

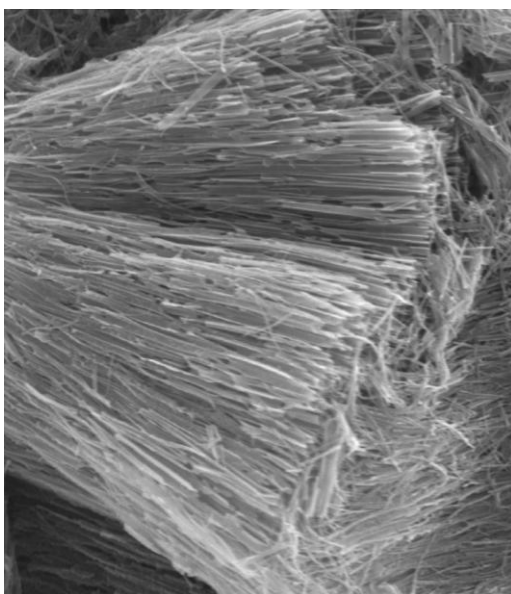


Universitat Autònoma de Barcelona  
Departament de Química  
Facultat de Ciències

# Síntesi i caracterització de micro- i nanoestructures de compostos fotoactius de perilendiimida

**Roser Gras Charles**

Màster Universitari en Ciència i Tecnologia Químiques



Mòdul d'Iniciació a la Recerca i Treball Fi de Màster

Directors:

José Luis Bourdelande

Gonzalo Guirado

Jordi Hernando

Setembre 2011



Memòria presentada per superar el mòdul d'Iniciació a la Recerca i Treball Fi de  
Màster corresponent al Màster Universitari Ciència i Tecnologia Químiques

Vist-i-plau:

**Prof. José Luis Bourdelande**

**Dr. Gonzalo Guirado**

**Dr. Jordi Hernando**

**Roser Gras Charles**

Bellaterra, 1 de Setembre de 2011.



## **Agraïments**

Aquest treball s'ha realitzat a la Unitat de Química Orgànica del Departament de Química de la Universitat Autònoma de Barcelona, sota la direcció dels Prof. José Luis Bourdelande, Dr. Gonzalo Guirado i Dr. Jordi Hernando, a qui vull expressar el meu agraïment per l'ajuda, dedicació i confiança constant en mi. M'agradaria donar les gràcies també al Dr. Félix Busqué pels seus consells i coneixements.

El present treball de recerca s'ha dut a terme gràcies a la concessió d'una beca predoctoral FPI del Ministerio de Ciencia e Innovación. Per descomptat, aquesta feina no hagués estat possible sense l'ajut del Servei de Ressonància Magnètica Nuclear, del Servei de Microscòpia i del Departament de Química de la UAB, que m'han ofert el material necessari i suport humà per a dur a terme la feina.

També agrair a tots els meus companys del laboratori per estar sempre disposats a ajudar-me, Jordi S., Rafa, Laura, Claudio, Àlex Sasha, Enrico, Meri, Marc S., César, Amàlia, Lupe, Nereida, Jordi R, Linai, Jia, Lewis, Marc P., Mari, Wusheng.

Per últim, un especial agraïment a la família i amics del meu estimat poble lleidatà, Alcoletge, per estar sempre al meu costat quan ho he necessitat.



# ÍNDEX

<b>ABREVIATURES</b>	III
<b>RESUM</b>	IV
<b>I. INTRODUCCIÓ</b>	1
<b>I.1. Micro- i nanoestructures auto-assemblades de perilendiimida</b>	1
<b>I.2. Transferència electrònica fotoinduída (PET) en estructures auto-assemblades de PI</b>	2
<b>II. OBJECTIUS</b>	5
<b>III. RESULTATS I DISCUSSIÓ</b>	6
<b>III.1. Síntesi i caracterització dels compostos 1 i 2</b>	6
III.1.1. Síntesi de <i>N</i> -[4-(( <i>E</i> )-2-feniletènil)fenil]- <i>N</i> '-(1-hexilheptil)perilen-3,4:9,10-tetracarboxildiimida, <b>1</b>	6
III.1.2. Síntesi de <i>N</i> -[4-(( <i>E</i> )-2-feniletènil)fenil]- <i>N</i> '-hexilperilen-3,4:9,10-tetracarboxildiimida, <b>2</b>	8
III.1.3. Caracterització de les propietats òptiques de <b>1</b> i <b>2</b> en dissolució	9
<b>III.2. Preparació i caracterització de micro- i nanoestructures de 1 i 2</b>	15
III.2.1. Estructuració per bescanvi de dissolvents	15
III.2.1.a. Mètode A: bescanvi ràpid de dissolvents	15
III.2.1.b. Mètode B: transferència de fase	16
III.2.1.c. Mètode C: bescanvi de dissolvents per difusió de vapor	17
III.2.2. Estructuració per ús de motlles d'òxid d'alúmina (AAO)	18

III.2.3. Caracterització de les propietats òptiques de les micro- i nanoestructures de <b>1 i 2</b>	20
<b>IV. CONCLUSIONS</b>	22
<b>V. PART EXPERIMENTAL</b>	23
<b>V.1. Mètodes i instrumentació utilitzada per la síntesi i caracterització química de 1 i 2</b>	23
<b>V.2. Síntesi dels compostos 1 i 2</b>	24
V.2.1. Síntesi de 7-tridecanamina, <b>5</b>	24
V.2.2. Síntesi de <i>N,N'</i> -bis(1-hexilheptil)perilen-3,4:9,10-tetracarboxildiimida, <b>6</b>	24
V.2.3. Síntesi de <i>N</i> -(1-hexilheptil)perilen-3,4:9,10-tetracarboxil-3,4-anhídrid-9,10-imida, <b>3</b>	25
V.2.4. Síntesis de <i>N</i> -[4-(( <i>E</i> )-2-feniletetil)fenil]- <i>N'</i> -(1-hexilheptil)perilen-3,4:9,10-tetracarboxildiimida, <b>1</b>	26
V.2.5. Síntesis de <i>N</i> -[4-(( <i>E</i> )-2-feniletetil)fenil]- <i>N'</i> -hexilperilen-3,4:9,10-tetracarboxildiimida, <b>2</b>	27
<b>V.3. Preparació de micro- i nanoestructures de 1 i 2</b>	28
V.3.1. Bescanvi de dissolvents	28
V.3.1.a. Mètode A: bescanvi ràpid de dissolvents	28
V.3.1.b. Mètode B: transferència de fase	28
V.3.1.c. Mètode C: bescanvi de dissolvents per difusió de vapor	28
V.3.2. Ús de motlles d'òxid d'alúmina (AAO)	29
<b>V.4. Mètodes utilitzats per la caracterització òptica de 1 i 2 i de les seves micro- i nanoestructures</b>	29
<b>APÈNDIX</b>	
<b>I. ÍNDEX DE FÒRMULES</b>	i
<b>II. APÈNDIX D'ESPECTRES</b>	ii

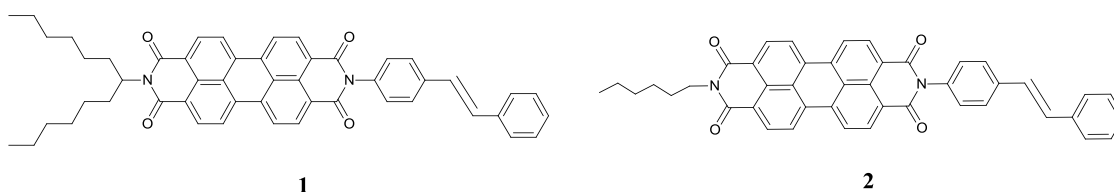


## **ABREVIATURES**

<b>IR(ATR)</b>	<i>Infrared Spectroscopy (Attenuated Total Reflectance)</i>
<b>SEM</b>	<i>Scanning Electron Microscopy</i>
<b><sup>1</sup>H RMN</b>	Ressonància Magnètica Nuclear de protó
<b><sup>13</sup>C RMN</b>	Ressonància Magnètica Nuclear de carboni
<b>s (<sup>1</sup>H RMN)</b>	singlet
<b>d (<sup>1</sup>H RMN)</b>	doblet
<b>t (<sup>1</sup>H RMN)</b>	triplet
<b>m (<sup>1</sup>H RMN)</b>	multiplet
<b><i>J</i> (<sup>1</sup>H RMN)</b>	constant d'acoblament
<b><math>\delta</math> (<sup>1</sup>H RMN)</b>	desplaçament químic
<b>EM</b>	espectrometria de masses
<b>MALDI-TOF</b>	<i>Matrix Assisted Laser Desorption Ionization-Time Of Flight</i>
<b>CCP</b>	cromatografia de capa prima
<b>PI</b>	perilendiimida
<b>TEA</b>	trietilamina
<b><sup>t</sup>BuOH</b>	<i>tert</i> -butanol
<b>THF</b>	tetrahidrofurà
<b>Ar</b>	argó
<b>PET</b>	<i>Photoinduced Electron Transfer</i>
<b>M</b>	molaritat
<b><math>\Phi_f</math></b>	rendiment quàntic de fluorescència
<b><math>\epsilon</math></b>	coeficient d'extinció molar
<b><i>c</i></b>	concentració
<b>u. arb.</b>	unitats arbitràries
<b>T</b>	temperatura
<b><math>\lambda</math></b>	longitud d'ona
<b>rdt.</b>	rendiment
<b><math>\epsilon_{\text{dissolvent}}</math></b>	constant dielèctrica del dissolvent
<b><math>M_t</math></b>	moment de dipol de transició

## RESUM

En el present treball de recerca s'ha portat a terme la síntesi i caracterització de fibres a escala micro- i nanomètrica mitjançant l'auto-assemblatge dels compostos **1** i **2**. Aquests compostos estan formats per una unitat de perilendiimida (PI) i una unitat d'estilbè i, en base a estudis previs desenvolupats al nostre grup de recerca, haurien de comportar-se com a sistemes acceptor-donador d'electrons fotoinduits. Per tant, les corresponents estructures obtingudes podrien presentar activitat fotovoltaica.



En primer lloc, s'ha abordat la síntesi dels compostos **1** i **2**, seguint la metodologia posada a punt prèviament al nostre grup de recerca. A continuació, s'han estudiat les propietats òptiques de **1** i **2** en dissolució, la qual cosa ha permès establir que: (a) tal i com es pretenia, tots dos compostos presenten transferència electrònica fotoinduída entre la unitat electró-acceptora de PI i la unitat electró-donadora de *trans*-estilbè; (b) la diferent morfologia de la cadena alquílica lateral del grup de PI a **1** i **2** afecta la seva capacitat d'auto-assemblatge mitjançant interaccions intermoleculares de tipus  $\pi$ - $\pi$ .

A continuació, s'han assajat diferents metodologies per a la fabricació de micro- i nanoestructures auto-assemblades de **1** i **2**. Els millors resultats s'han obtingut mitjançant l'ús de motlles d'òxid d'alúmina i per al compost **2** degut al menor impediment estèric de la seva cadena alquílica lateral. La caracterització de les estructures resultants en aquest cas mitjançant tècniques microscòpiques i espectroscòpiques han permès demostrar la formació de nanotubs de 200 nm de diàmetre, d'uns 15  $\mu$ m de longitud i en què les unitats de PI s'ordenen amb els seus sistemes aromàtics de forma co-facial o gairebé co-facial. La possible activitat fotovoltaica d'aquestes estructures s'estudiarà posteriorment.

# I. INTRODUCCIÓ

La construcció d'estructures més complexes, com ara micro- i nanoestructures, a partir de molècules simples per acció de forces intermoleculares és coneix com a auto-assemblatge.<sup>1</sup> La fabricació d'estructures auto-assemblades de molècules orgàniques  $\pi$ -conjugades és actualment un camp de gran interès per les seves atractives aplicacions en la construcció i miniaturització de dispositius optoelectrònics, com per exemple cel·les solars i sensors òptics.<sup>2</sup> Durant els darrers anys diverses metodologies, molècules orgàniques i interaccions supramoleculares han estat utilitzades per a obtenir estructures d'aquest tipus, les quals poden presentar diferents morfologies (nanotubs, nanofibres, nanopartícules, ...).<sup>2</sup> En aquest treball de recerca el nostre interès s'ha centrat en la fabricació de micro- i nanoestructures monodimensionals (1D) de derivats de perilendiimida (PI), un fluoròfor orgànic amb interessants propietats electro-òptiques.<sup>3</sup>

## I.1. Micro- i nanoestructures auto-assemblades de perilendiimida

Les perilendiimides són molècules orgàniques  $\pi$ -conjugades que presenten elevats coeficients d'extinció molar, rendiments quàntics de fluorescència ( $\Phi_f \sim 1$ ) i estabilitats tèrmica i fotoquímica (figura 1(a)).<sup>3</sup> A més a més, aquests compostos presenten dues altres propietats físico-químiques molt rellevants que justifiquen l'elevat interès que existeix en la fabricació d'estructures auto-assemblades de PI: (a) una elevada capacitat per a agregar-se mitjançant interaccions intermoleculares de tipus  $\pi$ - $\pi$  (figura 1(b)); (b) caràcter de semiconductor de tipus  $n$ , que contrasta amb el comportament de la majoria de semiconductors orgànics, que són de tipus  $p$ .<sup>2a,4</sup>

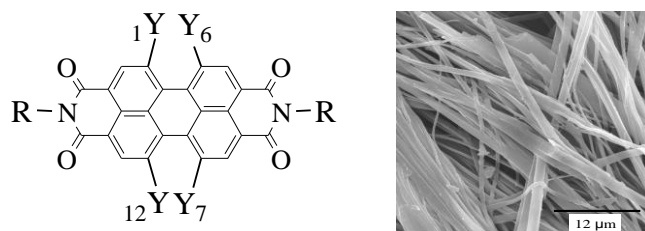
A la figura 1(a) s'observa que els dos principals punts de funcionalització dels derivats de PI són les posicions  $N$ -imida i les posicions badia (1, 6, 7 i 12) del sistema aromàtic. La funcionalització en aquestes posicions permet modular no només les propietats electro-òptiques del compost<sup>3</sup> sinó també la seva capacitat d'auto-assemblatge, ja que en augmentar l'impediment estèric dels substituents es desfavoreixen les interaccions de tipus  $\pi$ - $\pi$  entre molècules de PI.<sup>4</sup>

<sup>1</sup> Whitesides, G. M.; Boncheva, M. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2002**, *99*, 4769.

<sup>2</sup> (a) Zang, L.; Che, Y.; Moore, J. S. *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*, 1596. (b) De Luca, G.; Pisula, W.; Credgington, D.; Treossi, E.; Fenwick, O.; Lazzerini, G. M.; Dabirian, R.; Orgiu, E.; Liscio, A.; Palermo, V.; Müllen, K.; Cacialli, F.; Samorì, P. *Adv. Funct. Mater.* **2011**, *21*, 1279.

<sup>3</sup> Würthner, F. *Chem. Commun.* **2004**, 1564.

<sup>4</sup> (a) Balakrishnan, K.; Datar, A.; Naddo, T.; Huang, J.; Oitker, R.; Yen, M.; Zhao, J.; Zang, L. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 7390. (b) Su, W.; Zhang, Y.; Zhao, C.; Li, X.; Jiang, J. *ChemPhysChem* **2007**, *8*, 1857.



**Figura 1.** (a) Estructura general de les perilendiïmides. (b) Imatge de SEM de les microestructures formades a partir de PI, mitjançant interaccions intermoleculars tipus  $\pi$ - $\pi$  (R = 1-hexilheptil, Y = H).

Degut a les seves interessants propietats electro-òptiques i elevada capacitat d'auto-assemblatge, s'ha descrit la preparació d'un gran nombre de micro- i nanoestructures 1D de derivats de perilendiimida.<sup>2a</sup> Tot i això, en la gran majoria dels casos es tracta d'estructures monocomponent de derivats de PI, per a les quals s'estudien les seves morfologies i propietats electro-òptiques<sup>5,6,7</sup> i com aquestes depenen de la funcionalització de les molècules de perilendiimida de partida.<sup>4,8</sup> En canvi, existeixen un nombre molt reduït d'estudis pel que fa tant a la preparació d'estructures auto-assemblades de PI amb una aplicació concreta (per exemple, com a quimiosensors<sup>9,10</sup>) o d'estructures multicomponent. D'aquest segon tipus són especialment rellevants les que estan constituïdes per sistemes acceptor-donador d'electrons fotoinduits,<sup>10,11,12</sup> ja que aquests materials poden aplicar-se en la construcció de dispositius fotovoltaics. En aquestes estructures, la interacció entre les seves components acceptora i donadora es produeix mitjançant transferència electrònica fotoinduída (PET).

## I.2. Transferència electrònica fotoinduída (PET) en estructures auto-assemblades de PI

Un procés de tipus PET consisteix en una transferència electrònica entre els orbitals moleculars frontera d'una espècie electró-donadora (D) i una espècie electró-

<sup>5</sup> Balakrishnan, K.; Datar, A.; Oitker, R.; Chen, H.; Zuo, J.; Zang, L. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 10496.

<sup>6</sup> Che, Y.; Datar, A.; Balakrishnan, K.; Zang, L. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 7234.

<sup>7</sup> Lambrecht, J.; Saragi, T. P. I.; Onken, K.; Salbeck, J. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2011**, *3*, 1809.

<sup>8</sup> Feng, J.; Liang, B. *Langmuir* **2008**, *24*, 11209.

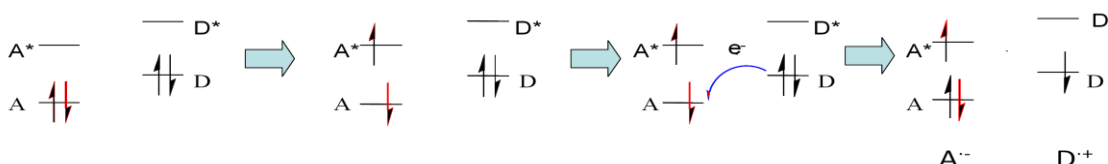
<sup>9</sup> Che, Y.; Yang, X.; *Nano Lett.* **2008**, *8*, 2219.

<sup>10</sup> Che, Y.; Yang, X.; Liu, G.; Yu, C.; Ji, H.; Zhao, J.; Zang, L. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 5743.

<sup>11</sup> Mativetsky, J. M.; Kastler, M.; Savage, R. C.; Gentilini, D.; Palma, M.; Pisula, W.; Müllen, K.; Samorì, P. *Adv. Funct. Mater.* **2009**, *19*, 2486.

<sup>12</sup> Che, Y.; Huang, H.; Xu, M.; Zhang, C.; Bunes, B. R.; Yang, X.; Zang, L. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 1087.

acceptora (A), una de les quals ha estat excitada electrònicament.<sup>13</sup> La figura 2 mostra esquemàticament aquest procés, en què s'ha assumit que A és l'espècie excitada electrònicament per irradiació amb llum. Aquesta és la situació més habitual quan es treballa amb compostos de PI degut al caràcter electró-acceptor d'aquest tipus de fluoròfor; és a dir, la unitat de perilendiimida acostuma a actuar com a acceptora d'electrons fotoinduïda en aquest tipus de sistemes.



**Figura 2.** Transferència electrònica fotoinduïda entre un donador D i un acceptor A.

Tal i com es mostra a la figura 2, el procés PET condueix a la formació d'un estat amb separació de càrregues  $D^+-A^-$ , on l'espècie donadora es troba carregada positivament i l'espècie acceptora es troba amb excés de càrrega negativa. Aquest nou estat acostuma a evolucionar ràpidament cap a l'estat inicial D-A per recombinació de càrregues i sense que s'hagi produït emissió de cap fotó.<sup>13</sup> Per tant, si l'espècie excitada electrònicament és un fluoròfor, el procés PET entra en competència amb el procés de desactivació radiativa d'aquest compost i comporta la disminució del seu valor de  $\Phi_f$ . De manera general, i si el fluoròfor aïllat presenta  $\Phi_f \approx 1$ , el rendiment quàntic de fluorescència d'aquest compost al sistema D-A és:<sup>13</sup>

$$\Phi_f = k_{\text{rad}} / (k_{\text{rad}} + k_{\text{PET}}) \quad (1)$$

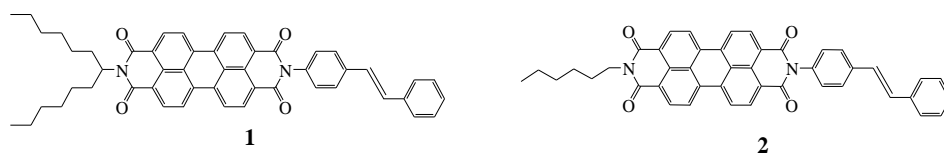
En aquest expressió,  $k_{\text{rad}}$  i  $k_{\text{PET}}$  són les constants de velocitat del procés radiatiu de fluorescència i del procés PET, respectivament. Per tant, quan més afavorit es troba el procés PET, menor és el valor de  $\Phi_f$  del sistema. Per aquest motiu, la desactivació de la fluorescència de la unitat de PI en sistemes del tipus D-A s'utilitza per a demostrar l'existència de transferència electrònica fotoinduïda. A més a més, donat que aquest procés es veu afavorit en augmentar la constant dielèctrica del medi en què es troba el sistema D-A, la variació de  $\Phi_f$  amb aquest paràmetre experimental proporciona una evidència addicional de l'existència de PET.

Des del punt de vista tecnològic, la formació d'una espècie amb separació de càrregues per PET és el pas inicial que es dona en el funcionament de qualsevol material fotovoltaic. Ara bé, per a que aquest material pugui ser d'interès cal que, a

<sup>13</sup> Gilbert, A.; Baggot, J. *Essentials of Molecular Photochemistry*, Blackwell Scientific, Oxford, UK, 1991.

continuació, s'inhibeixi la recombinació de les càrregues generades que conduiria a la situació inicial i que aquestes migrin a través del sistema fins als corresponents elèctrodes per a generar un corrent elèctric.<sup>14</sup> Per tal d'assolir aquest comportament mitjançant materials orgànics s'ha proposat l'ús de micro- i nanoestructures 1D auto-assemblades de sistemes de tipus D-A.<sup>15</sup> Els derivats de PI són un dels millors candidats per a formar part d'aquests materials com a unitats electró-acceptores. Tot i així, existeix un nombre molt reduït de treballs en què s'han desenvolupat sistemes d'aquest tipus basats en l'auto-assemblatge conjunt de fluoròfors de PI i espècies electró-donadores, com ara oligo(*p*-fenilenvinilen)s,<sup>16</sup> coronens,<sup>11</sup> amines aromàtiques,<sup>10</sup> i carbazoles.<sup>12</sup>

Al nostre grup de recerca, i en el marc de la Tesi Doctoral del Dr. Rafael Sánchez, s'han sintetitzat diversos sistemes D-A en què aquestes dues unitats es troben covalentment unides i un derivat de PI actua com a espècie electró-acceptora.<sup>17</sup> Un dels sistemes d'aquest tipus desenvolupats és el compost **1**, format per la unió d'unitats de PI i estilbè (figura 3). Aquest compost presenta les següents propietats: (a) la fluorescència del fluoròfor de PI es troba desactivada per transferència electrònica fotoinduïda de des la unitat electró-donadora de *trans*-estilbè; (b) el procés PET es desafavoreix mitjançant fotoisomerització de la unitat d'estilbè a la seva configuració *cis*. Per tant, el compost **1** és un bon candidat per a la fabricació de micro- i nanoestructures que presentin activitat fotovoltaica, la qual podria arribar a ser modulada mitjançant fotoisomerització. Aquest és l'objectiu que es planteja en aquest treball de recerca. A més a més, donat que la capacitat d'auto-assemblatge dels derivats de PI i la morfologia de les estructures resultants depèn fortament dels seus substituents,<sup>4</sup> en aquest treball també s'assajarà la fabricació d'estructures auto-assemblades del compost **2**, que presenta menor impediment estèric a la cadena alquílica lateral de la unitat de PI (figura 3).



**Figura 3.** Compostos **1** i **2** constituïts per un fluoròfor de perilendiimida i una unitat de *trans*-estilbè.

<sup>14</sup> Clarke, T. M.; Durrant, J. R. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 6736.

<sup>15</sup> Yamamoto, Y.; Fukushima, T.; Suna, Y.; Ishii, N.; Saeki, A.; Seki, S.; Tagawa, S.; Taniguchi, M.; Kawai, T.; Aida, T. *Science* **2006**, *314*, 1761.

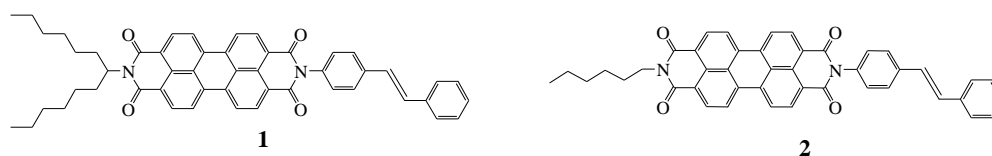
<sup>16</sup> Würthner, F.; Chen, Z.; Hoeben, F. J. M.; Osswald, P.; You, C.-C.; Jonkheijm, P.; Herrikhuyzen, J.; Schenning, A. P. H.; van der Schoot, P. P. A. M.; Meijer, E. W.; Beckers, E. H. A.; Meskers, S. C. J.; Janssen, R. A. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 10611.

<sup>17</sup> Sánchez, R. *Tesi Doctoral*, UAB, **2011**.

## II. OBJECTIUS

Aquest treball de recerca pretén la fabricació i caracterització de micro- i nanoestructures 1D de sistemes donador-acceptor d'electrons fotoinduits. Per assolir aquest objectiu final i tenint en compte els precedents al nostre grup de recerca, es realitzaran els següents passos.

1. Síntesi dels compostos **1** i **2** constituïts per un fluoròfor de perilendiimida (PI) i una unitat de *trans*-estilbè. Aquests dos compostos es diferencien en la morfologia de la seva cadena alquílica lateral, la qual cosa podria modular la seva capacitat per a agregar-se i estructurar-se a escala micro- i nanomètrica.



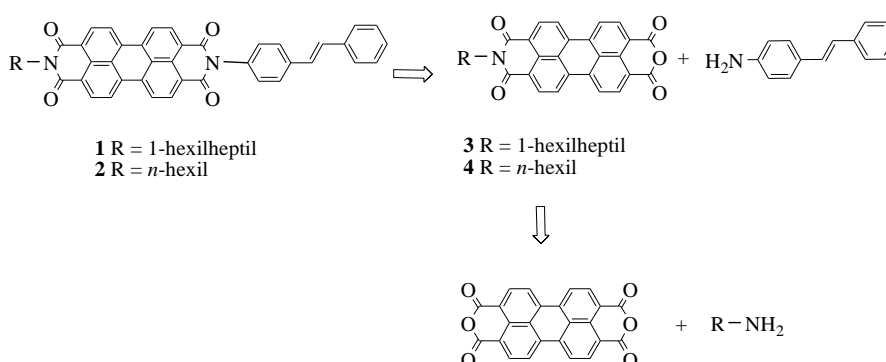
2. Caracterització òptica dels compostos **1** i **2** en dissolució per tal de demostrar:  
(a) el seu comportament com a sistemes donador-acceptor d'electrons fotoinduits; (b) la seva capacitat per a agregar-se mitjançant interaccions intermoleculares de tipus  $\pi$ - $\pi$  entre els seus grups de PI.
3. Fabricació i caracterització de micro- i nanoestructures 1D dels compostos **1** i **2** mitjançant diverses metodologies.

### III. RESULTATS I DISCUSSIÓ

En aquest apartat s'explica en primer lloc la síntesi dels compostos objectiu **1** i **2** i l'estudi de les seves propietats òptiques en dissolució (apartat III.1). A continuació, es descriu la formació de micro- i nanoestructures d'aquests compostos i la seva caracterització (apartat III.2).

#### III.1. Síntesi i caracterització dels compostos 1 i 2

Els compostos d'interès en aquest treball consten de dues unitats enllaçades covalentment, un fluoròfor de perilendiimida (PI) i un grup estilbènic modulador de la seva fluorescència. Des del punt de vista sintètic, una de les maneres habituals de funcionalitzar una molècula de PI és a través de l'àtom de nitrogen d'alguns dels seus grups imida, procés que s'acostuma a realitzar per condensació entre un mono- o dianhídrid de perilè i una amina primària. Tal i com s'indica a l'esquema 1, aquest ha estat el procediment seguit en aquest treball per a preparar tant els compostos objectiu **1** i **2** com els intermedis **3** i **4** a partir del dianhídrid de perilè comercial.



**Esquema 1.** Esquema retrosintètic de la preparació dels compostos **1** i **2** realitzada en aquest treball.

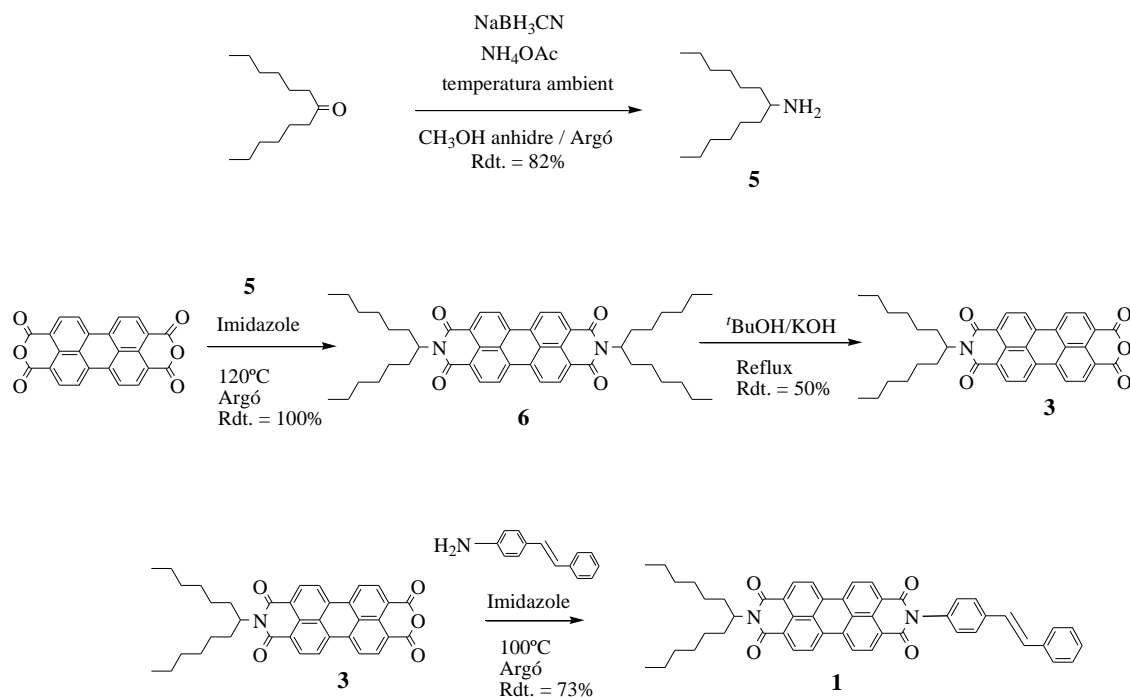
A continuació es descriu la síntesi dels compostos **1** i **2**.

#### **III.1.1. Síntesi de N-[4-((E)-2-feniletènil)fenil]-N'-(1-hexilheptil)perilen-3,4:9,10-tetracarboxildiimida, 1**

La síntesi del compost **1** es va dur a terme per primer cop a la Tesi Doctoral del Dr. Rafael Sánchez dins del nostre grup de recerca<sup>17</sup> i en el present treball s'ha realitzat seguint les condicions prèviament descrites. Aquest procés consta de tres etapes fonamentals: preparació de l'amina **5**, obtenció del monoanhídrid **3** i,



finalment, acoblament entre la unitat moduladora de la fluorescència, *trans*-4-aminoestilbè, i el derivat de PI **3** (esquema 2). A continuació es descriuen aquestes etapes en més detall.



**Esquema 2.** Síntesi del compost objectiu **1**.

En primer lloc, es va sintetitzar l'amina primària **5** mitjançant aminació reductiva de la 7-tridecanona, tal i com va ser descrit per Borch *et al.*<sup>18</sup> En aquesta reacció s'utilitza cianoborhidruir de sodi com a agent reductor i acetat d'amoni com a font d'àtoms de nitrogen i agent tamponador per a mantenir el pH del medi constant. D'aquesta forma, es va obtenir l'amina **5** amb un rendiment del 82 %, similar als descrits a la bibliografia (85%<sup>17</sup> i 90%<sup>18</sup>). La caracterització química del producte **5** es va realitzar per <sup>1</sup>H RMN, obtenint-se un acord total amb les dades prèvies existents.<sup>17,18</sup>

En segon lloc, es va preparar l'intermedi **3** (esquema 2). L'obtenció directa de derivats de perilè asimètrics que continguin, per una banda, un grup imida i per l'altra, un grup anhídrid no és possible a partir del dianhídrid comercial.<sup>19</sup> Això es degut a la baixa solubilitat d'aquestes espècies, el que provoca que la reactivitat del derivat monoimida sigui generalment molt més gran que la del dianhídrid i que, per tant, el producte diimida sigui majoritari independentment dels equivalents de

<sup>18</sup> Borch, R. F.; Bernstein, M. D.; Durst, H. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 2897.

<sup>19</sup> Kaiser, H.; Linder, J.; Langhals, H. *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 529.

dianhídrid i amina utilitzats a la condensació.<sup>19</sup> Per aquest motiu, el mètode habitual de preparació d'aquests compostos passa, primer, per l'obtenció del derivat diimida i, seguidament, per la seva hidròlisi parcial.<sup>19</sup> En conseqüència, es va sintetitzar el producte **6** en primer lloc, seguint el mètode descrit per Langhals *et al.*<sup>20</sup> Degut a la baixa solubilitat del dianhídrid de partida, la reacció es du a terme en imidazole fos a altes temperatures, obtenint-se una conversió quantitativa del dianhídrid inicial al producte diimida **6**.<sup>17,20</sup> La caracterització química d'aquest compost es va realitzar per <sup>1</sup>H RMN, observant-se un bon acord amb les dades referenciades prèviament.<sup>17,20</sup>

Un cop preparat l'intermedi **6**, es va realitzar la seva hidròlisi parcial en medi bàsic.<sup>18,21</sup> Com a resultat es va obtenir una mescla del producte **3** desitjat amb dianhídrid de perilè resultant de la hidròlisi total de **6** i diimida que no havia reaccionat, de la qual s'aïllà **3** amb un rendiment del 50%. La seva caracterització per <sup>1</sup>H RMN concorda amb les dades referenciades a la bibliografia.<sup>17,19</sup>

Finalment, es va realitzar l'acoblament del derivat de PI **3** amb la unitat de *trans*-4-aminoestilbè (esquema 2). Aquesta amina aromàtica comercial es va fer reaccionar amb el monoanhídrid **3** en imidazole a 100°C, de manera anàloga a com s'havia dut a terme la condensació del dianhídrid de perilè amb l'amina **5**. Després del temps de reacció i del procés de purificació, el compost **1** va ser obtingut amb un rendiment del 73%. Aquest producte es va caracteritzar químicament mitjançant espectroscòpies de <sup>1</sup>H RMN, <sup>13</sup>C RMN i IR. En l'espectre de <sup>1</sup>H RMN s'observen tant els senyals d'estilbè com de perilè, el que significa que l'acoblament d'aquests grups s'ha realitzat satisfactòriament. Pel que fa a l'espectre d'IR, s'observa la desaparició de les bandes associades al grup anhídrid de **3** ( $\nu > 1700 \text{ cm}^{-1}$ ), mentre que es mantenen les bandes associades al grup imida ( $\nu = 1694 \text{ i } 1650 \text{ cm}^{-1}$ ).

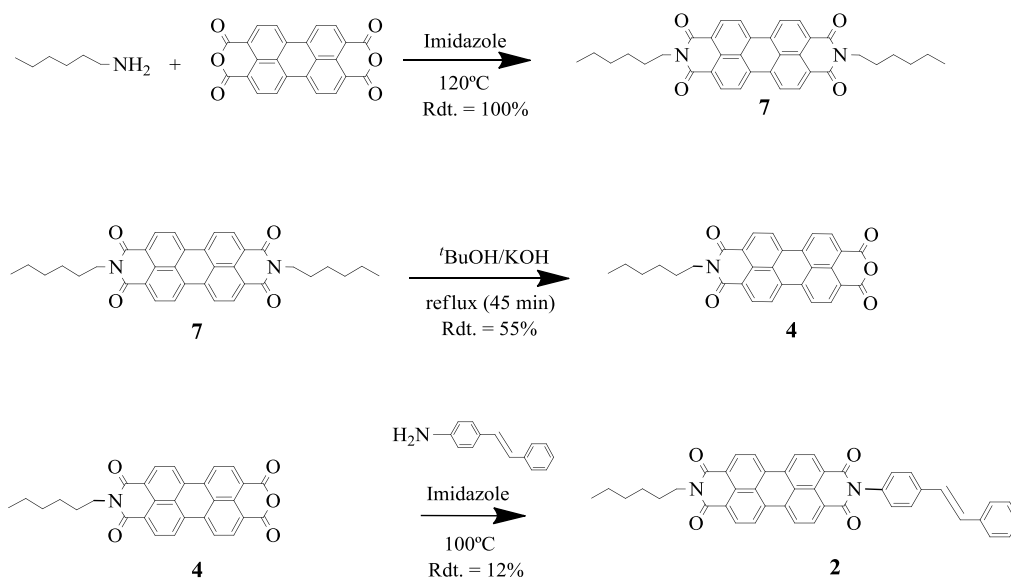
### III.1.2. Síntesi de *N*-[4-((*E*)-2-feniletènil)fenil]-*N'*-hexilperilen-3,4:9,10-tetracarboxildiimida, **2**

La síntesi de **2** es va realitzar de forma anàloga a la prèviament descrita per **1**, amb la diferència de que l'amina alquímica utilitzada és comercial (esquema 3). Les dues primeres etapes van ser dutes a terme pel Dr. Rafael Sánchez<sup>22</sup> i en aquest treball només s'ha realitzat la darrera etapa; per tant, aquesta és l'única que es descriu en detall.

<sup>20</sup> Demmig, S.; Langhals, H. *Chem. Ber.* **1988**, *121*, 225.

<sup>21</sup> Holman, M. W.; Liu, R. C.; Adams, D. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 12649.

<sup>22</sup> Sánchez, R. *Màster en Experimentació Química*. UAB, **2007**.



**Esquema 3.** Síntesi del compost objectiu 2.

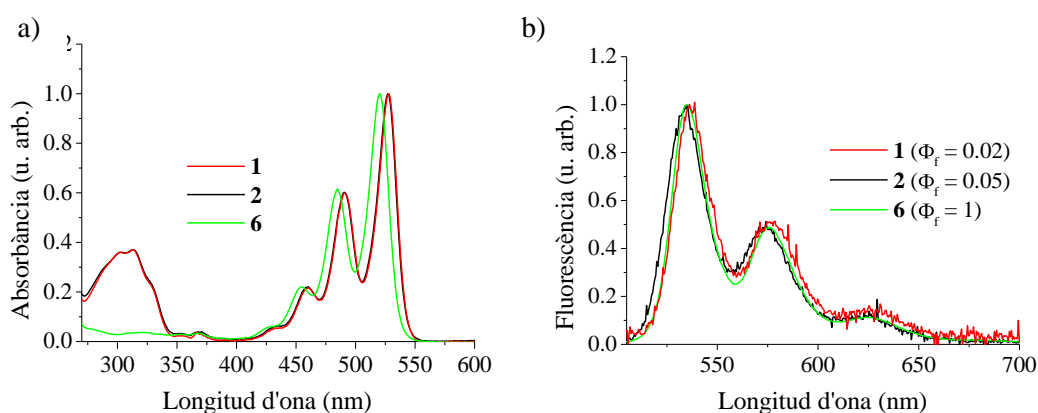
Tal i com s'havia realitzat durant la síntesi de **1**, l'acoblament entre el derivat de PI **4** i el *trans*-4-aminoestilbè per a obtenir **2** es va dur a terme en imidazole a 100°C. En aquest cas, però, la purificació del producte desitjat va ser molt més complexa degut a dos motius fonamentals: (1) el compost **2** i els subproductes de la reacció són molt insolubles, el que dificulta la seva purificació mitjançant cromatografia en columna; (2) el compost d'interès i un dels subproductes de la reacció elueixen a temps molt similars independentment de la fase mòbil utilitzada. Per aquest motiu, la purificació de **2** es va haver de realitzar mitjançant successives capes primes semi-preparatives. Com a conseqüència d'això, el producte desitjat es va aïllar amb un rendiment del 12%, tot i ser clarament el majoritari de la reacció. El compost **2** es va caracteritzar químicament mitjançant espectroscòpies de  $^1\text{H}$  RMN, IR i espectrometria de masses. A l'espectre de  $^1\text{H}$  RMN enregistrat, s'observen els senyals de les unitats tant de perilè com d'estilbè. Pel que fa a l'espectre d'IR, no s'observen les bandes associades al grup anhídrid de **4** ( $\nu > 1700\text{ cm}^{-1}$ ) a la vegada que es mantenen les bandes associades als grups imida ( $\nu = 1700$  i  $1655\text{ cm}^{-1}$ ). Finalment, el pes molecular determinat mitjançant espectrometria de masses concorda amb el valor esperat per a **2**.

### III.1.3. Caracterització de les propietats òptiques de **1** i **2** en dissolució

Un cop sintetitzats els compostos **1** i **2**, es van estudiar les seves propietats òptiques en dissolució. Aquestes es van comparar amb les del compost de referència

**6** (un derivat de PI que no conté la unitat moduladora d'estilbè) i amb les prèviament obtingudes pel Dr. Rafael Sánchez per a **1**.<sup>17</sup>

En primer terme, es van mesurar els espectres d'absorbància d'UV-Vis tant del compost de referència **6** com de **1** i **2**. Tal i com es pot observar a la figura 4(a), tots els espectres enregistrats mostren les quatre bandes d'absorció característiques dels derivats de PI a  $\lambda = 520, 485, 455$  i  $430$  nm. Totes elles corresponen a diferents bandes vibròniques de la transició entre l'estat electrònic fonamental ( $S_0$ ) de la unitat de PI i el seu primer estat electrònic excitat singlet ( $S_1$ ).<sup>23</sup> A més a més, en l'espectre d'absorció de **1** i **2** s'observa una banda a  $\lambda_{\max} = 335$  nm corresponent a la transició  $S_0 \rightarrow S_1$  de la unitat d'estilbè.

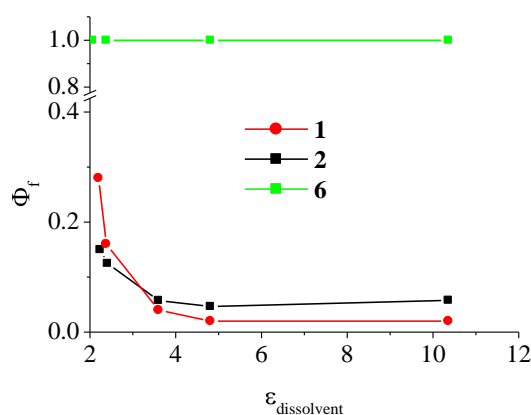


**Figura 4.** (a) Espectres d'absorbància d'UV-Vis de **1**, **2** i **6** ( $c_1 = c_2 = c_6 = 10^{-6}$  M en  $\text{CHCl}_3$ ). (b) Espectres d'emissió de fluorescència a  $\lambda_{\text{exc}} = 480$  nm de **1**, **2** i **6** ( $c_1 = c_2 = c_6 = 10^{-6}$  M en  $\text{CHCl}_3$ ). En tots els casos els senyals d'absorbància i fluorescència s'han normalitzat a la unitat en el màxim de cada espectre. En (b) també s'indiquen els rendiments quàntics de fluorescència ( $\Phi_f$ ) dels compostos estudiats.

El petit desplaçament observat entre les bandes d'absorbància del grup PI dels espectres de **1** i **2** i del compost de referència **6** és degut al diferent número de substituents alquílics i/o aromàtics que presenten a la posició *N*-imida. Tot i així, és conegut que la natura dels substituents en aquestes posicions afecta molt lleugerament a les propietats òptiques dels derivats de PI, ja que els seus orbitals frontera presenten un node sobre els àtoms de N dels grups imida.<sup>3</sup> Per aquest motiu, no hi ha deslocalització electrònica entre les unitats de PI i estilbè a **1** i **2**, la qual cosa justifica que els seus espectres d'absorbància electrònica siguin una combinació de les bandes associades a cadascun d'aquests grups per separat.

<sup>23</sup> Langhals, H. *Spectrochim. Acta Part A* **2000**, *56*, 2207.

A continuació, es va estudiar el comportament fluorescent dels compostos **1**, **2** i el de referència **6**, els espectres d'emissió dels quals es mostren a la figura 4(b). Tots tres compostos mostren espectres d'emissió de fluorescència molt similars que presenten màxims a  $\lambda = 532, 569$  i  $620$  nm. Aquests màxims corresponen a diferents bandes vibròniques de la transició electrònica fonamental  $S_1 \rightarrow S_0$  de la unitat de PI. En canvi, s'observa una gran diferència pel que fa als rendiments quàntics de fluorescència ( $\Phi_f$ ) mesurats per a **1**, **2** i **6** en  $\text{CHCl}_3$ . Mentre que  $\Phi_{f,6} = 1$ ,<sup>24</sup> els compostos **1** i **2** són molt poc fluorescents en aquest dissolvent ( $\Phi_{f,1} = 0.02$  i  $\Phi_{f,2} = 0.05$ ). Per a investigar aquest comportament en més detall, es van mesurar els valors de  $\Phi_f$  de **1**, **2**, i **6** en una sèrie de dissolvents amb diferents constants dielèctriques ( $\epsilon_{\text{dissolvent}}$ ). Els resultats obtinguts es mostren a la figura 5. Clarament,  $\Phi_{f,1}$  i  $\Phi_{f,2}$  disminueixen a l'augmentar  $\epsilon_{\text{dissolvent}}$ , a diferència del fluoròfor de referència **6**. Tal i com s'havia observat prèviament per a **1**,<sup>17</sup> això indica que tant la fluorescència d'aquest compost com la de **2** està desactivada per transferència electrònica fotoinduída (PET) entre les seves unitats de PI i estilbè, un procés que s'afavoreix en augmentar la polaritat del dissolvent. Per tant, es pot concloure que al substituir la cadena alquílica ramificada de **1** per una de lineal a **2**, les propietats òptiques d'aquests productes són molt similars i tots dos es comporten com a sistemes donador-acceptor d'electrons fotoinduíts, tal i com es pretenia.

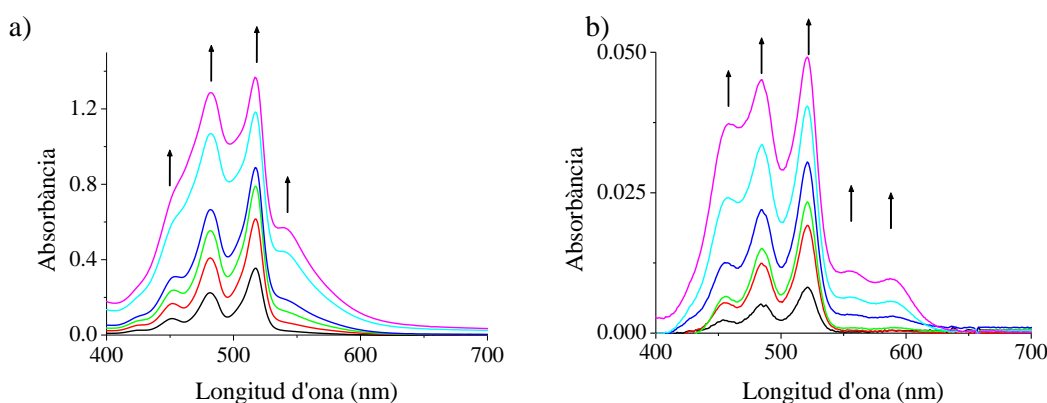


**Figura 5.** Dependència de  $\Phi_f$  de **1**, **2** i **6** amb la constant dielèctrica del dissolvent.

Un cop analitzades les propietats òptiques de **1** i **2**, es va estudiar la tendència que aquests compostos tenen a formar agregats en dissolució, ja que aquest comportament serà utilitzat posteriorment en la formació de micro- i

<sup>24</sup> Kircher, T.; Löhmannsröben, H.-G. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1999**, *1*, 3987.

nanoestructures. Amb aquest objectiu es van monitoritzar mitjançant mesures d'absorbància d'UV-Vis els canvis espectrals resultants d'addicionar quantitats creixents de **1** i **2** sobre un dissolvent en què aquests compostos presenten baixa solubilitat (ciclohexà per a **1** i ciclohexà:toluè 4:1 per a **2**). D'aquesta manera s'afavoreix l'auto-assemblatge i la formació d'agregats de **1** i **2**. Els resultats obtinguts en aquests experiments es mostren a la figura 6.

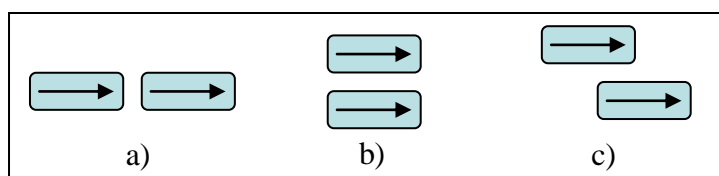


**Figura 6.** (a) Variació de l'absorbància de **1** en ciclohexà amb l'addició de quantitats controlades de **1** ( $c_0 = 4 \cdot 10^{-6}$  M,  $c_1 = 8 \cdot 10^{-6}$  M,  $c_2 = 9 \cdot 10^{-6}$  M,  $c_3 = 1 \cdot 10^{-5}$  M,  $c_4 = 1.5 \cdot 10^{-5}$  M,  $c_5 = 2 \cdot 10^{-5}$  M). (b) Variació de l'absorbància de **2** en ciclohexà:toluè 4:1 amb l'addició de quantitats controlades de **2** ( $c_0 = 1 \cdot 10^{-7}$  M,  $c_1 = 2 \cdot 10^{-7}$  M,  $c_2 = 3 \cdot 10^{-7}$  M,  $c_3 = 4 \cdot 10^{-7}$  M,  $c_4 = 5 \cdot 10^{-7}$  M,  $c_5 = 6 \cdot 10^{-7}$  M). El sentit de la variació dels espectres amb l'addició dels compostos **1** i **2** s'indica mitjançant fletxes.

A concentracions prou baixes ( $c_1 < 8 \cdot 10^{-6}$  M i  $c_2 < 2 \cdot 10^{-7}$  M), els espectres de **1** i **2** en ciclohexà i en ciclohexà:toluè 4:1, respectivament, són similars als mostrats a la figura 4(a) en  $\text{CHCl}_3$  i corresponen als d'aquestes espècies no agregades. En canvi, a mesura que s'augmenta la concentració s'observen canvis espectrals indicatius de la formació d'agregats.<sup>25</sup> En aquests agregats, les molècules **1** i **2** s'auto-assemblen a curtes distàncies i les interaccions entre els moments de dipol de transició ( $\mathbf{M}_i$ ) de les seves unitats de PI provoquen canvis de les seves propietats òptiques. Aquests canvis depenen, entre d'altres paràmetres, de l'orientació relativa de les molècules veïnes que interaccionen entre si. En el cas més senzill en què dues d'aquestes molècules s'agreguen, l'espectre d'absorció de les espècies monomèriques es desplaça cap al vermell, cap al blau o es desdobra en dues components diferents en funció de que els

<sup>25</sup> (a) García-Pajaró, M.F.; Hernando, J.; Sánchez-Mosteino, G.; Hogenboom, J.P.; van Dijk, E.M.H.P.; van Hulst, N.F. *ChemPhysChem*. **2005**, *6*, 819. (b) Hernando, J.; de Wite, P.A.J.; van Dijk, E.M.H.P.; Korlenk, J.; Nolte, R.J.M.; Rowan, A.E.; García-Pajaró, M.F.; van hulst, N.F. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2045.

$M_t$  de les molècules interaccionants estiguin en disposició “cap-cua” (figura 7(a)), paral·lela (figura 7(b)) o en una situació intermèdia (figura 7(c)),<sup>25</sup> respectivament.



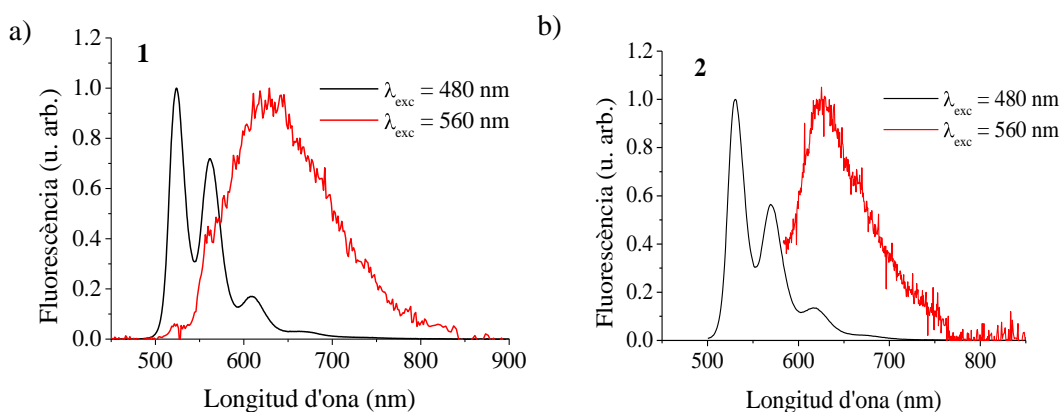
**Figura 7.** Representació esquemàtica dels diferents tipus d'agregats de dues molècules de PI en funció de la disposició relativa entre els seus  $M_t$ : (a) “cap-cua”; (b) paral·lela; (c) intermèdia.

Tant en el cas de **1** com de **2** s’observa que les bandes d’absorbància d’aquests compostos es desdoblen en dues components diferents en agregar-se, una desplaçada més cap al blau i l’altra cap al vermell. Això implica que els agregats formats tenen una disposició intermèdia dels  $M_t$  dels monòmers que els constitueixen (figura 7(c)).<sup>25</sup> Tot i això, s’observa que el desdoblament de les bandes en el cas de **1** és menor que en **2**. Això indica que les molècules de **2** s’auto-assemblen a distàncies més curtes,<sup>25</sup> tal i com cal esperar en presentar una cadena lateral lineal amb menor impediment estèric. Per tant, els agregats que es formen amb el compost **1** semblen ser diferents als formats amb el compost **2** degut a la diferència en la morfologia de la cadena alquílica lateral.<sup>4,8</sup>

Una vegada observada la tendència a agregar-se de **1** i **2**, es va estudiar l’emissió de fluorescència dels agregats en solució. Per a fer-ho es van utilitzar les dissolucions finals obtingudes en ciclohexà per a **1** i en ciclohexà:toluè 4:1 per a **2**. Aquestes dissolucions estan constituïdes per una barreja d’espècies monomèriques i agregats d’aquests compostos. L’emissió d’aquestes dissolucions es va mesurar a dues longituds d’ona d’excitació diferents:  $\lambda_{exc} = 480$  nm, on absorbeixen tant els monòmers com els agregats de **1** i **2** i  $\lambda_{exc} = 560$  nm, on absorbeixen selectivament els agregats (figura 8).

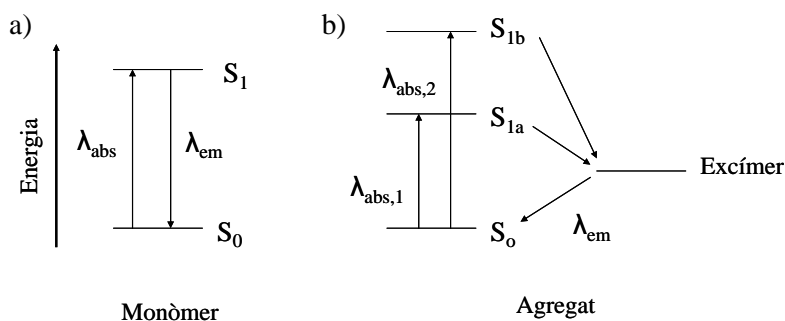
L’espectre de fluorescència de les solucions de **1** i **2** en ciclohexà i ciclohexà:toluè 4:1 a  $\lambda_{exc} = 480$  nm és idèntic al mostrat a la figura 4(b) en  $CHCl_3$ , que correspon al de les espècies monomèriques d’aquests compostos. Per tant, el valor de  $\Phi_f$  dels agregats formats ha de ser molt inferior al de **1** i **2**, ja que no s’observa cap banda d’emissió addicional. En canvi, a  $\lambda_{exc} = 560$  nm s’obté un espectre d’emissió de fluorescència ample, desestructurat i desplaçat cap al vermell en tots dos casos, que només pot correspondre als agregats de **1** i **2**. Aquest tipus

d'espectre és indicatiu de la formació d'excímers de perilendiimida, espècies metaestables que es formen únicament a l'estat excitat quan dues o més molècules de PI s'apropen a molt curtes distàncies i amb els seus sistemes aromàtics disposats de forma paral·lela o quasi paral·lela (geometries (b) i (c) a la figura 7).<sup>3,25</sup> Per tant, aquest resultat és conseqüent amb l'espectre d'absorbància mesurat per als agregats de **1** i **2** a la figura 6. Tot i així s'observen petites diferències en els espectres dels agregats de **1** i **2** a  $\lambda_{exc} = 560$  nm, la qual cosa reforça la conclusió anterior de que aquestes dues espècies tenen tendència a empaquetar-se de manera diferent quan s'auto-assemblen.



**Figura 8.** (a) Emissió de **1** ( $c_1 = 2 \cdot 10^{-5}$  M en ciclohexà) a  $\lambda_{exc} = 480$  nm i 560 nm. (b) Emissió de **2** ( $c_2 = 6 \cdot 10^{-7}$  M en ciclohexà:toluè 4:1) a  $\lambda_{exc} = 480$  nm i 560 nm. La intensitat de fluorescència s'ha normalitzat a la unitat al màxim dels espectres.

La figura 9 recull a mode de resum i de manera esquemàtica la comparació de les propietats òptiques de **1** i **2** i dels seus agregats.



**Figura 9.** (a) Diagrama d'energies dels estats electrònics  $S_0$  i  $S_1$  de **1** i **2** en absència d'agregació. (b) Diagrama d'energies dels estats electrònics d'un dímer format per auto-assemblatge de dues molècules de **1** o **2** amb la geometria indicada a la figura 7 (c).



## **III.2. Preparació i caracterització de micro- i nanoestructures de 1 i 2**

Un cop observada la tendència de **1** i **2** a formar agregats en solució, es van estudiar diferents metodologies per a la preparació de micro- i nanoestructures 1D d'aquests compostos. En concret, s'han explorat dos tipus de metodologies diferents: mètodes basats en el bescanvi de dissolvents i en l'ús de motlles.

### **III.2.1. Estructuració per bescanvi de dissolvents**

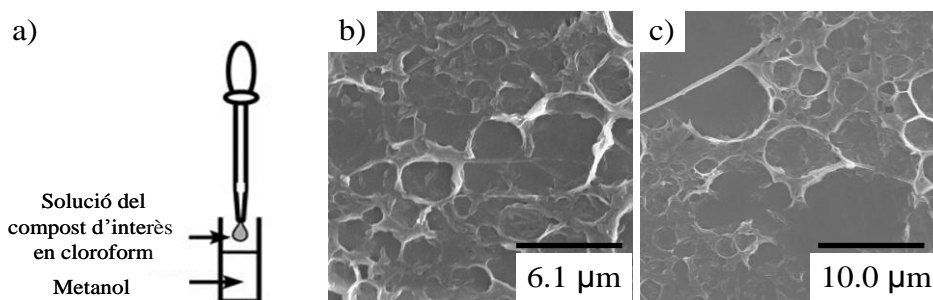
Les tècniques de micro- i nanoestructuració de compostos orgànics per bescanvi de dissolvents es basen en transferir les molècules d'interès des d'un dissolvent en què estiguin dissoltes a un altre en què presentin baixa solubilitat i tinguin tendència a agregar-se.<sup>5,26</sup> En funció de quina sigui la velocitat d'aquest procés i la facilitat de les molècules orgàniques per a interaccionar entre si i empaquetar-se de manera compacta, aquestes poden agregar-se donant lloc a micro- i nanoestructures de formes diverses. És per aquest motiu que en aquest treball s'han assajat tres metodologies prèviament aplicades a derivats de PI que difereixen en la velocitat en què té lloc el bescanvi de dissolvents: a l'escala dels segons (mètode A), a l'escala dels minuts (mètode B) i a l'escala de les hores (mètode C). En tots tres casos es vol aprofitar la tendència que tenen les unitats de PI de les molècules de **1** i **2** a interaccionar entre si mitjançant interaccions de tipus  $\pi$ - $\pi$  per a fomentar la seva agregació i la formació de micro- i nanoestructures definides.

#### **III.2.1.a. Mètode A: bescanvi ràpid de dissolvents**

Tal i com es mostra a la figura 10(a), aquest mètode consisteix en un bescanvi ràpid de dissolvents,<sup>5,26</sup> en què s'afegeix una dissolució del compost d'interès (en cloroform) sobre un excés d'un altre dissolvent en què les molècules d'interès no són solubles (metanol). En agitar vigorosament aquesta barreja, s'observa immediatament la formació d'agregats dels compostos d'interès que acaben precipitant. Les figures 10(b) i 10(c) mostren imatges de SEM dels agregats de **1** i **2** formats amb aquest mètode. En cap dels dos casos s'observa la formació d'estructures ben definides. Tal i com s'ha observat per a altres derivats de PI,<sup>5</sup> això

<sup>26</sup> Savage, R.; Mativetsky, J.; Orgiu, E.; Palma, M.; Gbabode, G.; Geerts, Y.; Samorì, P. *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 206.

és degut probablement a la combinació de dos factors: (a) l'elevada velocitat del procés d'agregació; (b) l'impediment estèric originat pels substituents laterals de la unitat de PI (estilbè i cadena alquílica ramificada a **1** i estilbè a **2**), la qual cosa desfavoreix l'empaquetament ordenat de les molècules d'interès mitjançant interaccions intermoleculars de tipus  $\pi$ - $\pi$ .

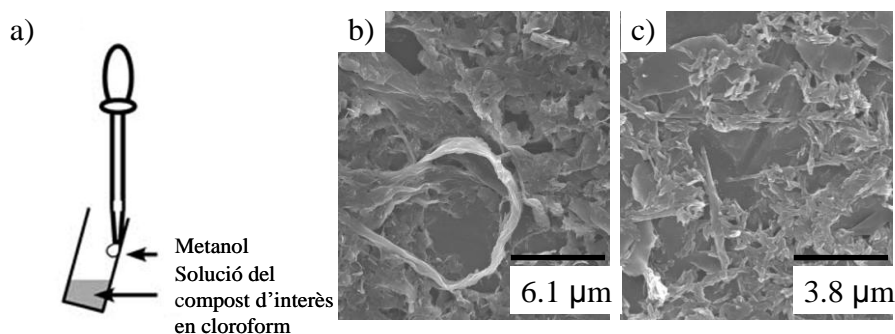


**Figura 10.** (a) Representació esquemàtica del mètode de bescanvi ràpid de dissolvents. (b) Imatge de SEM del material desestructurat obtingut amb el compost **1**. (c) Imatge de SEM del material desestructurat obtingut amb el compost **2**.

### III.2.1.b. Mètode B: transferència de fase

La figura 11(a) mostra una representació esquemàtica del mètode de bescanvi de dissolvents per transferència de fase.<sup>4a,26</sup> En aquest mètode un excés d'un dissolvent en què les molècules d'interès no són solubles (metanol) s'aboca amb cura i sense agitar sobre una dissolució d'aquest producte en un altre dissolvent (cloroform). En absència d'agitació, es formen inicialment dues fases diferents que es van mesclant lentament a mesura que difonen les molècules dels dissolvents. En el cas de barreges metanol-cloroform, aquest procés té lloc en 30 minuts aproximadament. Mentrestant, a la interfase entre els dos dissolvents apareixen estructures resultants de l'agregació dels compostos d'interès. A les figures 11(b) i 11(c) es mostren imatges de SEM dels agregats de **1** i **2** formats amb aquest mètode. S'observa la formació de material desestructurat, com en el cas anterior, degut a l'impediment estèric dels substituents laterals de l'anell de PI de **1** i **2** que dificulta l'empaquetament ordenat d'aquestes molècules. En canvi, derivats de PI que només presenten cadenes alquílques lineals com a substituents i, per tant, menor impediment estèric sí que donen lloc a microestructures de forma definida utilitzant aquesta metodologia.<sup>27</sup>

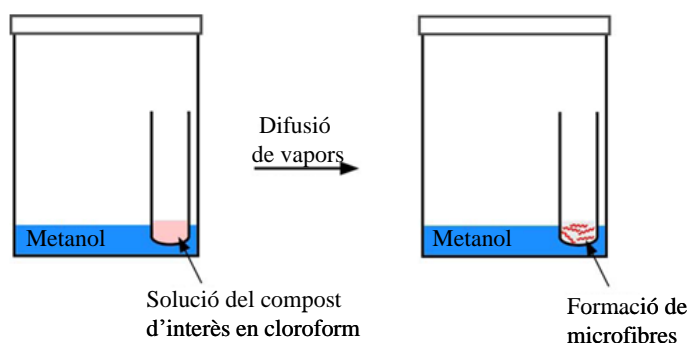
<sup>27</sup> Súpur, M.; Yamada, Y.; El-Khouly, M. E.; Honda, T.; Fukuzumi, S. *J. Phys. Chem. C*, **2011**, *115*, 15040.



**Figura 11.** (a) Representació esquemàtica del mètode de bescanvi de dissolvents per transferència de fase utilitzat. (b) Imatge de SEM del material desestructurat obtingut amb el compost **1**. (c) Imatge de SEM del material desestructurat obtingut amb el compost **2**.

### III.2.1.c. Mètode C: bescanvi de dissolvents per difusió de vapor

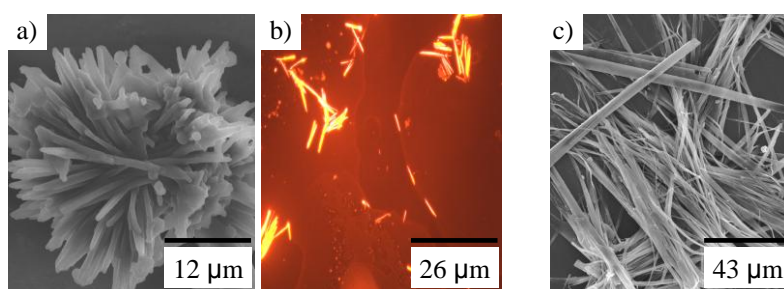
A la figura 12 es mostra esquemàticament el procés de bescanvi de dissolvents per difusió de vapor que s'ha utilitzat per a preparar micro- i nanoestructures de **1** i **2**.<sup>10</sup> En aquest cas, el pas d'un dissolvent en què aquests compostos es troben dissolts (cloroform) a un altre en què la seva solubilitat disminueix (barreja metanol-cloroform) no es realitza posant en contacte directe els dos dissolvents, sinó mitjançant difusió de vapor entre dos volums separats d'aquests dissolvents col·locats dins d'un recipient tancat. Això permet disminuir encara més la velocitat de bescanvi dels dissolvents, que té lloc durant 24 hores aproximadament. D'aquesta forma s'afavoreix la cristal·lització lenta dels compostos d'interès a mesura que la seva dissolució en cloroform es va enriquint amb metanol.



**Figura 12.** Representació esquemàtica del mètode de bescanvi de dissolvents per difusió de vapor.

Les imatges de SEM de les estructures de **1** i **2** formades en aplicar aquest mètode es mostren a la figura 13(a) i 13(c), respectivament. La figura 13(b) mostra una imatge de microscòpia confocal de fluorescència de les estructures de **1**. En els

dos casos s'obtenen estructures en forma d'agulla o fibra de mides micromètriques. Les obtingudes pel compost **1** presenten un diàmetre d'entre 400 nm i 1.2  $\mu\text{m}$  i longitud d'aproximadament 18-20  $\mu\text{m}$ ; les del compost **2** tenen un diàmetre d'entre 2 i 5  $\mu\text{m}$  i una longitud d'entre 80 i 120  $\mu\text{m}$ . Per tant, a diferència dels mètodes de bescanvi de dissolvents anteriors, la menor velocitat d'agregació permet en aquest cas la formació d'estructures de forma definida malgrat l'impediment estèric dels substituents laterals de les unitats de PI de **1** i **2**, tal i com s'ha observat per altres derivats de perilendiimida.<sup>10</sup> La presència d'una cadena alquílica lineal a **2** en lloc de la ramificada de **1** probablement explica la formació d'estructures de major longitud per al primer d'aquests compostos.



**Figura 13.** (a) Imatge de SEM d'estructures en forma d'agulles o fibres obtingudes amb el compost **1**. (b) Imatge de microscòpia confocal de fluorescència d'aquestes estructures obtingudes amb el compost **1**. (c) Imatge de SEM de les microfibrilles obtingudes amb el compost **2**.

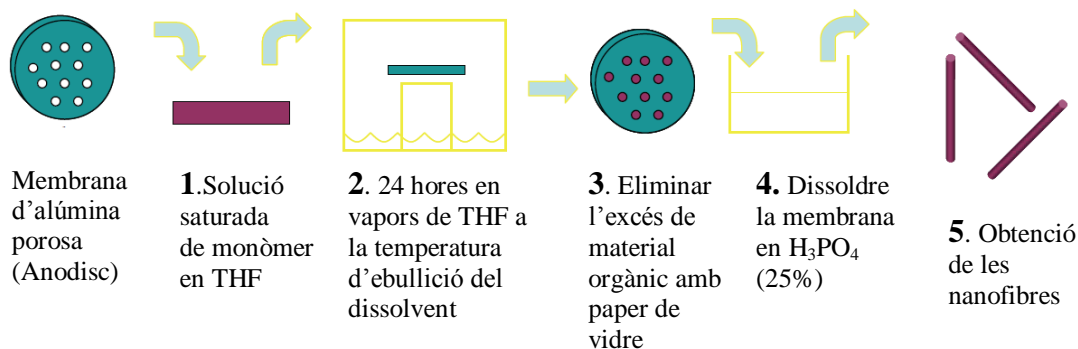
### III.2.2. Estructuració per ús de motlles d'òxid d'alúmina (AAO)

Aquest mètode es basa en l'ús de motlles porosos d'òxid d'alúmina (AAO) dins dels quals cristal·litzen els compostos d'interès donant lloc a estructures de formes definides (figura 14). En aquest cas s'han utilitzat com a motlles membranes d'alúmina poroses comercials (Anodisc), que presenten un diàmetre de porus de 200 nm, un gruix de 60  $\mu\text{m}$  i permeten acomodar un màxim de 6-9 mg de material orgànic.<sup>28,29</sup> A més, una vegada carregats els porus d'aquestes membranes amb **1** i **2**, el sistema es posa en contacte amb vapors d'un dissolvent (THF) durant 24 hores, tal i com s'indica a la figura 14. Això permet la reorganització de les molècules orgàniques dins dels porus, donant lloc a un empaquetament més ordenat i compacte. Finalment, les estructures orgàniques creades són aïllades per dissolució de la

<sup>28</sup> Al-Kaysi, R.; Bardeen, C. *Chem. Commun.* **2006**, 1224.

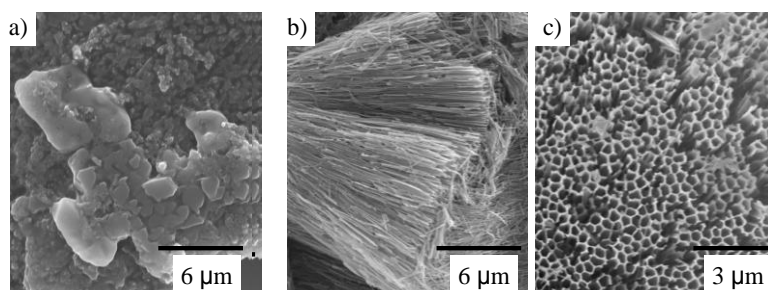
<sup>29</sup> Al-Kaysi, R.; Ghaddar, T.; Guirado G. *J. Nanomater.* **2009**, 2009.

membrana en medi àcid o bàsic. En el nostre cas s'utilitza una dissolució d' $\text{H}_3\text{PO}_4$  al 25%.



**Figura 14.** Representació esquemàtica del mètode de formació de nanoestructures per ús de motlles.

En el cas del compost **1**, no s'ha observat la formació de nanoestructures utilitzant aquest mètode, tal i com es mostra a la imatge de SEM de la figura 15(a). Això pot ser degut a l'impediment estèric que presenta la cadena ramificada d'aquest compost, que dificulta l'empaquetament de les unitats de PI donant lloc a estructures poc compactes que s'hagin destruït en dissoldre les membranes. Aquest procés podria ser evitat utilitzant condicions diferents (concentració, dissolvent, mida de porus), per la qual cosa caldria realitzar experiments d'estructuració addicionals amb el compost **1**. En canvi, en el cas del compost **2** amb cadena alquílica lineal, sí que s'ha observat la formació de nanoestructures definides, tal i com demostren les imatges de SEM de les figures 15(b) i 15(c). Aquestes estructures tenen morfologia de nanotub ja que presenten un diàmetre igual al dels porus de la membrana (200 nm), una longitud de 15  $\mu\text{m}$  i són buides al seu interior. Per tant, es pot concloure que la disminució de l'impediment estèric facilita i permet la formació de nanoestructures del sistema PI-estilbè, tal i com es pretenia en aquest treball.



**Figura 15.** (a) Imatge de SEM del material desestructurat obtingut amb el compost **1**. (b) Imatge de SEM de les nanofibres obtingudes amb el compost **2**. (c) Imatge de SEM de les mateixes nanofibres obtingudes girant la mostra 90°.

### III.2.3. Caracterització de les propietats òptiques de les micro- i nanoestructures de **1** i **2**

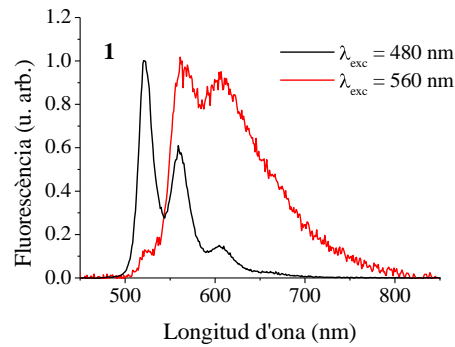
Una vegada preparades les micro- i nanoestructures de **1** i **2** per mètodes diferents, es va iniciar l'estudi de les seves propietats òptiques. Per manca de temps, fins al moment només s'ha pogut realitzar part d'aquest estudi. Inicialment, es van mesurar els espectres d'absorbància d'UV-Vis de suspensions de les microestructures de **1** i de les micro- i nanoestructures de **2**. En cap d'aquests casos es van observar bandes d'absorció definides als espectres enregistrats degut a la presència d'un senyal majoritari de dispersió de llum causat per les micro- i nanoestructures en suspensió.

Posteriorment, es va fer l'estudi dels espectres d'emissió de fluorescència de les micro- i nanoestructures. Per a fer-ho es van irradiar suspensions d'aquestes estructures a dues longituds d'ona diferents:  $\lambda_{\text{exc}} = 480$  nm, on absorbeixen tant les espècies monomèriques com els agregats de **1** i **2** i  $\lambda_{\text{exc}} = 560$  nm, on absorbeixen selectivament els agregats d'aquests compostos (figures 16 i 17).

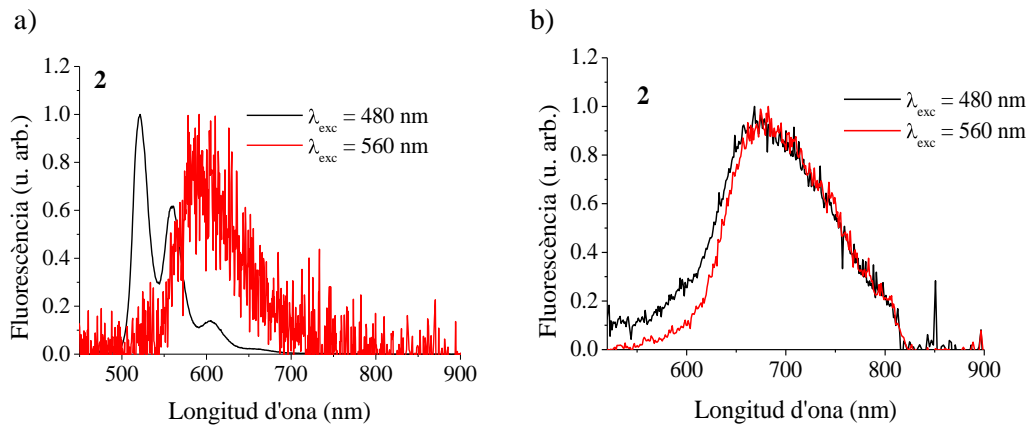
Tant per a les microestructures de **1** (figura 16) com per a les micro- i nanoestructures de **1** i **2** (figura 17) es van mesurar espectres de fluorescència amples, poc intensos i desplaçats cap al vermell a  $\lambda_{\text{exc}} = 560$  nm. Tal i com s'ha comentat prèviament, això és degut a la formació d'excímers de perilendiimida, la qual cosa indica una orientació co-facial o quasi co-facial de les unitats de PI en aquestes estructures. S'ha de dir, però, que els espectres obtinguts són diferents en cada cas. Això implica que les molècules de **1** i **2** es troben empaquetades de manera diferent a cadascuna de les micro- i nanoestructures estudiades.

A l'excitar a  $\lambda_{\text{exc}} = 480$  nm s'observa el mateix comportament per a les nanoestructures de **2** (figura 17(b)). En canvi, s'obtenen espectres de fluorescència típics dels monòmers **1** i **2** per a les microestructures preparades per bescanvi de dissolvents (figures 16 i 17(a)). Això pot ser degut a dos factors: (a) la presència d'una petita quantitat de molècules de **1** i **2** no agregades a les mostres preparades per bescanvi de dissolvents, tot i els processos de rentat als quals van ser sotmeses; (b) lleugera redissolució d'aquestes estructures en ser redispersades en hexà. En qualsevol cas, es pot concloure que l'ús de motlles d'alúmina no només condueix a l'obtenció d'estructures 1D de menors dimensions sinó també amb major grau de puresa i/o estabilitat per als compostos d'interès. Per tant, aquest serà el mètode

utilitzat en futurs estudis de nanoestructuració de sistemes de tipus donador-acceptor d'electrons fotoinduits.



**Figura 16.** Emissió de les microestructures formades amb el compost **1** utilitzant el mètode de bescanvi de dissolvents per difusió de vapor i redispersades en hexà. La intensitat de fluorescència s'ha normalitzat a la unitat al màxim de l'espectre.



**Figura 17.** (a) Emissió de les microestructures formades amb el compost **2** utilitzant el mètode de bescanvi de dissolvents per difusió de vapor i redispersades en hexà. (b) Emissió de les nanoestructures formades amb el compost **2** utilitzant membranes d'alúmina poroses i redispersades en aigua. La intensitat de fluorescència s'ha normalitzat a la unitat al màxim de tots els espectres.

## IV. CONCLUSIONS

Després de la realització del present treball de recerca es pot concloure que:

1. S'ha aconseguit preparar els compostos **1** i **2** mitjançant la unió d'un fluoròfor de perilendiimida (PI) i la unitat moduladora *trans*-4-aminoestilbè.
2. S'ha demostrat que els compostos **1** i **2** presenten transferència electrònica fotoinduïda entre les seves unitats de PI i estilbè, la qual cosa desactiva la seva emissió de fluorescència en medis polars.
3. S'ha aconseguit preparar microestructures dels compostos **1** i **2** mitjançant mètodes de bescanvi de dissolvent per transferència de fase, i nanoestructures del compost **2** mitjançant l'ús de membranes poroses d'alúmina. En aquestes estructures les molècules de **1** i **2** es disposen amb les seves unitats de PI orientades de forma co-facial o quasi co-facial.
4. S'ha demostrat que la substitució de la cadena alquílica ramificada lateral de la unitat de PI a **1** per una de lineal a **2** no modifica les propietats electro-òptiques del sistema PI-estilbè, a la vegada que facilita la formació de micro- i nanoestructures 1D d'aquests tipus de compostos.



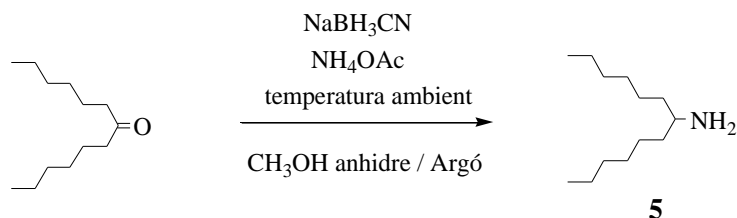
## V. PART EXPERIMENTAL

### V.1. Mètodes i instrumentació utilitzats per a la síntesi i caracterització química de 1 i 2

- **Cromatografies en capa prima (CCP):** Tant les cromatografies en capa prima analítiques com les semi-preparatives s'han efectuat sobre cromatofolis Alugram Sil G/UV<sub>254</sub> de 0.25 mm de gruix.
- **Cromatografia en columna:** S'ha realitzat utilitzant com a fase estacionaria gel de sílice Cromagel 60 A CC de la companyia SDS de 230-400 mesh. La fase mòbil s'indica en cada cas particular.
- **Espectroscòpia d'infrarroig:** Els espectres d'IR han estat enregistrats al Servei d'Anàlisi Química de la Universitat Autònoma de Barcelona, utilitzant un espectrofotòmetre model Tensor 27 de la firma Bruker equipat amb un accessori ATR model MKII Golden (Specac) amb finestra de diamant.
- **Estufa de buit:** S'ha fet ús d'una estufa de buit model WTC Binder per assecar els productes obtinguts.
- **Espectroscòpia de ressonància magnètica nuclear:** Els espectres de RMN han estat enregistrats al Servei de Ressonància Magnètica Nuclear de la Universitat Autònoma de Barcelona en un espectròmetre de la firma Bruker model DPX-360MHz. Els desplaçaments es donen en  $\delta$  (ppm), usant com a referència interna el propi dissolvent residual no deuterat.
- **Espectrometria de masses (MALDI-TOF):** Els espectres de masses han estat enregistrats en un espectròmetre MALDI-TOF Bruker Ultraflex II al Servei de Proteòmica i Bioinformàtica de la Universitat Autònoma de Barcelona.

## V.2. Síntesi dels compostos 1 i 2

### V.2.1. Síntesi de 7-tridecanamina, 5

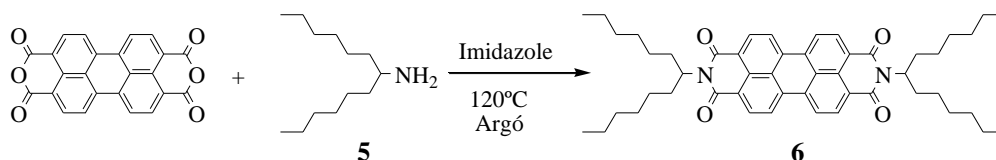


En un baló de reacció de 100 ml es van introduir 5.06 g (25.5 mmol) de 7-tridecanona, 19.6 g (255 mmol) d'acetat d'amoni, 1.12 g (17.8 mmol) de cianoborohidrur sòdic i 50 ml de metanol anhidre. La mescla va ser agitada durant 3 dies a temperatura ambient i en atmosfera d'argó. La reacció es va controlar per cromatografia en capa prima, utilitzant cloroform com a eluent i una dissolució de *p*-anisaldehyd com a agent de revelat. Una vegada es va observar la desaparició del producte de partida per CCP, es va afegir NaOH en metanol fins a pH bàsic. El cru es va extreure amb 100 ml de cloroform i es va rentar amb aigua destil·lada (3 x 100 ml). Finalment, es va evaporar la fase orgànica, per obtenir així 4.17 g (20.9 mmols, rdt. = 82%) de producte **5** com un oli de color groguenc.

#### Caracterització de 7-tridecanamina, 5

$^1\text{H NMR}$  (360 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) 2.66 (m, 1H), 1.48-1.14 (s, 20H), 0.87 (t,  $J = 6.7$  Hz, 6H).

### V.2.2. Síntesi de *N,N'*-bis(1-hexilheptil)perilen-3,4:9,10-tetracarboxidiimida, 6



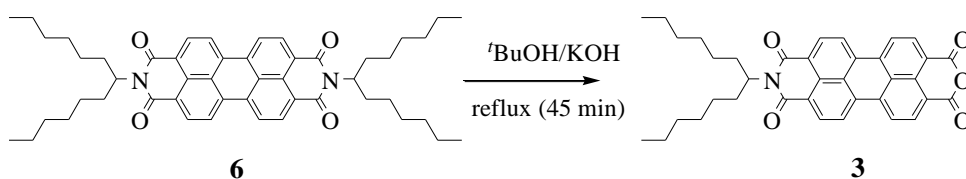
En un baló de reacció de 100 ml es van col·locar 3.68 g (9.4 mmol) del dianhídrid perilen-3,4:9,10-tetracarboxílic, 4.59 g (23 mmol) de la amina **5** i 15 g d'imidazole. La mecla va ser escalfada durant 24 hores a  $120^\circ\text{C}$  en atmosfera d'argó. Després del temps de reacció, el cru va ser refredat i acidificat amb una dissolució de HCl en etanol 2 M. La mescla va ser agitada durant 3 hores i filtrada per succió. El

sòlid vermell fosc obtingut es va rentar amb abundant aigua destil·lada i finalment va ser assecat a l'estufa de buit a 130°C durant 3 hores, obtenint 6.82 g (9.38 mmols, rdt. = 100%) del producte **6**.

#### Caracterització de *N,N'*-bis(1-hexilheptil)perilen-3,4:9,10-tetracarboxildiimida, **6**

<sup>1</sup>H RMN (360MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) 8.81-8.51 (m, 8H), 5.18 (m, 2H), 2.20 (m, 4H), 1.85 (m, 4H), 1.42-1.08 (m, 32H), 0.82 (t, *J* = 6.8 Hz, 12H).

#### **V.2.3. Síntesi de *N*-(1-hexilheptil)perilen-3,4:9,10-tetracarboxil-3,4-anhídrid-9,10-imida, **3**.**



Es van introduir 3.32 g (4.57 mmol) de **6**, 0.86 g (15.3 mmol) de KOH i 85 ml de *tert*-butanol en un baló de reacció de 250 ml i van ser escalfats a reflux durant 45 minuts, fins que la dissolució va adquirir un color púrpura fosc. El cru de reacció es va deixar refredar a temperatura ambient, afegint a continuació 80 ml d'àcid acètic concentrat i 40 ml d'una dissolució aquosa de HCl 2M. La mescla es va mantenir en agitació durant 20 hores i a continuació es va filtrar el sòlid precipitat, que va ser rentat amb abundant aigua destil·lada. El sòlid fosc obtingut es va assecar a l'estufa de buit durant 3 hores a 130°C.

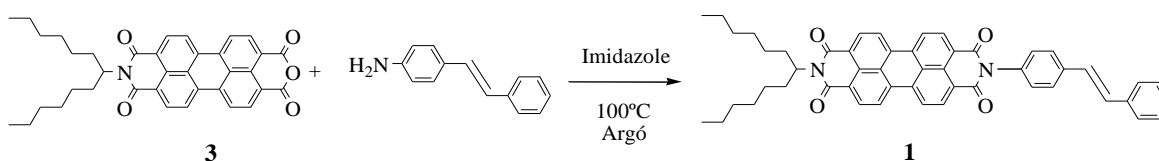
Un cop sec es va introduir en un baló de reacció amb 150 ml d'una dissolució aquosa de K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (10% en pes) i es va escalfar a reflux durant 30 minuts. La dissolució de color verd resultant va ser refredada i filtrada. El sòlid obtingut va ser rentat amb una dissolució aquosa calenta de K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (10% en pes) fins que el color verd va desaparèixer de les aigües de filtrat. Seguidament, el sòlid obtingut va ser rentat amb 100 ml d'una dissolució aquosa de HCl 2M, seguida d'abundant aigua destil·lada. Després es va assecar a l'estufa de buit a 130°C durant 3 hores. Una vegada obtingut el sòlid sec, es va crear una suspensió en 100 ml d'aigua bullint i es van afegir 2.5 ml de trietilamina (TEA), filtrant en calent la dissolució púrpura resultant. Les aigües de filtrat van ser acidificades amb 300 ml d'una dissolució aquosa de HCl 2M. El sòlid vermell precipitat va ser filtrat per succió, rentat amb abundant aigua destil·lada i per últim assecat a l'estufa de buit a 130°C durant 3

hores, obtenint 1.31 g (2.28 mmols, rdt. = 50%) del producte **3** com una pols fina de color fosc.

Caracterització de *N*-(1-hexilheptil)perilen-3,4:9,10-tetracarboxil-3,4-anhídrid-9,10-imida, **3**

$^1\text{H RMN}$  (360MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) 8.80-8.56 (m, 8H), 5.18 (m, 1H), 2.24 (m, 2H) 1.86 (m, 2H), 1.41-1.12 (m, 16H), 0.81 (t,  $J = 6.8$ , 6H).

**V.2.4. Síntesi de *N*-[4-((*E*)-2-feniletetil)fenil]-*N'*-(1-hexilheptil)perilen-3,4:9,10-tetracarboxildiimida, **1****



En un baló de 50 ml es van introduir 103 mg (0.18 mmol) de **3**, 41.0 mg (0.21 mmol) de *trans*-4-aminoestil·bè i 2.5 g d'imidazole. A continuació la mescla es va escalfar a 100°C en atmosfera d'argó durant 30 minuts. Una vegada passat el temps de reacció, el cru va ser refredat a temperatura ambient i acidificat amb una dissolució de HCl en etanol 2 M. Es va mantenir la mescla en agitació durant 15 hores. La suspensió resultant es va filtrar i el sòlid obtingut es va rentar amb aigua destil·lada i posteriorment es va assecar al buit a 100°C durant 3 hores. El sòlid vermell obtingut es va purificar mitjançant dues cromatografies en columna en gel de sílice consecutives utilitzant com a fase mòbil una mescla  $\text{CHCl}_3$ :EtOH (9:0.1). A continuació el producte va ser purificat mitjançant cromatografia en capa prima semi-preparativa utilitzant  $\text{CHCl}_3$  com a fase mòbil. D'aquesta manera es van poder aïllar 98.7 mg (0.13 mmols, rdt. = 73%) del producte **1**.

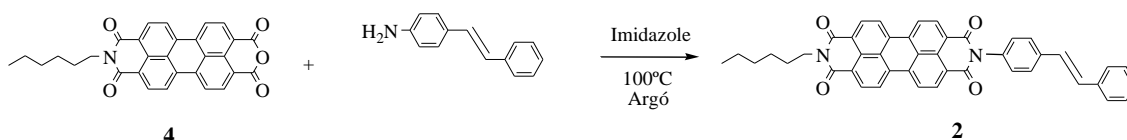
Caracterització de *N*-[4-((*E*)-2-feniletetil)fenil]-*N'*-(1-hexilheptil)perilen-3,4:9,10-tetracarboxildiimida, **1**

$^1\text{H NMR}$  (360 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) 8.79-8.59 (m, 8H), 7.71 (d,  $J = 8.3$  Hz, 2H), 7.56 (d  $J = 7.5$  Hz, 2H), 7.12-7.34 (m, 4H), 7.29 (t,  $J = 6.4$  Hz, 1H), 7.19 (s, 2H), 5.20 (m, 1H), 2.25 (m, 2H), 1.87 (m, 2H), 1.45-1.09 (m, 16H), 0.83 (t,  $J = 6.7$  Hz, 6H).

$^{13}\text{C NMR}$  (90 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) 164.8, 164.5, 163.6, 138.1, 137.1, 135.2, 134.3, 134.1, 133.6, 131.9, 130.0, 129.9, 129.6, 128.9, 128.7, 127.9, 127.8, 127.4, 126.7, 126.7, 126.5, 123.9, 123.3, 123.3, 123.1, 54.8, 32.4, 31.8, 29.2, 26.9, 22.6, 14.1.

**IR** (ATR):  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) 2925, 2856, 1709 (C=O imida), 1700 (C=O imida), 1660, 1594, 1578, 1514, 1404, 1353, 1344, 1251, 1177, 1108, 966, 949, 857, 824, 812, 794, 746, 690.

### V.2.5. Síntesi de *N*-[4-((*E*)-2-feniletènil)fenil]-*N'*-hexilperilen-3,4:9,10-tetracarboxildiimida, **2**



En un baló de 50 ml es van introduir 100 mg (0.21 mmol) de **4**, 48.1 mg (0.25 mmol) de *trans*-4-aminoestilbè i 2.5 g d'imidazole. A continuació la mescla es va escalfar a 100°C en atmosfera d'argó durant 30 minuts. Una vegada passat el temps de reacció, el cru va ser refredat a temperatura ambient i acidificat amb una dissolució de HCl en etanol 2 M. Es va mantenir la mescla en agitació durant 15 hores. La suspensió resultant es va filtrar i el sòlid obtingut es va rentar amb aigua destil·lada. En darrer lloc es va assecar al buit a 100°C durant 3 hores. Es van obtenir 113.5 mg (0.18 mmol) del producte **2**. D'aquests només es van purificar 30.7 mg mitjançant successives cromatografies en capa prima semi-preparatives utilitzant com a fase mòbil una mescla CHCl<sub>3</sub>:EtOH (9:0.1). D'aquesta manera es van poder aïllar 4.02 mg (6.29·10<sup>-3</sup> mmols, rdt. = 12%) del producte **2**. No s'ha pogut realitzar l'espectre de <sup>13</sup>C RMN d'aquest compost degut a la seva baixa solubilitat.

#### Caracterització de *N*-[4-((*E*)-2-feniletènil)fenil]-*N'*-hexilperilen-3,4:9,10-tetracarboxildiimida, **2**

**<sup>1</sup>H NMR** (360 MHz, C<sub>2</sub>D<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>, 80°C):  $\delta$  (ppm) 8.79-8.59 (m, 8H), 7.74 (d, *J* = 8.3 Hz, 2H), 7.56 (d, *J* = 7.5 Hz, 2H), 7.38 (m, 4H), 7.29 (t, 1H), 7.25 (s, 2H), 4.25 (m, 2H), 1.80 (m, 2H), 1.45-1.09 (m, 6H), 0.90 (t, 3H).

**IR** (ATR):  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) 2922, 2852, 1700 (C=O imida), 1655, 1516, 1484, 1463, 1405, 1356, 1257, 1176, 1094, 1019, 859, 810, 745, 693.

**EM** (MALDI-TOF) *m/z*: Calculat per C<sub>44</sub>H<sub>32</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>: 675.2254 ([M+Na]<sup>+</sup>, 100).  
Experimental: 675.253 ([M+Na]<sup>+</sup>, 100).

### **V.3. Preparació de micro- i nanoestructures de 1 i 2**

#### **V.3.1. Bescanvi de dissolvents**

##### V.3.1.a. Mètode A: bescanvi ràpid de dissolvents

En un vial que contenia 5 ml de metanol es van afegir 125  $\mu\text{L}$  de solució del compost d'interès en cloroform ( $c_1 = c_2 = 10^{-3} \text{ M}$ ) i a continuació es va agitar vigorosament la barreja resultant durant 10 segons. Immediatament es va observar la precipitació del compost orgànic en forma de pols. Per tal, d'eliminar les possibles restes de monòmer no precipitat, es va centrifugar dos cops el precipitat en hexà eliminant el sobrenedant cada vegada. Finalment, es va redispersar el sòlid obtingut en hexà.

##### V.3.1.b. Mètode B: transferència de fase

En un tub d'assaig es va introduir 1 ml de solució del compost d'interès en cloroform ( $c_1 = c_2 = 0.3 \text{ mM}$ ). Posteriorment, es van afegir lentament, per les parets del tub i sense agitar, 10 ml de metanol, observant-se l'aparició de dues fases. Es va deixar que aquestes dues fases es barreassin lentament per difusió de les molècules de dissolvent durant 30 minuts i es va observar la precipitació d'agregats del compost d'interès en forma de fibres. Per tal d'eliminar les possibles restes de monòmer no precipitat, es va centrifugar dues vegades el precipitat en hexà eliminant el sobrenedant. Finalment, es va redispersar el sòlid obtingut en hexà.

##### V.3.1.c. Mètode C: bescanvi de dissolvents per difusió de vapor

En un vial es va afegir 1 ml de solució del compost d'interès en cloroform ( $c_1 = c_2 = 10^{-3} \text{ M}$ ). Aquest vial es va introduir dins d'un recipient cilíndric de capacitat de 50 ml, el qual contenia 1 ml de metanol. Es va tancar el recipient i es va deixar que es produís un lent bescanvi de dissolvents a temperatura ambient mitjançant difusió de vapor durant 24 hores. D'aquesta manera, la solució del compost d'interès dins del vial es va anar enriquint de metanol, observant-se l'aparició d'agregats d'aquest compost en forma de fibres. Al cap de 24 hores, les fibres formades van ser centrifugades dos cops en hexà per tal d'eliminar les possibles restes de monòmer i finalment, redispersades en més hexà.

### V.3.2. Ús de motlles d'òxid d'alúmina (AAO)

Per a induir la formació de nanoestructures 1D de **1** i **2** es van utilitzar membranes poroses d'alúmina comercials (Anodisc) com a motlles (Whatman, diàmetre de porus = 200 nm, gruix = 60 µm). Sobre la superfície de la membrana es van dipositar 0.2 ml d'una solució concentrada del compost d'interès en THF ( $c_1 = c_2 = 10^{-3}$  M) i es va deixar evaporar el dissolvent a l'aire. La superfície de la membrana es va polir manualment amb paper de vidre per eliminar l'excés de material orgànic no introduït als porus. El mateix procés es va repetir varies vegades. Posteriorment, es va col·locar la membrana dins d'un recipient de capacitat de 150 ml que contenia cotó mullat amb 15 ml de THF. Es va tancar el recipient i es va escalfar a 65 °C durant un període de 24 hores. Passat aquest temps, la membrana d'alúmina es va retirar del recipient i es va dissoldre utilitzant una solució aquosa d'àcid fosfòric al 25%. Les nanofibres orgàniques resultants que van quedar en suspensió van ser separades per filtració amb un filtre de cel·lulosa de diàmetre de porus de 200 nm. Finalment, es van rentar i redispersar amb aigua destil·lada.

### V.4. Mètodes utilitzats per la caracterització òptica de **1** i **2** i de les seves micro- i nanoestructures

- **Espectroscòpia d'absorció UV-Vis:** Els espectres d'absorció electrònica d'UV-Vis han estat enregistrats al Servei d'Anàlisi Química de la Universitat Autònoma de Barcelona, utilitzant un espectròmetre model 8453 de la firma Hewlett-Packard. En tots els casos, les mostres es van mesurar en dissolució o suspensió, utilitzant cubetes de quars de 1 cm de camí òptic i dissolvents de qualitat espectroscòpica.

- **Espectroscòpia d'emissió:** Els espectres de fluorescència d'emissió han estat enregistrats en un espectrofluorímetre desenvolupat al nostre grup de recerca, el qual utilitza un làser polsat de Nd:YAG (Brilliant, Quantel) com a font d'excitació. Els fotons emesos són detectats per una càmera ICCD (Andor) acoblada a un espectrògraf (Andor). En tots els casos, les mostres es van mesurar en dissolució o suspensió, utilitzant cubetes de quars de 1 cm de camí òptic i dissolvents de qualitat espectroscòpica. Els rendiments quàntics de fluorescència van ser determinats utilitzant el compost **6** en cloroform com a referència ( $\Phi_{f,6} = 1$ ),<sup>9</sup> i aplicant l'equació 1:

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

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

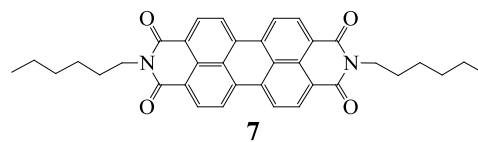
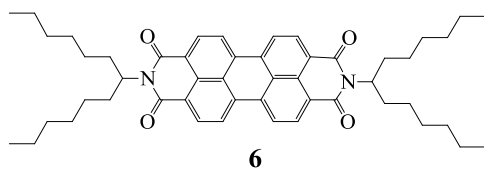
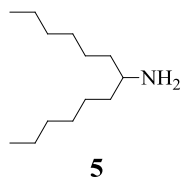
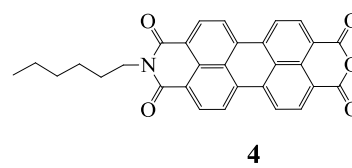
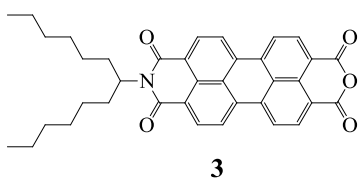
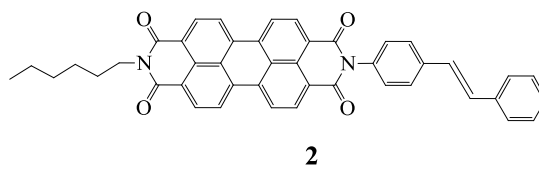
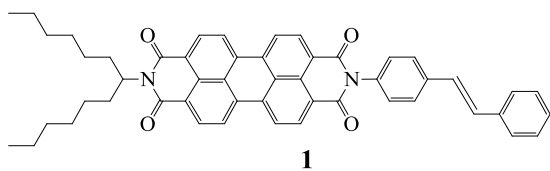
- **Microscòpia confocal de fluorescència:** La caracterització de les propietats òptiques de les estructures de **1** i **2** a nivell micro- i nanomètric ha estat portada a terme mitjançant un microscopi confocal de fluorescència desenvolupat al nostre grup. Aquest instrument consta d'un objectiu d'elevada obertura numèrica (NA=1.42) que es troba muntat sobre una unitat de focalització invertida, ambdues de la firma Olympus. Aquests elements s'utilitzen per focalitzar la llum que prové d'un làser continu de diode de la firma Z-laser ( $\lambda=532$  nm, Z20GR) sobre les mostres. L'emissió fluorescent resultant es recollida pel mateix objectiu, filtrada espectralment amb un filtre dicroic (550DRLP, Omega) i un altre passabanda (550ALP, Omega) i finalment detectada en un fotodiode SPCM-AQR-14 de la firma Perkin-Elmer. Les imatges de fluorescència van ser realitzades mitjançant l'escombrat d'àrees de grandària micromètrica de les mostres utilitzant un piezo-escàner P-710 amb control nanomètric de la posició de Physik Instrumente. El moviment de l'escàner, així com l'adquisició de la senyal del fotodetector, van ser controlats per medi d'un programa desenvolupat al nostre grup d'investigació en l'entorn LabVIEW (National Instruments). Les mostres per aquestes mesures van ser preparades mitjançant deposició per rotació ("*spin-coating*") de les estructures d'interès de **1** i **2** sobre substrats de vidre (marca Thomas Scientific) prèviament netejats en una mufla a 400 °C durant 30 minuts. L'aparell de deposició per rotació utilitzat ("*spin-coater*") és de la firma SPI, model KW-4A-2.

- **Microscòpia electrònica de rastreig (SEM):** Les imatges de la morfologia de les estructures de **1** i **2** han estat obtingudes amb un microscopi HITACHI S-570 del Servei de Microscòpia de la Universitat Autònoma de Barcelona. Les mostres han estat preparades per deposició d'una gota de suspensió de les estructures d'interès sobre un portamostres metàl·lic i deixant assecar la gota a l'aire ("*drop-casting*"). Posteriorment, les mostres s'han recobert amb un revestiment d'or de 30 nm per a poder dur a terme les mesures.

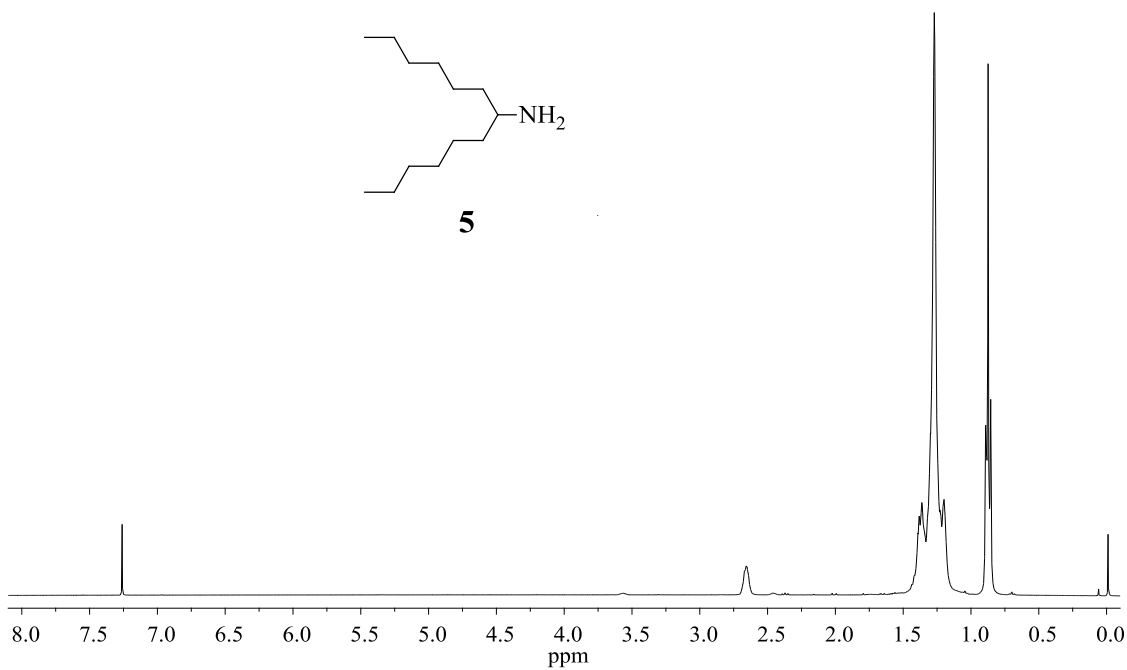
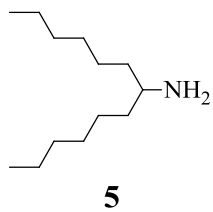


# APÈNDIX

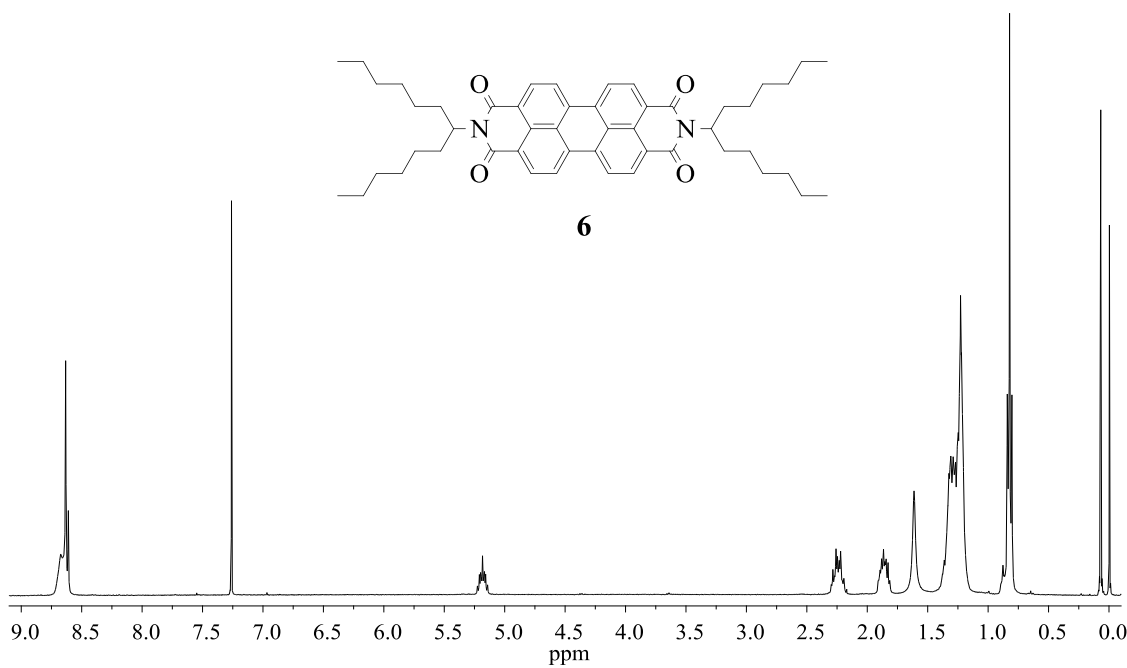
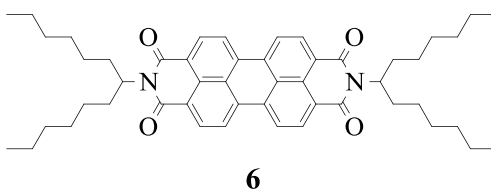
## I. ÍNDEX DE FÒRMULES



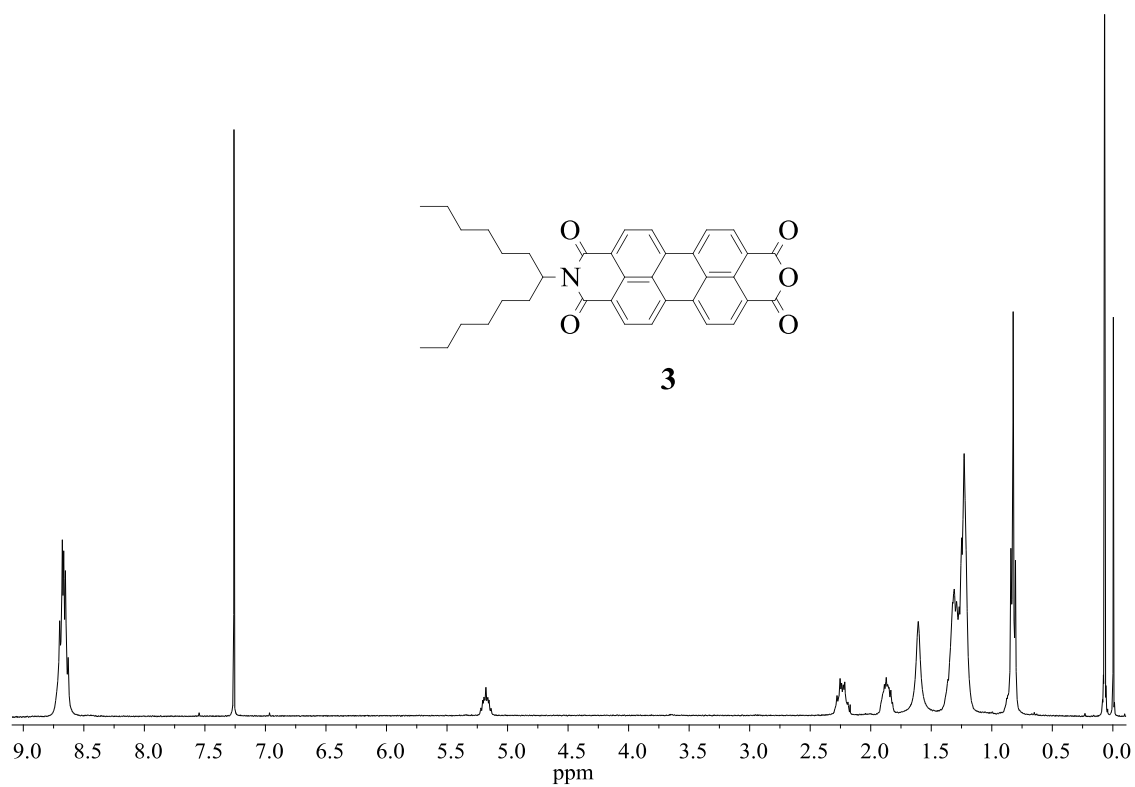
## II. APÈNDIX D'ESPECTRES



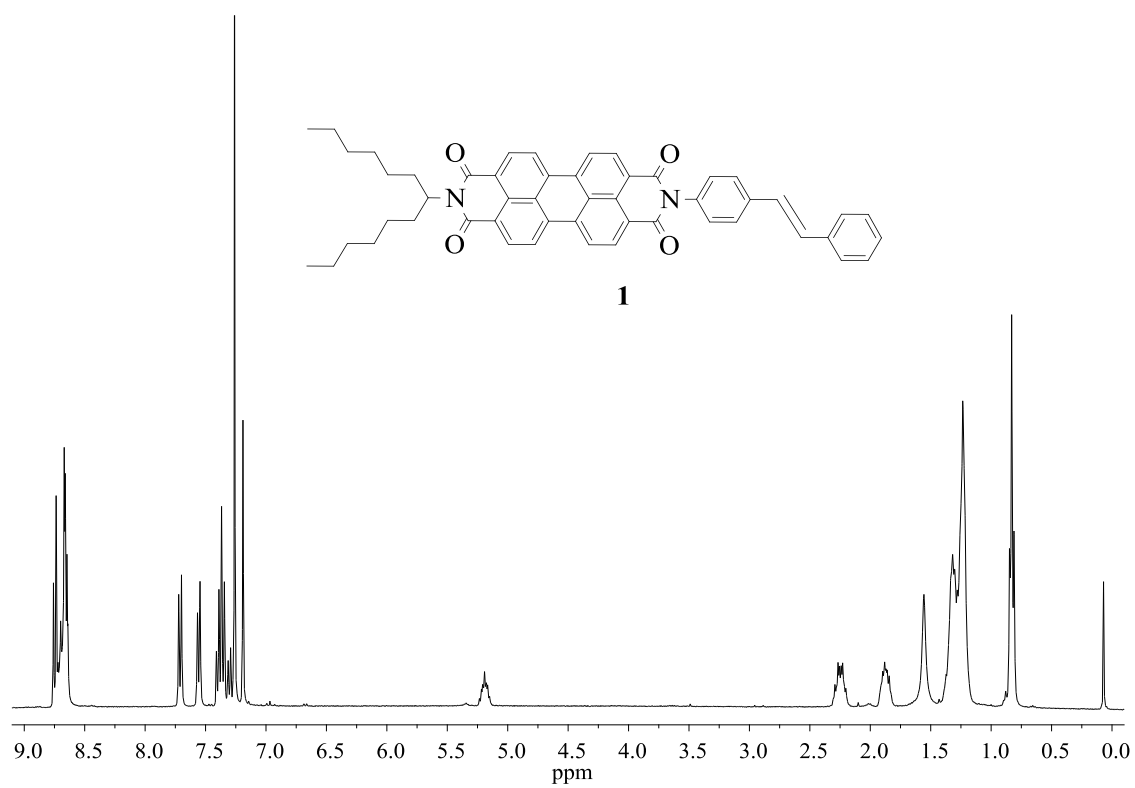
$^1\text{H}$  RMN (360 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )



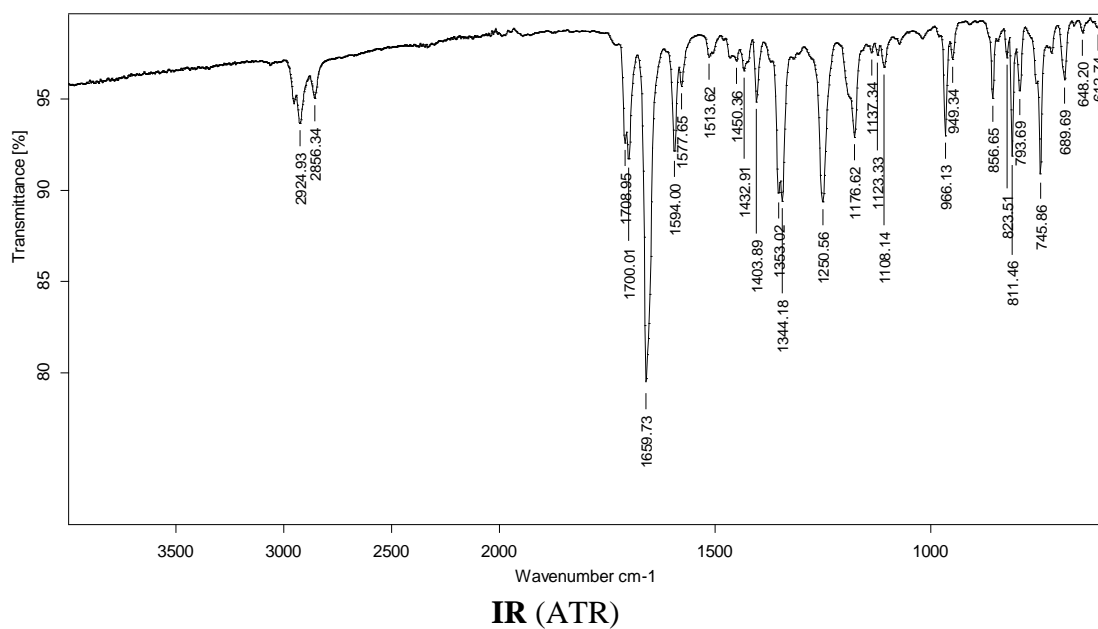
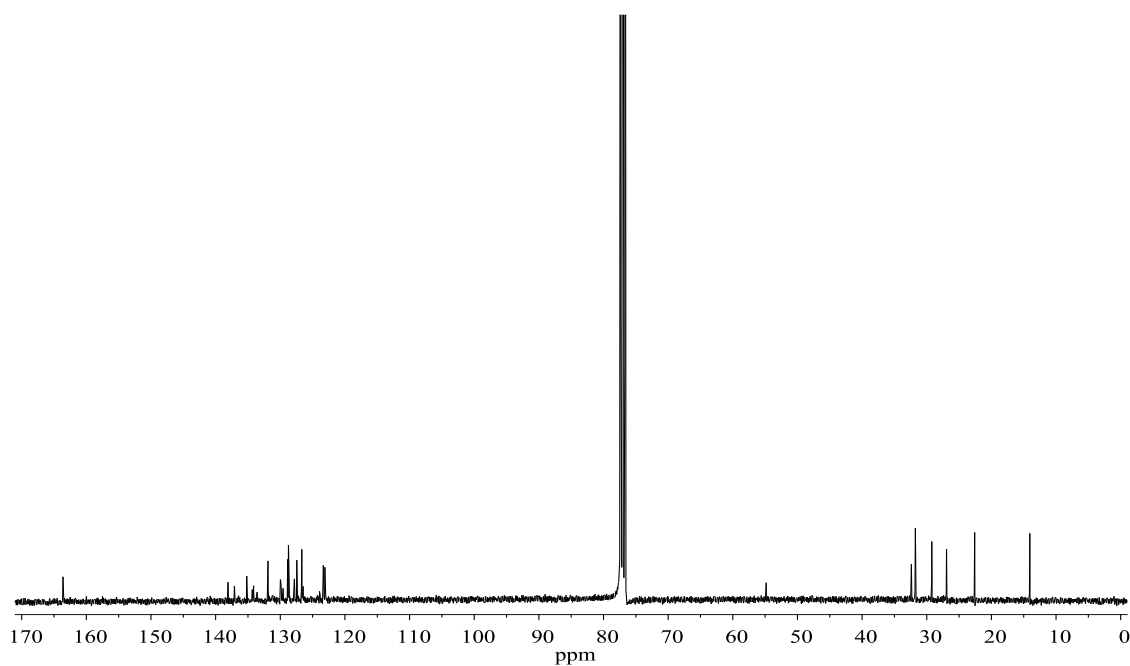
$^1\text{H}$  RMN (360 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )

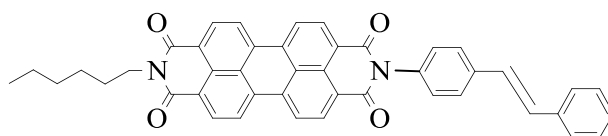
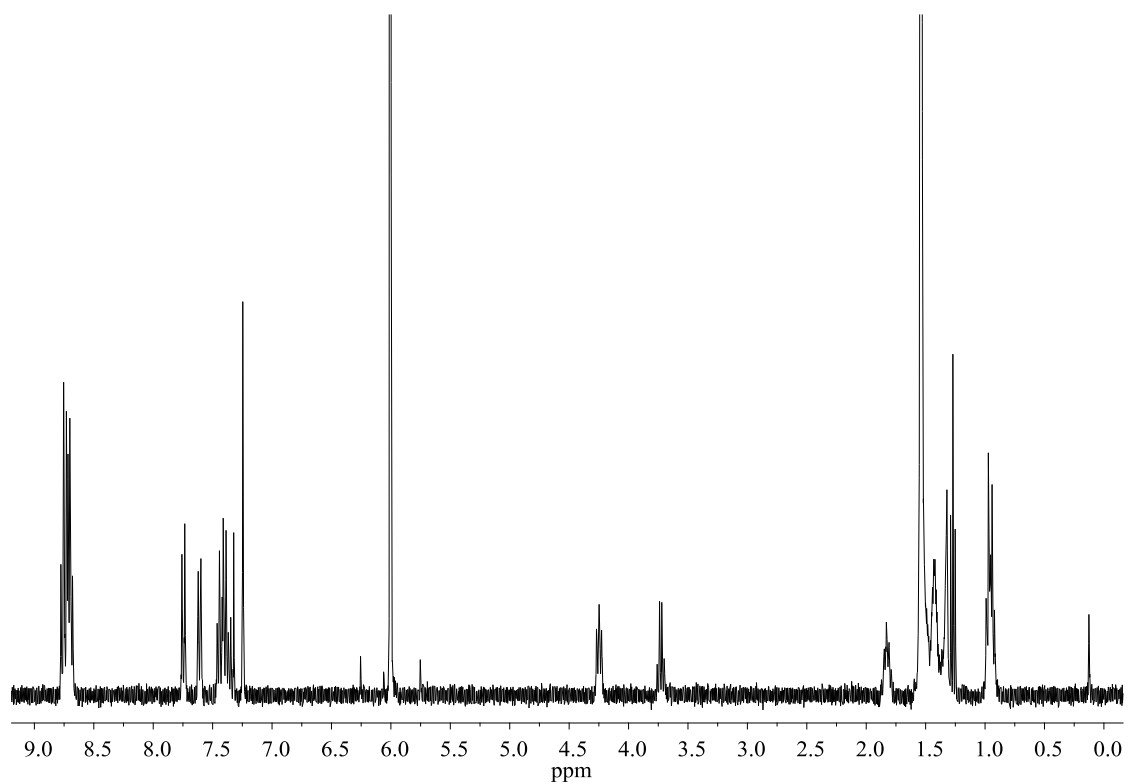


**<sup>1</sup>H RMN (360 MHz, CDCl<sub>3</sub>)**



**<sup>1</sup>H RMN (360 MHz, CDCl<sub>3</sub>)**



**2****<sup>1</sup>H RMN (360 MHz, C<sub>2</sub>D<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>, 80°C)**