*-Di(hexylheptyl)-1,6(7)-didecyloxy-3,4:9,10-perylene-tetracarboxydiimide (**3g**)

Yield: 20% (74% isomer 1,6; 26% isomer 1,7). Reaction time was 72 h. Purple solid. Mp >200 °C. ¹H NMR (CDCl₃) δ 0.82 (m, 18H), 1.25 (br, 56H), 1.6 (m, 4H), 1.87 (m, 4H), 2.08 (m, 4H), 2.27 (m, 4H), 4.49 (t, 4H), 5.20 (m, 2H), 8.39–8.67 (m, 4H), 9.57 (isomer 1,6) (d, 1H), 9.64 (isomer 1,7) (d, 1H). ¹³C NMR (CDCl₃) δ 14.03, 14.09, 22.58, 22.66, 26.30, 26.93, 29.28, 29.55, 29.69, 31.75, 31.76, 31.77, 31.87, 32.43, 37.10, 54.44, 54.90, 70.65, 119.10, 120.77, 123.88, 127.22, 128.01, 128.74, 130.82, 134.34, 156.91, 158.07, 163.69, 164.88. HRMS MALDI-TOF *m/z*. [M⁺] calc. for C₇₀H₁₀₂N₂O₆ 1066.7810, found 1066.7887. IR (KBr): 2908, 2844, 1701, 1642, 1590, 1461, 1321 cm⁻¹. UV vis (CH₂Cl₂), λ_{max}/nm (log ε): 535 (4.6), 571 (4.7).

2.3.8. *N,N'*-Di(hexylheptyl)-1,6(7)-diphenetoxy-3,4:9,10-perylene-tetracarboxydiimide (**3i**)

Yield: 54% (72% isomer 1,6; 28% isomer 1,7). Purple solid. Mp >200 °C. ¹H NMR (THF-*d*₈) δ 0.84 (t, 12H), 1.30 (br, 32H), 1.85 (m, 4H), 2.35 (m, 4H), 3.37 (t, 4H), 4.73 (t, 4H), 5.22 (m, 2H), 7.25 (t, 2H), 7.39 (t, 4H), 7.51 (d, 4H), 8.35 (m, 4H), 9.12 (isomer 1,6) (d, 1H), 9.20 (isomer 1,7) (d, 1H). ¹³C NMR (CDCl₃) δ 14.02, 22.57, 22.59, 26.87, 26.92, 26.96, 29.19, 29.22, 29.26, 29.35, 29.69, 31.74, 31.76, 31.78, 32.39, 32.42, 32.44, 35.85, 54.47, 54.89, 71.00, 71.06, 119.26, 123.86, 127.04, 127.06, 127.58, 127.82, 128.53, 128.85, 128.89, 130.76, 137.56, 156.47, 157.60. HRMS MALDI-TOF *m/z*. [M⁺] calc. for C₆₆H₇₈N₂O₆: 994.5876, found: 994.5859. IR (KBr): 2955, 2914, 2850, 1695, 1642, 1590, 1467, 1231 cm⁻¹. UV vis (CH₂Cl₂), λ_{max}/nm (log ε): 534 (4.6), 570 (4.7).

2.3.9. *N,N'*-Di(hexylheptyl)-1,6(7)-di(*l*'-phenylpropoxy)-3,4:9,10-perylene-tetracarboxydiimide (**3j**)

Yield: 8% (75% isomer 1,6; 25% isomer 1,7 approx.). Purple solid. Mp >200 °C. ¹H NMR (CDCl₃) δ 0.83 (t, 12H), 1.09 (m, 6H), 1.25 (br, 32H), 1.84 (m, 4H), 2.15 (4H), 2.33 (m, 4H), 5.24 (m, 2H), 5.69 (br, 2H), 7.33 (m, 5H), 7.43 (m, 5H), 8.28 (br, 1H), 8.42 (br, 1H), 8.61 (br, 1H), 8.75 (br, 1H), 9.78 (dd, 2H). ¹³C NMR (CDCl₃) δ 10.30, 14.04, 22.53, 22.57, 22.61, 26.991, 26.95, 29.22, 29.28, 31.39, 31.74, 31.79, 54.48, 54.71, 62.83, 83.29, 84.28, 121.97, 123.83, 126.30, 127.31, 128.10, 128.26, 128.63, 128.81, 128.94, 129.41, 130.85, 133.76, 139.83, 155.79, 155.83, 156.98. HRMS MALDI-TOF *m/z*. [M + H]⁺ calc. for C₆₈H₈₃N₂O₆ 1023.6145, found 1023.6193. IR (KBr): 2921, 2856, 1689, 1649, 1596, 1526, 1444, 1334, 1264, 1077, 960, 808, 744, 703 cm⁻¹. UV vis (CH₂Cl₂), λ_{max}/nm (log ε): 526 (4.6), 563 (4.7).

2.3.10. *N,N'*-Di(hexylheptyl)-1-(8'-hydroxyoctyloxy)-3,4:9,10-perylene-tetracarboxydiimide (**2l**)

Yield: 26%. Purple solid. Mp >200 °C. ¹H NMR (THF-*d*₈) δ 0.86 (t, 12H), 1.42 (br, 42H), 1.88 (m, 4H), 2.16 (m, 2H), 2.33 (m, 4H), 3.51 (t, 2H), 4.50 (t, 2H), 5.19 (m, 2H), 8.41 (m, 6H), 9.44 (d, 1H). ¹³C NMR (CDCl₃) δ 22.57, 25.70, 26.24, 26.92, 29.20, 29.22, 29.25, 29.34, 31.75, 32.38, 32.71, 54.64, 62.90, 70.71, 120.63, 121.91, 123.52, 124.38, 127.06, 128.38, 128.46, 128.64, 129.26, 133.95, 134.63, 157.96. HRMS MALDI-TOF *m/z*. [M⁺] calc. for C₅₈H₇₈N₂O₆: 898.5854, found: 898.5826. IR (KBr): 3440, 2958, 2921, 2847, 1699, 1650, 1580, 1323 cm⁻¹. UV vis (CH₂Cl₂), λ_{max}/nm (log ε): 518 (4.8), 554 (4.9).

2.3.11. *N,N'*-Di(hexylheptyl)-1,6(7)-di-(8'-hydroxyoctyloxy)-3,4:9,10-perylenetetracarboxydiimide (**3I**)

Yield: 48% (75% isomer 1,6; 25% isomer 1,7). Purple solid. Mp >200 °C. ¹H NMR (THF-*d*₆) δ 0.85 (t, 12H), 1.40 (br, 52H), 1.86 (m, 4H), 2.12 (m, 4H), 2.35 (m, 4H), 3.50 (t, 4H), 4.49 (t, 4H), 5.20 (m, 2H), 8.27–8.55 (m, 4H), 9.48 (isomer 1,6) (d, 1H), 9.56 (isomer 1,7) (d, 1H). ¹³C NMR (CDCl₃) δ 14.03, 22.58, 25.68, 26.24, 26.91, 26.92, 29.20, 29.22, 29.24, 29.36, 29.68, 31.75, 31.76, 32.40, 32.73, 54.54, 54.92, 62.91, 70.63, 72.23, 123.41, 123.82, 127.17, 127.93, 128.71, 130.73, 131.96, 134.39, 158.08. HRMS MALDI-TOF *m/z*: [M⁺] calc. for C₆₆H₉₄N₂O₈: 1042.7004, found: 1042.7012. IR (KBr): 3444, 2917, 2855, 1699, 1650, 1585 cm⁻¹. UV vis (CH₂Cl₂), λ_{max}/nm (log ε): 539 (4.7), 569 (4.7).

2.4. Synthesis of *N,N'*-di(hexylheptyl)-1-butoxy-6(7)-decyloxy-3,4:9,10-perylenetetracarboxydiimide (**4**)

Decanol (1.2 mmol) and TBAF (1 M solution in THF, 0.48 mmol) were added to a solution of **2a** (0.1 mmol) in dry THF (2 mL). The reaction was refluxed 24 h under argon atmosphere and, after cooling, it was extracted with dichloromethane and washed with water. The organic layer was dried over anhydrous sodium sulfate, filtered and evaporated. Purification was carried out by silica gel column chromatography using toluene as eluent. Yield: 23% (72% isomer 1,6; 28% isomer 1,7). Purple solid. Mp >200 °C. ¹H NMR (CDCl₃) δ 0.83 (m, 18H), 1.29 (br, 42H), 1.45 (m, 4H), 1.63 (m, 4H), 1.86 (m, 4H), 2.08 (m, 2H), 2.28 (m, 4H), 4.49 (t, 4H), 5.20 (m, 2H), 8.55 (m, 4H), 9.56 (isomer 1,6) (d, 1H), 9.65 (isomer 1,7) (d, 1H). ¹³C NMR (CDCl₃) δ 14.02, 14.08, 22.57, 22.65, 26.30, 26.90, 26.93, 29.20, 29.22, 29.25, 29.28, 29.31, 29.36, 29.54, 31.75, 31.77, 31.87, 32.42, 54.43, 54.88, 70.63, 119.06, 120.72, 123.85, 127.19, 127.97, 128.56, 128.72, 129.29, 130.45, 130.78, 131.17, 134.32, 156.88, 158.04, 163.70, 164.10, 164.64, 165.14. HRMS MALDI-TOF *m/z*: [M⁺] calc. for C₆₄H₉₀N₂O₆: 982.6799, found 982.6749. IR (KBr): 2955, 2926, 2844, 1686, 1685, 1596, 1467, 1321, 855, 802, 744 cm⁻¹. UV vis (CH₂Cl₂), λ_{max}/nm (log ε): 536 (5.1), 570 (5.2).

2.5. Synthesis of 1,8-bis[*N,N'*-di(hexylheptyl)perylene-3',4':9',10'-tetracarboxydiimide-1'-yloxy]octane (**dyad 5**)

1,8-Octanediol (0.2 mmol) and TBAF (1 M solution in THF, 1 mmol) were added to a solution of **1** (0.4 mmol) in dry THF (1 mL). The reaction was refluxed 24 h under argon atmosphere and, after cooling, it was extracted with dichloromethane and washed with water. The organic layer was dried over anhydrous sodium sulfate, filtered and evaporated. Purification was carried out by silica gel column chromatography using hexane: ethyl acetate as eluent (9:1). Yield: 22%. Purple solid. Mp >200 °C. ¹H NMR (CDCl₃) δ 0.81 (t, 24H), 1.22–1.29 (m, 76H), 1.86 (m, 8H), 2.20 (m, 8H), 4.52 (t, 4H), 5.15 (m, 4H), 8.40–8.78 (m, 12H), 9.60 (d, 2H). ¹³C NMR (CDCl₃) δ 14.02, 22.53, 22.56, 26.22, 26.79, 26.88, 26.96, 29.04, 29.13, 29.21, 29.38, 29.67, 31.64, 31.70, 31.75, 32.33, 32.37, 54.60, 70.55, 120.46, 121.78, 123.39, 124.31, 129.91, 128.27, 128.35, 129.12, 134.42, 134.49, 157.83. HRMS MALDI-TOF *m/z*: [M⁺] calc. for C₁₀₈H₁₃₈N₄O₁₀: 1651.0407, found: 1651.0475. IR (KBr): 2953, 2921, 2855, 1699, 1654, 1589, 1331, 1262 cm⁻¹. UV vis (CH₂Cl₂), λ_{max}/nm (log ε): 518 (4.8), 553 (4.8).

2.6. Alkoxylation of **6**

Butanol (0.4 mmol) and TBAF (1 M solution in THF, 0.24 mmol) were added to a solution of **6** (0.1 mmol) in dry THF (0.3 mL). The reaction was refluxed 24 h under argon atmosphere and, after cooling, it was extracted with dichloromethane and washed with water. The organic layer was dried over anhydrous sodium sulfate,

filtered and evaporated. Purification was carried out by silica gel column chromatography using toluene as eluent. Yield **2a**: 88%. Yield **3a**: 4%.

2.7. Alkoxylation of **7**

Butanol (0.5 mmol), CsF (0.15 mmol) and 18-crown-6 (0.3 mmol) were added to a solution of **7** (0.05 mmol) in dry THF (0.5 mL). The reaction was refluxed 24 h under argon atmosphere and, after cooling, it was extracted with dichloromethane and washed with water. The organic layer was dried over anhydrous sodium sulfate, filtered and evaporated. Purification was carried out by silica gel column chromatography using CH₂Cl₂:hexane 1:1 as eluent.

2.7.1. *N,N'*-Di(hexylheptyl)-2,5,8,11-tetrabutoxy-3,4:9,10-perylenetetracarboxydiimide (**8**)

Yield: 8%. Orange solid. Mp >200 °C. ¹H NMR (CDCl₃) δ 0.83 (t, 12H), 1.05 (t, 12H), 1.25 (br, 32H), 1.65 (m, 8H), 1.86 (m, 4H), 2.04 (m, 8H), 2.23 (m, 4H), 4.44 (m, 8H), 5.19 (m, 2H), 7.99 (s, 4H). ¹³C NMR (CDCl₃) δ 13.76, 13.96, 19.08, 22.48, 26.90, 29.20, 29.56, 31.24, 31.70, 32.22, 53.27, 53.86, 70.37, 98.82, 109.73, 116.65, 133.87, 162.74. HRMS MALDI-TOF *m/z*: [M + H]⁺ calc. for C₆₆H₉₅N₂O₈: 1043.7004, found 1043.7092. IR (KBr): 2973, 2920, 2844, 1689, 1648, 1590, 1351, 1257, 855 cm⁻¹. UV vis (CH₂Cl₂), λ_{max}/nm (log ε): 412 (4.2), 497 (4.5), 535 (4.6).

2.7.2. *N,N'*-Di(hexylheptyl)-2-bromo-5,8,11-tributoxy-3,4:9,10-perylenetetracarboxydiimide (**9**)

Yield: 28%. Orange solid. Mp >200 °C. ¹H NMR (CDCl₃) δ 0.83 (t, 12H), 1.06 (m, 9H), 1.24 (br, 32H), 1.65 (m, 6H), 1.86 (m, 4H), 2.04 (m, 6H), 2.22 (m, 4H), 4.45 (m, 6H), 5.19 (m, 2H), 7.95 (s, 1H), 8.00 (s, 1H), 8.09 (s, 1H), 8.52 (s, 1H). ¹³C NMR (CDCl₃) δ 13.86, 13.89, 14.05, 19.19, 19.21, 22.58, 22.61, 27.00, 27.03, 29.25, 29.33, 31.31, 31.35, 31.38, 31.78, 31.82, 32.27, 32.33, 54.04, 70.40, 70.57, 110.00, 116.46, 120.63, 128.49, 132.08, 133.26, 133.36, 133.95, 134.06, 162.65, 162.83, 162.87. HRMS MALDI-TOF *m/z*: [M + H]⁺ calc. for C₆₂H₈₆N₂O₇Br: 1049.5568, found 1049.5599. IR (KBr): 2949, 2926, 2862, 2360, 1695, 1642, 1549, 1339, 1251, 1100, 796 cm⁻¹. UV vis (CH₂Cl₂), λ_{max}/nm (log ε): 403 (4.3), 496 (4.7), 535 (4.8).

2.7.3. *N,N'*-Di(hexylheptyl)-2,5,8,11-dibromodibutoxy-3,4:9,10-perylenetetracarboxydiimide (mixture of isomers) (**10**)

Yield: 29%. Orange solid. Mp >200 °C. ¹H NMR (CDCl₃) δ 0.83 (t, 12H), 1.06 (m, 6H), 1.24 (br, 32H), 1.67 (m, 4H), 1.89 (m, 4H), 2.05 (m, 4H), 2.22 (m, 4H), 4.48 (q, 4H), 5.17 (m, 2H), 8.12 (d, 2H), 8.54 (d, 2H). ¹³C NMR (CDCl₃) δ 12.86, 13.05, 18.17, 18.19, 21.58, 25.99, 28.24, 28.68, 30.32, 30.77, 31.25, 69.57, 69.70, 110.93, 119.34, 119.45, 127.54, 128.13, 131.03, 131.59, 132.28, 133.28, 133.81, 161.63. HRMS MALDI-TOF *m/z*: [M + 2]⁺ calc. for C₅₈H₇₆N₂O₆Br₂: 1056.4064, found 1056.4039. IR (KBr): 2973, 2920, 2844, 1689, 1648, 1590, 1351, 1257, 855 cm⁻¹. UV vis (CH₂Cl₂), λ_{max}/nm (log ε): 405 (4.1), 494 (4.5), 530 (4.6).

3. Results and discussion

The reaction of a PDI with an aliphatic alcohol in the presence of fluoride ions affords, depending on the reaction conditions, a mixture of mono- and dialkoxyPDIs (Scheme 1). To set the conditions for the reaction to deliver either the mono- or the disubstituted PDI as major compound we selected the *N,N'*-bis(hexylheptyl)perylene diimide **1** as testing bench due to its high solubility in most organic solvents and taking into account that the substituents at the imide nitrogen do not alter the electronic structure of the PDI [1]. As counterpart we chose *n*-butanol taking

advantage of its moderate volatility. Finally, we set the temperature to solvent reflux and the reaction time to 24 h.

Table 1 shows the results on this model reaction testing different solvents and fluoride sources. THF seemed to be, by far, the better solvent (entries 1–7) with conversions 1.5–2 times higher than the other solvents. In our hands, acetonitrile and dichloromethane failed completely to allow the reaction to proceed, probably due to solubility problems of the PDI in the first case, and to the low reflux temperature in the second one. The use of high temperatures (entries 6 and 7) resulted detrimental to the reaction, probably due to decomposition of the TBAF [10]. On the other hand, the couple CsF/18-crown-6 may be used in a similar way to TBAF, while the mixture KF/18-crown-6 failed (entries 6, 8 and 9). Finally, the reaction did not proceed at all when TBABr was used, pointing out to the crucial role played by the fluoride anion (entry 10). Also the reaction did not take place in the absence of an inert atmosphere.

Table 2 shows the adjustment of the TBAF–BuOH ratio. Increasing the amount of TBAF from 1.2 to 8 times that of PDI (entries 2, 3, 6, 11, 12) initially afforded an improvement in the overall conversion, reaching a maximum of 48% (42% of **2** and 6% of **3**, entry 3) after which yields decreased (21%, entry 12). On the other hand, growing quantities of BuOH seemed to lead to better overall conversions (e.g. from 48 to 82%, entries 3–5), although carrying the study with a wider range of concentrations (entries 6–10) showed that a maximum was again reached (56%, entry 8) and a large excess (e.g., using BuOH as solvent, entry 10) was deleterious for the yields (8%).

Interestingly, carrying out the reaction with the THF of the TBAF solution and the addition of a tiny amount of extra solvent (to help in the solubilization of the PDI) led to remarkable yields of the monosubstituted PDI (entries 14 and 15).

In our hands, the best yield of 1-butoxyPDI **2a** was obtained using 2.4 equiv of TBAF and 4 equiv of butanol (referred to as method A from now on). Under these conditions, 75% yield of monoalkoxylated compound was obtained (entry 14) with only traces of the disubstituted one, thus facilitating the purification.

On the contrary, the most suitable conditions for obtaining dibutoxyPDI **3a** were 4.8 equiv of TBAF and 12 equiv of BuOH in THF (referred to as method B from now on), yielding 50% of the disubstituted compound and only 6% of the monosubstituted byproduct. The obtained dibutoxyPDI was actually a mixture of the 1,6 and 1,7 isomers in 72/28 ratio which could not be resolved. It is

Table 2

Selection of the TBAF–BuOH ratio in the reaction of *N,N'*-bis(hexylheptyl)perylene-1,6,9,10-tetracarboxylic diimide **1**, *n*-BuOH and TBAF in THF.^a

Entry	TBAF (mmol)	BuOH (mmol)	THF (mL)	Yield 2a (%) ^b	Yield 3a (%) ^b
1	0.12	0.2	2	15	0
2	0.12	0.4	2	35	9
3	0.24	0.4	2	42	6
4	0.24	0.6	2	42	23
5	0.24	0.8	2	51	31
6	0.48	0.4	2	40	4
7	0.48	0.8	2	3	20
8	0.48	1.2	2	6	50
9	0.48	1.4	2	20	30
10	0.48	21 ^c	–	8	0
11	0.6	0.4	2	24	3
12	0.8	0.4	2	19	2
13	0.8	0.8	2	26	4
14	0.24	0.4	0.3	75	1
15	0.24	0.6	0.3	58	5

^a Reagents and conditions: PDI **1** (0.1 mmol), TBAF (1 M solution in THF), *n*-BuOH, THF, Ar, 70 °C, 24 h.

^b Yield of isolated, purified products.

^c 2 mL of BuOH were used.

well established in the chemistry of PDIs, that 1,6 and 1,7 mixtures can be chromatographically resolved or not depending on the substituents at the imide and core positions [11]. In any case, it must be strongly remarked that whereas the dibromination-alcohol substitution pathway affords the 1,7 isomer as major compound, our direct alkoxylation method generates the 1,6 compound as the main one, thus enabling the possibility of study of the properties of this isomer, provided that it can be separated, because it is difficult to be prepared in high quantity by the traditional method.

The next step was to explore the scope of the reaction using other alcohols. Method A (**Table 3**) afforded moderated to good yields of monoalkoxyPDIs when primary alcohols were involved (entries 1, 4, 8, 10, 12); the apparent exception represented by MeOH and EtOH (entries 2 and 3) was due to the difficulty in the separation of the compounds, being the yields indicated those of pure isolated PDIs. Steric hindrance lowered yields (entries 5, 6, 9, 11) to such an extent that, in our hands, *t*-butanol did not react (entry 7). The presence of more than one oxygen atom *per* molecule

Table 1

Selection of solvent and fluoride source in the reaction of *N,N'*-bis(hexylheptyl)perylene-1,6,9,10-tetracarboxylic diimide **1** with *n*-BuOH.^a

Entry	F ⁻ (mmol) ^b	Solvent	Yield 2a (%) ^c	Yield 3a (%) ^c
1	TBAF (0.48)	THF	40	4
2	TBAF (0.48)	Toluene	20	2
3	TBAF (0.48)	Hexane	27	4
4	TBAF (0.48)	CH ₂ Cl ₂	0	0
5	TBAF (0.48)	CH ₃ CN	0	0
6	TBAF (0.48)	DMF ^d	22	9
7	TBAF (0.48)	DMF	16	4
8	CsF (0.48)	DMF ^d	24	4
9	18-crown-6 (1.92) ^e KF (0.48)	DMF ^d	0	0
10	18-crown-6 (1.92) ^e TBABr (0.48)	THF	0	0

^a Reagents and conditions: PDI **1** (0.1 mmol), *n*-BuOH (0.4 mmol), F⁻, solvent (2 mL), Ar, reflux, 24 h.

^b TBAF and TBABr from a 1 M solution in THF.

^c Yield of isolated, purified products.

^d Heated to 70 °C.

^e 4 equivalents respect to the metal ion.

Table 3

Reaction of *N,N'*-bis(hexylheptyl)perylene-1,6,9,10-tetracarboxylic diimide **1** with different alcohols under method A conditions.^a

Entry	ROH	Yield 2 (%) ^b	Yield 3 (%) ^b	(1,6)/(1,7) (%) ^c
1	BuOH (a)	75	1	72/28
2	MeOH (b)	33	9	53/47
3	EtOH (c)	39	10	59/41
4	<i>i</i> -BuOH (d)	46	10	73/27
5	<i>s</i> -BuOH (e)	35	0	–
6	(CH ₃ CH ₂) ₂ CHOH (f)	40	5	75/25
7	<i>t</i> -BuOH	0	0	–
8	<i>n</i> -DecOH (g)	60	0	–
9	PhCH ₂ OH (h)	18	0	–
10	PhCH ₂ CH ₂ OH ^d (i)	44	11	70/30
11	PhC(Et)HOH (j)	35	0	–
12	HOCH ₂ CH ₂ OH ^d (k)	43	0	–
13	H(OCH ₂ CH ₂) ₃ OH ^d (m)	7	0	–
14	PhOH	0	0	–
15	<i>p</i> -MeOC ₆ H ₄ OH	0	0	–
16	HOH (n)	40	0	–

^a Reagents and conditions: PDI **1** (0.1 mmol), TBAF (1 M solution in THF, 0.24 mmol), ROH (0.4 mmol), THF (0.3 mL), Ar, 70 °C, 24 h.

^b Yield of isolated, purified products.

^c Determined by ¹H NMR.

^d After 72 h of reaction.

also decreased the yields (entries 12 and 13). We were unable to carry out the reaction with aromatic alcohols, even with the electron-rich ones (entries 14 and 15). On the other hand, the reaction proceeded smoothly in the presence of water (entry 16).

Method B led to somehow unexpected results (Table 4). Although the general trends found in method A were kept (steric hindrance lowered yields and aromatic alcohols did not react, entries 5–7, 11 and 14), it was very disappointing to note that yields of disubstituted PDIs were lower than that of the monosubstituted ones. However, besides butanol with its 50%, the phenethyl alcohol and the 1,8-octanediol yielded 54 and 48%, respectively, of the dialkoxyPDI (entries 1, 10 and 12). Unfortunately, we were not able to separate the isomers in any case. After these results, we think that the reaction conditions, especially to prepare disubstituted PDIs, have to be set for each individual alcohol.

As a final remark for both methods, besides compound **2** and/or **3**, we only isolated starting material **1** and 15–20% of hydroxyPDI **2n**, the latter coming from the reaction of **1** with the water content of the TBAF solution.

At this point, we thought of the possibility to synthesize PDIs with two different alkoxy substituents [12]. Thus, we reacted *N,N'*-bis(hexylheptyl)-1-butoxyPDI **2a** with 1-decanol and TBAF, obtaining PDI **4** (Fig. 1) in 23% as a mixture of 1,6 and 1,7 isomers in 72/28 ratio.

In a step further, we reacted **1** (0.4 mmol) with 1,8-octanediol (0.2 mmol) in the presence of TBAF (1 mmol) obtaining 22% of dyad **5** (Fig. 1), together with 9% of monosubstituted-(**2l**) and 12% of disubstituted PDI (**3l**), which points out to the possibility of preparation of dyads in one reaction by selecting the right stoichiometry of reagents.

The reaction is likely to occur via a radical mechanism. During the course of our investigations, it has been reported that **1** and other PDIs undergo thermal electron transfer from fluoride anion yielding the PDI radical anion [13], but not from chloride or bromide anions, which is in accordance with our own findings (Table 1, entry 10). Moreover, these authors stated that THF is one of the most adequate solvents for the electron transfer between fluoride and PDI to take place. On the other hand, a radical mechanism has also been proposed for the copper catalyzed direct amination of PDIs [8a], and even for some reactions between dibromopDIs and phenoxide or hydroxide anions [14].

Scheme 2 displays a tentative mechanism for the fluoride-mediated alkoxylation, starting with an electron transfer from the

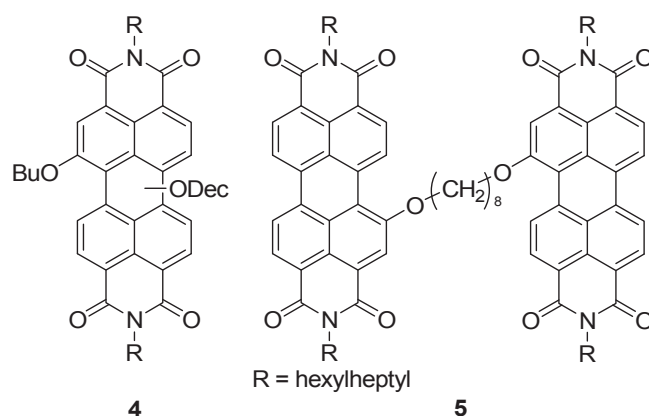


Fig. 1. PDI **4** and dyad **5**.

fluoride anion to generate the PDI radical anion which, after combination with an alkoxy radical and hydride loss, yields the final product. The loss of a hydride ion to recover the aromaticity of the perylene core has been proposed earlier [8b]. This radical mechanism may account for the need of a right combination of the amount of each reagent (a large excess of a given reagent is detrimental for the yield, *vide supra*), the need for an inert atmosphere (it has been described that dioxygen reacts with the PDI radical anion) [15] and, in part, for the lack of reactivity of *t*-BuOH (as it is well precedented that *tert*-butoxyl radicals decompose via C–C β -scission) [16]. Finally, phenols do not react because the strongly basic fluoride anion deprotonates the acidic phenolic protons, thus precluding the formation of the phenoxyl radical.

Taking into account that brominated PDIs can also undergo radical processes [14], and in order to expand the scope of the reaction, we decided to treat *N,N'*-bis(hexylheptyl)-1-bromoperylene diimide **6** [17] with *n*-BuOH and TBAF (Scheme 3), obtaining 88% of the 1-butoxyPDI **2a** and 4% of dibutoxyPDI **3a** (as a 73/27 mixture of 1,6 and 1,7 isomers). The latter compound is formed by a direct butoxy-hydrogen substitution after the butoxy-bromo substitution has taken place.

Moreover, as a proof of concept, we treated *N,N'*-bis(hexylheptyl)-2,5,8,11-tetrabromoperylene diimide **7** [18] with *n*-BuOH, CsF and 18-crown-6 in THF (Scheme 4) recovering 8% of tetrabutoxyPDI **8**, 28% of bromotributoxyPDI **9** and 29% of dibromodibutoxyPDI **10** (as mixture of isomers). This is the first example of ortho-substituted alkoxyPDIs, and opens the possibility to a) perform an easy substitution on the ortho positions, b) selectively prepare compounds with different degree of alkoxy-bromo substitution and c) use the bromoalkoxy intermediates for further functionalization with different substituents.

Taking into account the use of PDIs as dyes, we decided to take a brief look to the absorption spectra of these compounds. Fig. 2 shows the UV–vis of the unsubstituted (**1**), butoxy-(**2a**) and dibutoxyPDI (**3a**). As expected, the introduction of an increasing number of electron-donating groups induces a bathochromic displacement of the absorption maxima, accompanied by a decrease in the molar extinction coefficients.

The changes in the UV–vis spectrum of ortho-substituted perylene diimide when replacing four bromo atoms for butoxy radicals in is displayed in Fig. 3. Once again, the absorption wavelengths move to the red due to the electron-donor character of the butoxy groups.

4. Conclusions

In conclusion, a direct mono/dialkoxylation reaction involving the treatment of an unsubstituted PDI with an alcohol in the

Table 4
Reaction of *N,N'*-bis(hexylheptyl)perylene diimide **1** with different alcohols under method B conditions.^a

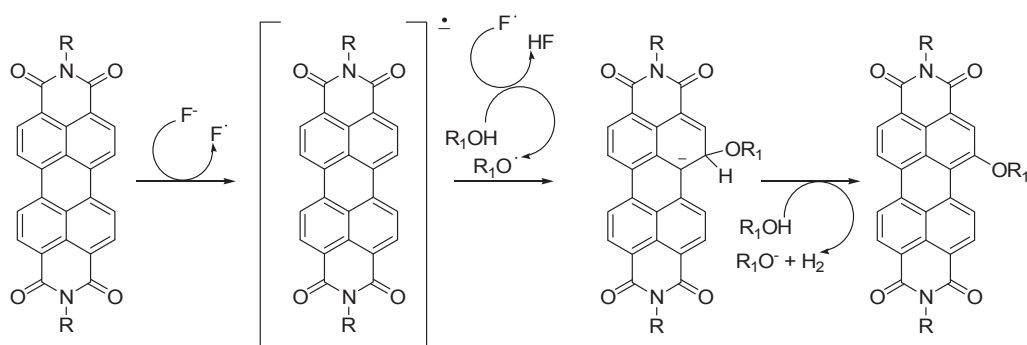
Entry	ROH	Yield 2 (%) ^b	Yield 3 (%) ^b	(1,6)/(1,7) (%) ^c
1	BuOH (a)	6	50	72/28
2	MeOH (b)	26	6	50/50
3	EtOH (c)	27	5	60/40
4	<i>i</i> -BuOH (d)	40	18	75/25
5	<i>s</i> -BuOH (e)	25	6	58/42
6	(CH ₂ CH ₂) ₂ CHOH (f)	30	10	75/25
7	<i>t</i> -BuOH ^d	0	0	–
8	<i>n</i> -DecOH ^d (g)	62	20	74/26
9	PhCH ₂ OH (h)	18	0	–
10	PhCH ₂ CH ₂ OH (i)	23	54	72/28
11	PhC(Et)HOH (j)	33	8	75/25
12	HO(CH ₂ CH ₂) ₄ OH (l)	26	48	75/25
13	H(OCH ₂ CH ₂) ₃ OH ^d	0	0	–
14	PhOH ^d	0	0	–

^a Reagents and conditions: PDI **1** (0.1 mmol), TBAF (1 M solution in THF, 0.48 mmol), ROH (1.2 mmol), THF (2 mL), Ar, 70 °C, 24 h.

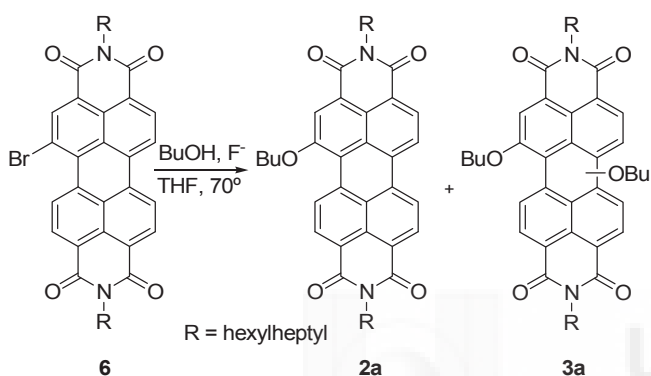
^b Yield of isolated, purified products.

^c Determined by ¹H NMR.

^d After 72 h of reaction.



Scheme 2. Proposed mechanism.



Scheme 3. Fluoride-mediated alkoxylation of bromoPDI 6.

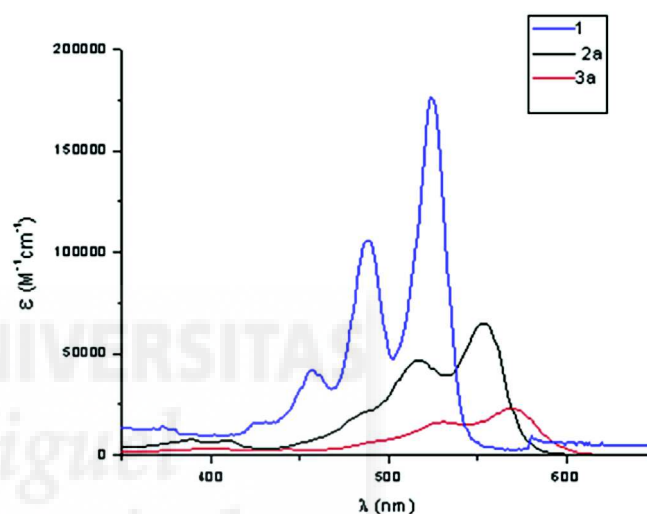
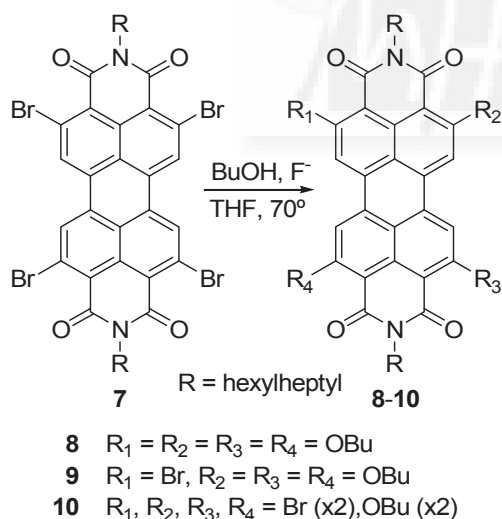


Fig. 2. UV-vis spectra of compounds 1, 2a and 3a.



Scheme 4. Fluoride-mediated alkoxylation of tetrabromoPDI 7.

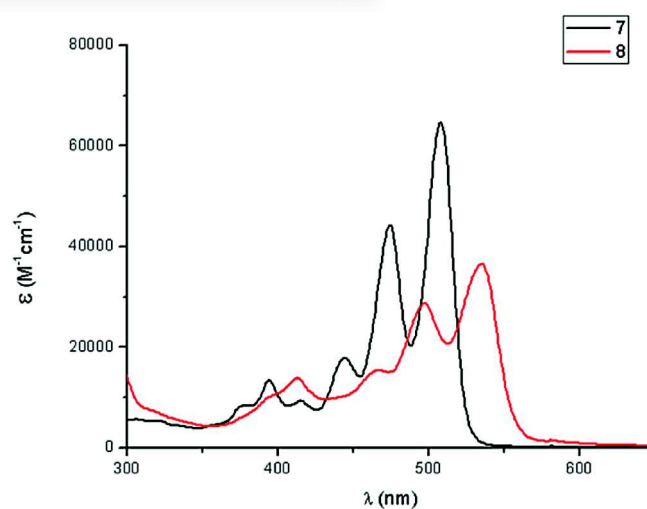


Fig. 3. UV-vis spectra of compounds 7 and 8.

presence of fluoride anions under mild conditions has been developed. The conditions have to be adjusted for each individual alcohol, especially to obtain dialkoxyPDIs. The reaction opens the entry to 1,6-disubstituted PDIs, which at the present are synthetically much less accessible than the 1,7-disubstituted ones, thus facilitating the study of their properties and potential applications. This methodology allows the facile synthesis of mixed dialkoxyPDIs and PDI-oxyalkoxy-PDI dyads. The reaction can be further applied to bay- and ortho-functionalized bromo-substituted PDIs. Further research is in progress to expand the scope of the present reaction and will be reported in due course.

Acknowledgments

Financial support by Spanish MINECO, Generalitat Valenciana and European FEDER funds (CTQ2010-20349, CTQ2013-47922-R, Prometeo 2012/010 and ISIC/2012/008) is gratefully acknowledged.

References

- [1] (a) Langhals H. *Heterocycles* 1995;40:477–500.
(b) Würthner F. *Chem Commun* 2004:1564–79.
(c) Langhals H. *Helv Chim Acta* 2005;88:1309–43.
(d) Würthner F. *Pure Appl Chem* 2006;78:2341–9.
(e) Herrmann A, Müllen K. *Chem Lett* 2006;35:978–85.
- [2] (a) Wasielewski MR. *Acc Chem Res* 2009;42:1910–21.
(b) Hofmann CC, Lindner SM, Ruppert M, Hirsch A, Haque SA, Thelakkat M, et al. *J Phys Chem B* 2010;114:9148–56.
(c) Blas-Ferrando VM, Ortiz J, Bouissane L, Ohkubo K, Fukuzumi S, Fernández-Lázaro F, et al. *Chem Commun* 2012;48:6241–3.
(d) Martín R, Céspedes-Guirao FJ, de Miguel M, Fernández-Lázaro F, García H, Sastre-Santos Á. *Chem Sci* 2012;3:470–5.
(e) Flamigni L, Zanelli A, Langhals H, Böck B. *Photochem Photobiol Sci* 2013;12:2137–45.
- [3] (a) Qu J, Kohl C, Pottek M, Müllen K. *Angew Chem* 2004;116:1554–7. *Angew. Chem., Int. Ed.* 43 (2004) 1528–1531.
(b) Peneva K, Mihov G, Herrmann A, Zarrabi N, Börsch M, Duncan TM, et al. *J Am Chem Soc* 2008;130:5398–9.
(c) Céspedes-Guirao FJ, Roperio AB, Font-Sanchis E, Nadal A, Fernández-Lázaro F, Sastre-Santos Á. *Chem Commun* 2011;47:8307–9.
(d) Gálvez N, Kedracka EJ, Carmona F, Céspedes-Guirao FJ, Font-Sanchis E, Fernández-Lázaro F, et al. *J Inorg Biochem* 2012;117:205–11.
(e) Marcía M, Singh P, Hauke F, Maggini M, Hirsch A. *Org Biomol Chem* 2014;12:7045–58.
- [4] (a) Schmidt R, Oh JH, Sun Y-S, Deppisch M, Krause A-M, Radacki K, et al. *J Am Chem Soc* 2009;131:6215–28.
(b) Zhan X, Facchetti A, Barlow S, Marks TJ, Ratner MA, Wasielewski MR, et al. *Adv Mater* 2011;23:268–84.
(c) Huang C, Barlow S, Marder SR. *J Org Chem* 2011;76:2386–407.
- [5] (a) Li C, Wonneberger H. *Adv Mater* 2012;24:613–36.
(b) Guide M, Pla S, Sharenko A, Zalar P, Fernández-Lázaro F, Sastre-Santos Á, et al. *Phys Chem Chem Phys* 2013;15:18894–9.
- [6] (a) Costa RD, Céspedes-Guirao FJ, Ortí E, Bolink HJ, Gierschner J, Fernández-Lázaro F, et al. *Chem Commun* 2009:3886–8.
(b) Costa RD, Céspedes-Guirao FJ, Bolink HJ, Fernández-Lázaro F, Sastre-Santos Á, Ortí E, et al. *J Phys Chem C* 2009;113:19292–7.
- [7] (a) Díaz-García MA, Calzado EM, Villalvilla JM, Boj PG, Quintana JA, Céspedes-Guirao FJ, et al. *Synth Met* 2009;159:2293–5.
(b) Ramírez MG, Pla S, Boj PG, Villalvilla JM, Quintana JA, Díaz-García MA, et al. *Adv Opt Mater* 2013;1:933–8.
- [8] (a) Very recently, a copper-catalyzed direct amination of the PDI skeleton with secondary amines has been reported yielding the mono- and the 1,6-disubstituted PDIs: Rauch G, Höger S. *Chem Commun* 2014;50:5659–61.
(b) Also, a direct amination of the ortho positions of PDI has recently been described: Langhals H, Christian S, Hofer A. *J Org Chem* 2013;78:9883–91.
- [9] Mishra R, Lim JM, Son M, Panini P, Kim D, Sankar J. *Chem Eur J* 2014;20:5776–86.
- [10] Sun H, DiMaggio SG. *J Am Chem Soc* 2005;127:2050–1.
- [11] See, for example: Dubey RK, Efimov A, Lemmetyinen H. *Chem Mater* 2011;23:778–88.
- [12] PDIs with two different substituents in the bay positions have been prepared by stepwise substitution on dibromoPDIs. See, for example: (a) Zhao C, Zhang Y, Li R, Li X, Jiang J. *J Org Chem* 2007;72:2402–10.
(b) Zhang X, Pang S, Zhang Z, Ding X, Zhang S, He S, et al. *Tetrahedron Lett* 2012;53:1094–7.
- [13] (a) Goodson FS, Panda DK, Ray S, Mitra A, Guha S, Saha S. *Org Biomol Chem* 2013;11:4797–803.
(b) Maiti DK, Roy S, Datta A, Banerjee A. *Chem Phys Lett* 2013;588:76–81.
(c) Li J, Pang X, Wang Y, Che Y, Zhao J. *Catal Today* 2014;224:258–62.
- [14] (a) Lin M-J, Fimmel B, Radacki K, Würthner F. *Angew Chem Int Ed* 2011;50:10847–50.
(b) Li Y, Qing Z, Yu Y, Liu T, Jiang R, Li Y. *Chem Asian J* 2012;7:1934–9.
- [15] de Miguel M, Álvaro M, García H, Céspedes-Guirao F, Fernández-Lázaro F, Sastre-Santos Á. *J Photochem Photobiol A Chem* 2012;231:28–32.
- [16] Baciocchi E, Bietti M, Salamone M, Steenken S. *J Org Chem* 2002;67:2266–70.
- [17] Langhals H, Kirner S. *Eur J Org Chem* 2000:365–80.
- [18] Battagliarin G, Zhao Y, Li C, Müllen K. *Org Lett* 2011;13:3399–401.



ELECTRONIC SUPPORTING INFORMATION

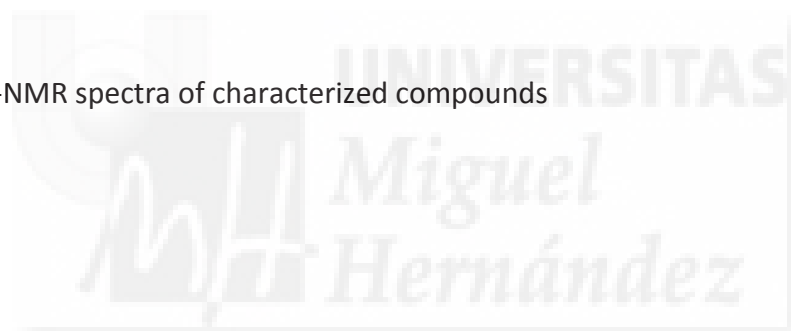
Easy and Mild Fluoride-Mediated Direct Mono- and Dialkoxylation of Perylenediimides

Nathalie Zink-Lorre, Enrique Font-Sanchis, Ángela Sastre-Santos and Fernando Fernández-Lázaro*

CONTENTS

¹H- and ¹³C-NMR spectra of characterized compounds

S3

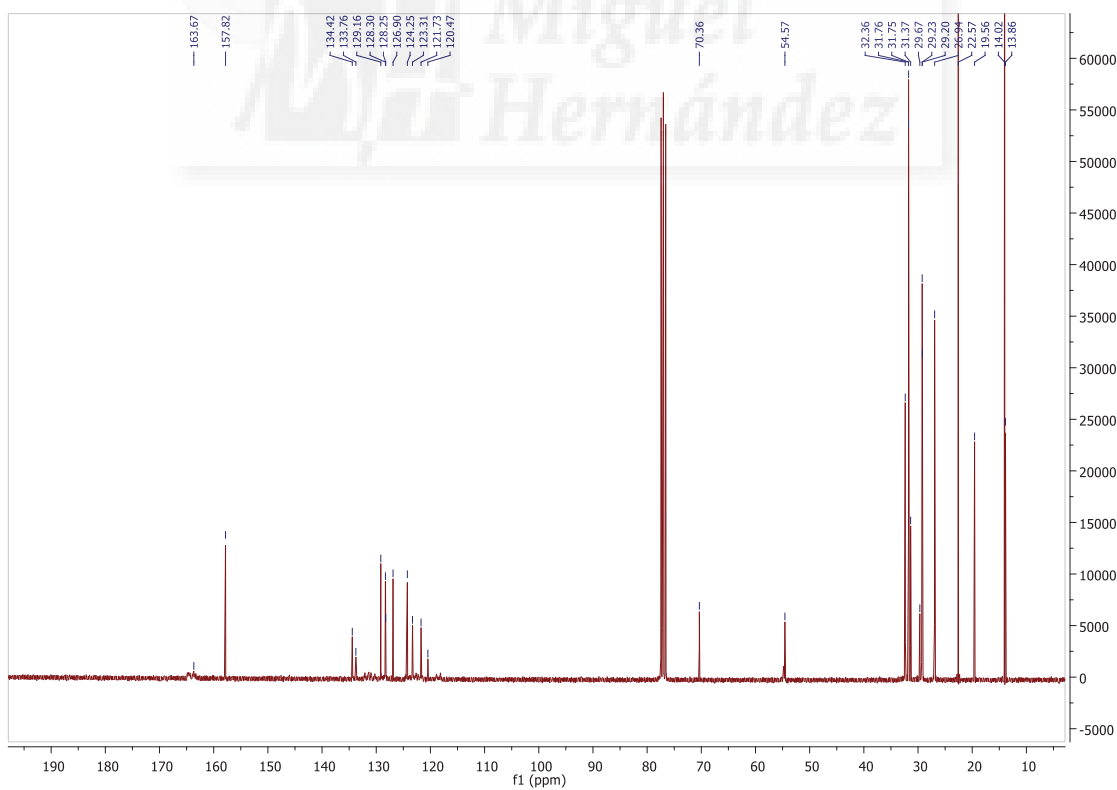
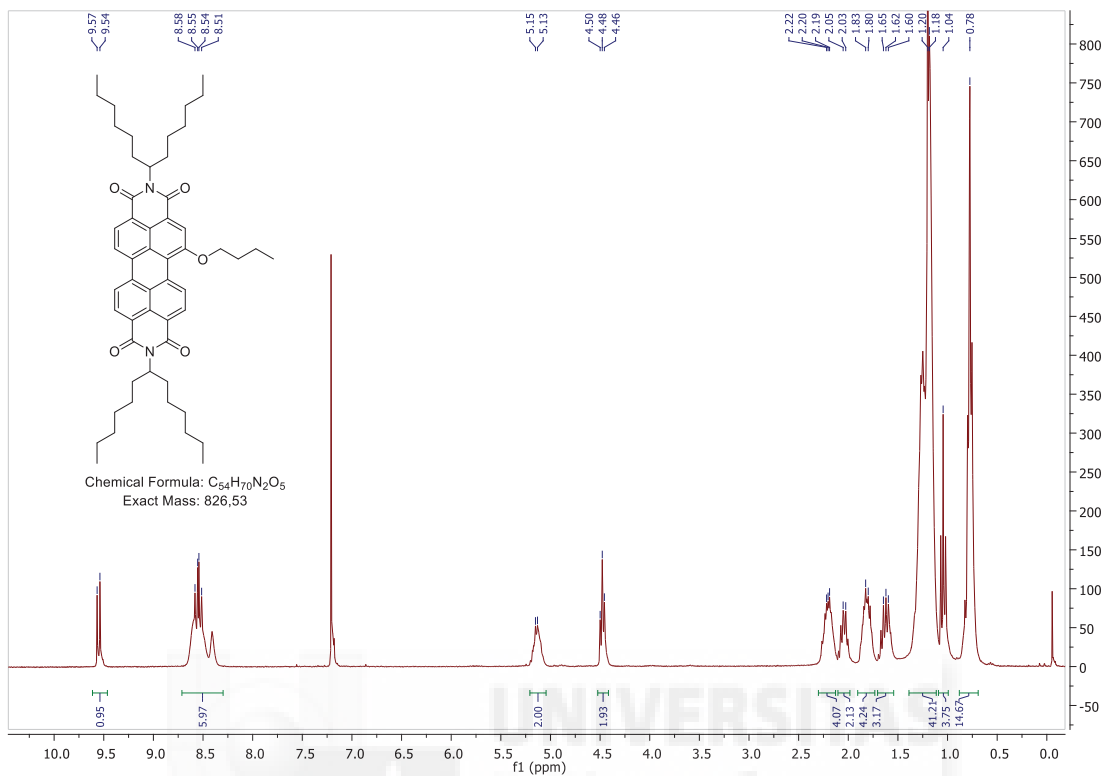


Materials and methods.

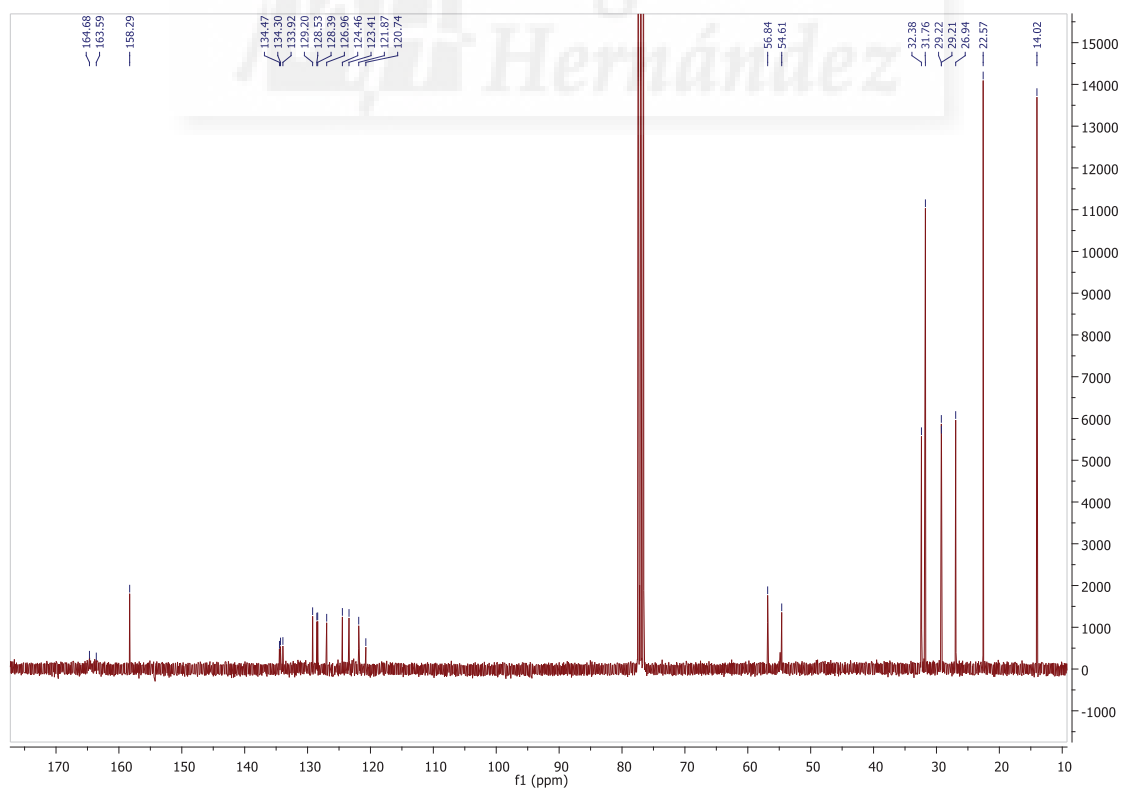
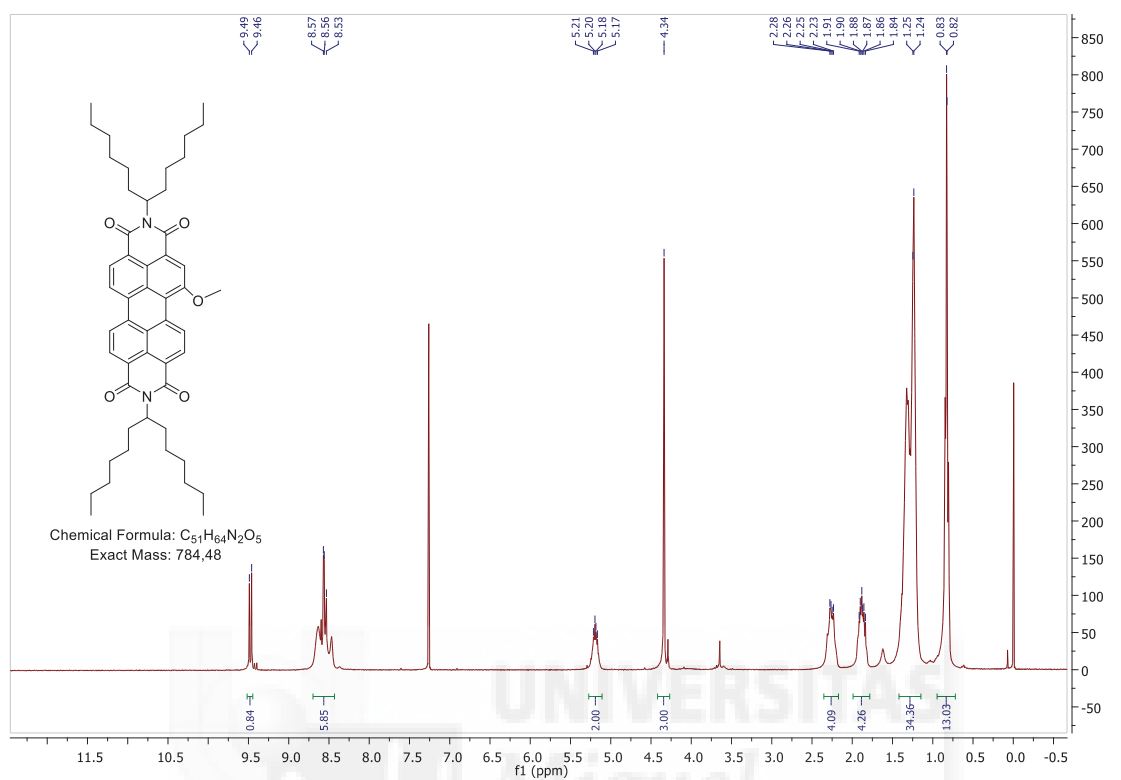
General methods. Solvents and reagents were obtained from commercial sources and used as received. Column chromatography: SiO₂ (40-63 μm) TLC plates coated with SiO₂ 60F254 were visualized by UV light. NMR spectra were recorded at 25°C using a Bruker AC300 spectrometer. The solvents for spectroscopic studies were of spectroscopic grade and used as received. UV/Vis spectra were measured with a Helios Gamma spectrophotometer. IR spectra were recorded with a Nicolet Impact 400D spectrophotometer. High resolution Mass spectra were obtained from a Bruker Reflex II matrix-assisted laser desorption/ionization time of flight (MALDI-TOF) using dithranol as matrix.



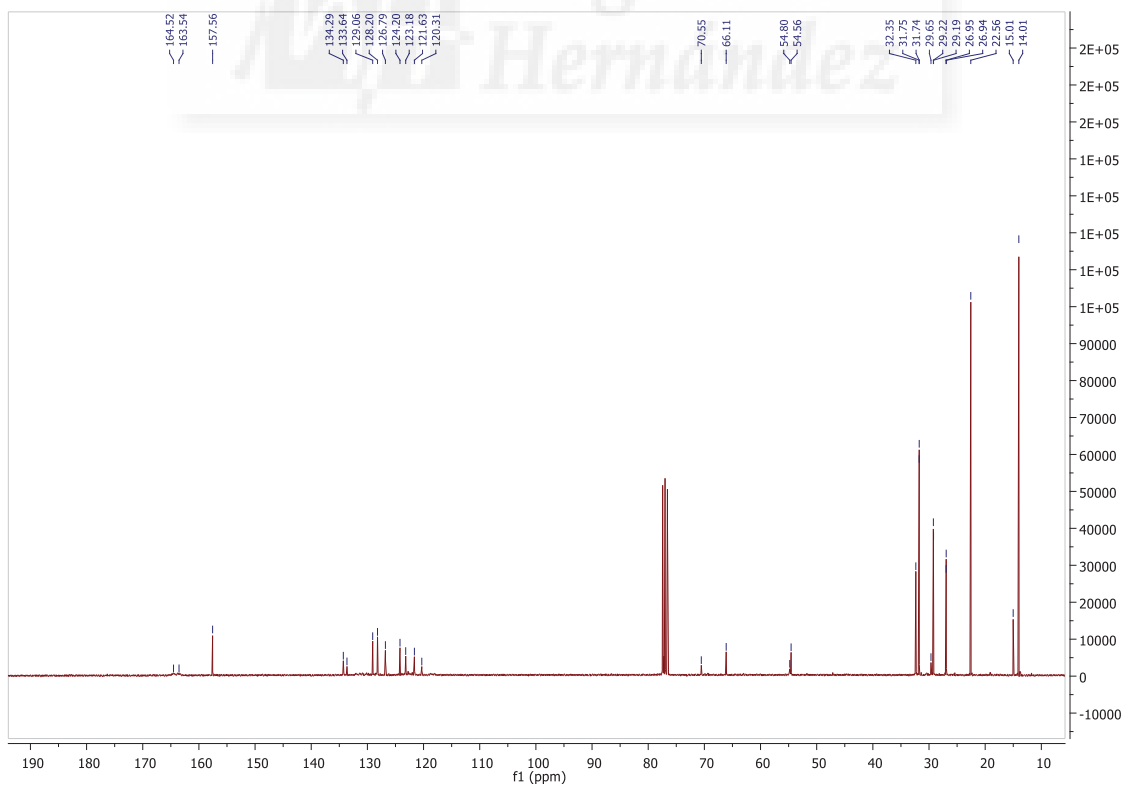
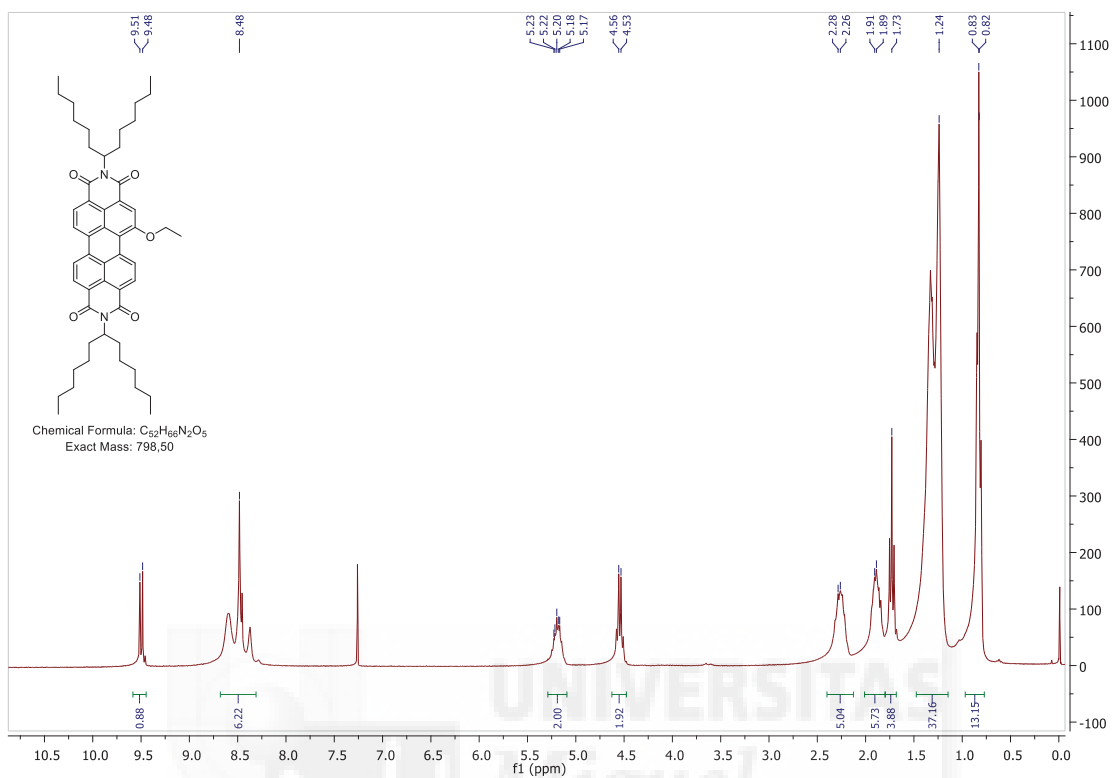
N,N'-di(hexylheptyl)-1-butoxy-3,4:9,10-perylene-tetracarboxydiimide (2a)



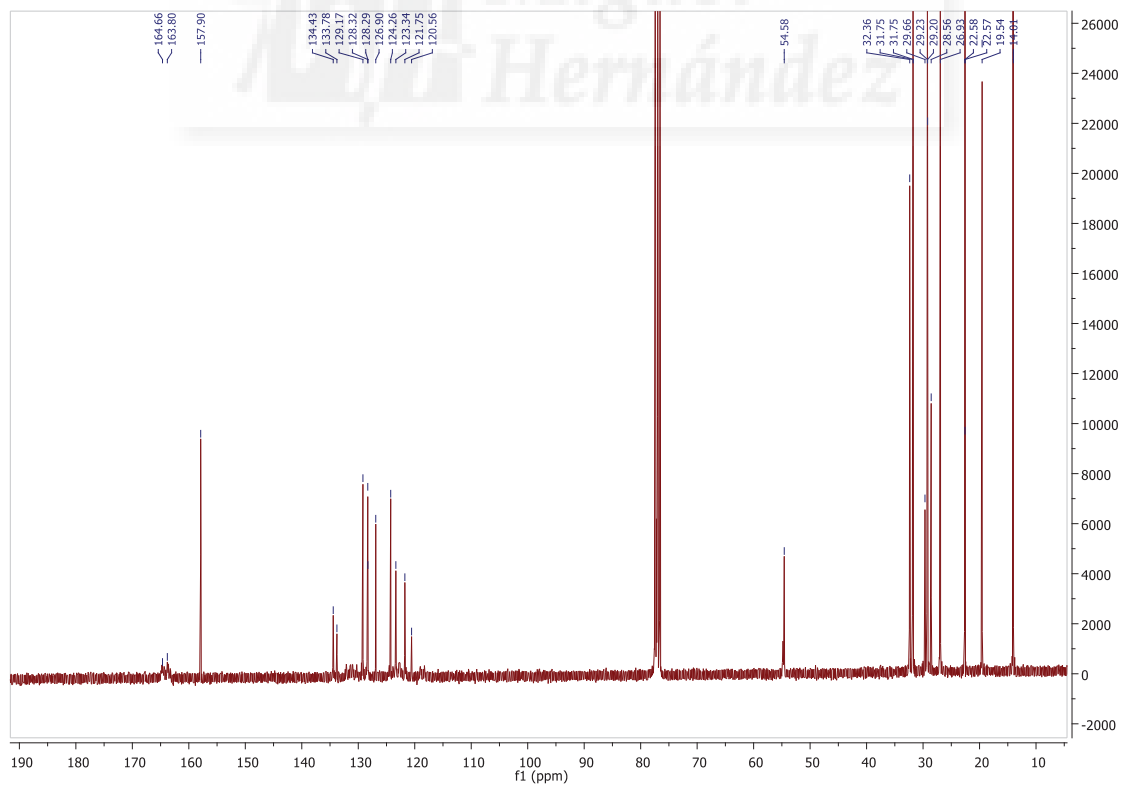
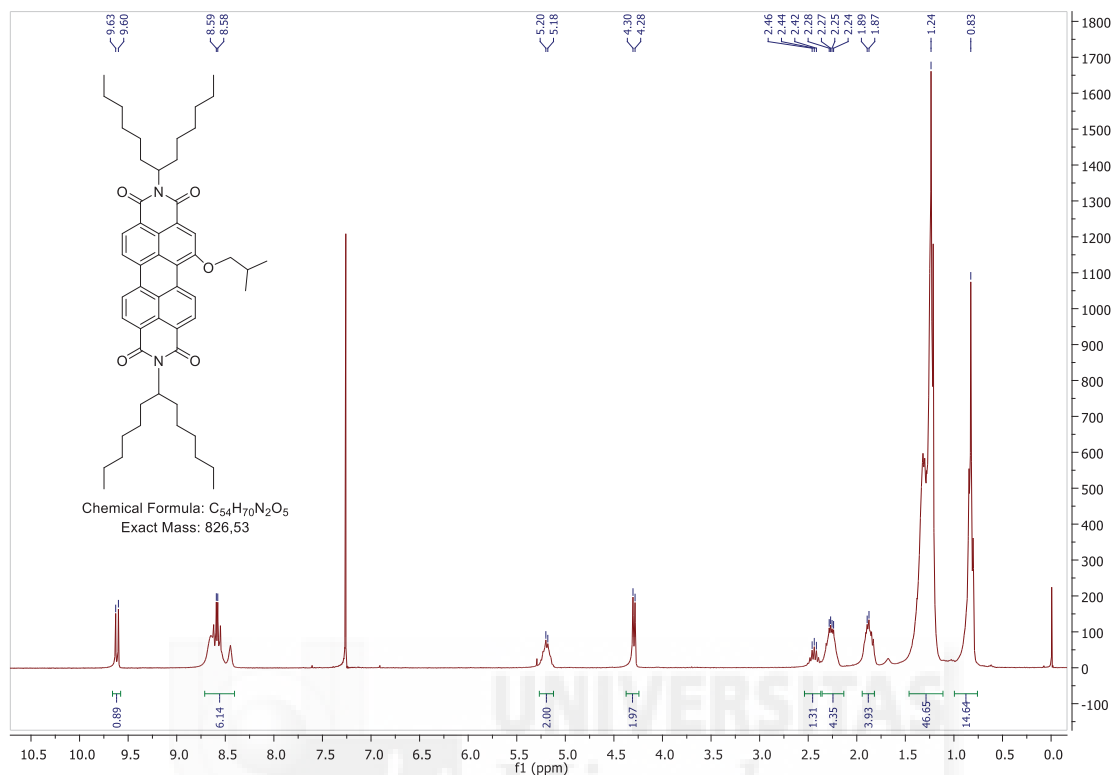
N,N'-di(hexylheptyl)-1-methoxy-3,4:9,10-perylenetetracarboxydiimide (2b)



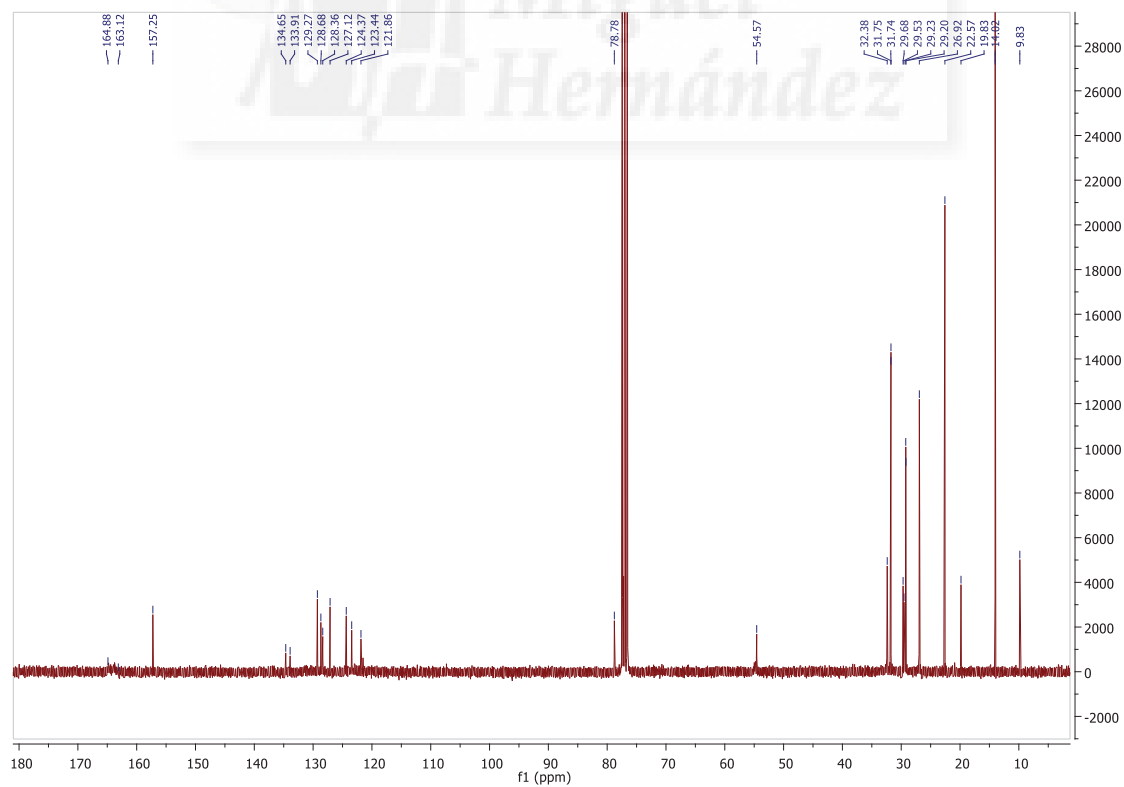
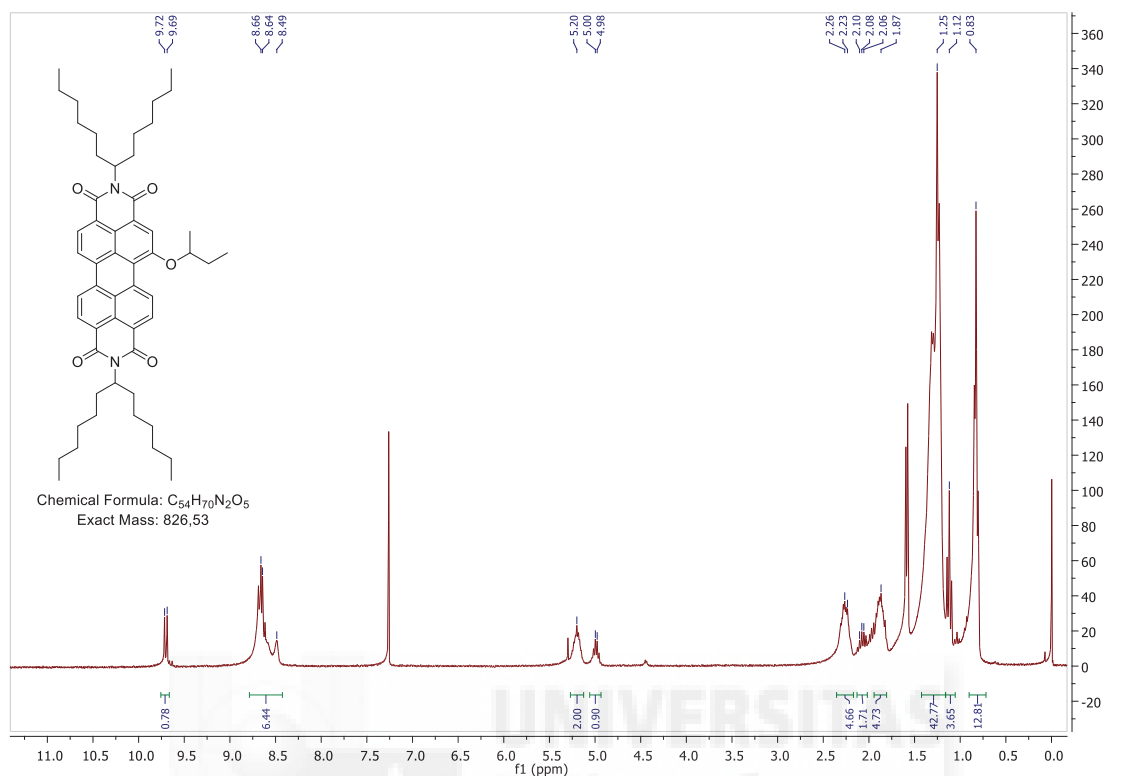
N,N'-di(hexylheptyl)-1-ethoxy-3,4:9,10-perylene-tetracarboxydiimide (2c)



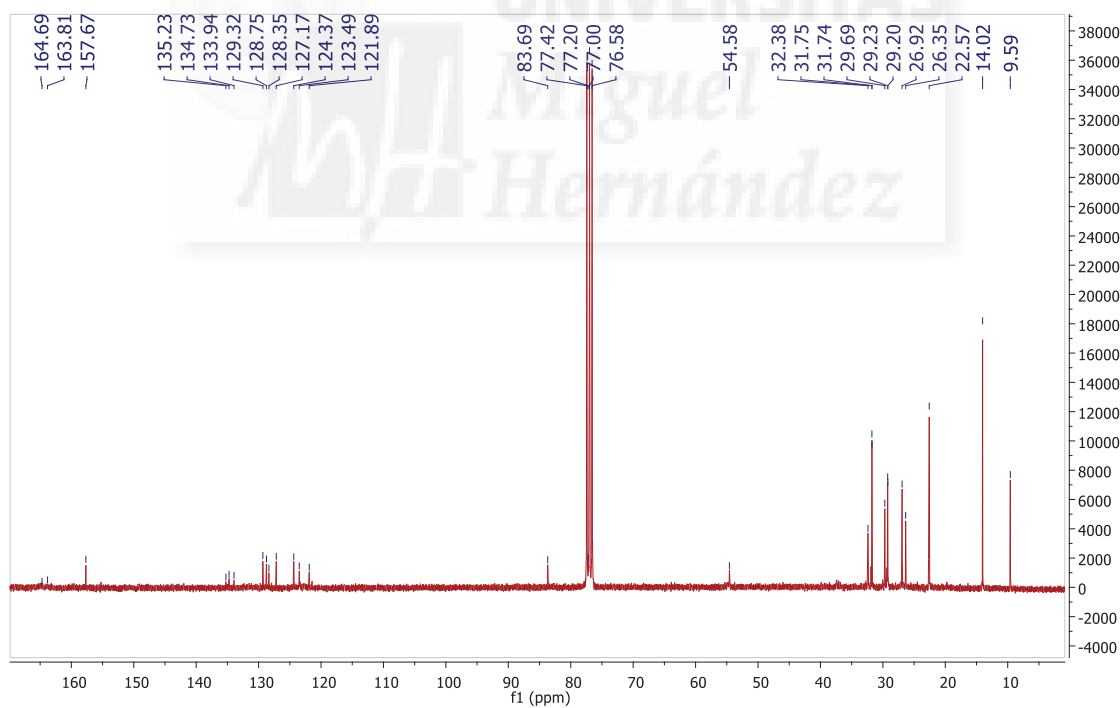
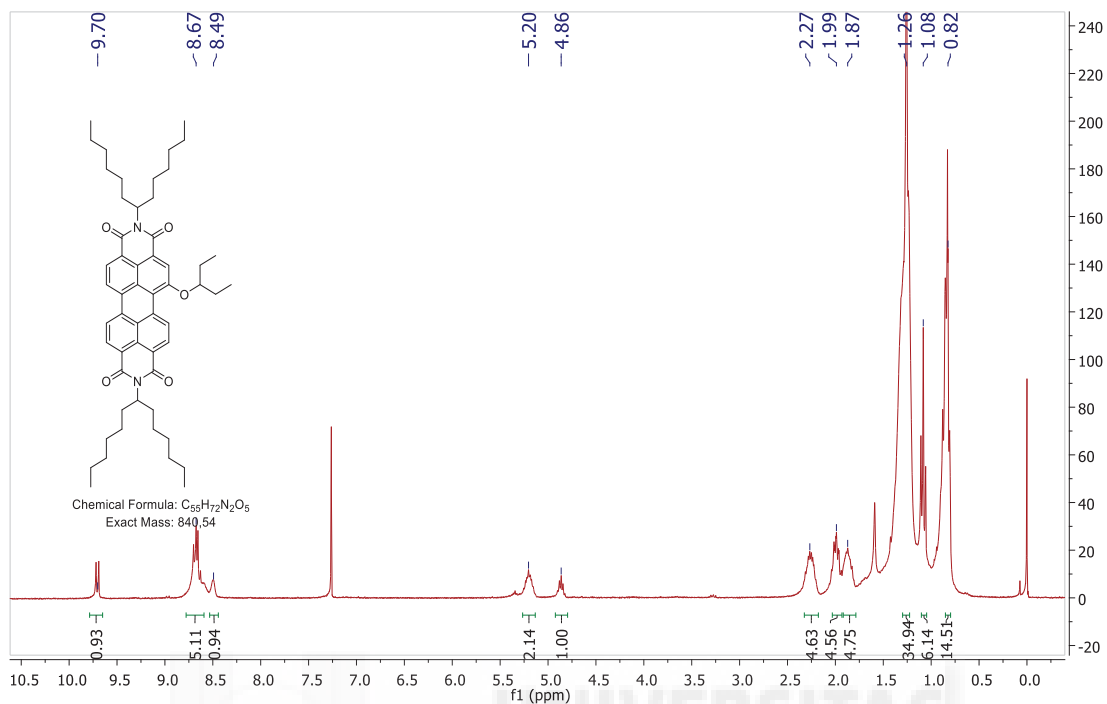
N,N'-di(hexylheptil)-1-*i*-butoxy-3,4,9,10-perylenetetracarboxydiimide (2d)



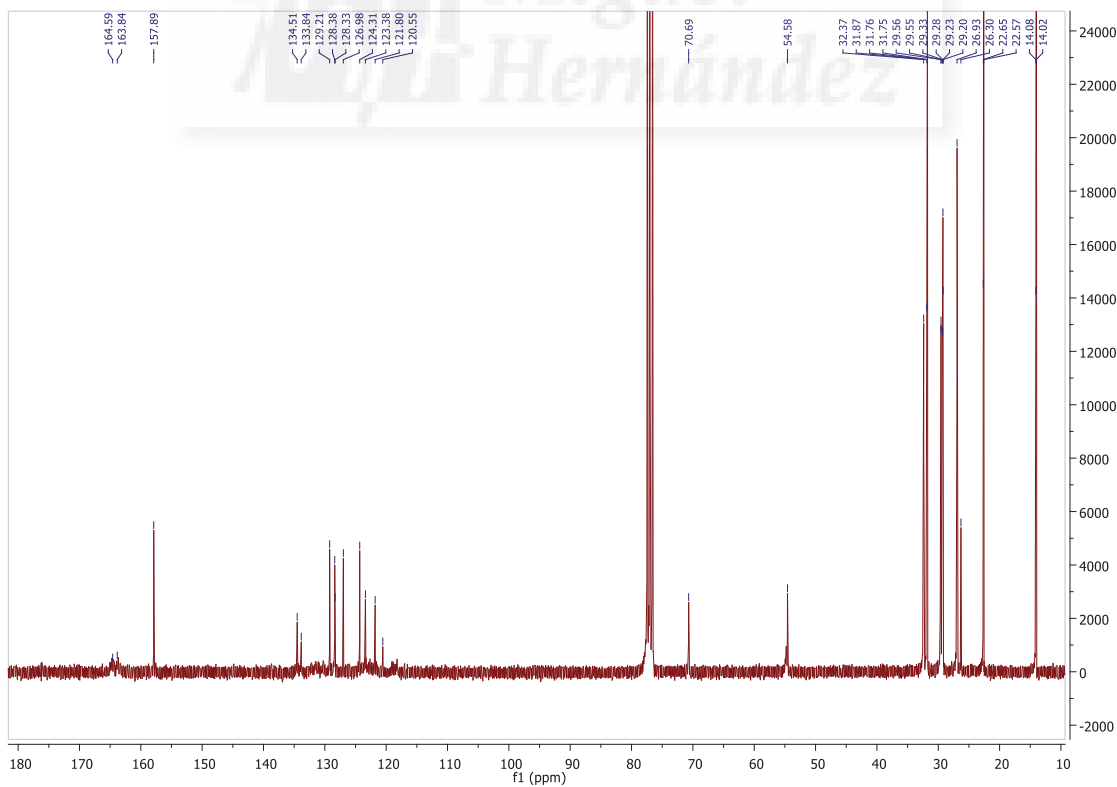
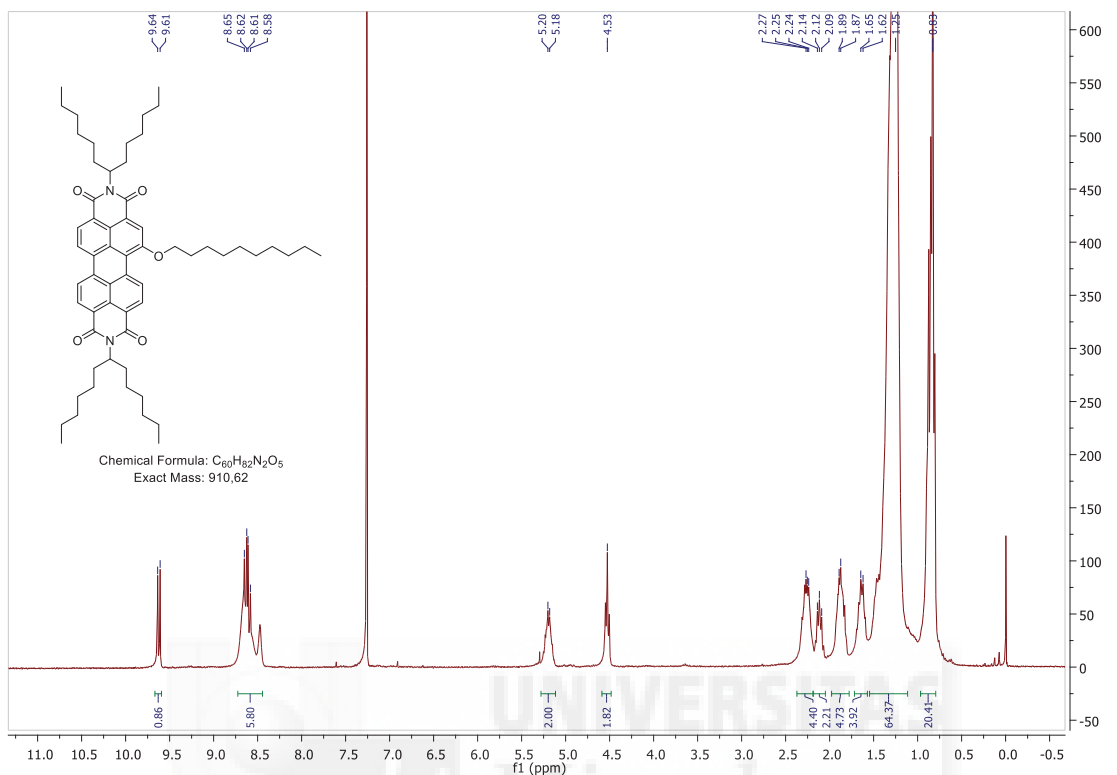
N,N'-di(hexylheptyl)-1-*s*-butoxy-3,4:9,10-perylenetetracarboxydiimide (2e)



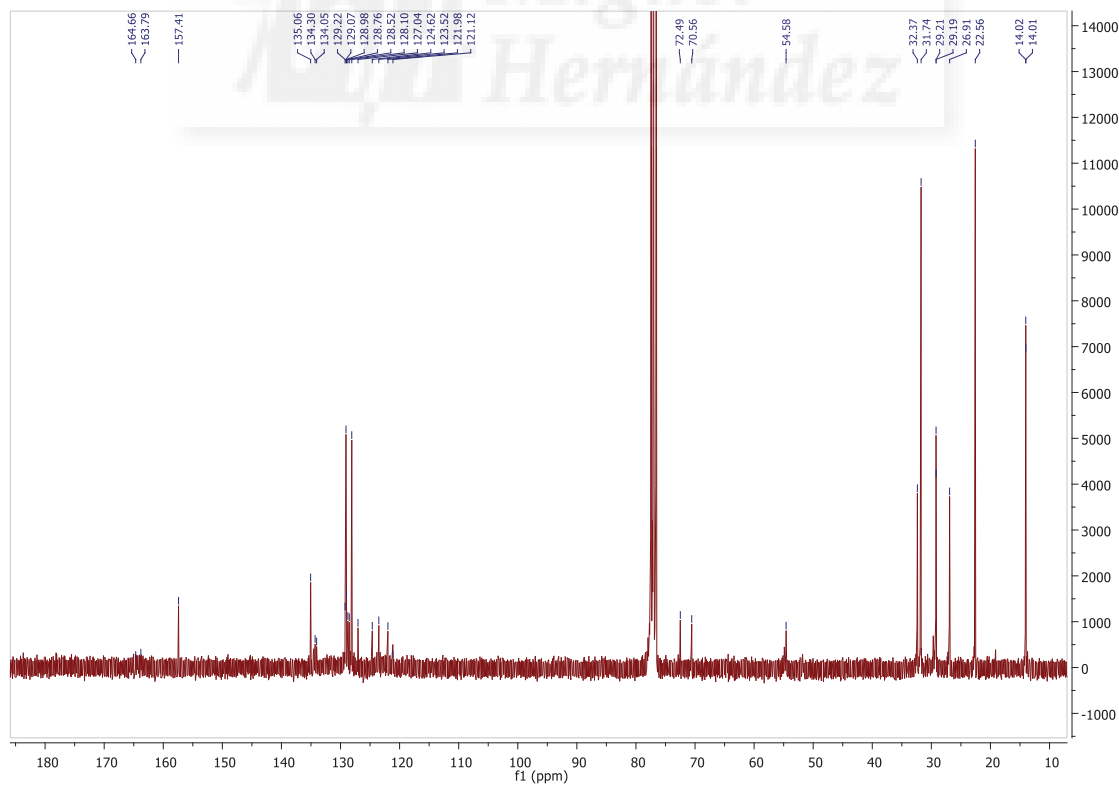
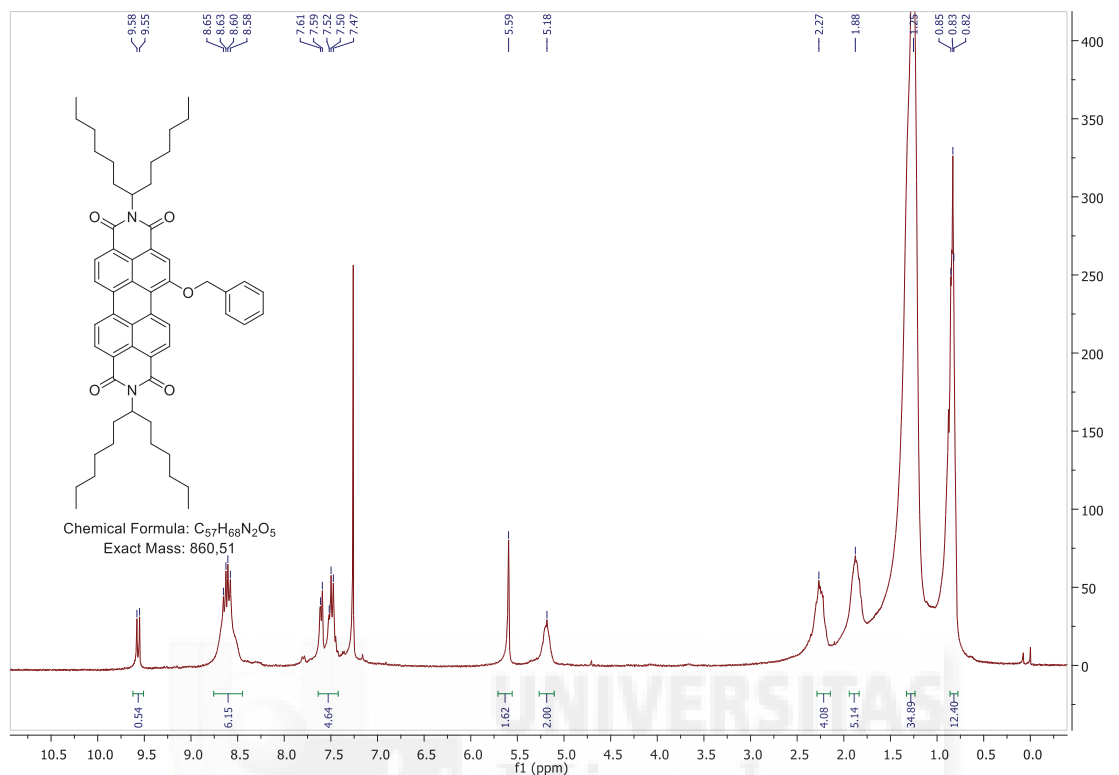
***N,N'*-di-(1'-hexylheptyl)-1-(ethylpropoxy)-3,4:9,10- perylenetetracarboxydiimide (2f)**



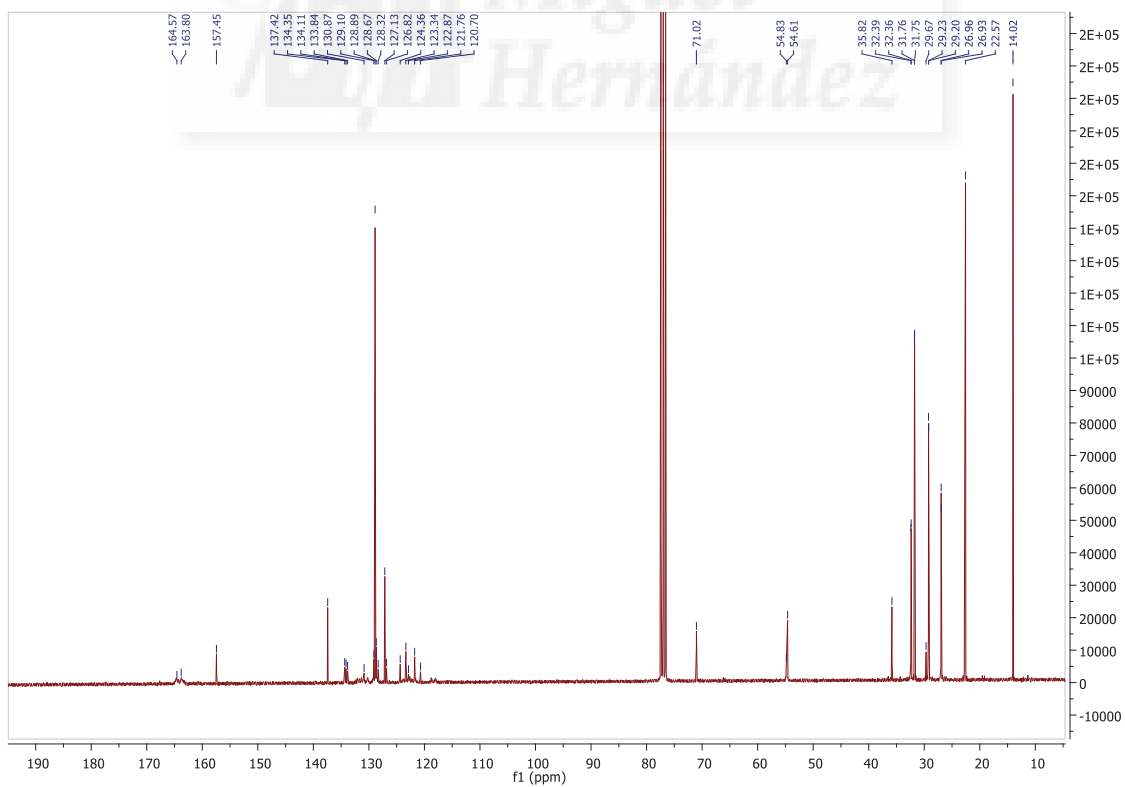
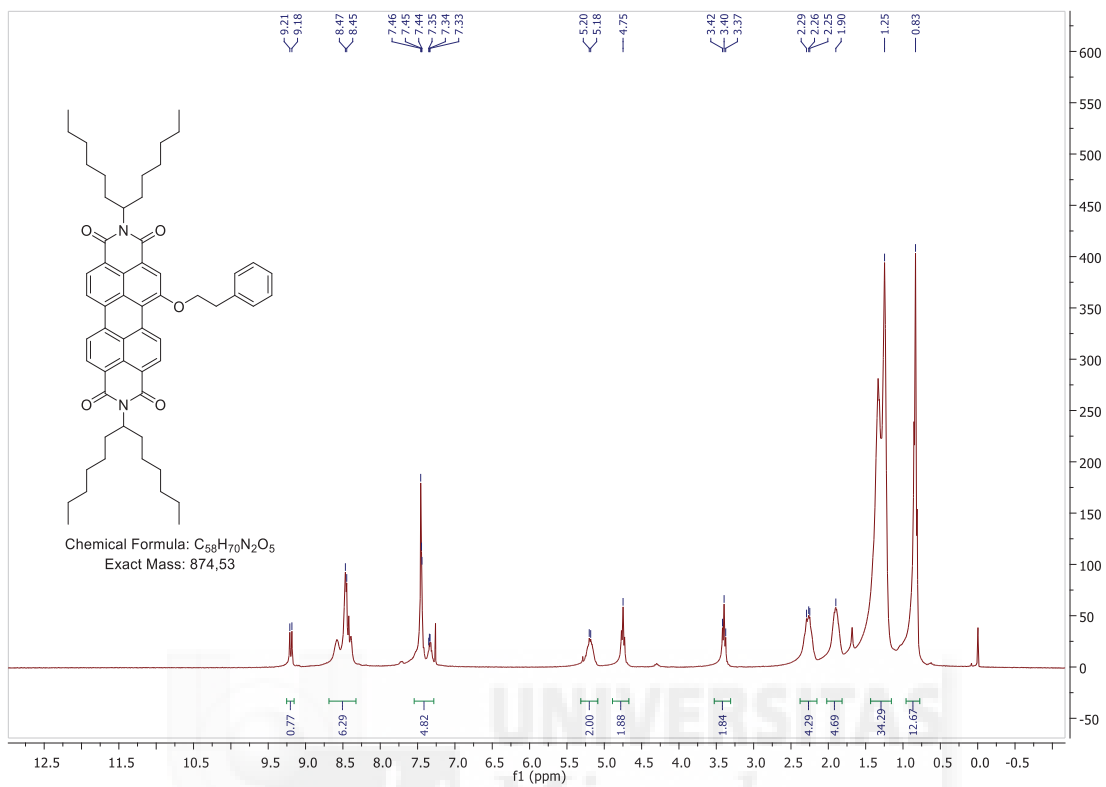
N,N'-di(hexylheptyl)-1-decyloxy-3,4:9,10-perylenetetracarboxydiimide (2g)



N,N'-di(hexylheptyl)-1-phenylmethoxy-3,4,9,10-perylenetetracarboxydiimide (2h)

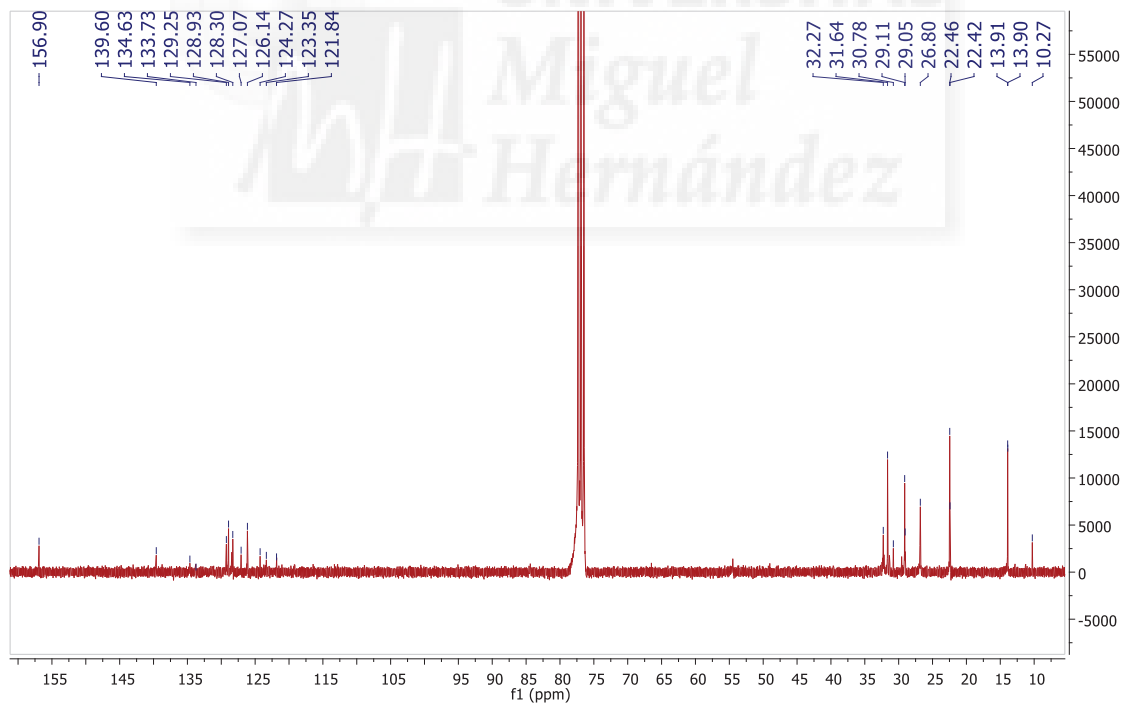
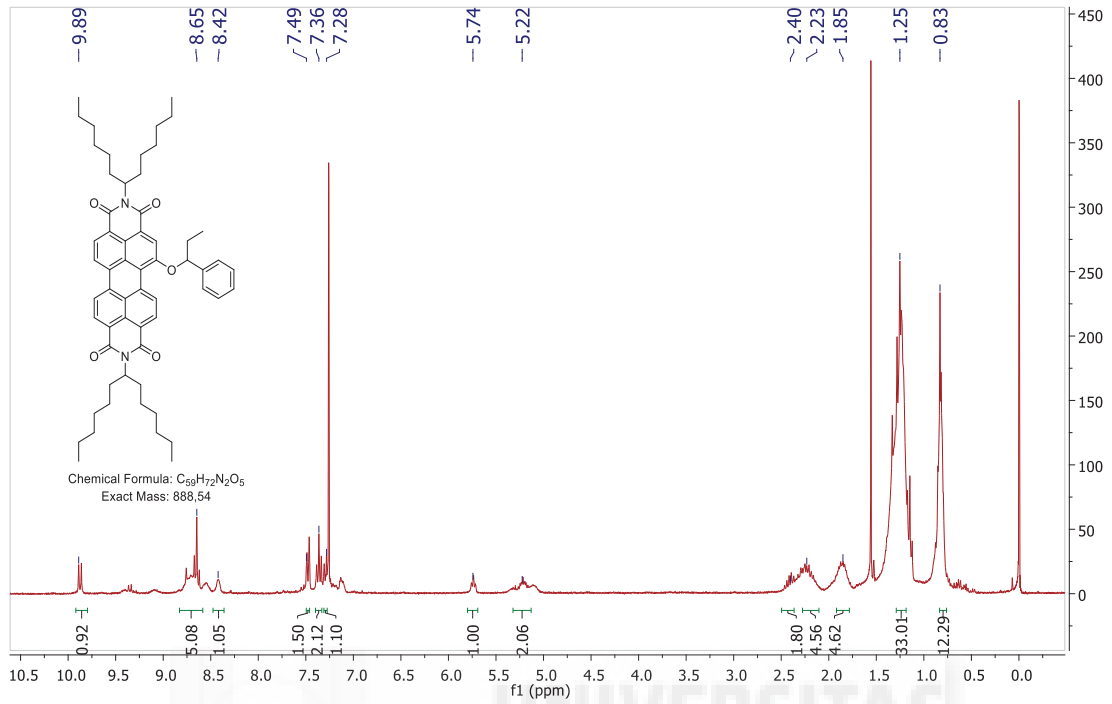


N,N'-di(hexylheptyl)-1-phenethoxy-3,4:9,10-perylenetetracarboxydiimide (2i)

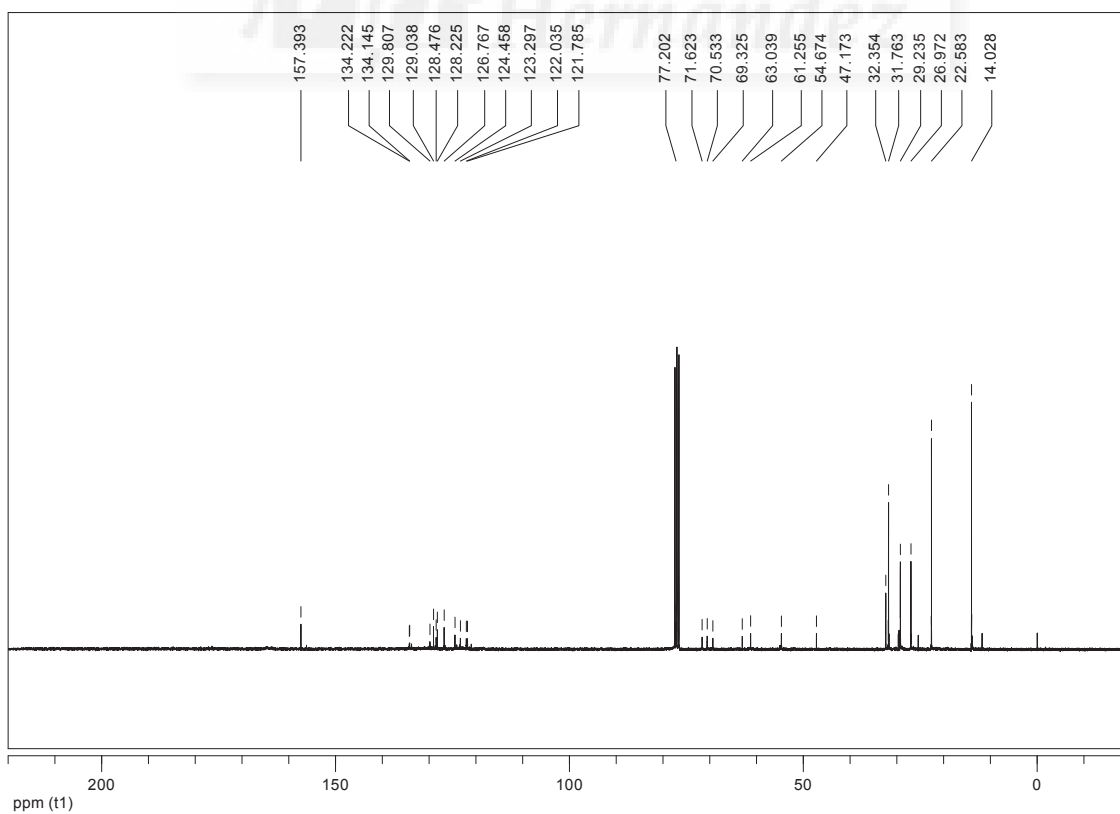
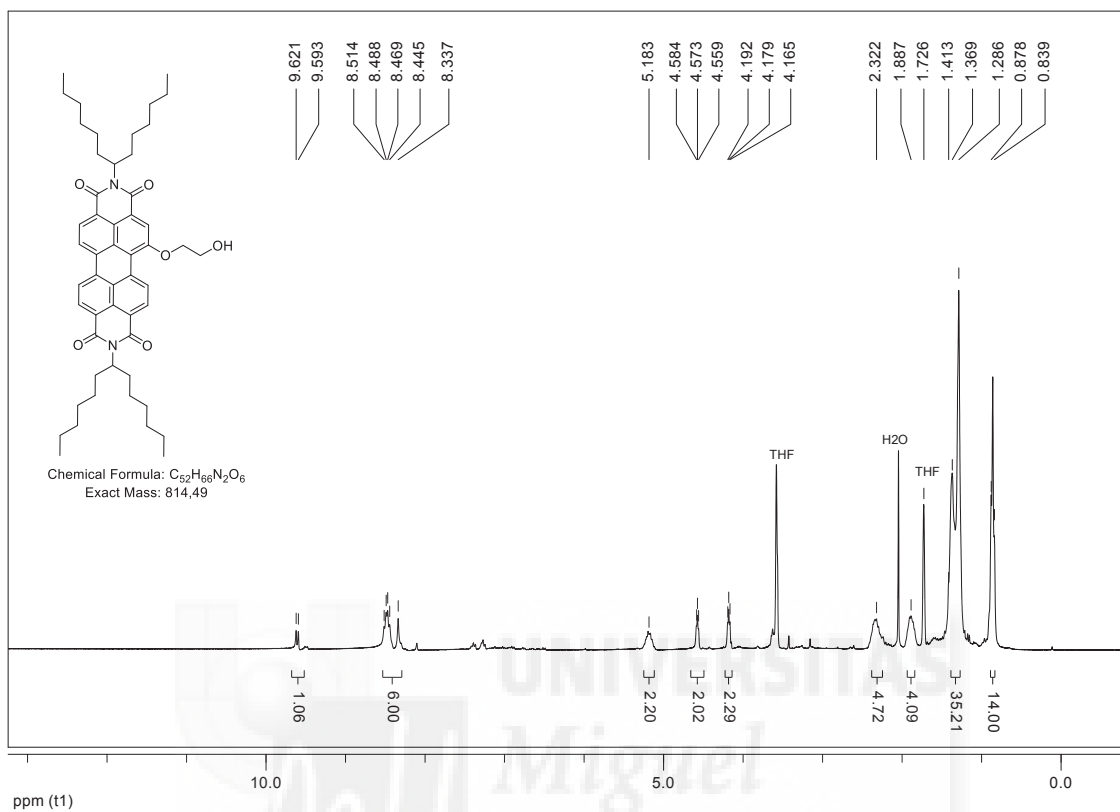


***N,N'*-di-(1'-hexylheptyl)-1-(1'-phenylpropoxy)-3,4:9,10- perylenetetracarboxydiimide**

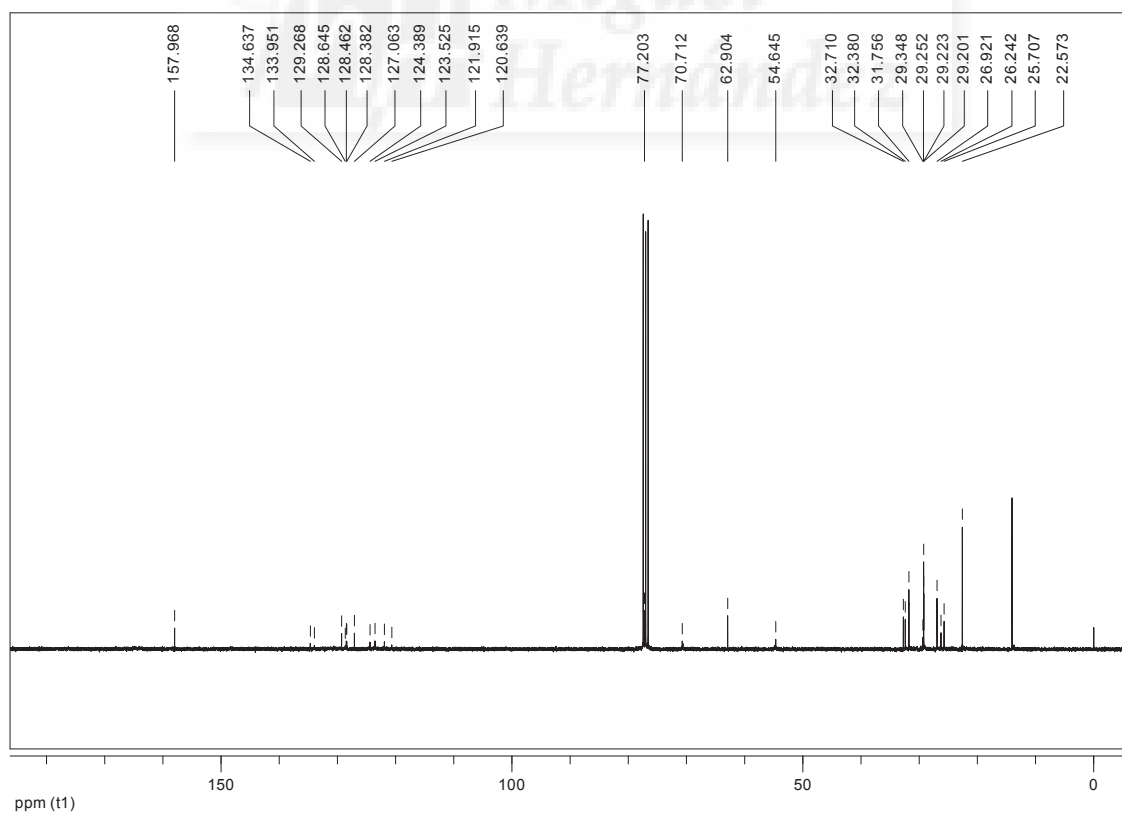
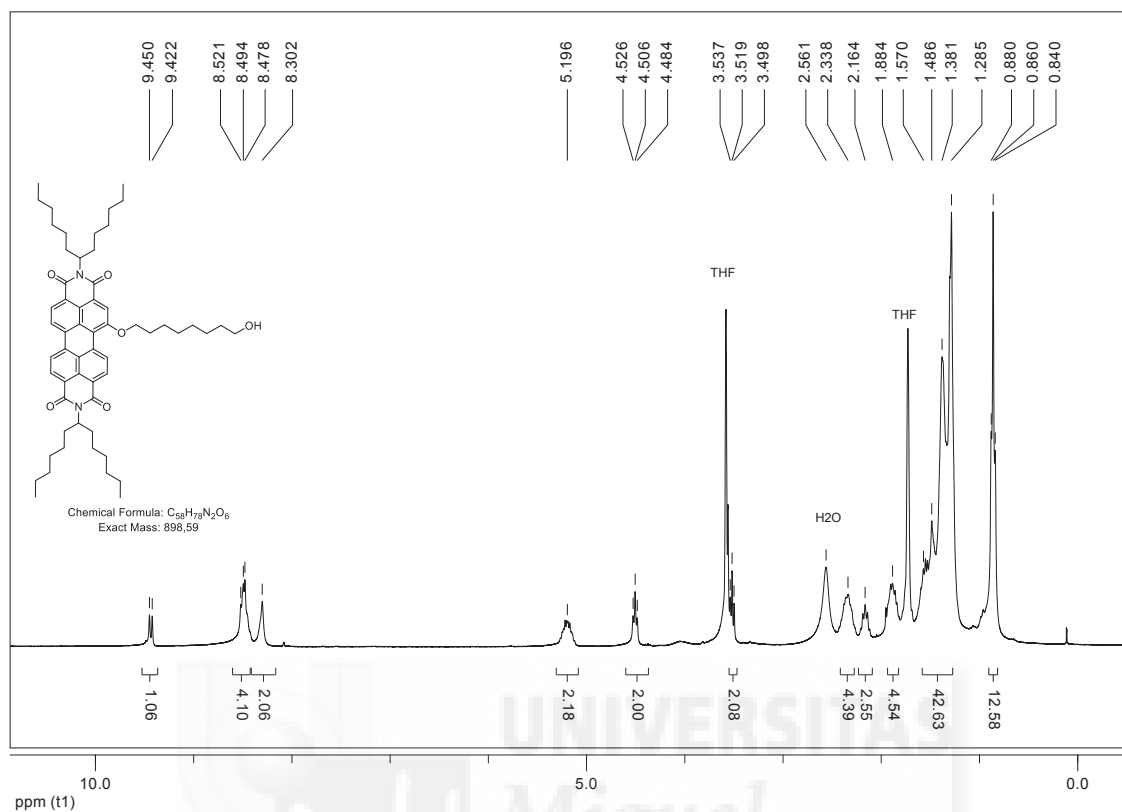
(2j)



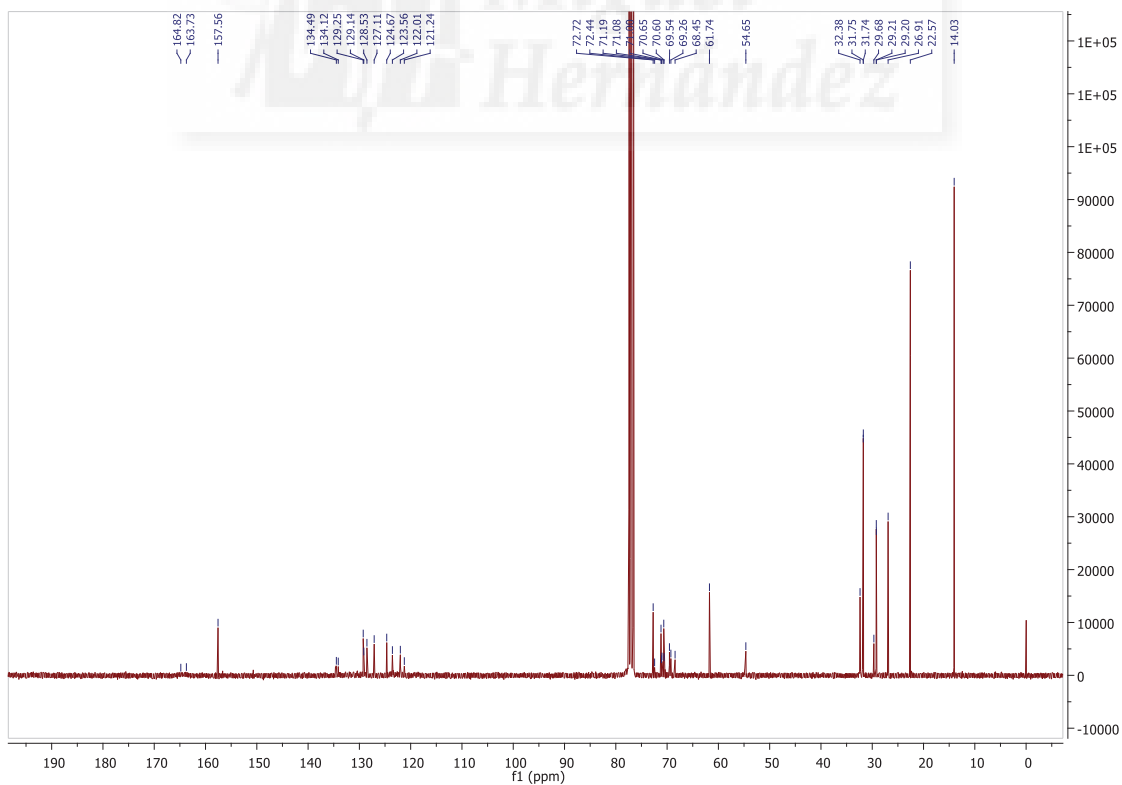
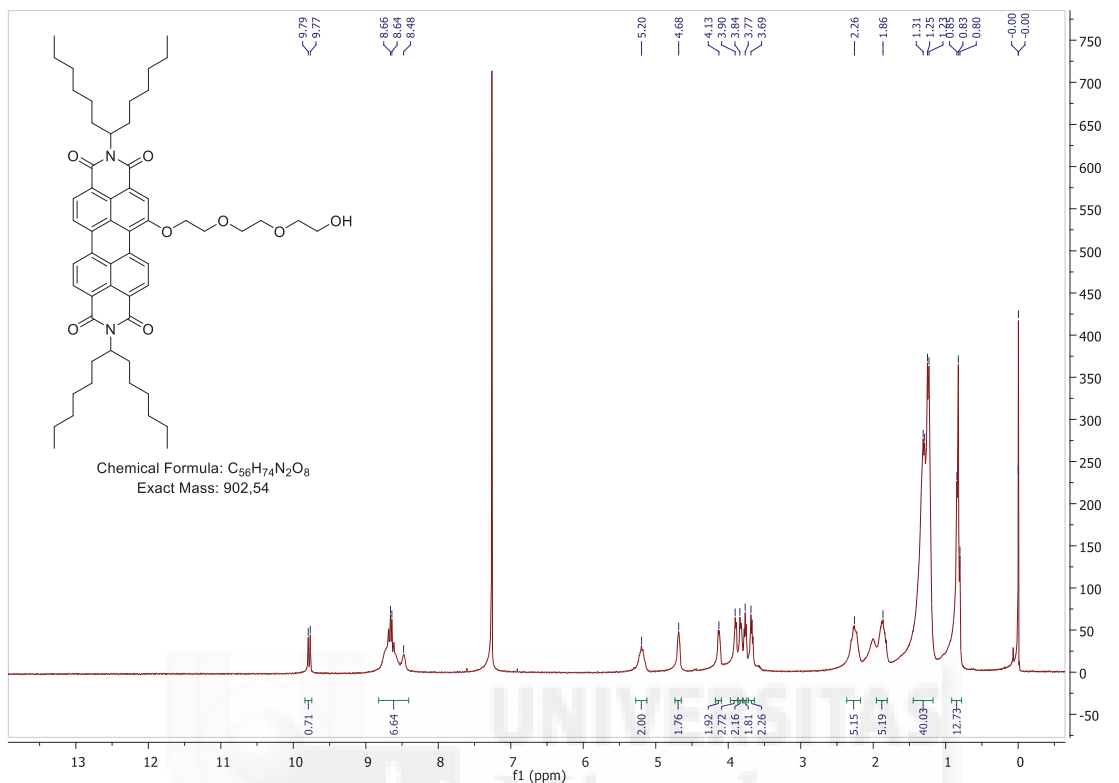
***N,N'*-di(hexylheptyl)-1-(2'-hydroxyethoxy)-3,4:9,10-perylenetetracarboxydiimide (2k)**



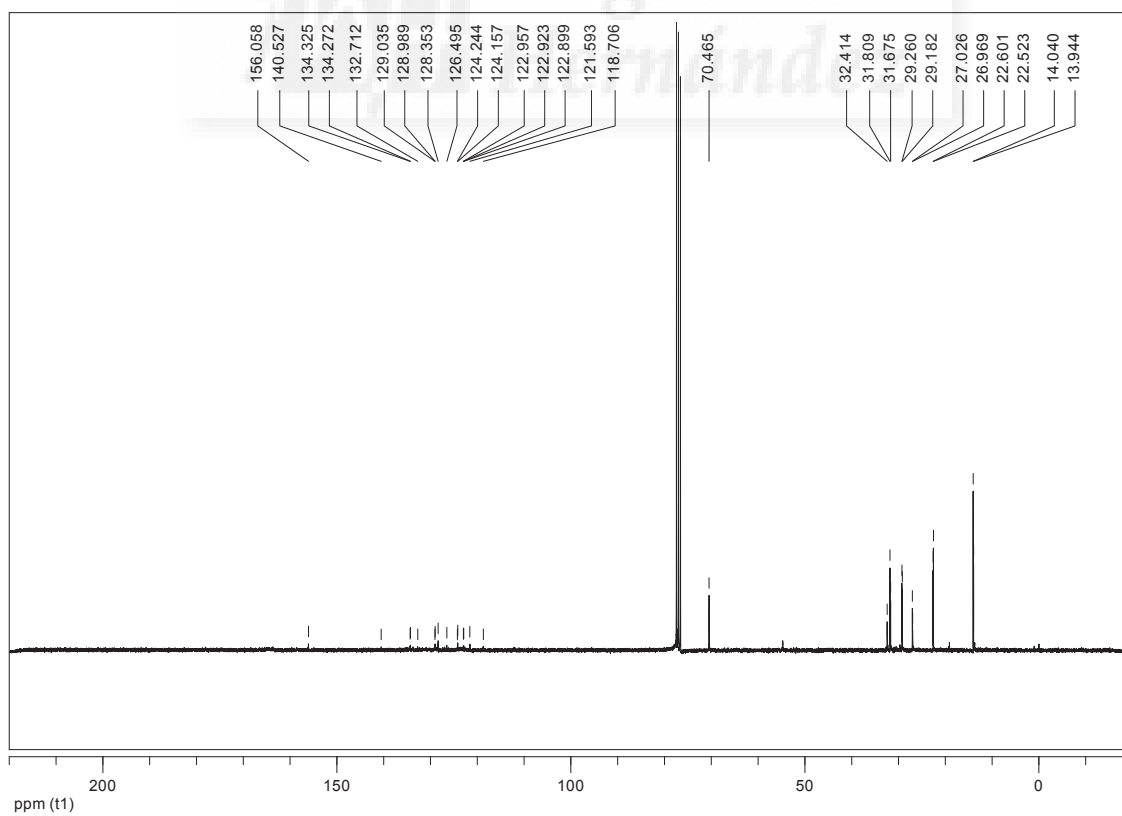
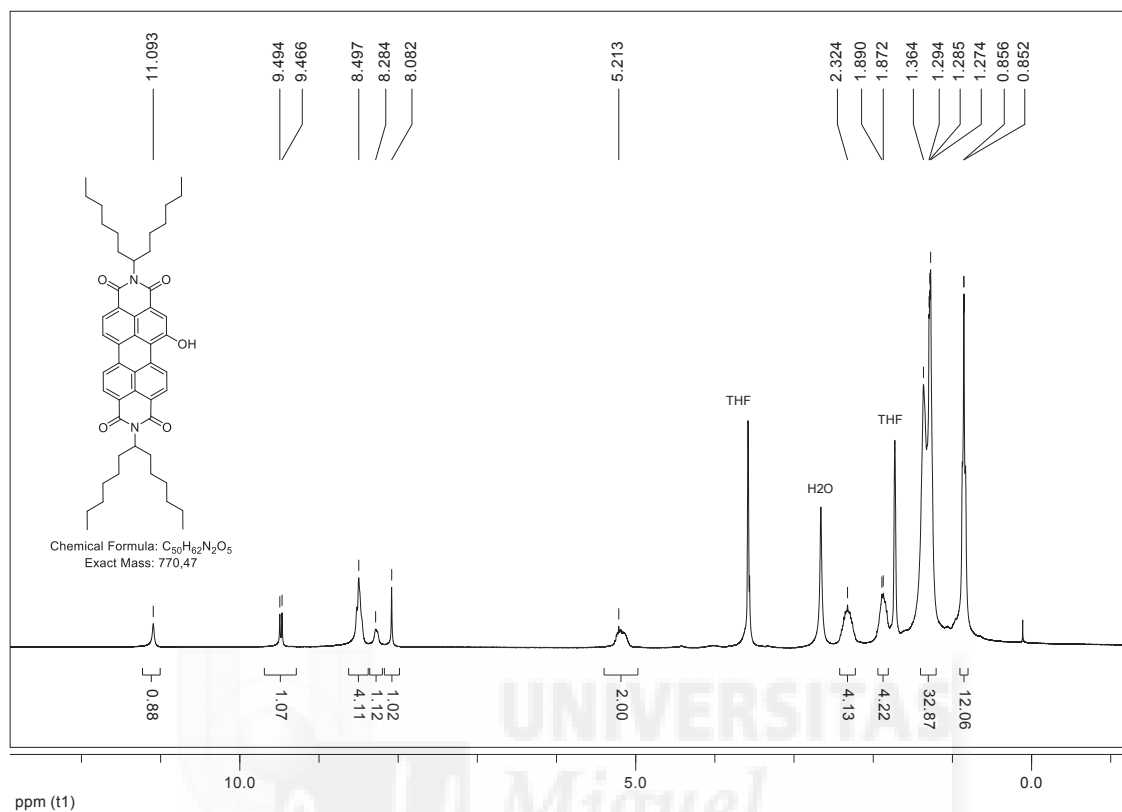
***N,N'*-di(hexylheptyl)-1-(8'-hydroxyoctyloxy) -3,4:9,10-perylenetetracarboxydiimide (2I)**



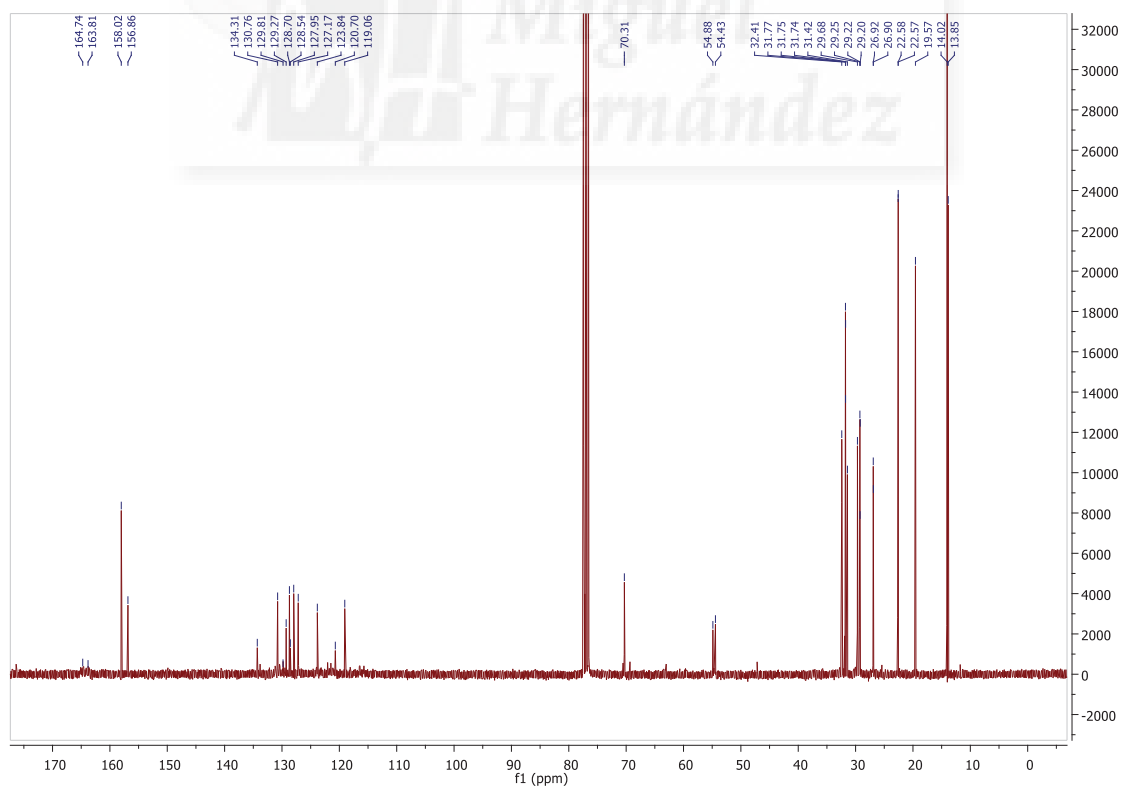
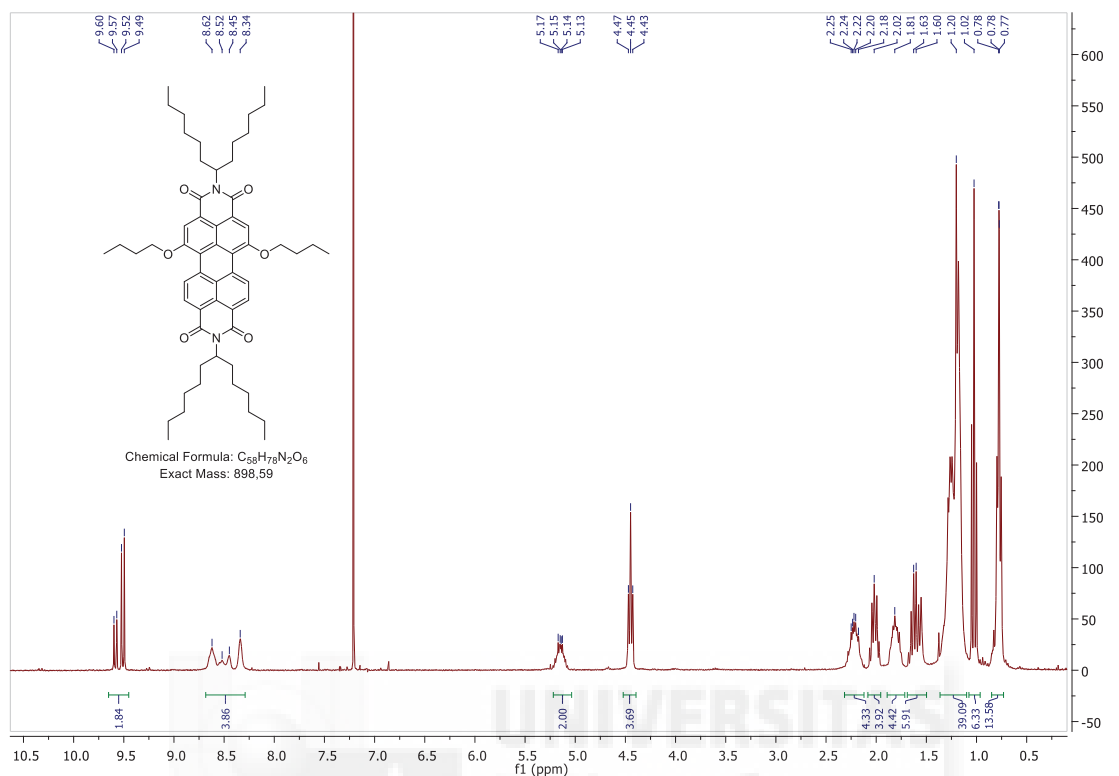
***N,N'*-di(hexylheptyl)-1-{2'[2''-(2'''-hydroxyethoxy)ethoxy]ethoxy}ethoxy}ethoxy}-3,4:9,10-perylenetetracarboxydiimide (2m)**



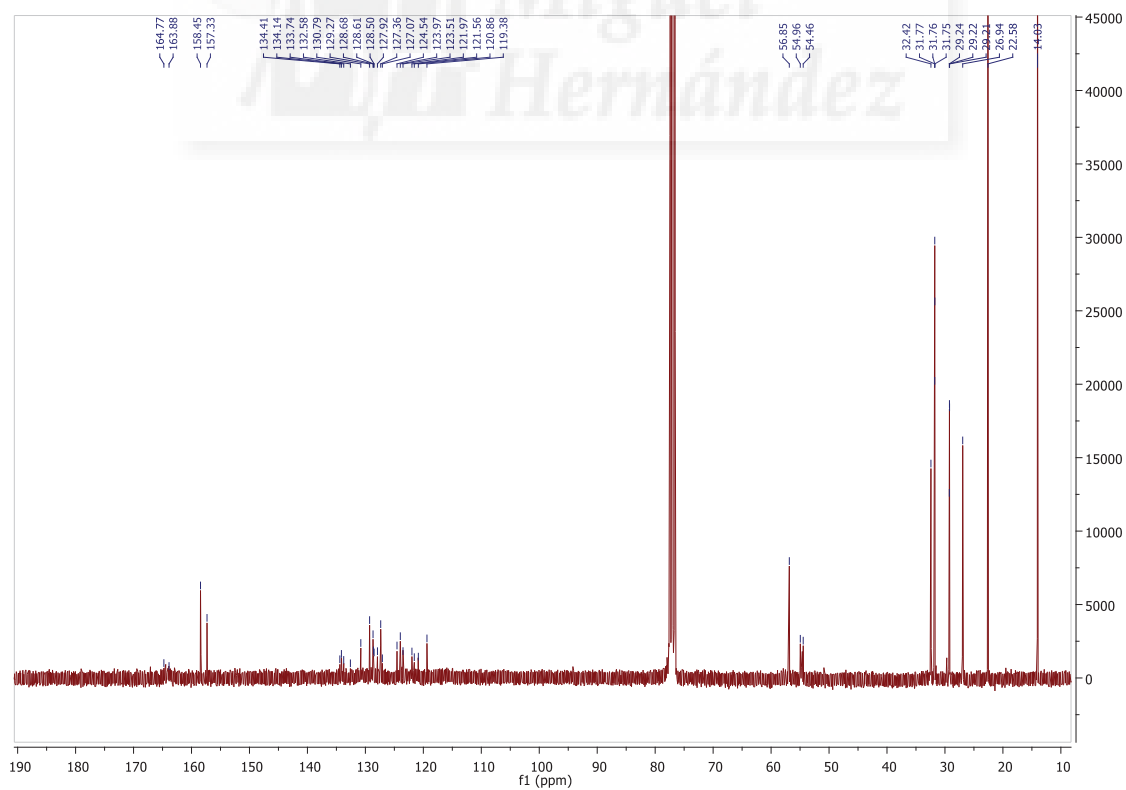
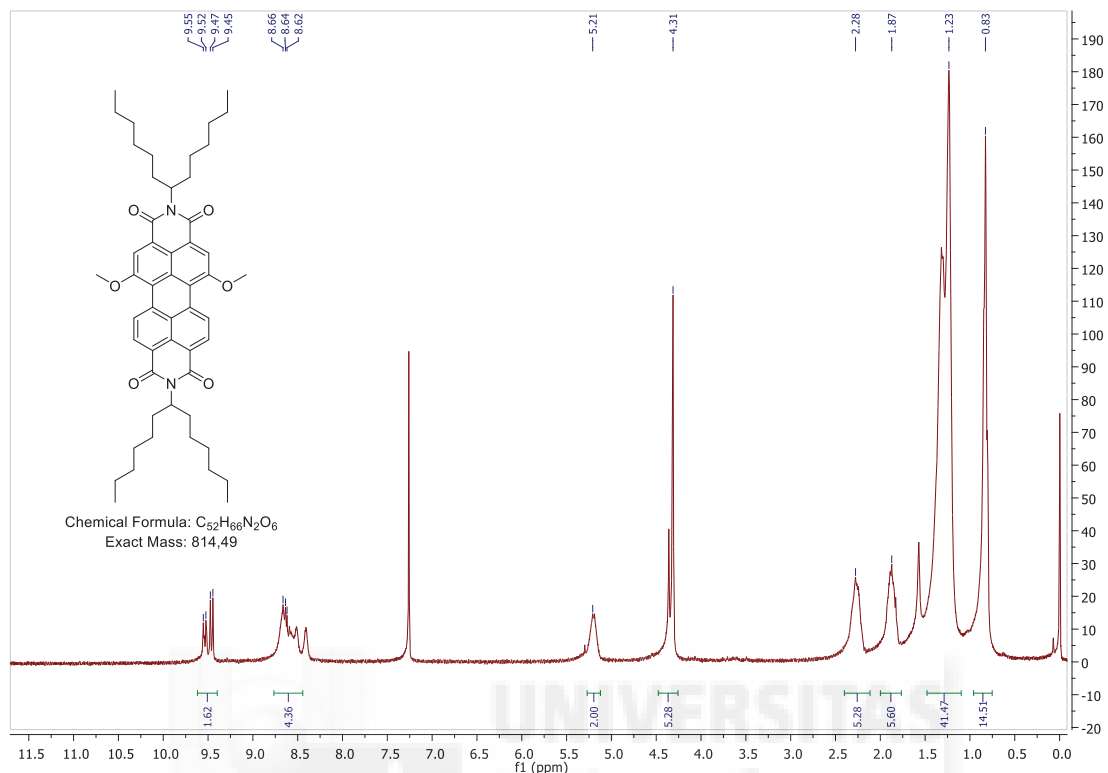
N,N'-di(hexylheptyl)-1-hydroxy-3,4:9,10-perylenetetracarboxydiimide (2n)



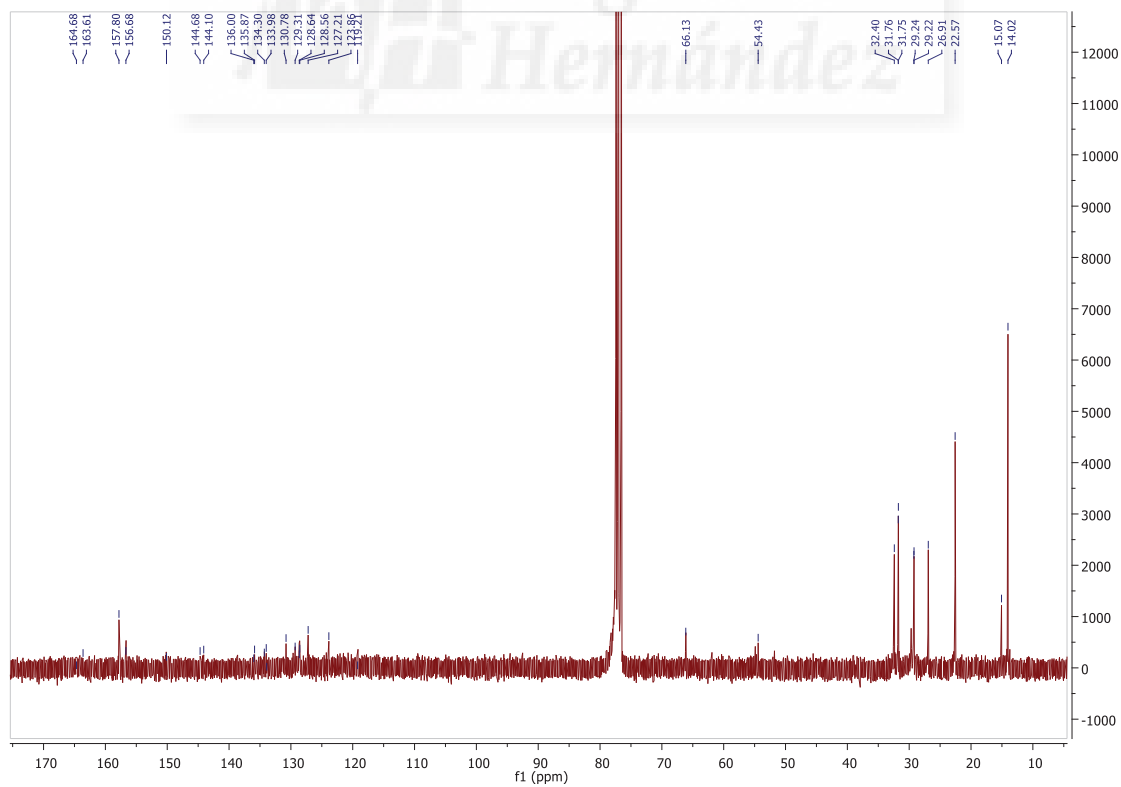
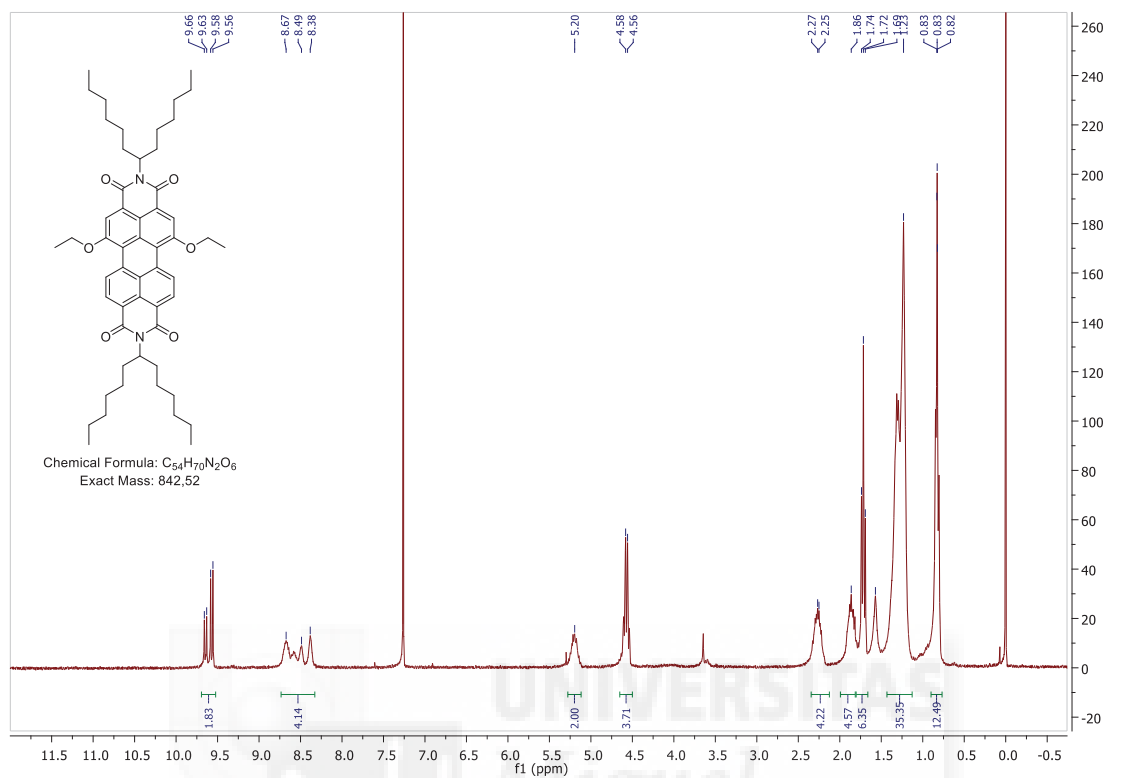
N,N'-di(hexylheptyl)-1,6(7)-dibutoxy-3,4:9,10-perylenetetracarboxydiimide (3a)



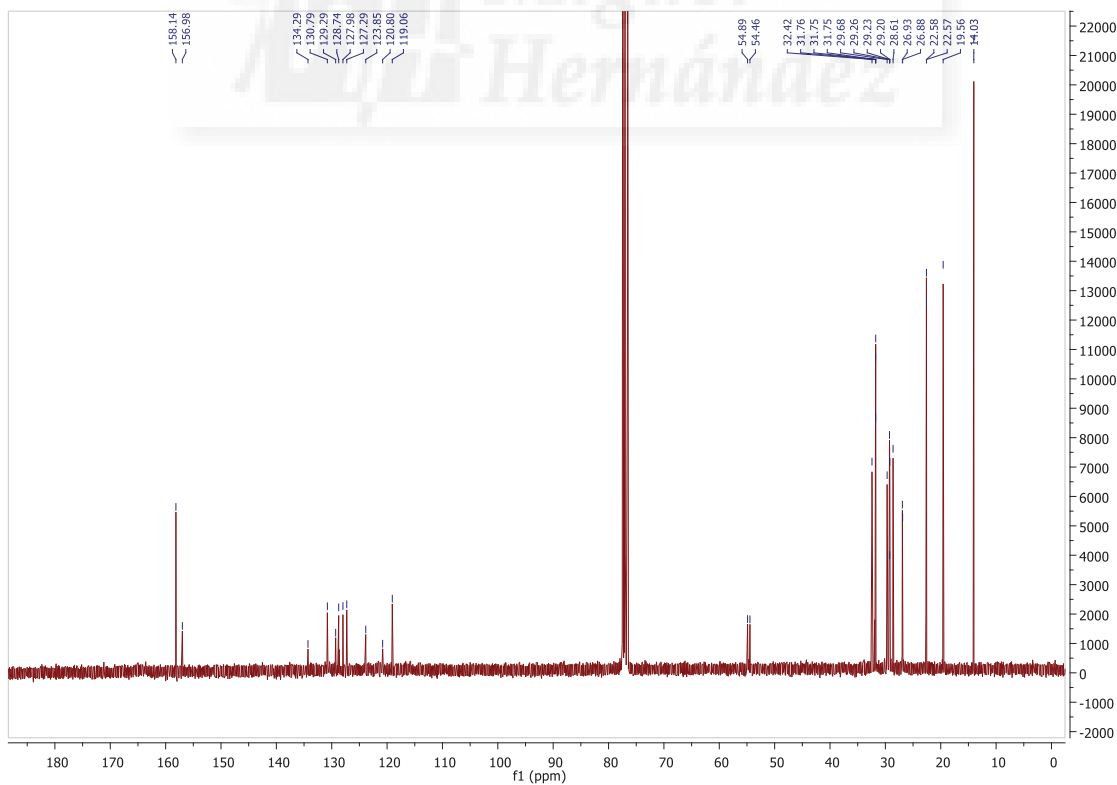
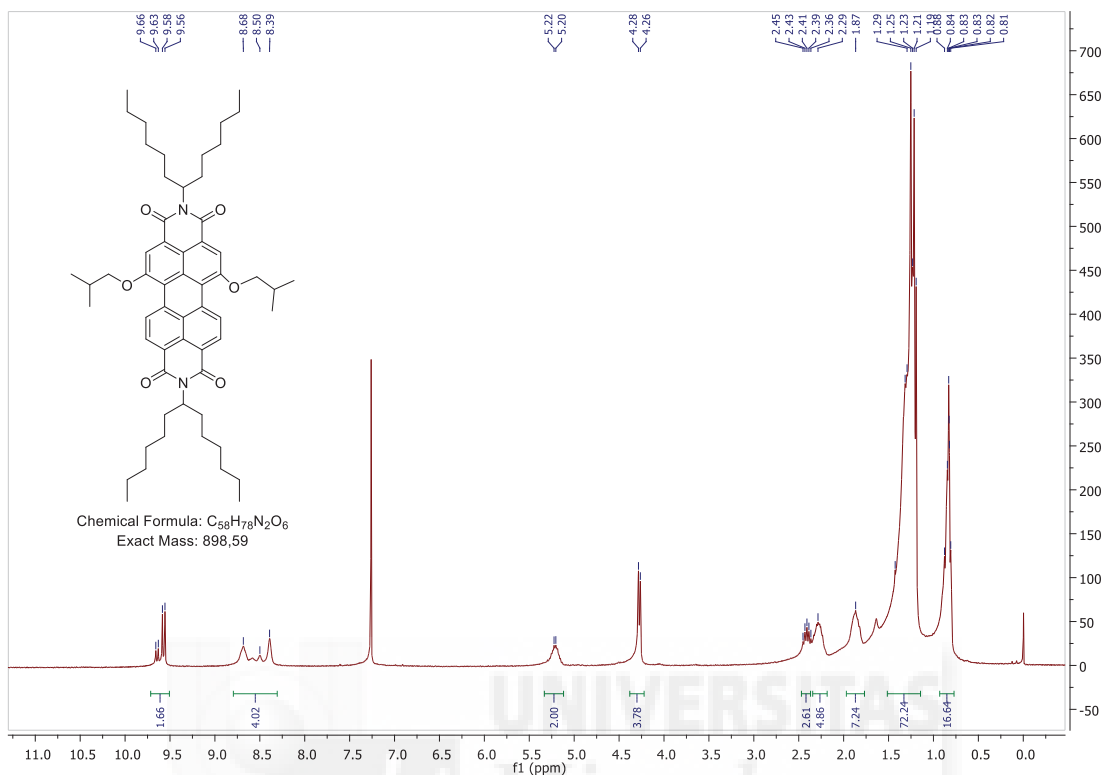
N,N'-di(hexylheptyl)-1,6(7)-dimethoxy-3,4:9,10-perylene-tetracarboxydiimide (3b)



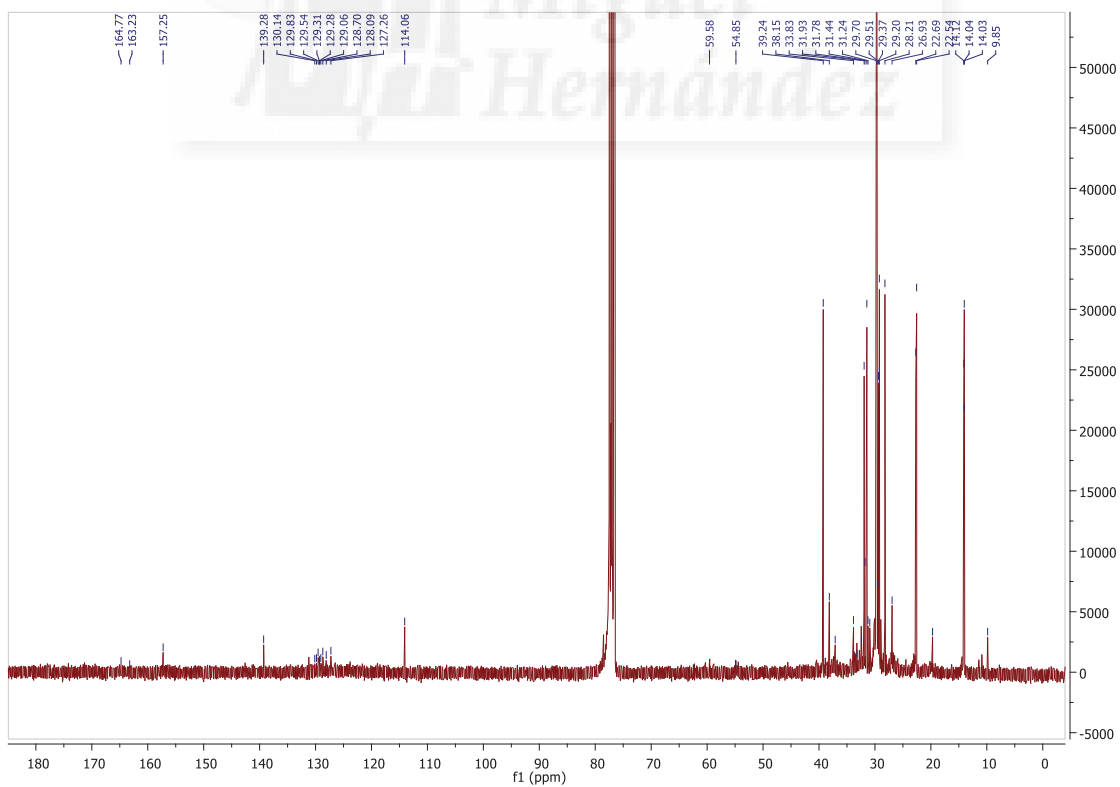
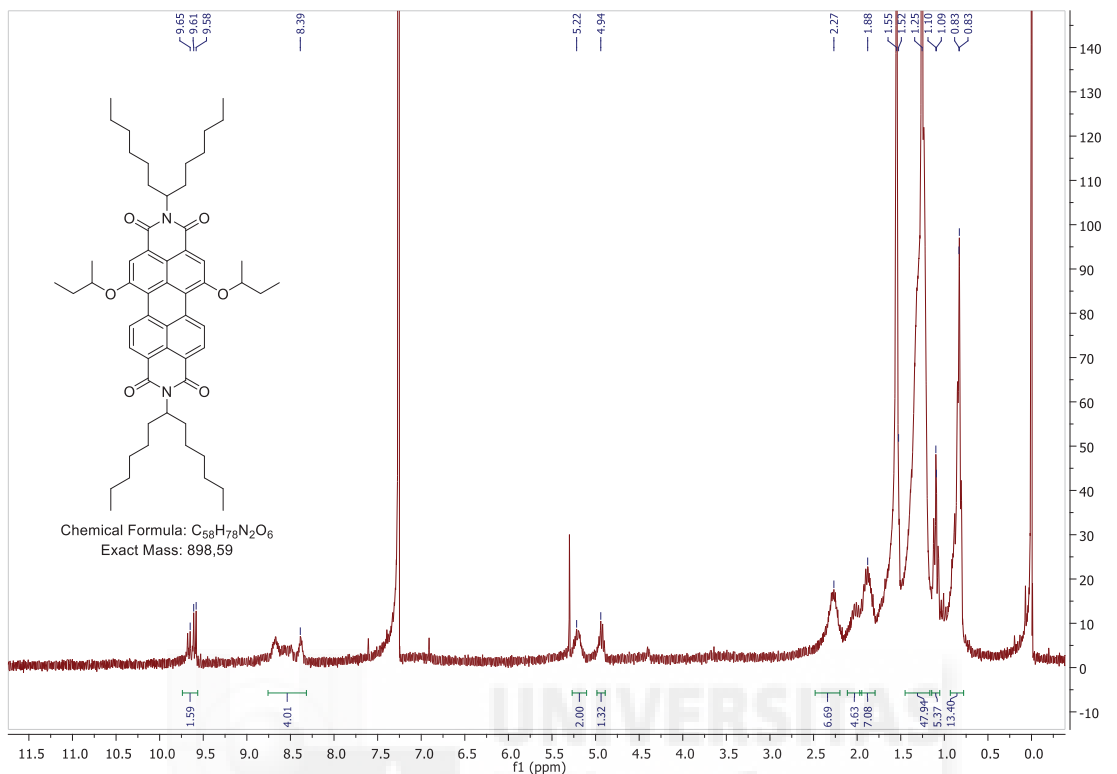
N,N'-di(hexylheptyl)-1,6(7)-diethoxy-3,4:9,10-perylenetetracarboxydiimide (**3c**)



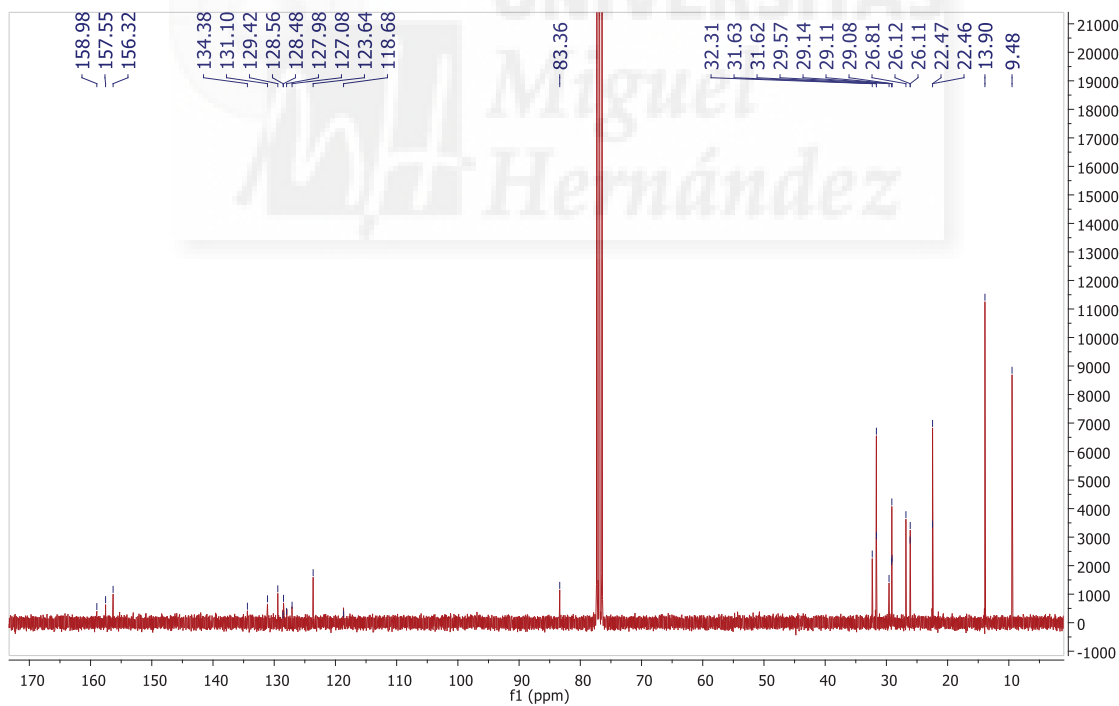
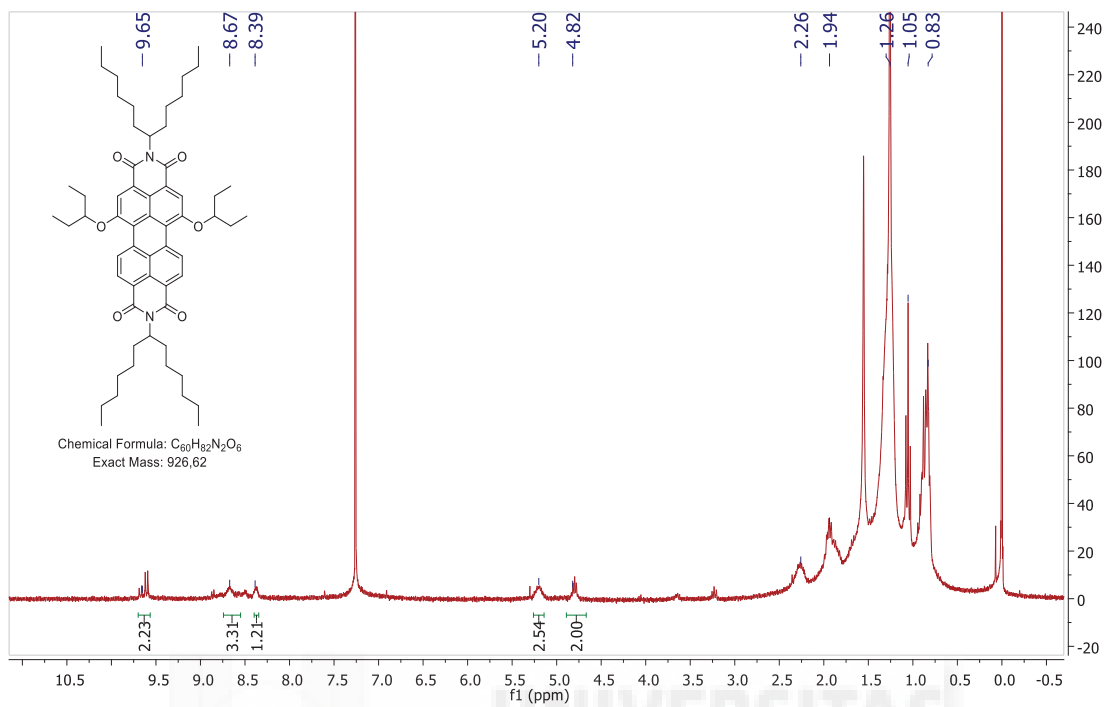
N,N'-di(hexylheptyl)-1,6(7)-di-*i*-butoxy-3,4:9,10-perylenetetracarboxydiimide (3d)



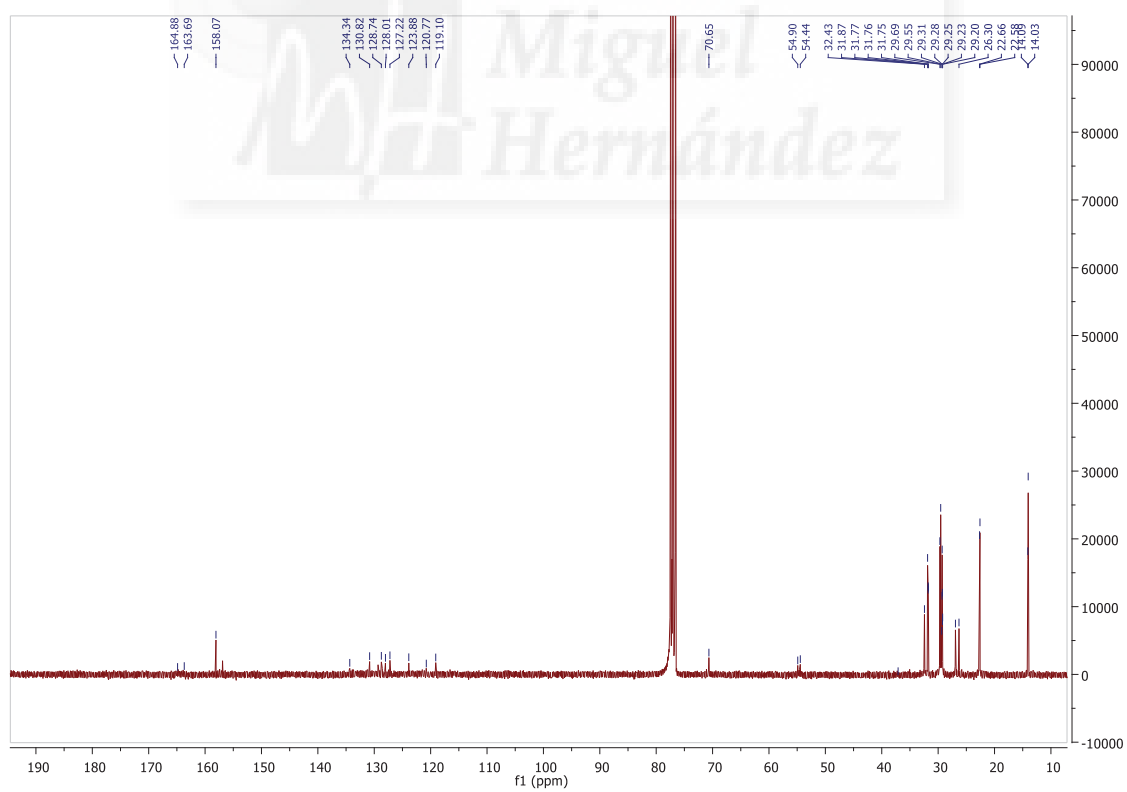
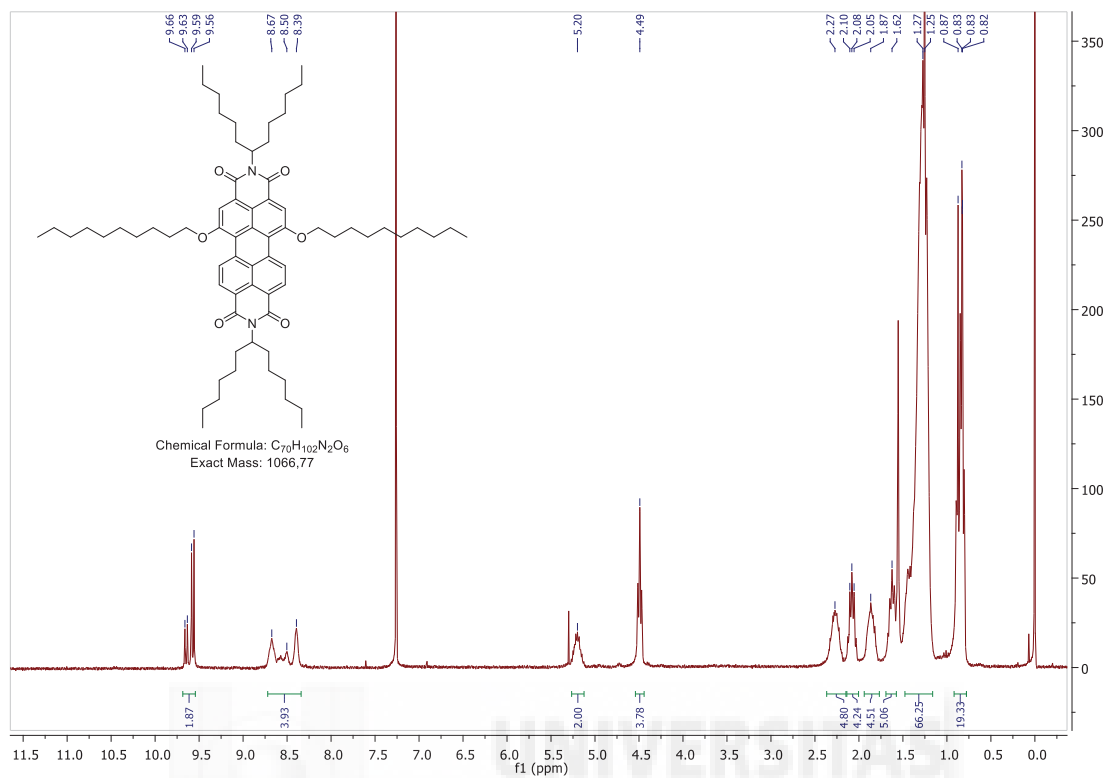
***N,N'*-di(hexylheptyl)-1,6(7)-di-*s*-butoxy-3,4:9,10-perylenetetracarboxydiimide (3e)**



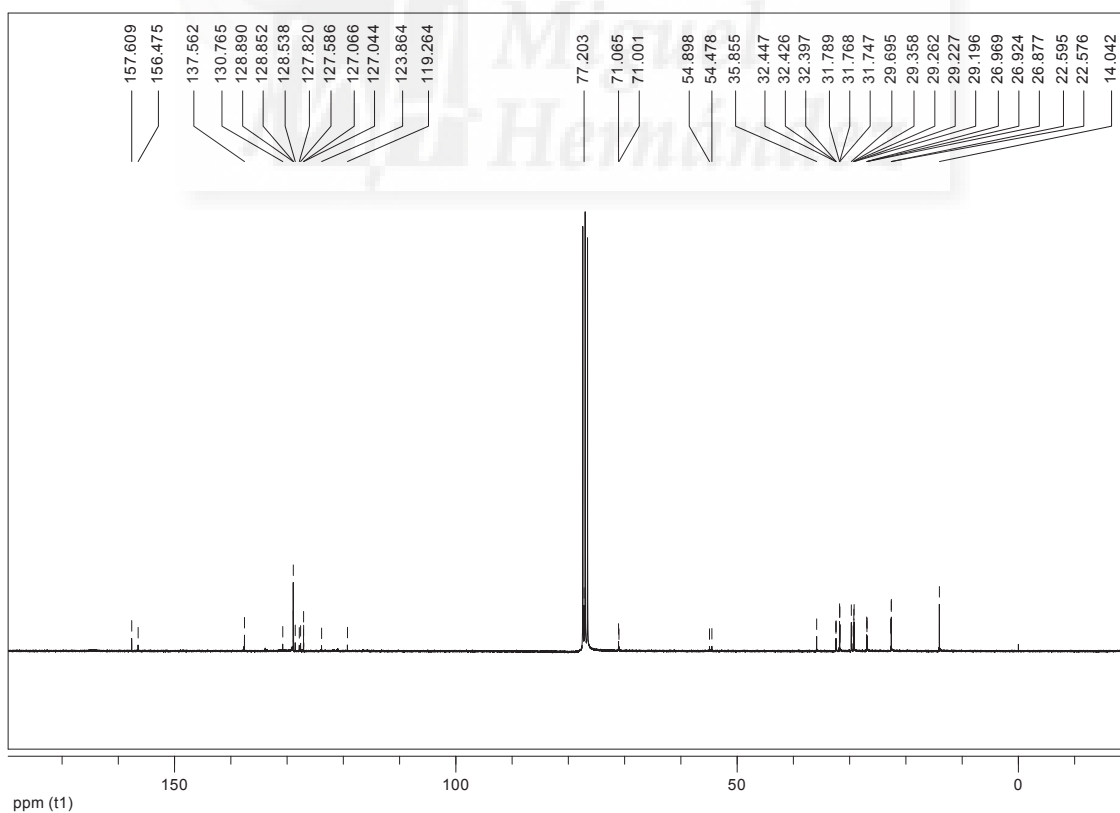
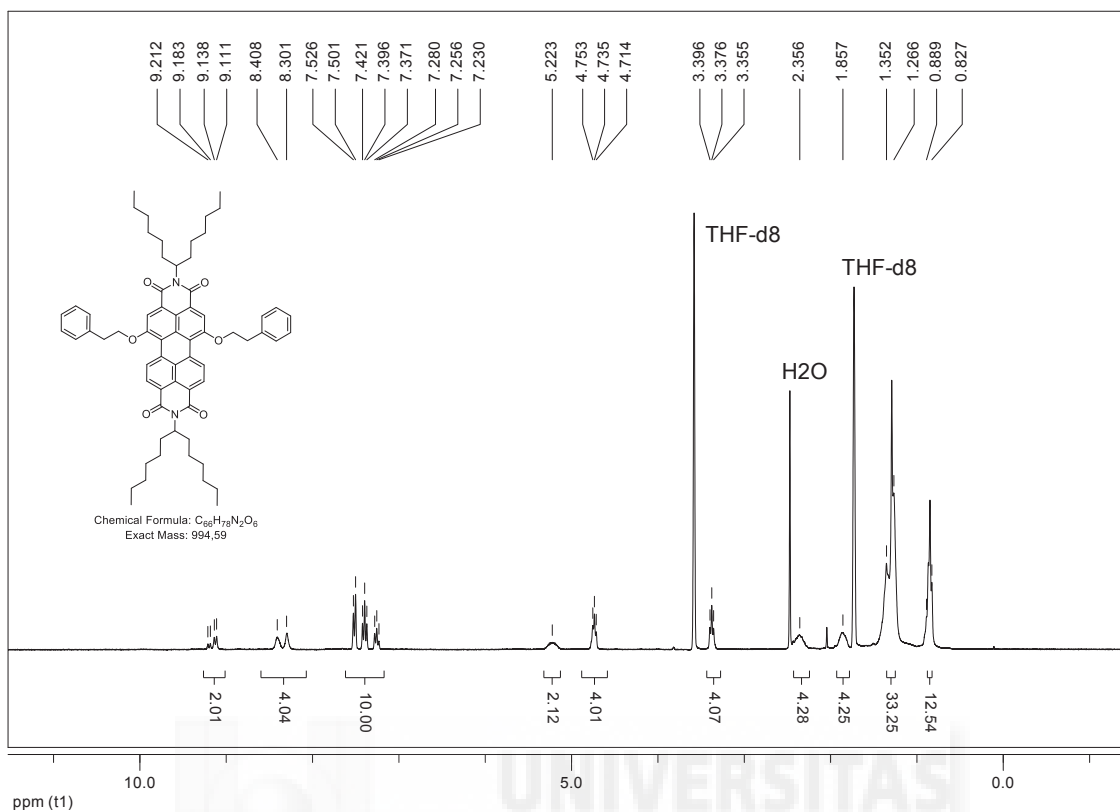
***N,N'*-di-(1'-hexylheptyl)-1,6(7)-di(ethylpropoxy)-3,4:9,10-perylenetetracarboxydiimide (3f)**



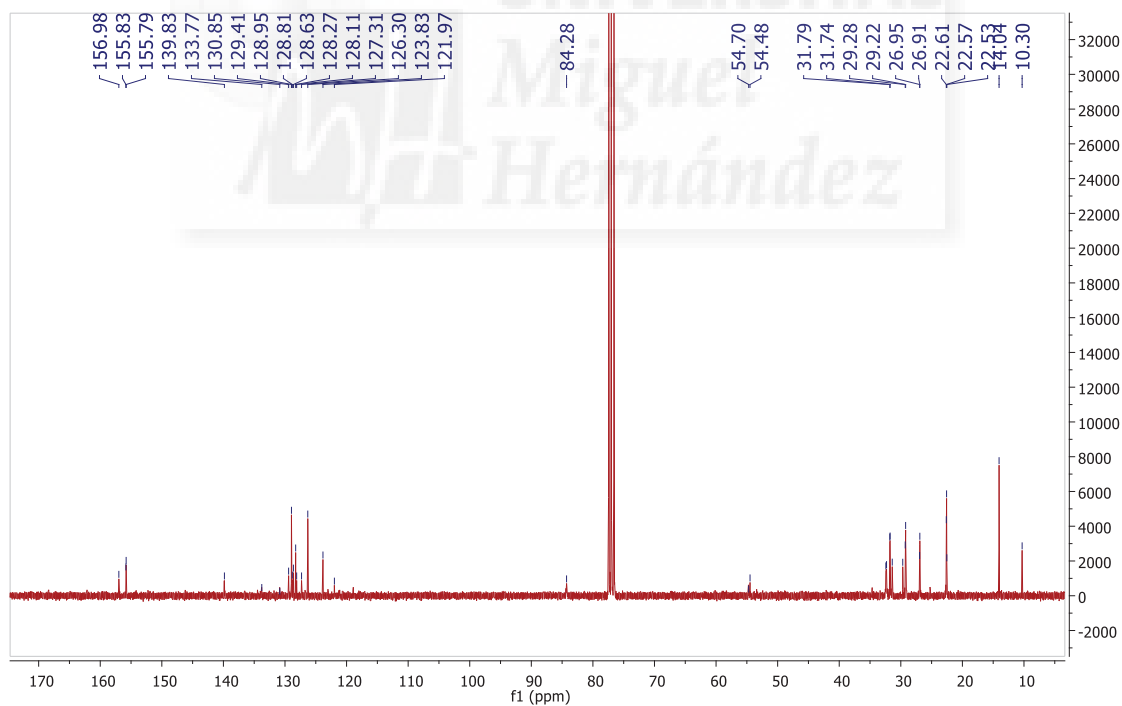
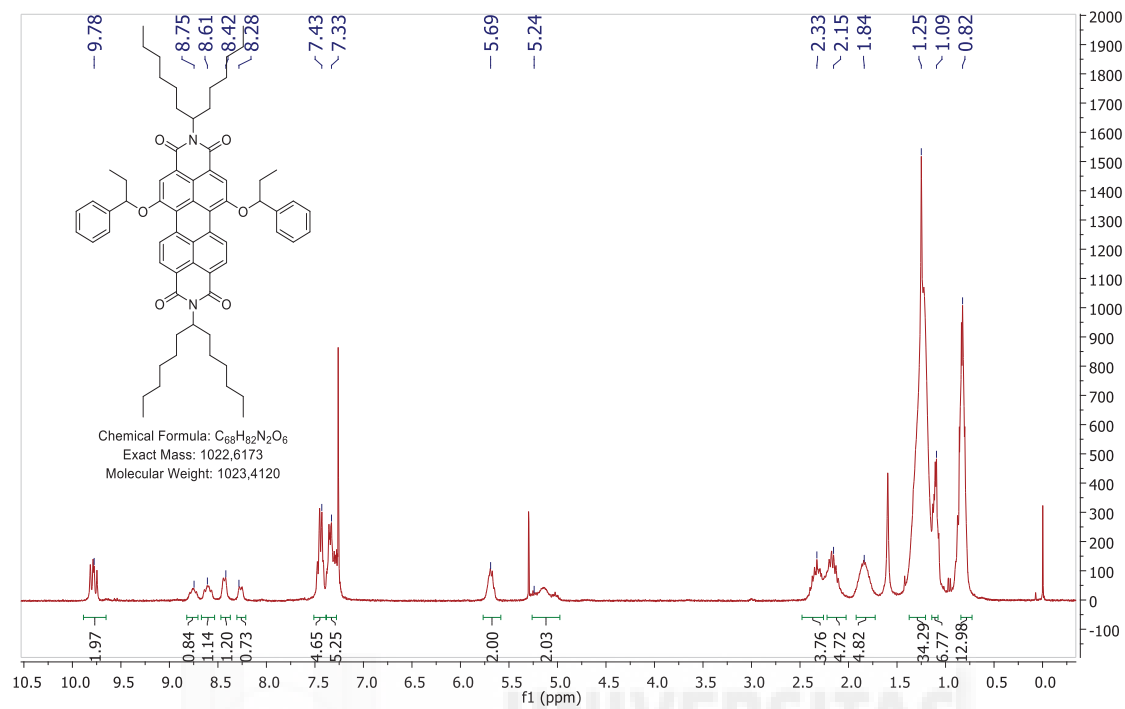
N,N'-di(hexylheptyl)-1,6(7)-didecyloxy-3,4:9,10-perylenetetracarboxydiimide (3g)



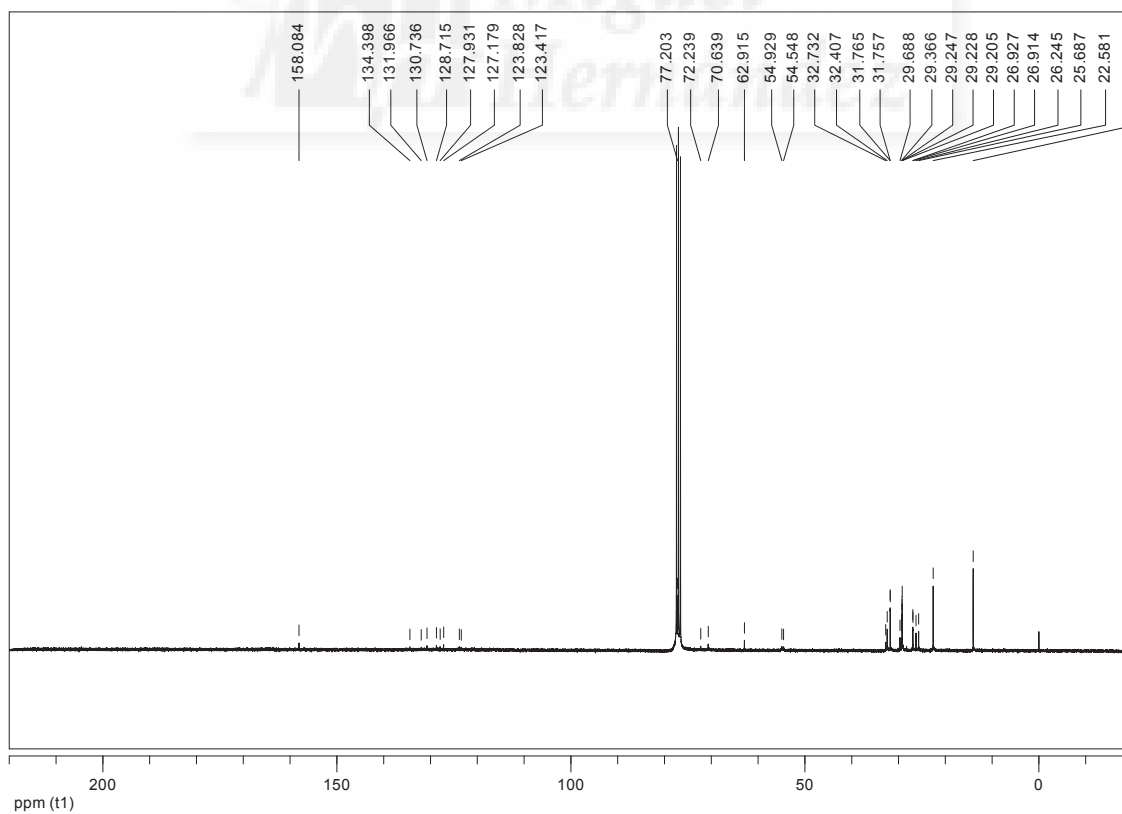
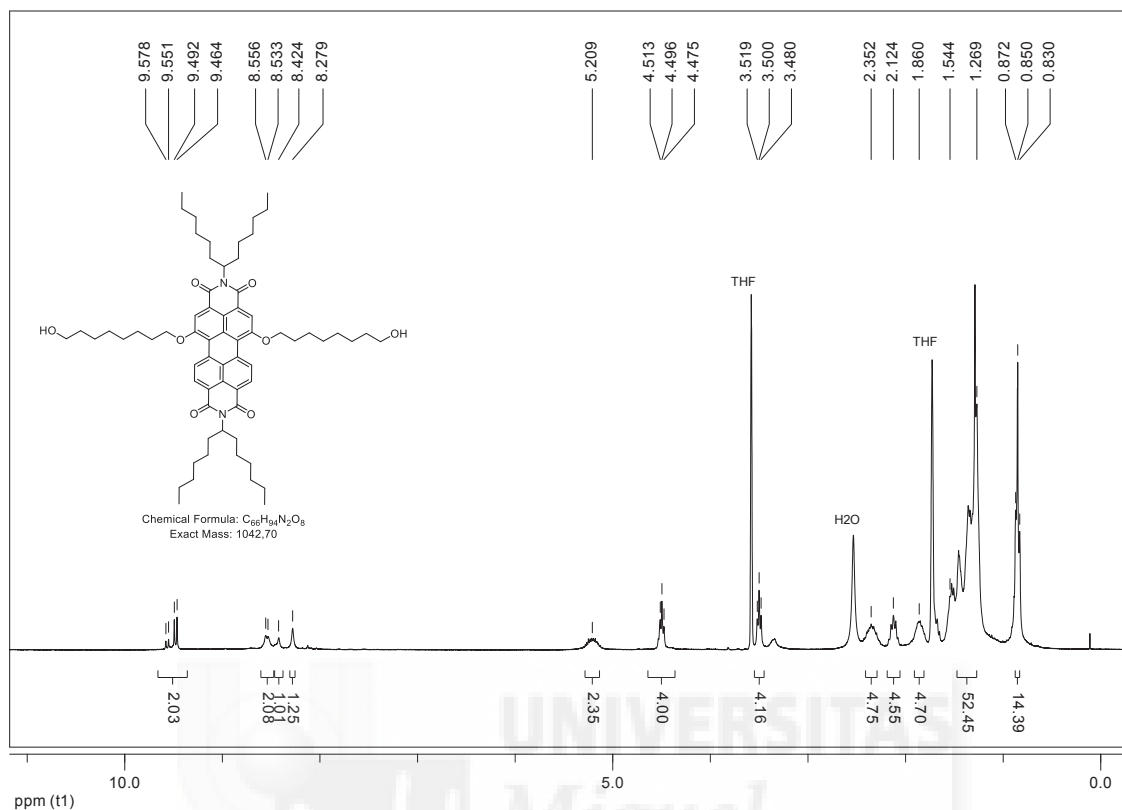
***N,N'*-di(hexylheptyl)-1,6(7)- diphenetoxy-3,4:9,10-perylenetetracarboxydiimide (3i)**



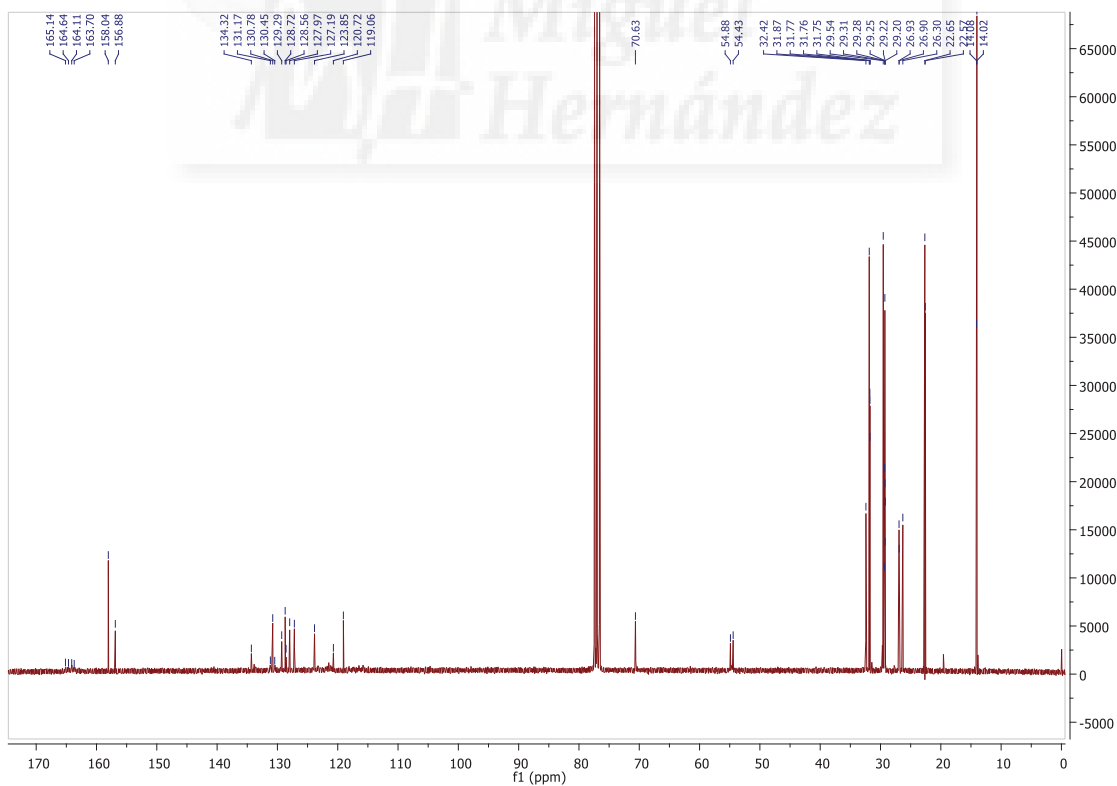
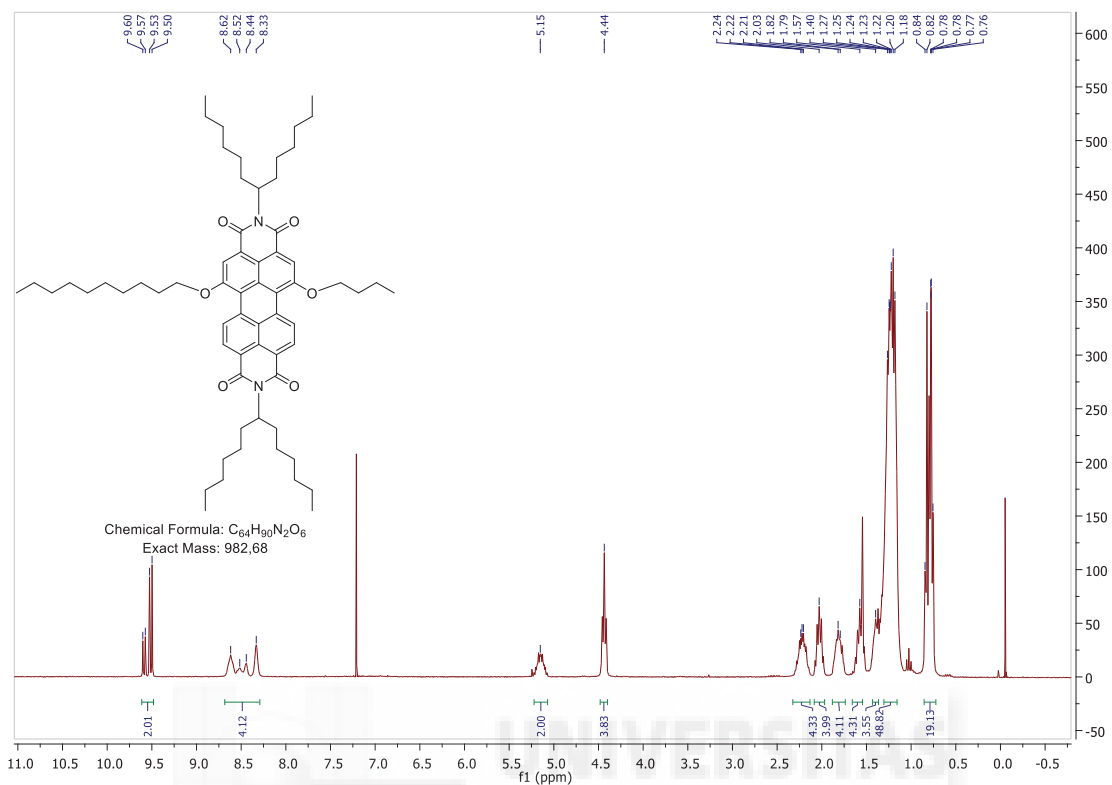
***N,N'*-di-(1'-hexylheptyl)-1,6(7)-di(1'-phenylpropoxy)-3,4:9,10-perylenetetracarboxydiimide (3j)**



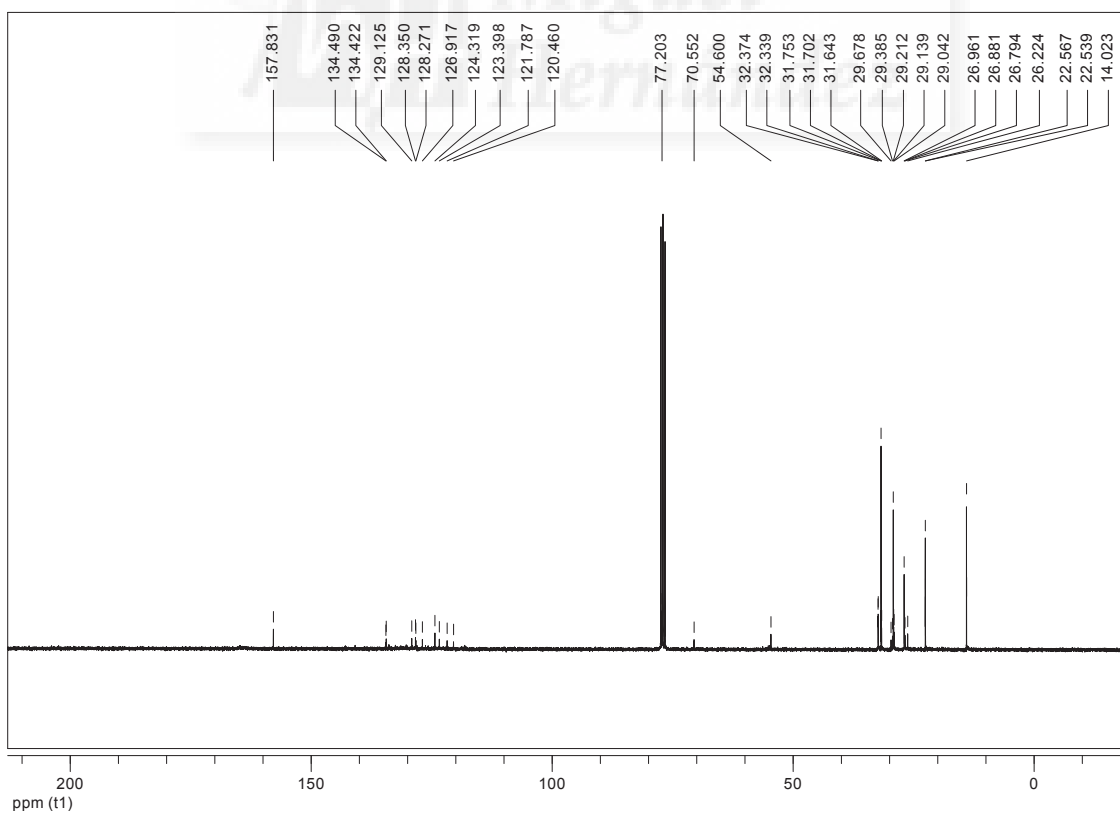
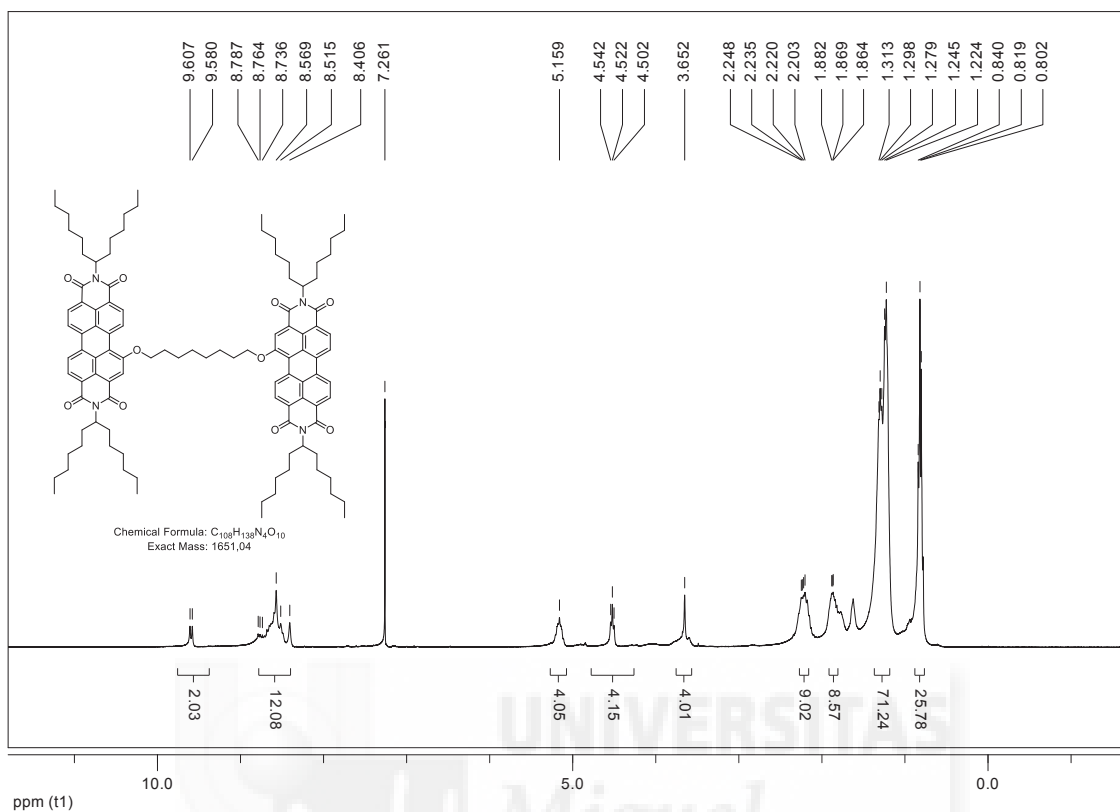
***N,N'*-di(hexylheptyl)-1,6(7)-di-(8'-hydroxyoctyloxy)-3,4:9,10-perylenetetracarboxydiimide (3I)**



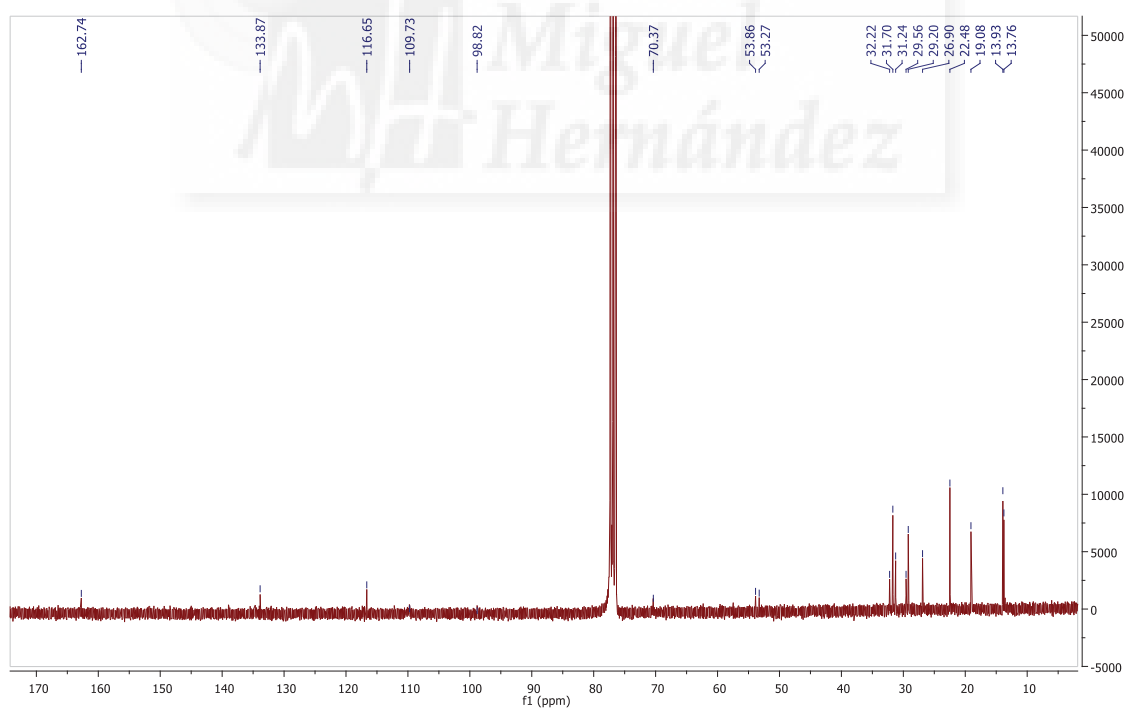
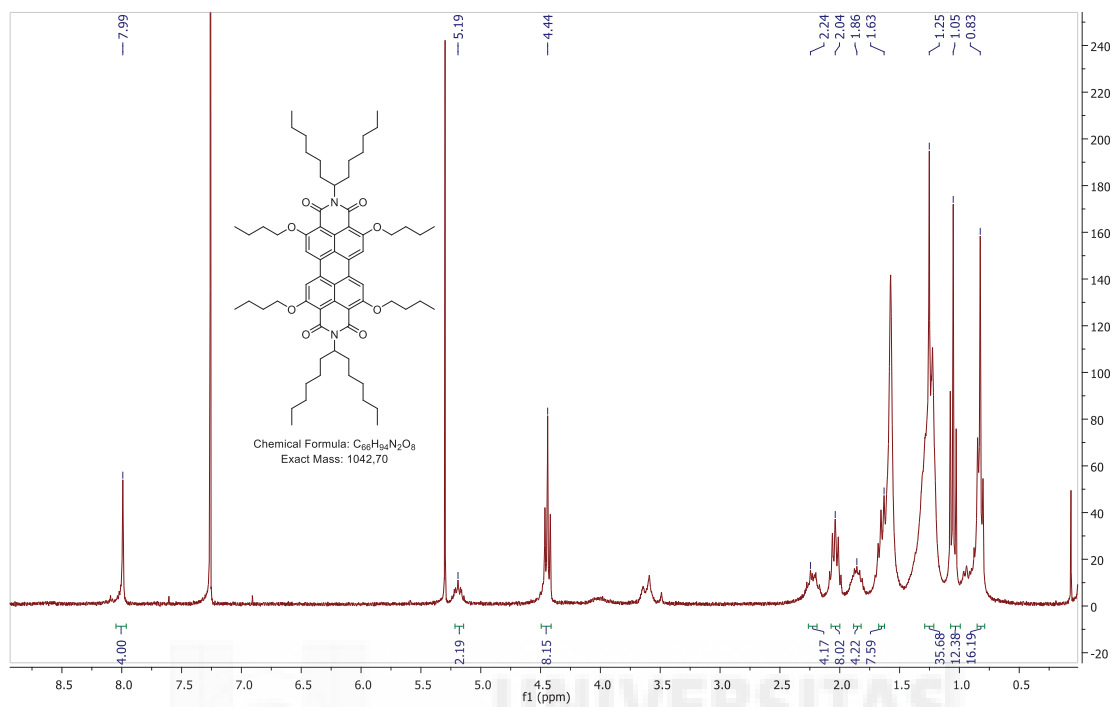
***N,N'*-di(hexylheptyl)-1-butoxy-6(7)-decyloxy-3,4:9,10-perylene-tetracarboxydiimide (4)**



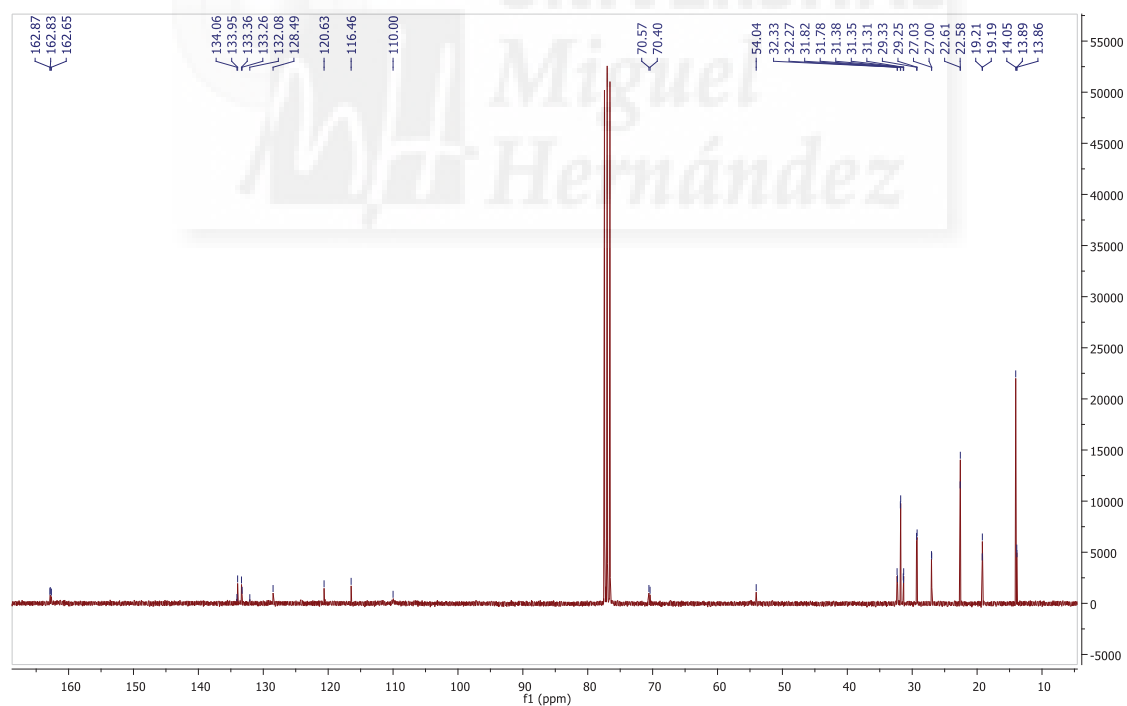
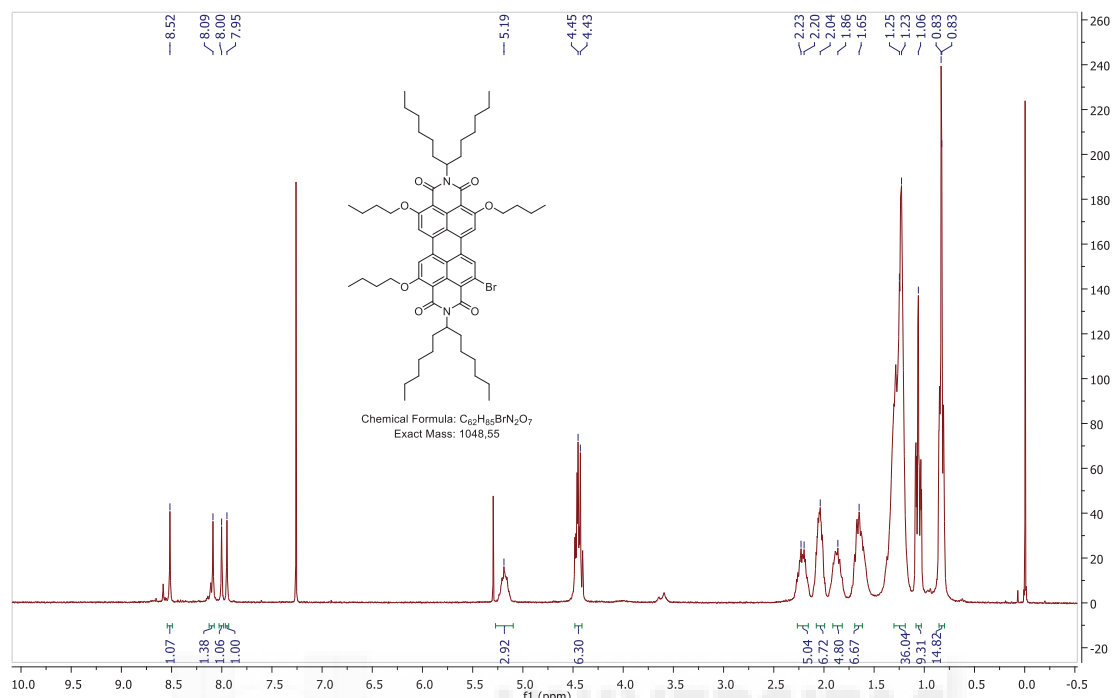
1,8-bis[*N,N'*-di(hexylheptyl)-3',4':9',10'-perylene-tetracarboxydiimide-1'-yloxy]octane
(5)



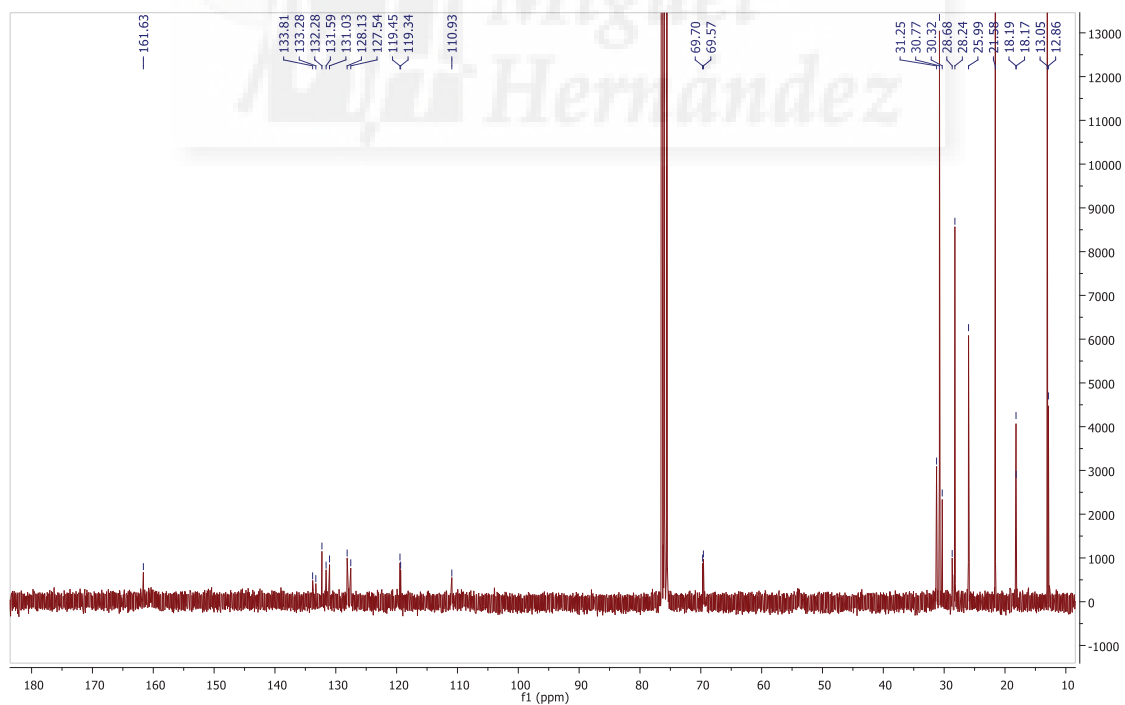
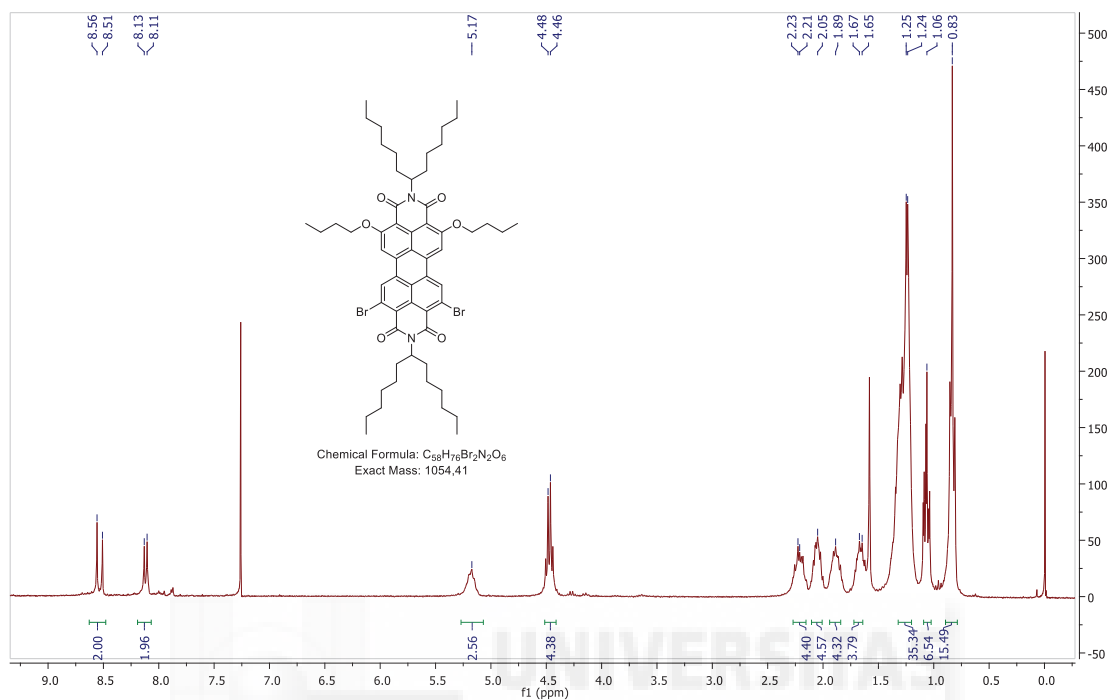
***N,N'*-di(hexylheptyl)-2,5,8,11-tetrabutoxy-3,4:9,10-perylenetetracarboxydiimide (8)**



***N,N'*-di(hexylheptyl)-2-bromo-5,8,11-tributoxy-3,4:9,10-perylenetetracarboxydiimide (9)**



***N,N'*-di(hexylheptyl)-2,5,8,11-dibromodibutoxy-3,4:9,10-perylenetetracarboxydiimide (mixture of isomers) (10)**





Cite this: *Org. Biomol. Chem.*, 2016, **14**, 9375

Received 18th July 2016,
Accepted 2nd September 2016
DOI: 10.1039/c6ob01536k

www.rsc.org/obc

Direct alkylthio-functionalization of unsubstituted perylenediimides†

Nathalie Zink-Lorre, Enrique Font-Sanchis, Ángela Sastre-Santos and Fernando Fernández-Lázaro*

Herein, we report a simple fluoride-mediated reaction for the direct mono- and dialkylthio-functionalization of unsubstituted perylenediimides (PDIs) under very mild conditions. The aromatic substitution reaction offers the possibility to introduce primary, secondary and, even, tertiary alkanethiols either on the 1- or on the 1,6-bay positions of unsubstituted PDIs. 1,6-DialkylthioPDIs show that absorption and fluorescence spectra shifted to the red when compared with the unsubstituted PDI, with Stokes shifts around 70–80 nm.

Introduction

Among all the molecules that are currently under investigation in the search for materials with biological or optoelectronic applications, perylenediimides (PDIs) occupy a privileged position due to the variety of interesting properties they display.¹ PDIs are planar molecules with a strong tendency to stack, which possess high thermal, chemical and photochemical stabilities, and intense absorption in the visible region as well as high fluorescence quantum yields. They also show a strong electron-accepting character and high electron mobility. Moreover, all these properties can be modulated over a wide range by the introduction of appropriate substituents at the imido, bay (positions 1, 6, 7, 12 of the aromatic core) or *ortho* (positions 2, 5, 8, 11 of the aromatic core) positions (Scheme 1). The combination of some or all of these characteristics has led to a great number of studies on the application of PDIs to the preparation of biolabels,² artificial photosynthetic systems,³ field effect transistors,⁴ light-emitting displays,⁵ lasers⁶ or solar cells.⁷ Indeed, in the last few years PDIs have emerged as really effective replacements for fullerene derivatives in bulk heterojunction organic solar cells, giving rise to devices with efficiencies well over 8%.⁸

The preparation of efficient PDIs for such a wide variety of applications requires the fine-tuning of the electronic structure of the aromatic core, which has been mainly accomplished by the introduction of substituents in the bay positions. The synthesis of such derivatives is achieved by halogenation followed

either by nucleophilic displacement or by metal-mediated carbon-carbon coupling (Suzuki, Stille, Sonogashira, *etc.*) on the halogenated PDI. However, this procedure has some intrinsic limitations. First, dihalogenation affords a mixture of monohalogenated and 1,6- and 1,7-dihalogenated compounds. Moreover, the mixture of 1,6 (minor compound) and 1,7 (major compound) isomers can be resolved only in certain cases, even after the introduction of the final substituent.⁹ A second limitation is that it is very difficult to access the 1,6-disubstituted compounds, as the 1,6-dibromoPDI is just a minor by-product. There are only two reports on the direct functionalization of the bay positions of PDIs. The first one is the copper-catalyzed direct amination using secondary amines, which yields mono- and 1,6-disubstituted PDIs.¹⁰ The second one is the metal-free, fluoride-mediated direct alkoxylation, which also allows the preparation of mono- and 1,6-disubstituted PDIs, in this case the 1,7-disubstituted compound being the minor by-product.¹¹ In this contribution, we describe the extension of the fluoride-mediated direct functionalization of PDIs to the introduction of alkylthio substituents, even the sterically hindered ones which might be of interest for some applications like in organic photovoltaics.

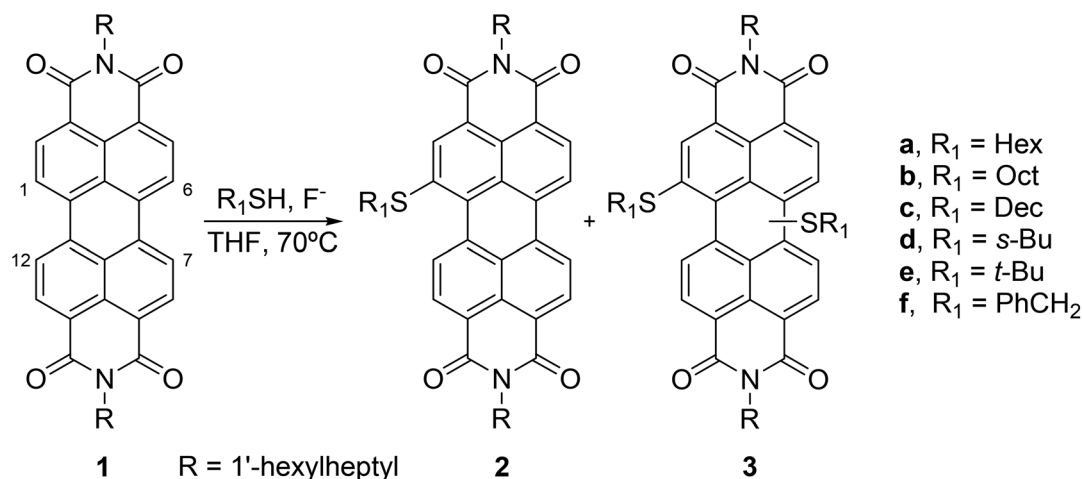
Results and discussion

Aliphatic thiols react with PDIs in the presence of fluoride anions yielding a mixture of monoalkylthio- and dialkylthio-perylenediimides, whose composition can be varied as a function of the reaction conditions (Scheme 1). In order to study the reaction and to compare the results with the above-mentioned alkoxylation reaction, we decided to use the *N,N'*-bis(hexylheptyl)perylenediimide **1** as the PDI substrate. Hexanethiol was selected as reagent for the initial screening

Área de Química Orgánica, Instituto de Bioingeniería, Universidad Miguel Hernández de Elche, Avda. de la Universidad s/n, Elche 03202, Spain.

E-mail: fdofdez@umh.es

† Electronic supplementary information (ESI) available: Copies of spectra for all the compounds. See DOI: 10.1039/c6ob01536k



Scheme 1 Alkylthio-functionalization of PDIs.

due to its moderately high boiling point. At this point, we took a look at the alkoxylation reaction,¹¹ where the best results on the monoalkoxylated compound were obtained using 2.4 equivalents of TBAF (1 M solution in THF) as the fluoride source, 4 equivalents of alcohol and 0.3 mL of THF. Thus, we established these conditions as our starting point to study the present reaction (Table 1).

Using the same conditions as in the alkoxylation reaction led to discouraging results (entry 1). Then, we studied the effect of the solvent (entries 1–4), and noticed that THF gave the best results. DMF and hexane showed problems to dissolve the reaction mixture. Next, we analyzed the role of the

Table 1 Reaction of *N,N'*-bis(hexylheptyl)perylene-3,9,10,16-tetracarboxylic diimide with *n*-hexanethiol: selection of conditions for monosubstitution

Entry ^a	F ^{-b} (mmol)	Solvent (mL)	mmol <i>n</i> -HexSH	Yield 2a ^c (%)	Yield 3a ^c (%)
1	TBAF (0.24)	THF (0.3)	0.4	14	1
2	TBAF (0.24)	DMF (0.3)	0.4	4	0
3	TBAF (0.24)	Hexane (0.3)	0.4	3	1
4	TBAF (0.24)	CH ₂ Cl ₂ (0.3) ^d	0.4	15	2
5	CsF (0.24)	THF (0.3)	0.4	33	20
6	18-Crown-6 (0.96)	THF (0.3)	0.4	25	6
	CsF (0.40)				
7	18-Crown-6 (1.60)	THF (0.3)	0.4	48	30
	KF (0.24)				
8	18-Crown-6 (0.48)	THF (2)	0.4	18	5
	KF (0.24)				
9	18-Crown-6 (0.48)	THF (0.3)	0.24	46	20
	KF (0.24)				
10 ^e	18-Crown-6 (0.48)	THF (0.3)	0.4	35	25
	KF (0.24)				
11 ^f	18-Crown-6 (0.48)	THF (0.3)	0.4	41	20
	KF (0.24)				
12 ^g	18-Crown-6 (0.48)	THF (0.3)	0.4	30	12
	KF (0.24)				

^a Reagents and conditions: PDI **1** (0.1 mmol), *n*-HexSH, F⁻, solvent, Ar, 70 °C, 24 h. ^b TBAF from a 1 M solution in THF. ^c Yield of isolated, purified products. ^d Heated to 40 °C. ^e Reaction time: 18 h. ^f Reaction time: 12 h. ^g Reaction time: 4 h.

fluoride source (entries 1 and 5–7). In our previous studies,¹¹ we realized that different fluorides (TBAF, KF and CsF) led to quite different yields of substituted PDIs, pointing out to a non-innocent role of the cation. Thus, we investigated the three abovementioned common fluorides, adding 18-crown-6 in the case of alkaline fluorides to ensure their complete solubilization. In the present study, the couple potassium fluoride/18-crown-6 gave the best results: 48% of **2a**, thus suggesting a possible potassium–sulfur stabilizing interaction.

Increasing the amount of the solvent (entry 8) led to plummeting of the yield, while the reduction of the amount of thiol (entry 9) led to a much softer drop. At this point, it was clear to us that the reaction yielded always a mixture of mono- and disubstituted PDIs, so we tried to stop the reaction at shorter reaction times to see whether it was possible to obtain a higher **2a/3a** ratio (entries 10–12), but, disappointingly, the reaction has no selectivity, and the disubstituted compound is formed from the very beginning (entry 12). We think that the best conditions to prepare **2a** are those of entry 11, referred to as method A from now on. Under these conditions, the compound is obtained with an acceptable 41% yield, and the by-product represents only half of that quantity.

In the next step, we concentrated on the preparation of di-substituted PDIs taking as a model to start, once again, the alkoxylation reaction,¹¹ where the best results were obtained using 4.8 equivalents of TBAF (1 M solution in THF) as the fluoride source, 12 equivalents of alcohol and 2 mL of THF (Table 2). In the present reaction, however, the higher yield of **3a** was obtained using 3.6 equivalents of fluoride (entries 1–4) in THF (entries 5–8). It is interesting to mention that using DMF and hexane led to problems of solubility. Afterwards, we examined the fluoride source and found that cesium and potassium fluorides gave a similar yield of **3a**, but the latter also gave a higher amount of **2a** (entries 9 and 10). Finally, increasing the ratio of thiol afforded an impressive 82% of **3a** (entries 12 and 13).

With these results in hand, we decided to explore the use of different thiols. In order to prepare monosubstituted PDIs we

Table 2 Reaction of *N,N'*-bis(hexylheptyl)perylene-diimide with *n*-hexanethiol: selection of conditions for disubstitution

Entry ^a	F ^{-b} (mmol)	Solvent	mmol <i>n</i> -HexSH	Yield 2a ^c (%)	Yield 3a ^c (%)
1	TBAF (0.24)	THF	1.2	25	5
2	TBAF (0.36)	THF	1.2	22	30
3	TBAF (0.48)	THF	1.2	28	0
4	TBAF (0.60)	THF	1.2	25	1
5	TBAF (0.36)	CH ₂ Cl ₂ ^d	1.2	28	1
6	TBAF (0.36)	Toluene	1.2	19	22
7	TBAF (0.36)	Hexane	1.2	18	23
8	TBAF (0.36)	DMF	1.2	20	0
9	CsF (0.36)	THF	1.2	32	35
10	18-Crown-6 (1.44) KF (0.36)	THF	1.2	40	35
11 ^e	18-Crown-6 (0.72) KF (0.36)	THF	1.2	40	46
12	18-Crown-6 (0.72) KF (0.36)	THF	1.4	15	82
13	18-Crown-6 (0.72) KF (0.36)	THF	1.6	35	47

^a Reagents and conditions: PDI **1** (0.1 mmol), *n*-HexSH, F⁻, solvent (2 mL), Ar, 70 °C, 24 h. ^b TBAF from a 1 M solution in THF. ^c Yield of isolated, purified products. ^d Heated to 40 °C. ^e Reaction time: 48 h.

employed the best conditions obtained for the preparation of **2a**, namely 4 equivalents of thiol, 2.4 equivalents of potassium fluoride, 4.8 equivalents of 18-crown-6, 0.3 mL of THF, 70 °C and 12 h (Table 3). The reaction proceeded with moderate yields (40–43%) for primary thiols (entries 1–3 and 6), that decreased as we moved to secondary (33%, entry 4) and tertiary (9%, entry 5) thiols. However, it must be strongly remarked that the reaction took place with *t*-butylthiol, yielding the mono- and the di-substituted PDIs, which is a huge difference with respect to the alkoxylation reaction, where the reaction with *t*-butanol did not work. To the best of our knowledge, this is the first time that *t*-butyl-heteroatom groups are introduced in the bay positions of a PDI. On the other hand, we were unable to carry out the reaction with thiophenols and with sodium sulfide. The reaction did not proceed in the presence of ethane-1,2-dithiol.

Then, we moved to study the disubstitution process, which seemed to be the most promising aspect of the

Table 3 Reaction of monosubstitution of *N,N'*-bis(hexylheptyl)perylene-diimide with different thiols

Entry ^a	RSH	Yield 2 ^b (%)	Yield 3 ^b (%)
1	HexSH (a)	41	20
2	<i>n</i> -OctSH (b)	43	10
3	<i>n</i> -DecSH (c)	40	30
4	<i>s</i> -BuSH (d)	33	27
5	<i>t</i> -BuSH (e)	9	13
6	PhCH ₂ SH (f)	30	10
7	<i>p</i> -MeC ₆ H ₄ SH	—	—
8	HSC ₂ H ₄ SH	—	—
9	Na ₂ S	—	—

^a Reagents and conditions, method A: PDI **1** (0.1 mmol), RSH (0.4 mmol), KF (0.24 mmol), 18-crown-6 (0.48 mmol), THF (0.3 mL), Ar, 70 °C, 12 h. ^b Yield of isolated, purified products.

reaction. The conditions selected were 14 equivalents of thiol, 3.6 equivalents of potassium fluoride, 7.2 equivalents of 18-crown-6, 2 mL of THF, Ar, 70 °C and 24 h (Table 4). The reaction gave moderate to good yields (62–82%) for primary thiols. Even more interesting is the fact that the (1,6) isomer is the most abundant one in the mixture (75–86%) and it is isolable. The protons in the bay area of the 1,6-disubstituted PDI are slightly downfield shifted with respect to the protons of the 1,7-isomer (see the ESI, S2[†]), allowing the identification of the isomers. Thus, the reaction of alkanethiols with PDIs in the presence of fluoride anions is a practical method for the preparation in one step of 1,6-dialkylthioperylene-diimides.

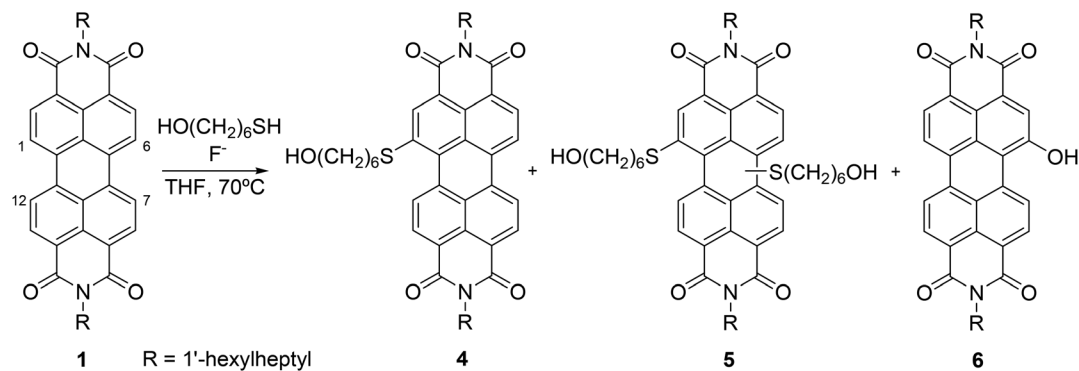
Increasing the steric hindrance led to a drop in the yields (entries 4–6), but as in the monosubstitution process, it was possible to prepare the di-*t*-butylthioperylene-diimide. Moreover, the (1,6) isomer was isolated in a 22% overall yield (81% of the mixture **3e**). Unfortunately, isomeric mixtures **3d** and **3f** could neither be resolved, nor could their isomer ratios be estimated, because the characteristic NMR signals were overlapping. As in the case of monosubstitution (Table 3), thiophenols did not react under these conditions (entry 8).

Then, we focused on the competition between thiols and alcohols. Thus, we reacted PDI **1** with 2-mercaptoethanol in the presence of TBAF, but after 3 days no reaction took place. This result might be attributed to the proximity of both functional groups in accordance with the case of ethanedithiol (Table 3, entry 8), so we decided to try with 6-mercaptohexan-1-ol (Scheme 2). The reaction of the latter with **1** in the presence of 2.4 equivalents of KF (method A) yielded 18% of **4** and 5% of the isomeric mixture **5**. When the reaction was carried out in the presence of TBAF instead of KF, 6% of **4** and 13% of **6** were obtained. The formation of the hydroxy-substituted PDI was explained by the water content of the TBAF. The chemical structure of compounds **4** and **5** was confirmed by the chemical shift of hydrogens on position 12 (for PDI **4**) and on positions 7 (**6**) and 12 (for PDI **5**), which appear at 8.91 ppm, a typical value for RS-substituted PDIs (in RO-substituted PDIs δ is higher than 9 ppm).

Table 4 Reaction of disubstitution of *N,N'*-bis(hexylheptyl)perylene-diimide with different thiols

Entry ^a	RSH	Yield 2 ^b (%)	Yield 3 ^b (%)	(1,6)-3 ^c (%)	(1,7)-3 ^c (%)
1	HexSH (a)	15	82	80	20
2	<i>n</i> -OctSH (b)	20	71	75	25
3	<i>n</i> -DecSH (c)	25	62	86	14
4	<i>s</i> -BuSH (d)	20	10	—	—
5 ^d	<i>s</i> -BuSH (d)	50	20	—	—
6	<i>t</i> -BuSH (e)	20	27	81	19
7	PhCH ₂ SH (f)	20	20	—	—
8	<i>p</i> -MeC ₆ H ₄ SH	—	—	—	—

^a Reagents and conditions, method B: PDI **1** (0.1 mmol), RSH (1.4 mmol), KF (0.36 mmol), 18-crown-6 (0.72 mmol), THF (2 mL), Ar, 70 °C, 24 h. ^b Yield of isolated, purified products. ^c Yield of isolated isomers. ^d Reaction time: 72 h.

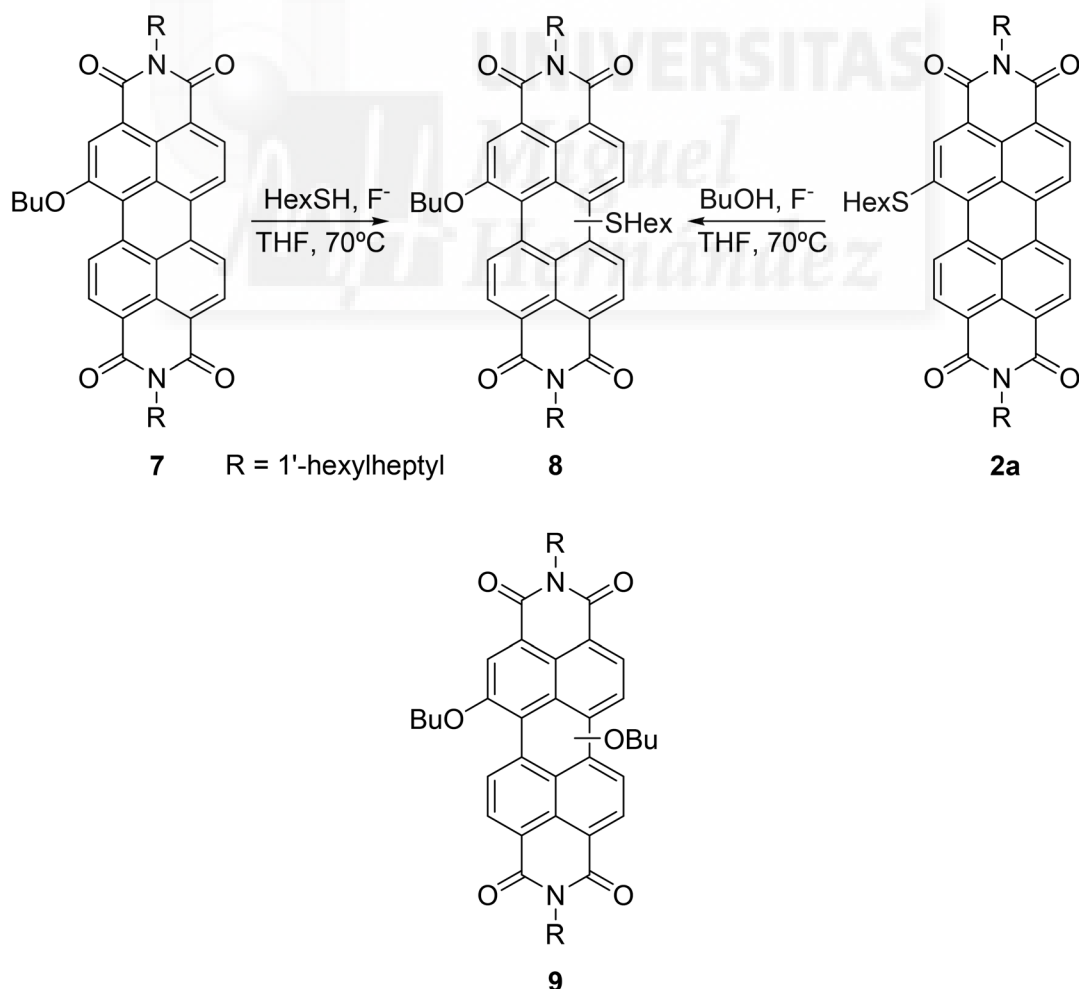


Scheme 2 RSH–ROH competition experiment.

On the other hand, the reaction of **1** and mercaptohexanol under method B conditions (3.6 equiv. of KF) gave, after 24 h, 38% of **4** and 34% of **5**. When the mixture was allowed to react for 72 h the yields increased to 23% of **4** and 72% of **5**. Then, we tried the best conditions for dialkoxy substitution (4.8 equiv. of TBAF and 12 equiv. of ROH),¹¹ but we obtained 14%

of **4** and 4% of **6**. As a conclusion for these competition experiments, we can say that thiols are more reactive than alcohols independent of the fluoride source employed.

Finally, we considered the possibility of preparing mixed alkoxy–alkylthioPDIs (Scheme 3). Thus, we reacted PDI **7** with 14 equiv. of HexSH in the presence of 3.6 equiv. of KF obtain-



Scheme 3 Synthesis of alkythio–alkoxyPDIs. Structure of 1,6(7)-dibutoxyPDI **9**.

ing 10% of PDI **8**. Surprisingly, the reaction of PDI **2a** with 14 equiv. of BuOH in the presence of 3.6 equiv. of TBAF yielded 28% of **8**. Although the competition studies demonstrated that thiols are more reactive than alcohols, in this case, we obtained a higher yield in the alkoxylation reaction. We believe that the presence of a SR group on the PDI skeleton increases the reactivity of the latter towards this reaction. This hypothesis is in accordance with the rapid formation of disubstituted PDIs (Table 1, entry 12), making virtually impossible to obtain high yields of monosubstituted PDIs.

Scheme 4 shows the proposed radical mechanism. Recently it has been described that different PDIs, including PDI **1**, suffer a thermally induced one-electron reduction by the fluoride ion to yield the PDI radical anion and that THF is one of the best solvents for this process.¹² Moreover, radical mechanisms have also been proposed in other reactions involving unsubstituted^{10,11} or halogenated PDIs.¹³ Thus, it is expected that PDI **1** undergoes a thermal electron transfer from the fluoride ion to generate the PDI radical anion, which combines with an alkylthiyl radical. The aromaticity of the compound is recovered after hydride loss in a similar way to that proposed elsewhere.¹⁴ With this mechanism in hand, it may be possible to explain the need for an adequate ratio of reactants (a large excess of a given reagent is detrimental to the yield, *vide supra*) and the lack of the reactivity of thiophenols (as they are deprotonated by the fluoride ion, thus precluding the formation of the thiophenoxy radical) and the sulfide ion (which also cannot generate the corresponding radical). Finally, the lack of the reactivity of ethane-1,2-dithiol and 2-mercaptoethanol may be attributed to an intramolecular stabilization of the radical due to the formation of a 5-membered intermediate.

As mentioned earlier, the potential applications of PDIs arise from their properties, among which the intense light absorption and fluorescence are to be highlighted. Fig. 1 displays the UV-vis spectra of the unsubstituted PDI **1**, 1-hexylthioPDI **2a** and 1,6-dihexylthioPDI **3a**. There is a noteworthy bathochromic displacement of the absorption maxima as the number of RS-groups increases due to their electron-donating character. Thus, the maximum moves from 526 nm in **1**,^{1b} to 543 nm in **2a** and 565 nm in **3a** (see the Experimental

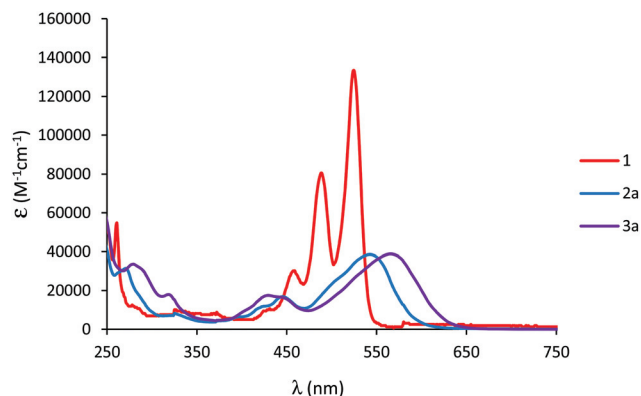


Fig. 1 UV-vis spectra of **1**, **2a** and **3a** in CH₂Cl₂.

section). However, this is accompanied by a drop in the molar extinction coefficient ($\log \epsilon$ diminishes from 5.2 in **1** to 4.6 in **3a**).

Fig. 2 compares the UV-vis spectra of the unsubstituted PDI **1**, 1,6-dihexylthioPDI **3a** and 1,6(7)-dibutoxyPDI **9**.¹¹ The main difference between **3a** and **9** lies in the lower ϵ value for the latter.

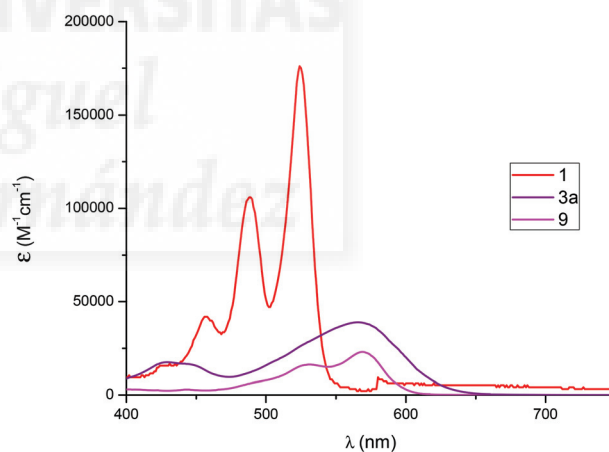
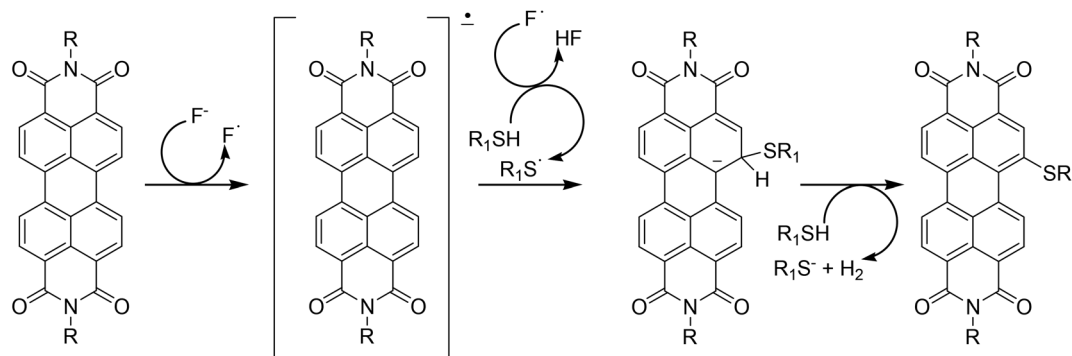


Fig. 2 UV-vis spectra of **1**, **3a** and **9** in CH₂Cl₂.



Scheme 4 The proposed mechanism.

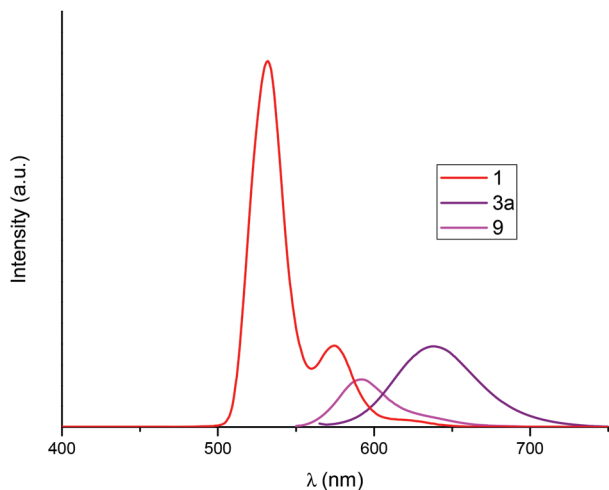


Fig. 3 Fluorescence spectra of **1**, **3a** and **9** in CH_2Cl_2 .

On the other hand, large differences can be seen when the fluorescence spectra of **1**, **3a** and **9** are compared (Fig. 3). Thus, the emission wavelength varies from 533 nm in **1**, to 591 nm in **9** and to 638 nm in **3a**. Moreover, the Stokes shift increases from 7 nm in **1**, to 22 nm in **9** and 73 nm in **3a**.

Conclusions

In summary, we have developed a simple and direct method for the 1,6-dialkylthio-functionalization of unsubstituted PDIs under very mild and metal-free conditions. The reaction proceeds smoothly with primary alkanethiols and, although secondary and tertiary thiols lead to lower yields, we were able to prepare 1,6-di-*t*-butylthioPDI in 22%. This is the first time that *t*-butyl-heteroatom groups are introduced in the bay positions of a PDI. Finally, 1,6-dialkylthioPDIs show that absorption and fluorescence spectra shifted to the red when compared with the unsubstituted PDI, with Stokes shifts around 70–80 nm.

Experimental section

General information

All chemicals were of reagent grade, purchased from commercial sources, and used as received, unless otherwise specified. Column chromatography was performed with silica gel 60 Å (particle size 40–63 μm). TLC plates coated with SiO_2 60F254 were visualized by UV light. NMR spectra were measured with a 300 MHz Bruker AC-300. UV-vis spectra were recorded with a Thermo Spectronic Helios Gamma spectrophotometer and IR spectra with a Fourier Transform Thermo Nicolet IR 200 spectrophotometer. Fluorescence emission spectra were recorded on a Perkin Elmer LS55 spectrofluorometer and fluorescence quantum yields were calculated using PDI **1** as the standard ($\Phi_f = 1$).^{1b} Mass spectra were obtained using a Bruker Microflex matrix-assisted laser desorption/ionization time of flight (MALDI-TOF).

General procedure for the synthesis of 1-alkylthioperylene-3,4:9,10-tetracarboxydiimide (method A)

The thiol (0.4 mmol), KF (0.24 mmol) and 18-crown-6 (0.48 mmol) were added to a solution of perylene-3,4:9,10-tetracarboxydiimide (0.1 mmol) in dry THF (0.3 mL) in a cone-shaped flask. The reaction mixture was refluxed for 12 hours under an argon atmosphere and, after cooling, it was extracted with dichloromethane. The organic layer was dried over anhydrous sodium sulfate, filtered and evaporated. Separation from the disubstituted compound (**3**) was carried out by silica gel column chromatography using toluene as an eluent.

***N,N'*-Di-(1'-hexylheptyl)-1-hexylthioperylene-3,4:9,10-tetracarboxydiimide (2a)**. Yield: 41%. ¹H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ 0.82 (m, 15H), 1.26 (br, 36H), 1.29 (m, 2H), 1.72 (m, 2H), 1.86 (m, 4H), 2.25 (m, 4H), 3.25 (t, 2H), 5.20 (m, 2H), 8.62 (m, 6H), 8.94 (d, 1H) ppm. ¹³C NMR (75 MHz, CDCl_3): δ 13.90, 14.01, 22.38, 22.56, 26.91, 26.92, 28.36, 28.53, 29.19, 29.21, 31.22, 31.74, 32.37, 36.18, 54.66, 54.81, 122.34, 122.71, 123.06, 123.46, 126.50, 127.06, 127.77, 128.91, 129.17, 130.45, 131.22, 132.69, 133.34, 133.96, 134.19, 139.82, 163.51, 164.52 ppm. MS MALDI-TOF: *m/z* calcd for $\text{C}_{56}\text{H}_{74}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}$ [M]⁺. 870.5363, found 870.5351. IR (KBr): ν 2955, 2920, 2856, 1689, 1660, 1578, 1450, 1391, 1327, 8142, 738 cm^{-1} . UV-vis (CH_2Cl_2): $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ (log ϵ) 445 (4.2), 543 (4.6). Fluorescence (CH_2Cl_2): $\lambda_{\text{em}} = 622$ nm ($\lambda_{\text{exc}} = 540$ nm), $\Phi_f = 0.045$.

***N,N'*-Di-(1'-hexylheptyl)-1-octylthioperylene-3,4:9,10-tetracarboxydiimide (2b)**. Yield: 43%. ¹H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ 0.82 (m, 15H), 1.25 (br, 40H), 1.46 (m, 2H), 1.72 (m, 2H), 1.87 (m, 4H), 2.24 (m, 4H), 3.25 (t, 2H), 5.18 (m, 2H), 8.64 (m, 6H), 8.96 (d, 1H) ppm. ¹³C NMR (75 MHz, CDCl_3): δ 14.02, 22.57, 26.91, 28.40, 28.85, 29.02, 29.03, 29.19, 29.22, 31.70, 31.74, 31.75, 32.39, 36.24, 54.68, 122.39, 123.52, 126.54, 127.11, 127.82, 128.94, 129.23, 130.55, 131.28, 132.79, 133.41, 134.03, 134.23, 139.87, 163.59, 164.58 ppm. MS MALDI-TOF: *m/z* calcd for $\text{C}_{58}\text{H}_{78}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}$ [M]⁺. 898.5676, found 898.5658. IR (KBr): ν 2926, 2862, 1706, 1654, 1590, 1456, 1415, 1345, 1246, 802, 750 cm^{-1} . UV-vis (CH_2Cl_2): $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ (log ϵ): 445 (4.1), 543 (4.5). Fluorescence (CH_2Cl_2): $\lambda_{\text{em}} = 616$ nm ($\lambda_{\text{exc}} = 540$ nm), $\Phi_f = 0.07$.

***N,N'*-Di-(1'-hexylheptyl)-1-decylthioperylene-3,4:9,10-tetracarboxydiimide (2c)**. Yield: 40%. ¹H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ 0.82 (m, 15H), 1.23 (br, 44H), 1.43 (m, 2H), 1.73 (m, 2H), 1.87 (m, 4H), 2.25 (m, 4H), 3.25 (t, 2H), 5.20 (m, 2H), 8.61 (m, 6H), 8.95 (d, 1H) ppm. ¹³C NMR (75 MHz, CDCl_3): δ 14.01, 14.05, 22.56, 22.61, 26.91, 26.92, 28.39, 28.85, 29.07, 29.19, 29.21, 29.22, 29.36, 29.44, 31.74, 31.81, 32.37, 36.20, 54.66, 122.32, 123.44, 126.48, 127.04, 127.75, 128.89, 129.16, 130.42, 131.28, 133.31, 133.94, 134.17, 139.86, 163.51, 164.61 ppm. MS MALDI-TOF: *m/z* calcd for $\text{C}_{60}\text{H}_{82}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}$ [M]⁺. 926.5989, found 926.5988. IR (KBr): ν 2961, 2961, 2926, 2850, 1689, 1660, 1601, 1456, 1391, 1339, 1240, 802, 738 cm^{-1} . UV-vis (CH_2Cl_2): $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ (log ϵ): 446 (4.3), 542 (4.7). Fluorescence (CH_2Cl_2): $\lambda_{\text{em}} = 622$ nm ($\lambda_{\text{exc}} = 541$ nm), $\Phi_f = 0.06$.

***N,N'*-Di-(1'-hexylheptyl)-1-*s*-butylthioperylene-3,4:9,10-tetracarboxydiimide (2d)**. Yield: 33%. ¹H NMR (300 MHz,

CDCl₃): δ 0.82 (m, 12H), 1.04 (t, 3H), 1.27 (br, 32H), 1.61 (m, 3H), 1.73 (m, 1H), 1.86 (m, 4H), 2.25 (m, 4H), 3.66 (m, 2H), 5.20 (m, 2H), 8.65–8.82 (m, 6H), 8.99 (d, 1H) ppm. ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 11.44, 14.02, 20.47, 22.56, 22.57, 26.91, 29.18, 29.22, 29.41, 29.54, 29.60, 31.74, 31.75, 32.38, 47.04, 54.68, 63.10, 122.45, 123.48, 126.80, 127.11, 127.96, 128.89, 129.79, 130.39, 131.19, 133.52, 134.00, 138.67, 163.63, 164.56 ppm. MS MALDI-TOF: m/z calcd for C₅₄H₇₀N₂O₄S [M]⁺. 842.5056, found 842.5041. IR (KBr): ν 2921, 2851, 1695, 1662, 1589, 1462, 1397, 1343, 1241, 1070, 808, 747 cm⁻¹. UV-vis (CH₂Cl₂): λ_{max} /nm (log ϵ): 450 (4.0), 535 (4.4). Fluorescence (CH₂Cl₂): λ_{em} = 620 nm (λ_{exc} = 535 nm), Φ_{f} = 0.04.

N,N'-Di-(1'-hexylheptyl)-1-*t*-butylthioperylene-3,4:9,10-tetracarboxydiimide (2e). Yield: 9%. ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 0.82 (m, 12H), 1.24 (br, 41H), 1.87 (m, 4H), 2.24 (m, 4H), 5.18 (m, 2H), 8.65 (m, 5H), 8.96 (s, 1H), 9.80 (d, 1H) ppm. ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 14.02, 22.55, 22.57, 26.93, 29.17, 29.21, 29.68, 31.14, 31.74, 32.40, 51.52, 54.74, 122.82, 123.37, 127.16, 128.05, 128.47, 128.78, 130.89, 131.20, 131.88, 133.85, 134.30, 163.66, 164.32 ppm. MS MALDI-TOF: m/z calcd for C₅₄H₇₀N₂O₄S [M]⁺. 842.5056, found 842.5039. IR (KBr): ν 2926, 2862, 1701, 1660, 1578, 1461, 1397, 1333, 1251, 808, 750 cm⁻¹. UV-vis (CH₂Cl₂): λ_{max} /nm (log ϵ): 496 (4.4), 530 (4.6). Fluorescence (CH₂Cl₂): λ_{em} = 573 nm (λ_{exc} = 530 nm), Φ_{f} = 0.18.

N,N'-Di-(1'-hexylheptyl)-1-benzylthioperylene-3,4:9,10-tetracarboxydiimide (2f). Yield: 30%. ¹H NMR (300 MHz, CD₂Cl₂): δ 0.83 (t, 12H), 1.24 (br, 32H), 1.87 (m, 4H), 2.24 (m, 4H), 4.47 (s, 2H), 5.19 (m, 2H), 7.23 (m, 3H), 7.34 (d, 2H), 8.64 (m, 6H), 8.88 (m, 2H) ppm. ¹³C NMR (75 MHz, CD₂Cl₂): δ 14.23, 14.24, 23.02, 27.33, 29.66, 32.22, 32.78, 41.37, 122.89, 123.91, 127.16, 127.36, 128.15, 129.04, 129.26, 129.70, 129.76, 133.56, 133.76, 134.23, 134.37, 135.57, 138.81, 163.80, 164.82 ppm. MS MALDI-TOF: m/z calcd for C₅₇H₆₈N₂O₄S [M + H]⁺. 877.4925, found 877.4988. IR (KBr): ν 2920, 2850, 1712, 1642, 1596, 1450, 1327, 1240, 808, 744 cm⁻¹. UV-vis (CH₂Cl₂): λ_{max} /nm (log ϵ): 444 (4.3), 542 (4.7). Fluorescence (CH₂Cl₂): λ_{em} = 610 nm (λ_{exc} = 540 nm), Φ_{f} = 0.09.

N,N'-Di-(1'-hexylheptyl)-1-(6'-hydroxyhexylthio)perylene-3,4:9,10-tetracarboxydiimide (4). Yield: 18% (38% using method B). ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 0.77 (t, 12H), 1.18 (br, 32H), 1.49 (m, 4H), 1.71 (m, 2H), 1.82 (m, 4H), 2.21 (m, 4H), 3.21 (t, 2H), 3.58 (t, 2H), 5.15 (m, 2H), 8.59 (m, 6H), 8.91 (d, 1H) ppm. ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 14.00, 22.55, 25.21, 26.90, 26.91, 28.33, 28.56, 29.17, 29.20, 29.66, 31.75, 32.36, 32.40, 35.88, 54.67, 62.70, 122.38, 123.49, 126.49, 127.04, 127.78, 128.90, 129.17, 130.52, 131.18, 132.76, 133.36, 133.94, 134.17, 139.63, 163.44, 164.70 ppm. MS MALDI-TOF: m/z calcd for C₅₆H₇₄N₂O₅S [M]⁺. 886.5312, found 886.5380. IR (KBr): ν 3463, 2926, 2850, 1701, 1654, 1601, 1461, 1409, 1339, 1246, 802, 750 cm⁻¹. UV-vis (CH₂Cl₂): λ_{max} /nm (log ϵ): 445 (4.2), 543 (4.6). Fluorescence (CH₂Cl₂): λ_{em} = 620 nm (λ_{exc} = 540 nm), Φ_{f} = 0.06.

General procedure for the synthesis of 1,6(7)-dialkylthioperylene-3,4:9,10-tetracarboxydiimide (method B)

The thiol (1.4 mmol), KF (0.36 mmol) and 18-crown-6 (0.72 mol) were added to a solution of perylene-3,4:9,10-

tetracarboxydiimide (0.1 mmol) in dry THF (2 mL). The reaction mixture was refluxed for 24 hours under an argon atmosphere and, after cooling, it was extracted with dichloromethane. The organic layer was dried over anhydrous sodium sulfate, filtered and evaporated. Separation from the mono-substituted compound (2) was carried out by silica gel column chromatography using toluene as an eluent, unless otherwise specified.

N,N'-Di-(1'-hexylheptyl)-1,6-dihexylthioperylene-3,4:9,10-tetracarboxydiimide (3a). Yield: 82% of the regioisomeric mixture (80% isomer 1,6; 20% isomer 1,7); (1,6)-3a was obtained in a 66% overall yield after chromatography (dichloromethane : hexane 1 : 1). ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 0.83 (m, 18H), 1.25 (br, 40H), 1.44 (m, 4H), 1.67 (m, 4H), 1.86 (m, 4H), 2.25 (m, 4H), 3.22 (t, 4H), 5.20 (m, 2H), 8.68 (s, 2H), 8.76 (s, 2H), 8.85 (d, 2H) ppm. ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 13.79, 13.90, 22.26, 22.45, 26.79, 28.27, 28.39, 29.09, 31.09, 31.63, 32.30, 35.83, 54.67, 121.89, 122.60, 125.54, 128.37, 128.81, 130.59, 131.30, 132.32, 132.58, 138.42, 163.57, 164.53 ppm. MS MALDI-TOF: m/z calcd for C₆₂H₈₆N₂O₄S₂ [M]⁺. 986.6023, found 986.6008. IR (KBr): ν 2949, 2926, 2856, 1695, 1660, 1584, 1461, 1409, 1321, 1240, 802, 750 cm⁻¹. UV-vis (CH₂Cl₂): λ_{max} /nm (log ϵ) 430 (4.2), 565 (4.6). Fluorescence (CH₂Cl₂): λ_{em} = 638 nm (λ_{exc} = 560 nm), Φ_{f} = 0.03.

N,N'-Di-(1'-hexylheptyl)-1,6-dioctylthioperylene-3,4:9,10-tetracarboxydiimide (3b). Yield: 71% of the regioisomeric mixture (75% isomer 1,6; 25% isomer 1,7); (1,6)-3b was obtained in a 53% overall yield after chromatography (dichloromethane : hexane 1 : 2). ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 0.83 (m, 18H), 1.24 (br, 48H), 1.43 (m, 4H), 1.69 (m, 4H), 1.87 (m, 4H), 2.24 (m, 4H), 3.22 (t, 4H), 5.20 (m, 2H), 8.67 (m, 2H), 8.76 (m, 2H), 8.85 (m, 2H) ppm. ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 14.03, 22.57, 26.92, 28.42, 28.84, 28.87, 29.01, 29.02, 29.19, 29.22, 29.25, 31.69, 31.76, 32.43, 35.98, 54.78, 121.43, 122.00, 123.17, 125.65, 127.87, 128.05, 128.49, 128.93, 130.59, 131.48, 132.43, 132.68, 138.57, 163.59, 164.68 ppm. MS MALDI-TOF: m/z calcd for C₆₆H₉₄N₂O₄S₂ [M]⁺. 1042.6649, found 1042.6617. IR (KBr): ν 2920, 2838, 1701, 1654, 1592, 1461, 1397, 1321, 1240, 808 cm⁻¹. UV-vis (CH₂Cl₂): λ_{max} /nm (log ϵ): 430 (4.2), 564 (4.6). Fluorescence (CH₂Cl₂): λ_{em} = 636 nm (λ_{exc} = 564 nm), Φ_{f} = 0.03.

N,N'-Di-(1'-hexylheptyl)-1,6-didecylthioperylene-3,4:9,10-tetracarboxydiimide (3c). Yield: 62% of the regioisomeric mixture (86% isomer 1,6, 14% isomer 1,7); (1,6)-3c was obtained in a 53% overall yield after chromatography (dichloromethane : hexane 1 : 2). ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 0.82 (m, 18H), 1.22 (br, 56H), 1.43 (m, 4H), 1.69 (m, 4H), 1.87 (m, 4H), 2.25 (m, 4H), 3.22 (t, 4H), 5.20 (m, 2H), 8.66 (br, 2H), 8.75 (br, 2H), 8.84 (d, 2H) ppm. ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 14.02, 14.06, 22.57, 22.62, 26.92, 28.43, 28.85, 29.07, 29.22, 29.36, 29.45, 31.76, 31.82, 32.42, 35.96, 54.72, 121.41, 121.84, 122.17, 122.66, 123.15, 125.63, 127.87, 128.04, 128.48, 128.89, 128.95, 129.35, 130.58, 131.42, 132.36, 132.67, 138.58, 139.89, 163.66, 164.69 ppm. MS MALDI-TOF: m/z calcd for C₇₀H₁₀₂N₂O₄S₂ [M]⁺. 1098.7353, found 1098.7375. IR (KBr): ν 2949, 2943, 2838, 1689, 1654, 1584, 1473, 1397, 1321,

1240, 1321, 802, 744 cm^{-1} . UV-vis (CH_2Cl_2): $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ ($\log \epsilon$): 429 (4.3), 566 (4.65). Fluorescence (CH_2Cl_2): $\lambda_{\text{em}} = 635 \text{ nm}$ ($\lambda_{\text{exc}} = 560 \text{ nm}$), $\Phi_{\text{f}} = 0.03$.

***N,N'*-Di-(1'-hexylheptyl)-1,6(7)-di-*s*-butylthioperylene-3,4:9,10-tetracarboxydiimide (3d)**. Yield: 10% (20% after 72 h reaction time) of the regioisomeric mixture. ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ 0.82 (m, 12H), 1.04 (t, 6H), 1.29 (br, 32H), 1.59 (m, 6H), 1.75 (m, 2H), 1.86 (m, 4H), 2.24 (m, 4H), 3.64 (m, 4H), 5.20 (m, 2H), 8.67–8.89 (m, 6H) ppm. ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): δ 11.43, 11.53, 14.03, 20.49, 22.57, 26.92, 29.21, 29.39, 29.69, 31.75, 32.43, 46.53, 46.58, 54.74, 122.06, 125.79, 125.81, 128.61, 129.40, 129.96, 132.26, 132.70, 133.37, 137.52, 138.73, 163.62, 164.75 ppm. MS MALDI-TOF: m/z calcd for $\text{C}_{58}\text{H}_{78}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}_2$ [M] $^+$. 930.5397, found 930.5385. IR (KBr): ν 2925, 2855, 1695, 1654, 1585, 1458, 1397, 1319, 1249, 1172, 808 cm^{-1} . UV-vis (CH_2Cl_2): $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ ($\log \epsilon$): 445 (4.0), 557 (4.4). Fluorescence (CH_2Cl_2): $\lambda_{\text{em}} = 635 \text{ nm}$ ($\lambda_{\text{exc}} = 556 \text{ nm}$), $\Phi_{\text{f}} = 0.03$.

***N,N'*-Di-(1'-hexylheptyl)-1,6-di-*t*-butylthioperylene-3,4:9,10-tetracarboxydiimide (3e)**. Yield: 27% of the regioisomeric mixture (81% isomer 1,6; 19% isomer 1,7); (1,6)-**3e** was obtained in a 22% overall yield after chromatography (dichloromethane : hexane 1 : 1). ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ 0.82 (m, 12H), 1.27 (br, 50H), 1.88 (m, 4H), 2.24 (m, 4H), 5.18 (m, 2H), 8.64 (s, 2H), 8.96 (s, 2H), 9.33 (d, 2H) ppm. ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): δ 14.02, 22.57, 26.95, 29.20, 31.04, 31.74, 32.39, 50.88, 54.79, 122.38, 123.16, 127.15, 128.44, 129.41, 130.01, 131.61, 133.61, 133.67, 138.05, 139.75, 140.61, 163.46, 164.60 ppm. MS MALDI-TOF: m/z calcd for $\text{C}_{58}\text{H}_{78}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}_2$ [M] $^+$. 930.5397, found 930.5364. IR (KBr): ν 2926, 2850, 1706, 1660, 1584, 1450, 1403, 1316, 1246, 1176, 802 cm^{-1} . UV-vis (CH_2Cl_2): $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ ($\log \epsilon$): 545 (4.6). Fluorescence (CH_2Cl_2): $\lambda_{\text{em}} = 632 \text{ nm}$ ($\lambda_{\text{exc}} = 545 \text{ nm}$), $\Phi_{\text{f}} = 0.02$.

***N,N'*-Di-(1'-hexylheptyl)-1,6(7)-dibenzylthioperylene-3,4:9,10-tetracarboxydiimide (3f)**. Yield: 20% of the regioisomeric mixture. ^1H NMR (300 MHz, CD_2Cl_2): δ 0.83 (t, 12H), 1.26 (br, 32H), 1.85 (m, 4H), 2.27 (m, 4H), 4.40 (s, 4H), 5.17 (m, 2H), 7.16 (m, 6H), 7.26 (m, 4H), 8.58 (br, 2H), 8.85 (d, 4H) ppm. ^{13}C NMR (75 MHz, CD_2Cl_2): δ 14.23, 14.29, 23.02, 23.11, 27.29, 29.65, 29.77, 30.07, 30.11, 32.22, 32.35, 32.78, 41.27, 125.28, 126.42, 127.98, 128.78, 128.92, 129.59, 133.05, 135.83, 137.51, 163.56, 164.93 ppm. MS MALDI-TOF: m/z calcd for $\text{C}_{64}\text{H}_{74}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}_2$ [$\text{M} + \text{H}$] $^+$. 999.5162, found 999.5198. IR (KBr): ν 2938, 2850, 1689, 1654, 1590, 1397, 1321, 1246, 709 cm^{-1} . UV-vis (CH_2Cl_2): $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ ($\log \epsilon$): 455 (4.1), 531 (4.4), 555 (4.4). Fluorescence (CH_2Cl_2): $\lambda_{\text{em}} = 617 \text{ nm}$ ($\lambda_{\text{exc}} = 555 \text{ nm}$), $\Phi_{\text{f}} = 0.09$.

***N,N'*-Di-(1'-hexylheptyl)-1,6(7)-di(6'-hydroxyhexylthio)perylene-3,4:9,10-tetracarboxydiimide (5)**. Yield: 34% (72% after 72 h reaction time) of the regioisomeric mixture. ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ 0.77 (t, 12H), 1.25 (br, 32H), 1.33 (m, 4H), 1.45 (m, 8H), 1.65 (m, 4H), 1.81 (m, 4H), 2.22 (m, 4H), 3.17 (t, 4H), 5.15 (m, 2H), 8.61 (br, 2H), 8.71 (m, 2H), 8.80 (d, 2H) ppm. ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): δ 14.02, 22.56, 25.19, 26.91, 28.35, 28.51, 29.20, 31.74, 32.39, 32.41, 35.63, 62.70, 121.83, 122.71, 125.63, 128.47, 128.91, 129.36, 130.52, 131.38, 132.41, 132.62, 139.33, 163.57, 164.61 ppm. MS MALDI-TOF: m/z calcd for $\text{C}_{62}\text{H}_{86}\text{N}_2\text{O}_6\text{S}_2$ [M] $^+$. 1018.5921, found 1018.5923. IR (KBr):

ν 3445, 2926, 2844, 1701, 1654, 1590, 1386, 1321, 1228, 796, 738 cm^{-1} . UV-vis (CH_2Cl_2): $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ ($\log \epsilon$): 429 (4.1), 568 (4.4). Fluorescence (CH_2Cl_2): $\lambda_{\text{em}} = 639 \text{ nm}$ ($\lambda_{\text{exc}} = 570 \text{ nm}$), $\Phi_{\text{f}} = 0.03$.

Synthesis of *N,N'*-di-(1'-hexylheptyl)-1-butoxy-6(7)-hexylthioperylene-3,4:9,10-tetracarboxydiimide (8)

Starting from 2a. *n*-Butanol (1.4 mmol) and TBAF (0.36 mmol) were added to a solution of **2a** (0.1 mmol) in dry THF (2 mL). The reaction mixture was refluxed for 24 hours under an argon atmosphere and, after cooling, it was extracted with dichloromethane. The organic layer was dried over anhydrous sodium sulfate, filtered and evaporated. Purification was carried out by silica gel column chromatography using toluene as an eluent. Yield: 28%.

Starting from 7. *n*-Hexanethiol (1.4 mmol), KF (0.36 mmol) and 18-crown-6 (0.72 mol) were added to a solution of **7** (0.1 mmol) in dry THF (2 mL). The reaction mixture was refluxed for 24 hours under an argon atmosphere and, after cooling, it was extracted with dichloromethane. The organic layer was dried over anhydrous sodium sulfate, filtered and evaporated. Purification was carried out by silica gel column chromatography using toluene as an eluent. Yield: 10%.

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ 0.83 (t, 15H), 1.07 (t, 3H), 1.24 (br, 38H), 1.66 (m, 4H), 1.86 (m, 4H), 2.06 (m, 2H), 2.28 (m, 4H), 3.22 (m, 2H), 4.52 (m, 2H), 5.20 (m, 2H), 8.51 (br, 1H), 8.63 (br, 2H), 8.79 (m, 2H), 9.51 (d, 1H) ppm. ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): δ 13.83, 13.91, 14.02, 19.53, 22.38, 22.57, 26.92, 28.39, 28.51, 29.22, 31.22, 31.39, 31.76, 32.42, 35.96, 36.47, 54.67, 70.24, 120.67, 121.96, 123.47, 123.87, 125.65, 125.99, 128.21, 128.49, 128.57, 129.22, 129.31, 129.50, 133.06, 133.30, 137.81, 138.53, 156.88, 157.24, 157.86, 163.79, 164.87 ppm. MS MALDI-TOF: m/z calcd for $\text{C}_{60}\text{H}_{82}\text{N}_2\text{O}_5\text{S}$ [M] $^+$. 942.5938, found 942.5975. IR (KBr): ν 2955, 2932, 2862, 1695, 1654, 1607, 1397, 1333, 1228, 808, 750 cm^{-1} . UV-vis (CH_2Cl_2): $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ ($\log \epsilon$): 566 (4.8). Fluorescence (CH_2Cl_2): $\lambda_{\text{em}} = 620 \text{ nm}$ ($\lambda_{\text{exc}} = 566 \text{ nm}$), $\Phi_{\text{f}} = 0.09$.

Acknowledgements

We thank financial support from Spanish Ministerio de Economía y Competitividad, Generalitat Valenciana and the European FEDER funds (CTQ2013-47922-R and Prometeo 2012/010).

References

- (a) H. Langhals, *Heterocycles*, 1995, **40**, 477–500; (b) F. Würthner, *Chem. Commun.*, 2004, 1564–1579; (c) H. Langhals, *Helv. Chim. Acta*, 2005, **88**, 1309–1343; (d) F. Würthner, *Pure Appl. Chem.*, 2006, **78**, 2341–2349; (e) A. Hermann and K. Müllen, *Chem. Lett.*, 2006, **35**, 978–985.
- (a) J. Qu, C. Kohl, M. Pottek and K. Müllen, *Angew. Chem.*, 2004, **116**, 1554–1557, (*Angew. Chem., Int. Ed.*, 2004, **43**, 1528–1531); (b) K. Peneva, G. Mihov, A. Herrmann,

- N. Zarrabi, M. Börsch, T. M. Duncan and K. Müllen, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130**, 5398–5399; (c) F. J. Céspedes-Guirao, A. B. Roper, E. Font-Sanchis, A. Nadal, F. Fernández-Lázaro and Á. Sastre-Santos, *Chem. Commun.*, 2011, **47**, 8307–8309; (d) N. Gálvez, E. J. Kedracka, F. Carmona, F. J. Céspedes-Guirao, E. Font-Sanchis, F. Fernández-Lázaro, Á. Sastre-Santos and J. M. Domínguez-Vera, *J. Inorg. Biochem.*, 2012, **117**, 205–211; (e) M. Marcia, P. Singh, F. Hauke, M. Maggini and A. Hirsch, *Org. Biomol. Chem.*, 2014, **12**, 7045–7058.
- 3 (a) M. R. Wasielewski, *Acc. Chem. Res.*, 2009, **42**, 1910–1921; (b) C. C. Hofmann, S. M. Lindner, M. Ruppert, A. Hirsch, S. A. Haque, M. Thelakkat and J. Köhler, *J. Phys. Chem. B*, 2010, **114**, 9148–9156; (c) V. M. Blas-Ferrando, J. Ortiz, L. Bouissane, K. Ohkubo, S. Fukuzumi, F. Fernández-Lázaro and Á. Sastre-Santos, *Chem. Commun.*, 2012, **48**, 6241–6243; (d) R. Martín, F. J. Céspedes-Guirao, M. de Miguel, F. Fernández-Lázaro, H. García and Á. Sastre-Santos, *Chem. Sci.*, 2012, **3**, 470–475; (e) L. Flamigni, A. Zanelli, H. Langhals and B. Böck, *Photochem. Photobiol. Sci.*, 2013, **12**, 2137–2145.
- 4 (a) R. Schmidt, J. H. Oh, Y.-S. Sun, M. Deppisch, A.-M. Krause, K. Radacki, H. Braunschweig, M. Könemann, P. Erk, Z. Bao and F. Würthner, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, **131**, 6215–6228; (b) X. Zhan, A. Facchetti, S. Barlow, T. J. Marks, M. A. Ratner, M. R. Wasielewski and S. R. Marder, *Adv. Mater.*, 2011, **23**, 268–284; (c) C. Huang, S. Barlow and S. R. Marder, *J. Org. Chem.*, 2011, **76**, 2386–2407.
- 5 (a) R. D. Costa, F. J. Céspedes-Guirao, E. Ortí, H. J. Bolink, J. Gierschner, F. Fernández-Lázaro and Á. Sastre-Santos, *Chem. Commun.*, 2009, 3886–3888; (b) R. D. Costa, F. J. Céspedes-Guirao, H. J. Bolink, F. Fernández-Lázaro, Á. Sastre-Santos, E. Ortí and J. Gierschner, *J. Phys. Chem. C*, 2009, **113**, 19292–19297.
- 6 (a) M. A. Díaz-García, E. M. Calzado, J. M. Villalvilla, P. G. Boj, J. A. Quintana, F. J. Céspedes-Guirao, F. Fernández-Lázaro and Á. Sastre-Santos, *Synth. Met.*, 2009, **159**, 2293–2295; (b) M. G. Ramírez, S. Pla, P. G. Boj, J. M. Villalvilla, J. A. Quintana, M. A. Díaz-García, F. Fernández-Lázaro and Á. Sastre-Santos, *Adv. Opt. Mater.*, 2013, **1**, 933–938.
- 7 (a) C. Li and H. Wonneberger, *Adv. Mater.*, 2012, **24**, 613–636; (b) M. Guide, S. Pla, A. Sharenko, P. Zalar, F. Fernández-Lázaro, Á. Sastre-Santos and T.-Q. Nguyen, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2013, **15**, 18894–18899.
- 8 (a) Y. Zhong, M. T. Trinh, R. Chen, G. E. Purdum, P. P. Khlyabich, M. Sezen, S. Oh, H. Zhu, B. Fowler, B. Zhang, W. Wang, C.-Y. Nam, M. Y. Sfeir, C. T. Black, M. L. Steigerwald, Y.-L. Loo, F. Ng, X.-Y. Zhu and C. Nuckolls, *Nat. Commun.*, 2015, **6**, 8242; (b) D. Meng, D. Sun, C. Zhong, T. Liu, B. Fan, L. Huo, Y. Li, W. Jiang, H. Choi, T. Kim, J. Y. Kim, Y. Sun, Z. Wang and A. J. Heeger, *J. Am. Chem. Soc.*, 2016, **138**, 375–380; (c) F. Fernández-Lázaro, N. Zink-Lorre and Á. Sastre-Santos, *J. Mater. Chem. A*, 2016, **4**, 9336–9346.
- 9 R. Mishra, J. M. Lim, M. Son, P. Panini, D. Kim and J. Sankar, *Chem. – Eur. J.*, 2014, **20**, 5776–5786.
- 10 G. Rauch and S. Höger, *Chem. Commun.*, 2014, **50**, 5659–5661.
- 11 N. Zink-Lorre, E. Font-Sanchis, Á. Sastre-Santos and F. Fernández-Lázaro, *Dyes Pigm.*, 2016, **127**, 9–17.
- 12 (a) F. S. Goodson, D. K. Panda, S. Ray, A. Mitra, S. Guha and S. Saha, *Org. Biomol. Chem.*, 2013, **11**, 4797–4803; (b) D. K. Maiti, S. Roy, A. Datta and A. Banerjee, *Chem. Phys. Lett.*, 2013, **588**, 76–81; J. Li, X. Pang, Y. Wang, Y. Che and J. Zhao, *Catal. Today*, 2014, **224**, 258–262.
- 13 (a) M.-J. Lin, B. Fimmel, K. Radacki and F. Würthner, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2011, **50**, 10847–10850; (b) Y. Li, Z. Qing, Y. Yu, T. Liu, R. Jiang and Y. Li, *Chem. – Asian J.*, 2012, **7**, 1934–1939.
- 14 H. Langhals, S. Christian and A. Hofer, *J. Org. Chem.*, 2013, **78**, 9883–9891.

ELECTRONIC SUPPLEMENTARY INFORMATION

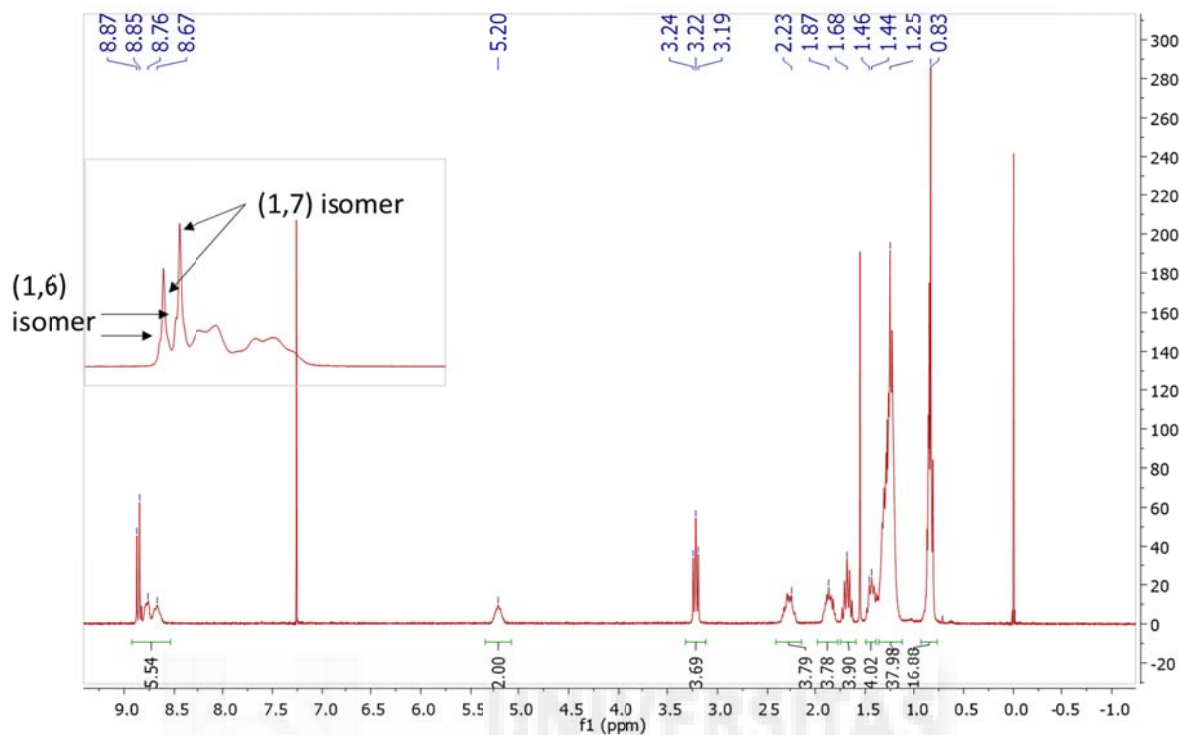
Direct Alkylthio-Functionalization of Unsubstituted Perylenediimides

Nathalie Zink-Lorre, Enrique Font-Sanchis, Ángela Sastre-Santos and Fernando Fernández-Lázaro*

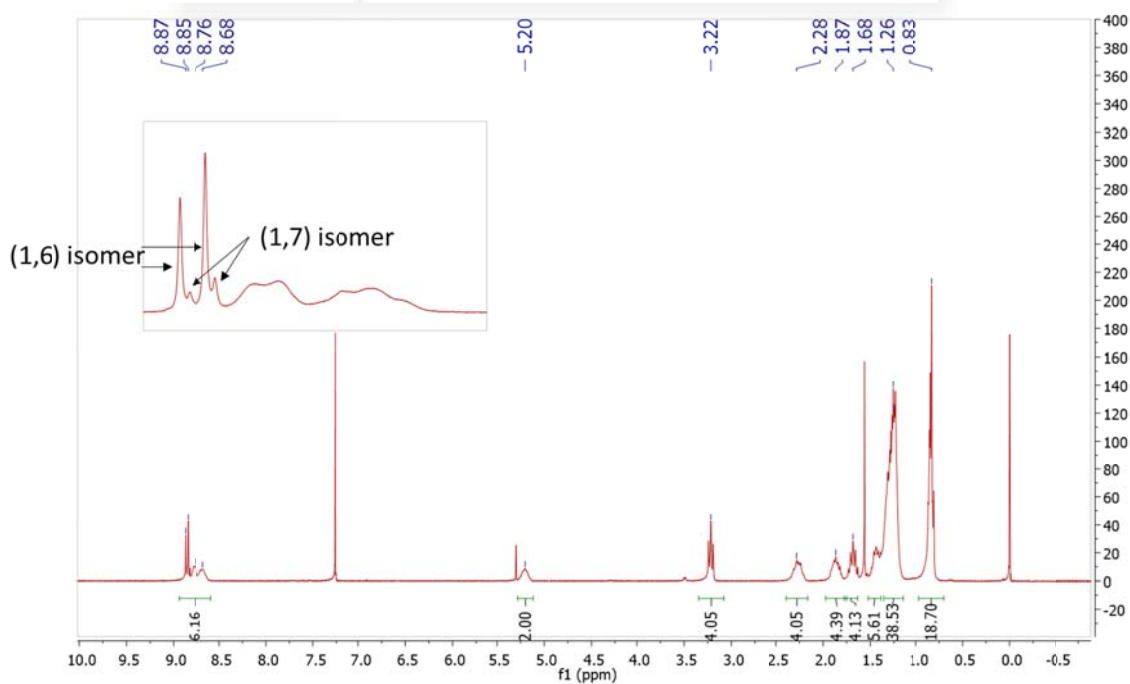
Área de Química Orgánica, Instituto de Bioingeniería, Universidad Miguel Hernández de Elche, Avda. de la Universidad s/n, Elche 03202, Spain



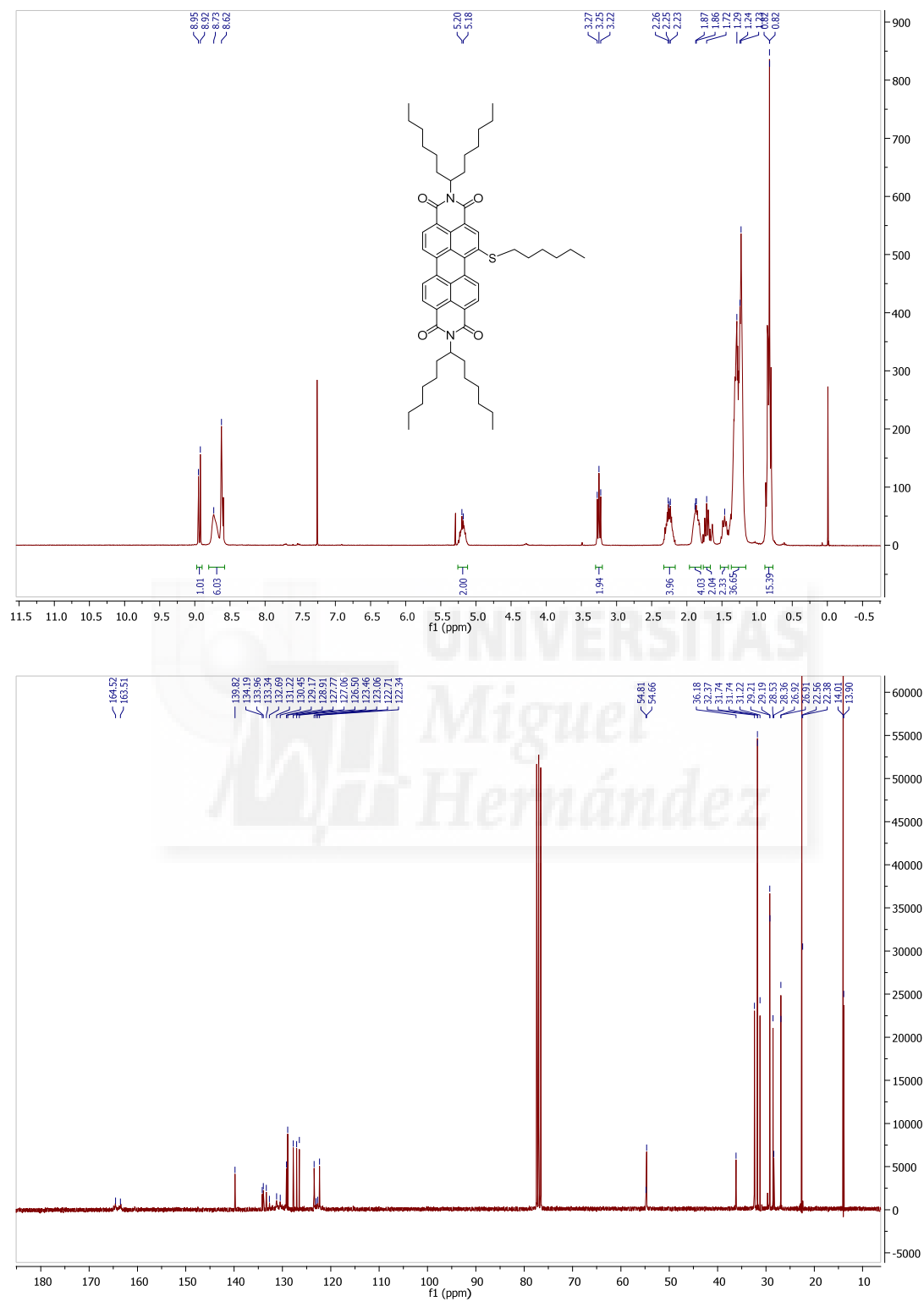
¹H NMR spectrum of the isomeric mixture in the reaction of 1-hexanethiol and *N,N'*-bis(hexylheptyl)-1,6(7)-dibromoperylenediimide

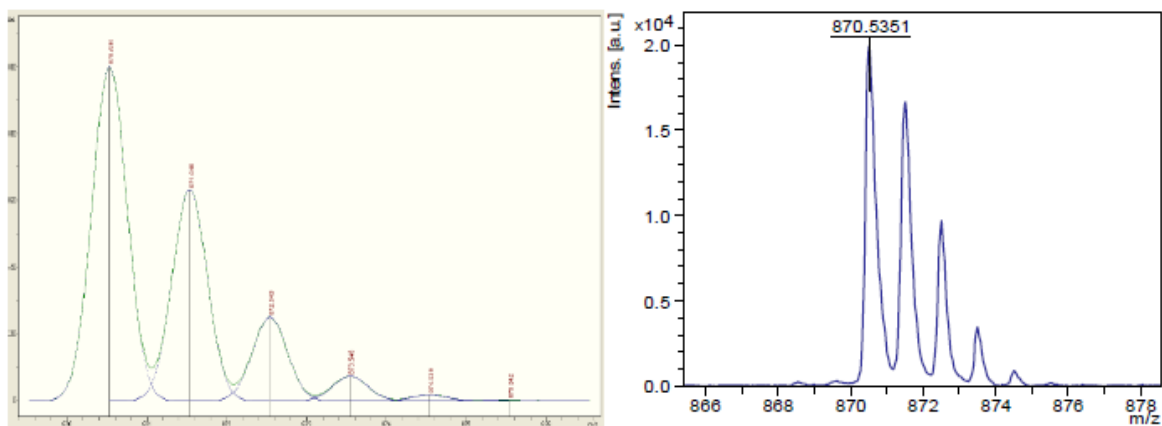


¹H NMR spectrum of the isomeric mixture in the fluoride-mediated reaction of 1-hexanethiol and *N,N'*-bis(hexylheptyl)perylene diimide

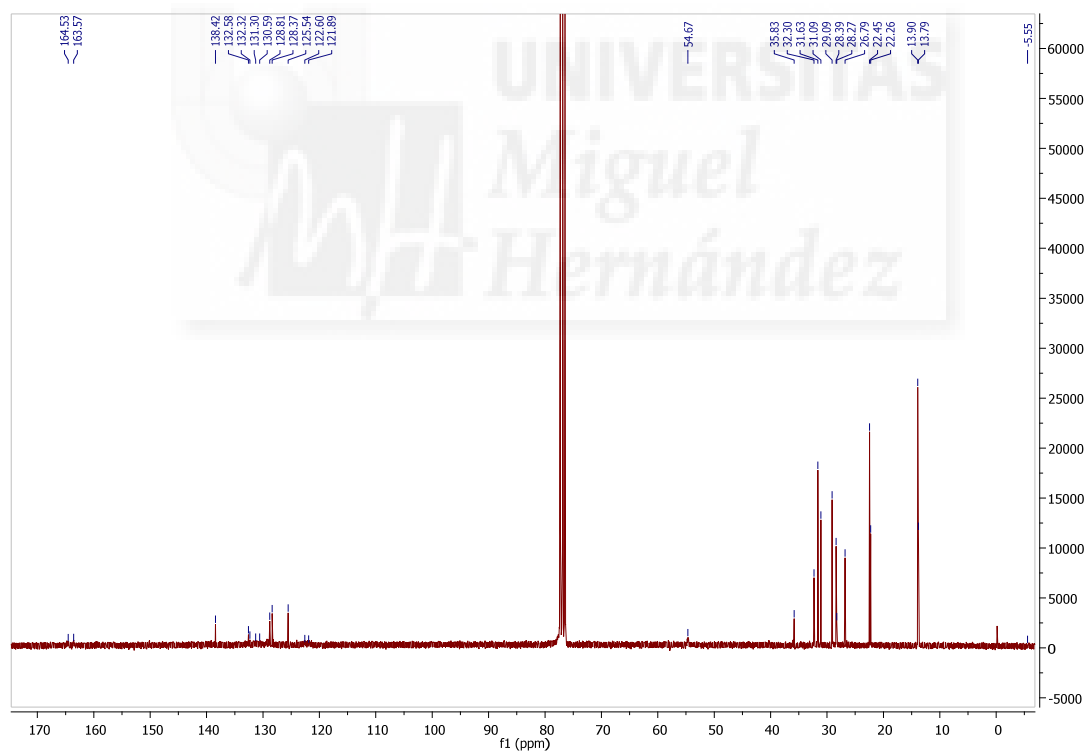
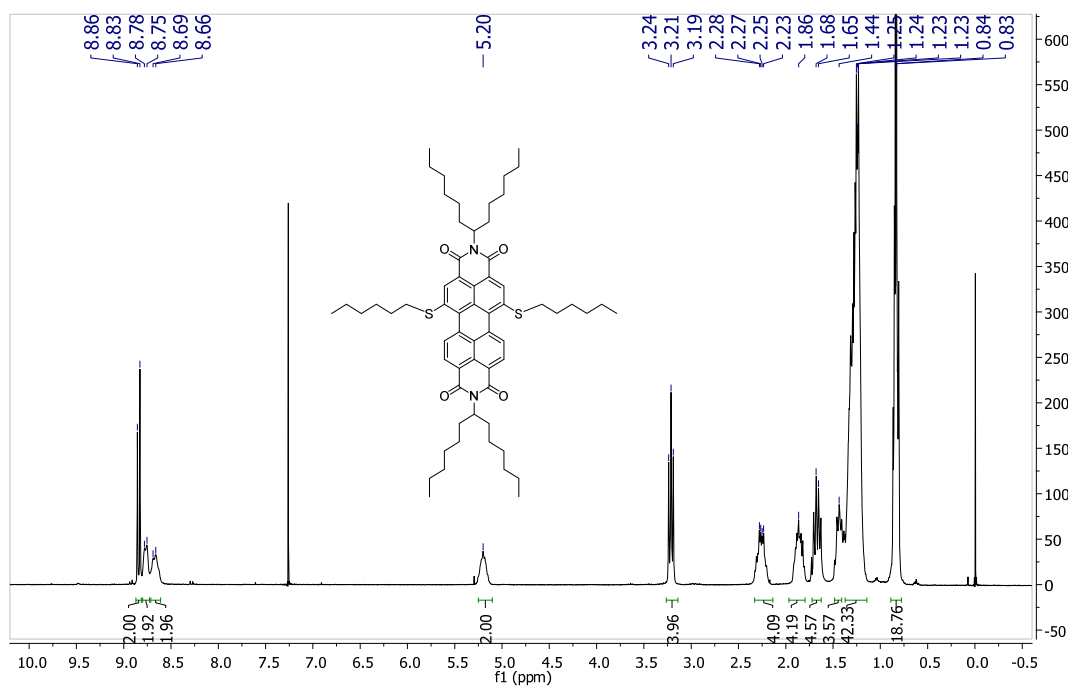


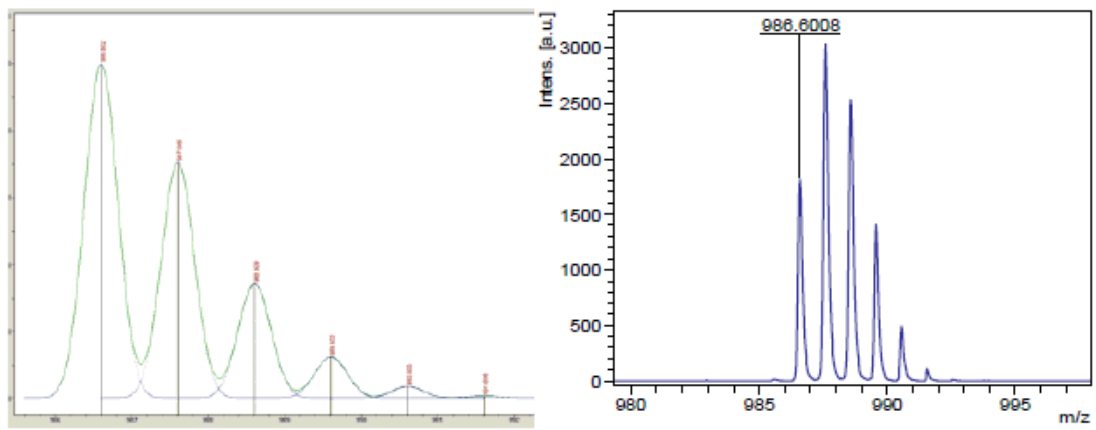
***N,N'*-di-(1'-hexylheptyl)-1-hexylthioperylene-3,4,9,10-tetracarboxydiimide (2a)**



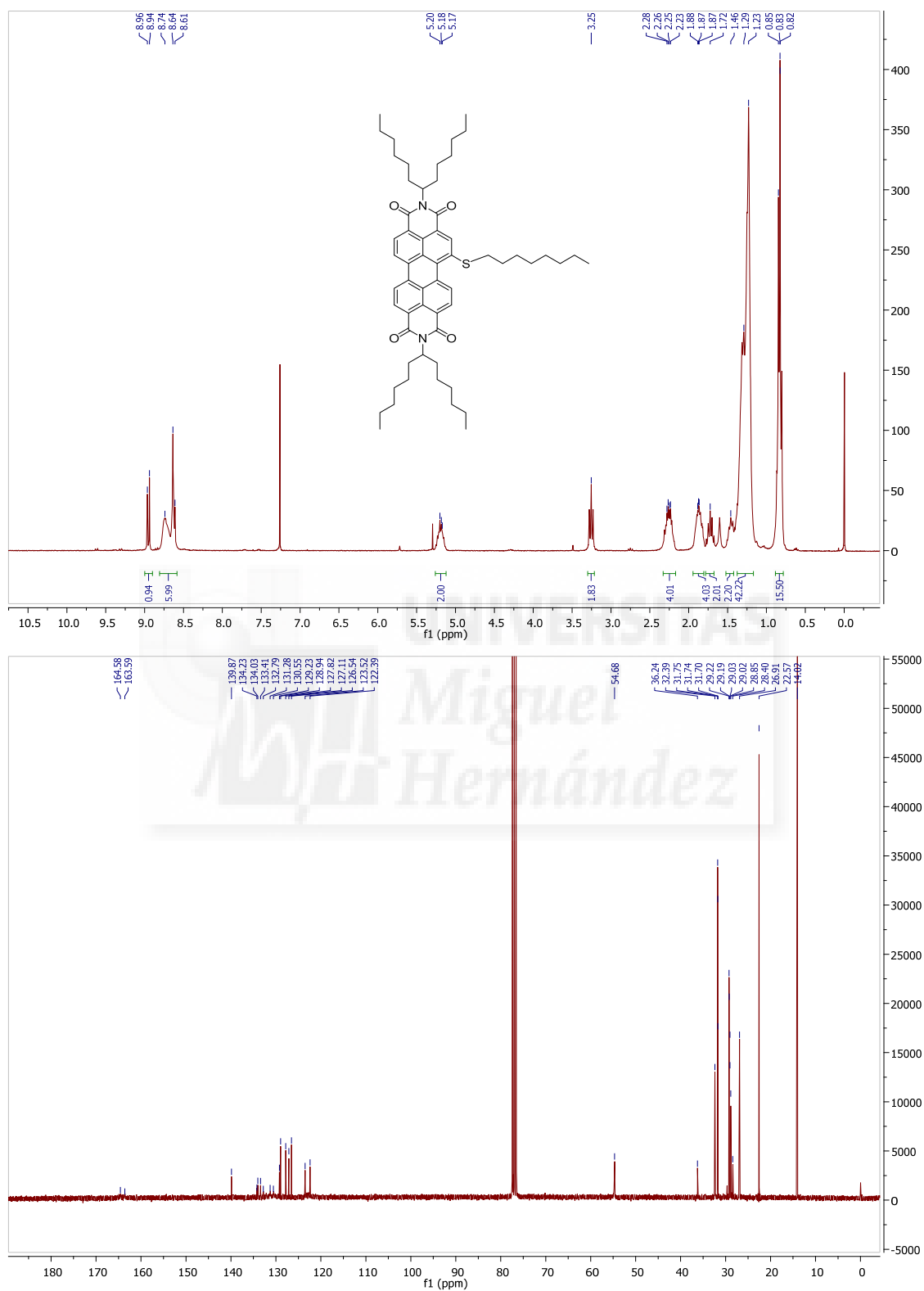


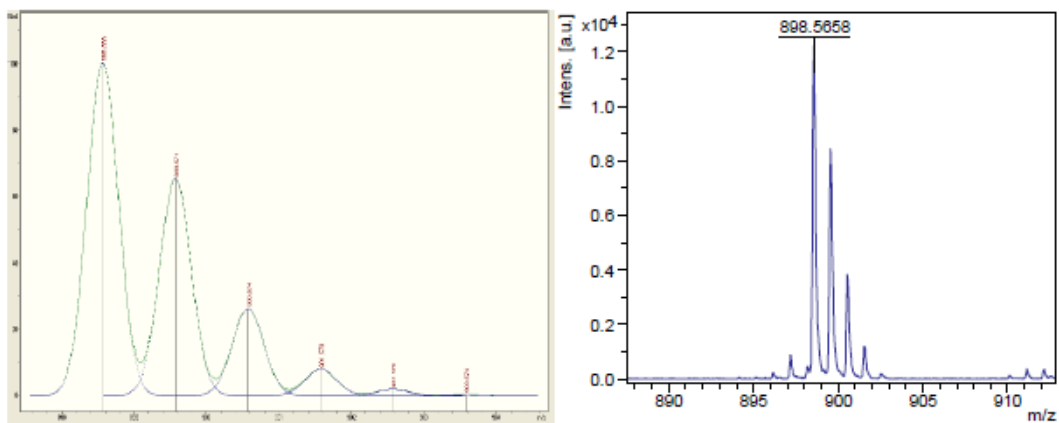
***N,N'*-di-(1'-hexylheptyl)-1,6-dihexylthioperylene-3,4:9,10-tetracarboxydiimide (3a)**



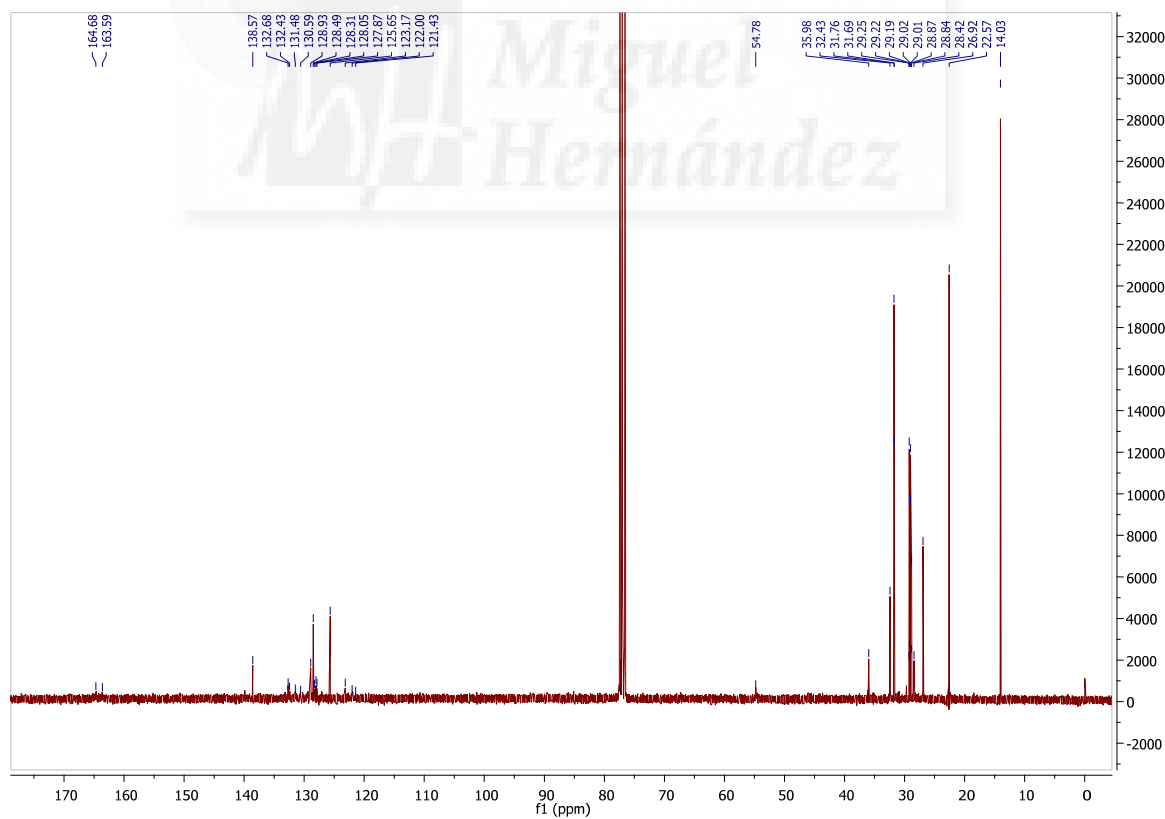
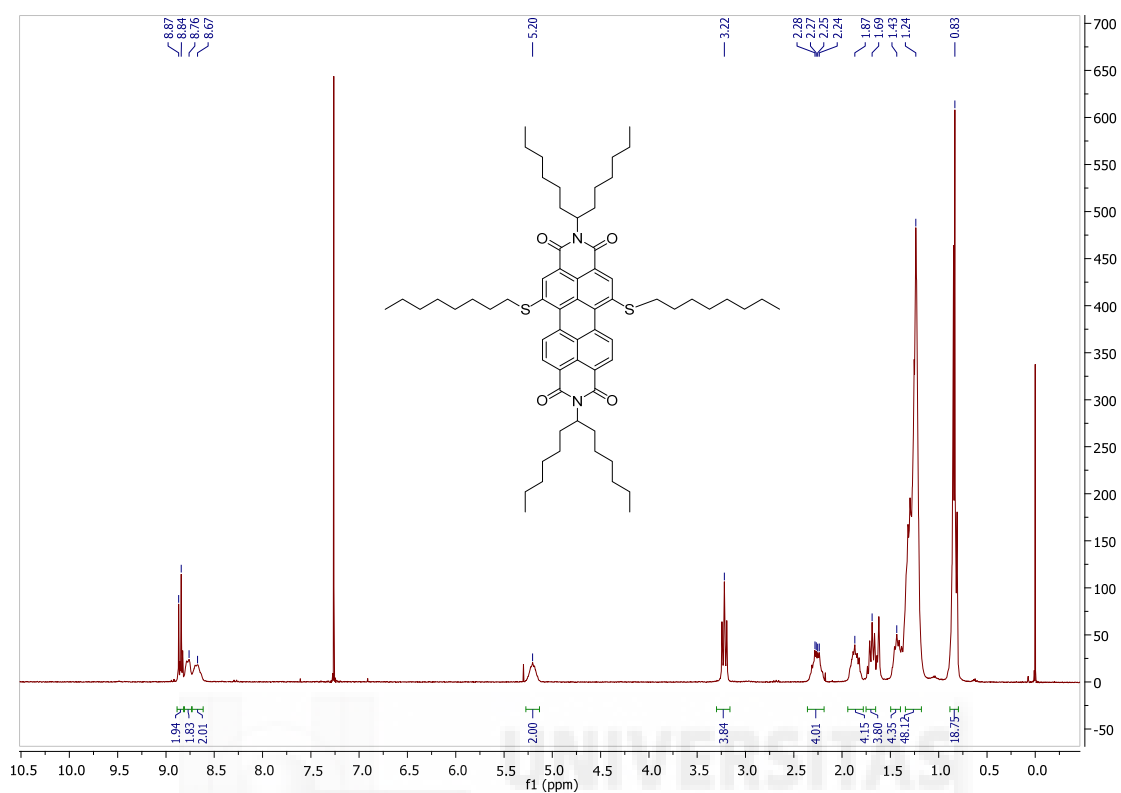


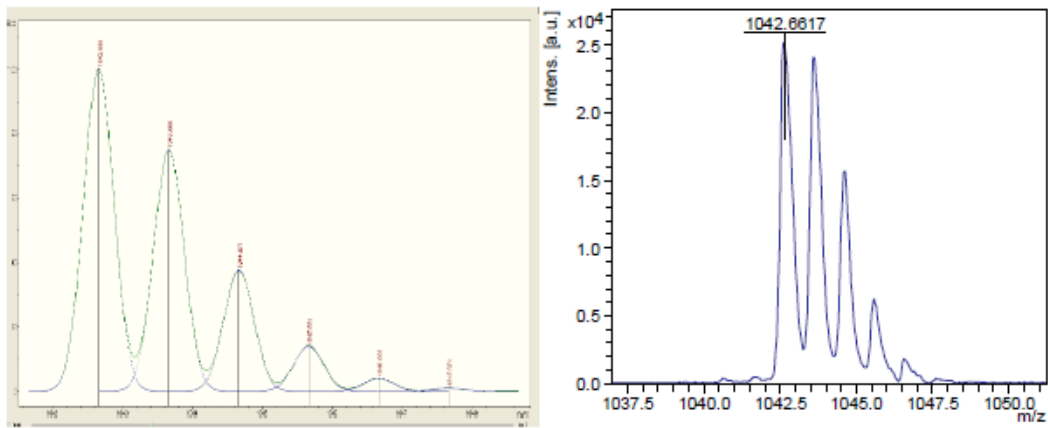
N,N'-di-(1'-hexylheptyl)-1-octylthioperylene-3,4:9,10-tetracarboxydiimide (2b)



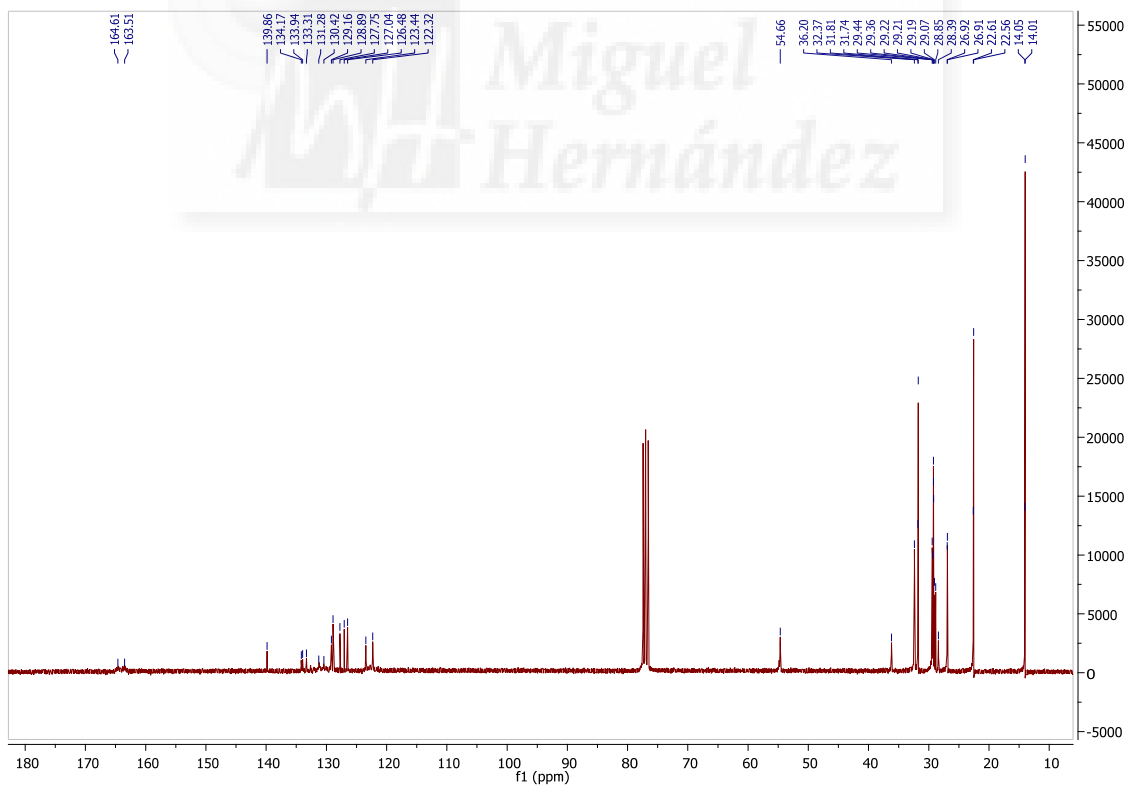
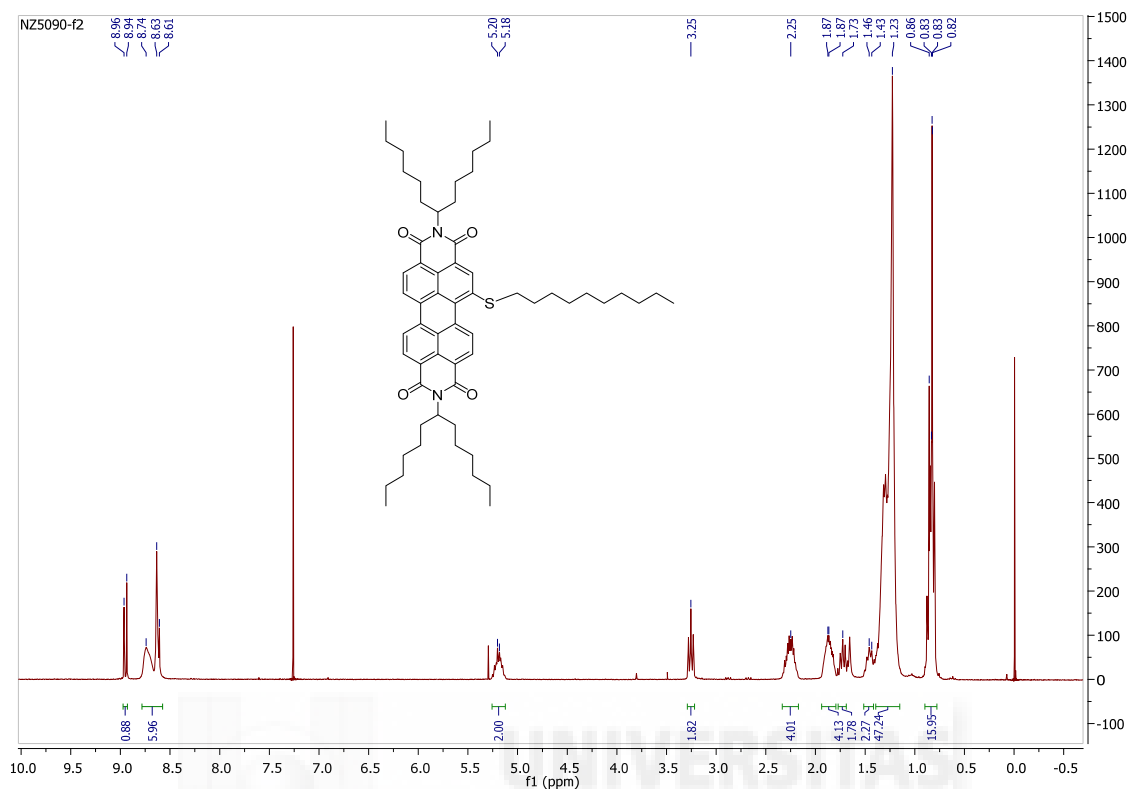


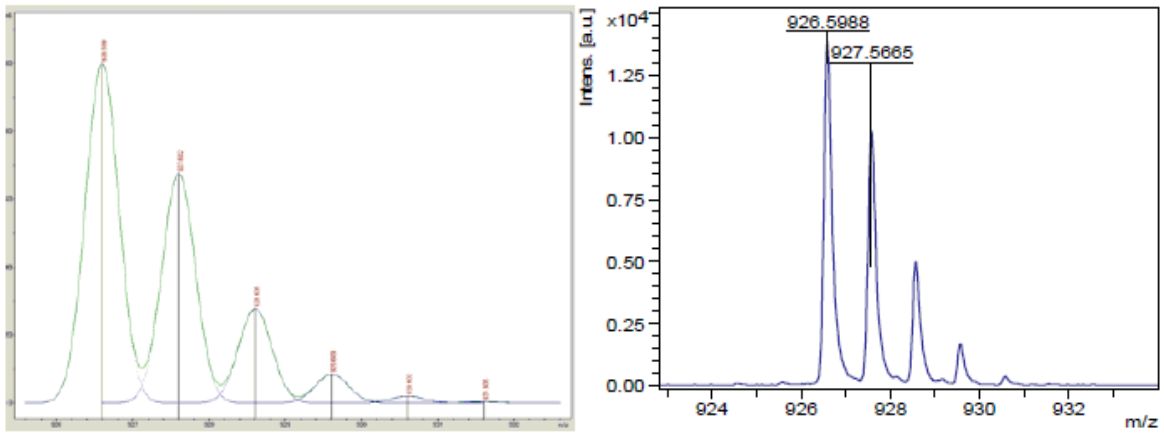
N,N'-di-(1'-hexylheptyl)-1,6-dioctylthioperylene-3,4:9,10-tetracarboxydiimide (3b)



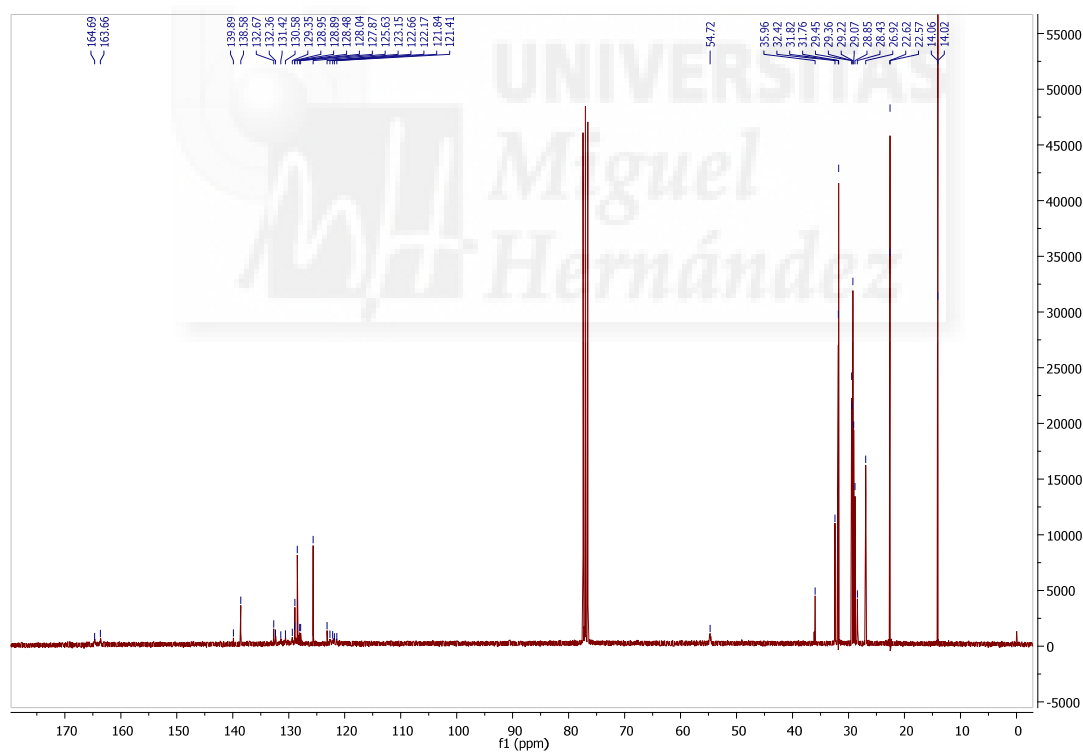
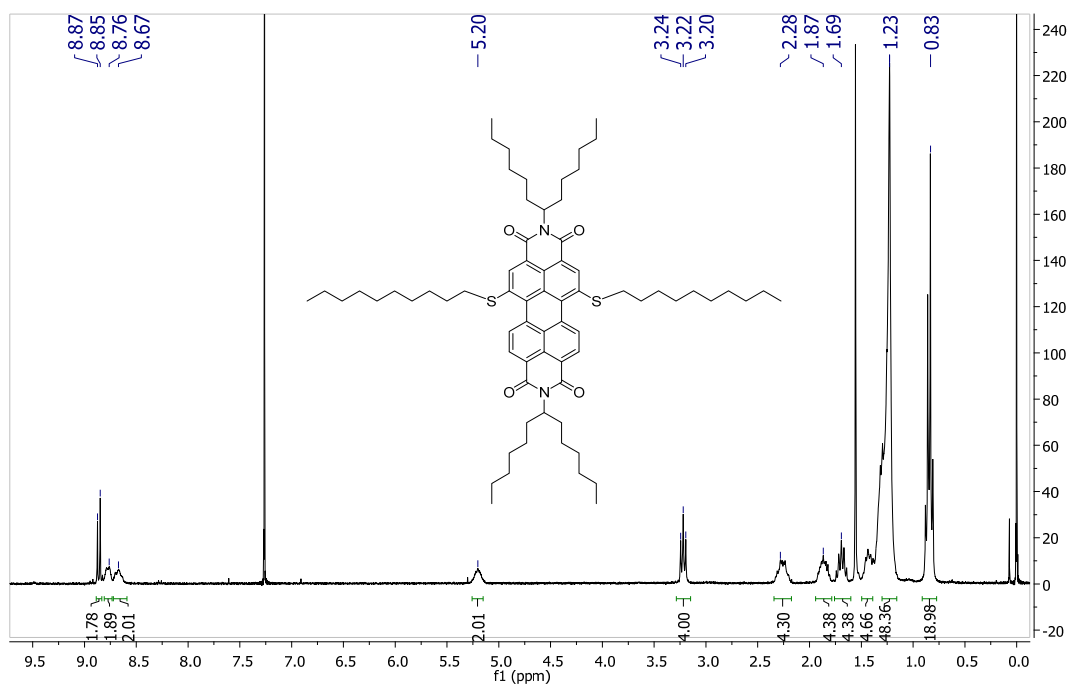


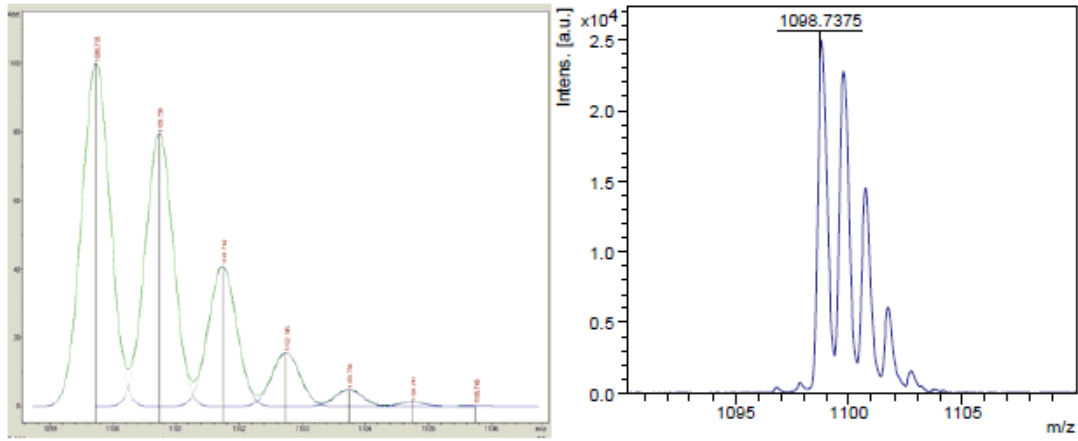
***N,N'*-di-(1'-hexylheptyl)-1-decylthioperylene-3,4:9,10-tetracarboxydiimide (2c)**



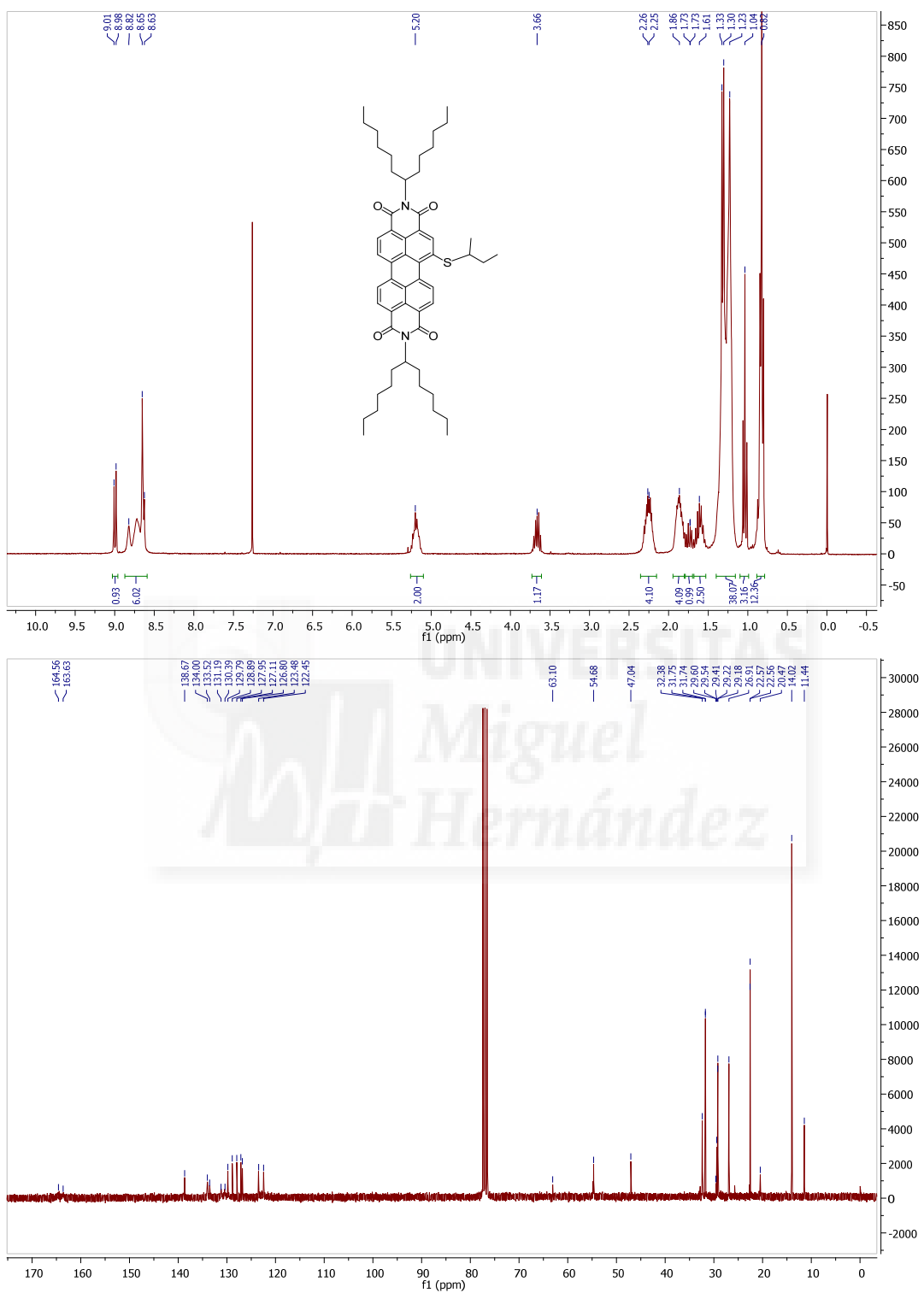


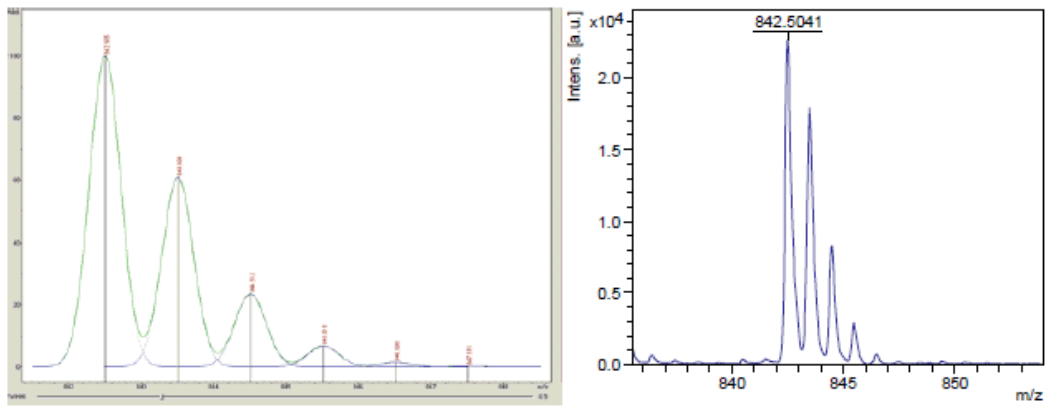
***N,N'*-di-(1'-hexylheptyl)-1,6-didecylthioperylene-3,4:9,10-tetracarboxydiimide (3c)**



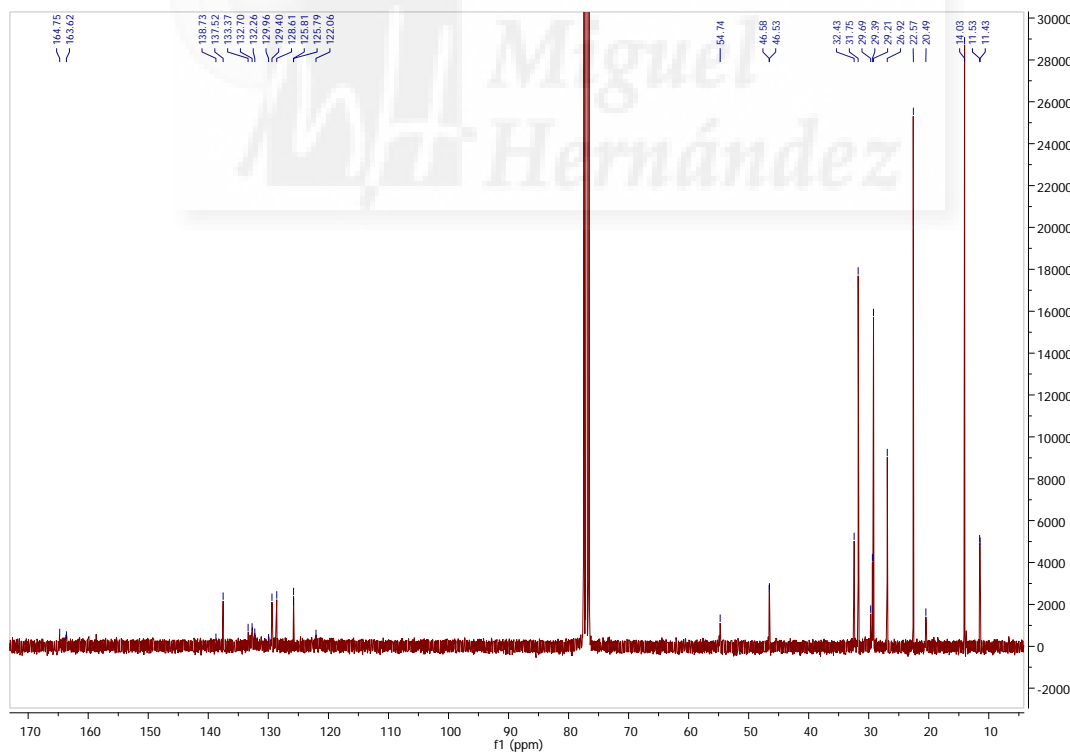
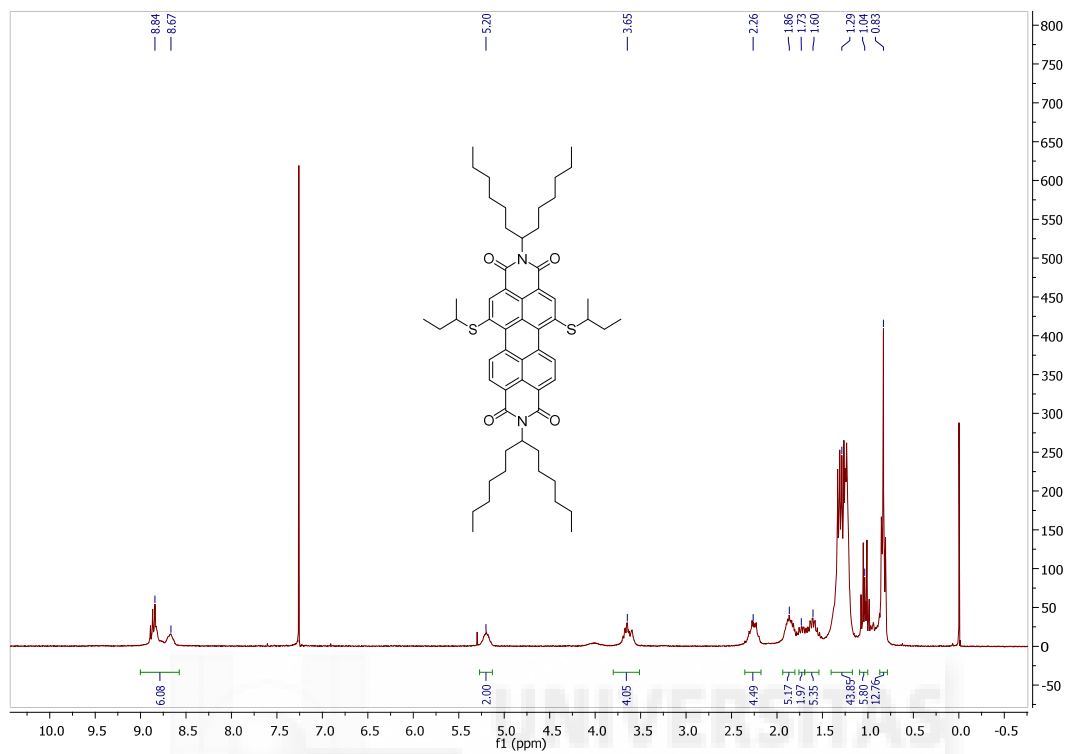


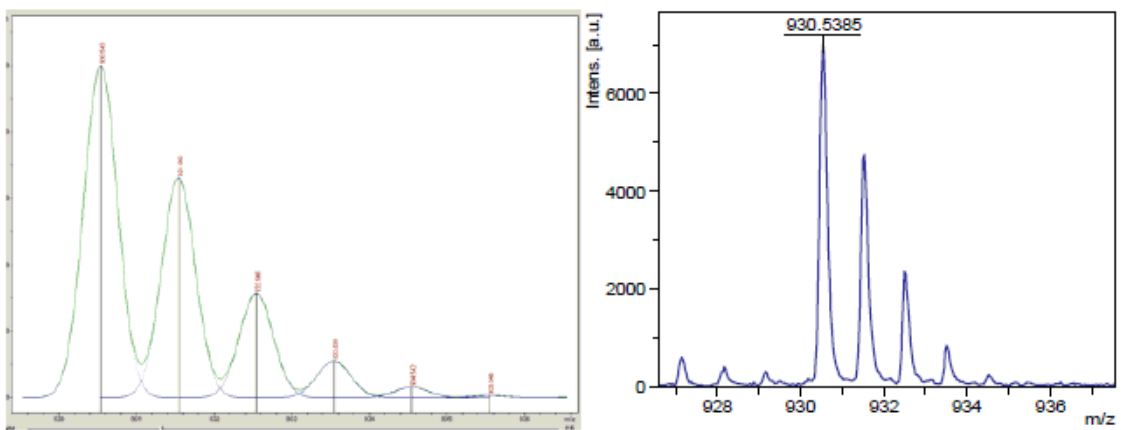
***N,N'*-di-(1'-hexylheptyl)-1-s-butylthioperylene-3,4:9,10-tetracarboxydiimide (2d)**



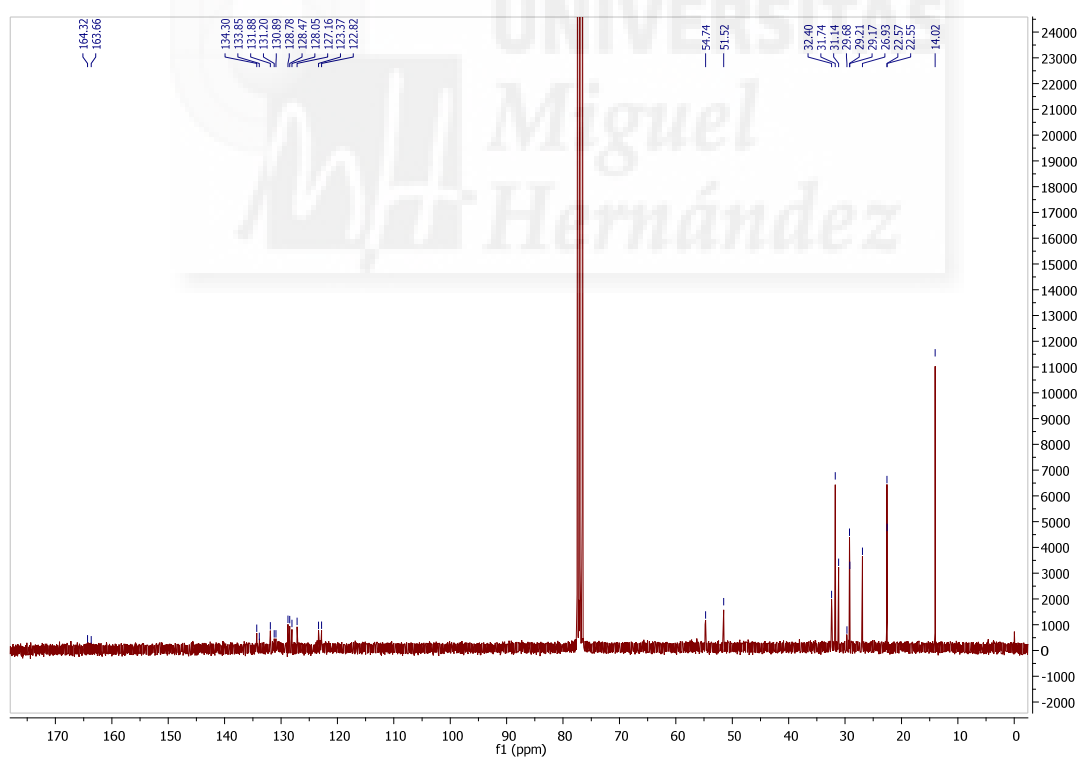
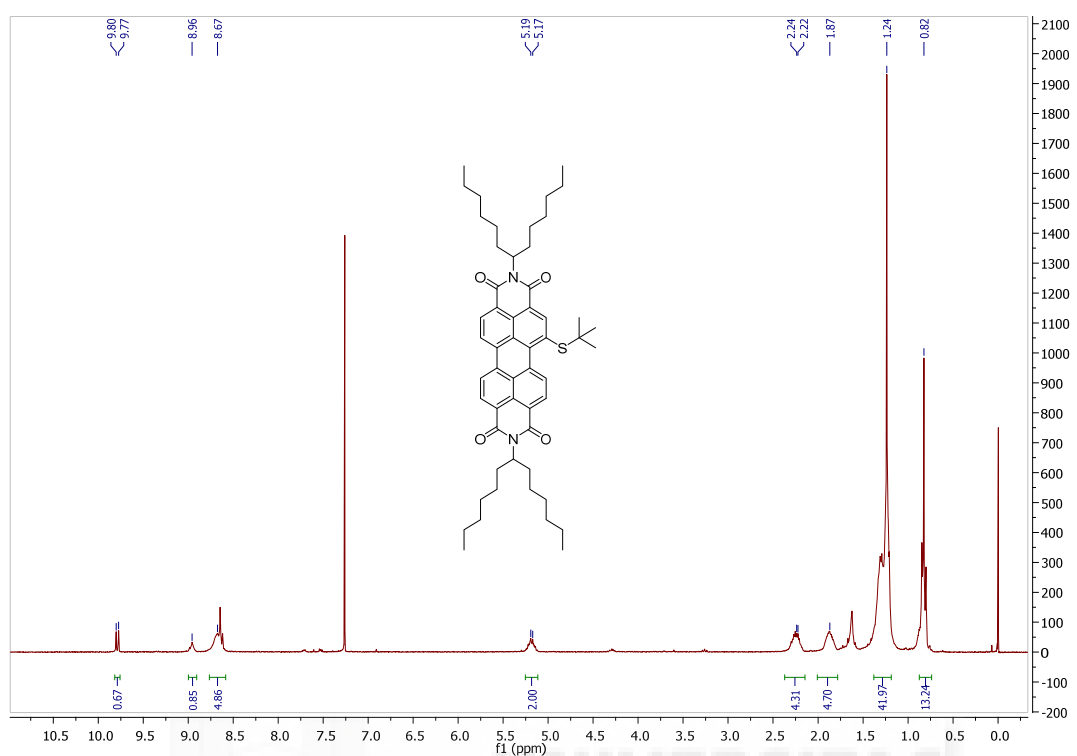


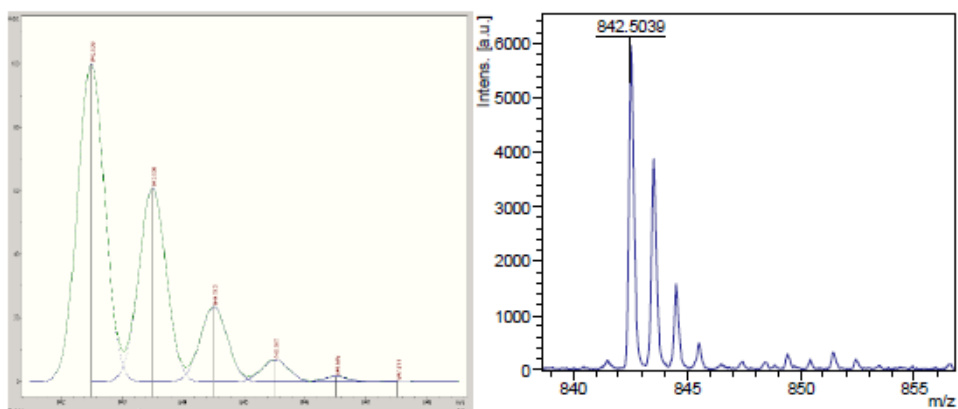
***N,N'*-di-(1'-hexylheptyl)-1,6(7)-di-*s*-butylthioperylene-3,4:9,10-tetracarboxydiimide (3d)**



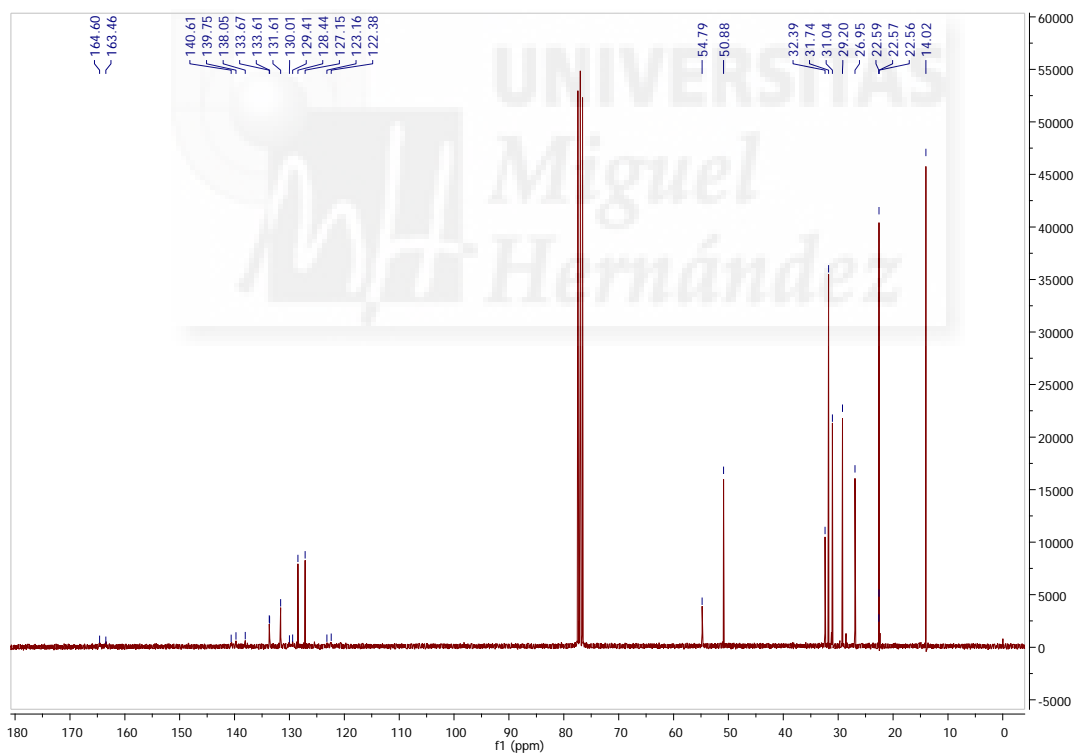
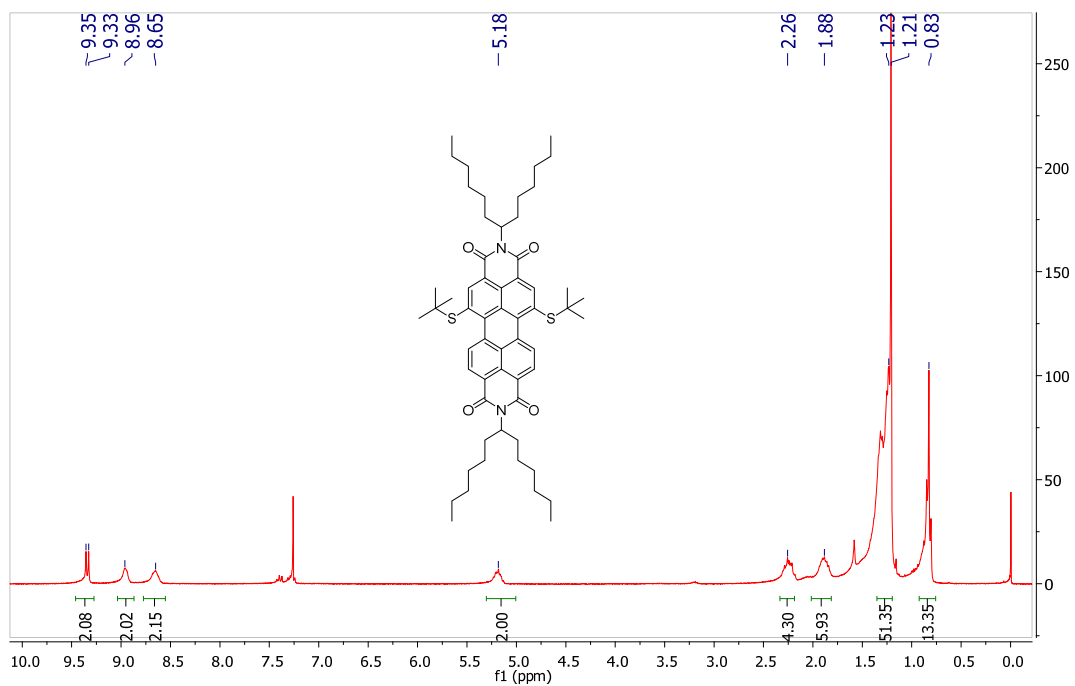


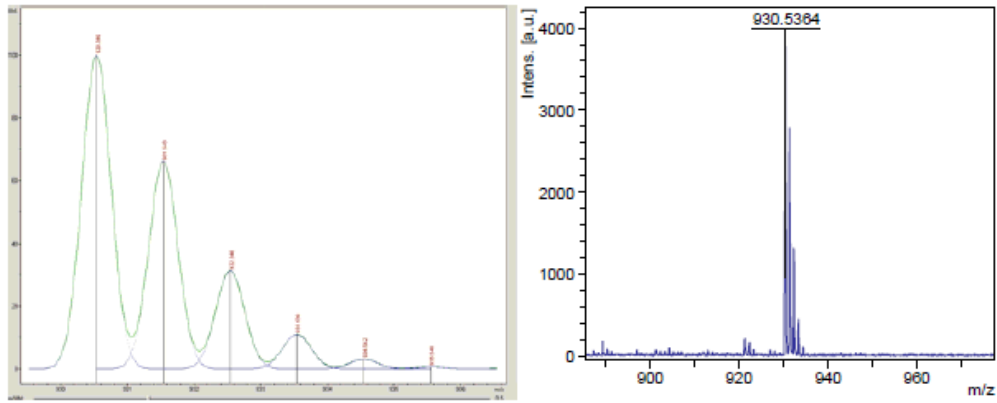
N,N'-di-(1'-hexylheptyl)-1-*t*-butylthioperylene-3,4,9,10-tetracarboxydiimide (2e)



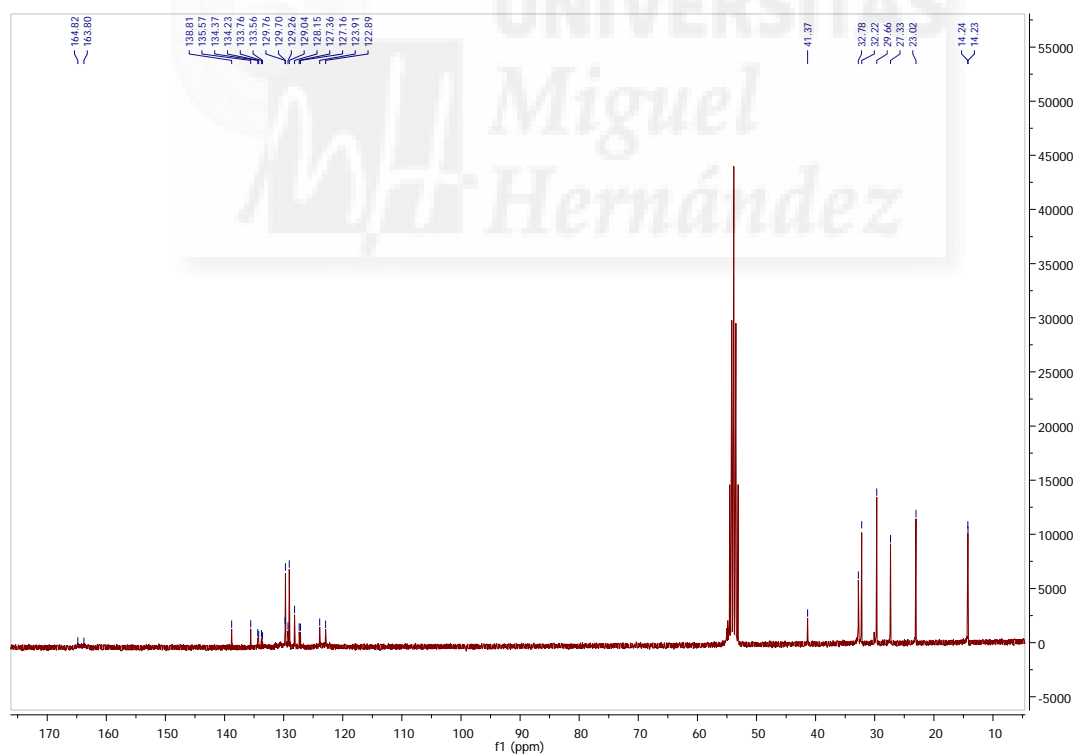
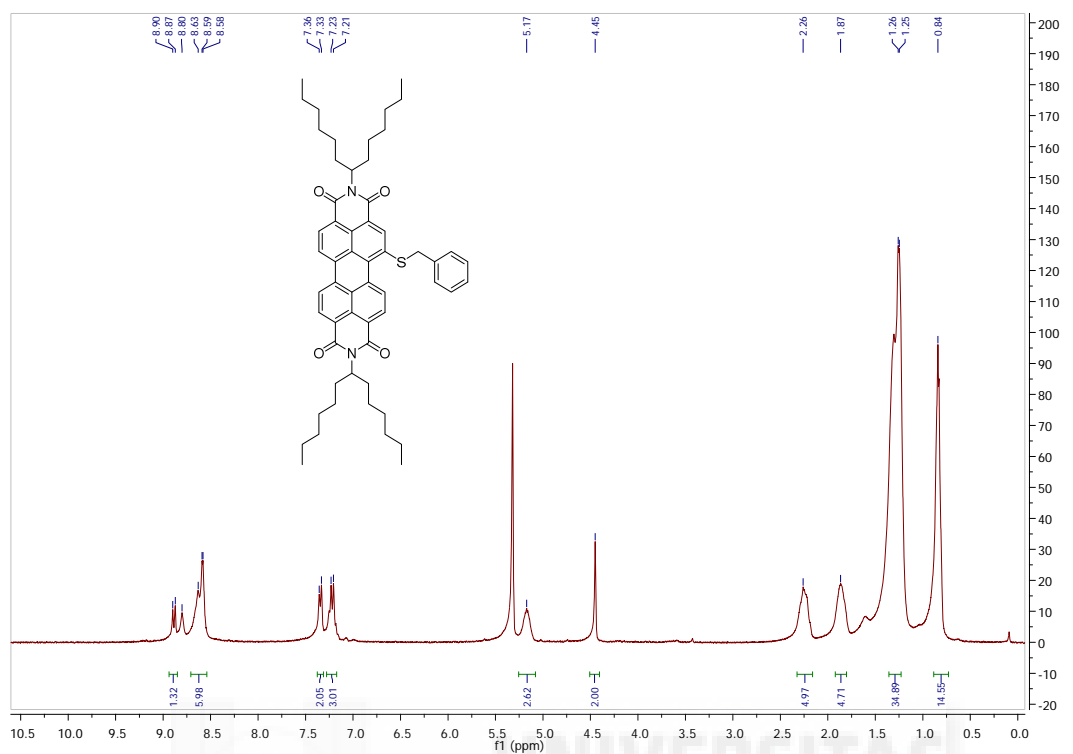


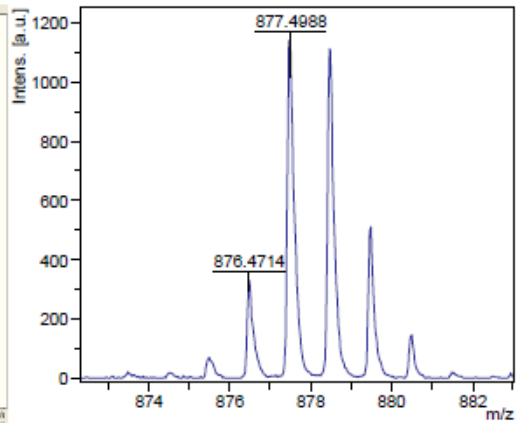
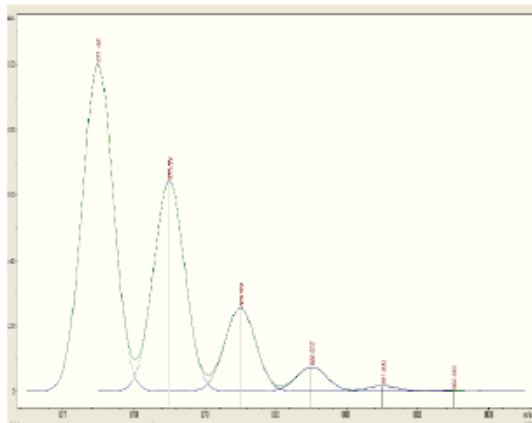
***N,N'*-di-(1'-hexylheptyl)-1,6-di-*t*-butylthioperylene-3,4:9,10-tetracarboxydiimide (3e)**





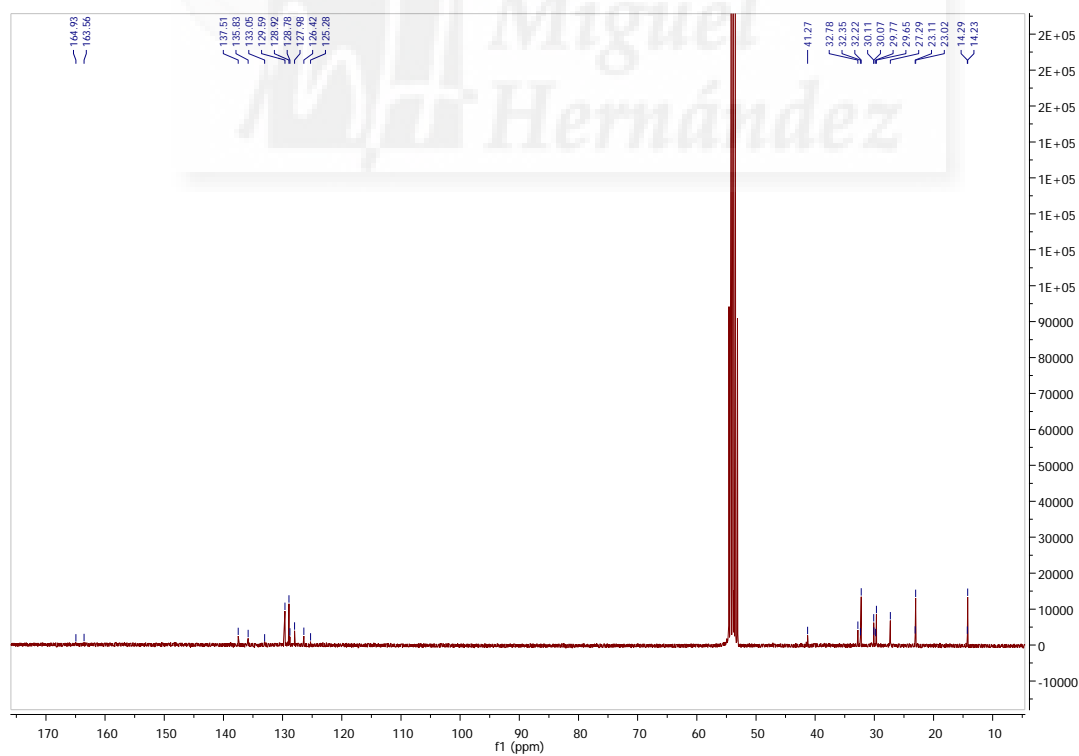
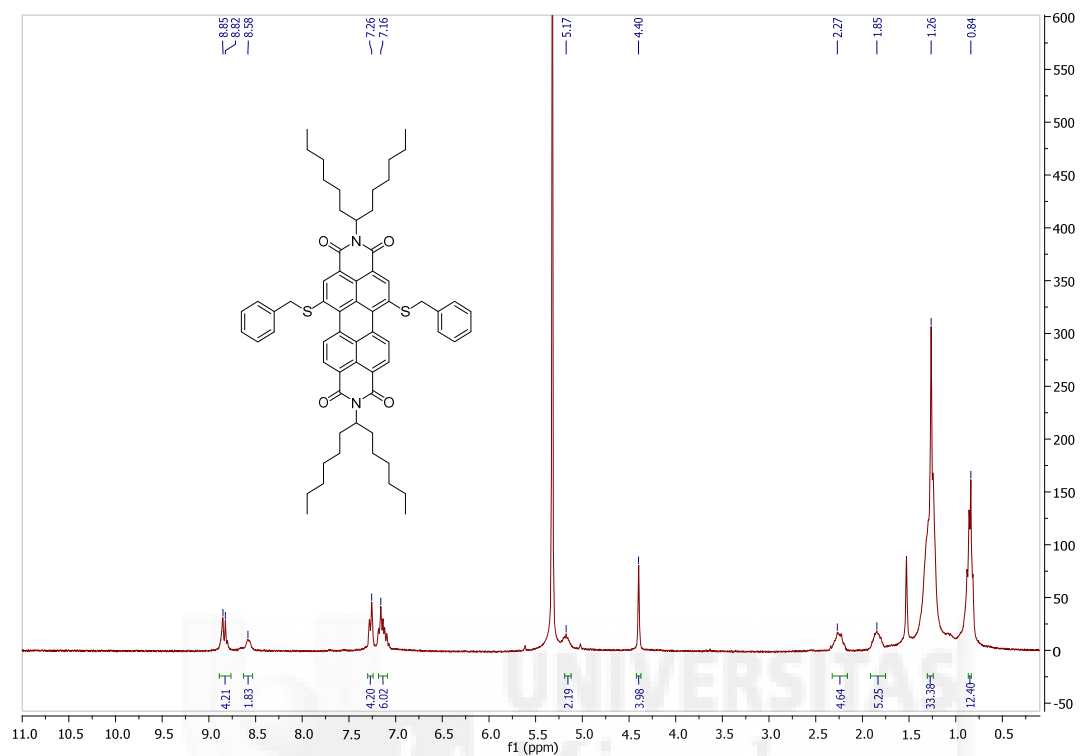
***N,N'*-di-(1'-hexylheptyl)-1-benzylthioperylene-3,4,9,10-tetracarboxydiimide (2f)**

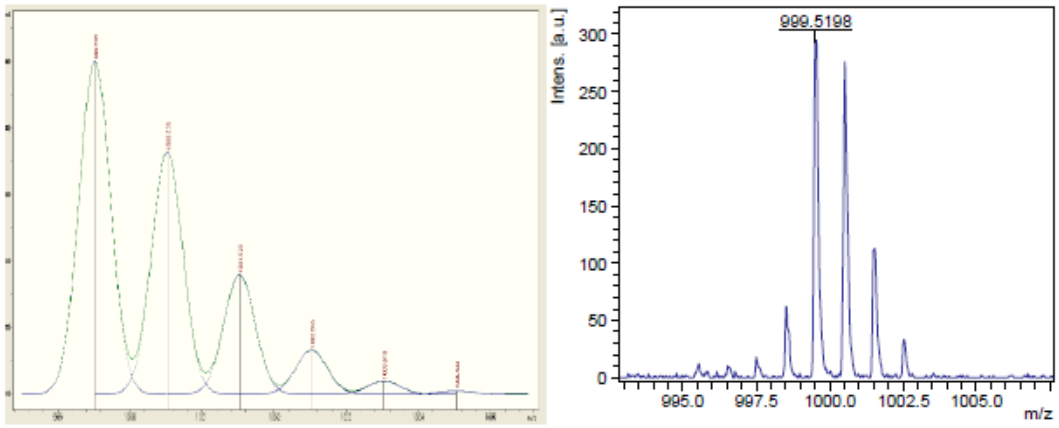




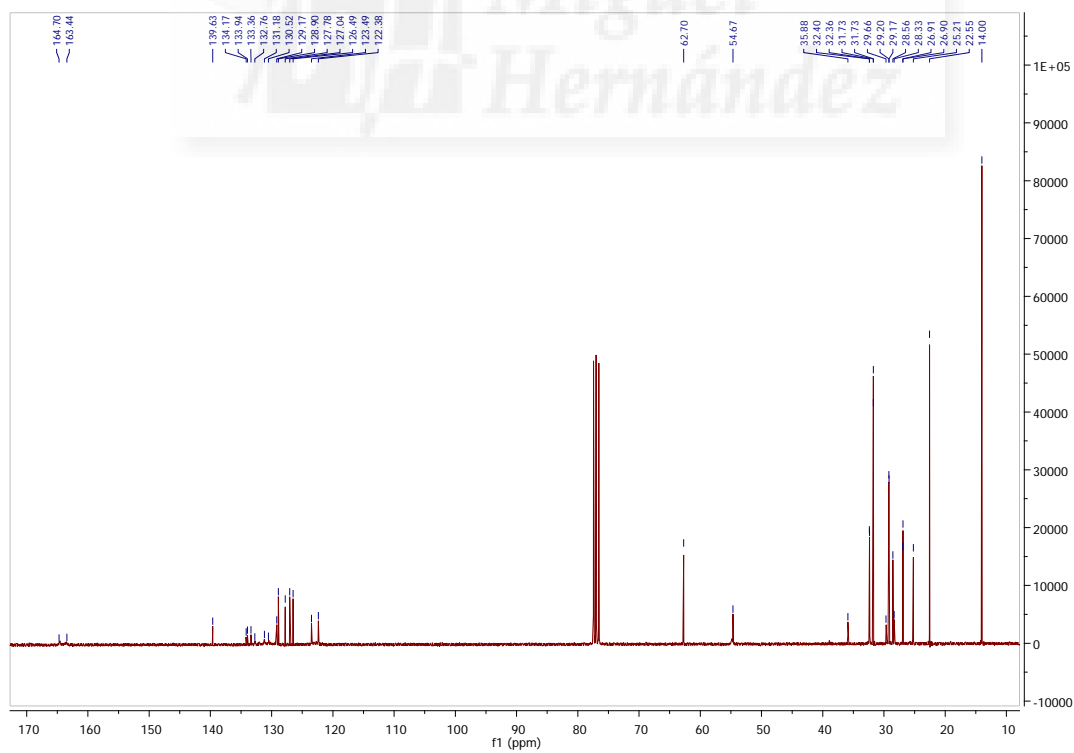
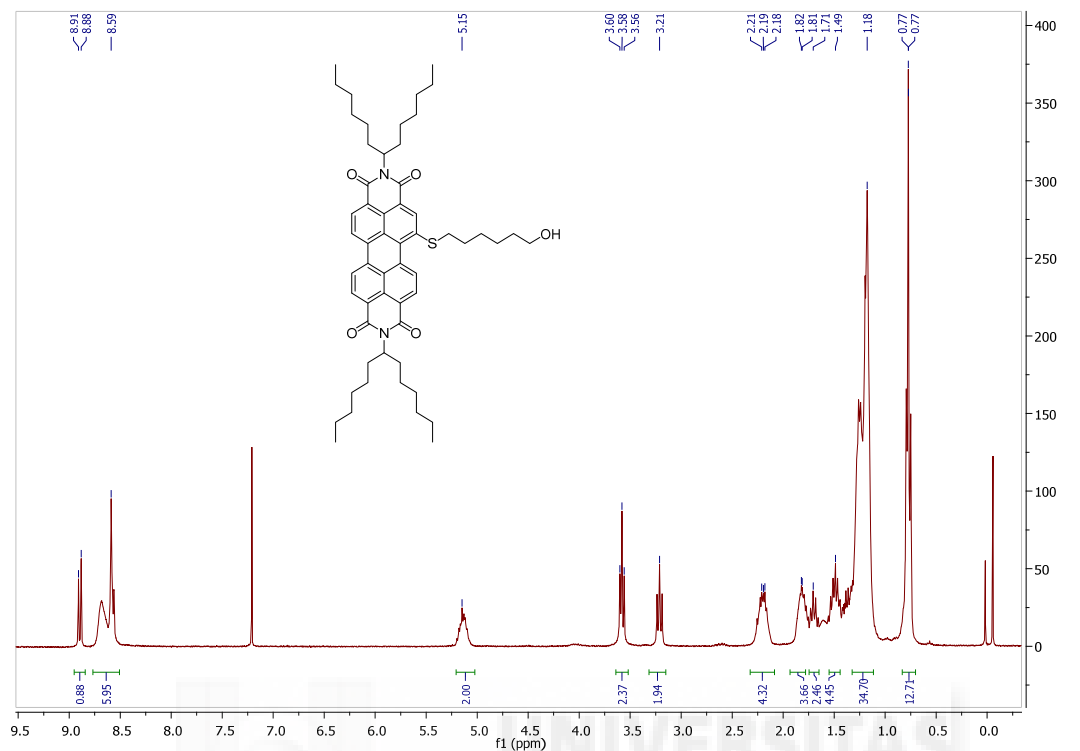
***N,N'*-di-(1'-hexylheptyl)-1,6(7)-dibenzylthioperylene-3,4:9,10-tetracarboxydiimide**

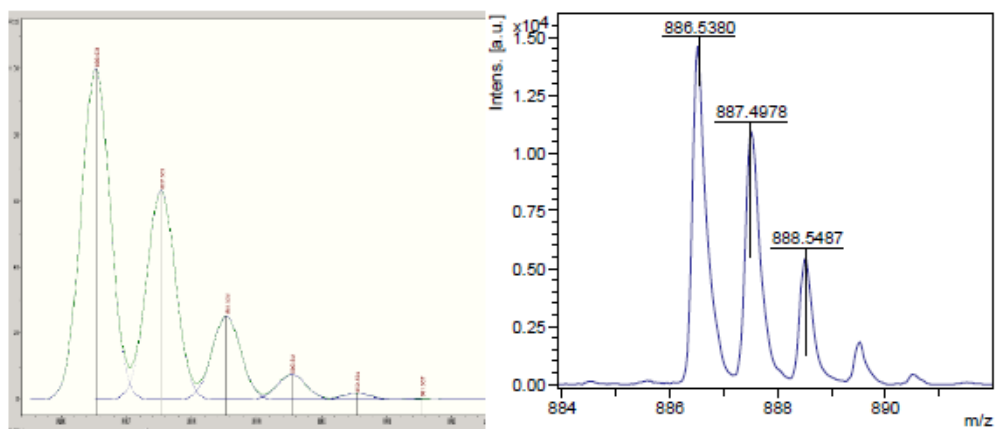
(3f)



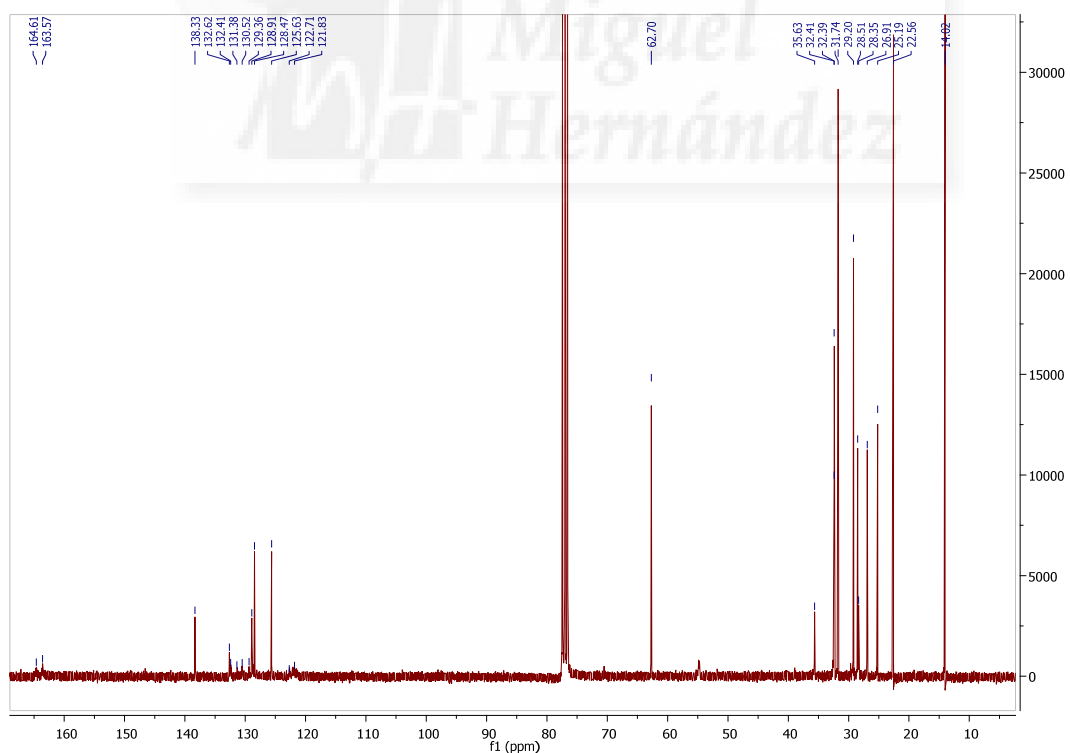
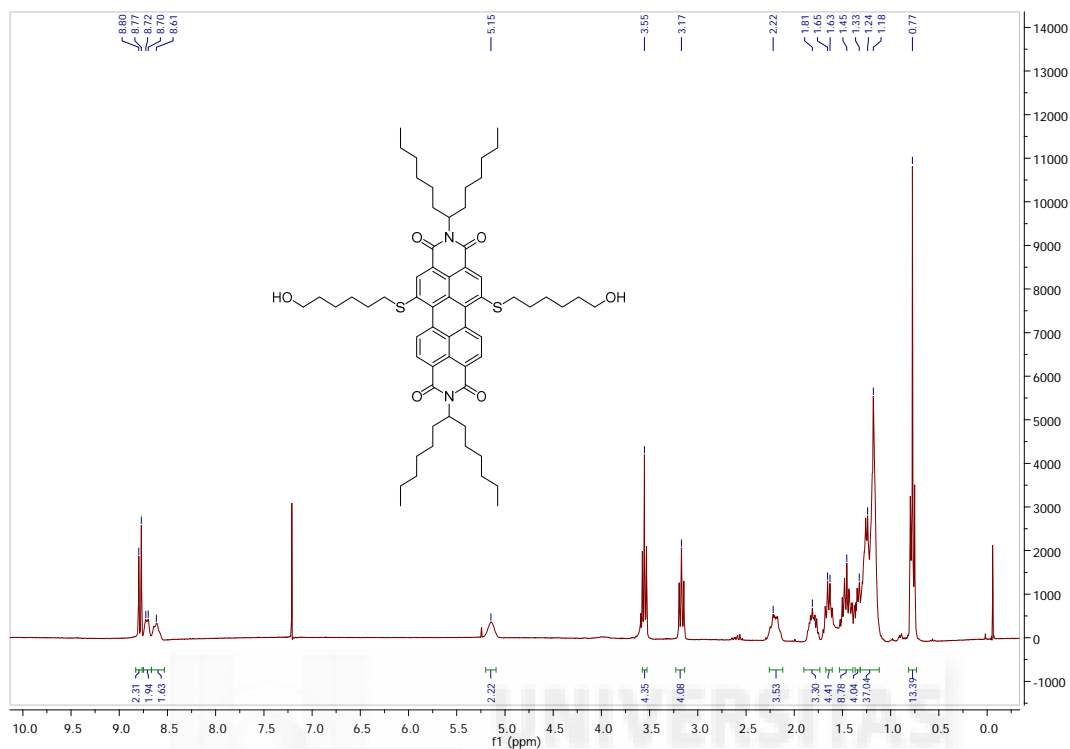


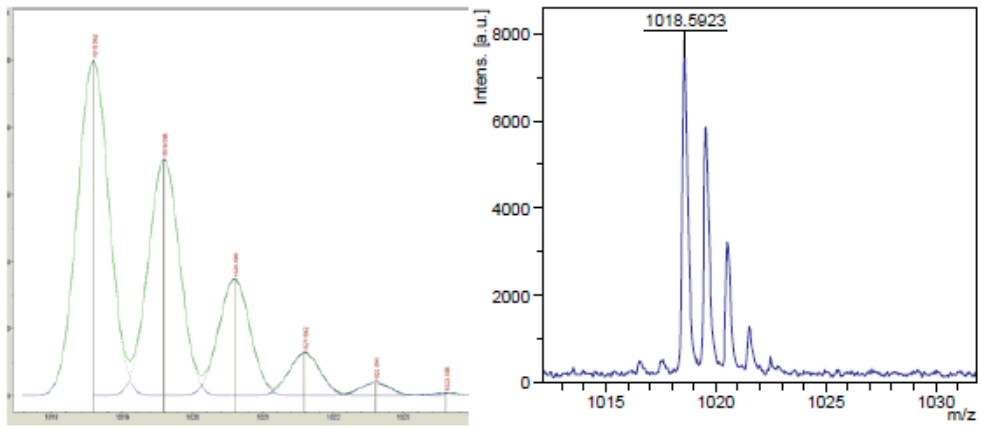
***N,N'*-di-(1'-hexylheptyl)-1-(6'-hydroxyhexylthio)perylene-3,4:9,10-tetracarboxydiimide (4)**



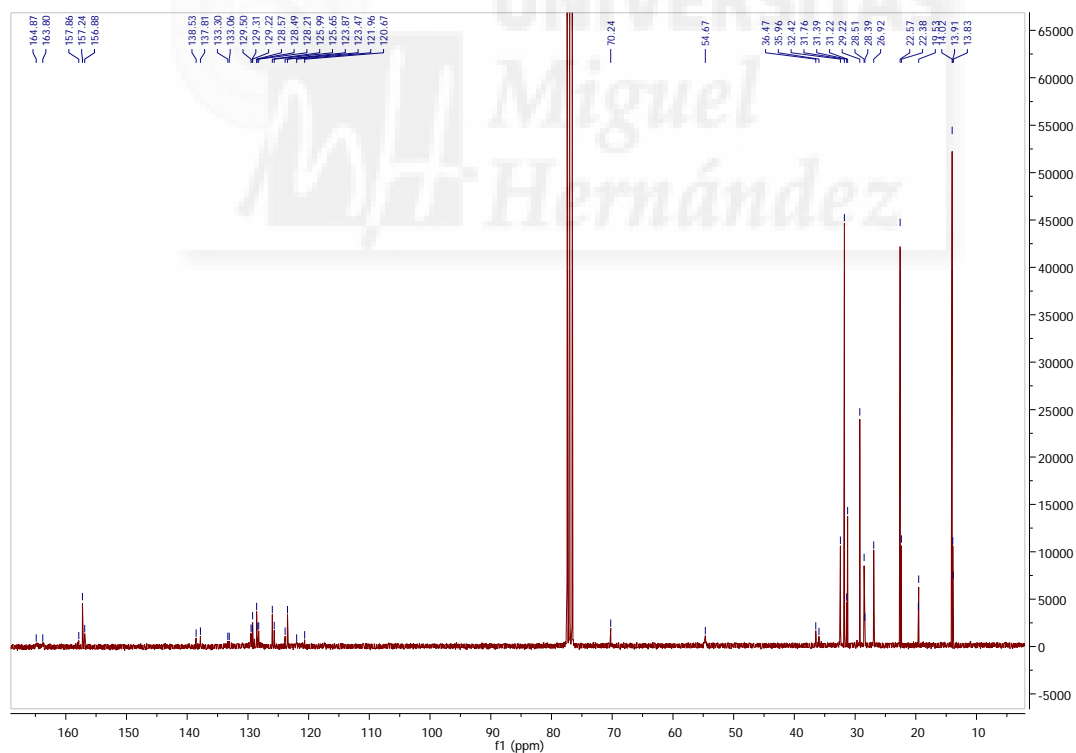
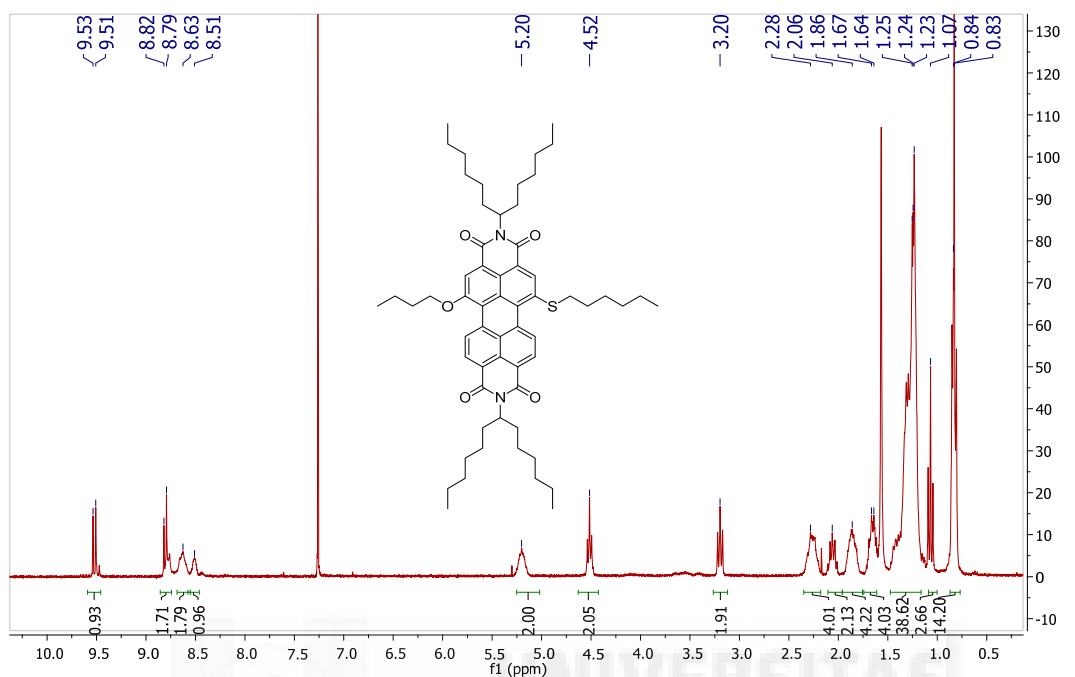


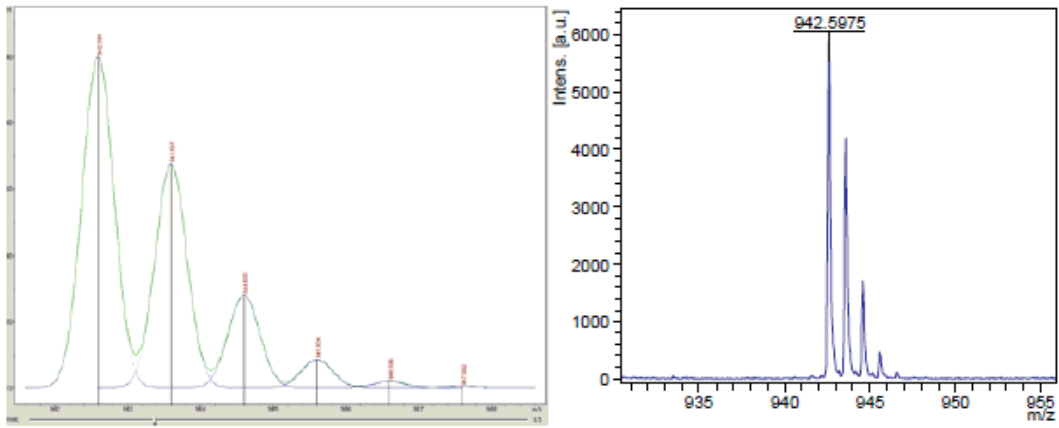
***N,N'*-di-(1'-hexylheptyl)-1,6(7)-di-(6'-hydroxyhexylthio)perylene-3,4:9,10-tetracarboxydiimide (5)**





***N,N'*-di-(1'-hexylheptyl)-1-butoxy-6(7)-hexylthioperylene-3,4:9,10-tetracarboxydiimide (8)**





Fluoride-Mediated Alkoxylation and Alkylthio-Functionalization of Halogenated Perylenediimides

N. Zink-Lorre,^a E. Font-Sanchis,^a Á. Sastre-Santos^a and F. Fernández-Lázaro^{a,*}

Received 00th January 20xx,
Accepted 00th January 20xx

DOI: 10.1039/x0xx00000x

www.rsc.org/

The reaction of ortho- and bay-substituted chloro- or bromo-perylenediimides with alcohols and thiols in the presence of fluoride ions affords the corresponding alkoxy- or alkylthioPDI in good to excellent yields under mild conditions. The large yield improvement compared to the reaction under basic conditions is attributed to a change in the mechanism from a nucleophilic substitution to a radical one.

Introduction

Perylenediimides (PDIs) [1] are under intensive investigation for technological [2] and biological applications [3]. Their planar aromatic structure treasures a number of chemical, thermal, optical and electronic properties, which can be fine-tuned through the introduction of suitable substituents at the imido, bay (positions 1,6,7,12 of the aromatic core) and/or ortho (positions 2,5,8,11 of the aromatic core) positions. The introduction of substituents at the bay and ortho positions is generally achieved by reaction (either metal-mediated carbon-carbon coupling or nucleophilic displacement) on halogenated PDIs which are obtained directly (bay substitution) [4] or indirectly (ortho substitution) [5] from the parent PDI. However, substitution of bay-tetrahalogenated PDI with four RX groups (X = O, S) has as main drawback the low yield of final compound. Thus, bay-substituted (BuS)₄PDI was obtained in 45% starting from a 1,6,7,12-tetrachloroPDI after forcing the reaction conditions [6], while (ArO)₄PDIs were obtained in 50-70% [7]. Moreover, although the introduction of aryloxy substituents on the bay positions starting from 1,7-dibromoPDI proceeds smoothly [8], alkoxy substitution progresses practically only to the monosubstitution, as the dialkoxyPDI is obtained in only 24%. [9] Finally, alkoxy substitution on an ortho-tetrabrominated PDI has been only briefly introduced as a proof of concept [10].

On the other hand, methods have been described for the direct functionalization of the PDI core. Thus, bay substitution on the naked PDI may be achieved either by a copper-catalyzed direct amination using secondary amines [11] or by a fluoride-mediated reaction with alcohols [10] or thiols [12]. These processes have been used for the mono- or 1,6-disubstitution of PDIs, but (i) failed to provide tetrasubstituted compounds, (ii)

have a rather limited scope, as aromatic substrates can not be introduced, and (iii) yields are highly variable depending on the structure of the substituent. Moreover, the direct introduction of substituents on the ortho positions has been described only for pyrrolidine [13].

During the course of our investigations on the fluoride-promoted direct alkoxy-functionalization of the bay positions of the PDI, we found that fluoride ions also promoted the substitution of the bromine atoms of 1-bromo- and 2,5,8,11-tetrabromoPDIs (*vide supra*), so we decided to study this reaction in more detail. In this work, we describe the use of fluoride anion to facilitate substitution on halogenated PDIs, which results in good to excellent yields of RO- and RS-substituted PDIs (Chart 1).

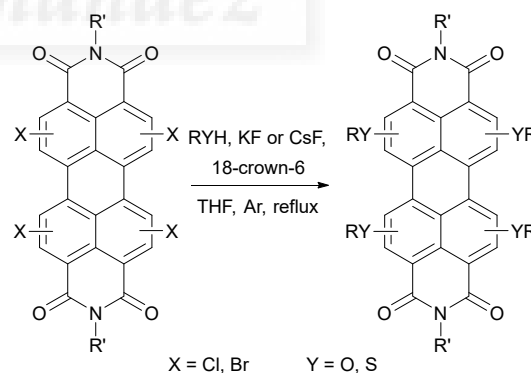


Chart 1

Results and discussion

We selected the *N,N'*-bis(hexylheptyl)-1,6,7,12-tetrachloroperyleneimide **1**, synthesized according to a described procedure [14], as reference compound to study the reaction on bay-halogenated PDIs due to its high solubility in most organic solvents and being aware that the substituents at the imide nitrogen do not alter the electronic structure of the PDI [1]. We started trying the reaction with hexanethiol in the presence of potassium fluoride and 18-crown-6 using THF as

^a Área de Química Orgánica, Instituto de Bioingeniería, Universidad Miguel Hernández de Elche. 03202 Elche. Spain

Electronic Supplementary Information (ESI) available: Experimental procedures, characterization of new compounds and NMR spectra

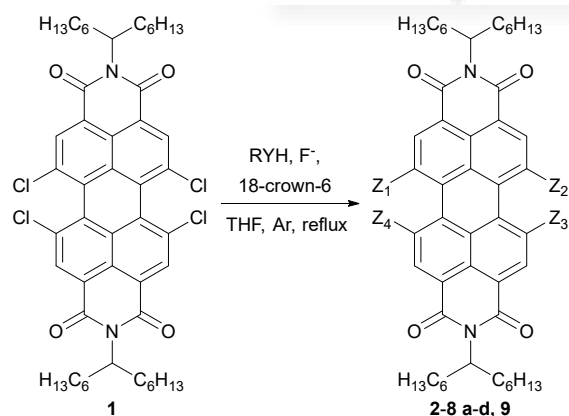
solvent (Scheme 1, Table 1), as these were the best conditions for the fluoride-mediated direct alkylthio-functionalization of PDIs [12]. As expected, the number of introduced alkylthio substituents could be controlled by the stoichiometry of the thiol. Thus, a variation from 1 to 10 equivalents of hexanethiol allowed us to obtain from 99% of monoalkylthio-substituted PDI **2a** (entry 1) to 96% of the tetraalkylthio-substituted one **2d** (entry 7). Although this work was begun with the aim of achieving a high yield of tetrasubstitution, it is important to note that the possibility of obtaining high yields of alkylthio-trichloroPDIs (entries 1-2) and trialkylthio-chloroPDIs (entry 3) opens the way to prepare a wide range of unsymmetrically substituted PDIs (*vide infra*). The preparation of dialkylthio-dichloroPDIs is of course very interesting, but they would probably be regioisomeric mixtures whose resolution is uncertain.

Table 1. Selection of conditions in the reaction of *N,N'*-bis(hexylheptyl)-1,6,7,12-tetrachloroperylene-3,4,9,10-tetracarboxylic diimide **1** with *n*-hexanethiol.^a

Entry	HexSH (mmol)	Fluoride (mmol)	THF (mL)	2a ^b (%)	2b ^b (%)	2c ^b (%)	2d ^b (%)
1	0.06	0.13	2	98			
2	0.06	0.6	2	99			
3	0.18	0.48	1			98	
4	0.24	0.6	0.5			82	traces
5	0.36	0.6	0.5			19	66
6	0.48	0.6	0.5			6	83
7	0.6	0.6	0.5				96

^a Reagents and conditions: PDI **1** (0.06 mmol), *n*-HexSH, KF, 18-crown-6 (2 equiv. with respect to KF), THF, Ar, reflux, 24 h.

^b Yield of isolated, purified products. Small amounts of minor compounds were not isolated.



2: RY = *n*-HexS

3: RY = BnS

4: RY = *t*-BuS

5: RY = *p*-TolS

6: RY = *n*-BuO

7: RY = *t*-BuO

8: RY = PhO

9: Z₁, Z₂, Z₃, Z₄ = (*p*-TolS)₂, H₂

a: Z₁ = RY, Z₂ = Z₃ = Z₄ = Cl

b: Z₁, Z₂, Z₃, Z₄ = (RY)₂, Cl₂

c: Z₁ = Z₂ = Z₃ = RY, Z₄ = Cl

d: Z₁ = Z₂ = Z₃ = Z₄ = RY

Scheme 1. Reaction of bay-substituted Cl₄PDI **1** with thiols and alcohols

Encouraged with these results, we extended the reaction to other thiols under the conditions for tetrasubstitution (Scheme 1, Table 2). Thus, benzylthiol affords 53% of **3d** after 72 h of reaction. The reaction with *tert*-butanethiol proceeds to the tetrasubstituted PDI **4d** in 54%, which is a very remarkable result, as this is the first time that four *t*-butyl-heteroatom groups are introduced in the bay positions of a PDI. Finally, we tried the reaction with a thiophenol, namely *p*-tolylthiophenol, obtaining low yields of the disubstitution, **5b**, and trisubstitution, **5c**, compounds, together with the dehalogenated dialkylthioPDI compound **9**. It is interesting to note that thiophenols do not react in the fluoride-mediated direct alkylthio-functionalization of PDIs [12].

Then, we investigated the introduction of alcohols (Table 2) using the same conditions employed previously, but introducing CsF instead of KF, as the former gave better yields in the fluoride-mediated direct alkoxylation of PDIs [10]. Thus, reaction of PDI **1** with *n*-butanol afforded 63% of the dibutoxydichloroPDI **6b** and 32% of the tributoxychloroPDI **6c** (entry 4). Although we were not able to introduce four butoxy groups on the PDI skeleton, this result is very remarkable, as it is the first time that 3 alkoxy groups are attached to the bay positions of a PDI. *t*-Butanol did not react under these conditions (entry 5). This outcome is similar to the one obtained in the fluoride-mediated direct alkoxylation of PDIs with alcohols where *t*-butanol was also unreactive [10]. On the other hand, phenol reacted to the tetrasubstituted compound **8d** in 97% (entry 6), which is a much higher yield than when the reaction is carried out under basic conditions [7]. Finally, we tried the reaction with *n*-butanol under the conditions found for monosubstitution in the case of hexanethiol (Table 1, entry 1) and obtained 35% of **6a** (entry 7) and unreacted **1**. This lower yield compared to the one with hexanethiol was expected, as we have previously demonstrated that thiols are more reactive than alcohols in the fluoride-mediated reactions with PDIs [12].

Table 2. Reaction of *N,N'*-bis(hexylheptyl)-1,6,7,12-tetrachloroperylene-3,4,9,10-tetracarboxylic diimide **1** with different thiols and alcohols.

Entry	RXH	Time (h)	a ^b (%)	b ^b (%)	c ^b (%)	d ^b (%)
1	PhCH ₂ SH ^a	72		11	22	53
2	<i>t</i> -BuSH ^a	24			20	54
3	<i>p</i> -MeC ₆ H ₄ SH ^{a,c}	72		11	10	0
4	<i>n</i> -BuOH ^d	48		63	32	0
5	<i>t</i> -BuOH ^d	24	0	0	0	0
6	PhOH ^d	24				97
7	<i>n</i> -BuOH ^e	48	35	0	0	0

^a Reagents and conditions: PDI **1** (0.06 mmol), RSH (0.6 mmol), KF (0.6 mmol), 18-crown-6 (1.2 mmol, 2 equiv. with respect to KF), THF (0.5 mL), Ar, reflux.

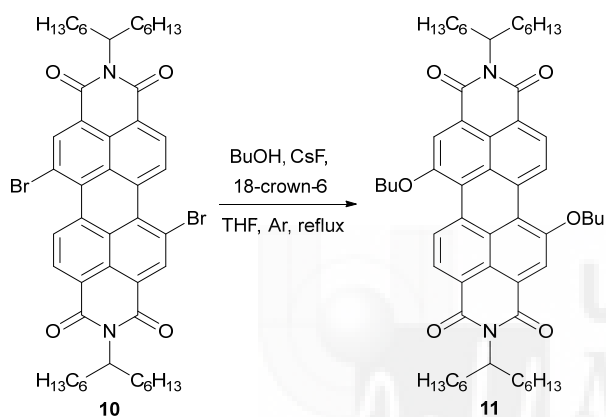
^b Yield of isolated, purified products. Small amounts of minor compounds were not isolated.

^c 40% of **9**

^d Reagents and conditions: PDI **1** (0.06 mmol), ROH (0.6 mmol), CsF (0.6 mmol), 18-crown-6 (2.4 mmol, 4 equiv. with respect to CsF), THF (2 mL), Ar, reflux.

^e Reagents and conditions: PDI **1** (0.06 mmol), ROH (0.06 mmol), CsF (0.13 mmol), 18-crown-6 (0.52 mmol, 4 equiv. with respect to CsF), THF (2 mL), Ar, reflux.

At this point, we decided to try the reaction of an aliphatic alcohol with *N,N'*-bis(hexylheptyl)-1,7-dibromoperylenediimide **10** [15] to see whether fluoride also improves the yields in the alkoxy substitution reaction on dibromoPDIs, which otherwise doesn't proceed easily (*vide supra*) [9]. As a precedent, we had previously described the reaction of *n*-butanol with 1-bromoPDI in the presence of fluoride ions to afford the monosubstituted compound in 88% [10]. To our satisfaction, **10** reacted smoothly with *n*-butanol in the presence of cesium fluoride to afford **11** in 90%, thus indicating the utility of this reaction (Scheme 2).



Scheme 2. Reaction of 1,7-dibromoPDI **10** with *n*-BuOH

The next step was to investigate the reaction on an ortho-tetrabromatedPDI. For this study we selected the *N,N'*-bis(hexylheptyl)-2,5,8,11-tetrabromoperylenediimide **12** [16] and treated it with different thiols and alcohols (Scheme 3, Table 3). The reaction with thiols gave excellent yields, no matter whether thiols were primary aliphatic (entries 1, 3), tertiary aliphatic (entry 4) or aromatic (entry 5). Modification of the amounts of thiol and fluoride led us to obtain the trisubstitution product in good yield (entry 2). On the other hand, reaction with alcohols led to variable results. Thus, aliphatic alcohols (butanol, entry 6) rendered a mixture of PDIs with different degree of substitution, while phenol (entry 7) and 2,6-diphenylphenol (entry 8) nicely yielded the tetrasubstituted compounds. In fact, the yield of **18d** is higher than 75%, but chromatographical separation from other compounds in the reaction mixture was not complete.

Table 3. Reaction of *N,N'*-bis(hexylheptyl)-2,5,8,11-tetrabromoperylenediimide **12** with different thiols and alcohols.^a

Entry	RXH	a ^b (%)	b ^b (%)	c ^b (%)	d ^b (%)
1	<i>n</i> -HexSH ^a				99
2	<i>n</i> -HexSH ^c		26	66	
3	PhCH ₂ SH ^a				90
4	<i>t</i> -BuSH ^a			15	80
5	<i>p</i> -MeC ₆ H ₄ SH ^a				88
6	<i>n</i> -BuOH ^d		17 ^e	22 ^e	40 ^e
7	PhOH ^d				75
8	2,6-(Ph) ₂ PhOH ^d				96 ^f

^a Reagents and conditions: PDI **12** (0.06 mmol), RSH (0.6 mmol), KF (0.6 mmol), 18-crown-6 (1.2 mmol, 2 equiv. with respect to KF), THF (2 mL), Ar, reflux, 24h.

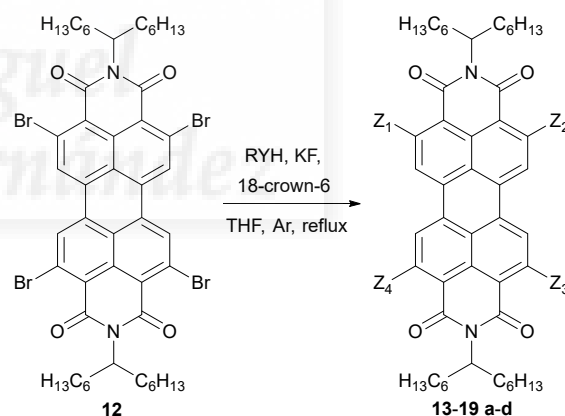
^b Yield of isolated, purified products. Small amounts of minor compounds were not isolated.

^c PDI **12** (0.06 mmol), RSH (0.3 mmol), KF (0.3 mmol), 18-crown-6 (0.6 mmol, 2 equiv. with respect to KF), THF (2 mL), Ar, reflux, 24h.

^d Reagents and conditions: PDI **12** (0.06 mmol), ROH (0.6 mmol), CsF (0.6 mmol), 18-crown-6 (2.4 mmol, 4 equiv. with respect to CsF), THF (2 mL), Ar, reflux, 24h.

^e Ref [10].

^f Ref [2j].



13: RY = *n*-HexS

14: RY = BnS

15: RY = *t*-BuS

16: RY = *p*-TolS

17: RY = *n*-BuO

18: RY = PhO

19: RY = 2,6-(Ph)₂PhO

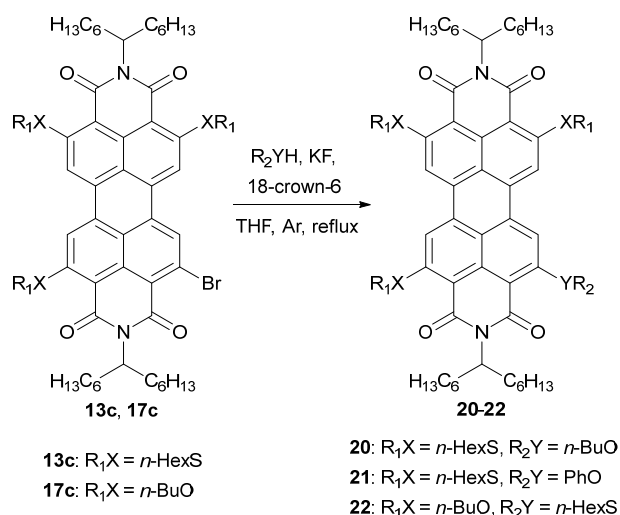
a: Z₁ = RY, Z₂ = Z₃ = Z₄ = Br

b: Z₁, Z₂, Z₃, Z₄ = (RY)₂, Br₂

c: Z₁ = Z₂ = Z₃ = RY, Z₄ = Br

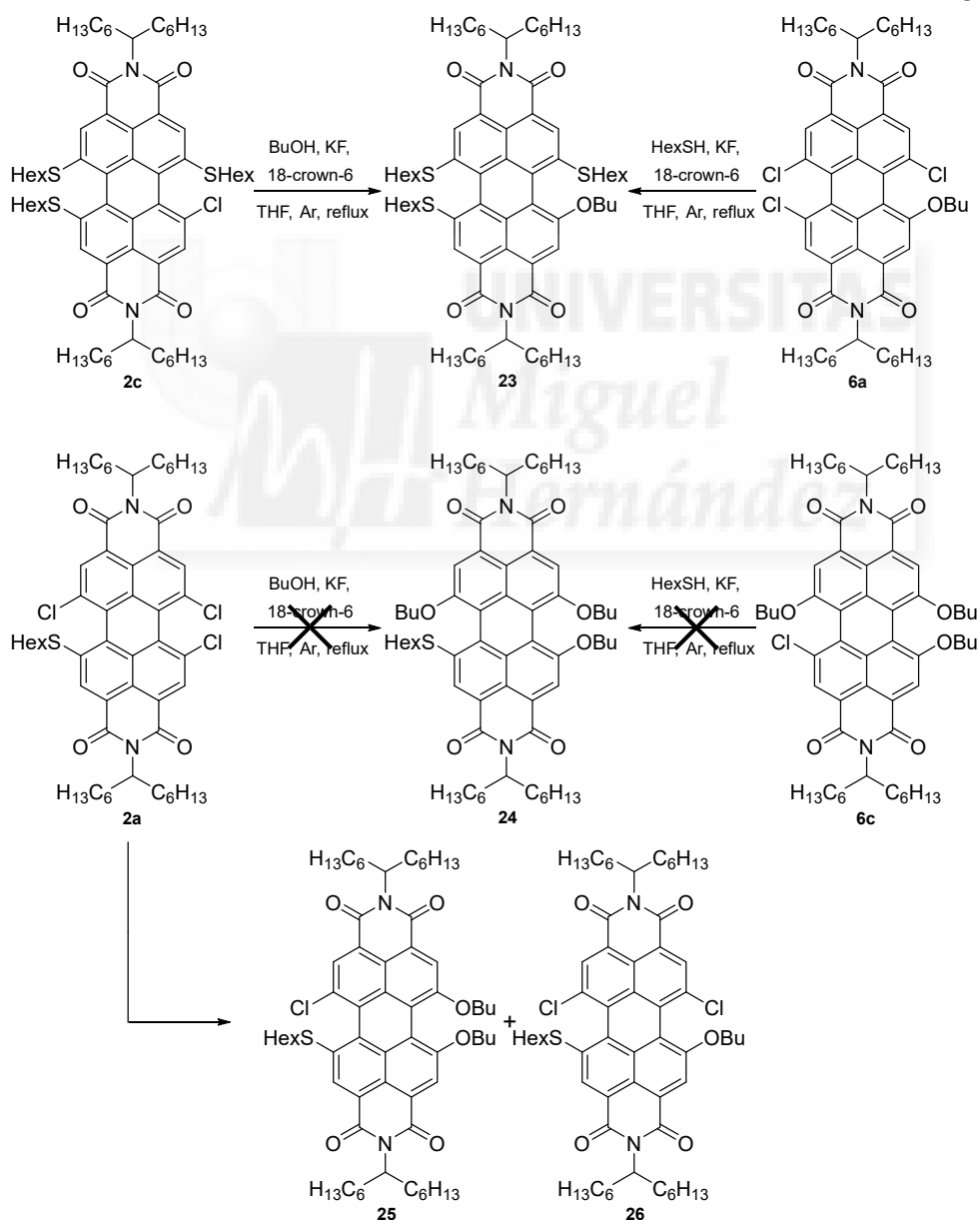
d: Z₁ = Z₂ = Z₃ = Z₄ = RY

Scheme 3. Reaction of ortho-substituted Br₄PDI **12** with thiols and alcohols



Scheme 4. Synthesis of mixed ortho-substituted PDIs

In order to expand the scope of the reaction, we thought of the possibility to prepare mixed alkoxy-alkylthioPDIs (Scheme 4). First, we reacted compound **13c** with *n*-butanol in the presence of CsF obtaining a very modest 27% of compound **20**. On the other hand, reaction of the same PDI with phenol afforded **21** in 85%, which is in line with the results exposed in Table 3, where aliphatic alcohols reacted worse than phenols. In turn, bromotributoxyPDI **17c** reacted with hexanethiol in the presence of KF yielding 92% of **22**, which also agrees with the results in Table 3, as thiols led to better yields than alcohols. Then, we moved to study the preparation of bay-substituted mixed alkoxy-alkylthioPDIs (Scheme 5). Thus, compound **23** was prepared by reacting either **2c** with butanol, or **6a** with hexanethiol, in 31 and 89%, respectively. Once again, the higher reactivity of thiols was in scene. Disappointingly, compound **24** could not be obtained by reaction of **2a** with butanol, nor by reaction of **6c** with hexanethiol. Starting from **2a** we obtained a

Scheme 5. Synthesis of mixed bay-substituted PDIs (**25** and **26** are actually mixtures of different regioisomers)

mixture of **25** and **26** (each one of them was a mixture of regioisomers) instead, in line with the results in Table 2, where we observed the difficulty to prepare bay-tetrasubstituted compounds using butanol. On the other hand, **6c** was completely unreactive, thus indicating a deactivation of the ring due to the three butoxy groups.

For a final testing of the possibilities of this procedure, we decided to try the reaction with ethane-1,2-dithiol. In our previous work on fluoride-mediated alkylthio-functionalization of unsubstituted PDIs [12], we were unable to react the latter with *N,N'*-bis(hexylheptyl)perylene diimide. However, the situation was completely different when we treated tetrachloroPDI **1** with this dithiol (Scheme 6, Table 4). Thus, modifying the relative amounts of dithiol, fluoride and solvent it is possible to obtain from 59% of disubstitution product **27** (entry 4), to 96% of the tetrasubstituted compound **28** (entry 8). It is important to note the outstanding result for the latter compound, while, on the other hand, it is difficult to obtain high yields of **27**, as the reaction has no selectivity and progresses further to yield **28**.

Table 4. Reaction of *N,N'*-bis(hexylheptyl)-1,6,7,12-tetrachloroperylene diimide **1** with ethane-1,2-dithiol.^a

Entry	(CH ₂ SH) ₂ (mmol)	KF/18-C-6 (mmol)	THF (mL)	27 ^b (%)	28 ^b (%)
1	0.18	0.6/1.2	3	15	5
2	0.18	0.6/1.2	1	10	0
3	0.18	0.3/0.6	3	13	37
4	0.24	0.3/0.6	6	59	40
5	0.24	0.3/0.6	3	39	54
6 ^c	0.24	0.3/0.6	3	30	54
7	0.24	0.6/1.2	3		82
8	0.30	0.6/1.2	3		96

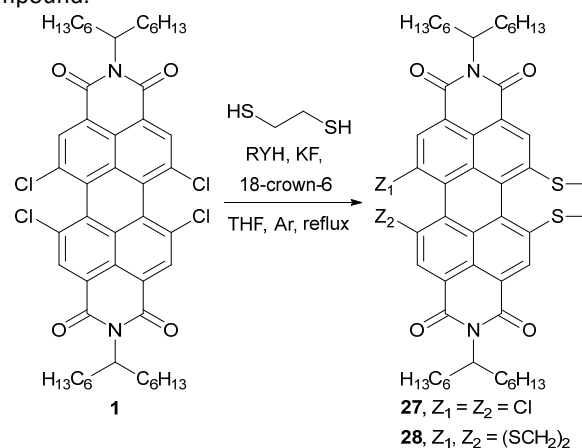
^a Reagents and conditions: PDI **1** (0.06 mmol), (CH₂SH)₂, KF, 18-crown-6 (2 equiv. with respect to KF), THF, Ar, reflux, 24h.

^b Yield of isolated, purified products. Small amounts of minor compounds were not isolated.

^c reaction time 18h

Taking into account the radical nature of the mechanisms proposed for the reactions of unsubstituted PDIs with alcohols and thiols, respectively, in the presence of fluoride ions, it seems logical to think about a radical mechanism also for the

reaction of the halogen-substituted PDIs in the presence of the same anions (Scheme 7). Moreover, the participation of a radical mechanism has been proposed for the reaction of dibromoPDI with 2,6-di-*tert*-butylphenolate ions [17] and with hydroxide ions [18]. Thus, electron transfer from the fluoride ion to the halogen-substituted PDI generates the radical anion of the latter [19], which loses a halide ion. Then, the PDI radical combines with an alkoxy or alkylthiyl radical to yield the final compound.



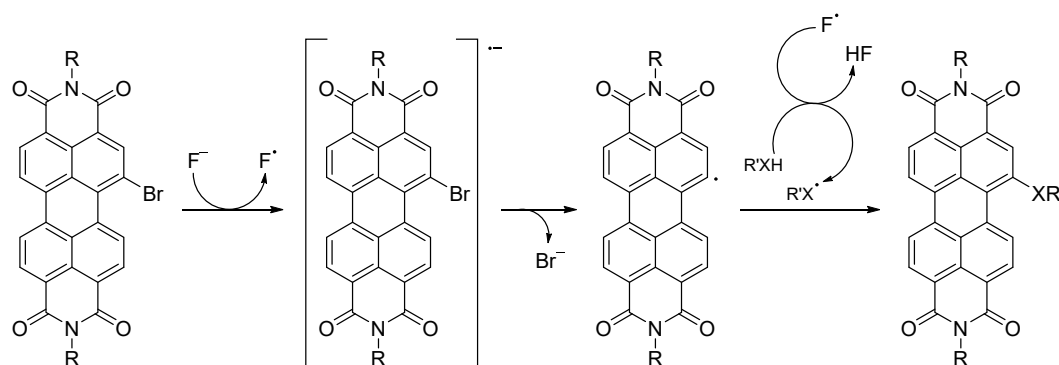
Scheme 6. Reaction of tetrachloroPDI **1** with ethanedithiol

Conclusions

In summary, we have developed a new and efficient synthetic protocol to prepare in high yields alkoxy- and alkylthioderivatives, both in bay and ortho positions, of PDIs. Aliphatic thiols react better than alcohols, and phenols better than thiophenols. A radical mechanism is proposed for the reaction.

Acknowledgements

We thank financial support from Spanish Ministerio de Economía y Competitividad and the European FEDER funds through Grants CTQ2013-47922-R and CTQ2016-77039-R (AEI/FEDER, UE).



Scheme 7. Proposed mechanism for the reaction of BrPDI with alcohols and thiols in the presence of fluoride ions

Notes and references

- 1 (a) H. Langhals, *Heterocycles*, 1995, **40**, 477-500; (b) F. Würthner, *Chem. Commun.*, 2004, 1564-1579; (c) H. Langhals, *Helv. Chim. Acta*, 2005, **88**, 1309-1343; (d) F. Würthner, *Pure Appl. Chem.*, 2006, **78**, 2341-2349; (e) A. Herrmann and K. Müllen, *Chem. Lett.*, 2006, **35**, 978-985.
- 2 (a) X. Zhan, A. Facchetti, S. Barlow, T. J. Marks, M. A. Ratner, M. R. Wasielewski and S. R. Marder, *Adv. Mater.*, 2011, **23**, 268-284; (b) C. Huang, S. Barlow and S. R. Marder, *J. Org. Chem.*, 2011, **76**, 2386-2407; (c) C. Li and H. Wonneberger, *Adv. Mater.*, 2012, **24**, 613-636; (d) M. Guide, S. Pla, A. Sharenko, P. Zalar, F. Fernández-Lázaro, A. Sastre-Santos and T.-Q. Nguyen, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2013, **15**, 18894-18899; (e) M. G. Ramírez, S. Pla, P. G. Boj, J. M. Villalvilla, J. A. Quintana, M. A. Díaz-García, F. Fernández-Lázaro and Á. Sastre-Santos, *Adv. Opt. Mater.*, 2013, **1**, 933-938; (f) R. Singh, E. Giussani, M. M. Mróz, F. di Fonzo, D. Fazzi, J. Cabanilla-González, L. Oldridge, N. Vaenas, A. G. Kontos, P. Falaras, A. C. Grimsdale, J. Jacob, K. Müllen and P. E. Keivanidis, *Org. Electron.*, 2014, **15**, 1347-1361; (g) Z. Xie, B. Xiao, Z. He, W. Zhang, X. Wu, H. Wu, F. Würthner, C. Wang, F. Xie, L. Liu, Y. Ma, W.-Y. Wong and Y. Cao, *Mater. Horiz.*, 2015, **2**, 514-518; (h) L. Gil-Escrig, C. Momblona, D. Forgács, S. Pla, F. Fernández-Lázaro, M. Sessolo, Á. Sastre-Santos and H. J. Bolink, *Org. Electron.*, 2016, **37**, 396-401; (i) F. Fernández-Lázaro, N. Zink-Lorre and Á. Sastre-Santos, *J. Mater. Chem. A*, 2016, **4**, 9336-9346; (j) M. Signoretto, N. Zink-Lorre, I. Suárez, E. Font-Sanchis, Á. Sastre-Santos, V. S. Chirvony, F. Fernández-Lázaro and J. P. Martínez-Pastor, *ACS Photonics*, 2017, **4**, 114-120.
- 3 (a) K. Peneva, G. Mihov, A. Herrmann, N. Zarrabi, M. Börsch, T. M. Duncan and K. Müllen, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130**, 5398-5399; (b) C. C. Hofmann, S. M. Lindner, M. Ruppert, A. Hirsch, S. A. Haque, M. Thelakkat and J. Köhler, *J. Phys. Chem. B*, 2010, **114**, 9148-9156; (c) F. J. Céspedes-Guirao, A. B. Roperio, E. Font-Sanchis, A. Nadal, F. Fernández-Lázaro and A. Sastre-Santos, *Chem. Commun.*, 2011, **47**, 8307-8309; (d) N. Gálvez, E. J. Kedracka, F. Carmona, F. J. Céspedes-Guirao, E. Font-Sanchis, F. Fernández-Lázaro, A. Sastre-Santos and J. M. Domínguez-Vera, *J. Inorg. Biochem.*, 2012, **117**, 205-211; (e) V. M. Blas-Ferrando, J. Ortiz, L. Bouissane, K. Ohkubo, S. Fukuzumi, F. Fernández-Lázaro and A. Sastre-Santos, *Chem. Commun.*, 2012, **48**, 6241-6243; (f) L. Flamigni, A. Zanelli, H. Langhals and B. Böck, *Photochem. Photobiol. Sci.*, 2013, **12**, 2137-2145; (g) M. Marcia, P. Singh, F. Hauke, M. Maggini and A. Hirsch, *Org. Biomol. Chem.*, 2014, **12**, 7045-7058; (h) M. Sun, K. Müllen and M. Yin, *Chem. Soc. Rev.*, 2016, **45**, 1513-1528; (i) Y. Ye, Y. Zheng, C. Ji, J. Shen, M. Yin, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2017, **9**, 4534-4539.
- 4 Y. Yang, Y. Wang, Y. Xie, T. Xiong, Z. Yuan, Y. Zhang, A. Qian, Y. Xiao, *Chem. Commun.*, 2011, **47**, 10749-10751.
- 5 G. Battagliarin, Y. Zhao, C. Li, K. Müllen, *Org. Lett.*, 2011, **13**, 3399-3401.
- 6 M.-J. Lin, M. Schulze, K. Radacki and F. Würthner, *Chem. Commun.*, 2013, **49**, 9107-9109.
- 7 F. Würthner, A. Sautter and J. Schilling, *J. Org. Chem.*, 2002, **67**, 3037-3044.
- 8 A. J. Jiménez, M.-J. Lin, C. Burschka, J. Becker, V. Settels, B. Engels, F. Würthner, *Chem. Sci.*, 2014, **5**, 608-619.
- 9 C. Zhao, Y. Zhang, R. Li, X. Li, J. Jiang, *J. Org. Chem.* 2007, **72**, 2402-2410.
- 10 N. Zink-Lorre, E. Font-Sanchis, A. Sastre-Santos and F. Fernández-Lázaro, *Dyes Pigm.*, 2016, **127**, 9-17.
- 11 G. Rauch and S. Höger, *Chem. Commun.*, 2014, **50**, 5659-5661.
- 12 N. Zink-Lorre, E. Font-Sanchis, A. Sastre-Santos and F. Fernández-Lázaro, *Org. Biomol. Chem.*, 2016, **14**, 9375-9383.
- 13 H. Langhals, S. Christian and A. Hofer, *J. Org. Chem.*, 2013, **78**, 9883-9891.
- 14 M. Queste, C. Cadiou, B. Pagoaga, L. Giraudet and N. Hoffmann, *New J. Chem.*, 2010, **34**, 2537-2545.
- 15 Q. Yan and D. Zhao, *Org. Lett.*, 2009, **11**, 3426-3429.
- 16 G. Battagliarin, Y. Zhao, C. Li and K. Müllen, *Org. Lett.*, 2011, **13**, 3399-3401.
- 17 M.-J. Lin, B. Fimmel, K. Radacki and F. Würthner, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2011, **50**, 10847-10850.
- 18 Y. Li, Z. Qing, Y. Yu, T. Liu, R. Jiang and Y. Li, *Chem. Asian J.*, 2012, **7**, 1934-1939.
- 19 F. S. Goodson, D. K. Panda, S. Ray, A. Mitra, S. Guha and S. Saha, *Org. Biomol. Chem.*, 2013, **11**, 4797-4803.

UNIVERSITAS
 Siguel
 ernández

Electronic Supplementary Information

Fluoride-Mediated Alkoxylation and Alkylthio-Functionalization of Halogenated Perylenediimides

N. Zink-Lorre, E. Font-Sanchis, Á. Sastre-Santos and F. Fernández-Lázaro

Experimental procedures	p. 2
Characterization of new compounds	p. 6
NMR spectra of new compounds	p. 34



1,6,7,12-tetraalkylthioperylene-3,4:9,10-tetracarboxydiimide

The thiol (0.6 mmol), KF (0.6 mmol) and 18-crown-6 (1.2 mmol) were added to a solution of 1,6,7,12-tetrachloroperylene-3,4:9,10-tetracarboxydiimide (0.06 mmol) in dry THF (0.5 mL) in a cone-shaped flask. The reaction was refluxed 8 hours under argon atmosphere, and after cooling, it was extracted with dichloromethane. The organic layer was dried over anhydrous sodium sulfate, filtered and evaporated. Purification was carried out by silica gel column chromatography using CH₂Cl₂:hexane 1:1 as eluent.

1,6,7-trialkylthio-12-chloroperylene-3,4:9,10-tetracarboxydiimide

The thiol (0.18 mmol), KF (0.48 mmol) and 18-crown-6 (0.96 mmol) were added to a solution of 1,6,7,12-tetrachloroperylene-3,4:9,10-tetracarboxydiimide (0.06 mmol) in dry THF (1 mL) in a cone-shaped flask. The reaction was refluxed 24 hours under argon atmosphere, and after cooling, it was extracted with dichloromethane. The organic layer was dried over anhydrous sodium sulfate, filtered and evaporated. Purification was carried out by silica gel column chromatography using CH₂Cl₂:hexane 1:1 as eluent.

1-alkylthio-6,7,12-trichloroperylene-3,4:9,10-tetracarboxydiimide

The thiol (0.06 mmol), KF (0.13 mmol) and 18-crown-6 (0.26 mmol) were added to a solution of 1,6,7,12-tetrachloroperylene-3,4:9,10-tetracarboxydiimide (0.06 mmol) in dry THF (2 mL) in a cone-shaped flask. The reaction was refluxed 24 hours under argon atmosphere, and after cooling, it was extracted with dichloromethane. The organic layer was dried over anhydrous sodium sulfate, filtered and evaporated. Purification was carried out by silica gel column chromatography using CH₂Cl₂:hexane 1:1 as eluent.

2,5,8,11-tetraalkylthioperylene-3,4:9,10-tetracarboxydiimide

The thiol (0.6 mmol), KF (0.6 mmol) and 18-crown-6 (1.2 mmol) were added to a solution of 2,5,8,11-tetrabromoperylene-3,4:9,10-tetracarboxydiimide (0.06 mmol) in dry THF (2 mL) in a cone-shaped flask. The reaction was refluxed 24 hours under argon atmosphere, and after cooling, it was extracted with dichloromethane. The organic layer was dried over anhydrous sodium sulfate, filtered and evaporated. Purification was carried out by silica gel column chromatography using CH₂Cl₂:hexane 1:1 as eluent.

The same procedure was followed with *p*-toluenethiol.

2,5,8-trialkylthio-11-bromoperylene-3,4:9,10-tetracarboxydiimide

The thiol (0.3 mmol), KF (0.3 mmol) and 18-crown-6 (0.6 mmol) were added to a solution of 2,5,8,11-tetrabromoperylene-3,4:9,10-tetracarboxydiimide (0.06 mmol) in dry THF (2 mL) in a cone-shaped flask. The reaction was refluxed 24 hours under argon atmosphere, and after cooling, it was extracted with dichloromethane. The organic layer was dried over anhydrous sodium sulfate, filtered and evaporated. Purification was carried out by silica gel column chromatography using CH₂Cl₂:hexane 1:1 as eluent.

1,6,7,12-tetraphenoxyperylene-3,4:9,10-tetracarboxydiimide

Phenol (0.6 mmol), CsF (0.6 mmol) and 18-crown-6 (2.4 mmol) were added to a solution of 1,6,7,12-tetrachloroperylene-3,4:9,10-tetracarboxydiimide (0.06 mmol) in dry THF (2

mL) in a cone-shaped flask. The reaction was refluxed 24 hours under argon atmosphere, and after cooling, it was extracted with dichloromethane. The organic layer was dried over anhydrous sodium sulfate, filtered and evaporated. Purification was carried out by silica gel column chromatography using CH₂Cl₂:hexane 1:1 as eluent.

The same procedure was followed with dry butanol for obtaining 1,6,7-tributoxy-12-chloroperylene-3,4:9,10-tetracarboxydiimide

1-alkoxy-6,7,12-chloroperylene-3,4:9,10-tetracarboxydiimide

The alcohol (0.06 mmol), CsF (0.13 mmol) and 18-crown-6 (0.52 mmol) were added to a solution of 1,6,7,12-tetrachloroperylene-3,4:9,10-tetracarboxydiimide (0.06 mmol) in dry THF (2 mL) in a cone-shaped flask. The reaction was refluxed 24 hours under argon atmosphere, and after cooling, it was extracted with dichloromethane. The organic layer was dried over anhydrous sodium sulfate, filtered and evaporated. Purification was carried out by silica gel column chromatography using CH₂Cl₂:hexane 1:2 as eluent.

2,5,8,11-tetraalkoxy- and 2,5,8,11-tetraaryloxyperylene-3,4:9,10-tetracarboxydiimide

The alcohol or phenol (0.6 mmol), CsF (0.6 mmol) and 18-crown-6 (2.4 mmol) were added to a solution of 2,5,8,11-tetrabromoperylene-3,4:9,10-tetracarboxydiimide (0.06 mmol) in dry THF (2 mL) in a cone-shaped flask. The reaction was refluxed 24 hours under argon atmosphere, and after cooling, it was extracted with dichloromethane. The organic layer was dried over anhydrous sodium sulfate, filtered and evaporated. Purification was carried out by silica gel column chromatography using CH₂Cl₂:hexane 1:1 as eluent.

***N,N'*-di-(1'-hexylheptyl)-1,7(6)-dibutoxyperylene-3,4:9,10-tetracarboxydiimide (11)**

A mixture of 30 mg (0.4 mmol) of butanol, 76 mg (0.5 mmol) of CsF and 530 mg (2 mmol) of 18-crown-6 were added to a solution of 100 mg (0.1 mmol) of *N,N'*-di-(1'-hexylheptyl)-1,7(6)-dibromoperylene-3,4:9,10-tetracarboxydiimide in dry THF (2 mL). The reaction was refluxed 24 hours under argon atmosphere and, after cooling, it was extracted with dichloromethane and washed with water. The organic layer was dried over anhydrous sodium sulfate, filtered and evaporated. Purification was carried out by silica gel column chromatography using CH₂Cl₂:hexane 1:1 as eluent yielding 85 mg (95%) of a purple powder.

***N,N'*-di-(1'-hexylheptyl)-2-butoxy-5,8,11-trihexylthioperylene-3,4:9,10-tetracarboxydiimide (20)**

A mixture of 14 mg (0.18 mmol) of butanol, 29 mg (0.18 mmol) of CsF and 190 mg (0.72 mmol) of 18-crown-6 were added to a solution of 70 mg (0.06 mmol) of *N,N'*-di-(1'-hexylheptyl)-2-bromo-5,8,11-trihexylthioperylene-3,4:9,10-tetracarboxydiimide in dry THF (2 mL). The reaction was refluxed 24 hours under argon atmosphere and, after cooling, it was extracted with dichloromethane and washed with water. The organic layer was dried over anhydrous sodium sulfate, filtered and evaporated. Purification was carried out by silica gel column chromatography using CH₂Cl₂:hexane 1:1 as eluent yielding 20 mg (28%) of an orange powder.

***N,N'*-di-(1'-hexylheptyl)-2,5,8-trihexylthio-11-phenoxyperylene-3,4:9,10-tetracarboxydiimide (21)**

A mixture of 9 mg (0.09 mmol) of phenol, 14 mg (0.09 mmol) of CsF and 95 mg (0.36 mmol) of 18-crown-6 were added to a solution of 34 mg (0.03 mmol) of *N,N'*-di-(1'-hexylheptyl)-2-bromo-5,8,11-trihexylthioperylene-3,4:9,10-tetracarboxydiimide in dry THF (1 mL). The reaction was refluxed 24 hours under argon atmosphere and, after cooling, it was extracted with dichloromethane and washed with water. The organic layer was dried over anhydrous sodium sulfate, filtered and evaporated. Purification was carried out by silica gel column chromatography using CH₂Cl₂:hexane 1:1 as eluent yielding 30 mg (85%) of an orange powder.

***N,N'*-di-(1'-hexylheptyl)-2,5,8-tributoxy-11-hexylthioperylene-3,4:9,10-tetracarboxydiimide (22)**

A mixture of 5 mg (0.039 mmol) of hexanethiol, 2,2 mg (0.039 mmol) of KF and 20 mg (0.078 mmol) of 18-crown-6 were added to a solution of 13 mg (0.013 mmol) of *N,N'*-di-(1'-hexylheptyl)-2-bromo-5,8,11-tributoxiperylene-3,4:9,10-tetracarboxydiimide in dry THF (0.5 mL). The reaction was refluxed 24 hours under argon atmosphere and, after cooling, it was extracted with dichloromethane and washed with water. The organic layer was dried over anhydrous sodium sulfate, filtered and evaporated. Purification was carried out by silica gel column chromatography using CH₂Cl₂:hexane 1:1 as eluent yielding 13 mg (92%) of an orange powder.

***N,N'*-di-(1'-hexylheptyl)-1-butoxy-6,7,12-trihexylthioperylene-3,4:9,10-tetracarboxydiimide (23)**

Starting from 2c. A mixture of 14 mg (0.18 mmol) of butanol, 28 mg (0.18 mmol) of CsF and 190 mg (0.72 mmol) of 18-crown-6 were added to a solution of 70 mg (0.06 mmol) of *N,N'*-di-(1'-hexylheptyl)-1-chloro-6,7,12-trihexylthioperylene-3,4:9,10-tetracarboxydiimide in dry THF (2 mL). The reaction was refluxed 24 hours under argon atmosphere and, after cooling, it was extracted with dichloromethane and washed with water. The organic layer was dried over anhydrous sodium sulfate, filtered and evaporated. Purification was carried out by silica gel column chromatography using CH₂Cl₂:hexane 1:2 as eluent yielding 22 mg (31%) of a purple powder.

Starting from 6a. A mixture of 19 mg (0.16 mmol) of hexanethiol, 10 mg (0.16 mmol) of KF and 85 mg (0.32 mmol) of 18-crown-6 were added to a solution of 17 mg (0.018 mmol) of *N,N'*-di-(1'-hexylheptyl)-1-butoxi-6,7,12-trichloroperylene-3,4:9,10-tetracarboxydiimide in dry THF (0.5 mL). The reaction was refluxed 24 hours under argon atmosphere and, after cooling, it was extracted with dichloromethane and washed with water. The organic layer was dried over anhydrous sodium sulfate, filtered and evaporated. Purification was carried out by silica gel column chromatography using CH₂Cl₂:hexane 1:2 as eluent yielding 19 mg (89%) of a purple powder.

***N,N'*-di-(1'-hexylheptyl)-11,12-dichloro-4,5-dihydroperylene[1,12b,12a,12-efg][1,4]dithiocine-1,14:8,9-tetracarboxydiimide (27)**

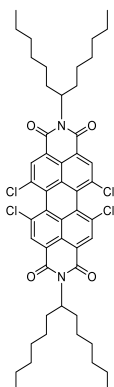
A mixture of 15 mg (0.24 mmol) of ethanedithiol, 19 mg (0.3 mmol) of KF and 160 mg (0.6 mmol) of 18-crown-6 were added to a solution of 54 mg (0.06 mmol) of *N,N'*-di-(1'-hexylheptyl)-1,6,7,12-tetrachloroperylene-3,4:9,10-tetracarboxydiimide in dry THF (6 mL). The reaction was refluxed 24 hours under argon atmosphere and, after cooling, it was extracted with dichloromethane and washed with water. The organic layer was dried over anhydrous sodium sulfate, filtered and evaporated. Purification was carried out by silica gel column chromatography using CH₂Cl₂:hexane 1:1 as eluent yielding 32 mg (59%) of a purple powder.

***N,N'*-di-(1'-hexylheptyl)-4,5,12,13-tetrahydroperyleno[1,12b,12a,12-efg:6,6a,6b,7-e'f'g']bis([1,4]dithiocine)-1,16:8,9-tetracarboxydiimide (28)**

A mixture of 19 mg (0.3 mmol) of ethanedithiol, 38 mg (0.6 mmol) of KF and 320 mg (1.2 mmol) of 18-crown-6 were added to a solution of 54 mg (0.06 mmol) of *N,N'*-di-(1'-hexylheptyl)-1,6,7,12-tetrachloroperylene-3,4:9,10-tetracarboxydiimide in dry THF (3 mL). The reaction was refluxed 24 hours under argon atmosphere and, after cooling, it was extracted with dichloromethane and washed with water. The organic layer was dried over anhydrous sodium sulfate, filtered and evaporated. Purification was carried out by silica gel column chromatography using CH₂Cl₂:hexane 1:2 as eluent yielding 54 mg (96%) of a blue powder.

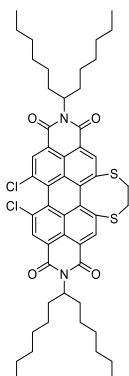


***N,N'*-di(1'-hexylheptyl)-1,6,7,12-tetrachloroperylene-3,4:9,10-tetracarboxydiimide (1)**



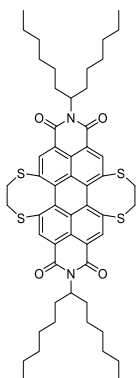
- The compound was prepared according to a described procedure (M. Queste, C. Cadiou, B. Pagoaga, L. Giraudet and N. Hoffmann, *New J. Chem.*, 2010, **34**, 2537-2545)
- Yield: 86%
- $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ 0.83 (t, 12H), 1.23 (br, 32H), 1.85 (m, 4H), 2.22 (m, 4H), 5.17 (m, 2H), 8.66 (s, 4H)
- $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) δ 163.47, 162.34, 135.29, 133.29, 132.73, 131.40, 128.41, 123.80, 123.46, 123.11, 55.23, 32.31, 32.24, 31.71, 31.71, 29.16, 26.84, 22.56, 14.01
- HRMS MALDI-TOF m/z : $[\text{M}^+]$ calcd. for $\text{C}_{50}\text{H}_{58}\text{N}_2\text{O}_4\text{Cl}_4$ 890.3145, found: 890.3483
- IR (KBr): 2950, 2915, 2856, 1707, 1666, 1590, 1456, 1374, 1281, 1234, 1147, 803, 750, 674 cm^{-1}
- UV Vis (CH_2Cl_2), $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ ($\log \epsilon$): 431 (4.0), 492 (4.5), 522 (4.6)

***N,N'*-di-(1'-hexylheptyl)-11,12-dichloro-4,5-dihydroperyleno[1,12b,12a,12-efg][1,4]dithiocine-1,14:8,9-tetracarboxydiimide (27)**



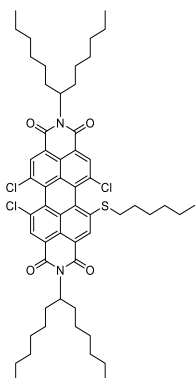
- Yield: 59%
- $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ 0.84 (t, 12H), 1.25 (br, 32H), 1.85 (m, 4H), 2.22 (m, 4H), 3.35 (m, 4H), 5.18 (m, 2H), 8.64 (s, 2H), 8.92 (s, 2H)
- $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) δ 134.90, 133.41, 129.54, 124.83, 55.10, 32.37, 31.74, 31.73, 30.86, 29.69, 29.20, 26.89, 22.59, 22.58, 14.03
- HRMS MALDI-TOF m/z : $[\text{M}^+]$ calcd. for $\text{C}_{52}\text{H}_{62}\text{N}_2\text{O}_4\text{Cl}_2\text{S}_2$ 912.3528, found: 912.3435
- IR (KBr): 2920, 2844, 1695, 1660, 1578, 1456, 1380, 1275, 1246, 814, 744, 685 cm^{-1}
- UV Vis (CH_2Cl_2), $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ ($\log \epsilon$): 463 (4.1), 551 (4.2)

***N,N'*-di-(1'-hexylheptyl)-4,5,12,13-tetrahydroperyleno[1,12b,12a,12-efg:6,6a,6b,7-e'f'g']bis([1,4]dithiocine)-1,16:8,9-tetracarboxydiimide (28)**



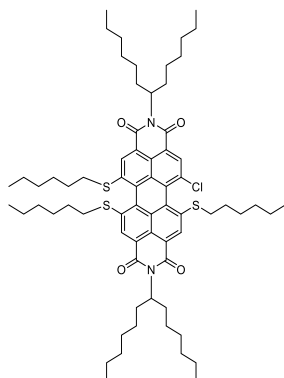
- Yield: 96%
- ¹H-NMR (CDCl₃) δ 0.83 (t, 12H), 1.25 (br, 32H), 1.84 (m, 4H), 2.25 (m, 4H), 3.35 (m, 8H), 5.19 (m, 2H), 8.85 (s, 2H), 8.88 (s, 2H)
- ¹³C-NMR (CDCl₃) δ 164.17, 163.05, 138.86, 138.29, 136.95, 133.20, 127.89, 125.91, 122.76, 121.97, 54.80, 32.29, 31.63, 31.61, 30.66, 29.56, 29.12, 29.10, 26.78, 22.49, 22.47, 22.46, 22.45, 13.92
- HRMS MALDI-TOF *m/z*: [M⁺] calcd. for C₅₄H₆₆N₂O₄S₄ 934.3905, found: 934.3590
- IR (KBr): 2914, 2856, 1695, 1660, 1584, 1374, 1269, 1234, 814 cm⁻¹
- UV Vis (CH₂Cl₂), λ_{max}/nm (log ε): 398 (4.0), 598 (4.2)

***N,N'*-di-(1'-hexylheptyl)-1,6,7-trichloro-12-hexylthioperylene-3,4:9,10-tetracarboxydiimide (2a)**



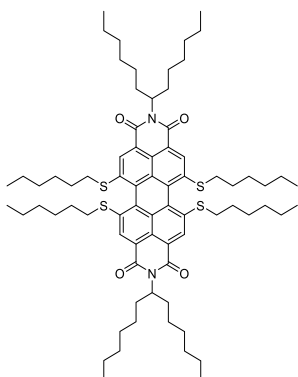
- Yield: 99%
- $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ 0.78 (m, 3H), 0.83 (t, 12H), 1.14 (m, 4H), 1.24 (m, 34H), 1.50 (m, 2H), 1.85 (m, 4H), 2.25 (m, 4H), 3.01 (m, 2H), 5.17 (m, 2H), 8.66 (br, 4H)
- $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) δ 163.68, 162.56, 141.97, 135.30, 134.83, 134.34, 133.04, 132.46, 131.40, 131.32, 130.40, 129.69, 129.04, 128.42, 127.98, 123.46, 123.42, 122.97, 55.15, 36.32, 32.33, 31.72, 31.15, 29.18, 29.16, 28.71, 28.35, 26.87, 22.57, 22.33, 14.01, 13.85
- HRMS MALDI-TOF m/z : $[\text{M}^+]$ calcd. for $\text{C}_{56}\text{H}_{71}\text{N}_2\text{O}_4 \text{Cl}_3\text{S}$ 972.4194, found: 972.4930
- IR (KBr): 2920, 2844, 1695, 1671, 1578, 1374, 1263, 1234, 808, 744, 680 cm^{-1}
- UV Vis (CH_2Cl_2), $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ ($\log \epsilon$): 483 (4.5), 525 (4.6)

***N,N'*-di-(1'-hexylheptyl)-1-chloro-6,7,12-trihexylthioperylene-3,4:9,10-tetracarboxydiimide (2c)**



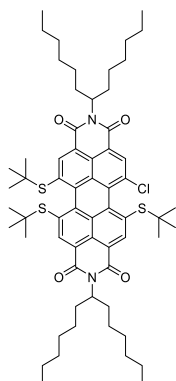
- Yield: 98%
- $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ 0.76 (m, 9H), 0.84 (t, 12H), 1.12 (t, 6H), 1.25 (m, 44H), 1.46 (m, 6H), 1.87 (m, 4H), 2.26 (m, 4H), 2.99 (m, 6H), 5.19 (m, 2H), 8.62 (br, 1H), 8.71 (br, 3H)
- $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) δ 164.65, 163.54, 144.59, 141.25, 140.37, 134.07, 134.02, 133.71, 131.17, 130.30, 130.24, 129.26, 123.39, 123.12, 122.99, 122.76, 122.57, 121.96, 121.93, 54.89, 36.63, 32.40, 31.75, 31.19, 31.18, 29.69, 29.23, 29.21, 28.70, 28.65, 28.60, 28.37, 28.35, 28.33, 26.92, 22.60, 22.37, 22.36, 22.35, 14.03, 13.88, 13.87
- HRMS MALDI-TOF m/z : $[\text{M}^+]$ calcd. for $\text{C}_{68}\text{H}_{97}\text{N}_2\text{O}_4\text{ClS}_3$ 1136.6299, found: 1136.6529
- IR (KBr): 2926, 2833, 1701, 1666, 1584, 1467, 1368, 1269, 1251, 802, 750 cm^{-1}
- UV Vis (CH_2Cl_2), $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ ($\log \epsilon$): 550 (4.5)

***N,N'*-di-(1'-hexylheptyl)-1,6,7,12-tetrahexylthioperylene-3,4:9,10-tetracarboxydiimide (2d)**



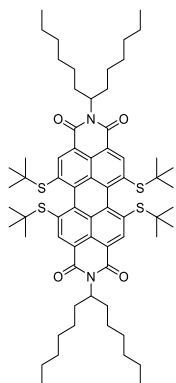
- Yield: 96%
- $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ 0.75 (t, 12H), 0.84 (t, 12H), 1.24 (br, 64H), 1.87 (m, 4H), 2.26 (m, 4H), 2.95 (br, 8H), 5.20 (m, 2H), 8.68 (s, 2H), 8.72 (s, 2H)
- $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) δ 164.65, 163.58, 139.27, 132.05, 131.20, 129.04, 122.83, 121.71, 54.69, 53.27, 36.65, 32.40, 32.34, 31.63, 31.07, 29.56, 29.14, 29.13, 28.49, 28.20, 26.85, 26.83, 22.48, 22.24, 13.91, 13.75
- HRMS MALDI-TOF m/z : $[\text{M}^+]$ calcd. for $\text{C}_{74}\text{H}_{110}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}_4$ 1218.7348, found: 1218.7791
- IR (KBr): 2926, 2838, 1701, 1660, 1585, 1462, 1362, 1275, 1234, 790 cm^{-1}
- UV Vis (CH_2Cl_2), $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ ($\log \epsilon$): 545 (4.3)

***N,N'*-di-(1'-hexylheptyl)-1-chloro-6,7,12-tri-*t*-butylthioperylene-3,4:9,10-tetracarboxydiimide (4c)**



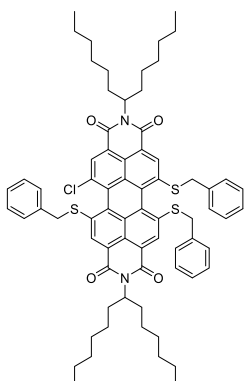
- Yield: 22%
- $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ 0.77 (m, 39H), 1.25 (br, 32H), 1.93 (m, 4H), 2.23 (m, 4H), 5.18 (m, 2H), 8.62 (s, 1H), 8.84 (s, 3H)
- $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) δ 136.91, 135.85, 135.25, 129.21, 128.28, 125.70, 124.19, 54.96, 49.97, 49.79, 49.74, 32.34, 31.92, 31.74, 31.71, 30.84, 30.58, 30.50, 29.69, 29.35, 29.19, 29.16, 27.03, 22.68, 22.57, 22.56, 14.10, 14.03
- HRMS MALDI-TOF m/z : [M^+] calcd. for $\text{C}_{62}\text{H}_{85}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}_3\text{Cl}$ 1052.5360, found: 1052.5352
- IR (KBr): 2961, 2926, 2856, 1701, 1666, 1579, 1462, 1369, 1264, 1234, 1159, 820, 756 cm^{-1}
- UV Vis (CH_2Cl_2), $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ ($\log \epsilon$): 517 (4.6), 551 (4.7)

***N,N'*-di-(1'-hexylheptyl)-1,6,7,12-tetra-*t*-butylthioperylene-3,4:9,10-tetracarboxydiimide (4d)**



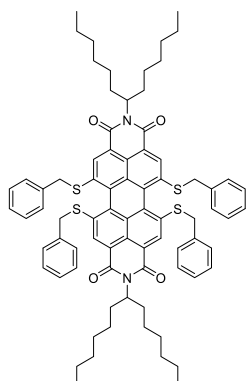
- Yield: 54%
- $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ 0.76-0.83 (m, 48H), 1.25 (br, 32H), 1.97 (m, 4H), 2.18 (m, 4H), 5.18 (m, 2H), 8.86 (s, 4H)
- $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) δ 164.47, 163.40, 139.97, 139.25, 137.85, 135.96, 127.80, 125.34, 54.97, 49.61, 32.43, 32.38, 31.72, 31.70, 30.47, 29.14, 27.12, 27.06, 22.54, 22.52, 14.02
- HRMS MALDI-TOF m/z : $[\text{M}^+]$ calcd. for $\text{C}_{66}\text{H}_{94}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}_4$ 1106.6090, found: 1106.6675
- IR (KBr): 2961, 2926, 2856, 1701, 1666, 1579, 1462, 1369, 1264, 1234, 1159, 820, 756 cm^{-1}
- UV Vis (CH_2Cl_2), $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ ($\log \epsilon$): 523 (4.3), 560 (4.4)

***N,N'*-di-(1'-hexylheptyl)-1,6,7-tribenzylthio-12-chloroperylene-3,4:9,10-tetracarboxydiimide (3c)**



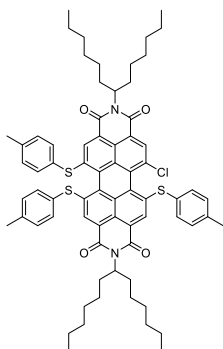
- Yield: 22%
- $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ 0.80 (t, 12H), 1.23 (m, 32H), 1.87 (m, 4H), 2.26 (m, 4H), 3.46 (d, 1H), 3.71 (m, 2H), 3.89 (d, 1H), 4.01 (d, 1H), 4.23 (d, 1H), 5.19 (m, 2H), 6.18 (d, 2H), 6.34 (m, 3H), 6.58 (m, 5H), 6.98 (m, 5H), 8.47, (br, 1H), 8.76, (br, 3H)
- $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) δ 164.43, 163.36, 147.67, 147.60, 147.05, 138.94, 138.53, 138.41, 137.57, 136.35, 136.18, 135.81, 135.51, 133.82, 130.49, 129.92, 129.09, 128.86, 128.45, 128.30, 127.54, 127.39, 126.91, 126.44, 125.98, 124.44, 124.06, 123.95, 123.68, 54.90, 43.54, 42.45, 41.24, 34.85, 34.50, 31.80, 31.42, 30.18, 29.68, 29.25, 29.21, 27.00, 26.99, 26.96, 22.61, 22.58, 14.05, 14.03
- HRMS MALDI-TOF m/z : $[\text{M}+\text{H}^+]$ calcd. for $\text{C}_{71}\text{H}_{79}\text{N}_2\text{ClO}_4\text{S}_3$ 1155,4963 found: 1155.4981
- IR (KBr): 2956, 2938, 2839, 1689, 1660, 1590, 1456, 1386, 1258, 1088, 1030, 803 cm^{-1}
- UV Vis (CH_2Cl_2), $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ ($\log \epsilon$): 558 (4.4)

***N,N'*-di-(1'-hexylheptyl)-1,6,7,12-tetrabenzylthioperylene-3,4:9,10-tetracarboxydiimide (3d)**



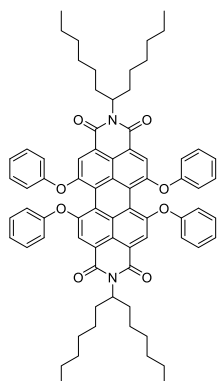
- Yield: 53%
- $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ 0.84 (t, 12H), 1.28 (m, 32H), 1.90 (m, 4H), 2.29 (m, 4H), 3.93 (d, 4H), 4.07 (d, 4H), 5.24 (m, 2H), 6.81 (s, 20H), 8.72 (s, 2H), 8.76 (s, 2H)
- $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) δ 164.65, 163.58, 147.67, 147.59, 147.06, 138.53, 138.41, 137.39, 135.75, 134.08, 133.28, 132.61, 128.86, 128.64, 128.52, 128.45, 128.29, 128.19, 127.86, 127.53, 127.39, 127.26, 126.83, 123.90, 121.98, 121.22, 54.80, 42.02, 34.86, 34.50, 32.49, 32.43, 31.81, 31.42, 30.18, 29.68, 29.25, 27.01, 26.99, 22.61, 14.05
- HRMS MALDI-TOF m/z : $[\text{M}+\text{H}^+]$ calcd. for $\text{C}_{78}\text{H}_{86}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}_4$ 1243.5470 found: 1243.5977
- IR (KBr): 2950, 2926, 2851, 1654, 1701, 1584, 1491, 1466, 1374, 1264, 1234, 1170, 692 cm^{-1}
- UV Vis (CH_2Cl_2), $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ ($\log \epsilon$): 521 (4.4), 585 (4.5)

***N,N'*-di-(1'-hexylheptyl)-1-chloro-6,7,12-tri-*p*-tolylthioperylene-3,4:9,10-tetracarboxydiimide (5c)**



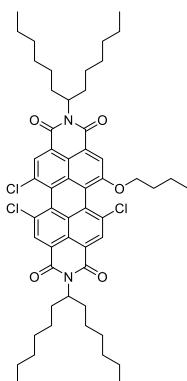
- Yield: 10%
- $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ 0.84 (br, 12H), 1.24 (br, 32H), 1.83 (br, 4H), 2.26 (br, 13H), 5.14 (br, 2H), 7.10 (m, 12H), 8.52 (br, 4H)
- $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) δ 141.08, 140.95, 139.12, 134.76, 133.90, 132.53, 130.88, 130.41, 130.35, 130.23, 130.18, 128.72, 123.23, 55.04, 54.74, 32.33, 31.70, 29.19, 29.17, 26.93, 22.57, 21.17, 14.02
- HRMS MALDI-TOF m/z : [M^+] calcd. for $\text{C}_{71}\text{H}_{79}\text{N}_2\text{O}_4\text{ClS}_3$ 1154.4885, found: 1154.4866
- IR (KBr): 2961, 2932, 2862, 1695, 1660, 1590, 1491, 1374, 1281, 1234, 1170, 820 cm^{-1}
- UV Vis (CH_2Cl_2), $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ ($\log \epsilon$): 491 (4.3), 555 (4.4)

***N,N'*-di-(1'-hexylheptyl)-1,6,7,12-tetraphenoxyperylene-3,4:9,10-tetracarboxydiimide (8d)**



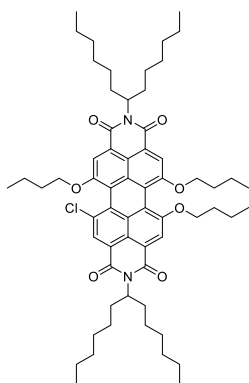
- Yield: 97%
- ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 0.81 (t, 12H), 1.20 (br, 32H), 1.76 (m, 4H), 2.11 (m, 4H), 5.07 (m, 2H), 6.95 (m, 8H), 7.11 (t, 4H), 7.27 (m, 8H), 8.16 (s, 2H), 8.20 (s, 2H)
- ^{13}C NMR (CDCl_3) δ 164.49, 163.38, 155.87, 155.27, 132.79, 132.64, 132.52, 130.33, 129.96, 129.52, 124.54, 123.30, 122.54, 120.33, 120.05, 119.81, 119.46, 116.45, 54.72, 32.38, 31.70, 29.15, 26.85, 22.54, 14.00
- HRMS MALDI-TOF m/z , $[\text{M}^+]$ calc. for $\text{C}_{74}\text{H}_{78}\text{N}_2\text{O}_8$ 1122.5758 found: 1122.5100
- IR (KBr): 2956, 2926, 2839, 1701, 1672, 1596, 1497, 1415, 1334, 1304, 1211, 1170, 1071, 1030, 902, 808, 756, 686 cm^{-1}
- UV Vis (CH_2Cl_2), $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ (log ϵ): 443 (4.4), 533 (4.7), 570 (4.8)

***N,N'*-di-(1'-hexylheptyl)-1-butoxy-6,7,12-trichloro-perylene-3,4:9,10-tetracarboxydiimide (6a)**



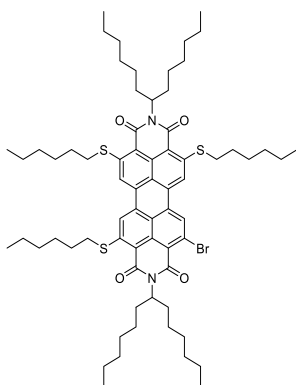
- Yield: 35%
- ^1H -RMN (CDCl_3) δ 0.84 (m, 12H), 1.02 (m, 3H), 1.25 (br, 32H), 1.48 (m, 2H), 1.85 (m, 6H), 2.25 (m, 4H), 4.44 (m, 2H), 5.18 (m, 2H), 8.43-8.65 (br, 4H)
- ^{13}C -RMN (CDCl_3) δ 157.45, 156.39, 135.31, 135.22, 134.39, 134.31, 131.90, 131.59, 131.42, 128.42, 123.78, 123.47, 120.57, 120.29, 69.92, 69.47, 69.25, 55.26, 55.09, 32.40, 32.33, 32.26, 31.74, 31.73, 31.16, 31.09, 29.69, 29.19, 29.17, 26.87, 22.58, 19.16, 19.10, 14.02, 13.80
- HRMS MALDI-TOF m/z : $[\text{M}+\text{H}]^+$ calc. for $\text{C}_{54}\text{H}_{67}\text{N}_2\text{O}_5\text{Cl}_3$ 929.4180, found: 929.4508
- IR (KBr): 2956, 2926, 2839, 1701, 1656, 1590, 1415, 1374, 1275, 1252, 1240 cm^{-1}
- UV Vis (CH_2Cl_2), $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ ($\log \lambda$): 424 (4.0), 482 (sh, 4.3), 517 (4.6), 550 (4.5)

***N,N'*-di-(1'-hexylheptyl)-1,6,7-tributoxy-12-chloroperylene-3,4:9,10-tetracarboxydiimide (6c)**



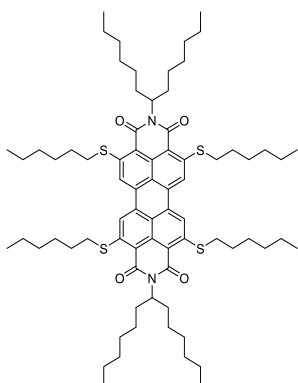
- Yield: 32%
- $^1\text{H-RMN}$ (CDCl_3) δ 0.83 (m, 12H), 0.98 (m, 9H), 1.25 (br, 32H), 1.44 (m, 6H), 1.81 (m, 10H), 2.29 (m, 4H), 4.07 (t, 1H), 4.36 (m, 5H), 5.21 (m, 2H), 8.28-8.65 (br, 4H)
- $^{13}\text{C-RMN}$ (CDCl_3) δ 157.19, 157.01, 156.96, 156.30, 132.15, 131.85, 131.83, 120.91, 120.58, 117.60, 69.21, 64.09, 54.81, 34.41, 32.49, 32.43, 31.91, 31.76, 31.50, 31.18, 30.70, 29.68, 29.35, 29.25, 26.92, 25.02, 22.68, 22.59, 19.20, 19.14, 19.07, 19.05, 14.10, 14.03, 13.86, 13.82, 13.70
- HRMS MALDI-TOF m/z : $[\text{M}]^+$ calc. for $\text{C}_{62}\text{H}_{85}\text{N}_2\text{O}_7\text{Cl}$ 1004.6045, found: 1004.6232
- IR (KBr): 2956, 2921, 2845, 1701, 1666, 1590, 1468, 1404, 1293, 1077 cm^{-1}
- UV Vis (CH_2Cl_2), $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ ($\log \lambda$): 430 (4.2), 560 (4.6)

***N,N'*-di-(1'-hexylheptyl)-2-bromo-5,8,11-trihexylthio-3,4:9,10-perylenetetracarboxydiimide (13c)**



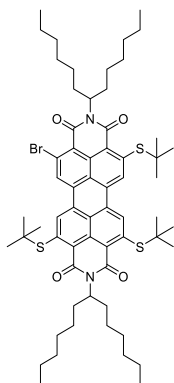
- Yield: 66%
- ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 0.83 (t, 12H), 0.93 (t, 9H), 1.32 (br, 46H), 1.65 (m, 4H), 1.93 (m, 10H), 2.22 (m, 4H), 3.17 (t, 6H), 5.20 (m, 2H), 8.13 (s, 1H), 8.22 (s, 1H), 8.30 (s, 1H), 8.41 (s, 1H)
- ^{13}C NMR (CDCl_3) δ 163.29, 161.21, 151.15, 150.62, 133.29, 132.80, 132.30, 132.19, 132.09, 131.69, 131.30, 130.30, 128.95, 128.84, 122.43, 122.13, 120.08, 119.67, 119.36, 118.53, 117.96, 55.39, 55.00, 32.85, 32.77, 32.67, 32.54, 32.23, 31.77, 31.76, 31.64, 31.61, 31.60, 31.59, 31.57, 29.66, 29.25, 29.23, 29.18, 29.14, 28.07, 27.82, 27.20, 27.13, 22.59, 22.58, 22.51, 14.04, 14.02, 14.01
- HRMS MALDI-TOF m/z , $[\text{M}+\text{H}^+]$ calc. for $\text{C}_{68}\text{H}_{97}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}_3\text{Br}$ 1181.5794 found: 1181.5276
- IR (KBr): 2926, 2862, 1683, 1636, 1555, 1456, 1345, 1240, 814, 744 cm^{-1}
- UV Vis (CH_2Cl_2), $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ ($\log \epsilon$): 501 (4.7), 540 (4.8)

***N,N'*-di-(1'-hexylheptyl)-2,5,8,11-tetrahexylthio-3,4:9,10-perylenetetracarboxydiimide (13d)**



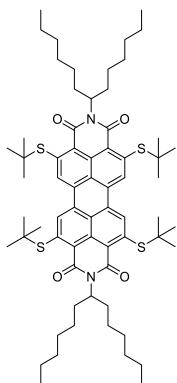
- Yield: 99%
- ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 0.83 (t, 12H), 0.93 (t, 12H), 1.30 (br, 52H), 1.65 (m, 4H), 1.94 (m, 12H), 2.25 (m, 4H), 3.20 (t, 8H), 5.23 (m, 2H), 8.37 (s, 4H)
- ^{13}C NMR (CDCl_3) δ 164.04, 163.30, 150.48, 131.93, 124.01, 120.13, 117.93, 116.77, 54.81, 32.63, 32.11, 31.64, 31.59, 31.46, 31.42, 29.12, 27.79, 26.99, 22.46, 22.41, 22.34, 13.93, 13.90, 13.89, 13.83
- HRMS MALDI-TOF m/z , $[\text{M}+\text{H}^+]$ calc. for $\text{C}_{74}\text{H}_{110}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}_4$ 1219.7348, found: 1219.7754
- IR (KBr): 2932, 2844, 1677, 1636, 1555, 1345, 1234, 849, 738 cm^{-1}
- UV Vis (CH_2Cl_2), $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ ($\log \epsilon$): 489 (5.1), 543 (5.1)

***N,N'*-di-(1'-hexylheptyl)-2-bromo-5,8,11-tri-*t*-butylthioperylene-3,4:9,10-tetracarboxydiimide (15c)**



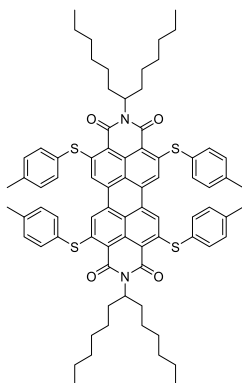
- Yield: 15%
- $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ 0.82 (t, 12H), 1.22 (m, 32H), 1.77 (m, 27H), 1.92 (m, 4H), 2.22 (m, 4H), 5.23 (m, 2H), 8.59 (s, 1H), 8.73 (s, 2H), 8.81 (s, 1H)
- $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) δ 133.70, 132.75, 132.37, 129.22, 123.03, 122.77, 121.15, 120.59, 55.40, 55.11, 47.28, 47.09, 46.89, 32.18, 31.77, 31.76, 31.75, 31.64, 31.63, 31.55, 29.23, 29.19, 27.03, 26.96, 22.57, 14.06
- HRMS MALDI-TOF m/z : [M^+] calcd. for $\text{C}_{62}\text{H}_{85}\text{BrN}_2\text{O}_4\text{S}_3$ 1096.4854 found: 1096.4369
- IR (KBr): 2961, 2915, 2839, 1643, 1476, 1334, 1294, 1053, 820 cm^{-1}
- UV Vis (CH_2Cl_2), $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ ($\log \epsilon$): 498 (4.5), 540 (4.48)

***N,N'*-di-(1'-hexylheptyl)-2,5,8,11-tetra-*t*-butylthioperylene-3,4:9,10-tetracarboxydiimide (15d)**



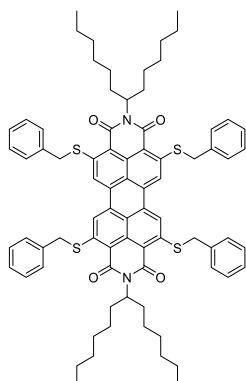
- Yield: 80%
- $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ 0.82 (t, 12H), 1.22 (m, 32H), 1.75 (m, 36H), 1.91 (m, 4H), 2.23 (m, 4H), 5.19 (m, 2H), 8.72 (s, 4H)
- $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) δ 163.60, 162.87, 149.91, 149.50, 132.34, 131.62, 122.70, 121.10, 119.45, 118.71, 55.03, 46.85, 32.16, 31.73, 31.61, 29.19, 26.97, 22.53, 14.03
- HRMS MALDI-TOF m/z : $[\text{M}^+]$ calcd. for $\text{C}_{66}\text{H}_{94}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}_4$ 1106.6096 found: 1106.6461
- IR (KBr): 2958, 2925, 2852, 1687, 1646, 1585, 1552, 1511, 1462, 1417, 1336, 1230, 1156, 821, 743 cm^{-1}
- UV Vis (CH_2Cl_2), $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ ($\log \epsilon$): 498 (4.6), 542 (4.6)

***N,N'*-di-(1'-hexylheptyl)-2,5,8,11-tetra-*p*-tolylthioperylene-3,4:9,10-tetracarboxydiimide (16d)**



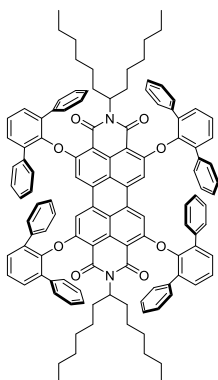
- Yield: 88%
- $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ 0.83 (t, 12H), 1.23 (m, 32H), 1.93 (m, 4H), 2.23 (m, 4H), 2.51 (s, 12 H), 5.25 (m, 2H), 7.20 (d, 8H), 7.29 (d, 8H), 7.41 (s, 4H)
- $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) δ 164.14, 163.42, 151.61, 151.03, 139.42, 137.31, 134.22, 133.79, 132.39, 130.86, 130.82, 129.67, 129.01, 128.40, 121.77, 120.85, 116.78, 116.16, 54.91, 32.20, 31.70, 31.68, 29.63, 29.15, 26.95, 22.54, 22.52, 21.42, 20.97, 14.01
- HRMS MALDI-TOF m/z : $[\text{M}^+]$ calcd. for $\text{C}_{78}\text{H}_{86}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}_4$ 1242.5470 found: 1242.5872
- IR (KBr): 2925, 2856, 1667, 1638, 1589, 1560, 1520, 1487, 1438, 1344, 1287, 1234, 1115, 1013, 800 cm^{-1}
- UV Vis (CH_2Cl_2), $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ ($\log \epsilon$): 463 (4.5), 495 (4.8), 532 (4.7)

***N,N'*-di-(1'-hexylheptyl)-2,5,8,11-tetrabenzylthioperylene-3,4:9,10-tetracarboxydiimide (14d)**



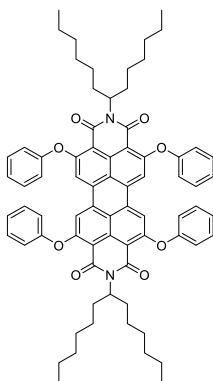
- Yield: 90%
- $^1\text{H-NMR}$ (C_2Cl_4) δ 0.82 (m, 12H), 1.21 (m, 32H), 1.90 (m, 4H), 2.16 (m, 4H), 4.22 (s, 8H), 5.17 (m, 2H), 7.32 (m, 12H), 7.45 (m, 8H), 8.22 (s, 4H)
- $^{13}\text{C-NMR}$ (C_2Cl_4) δ 163.94, 150.85, 135.12, 132.63, 132.07, 129.93, 129.64, 129.36, 129.30, 128.78, 128.24, 127.71, 121.03, 119.00, 55.35, 37.78, 32.61, 32.00, 29.46, 27.34, 22.82, 14.27
- HRMS MALDI-TOF m/z : $[\text{M}+\text{H}^+]$ calcd. for $\text{C}_{78}\text{H}_{86}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}_4$ 1243.5543 found: 1243.5520
- IR (KBr): 2915, 2856, 1672, 1631, 1549, 1520, 1450, 1345, 1246, 820, 715, 686 cm^{-1}
- UV Vis (CH_2Cl_2), $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ ($\log \epsilon$): 504 (4.2), 544 (4.2)

***N,N'*-di-(1'-hexylheptyl)-2,5,8,11-tetrakis(diphenylphenoxy)perylene-3,4:9,10-tetracarboxydiimide (19d)**



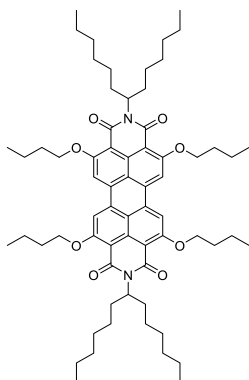
- Yield: 96%
- ^1H NMR (CDCl_3) δ 0.93 (m, 12H), 1.35 (m, 32H), 1.85 (m, 4H), 2.31 (m, 4H), 5.24 (m, 2H), 6.25 (s, 4H), 7.11 (m, 25H), 7.45 (m, 15H), 7.55 (m, 8H), 7.67 (m, 4H)
- ^{13}C NMR (CDCl_3) δ 159.51, 146.69, 136.83, 136.82, 136.81, 135.51, 133.31, 132.78, 130.83, 129.33, 129.01, 128.82, 128.04, 127.52, 127.01, 116.20, 109.29, 53.29, 32.31, 31.99, 30.89, 29.43, 26.83, 22.72, 14.18
- HRMS (MALDI-TOF): m/z : $[\text{M}^+]$ calcd. for $\text{C}_{122}\text{H}_{110}\text{N}_2\text{O}_8$ 1730.8256; found: 1730.8291
- IR (KBr): 3078, 2921, 2845, 1689, 1654, 1549, 1404, 1369, 1299, 1188, 750, 698 cm^{-1}
- UV-Vis (CH_2Cl_2), $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ ($\log \epsilon$): 421 (4.3), 460 (4.2), 493 (4.6), 532 (4.8)

***N,N'*-di-(1'-hexylheptyl)-2,5,8,11-tetraphenoxyperylene-3,4:9,10-tetracarboxydiimide (18d)**



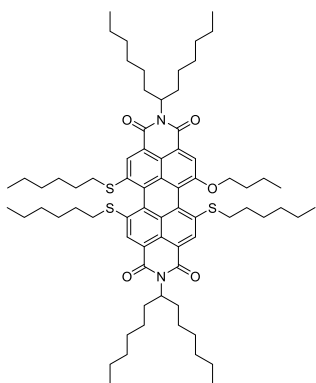
- Yield: 75%
- $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ 0.81 (t, 12H), 1.19 (m, 32H), 1.78 (m, 4H), 2.08 (m, 4H), 5.09 (m, 2H), 7.08 (m, 8H), 7.22 (m, 4H), 7.36 (m, 8H), 7.56 (s, 4H)
- $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) δ 160.87, 155.35, 134.37, 133.50, 130.06, 124.82, 119.55, 118.68, 114.98, 111.88, 54.44, 32.15, 31.73, 29.15, 26.94, 22.52, 14.01
- HRMS MALDI-TOF m/z : $[\text{M}^+]$ calcd. for $\text{C}_{74}\text{H}_{78}\text{N}_2\text{O}_8$ 1122.5758 found: 1122.5442
- IR (KBr): 2938, 2845, 1689, 1660, 1596, 1485, 1363, 1328, 1211, 738 cm^{-1}
- UV Vis (CH_2Cl_2), $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ ($\log \epsilon$): 420 (4.3), 453 (4.4), 484 (4.7), 520 (4.8)

***N,N'*-di(hexylheptyl)-2,5,8,11-tetrabutoxy-3,4:9,10-perylenetetracarboxydiimide (17d)**



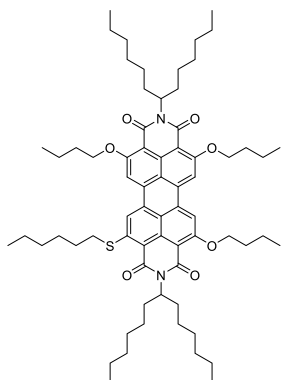
- Yield: 40%
- $^1\text{H-RMN}$ (CDCl_3) δ 0.83 (t, 12H), 1.05(t, 12H), 1.25 (br, 32H), 1.65 (m, 8H), 1.86 (m, 4H), 2.04 (m, 8H), 2.23 (m, 4H), 4.44 (m, 8H), 5.19 (m, 2H), 7.99 (s, 4H)
- $^{13}\text{C-RMN}$ (CDCl_3) δ 162.74, 133.87, 116.65, 109.73, 98.82, 70.37, 53.86, 53.27, 32.22, 31.70, 31.24, 29.56, 29.20, 26.90, 22.48, 19.08, 13.96, 13.76
- HRMS MALDI-TOF m/z : $[\text{M}+\text{H}]^+$ calc. for $\text{C}_{66}\text{H}_{95}\text{N}_2\text{O}_8$ 1043.7004, found: 1043.7092
- IR (KBr): 2973, 2920, 2844, 1689, 1648, 1590, 1351, 1257, 855 cm^{-1}
- UV Vis (CH_2Cl_2), $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ (log ϵ): 412 (4.2), 497 (4.5), 535 (4.6)

***N,N'*-di-(1'-hexylheptyl)-1-butoxy-6,7,12-trihexylthioperylene-3,4:9,10-tetracarboxydiimide (23)**



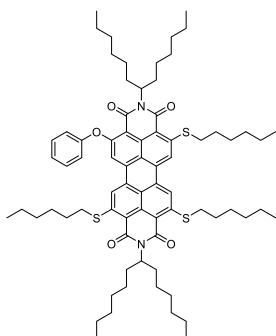
- Yield: 89%
- ^1H -RMN (CDCl_3) δ 0.75 (t, 9H), 0.84 (t, 12H), 0.96 (t, 3H), 1.09 (br, 12H), 1.25 (br, 38H), 1.41 (br, 6H), 1.87 (m, 4H), 2.26 (m, 4H), 2.95 (br, 6H), 4.32 (m, 1H), 4.49 (m, 1H), 5.20 (m, 2H), 8.38 (m, 1H), 8.70 (m, 3H)
- ^{13}C -RMN (CDCl_3) δ 164.83, 163.94, 163.73, 139.46, 139.39, 139.23, 132.21, 131.22, 129.17, 123.14, 122.96, 120.03, 54.82, 36.81, 32.53, 32.47, 31.76, 31.20, 31.17, 30.88, 29.69, 29.27, 28.62, 28.33, 28.27, 26.96, 22.61, 22.37, 22.35, 22.33, 19.15, 14.04, 13.88
- HRMS MALDI-TOF m/z : $[\text{M}]^+$ calc. for $\text{C}_{72}\text{H}_{106}\text{N}_2\text{O}_5\text{S}_3$ 1174.7264, found: 1174.7620
- IR (KBr): 2956, 2932, 2856, 1701, 1649, 1444, 1363, 1264, 1240, 1077, 1018, 797 cm^{-1}
- UV Vis (CH_2Cl_2), $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ ($\log \epsilon$): 549 (sh, 4.4), 585 (4.5)

***N,N'*-di(1'-hexylheptyl)-2,5,8-tributoxy-11-hexylthioperylene-3,4:9,10-tetracarboxydiimide (22)**



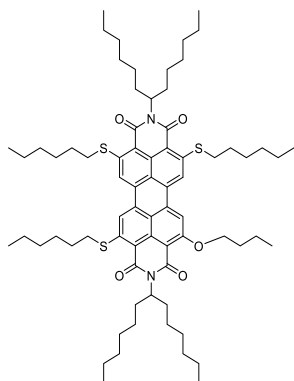
- Yield: 92%
- ^1H -RMN (CDCl_3) δ 0.83 (t, 12H), 0.92 (t, 3H), 1.05 (m, 9H), 1.22 (br, 32H), 1.39 (br, 6H), 1.65 (br, 8H), 1.91 (m, 4H), 2.04 (m, 6H), 2.23 (m, 4H), 3.19 (t, 2H), 4.45 (m, 6H), 5.21 (m, 2H), 7.99 (s, 1H), 8.03 (s, 2H), 8.29 (s, 1H)
- ^{13}C -RMN (CDCl_3) δ 162.92, 162.78, 162.73, 134.96, 134.66, 134.08, 132.99, 131.88, 118.33, 117.68, 116.86, 110.05, 109.51, 70.52, 70.24, 54.00, 32.57, 32.33, 32.27, 31.82, 31.79, 31.56, 31.36, 31.33, 29.33, 29.28, 28.23, 27.05, 27.02, 22.60, 22.59, 22.56, 19.24, 19.21, 14.05, 14.02, 13.89, 13.86
- HRMS MALDI-TOF m/z : $[\text{M}]^+$ calc. for $\text{C}_{68}\text{H}_{98}\text{N}_2\text{O}_7\text{S}$ 1086.7095, found: 1086.7812
- IR (KBr): 2950, 2929, 2852, 1695, 1646, 1601, 1573, 1544, 1471, 1409, 1344, 1299, 1250, 1103 cm^{-1}
- UV Vis (CH_2Cl_2), $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ ($\log \epsilon$): 430 (4.2), 472 (4.3), 502 (4.5), 541 (4.7)

***N,N'*-di(1'-hexylheptyl)-2,5,8-trihexylthio-11-phenoxyperylene-3,4:9,10-tetracarboxydiimide (21)**



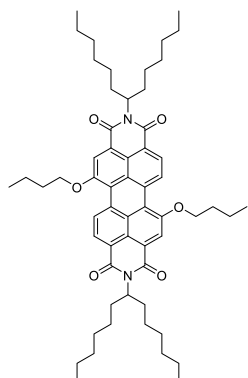
- Yield: 85%
- ^1H -RMN (CDCl_3) δ 0.83 (m, 12H), 0.93 (m, 9H), 1.21 (br, 32H), 1.36 (br, 12H), 1.50 (m, 3H), 1.64 (m, 3H), 1.74 (m, 3H), 1.95 (br, 7H), 2.18 (br, 4H), 2.85 (m, 3H), 3.21 (m, 3H), 5.20 (m, 2H), 7.26 (m, 4H), 7.48 (t, 2H), 7.88 (s, 1H), 7.96 (d, 1H), 8.42 (d, 1H)
- ^{13}C -RMN (CDCl_3) δ 161.06, 161.00, 155.51, 135.12, 134.89, 132.99, 132.84, 132.15, 131.97, 131.40, 130.19, 125.00, 54.88, 32.76, 32.36, 32.20, 31.77, 31.75, 31.73, 31.56, 31.52, 29.67, 29.23, 29.20, 29.05, 27.93, 27.69, 27.03, 22.57, 22.55, 22.52, 14.05, 14.03, 14.02
- HRMS MALDI-TOF m/z : $[\text{M}]^+$ calc. for $\text{C}_{74}\text{H}_{102}\text{N}_2\text{O}_5\text{S}_3$ 1194.6951, found: 1194.6512
- IR (KBr): 2956, 2921, 2845, 1695, 1654, 1573, 1456, 1421, 1339, 1293, 1229, 1199, 855, 750, 686 cm^{-1}
- UV Vis (CH_2Cl_2), $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ ($\log \epsilon$): 464 (4.5), 498 (4.6), 538 (4.7)

***N,N'*-di-(1'-hexylheptyl)-2-butoxy-5,8,11-trihexylthioperylene-3,4:9,10-tetracarboxydiimide (20)**



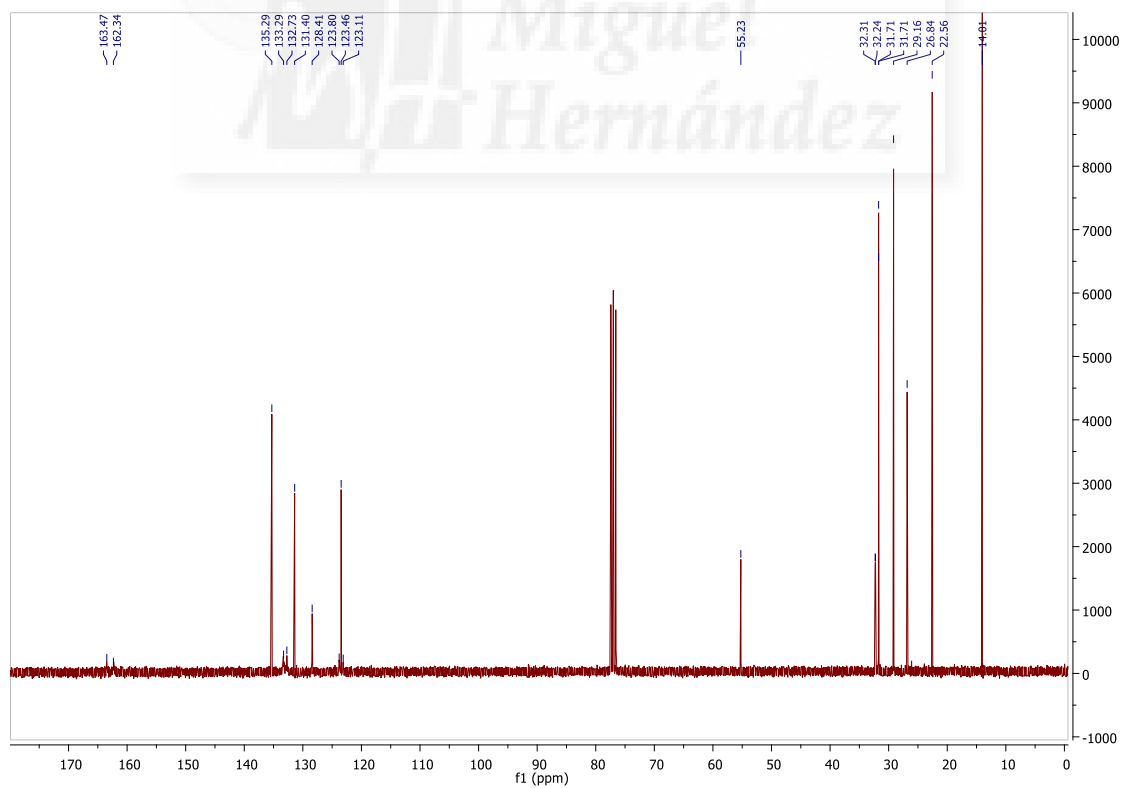
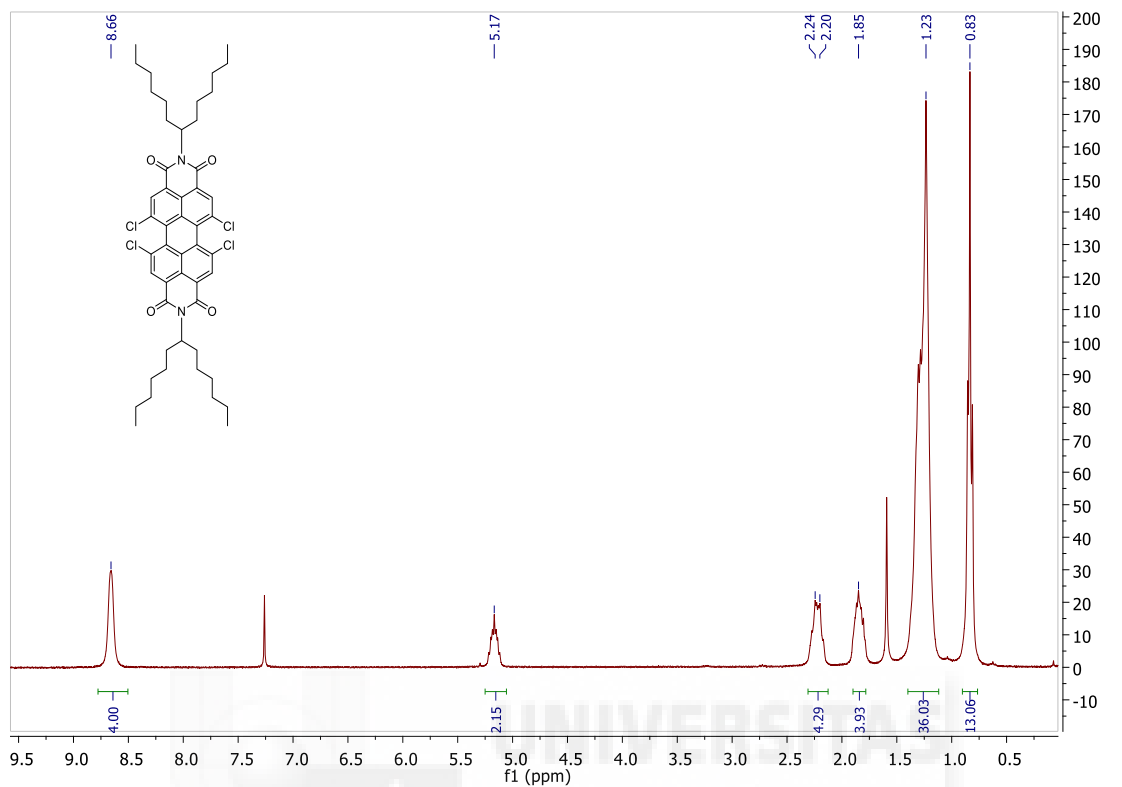
- Yield: 28%
- ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 0.83 (t, 12H), 0.93 (t, 9H), 1.06 (t, 3H), 1.25 (br, 32H), 1.39 (br, 14H), 1.64 (m, 4H), 1.94 (br, 12H), 2.04 (m, 2H), 2.24 (m, 4H), 3.20 (br, 6H), 4.45 (t, 2H), 5.24 (m, 2H), 8.07 (s, 1H), 8.34 (s, 1H), 8.36 (s, 1H), 8.40 (s, 1H)
- ^{13}C NMR (CDCl_3) δ 164.15, 163.42, 162.59, 161.42, 133.03, 131.96, 131.86, 129.60, 125.13, 123.81, 123.10, 122.91, 120.08, 118.46, 118.05, 117.98, 117.52, 54.78, 32.62, 32.46, 32.15, 32.11, 31.79, 31.67, 31.63, 31.45, 31.43, 31.18, 29.56, 29.16, 29.11, 27.83, 27.80, 26.95, 22.47, 22.46, 22.44, 22.40, 19.12, 13.93, 13.90, 13.73
- HRMS MALDI-TOF m/z . $[\text{M}+\text{H}^+]$ calc. for $\text{C}_{72}\text{H}_{106}\text{N}_2\text{O}_5\text{S}_3$ 1175.7264, found: 1175.7564
- IR (KBr): 2914, 2844, 1671, 1636, 1590, 1561, 1479, 1339, 1257, 802 cm^{-1}
- UV Vis (CH_2Cl_2), $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ (log ϵ): 473 (4.4), 501 (4.5), 540 (4.5)

***N,N'*-di(1'-hexylheptyl)-1,7(6)-dibutoxyperylene-3,4:9,10-tetracarboxydiimide (11)**

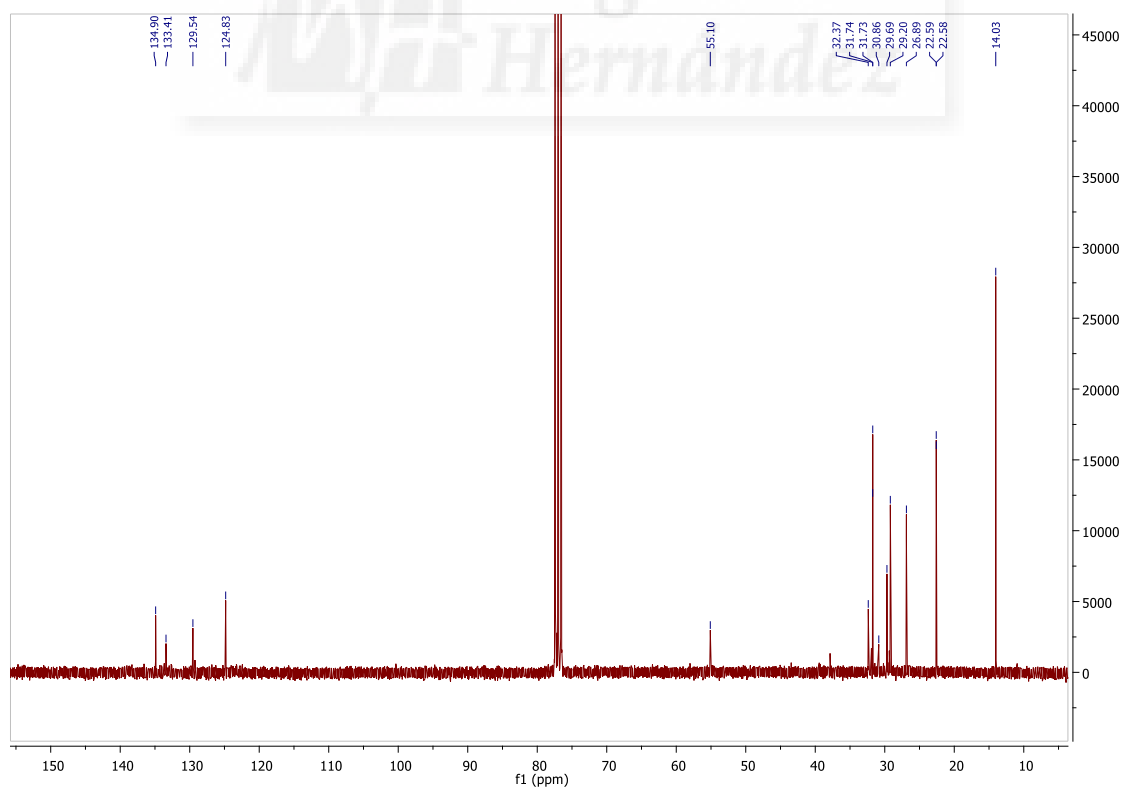
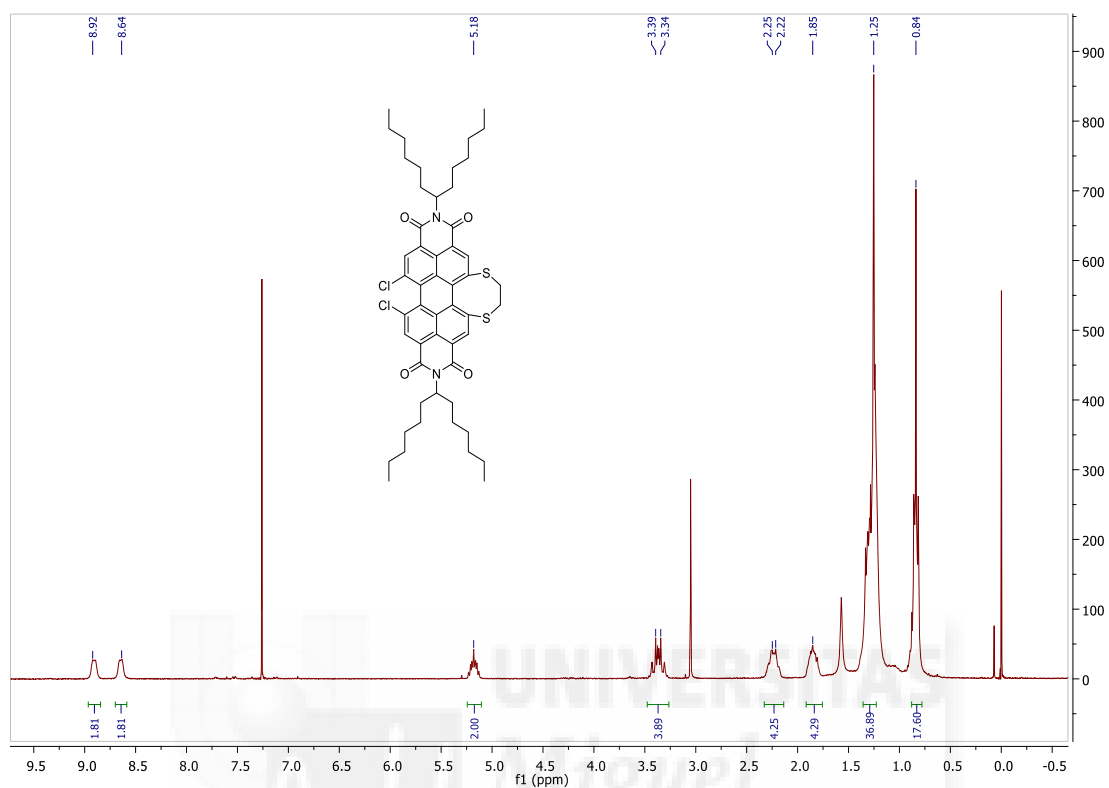


- Yield: 95% (70% isomer 1,7; 30% isomer 1,6)
- ^1H -RMN (CDCl_3) δ 0.83 (t, 12H), 1.08 (t, 6H), 1.23 (br, 32H), 1.67 (m, 4H), 1.87 (m, 4H), 2.06 (m, 4H), 2.26 (m, 4H), 4.48 (m, 4H), 5.19 (m, 2H), 8.46 (br, 4H), 9.51 (isomer 1,6) (d, 1H), 9.58 (isomer 1,7) (d, 1H)
- ^{13}C -RMN (CDCl_3) δ 164.82, 163.82, 157.96, 156.80, 134.25, 133.76, 130.69, 129.43, 129.20, 128.66, 128.50, 127.88, 127.11, 123.78, 123.11, 121.76, 121.40, 121.13, 120.61, 118.99, 117.98, 117.26, 70.25, 54.86, 54.57, 54.41, 32.39, 31.75, 31.42, 29.22, 26.91, 22.56, 19.56, 14.01, 13.85
- HRMS MALDI-TOF m/z : $[\text{M}]^+$ calc. for $\text{C}_{58}\text{H}_{78}\text{N}_2\text{O}_2$ 898.5860, found: 898.5826
- IR (KBr): 2955, 2920, 2844, 1695, 1649, 1596, 1467, 1327, 814, 744 cm^{-1}
- UV Vis (CH_2Cl_2), $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ (log ϵ): 531 (4.2), 568 (4.3)

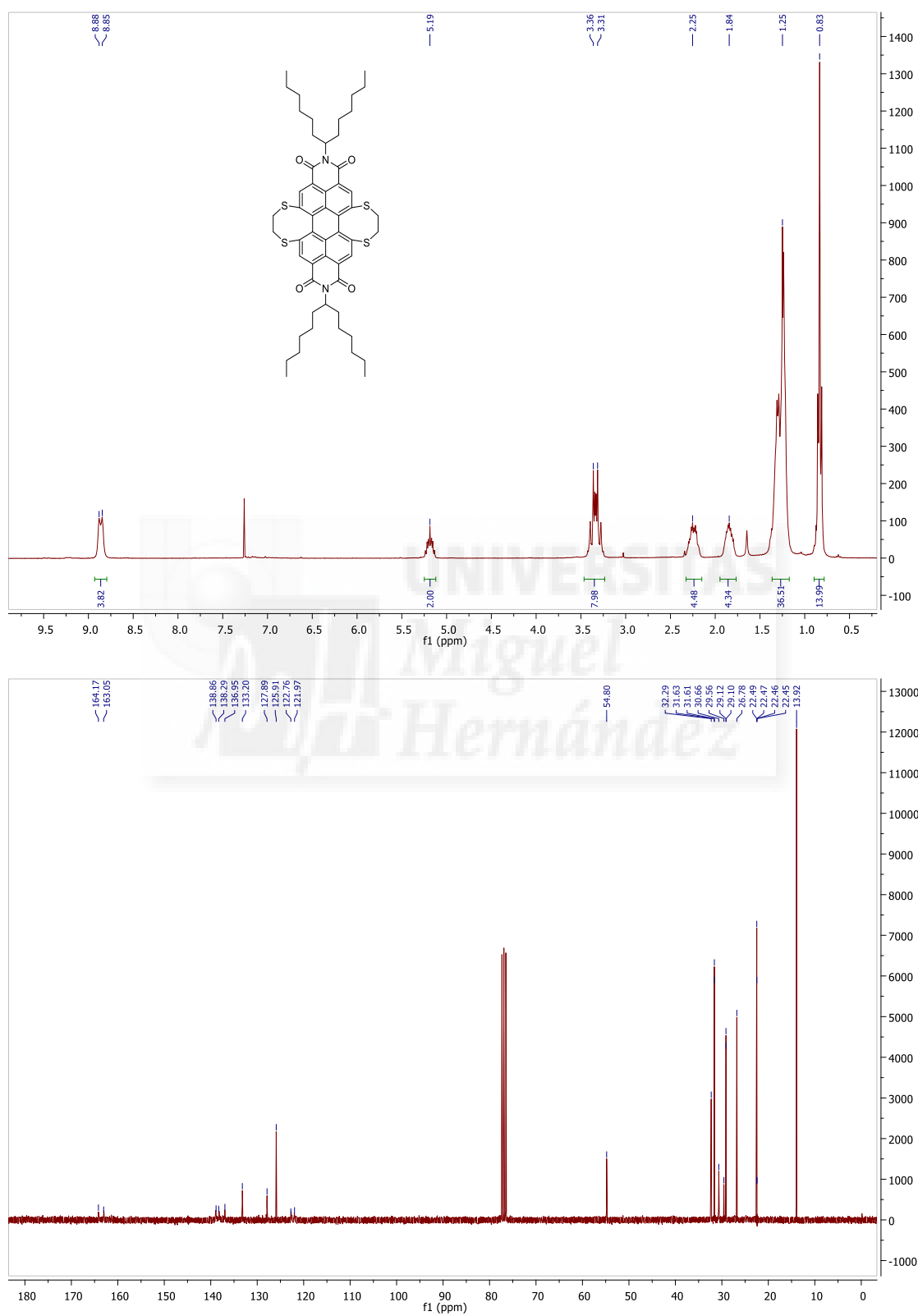
***N,N'*-di(1'-hexylheptyl)-1,6,7,12-tetrachloroperylene-3,4:9,10-tetracarboxydiimide (1)**



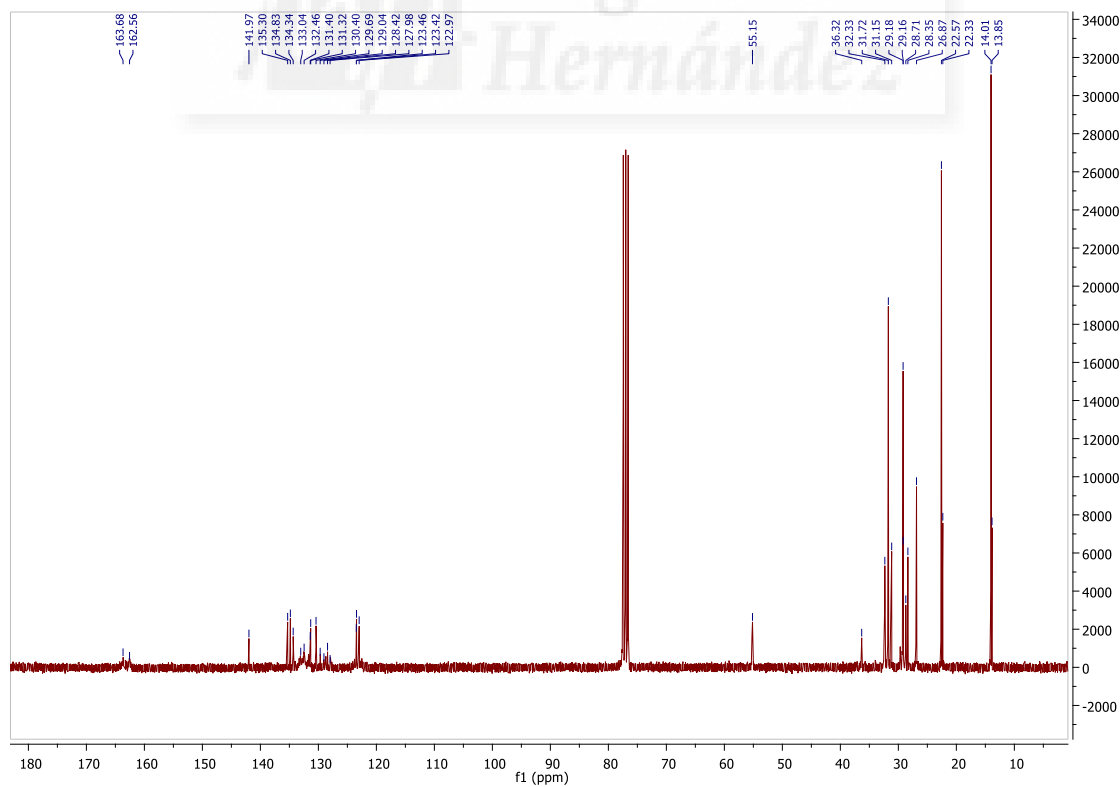
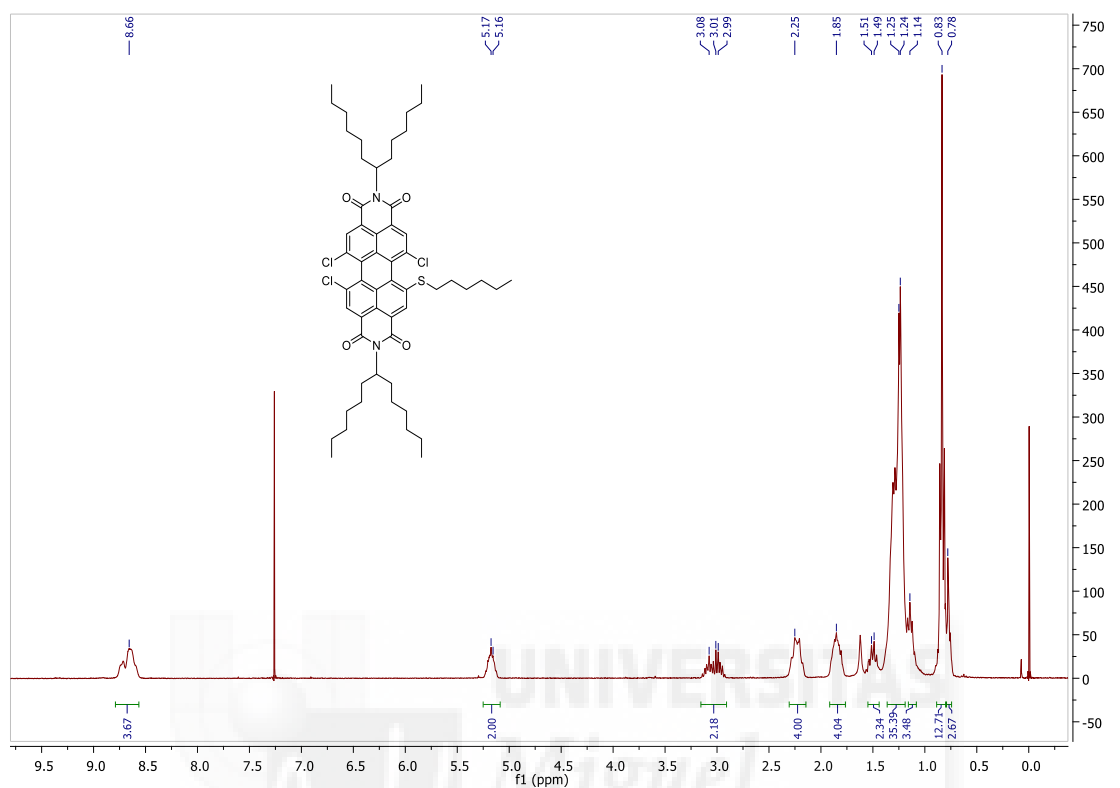
***N,N'*-di-(1'-hexylheptyl)-11,12-dichloro-4,5-dihydroperyleno[1,12b,12a,12-efg][1,4]dithiocine-1,14:8,9-tetracarboxydiimide (27)**



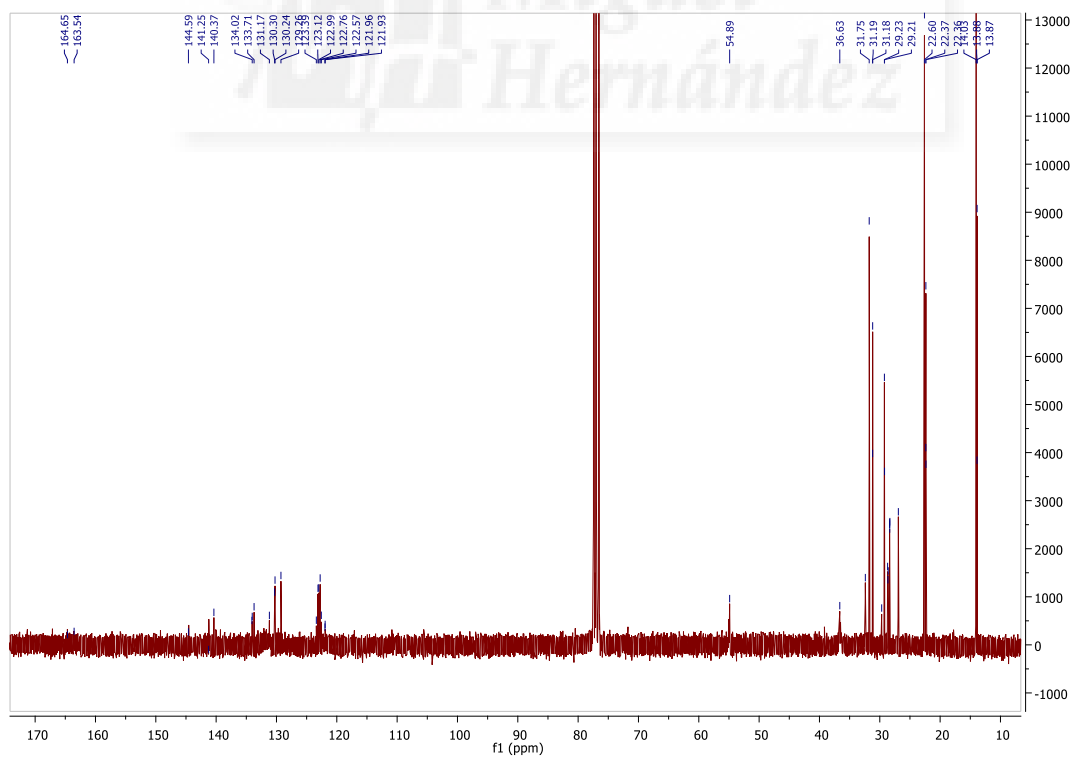
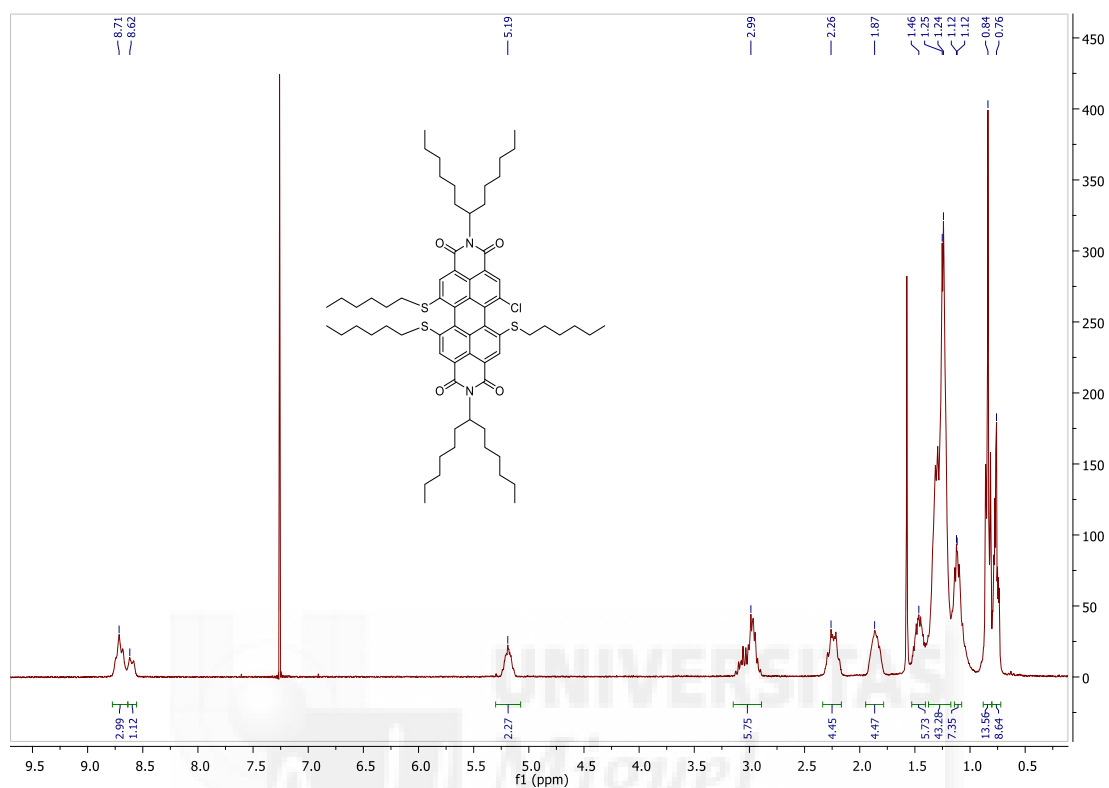
***N,N'*-di-(1'-hexylheptyl)-4,5,12,13-tetrahydroperyleno[1,12b,12a,12-efg:6,6a,6b,7-e'f'g']bis([1,4]dithiocine)-1,16:8,9-tetracarboxydiimide (28)**



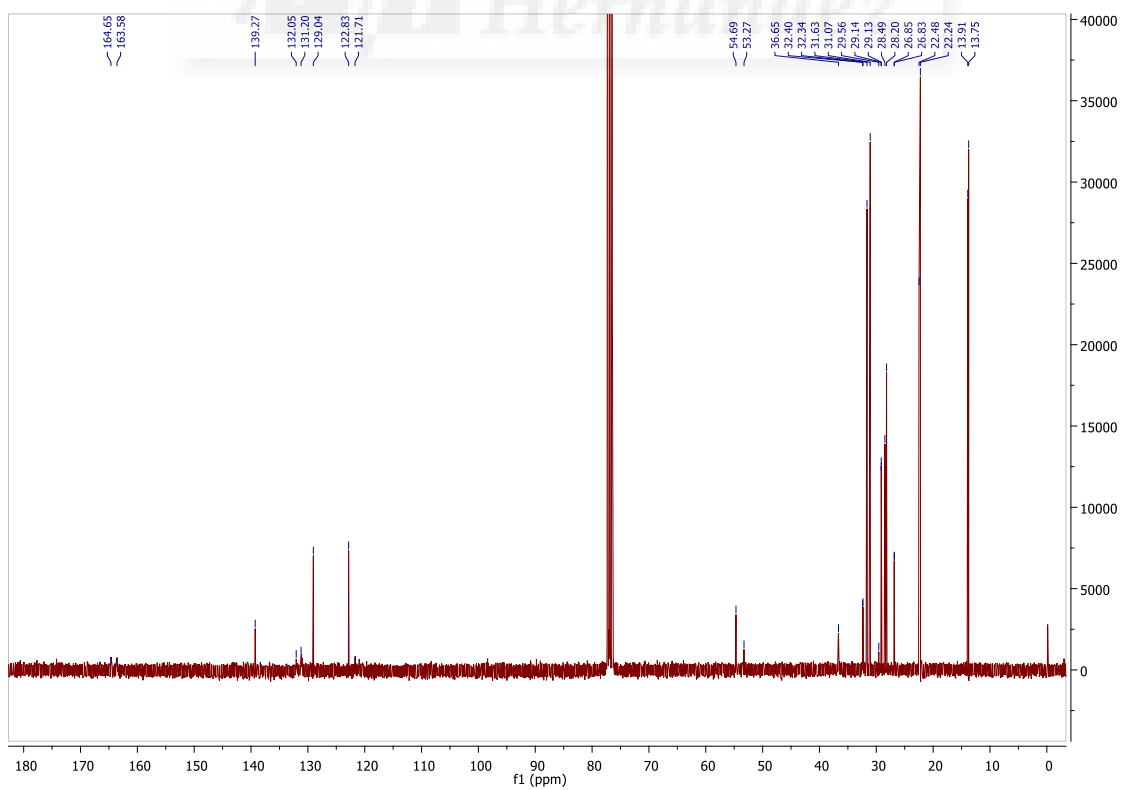
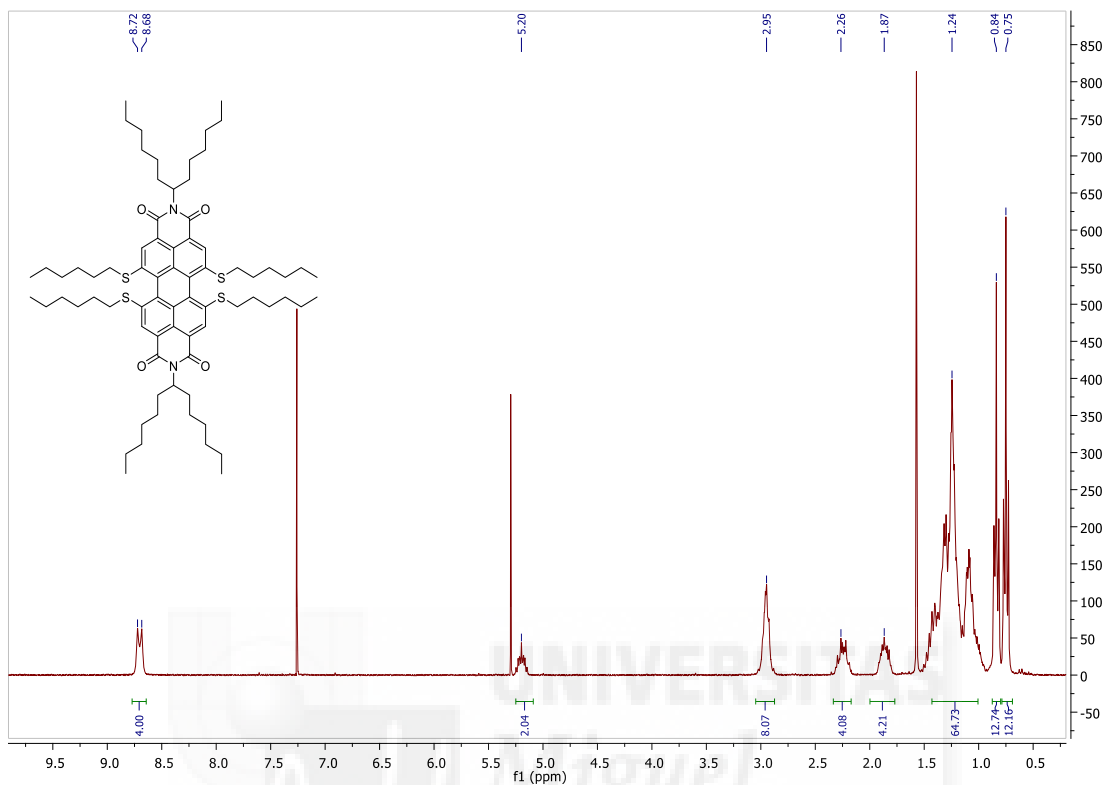
***N,N'*-di-(1'-hexylheptyl)-1,6,7-trichloro-12-hexylthioperylene-3,4:9,10-tetracarboxydiimide (2a)**



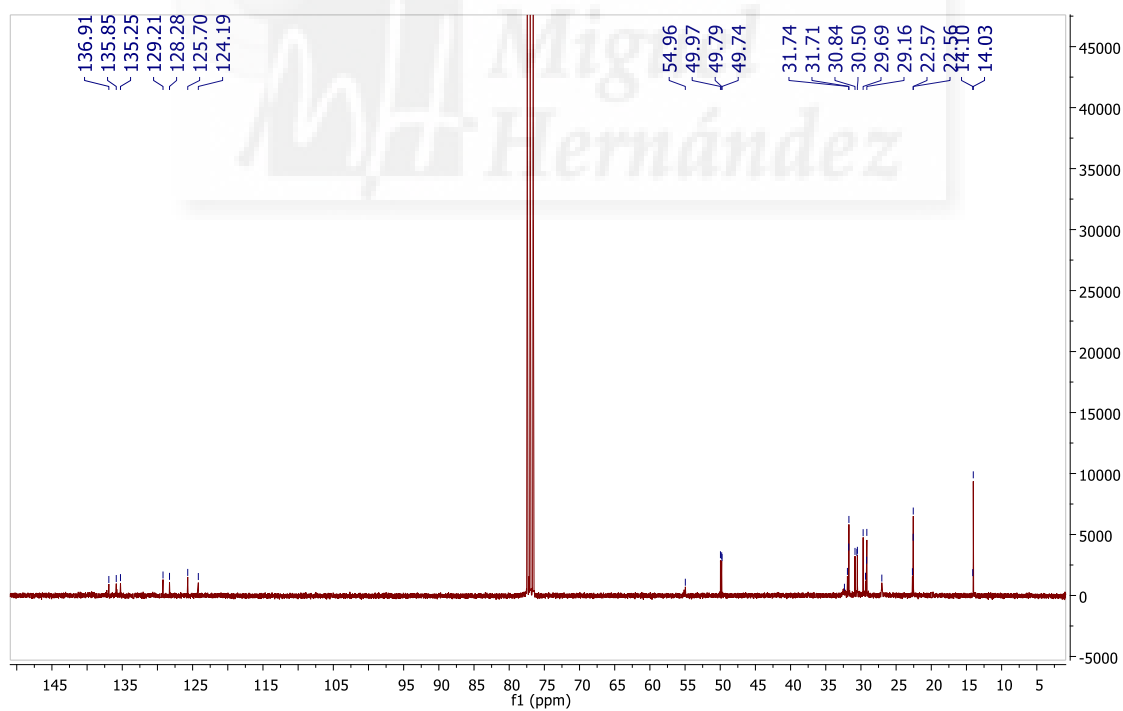
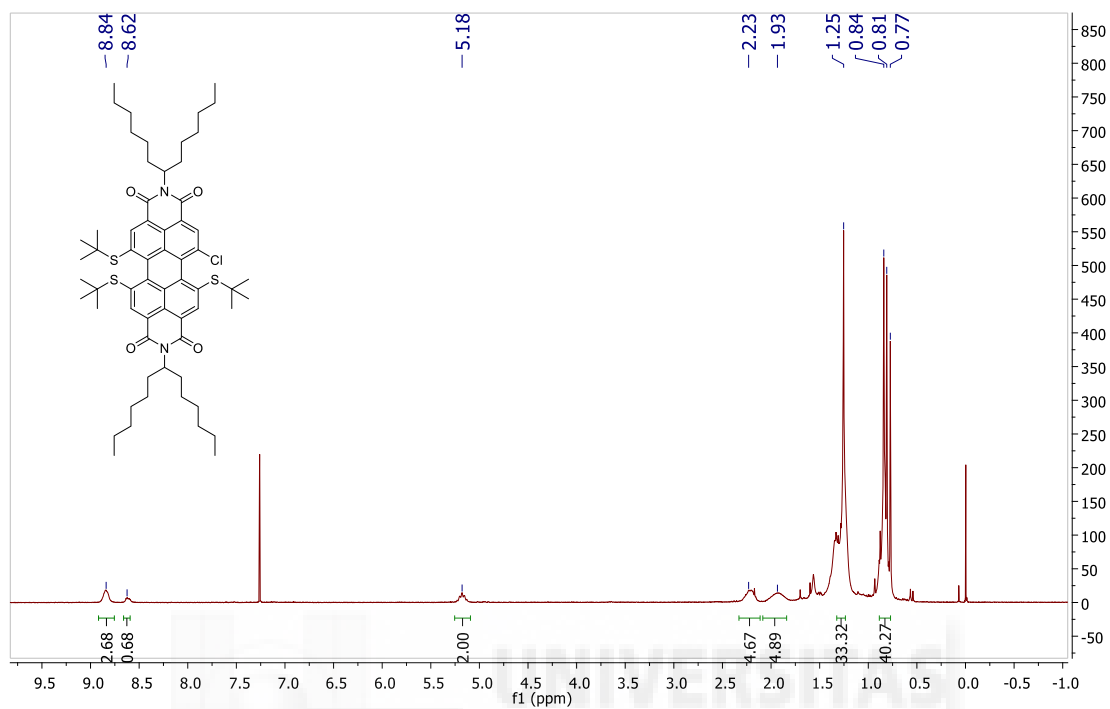
***N,N'*-di-(1'-hexylheptyl)-1-chloro-6,7,12-trihexylthioperylene-3,4:9,10-tetracarboxydiimide (2c)**



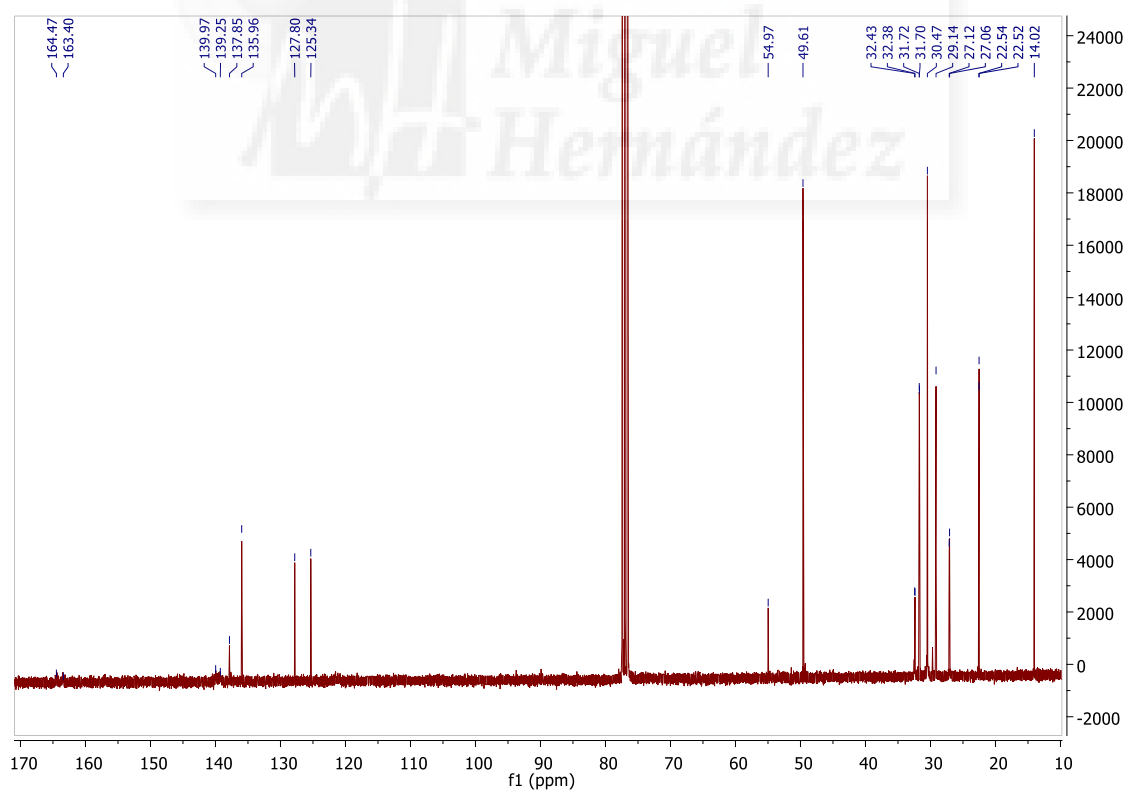
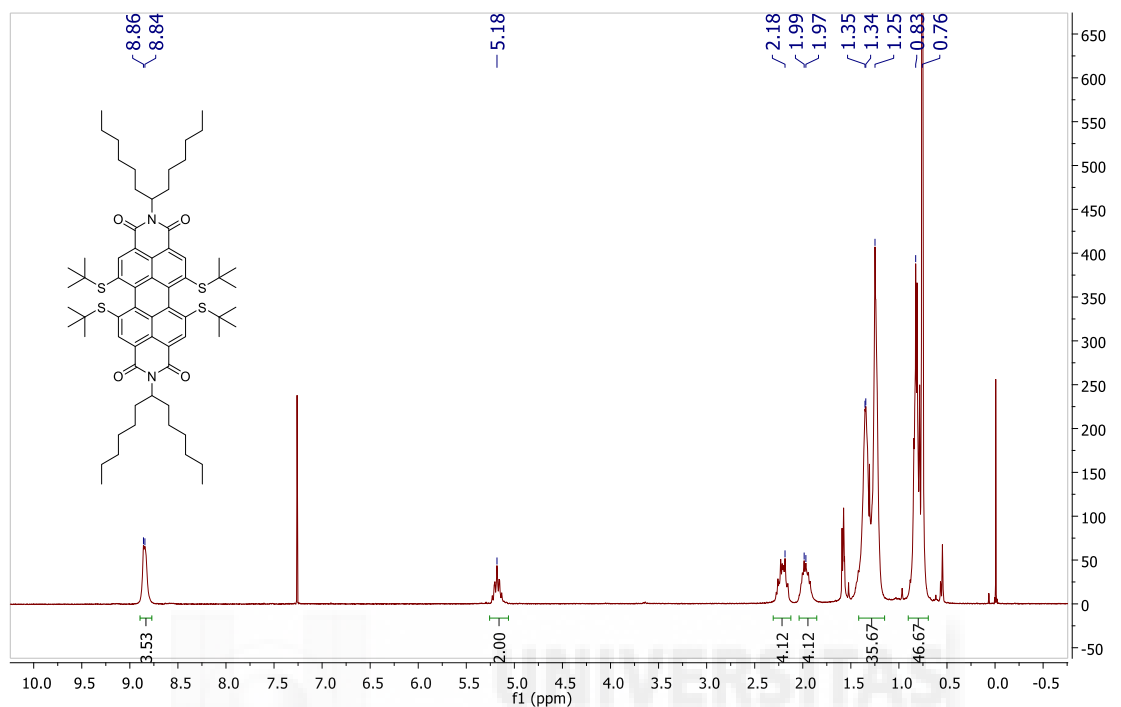
***N,N'*-di-(1'-hexylheptyl)-1,6,7,12-tetrahexylthioperylene-3,4:9,10-tetracarboxydiimide (2d)**



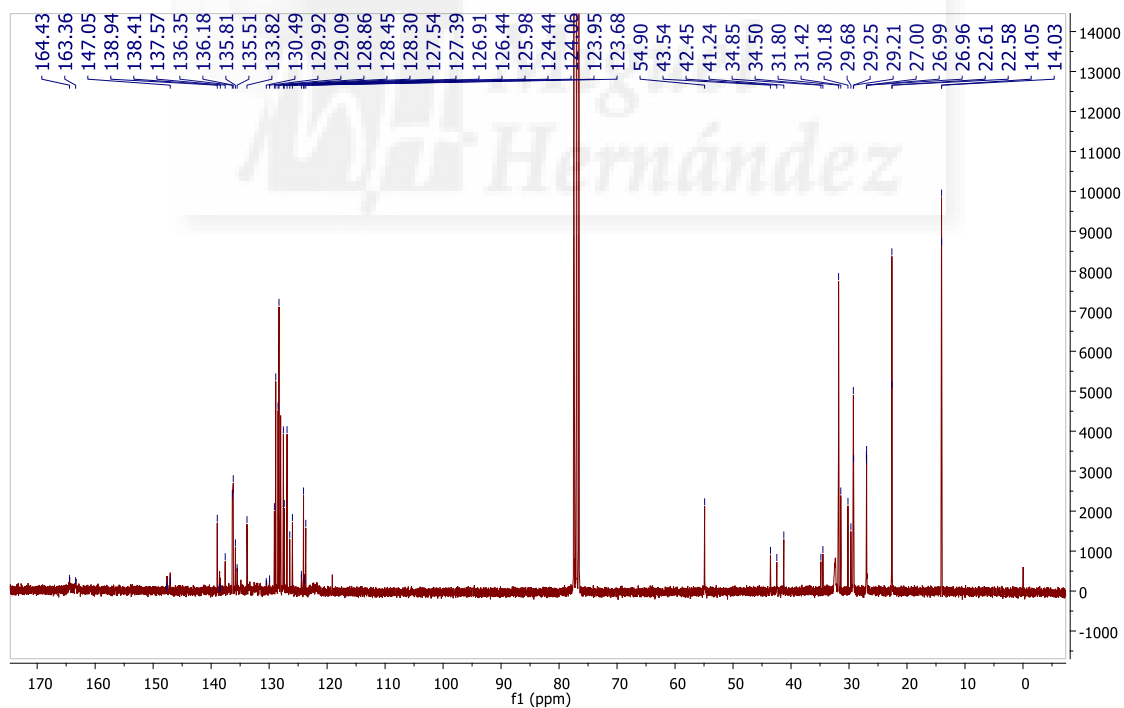
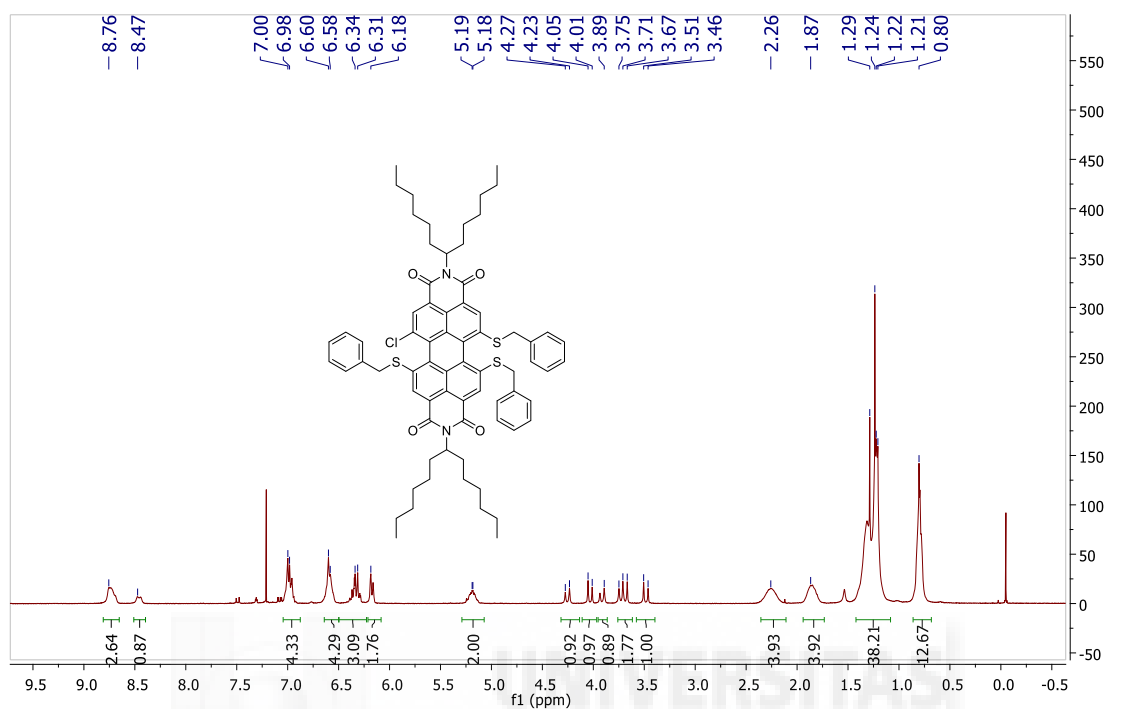
***N,N'*-di-(1'-hexylheptyl)-1-chloro-6,7,12-tri-*t*-butylthioperylene-3,4:9,10-tetracarboxydiimide (4c)**



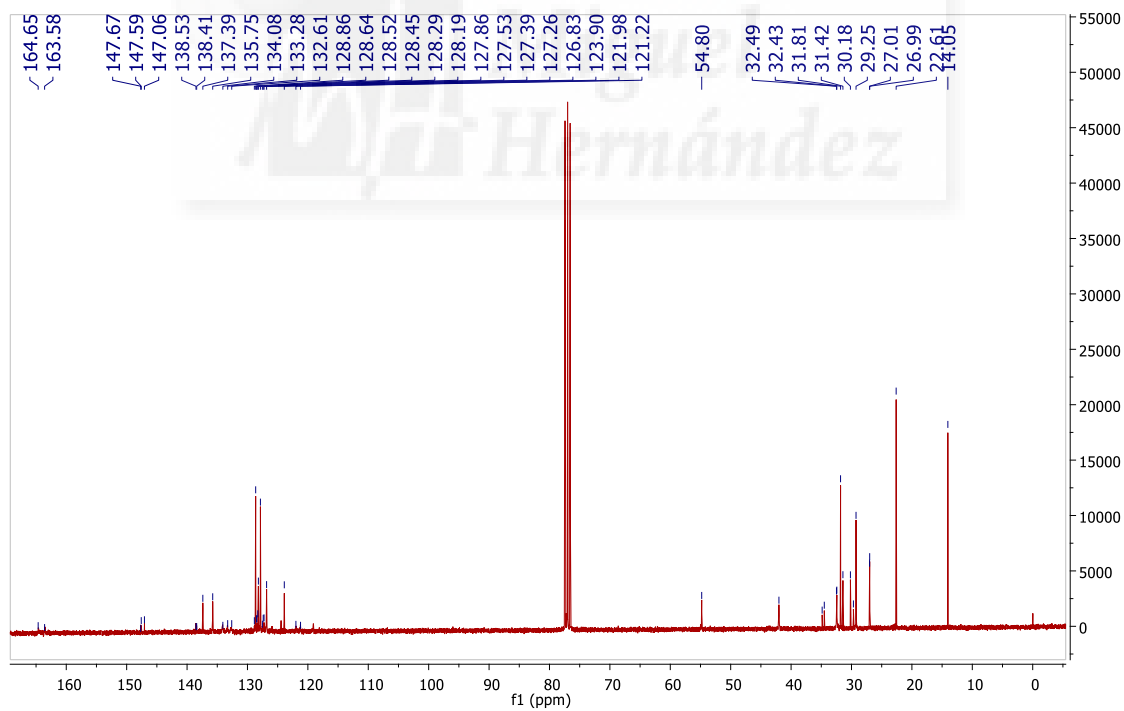
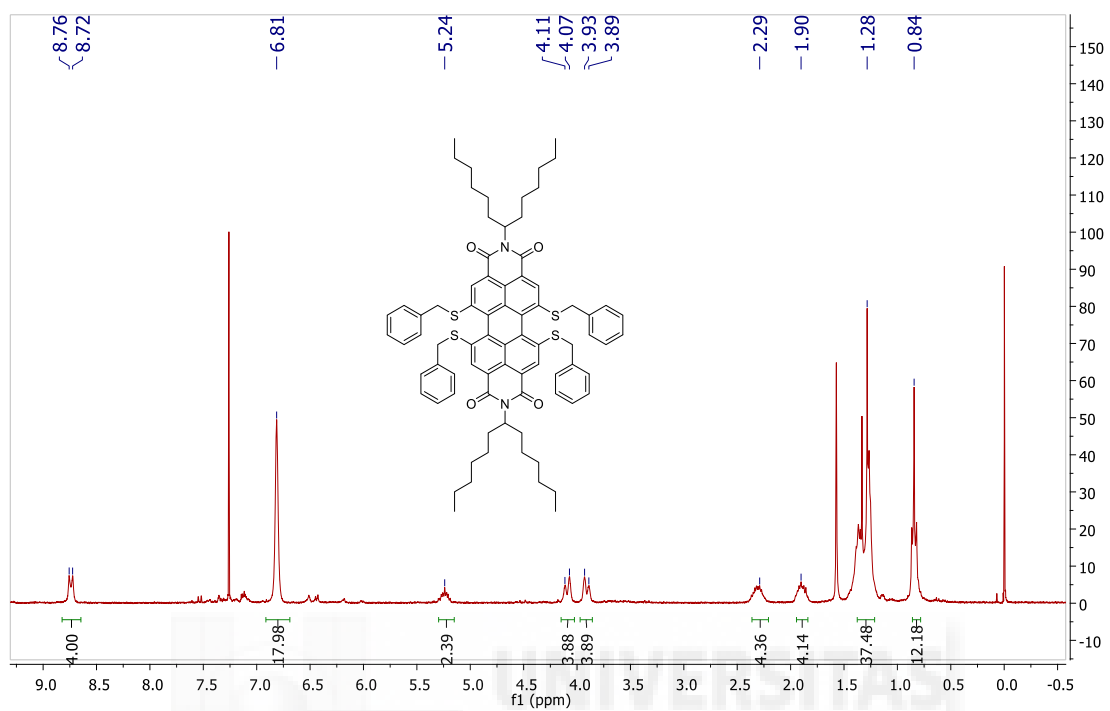
***N,N'*-di-(1'-hexylheptyl)-1,6,7,12-tetra-*t*-butylthioperylene-3,4:9,10-tetracarboxydiimide (4d)**



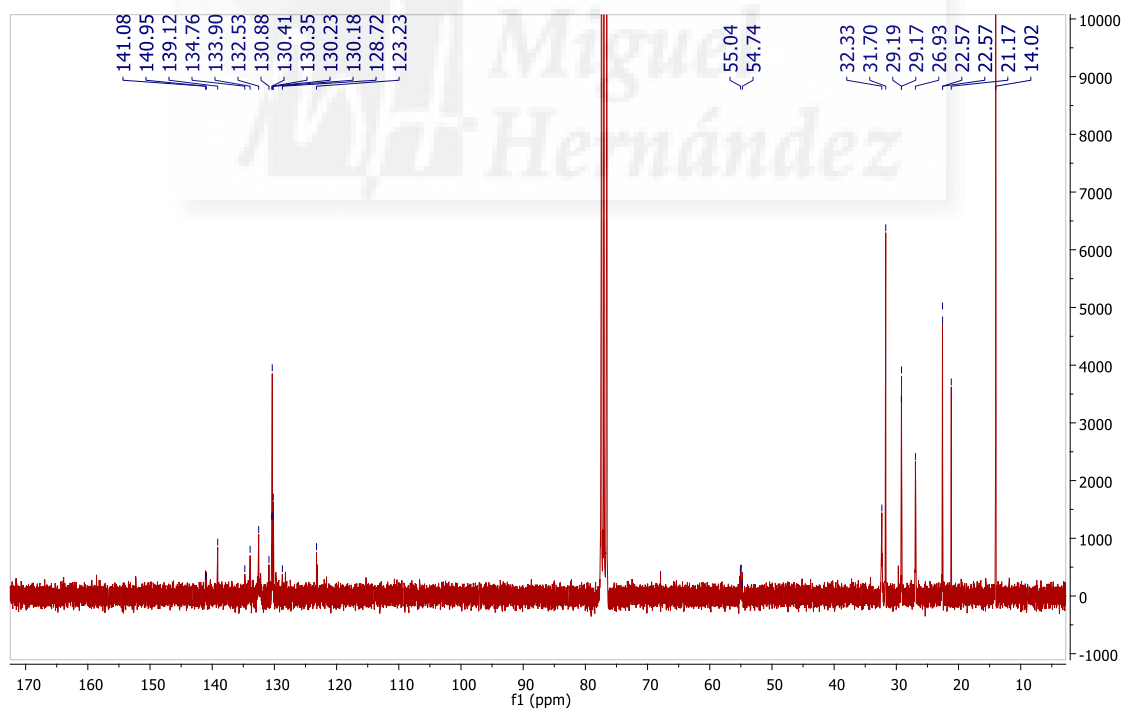
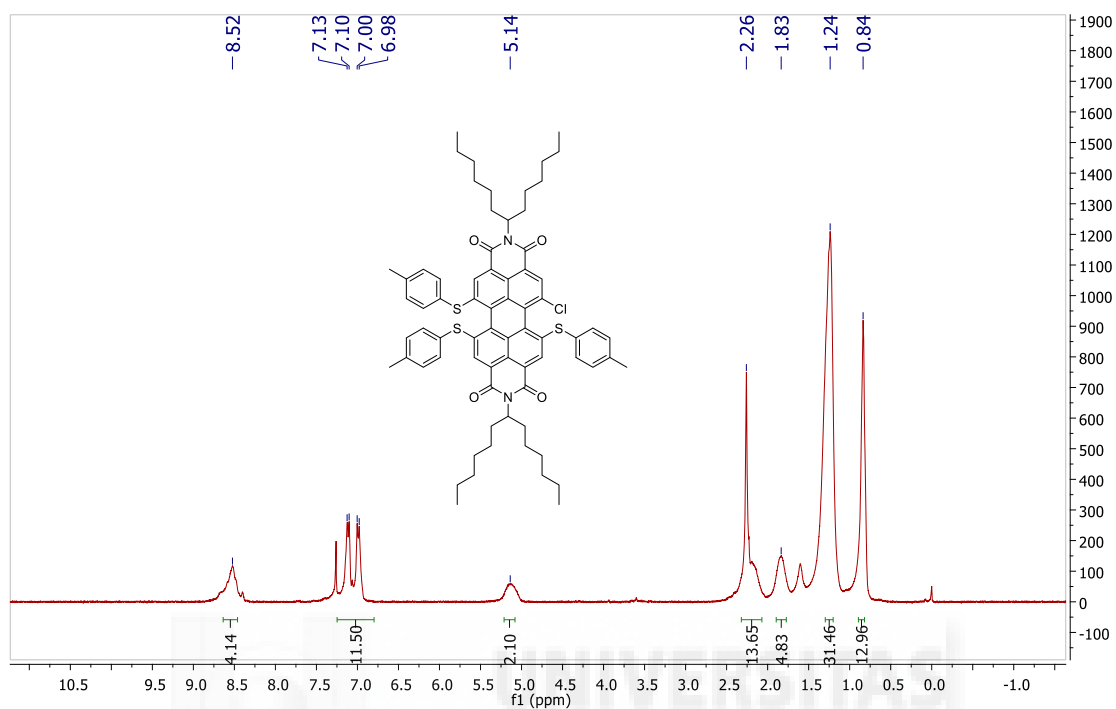
***N,N'*-di-(1'-hexylheptyl)-1,6,7-tribenzylthio-12-chloroperylene-3,4,9,10-tetracarboxydiimide (3c)**



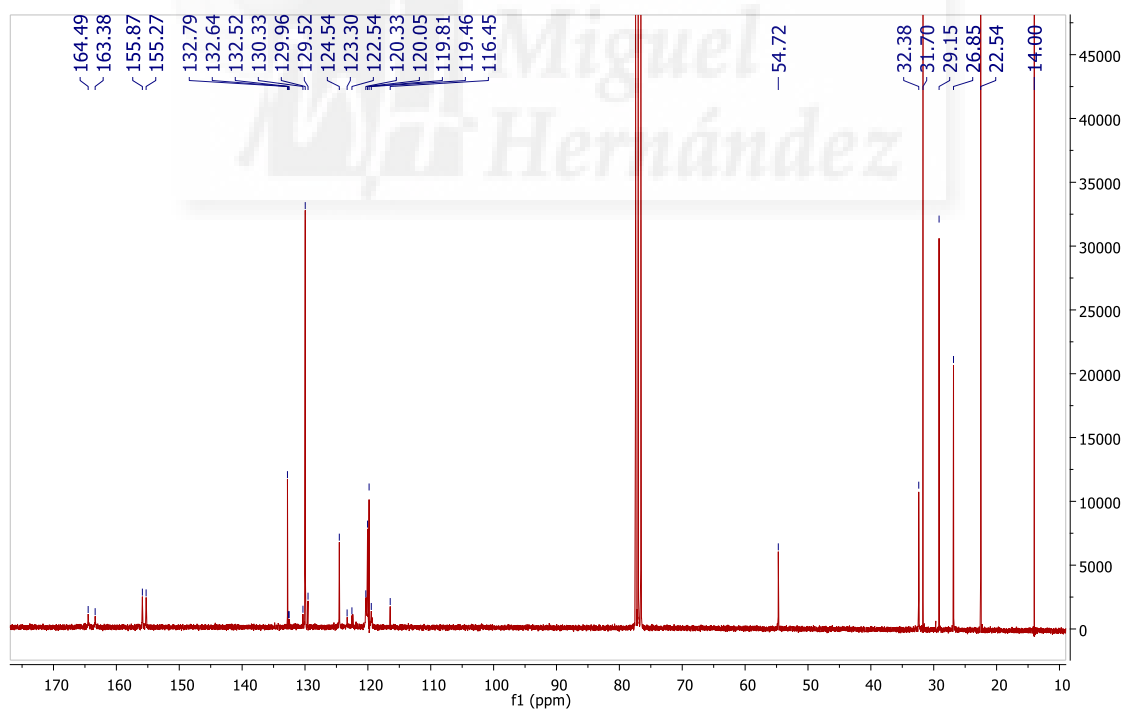
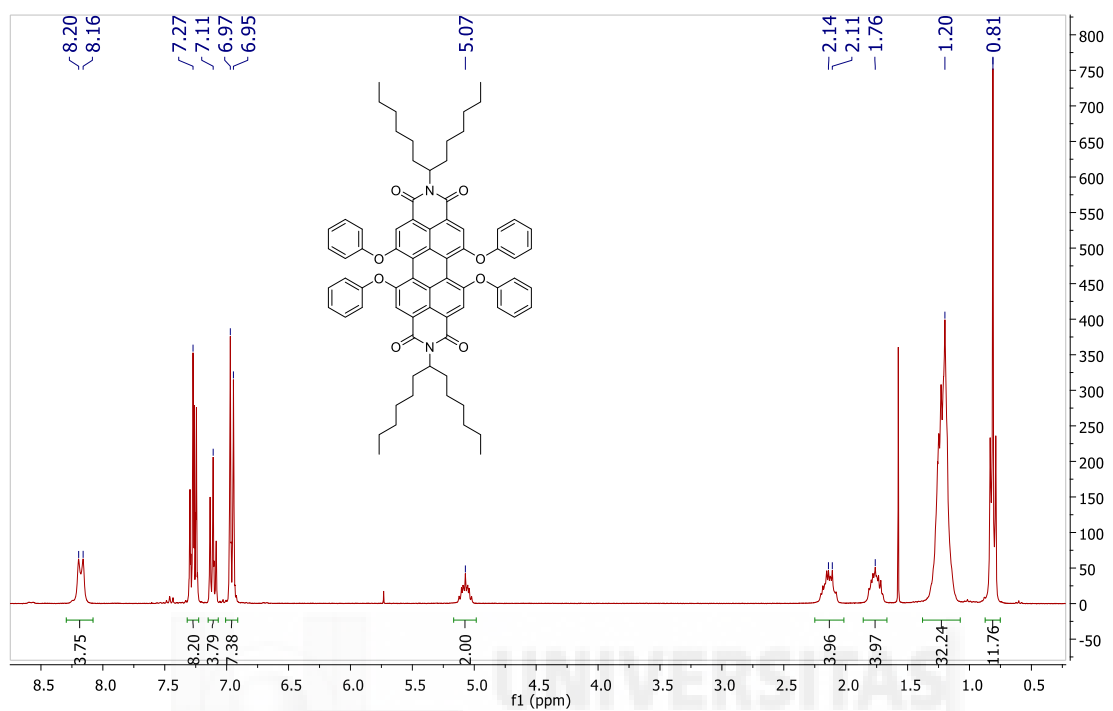
***N,N'*-di-(1'-hexylheptyl)-1,6,7,12-tetrabenzylthioperylene-3,4:9,10-tetracarboxydiimide (3d)**



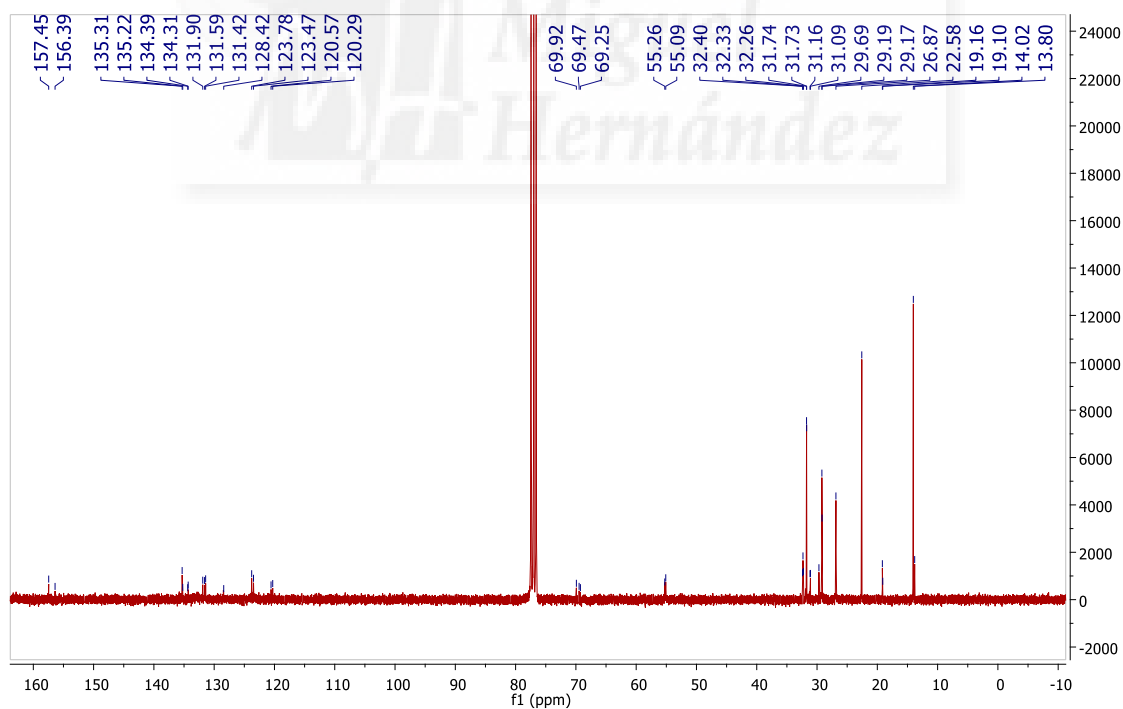
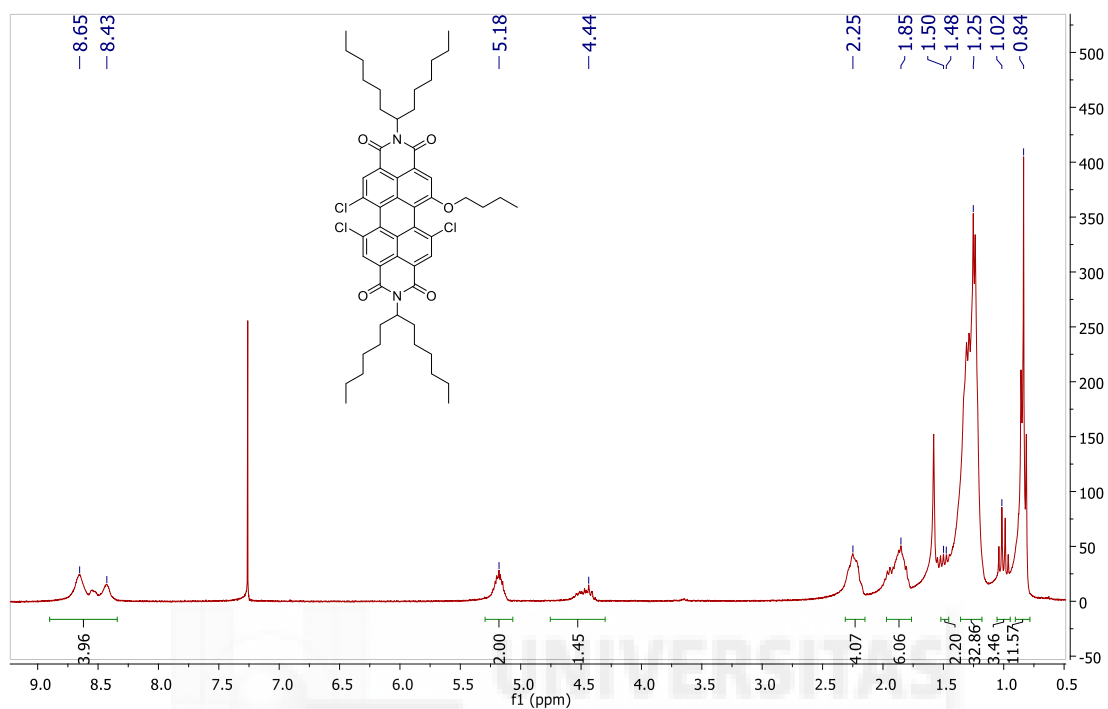
***N,N'*-di-(1'-hexylheptyl)-1-chloro-6,7,12-tri-*p*-tolylthioperylene-3,4,9,10-tetracarboxydiimide (5c)**



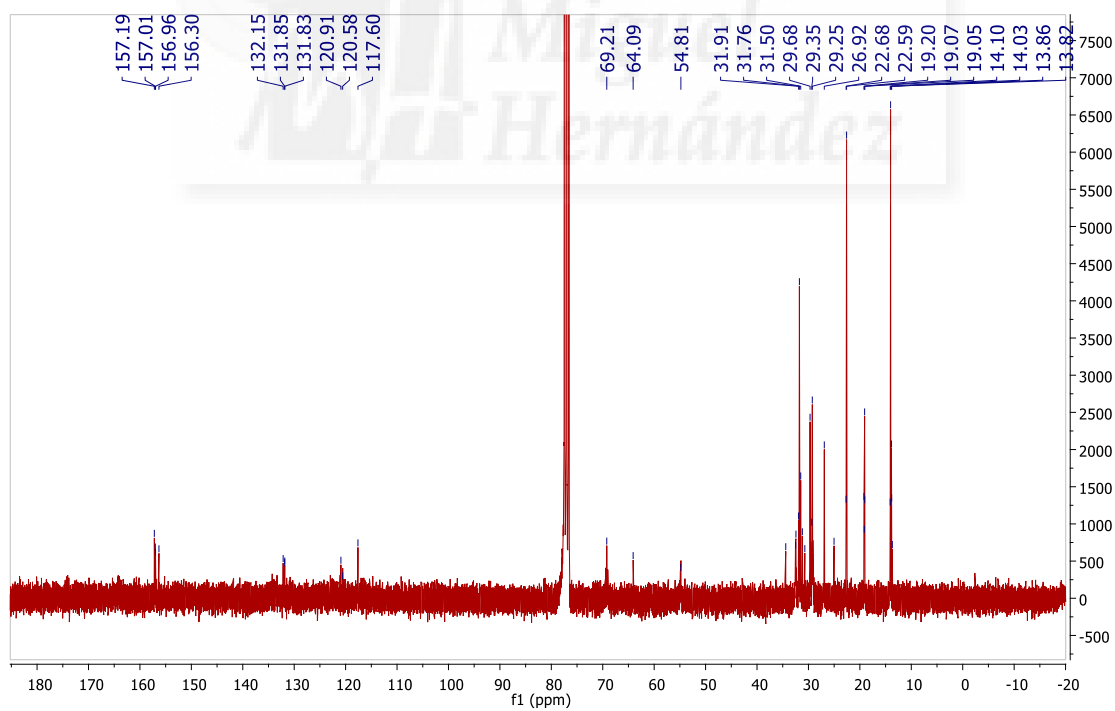
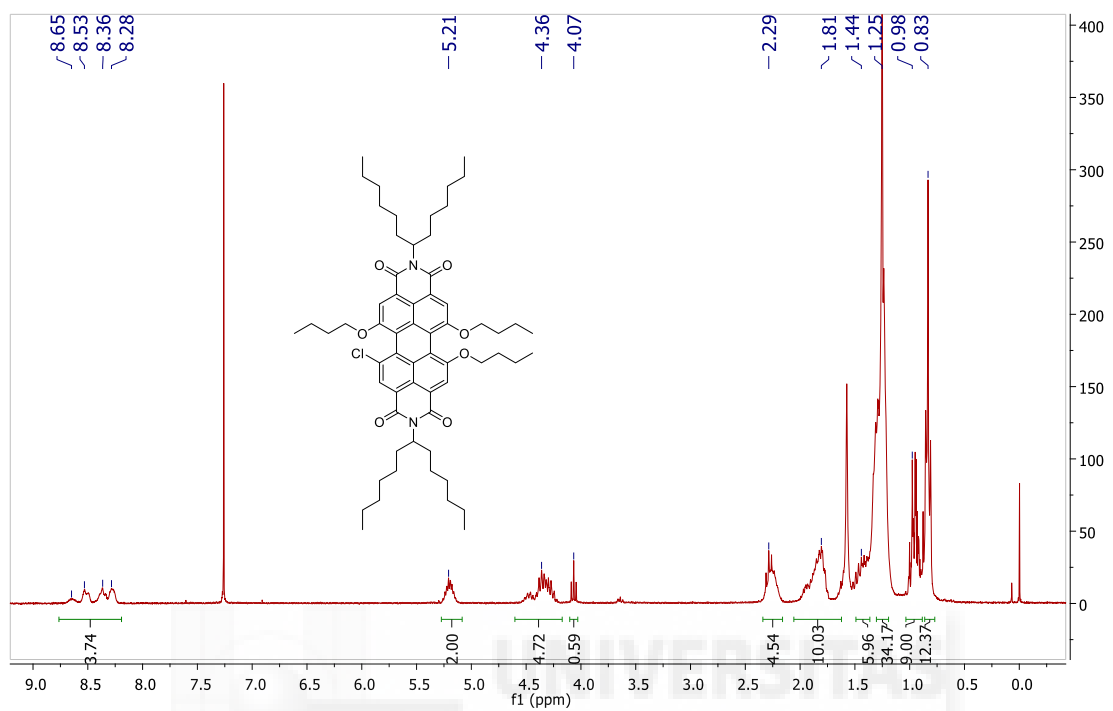
***N,N'*-di-(1'-hexylheptyl)-1,6,7,12-tetraphenoxyperylene-3,4,9,10-tetracarboxydiimide (8d)**



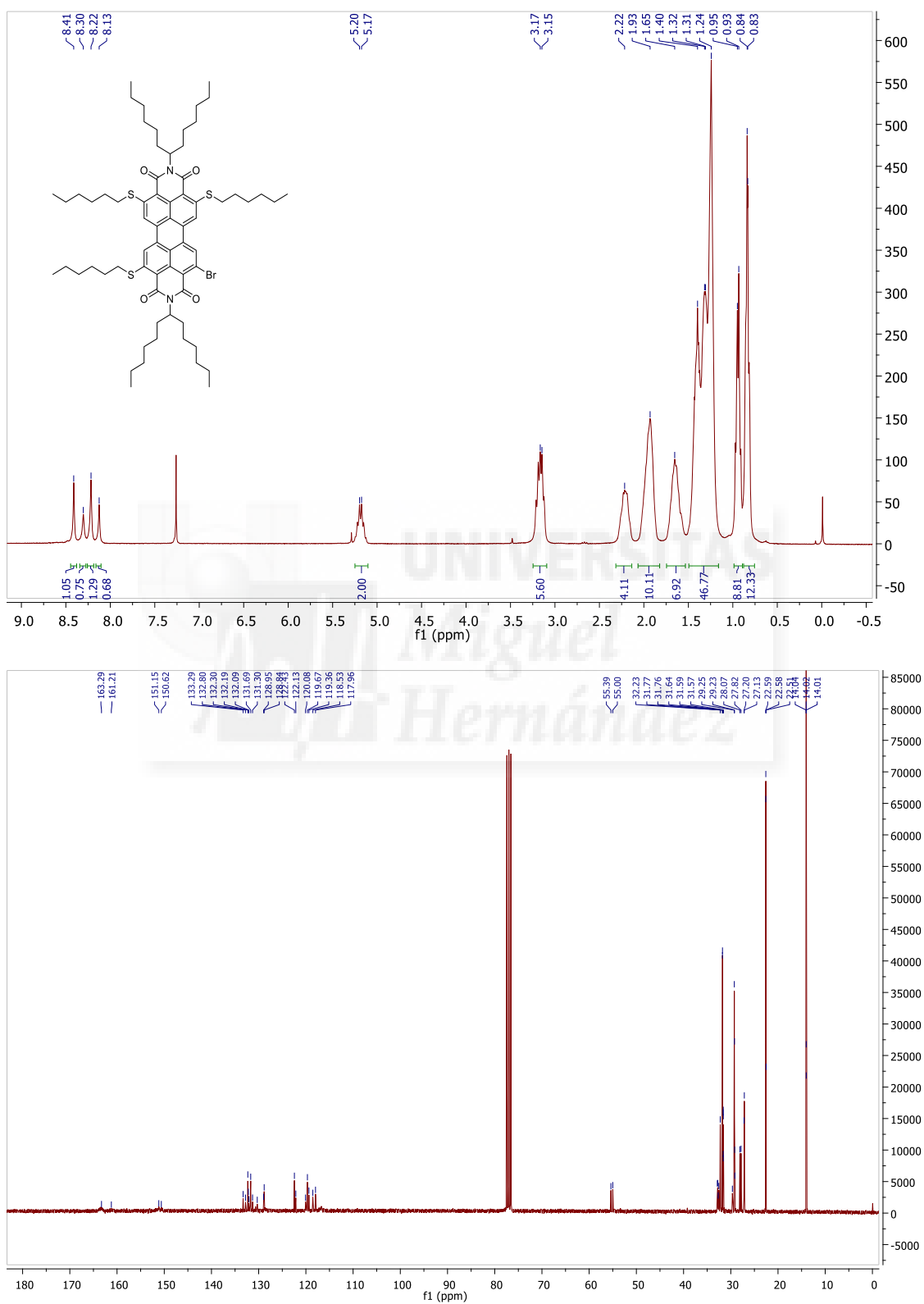
***N,N'*-di-(1'-hexylheptyl)-1-butoxy-6,7,12-trichloro-perylene-3,4:9,10-tetracarboxydiimide (6a)**



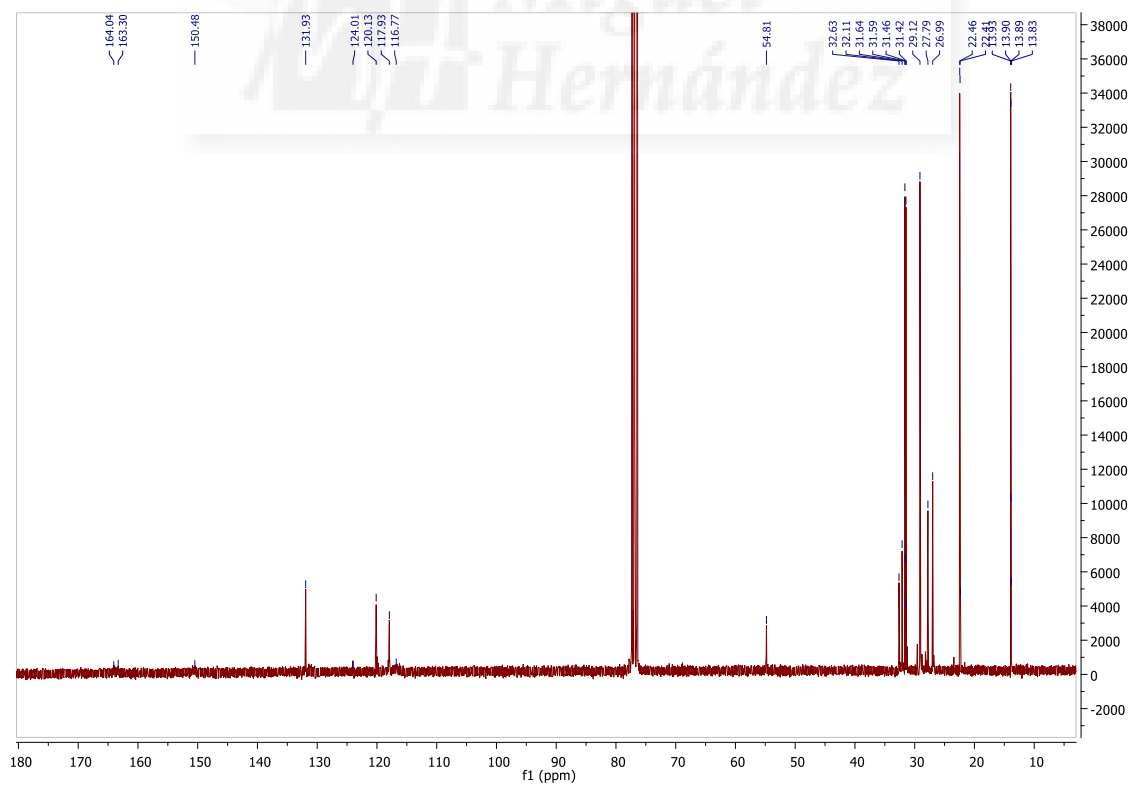
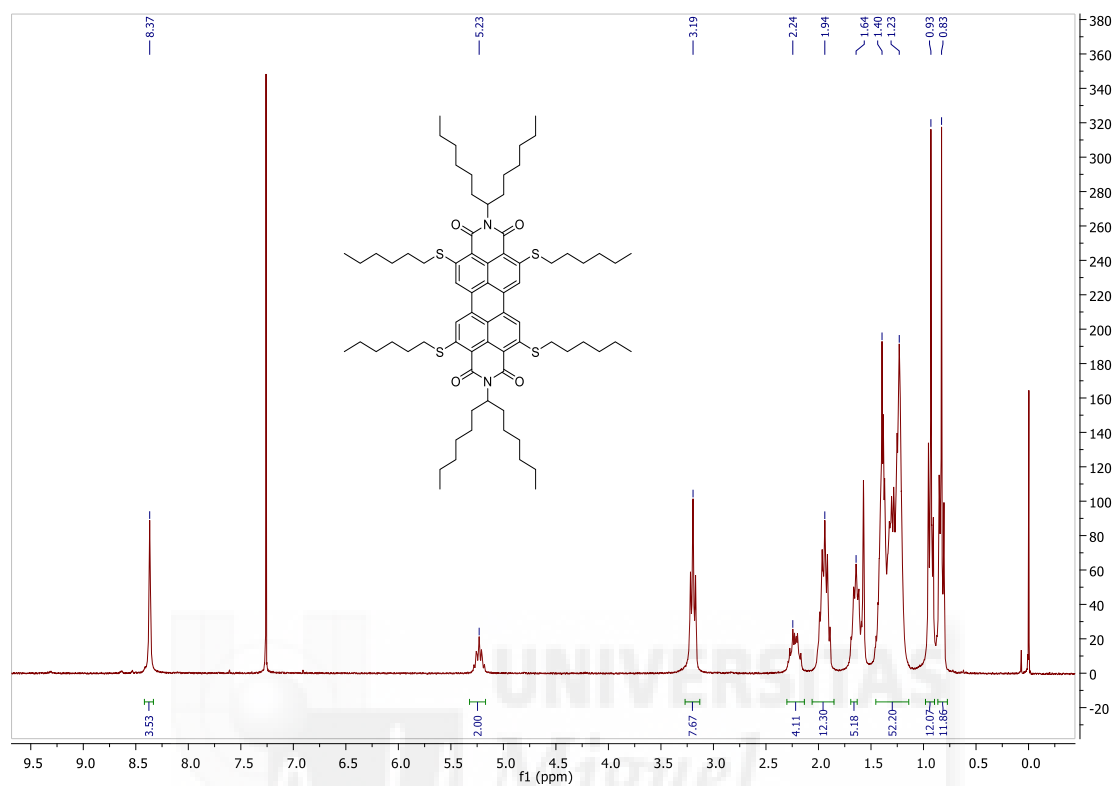
***N,N'*-di-(1'-hexylheptyl)-1,6,7-tributoxy-12-chloroerylene-3,4:9,10-tetracarboxydiimide (6c)**



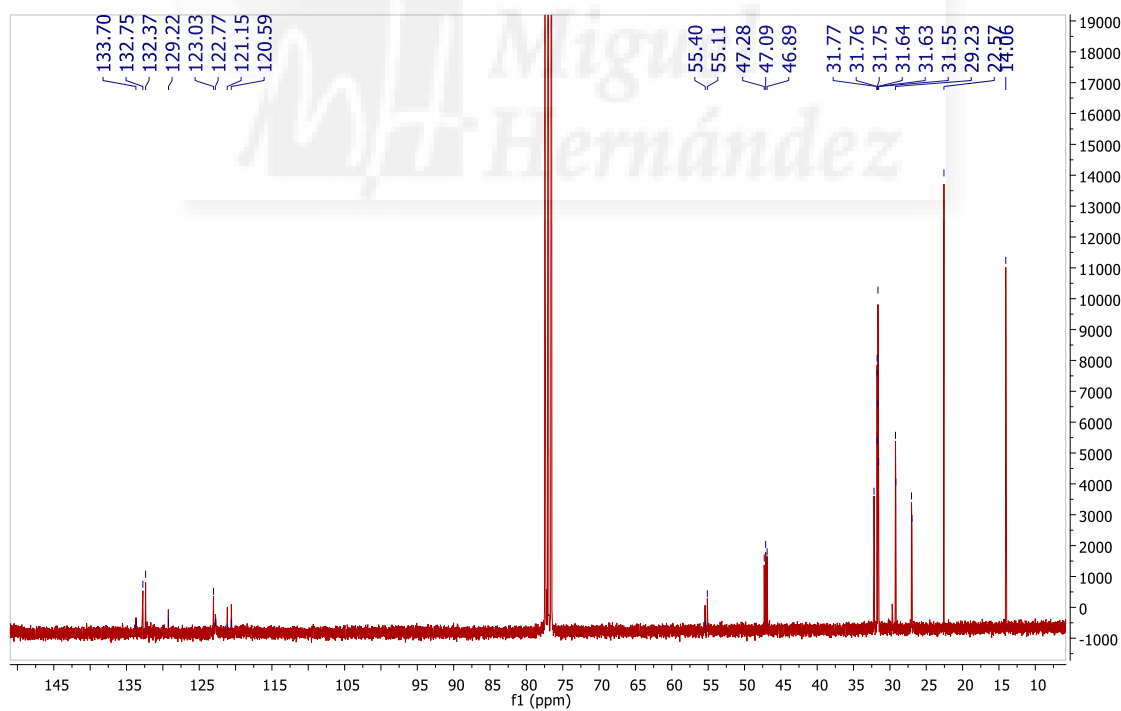
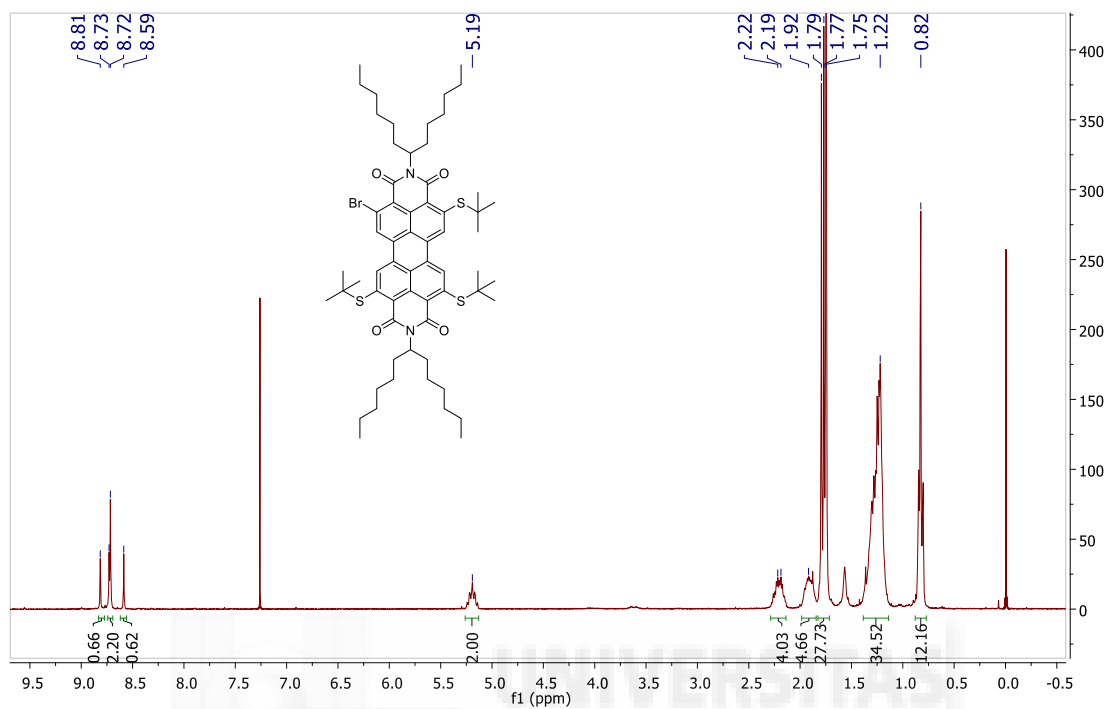
***N,N'*-di-(1'-hexylheptyl)-2-bromo-5,8,11-trihexylthio-3,4:9,10-perylenetetracarboxydiimide (13c)**



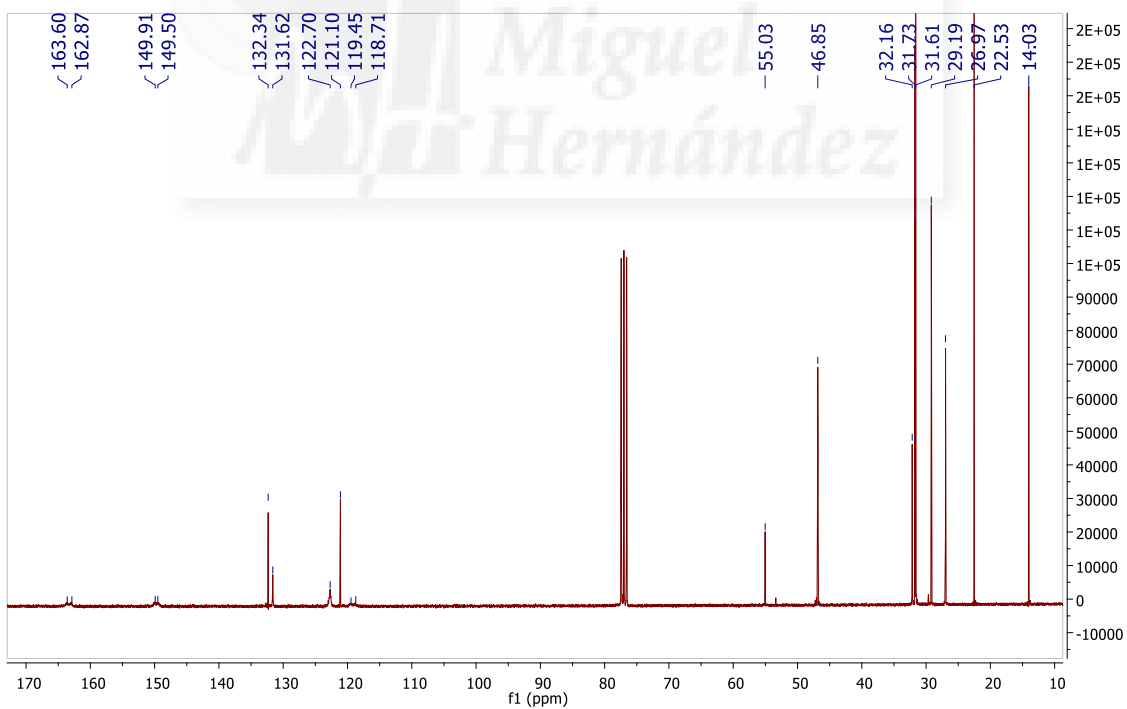
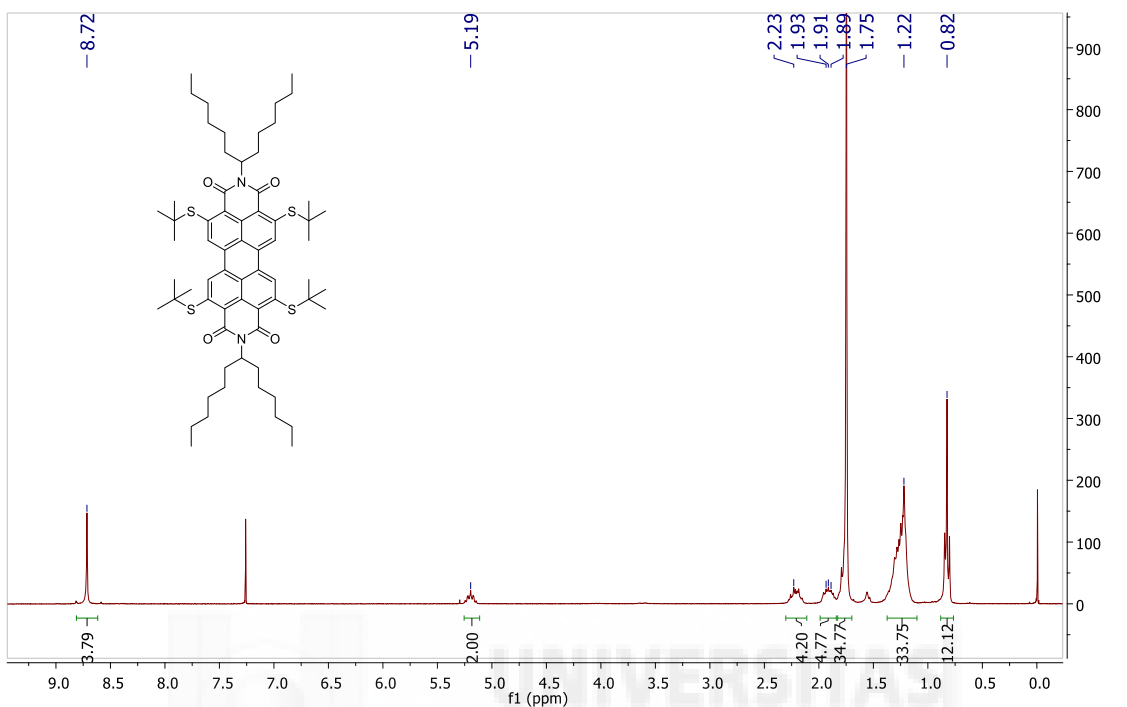
***N,N'*-di-(1'-hexylheptyl)-2,5,8,11-tetrahexylthio-3,4:9,10-perylenetetracarboxydiimide (13d)**



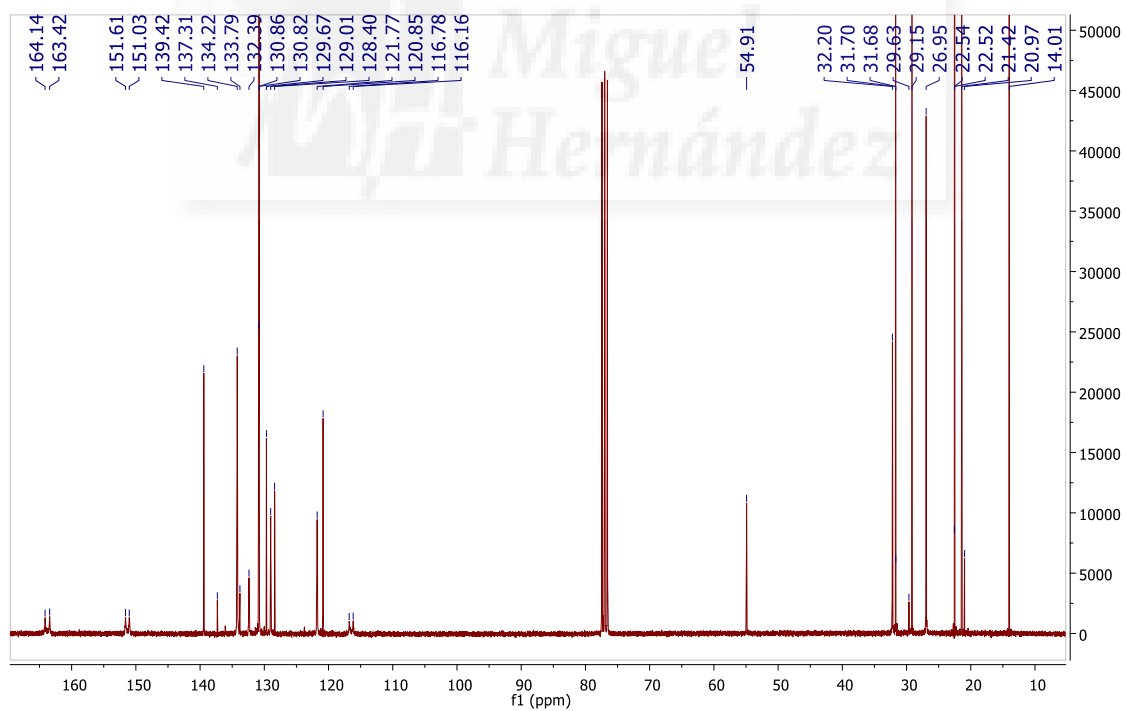
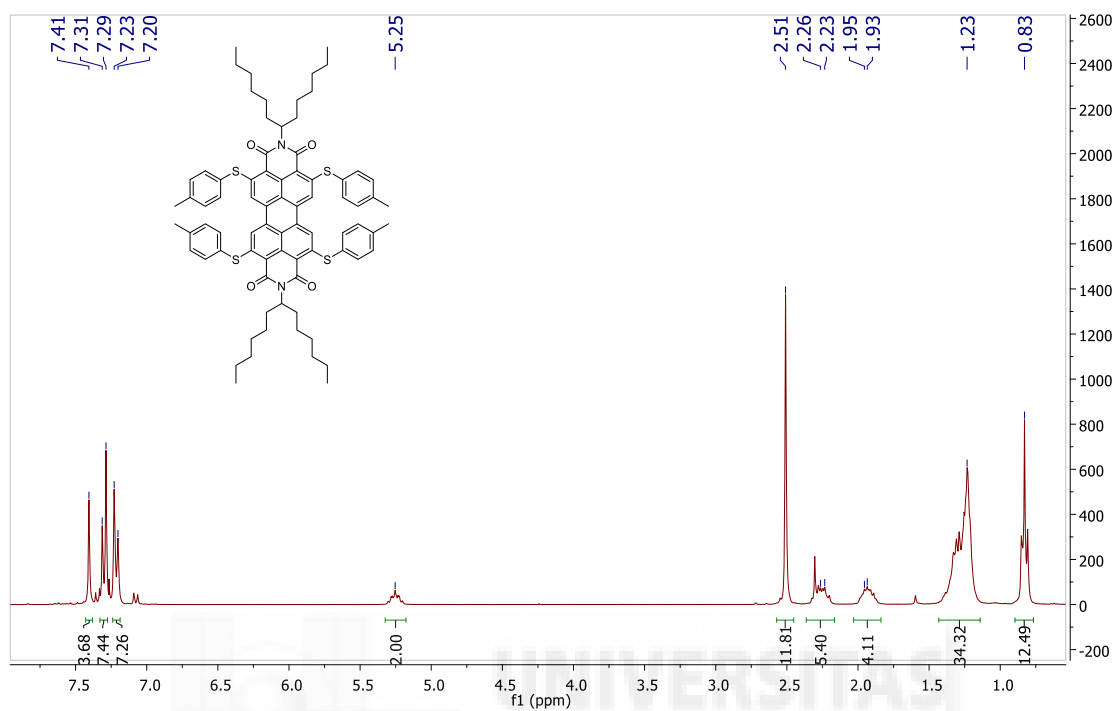
***N,N'*-di-(1'-hexylheptyl)-2-bromo-5,8,11-tri-*t*-butylthioperylene-3,4:9,10-tetracarboxydiimide (15c)**



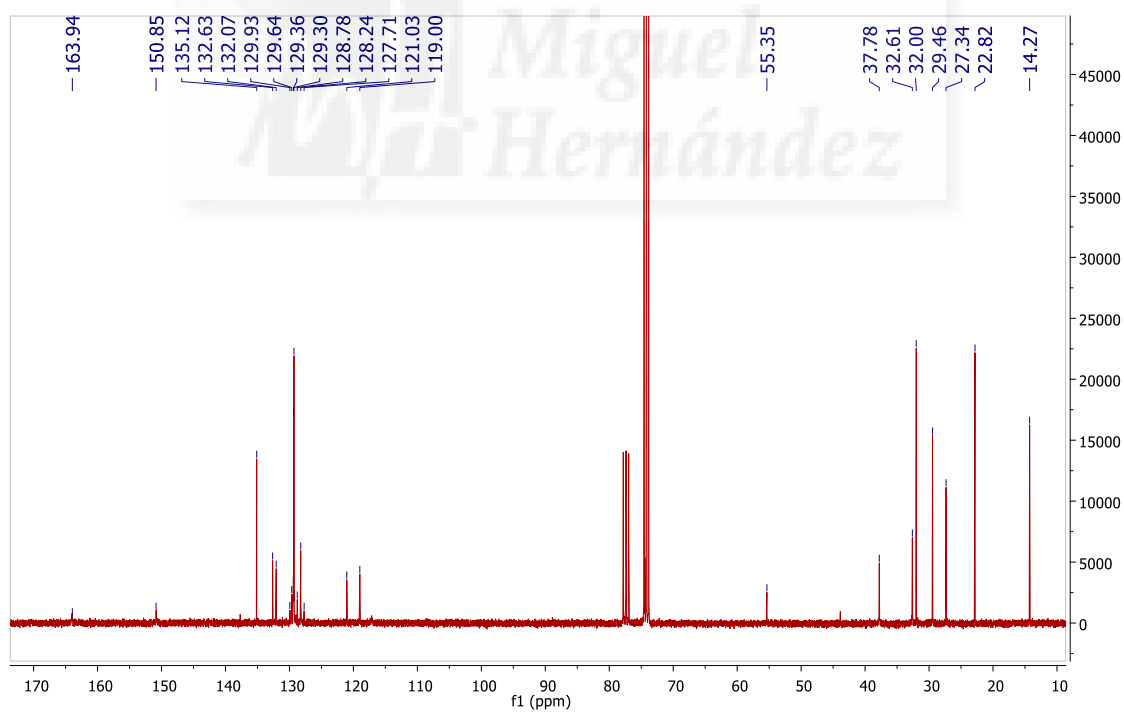
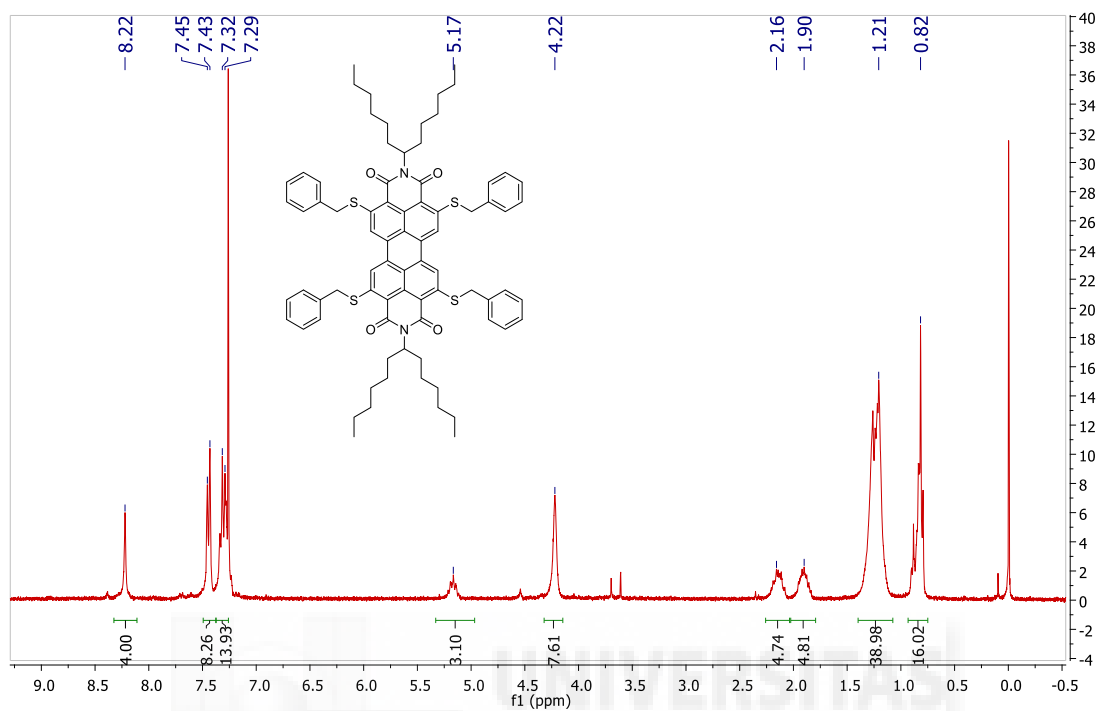
***N,N'*-di-(1'-hexylheptyl)-2,5,8,11-tetra-*t*-butylthioperylene-3,4:9,10-tetracarboxydiimide (15d)**



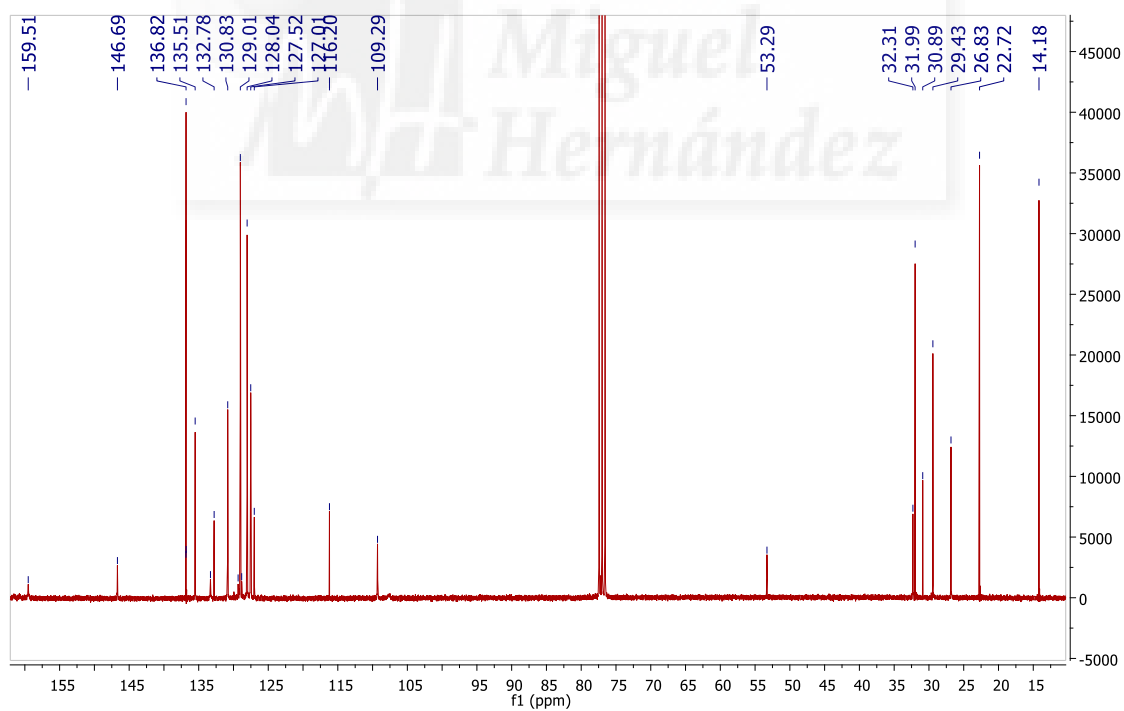
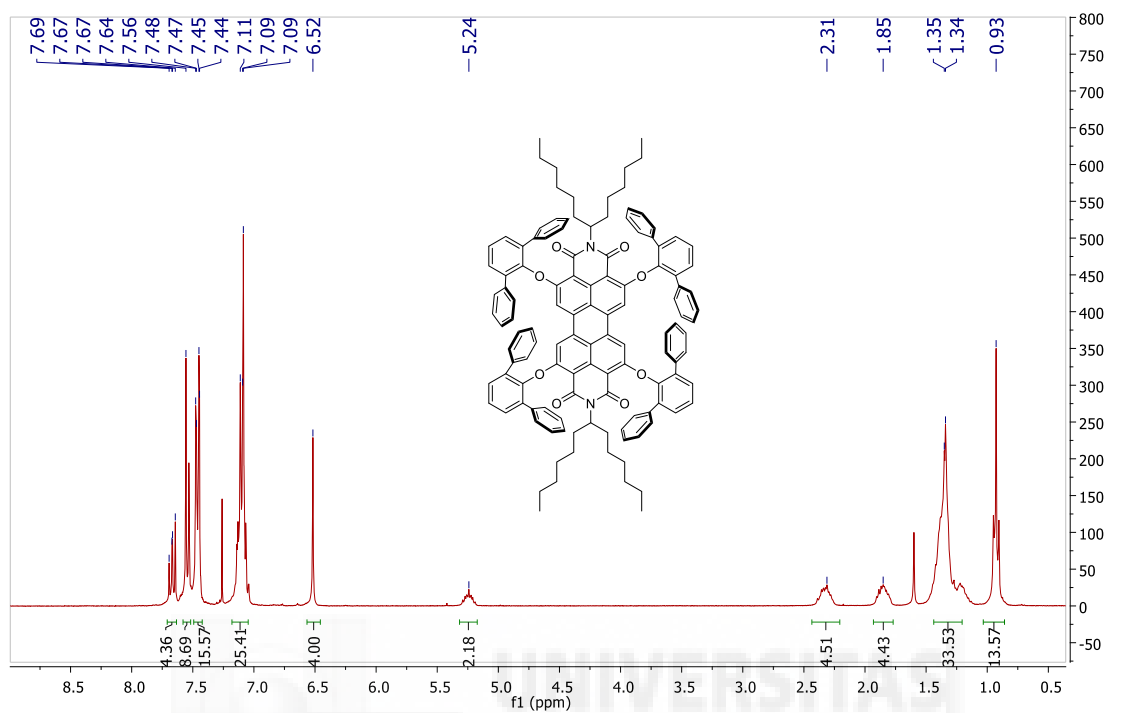
***N,N'*-di-(1'-hexylheptyl)-2,5,8,11-tetra-*p*-tolylthioperylene-3,4:9,10-tetracarboxydiimide (16d)**



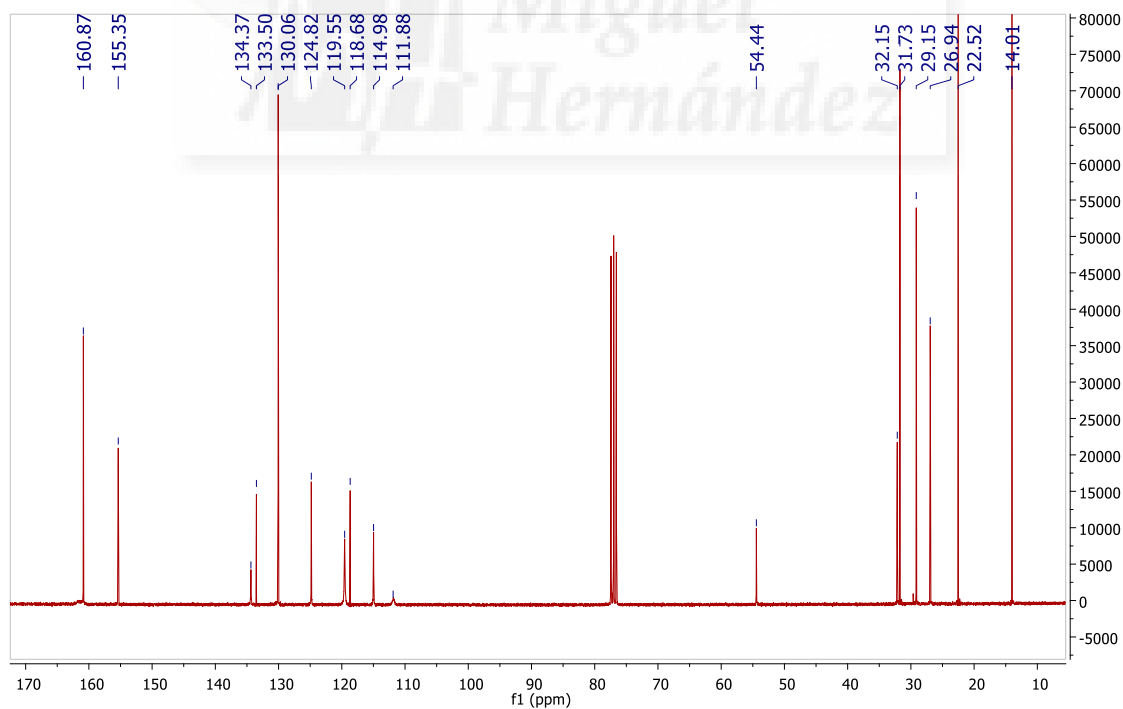
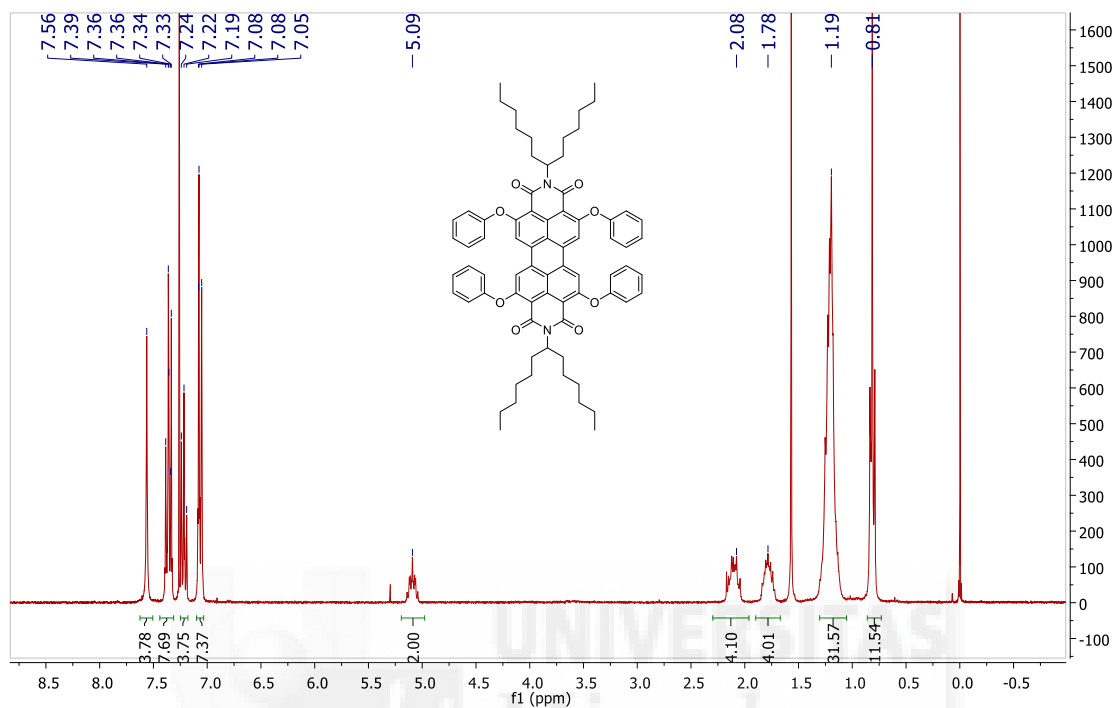
***N,N'*-di-(1'-hexylheptyl)-2,5,8,11-tetrabenzylthioperylene-3,4:9,10-tetracarboxydiimide (14d)**



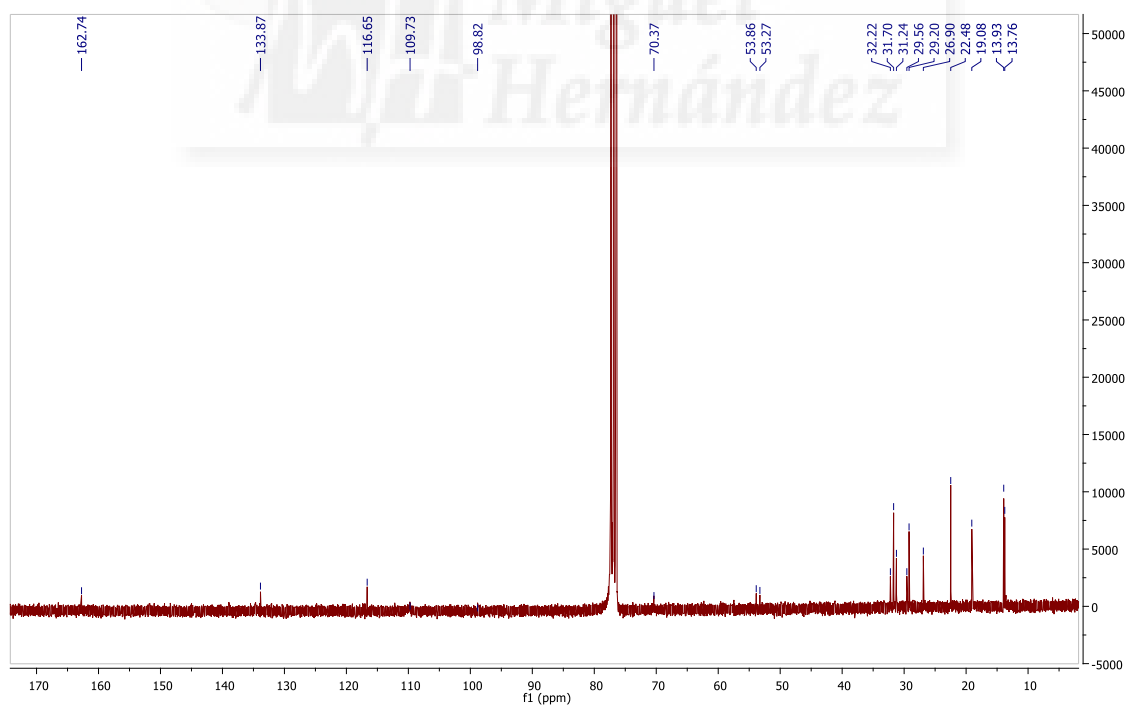
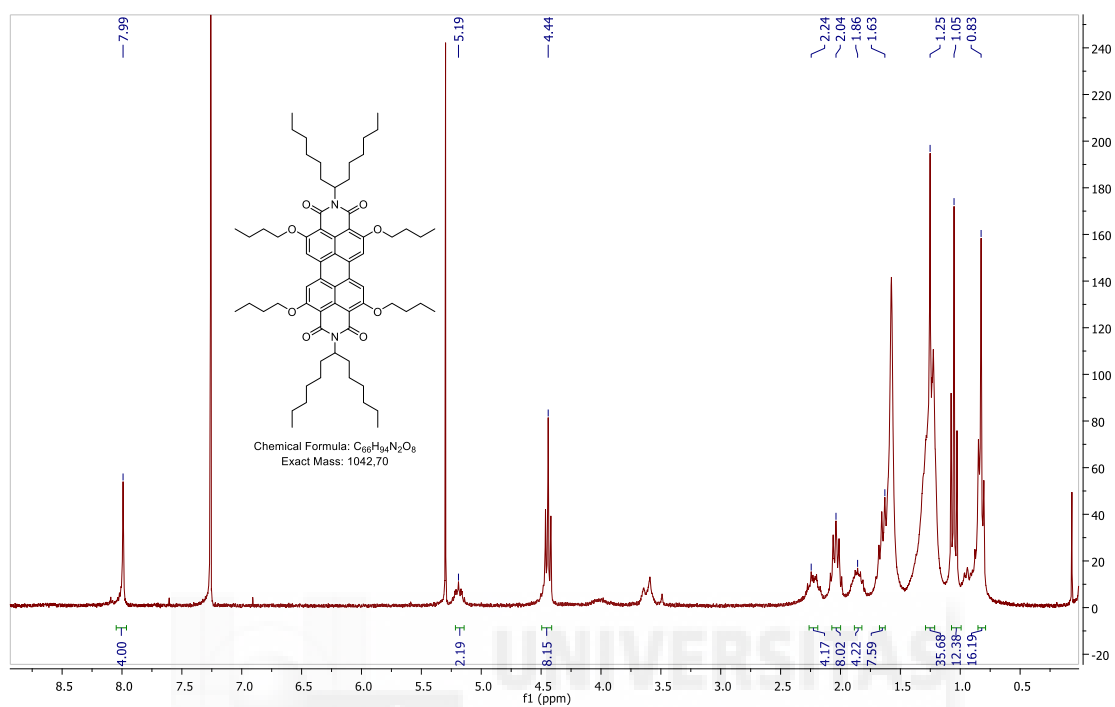
***N,N'*-di-(1'-hexylheptyl)-2,5,8,11-tetrakis(diphenylphenoxy)perylene-3,4:9,10-tetracarboxydiimide (19d)**



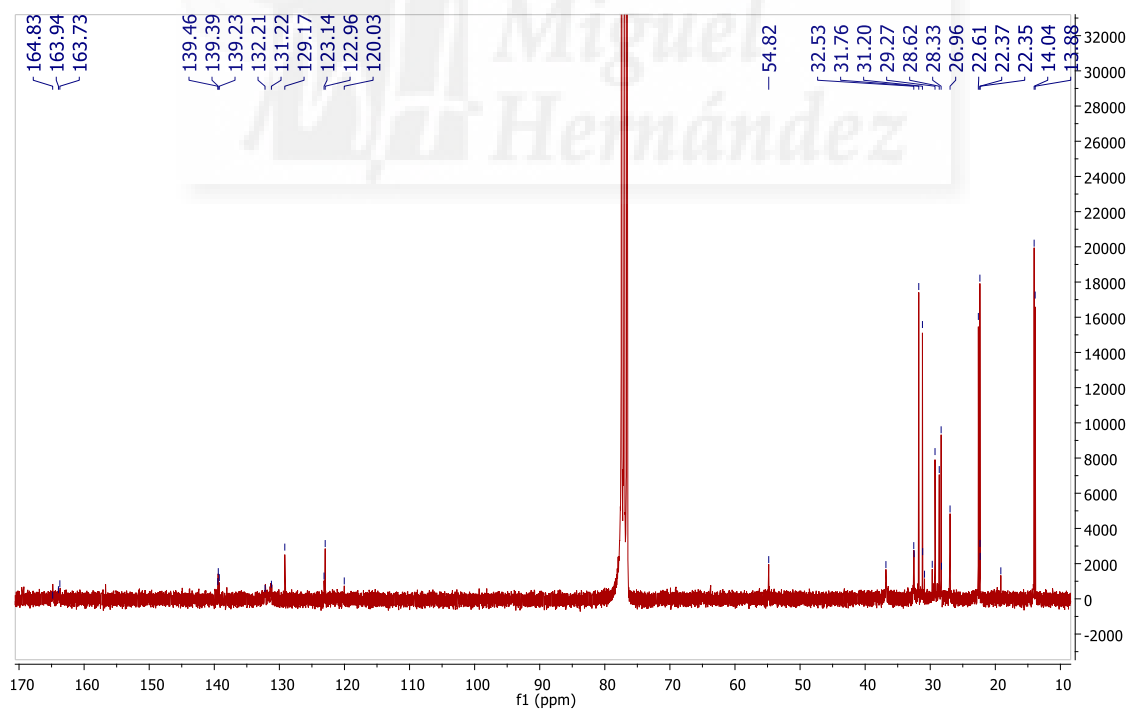
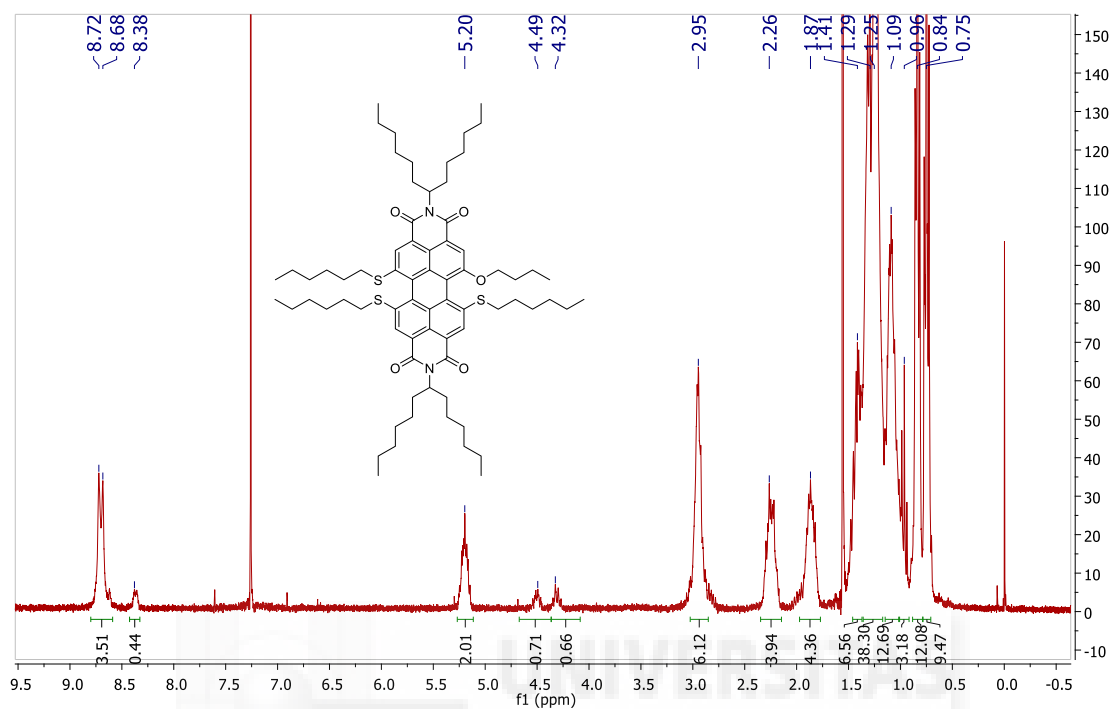
***N,N'*-di-(1'-hexylheptyl)-2,5,8,11-tetraphenoxyperylene-3,4,9,10-tetracarboxydiimide (18d)**



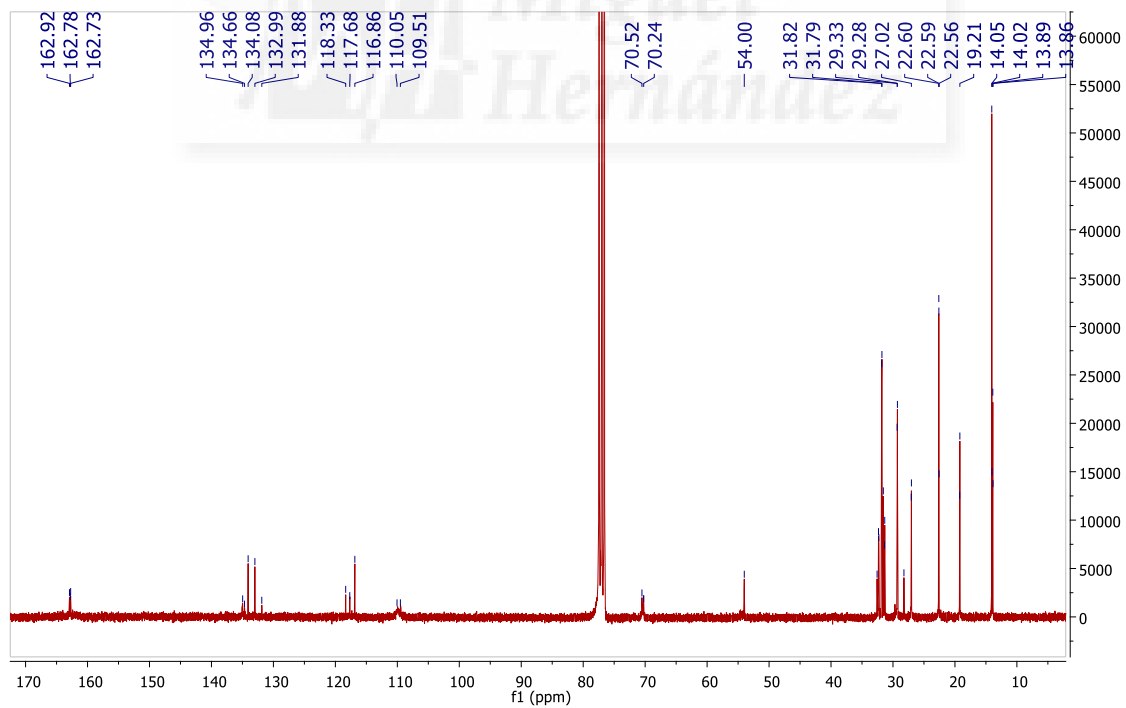
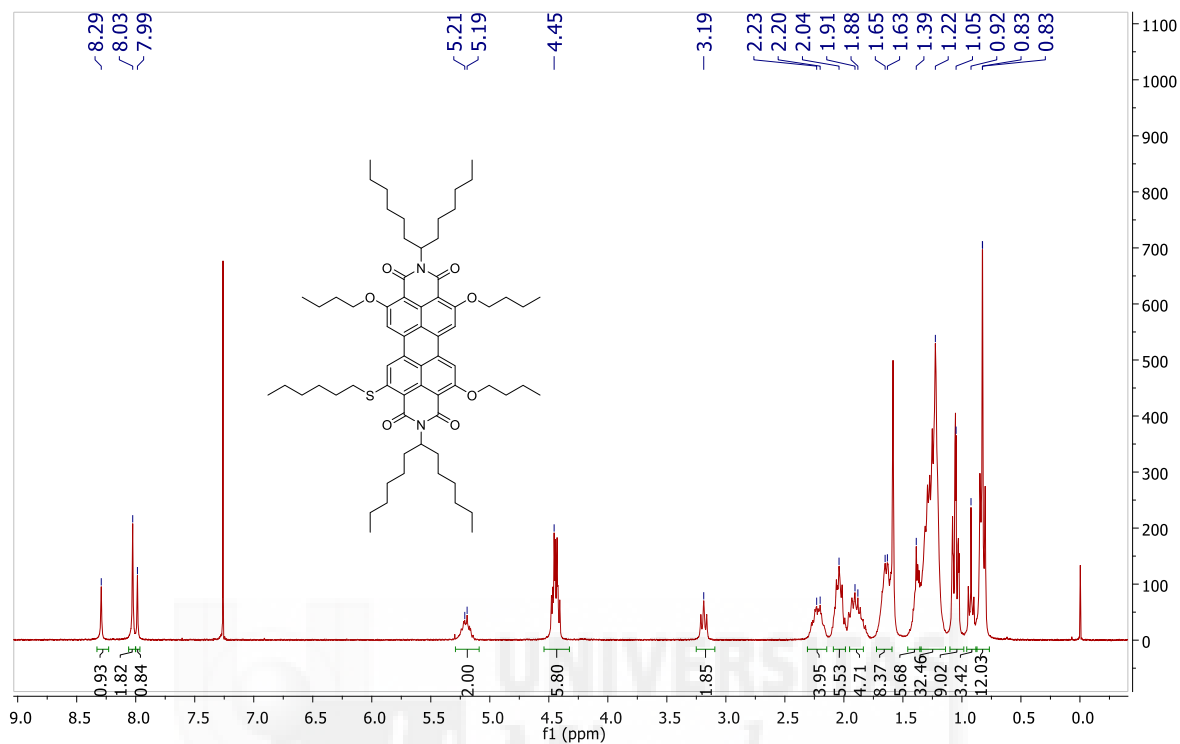
***N,N'*-di(hexylheptyl)-2,5,8,11-tetrabutoxy-3,4:9,10-perylenetetracarboxydiimide (17d)**



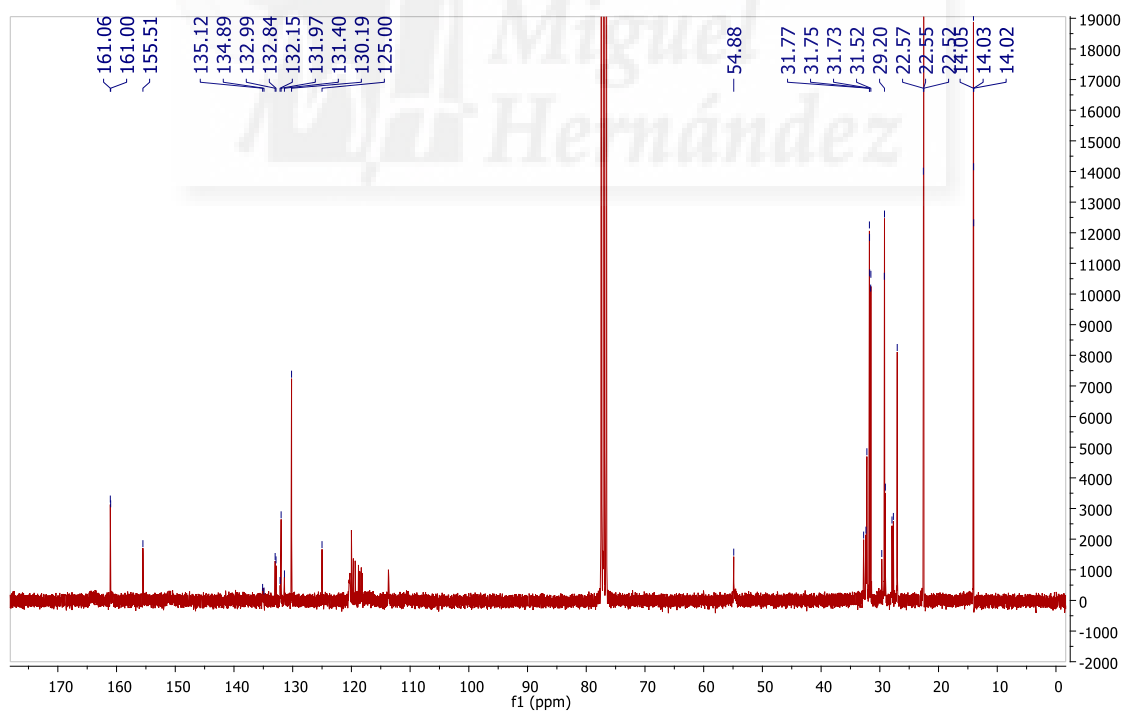
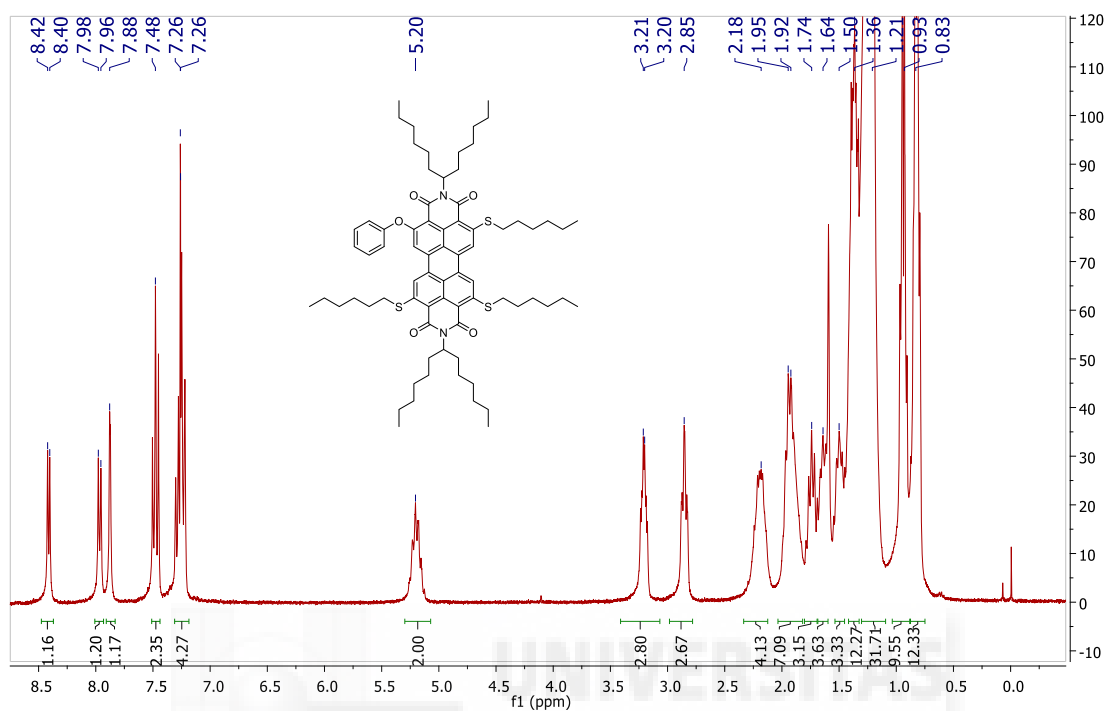
***N,N'*-di-(1'-hexylheptyl)-1-butoxy-6,7,12-trihexylthioperylene-3,4,9,10-tetracarboxydiimide (23)**



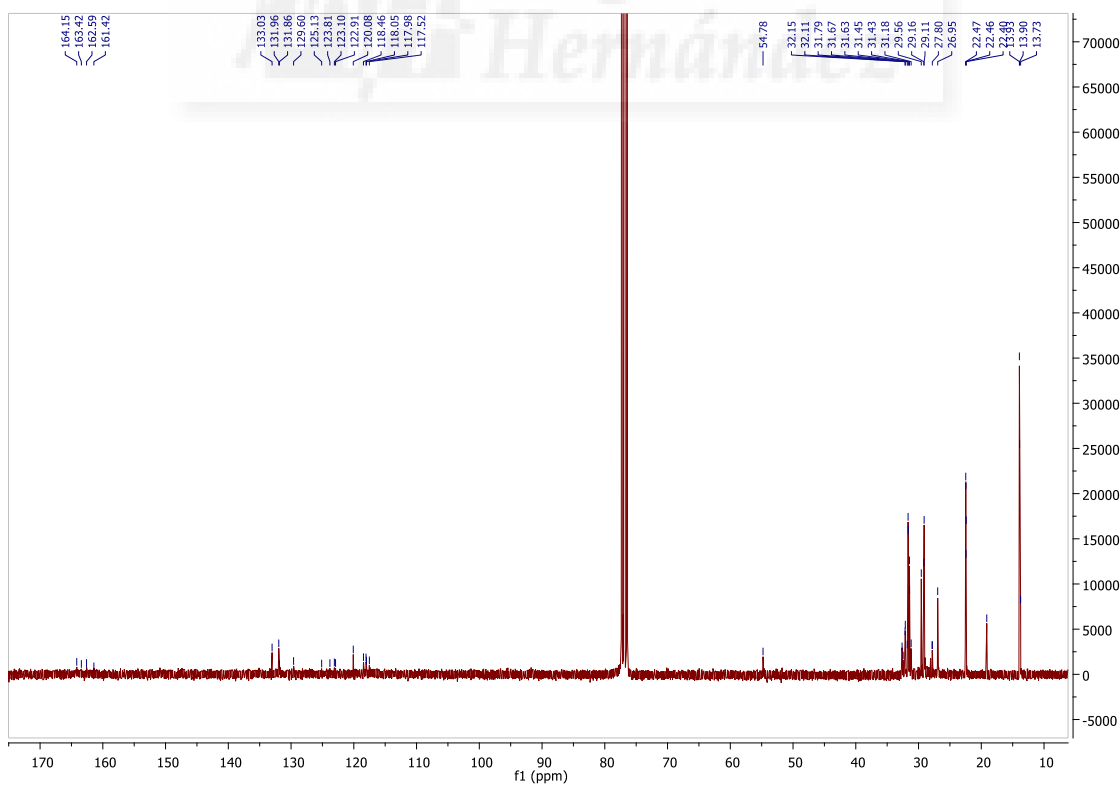
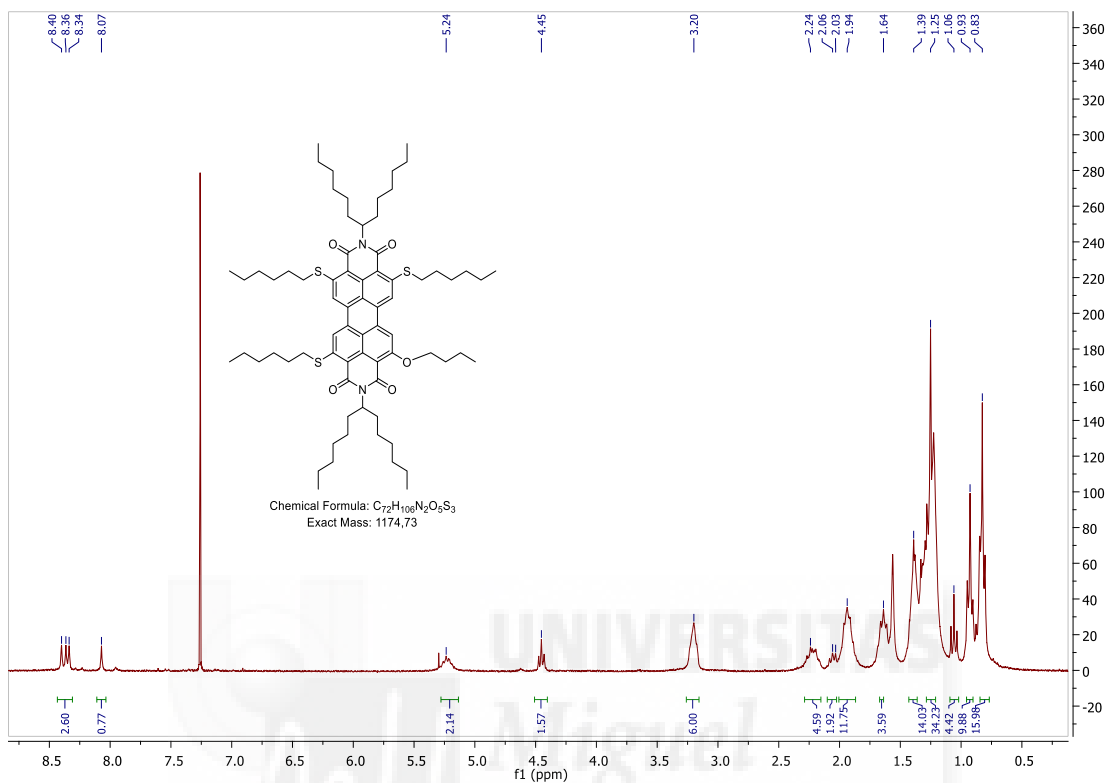
***N,N'*-di(1'-hexylheptyl)-2,5,8-tributoxy-11-hexylthioperylene-3,4:9,10-tetracarboxydiimide (22)**



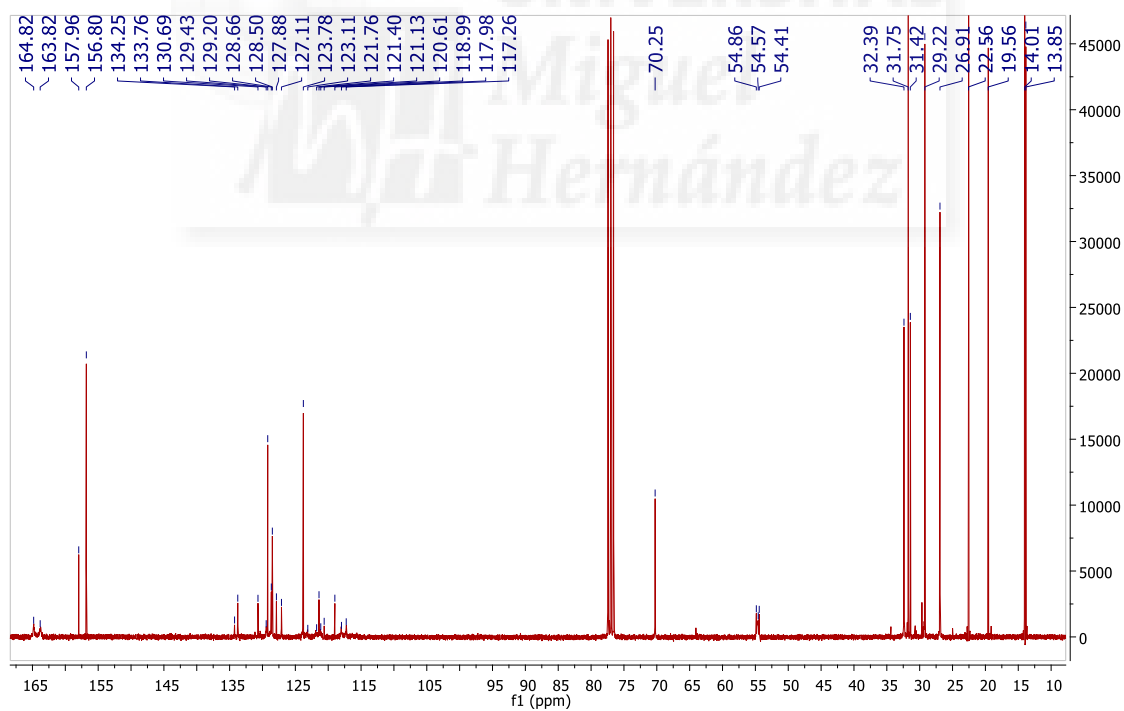
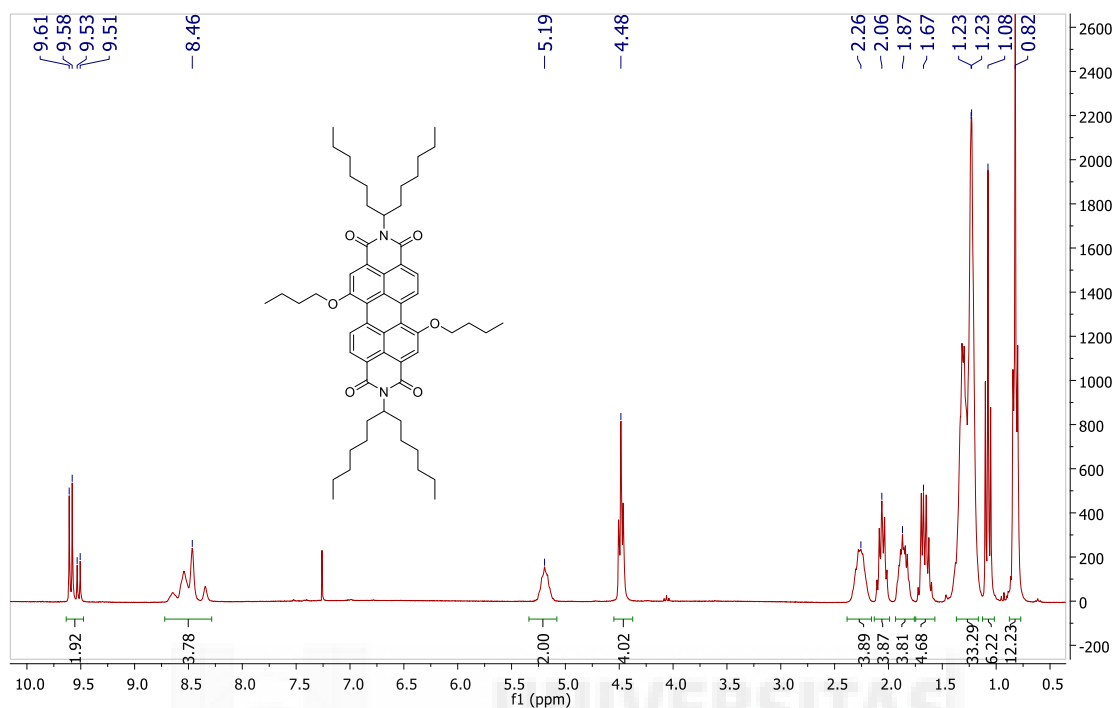
***N,N'*-di(1'-hexylheptyl)-2,5,8-trihexylthio-11-phenoxyperylene-3,4:9,10-tetracarboxydiimide (21)**

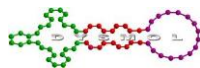


***N,N'*-di-(1'-hexylheptyl)-2-butoxy-5,8,11-trihexylthioperylene-3,4:9,10-tetracarboxydiimide (20)**



***N,N'*-di(1'-hexylheptyl)-1,7(6)-dibutoxyperylene-3,4:9,10-tetracarboxydiimide (11)**





8. Resumen y Conclusiones

En este capítulo se ha descrito un método de funcionalización de PDI novedoso.

A partir de una PDI sin funcionalizar y usando sus propiedades como anión radical se ha conseguido hacerla reaccionar con diferentes heteroátomos para así obtener múltiples derivados.

La particularidad del método es la de obtener mayoritariamente el isómero 1,6, cosa que con los métodos anteriores quedaba muy limitada.

Además, la reactividad se centra sobre alcoholes y tioles alifáticos, que a su vez también presentaba limitaciones cuando se trataban de obtener a partir de PDI bromadas.

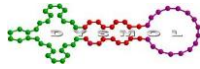
La validez del método se expande a PDI halogenadas tanto en bahía como en orto, dando lugar a mejores rendimientos que las reacciones ya descritas, además de a un método sencillo de funcionalizar las PDI en orto obteniendo unos derivados hasta ahora nunca descritos.



Capítulo 3:

Síntesis y caracterización de PDI con utilidad como sensores de explosivos





1. Necesidad actual de sensores de explosivos

La seguridad constituye hoy en día un reto global, cuya importancia se ha incrementado debido a los acontecimientos internacionales y los cambios sociales. Una de las grandes amenazas actuales son los actos terroristas contra la sociedad. No se trata de un fenómeno local, sino que puede surgir en cualquier nación del mundo, normalmente con el propósito de obtener algún fin político, étnico o religioso. El panorama se ha complicado enormemente en los últimos años, hasta el punto de que cualquier lugar puede sufrir atentados.

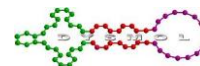
Dentro de los instrumentos, o actos terroristas, utilizados para instaurar terror social, se incluyen diversas formas de violencia física o moral contra las personas, como el secuestro, la tortura y el asesinato, y diversas formas de violencia contra los bienes privados y públicos mediante la destrucción de los mismos con materiales explosivos o incendiarios. Uno de los instrumentos más utilizados por los grupos terroristas es el atentado con explosivos u otros agentes contra blancos policiales, militares o civiles con la intención de provocar el mayor número de muertes.

La utilización de explosivos por parte de las organizaciones terroristas para el logro de sus fines les comporta varias ventajas. Por ejemplo, con una mínima estructura pueden llevarse a cabo un gran número de atentados, en lugares diversos y a horas distintas, creando una sensación de indefensión ante una amenaza que puede surgir en cualquier lugar y en cualquier momento, y de la que no se puede huir, ni hacerle frente, por no tener información de su ubicación. Otras ventajas son de orden económico, con un impacto negativo en el país atacado, como su desestabilización económica, pérdida de imagen de estabilidad, incremento de costes de seguridad, etc. No son menores las ventajas a la hora de la seguridad en sus acciones para los terroristas, pues no necesitan estar presentes en el momento de la explosión, según el tipo de artefacto que escojan.

Por último, hay que tener en cuenta que, con los conocimientos de electrónica y química suficientes, y que con ciertos elementos cuya adquisición es sencilla y no levanta sospechas, se pueden confeccionar artefactos explosivos en las horas anteriores a un atentado y a un precio muy bajo. Esto se traduce en poder actuar con una mínima estructura de apoyo, sin despertar apenas sospechas, y con dos o tres miembros tan sólo.

Uno de los desafíos más importantes de la lucha contra el terrorismo es la lucha contra el empleo de artefactos explosivos con fines terroristas. También es necesario tener en cuenta, como una amenaza potencial, a los precursores de las materias explosivas. Los avances en el área de la detección mediante sondas químicas abren nuevas perspectivas para el desarrollo de nuevos protocolos de detección de determinadas sustancias de interés.

A fin de poder protegernos de estas amenazas es necesario desarrollar nuevos métodos que nos permitan detectarlas o preverlas. Las nuevas tecnologías se revelan como una herramienta imprescindible en el área de la seguridad.



2. Sensores cromogénicos y fluorogénicos

Los sensores son moléculas que dan una respuesta observable y permiten determinar la cantidad del elemento objetivo. Deben de ser muy sensibles y ser capaces de dar una respuesta rápida y fácil de analizar.

Estos sensores están formados por la unión de un receptor y un grupo indicador que, juntos, son capaces de transformar la coordinación que se produce entre el receptor y la sustancia objetivo en una señal fácilmente medible.

Dependiendo del funcionamiento del sensor, se clasifican de la forma siguiente:

- Sensores piezoeléctricos: miden las variaciones de presión, aceleración, tensión o fuerza que provoca la interacción entre una matriz sólida y la molécula objetivo, transformando las lecturas en señales eléctricas.¹¹⁴
- Sensores quimio-mecánicos: material que sufre una alteración reversible de su tamaño en presencia de determinada sustancia.¹¹⁵
- Sensores electroquímicos: material que muestra variaciones en la conductividad eléctrica en respuesta a la interacción.¹¹⁶
- Sensores colorimétricos o cromogénicos: se basan en los cambios de absorbancia en el espectro visible. Se están desarrollando mucho ya que permiten obtener técnicas de detección fáciles de interpretar por gente sin formación especializada.¹¹⁷
- Sensores fluorogénicos: se basan en la duración, la intensidad y en la longitud de onda de la señal luminosa que emiten. Igual que los colorimétricos, se están extendiendo debido a su sensibilidad y disponibilidad.¹¹⁸

Actualmente, el diseño de nuevos sensores químicos estudia procesos en los que se genera una señal macroscópica, bien sea por fluorescencia o por cambio de color.

Cuando esta señal es un cambio de color o de las propiedades fluorescentes estamos ante sondas cromogénicas y fluorogénicas, respectivamente.

El reconocimiento molecular es algo que ocurre en la naturaleza, normalmente en medio acuoso y suele implicar macromoléculas o sistemas muy complejos como las células. Este se da cuando dos o más moléculas son complementarias estructural, química o geoméricamente. Se suelen presentar mediante interacciones hidrofóbicas o electrostáticas, enlaces de hidrógeno o coordinación entre metales.¹¹⁹ Unos ejemplos muy conocidos de reconocimiento son, por ejemplo, los que ocurren con una enzima y

¹¹⁴ Ávila, M.; Zougagh, M.; Escarpa, A.; Ríos, A. *Trends Anal. Chem.* **2008**, *27*, 54

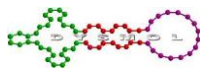
¹¹⁵ Schneider, H. J.; Kato, K. *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 569

¹¹⁶ Fan, L. J.; Zhang, Y.; Murphy, C. B.; Angell, S. E.; Parker, M. F. L.; Flynn, B. R.; Jones, Jr. W. E. *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *253*, 410

¹¹⁷ a) Martínez-Máñez, R.; Sancenón, F. *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 4419; b) Kim, H. N.; Guo, Z.; Zhu, W.; Yoon, J.; Tian, H. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 79

¹¹⁸ Bosch, P.; Catalina, F.; Corrales, T.; Peinado, C. *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 4314

¹¹⁹ a) Bergmann, N. M.; Peppas, N. *Prog. Polym. Sci.* **2008**, *33*, 271; b) Chen, B. N.; Piletsky, S.; Turner, A. P. F. *Comb. Chem. High Throughput Screen.* **2002**, *5*, 409



su sustrato,¹²⁰ un antígeno y un anticuerpo¹²¹ o medicamentos y sus receptores,¹²² entre otros.

La química supramolecular intenta emular estos procesos de forma sencilla y efectiva, siendo muy importante la selectividad de los receptores y la reversibilidad del proceso.

Sin embargo, muchas de estas moléculas presentan poca estabilidad térmica o química y, además, su recuperación es a menudo complicada debido a su solubilidad, por lo que su inserción en un soporte puede facilitar su uso y aumentar su estabilidad y resistencia. Para ello, una buena opción son los polímeros. Presentan buenas cualidades a nivel de resistencia y facilitan el uso del sensor, se pueden integrar en otros dispositivos, como lámparas UV-vis,¹²³ y también permiten obtener respuestas cuantificables a simple vista.

A continuación, nos centraremos en los sensores colorimétricos y fluorogénicos, tanto en estado sólido como líquido.

2.1. Estructura de un sensor

De forma esquemática, se podría decir que un sensor está formado por dos partes, siendo una de ellas el receptor que interactúa con la sustancia y es el responsable de la selectividad, y la otra la que da la señal debido a los cambios macroscópicos que sufre.

Las interacciones entre el receptor y el analito son reversibles y pueden darse de dos formas:

- El analito se puede unir covalentemente al receptor y provocar un cambio de color o de fluorescencia del cromóforo (Figura 3.1 a)¹²⁴
- o puede haber una unidad indicadora coordinada con el receptor que es desplazada por el analito. Una vez libre, esta unidad genera una señal medible. Para producirse el desplazamiento del indicador, la estabilidad del complejo analito-receptor debe ser mayor que la del complejo indicador-receptor (Figura 3.1 b).¹²⁵

¹²⁰ Tulinsky, A. *Semin. Thromb. Hemostasis* **1996**, *22*, 117

¹²¹ a) Sundberg, E. J.; Mariuzza, R. A. *Adv. Protein Chem.* **2002**, *61*, 119; b) Jiménez, R.; Salazar, G.; Baldrige, K. K.; Romesberg, F. E. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2003**, *100*, 92

¹²² a) Britschgi, M.; von Greyerz, S.; Burkhart, C.; Pichler, W. J. *Curr. Drug Targets* **2003**, *4*, 1; b) Cudic, P.; Behenna, D. C.; Kranz, J. K.; Kruger, R. G.; Wand, A. J.; Veklich, Y. I.; Weisel, J. W.; McCafferty, D. G. *Chem. Biol.* **2002**, *9*, 897

¹²³ a) Persaud, K. C. *Mater. Today* **2005**, *8*, 38; b) Anzenbacher Jr, P.; Liuand, Y.; Kozelkova, M. E. *Curr. Opin. Chem. Biol.* **2010**, *14*, 1

¹²⁴ Fabbri, L.; Poggi, A. *Chem. Soc. Rev.* **1995**, *24*, 197

¹²⁵ Wiskur, S. L.; Ait-Haddou, H.; Lavigne, J. J.; Anslyn, E. V. *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 963

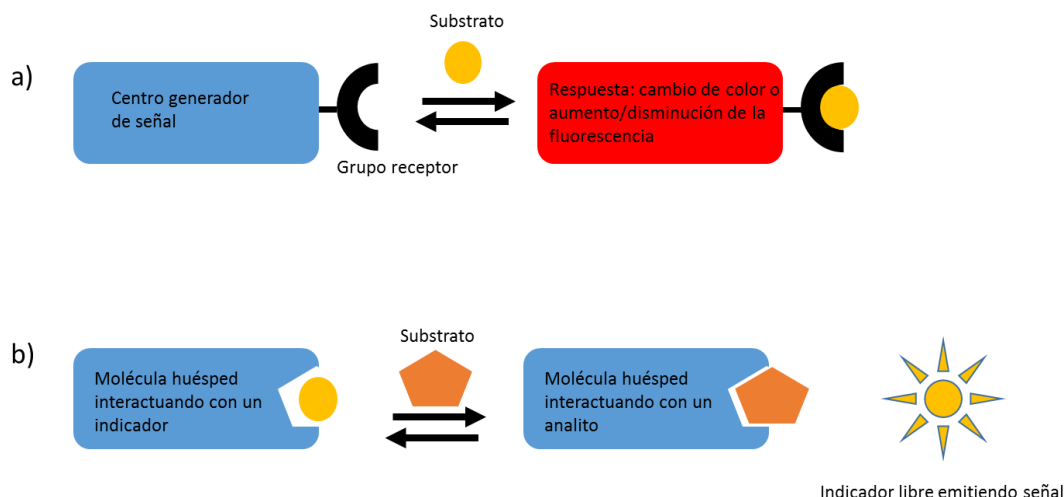
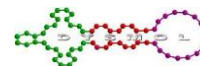


Figura 3.1: Esquema de un sensor.

2.2. Principios fotofísicos

La luminiscencia se define como la emisión de radiación espontánea por parte de una molécula que transita desde un estado excitado al estado fundamental.

El estado excitado de la molécula puede ser de tipo singlete o triplete y, cuando ésta vuelve a su estado fundamental, da lugar a fluorescencia o fosforescencia, respectivamente. La variación de la fluorescencia ha sido ampliamente usada como indicador de coordinación en sondas moleculares. Esto se consigue usando receptores que modulan los procesos de transferencia electrónica fotoinducida (*PET*) y de transferencia de energía (*EET*). Estos procesos pueden derivar en fluorescencia *ON* (aumento de la emisión) o en fluorescencia *OFF* (disminución o ausencia de fluorescencia).

Cuando se irradia con luz al fluoróforo que se halla en estado fundamental, se promueve un electrón desde el HOMO al LUMO generando el estado excitado de la molécula. Si el orbital molecular del receptor se halla entre los orbitales del fluoróforo, se puede producir una transferencia electrónica intramolecular (*IET*) fotoinducida de aquel al HOMO del fluoróforo. Una nueva transferencia desde el LUMO del fluoróforo al orbital externo restaura el estado fundamental. Si estos procesos se dan simultáneamente se habla de desactivación por *EET*, quedando así anulada la fluorescencia por desactivación del estado excitado de forma no radiante. A nivel macroscópico esto se traduce en una disminución o en ausencia total de fluorescencia.

Cuando el receptor se coordina con el sustrato hay una reestructuración de los orbitales moleculares. Si la sonda está bien diseñada, la coordinación hará que el orbital externo baje de energía. Cuando la molécula se excita, y puesto que ahora está imposibilitada la desactivación por transferencia, el fluoróforo puede pasar al estado fundamental emitiendo radiación. Esta emisión es la que indica que hay detección de la sustancia en cuestión.¹²⁶ Es lo que llamamos fluorescencia *ON* (Figura 3.2).

¹²⁶ Soto, J.; Villaescusa, L. A.; Sancenón, F.; Martínez-Mañez, R.; Marcos, M. D. *An. Quim.* **2004**, *2*, 20

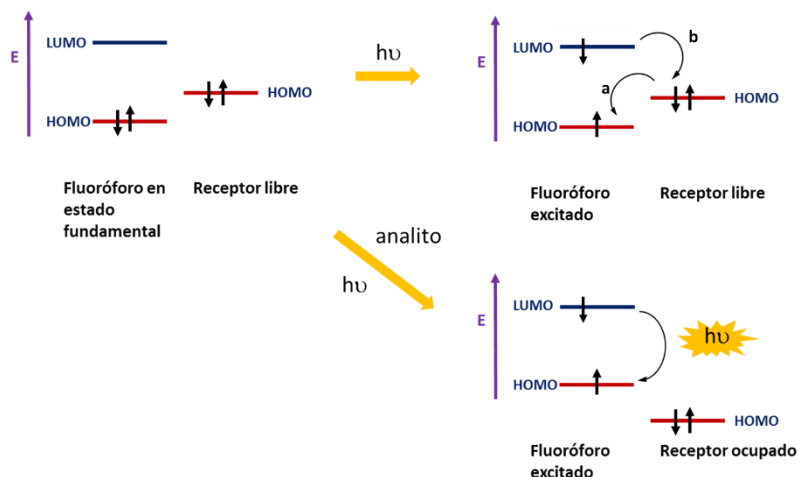
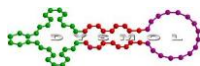


Figura 3.2: Diagrama de orbitales energéticos para el caso de fluorescencia ON.

Los sensores que indican la presencia de un analito mediante la disminución de fluorescencia (fluorescencia *OFF*, Figura 3.3) funcionan del modo contrario. Cuando no están complejados con ninguna sustancia fluorescen, y una vez que el receptor se une a una sustancia, se produce la *IET* entre el receptor y el fluoróforo, quedando así imposibilitada la desactivación por emisión.¹²⁷

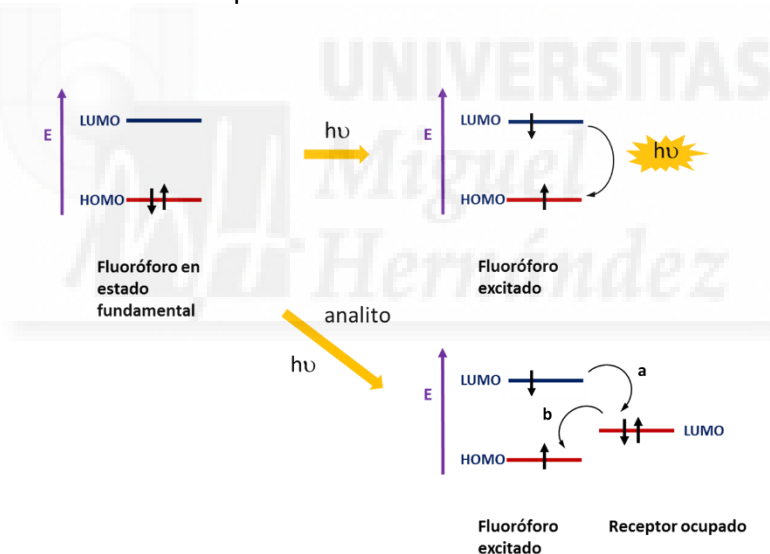
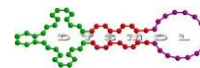


Figura 3.3: Diagrama de orbitales energéticos para el caso de fluorescencia OFF.

Las sondas colorimétricas son muy útiles para la detección de determinadas sustancias por personal no cualificado. Estas sondas están compuestas por moléculas conjugadas que emiten en el visible. Aumentando la conjugación de estas moléculas se modifica la longitud de onda en la que absorben y, por tanto, su color. A parte de la expansión del sistema conjugado, la variación del color puede ser controlada mediante la inserción de grupos dadores (OR, NR₂...) o grupos aceptores (NO₂, CN...). Generalmente, la unión de un dador o un aceptor a un sistema conjugado provocan bandas de transferencia de carga asociadas a colores intensos. La unión entre la sonda y un analito suele provocar cambios en el carácter dador o aceptor de la molécula, lo

¹²⁷ García, J. M.; García, F. C.; Serna, F.; de la Peña, J. L. *Polym. Rev.* **2011**, *51*, 341



que se traduce en un cambio en la transferencia de carga y, por tanto, en el color del complejo.

2.3. Polímeros vs pequeñas moléculas

La gran capacidad de reconocimiento que se observa en la naturaleza suele deberse a un sistema complejo e interactivo en el que el analito es entregado al receptor y luego hay un mecanismo de eliminación que libera al receptor para que pueda volver a ser usado. Para aumentar las posibilidades de éxito la hora de desarrollar sensores hay que combinar estas propiedades.

Cuando los sensores actúan como moléculas individuales, la eficiencia de estos se ve comprometida por las débiles fuerzas de interacción con el analito que, a menudo, están afectadas por los disolventes, la competencia de otras moléculas más pequeñas, enlaces de hidrógeno u otras interacciones. Esto puede solucionarse si se integra el sensor en un polímero (Figura 3.4). Aumentan la posibilidad de interacción y pueden ser usados en disolución, en estado sólido o en forma de gel.

Los polímeros pueden ser diseñados para crear medios hidrófobos o hidrófilos y pueden hallarse más o menos expandidos según su afinidad con el disolvente. Su estructura tridimensional facilita la interacción con el medio. Los polímeros conjugados, al exhibir propiedades colectivas, son sensibles a perturbaciones más débiles. Por ejemplo, la detección de una molécula por un único receptor puede extender la señal de respuesta a lo largo de todo el polímero mediante la transferencia electrónica.¹²⁸ Obtendríamos así una señal muy amplificada en comparación con los sensores libres. Esta señal de detección puede ser, además de colorimétrica o de cambios en la fluorescencia, un cambio en la conformación del polímero.

¹²⁸ McQuade, D. T.; Pullen, A. E.; Swager, T. M. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 2537

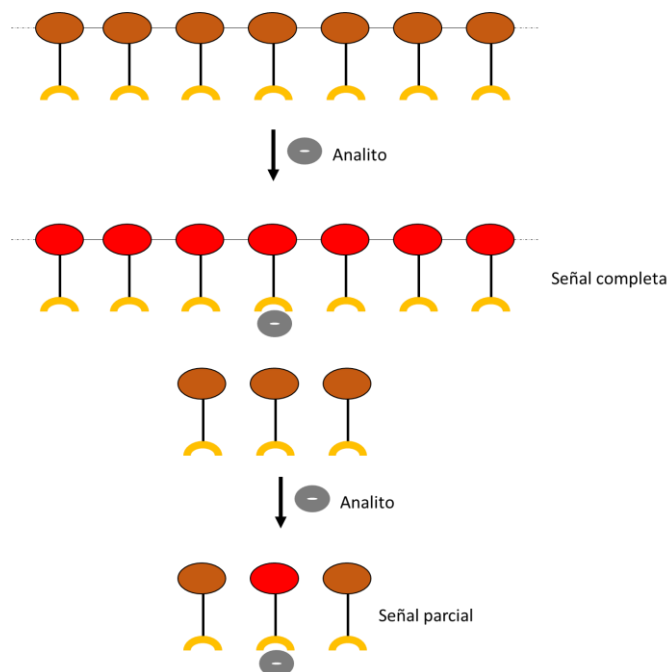
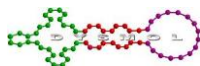


Figura 3.4: Funcionamiento de un polímero frente a pequeñas moléculas.

Como ya se ha desarrollado anteriormente, las PDI tienen altos rendimientos cuánticos de fluorescencia y emiten intensamente en el UV-vis. Si además le sumamos la facilidad con la que se pueden modular estas propiedades, y tenemos en cuenta que cuanto más extenso es el sistema conjugado menor es la diferencia entre el estado fundamental y el estado excitado, estamos ante moléculas que pueden ser grandes candidatas a ser usadas como cromóforos o fluoróforos.

3. El triperóxido de triacetona

El triperóxido de triacetona (TATP) fue descubierto por R. Wolffenstein en 1895. Es un explosivo muy potente, incluso en pequeñas cantidades,¹²⁹ y variaciones más recientes de la activación de la cetona lo han convertido en un explosivo con propiedades similares al 2,4,6-trinitrotolueno (TNT) (Figura 3.5).¹³⁰

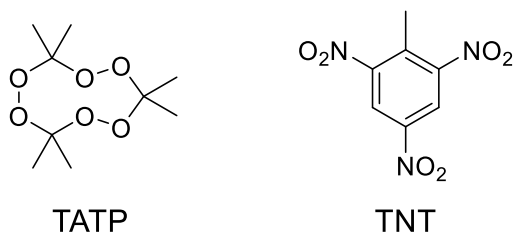
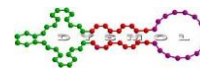


Figura 3.5: Estructuras químicas de TATP y TNT.

¹²⁹ Wolffenstein, R. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1895**, 28, 2265

¹³⁰ a) Oxley, J. C.; Smith, J. L.; Chen, H. *Propellants Explos. Pyrotech.* **2002**, 27, 209; b) Dubnikova, F. K. R.; Almog, J.; Zeiri, Y.; Boese, R.; Itzhaky, H.; Alt, A.; Keinan, E. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 1146; c) Mullen, C.; Huestis, D.; Coggiola, M.; Oser, H. *Int. J. Mass Spectrom.* **2006**, 252, 69; d) Cotte-Rodríguez, I.; Chen, H.; Cooks, R.G. *Chem. Commun.* **2006**, 953; e) Cotte-Rodríguez, I.; Hernández-Soto, H.; Chen, H.; Cooks, R. G. *Anal. Chem.* **2008**, 80, 1512



Es un explosivo de fácil acceso debido a que su síntesis es sencilla y sus precursores (acetona, peróxido de hidrógeno y ácido sulfúrico) son fácilmente asequibles. Esta sencillez en la obtención de sus ingredientes es lo que ha hecho que este explosivo casero sea muy popular entre los terroristas islámicos de todo el mundo.¹³¹ Además, no ofrece pistas evidentes que permitan ser rastreados debido a que la compra de los ingredientes se realiza fácilmente en cualquier ferretería local o farmacia y rara vez llama la atención. Fabricar una bomba TATP, aunque conlleva un proceso más largo que los explosivos a base de fertilizantes utilizados por otros grupos terroristas europeos, es barato y simple, y sus recetas y vídeos de aficionados a la química abundan en internet.

El TATP es un explosivo altamente volátil. Los insurgentes palestinos que experimentaron con él en la década de 1980 lo apodaron "la madre de Satán" porque el polvo blanco cristalino puede detonarse fácilmente con un cigarro, una cerilla o un exceso de calor. Pierde su potencia al tiempo que se descomponen los productos químicos. Puede presentar dos aspectos: seco y pulverulento, lo que lo hace extremadamente inestable, o gelificado con agua o acetona, que lo hace más estable.

El TATP fue usado por primera vez con fines terroristas por la organización palestina Hamás en 1997 en Casablanca. También fue utilizado en los atentados con bomba de 2005 en Londres, en los de París en de noviembre de 2015 y, más recientemente, en los de Bruselas en marzo de 2016.

Los escáneres de los aeropuertos no pueden detectarlo, no tiene un UV-vis. significativo, ni tampoco es fluorescente. Además, se trata de un sólido que no levanta sospechas debido a su apariencia similar al azúcar.¹³² La espectrometría de masas es muy eficaz, pudiendo detectar cantidades ínfimas de compuesto, pero es muy costosa y presenta limitaciones para su uso *in situ*. Todo ello lleva a las autoridades a depender de técnicas de espectroscopía IR o Raman acompañadas por técnicas cromatográficas que deben de ser realizadas en laboratorios.¹³³ A pesar de que los perros rastreadores son comúnmente utilizados en aeropuertos, no son capaces de detectar peróxidos y, por tanto, TATP. Es por ello que se necesitan "narices artificiales" capaces de detectar este tipo de sustancias en determinados puntos críticos como los aeropuertos o edificios gubernamentales.¹³⁴

¹³¹ Ostmark, H. W. S.; Ang, H. G. *Propellants Explos. Pyrotech.* **2012**, *37*, 12

¹³² Kende, A.; Lebics, F.; Eke, Z.; Torkos, K. *Microchim. Acta* **2008**, *163*, 335

¹³³ Peters, K. L.; Corbin, I.; Kaufman, L. M.; Zreibe, K.; Blanes, L.; McCord, B. R. *Anal. Methods* **2015**, *7*, 63

¹³⁴ a) Moore, D. S. *Rev. Sci. Instrum.* **2004**, *75*, 2499; b) Moore, D. S. *Sens. Imaging* **2007**, *8*, 9; c) <http://thefutureofthings.com/3035-tatp-countering-the-mother-of-satan/>

4. Antecedentes

4.1. Sensores de TATP

Existen diferentes técnicas para detectar TATP o explosivos basados en peróxidos. Debido a que no presenta ni fluorescencia, ni absorbanza en la zona UV-vis y que es difícil de ionizar, la detección de este compuesto resulta complicada. La mayoría de los métodos más fiables requieren de instrumentación especial costosa, necesitan la preparación de la muestra o no pueden detectar la fase gas; suelen ser los más sensibles, pero solo se pueden realizar las medidas en lugar concretos y con personal cualificado. Los que son portátiles y más sencillos de usar suelen ser mucho menos sensibles,^{134a-135} generalmente se basan en la detección de cambios espectroscópicos en la emisión o absorción, y la mayoría dependen del factor tiempo y de la activación del TATP en un compuesto más reactivo.¹³⁶ Realmente, la detección directa del TATP por estos métodos es muy complicada, por lo que generalmente lo que estos sistemas detectan son productos de descomposición como el peróxido de hidrógeno.

4.1.1. Sensores colorimétricos

Los sensores colorimétricos inducidos por reacciones químicas para compuestos nitrogenados están muy desarrollados. Fueron descritos por primera vez a finales del siglo XIX por J. Janowski ofreciendo un buen sensor para compuestos di y trinitrogenados.¹³⁷

Los sensores colorimétricos para explosivos basados en peróxidos son más recientes.^{135a} El primero de ellos, descrito por U. Karst, se basaba en la descomposición del TATP en peróxido de hidrógeno mediante irradiación U.V., que a continuación es usado por la enzima POD para formar el radical de un compuesto que pasa de ser blanco a verde (Figura 3.6).¹³⁸

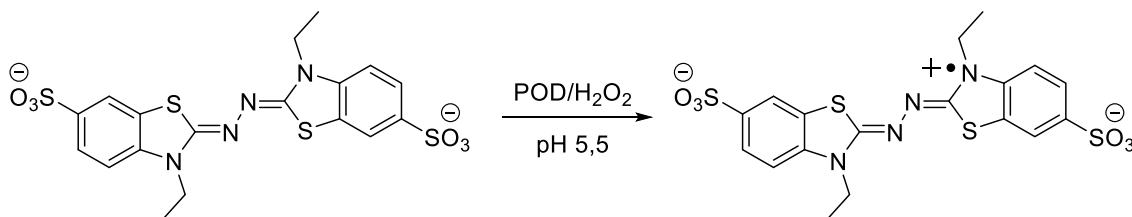


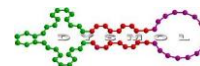
Figura 3.6: Primer sensor colorimétrico de TATP

¹³⁵ a) Salinas, Y.; Martínez-Máñez, R.; Marcos, M. D.; Sancenón, F.; Costero, A. M.; Parra, M.; Gil, S. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 1261; b) Mäkinen, M.; Nousiainen, M.; Sillanpää, M. *Mass Spectrom. Rev.* **2011**, *30*, 940; c) Germain, M. E.; Knapp, M. J. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 2543; d) Singh, S. *J Hazard. Mater.* **2007**, *144*, 15

¹³⁶ a) Burks, R. M.; Hage, D. S. *Anal. Bioanal. Chem.* **2009**, *395*, 301; b) Schulte-Ladbeck, R.; Vogel, M.; Karst, U. *Anal. Bioanal. Chem.* **2006**, *386*, 559

¹³⁷ Janowski, J. V. *Ber.* **1886**, *19*, 2155

¹³⁸ Schulte-Ladbeck, R.; Kolla, P.; Karst, U. *Analyst* **2002**, *127*, 1152



Más recientemente, y utilizando un principio similar, se ha desarrollado un polímero que cambia de color en presencia de TATP. Se trata de una membrana de Nafion funcionalizada. El primer paso consiste en la hidrólisis ácida del TATP para que genere H_2O_2 . Al concluir hay que ajustar el pH de la disolución a 3,6 para el correcto funcionamiento del sensor. A continuación, nanopartículas magnéticas de Fe_3O_4 degradan el peróxido para formar especies de oxígeno reactivo capaces de oxidar la 4-N,N-dimetilaminoanilina (DMPD). La DMPD oxidada presenta un color rojo. Si sumergimos el Nafion en esta disolución durante 30 min se impregnará del color y posteriormente podrá ser analizado por espectroscopía UV-vis. (Figura 3.7).¹³⁹

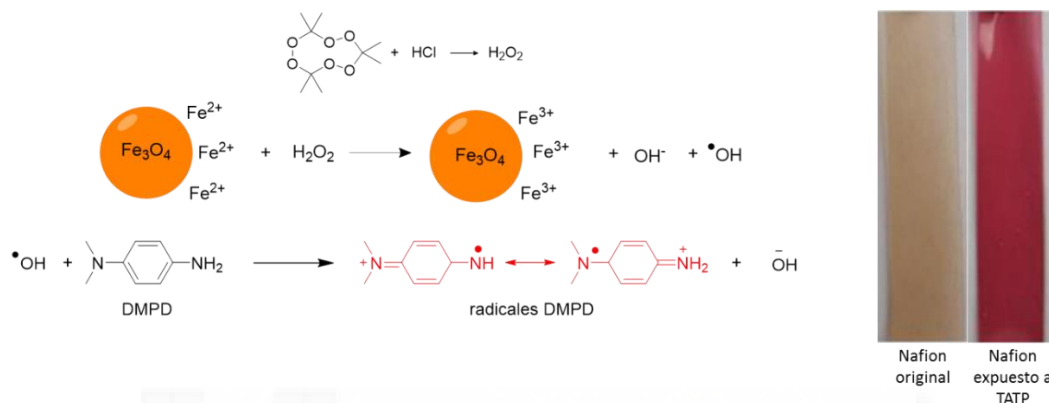


Figura 3.7: Sensor de TATP en tiras de Nafion.

4.1.2. Sensor por cambio de estado

Los sensores basados en el cambio de estado del medio ofrecen una respuesta visual menos ambigua como pueden ser los cambios de color o fluorescencia. La detección implica la transformación de una sustancia líquida en una sustancia gelificada. La velocidad de la respuesta varía en función de la concentración del analito (Figura 3.8).

Este tipo de sensores necesitan tres componentes: un reactivo no gelificante, un producto gelificante y un analito capaz de transformar el reactivo en producto mediante una reacción química. Es importante que el reactivo tenga una concentración crítica de gelificación baja para poder asegurar la detección del analito en bajas concentraciones.

En este caso, seleccionaron la L-cisteína como reactivo por su capacidad de formar un disulfuro que gelifica en presencia de un agente oxidante.¹⁴⁰ El disulfuro *per se* no presenta reactividad frente al TATP, se necesita de la presencia de un agente oxidante fuerte. Para ello se añade ácido *p*-toluensulfónico que genera H_2O_2 y acetona a partir de la degradación del TATP.¹⁴¹

¹³⁹ Cam, Z.; Üzer, A.; Türkekel, K.; Erçağ, E.; Apak, R. *Anal. Chem.* **2015**, *87*, 9589

¹⁴⁰ a) Menger, F. M.; Caran, K. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 11679; b) Menger, F. M.; Yamasaki, Y.; Catlin, K. K.; Nishimi, T. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 585; c) Menger, F. M.; Venkatasubban, K. S. *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, 3413

¹⁴¹ Armitt, D.; Zimmermann, P.; Ellis-Steinborner, S. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **2008**, *22*, 950

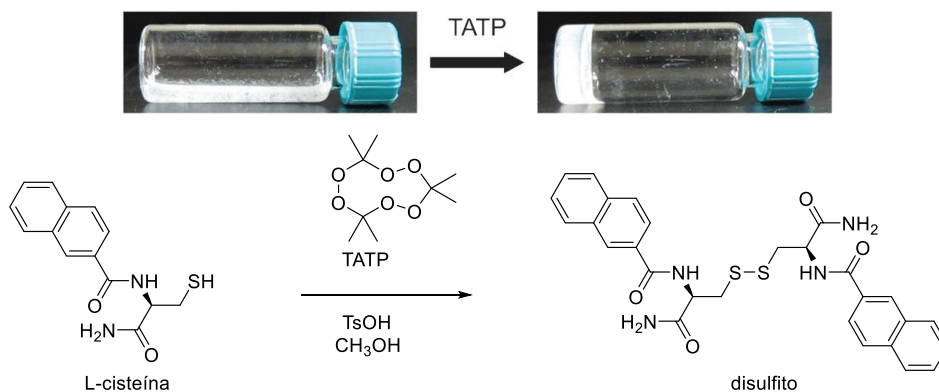
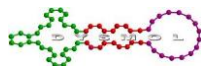


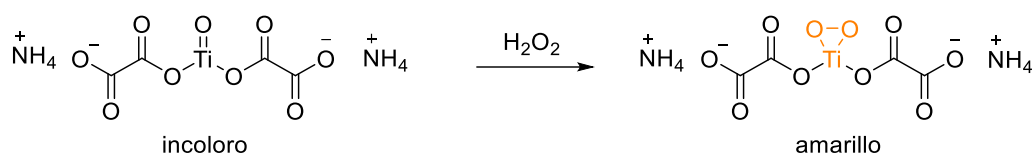
Figura 3.8: Sensor por gelificación.

Una vez optimizadas las condiciones se obtiene un sensor capaz de detectar TATP a escala de mg. No se podría decir que este sensor presenta una gran sensibilidad ya que es necesaria una disolución 45 mM de TATP en 0,15 mL de metanol para gelificar una disolución 36 mM de L-cisteína en 0,15 mL de metanol.

Para el buen funcionamiento del dispositivo es necesario hacer la mezcla *in situ* y un tiempo de espera de unos 8 minutos para que la gelificación sea visible. Este tiempo de espera puede acortarse añadiendo más cantidad de TATP.¹⁴²

4.1.3. Sensor de fase gas

La detección en fase gas sigue siendo un reto para los métodos convencionales de detección, pero resulta muy útil para poder localizar los dispositivos. Se han desarrollado algunos métodos, pero uno de los más recientes es una toalla de papel funcionalizada con un complejo de titanio (IV) oxidado incoloro que se vuelve amarillo cuando compleja con el peróxido de hidrógeno (Figura 3.9). Este cambio de color es exclusivo para el H₂O₂, no dándose con agua, oxígeno u otros reactivos orgánicos.



Esquema 3.1: Mecanismo de detección.

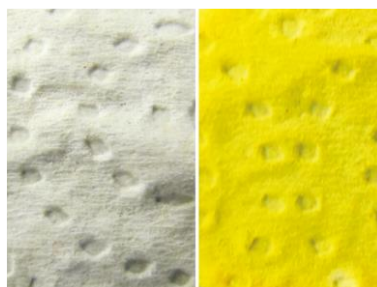
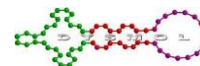


Figura 3.9: Papel detector de TATP.

¹⁴² Chen, J.; Wu, W.; McNeil, A. J. *Chem. Commun.* **2012**, 48, 7310



La respuesta de este sensor es proporcional a la cantidad de vapor a la que esté expuesto. Para cantidades muy bajas presenta una señal dependiente del tiempo de exposición. La señal se intensifica, y es prácticamente instantánea, cuando hay una proporción 4:1 de marcador:peróxido. Estamos ante un dispositivo sencillo, de un solo uso y barato.

4.2. PDI como sensores

4.2.1. Sensor fluorogénico

Las perilenodiimidias también se utilizan como sensores debido a que su intensa fluorescencia puede modularse en las condiciones adecuadas.

El pirofosfato es una molécula biológica de interés debido a que participa en diferentes procesos biológicos como el metabolismo celular, la polimerización del ADN y varios procesos enzimáticos. Es sabido que niveles anormales de dicha molécula pueden deberse a problemas de salud importantes.¹⁴³ La PDI-GlyAsp es un sensor con fluorescencia ON selectivo y sensible a pirofosfatos (Figura 3.10). Es soluble en agua y fluorescente en este medio. Cuando se coordina con Cu^{+2} forma agregados que bloquean esta fluorescencia. Al añadir pirofosfatos a esta disolución se deshacen los agregados debido a la competencia entre la PDI y los pirofosfatos por el Cu^{+2} . La fluorescencia se restablece dejando latente la presencia de estos fosfatos en el medio.¹⁴⁴

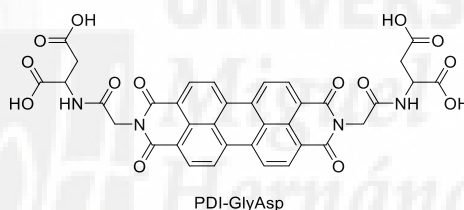


Figura 3.10: PDI sensible a pirofosfatos.

Otros ejemplos de sensores fluorogénicos son las PDI sensibles a cationes de mercurio (II)¹⁴⁵ o de cobre (II)¹⁴⁶, un contaminante ambiental muy extendido y un elemento implicado en diferentes procesos biológicos, respectivamente, o una PDI soluble en agua sensible a histidina¹⁴⁷, un aminoácido esencial.

4.2.2. Sensor colorimétrico

Existen muchos tipos de sensores de aniones. Los más frecuentes son los sensores de anión fluoruro debido a su importancia en el cuidado dental y la osteoporosis.¹⁴⁸ En este área las PDI también ha resultado de interés debido a su intenso

¹⁴³ a) Doherty, M.; Belcher, C.; Regan, M.; Jones, A.; Ledingham, J. *Ann. Rheum. Dis.* **1996**, *55*, 432 b) Rutsch, F.; Schauerte, P.; Kalhoff, H.; Petrarulo, M.; August, C.; Diekmann, L. *Acta Paediatr.* **2000**, *89*, 1265.

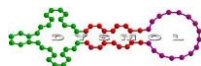
¹⁴⁴ Feng, X.; An, Y.; Yao, Z.; Li, C.; Shi, G. *Appl. Mater. Interfaces* **2012**, *4*, 614

¹⁴⁵ Feng, L.; Chen, Z. *Sens. Actuators B* **2007**, *122*, 600

¹⁴⁶ Liwei, Y.; Li, Y.; Jingbo, L.; Jingsong, Y. *Sci. China Ser. B: Chem.* **2009**, *52*, 518

¹⁴⁷ Peneva, K.; Mihov, G.; Herrmann, A.; Zarrabi, N.; Börsch, M.; Duncan, T. M.; Müllen, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 5398

¹⁴⁸ a) Lee, M. H.; Do, Y.; Song, K. C.; Lee, K. M.; Kim, H.; Lee, Y. S. *J. Organomet. Chem.* **2012**, *713*, 89; b) Tian, H.; Li, Y.; Xu, S.; Li, X.; Chen, K. C. *Chem. Lett.* **2007**, *36*, 664; c) Wang, Y. G.; Lu, P.; Chen, X. P.; Wang, H. B.; Jin, X. H.; Feng, J. W. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 2628



color. El mecanismo del sensor que se muestra a continuación radica en la interacción del anión fluoruro con el enlace Si-O. Resultó ser un sensor cromogénico muy sensible y de rápida actuación que permite la detección de este anión a simple vista.¹⁴⁹

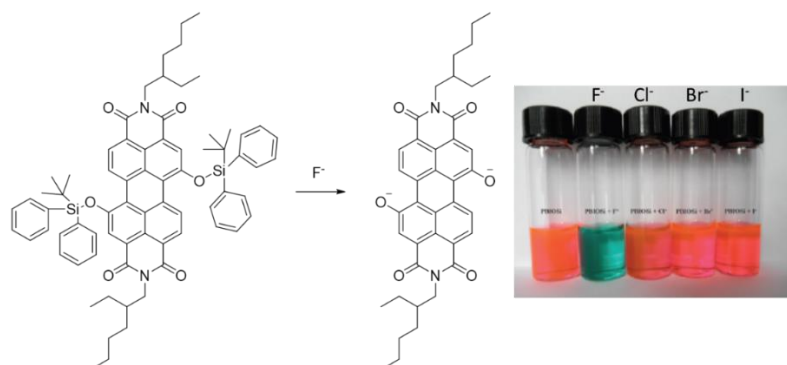


Figura 3.11: Sensor de aniones fluoruro.

4.3. PDI sensibles a explosivos

Los compuestos nitroaromáticos como el nitrobenzono, la 4-nitroanilina (4-NA), el trinitrotolueno (TNT) y el ácido pícrico (PA), tienen un uso extendido en insecticidas y explosivos.¹⁵⁰ Además el PA se usa en las industrias farmacéuticas y química,¹⁵¹ sin embargo es un compuesto muy contaminante y debido a su alta solubilidad en agua tiene fácil difusión a acuíferos y tierras provocando sensibilidad química a animales y plantas.¹⁵² En humanos puede provocar problemas respiratorios, hepático y tumores en el tracto urinario.

Recientemente se han desarrollado unas PDI solubles en agua como sensores con fluorescencia OFF a PA y 4-NA tanto en medio acuoso como orgánico. Presentan una disminución de la fluorescencia proporcional al aumento de la concentración del tóxico. Curiosamente, tanto las sales de PDI como la PDI con la amina sin funcionalizar son sensibles a estos compuestos, lo que induce a pensar que estos compuestos interactúan con el núcleo aromático de la PDI. Es la primera vez que se usan las PDI para la detección de explosivos.¹⁵³

¹⁴⁹ Liang, Z.; Limin, W.; Guanjun, Z.; Jianjun, Y.; Cai, X.; Mingshuang, T.; Yue, W. *Chin. J. Chem.* **2012**, *30*, 2823

¹⁵⁰ a) Wang, Y.; La, A.; Ding, Y.; Liu, Y.; Lei, Y. *Adv. Funct. Mater.* **2012**, *22*, 3547; b) Ju, K. S.; Parales, R. E. *Mol. Biol. Rev.* **2010**, *74*, 250

¹⁵¹ Volwiler, E.H. *Ind. Eng. Chem.* **1926**, *18*, 1336

¹⁵² a) Bhalla, V.; Arora, H.; Singh, H.; Kumar, M. *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 969; b) Zhang, S.; Ding, L.; Lü, F.; Liu, T.; Fang, Y. *Spectrochim. Acta A* **2012**, *97*, 31

¹⁵³ Hariharan, P. S.; Pitchaimani, J.; Madhu, V.; Anthony, S. P. *J. Fluoresc.* **2016**, *26*, 395

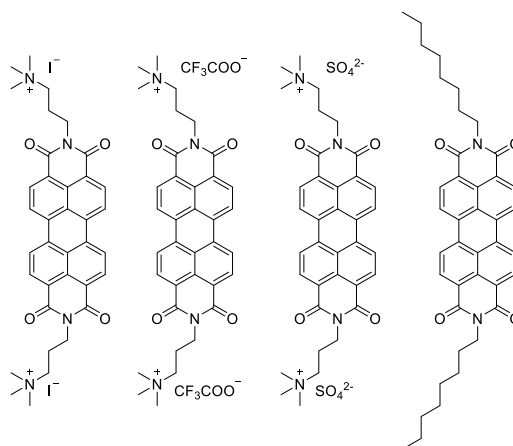
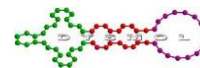


Figura 3.12: PDI sensibles a explosivos.



5. Objetivos

La detección del TATP es limitada debido a que no tiene una firma clara en la mayoría de las técnicas disponibles. Por ello, hay una necesidad real de desarrollar nuevos sistemas más simples y específicos. A pesar de que han aparecido mejoras en la determinación de este explosivo gracias a sensores químicos colorimétricos, que se basan principalmente en la detección del peróxido de hidrogeno que libera¹⁵⁴ mediante reacciones de oxidación,¹⁴²⁻¹⁵⁵ es necesario el desarrollo de sensores específicos para TATP que sean fáciles de manejar y que no impliquen el uso de grandes y costosos equipos. Lo ideal sería obtener un dispositivo que permitiese la detección de este compuesto de forma visible y sin necesidad de utilizar disolventes.

Teniendo en cuenta que las PDI son muy estables y fluorescentes, se las considera muy buenas candidatas para ser aplicadas como centros cromogénicos y fluoregénicos de sondas. Para poder estudiar su potencial como sensores de agentes oxidantes, se procederá a sintetizar una familia de PDI funcionalizadas en bahía con los receptores adecuados para su estudio (Figura 3.13). Las PDI mono- y disustituidas presentan propiedades electrónicas diferentes,¹⁵⁶ por lo que se prepararán ambos derivados para poder medir sus propiedades como sensores de TATP.

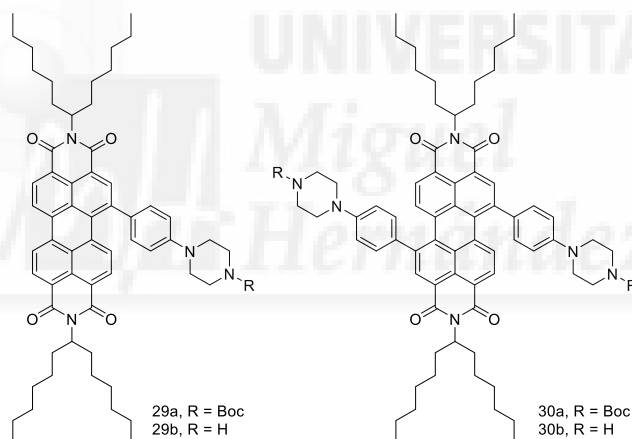


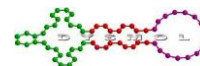
Figura 3.13: Estructura de las PDI objetivo.

Una vez determinada la sensibilidad de los compuestos en disolución, y de haber seleccionado la mejor candidata para su explotación, se procederá a su anclaje en dos membranas poliméricas para su estudio en estado sólido.

¹⁵⁴ Lin, H.; Suslick, K. S. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 15519

¹⁵⁵ a) Xu, M.; Han, J.-M.; Wang, C.; Yang, X.; Pei, J.; Zang, L. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2014**, *6*, 8708; b) Sella, E.; Shabat, D. *Chem. Commun.* **2008**, 5701; c) Xu, W.; Fu, Y.; Gao, Y.; Yao, J.; Fan, T.; Zhu, D.; He, Q.; Cao, H.; Cheng, J. *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 10868; d) Malashikhin, S.; Finney, N. S. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 12846

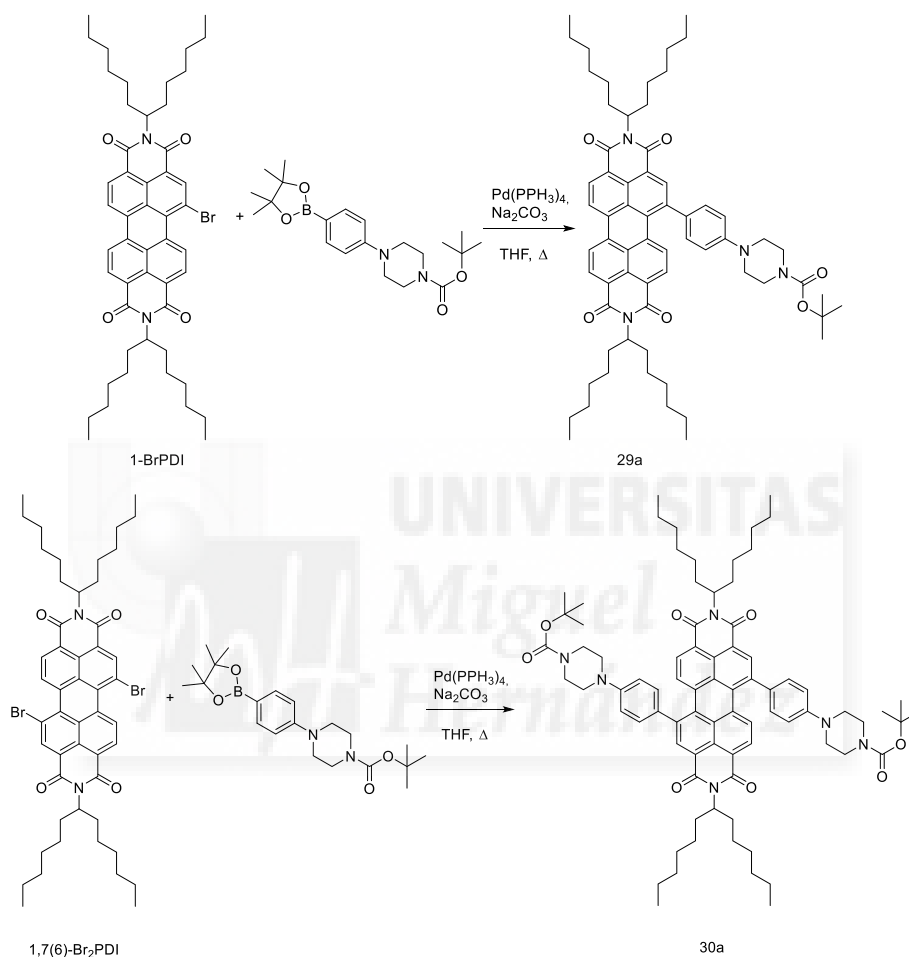
¹⁵⁶ a) Barrejón, M.; Pla, S.; Berlanga, I.; Gómez-Escalonilla, M.-J.; Martín-Gomis, L.; Fierro, J. L. G.; Zhang, M.; Yudasaka, M.; Iijima, S.; Gobeze, H.B.; D'Souza, F.; Sastre-Santos, A.; Langa, F. *J. Mater. Chem. C* **2015**, *3*, 4960; b) Martín-Gomis, L.; Rotas, G.; Ohkubo, K.; Fernández-Lázaro, F.; Fukuzumi, S.; Tagmatarchis, N.; Sastre-Santos, A. *Nanoscale* **2015**, *7*, 7437; c) Blas-Ferrando, V. M.; Ortiz, J.; Ohkubo, K.; Fukuzumi, S.; Fernández-Lázaro, F.; Sastre-Santos, A. *Chem. Sci.* **2014**, *5*, 4785



6. Discusión y Resultados

6.1. Síntesis de los derivados de PDI

La síntesis de los derivados de PDI **29a** y **30a** se realiza partiendo de las PDI monobromada y dibromada en las posiciones bahía que, mediante una reacción de Suzuki con el receptor seleccionado en presencia de un catalizador de paladio en medio básico (Esquema 1.1).¹⁵⁷ Los rendimientos son de 78% para **29a** y 60 % para **30a**.

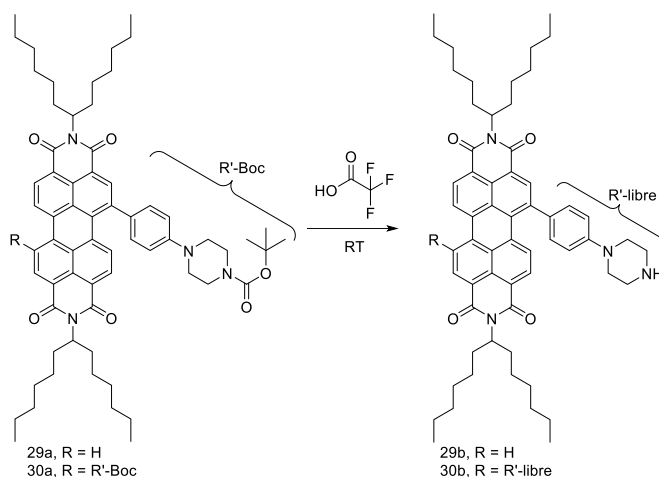


Esquema 1.1: Síntesis de **29a** y **30a**.

En el caso de la PDI **30a**, se obtiene una mezcla de regioisómeros en la que predomina mayoritariamente el funcionalizado en las posiciones 1,7. Los isómeros pueden ser separados como se describe en la parte experimental de este capítulo.

A continuación, para obtener los derivados **29b** y **30b** se desprotege la amina unida al Boc con ácido trifluoroacético (Esquema 3.2). Esto conduce a dichos compuestos con un rendimiento del 90% en ambos casos.

¹⁵⁷ a) Huang, C.; Barlow, S.; Marder, S. R. *J. Org. Chem.* **2011**, *76*, 2386; b) Reghu, R. R.; Bisoyi, H. K.; Grazulevicius, J. V.; Anjukandi, P.; Gaidelis, V.; Jankauskas, V. *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 7811


 Esquema 3.2: Síntesis de **29b** y **30b**.

Los compuestos se caracterizan por resonancia magnética de protón y carbono, espectroscopías UV-vis. e infrarroja, y espectrometría de masas MALDI-TOF (véase apartado 8).

Las PDI funcionalizadas en bahía con grupos dadores de electrones sufren una transferencia de carga intramolecular que se traduce en la disminución de la fluorescencia.¹⁵⁸ Cuando estos sustituyentes contienen subunidades *p*-aminoarilo, las interacciones que se producen con la PDI conllevan a un aumento de ΔE_{H-L} y, por lo tanto, son más sensibles a las reacciones redox.¹⁵⁹ Para modular el efecto dador-aceptor se usa el sustituyente piperazinilfenilo, que ya ha sido estudiado con anterioridad en sondas fluorogénicas.¹⁶⁰

6.2. Selección de la sonda y ajustes de los parámetros

Los compuestos **29a** y **30a** son morados, mientras que **29b** y **30b** son negros. Ninguno presenta fluorescencia en la mayoría de los disolventes, pero antes de realizar las valoraciones hay que seleccionar un disolvente adecuado. Para ello se hacen pruebas de solvatocromismo de los derivados **29a** y **29b** a una concentración de 10^{-5} M en 9 disolventes diferentes (Figura 3.14 y 3.15).

¹⁵⁸ a) Keerthi, A.; Valiyaveetil, S. *J. Phys. Chem. B* **2012**, *116*, 4603; b) Vajiravelu, S.; Ramunas, L.; Vidas, G. J.; Valentas, G.; Vygintas, J.; Valiyaveetil, S. *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 4268; c) Zhao, Q.; Zhang, S.; Liu, Y.; Mei, J.; Chen, S.; Lu, P.; Qin, A.; Ma, Y.; Sun, J. Z.; Tang, B. Z. *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 7387

¹⁵⁹ Pron, A.; Reghu, R. R.; Rybakiewicz, R.; Cybulski, H.; Djurado, D.; Grazulevicius, J. V.; Zagorska, M.; Kulszewicz-Bajer, I.; Verilhac, J.-M. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 15008

¹⁶⁰ a) Díaz de Greñu, B.; Moreno, D.; Torroba, T.; Berg, A.; Gunnars, J.; Nilsson, T.; Nyman, R.; Persson, M.; Pettersson, J.; Eklind, I.; Wästerby, P. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 4125; b) Díaz de Greñu, B.; García-Calvo, J.; Cuevas, J.; García-Herbosa, G.; García, B.; Busto, N.; Ibeas, S.; Torroba, T.; Torroba, B.; Herrera, A.; Pons, S. *Chem. Sci.* **2015**, *6*, 3757

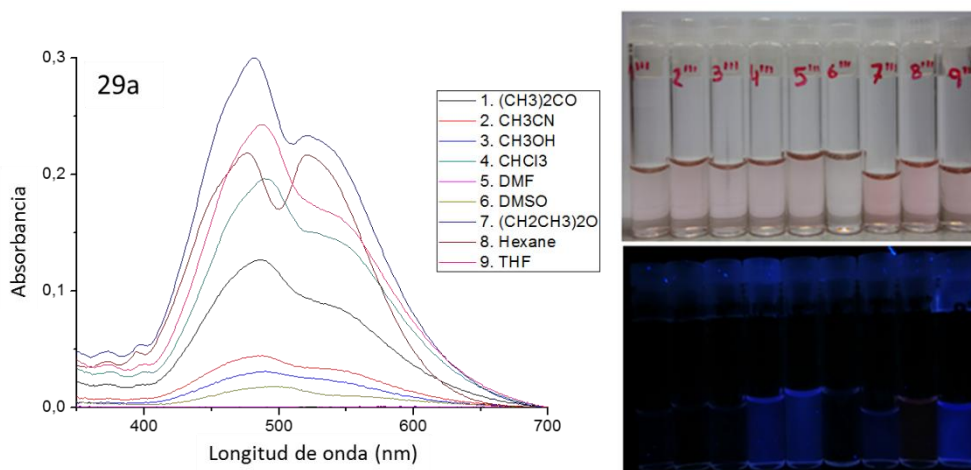
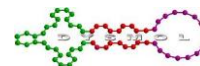


Figura 3.14: Estudio de solvatocromismo de **29a**.

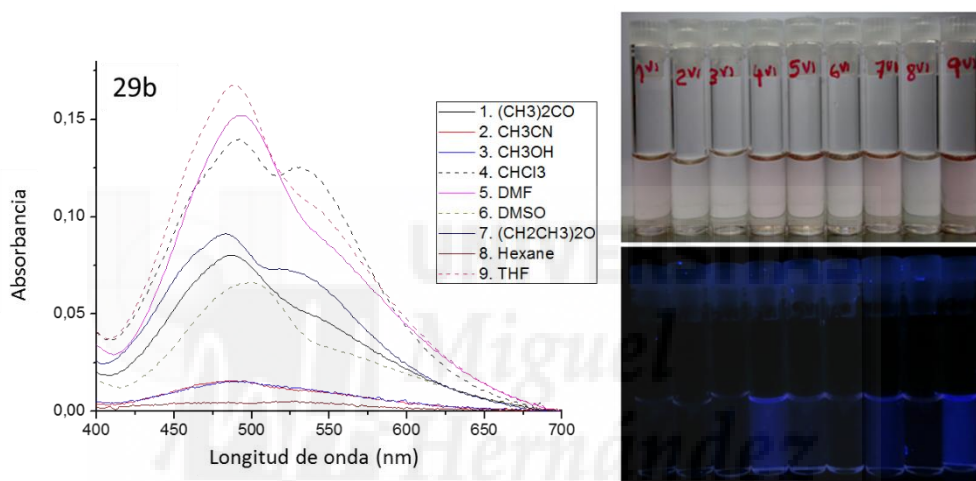


Figura 3.15: Estudio de solvatocromismo de **29b**.

Los mejores disolventes son el THF, la DMF, el cloroformo y el dietiléter. A la hora de elegir el más adecuado, hay que tener en cuenta diferentes factores. Por ejemplo, el dietiléter es demasiado volátil, mientras que la DMF es muy difícil de evaporar. El THF puede dar reacciones secundarias con peróxidos, por lo que tampoco es buena opción. Finalmente se elige el cloroformo, ya que presenta una buena solubilidad y una volatilidad intermedia. Para poder disolver los peróxidos en él, es necesario añadir un segundo disolvente, metanol, en un 10%.

Una vez claro el disolvente a utilizar, hay que buscar las concentraciones óptimas. Para ello se mide la absorbancia de **29a** a 9 concentraciones diferentes en cloroformo:metanol 9:1 (Figura 3.16-a), y se observa su progresión mediante regresión lineal del máximo de absorbancia a 486 nm (Figura 3.16-b). Dado que la regresión se mantiene constante y que la fluorescencia es despreciable en cada caso, se decide trabajar a una concentración media de $5 \cdot 10^{-6}$ M.

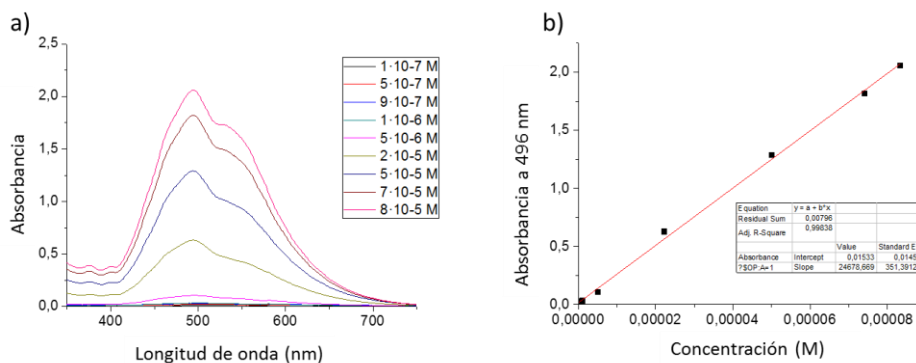
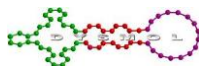


Figura 3.16: a) UV-vis. a diferentes concentraciones de **29a**; b) Regresión lineal de los máximos de absorbancia.

Los 4 derivados de PDI fueron sometidos a pruebas colorimétricas y fluorogénicas para medir su sensibilidad a cationes, aniones, ácidos orgánicos e inorgánicos, bases, agentes oxidantes y nitrocompuestos. En el caso de aniones y cationes no se obtuvo ningún resultado destacable. Las sondas son sensibles a algunos ácidos, pero la fluorescencia desaparece cuando se les añade una base o agua, dejando en evidencia que se trata de una interacción reversible. Los resultados más significativos se obtuvieron con las PDI **29a-b** y **30a-b** en presencia de ácido *m*-cloroperbenzoico (MCPBA), y para **29b** y **30b** en presencia de oxona (un agente oxidante precursor de peróxidos orgánicos), no siendo reversibles los procesos de detección. El peróxido de benzoílo y el peróxido de hidrógeno no mostraron ningún resultado (Figura 3.17).

Para los ensayos cualitativos se disuelven las sondas en una mezcla $\text{CHCl}_3:\text{MeOH}$ (9:1) con una concentración de $5 \cdot 10^{-6}$ M. El procedimiento seguido para los ensayos fue el de hacer varias adiciones de 10 μL de los analitos a estudio, usando los ácidos concentrados y los oxidantes en disoluciones $5 \cdot 10^{-3}$ M. El peróxido de benzoílo y el ácido MCPBA se disuelven en CHCl_3 , y el peróxido de hidrógeno y la oxona en agua. Se observan los cambios tanto en visible como en UV.

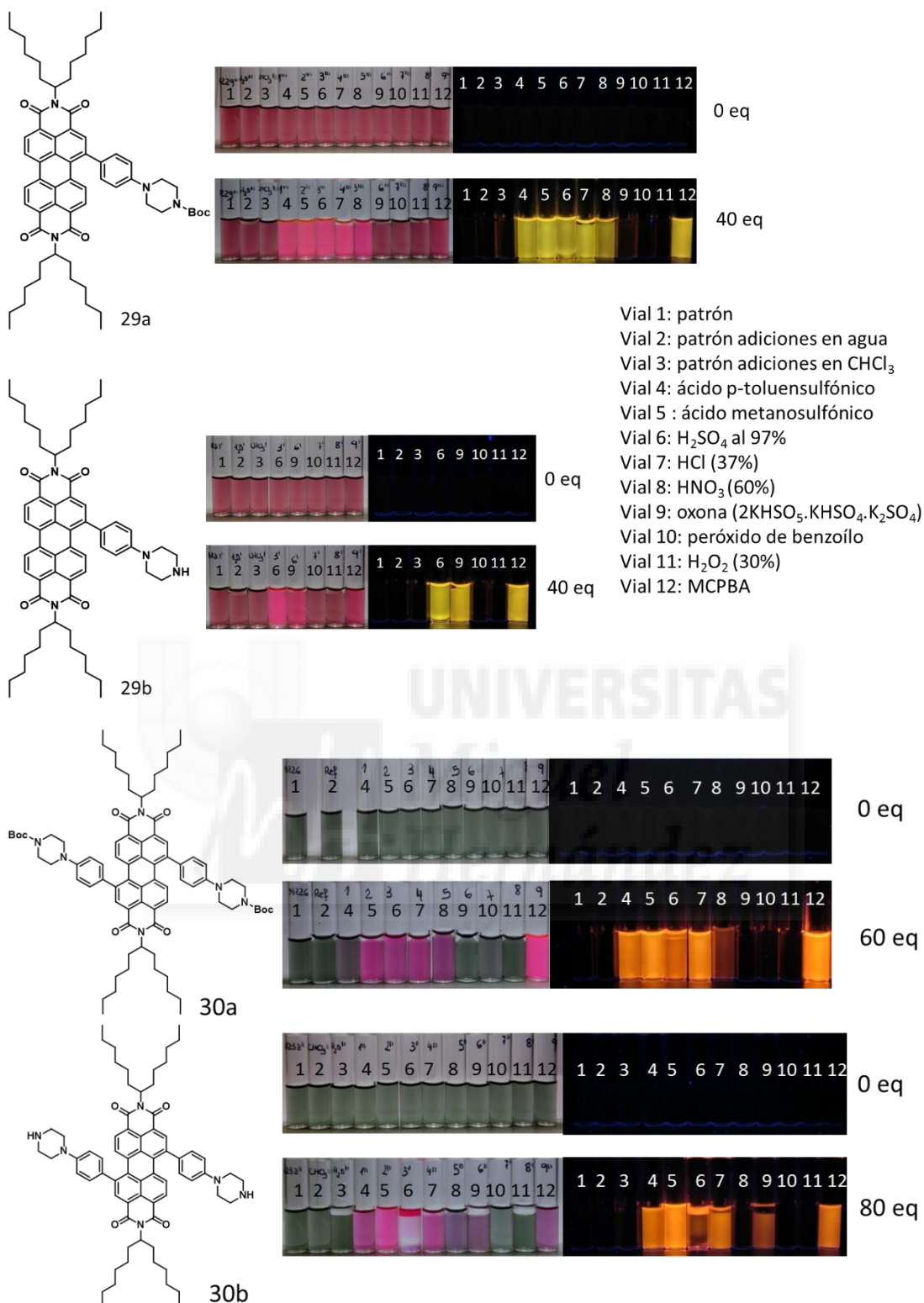
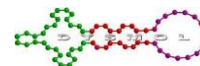
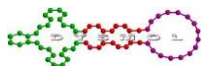


Figura 3.17: Pruebas de sensibilidad a ácidos y agentes oxidantes.

Una vez visto el potencial de los sensores para detectar agentes oxidantes, se realiza un sencillo test para valorar la eficacia de los sensores frente a TATP. Se preparan disoluciones 10⁻⁵ M de las PDI en CHCl₃:MeOH 9:1 (0,5 mL). A cada disolución se le añaden 10 mg de TATP y se registran los cambios en el visible y en UV. Las PDI monosustuidas **29a** y **29b** dan resultados en fluorescencia, mientras que **30a** y **30b**



muestran un cambio colorimétrico. El hecho de que **29a**, que tiene la amina protegida, dé mejores resultados que **29b**, que tiene la amina libre, deja latente que es el nitrógeno unido al fenilo el que interviene en el mecanismo de detección. Se selecciona **29a** para las siguientes pruebas dado que su respuesta es más visible al ojo humano (Figura 3.18).

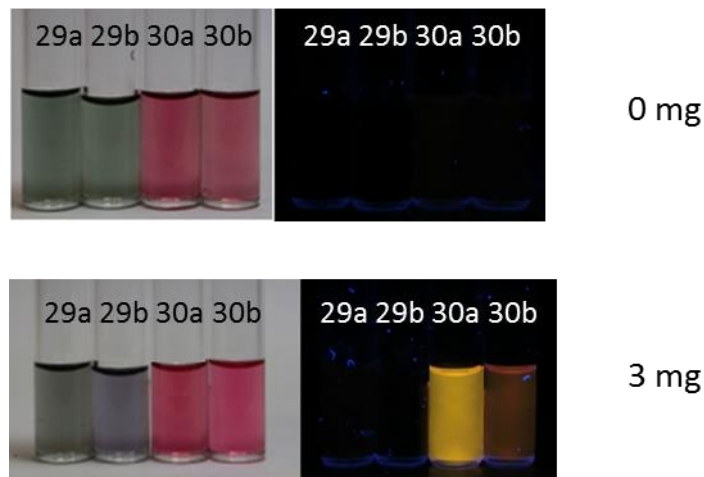


Figura 3.18: Prueba de sensibilidad frente a TATP.

Para determinar el comportamiento de **29a** frente a diferentes oxidantes, se realizan varias valoraciones en las que se determinan los siguientes parámetros:

- La valoración con TATP describe los cambios ópticos y el límite de detección.
- La valoración con oxona describe los cambios ópticos, el efecto del tiempo y el límite de detección.
- El estudio de la cinética de la oxona valora el final de la reacción de oxidación.
- La valoración con MCPBA describe los cambios ópticos, el efecto del tiempo y el límite de detección.

6.3. Valoración de **29a** con TATP en disolución

Se preparan 16 disoluciones de **29a** $5 \cdot 10^{-6}$ M en CHCl_3 :MeOH 9:1. Cada muestra se enfrenta a TATP en un rango de concentraciones que aumenta de 0,05 mg hasta 24 mg (más de 10.000 equivalentes).

Se mide la absorbancia (Figura 3.19) y la fluorescencia (Figura 3.21) de todas las muestras 2 veces, tras pasar 15 segundos de la adición de TATP y tras 2 horas de exposición, y a una temperatura de 25°C. La fluorescencia se mide a una longitud de onda de excitación de 490 nm.

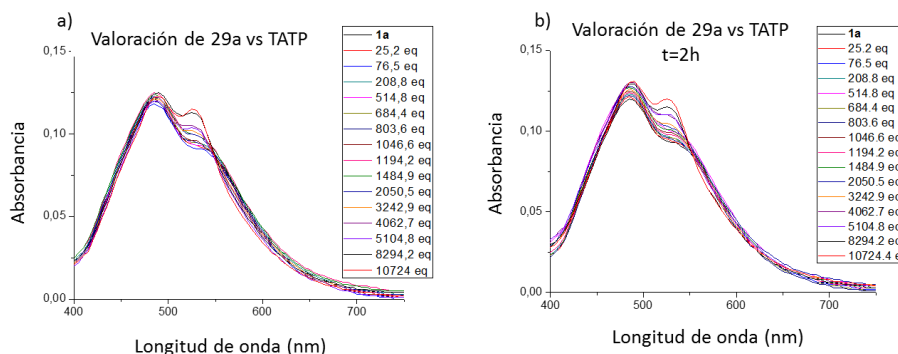
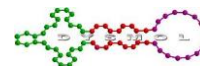


Figura 3.19: Valoración por UV-vis. de **29a** con TATP (a) tras 15 segundos y (b) a las 2 horas.

Representando los máximos de absorbancia de **29a** a 490 y 525 nm se puede observar que la absorbancia a 525 nm aumenta de forma lineal mientras que a 490 nm es prácticamente constante, incluso tras pasar las 2 horas. En cualquier caso, el aumento de la absorbancia es proporcional al aumento en la concentración de TATP y no depende del tiempo de exposición (Figura 3.20).

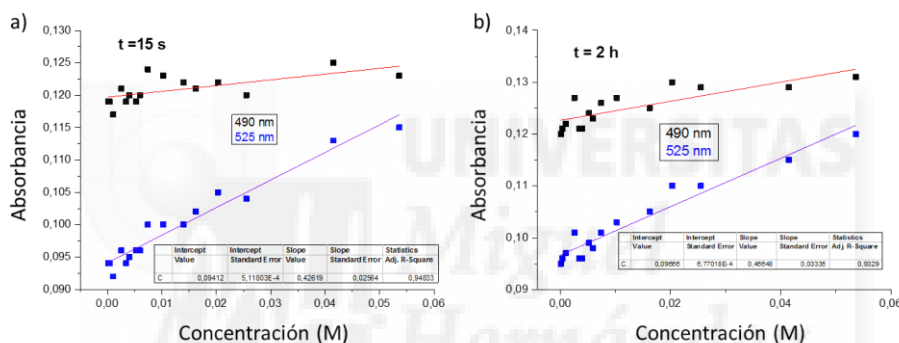


Figura 3.20: Regresión lineal de los máximos de absorbancia de la valoración de **29a** con TATP (a) tras 15 segundos y (b) tras 2 horas.

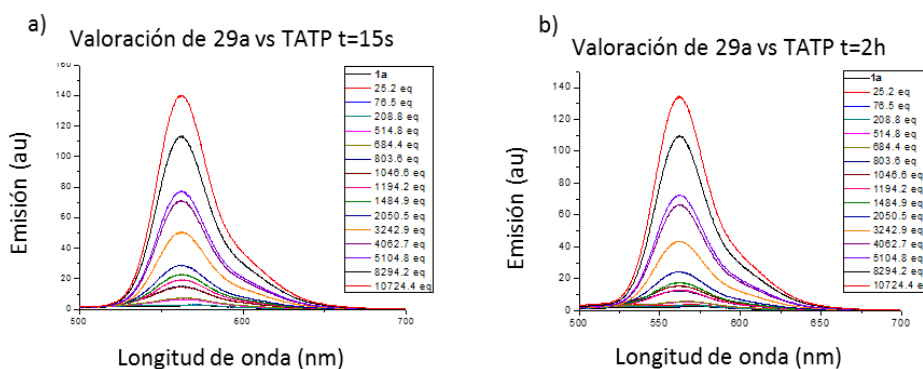


Figura 3.21: Fluorescencias de la valoración de **29a** con TATP (a) tras 15 segundos y (b) a las 2 horas.

Los espectros de emisión muestran un máximo a 562 nm. Los cambios en la fluorescencia son más pronunciados que en absorbancia. El aumento de la emisión es lineal y no alcanza el máximo de saturación a las concentraciones que hemos utilizado. La respuesta de la sonda no depende del tiempo de exposición (Figura 3.22).

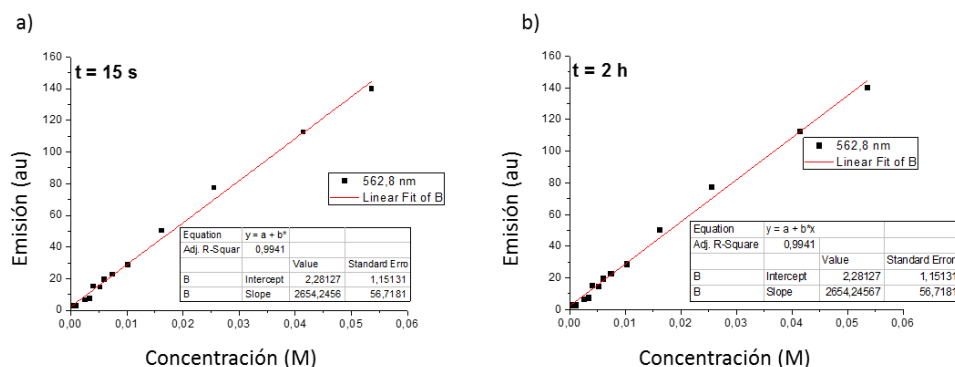
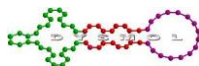


Figura 3.22: Regresión lineal de los máximos de fluorescencia de la valoración de **29a** con TATP (a) tras 15 segundos y (b) tras 2 horas.

Se realiza una regresión lineal de los máximos de emisión para calcular los límites de detección de **29a**. Para unificar los posibles errores se establece que tanto los falsos positivos como los negativos son iguales o inferiores al 5%. Los límites de detección obtenidos para **29a** son de $3,3 \cdot 10^{-3}$ M o de 1mg de TAPT en 2mL de disolvente tras 15 min de exposición, valores adecuados para la detección del explosivo.

6.4. Valoración de **29a** con oxona en disolución

Se preparan 16 disoluciones de **29a** $5 \cdot 10^{-6}$ M en CHCl_3 :MeOH 9:1. Cada muestra se enfrenta a oxona en un rango de concentraciones que aumenta de 0,01 a 35 equivalentes.

Se mide la absorbancia (Figura 3.23). y la fluorescencia (Figura 3.25) de todas las muestras tras 15 segundos de exposición, a una temperatura de 25°C. La fluorescencia se mide a una longitud de onda de excitación de 515 nm.

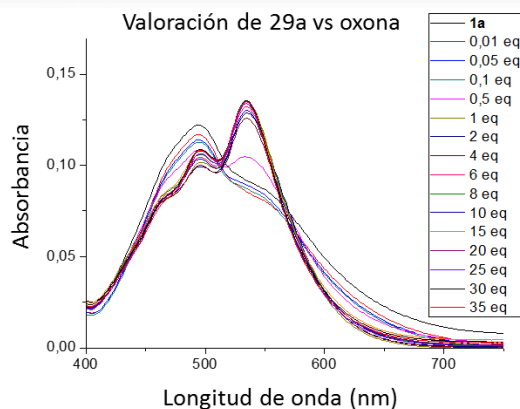


Figura 3.23: Valoración por UV-vis. de **29a** con oxona.

Representando los máximos de absorbancia a 493 y 534 nm, se puede observar que a 493 nm la absorbancia disminuye drásticamente, mientras que a 534 nm aumenta con la concentración de oxona (Figura 3.24). El máximo de absorbancia se obtiene a una concentración de 10^{-5} M.

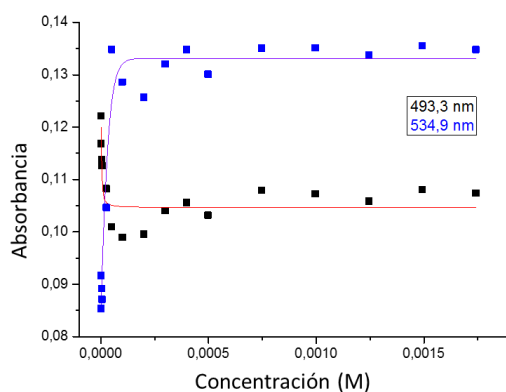
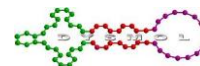


Figura 3.24: Regresión lineal de los máximos de absorbancia de la valoración de **29a** con oxona.

Fluorescencia de la valoración de **29a** vs oxona

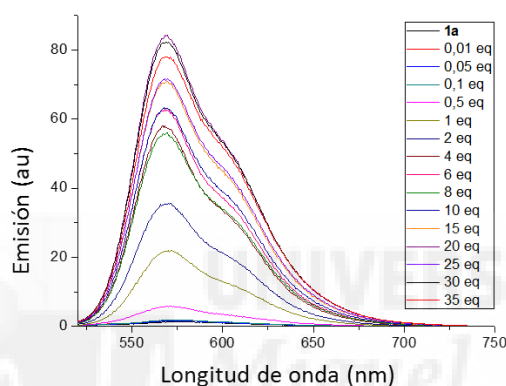


Figura 3.25: Fluorescencias de la valoración de **29a** con oxona.

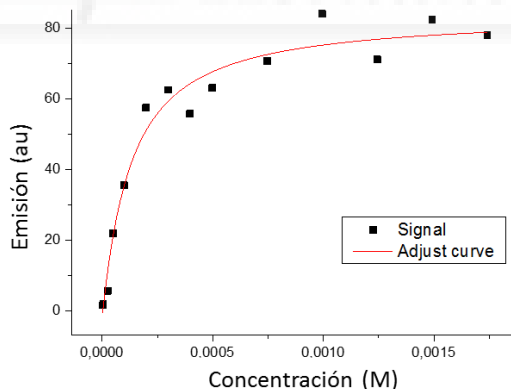
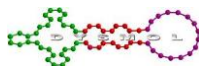


Figura 3.26: Regresión lineal de los máximos de fluorescencia de la valoración de **29a** con oxona.

Los espectros de emisión muestran un máximo a 566 nm. Los cambios de intensidad son más pronunciados que en absorbancia. Cuando realizamos una regresión lineal de los máximos, se observa un estancamiento del aumento de la fluorescencia alrededor de $5 \cdot 10^{-4} \text{M}$.

El límite de detección de la oxona se establece a una concentración de $3 \cdot 10^{-5} \text{M}$ o de 2 mg de oxona en 2 mL de disolvente tras 15 segundos de exposición.



6.4.1. Estudio de la cinética de la exposición de 29a a oxona en disolución

En este caso, se preparan 3 disoluciones $5 \cdot 10^{-5}$ M de **29a** en $\text{CHCl}_3:\text{MeOH}$ 9:1. A cada una de ellas se les añade una disolución de oxona en proporciones 1:2, 1:4, 1:10 respectivamente. La longitud de onda de excitación es de 518 nm y la de emisión de 573 nm. Los espectros se registran a los 15 segundos de la adición y tras una hora de exposición.

Se calculan y comparan las constantes de velocidad ajustando las curvas a una cinética de orden 1 ($y = A_1 - A_2 \cdot e^{-kx}$). En todos los casos el máximo se alcanza tras 30 minutos de exposición. (Figura 3.27)

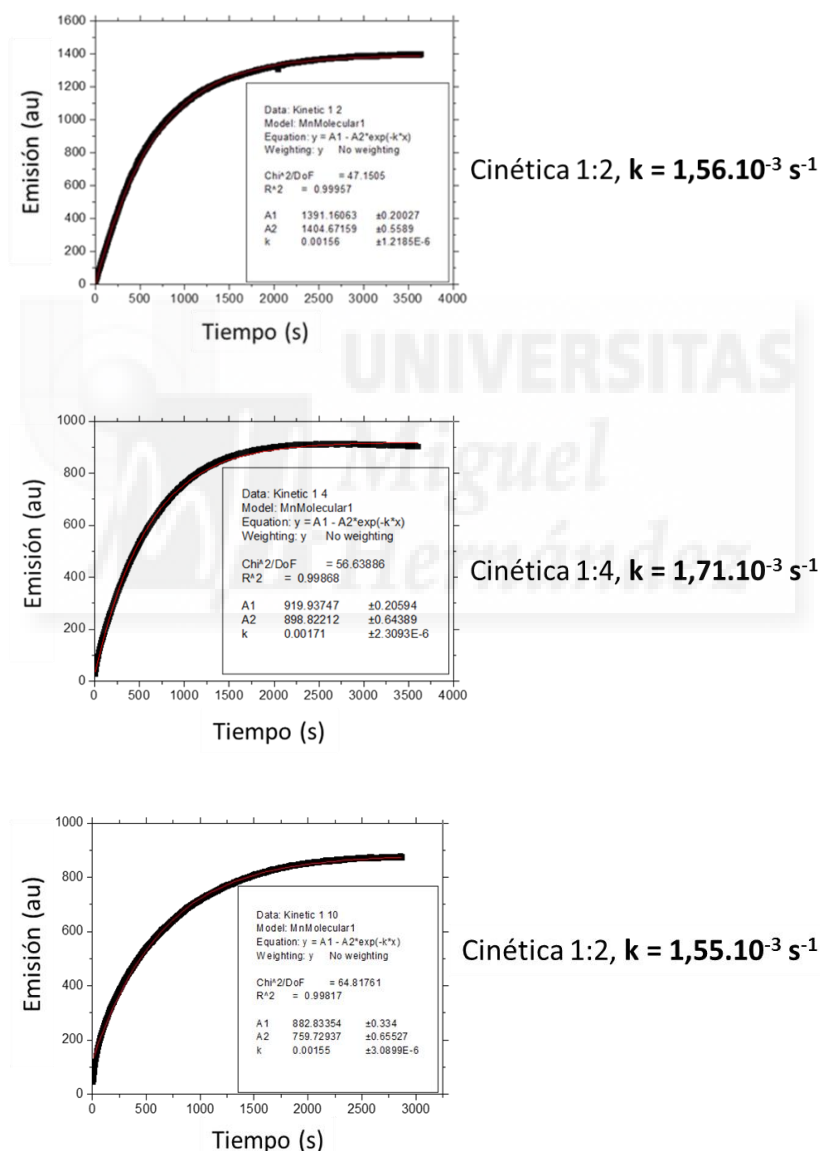
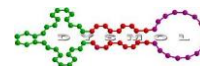


Figura 3.27: Cinéticas de **29a** frente a oxona.



6.5. Valoración de 29a con MCPBA en disolución

Se preparan 18 disoluciones de **29a** $5 \cdot 10^{-6}$ M en $\text{CHCl}_3:\text{MeOH}$ 9:1. Cada muestra se enfrenta a MCPBA en un rango de concentraciones que aumenta de 0,05 a 50 equivalentes

Se mide la absorbancia (Figura 3.28). y la fluorescencia (Figura 3.30) de todas las muestras 2 veces, tras pasar 15 segundos de la adición de MCPBA y tras 2 horas de exposición, y a una temperatura de 25°C. La fluorescencia se mide a una longitud de onda de excitación de 518 nm.

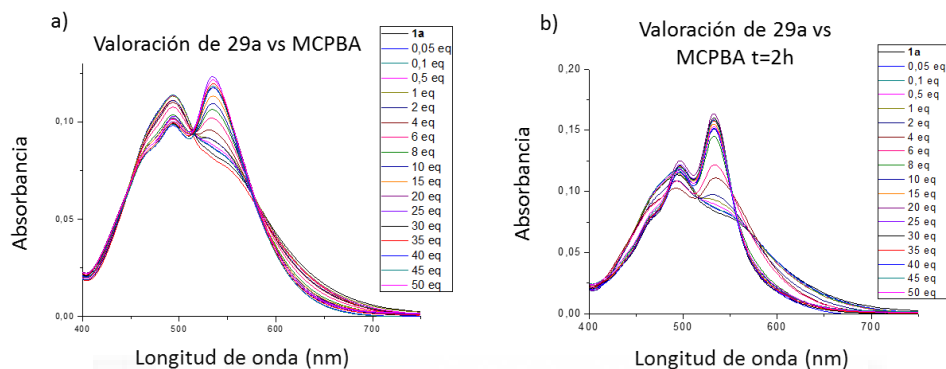


Figura 3.28 Valoración por UV-vis. de **29a** con MCPBA (a) tras 15 segundos y (b) a las 2 horas.

En la valoración realizada a los 15 segundos de exposición a MCPBA, la banda de absorción a 534 nm aumenta mientras que la de 493 nm disminuye. El punto isobéptico se encuentra a 518 nm. En la valoración tras 2 horas de exposición, el máximo de absorbancia se alcanza con una concentración de MCPBA de $5 \cdot 10^{-4}$ M (Figura 3.29). El hecho de que la banda de absorción a 493 nm disminuya con MCPBA y oxona y no con TATP es destacable, ya que una valoración por UV-vis. permite discriminarlo de otros agentes oxidantes.

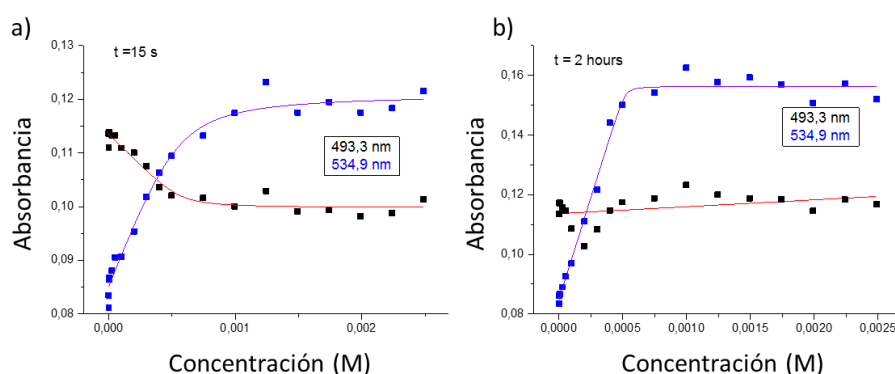


Figura 3.29: Regresión lineal de los máximos de absorbancia de la valoración de **29a** con MCPBA (a) tras 15 segundos y (b) tras 2 horas.

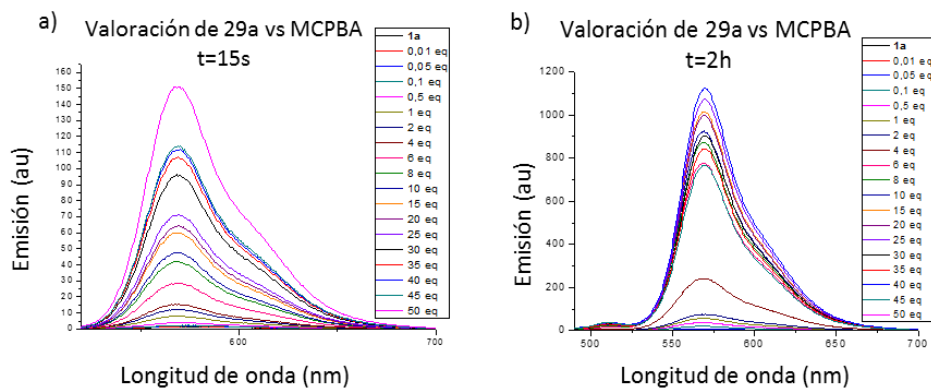
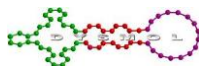


Figura 3.30: Fluorescencias de la valoración de **29a** con MCPBA (a) tras 15 segundos y (b) tras 2 horas.

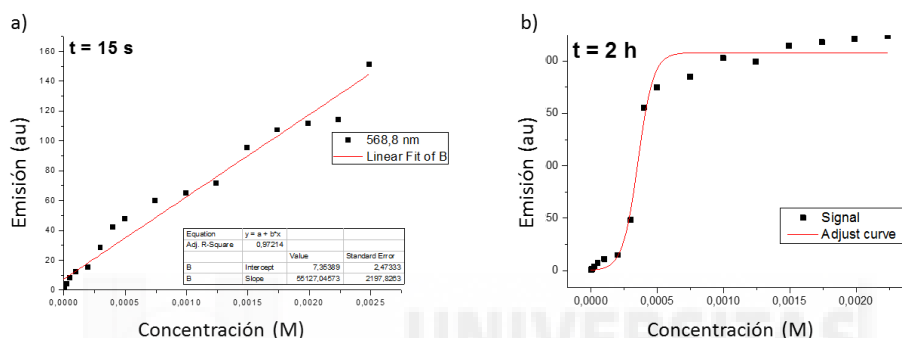


Figura 3.31: Regresión lineal de los máximos de fluorescencia de la valoración de **29a** con MCPBA (a) tras 15 segundos y (b) tras 2 horas.

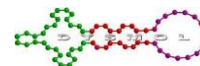
El espectro de emisión muestra un máximo a 569 nm. Si comparamos las regresiones lineales de los máximos tras 15 segundos y tras 2 horas, se ven claramente dos procesos diferentes. Uno ocurre rápidamente, con un aumento proporcional de la fluorescencia frente a la concentración, y el otro, más lento, muestra que el aumento de la fluorescencia alcanza un máximo cuando se expone el sensor a una concentración $5 \cdot 10^{-4}$ M de MCPBA.

El límite de detección a los 15 segundos es de $2 \cdot 10^{-4}$ M o de 0,007 mg de MCPBA en 2 mL de disolvente.

6.6. Membranas funcionalizadas con PDI para su aplicación como sensores de TATP

A pesar de que **29a** da mejores resultados como sonda, el compuesto **29b** tiene una amina libre que constituye un buen punto de anclaje a soportes sólidos. Por ello, se fabricaron dos membranas, **M2** y **M5**, funcionalizadas con cloruros de acilo, grupos que las hacen altamente reactivas, entre un 2 y un 5%, respectivamente. El porcentaje es bajo para no alterar sus propiedades mecánicas ni antes, ni después de su funcionalización.¹⁶¹

¹⁶¹ a) Redondo-Foj, B.; Carsi, M.; Ortiz-Serna, P.; Sanchis, M. J.; Vallejos, S.; García, F.; Gracia, J. M. *Macromolecules* **2014**, *47*, 5334; b) Redondo-Foj, B.; Carsi, M.; Ortiz-Serna, P.; Sanchis, M. J.; García, F.; Gracia, J. M. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **2013**, *56*, 295



6.6.1. Preparación de las membranas

Las membranas **M2** y **M5** se prepararon en forma de películas mediante la polimerización de *N*-vinilpirrolidona (VP), acrilato de *n*-butilo (A4) y cloruro de metacrilato (MCl), usando dimetacrilato de etilenglicol (EGDMA) como agente enlazante y ácido 2,2-di(hidroximetil)propanoico (DMPA) como radical fotoiniciador (Figura 3.32). La relación en moles de co-monómeros de **VP/A4/MCl/EGDMA** en la membrana **M2** es de 57,5/37,5/5,0/2 y es de 57,5/37,5/5,0/5 para **M5**. En ambos casos se utilizó un 1,5% de DMPA.

La mezcla homogénea de todos los compuestos se desgasificó durante 15 minutos con nitrógeno y después se introdujo en un molde hermético con una anchura de 100 μm y libre de oxígeno. A continuación, se inició la polimerización mediante irradiación con luz y se dejó durante 2 horas. Una vez obtenidos los polímeros, se desmoldaron y se dejaron bajo atmósfera inerte y a temperatura ambiente durante toda la noche.

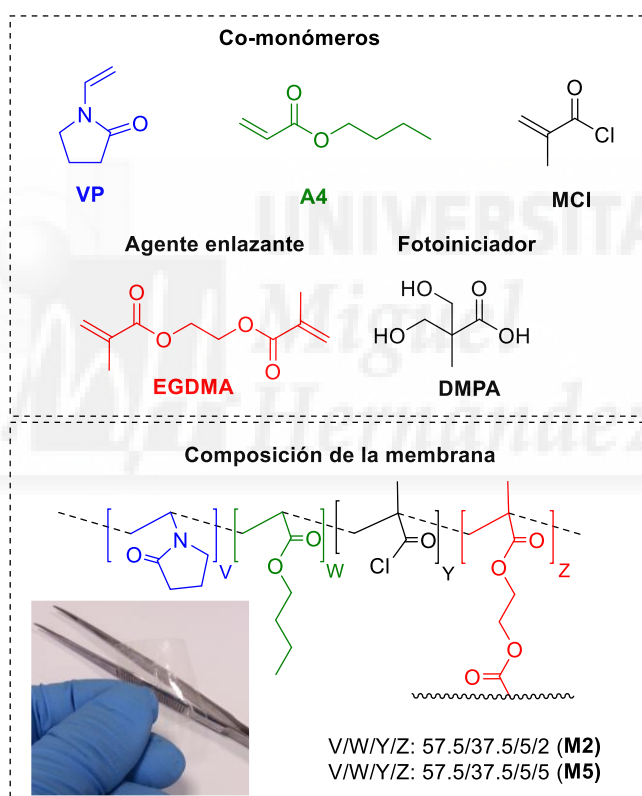
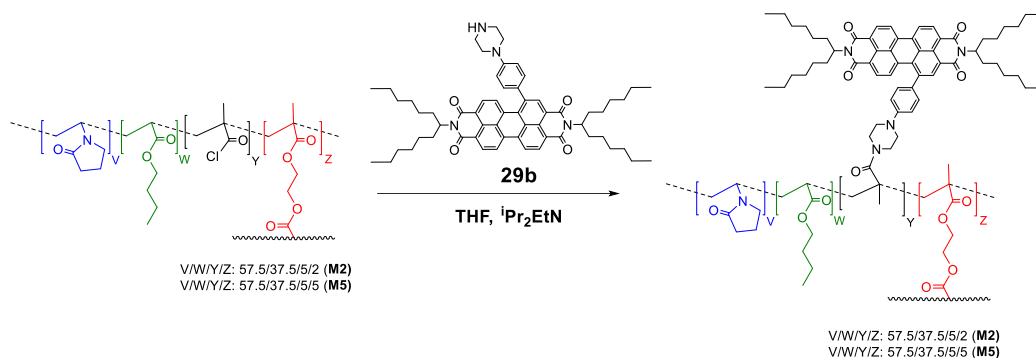


Figura 3.32: Composición de las membranas M2 y M5.

Una vez obtenidas, se hace reaccionar estas membranas con la PDI **29b** sintetizada previamente (véase apartado 8).



Esquema 1.3: Reacción entre la PDI **29b** y las membranas **M2** y **M5**.

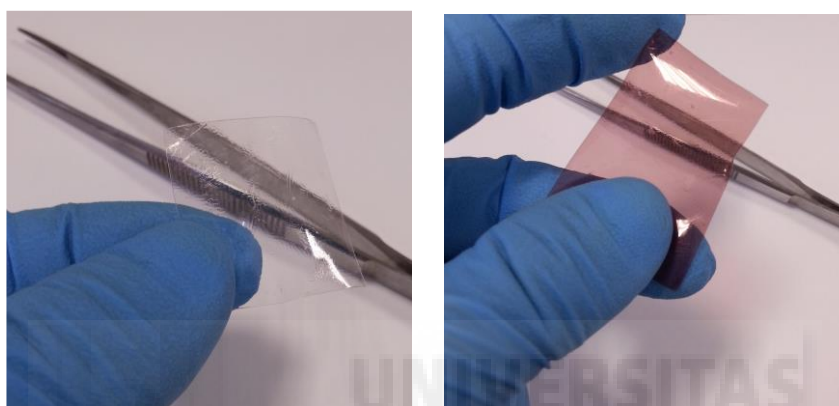


Imagen 3.1: Membrana antes (izda.) y después (dcha.) de ser funcionalizada con **29b**.

Los polímeros están compuestos principalmente por VP, A4 Y EGDMA para dotarlos de unas propiedades mecánicas y térmicas adecuadas tanto en seco, como solvatados con agua u otros disolventes orgánicos, y de un carácter anfífilo. Las propiedades térmicas y mecánicas de VP y A4 han sido ampliamente estudiadas.¹⁶¹ Es el agente enlazante, el EGDMA, el que permite modular estas propiedades. Generalmente se necesita un hinchamiento de más del 40% para asegurar la entrada de la molécula objetivo en la membrana cuando ésta se encuentra en estado sólido. Para objetivos gaseosos depende más de la afinidad entre éste y la membrana.

Las membranas se caracterizaron por TGA, IR, SEM y UV-vis. para poder certificar la presencia de grupos cloruro de acilo, y su posterior transformación en amidas tras reaccionar con la PDI.

Los análisis de TGA muestran claramente la diferencia de peso (entre el 5 y 8%) que ocurre debido a la labilidad de los cloruros de acilo a altas temperaturas. Esta disminución del peso no se produce cuando las membranas están funcionalizadas con la PDI (Tabla 3.1 y Figura 3.33).

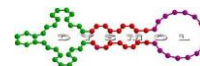


Tabla 3.1: Análisis TGA.

Membrana	Pérdida de peso por debajo de 275°C (%)	T ₅ (°C) ^a	T ₁₀ (°C) ^b	Carbonización (%) ^c
M2	5,5	281	368	5
M2-29b	<1	366	380	7
M5	7,6	199	366	5
M5-29b	<1	370	384	5

a) y b) temperaturas a las cuales se pierden un 5% y un 10% del peso de las muestras. c) Residuos de la carbonización a 800°C bajo atmósfera inerte.

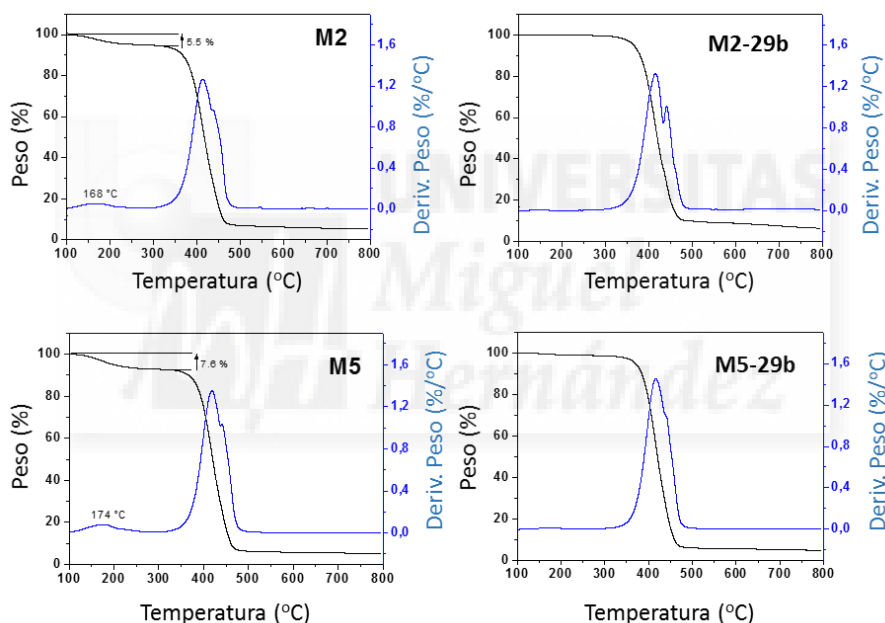


Figura 3.33: Curvas TGA las membranas antes y después de ser funcionalizadas.

Como se ha señalado anteriormente, las membranas se diseñaron para poseer una alta hidrofilia y un porcentaje de hinchamiento razonable en disolventes orgánicos. Con ello se pretende favorecer la difusión de los grupos amino en la membrana para así alcanzar e interactuar fácilmente con los grupos de anclaje. El carácter anfífilo de la membrana se relaciona con el porcentaje de hinchamiento (SSP) de ésta, es decir, se relaciona con el porcentaje en peso de lo que puede absorber cada lámina hasta encontrarse en equilibrio. Las membranas preparadas tienen una SSP superior a 40 e inferior a 120%. Esto permite la rápida difusión de productos químicos en la membrana, a la vez que mantiene la capacidad de transporte. En la tabla 3.2 se muestra el SSP para el agua, el THF y la acetona.

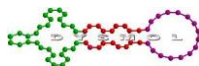


Tabla 3.2: Porcentaje de hinchamiento de las membranas.

Membrana	Agua	THF	Acetona
M2	53	120	114
M2-29b	45	--	--
M5	40	89	68
M5-29b	52	--	--

Los espectros de IR de las membranas, antes y después de reaccionar con la PDI, no muestran grandes diferencias. La única señal destacable es la que se da a 3430 cm^{-1} correspondiente a una amina secundaria (Figura 3.34).

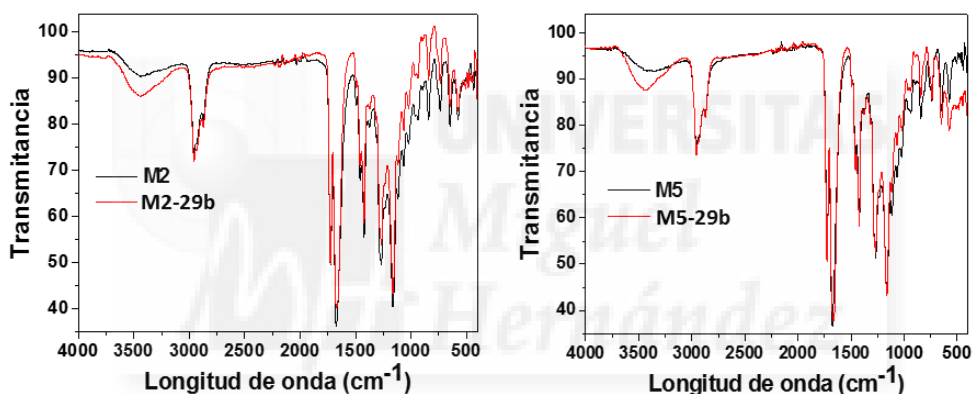
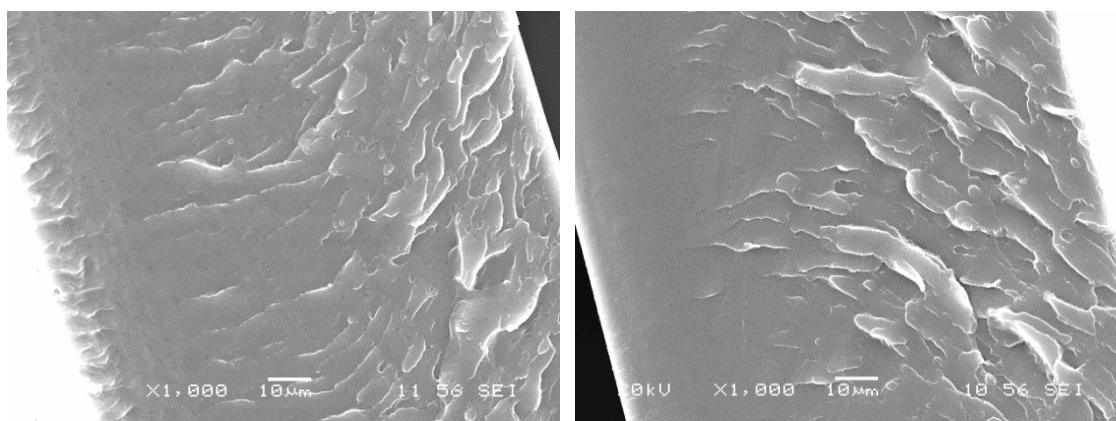


Figura 3.34: IR de las membranas antes y después de ser funcionalizadas

Las imágenes de SEM muestran estructuras convencionales para membranas densas. La funcionalización no provoca grandes cambios. Por otro lado, los análisis EDS muestran claramente la desaparición del cloro en las membranas funcionalizadas, lo que confirma su reactividad (Figura 3.35).



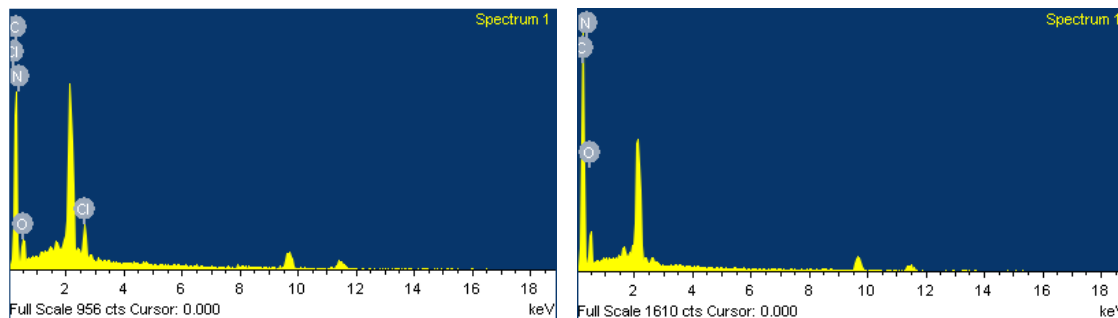
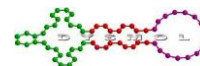


Figura 3.35: Imágenes SEM y análisis EDS de **M5** (izda.) y **M5-29b** (dcha.).

La funcionalización de las membranas también fue confirmada mediante espectroscopia UV-vis. Los espectros de absorbancia muestran claramente el paso de un polímero incoloro a uno coloreado (Figura 3.36). Por otro lado, ninguno de los polímeros es fluorescente.

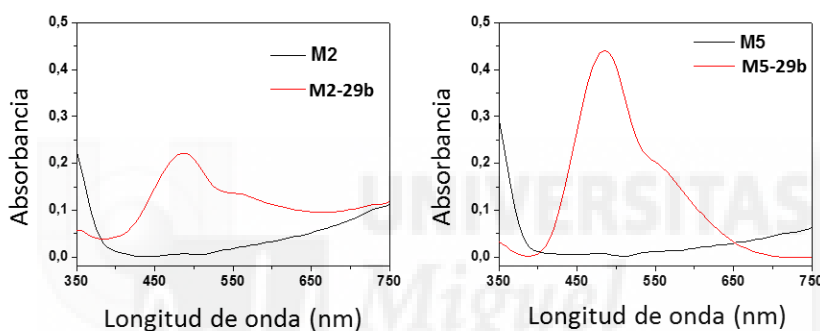


Figura 3.36: UV-vis de **M2**, **M2-29b**, **M5** y **M5-29b**.

Estudios preliminares asignan mejores perspectivas para **M5-29b** que para **M2-29b**, por lo que a continuación sólo se van a mostrar los resultados de éste (Imagen 3.2).

Se realizan estudios cualitativos con la membrana **M5-29b**. Para ello, se la hace reaccionar con HCl, HNO₃ y TATP en fase gas, y con MCPBA y H₂O₂ en disolución.

En presencia de HCl, la membrana cambia de color y se vuelve fluorescente. Dichos cambios son reversibles cuando se le añade un tampón básico HEPES (pH = 8). Cuando entra en contacto con los vapores de HNO₃, solo se observa un cambio en el color.

Los cambios más significativos se producen cuando se enfrenta a una disolución 5.10⁻² M de MCPBA, o peróxido de hidrógeno al 30%, o a TATP en estado sólido (25mg en un tubo sellado a 63°C durante 1 hora).

En estos casos, ni la fluorescencia ni los cambios de color son reversibles con la disolución tampón. Estos cambios permanecen estables tras 24 horas de exposición. Tampoco se observa traspaso de color desde el polímero al disolvente, por lo que se deduce que la reacción se da sin desprendimiento de la PDI de la membrana.

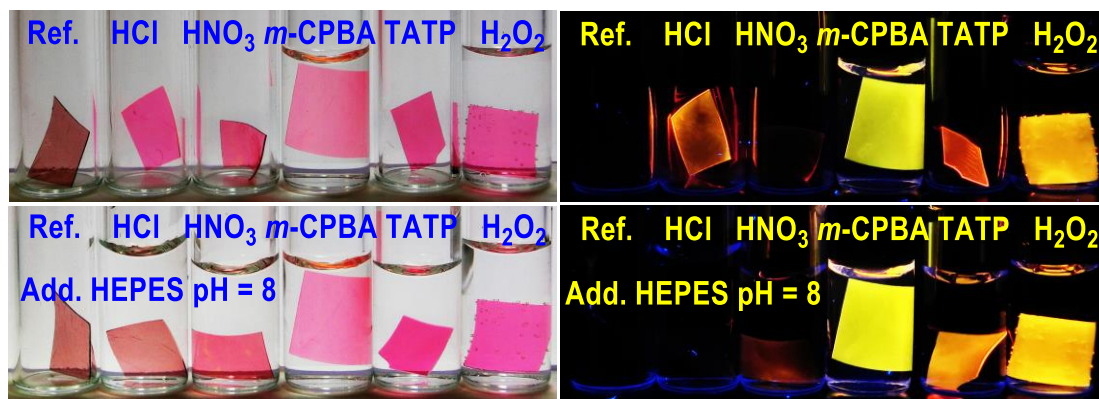


Imagen 3.2: Cambios cromogénicos y fluorogénicos de **M5-29b** frente a ácidos y oxidantes.

6.6.2. Valoraciones UV-vis. y fluorescencia de **M5-29b** y peróxidos

A continuación, se estudiaron los cambios de absorbancia y de emisión de **M5-29b** en presencia de TATP, MCPBA y H_2O_2 .

6.6.2.1. Valoración con TATP

Se preparan 7 tubos de Teflon cargados con 0, 3, 6, 8, 10, 17, y 25 mg de TATP, respectivamente, y se les coloca un trozo del polímero **M5-29b** a 4,5 cm de distancia. Se calientan en horno a $63^\circ C$ durante una hora (Figura 3.37 e Imagen 3.3). En ese tiempo el TATP sublima y el polímero adquiere un color rosa intenso y una fluorescencia rosada proporcional a la cantidad de TATP a la que se le expone. Estos cambios son visibles al ojo humano.

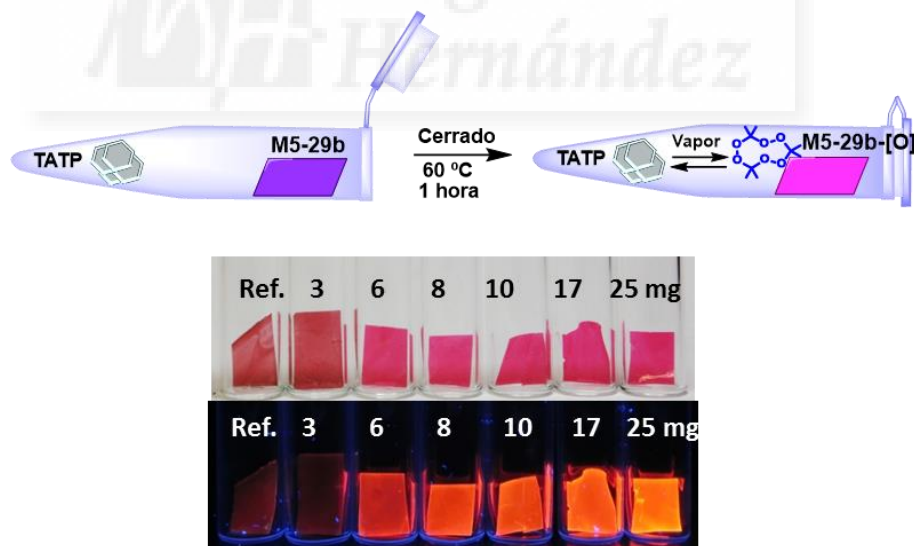
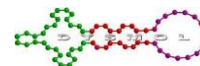


Figura 3.37: Efecto cualitativo de la exposición a TATP de **M5-29b**.

A continuación, se miden la absorbancia y la emisión de cada una de las muestras de **M5-29b** (Figura 3.39). En los espectros de absorbancia de la valoración se puede observar que la banda a 525 nm aumenta, mientras que la de 492 nm se mantiene prácticamente constante.



Tubos de teflón dentro del horno

Imagen 3.3: Experimentos de sublimación de TATP.

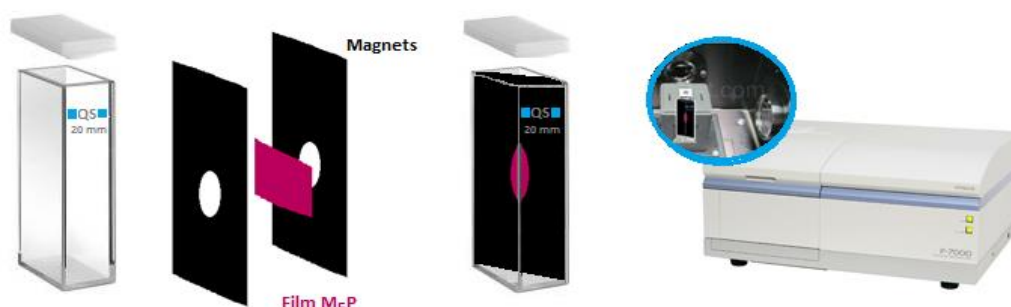


Figura 3.38: Procedimiento para realizar las medidas de UV-vis. y fluorescencia de las muestras de M5-29b.

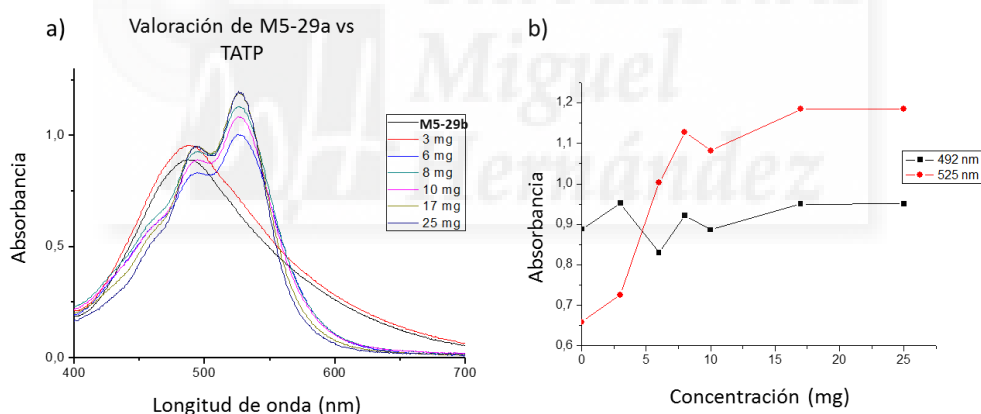


Figura 3.39: a) UV-vis. de la valoración de **M5-29b** con TATP. b) Regresión lineal de la valoración.

Los cambios en la emisión son más acusados que en absorbancia. Los espectros de muestra muestran un aumento de la fluorescencia del polímero proporcional al aumento de TATP (Figura 3.40).

Estas medidas nos permiten concluir que la respuesta es acumulativa, varias exposiciones a pequeñas proporciones de TATP resultan en la misma emisión que una sola con la totalidad de las cantidades.

El límite de detección calculado para el TATP es de 3 mg, pero experimentalmente el aumento de fluorescencia es más destacable a partir de los 6 mg, por lo que se toma este valor como límite de detección.

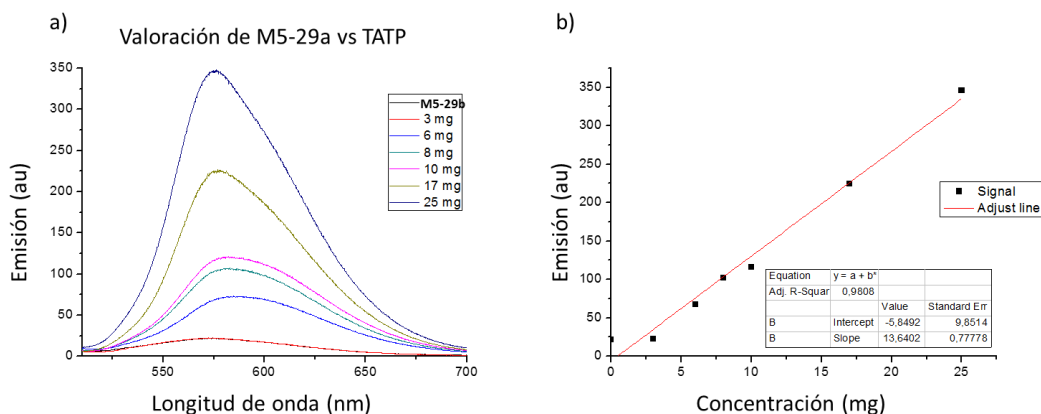
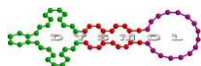


Figura 3.40: a) Fluorescencias de la valoración de **M5-29b** con TATP ($\lambda_{exc} = 492 \text{ nm}$) b) Regresión lineal de los máximos de emisión.

Tras finalizar las valoraciones, las medidas realizadas con espectroscopia de Rayos-X muestran un aumento del 1,7% en los niveles de oxígeno de los polímeros, lo que resulta compatible con la oxidación del nitrógeno de la anilina en presencia de agentes oxidantes, y causa del aumento de la fluorescencia (Figura 3.41).

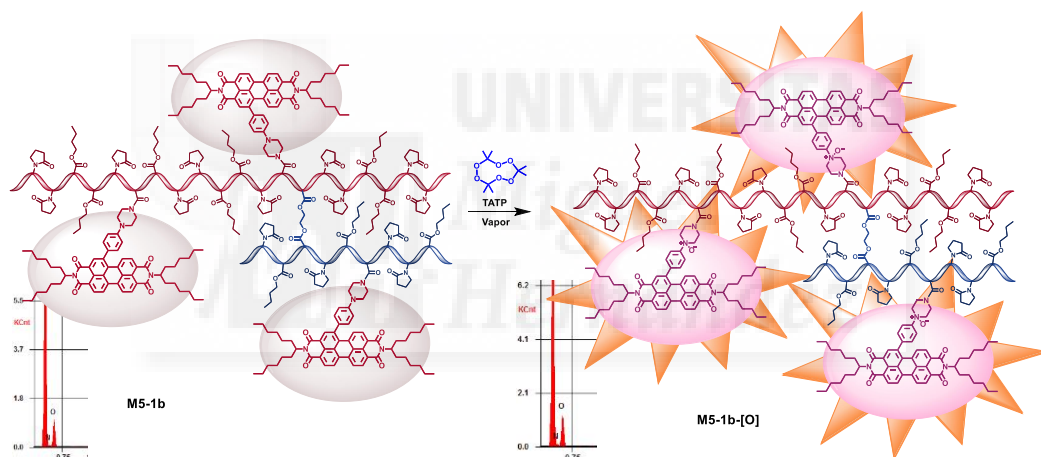


Figura 3.41: Posible mecanismo de oxidación de la sonda en presencia de TATP en fase gas.

6.6.2.2. Valoración con MCPBA en disolución

En este caso se sumergen 15 trozos de polímero en disoluciones de MCPBA de concentración creciente (desde 10^{-5} hasta $7 \cdot 10^{-2} \text{ M}$) en $\text{CHCl}_3:\text{MeOH}$. 7:3 (2 mL) durante 30 minutos y, a continuación, se miden la absorbancia (Figura 3.42) y la emisión (Figura 3.43).

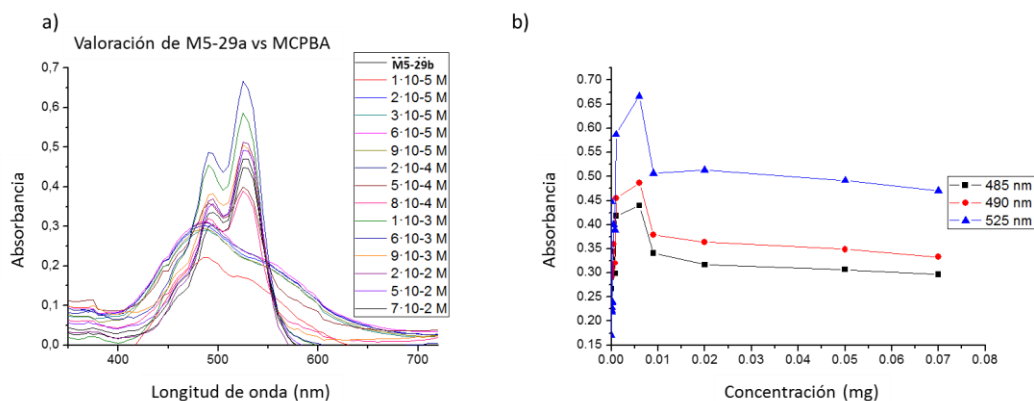
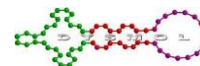


Figura 3.42: a) UV-vis. de la valoración de **M5-29b** con MCPBA. b) Regresión lineal de la valoración.

Se produce un aumento de los máximos de absorbancia hasta que se alcanza una concentración de $6 \cdot 10^{-3}$ M de MCPBA, a partir de la cual se observa un brusco descenso que finalmente se estabiliza cuando se alcanzan altas concentraciones.

La fluorescencia sigue el mismo patrón comentado anteriormente. Aumenta hasta un máximo a $9 \cdot 10^{-3}$ M, y luego sufre una brusca bajada.

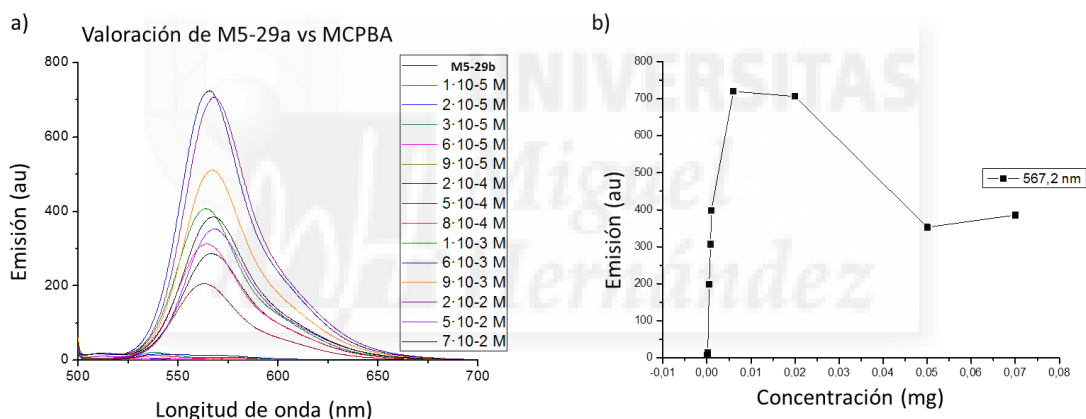


Figura 3.43: a) Fluorescencias de la valoración de **M5-29b** con MCPBA ($\lambda_{exc} = 492$ nm). b) Regresión lineal de los máximos de emisión.

Para realizar el estudio de la cinética de **M5-29b** en presencia de MCPBA, se sumerge la membrana en una disolución a $3 \cdot 10^{-3}$ M de MCPBA en $\text{CHCl}_3:\text{MeOH}$ 7:3 y se hacen medidas de fluorescencia durante 90 minutos. Se excita a 485 nm (Figura 3.44).

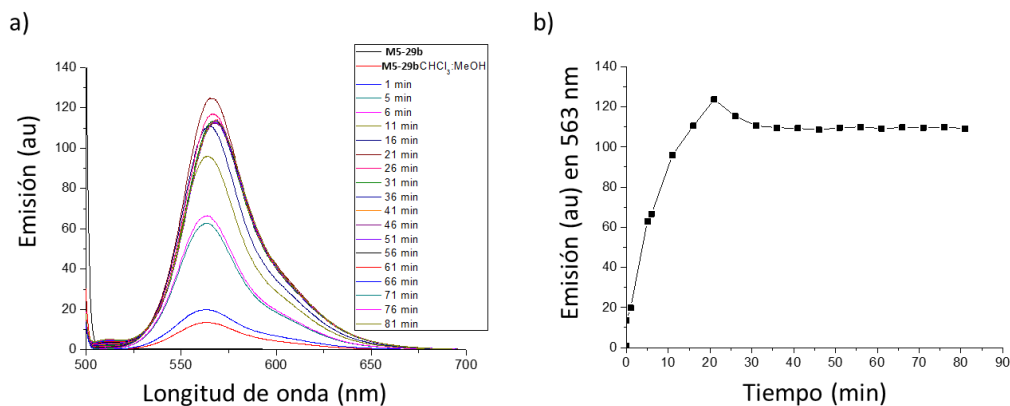
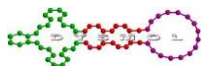


Figura 3.44: a) Espectros de fluorescencia. b) Cinética de **M5-29b** frente a MCPBA.

El máximo de emisión se da a 567 nm tras 21 minutos de exposición. El tiempo restante se mantiene estable.

6.6.2.3. Estudio de cinética de M5-29b en disolución en presencia de H₂O₂

Se sumerge la membrana en una disolución al 30% de H₂O₂ y se hacen medidas de fluorescencia durante 9 horas. Se excita a 487 nm (Figura 3.45).

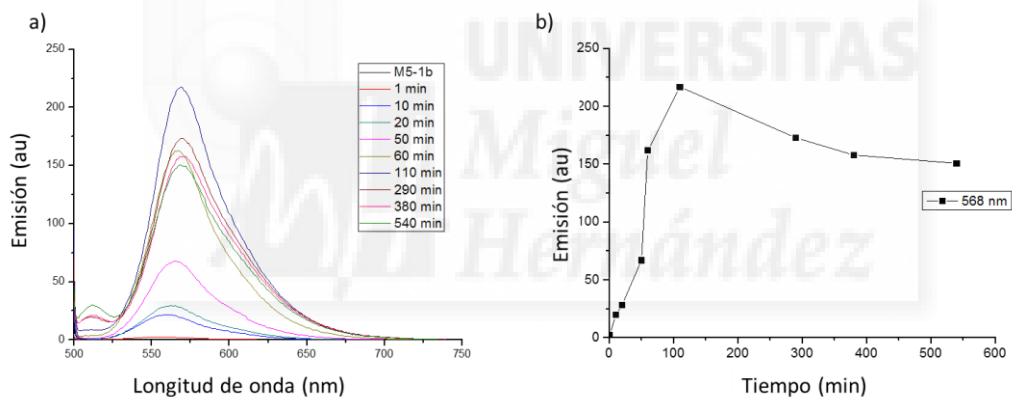
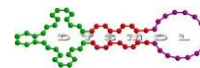


Figura 3.45: a) Espectros de fluorescencia. b) Cinética de **M5-29b** frente a H₂O₂.

En este caso se alcanza el máximo de fluorescencia tras 110 minutos y a continuación éste disminuye lentamente.



7. Resumen y Conclusiones

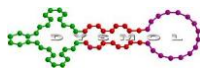
Se han sintetizado 4 derivados de PDI funcionalizadas con grupos dadores de electrones para su estudio como sondas fluorogénicas. Los estudios preliminares dejan latentes que los derivados disustituidos **30a-b** presentan respuestas notablemente inferiores, por lo que fueron descartados en las primeras etapas del estudio. La presencia de dos grupos dadores de electrones no beneficia al sistema.

Una vez seleccionado el derivado más prometedor, **29a**, se realizan estudios en disolución con los que se determina la capacidad de este compuesto de detectar TATP.

Posteriormente, se crea un polímero funcionalizado con **29b** gracias a los grupos de anclaje presente en ambos sistemas. Se desarrolla una sonda fluorogénica en estado sólido que es capaz de generar una respuesta a TATP en fase gas. La señal se debe a la oxidación de la piperazina que originalmente anula la fluorescencia de la PDI mediante transferencia de carga. Este proceso restablece la fluorescencia original del fluoróforo indicando la presencia del analito.

No hay ninguna publicación hasta la fecha en la que se presente un polímero funcionalizado con PDI y que presente una respuesta acumulativa a TATP. Esta respuesta es permanente, lo que permite que el material pueda ser utilizado y conservado para posteriores análisis.

Los resultados de los estudios confirman que estamos ante un proceso oxidativo que depende del poder oxidante del compuesto estudiado. Tanto el compuesto **29a** como el polímero **M5-29b** son sensibles a TATP, destacando la capacidad del polímero de detectar el explosivo en fase gas. El hecho de que las regresiones lineales de las valoraciones con TATP sean siempre una línea recta, indica que no se oxidan todas las PDI o que el proceso es muy lento y no llega a su límite.



8. Datos experimentales

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

Los disolventes empleados (SDS) se utilizaron en todos los casos en “grado síntesis”, y cuando se estimó necesario, se purificaron y secaron mediante los métodos habituales en cada caso.

El seguimiento de las reacciones se efectuó por cromatografía en capa fina analítica, utilizando cromatofolios de gel de sílice de tipo 60F254, con un espesor de capa de 0,2 mm (SDS). La purificación y separación de los diversos productos mediante cromatografía en columna se realizó utilizando como fase estacionaria SiO₂ de tipo 60, con tamaño de partícula de 40-63 μm (SDS), indicándose el eluyente en cada caso.

Los espectros de resonancia magnética nuclear (¹H-RMN y ¹³C-RMN) se registraron en un espectrofotómetro BRUKER AC-300, perteneciente a la Unidad de Diseño y Síntesis Molecular del Instituto de Bioingeniería de la Universidad Miguel Hernández de Elche (SSTTI-UMH). Los disolventes deuterados empleados se indican entre paréntesis, junto con la temperatura de registro del espectro, y los valores de desplazamiento químico se dan en unidades δ (ppm), utilizando tetrametilsilano (TMS) como referencia interna.

Los espectros de infrarrojo (IR-TF) se registraron en pastilla de bromuro de potasio (KBr) utilizando un espectrofotómetro Nicolet Impact 400D.

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

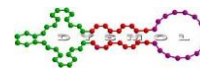
Los experimentos de espectrometría de masas (EM) se realizaron con el equipo perteneciente a la Unidad de Diseño y Síntesis Molecular del Instituto de Bioingeniería utilizando la técnica “Matrix Assisted Laser Desorption/Ionization-Time of Flight” (MALDI-TOF) usando como matriz ditranol (1,8,9-antraceno-1,8,9-triol), tanto en modo positivo como en modo negativo.

Los espectros de emisión fluorescente se registraron con un espectrofotómetro Perkin Elmer LS 55. Se utilizó como referencia interna el ácido *N,N'*-di(1'-hexilheptil)perileno-3,4:9,10-tetracarboxidiimida.

8.1. Caracterización de las membranas

Los espectros de infrarrojo (IR-TF) se registraron utilizando un espectrofotómetro JASCO FT/IR-4200.

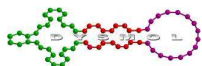
Los análisis termogravimétricos (TGA) se realizaron con TA Instrument Q50 TGA analyser, bajo atmósfera de nitrógeno, con muestras de 4 a 6 mg y con una rampa de calefacción de 10°C min⁻¹.



Los espectros de ultravioleta–visible (UV-vis.) y fluorescencia se registraron usando un Varian Cary3-Bio UV-vis. y un F-7000 Hitachi Fluorescence spectrophotometer, respectivamente.

Las imágenes de microscopía electrónica de barrido (SEM) se obtuvieron a partir de membranas impregnadas en oro usando un JEOL JSM-6460LV con un Oxford Instruments INCA EDS (Energy-dispersive X-ray spectroscopy).





Compuesto **29a**.

Sobre una disolución de *N,N'*-di(1'-hexilheptil)-1-bromoperileno-3,4:9,10-tetracarboxidiimida (200 mg, 0,24 mmol), *p*-(*N'*-*tert*-butoxicarbonilpiperazin-*N*-il)fenilboronato de pinacolilo (110 mg, 0,28 mmol) y carbonato de sodio (73 mg, 0,7 mmol) en una mezcla de THF (20 mL) y agua (2,5 mL) bajo atmósfera de argón, se añade Pd(PPh₃)₄ (27 mg, 0,024 mmol). Se calienta a 70°C durante toda la noche. El crudo se disuelve en CH₂Cl₂ y se lava con agua. La fase orgánica se seca con Na₂SO₄, se filtra y se elimina el disolvente a presión reducida. Se purifica mediante cromatografía en columna con gel de sílice y CH₂Cl₂/metanol (97:3) como eluyente, obteniéndose el compuesto **29a** en forma de sólido rojo (190 mg, 78%).

- ¹H-RMN (CDCl₃) δ 0,75 (t, 12H), 1,15 (br, 32H), 1,44 (s, 9H), 1,76 (m, 4H), 2,15 (m, 4H), 3,22 (t, 4H), 3,57 (t, 4H), 5,09 (m, 2H), 6,98 (d, 2H), 7,34 (d,2H), 7,96 (d, 1H), 8,08 (br, 1H), 8,52 ppm (m, 5H)
- ¹³C-RMN (CDCl₃) δ 164,69, 163,75, 154,66, 151,04, 141,71, 136,72, 136,06, 135,14, 134,67, 134,55, 133,51, 132,17, 131,54, 130,64, 129,59, 129,44, 129,18, 128,29, 128,15, 127,60, 123,44, 122,43, 117,41, 80,07, 54,69, 54,62, 48,69, 32,35, 31,74, 29,20, 28,44, 26,88, 22,56, 14,02 ppm
- EM MALDI-TOF *m/z*: [M⁺] teórica C₆₅H₈₂N₄O₆: 1014,62, experimental: 1014,68
- IR (KBr): 3451, 2920, 2856, 1695, 1660, 1590, 1403, 1333, 1228, 1170, 808 cm⁻¹
- UV-vis (CH₂Cl₂), λ_{max}/nm (log ε): 490 (4,4), 547 (sh, 4,3)

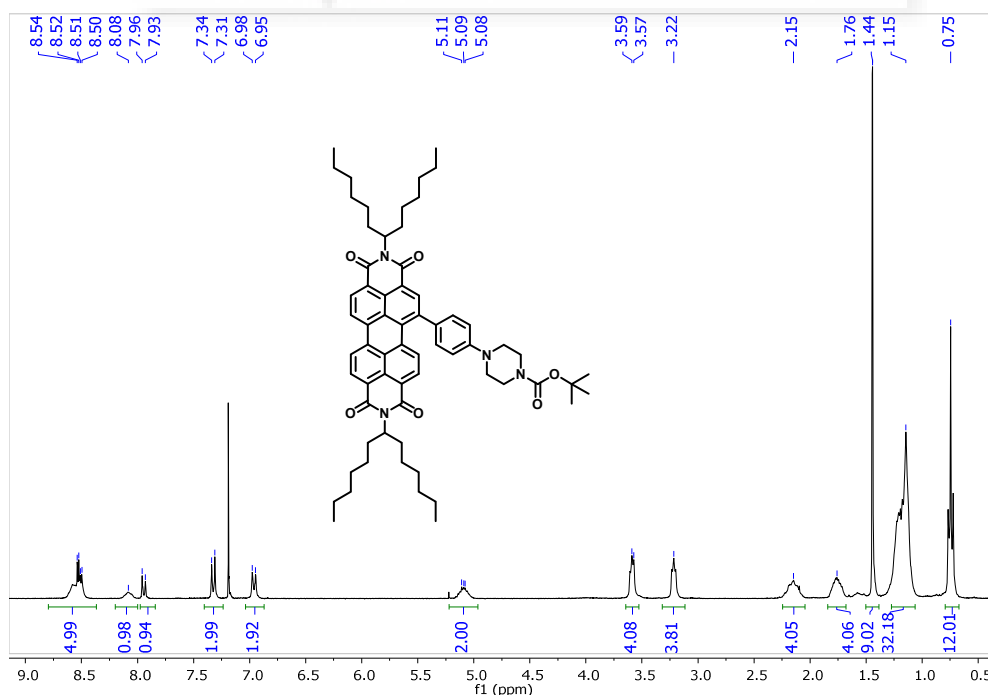


Figura 3.46: ¹H-RMN de **29a**.

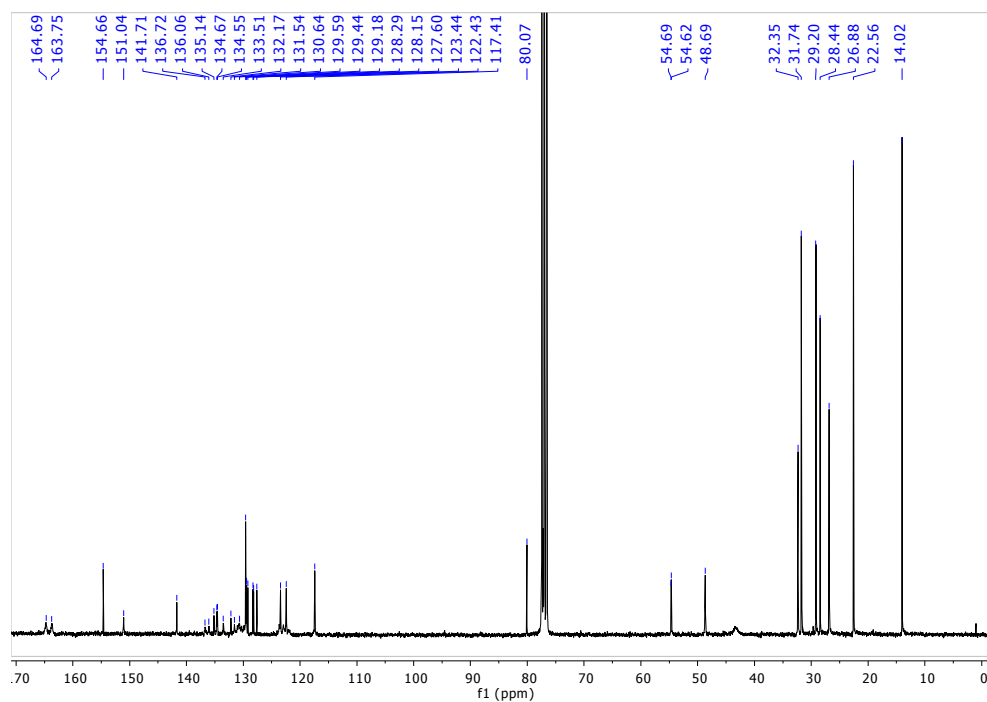
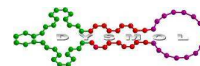


Figura 3.47: ^{13}C -RMN de **29a**.

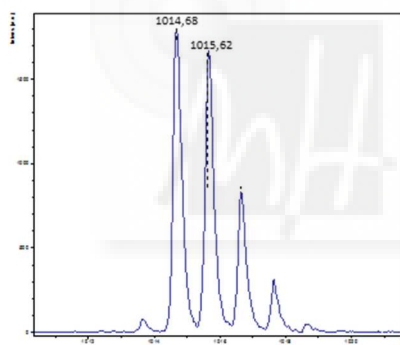


Figura 3.48: EM (MALDI-TOF) de **29a**.

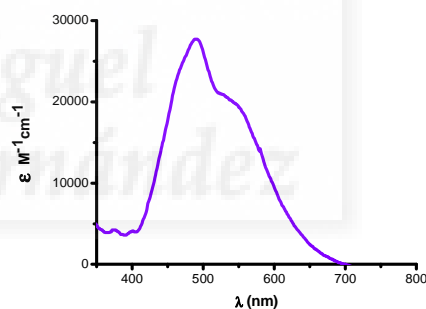


Figura 3.49: UV-vis de **29a**.

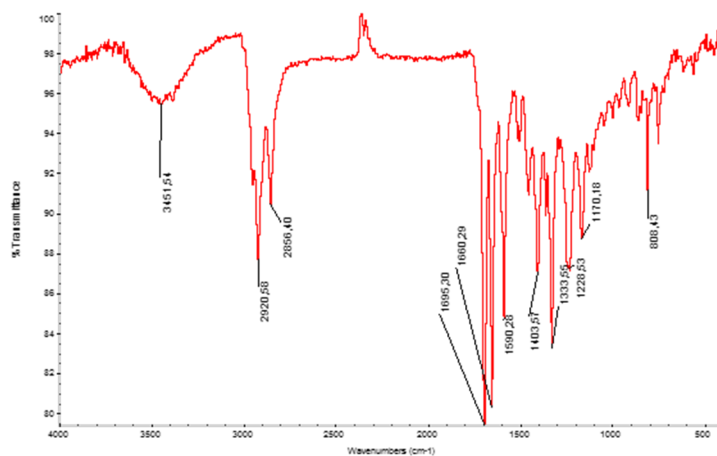
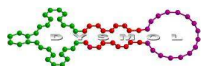


Figura 3.50: IR de **29a**.



Compuesto **29b**.

Sobre una disolución de PDI **29a** (80 mg, 0,087 mmol) en diclorometano (0,5 mL) se añade ácido trifluoroacético (0,33 mL, 4,6 mmol). Tras agitar durante 15 minutos a temperatura ambiente se para la reacción añadiendo agua y se extrae con diclorometano. La fase orgánica se seca con Na₂SO₄, se filtra y se elimina el disolvente a presión reducida. Se purifica mediante cromatografía en columna con gel de sílice y CH₂Cl₂/metanol (6:0,5) como eluyente, obteniéndose el compuesto **29b** en forma de sólido rojo (65 mg, 90%).

- ¹H-RMN (CDCl₃) δ 0,82 (t, 12H), 1,22 (br, 32H), 1,85 (m, 4H), 2,22 (m, 4H), 3,33 (br, 4H), 3,50 (br, 4H), 5,18 (m, 2H), 7,06 (d, 2H), 7,44 (d, 2H), 8,02 (d, 1H), 8,17 (br, 1H), 8,60 ppm (m, 5H)
- ¹³C-RMN (CDCl₃) δ 164,62, 163,58, 150,69, 141,44, 134,60, 133,95, 129,56, 129,08, 128,22, 128,04, 127,50, 123,38, 122,37, 117,51, 54,51, 47,71, 44,55, 32,24, 31,62, 29,08, 26,77, 22,44, 13,90 ppm
- EM MALDI-TOF *m/z*: [M⁺] teórico C₆₀H₇₄N₄O₄ 914,57, experimental 914,38
- IR (KBr): 3416, 2926, 2844, 1695, 1648, 1590, 1461, 1327, 1246, 1100, 1018, 814 cm⁻¹
- UV-vis (CH₂Cl₂), λ_{max}/nm (log ε): 489 (4,3), 544 (4,1)

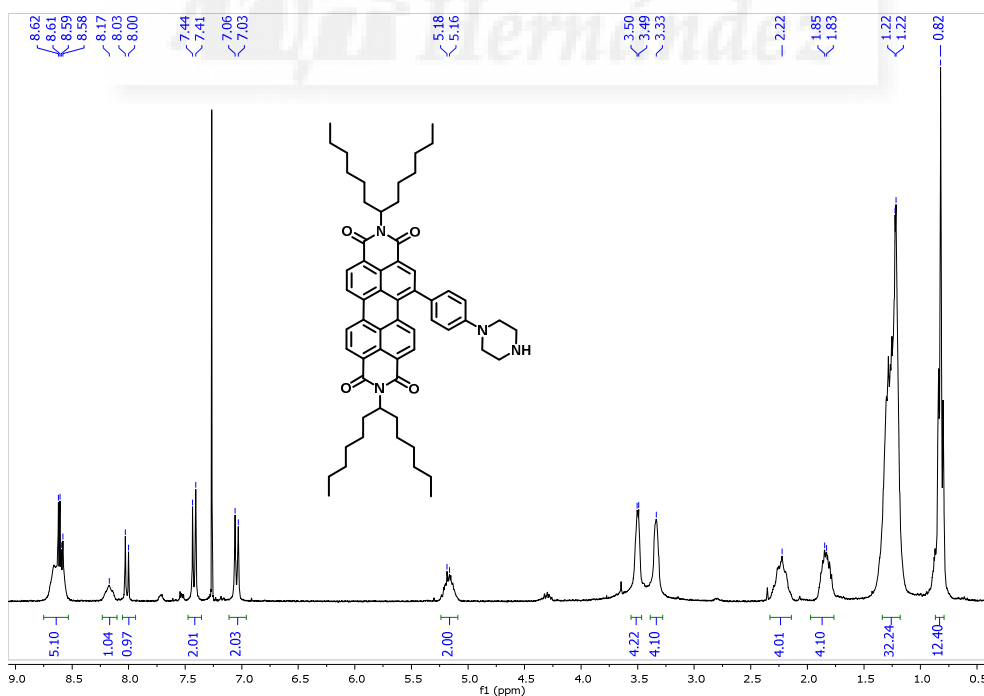


Figura 3.51: ¹H-RMN de **29b**.

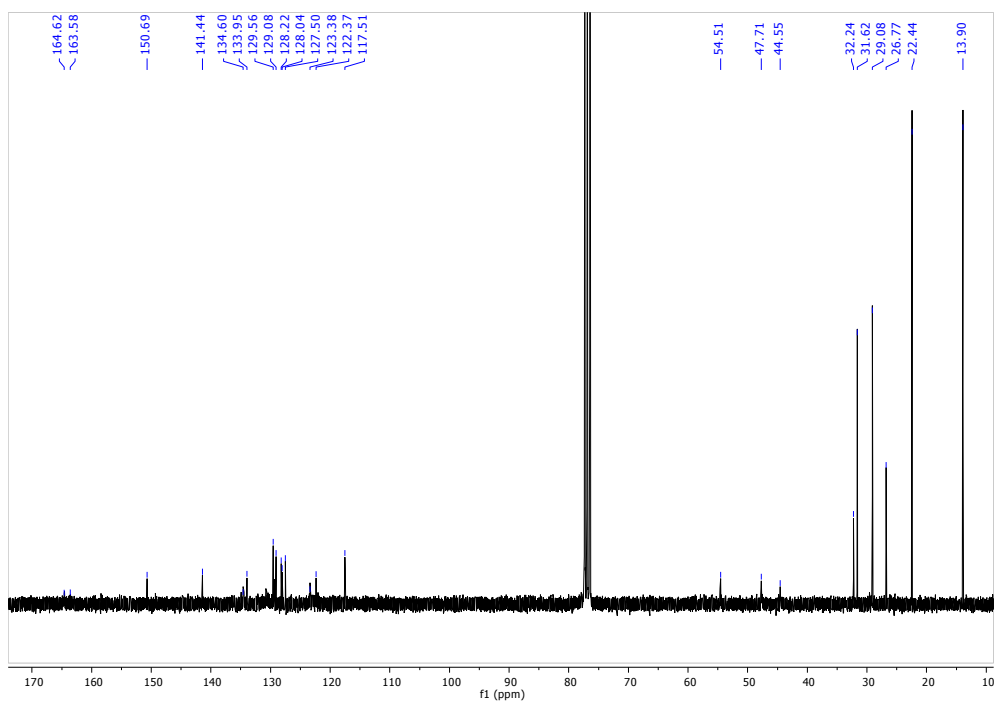
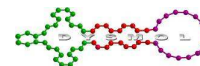


Figura 3.52: ^{13}C -RMN de **29b**.

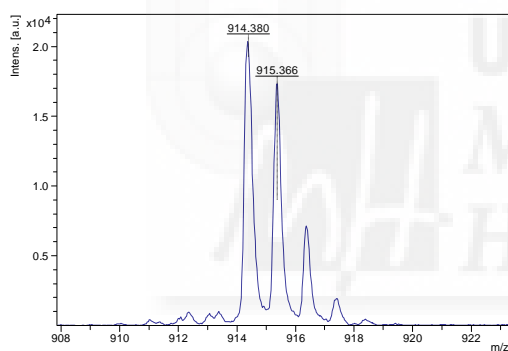


Figura 3.53: EM (MALDI-TOF) de **29b**.

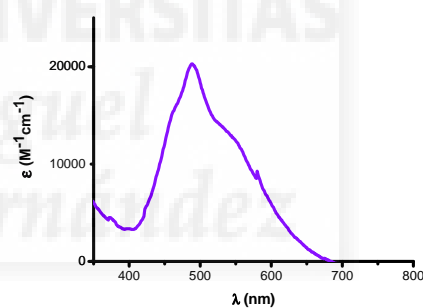


Figura 3.54: UV-vis de **29b**.

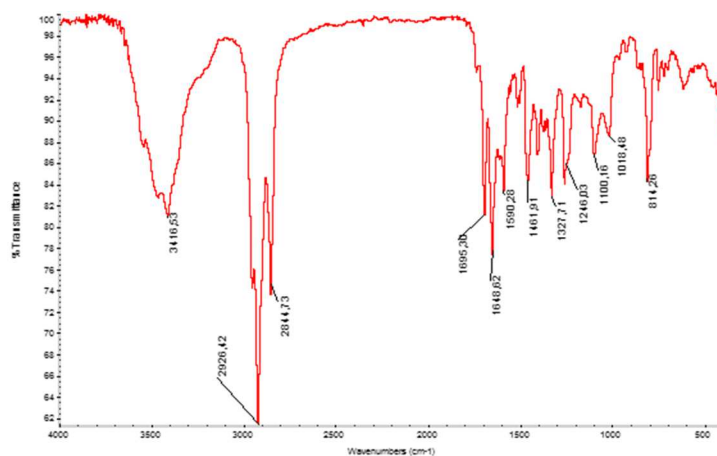
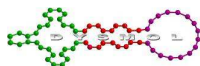
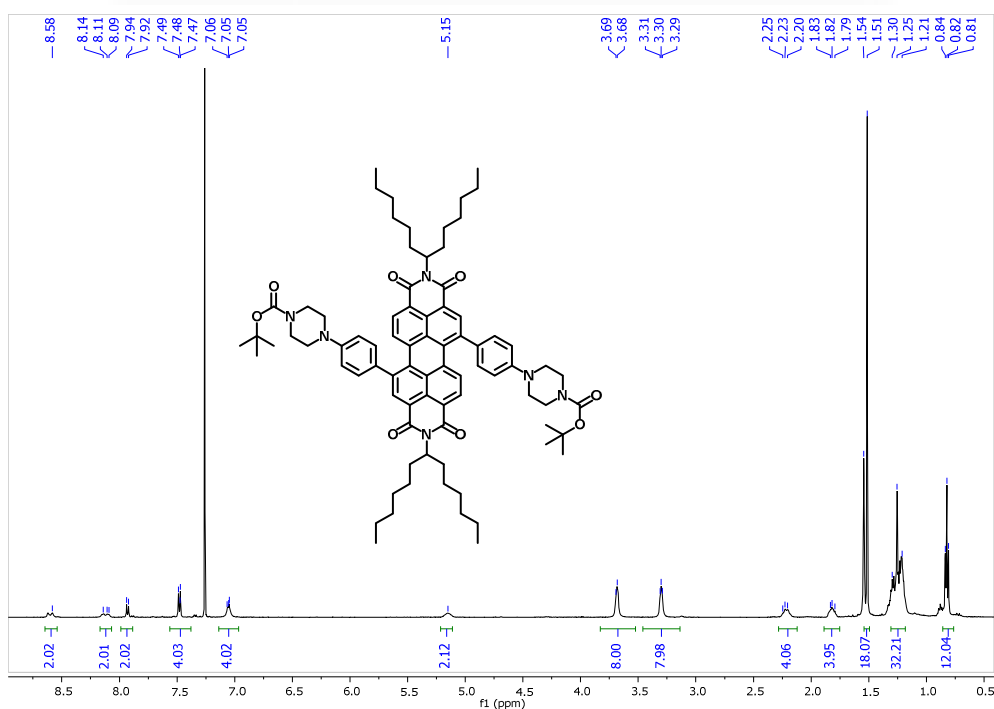


Figura 3.55: IR de **29b**.

Compuesto **30a**.

Sobre una disolución de *N,N'*-di(1'-hexilheptil)-1,7(6)-dibromoperileno-3,4:9,10-tetracarboxidiimida (200 mg de la mezcla de isómeros en la cual predomina el isómero 1,7, 0,22 mmol), *p*-(*N'*-*tert*-butoxicarbonilpiperazin-*N*-il)fenilboronato de pinacolilo (170 mg, 0,44 mmol) y carbonato de sodio (73 mg, 0,7 mmol) en una mezcla de THF (20 mL) y agua (2,5 mL) bajo atmósfera de argón, se añade Pd(PPh₃)₄ (25 mg, 0,022 mmol). Se calienta a 70°C durante toda la noche. El crudo se disuelve en CH₂Cl₂ y se lava con agua. La fase orgánica se seca con Na₂SO₄, se filtra y se elimina el disolvente a presión reducida. Se purifica mediante cromatografía en columna con gel de sílice y CH₂Cl₂/metanol (100:1) como eluyente, obteniéndose el compuesto **30a** (isómero 1,7 puro) en forma de sólido negro (163 mg, 60%).

- ¹H-RMN (CDCl₃) δ 0,82 (t, 12H), 1,25 (br, 32H), 1,51 (s, 18H), 1,82 (m, 4H), 2,22 (m, 4H), 3,28 (t, 4H), 3,65 (t, 4H), 5,15 (m, 2H), 7,01 (m, 4H), 7,31 (d, 1H), 7,46 (d, 3H), 7,91 (m, 2H), 8,12 (m, 2H), 8,59 ppm (m, 2H)
- ¹³C-RMN (CDCl₃) δ 164,83, 163,76, 154,68, 151,16, 151,05, 141,99, 140,77, 135,26, 133,54, 133,02, 132,26, 130,13, 129,84, 129,61, 129,47, 128,84, 128,52, 127,72, 126,85, 117,05, 80,03, 54,57, 48,51, 32,37, 31,73, 29,20, 28,43, 26,87, 22,56, 14,02, 14,01 ppm
- EM MALDI-TOF *m/z*: [M⁺] teórico C₈₀H₁₀₂N₆O₈ 1274,77, experimental 1274,03
- IR (KBr): 2932, 2850, 1699, 1654, 1596, 1409, 1327, 1228, 1158, 815 cm⁻¹
- UV Vis (CH₂Cl₂), λ_{max}/nm (log ε): 457 (4,3), 582 (4,2)

Figura 3.56: ¹H-RMN de **30a**.

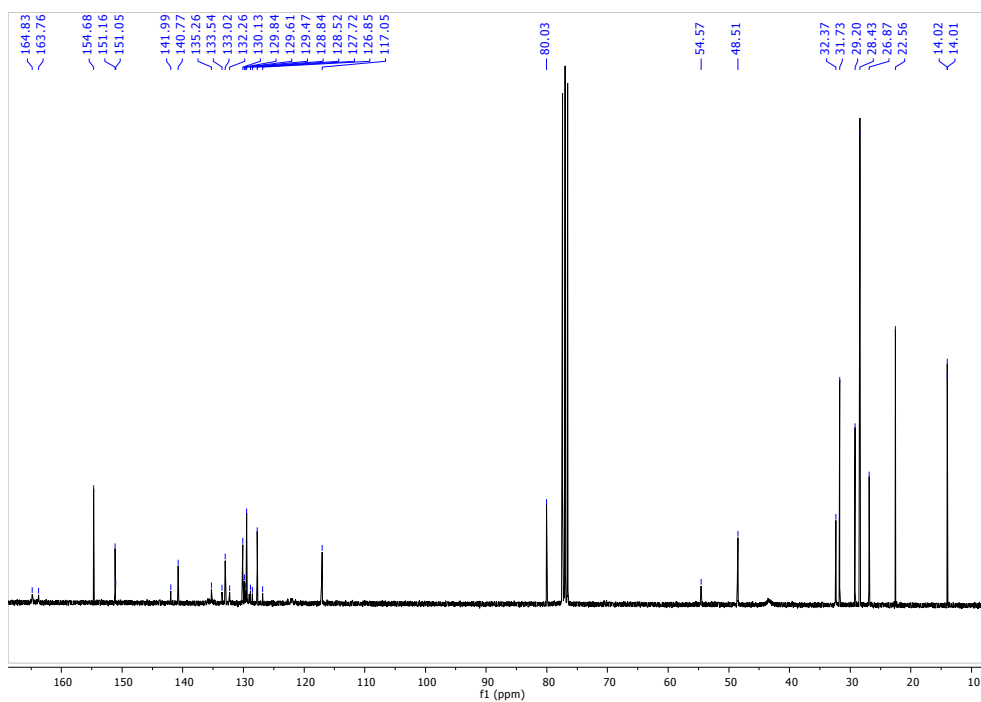
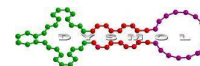


Figura 3.57: ^{13}C -RMN de **30a**.

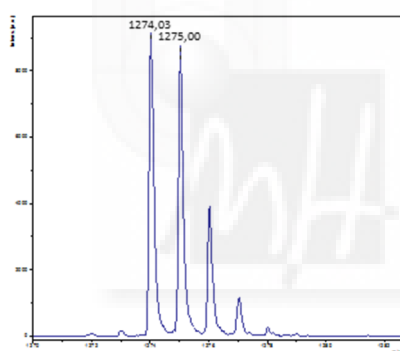


Figura 3.58: EM (MALDI-TOF) de **30a**.

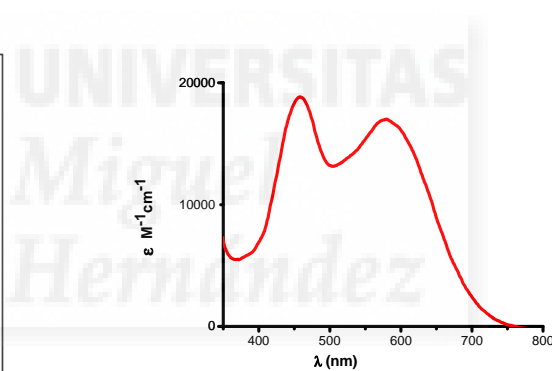


Figura 3.59: UV-vis de **30a**.

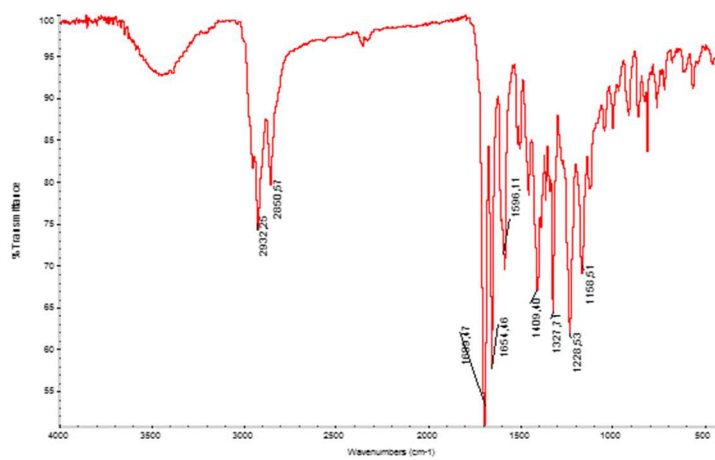
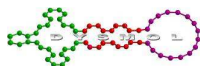
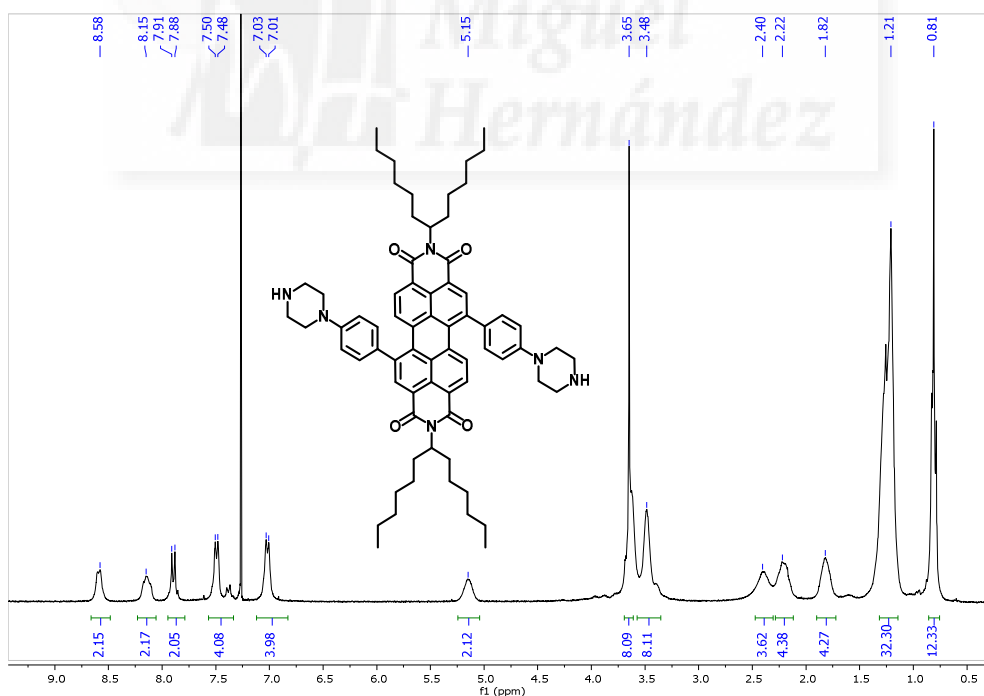


Figura 3.60: IR de **30a**.

Compuesto **30b**.

Sobre una disolución de PDI **30a** (30 mg, 0,02 mmol) en diclorometano (0,5 mL) se añade ácido trifluoroacético (0,1 mL, 1,3 mmol). Tras agitar durante 15 minutos a temperatura ambiente se para la reacción añadiendo agua y se extrae con diclorometano. La fase orgánica se seca con Na_2SO_4 , se filtra y se elimina el disolvente a presión reducida. Se purifica mediante cromatografía en columna con gel de sílice y CH_2Cl_2 /metanol (5:0,5) como eluyente, obteniéndose el compuesto **30b** en forma de sólido negro (23 mg, 90%).

- ^1H -RMN (CDCl_3) δ 0,81 (t, 12H), 1,21 (br, 32H), 1,82 (br, 4H), 2,22 (br, 4H), 2,40 (br, 2H), 3,48 (br, 8H), 3,65 (br, 8H), 5,15 (br, 2H), 7,02 (d, 4H), 7,50 (d, 4H), 7,90 (d, 2H), 8,15 (m, 2H), 8,58 ppm (m, 2H)
- ^{13}C -RMN (CDCl_3) δ 164,68, 163,65, 149,99, 140,37, 134,77, 132,36, 130,33, 129,39, 127,83, 122,84, 122,34, 121,61, 117,95, 70,48, 54,66, 46,28, 43,41, 32,36, 31,73, 29,20, 26,88, 22,55, 14,01 ppm
- EM MALDI-TOF m/z : $[\text{M}^+]$ teórico $\text{C}_{70}\text{H}_{86}\text{N}_6\text{O}_6$ 1074,67, experimental 1074,98
- IR (KBr): 3469, 2920, 2850, 1689, 1654, 1584, 1409, 1316, 1246, 1158, 814 cm^{-1}
- UV-vis (CH_2Cl_2), λ_{max} /nm (log ϵ): 450 (4,3), 581 (4,3)

Figura 3.61: ^1H -RMN de **30b**.

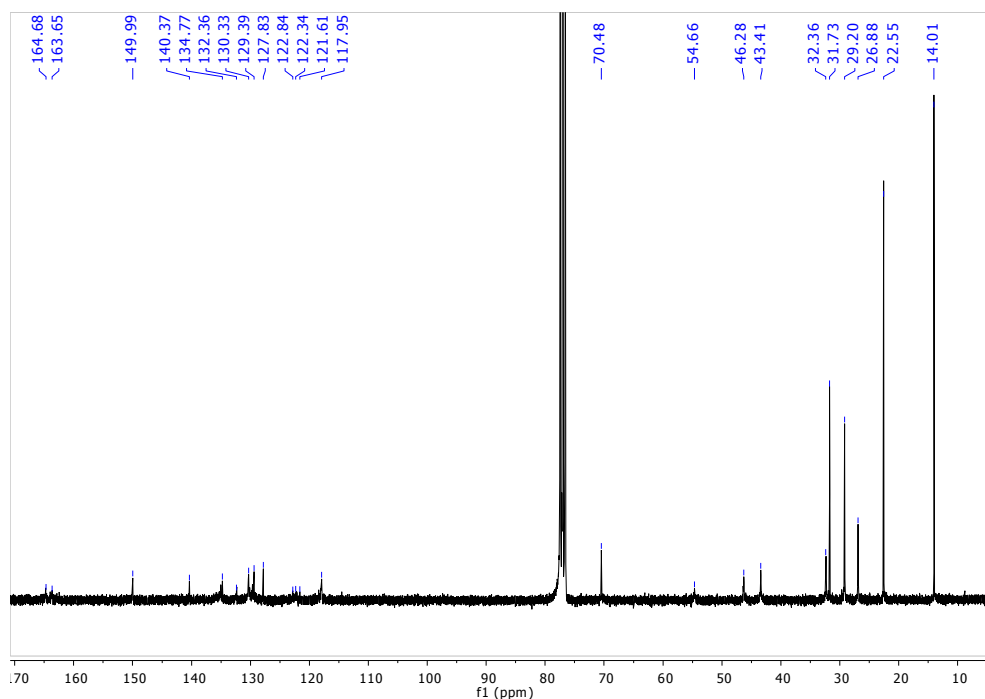
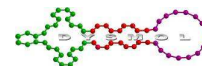


Figura 3.62: ^{13}C -RMN de **30b**.

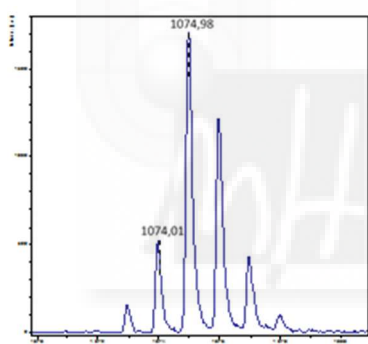


Figura 3.63: EM (MALDI-TOF) de **30b**.

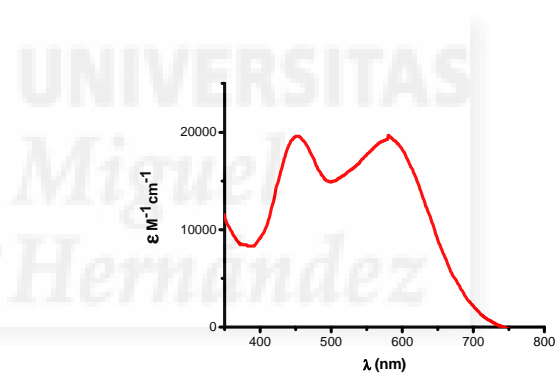


Figura 3.64: Figura 3.65: UV-vis de **30b**.

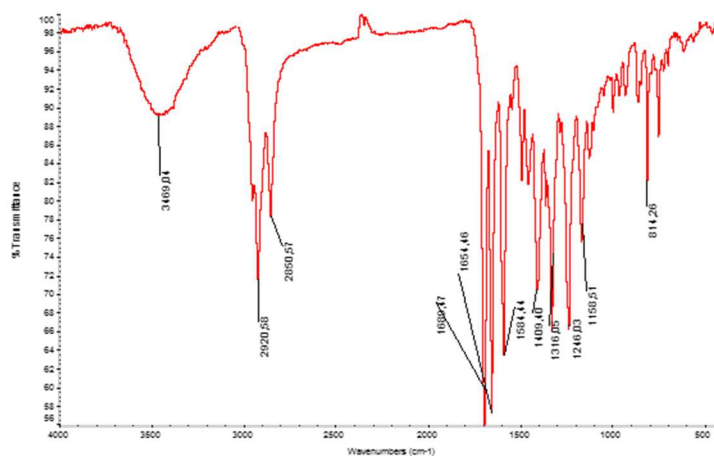
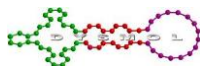


Figura 3.66: IR de **30b**.



Síntesis de los polímeros **M2-29b** y **M5-29b**

Se sumerge el polímero **M2** o **M5** (0,013 mmol) durante 30 minutos en 60 mL de THF seco. A continuación, se añade la PDI **29b** ($6,6 \cdot 10^{-4}$ mmol) y 3 gotas de *N,N*-diisopropiletilamina. La mezcla se calienta durante 24 horas en un agitador orbital. Una vez finalizada la reacción y eliminando el disolvente, se lava el polímero con THF, acetona y finalmente agua.



Capítulo 4:

Síntesis de una PDI con sustituyentes en orto y su estudio como medio activo en dispositivos láser



1. Los láseres y su funcionamiento.

Los láseres, (del inglés “*laser*”, acrónimo de “*Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation*”), son dispositivos que, basados en la emisión inducida de radiación y en la ampliación de un haz de luz (ganancia), generan un haz muy energético de luz coherente donde todos los fotones están en la misma fase. Son capaces de amplificar la luz desde longitudes de onda que van del infrarrojo al ultravioleta, generando un haz de luz monocromático, pero la ganancia no es constante para un tipo de medio, sino que depende de diversos factores como el tamaño del medio activo o la longitud de onda con la que se estimula este medio. Estos dispositivos aprovechan la capacidad de los átomos y las moléculas para emitir radiación de forma estimulada.

El primer láser se fabricó en 1960 y supuso una revolución para la ciencia y la tecnología.¹⁶² Hoy en día se usan en innumerables aplicaciones, desde la medicina y las telecomunicaciones, a objetos de uso diario como reproductores de CD.

El desarrollo de nuevos láseres se debe en gran parte al de los materiales moleculares. Los semiconductores orgánicos juegan un papel importante ya que combinan propiedades optoelectrónicas fácilmente modulables, como la longitud de onda a la que emiten, con una fabricación sencilla. Inicialmente estos láseres sólo funcionaban en disolución hasta que, en 1967, se creara el primer láser en estado sólido basado en un polímero dopado.¹⁶³

Un láser está, básicamente, formado por 3 partes: un resonador, un medio activo y una fuente de bombeo o excitación. (Figura 4.1)

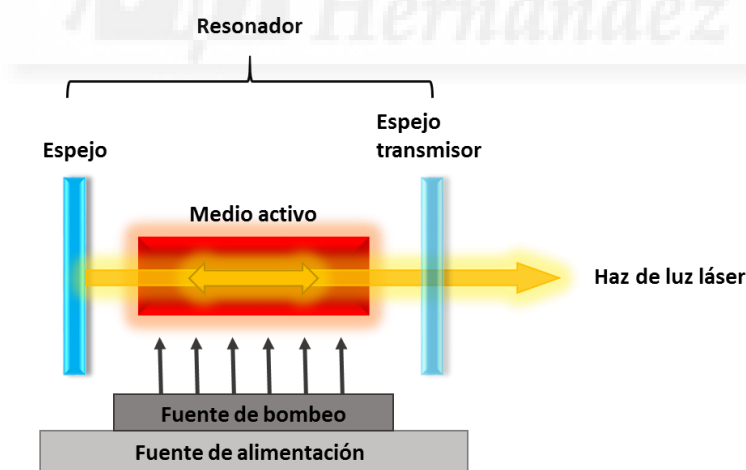
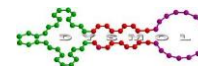


Figura 4.1: Esquema de la estructura de un láser.

¹⁶² Maiman, T. H. *Nature* **1960**, 187, 493

¹⁶³ Soffer, B. H.; McFarland, B. B. *Appl. Phys. Lett.* **1967**, 10, 266



1.1. Medio activo

El medio activo, en forma de sólido, líquido o gas, debe de ser un material capaz de amplificar el haz de luz incidente en la cavidad resonante, es decir, debe producir una emisión estimulada (SE) que es lo que se conoce como ganancia. Esto se produce cuando un fotón estimula la transición entre el estado fundamental y el excitado del medio generando más fotones. El punto crítico de la SE es que los otros fotones deben tener la misma fase que el incidente. Es lo que se denomina radiación coherente.

La absorción se produce cuando el fotón que incide en el material origina la transición electrónica de un electrón desde el nivel fundamental (E_1) a un nivel de mayor energía (E_2) (Figura 4.2 a). Durante la emisión espontánea se desactiva el sistema emitiendo fotones con trayectorias y fases diferentes (Figura 4.2 b).

La emisión estimulada aparece cuando se hace incidir un haz de luz con una determinada fase y energía sobre un sistema excitado (E_2) y éste se desactiva emitiendo un fotón con la misma energía, fase y dirección que el que lo estimuló. Estamos ante una radiación coherente. Si además se produce un fotón extra, significa que se ha producido una amplificación del fotón incidente. Si la luz viaja a través de un medio se producirá un incremento de la intensidad de la emisión, generando así ganancia. (Figura 4.2 c)

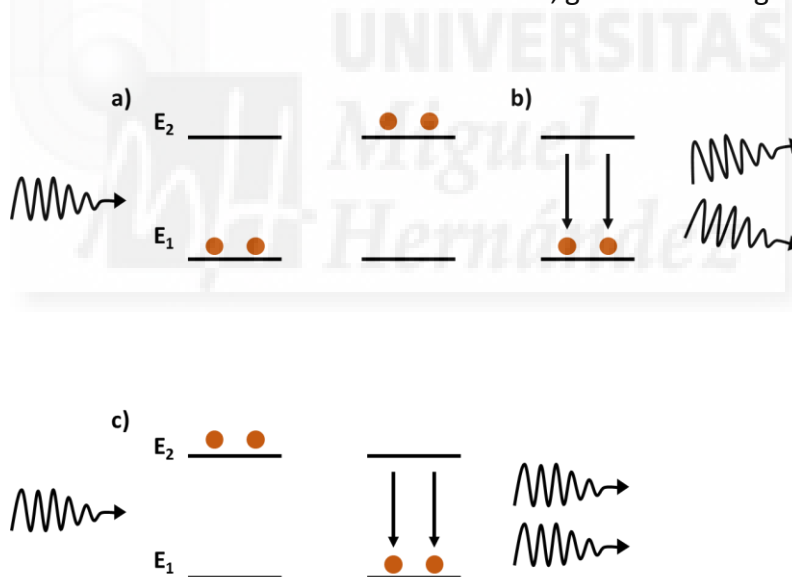
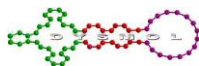


Figura 4.2: Procesos de emisión espontánea (arriba) y estimulada (abajo).

El hecho de que la emisión estimulada produzca dos fotones idénticos a partir de un fotón inicial es precisamente lo que permite amplificar la luz, y es también el responsable de que la luz generada por emisión estimulada sea coherente.

Pero para que sea posible amplificar la luz por SE, es necesario, además, que en el medio activo haya un número mayor de electrones en el nivel de energía superior que en el inferior; esto es lo que se llama inversión de población (Figura 4.3 b). Si por el contrario hubiera más electrones en el nivel inferior que en el superior, entonces predominaría la absorción, y el medio amortiguaría la energía de la luz en vez de



amplificarla (Figura 4.3 a). Esto se consigue suministrando energía adicional al medio para que los átomos ocupen los niveles de energía superiores.

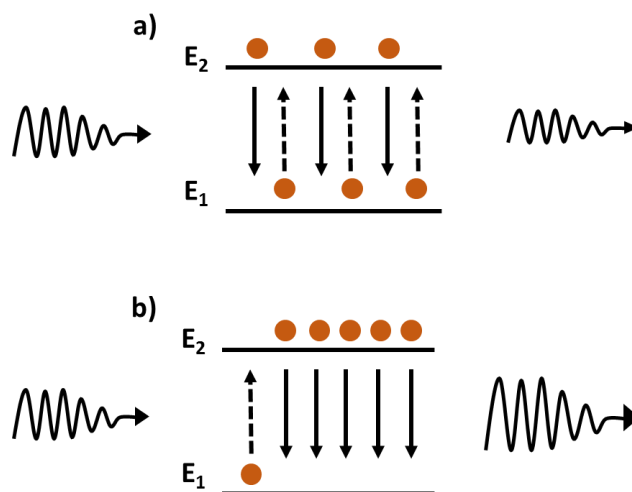


Figura 4.3: Esquema de la inversión de la población.

Sin embargo, esta inversión no puede darse en sistemas con dos niveles energéticos, sino que son necesarios sistemas con al menos 3 ó 4 niveles.

En un sistema de 3 niveles (Figura 4.4), la luz excita la molécula del estado fundamental a uno excitado E_3 (transición a), y desde ahí la molécula se relaja rápidamente a un nivel inferior metaestable E_2 mediante una transición no radiativa (transición b). Para conseguir que los átomos se acumulen en E_2 y generar así la inversión, es necesario que la transición de E_3 a E_2 sea rápida y que el bombeo sea intenso para conseguir el máximo de transiciones entre E_1 y E_3 . Por último, se da la transición láser al nivel E_1 (transición c).

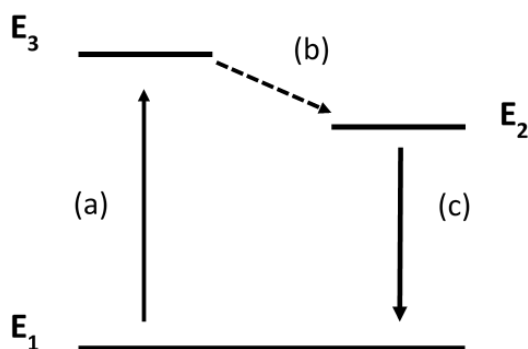
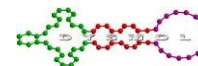


Figura 4.4: Sistema con 3 niveles energéticos.

En un sistema de 4 niveles (Figura 4.5) se requiere menos intensidad de bombeo. La luz excita los átomos del estado fundamental E_1 a uno excitado E_4 (transición a), y desde ahí la molécula se relaja rápidamente a un nivel inferior E_3 mediante una transición no radiativa (transición b). Por último, se da la transición láser a un nivel excitado del estado fundamental E_2 (transición c), seguida de una relajación no radiativa (transición d). Los niveles energéticos de las moléculas orgánicas semiconductoras



permiten que estas se comporten como un sistema de 4 niveles, por ello estas moléculas son buenas candidatas para su aplicación en láseres. Esto también explica por qué la emisión se da a longitudes de ondas mayores que la absorción.¹⁶⁴

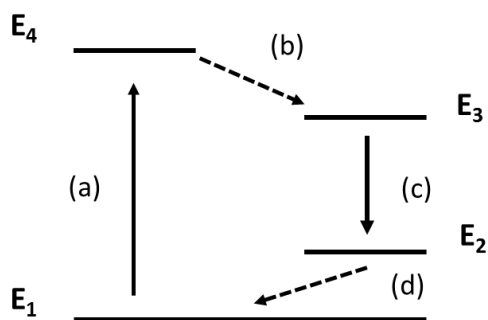


Figura 4.5: Sistema con 4 niveles energéticos.

El bombeo del medio activo se puede llevar a cabo de diversas formas, siendo los más conocidos el bombeo óptico y el bombeo eléctrico.¹⁶⁵ El más utilizado en medios sólidos y de colorantes es el óptico y consiste en irradiarlos con un haz de luz intenso o con otro láser para así conseguir la inversión de la población anteriormente comentada.

1.2. Cavidad resonante

El segundo elemento fundamental de los láseres es la cavidad resonante. Ésta se encarga de hacer que la luz amplificada atraviese el medio activo una y otra vez, para aumentar la ganancia y crear una luz intensa y coherente dentro del láser. La necesidad de esta cavidad se debe a que la mayor parte de los medios activos tienen niveles de amplificación muy bajos, necesitando que la radiación atraviese el medio repetidamente para conseguir niveles de potencia aceptables. En los dispositivos más simples esta cavidad consiste sencillamente en dos espejos con un medio activo entre ellos. (Figura 4.6 a). Uno de los espejos refleja la luz al 100%, mientras que el otro transmite parcialmente cuando se llega al umbral de ganancia (la amplificación del haz de luz supera las pérdidas del recorrido de ida y vuelta).

Otra estructura convencional es el resonador en forma de anillo, que está compuesto por tres o más espejos por los que rebota el haz de luz. (Figura 4.6 b).

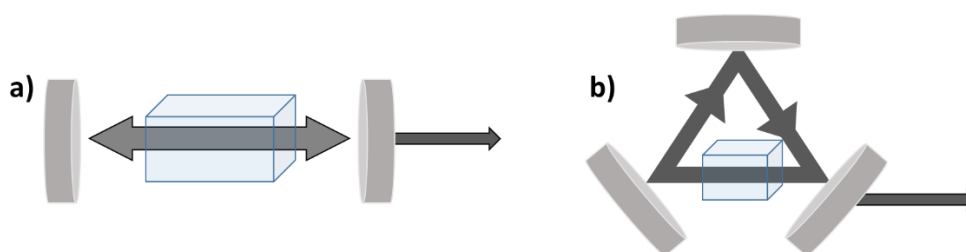
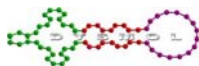


Figura 4.6: Cavidades resonantes clásicas.

¹⁶⁴ Samuel, I. D. W.; Turnbull, G. A. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 1272

¹⁶⁵ Grivas, C.; Pollnau, M. *Laser Photonics Rev.* **2012**, *6*, 419



Existen variantes de estas dos formas que, aunque su principal función sea la de hacer rebotar la luz por el medio activo, generalmente se utilizan para cambiar las propiedades del láser como, por ejemplo, seleccionar la longitud de onda emitida o controlar la polarización.¹⁶⁶

Unos ejemplos de esas cavidades son los mostrados en la figura 4.7. En la microcavidad (a) el medio activo está depositado en forma de película sobre los espejos resonadores. Las estructuras de microesfera (b) o microanillo alrededor de una fibra óptica (e) ofrecen un procesamiento novedoso y sencillo para compuestos orgánicos que era imposible de conseguir con inorgánicos. Otras estructuras claves en cavidades resonantes orgánicas son los resonadores difractivos, c y d, (DFB); la ventaja que presentan es que estos no necesitan otro espejo reflector, o que los bordes del medio estén definidos, para obtener buenos rendimientos.

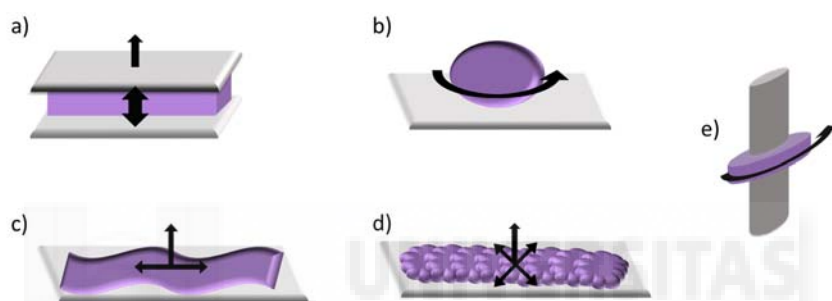


Figura 4.7: Ejemplos de cavidades resonantes.

Estas variantes se aplican en los láseres orgánicos que, generalmente, presentan rangos de absorción anchos y se suelen aplicar elementos dispersantes como rejillas difractivas que permiten estrechar las bandas de emisión.¹⁶⁷

Estas cavidades presentan el inconveniente de que la distancia recorrida por la luz en cada paso es pequeña, por lo que el umbral de emisión láser es alto, incluso si los espejos son muy reflectantes. En cambio, las estructuras basadas en guías de ondas (Figura 4.8) presentan la ventaja de que la luz viaja a lo largo de mayores distancias en cada trayecto.¹⁶⁸

En los últimos años se ha desarrollado más este otro tipo de estructura en los estudios de sistemas láser debido a su potencial en fotónica,¹⁶⁹ su versatilidad y su bajo coste.¹⁷⁰

¹⁶⁶a) Siegman, A. E. *Lasers*; University Science Books: Sausalito, CA, 1986; b) Svelto, O. *Principles of Lasers*, 4th ed.; Plenum Press: New York, 1998

¹⁶⁷ Schafer, F. P. *Dye Lasers*, 3rd ed.; Springer-Verlag: Berlin, 1990

¹⁶⁸ McGhee, M. D.; Heeger, A. *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 1655

¹⁶⁹ Calzado, E. M.; Boj, P. G.; Díaz-García, M. A. *Int. J. Mol. Sci.* **2010**, *11*, 2546

¹⁷⁰ a) Cerdán, L.; Costela, A.; García-Moreno, I.; García, O.; Sastre, R. *Opt. Express* **2010**, *18*, 10247; b) Djiango, M.; Kobayashi, T.; Blau, W. J.; Cai, B.; Komatsu, K.; Kaino, T. *Appl. Phys. Lett.* **2008**, *92*, 083306

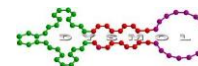


Figura 4.8: Estructura de una guía de ondas.

Una buena estrategia para la fabricación de un láser orgánico con un medio activo sólido, es la de incorporar el compuesto orgánico en un polímero como el poli(metacrilato de metilo) (PMMA) o el poliestireno (PS).¹⁷¹ Además, esto favorece el poder depositarlo en diferentes tipos de sustratos.

A pesar de que las PDI han demostrado tener emisión láser eficiente, han sido poco estudiadas. Los compuestos orgánicos más utilizados en bibliografía son los derivados de xanteno y dipirrometano.^{171b}

1.3. Emisión amplificada sin cavidad resonante: emisión espontánea amplificada (ASE)

En algunas ocasiones, solo con el hecho de que la luz viaje por el medio activo es posible obtener ganancia sin necesidad de usar una cavidad resonante. A esto se lo conoce por emisión espontánea amplificada (ASE), y se da cuando el haz de luz viaja por el medio amplificador y al final obtenemos luz amplificada con propiedades intermedias entre emisión láser coherente e incoherente.

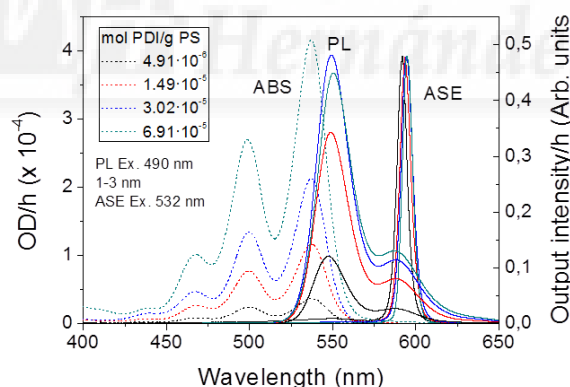
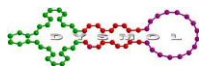


Figura 4.9: Espectros de absorbancia (ABS), fotoluminiscencia (PL) y emisión ASE de una PDI.

Se pueden preparar sistemas para medir ASE depositando películas que conformen una guía de ondas y excitándolas ópticamente. Si la luz de bombeo es suficientemente intensa para generar ganancia, el número de fotones emitidos aumenta exponencialmente debido a la emisión estimulada. A partir de ahí, se observa un estrechamiento del espectro del haz emitido y un aumento de su intensidad (Figura 4.9).

¹⁷¹ a) Morales-Vidala, M.; Boj, P. G.; Quintana, J. A.; Villalvilla, J. M.; Retolaza, A.; Merino, S.; Díaz-García, M. A. *Sens. Actuators, B* **2015**, *220*, 1368; b) Cerdán, L.; Costela, A.; Durán-Sampedro, G.; García-Moreno, I.; Calle, M.; Juan-y-Seva, M.; de Abajo, J.; Turnbull, G. A. *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 8938



Estos sistemas poseen propiedades de emisión láser, pero la emisión obtenida tiene propiedades intermedias a la emisión láser ya que no existe una cavidad resonante.

Medir la ASE, y así determinar la ganancia de un medio, sirve para evaluar el material para su futura aplicación en láseres.

1.4. Láseres con materiales orgánicos

Los compuestos orgánicos en estado sólido son muy atractivos para su aplicación en láseres debido a su compatibilidad con diferentes materiales, fácil procesado y a que sus propiedades ópticas y electrónicas pueden ser fácilmente modulables por ingeniería molecular. Los rangos de absorción y de fluorescencia pueden modificarse fácilmente mediante optimización de los sustituyentes para así obtener emisión a lo largo de todo el espectro visible. Además, absorben luz intensamente en el visible y presentan altos niveles de emisión estimulada condicionada por esta absorbancia.

Para este tipo de dispositivo es deseable que los colorantes emitan de forma eficiente. Por ello es necesario conocer el rendimiento cuántico de fluorescencia(Φ), que define el número de fotones emitidos respecto al número de fotones absorbidos.¹⁷²

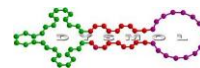
Los últimos avances en el diseño de medios activos y las nuevas arquitecturas de resonadores se traducen en el incremento de la estabilidad y del umbral energético y, a su vez, aumentan el interés y el campo de aplicación de dichos dispositivos.

Como ya hemos visto anteriormente, las PDI responden a estos requisitos y si, además, le sumamos el hecho de que se encuentran entre los materiales más fotoestables descritos en la literatura, se convierten en excelentes candidatas para su aplicación en láseres orgánicos. La necesidad de desarrollar medios activos en fase sólida para poder integrarlos en diferentes dispositivos ha aumentado, y los polímeros dopados con PDI pueden ser depositados directamente sobre los materiales mediante nanoimpresión, ya que aguantan altas temperaturas.¹⁷³ Si además tenemos en cuenta que recientemente se han descrito PDI fluorescentes en estado sólido,¹⁷⁴ queda justificado el especial interés de investigar con dichos compuestos como material activo en estos dispositivos.

¹⁷² Xia, R. D.; Heliotis, G.; Bradley, D. D. C. *Appl. Phys. Lett.* **2003**, *82*, 3599

¹⁷³ Ramírez, M. G.; Boj, P. G.; Navarro-Fuster, V.; Vragovic, I.; Villalvilla, J. M.; Alonso, I.; Trabadelo, V.; Merino, S.; Díaz-García, M. A. *Opt. Express* **2011**, *19*, 22443

¹⁷⁴ Lin, M.-J.; Jiménez, A.; Burschka, C.; Würthner, F. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 12050



2. Antecedentes

Inicialmente los láseres con PDI como medio activo se preparaban en disolución para que el colorante se dispersase, para prevenir la degradación y para que no formasen agregados que redujesen la fotoluminiscencia. Para ello, se necesitaba que estos fueran muy solubles en los disolventes usados, por lo que la elección de la funcionalización de las PDI era fundamental.

Uno de los primeros estudios fue realizado por H. Langhals en 1989.¹⁷⁵ En él, se centró en medir las propiedades láser de dos PDI con diferentes cadenas alifáticas en las imidas y sin sustituir en el núcleo aromático (Figura 4.10). Optimizaron las concentraciones ideales en disolución con las que obtener los mejores rendimientos energéticos y también hicieron estudios de fotoestabilidad de las PDI, llegando estas a ser estables durante varias horas en las condiciones de funcionamiento del láser.

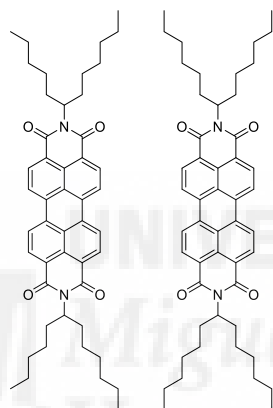


Figura 4.10: PDI estudiadas por H. Langhals.

Los estudios más recientes consisten en incorporar PDI en diferentes matrices seleccionadas para impedir la fotoxidación térmica o química del material y así estudiar su ASE. Un ejemplo de ello es el estudio realizado con las PDI *orange* y *red*, que fueron incorporadas en diferentes polímeros (Figura 4.11).

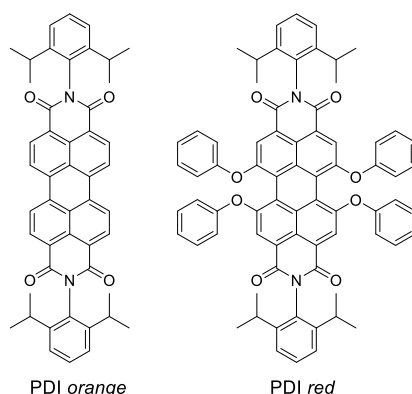


Figura 4.11: Estructuras PDI *orange* y PDI *red*.

¹⁷⁵ Löhmansröben, H. G.; Langhals, H. *Appl. Phys. B* **1989**, *48*, 449

Además de obtener altas ganancias, quedó demostrada la alta eficiencia y la fotoestabilidad de estos compuestos, incluso en una cavidad resonante no optimizada. La fotoestabilidad aumenta cuando se reduce la permeabilidad al oxígeno y el PMMA demostró ser mejor candidato para incorporar las PDI que el PS. Una vez depositada la guía de ondas en un resonador de tipo DFB, se consiguió obtener un incremento de hasta un 80% en emisión láser para la PDI *orange* (PO), a pesar de no haber optimizado la fabricación del dispositivo.^{171b}

Cuando se comparan la PO y la *N,N'*-di-(1-hexilheptil)PDI (PDI-C6), los resultados obtenidos con PO son notablemente mejores, seguramente debido a que, gracias a los grupos 2,6-diisopropilfenil de las imidas, los núcleos aromáticos de las PDI vecinas están más separados entre sí y, por lo tanto, hay una menor interacción entre ellas (Figura 4.12). La reducción de esta interacción resulta en la mejora de la fotoluminiscencia y en un umbral ASE menor que para PDI-C6. Esto también permite aumentar la concentración de material activo en la matriz, ya que las agregaciones que inhiben la fluorescencia se dan a concentraciones más altas para PO que para PDI-C6.

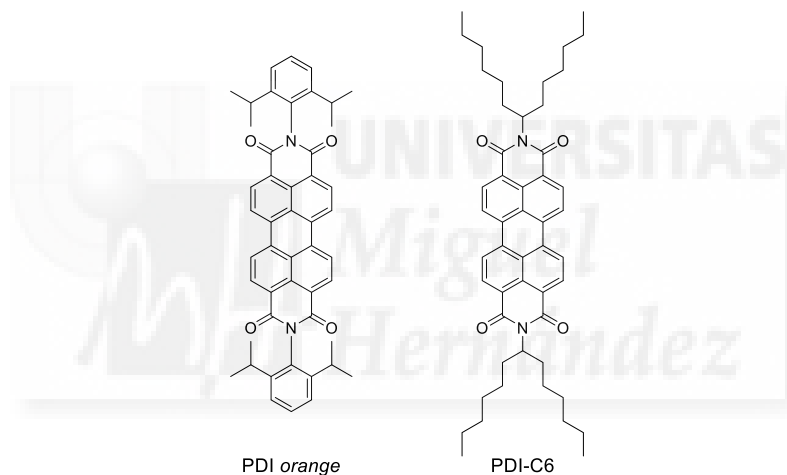
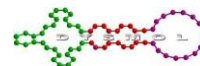


Figura 4.12: Estructuras de PDI *orange* y PDI-C6.

En este caso, la mejor matriz para incorporar estos materiales resultó ser el PS en comparación con el PMMA, obteniendo mejores resultados en fotoestabilidad y menores umbrales de excitación. Teniendo en cuenta que el PS es más permeable al oxígeno que el PMMA, hay que descartar que la fotooxidación sea la principal causa de degradación de estos materiales.¹⁷⁶

Como ya hemos dicho anteriormente, las PDI sin sustituir en la bahía presentan absorbancias y emisiones muy similares, independientemente de los sustituyentes que tengan en la imidas, debido a los nodos presentes en ellas. Por ello, cuando embebemos una de estas PDI en una matriz sólida y medimos su ASE, ésta siempre aparece alrededor de los 579 nm.¹⁷⁶ En consecuencia, se empezó a estudiar la ASE de PDI con sustituyentes en las bahía pero, debido a la torsión del núcleo aromático que estos provocaban, no se

¹⁷⁶ Ramírez, M. G.; Morales-Vidal, M.; Navarro-Fuster, V.; Boj, P. G.; Quintana, J. A.; Villalvilla, J. M.; Retolaza, A.; Merino, S.; Díaz-García, M. A. *J. Mater. Chem. C* **2013**, *1*, 1182



obtuvieron buenos resultados.¹⁷⁷ No fue hasta 2012 cuando se describió la 1,7-bis(difenilfenoxi)PDI¹⁷⁴ (Figura 4.13), que mantenía la planaridad del núcleo aromático y presentaba altos rendimientos cuánticos tanto en disolución como en estado sólido, que se volvieron a presentar mejores expectativas.

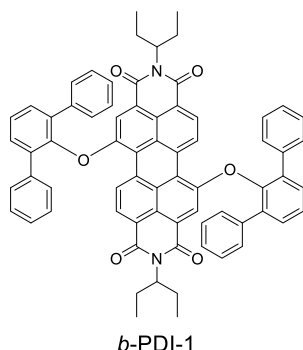


Figura 4.13: Estructura *b*-PDI-1.

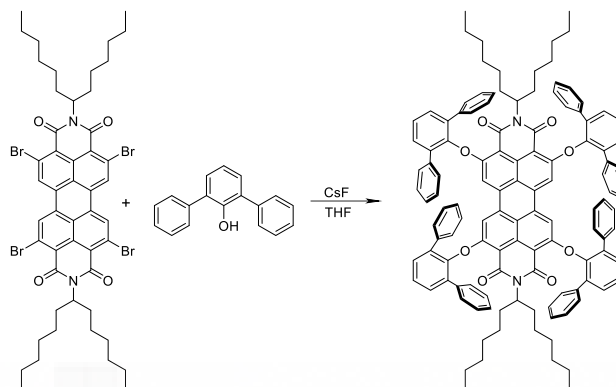
Nuestro grupo, en colaboración con el de M. A. Díaz, de la Universidad de Alicante, realizó un estudio sobre este compuesto en el que se obtuvo emisión ASE a más de 600 nm y a diferentes concentraciones. Gracias a que los sustituyentes de la PDI reducen las interacciones π - π y, por tanto, la formación de agregados, se pudieron utilizar concentraciones hasta 40 veces superiores que en otros estudios sobre PDI sin sustituyentes en las bahías, y así obtener mejores eficiencias en fotoluminiscencia y ASE. Este aumento de la concentración también permitió disminuir el umbral de excitación y trabajar en un mayor rango de longitudes de onda, quedando demostrada la valía de estos derivados para este tipo de dispositivos, siempre y cuando se realice un buen diseño de la molécula.¹⁷⁸

¹⁷⁷ a) Calzado, E. M.; Villalvilla, J. M.; Boj, P. G.; Quintana, J. A.; Gómez, R.; Segura, J. L.; Díaz-García, M. A. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 13595; b) Díaz-García, M. A.; Calzado, E. M.; Villalvilla, J. M.; Boj, P. G.; Quintana, J. A.; Céspedes-Guirao, F. J.; Fernández-Lázaro, F.; Sastre-Santos, A. *Synth. Met.* **2009**, *159*, 2293

¹⁷⁸ Ramírez, M. G.; Pla, S.; Boj, P. G.; Villalvilla, J. M.; Quintana, J. A.; Díaz-García, M. A.; Fernández-Lázaro, F.; Sastre-Santos, Á. *Adv. Opt. Mater.* **2013**, *1*, 933

3. Objetivos

Siguiendo las premisas vistas en los antecedentes de este capítulo sobre la importancia del diseño de la estructura de la PDI, se sintetizará y caracterizará una PDI con grupos difenilfenoxilo en las posiciones orto. La inserción de estos grupos voluminosos en estas posiciones provoca el suficiente impedimento estérico como para minimizar los efectos de agregación de las moléculas. Además, este tipo de funcionalización hace que se conserve la planaridad del núcleo aromático. La síntesis se llevará a cabo siguiendo el método descrito en el capítulo 2, artículo 3 (Esquema 4.1).



Esquema 4.1: Síntesis de la PDI objetivo.

En colaboración con el grupo de investigación de Juan P. Martínez Pastor, de la Universidad de Valencia, se realizará un estudio comparativo sobre las propiedades láser del compuesto y de otra PDI sin sustituyentes (Figura 4.14).

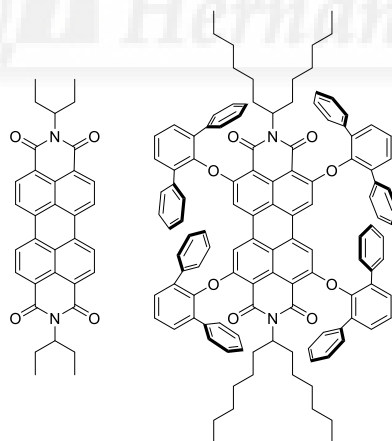
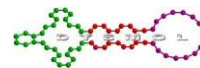


Figura 4.14: Estructuras de las PDI estudiadas.

El medio activo del láser que se estudiará en este trabajo consistirá en una combinación de capas activas y pasivas en conformación de guía de ondas. Este método ha demostrado ser válido para optimizar la eficiencia en perovskitas¹⁷⁹ y puntos cuánticos (QD) coloidales.¹⁸⁰

¹⁷⁹ Grivas, C. *Prog. Quantum Electron.* **2011**, 35, 159

¹⁸⁰ Suárez, I.; Larrue, A.; Rodríguez-Cantó, P. J.; Almuneau, G.; Abargues, R.; Chirvony, V. S.; Martínez-Pastor, J. P. *Opt. Lett.* **2014**, 39, 4962



4. Discusión y Resultados

4.1. Artículo 4: “Efficient Optical Amplification in a Sandwich-Type Active-Passive Polymer Waveguide Containing Perylenediimides” *ACS Photonics* **2017**, 4, 114



Efficient Optical Amplification in a Sandwich-Type Active-Passive Polymer Waveguide Containing Perylenediimides

Mattia Signoretto,[†] Nathalie Zink-Lorre,[‡] Isaac Suárez,^{*,†} Enrique Font-Sanchis,[‡] Ángela Sastre-Santos,[‡] Vladimir S. Chirvony,[†] Fernando Fernández-Lázaro,^{*,‡} and Juan P. Martínez-Pastor[†]

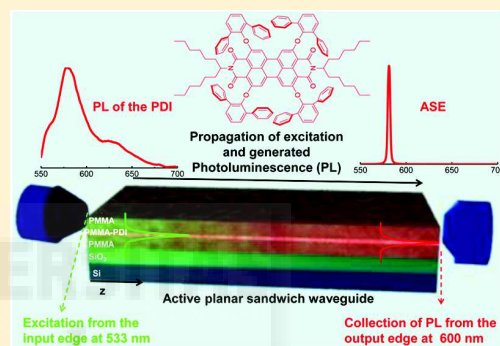
[†]UMDO, Instituto de Ciencia de los Materiales, Universidad de Valencia, Valencia 46071, Spain

[‡]Área de Química Orgánica, Instituto de Bioingeniería, Universidad Miguel Hernández de Elche, Avda. de la Universidad s/n, Elche 03202, Spain

Supporting Information

ABSTRACT: Polymer waveguides doped with luminescent materials serve as a suitable flexible platform for active elements (lasers and amplifiers) in on-chip optical circuits. However, at present, the best parameters (lowest thresholds) achieved with these devices are obtained with the use of the stripe excitation technique in the framework of which external illumination of an active material along the whole length of the waveguide is realized that is not convenient for the waveguide on-chip integration and requires high peak energies due to the large excitation area. In the present work, an elegant method is proposed to overcome this obstacle and provide efficient active material pumping along the whole waveguide length with use of on-chip integration compatible edge-type excitation light injection. This novel type of planar active-passive polymer waveguides includes a thin (50–100 nm) active layer of poly(methyl methacrylate) (PMMA), which is heavily doped with highly luminescent perylenediimide (PDI) molecules, sandwiched between two cladding (passive) PMMA layers. This structure efficiently exploits the excellent light-emitting properties of PDIs with a confinement of both the excitation beam and the photoluminescence in the active PMMA–PDI film. In this way, the absence of losses in the PMMA claddings guarantees the propagation of the pump beam along the whole length of the structure (≈ 1 mm) in order to provide the required excitation to obtain stimulated emission. Geometrical parameters are optimized to demonstrate the amplified spontaneous emission with a threshold as low as $0.9 \mu\text{J}$ and a line width as narrow as 2 nm.

KEYWORDS: perylenediimide, ASE, amplifier, waveguide, PMMA



The incorporation of active materials processed in solution (luminescent organic molecules,^{1–3} colloidal quantum dots,⁴ colloidal quantum wells (nanoplatelets),⁵ organic–inorganic semiconducting perovskites,⁶ etc.) into optical waveguides provides a suitable platform for on-chip integration of amplifiers and lasers and an efficient geometry to inject/extract light into/from the waveguides. The most common approach in this way is to develop a planar film of a high enough concentration of the active material to overcome the stimulated emission threshold. The main problem of application of this geometry in integrated optical circuits is the method of pumping the active material. Indeed, the method of excitation usually consists of the stripe excitation technique,^{7,8} in the framework of which an excitation beam has the shape of a strip on the planar waveguide surface and allows a uniform illumination of an active material along the whole length of the waveguide. However, this pumping geometry is not convenient for the waveguide on-chip integration (the excitation and emission beams propagate orthogonally), and besides, such pumping conditions usually require high peak energies to reach the amplified spontaneous emission (ASE) threshold due to the large excitation area

($\sim 100 \mu\text{m} \times 1 \text{mm}$).^{7,8} The development of a full compact device in which the pump beam is coupled inside and propagates along the waveguide structure,^{9,10} in analogy to the erbium-doped optic fiber amplifiers, usually cannot be realized because the pump beam propagation length is usually restricted to a few microns due to the strong absorption efficiency of active compounds embedded into a waveguide.¹¹ Here we propose an elegant strategy to overcome this problem with the use of a suitable waveguide design based on the combination of active layers with passive polymer films.^{12,13} These structures allow a long distance propagation of the laser excitation beam together with an optimum generation of photoluminescence (PL). In addition, the technological feasibilities of polymers enable the deposition of the composite on several kinds of substrates or a posterior patterning by ultraviolet or e-beam techniques.¹³

Our active material consists of perylenediimides (PDIs).¹⁴ These organic compounds represent an outstanding choice

Received: September 5, 2016

Published: December 22, 2016

because they exhibit not only good emission properties and wavelength tunability, but also good thermal and optical stabilities and high electron mobility.¹⁵ In addition, optical and electronic properties of PDIs can be tailored by introducing the adequate substituents,^{14,15} resulting in a broad range of applications, such as solar cells,¹⁶ organic transistors,¹⁷ optical sensors,¹⁸ or solid state lasers.^{19–22} For this purpose, the strategies to incorporate the material into a (solid state) device include assembling the compounds in a J-aggregated structure¹⁹ or incorporating the PDIs in a polymer matrix, poly(methyl methacrylate) (PMMA)^{20,21} or polystyrene.²² The former strategy demonstrates hexagonal cavities with laser emission but requires a complicated design and technology to inject and extract light.²³ Incorporation of PDIs in polymers waveguides would provide a suitable platform of integration, but up to now, the studies have been limited to high doped thick films requiring surface excitation.^{20–22}

Our waveguide consists of a thin (50–100 nm) PMMA layer doped with highly luminescent organic PDIs sandwiched between two PMMA thin layers. The low losses in the claddings allowed the propagation of the excitation beam along lengths longer than 1 mm, providing a high generation of PL with small pump powers. As a result, we obtain an ASE threshold as low as 0.9 μJ with a line width at half-maximum as narrow as 2 nm working at room temperature and ambient operation by using a novel PDI with bulky substituents in the ortho positions. To the best of our knowledge, this is the narrowest line width obtained up to now with PDI compounds without the aid of an optical resonator.^{19–22} In addition, the proposed geometry has improved the stability of the emitting material up to 10^5 laser shoots, a 100-fold enhancement compared to previous reports on PDI composites.^{14–16} Indeed, the optical pumping beam was produced by means of a nanosecond Q-switched pulsed laser at a moderated repetition rate of 100 Hz, a further improvement as compared to previous works using very low repetition rates (1–20 Hz) to reach stimulated emission in organic compounds.²⁴ These results pave the road for developing the next generation of low threshold active photonic devices based on organic materials.²⁵ Potential applications of optical sources based on organic compounds include sensors²⁶ or visible light communications, an emerging field for short-distance communications based on plastic optical fibers.²⁷

■ SYNTHESIS AND FABRICATION OF THE COMPOSITE

The chemical structures of the two different PDIs studied in the present work are illustrated in Figure 1. PDI-1 presents four diphenylphenoxy substituents in the 2, 5, 8, and 11 positions, so-called ortho positions, and PDI-2 does not present any substituent either in the ortho or bay positions. PDI-1 has been synthesized for the first time, by using the methodology previously described by our group,²⁸ from 2,5,8,11-tetrabromoperylene-3,4:9,10-tetracarboxydiimide in the presence of 2,6-diphenylphenol, CsF, and 18-crown-6 (Scheme 1; see SI for the synthetic methodology and characterization). PDI-2 was prepared following the procedure previously described in the literature.²⁰

Once the PDI compounds are properly prepared, PMMA composites were fabricated by dispersing the organic compound into the polymer with a concentration of 5% wt by mixing toluene solutions of PDI and PMMA (see

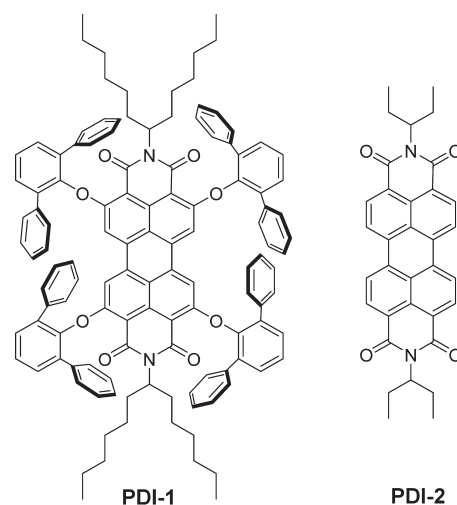


Figure 1. Chemical structure of the PDIs used in the present study.

Experimental Methods). The main photophysical properties of the PDIs used in this study are summarized in Table 1.

The absorption and PL spectra of PDI-1 and PDI-2 in toluene solution show the characteristic vibronic structure of PDIs^{20–22} (see Figure 2, solid blue and red lines, respectively). The absorption spectrum of PDI-1 (10^{-5} M, solid blue line in Figure 2a) exhibits four peaks at 535, 498, 464, and 421 nm, corresponding to the 0–0, 0–1, 0–2, and 0–3 transitions, while PL (solid red line in Figure 1a) shows close to the mirror-reflection spectrum with peaks at 545, 590, and 641 nm (see section S2 in the Supporting Information for the Gaussian deconvolution of the PL spectrum), thus, indicating that PDI-1 is in a nonaggregated form. PDI-2 presents three absorption peaks at 457, 488, and 525 nm (1×10^{-5} M, solid blue line in Figure 2b), while the PL transitions are red-shifted at 542, 578, and 612 nm. Therefore, both compounds present similar absorption and PL spectra under low concentrated solutions. In addition, both PDI solutions exhibit similar recombination times (5.6–5.9 ns) with no influence on excitation fluence (0.3–30 μJ).

On the other contrary, the choice of the substituents plays an important role in the aggregation of PDIs in the polymer dispersions. In the PMMA–PDI-1 composite, the substituents do not alter the optical properties of the compound.²⁸ Indeed, although the absorption spectra experience a 10 nm blue shift (see blue dashed line in Figure 2a), its shape is not significantly modified, indicating the absence of aggregation in the film. In addition, the broader PL spectrum (see red dashed line in Figure 3a) shows the activation of new vibrational modes in the solid-state composite (see Figure S6b of the Supporting Information). However, the absorption and PL transitions in the PMMA–PDI-2 film (see blue and red dashed lines in Figure 2b) demonstrate different behaviors. Although both absorption and PL spectra does not show any shift when compared to the toluene solution, they are clearly broader, with an increase in the intensity of the 0–1 transitions. This is due to the fact that the absence of substituents in these derivatives could lead to the formation of H-aggregates through π – π stacking when a high concentration of PDI is incorporated in the film.^{14,29}

Scheme 1. Synthesis of PDI-1

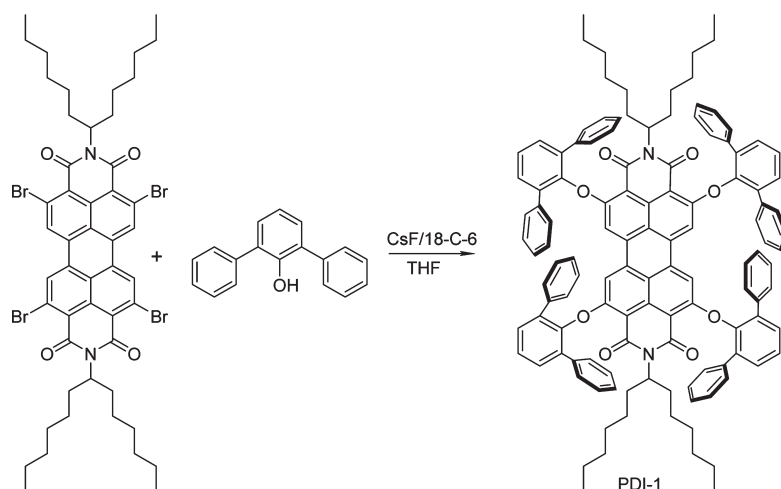


Table 1. Photophysical Properties of the PDI Compounds Used in This Work

PDI	solution (toluene)			
	λ_{abs} (nm)	λ_{PL} (nm)	τ (ns)	QY (%)
PDI-1	464	546	5.6	95
	498	590		
	535	642		
PDI-2	457	542	5.9	92
	488	578		
	525	622		

RESULTS AND DISCUSSION

Design of the Waveguide. A thin PMMA–PDI film (50–200 nm) sandwiched between two PMMA layers (each one about 650 nm of thickness) has been deposited by spin-coating on a SiO₂/Si substrate (2 μm of SiO₂), as it is schematically illustrated in Figure 3a. Such a waveguide structure demonstrated an optimum generation of PL when it was previously applied to a PMMA composite film containing colloidal QDs as active medium.¹³ The absence of losses in the claddings allows the propagation of the pump beam coupled at the input face of the structure, and the high confinement of the electric field at the fundamental optical mode within the active layer (see red solid line in Figure 3b) improves the generation

of PL measured at the output edge of the waveguide (see Figure 3a). Therefore, the structure proposed here allows an efficient excitation of the highly concentrated PMMA–PDI (5%) composite along the whole length of the waveguide (1–3 mm). At this doping concentration, the composite layer can provide a maximum gain as high as 2000 cm^{-1} , as estimated for the excitation wavelength at 533 nm, being the emission cross section $\approx 10^{-16}$ cm^2 and the concentration of PDI per unit volume $\approx 2 \times 10^{-19}$ cm^{-3} .³⁰ Moreover, the high concentration of the PMMA–PDI composite layer sandwiched by PMMA claddings not only enhances the generation of PL, but also improves the excitation of the PDI molecules by a local increase of the refractive index by 8% (see section S3 in Supporting Information). Under these conditions, the structure presents two propagating modes in each polarization at 533 (pump beam) and 580 nm (the wavelength of the 0–1 transition), as it has been deduced with a transfer matrix algorithm.³¹ The fundamental TE₀ mode (similar distributions can be found for TM) is highly confined in the active PMMA–PDI layer (solid red line in Figure 3b) and the second mode, TE₁ (dashed red line in Figure 3b), is close to the cutoff and is highly delocalized in the SiO₂ region. As a consequence, the active material is efficiently pumped (at 533 nm) by the TE₀ mode, while the TE₁ reduces the losses of the excitation beam down to 6.3 cm^{-1} (169 cm^{-1} for the TE₀ mode), as estimated from the transfer

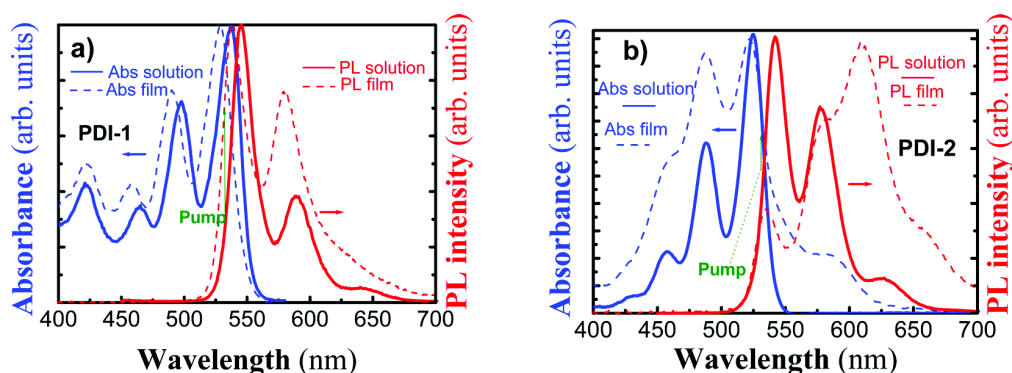


Figure 2. Absorption (blue line and left axis) at 10^{-5} M and photoluminescence (red line and right axis) spectra of the PDIs in toluene solution (solid line) and in PMMA film (dashed line): (a) PDI-1; (b) PDI-2.

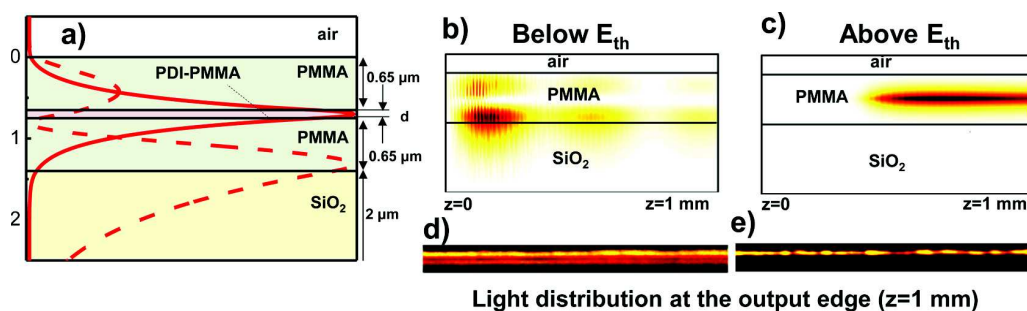


Figure 3. (a) S_z distribution of the TE_0 (red solid line) and TE_1 (red dashed line) modes calculated at 580 nm (modes at 533 nm present similar distribution). (b, c) Simulations of the waveguided PL along the length of the waveguide (z) pumped below (b) and above (c) ASE threshold; in the first case, both modes are excited, whereas in the second, only the fundamental mode is amplified because it overlaps with the active medium. (d, e) Light distribution measured at the output edge of the waveguide below (d) and above (e) the ASE threshold; in the first case, both TE_0 and TE_1 are observed, whereas only the fundamental mode is present in the second case, as in the simulation (d, e).

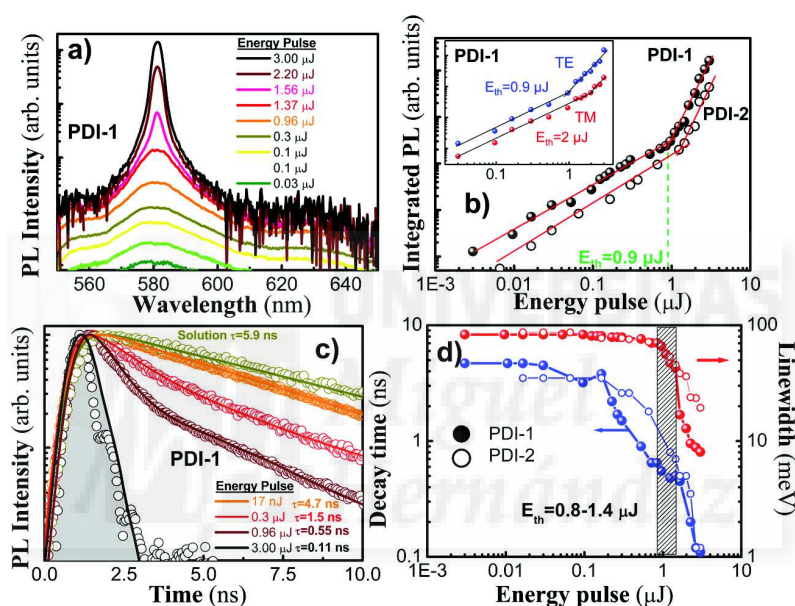


Figure 4. (a) PL spectra for different pump fluencies at the output of a waveguide containing PMMA–PDI-1 composite 100 nm thick sandwiched between 650 nm thick PMMA cladding layers on the top and the bottom of the nanocomposite. (b) Integrated PL of the 0–1 transition as a function of the pump fluence for PDI-1 (solid circles) and PDI-2 (hollow circles). The evolution for TE (blue symbols) and TM (red symbols) is shown in the inset for PDI-1. (c) TRPL spectra (open symbols) for PDI-1 under different laser pump fluencies and exponential fitting curves (continuous lines); gray shaded area corresponds to the temporal system response. (d) Fastest decay time (blue symbols and guide for the eyes) and line width (red symbols and guide for the eyes) as a function of the laser excitation fluence for PDI-1 (solid symbols) and PDI-2 (hollow symbols) compounds.

matrix algorithm. In addition, at the PL wavelength (580 nm), the high confinement factor (Γ) of the TE_0 within the active region ($\Gamma = 26\%$) improves the generation of PL, while the TE_1 has a negligible effect on the amplification because of the poor overlap with the active region.³² Indeed, BPM simulations, based on a model developed elsewhere,^{11–13} revealed that under low laser pumping both modes are excited in the waveguide (Figure 3c), while the TE_0 dominates under high excitation fluencies (Figure 3d). CCD micrographs registered at the output edge of the waveguide containing PDI-1 compound corroborate these simulations: two waveguided PL lines corresponding to the fundamental and first order modes (Figure 3e) are observed at the output face under low laser pumping conditions, while only one line is visible for high excitation fluencies corresponding to the fundamental mode (Figure 3f). At the excitation wavelength (533 nm) BPM

simulations predict the propagation of the TE_0 and TE_1 modes deduced by the transfer matrix method, and at $z = 1$ mm, the calculations reveal a reduction of the signal at $z = 0$ of about 2.7%.

ASE Demonstration. The PDI-1 waveguide exhibits ASE under sufficiently high laser pumping fluence by end fire coupling, as shown in Figure 4a for a structure containing a 100 nm PMMA–PDI-1 layer. Above a certain laser pumping threshold (E_{th}), the intensity of PL collected at the output of the waveguide grows superlinearly with the excitation power and the spectrum collapse into a narrow peak located at the maximum of the 0–1 vibronic transition, being both observations clear signatures of optical gain. Such a generation of inverted population on the 0–1 state is common in organic compounds,^{19–22} because this transition corresponds to the excited state of the four-level scheme. Due to this fact, a large

Stokes shift of the PL spectrum is observed relative to the absorption spectra that prevents self-absorption losses.²⁰ Therefore, the integrated intensity of the 0–1 state PL (I_0) as a function of the laser pump fluence (I_p) clearly exhibits a threshold between the spontaneous and stimulated emission behaviors, as observed in the log–log plot of Figure 4b for waveguides containing the two PDIs described in Table 2. For

Table 2. ASE Properties of the PDI Compounds Used in This Work

PDI	waveguide			
	$\alpha_{533\text{nm}}$ (cm^{-1})	λ_{ASE} (nm)	E_{th} (μJ)	$\Delta\lambda$ (nm)
PDI-1	2000	580	0.9	2.5
PDI-2	2000	576	1.2	4.7

low laser pump fluencies, the PL intensity can be approximated by a linear law ($I_{0-1} \propto I_p$), while above E_{th} , we measure a superlinear increase, $I_{0-1} \propto I_p^{3.5}$, which is attributed to the ASE behavior. Following the approximation developed in ref 11, a gain of around 9 dB at the output edge of the waveguide (≈ 1 mm) is deduced. This gain corresponds to an average modal gain along the 2 mm length of the structure of 20.6 cm^{-1} and a material gain (modal gain divided by the confinement factor) of 80 cm^{-1} . The reduction of the material gain as compared to the maximum calculated in the previous section (2000 cm^{-1}) is due to the attenuation of the pump beam along the structure and the gain saturation effects.¹¹ The value of E_{th} is observed at around 0.9 and 1.2 μJ for waveguides containing PDI-1 and PDI-2 derivatives, respectively (see Table 2). Here the laser pumping energies inside the waveguide are estimated by assuming $\approx 1\%$ for the coupling efficiency of the laser pumping beam, at the input face and taking into account the overlap of the laser profile with the TE_0 mode (Figure 3b).¹¹ The lowest ASE threshold is found for the PDI-1 system, probably due to the absence of aggregation effects and hence its better emission efficiency, as compared to the case of PDI-2, where H-aggregates in the PMMA matrix were possibly formed as above-mentioned.^{14,29} In this sense, although both compounds present similar QY in both solution (see Table 1) and film, PMMA–PDI-1 composite results for a better active purposes.

The laser pumping thresholds reported in Table 2 and Figure 4b correspond to PL signal traveling in TE polarization (see blue symbols in the inset of Figure 4b), because this particular geometry enhances the emission in the plane. Indeed, waveguided PL signal measured under TM polarization (red

symbols in the inset of Figure 4b) was 1 order of magnitude smaller than under TE and consequently exhibits a higher E_{th} ($\approx 2 \mu\text{J}$).

TRPL measurements (symbols in Figure 4c) at the output face of the waveguide are consistent with the discussed spontaneous/ASE transition above E_{th} . When the structure is pumped below E_{th} , the TRPL spectrum exhibits a single exponential decay (solid line), with a decay time $\tau \approx 5.9$ ns, close to that measured for the toluene solution (see Table 1). However, above E_{th} , the TRPL spectra need to be fitted with two exponentials, where the fast decay component corresponds to the stimulated emission of the 0–1 transition and decreases with the laser pump fluence down to the response of the system (gray area).¹⁹ Results plotted in Figure 4c correspond to the PDI-1 compound, but TRPL analysis for PDI-2 presents a similar behavior (see Supporting Information, S4). The evolution of τ with the laser pump fluence (red curves in Figure 4c) is the second signature of ASE production, with a sharp decrease of τ above E_{th} (shaded area in Figure 4c) for PDI-1 (filled symbols) and PDI-2 (empty symbols). Simultaneously to this decrease of τ with the laser pump fluence, a strong narrowing of the PL spectrum is observed above E_{th} (blue curves in Figure 4d). Here, the waveguides incorporating the PDI-1 compound presents the narrowest line width ($\Delta\lambda$) down to 8 meV (2.4 nm), in agreement with its slightly lower E_{th} . Again, such a narrow $\Delta\lambda$ corresponds to light traveling in TE polarization, while light propagating in TM shows a wider $\Delta\lambda$ (around 9.5 meV), see sections S4 and S5 of the Supporting Information. To the best of our knowledge, this is the narrowest $\Delta\lambda$ obtained with PDI compounds without the aid of an external resonator,^{20–22} and it is achieved due to the low propagation losses and high confinement of light in the active layer provided by the particular sandwich geometry of the fabricated optical waveguides.¹³

Optimization of Geometrical Parameters. Stimulated emission was not obtained if a too thick PMMA–PDI layer was used as the core of the waveguide, under similar pumping conditions described above (see the case of a $\approx 1 \mu\text{m}$ thick PMMA–PDI layer represented by dark yellow symbols in Figure 5a). This is because the propagation of the excitation in this second structure is limited to few microns due to the strong absorption of the compound (2000 cm^{-1} for PDI-1 embedded in PMMA at 5 wt %) together with the high concentrations needed for optical amplification (0.5–5%).^{20–22} In fact, in previous publications where the core of the waveguide consisted of a thick composite, surface optical pumping was

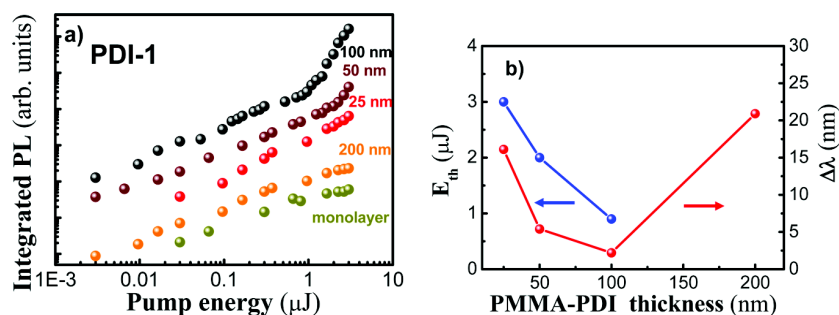


Figure 5. (a) Integrated PL of the 0–1 transition as a function of the laser pump fluence for different thicknesses of the PMMA–PDI-1 active layer. Black, brown, red, and orange colors refer to 100, 50, 25, and 200 nm thickness. Dark yellow show the results obtained with a PMMA–PDI monolayer waveguide, where no amplification was observed. (b) Energy threshold (blue and left axis) and line width (red and right axis) as a function of the thickness of the PMMA–PDI-1 intermediate layer.

required in order to provide a uniform excitation along the whole length of the waveguide, resulting in higher pump thresholds ($1.2\text{--}100\ \mu\text{J}$)^{20–22} and broader line widths (3.5–7 nm).³³ Indeed, as far as we know, there is only one publication where the concentration of PDI was properly optimized inside a polystyrene matrix leading to $E_{\text{th}} \approx 0.5\ \mu\text{J}$ ²² at the expense of an increase in the ASE line width.³³ By maintaining the same PDI concentration in PMMA, the thickness of the PMMA–PDI composite in our waveguide structures is thus a critical parameter to optimize the ASE conditions. In our waveguide structures, an intermediate layer of PMMA–PDI, 200 nm thick, seriously limits the propagation of the laser pumping beam and no ASE is observed (orange symbols in Figure 5a), exhibiting a production of waveguided PL light as low as a single monolayer of the composite (green symbols). If the layer is too thin (25 nm, red symbols), there are not enough molecules to overcome E_{th} , and ASE generation is observed for thicknesses in the range 50–100 nm (brown and black symbols, in Figure 5a). A PMMA–PDI layer 100 nm thick demonstrated the optimum ASE generation with the lowest E_{th} (0.9 μJ) and the narrowest line width (2.3 nm), as shown in Figure 5b.

Moreover, ASE is maintained over 2×10^4 and 6×10^3 laser shots for PMMA–PDI thicknesses of 50 and 100 nm, respectively (see Figure 6), while previous works on thicker

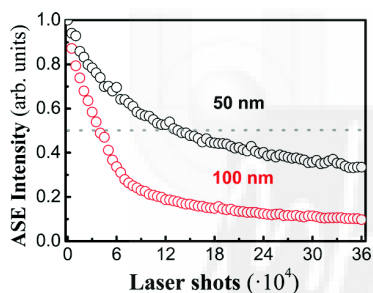


Figure 6. ASE intensity as a function of laser shots in waveguides containing 50 and 100 nm thick PMMA–PDI-2 layers.

PMMA–PDI composites reported poorer stability down to 10^3 laser shots. Indeed, stimulated emission was generated with a repetition rate of 100 Hz, rather than the 10–20 Hz usually needed for similar organic compounds.^{20–22,32,33} We suggest that this instability in ASE found in this kind of compound²⁰ is mainly due to their photochemical local bleaching. Indeed, usually there are photochemical reactions resulting in photo-induced modifications (usually oxidation) of organic molecules under air atmosphere conditions. Even if the reactions are of very low quantum yield, the bleaching effect will accumulate with the number of laser shots. Concerning the effect of the photostability decrease with the active layer thickness, we suggest that this effect may be due to the contribution of a temperature-dependent nonradiative deactivation channel: we believe that an increase of the sample temperature, which is evidently higher for the thicker (and more absorbing) layer, can activate additional nonradiative deactivation channels, which decrease amplification efficiency. Additional experiments are required to elucidate a mechanism of the observed effect, but following our preliminary observations, natural cooling of the thicker sample during a few hours partially restores the ASE efficiency.

CONCLUSIONS

In conclusion, we have proposed a new type of a polymer-based optically active planar waveguide providing unprecedented long-distance joint propagation of an excitation and PL beams. By properly optimizing the geometrical parameters it became possible to demonstrate the amplified spontaneous emission with a threshold as low as 0.9 μJ and a line width of 2.3 nm when highly luminescent and stable organic molecules such as PDIs are used as an active material. The device can be considered as a prototype of an efficient on-chip amplifier for optical integrated circuits, for example in visible light optical communications and disposable sensors.

EXPERIMENTAL METHODS

Synthesis. All chemicals were reagent grade, purchased from commercial sources, and used as received, unless otherwise specified. Column chromatography: SiO_2 (40–63 μm) TLC plates coated with SiO_2 60F254 were visualized by UV light. NMR spectra were measured with a Bruker AC 300. UV/vis spectra were recorded with a Helios Gamma spectrophotometer. Fluorescence spectra were recorded with a PerkinElmer LS 55 Luminescence Spectrometer. Mass spectra were obtained from a Bruker Microflex matrix-assisted laser desorption/ionization time-of-flight (MALDI-TOF).

Waveguide Fabrication. PMMA–PDI composites have been prepared by mixing PDI and PMMA solutions diluted in toluene with the appropriate proportion (5% wt of PDI in PMMA). Then, waveguides were fabricated by spin coating the PMMA (for cladding layers) and composite solutions on a SiO_2/Si substrate (2 μm SiO_2) supplied by CEMAT Silicon S.A. and baking the film at 80 and 150 $^\circ\text{C}$ for 2 min in both two-step baking temperatures. The thickness of the layers was controlled by the viscosity and speed of the spin coating machine. The sandwich waveguide structure was fabricated by a successive deposition of PMMA, PMMA–PDI, and PMMA layers.

Optical Experiments. Absorption experiments in the film and solution were carried out with a commercial Shimadzu UV-2501PC spectrophotometer (UV-visible range). The PL characterization of the PDI solutions was carried out by using a continuous wave laser diode at 450 nm as excitation and backscattered emitted light detected by a HR4000 Ocean Optics spectrograph. Amplification experiments were performed by end fire coupling a Q-switch pulsed DPSS Nd:Yag laser doubled to 533 nm (100 Hz, 1 ns), CRYLAS 6FTSS355-Q4-S, at the input edge of the waveguide with the aid of a 40 \times microscope objective, and collecting the waveguided PL from the output edge of the structure with the same HR4000 Ocean Optics spectrograph (having an overall resolution better than 0.7 nm). Time-resolved PL was carried out by using the same pumping laser, but analyzing the PL with a Hamamatsu C5658–3769 avalanche photodetector connected to a BOXCARDPCS-150 electronics from Becker and Hickl GmbH.

ASSOCIATED CONTENT

Supporting Information

The Supporting Information is available free of charge on the ACS Publications website at DOI: 10.1021/acsp Photonics.6b00666.

Additional information (PDF).

AUTHOR INFORMATION

Corresponding Authors

*E-mail: isaac.suarez@uv.es.

*E-mail: fdofdez@umh.es.

ORCID

Isaac Suárez: 0000-0002-2773-8801

Author Contributions

M.S. has made most of the experimental work related to the fabrication and optical characterization of films and photonic structures. N.Z.-L. has developed the synthesis of the molecular compounds and their spectroscopic characterization in solution.

Notes

The authors declare no competing financial interest.

ACKNOWLEDGMENTS

Financial support by Spanish MINECO (TEC2011-29120-C05-01 and CTQ2016-77039-R (AEI/FEDER/UE) projects) and Generalitat Valenciana (PROMETEOII/2014/059, PROMETEO/ 439 2012/010 Grant) is gratefully acknowledged. Mattia Signoretto thanks the Generalitat Valenciana for his GRISOLIA grant.

REFERENCES

- (1) Samuel, I. D. W.; Turnbull, G. A. Organic Semiconductor Lasers. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 1272–1295.
- (2) Grivas, C.; Pollnau, M. Organic solid-state integrated amplifiers and lasers. *Laser Photonics Rev.* **2012**, *6*, 419–462.
- (3) Chénais, S.; Forget, S. Recent advances in solid-state organic lasers. *Polym. Int.* **2012**, *61*, 390–406.
- (4) Dang, C.; Lee, J.; Breen, C.; Steckel, J. S.; Coe-Sullivan, S.; Nurmikko, A. Red, Green, and Blue Lasing enabled by Single-Exciton Gain in Colloidal Quantum Dot Films. *Nat. Nanotechnol.* **2012**, *7*, 335–339.
- (5) Grim, J. Q.; Christodoulou, S.; Di Stasio, F.; Krahne, R.; Cingolani, R.; Manna, L.; Moreels, I. Continuous-wave biexciton lasing at room temperature using solution-processed quantum wells. *Nat. Nanotechnol.* **2014**, *9*, 891–895.
- (6) Xing, G.; Mathews, N.; Lim, S. S.; Yantara, N.; Liu, X.; Sabba, D.; Grätzel, M.; Mhaisalkar, S.; Sum, T. C. Low-temperature solution-processed wavelength-tunable perovskites for lasing. *Nat. Mater.* **2014**, *13*, 476–480.
- (7) Dal Negro, L.; Bettotti, P.; Cazzanelli, M.; Pacifici, D.; Pavese, L. Applicability conditions and experimental analysis of the variable stripe length method for gain measurements. *Opt. Commun.* **2004**, *229*, 337–348.
- (8) Gordillo, H.; Suárez, I.; Abargues, R.; Rodríguez-Cantó, P. J.; Martínez-Pastor, J. P. Color Tuning and White Light by Dispersing CdSe, CdTe, and CdS in PMMA Nanocomposite Waveguides. *IEEE Photonics J.* **2013**, *5*, 2201412.
- (9) Grivas, C. Optically pumped planar waveguide lasers, Part I: Fundamentals and fabrication techniques. *Prog. Quantum Electron.* **2011**, *35*, 159–239.
- (10) Grivas, C. Optically pumped planar waveguide lasers: Part II: Gain media, laser systems, and applications. *Prog. Quantum Electron.* **2016**, *45–46*, 3–160.
- (11) Suárez, I.; Juárez-Pérez, E. J.; Bisquert, J.; Mora-Seró, I.; Martínez-Pastor, J. P. Polymer/Perovskite Amplifying Waveguides for Active Hybrid Silicon Photonics. *Adv. Mater.* **2015**, *27*, 6157–6162.
- (12) Gordillo, H.; Suárez, I.; Abargues, R.; Rodríguez-Cantó, P. J.; Almuneau, G.; Martínez-Pastor, J. P. Quantum-Dot Double Layer Polymer Waveguides by Evanescent Light Coupling. *J. Lightwave Technol.* **2013**, *31*, 2515–2525.
- (13) Suárez, I.; Larrue, A.; Rodríguez-Cantó, P. J.; Almuneau, G.; Abargues, R.; Chirvony, V. S.; Martínez-Pastor, J. P. Efficient excitation of photoluminescence in a two-dimensional waveguide consisting of a quantum dot-polymer sandwich-type structure. *Opt. Lett.* **2014**, *39*, 4962–4965.
- (14) Figueira-Duarte, T. M.; Mullen, K. Pyrene-based materials for organic electronics. *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 7260–7314.
- (15) Huang, C.; Barlow, S.; Marder, S. R. Perylene-3,4,9,10-tetracarboxylic acid diimides: synthesis, physical properties, and use in organic electronics. *J. Org. Chem.* **2011**, *76*, 2386–2407.
- (16) Fernández-Lázaro, F.; Zink-Lorrey, N.; Sastre-Santos, A. Perylene diimides as non-fullerene acceptors in bulk-heterojunction solar cells (BHJSCs). *J. Mater. Chem. A* **2016**, *4*, 9336–9346.
- (17) Usta, H.; Facchetti, A.; Marks, T. N. Channel semiconductor materials design for organic complementary circuits. *Acc. Chem. Res.* **2011**, *44*, 501–511.
- (18) Morales-Vidal, M.; Boj, P. G.; Quintana, J. A.; Villalvilla, J. M.; Retolazac, A.; Merinoc, S.; Díaz-García, M. A. Distributed feedback lasers based on perylene diimide dyes for label-free refractive index sensing. *Sens. Actuators, B* **2015**, *220*, 1368–1375.
- (19) Yu, Z.; Wu, Y.; Liao, Q.; Zhang, H.; Bai, S.; Li, H.; Xu, Z.; Sun, C.; Wang, X.; Yao, J.; Fu, H. Self-Assembled Microdisk Lasers of Perylene diimides. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 15105–15111.
- (20) Ramírez, M. G.; Pla, S.; Boj, P. G.; Villalvilla, J. M.; Quintana, J. A.; Díaz-García, M. A.; Fernández-Lázaro, F.; Sastre-Santos, A. Perylene diimide derivative with Outstanding Laser Performance. *Adv. Opt. Mater.* **2013**, *1*, 933–938.
- (21) Cerdán, L.; Costela, A.; Durán-Sampedro, G.; García Moreno, I.; Calle, M.; Juan-y-Seva, M.; de Abajo, J.; Turnbull, G. A. New perylene-doped polymeric thin films for efficient and long-lasting lasers. *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 8938–8947.
- (22) Ramírez, M. G.; Morales-Vidal, M.; Navarro-Fuster, V.; Boj, P. G.; Quintana, J. A.; Villalvilla, J. M.; Reolaza, A.; Merino, S.; Díaz-García, M. A. Improved performance of perylene diimide-based lasers. *J. Mater. Chem. C* **2013**, *1*, 1182–1191.
- (23) He, L.; Ozdemir, S. K.; Yang, L. Whispering gallery microcavity lasers. *Lasers Photonics Rev.* **2013**, *7*, 60–82.
- (24) Amarasingue, D.; Ruseckas, A.; Turnbull, G. A.; Samuel, I. D. W. Organic Semiconductor Optical Amplifiers. *Proc. IEEE* **2009**, *97*, 1637–1650.
- (25) Clark, J.; Lanzani, G. Organic photonics for communications. *Nat. Photonics* **2010**, *4*, 438–446.
- (26) Scotognella, F.; Lanzani, G.; Antognazza, M. R. Breakthroughs in Photonics 2012: Breakthroughs in Organic Photonic Sensors. *IEEE Photonics J.* **2013**, *5*, 0701106.
- (27) Koike, Y.; Asai, M. The future of plastic optical fiber. *NPG Asia Mater.* **2009**, *1*, 22–28.
- (28) Zink-Lorrey, N.; Font-Sanchis, E.; Sastre-Santos, A.; Fernández-Lázaro, F. Easy and mild fluoride-mediated direct mono- and dialkoxylated perylene diimides. *Dyes Pigm.* **2016**, *127*, 9–17.
- (29) Calzado, E. M.; Villalvilla, J. M.; Boj, P. G.; Quintana, J. A.; Gómez, R.; Segura, J. L.; Díaz-García, M. A. Effect of Structural Modifications in the Spectral and Laser Properties of Perylene diimide Derivatives. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 13595–13605.
- (30) Saleh, B. E. A.; Teich, M. C., Eds. In *Fundamentals of Photonics*; John Wiley & Sons, 1991.
- (31) Lifante, G. *Integrated Photonics: Fundamentals*; John Wiley Sons, 2003.
- (32) Calzado, E. M.; Ramírez, M. G.; Boj, P. G.; Díaz-García, M. A. Thickness dependence of amplified spontaneous emission in low-absorbing organic waveguides. *Appl. Opt.* **2012**, *51*, 3287–3293.
- (33) Calzado, E. M.; Villalvilla, J. M.; Boj, P. G.; Quintana, J. A.; Gómez, R.; Segura, J. L.; Díaz-García, M. A. Amplified spontaneous emission in polymer films doped with a perylene diimide derivative. *Appl. Opt.* **2007**, *46*, 3836–3842.

Supporting Information

Efficient optical amplification in a sandwich-type active-passive polymer waveguide containing perylene diimides

Mattia Signoretto¹, Nathalie Zink-Lorre², Isaac Suárez^{1*}, Enrique Font-Sanchis², Ángela Sastre-Santos², Vladimir S. Chirvony¹, Fernando Fernández-Lázaro^{2*} and Juan P. Martínez-Pastor¹

S1. Synthesis of 2,5,8,11-diphenylphenoxyperylene-3,4:9,10-tetracarboxydiimide (PDI-1)

A mixture of 206 mg (0.84 mmol) of 2,6-diphenylphenol, 91 mg (0.6 mmol) of CsF and 360 mg (2.4 mmol) of 18-crown-6 were added to a solution of 70 mg (0.06 mmol) of 2,5,8,11-tetrabromoperylene-3,4:9,10-tetracarboxydiimide in dry THF (2 mL). The reaction was refluxed 24 hours under argon atmosphere and, after cooling, it was extracted with dichloromethane and washed with water. The organic layer was dried over anhydrous sodium sulfate, filtered and evaporated. Purification was carried out by silica gel column chromatography using CH₂Cl₂: hexane 1:1 as eluent yielding 93 mg (90%) of **PDI-1** as an orange powder.

- ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 0.93 (m, 12H), 1.35 (m, 32H), 1.85 (m, 4H), 2.31 (m, 4H), 5.24 (m, 2H), 6.25 (s, 4H), 7.11 (m, 25H), 7.45 (m, 15H), 7.55 (m, 8H) and 7.67 ppm (m, 4H)
- ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ 159.51, 146.69, 136.83, 136.82, 136.81, 135.51, 133.31, 132.78, 130.83, 129.33, 129.01, 128.82, 128.04, 127.52, 127.01, 116.20, 109.29, 53.29, 32.31, 31.99, 30.89, 29.43, 26.83, 22.72 and 14.18 ppm
- IR (KBr): 3078, 2921, 2845, 1689, 1654, 1549, 1404, 1369, 1299, 1188, 750 and 698 cm⁻¹.
- UV-Vis (CH₂Cl₂), λ_{max}/nm (log ε): 421 (4.3), 460 (4.2), 493 (4.6) and 532 (4.8)
- HRMS (MALDI-TOF): *m/z* for C₁₂₂H₁₁₀N₂O₈ calc. 1730.8256; found 1730.8291 (M⁺).

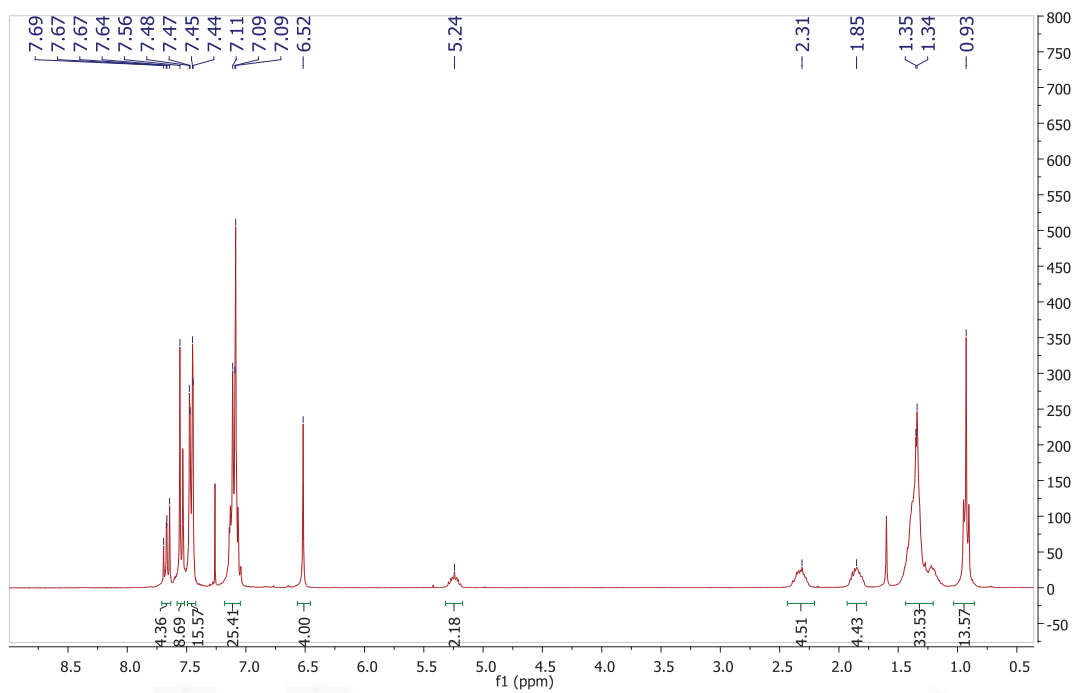


Figure S1: ^1H NMR spectrum of PDI-1 in CDCl_3 .

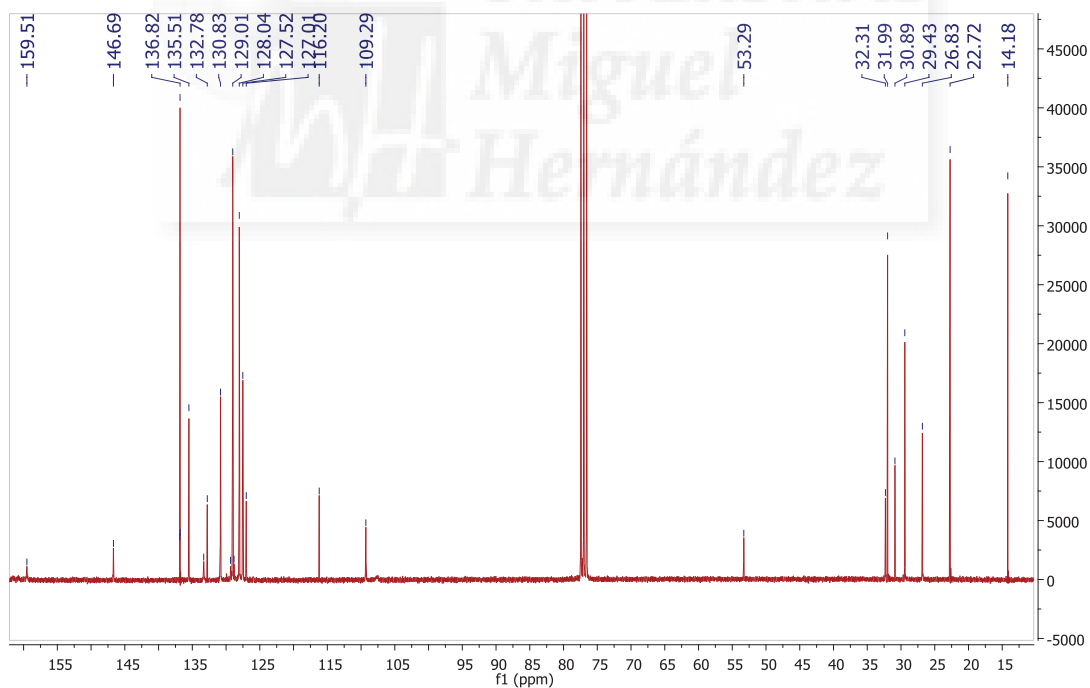


Figure S2: ^{13}C NMR spectrum of PDI-1 in CDCl_3 .

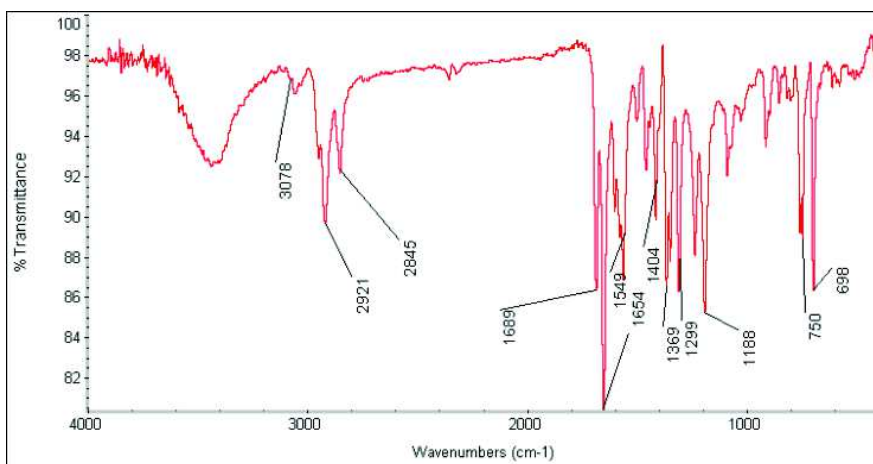


Figure S3 IR spectrum (KBr) of PDI-1

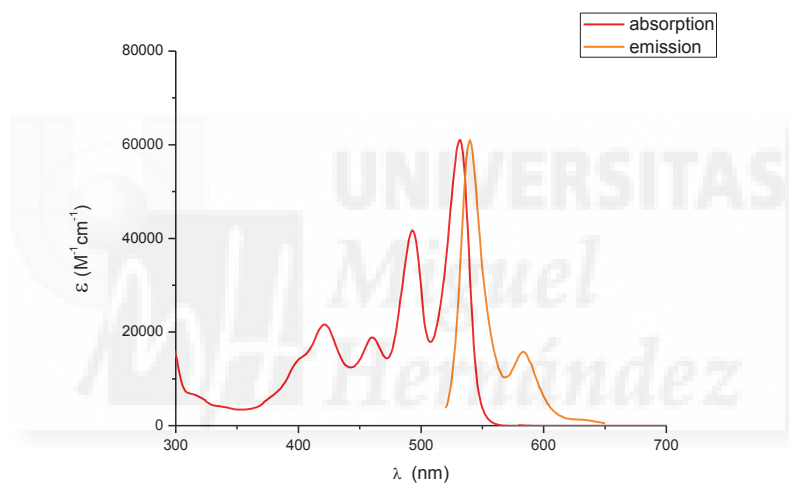


Figure S4: UV-vis spectrum of PDI-1 in CH₂Cl₂

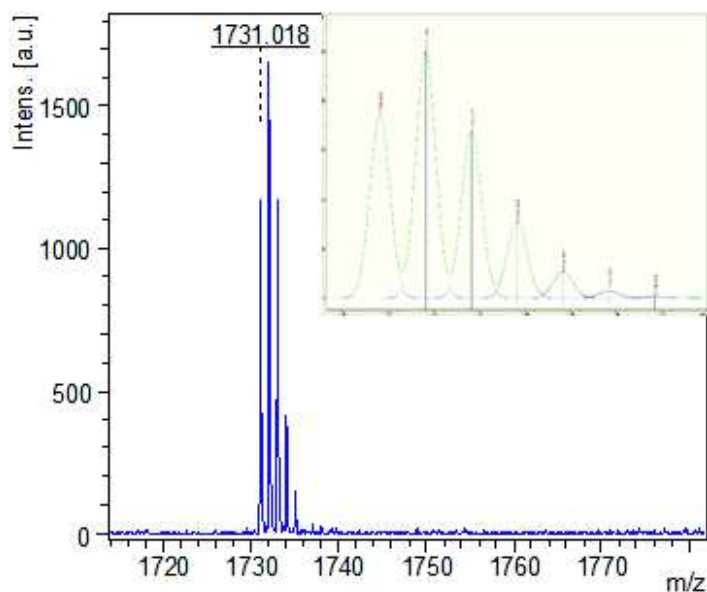


Figure S5: MALDI-TOF of PDI-1

S2. Deconvolution of waveguided PL spectra

Waveguided PL spectra have been deconvoluted as a function of energy in order to establish the influence of each transition. At low excitation fluencies the PL spectra measured at the output edge of the waveguide can be deconvoluted into four Gaussian contributions (Figure S6a), while at high excitation fluencies, above the ASE threshold, the waveguided signal collapses into a narrow Lorentzian line (Figure S6b). The PL spectrum of the PMMA-PDI-1 film measured in backscattering configuration resembles to that shown in Figure S6b.

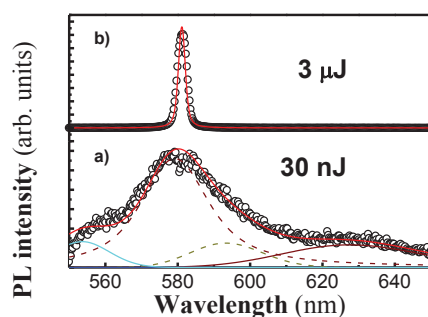


Figure S6. Deconvolution of PL spectra at the output edge of the waveguide. a) At an excitation fluence of 30 nJ measured PL spectra can be deconvoluted into four Gaussian contributions. b) At an excitation fluence of 3 μ J the spectra collapses into a dominant Lorentzian peak at the energy of the 0-1 transition.

S3. Refractive index of the PMMA-PDI composite.

Refractive index of the PMMA-PDI-1 (PMMA-PDI presents a similar refractive index) composite has been estimated from the reflectivity spectra of a 0.6 nm thick film deposited on a silicon substrate (Figure S7a) and the absorption of the film deposited on glass (Figure 2 of the text and S2). Then, real part of the refractive index (blue line in Figure S7b) has been estimated from the fringes in the reflectivity spectra, and the imaginary part of the refractive index (red line in Figure S7b) from the absorption spectra. Theoretical reflectivity calculated with this refractive index (red line in Figure S7a) agrees with the experimental results (symbols in Figure S7a).

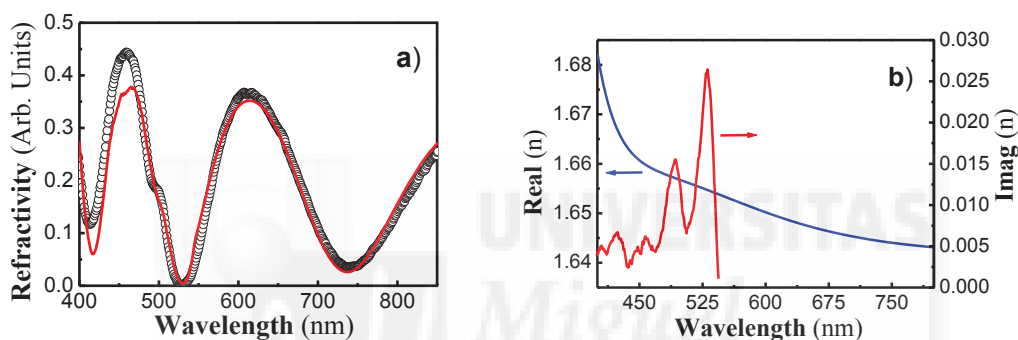


Figure S7. a) Experimental and theoretical reflectivity of a PMMA-PDI-1 film deposited on silicon. b) Real part (blue line and left axis) and imaginary part (red line and right axis) of the extracted refractive index for the PMMA-PDI-1 composite.

S4. ASE results for PDI-2 derivative.

S4.1. Spectra.

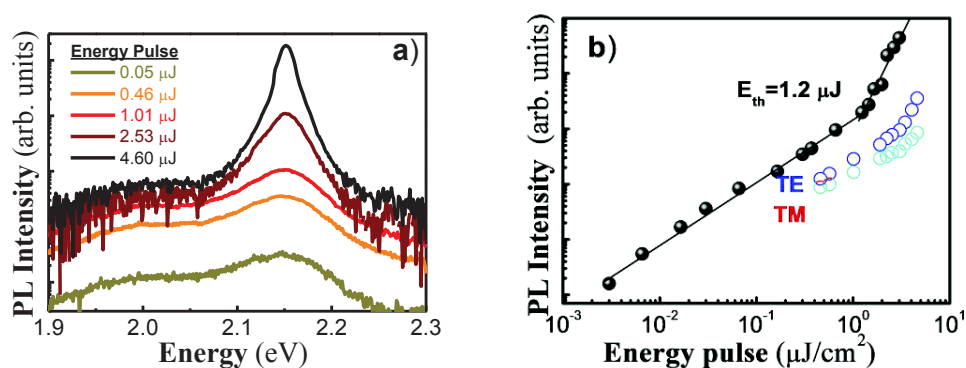


Figure S9. a) PL spectra for different pump fluencies at the output of a waveguide containing PMMA-PDI-2 composite 100 nm thick sandwiched between 650 nm thick PMMA cladding layers on the top and the bottom of the nanocomposite. b) Integrated PL of the 0-1 transition as a function of the pump fluence for the same device without polarization (black solid symbols) and TE (blue hollow symbols) and TM (cyan hollow symbols) polarizations.

S4.2. Decay time of waveguided PL with laser pumping energy.

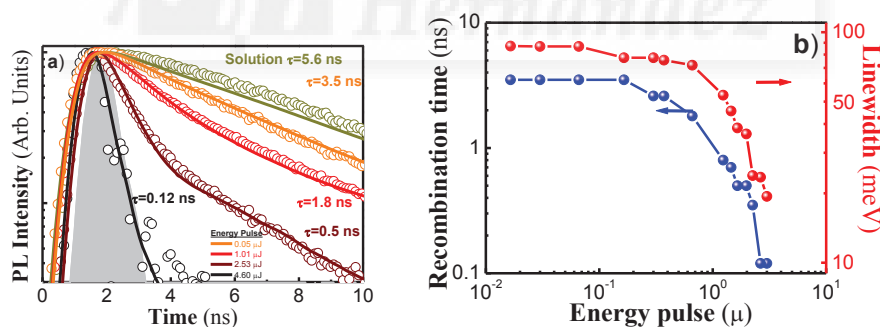


Figure S10. a) TRPL spectra registered for different pump fluencies at the output of a waveguide containing PMMA-PDI-2 composite 100 nm thick sandwiched between 650 nm thick PMMA cladding layers on the top and the bottom of the nanocomposite; the symbols correspond to the experimental data and continuous line to mono-/bi-exponential fitting curves; grey dashed area stands for the system temporal response. b) Fastest decay time (blue symbols and guide for the eyes) and linewidth (red symbols and guide for the eyes) in the same device as a function of the laser excitation fluence for PDI-2 compound.

S4.3. Stability.

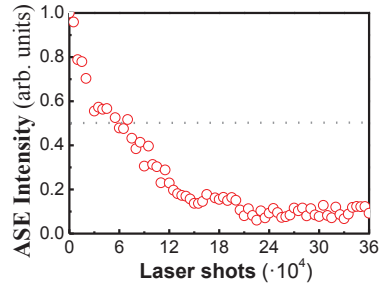


Figure S11. ASE intensity of a waveguide containing a 100 nm of PMM-PDI-2 layer as a function of laser shots.

S5. Polarization dependence of figures of merit for PDI-1 derivative.

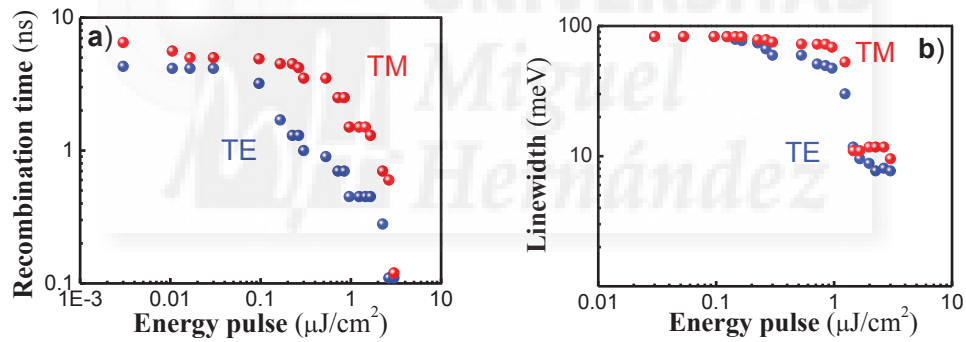
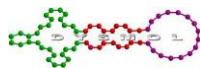


Figure S8. Fast decay time (a) and linewidth (b) as a function of the laser excitation fluence for PDI-1 compound in the same waveguide device studied in the body of the paper under TM (red symbols) and TE (blue symbols) polarizations.



5. Resumen y Conclusiones

Se ha sintetizado una PDI que reúne los requisitos para obtener buenas eficiencias de emisión amplificada. Esta PDI se ha integrado con éxito una estructura polimérica con conformación de guía de ondas. La anchura del medio activo ha sido optimizada para obtener las mejores eficiencias, lo que ha permitido obtener ASE con un bajo umbral de excitación y de forma eficiente. El bajo umbral de excitación se combina con la anchura de banda de emisión más estrecha descrita hasta la fecha con PDI. Este compuesto ha demostrado tener una excelente fotoestabilidad, ya que tras ser expuesto a intensos pulsos del láser (del orden de 10^4), los parámetros han permanecido estables.

Estos datos dejan patente que un buen diseño de la molécula permite obtener mejores resultados, y deja abierta una vía de investigación al desarrollo de nuevos derivados de PDI y su estudio como medios activos en láseres.

