



UNIVERSIDAD MIGUEL HERNÁNDEZ DE ELCHE

INSTITUTO DE BIOINGENIERÍA

ÁREA DE QUÍMICA ORGÁNICA

**SISTEMAS FTALOCIANINA-PERILENODIIMIDA PARA EL
ESTUDIO COMO ANÁLOGOS FOTOSINTÉTICOS
ARTIFICIALES Y SISTEMAS FTALOCIANINA-
NANOPARTÍCULAS SEMICONDUCTORAS PARA LA
PREPARACIÓN DE DISPOSITIVOS FOTOVOLTAICOS**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR

PRESENTADA POR:

Vicente Manuel Blas Ferrando

Bajo la dirección de los profesores

Prof. Ángela Sastre Santos
Prof. Juan Javier Ortiz Carricondo

Elche 2015



Dña. Ángela Sastre Santos, Catedrática del área de Química Orgánica, y **D. Juan Javier Ortiz Carricondo**, Profesor contratado doctor del área de 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: **“SISTEMAS FTALOCIANINA-PERILENODIIMIDA PARA EL ESTUDIO COMO ANÁLOGOS FOTOSINTÉTICOS ARTIFICIALES Y SISTEMAS FTALOCIANINA-NANOPARTÍCULAS SEMICONDUCTORAS PARA LA PREPARACIÓN DE DISPOSITIVOS FOTOVOLTAICOS ”**, el cual constituye la memoria que presenta el licenciado VICENTE MANUEL BLAS FERRANDO 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 14 de Julio de 2015.

Fdo.: Dra. Ángela Sastre Santos

Fdo.: Dr. Juan Javier Ortiz Carricondo



Eugenio Vilanova Gisbert, Catedrático de Toxicología y director del instituto de Bioingeniería,

HACE CONSTAR

Que da su conformidad a la lectura de tesis doctoral presentada por D. Vicente Manuel Blas Ferrando, titulada **“SISTEMAS FTALOCIANINA-PERILENODIIMIDA PARA EL ESTUDIO COMO ANÁLOGOS FOTOSINTÉTICOS ARTIFICIALES Y SISTEMAS FTALOCIANINA-NANOPARTÍCULAS SEMICONDUCTORAS PARA LA PREPARACIÓN DE DISPOSITIVOS FOTOVOLTAICOS”**, que se ha desarrollado dentro del programa de Doctorado de Bioingeniería de este instituto, bajo la dirección de la catedrática Dra. Ángela Sastre Santos y el Dr. Juan Javier Ortiz Carricondo.

Lo que firmo en Elche, a instancias del interesado y a los efectos oportunos, a 14 de Julio de 2015

Eugenio Vilanova Gisbert
Catedrático de Toxicología
Director del Instituto de Bioingeniería



A mi familia

Agradecimientos

La presente Tesis Doctoral ha sido dirigida por el Profesor Juan Javier Ortiz Carricondo y la catedrática Ángela Sastre Santos. A ellos quiero agradecer el excelente trato recibido así como sus orientaciones científicas durante la realización de la Tesis. Gracias por abrirme las puertas del laboratorio y darme la oportunidad de desarrollarme como científico y como persona.

También quiero agradecer a todos los miembros de la unidad de diseño y síntesis molecular: Fernando, Enrique, Conchi, Ana, Julio, Luís, Javier, José Lorenzo por su apoyo en mis años de doctorado. De todos ellos me llevo grandes recuerdos y enseñanzas que me han ayudado mucho a madurar. No me olvido de la otra parte de la unidad "los Doctorandos" con ellos he pasado grandes momentos en ocasiones han surgido algunos roces pero es normal después de tantas horas de convivencia en el laboratorio. A Sara (Cerecita) que durante más de la mitad de mi doctorado ha sido como una hermana donde hemos compartido de todo, mudanzas, casa, incontables viajes Elche-Valencia, Valencia-Elche y un sinfín de experiencias. A la "Desi" compañera de despacho, de muchas risas resultado de planear mil maneras de solucionar los problemas del mundo y de cómo solucionar los numerosos problemas que dan los colorines con los que nos ha tocado trabajar. A Nathalie la chica más internacional del laboratorio espero que algún día me perdones por aquel pequeño incidente del microondas jejeje. A David el cocinitas del grupo lástima que ya no voy a poder probar esas cosas tan ricas que preparas pero si de vez en cuando mandas algo con Sara a Valencia sería todo un detalle. Y ya el último de los doctorandos Jorge. El último en sumarse al carro de la preparación de colorines y que le ha tocado pelearse con lo mismo que yo las ftalocianinas. Mucho ánimo y duro con ellas que son muy puñeteras cuando quieren pero también de vez en cuando dan muchas alegrías. Por último quiero agradecer a Belén la técnico de laboratorio que me ha ayudado en todo lo que me ha hecho falta durante estos años y más. Si todos los laboratorios tuvieran técnicos con la misma dedicación y personalidad la vida en el laboratorio sería muy diferente no tiene nada que ver la tarta de queso.

No me olvido del grupo de Dispositivos fotovoltaicos y optoelectrónicos de la universidad Jaime I de Castellón donde se ha realizado parte del trabajo de esta tesis. En especial agradecer al Profesor Iván Mora Seró, Victoria González y Rafael Sánchez por la ayuda en la preparación y caracterización de los diferentes dispositivos fotovoltaicos que preparé en su grupo.

Por último agradecer a toda mi familia el apoyo que me han dado durante toda mi vida y sus ánimos para superar todas las dificultades. En especial a mis Padres y a mi mujer Ana y mi pequeña Martina.

En resumen a todos los que han hecho posible este trabajo mi más sentido agradecimiento.

El trabajo recogido en esta memoria ha sido posible gracias a la colaboración de:

- El grupo de investigación del Dr. Shunichi Fukuzumi, *Departament of Material and Life Science*, de la Universidad de Osaka, Japón. En especial al Dr. Kei Ohkubo cuya participación ha sido fundamental en los resultados presentados en el **capítulo 1**.
- El grupo de dispositivos fotovoltaicos y optoelectrónicos de la Universidad Jaume I de Castellón, donde he realizado tres estancias predoctorales bajo la dirección del Dr. Iván Mora Seró. Los resultados obtenidos se presentan en el **capítulo 2**.



LISTA DE ABREVIATURAS Y ACRÓNIMOS.

A	Amperio
Abs	Absorbancia
AcOEt	Acetato de Etilo
APCE	Eficiencia de conversión de los fotones absorbidos en electrones, del inglés "Absorted Photon-to-Current Conversion Efficiency"
Ar	Aromático
Boc	<i>tert</i> -butoxicarbonilo
CDMT	2-cloro-4,6-dimetoxi-1,3,5-triazina
CHCl₃	Cloroformo
CSS	Estado de separación de cargas, del inglés "Charge separate state"
DBN	1,5-Diazabicyclo[4.3.0]non-5-eno
DBU	1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno
DCC	Diciclohexilcarbodiimida
DCM	Diclorometano
DCU	Diciclohexilurea
DFT	Teoría del Funcional de la Densidad, del inglés "Density Functional theory"
Diglyme	Éter dimetílico del dietilenglicol
D-A	Dador-Aceptor
D-L-A	Dador-Espaciador-Aceptor
DMAE	2-Dimetilaminoetanol
DMAP	4-(<i>N,N</i> -dimetilamino)piridina
DMF	<i>N,N</i> -Dimetilformamida
DMSO	Dimetilsulfoxido
DOS	Densidad de estados, del inglés "Density of states"
DSSC	Célula solar sensibilizada por colorante, del inglés "Dye Sensitized Solar Cell"
E	Energía
E_o^{opt}	<i>Bandgap</i> óptico
e⁻	Electrón
EM	Espectrometría de Masas
E_{pot}	Potencial redox

Fc	Ferroceno
FF	Factor de llenado, del inglés "Fill Factor"
FRET	Transferencia de energía por resonancia de Förster, del inglés "Förster resonance energy transfer"
FTO	Óxido de estaño dopado con fluor, del inglés "Fluorine-doped tin oxide"
<i>h</i>	Constante de Planck
<i>h</i>⁺	hueco
HOMO	Orbital molecular ocupado de mayor energía, del inglés "Highest occupied molecular orbital"
H₂Pc	Ftalocianina libre
Hx	Hexano
Hz	Hercios
<i>I</i>₀	Intensidad de luz incidente
Im	Imidazol
IPCE	Eficiencia de conversión de los fotones incidentes en electrones, del inglés "Incident photo-to-current conversion efficiency"
IR	Infrarrojo
ISC	Cruce intersistémico, del inglés "Intersystem crossing"
ITO	Óxido de indio y estaño
J	Densidad de corriente
<i>J</i>_{sc}	Corriente de cortocircuito
LEC	Célula electroquímica emisora de luz, del inglés "Light-emitting electrochemical cell"
LED	Diodo emisor de luz, del inglés "Light-emitting diode"
LHE	Eficiencia de luz recogida, del inglés "Light harvesting efficiency"
LUMO	Orbital desocupado de menor energía, del inglés "lowest unoccupied molecular orbital"
MALDI-TOF	Desorción/ionización láser asistida por matriz-tiempo de vuelo
MeOH	Metanol
mL	Mililitros
ML	Material luminiscente o emisor
mmol	Milimoles
MTE	Material transportador de electrones

MTH	Material transportador de huecos
MPc	Ftalocianina metálica
NIR	Infrarrojo cercano, del inglés "Near-Infrared"
nm	Nanómetros
NMM	N-Metilmorfolina
NREL	Laboratorio nacional de energías renovables, del inglés "National renewable energy laboratory"
OFETs	Transistor de efecto campo orgánico
OLEDs	Diodo emisor de luz orgánico
ODCB	<i>orto</i> -Diclorobenceno
Pc	Ftalocianina
Pcs	Ftalocianinas
PDA	Perilenodianhidrido
PDI	Perilenodiimida
PDT	Terapia fotodinámica, del inglés "Photodynamic therapy"
PMAMI	Perilenomonoanhidridomonoimida
PMIBI	Perilenomonoimidabenzimidazol
PEDOT	Poli(3,4-etilendioxitiofeno)
ppm	Partes por millón
Py	Piridina
Q	Quinolina
QD	Punto cuántico, del inglés "Quantum dot"
QDI	Cuaterilenodiimida
RMN	Resonancia magnética nuclear
¹³C-RMN	Resonancia magnética nuclear de carbono
¹H-RMN	Resonancia magnética nuclear de hidrógeno
RuPc	Ftalocianina de rutenio
S	Sensibilizador
SAMs	Monocapas autoensambladas
SCE	Electrodo de calomelano saturado, del inglés "Saturated calomel electrode"
<i>terc</i>-Octilo	4-(1,1,3,3-tetrametilbutilo)
T	Temperatura

T	Transmitancia
TBA	Tetrabutilamonio
TBP	4- <i>terc</i> -butilpiridina
TDI	Terrilenodiimida
THF	Tetrahidrofurano
TLC	Cromatografía de capa fina
TMS	Tetrametilsilano
Tol	Tolueno
TOP	Triocil fosfina
TOPO	óxido de Triocil fosfina
u.a	Unidades arbitrarias
UV-Vis	Ultravioleta visible
V	Voltaje
VC	Voltamperometría cíclica
V_{oc}	Voltaje de circuito abierto
W	Vatio
ZnO	Óxido de Zinc
ZnPc	Ftalocianina de zinc
η	Eficiencia de conversión
η_{ext}	Eficiencia cuántica externa
η_{int}	Eficiencia cuántica interna
η_{reg}	Eficiencia de regeneración
Φ_f	Rendimiento cuántico de fluorescencia
T_{exc}	Tiempo de relajación
T_{inj}	Tiempo de inyección electrónica
T_{rec}	Tiempo de recombinación
T_{reg}	Tiempo de regeneración

INDICE

INTRODUCCIÓN GENERAL	1
1. CAPÍTULO 1. Síntesis y caracterización de sistemas dador-aceptor basados en ftalocianinas y perilenodiimidias. Estudio de sus propiedades de transferencia electrónica fotoinducida	
1.1. Química de las ftalocianinas	7
1.1.1. Estructura de las ftalocianinas	7
1.1.2. Síntesis de ftalocianinas simétricamente sustituidas	8
1.1.3. Síntesis de ftalocianinas asimétricamente sustituidas	9
1.1.4. Síntesis de ftalocianinas axialmente sustituidas	11
1.1.5. Propiedades y aplicaciones de las ftalocianinas	12
1.2. Química de perilenodiimidias y sus derivados	14
1.2.1. Estructura de perilenodiimidias	14
1.2.2. Síntesis de derivados de perilenodiimidias	15
1.2.3. Propiedades de las perilenodiimidias	17
1.2.4. Aplicaciones de las perilenodiimidias	18
1.3. Procesos fotofísicos	19
1.4. Transferencia electrónica fotoinducida	20
1.4.1. Fotólisis por destello láser	22
1.5. Antecedentes	24
1.6. Objetivos	33
1.6.1. Síntesis y caracterización de un nuevo sistema dador-aceptor ZnPc-PDI 1	33
1.6.2. Síntesis y caracterización de un nuevo sistema dador-aceptor ZnPc-PMIBI conjugado	34
1.6.3. Estudio de las propiedades fotofísicas	35
1.7. Resultados: Artículos capítulo 1	35
1.7.1. Artículo 1: "Rational design of a phthalocyanine-perylenediimide dyad with a long-lived charge-separated state". <i>Chemical Communications</i> , 2012 , <i>48</i> , 6241-6243.	37

1.7.2.	Artículo 2: “Submillisecond-lived photoinduced charge separation in a fully conjugated phthalocyanine-perylenebenzimidazole dyad”. <i>Chemical Science</i> , 2014 , 5, 4785-4793.	65
1.8.	Resumen y conclusiones	92
1.9.	Bibliografía	95
2.	CAPÍTULO 2. Síntesis y caracterización de nuevas ftalocianinas para la funcionalización de células solares de puntos cuánticos	
2.1.	Energía solar fotovoltaica: pasado, presente y futuro	103
2.2.	Células fotovoltaicas de tercera generación	105
2.2.1.	Células fotovoltaicas de heterounión plana p-n	105
2.2.2.	Células fotovoltaicas de heterounión masiva	105
2.2.3.	Células fotovoltaicas sensibilizadas por colorante	106
2.3.	Cromóforos más utilizados en células solares de colorante	111
2.3.1.	Complejos de rutenio	111
2.3.2.	Metalomacrociclos	112
2.3.3.	Compuestos no metálicos	112
2.3.4.	Nanopartículas metálicas	113
2.4.	Puntos Cuánticos	114
2.4.1.	Preparación de Puntos Cuánticos	116
2.5.	Caracterización de un dispositivo de “DSSC”	118
2.6.	Antecedentes	120
2.6.1.	Metalofthalocianinas en fotovoltaica	120
2.6.2.	Puntos cuánticos en fotovoltaica	123
2.7.	Objetivos	126
2.7.1.	Síntesis y caracterización de una metalofthalocianina para la funcionalización de nanopartículas de oro	126

2.7.2.	Síntesis y caracterización de un dímero de metaloftalocianina por enlace disulfuro con grupos voluminosos y espaciador aromático.	126
2.7.3.	Síntesis y caracterización de una nueva metaloftalocianina con grupo tiol conjugado	127
2.7.4.	Preparación y caracterización de células solares de puntos cuánticos (CdS) sensibilizadas con ftalocianinas	128
2.8.	Resultados: Artículos capítulo 2	128
2.8.1.	Artículo 3: Synthesis and characterization of sulfur-containing phthalocyanine-gold nanoparticle hybrid <i>Journal Porphyrins Phthalocyanines</i> , 2015 , <i>19</i> , 2-9.	129
2.8.2.	Artículo 4: Efficient passivated phthalocyanine-quantum dot solar cell. <i>Chemical Communications</i> , 2015 , <i>51</i> , 1732-1735.	143
2.8.3.	Artículo 5: Synergistic interaction of Dyes and Semiconductor Quantum Dots for Advanced Co-Sensitized Solar Cells. <i>Advance Functional Materials</i> , 2015 , <i>25</i> , 3220-3226.	155
2.9.	Resumen y Conclusiones	175
2.10.	Bibliografía	180

INTRODUCCIÓN GENERAL

Desde finales de siglo XIX la humanidad está experimentando un notable desarrollo económico y tecnológico sustentado en un enorme consumo de energía, que se ha cubierto fundamentalmente con el uso de combustibles fósiles. Debido a este abuso, están empezando a aparecer una serie de efectos negativos en el medio ambiente que, a medio y largo plazo, afectarán a nuestro modo de vida. La contaminación y el incremento de la concentración de CO₂ atmosférico está produciendo cambios en el clima mundial, además de incrementar de un modo alarmante las enfermedades de tipo respiratorio.

Es necesario desarrollar nuevos materiales con propiedades singulares que permitan la obtención de energía de forma eficiente y respetuosa con el medio ambiente. Éste y otros desafíos han dado origen a la Ciencia de Materiales. Es un campo multidisciplinar que incluye elementos de Química, Física e Ingeniería, que estudia los materiales a nivel fundamental para predeterminar sus propiedades macroscópicas (**Figura 1**).

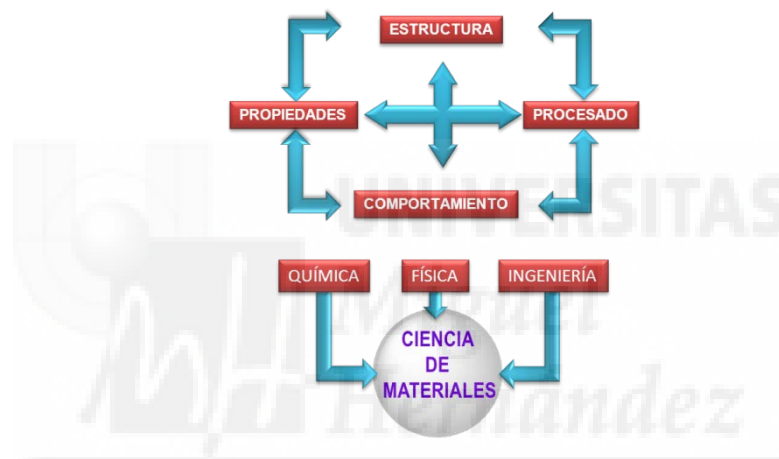


Figura 1. Ciencia de Materiales.

Los materiales moleculares orgánicos¹ están formados por moléculas de origen orgánico o metaloorgánico que, tras su unión y posterior organización en algún tipo de fase condensada (cristal, cristal líquido, monocapa autoensamblada o película de Langmuir-Blodgett), forman sistemas supramoleculares. Así se pueden obtener materiales con unas propiedades ópticas, magnéticas y eléctricas notables, que permiten su incorporación en diferentes campos tecnológicos.

Uno de los campos donde la síntesis orgánica está llevando a cabo grandes esfuerzos es el diseño y la síntesis de sistemas moleculares que absorban intensamente luz solar y que sufran procesos de transferencia electrónica fotoinducida.² Su principal objetivo es la búsqueda de sistemas que presenten un estado de separación de carga de larga vida para aplicarlos a nuevas células solares fotovoltaicas.

¹ a) Z. Zhang, L. Wei, X. Qin, Y. Li, *Nano Energy*, **2015**, *15*, 490-522. b) H. Zhang, R. Zou, Y. Zhao, *Coord. Chem. Rev.*, **2015**, *292*, 74-91.

² a) M. Gilbert, B. Albinsson, *Chem. Soc. Rev.*, **2015**, *44*, 845-862. b) M. Natali, S. Campagna, F. Scandola, *Chem. Soc. Rev.*, **2014**, *43*, 4005-4018.

El fenómeno natural que se toma como modelo es la fotosíntesis,³ un proceso muy complejo que implica etapas de absorción de luz, transferencia de energía y transferencia electrónica muy eficientes (**Figura 2**). Las reacciones redox comienzan en el centro de reacción fotosintético con la transferencia de un electrón desde una molécula de clorofila fotoexcitada al aceptor electrónico primario. Este centro de reacción está rodeado por un gran número de moléculas de clorofila antena que maximizan el aprovechamiento de los fotones incidentes. Cuando una de estas moléculas absorbe un fotón, la energía de excitación debe ser transferida al lejano centro de reacción sin pérdida de energía. Existen varios procesos que pueden desactivar el estado excitado singlete de la clorofila: cruce intersistémico, emisión fluorescente y conversión interna. Puesto que la vida media del singlete es del orden del nanosegundo, la transferencia de energía debe tener lugar en escalas de tiempo menores del nanosegundo.

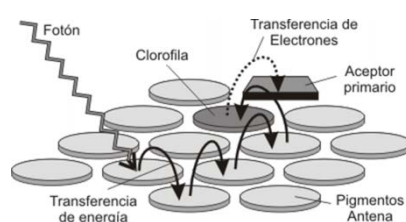


Figura 2. Proceso de absorción de luz en los fotosistemas de las plantas.

Los fotosistemas I y II del centro de reacción fotosintético están formados por un conjunto de moléculas dadoras yceptoras, organizadas de tal manera que permiten que se produzca un proceso de transferencia electrónica que conlleva la formación de un estado de separación de cargas estable. Éste se forma en un tiempo de 3-30 ps y su tiempo de vida medio es del orden de 1 segundo.

Un sistema fotosintético artificial es interesante desde varios puntos de vista. Si llegamos a conocer las relaciones estructura-función del sistema natural sabremos cómo transferir la energía de excitación con pérdidas mínimas. Este conocimiento puede ser aplicado no solo a sistemas fotosintéticos artificiales sino a materiales fotónicos y electrónicos mediante el uso de cromóforos con sistemas π -expandidos. Los sistemas artificiales dador-aceptor formados por ftalocianinas como especie dadora y perilenoimidinas como especie aceptora son muy interesantes para el estudio básico de estos fenómenos.

La incorporación de los materiales moleculares orgánicos en dispositivos captadores de luz ha dado origen a algunas de las células fotovoltaicas de tercera generación más eficientes y económicas. Entre ellas destacan las células sensibilizadas por colorante o "Dye-Sensitized Solar Cell" (DSSC).⁴ Su construcción es muy sencilla y no requiere procesos de fabricación muy costosos. Las partes del dispositivo son las siguientes: por un lado tenemos un fotoánodo que consiste en una superficie conductora donde se deposita una capa de dióxido de titanio (TiO_2) sensibilizado

³ I. Yruela, *Metallomics*, **2013**, 5, 1090-1109.

⁴ a) F. Bonaccorso, L. Colombo, G. Yu, M. Stoller, V. Tozzini, A. C. Ferrari, R. S. Ruoff, V. Pellegrini, *Science*, **2015**, 347, 1246501-1246509. b) Z. Yu, F. Li, L. Sun, *Energy Environ. Sci.*, **2015**, 8, 760-775.

por un colorante. Por la otra el cátodo se prepara mediante la obtención de una película de platino en otro soporte de cristal. Una vez unidas ambas partes se introduce el electrolito redox que regenera el sistema (**Figura 3**).

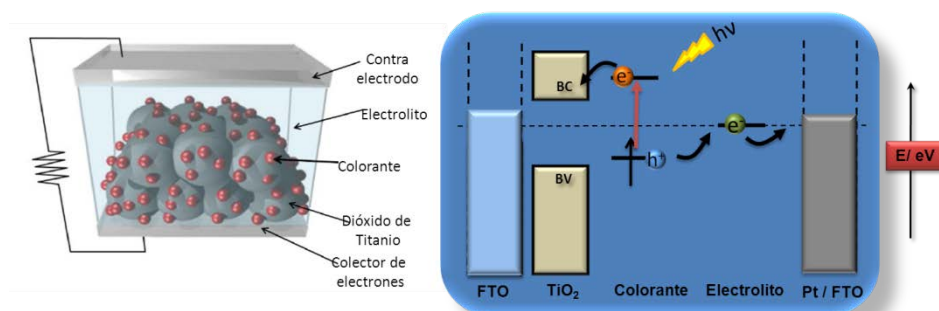


Figura 3. Esquema ilustrativo de las diferentes partes de una DSSC con su correspondiente diagrama de energías.

Nuestro grupo de investigación está interesado en la síntesis de nuevos sistemas artificiales de tipo dador-aceptor para comprender mejor los procesos de transferencia electrónica fotoinducida y en la síntesis de nuevos colorantes para el estudio y desarrollo de células fotovoltaicas de tipo DSSC.

La presente tesis doctoral se encuadra dentro del campo de la ciencia de los materiales moleculares orgánicos. Está enfocada en el diseño, síntesis y estudio de nuevos sistemas moleculares derivados de díadas ftalocianina-perilenodiimida, de sistemas ftalocianina-nanopartícula de oro (AuNP) y ftalocianina-puntos cuánticos (QD) (**Figura 4**).

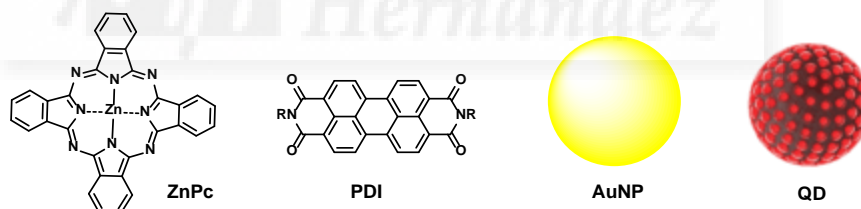


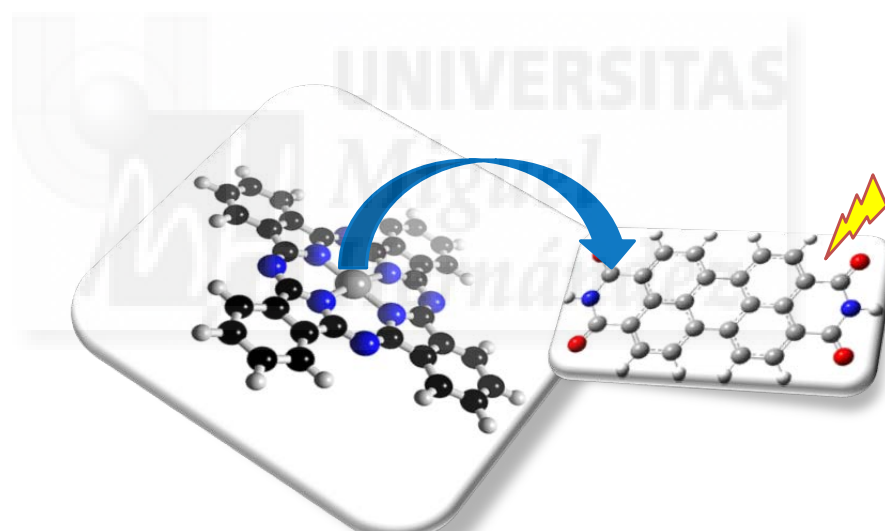
Figura 4. Estructura de una ftalocianina, perilenodiimida, esquema de AuNP y de un QD.

En el **Capítulo 1**, se describe la síntesis de nuevos sistemas ftalocianina-perilenodiimida y ftalocianina-perilenomonoimidabencimidazol como sistemas dador-aceptor para el estudio de sus propiedades de transferencia electrónica fotoinducida, llevadas a cabo en colaboración con el grupo del Prof. Sunichi Fukuzumi (Universidad de Osaka, Japón).

Para concluir en el **Capítulo 2**, se describe la síntesis de nuevas ftalocianinas con el fin de utilizarlas como cosensibilizadores de nanopartículas de oro y en células fotovoltaicas de puntos cuánticos de tercera generación en colaboración con el grupo del Prof. Juan Bisquert (Universidad Jaime I, Castellón).

CAPÍTULO 1

Síntesis y caracterización de sistemas dador-aceptor basados en ftalocianinas y perilenodiimidias. Estudio de sus propiedades de transferencia electrónica fotoinducida



1.1. Química de las ftalocianinas.

Las ftalocianinas fueron descubiertas de forma casual a principios del siglo XIX. Aparecieron como subproductos de la reacción de síntesis de *o*-cianobenzamida a partir de ftalimida¹ y en la obtención de ftalonitrilo a partir del dibromobenceno² (**Figura 1.1**). En ambas reacciones se obtenía un producto de un intenso color azul que presentaba una elevada estabilidad frente a ácidos y bases.

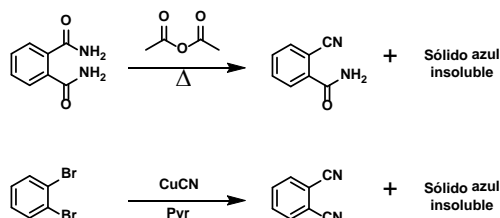


Figura 1.1. Síntesis del cianobenzamida y del ftalonitrilo.

1.1.1. Estructura de las ftalocianinas.

Las ftalocianinas (Pcs) presentan una estructura compuesta por 4 unidades de isoindol unidas en las posiciones 1 y 3 mediante átomos de nitrógeno. Son macrociclos aromáticos planos que poseen una gran deslocalización electrónica, formada por 42 electrones π que se distribuyen en 40 átomos. La aromaticidad se debe a los 18 electrones π que se deslocalizan en los 16 átomos internos,³ aportando una alta estabilidad térmica, química y fotoquímica (**Figura 1.2**).

Otro factor a destacar es la gran versatilidad que poseen, ya que los dos hidrógenos internos pueden ser sustituidos por una gran variedad de iones metálicos, formando las denominadas metaloftalocianinas (MPc). Son compuestos muy insolubles y sólo se disuelven en ácidos minerales fuertes o en disolventes orgánicos de alto punto de ebullición, como quinolina o clorobenceno. La introducción de cadenas laterales o grupos voluminosos en las posiciones no periféricas (α) y periféricas (β) aumenta la solubilidad y dificulta la agregación de las ftalocianinas en disolución. Estos sustituyentes también pueden ceder o retirar carga al macrociclo modificando sus propiedades electrónicas.⁴

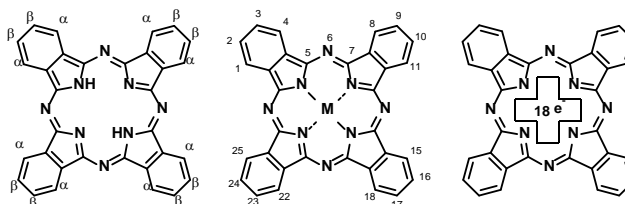


Figura 1.2. Estructuras de una ftalocianina libre (H₂Pc), de una metaloftalocianina (MPc) y estructura electrónica.

Las ftalocianinas muestran un espectro de absorción ultravioleta-visible característico con unos coeficientes de extinción molar muy altos, del orden de $10^5 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$,⁵ que están determinados por la estructura electrónica que presentan este tipo de compuestos.⁶ Posee dos bandas de absorción denominadas banda Q y banda B o Soret (**Figura 1.3**).

La banda Q aparece entre 620-700 nm y se debe a transiciones de tipo $\pi-\pi^*$ HOMO-LUMO entre orbitales de diferente simetría a_u y b_g . En una ftalocianina libre, aparece desdoblada debido a la presencia de un orbital LUMO y LUMO +1 muy próximos en energía. En las metaloftalocianinas, la degeneración de los orbitales moleculares LUMO produce una única banda.

La banda B o Soret, se origina por transiciones de tipo $\pi-\pi^*$ más energéticas que las que se dan desde los orbitales ocupados con simetría a_u y b_u hacia el LUMO.

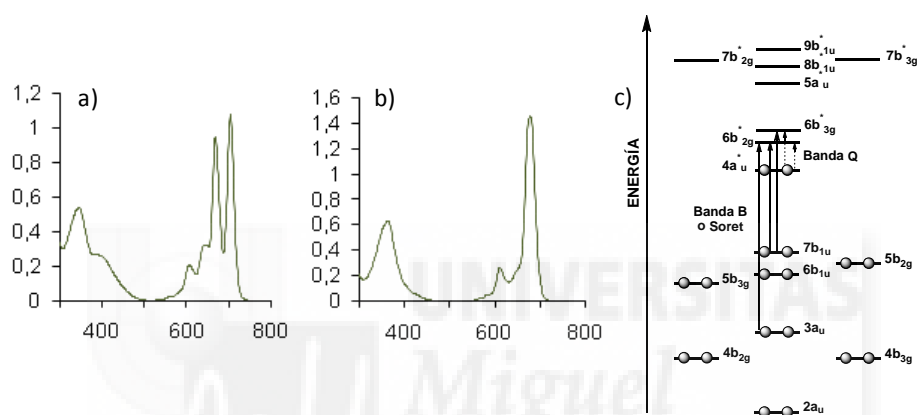
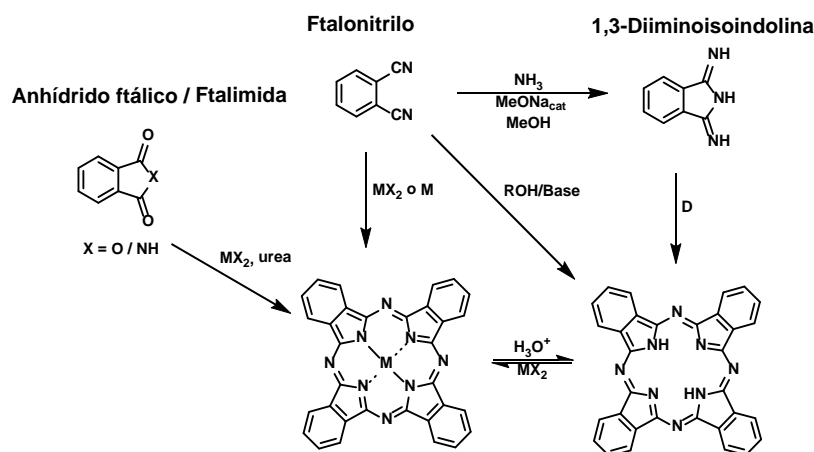


Figura 1.3. a) Espectro de UV-Vis de una ftalocianina libre; b) Espectro de UV-Vis de una metaloftalocianina c) Diagrama de energía de los orbitales moleculares y transiciones responsables de las bandas de absorción.

1.1.2. Síntesis de ftalocianinas simétricamente sustituidas.

Las ftalocianinas simétricamente sustituidas se generan mediante una autocondensación de cuatro unidades de diferentes precursores: ftalonitrilos, diiminoisindolinas, ftalimidias y anhídridos ftálicos.⁷ Cuando este tipo de compuestos se calientan en presencia de un disolvente polar de alto punto de ebullición (DMAE, DMF o ODCB), se produce la autocondensación dando lugar a la ftalocianina. La utilización de una base impedida no nucleófila como DBN/DBU cataliza el proceso, pudiendo producirse a unas temperaturas más bajas y con otro tipo de disolventes más sencillos de eliminar.⁸ El uso de sales metálicas facilita la macrociclación gracias al efecto plantilla dando lugar a las metaloftalocianinas, que también se pueden preparar a partir de ftalocianinas y una sal metálica (**Esquema 1.1**).

Los precursores monosustituídos en las posiciones 3 ó 4 producen una mezcla de 4 posibles regioisómeros con simetrías C_{4h} , C_{2s} , D_{2h} y C_{2v} (**Figura 1.4**).⁹



Esquema 1.1. Síntesis de ftalocianinas y metaloftalocianinas simétricas.

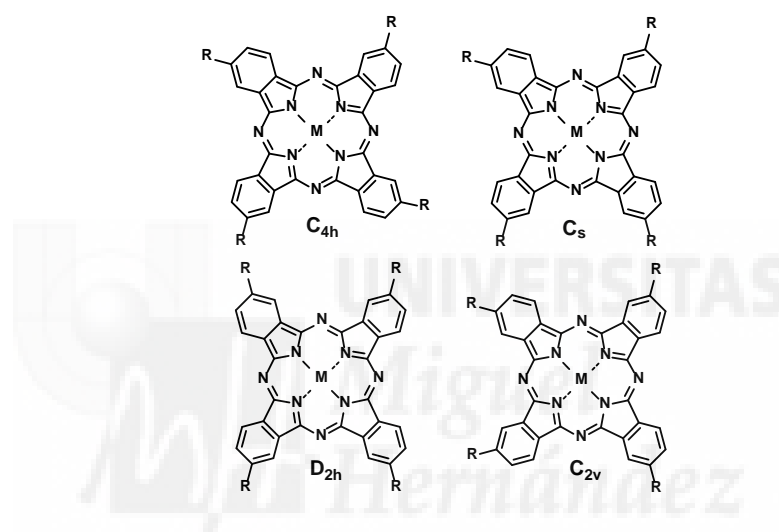


Figura 1.4. Regioisómeros de una metaloftalocianina simétrica tetrasustituida.

1.1.3. Síntesis de ftalocianinas asimétricamente sustituidas.

Las ftalocianinas asimétricamente sustituidas son aquellas que presentan distintos sustituyentes en las unidades de isoindol. Así para aquellas que presenten dos unidades isoindólicas diferentes se pueden denominar de tipo A y B.¹⁰ Dependiendo de la estructura del compuesto deseado (A_3B , $ABAB$ o A_2B_2) se han desarrollado diferentes métodos sintéticos (Figura 1.5).

- *Ciclotetramerización estadística*¹¹

Es el método de síntesis más habitual. Se usan dos ftalonitrilos o diiminoisoindolinas diferentemente sustituidos, seguida de una separación cromatográfica de los diferentes compuestos que se forman. La presencia de grupos muy voluminosos facilita la separación.

- *Síntesis en fase sólida*¹²
Consiste en la unión de uno de los sustratos (B) a un polímero, que se hace reaccionar con un exceso del otro (A). Posteriormente se libera la ftalocianina asimétrica A_3B del polímero.
- *Reacción de expansión de anillo*¹³
Se hace reaccionar una subftalocianina con una diiminoisindolina. La selectividad es baja por la gran cantidad de rupturas y recombinaciones de los intermedios.
- *Reacción de condensación cruzada*
Implica la reacción de ftalonitrilos A con dímeros previamente sintetizados B_2 , obteniendo ftalocianinas de tipo A_2B_2 .¹⁴ Con precursores que no pueden autocondensarse consiguen ftalocianinas de tipo ABAB,¹⁵ siendo las 1,1,3-tricloroisindoleninas los reactivos más utilizados.

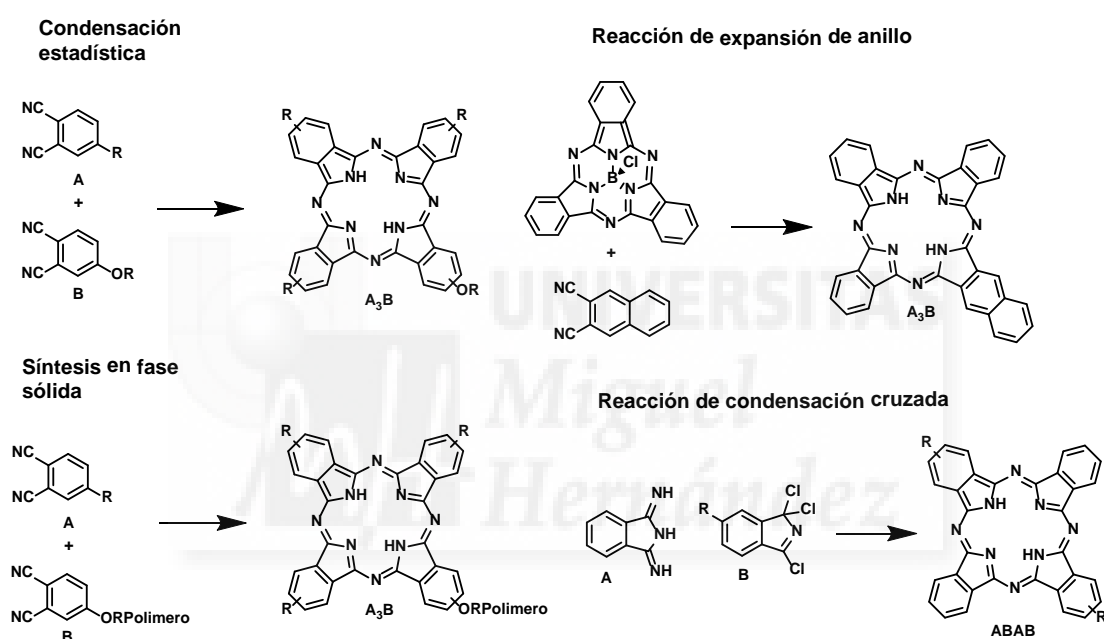


Figura 1.5. Métodos de síntesis de ftalocianinas asimétricamente sustituidas.

El mecanismo de formación de las ftalocianinas aún no es conocido completamente. Se han sugerido diferentes posibilidades dependiendo de los precursores de partida. Para la síntesis a partir de ftalonitrilos en presencia de sales metálicas en un disolvente hidroxílico, se propone el siguiente mecanismo (**Figura 1.6**).¹⁶ En primer lugar el alcohol es desprotonado por una base (DBU o DBN) originando el alcóxido, nucleófilo fuerte que ataca al grupo nitrilo del ftalonitrilo. Esto conduce a la formación de los productos intermedios **I** y **II** que reaccionan con otro ftalonitrilo para dar el intermediario de reacción **III**. Dos moléculas de **III** rodean a un ión metálico con carga (+2) para formar el complejo intermediario **IV**, que cicla por una doble adición. El tetrámero formado da lugar a la ftalocianina por pérdida de una molécula de aldehído y otra de alcohol, proceso impulsado por la consecución de la aromaticidad. El intermediario **IV** es un complejo ácido-base de Lewis donde el ión actúa como plantilla para la formación del macrociclo. El mismo mecanismo se sugiere también para las reacciones que usan litio o sodio como agente reductor para originar los intermediarios **I** y **II**.

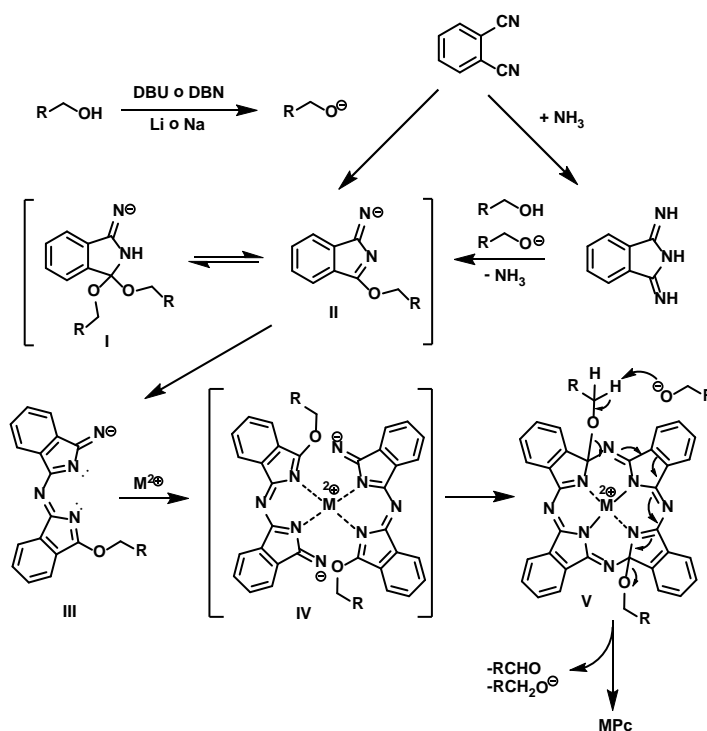


Figura 1.6. Mecanismo de formación de metalofalocianinas en presencia de una base en un alcohol como disolvente.

1.1.4. Síntesis de ftalocianinas axialmente sustituidas

Uno de los mayores inconvenientes que presentan las ftalocianinas es su tendencia a la agregación debido a su planaridad y a las interacciones intermoleculares de tipo π - π , dando como resultado compuestos insolubles de muy difícil procesado. Para evitar esta tendencia es posible funcionalizar las posiciones axiales del ion metálico central, siendo las ftalocianinas de silicio, SiPc,¹⁷ las más importantes por su fácil derivatización y versatilidad sintética.

En la obtención de ftalocianinas de silicio funcionalizadas en las posiciones axiales se han de destacar dos etapas:

- La obtención de la ftalocianina precursora.
- La propia funcionalización axial.

Las ftalocianinas de silicio precursoras más importantes son la diclorofalocianina y la dihidroxifalocianina. La ftalocianina diclorada se obtiene mediante una reacción de ciclotetramerización de diiminoisoindolinas en presencia de tetracloruro de silicio. La ftalocianina dihidroxifalocianina se obtiene por hidrólisis con base fuerte de la diclorofalocianina.

Gracias a la funcionalización axial de las ftalocianinas se han podido sintetizar silanoles,¹⁸ alcoholes,¹⁹ y ácidos carboxílicos (Figura 1.7).²⁰

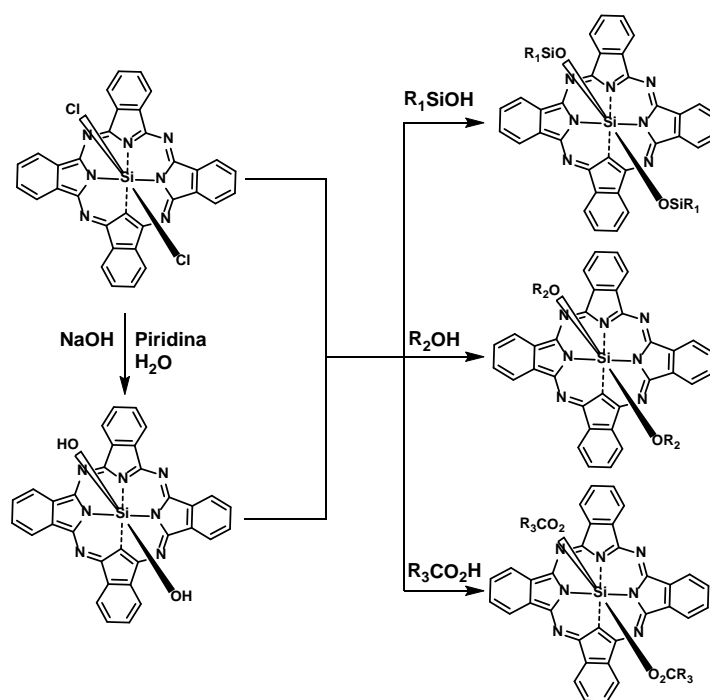


Figura 1.7. Funcionalización axial de dicloro y dihidroxifalocianinas de silicio.

1.1.5. Propiedades y aplicaciones de las ftalocianinas.

Las ftalocianinas tienen tendencia a la autoagregación debido a las fuertes interacciones de tipo π - π que sufren. Según el tipo de sustituyentes que presenten se puede alcanzar una gran variedad de organizaciones supramoleculares diferentes.²¹ La formación de películas finas de Pc facilita la incorporación de este tipo de compuestos a dispositivos electrónicos.²² Para ello se utilizan diferentes tipos de técnicas: la sublimación a vacío,²³ la dispersión en una matriz polimérica o el recubrimiento por giro (*spin coating*).²⁴ Con estos métodos es complejo controlar el espesor y la uniformidad de la película, sin embargo la técnica de Langmuir-Blodgett permite conseguir multicapas de un espesor controlado, gracias a la polaridad de la molécula y la adhesión a un soporte.²⁵

Otra técnica, mucho más reciente, es la preparación de monocapas autoensambladas (SAMs).²⁶ Consiste en la unión de las moléculas a un sustrato mediante un enlace químico, consiguiéndose monocapas ultrafinas de una sola molécula de espesor. Las más utilizadas actualmente consisten en la unión de compuestos funcionalizados con grupos tiol (SH) o disulfuro (RSSR) a sustratos de oro o plata. La organización de compuestos electroactivos sobre sustratos de oro permite la obtención de empaquetamientos muy compactos y densos, con estructuras altamente organizadas en electrodos de oro bidimensionales. Este tipo de monocapas están siendo utilizadas para el estudio y desarrollo de materiales fotosintéticos. Sin embargo, estos dispositivos presentan una eficiencia muy pequeña, ya que la recolección de luz en un sistema bidimensional plano está muy limitada. Este problema se puede corregir mediante la utilización

de nanopartículas metálicas. Sus propiedades físicas son diferentes a las del material macroscópico ya que dependen de su tamaño, forma y densidad de empaquetamiento.²⁷

Las nanopartículas metálicas funcionalizadas con ftalocianinas pueden dar lugar a arquitecturas tridimensionales.²⁸ Se ha estudiado la estabilidad de este tipo de nanopartículas al aire y su solubilidad en una gran variedad de disolventes orgánicos, tanto polares como apolares. También es posible la modificación de la estructura de la nanopartícula mediante reacciones de intercambio, acoplamiento o sustituciones nucleofílicas.²⁹

Debido a sus propiedades y a su capacidad de formar sistemas altamente ordenados, se está investigando la aplicación de las ftalocianinas en áreas como la óptica no lineal,³⁰ cristales líquidos,³¹ dispositivos electrocrómicos,³² sensores,³³ terapia fotodinámica contra el cáncer³⁴ y diodos emisores de luz.³⁵

Los dispositivos fotovoltaicos orgánicos³⁶ necesitan compuestos capaces de absorber luz intensamente, de sufrir procesos de transferencia electrónica fotoinducida³⁷ y de participar en procesos redox fácilmente. Las ftalocianinas son buenos candidatos a fotosensibilizadores gracias a su fuerte absorción en el visible-IR cercano, su carácter dador de electrones y a la posibilidad de afinar sus propiedades físico-químicas mediante la introducción de los sustituyentes adecuados.³⁸



1.2. Química de las perilenodiimidias y sus derivados

Desde la aparición de la ciencia de los materiales un grupo de colorantes ha despertado un gran interés por sus propiedades físicas y químicas. Se denominan colorantes funcionales y se utilizan en diversos campos tecnológicos.³⁹ Los derivados del ácido 3,4,9,10-perilenotetracarboxílico destacan como uno de los grupos más interesantes de materiales aceptores de electrones, gracias a su intensa absorción en el visible y su gran movilidad electrónica. Su estructura aromática rígida favorece las interacciones intermoleculares y les imparte carácter semiconductor tipo n, muy útil para aplicaciones optoelectrónicas.⁴⁰ Su carácter aceptor de electrones y sus propiedades de transporte de carga también los hace interesantes para aplicaciones fotovoltaicas.⁴¹

1.2.1. Estructura de las perilenodiimidias

En la (Figura 1.8) se representa la estructura de un perileno y las diferentes posiciones funcionalizables de uno de sus derivados más utilizados, la diimida del ácido perilenotetracarboxílico, también denominada perilenodiimida (PDI).

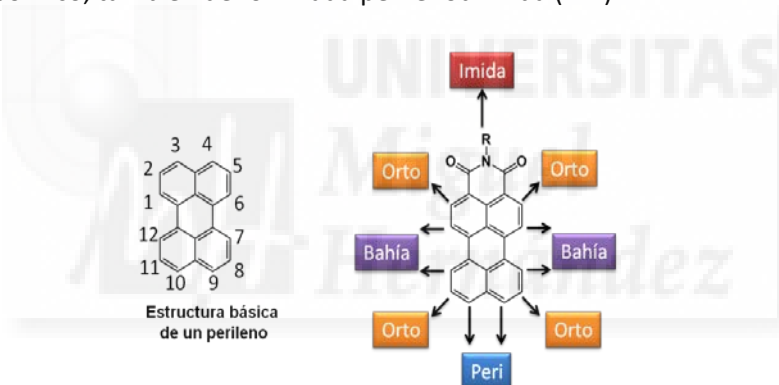
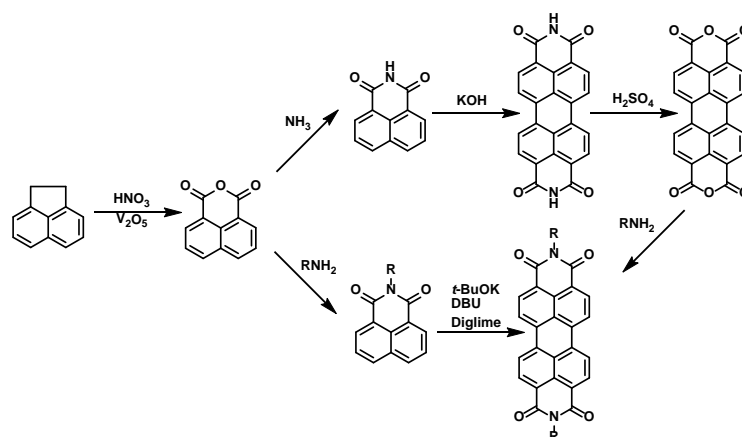


Figura 1.8. Numeración de los carbonos del perileno y estructura básica del PDI.

Los perilenos están formados por dos naftalenos unidos por las posiciones 1 y 8 de ambas moléculas. La síntesis industrial de las perilenodiimidias está basada en el método desarrollado por Kardos en 1913.⁴² El compuesto de partida es acenaftaleno que tras una serie de reacciones se transforma en perileno-3,4,9,10-tetracarboxianhídrido, punto de partida para las principales rutas sintéticas de este tipo de compuestos (Esquema 1.2). Se ha desarrollado un nuevo método de síntesis para la obtención de PDIs por dimerización del naftaleno con *t*-BuOK y DBU en diglima.⁴³ Esta ruta mejora tanto el rendimiento global como la pureza de los PDIs.

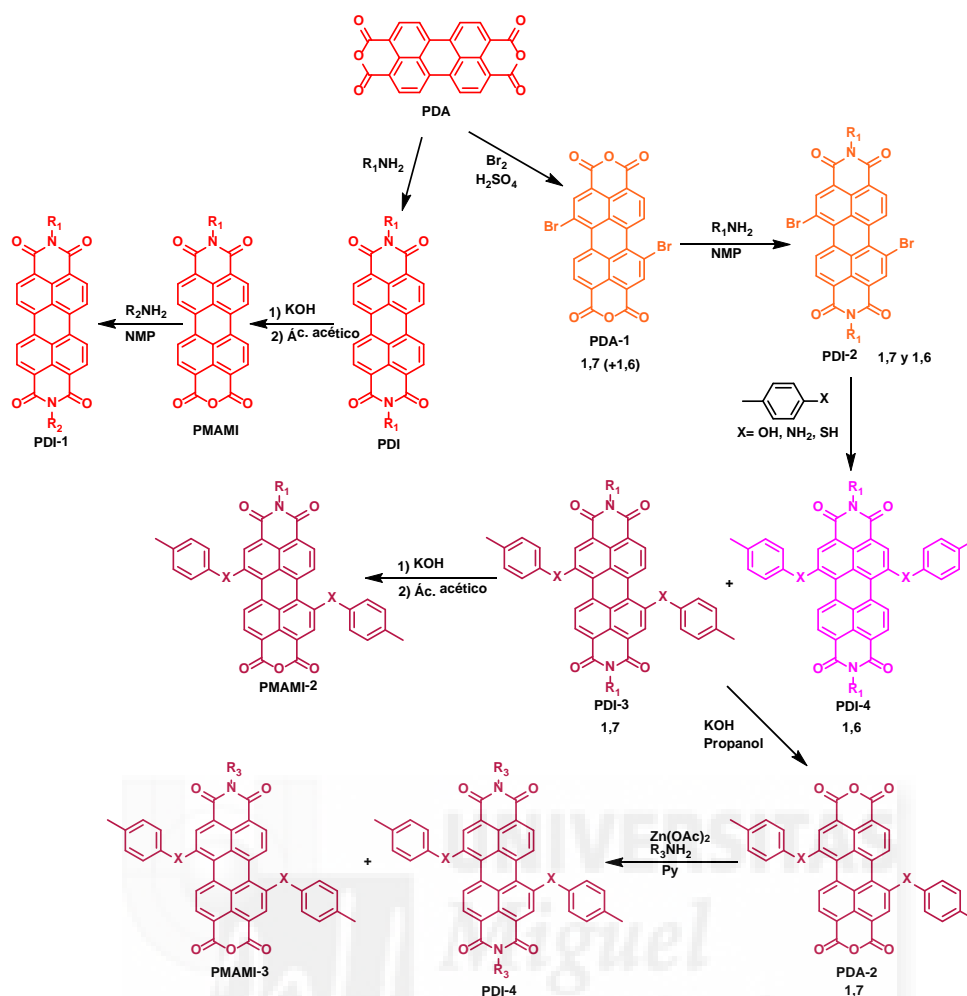


Esquema 1.2. Rutas sintéticas para obtener PDIs.

1.2.2. Síntesis de derivados de perilenodiimidias

El perilenodihidrido **PDA** es una estructura clave a partir de la cual se sintetizaron nuevos derivados de PDI. Una parte de la gran variedad sintética que presentan estos compuestos se muestra en el **Esquema 1.3**. En este esquema aparecen las diferentes rutas sintéticas utilizadas en la presente tesis doctoral. La manera más común de obtener perilenodiimidias sustituidas con los mismos sustituyentes en las posiciones imidas, **PDI** consiste en una reacción de condensación de **PDA** con una amina primaria.⁴⁴ Se puede hidrolizar parcialmente **PDI** para obtener el perilenomonoanhidrido monoimida **PMAMI**,⁴⁵ que al reaccionar con una amina distinta da lugar a **PDI** con diferentes grupos en las posiciones imida **PDI-1**.

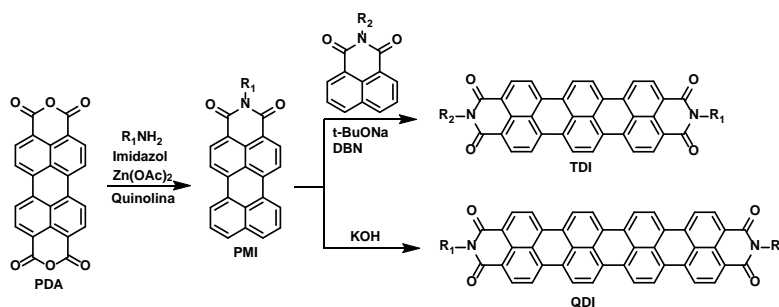
Una forma de funcionalizar los perilenos en las *posiciones bahía* consiste en la introducción de átomos de bromo en el **PDA** sintetizando el **PDA-1**.⁴⁶ Estos compuestos se obtienen como una mezcla de isómeros 1,7 y 1,6 muy difícil de separar. Tras la reacción con aminas se obtienen los **PDI-2**.⁴⁷ Estos perilenos pueden sufrir reacciones de sustitución nucleófila aromática con alcoholes, tioles y aminas secundarias cíclicas, dando lugar a una mezcla de isómeros **PDI-3** y **PDI-4**.⁴⁸



Esquema 1.3. Resumen de las estrategias sintéticas en la química de perileno.

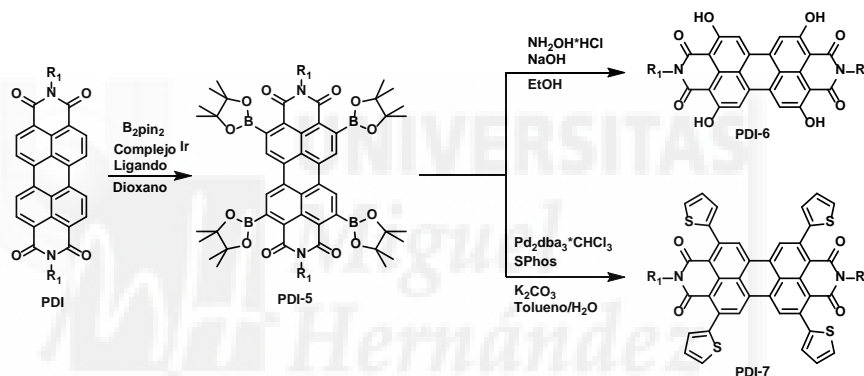
El **PDI-3** puede ser hidrolizado parcialmente dando como resultado el perileno monoanhídrido monoimida **PMAMI-2**. Desafortunadamente, en ocasiones, esta reacción no se produce satisfactoriamente y es necesaria una síntesis alternativa. Ésta consiste en la hidrólisis completa del **PDI-3** para obtener el **PDA-2**,⁴⁹ que es tratado con una amina dando lugar a una mezcla estadística de **PDI-4** y **PMAMI-3** que debe ser separada.⁵⁰

La reacción del **PDA** con aminas en condiciones drásticas da lugar al perileno-3,4-dicarboximonoimida **PMI**.⁵¹ A partir de este perileno es posible fusionar unidades sucesivas de naftaleno por las posiciones *peri* mediante reacciones de acoplamiento cruzado,⁵² generando terrileno tetracarboxidiimidas **TDI**.⁵³ También es posible la autocondensación de **PMI** en condiciones básicas para obtener el quaterileno tetracarboxidiimida **QDI** (Esquema 1.4).⁵⁴



Esquema 1.4. Resumen de las estrategias sintéticas en la química de los Perilenos.

En la última década se está prestando un especial interés a la posibilidad de funcionalizar las *posiciones orto* de los perilenodiimidas. La reacción del **PDI** con bis-pinacolato de boro catalizada por complejos de iridio⁵⁵ da lugar al **PDI-5**. Posteriormente, mediante reacciones de sustitución nucleófila aromática catalizadas por complejos de cobre (II), es posible sustituir los esteres borónicos por otros grupos funcionales **PDI-6**, así como formar enlaces carbono-carbono mediante reacciones de acoplamiento de Suzuki-Miyaura **PDI-7** (Esquema 1.5).⁵⁶



Esquema 1.5. Resumen de las estrategias sintéticas para la funcionalización de las posiciones orto de las perilenodiimidas.

1.2.3. Propiedades de las perilenodiimidas.

Las PDIs presentan una amplia gama de colores gracias a la introducción de grupos funcionales en las *posiciones bahía*,⁵⁷ que originan una distorsión en la estructura cristalina que afecta a la absorción de luz del compuesto (**Figura 1.9**). Es interesante destacar que la funcionalización de las posiciones imida del perileno es adecuada para modificar su solubilidad y facilidad de apilamiento, sin tener un fuerte impacto en las propiedades electrónicas moleculares debido a la presencia de nodos en el HOMO y el LUMO en el nitrógeno imídico.⁵⁸

La introducción de grupos muy voluminosos en las *posiciones bahía* del perileno, puede suprimir en gran medida el apilamiento (π stacking) que sufren estos compuestos.⁵⁹ Aumenta su solubilidad en disolventes orgánicos y con ello su procesabilidad, además de modificar su fluorescencia y coloración.⁶⁰

En ausencia de agregación el espectro de ultravioleta de la PDI sin sustituyentes en las *posiciones bahía*, presenta una baja energía de transición electrónica, lo que da lugar a una absorción con un máximo de 525 nm debido a fuertes vibraciones estructurales y con un coeficiente de extinción molar de $10^5 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$.⁶¹

Al sustituir las *posiciones bahía* del perileno con grupos dadores de electrones se produce un desplazamiento batocrómico del máximo de absorción y emisión del perileno.⁶² Se aprecia un desplazamiento del máximo de absorción de hasta 200 nm y consecuentemente, una variación muy significativa del color del compuesto en disolución, pasando de anaranjado a verde cuando se introducen aminas en las posiciones 1,7. Así se obtienen cromóforos que absorben prácticamente en todo el espectro del visible y parte del IR cercano. La introducción de grupos aceptores de electrones no modifica apenas el desplazamiento de las bandas de absorción respecto al perileno sin sustituyentes.

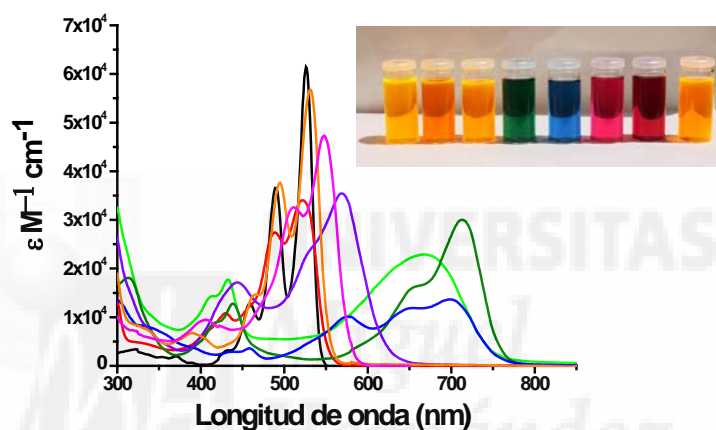


Figura 1.9. Espectro de Uv-vis-IR cercano de PDI funcionalizados con diferentes grupos en las *posiciones bahía*.

Las PDI presentan una elevada estabilidad química y térmica ya que poseen unas temperaturas de descomposición superiores a los 350°C .⁶³

1.2.4. Aplicaciones de las perilenodiimidias.

Como se ha comentado en el apartado anterior, es posible modificar las propiedades fisicoquímicas y mejorar la procesabilidad de las perilenodiimidias mediante la funcionalización de las *posiciones imida, bahía* u *orto*. Además el aumento del número de unidades de rileno⁶⁴ produce un efecto batocrómico muy importante. Debido a esto y a su sobresaliente estabilidad, las perilenodiimidias están siendo utilizadas para diferentes fines:

- Colorantes, siendo importantes en la industria del automóvil⁶⁵
- Transistores de efecto campo⁶⁶
- Sensores⁶⁷

- Bio-etiquetado⁶⁸
- Dispositivos fotovoltaicos⁶⁹
- Diodos emisores de luz⁷⁰

También son buenos aceptores de electrones y se han aplicado en sistemas dador-aceptor para el estudio de transferencia electrónica fotoinducida.⁷¹ En este capítulo se presenta la síntesis de una serie de PMAMI utilizados en la preparación de sistemas dador-aceptor ftalocianina-perileno unidos covalentemente.

1.3. Procesos fotofísicos.

La energía molecular se reparte entre energía traslacional, rotacional, vibracional y electrónica. La absorción de radiación electromagnética provoca transiciones entre los niveles de energía cuantizados, generando estados excitados que se caracterizan por una estructura, energía y tiempo de vida determinado.

Las moléculas se encuentran en el estado electrónico fundamental (S_0), por encima del cual poseen otros estados electrónicos de la misma multiplicidad (singletes S_1, S_2, \dots , por orden creciente de energía), así como estados de diferente multiplicidad (tripletes T_1, T_2, \dots), con energías electrónicas menores que los correspondientes singletes. Cuando una molécula absorbe luz pasa a un estado electrónico excitado manteniendo la geometría molecular (principio de Franck-Condon). La molécula se encuentra entonces en un estado vibracional elevado del nivel electrónico excitado, que decae rápidamente al estado fundamental gracias a la relajación vibracional causada por las colisiones con moléculas del disolvente. Este proceso es tan rápido, 10^{-13} - 10^{-10} s, que puede considerarse que todos los procesos fotofísicos ocurren desde el nivel vibracional más bajo del estado electrónico excitado. Los procesos de desactivación de los estados electrónicos excitados pueden ser de dos tipos:

- Radiativos, cuando la desactivación se produce por emisión espontánea de radiación electromagnética.
- No radiativos, cuando las colisiones intermoleculares disipan el exceso de energía.

Los procesos no radiativos son:

- Conversión interna: cuando se pasa del nivel vibracional inferior de un estado electrónico al nivel vibracional superior de un estado electrónico de menor energía.
- Cruce intersistémico: es la transición no radiativa de un nivel vibracional del estado excitado singlete a un estado triplete de menor energía. Este proceso se debe a un acoplamiento spin-orbita entre estados electrónicos de diferente multiplicidad. La presencia de átomos pesados en la molécula favorecen este proceso ya que mejoran los acoplamientos spin-orbita.

Estos mecanismos compiten con los procesos de desactivación radiativos de la molécula:

- Fluorescencia: consiste en la desactivación del nivel excitado S_1 al estado fundamental (S_0) mediante la emisión de fotones a longitud de onda mayor que la absorción/excitación de la molécula. Su escala de tiempo está en el rango de 10^{-9} - 10^{-7} s
- Fosforescencia: consiste en la desactivación de T_1 mediante la emisión de radiación. Su escala de tiempo es mucho mayor, 10^{-3} - 10^{-2} s, debido a que es una transición prohibida.

Para representar esquemáticamente todos los procesos anteriormente comentados se utilizan los diagramas de Jablonski (**Figura 1.10**), donde se representan las distintas transiciones electrónicas para una molécula al ser excitada mediante radiación electromagnética.

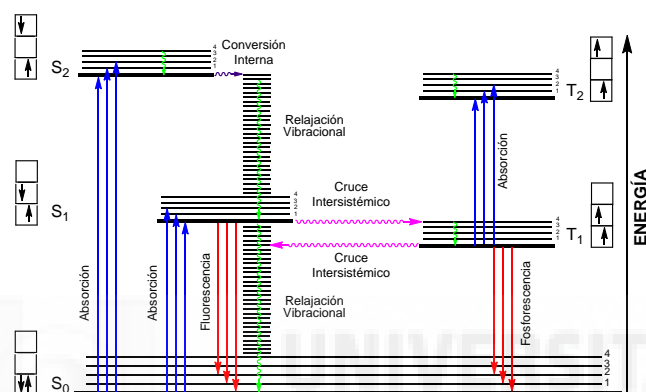


Figura 1.10. Diagrama de Jablonski.

1.4. Transferencia electrónica fotoinducida.

Cuando una molécula excitada electrónicamente posee un grupo dador de electrones y un grupo aceptor de electrones, se puede producir una transferencia electrónica que da lugar a una especie transitoria catión radical-anión radical denominada estado de separación de carga (**Figura 1.11**).⁷²

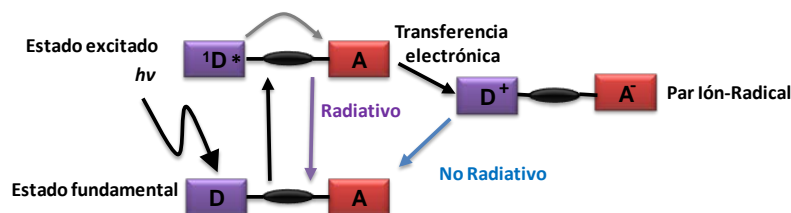


Figura 1.11. Procesos en competencia al irradiar un sistema Dador Aceptor.

Estos sistemas son la base de los dispositivos fotovoltaicos moleculares, capaces de convertir la energía fotónica en potencial químico a través de la generación de un estado de separación de carga.⁷³

Cuando el sistema absorbe luz se forma el primer estado excitado, cuya energía puede estar localizada tanto en el dador como en el aceptor. Entonces puede decaer improductivamente al estado fundamental, con una constante de velocidad k_D , o puede sufrir la transferencia electrónica (ET) para dar lugar al estado de separación de carga $D^{*+}-A^*$, con una constante de velocidad k_{ET} . La cantidad de potencial químico almacenado en este proceso es $(h\nu + \Delta G_{SC}^o)$. Dejado a su suerte sufrirá un proceso de recombinación de carga para volver al estado fundamental, con una constante de velocidad k_{RC} (**Figura 1.12**).

Para maximizar la eficacia del dispositivo fotovoltaico es necesario que:⁷⁴

1. El rendimiento cuántico del proceso de separación de carga sea próximo a la unidad, o sea, que $k_{ET} \gg k_D$.
2. El tiempo de vida del estado de separación de carga (τ_{RC}) sea suficiente para realizar su función. En la práctica debe ser mayor de 1 μs .
3. La energía del estado de separación de carga debe ser tan grande como sea posible para asegurar una máxima conversión de energía fotónica en potencial químico, o sea, $|\Delta G_{SC}^o|$ debe ser pequeño.

Para cumplir la primera condición k_{TE} deber ser mayor de $10^{10} s^{-1}$ ya que los tiempos de vida de los estados excitados de la mayoría de los cromóforos útiles son del orden de $10^{-9} s$. Para cumplir también el segundo requerimiento la ratio k_{TE} / k_{RC} debe ser mayor que 10^4 .

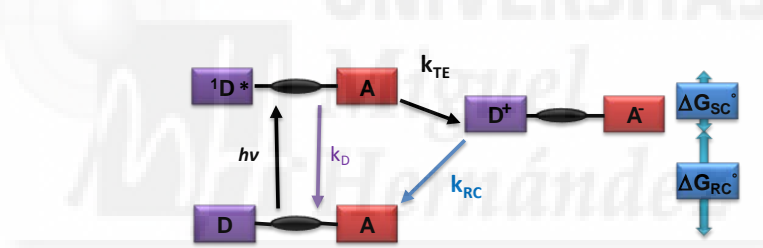


Figura 1.12. Diagrama de las constantes cinéticas de la transferencia electrónica fotoinducida en un sistema dador-aceptor.

Para estimar el valor de estas constantes de velocidad y los factores que las determinan se recurre a la teoría de Marcus.⁷⁵ Según esta teoría, la constante de velocidad del proceso de transferencia electrónica (k_{ET}) vendría expresada por la (**Ecuación 1.1**):

$$k_{ET} = \left(\frac{4\pi^3}{h^2 \lambda k_B T} \right)^{1/2} V^2 \exp \left[-\frac{(\Delta G_{SC}^o + \lambda)^2}{4\lambda k_B T} \right]$$

Ecuación 1.1. Constante de velocidad del proceso de transferencia electrónica.

En esta ecuación ΔG_{SC}^o es la diferencia de energía libre entre el estado de separación de carga y la molécula excitada, V es el acoplamiento electrónico de las funciones de ambos estados y λ es la energía de reorganización, la energía requerida para la reorganización estructural del dador, el aceptor y sus respectivas esferas de solvatación tras la transferencia electrónica.

En la región normal de la parábola de Marcus ($|\Delta G_{SC}^{\circ}| < \lambda$) la constante de velocidad de una transferencia electrónica aumenta con el incremento de la energía libre del proceso. Cuando la energía libre es igual a la energía de reorganización ($|\Delta G_{SC}^{\circ}| = \lambda$), la velocidad de la reacción es máxima y está relacionada directamente con el acoplamiento electrónico entre el dador y el receptor. Curiosamente, en la zona inversa de la parábola de Marcus ($|\Delta G_{SC}^{\circ}| > \lambda$), un incremento de la energía libre del proceso produce una disminución de la velocidad de la transferencia electrónica (**Figura 1.13**).

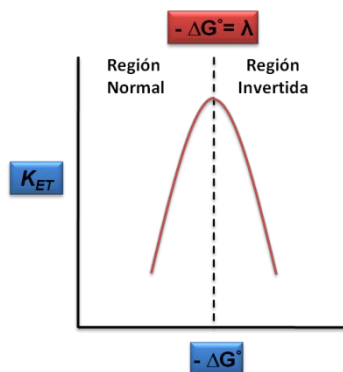


Figura 1.13. Parábola de Marcus para procesos de transferencia electrónica.

El valor de λ es clave para modular el aspecto y el máximo de la parábola de Marcus. Los mejores sistemas dador-aceptor son aquellos que poseen una baja energía de reorganización que es igual al ΔG_{SC}° . Así dan lugar a procesos de transferencia electrónica rápida al tiempo que el proceso de recombinación de carga se dificulta, ya que ΔG_{RC}° es mucho mayor que la energía de reorganización. El principal factor que afecta a la magnitud de ΔG_{SC}° y ΔG_{RC}° es la estabilidad del estado de separación de carga. Ésta depende del potencial de oxidación del dador, del potencial de reducción del receptor y de la atracción electrostática entre catión y anión, que es función de la distancia entre ellos y de la constante dieléctrica del disolvente.⁷⁶

1.4.1. Fotólisis por destello láser.

En 1949 Porter y Norris introdujeron la fotólisis por destello láser.⁷⁷ Mediante ésta es posible producir la excitación de moléculas y permite detectar especies transitorias con tiempos de vida menores de 1 ms. Esta técnica se utiliza para el estudio de las propiedades físicas y fotoquímicas de los compuestos bajo iluminación. Uno de los datos más importantes que nos permite obtener es la determinación del tiempo de vida del estado excitado.

Para generar los estados excitados en concentraciones suficientes para poder ser detectados, se necesita una fuente de excitación potente, que suele ser un láser pulsado. Los estados excitados se pueden dividir en:

- Estados de corta vida: están en el rango de los picosegundos a nanosegundos.
- Estados de larga vida: están en el rango de los nanosegundos hasta la escala del segundo.

Dependiendo del tiempo de vida del estado excitado el pulso del láser utilizado va desde el femtosegundo al nanosegundo. Los estados de vida corta están asociados a transiciones singlete-singlete. Esto se debe a que se desactiva de una manera rápida como puede ser mediante fluorescencia. En cambio los estados triplete sólo pueden ser desactivados por una transición prohibida. Por lo tanto es menos probable y origina una transición al estado fundamental más lenta.

En principio, el equipo de medida consiste en un espectrofotómetro de absorción al que se le ha incorporado un láser pulsado de excitación como fuente de bombeo (**Figura 1.14**). La muestra es irradiada con un haz excitador (pulso láser) de duración muy corta. Mientras que otro haz analizador equivalente a la espectroscopía de absorción, registra la evolución con el tiempo de la absorción de la muestra de excitación. Esta absorción va evolucionando a medida que los estados excitados se van desactivando, dando como resultado el espectro de absorbancia de los estados excitados y determinando cómo evolucionan con el tiempo (**Figura 1.15**).

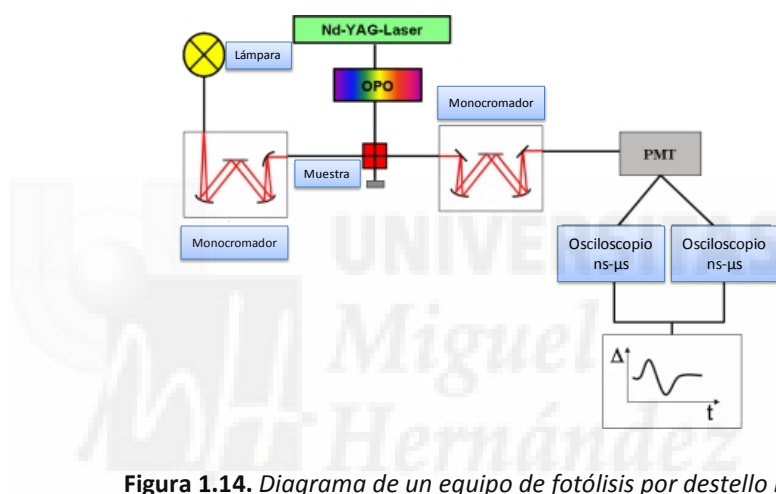


Figura 1.14. Diagrama de un equipo de fotólisis por destello láser.

En el espectrofotómetro se monitoriza la intensidad de la luz transmitida a la muestra antes (I_0), durante (I_T) y después de la excitación con el láser de pulso. Debido al cambio generado en la muestra por el láser, es posible calcular el cambio en la absorción de la densidad óptica ΔDO (**Ecuación 1.2**).

$$\Delta DO(t, \lambda) = \log \frac{I_0}{I_T(t, \lambda)}$$

Ecuación 1.2. Cálculo de la densidad óptica.

Para calcular la transición singlete-singlete o triplete-triplete en términos de densidad óptica se puede utilizar la expresión (**Ecuación 1.3**).

$$\Delta DO(t, \lambda) = \varepsilon_T(\lambda)c_T(t)d - \Phi(\lambda)c_S(t)$$

Ecuación 1.3. Cálculo de la densidad óptica de las diferentes transiciones.

Donde ε_T es la excitación transitoria, c_T es la concentración del estado triplete, c_S es la concentración del estado singlete, d es la longitud de la cubeta de muestra y Φ la fluorescencia de la muestra. En la región espectral donde no se produce ninguna fluorescencia Φ es igual a 0, dando como resultado un espectro de decaimiento con el tiempo de densidad óptica que permite calcular el tiempo de vida medio del estado excitado (**Figura 1.15**).

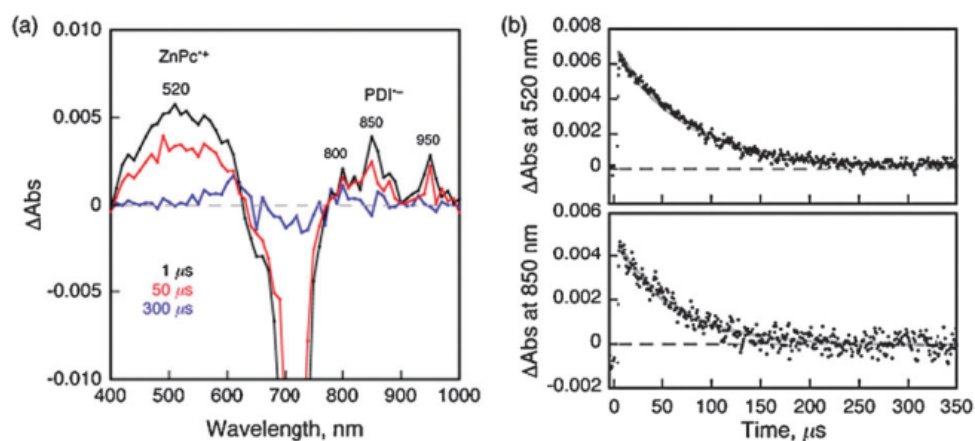


Figura 1.15. a) Espectro de absorción transitoria y b) Decaimiento de la densidad óptica.

1.5. Antecedentes.

Algunos seres vivos son capaces de convertir eficientemente la energía solar en energía química mediante la fotosíntesis.⁷⁸ En este proceso se produce una cascada energética y una transferencia electrónica muy eficiente, entre una especie dadora y otra aceptora en el centro de reacción fotosintético.

Debido al uso generalizado de los combustibles fósiles para la producción de electricidad y los problemas tanto económicos como ambientales producidos, en la última década se ha hecho un gran esfuerzo por parte de la comunidad científica en la preparación de sistemas fotosintéticos artificiales, capaces de convertir energía solar en otro tipo de fuentes de energía.⁷⁹ Desafortunadamente, los sistemas naturales presentan una elevada complejidad estructural. Se han sintetizado sistemas artificiales de tipo dador-aceptor mucho más simples para reproducir alguno de los procesos que se generan en la fotosíntesis, siendo el fenómeno más estudiado la transferencia electrónica fotoinducida.⁸⁰

Las Pcs y las PDIs presentan unas propiedades físicas y químicas excepcionales para la síntesis de sistemas de tipo dador-aceptor. Es necesario conseguir dos objetivos clave:

- Una eficiente y amplia captación de luz por parte de los cromóforos del sistema.
- La rápida formación de un estado de separación de cargas con un tiempo de vida elevado que le permita realizar su función.

El primer trabajo sobre este tipo de sistemas dador-aceptor fue realizado por el Dr. Zhu en 1998.⁸¹ Describe la obtención de una tríada Pc-PDI-Pc a partir de la amino-tri-*tert*-butilftalocianina y el dianhídrido del ácido perileno 3,4:9,10-tetracarboxílico. Es un compuesto soluble en la mayoría de disolventes orgánicos gracias a la presencia de grupos voluminosos en las posiciones periféricas de la Pc (**Figura 1.16**).

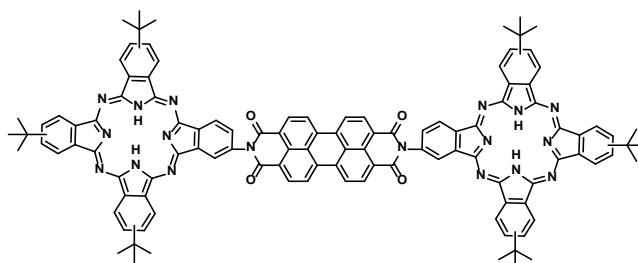


Figura 1.16. Tríada Pc-PDI-Pc.

Desafortunadamente no se realizaron estudios fotofísicos en profundidad, no pudiéndose determinar la existencia de un estado de separación de cargas.

En 2004 el grupo del Dr. Teh Hu sintetizó diferentes sistemas dador-aceptor MgPc-(PDI)₄ (**Figura 1.17**).⁸² Es interesante destacar la preparación de los compuestos ya que se obtuvieron a partir de la ciclotetramerización de ftalonitrilos funcionalizados con las unidades de PDI utilizando microondas como fuente de calor.

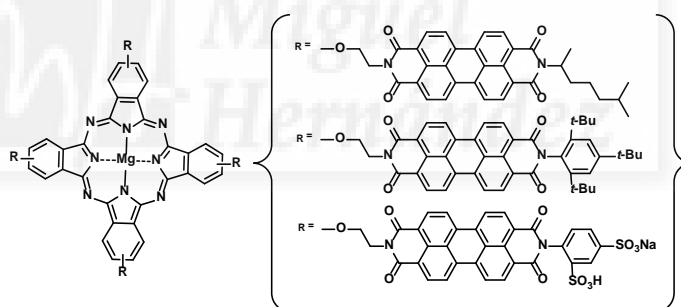


Figura 1.17. Péntadas MgPc-(PDI)₄.

Otro tipo de péntada ZnPc-(PDI)₄ fue sintetizada por el grupo del Dr. Wasielewski en 2004.⁸³ Este compuesto presenta la peculiaridad de que la ftalocianina está sustituida con cuatro grupos imida, con carácter aceptor de electrones, reduciendo su carácter dador (**Figura 1.18**). Las moléculas individuales se auto ensamblan formando estructuras fibrosas largas, en las que las unidades de ZnPc y PDI se apilan manteniendo el orden estructural.

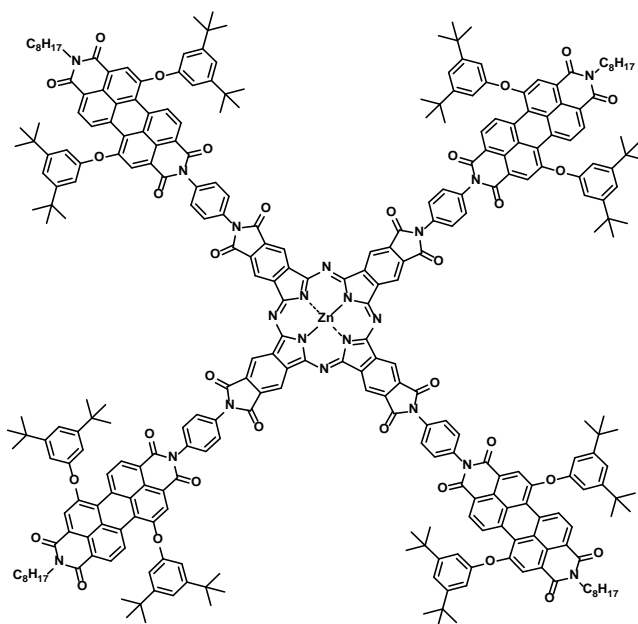


Figura 1.18. *Péntada ZnPc-(PDI)₄.*

Mediante medidas electroquímicas se pudo corroborar el elevado carácter aceptor del compuesto, presentando un potencial de reducción monoeléctrico para la PDI de -0.53 V, -0.45 V para la ZnPc y un potencial de oxidación para la ZnPc mayor de 1.5 V (vs SCE), impidiendo termodinámicamente la transferencia electrónica fotoinducida desde la ZnPc al PDI.

Al estudiar el espectro de emisión de la péntada ZnPc-(PDI)₄ se aprecia una disminución importante de la fluorescencia de la PDI por la interacción con la ZnPc. Mediante estudios de fotólisis por destello láser, se detectó una transferencia de energía muy rápida del PDI a la ZnPc través de los agregados⁸⁴ [ZnPc-(PDI)₄]₇ antes de que ocurra la relajación del estado excitado ¹ZnPc*, cuyo tiempo de vida era $1'1$ ps.

En nuestro grupo de investigación se han llevado a cabo una serie de trabajos relacionados con la síntesis y el estudio de las propiedades fotofísicas de sistemas ZnPc-PDI. El primero de estos trabajos fue publicado en 2005, donde se describe la síntesis y las propiedades de una díada ZnPc-PDI (**Figura 1.19**).⁸⁵

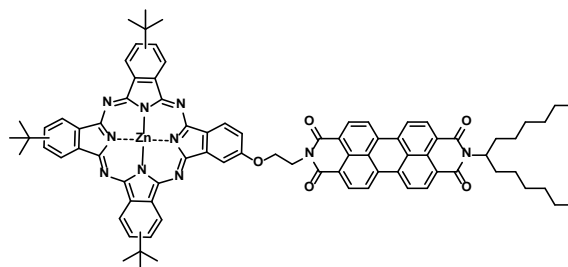


Figura 1.19. *Díada ZnPc-PDI.*

Los estudios electroquímicos y de espectroscopía de absorción mostraron que no se produce ninguna interacción entre la ZnPc y el PDI en el estado fundamental, como era de esperar debido al conector alifático utilizado. Mediante medidas de fotólisis por destello láser de

femtosegundos, se determinó que la fotoexcitación del compuesto da como resultado la formación retardada y selectiva del estado excitado triplete del PDI ($\text{ZnPc-}^3\text{PDI}^*$), que se desactiva no radiativamente. Cuando se adiciona perclorato de magnesio a la disolución, el estado excitado más estable pasa a ser el estado de separación de cargas, $\text{ZnPc}^{*+}\text{-PDI}^*$, gracias a la coordinación de los cationes Mg^{2+} con los oxígenos carbonílicos del PDI aniónico, con un tiempo de vida de 240 μs .

Posteriormente se estudió la tríada ZnPc-PDI-ZnPc (**Figura 1.20**).⁸⁶ En este caso también se observó la formación mayoritaria de un estado de excitado triplete $^3\text{PDI}^*\text{-(ZnPc)}_2$. Gracias a los estudios en el rango de femtosegundos se pudo detectar un estado de separación de cargas de 14 ps de vida media. Al adicionar Mg^{+2} se repitió la situación: aumentó la vida del estado de separación de cargas a 270 μs . Su presencia se confirmó adicionalmente por espectroscopia de espín electrónico (ESR).

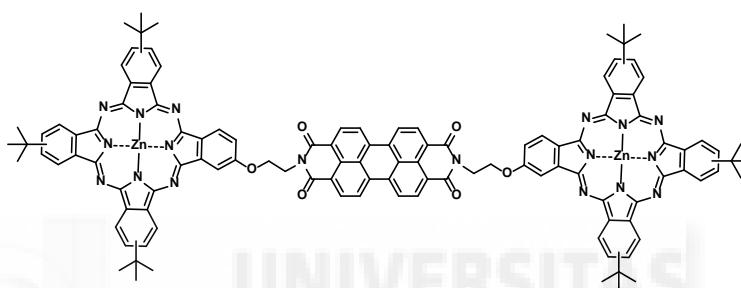


Figura 1.20. Tríada ZnPc-PDI-ZnPc .

En 2006 el grupo del Prof. Tomás Torres publicó un sistema RuPc-PDI-RuPc (**Figura 1.21**).⁸⁷ La presencia de grupos *terc*-butilo y CO en las posiciones periféricas y axiales respectivamente de la RuPc , junto a la inserción de la PDI entre los dos anillos de RuPc evitan los fenómenos de agregación de este tipo de compuestos en disolución. Además presentan una elevada estabilidad por el enlace que se forma entre el Ru(II) y la piridina.

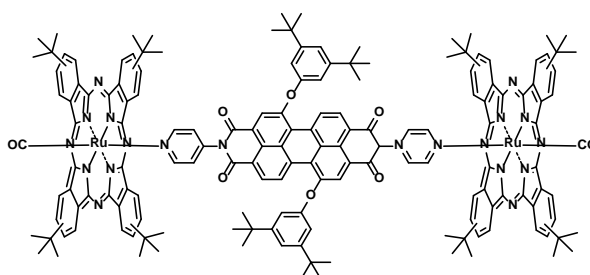


Figura 1.21. Tríada RuPc-PDI-RuPc .

Los estudios de fluorescencia de este complejo mostraron un menor rendimiento cuántico de fluorescencia que los compuestos de partida. La excitación, tanto de la RuPc como de la PDI, generaba un estado de separación de cargas de tiempo de vida 115 ± 5 ns. En este caso no se detectó una desactivación a través del estado excitado triplete de las subunidades, debido posiblemente a una diferencia de energía más pequeña entre los estados excitados y a la geometría ortogonal del complejo.

En 2007 el Dr. W. Zhang sintetizó una tríada ZnPc-PDI-ZnPc utilizando una ftalocianina de cinc (ZnPc) (**Figura 1.22**).⁸⁸ Gracias al espectro de absorción transitorio en el rango de nanosegundos se detectó un estado de separación de cargas con un tiempo de vida del orden de 20-25 ns. No se observó la formación de ningún estado excitado triplete.

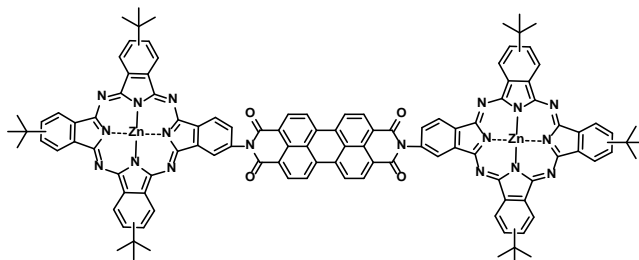


Figura 1.22. Tríada ZnPc-PDI-ZnPc.

En 2007 el Prof. Torres sintetizó una tríada ZnPc-PDI-ZnPc donde las subunidades estaban conectadas mediante unidades de acetileno por las *posiciones bahía* de la PDI (**Figura 1.23**).⁸⁹ En este caso se detectó que la fotoexcitación de la ZnPc generaba un estado de separación de cargas con un tiempo de vida de entre 224 y 517 ps, dependiendo del disolvente utilizado en la medida.

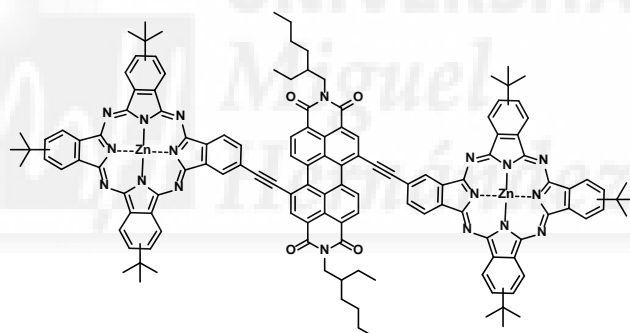


Figura 1.23. Tríada ZnPc-PDI-ZnPc.

Posteriormente, también en el grupo del Prof. Torres se sintetizó una díada ZnPc-Pt-PDI conjugada (**Figura 1.24a**), donde se introduce un conector *trans*-Pt(II)diacetiluro con el fin de interrumpir la conjugación entre las dos subunidades en el estado fundamental.⁹⁰ El complejo de platino favorece los acoplamiento spin-orbita y con ello los procesos de cruce intersistémico, desacelerando el decaimiento del estado de separación de cargas por el aislamiento electrónico de ambas unidades electroactivas y la estabilización de los estados excitados triplete. Es interesante mencionar que el rendimiento de la reacción de acoplamiento para la díada ZnPc-Pt-PDI alcanzó el 75%.

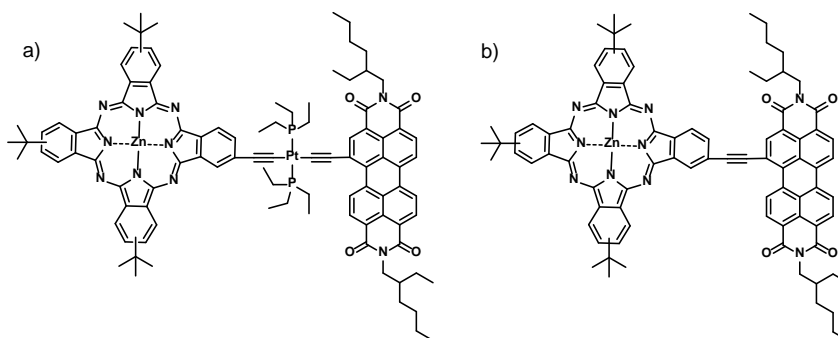
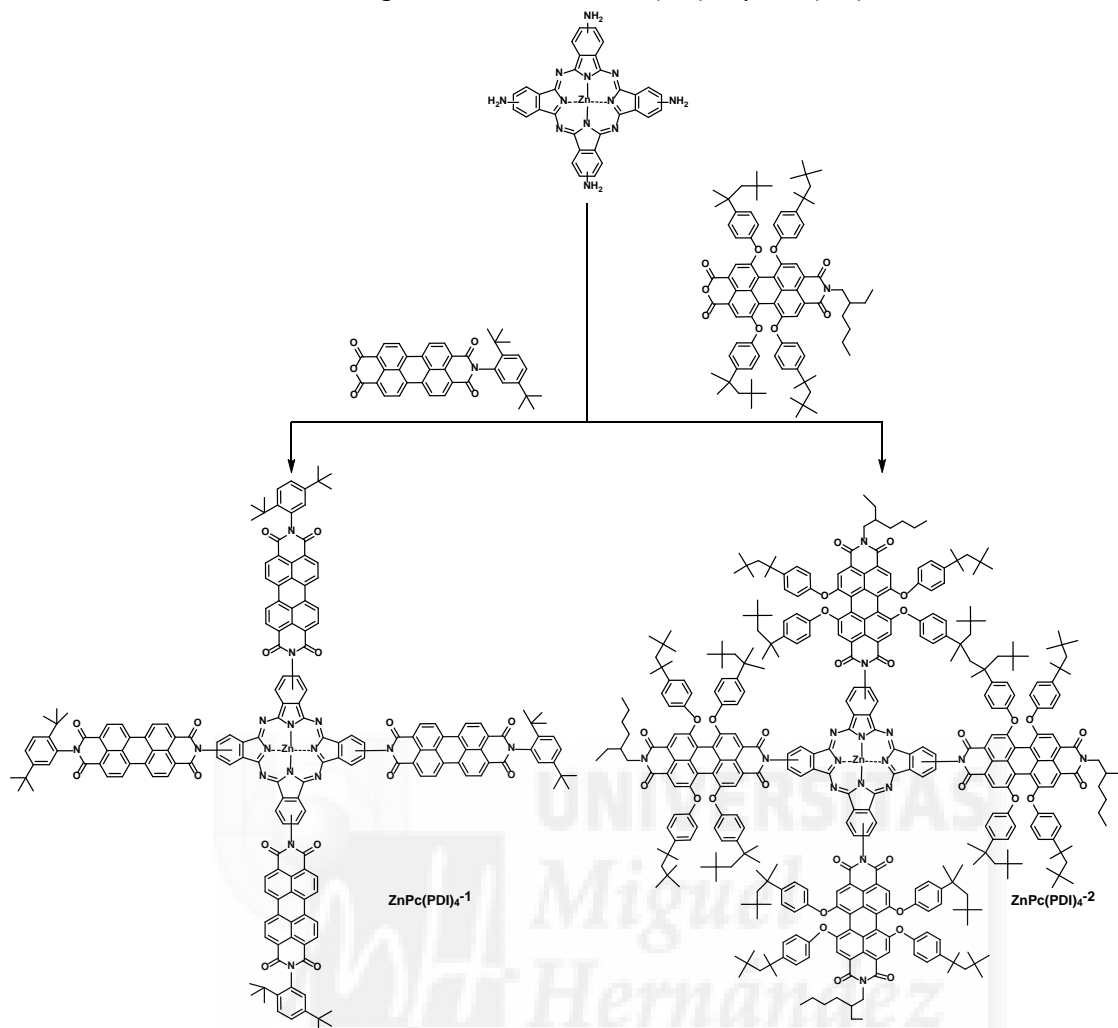


Figura 1.24. a) Díada ZnPc-Pt-PDI y b) Díada ZnPc-PDI ref.

Mediante estudios de espectroscopía de absorción y comparando la díada ZnPc-Pt-PDI con la díada de referencia ZnPc-PDI (**Figura 1.24b**), se aprecian cambios en los espectros de ambos compuestos, confirmando la interrupción de la conjugación entre los dos grupos cromóforos. Las medidas fotofísicas de la díada determinaron que la introducción del Pt genera un estado de separación de cargas de mayor energía que en la díada de referencia. Se genera un estado triplete de la ZnPc en mayor rendimiento cuántico y con ello un tiempo de vida del estado de separación de cargas de 400 ps frente a los 133 ps de la díada de referencia.

En un trabajo de nuestro grupo sobre sistemas dador-aceptor publicado en 2009, nos centramos en la posibilidad de unir directamente las subunidades.⁹¹ Se hizo reaccionar la $\text{ZnPc}(\text{NH}_2)_4$ con dos PMAMI diferentes, uno sin sustituyentes en las *posiciones bahía* y otro con sustituyentes *terc*-octilfenoxilo en las posiciones 1, 6, 7 y 12, obteniendo las péntadas $\text{ZnPc}(\text{PDI})_4$ -1 y $\text{ZnPc}(\text{PDI})_4$ -2 (**Figura 1.25**).

Figura 1.25. Péntadas $ZnPc(PDI)_4-1$ y $ZnPc(PDI)_4-2$.

En la fotoexcitación de la péntada $ZnPc(PDI)_4-1$ no fue posible la detección de un estado de separación de cargas debido a la fuerte agregación que presentaba el compuesto. En cambio, para la péntada $ZnPc(PDI)_4-2$, se detectó la formación de un estado de separación de cargas $ZnPc^{*+}-PDI^{*-}(PDI)_3$ con un tiempo de vida de 26 ps. Sin embargo, el estado excitado más estable fue el estado triplete del perileno ($ZnPc-^3PDI^*$). Cuando se adicionó Mg^{+2} a una disolución de la péntada $ZnPc(PDI)_4-2$ se detectó un estado de separación de cargas con un tiempo de vida de 480 μs .

En el año 2010 el grupo del Prof. Torres sintetizó un sistema dador-aceptor supramolecular, unido por enlaces de hidrógeno entre los grupos melamina de una ZnPc asimétrica y los grupos imida de una PDI (**Figura 1.26**).⁹² En este caso la fotoexcitación de la PDI origina una transferencia energética hacia la ftalocianina.

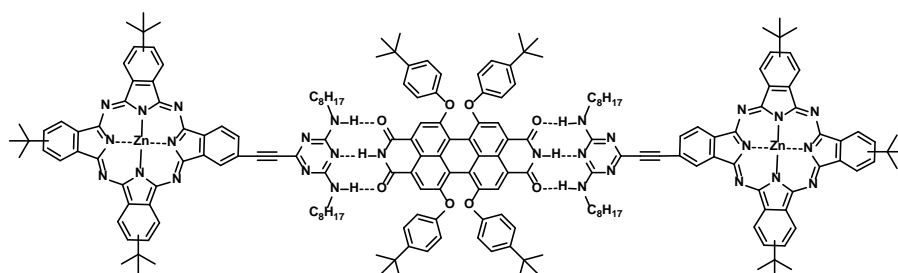


Figura 1.26. Híbrido supramolecular ZnPc-PDI-ZnPc.

La posibilidad de sustituir la cavidad central de las ftalocianinas con diferentes metales como el silicio, permite la unión covalente por dos grupos funcionales adicionales en las posiciones axiales de la ftalocianina.⁹³ En 2011 nuestro grupo sintetizó una serie de tríadas PDI-SiPc-PDI (**Figura 1.27**).⁹⁴ Utilizamos como especie aceptora una PDI con átomos cloro en las *posiciones bahía* para aumentar la afinidad electrónica de la PDI. Como conectores usamos grupos aromáticos rígidos o grupos alquílicos flexibles.

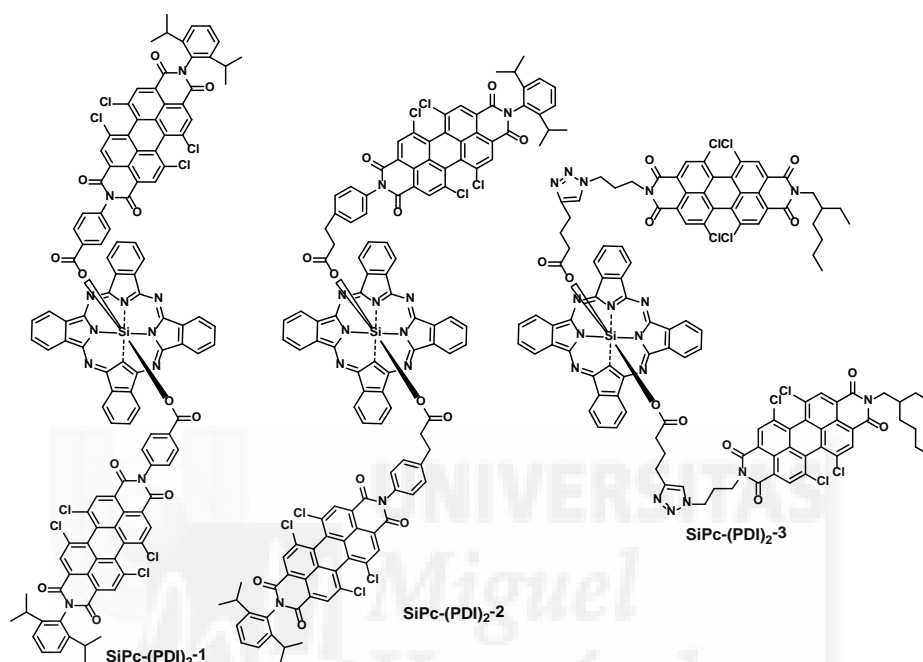


Figura 1.27. Tríadas SiPc-(PDI)₂-1, SiPc-(PDI)₂-2 y SiPc-(PDI)₂-3.

A partir de medidas por fotólisis de destello láser y adicionando sales de magnesio para estabilizar el estado de separación de cargas formado, se detectaron unos tiempo de vida media del estado excitado de 59 ms para la tríada SiPc-(PDI)₂-1, 110 ms para la tríada SiPc-(PDI)₂-2 y 210 ms para la tríada SiPc-(PDI)₂-3. Así se demostró la importancia que tiene el tipo de conector utilizado, que permite una correcta orientación entre ambas subespecies del sistema.

Finalmente en 2013 el Prof. T. Torres presentó una tríada supramolecular Pc-PDI-Pc unida por enlaces de hidrógeno.⁹⁵ Las ftalocianinas portan grupos tioéteres conjugados para aumentar su carácter dador y la solubilidad en disolventes orgánicos. La presencia de un grupo amino en la Pc más ácido que forma enlaces de hidrógeno más fuertes que los grupos amino de la melamina permite controlar la geometría del complejo (**Figura 1.28**).

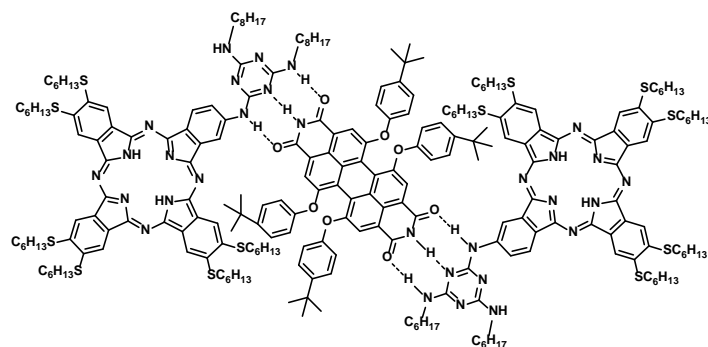


Figura 1.28. Híbrido supramolecular Pc-PDI-Pc.

Mediante medidas de espectroscopía óptica, se determinó que no se producía una interacción entre ambas subunidades en el estado fundamental. Al fotoexcitar el PDI, se genera un estado de separación de cargas $\text{Pc}^{+\bullet}\text{-PDI}^{-\bullet}$ de 0.3 ± 0.05 ns. Al fotoexcitar la Pc no se detectó un estado de separación de cargas debido a un cruce intersistémico al estado triplete de la Pc.

Otro tipo de unión supramolecular consiste en la formación de enlaces de coordinación entre una base de Lewis y un ion metálico. Nuestro grupo de investigación sintetizó dos sistemas, ZnPc-PDI-ZnPc y ZnPc-PDI, que pueden formar enlaces de coordinación (**Figura 1.29**).⁹⁶ Tanto la ftalocianina como la PDI poseen grupos *tert*-octilfenoxilo que evitan los fenómenos de agregación y aumentan la solubilidad del compuesto en disolventes orgánicos, además de incrementar el carácter dador de la ftalocianina. La octasustitución de la ftalocianina da lugar a un solo isómero, característica que simplifica los espectros de RMN.

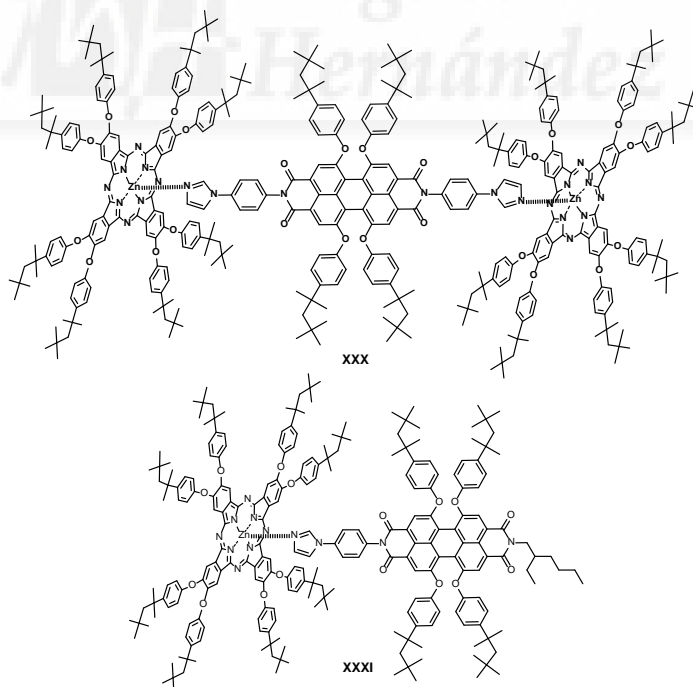


Figura 1.29. Tríada ZnPc-PDI-ZnPc y díada ZnPc-PDI.

Mediante el estudio de complejación supramolecular por RMN de protón, se observó la aparición de un nuevo grupo de señales debidas a la formación de la díada y tríada

supramoleculares, gracias a la fuerte unión entre el imidazol y el ion Zn(II) presente en la ftalocianina.⁹⁷ La confirmación de la formación del estado de separación de cargas se obtuvo mediante fotólisis de destello láser de femtosegundo, dando como resultado un tiempo de vida media de (9.8 ± 3) ns para la tríada y (3 ± 1) ns para la díada. Ha sido la primera vez que el par ion-radical es detectado en sistemas dador-aceptor unidos supramolecularmente.

Con este análisis de los antecedentes bibliográficos sobre sistemas dador-aceptor Pc-PDI, mostrando sus procesos de transferencia energética y electrónica, se ha mostrado cual es la situación actual en este campo.

1.6. Objetivos.

1.6.1. Síntesis y caracterización de un nuevo sistema dador-aceptor ZnPc-PDI 1.

En nuestros estudios sobre la díada ZnPc-PDI⁸⁵ (**Figura 1.19**) descubrimos que los tripletes de la ZnPc y del PDI poseen unas energías de 1.18 eV y 1.07 eV respectivamente, inferiores a la del estado de separación de carga, 1.21 eV. Si queremos maximizar el tiempo de vida del estado de separación de cargas debemos rebajar su energía por debajo de la del triplete del PDI.

Con este fin modificaremos el diseño de la díada ZnPc-PDI (**Figura 1.30**). Para estabilizar el catión radical de la ZnPc introduciremos grupos dadores *terc*-octilfenoxilo en las posiciones periféricas de la ftalocianina. Para estabilizar el anión radical del PDI pondremos dos grupos aceptores *p*-tolilsulfonilo en las *posiciones bahía* 1,7. Además, el impedimento estérico añadido por estos grupos dificultará la agregación del compuesto en disolución. Para conectar ambas subunidades mantendremos el grupo etoxilo. Este conector alifático flexible permite una gran variedad de orientaciones relativas entre las dos subunidades y las mantiene electrónicamente aisladas.

La manera más sencilla de obtener este compuesto sería la condensación de la ftalocianina ZnPc 2 con el PMAMI 3. Esta ftalocianina se obtendrá mediante reacción de ciclotetramerización estadística de los correspondientes ftalonitrilos. La síntesis de PMAMI 3 será más compleja y partirá del PDA dibromado (**Esquema 1.2**, introducción de perilenos).

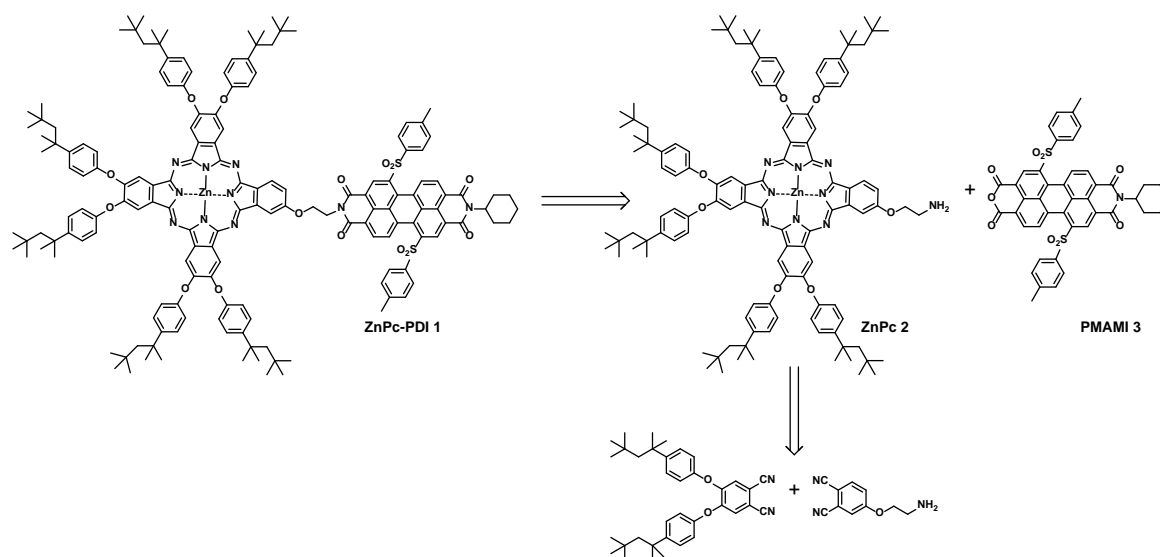


Figura 1.30. Esquema de retrosíntesis de la díada ZnPc-PDI 1 y de la ZnPc 2.

1.6.2. Síntesis y caracterización de un nuevo sistema dador-aceptor ZnPc-PMIBI conjugado.

Una modificación estructural muy interesante sería la eliminación del conector flexible que une ambas subunidades. La fusión de la ZnPc y el PDI daría lugar a una estructura rígida y conjugada electrónicamente, ZnPc-PMIBI 4 (**Figura 1.31**). Esperamos que esta estructura facilite la transferencia electrónica fotoinducida y alargue el tiempo de vida del estado de separación de cargas.

Esta díada tan atractiva plantea un desafío sintético porque su preparación requiere la síntesis de la 2,3-diamino ZnPc 4, desconocida hasta la fecha. Trataremos de obtenerla mediante ciclotetramerización estadística de 4,5-*terc*-octilfenoxilftalonitrilo y 5,6-diciano-2,1,3-benzotiadiazol, más una posterior reducción de la ftalocianina asimétrica formada.

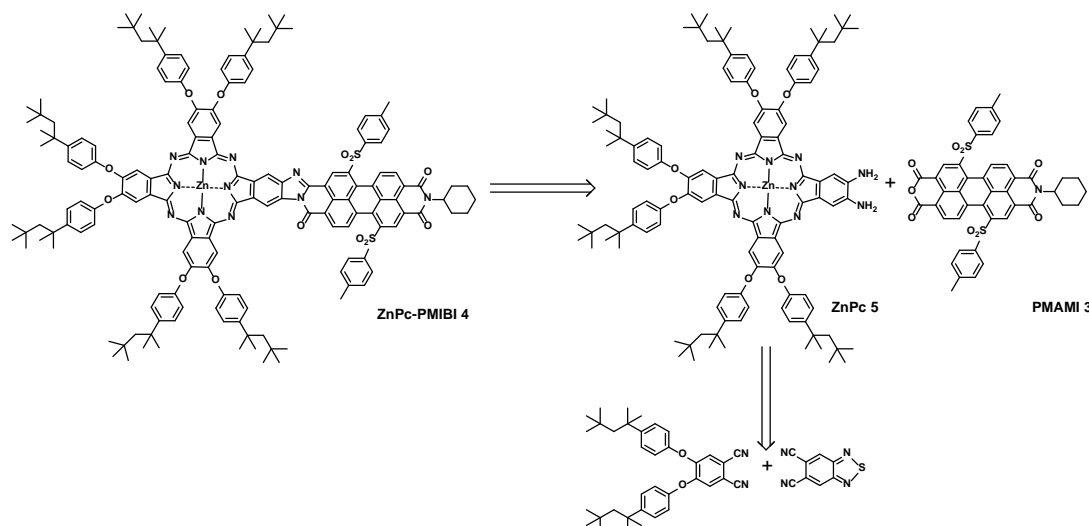


Figura 1.31. Esquema de retrosíntesis de la díada conjugada ZnPc-PMIBI y de la ZnPc 5.

1.6.3. Estudio de las propiedades fotofísicas.

El estudio de la dinámica fotofísica de los dos sistemas dador-aceptor ZnPc-PDI 1 y ZnPc-PMIBI 4 serán realizados por el Dr. Kei Ohkubo dentro del grupo del Prof. Sunichi Fukuzumi (Universidad de Osaka). Se utilizarán técnicas de fluorescencia, cálculos teóricos por DFT y fotólisis por destello láser.

1.7. Resultados: Artículos del capítulo 1.

1.7.1. Rational design of a phthalocyanine-perylenediimide dyad with a long-lived charge-separated state. *Chemical Communications*, **2012**, *48*, 6241-6243.

1.7.2. Submillisecond-lived photoinduced charge separation in a fully conjugated phthalocyanine-perylenebenzimidazole dyad. *Chemical Science*, **2014**, *5*, 4785-4793.

ChemComm

This article is part of the

Porphyrins & Phthalocyanines web themed issue

Guest editors: Jonathan Sessler, Penny Brothers and
Chang-Hee Lee

All articles in this issue will be gathered together
online at

www.rsc.org/porphyrins



Cite this: *Chem. Commun.*, 2012, **48**, 6241–6243

www.rsc.org/chemcomm

Rational design of a phthalocyanine–perylene diimide dyad with a long-lived charge-separated state†‡

Vicente M. Blas-Ferrando,^a Javier Ortiz,^a Latifa Bouissane,^a Kei Ohkubo,^b Shunichi Fukuzumi,^{*bc} Fernando Fernández-Lázaro^a and Ángela Sastre-Santos^{*a}

Received 14th February 2012, Accepted 2nd May 2012

DOI: 10.1039/c2cc31087b

A new ZnPc–PDI dyad presenting for the first time a charge-separated state lower in energy than the triplet excited state of the ZnPc and PDI has been synthesized. The rational design implies the substitution of the ZnPc with phenoxy groups and the bay substitution of the PDI with sulfonyl substituents. The lifetime of the charge-separated state was 72 μ s.

Photoinduced electron transfer from an electron-donor to an electron-acceptor is a primary event taking place in the naturally occurring photosynthetic process, but also in the man-made solar cells.¹ There has been intensive research in the synthesis and photophysical study of donor–acceptor arrays using different coupling partners to extract conclusions for applications in artificial photosynthetic systems and organic photovoltaics.² Among the donors, phthalocyanines (Pcs),³ the synthetic tetraaza-analogues of porphyrins, have been extensively used because of their outstanding stability (thermal and chemical), their intense absorption in the red part of the visible spectrum and the multiple possibilities of chemical modification (metal center, peripheral and non-peripheral positions, even axial positions depending on the metal) to allow the fine tuning of their physical and physicochemical properties, and hence the better performances of the displays.⁴ On the other hand, perylene diimides (PDI)⁵ have also been exploited in the preparation of devices⁶ and systems for biological applications⁷ taking advantage of their stability, the intense light absorption and the remarkable electron accepting properties, which can be modulated as a function of the substitution pattern. The arrays formed by combining both moieties benefit from several advantages, *e.g.*, high absorption coefficients almost all over the visible and a positive driving force for photoinduced electron transfer.⁸ However, these systems have low-lying triplet excited states

which preclude the generation of persistent charge-separated states. Typically, the latter display lifetimes in the picoseconds⁹ or nanoseconds¹⁰ range, yielding as the final long-lived transient species the triplet excited state of the perylene moiety. Only in the presence of Mg²⁺ ions we have been able to generate charge-separated systems with an energy content lower than that of the triplet excited states, thus detecting the charged transient species with lifetimes in the range of hundreds of microseconds (240 μ s for the dyad and 480 μ s for the pentad).^{9b,c,10c,11} Consequently, the synthesis of a Pc–PDI system yielding a long-lived photoinduced charge-separated state in the absence of any Lewis acid had remained till now as a defiant objective, which has been overcome with the results that we present in this communication.

The target molecule, ZnPc–PDI dyad **1** (Chart 1), is composed of an electron rich phthalocyanine subunit bearing 6 electron-donating phenoxy groups linked to a strongly electron-demanding perylene diimide substituted at the bay positions with two electron-accepting sulfone groups. This compound was prepared by reaction of the aminoethoxyphthalocyanine **2** with the perylene monoimide monoanhydride (PMI) **3** (Scheme 1). The former was prepared by statistical condensation between diphenoxy- and Boc-protected aminoethoxy- phthalonitriles and Boc deprotection with TFA. The latter was obtained starting from 1,7-dibromoperylene dianhydride in a five-step procedure which included formation of the bisimide, bromine displacement by *p*-tolylthiol, formation of the bisanhydride, monoamidation and oxidation to the disulfone (see ESI†).

From the very beginning, **1** displayed remarkable characteristics; hence **2** and **3** in solution have a greenish and an orange colour, respectively, while **1** has a purple one. Moreover, the UV-vis

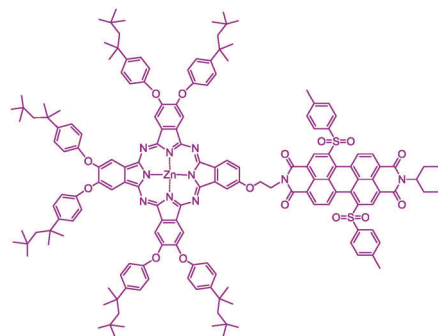


Chart Chemical structure of ZnPc–PDI dyad **1**.

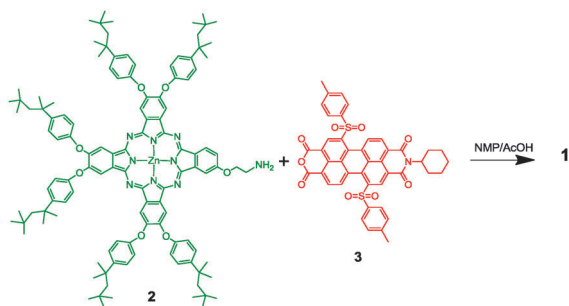
^a División de Química Orgánica Instituto de Bioingeniería, Universidad Miguel Hernández, Elche 03202, Spain. E-mail: asaastre@umh.es

^b Department of Material and Life Science, Graduate School of Engineering, Osaka University, ALCA, Japan Science and Technology Agency (JST), Suita, Osaka 565-0871, Japan

^c Department of Bioinspired Science, Ewha Womans University, Seoul, 120-750, Korea

† This article is part of the ChemComm ‘Porphyrins and phthalocyanines’ web themed issue.

‡ Electronic supplementary information (ESI) available: Synthesis and characterization of the new compounds, and photophysical data. See DOI: 10.1039/c2cc31087b



Scheme 1 Synthesis of the ZnPc–PDI (**1**) from ZnPc (**2**) and PMI (**3**).

spectrum of **1** shows a small increase in the absorption of the Q band compared with that of the precursor Pc **2**. Also, there is a red-shift in the absorption corresponding to the perylene moiety (450–575 nm), when compared with that of PMI **3** (Fig. 1). DFT theoretical calculations using the B3LYP/6-31G(d) set located the HOMO in the phthalocyanine fragment, and the LUMO in the perylene moiety, as expected (see Fig. S19 in ESI†). No interaction among the subunits could be predicted, due to the absence of any orbital overlap.

Cyclic voltammetric studies were performed on a THF solution of ZnPc–PDI dyad **1** containing 0.10 M of TBAPF₆ as a supporting electrolyte, which showed a reduction peak at –0.34 V vs. SCE corresponding to the reduction of the perylene moiety (Fig. 2). On the other hand, the oxidation of the phthalocyanine occurred at 0.61 V vs. SCE. These values are extremely important because they indicated that the charge-separated state has an energy of 0.95 eV, which is

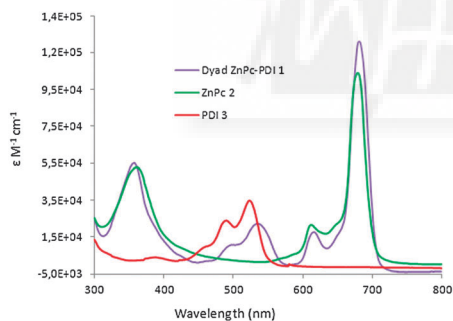


Fig. 1 UV-vis spectra of ZnPc–PDI dyad **1** (purple line) and reference compounds, ZnPc **2** (green line) and PMI **3** (red line) in THF as a solvent.

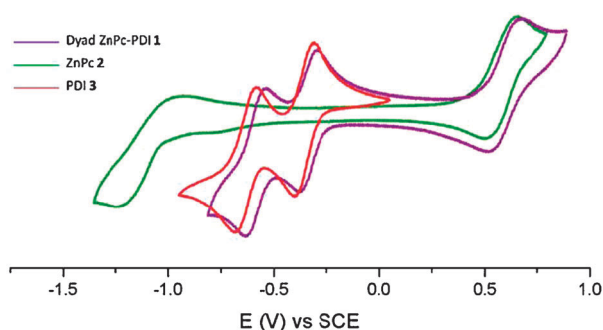


Fig. 2 Cyclic voltammograms (100 mV s⁻¹) of 0.5 mM ZnPc–PDI dyad **1** (purple line), and reference compounds, ZnPc **2** (green line) and PMI **3** (red line) in THF containing 0.10 M of TBAPF₆ as a supporting electrolyte.

below the energy of the excited triplet states of the ZnPc (1.18 eV) and PDI (1.07 eV), thus pointing out to the real possibility of obtaining the long time desired long-lived charge-separated state without back electron transfer to the triplet excited states.

ZnPc (**2**) revealed fluorescence bands located at 690 and 760 nm in PhCN (Fig. S19, ESI†). For ZnPc–PDI, these emission bands were found to be fully quenched over 97% (Fig. S20, ESI†). Femtosecond laser flash photolysis of a deaerated PhCN solution of compound **1** with a 410 nm laser pulse (fwhm = 130 fs) afforded the characteristic transient absorption bands corresponding to the singlet excited state of the ZnPc moiety (¹ZnPc*) at 1 ps,^{10d} which has a lifetime of 29 ps to produce the triplet excited state (³ZnPc*) via the fast intersystem crossing (Fig. 3). The shorter lifetime of ¹ZnPc* in the ZnPc–PDI dyad **1** than in ZnPc **2** (τ = 3.1 ns; Fig. S20, ESI†) may be ascribed to the occurrence of electron transfer from ¹ZnPc* to PDI to produce the singlet radical ion pair, followed by the faster back electron transfer to the ground state.¹² The strong bleaching at 680 nm is ascribed to the absorption and fluorescence of the ZnPc subunit. Because the energy of ³ZnPc* is higher than that of ³PDI*, energy transfer from ³ZnPc* to PDI occurred to produce ³PDI*, which does not decay in the time scale (3 ns) in the femtosecond laser flash photolysis measurements. The same experiment performed in toluene yielded the same transient spectrum, although the decay of the absorption at 730 nm had to be fitted by a biexponential function.

On the other hand, nanosecond experiments lead to a completely different scenario, allowing the unambiguous identification of the triplet charge separated state, produced by electron transfer from ZnPc to ³PDI*. As shown in Fig. 4a, upon a 355 nm nanosecond laser pulse excitation of a deaerated

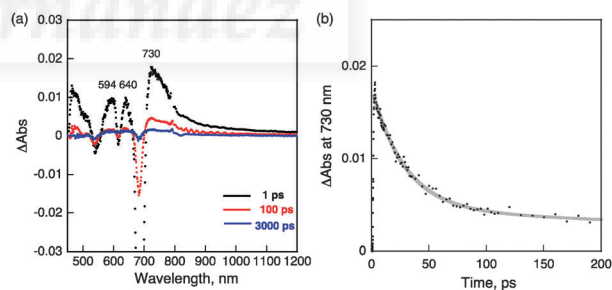


Fig. 3 (a) Femtosecond transient absorption spectra of ZnPc–PDI dyad **1** in deaerated PhCN at 298 K after 410 nm laser excitation; (b) time profile of absorbance at 730 nm. Gray line: biexponential fitting.

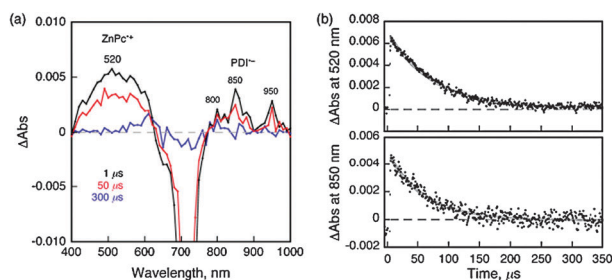
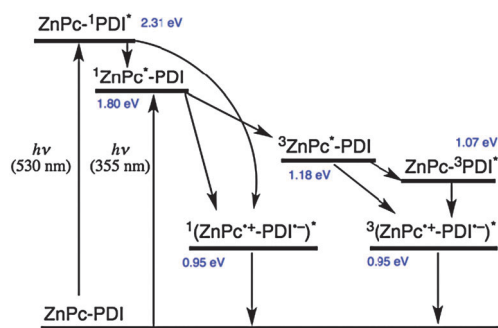


Fig. 4 (a) Nanosecond transient absorption spectra of ZnPc–PDI dyad **1** in deaerated PhCN at 298 K after 355 nm laser excitation; time profiles of absorbance at (b) 520 nm and (c) 850 nm. Gray lines: single-exponential fitting.



Scheme 2 Energy diagram of photoinduced charge separation in ZnPc-PDI dyad **1**.

PhCN solution of ZnPc-PDI dyad **1**, the characteristic fingerprints of the PDI radical anion, *i.e.*, transient absorption bands at 800, 850 and 920 nm and $\text{ZnPc}^{\bullet+}$ at 520 nm (see Fig. S21, ESI†),^{9b,c} were observed, although other bands were not seen because of the bleaching due to the PDI moiety. The decays of absorbances at 520 nm for $\text{ZnPc}^{\bullet+}$ and at 850 nm for $\text{PDI}^{\bullet-}$ obeyed first-order kinetics to afford the same lifetime of 72 μs (Fig. 4b and c).¹² Such a long-lived charge-separated state was also observed by excitation of the PDI moiety at 530 nm (see Fig. S22, ESI†).¹³ The energy diagram for the photoinduced events is shown in Scheme 2.

We have designed and synthesized a new ZnPc-PDI dyad that for the first time presents a charge-separated state lower in energy than the triplet excited state of the ZnPc and PDI. The rational design implies the substitution of the ZnPc with phenoxy groups and the bay substitution of the PDI with sulfonyl substituents. Moreover, nanosecond laser flash photolysis confirms the existence of the longest charge-separated state described so far, without the addition of external components, for phthalocyanine-perylene diimide arrays, 72 μs . This kind of ZnPc-PDI dyad is a promising candidate for application in organic photovoltaics. Furthermore, the concept of lowering the energy of the charge-separated state below that of the triplet excited state, as described here, is simple and should be applicable to other organic donor-acceptor systems. Further work is currently underway to expand this concept and synthesize other Pc-PDI arrays and their use in organic photovoltaics.

This work was partially supported by Grants Consolider-Ingenio 2010 project HOPE CSD2007-00007, CTQ2010-20349, CTQ2011-26455 from MICINN and FEDER, and by Grants-in-Aid (No. 23750014 and 20108010) from the Ministry of Education, Culture, Sports, Science and Technology, Japan, KOSEF/MEST through WCU project (R31-2008-000-10010-0), Korea.

Notes and references

- (a) M. R. Wasielewski, *Chem. Rev.*, 1992, **92**, 435; (b) M. N. Paddon-Row, *Acc. Chem. Res.*, 1994, **27**, 18; (c) S. Fukuzumi and D. M. Guldi, in *Electron Transfer in Chemistry*, ed. V. Balzani, Wiley-VCH, Weinheim, 2001, vol. 2, pp. 270–337; (d) D. Gust, T. A. Moore and A. L. Moore, *Acc. Chem. Res.*, 2001, **34**, 40; (e) D. M. Guldi, *Chem. Soc. Rev.*, 2002, **31**, 22; (f) S. Fukuzumi, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2008, **10**, 2283; (g) S. Fukuzumi and T. Kojima, *J. Mater. Chem.*, 2008, **18**, 1427.
- (a) M. R. Wasielewski, *J. Org. Chem.*, 2006, **71**, 5051; (b) Y. Kobuke, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2006, 2333.
- (a) *Phthalocyanines: Properties and Applications*, ed. C. C. Leznoff and A. B. P. Lever, VCH, Weinheim, Germany, 1989, 1993, 1996, vol. 1–4; (b) *Phthalocyanines: Materials Synthesis Structure and Function*,

- ed. N. B. McKeown, Cambridge University Press, Cambridge, 1998; (c) G. de la Torre, P. Vázquez, F. Agulló-López and T. Torres, *Chem. Rev.*, 2004, **104**, 3723; (d) G. de la Torre, C. G. Claessens and T. Torres, *Chem. Commun.*, 2007, 2000.
- (a) M. Garcia-Iglesias, J.-H. Yum, R. Humphry-Baker, S. M. Zakeeruddin, P. Péchy, P. Vázquez, E. Palomares, M. Grätzel, M. K. Nazeeruddin and Tomás Torres, *Chem. Sci.*, 2011, **2**, 114; (b) B. C. O'Regan, I. López-Duarte, M. V. Martínez-Díaz, A. Forneli, J. Albero, A. Morandeira, E. Palomares, T. Torres and J. R. J. Durrant, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130**, 2906; (c) F. Gallego-Gómez, J. A. Quintana, J. M. Villalvilla, M. A. Díaz-García, L. Martín-Gomis, F. Fernández-Lázaro and Á. Sastre-Santos, *Chem. Mater.*, 2009, **21**, 2714; (d) E. M. Barea, J. Ortiz, F. J. Payá, F. Fernández-Lázaro, F. Fabregat-Santiago, Á. Sastre-Santos and J. Bisquert, *Energy Environ. Sci.*, 2010, **3**, 1985; (e) P. Ma, J. Kan, Y. Zhang, C. Hang, Y. Bian, Y. Chen, N. Kobayashi and J. Jiang, *J. Mater. Chem.*, 2011, **21**, 18552; (f) M. Riede, C. Urich, J. Widmer, R. Timmreck, D. Wynands, G. Schwartz, W.-M. Gnehr, D. Hildebrandt, A. Weiss, J. Hwang, S. Sundarraj, P. Erk, M. Pfeiffer and K. Leo, *Adv. Funct. Mater.*, 2011, **21**, 3019; (g) M. Abel, S. Clair, O. Ourdjeni, M. Mossoyan and L. Porte, *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, **133**, 1203.
- (a) F. Würthner, *Chem. Commun.*, 2004, 1564; (b) H. Langhals, *Helv. Chim. Acta*, 2005, **88**, 1309–1343; (c) A. Herrmann and K. Müllen, *Chem. Lett.*, 2006, 978; (d) C. Huang, S. Barlow and S. R. Marder, *J. Org. Chem.*, 2011, **76**, 2386.
- (a) M. R. Wasielewski, *Acc. Chem. Res.*, 2009, **42**, 1910; (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; (c) M. Planells, F. J. Céspedes-Guirao, A. Forneli, Á. Sastre-Santos, F. Fernández-Lázaro and E. Palomares, *J. Mater. Chem.*, 2008, **18**, 5802; (d) F. J. Céspedes-Guirao, S. A. García-Santamaría, F. Fernández-Lázaro, Á. Sastre-Santos and H. J. Bolink, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 2009, **42**, 105106; (e) 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.
- (a) J. Qu, C. Kohl, M. Pottek and K. Müllen, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2004, **43**, 1528; (b) K. Peneva, G. Mihov, A. Herrmann, N. Zarrabi, M. Börsch, T. M. Duncan and K. Müllen, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130**, 5398; (c) F. J. Céspedes-Guirao, A. B. Roperio, E. Font-Sanchis, A. Nadal, F. Fernández-Lázaro and Á. Sastre-Santos, *Chem. Commun.*, 2011, **47**, 8307.
- (a) X. Li, L. E. Sinks, B. Rybtchinski and M. R. Wasielewski, *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, **126**, 10810; (b) W. Seitz, A. J. Jiménez, E. Carbonell, B. Grimm, M. S. Rodríguez-Morgade, D. M. Guldi and T. Torres, *Chem. Commun.*, 2010, **46**, 127; (c) S. Albert-Seifried, C. E. Finlayson, F. Laquai, R. H. Friend, T. M. Swager, P. H. J. Kouwer, M. Juriek, H. J. Kitto, S. Valster, R. J. M. Nolte and A. E. Rowan, *Chem.-Eur. J.*, 2010, **16**, 10021.
- (a) A. J. Jiménez, F. Spänig, M. S. Rodríguez-Morgade, K. Ohkubo, S. Fukuzumi, D. M. Guldi and T. Torres, *Org. Lett.*, 2007, **9**, 2481; (b) S. Fukuzumi, K. Ohkubo, J. Ortiz, A. M. Gutiérrez, F. Fernández-Lázaro and Á. Sastre-Santos, *J. Phys. Chem. A*, 2008, **112**, 10744; (c) F. J. Céspedes-Guirao, K. Ohkubo, S. Fukuzumi, Á. Sastre-Santos and F. Fernández-Lázaro, *J. Org. Chem.*, 2009, **74**, 5871.
- (a) M. S. Rodríguez-Morgade, T. Torres, C. Atienza-Castellanos and D. M. Guldi, *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, **128**, 15145; (b) Y. Chen, Y. Lin, M. E. El-Khouly, X. Zhuang, Y. Araki, O. Ito and W. Zhang, *J. Phys. Chem. C*, 2007, **111**, 16096; (c) F. J. Céspedes-Guirao, L. Martín-Gomis, K. Ohkubo, S. Fukuzumi, F. Fernández-Lázaro and Á. Sastre-Santos, *Chem.-Eur. J.*, 2011, **17**, 9153; (d) F. J. Céspedes-Guirao, K. Ohkubo, S. Fukuzumi, F. Fernández-Lázaro and Á. Sastre-Santos, *Chem.-Asian J.*, 2011, **6**, 3110.
- S. Fukuzumi, K. Ohkubo, J. Ortiz, A. M. Gutiérrez, F. Fernández-Lázaro and Á. Sastre-Santos, *Chem. Commun.*, 2005, 3814.
- (a) M. Murakami, K. Ohkubo, T. Nanjo, K. Souma, N. Suzuki and S. Fukuzumi, *ChemPhysChem*, 2010, **11**, 2594; (b) S.-H. Lee, A. G. Larsen, K. Ohkubo, Z.-L. Cai, J. R. Reimers, S. Fukuzumi and M. J. Crossley, *Chem. Sci.*, 2012, **3**, 257.
- Selective excitation of the PDI moiety at 530 nm would result in energy transfer from $^1\text{PDI}^*$ to ZnPc in competition with electron transfer from ZnPc to $^1\text{PDI}^*$ to form the charge-separated state.

SUPPORTING INFORMATION

Rational design of a phthalocyanine-perylenediimide dyad a with long-lived charge-separated state

Vicente M. Blas-Ferrando,^a J. Javier Ortiz^a, Latifa Bouissane^a, Kei Ohkubo,^b Shunichi Fukuzumi,^{*b,c} Fernando Fernández-Lázaro^a and Ángela Sastre-Santos.^{*a}

CONTENTS

(1) Materials and methods	S2
(2) Synthesis of dyad ZnPc-PDI 1	S3
(3) Synthesis of ZnPc 2	S4
(4) Synthesis of PMI 3	S5
(5) ¹ H-, ¹³ C-NMR and MS spectra of characterized compounds	S7
(6) HOMO and LUMO orbital calculated by DFT.....	S19
(7) Fluorescence spectra	S20
(8) Electrochemistry.....	S21
(9) Transient absorption spectra	S22
(10) References	S23

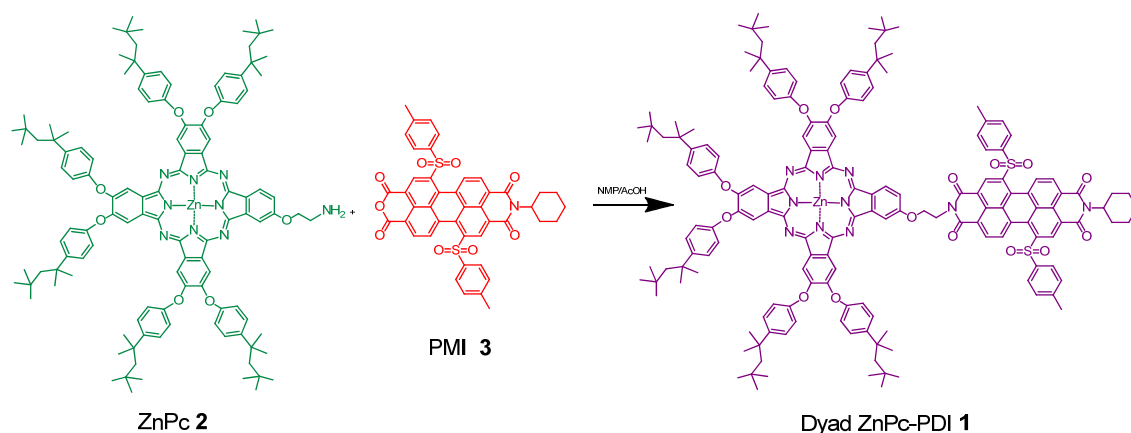
Materials and methods for the synthesis of new compounds.

General methods. Solvents and reagents were obtained from commercial source 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 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. Melting points were measured with Melting Point Apparatus SMP3.

Transient absorption measurements. Femtosecond transient absorption spectroscopy experiments were conducted using an ultrafast source: Integra-C (Quantronix Corp.), an optical parametric amplifier: TOPAS (Light Conversion Ltd.) and a commercially available optical detection system: Helios provided by Ultrafast Systems LLC. The source for the pump and probe pulses were derived from the fundamental output of Integra-C (780 nm, 2 mJ/pulse and fwhm = 130 fs) at a repetition rate of 1 kHz. 75% of the fundamental output of the laser was introduced into TOPAS, while the rest of the output was used for white light generation. Prior to generating the probe continuum, a variable neutral density filter was inserted in the path in order to generate stable continuum, then the laser pulse was fed to a delay line that provides an experimental time window of 3.2 ns with a maximum step resolution of 7 fs. In our experiments, a wavelength at 410 nm of TOPAS output, which is fourth harmonic of signal or idler pulses, was chosen as the pump beam. As this TOPAS output consists of not only desirable wavelength but also unnecessary wavelengths, the latter was deviated using a wedge prism with wedge angle of 18°. The desirable beam was irradiated at the sample cell with a spot size of 1 mm diameter where it was merged with the white probe pulse in a close angle (< 10°). The probe beam after passing through the 2 mm sample cell was focused on a fiber optic cable that was connected to a CCD spectrograph for recording the time-resolved spectra (410-800 nm). Typically, 2500 excitation pulses were averaged for 5 seconds to obtain the transient spectrum at a set delay time. Kinetic traces at appropriate wavelengths were assembled from the time-resolved spectral data. All measurements were conducted at room temperature, 295 K.

Nanosecond laser flash photolysis experiments were performed using a Panther OPO pumped by Nd:YAG laser (Continuum, SLII-10, 4-6 ns fwhm) at $\lambda = 355$ and 530 nm with the power of 10 mJ per pulse. The transient absorption measurements were performed using a continuous wave xenon lamp (150 W) and a photomultiplier (Hamamatsu 2949) as a probe light and a detector, respectively. The output from a photomultiplier was recorded on a digitizing oscilloscope (Tektronix, TDS3032, 300 MHz).

Synthesis of Dyad ZnPc-PDI 1

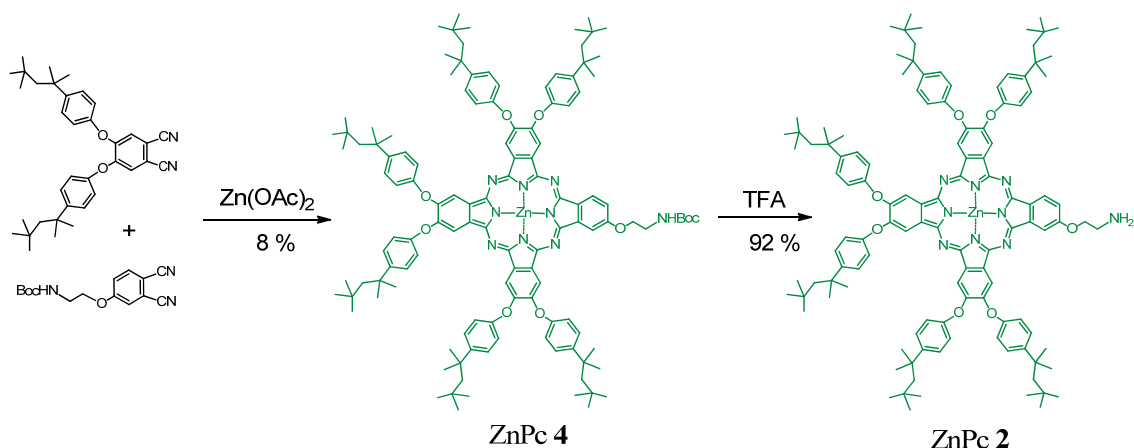


2,3,9,10,16,17-Hexakis(*p*-*tert*-octylphenoxy)-23-[2'-[*N*-Cyclohexyl-1'',7''-bis(*p*-tolylsulfonyl)perylene-3'',4'':9'',10''-tetracarboxydiimide-*N'*-yl]ethoxy]phthalocyaninate zinc (II) (1)

48 mg (0.025 mmol) of ZnPc **2** and 20 mg (0.025mmol) of PMI **3** were dissolved in 1 mL of a NMP:AcOH/25:1 solution. The mixture was heated up to 85°C under argon during 24 h. The crude was diluted in DCM, washed with NaHCO₃ (aq) and H₂O. The organic layer was dried with Na₂SO₄ and concentrated in vacuum. The compound was purified by column chromatography (CHCl₃:THF/99:1), affording 36.6 mg of dyad ZnPc-PDI **1** (54 %).

- ¹H RMN (THF-*d*₆) δ 0.83-0.94 (54H, H-Pc), 1.39-1.51 (44H, H-Pc and H-PDI), 1.80-1.93 (12H, H-Pc), 2.45 (8H, H-PDI), 4.81 (3H, H-Pc and H-PDI), 5.04 (2H, H-Pc), 6.70-7.60 (36H, H-Pc and H-PDI) and 8.14-9.12 ppm (11H, H-Pc and H-PDI).
- FT-IR (KBr): ν 2951, 1703, 1666, 1590, 1505, 1452, 1397, 1335, 1266, 1216, 1088, 1028 and 891 cm⁻¹.
- UV-Vis (THF), λ_{max}/nm (log ε): 358 (4.73), 535 (4.34), 615 (4.24) and 681 (5.06).
- HRMS (MALDI-TOF): *m/z* for C₁₆₂H₁₇₀N₁₀O₁₅S₂Zn calcd. 2623.1575; found 2623.1527 (M⁺).

Synthesis of ZnPc 2



2,3,9,10,16,17-Hexakis-[*p*-(*tert*-octyl)phenoxy]-23-(2'-*tert*-butoxycarbonylaminoethoxy)phthalocyaninate zinc (II) (ZnPc 4)

A mixture of 197 mg (0.67 mmol) of 4-(2-*tert*-butoxycarbonylaminoethoxy)phthalonitrile,¹ 1.1 g (2 mmol) of 4,5-bis(*p*-*tert*-octylphenoxy)phthalonitrile,² 246 mg (1.34 mmol) of zinc acetate and two drops of DBN were dissolved in 3 mL of DMAE in argon atmosphere. The reaction mixture was refluxed for 14 hours, then was cooled to room temperature and precipitated with a mix MeOH:H₂O/9:1 two times. The crude was purified by column chromatography (CHCl₃:EtOAc/95:5), yielding 105 mg of **4** (8%).

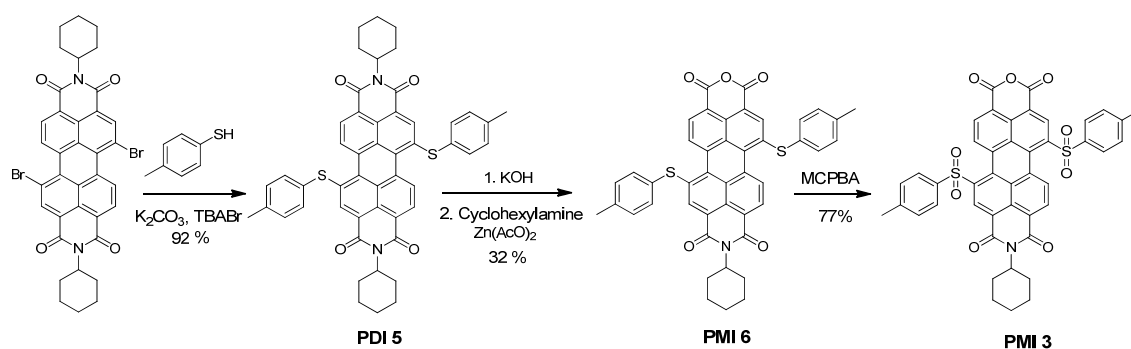
- ¹H RMN (THF-*d*₈) δ 0.83-0.94 (m, 54H), 1.42-1.49 (m, 45H), 1.83-1.93 (m, 12H), 3.69 (m, 2H), 4.50 (t, *J* = 5.4 Hz, 2H), 6.50 (br s, 1H), 7.16-7.73 (25H) and 8.87-9.20 ppm (8H).
- FT-IR (KBr): ν 2952, 2901, 1719, 1606, 1506, 1488, 1452, 1269, 1217, 1179, 1088, 1029 and 892 cm⁻¹.
- UV-Vis (DMF), λ_{max}/nm (log ε): 363 (4.96), 611 (4.59) and 679 (5.30).
- HRMS (MALDI-TOF): *m/z* for C₁₂₃H₁₄₉N₉O₉Zn calcd. 1960.0764; found 1960.1026 (M⁺).

2,3,9,10,16,17-Hexakis-[*p*-(*tert*-octyl)phenoxy]-23-(2'-aminoethoxy)phthalocyaninate zinc (II) (ZnPc 2)

136 mg (0.07 mmol) of ZnPc **4** was dissolved in 2 mL of a mixture DCM:TFA/1:1. The solution was cooled at 0°C during 3 hours. EtOAc (20 mL) was added and the organic layer was washed with NaOH (2M) and H₂O two times. The organic layer was dried with Na₂SO₄ and concentrated in vacuum. Purification by column chromatography (DCM:EtOAc/9:1) afforded 119 mg of **2** (92%).

- FT-IR (KBr): ν 3449, 3061, 2953, 1736, 1607, 1506, 1453, 1269, 1218, 1180, 1089, 1029 and 891 cm⁻¹.
- UV-Vis (THF), λ_{max}/nm (log ε): 362 (4.72), 611 (4.33) and 679 (5.03).
- HRMS (MALDI-TOF): *m/z* for C₁₁₈H₁₄₁N₉O₇Zn calcd. 1860.0240; found 1860.0367 (M⁺).

Synthesis of PMI-3



N,N'-Dicyclohexyl-1,7-bis(*p*-tolylthio)perylene-3,4:9,10-tetracarboxylic acid diimide (PDI 5)

A solution of 1.04 g (1.46 mmol) of dibromo-*N,N'*-dicyclohexyl-3,4:9,10-perylenetetracarboxylic acid diimide¹ (mixture of 1,7 and 1,6 isomers), 105 mg (0.19 mmol) of tetrabutylammonium bromide, 2.01 g (14.6 mmol) of K_2CO_3 and 492.9 mg (3.97 mmol) of *p*-toluenethiol were diluted in a mixture xylene:water/5:1. The solution was heated to reflux under argon for 2 hours, then $CHCl_3$ (300 mL) was added and the organic layer was washed with NH_4Cl (2M) and H_2O two times. The organic layer was dried with $MgSO_4$ and concentrated in vacuum. The residue was purified by recrystallization (Hx:Tol/2:1), yielding 1.08 g of a purple solid **5** (92%).

- m.p. > 300°C.
- 1H NMR ($CDCl_3$): δ 1.27-1.90 (m, 16H), 2.39-2.56 (m, 10H), 4.93-5.01 (tt, $J = 12, 3.8$ Hz, 2H), 7.23-7.39 (M, 8H), 8.40 (s, 2H) and 8.66-8.74 ppm (M, 4H).
- ^{13}C NMR ($CDCl_3$): δ 21.4, 25.3, 26.5, 29.1, 53.9, 122.1, 122.6, 125.6, 128.1, 128.8, 129, 129.2, 130.9, 131.6, 132.4, 132.8, 134.4, 139.2, 140.1, 163.5 and 163.7 ppm.
- FT-IR (KBr): ν 2929, 2850, 1692, 1655, 1584, 1396, 1324, 1240, 1186 and 809 cm^{-1} .
- UV-vis (THF): λ_{max}/nm (log ϵ): 225 (4.87), 437 (4.15) and 555 (4.50).
- HRMS (MALDI-TOF): m/z for $C_{50}H_{42}N_2O_4S_2$ calcd. 798.2580; found 798.2616 (M^-).

N-Cyclohexyl-1,7-bis(*p*-tolylthio)perylene-3,4-dicarboxyanhydride-9,10-dicarboximide (PMI 6).

A suspension of 1.5 g (1.87 mmol) of **5** and 12.89 g (43.01 mmol) of KOH in 97 mL of 2-propanol and 7ml of water was vigorously stirred and refluxed under argon for 3h. During the course of the reaction the color changed from purple (diimide) to brown (tetracarboxylate anion). After cooled to room temperature, the saponification was quenched by adding 430 mL of acetic acid. The purple precipitate was filtered off and repeatedly washed with water and methanol. A mixture of 33 mg (0.052 mmol) of this crude product, 69 mg (0.19 mmol) of $Zn(AcO)_2 \cdot 2H_2O$, and 23 mg (0.23 mmol) of cyclohexylamine in 1.4 mL of pyridine was warmed to 80°C under argon and stirred for 3 days. After cooling to room temperature, the reaction mixture was poured into 15 ml of acetic acid for 1 hour. $CHCl_3$ (50 ml) was added and the organic layer was washed with 2M HCl and water 2 times. The residue was purified by column chromatography over silica gel with $CHCl_3$:Hx/8:2, to give 12 mg of purple solid **6** (32%).

- m.p. > 300 °C;

- ^1H NMR (CDCl_3): δ 1.36-1.86 (m, 8H), 2.41-2.52 (m, 8H), 4.97 (tt, $J = 12, 3.8$ Hz, 1H), 7.24-7.41 (m, 8H), 8.34 (s, 1H), 8.37 (s, 1H) and 8.66-8.73 ppm (m, 4H).
- ^{13}C NMR (CDCl_3): δ 21.4, 21.5, 25.3, 26.4, 29.1, 54.1, 122.7, 123.3, 125.5, 127.8, 128.3, 128.6, 128.6, 128.8, 128.9, 129.0, 129.7, 130.6, 130.9, 131.0, 131.1 (2C), 131.2 (2C), 131.7, 132.6, 132.7, 133.2, 134.1, 134.5 (2C), 134.6 (2C), 134.6, 134.7, 134.8, 139.9, 140.5, 140.7, 140.8, 159.7, 159.8, 163.3 and 163.5 ppm.
- FT-IR (KBr): ν 2924, 2852, 1774, 1736, 1699, 1659, 1587, 1397, 1380, 1314, 1239, 1217, 1160 and 807 cm^{-1} .
- UV-vis (THF): $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ ($\log \epsilon$): 225 (4.82), 437 (4.09) and 553 (4.39).
- HRMS (MALDI-TOF): m/z for $\text{C}_{44}\text{H}_{31}\text{NO}_5\text{S}_2$ calcd. 717.1649; found 717.1549 (M^+).

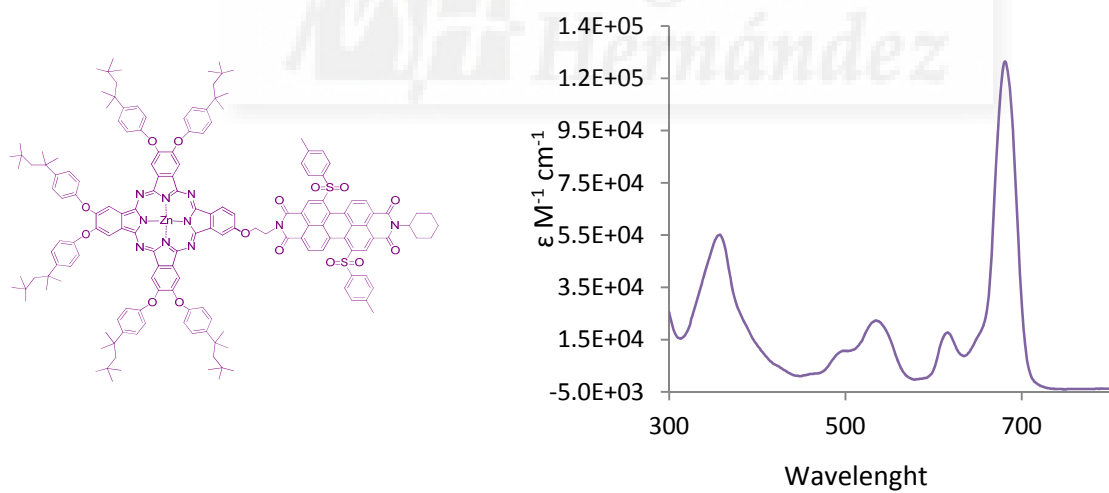
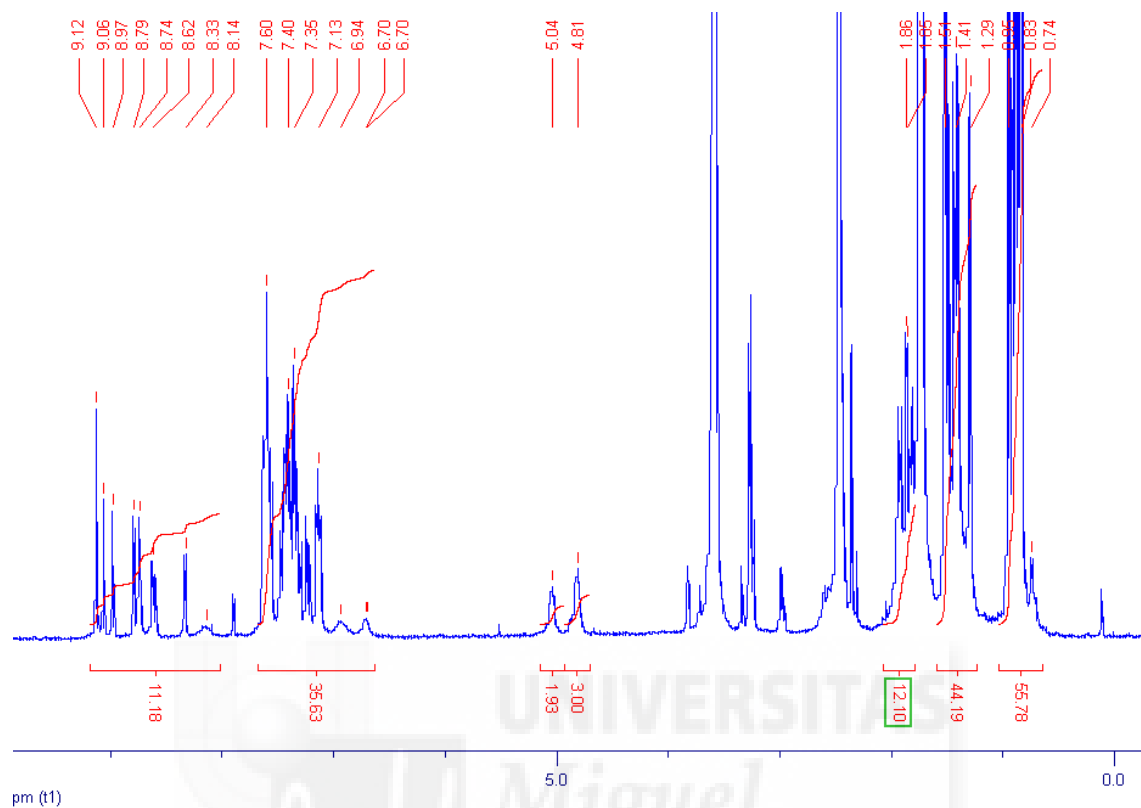
***N*-Cyclohexyl-1,7-bis(*p*-tolylsulfonyl)perylene-3,4-dicarboxyanhydride-9,10-dicarboximide (PMI 3)**

To a solution of 91 mg (0.12 mmol) of **6** in 22 mL of CH_2Cl_2 were added 234 mg (0.95 mmol) of *m*-CPBA at 0°C . The reaction mixture was stirred at room temperature overnight. The resulting solution was washed with $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ saturated solution, NaHCO_3 saturated solution and water. After drying over Na_2SO_4 , the solvent was removed *in vacuo* and the resultant residue was purified by recrystallization ($\text{CHCl}_3:\text{Hex}/1:1$), affording 72 mg of PMI **3** as an orange solid (77%).

- m.p > 300°C .
- ^1H NMR (CDCl_3): δ 1.36-1.87 (m, 8H), 2.37-2.50 (m, 8H), 4.95 (m, 1H), 7.45 (m, 4H), 7.87 (m, 4H), 8.57 (s, 1H), 8.58 (s, 1H), 8.79 (d, $J = 8$ Hz, 1H), 8.85 (d, $J = 8$ Hz, 1H), 9.21 (d, $J = 8$ Hz, 1H) and 9.27 ppm (d, $J = 8$ Hz, 1H).
- ^{13}C NMR (CDCl_3): δ 21.7, 21.8, 25.2, 26.3, 28.9, 54.4, 117.9, 119.4, 123.4, 124.9, 127.7, 127.8, 127.9, 128.8 (2C), 128.9 (2C), 129.9, 130.5 (2C), 130.6 (2C), 130.9, 131.2, 131.6, 132.9, 133.1, 133.5, 133.6, 135.1, 135.3, 135.4, 136.0, 136.3, 141.3, 141.9, 146.2 and 146.4 ppm.
- FT-IR (KBr): ν 2928, 2854, 1780, 1741, 1703, 1662, 1591, 1400, 1320, 1303, 1241, 1220, 1147 and 810 cm^{-1} .
- UV-vis (THF): $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ ($\log \epsilon$): 225 (4.75), 490 (4.36) and 523 (4.53).
- HRMS (MALDI-TOF): m/z for $\text{C}_{44}\text{H}_{31}\text{NO}_9\text{S}_2$ calcd. 781.1446; found 781.1368 (M^+).

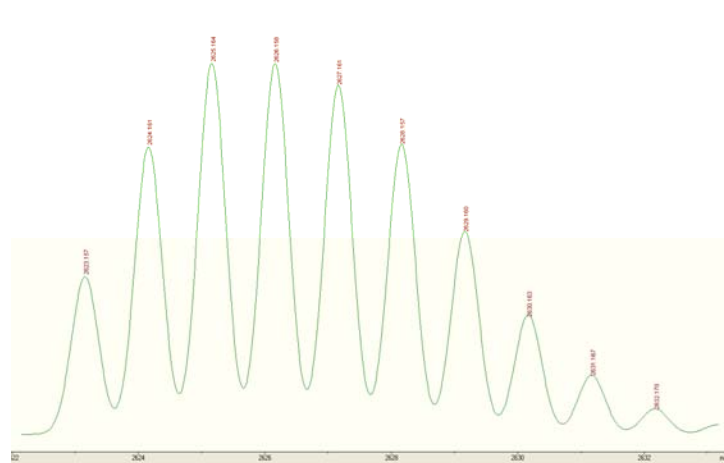
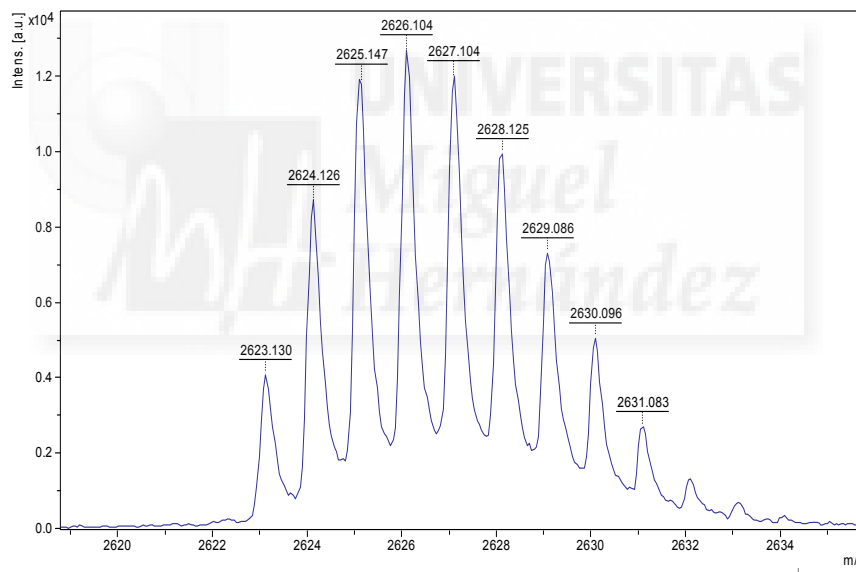
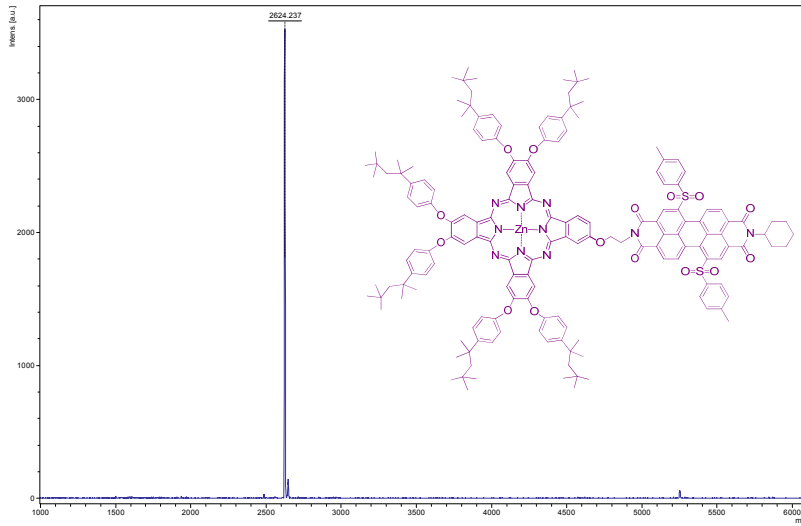
^1H -, ^{13}C -NMR, UV-vis and MS spectra of characterized compounds.

^1H -NMR THF- d_8

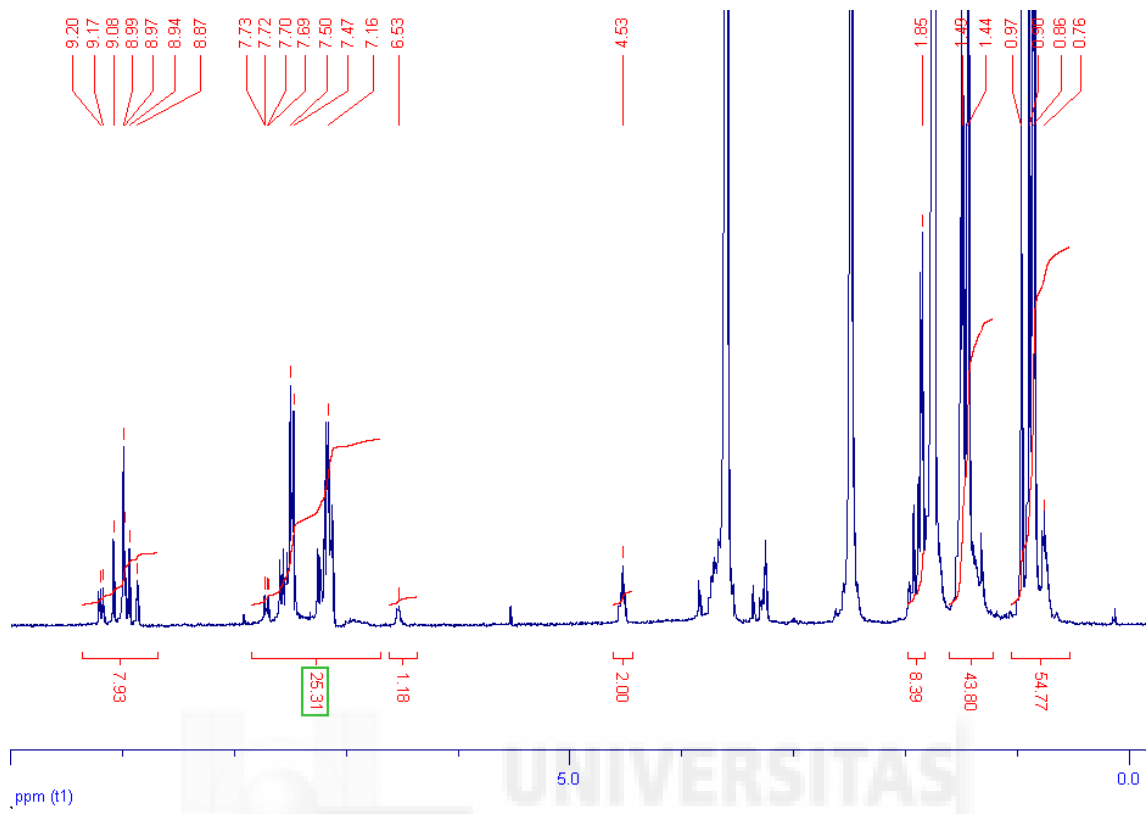


UV-Vis (THF)

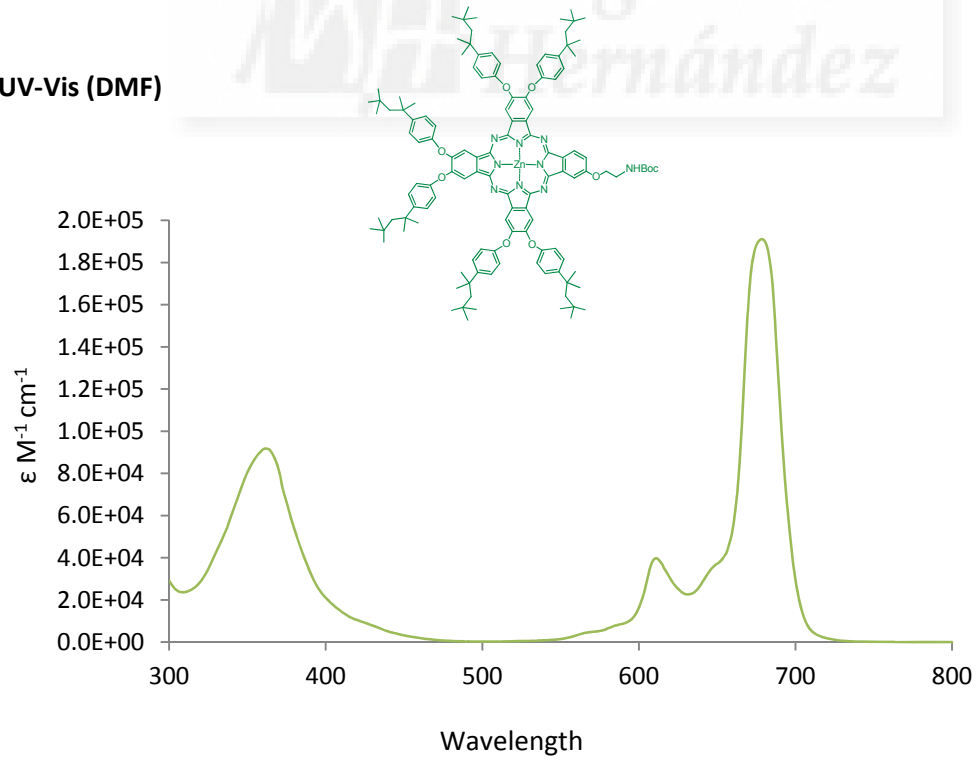
MALDI-TOF



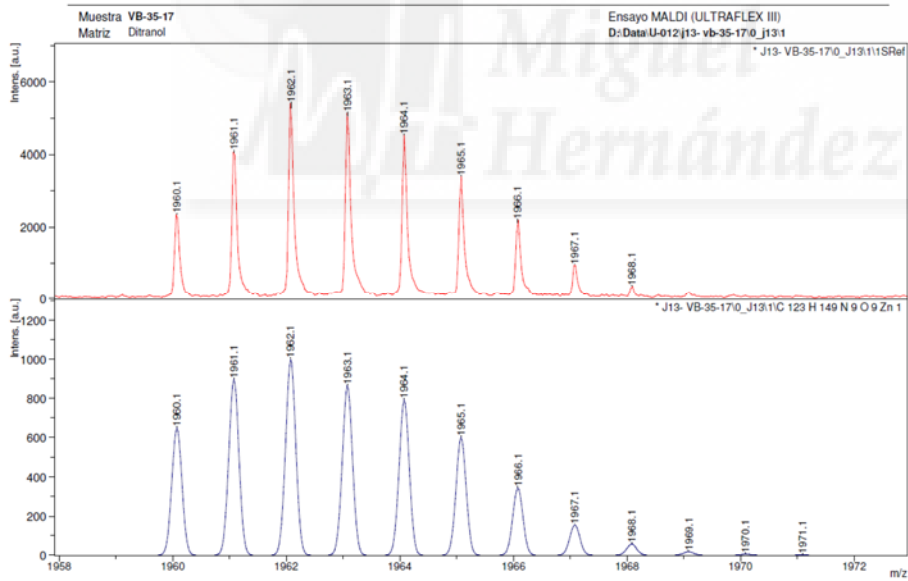
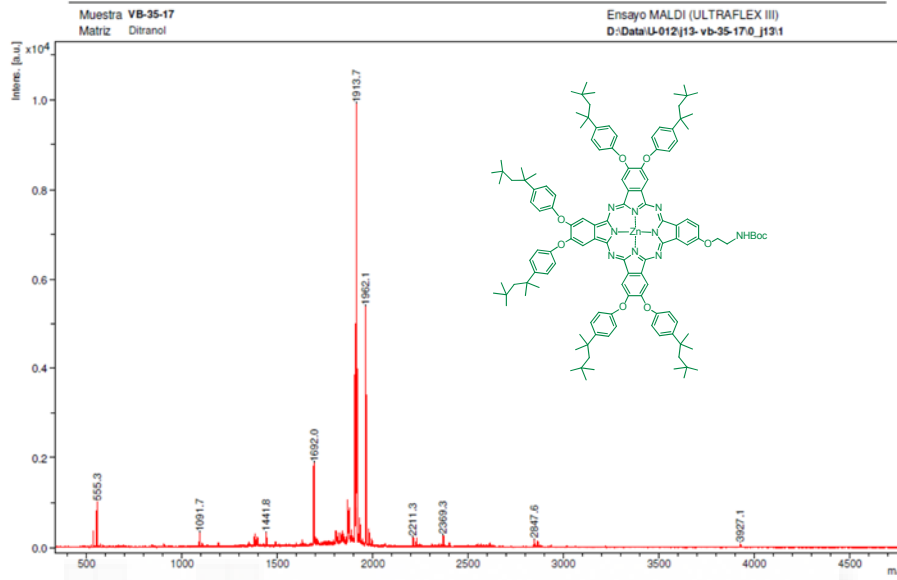
¹H-NMR THF-d₈



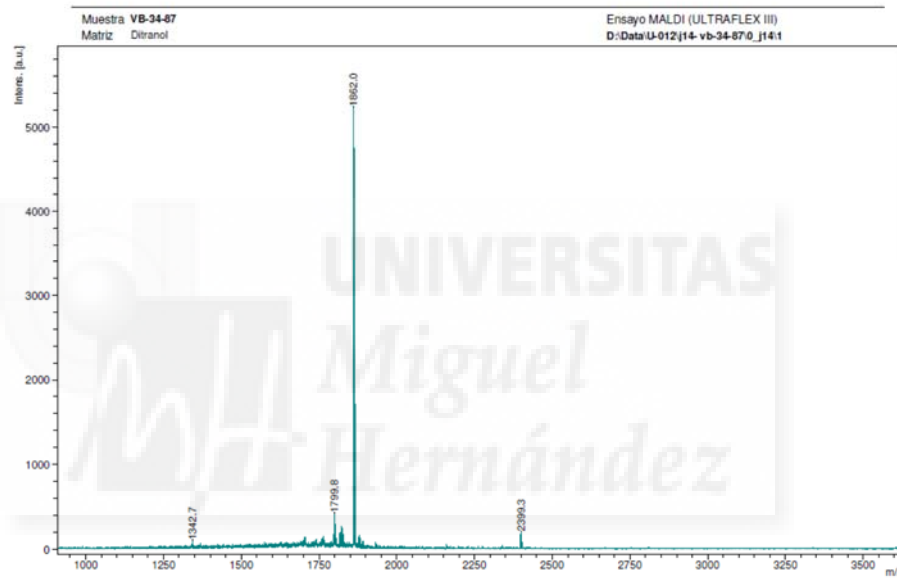
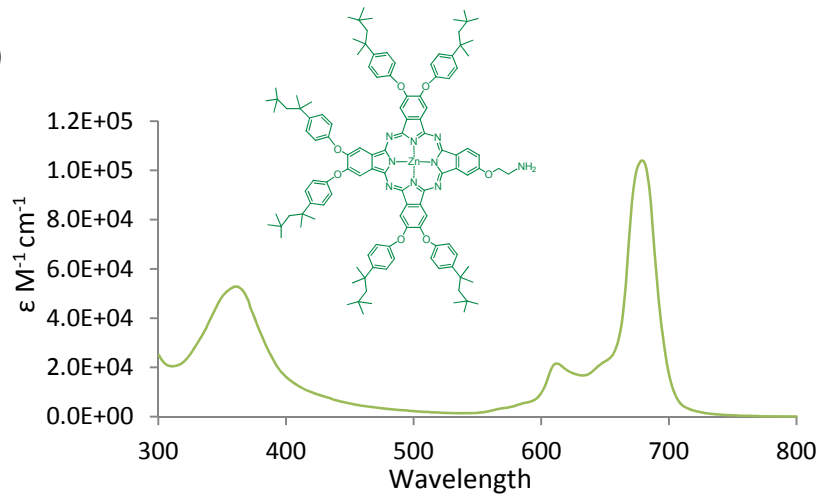
UV-Vis (DMF)



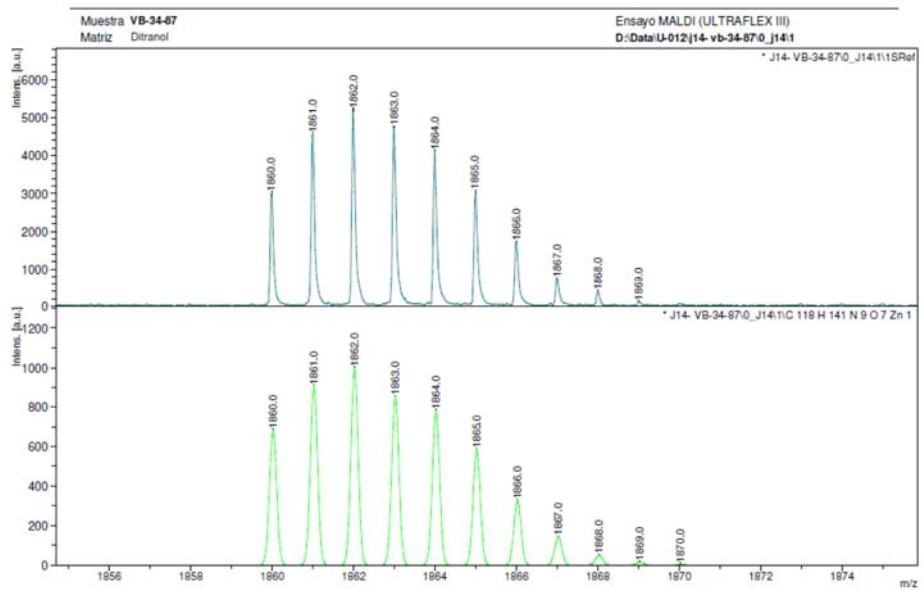
MALDI-TOF



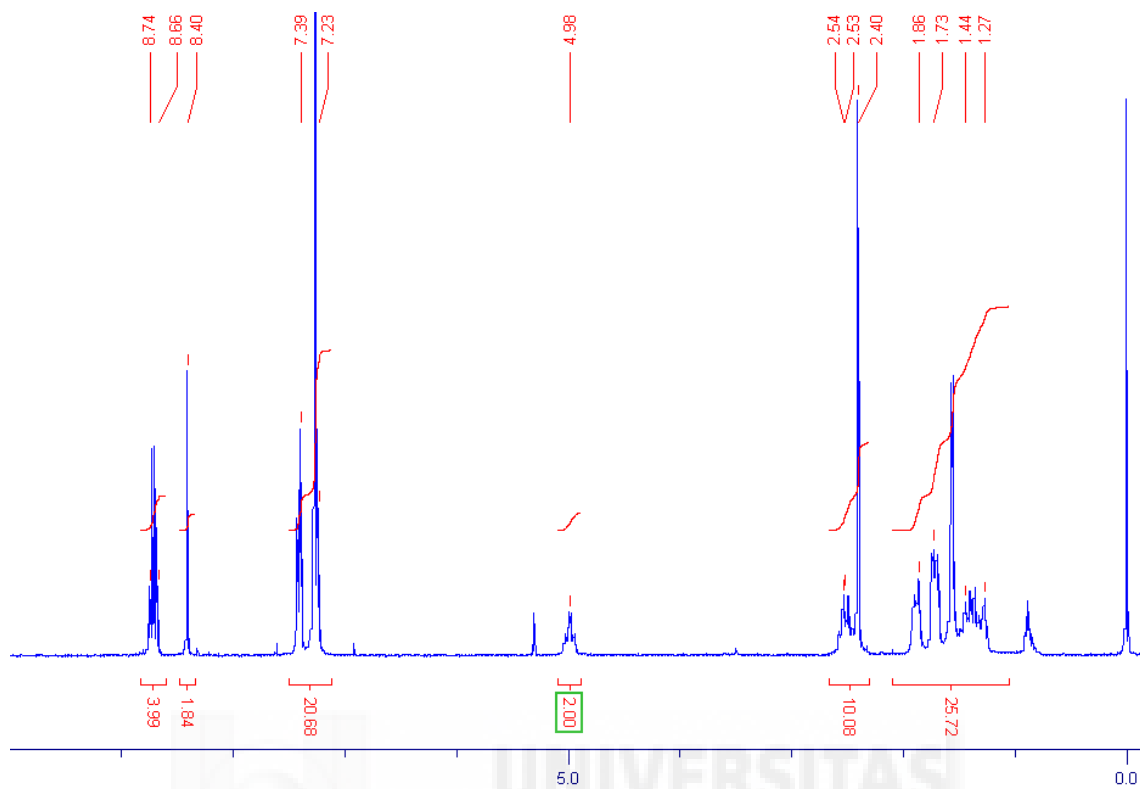
UV-Vis (DMF)



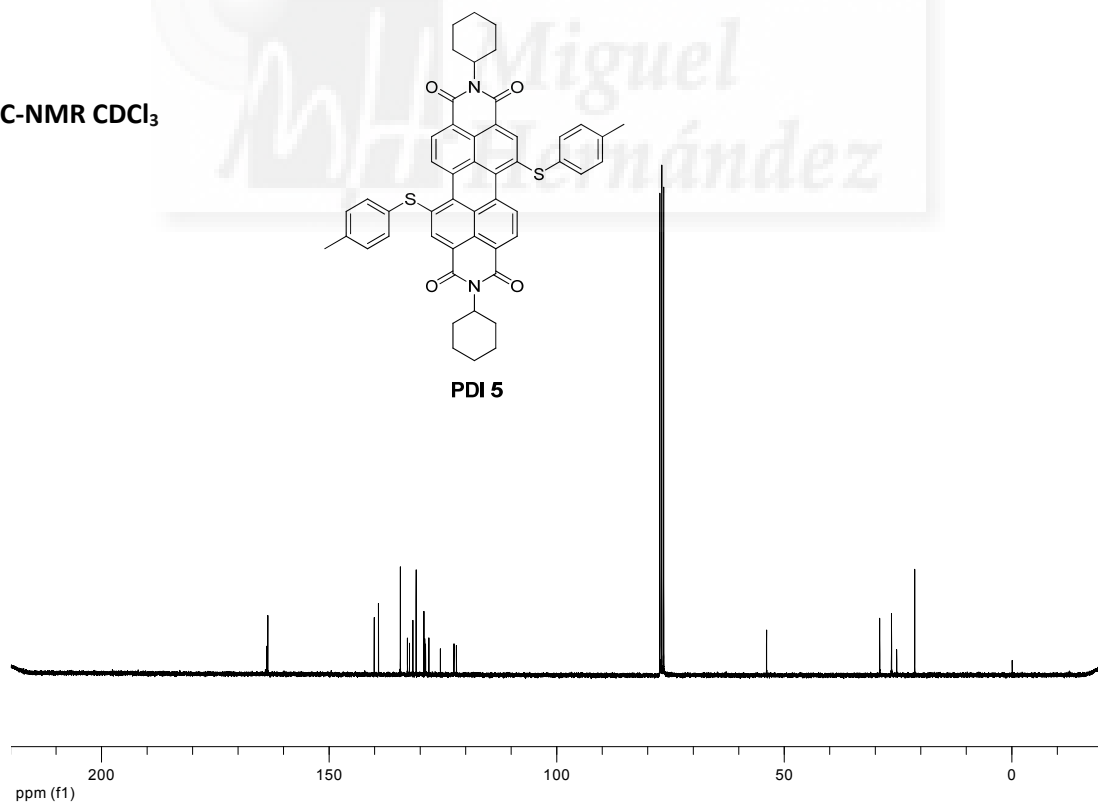
MALDI-TOF



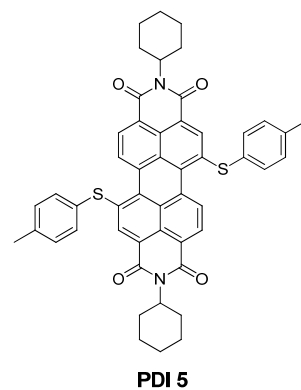
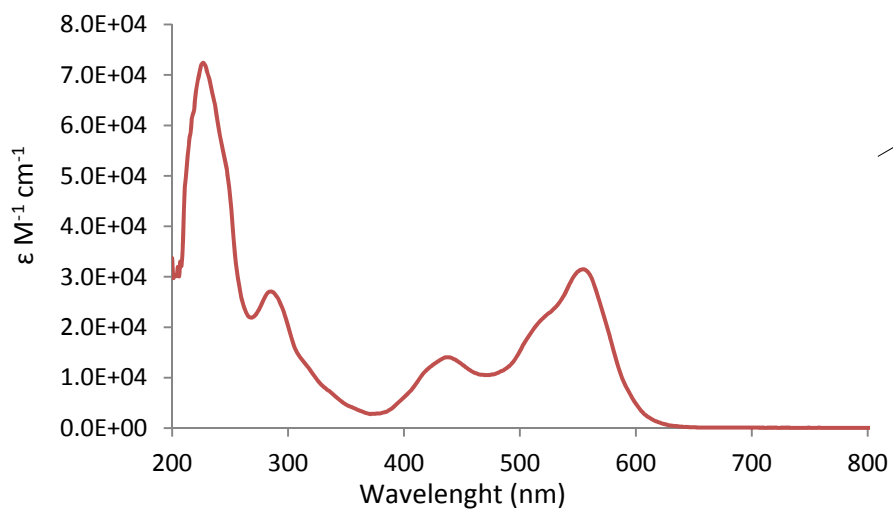
¹H-NMR CDCl₃



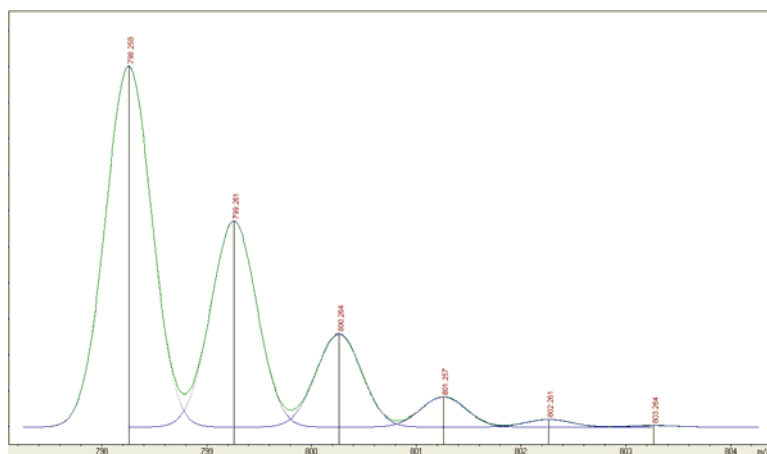
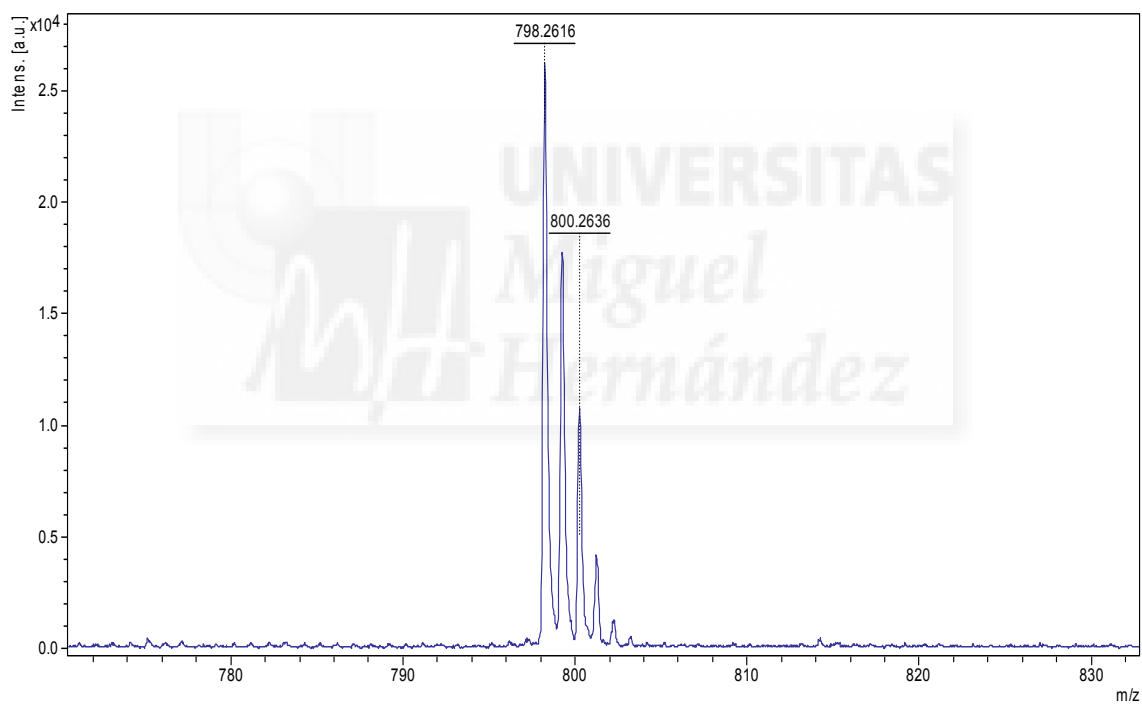
¹³C-NMR CDCl₃



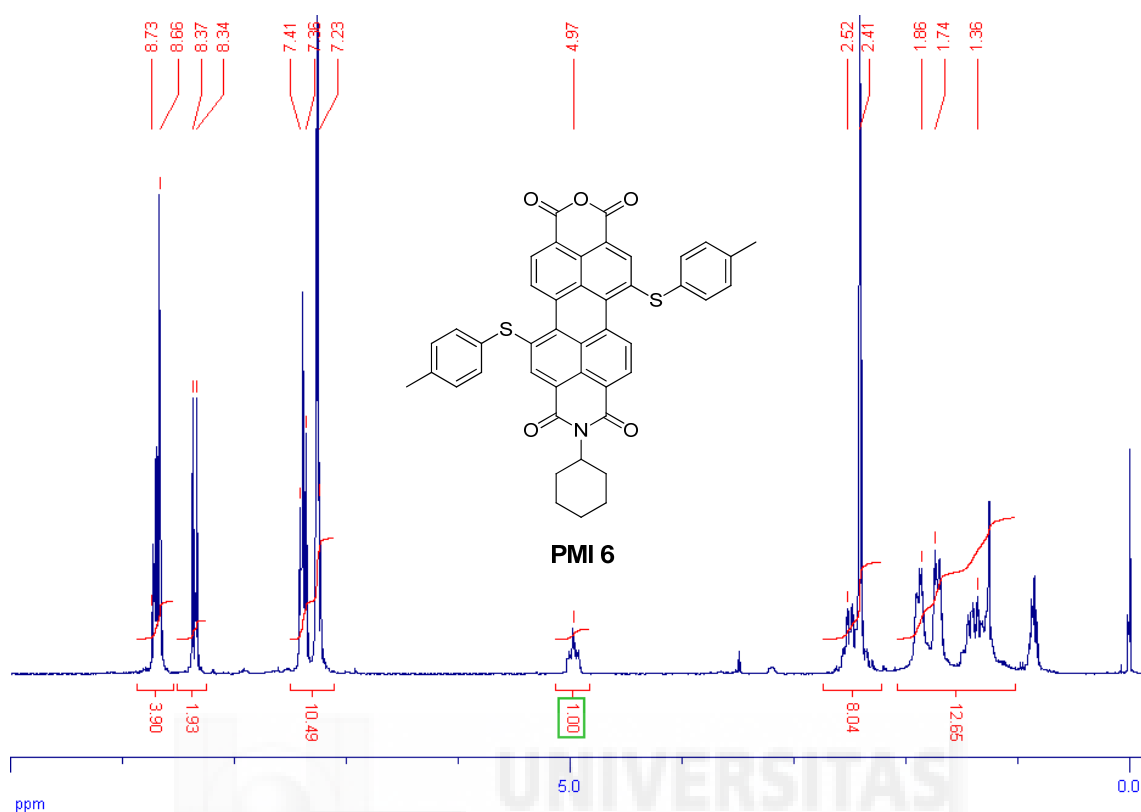
UV-Vis (THF)



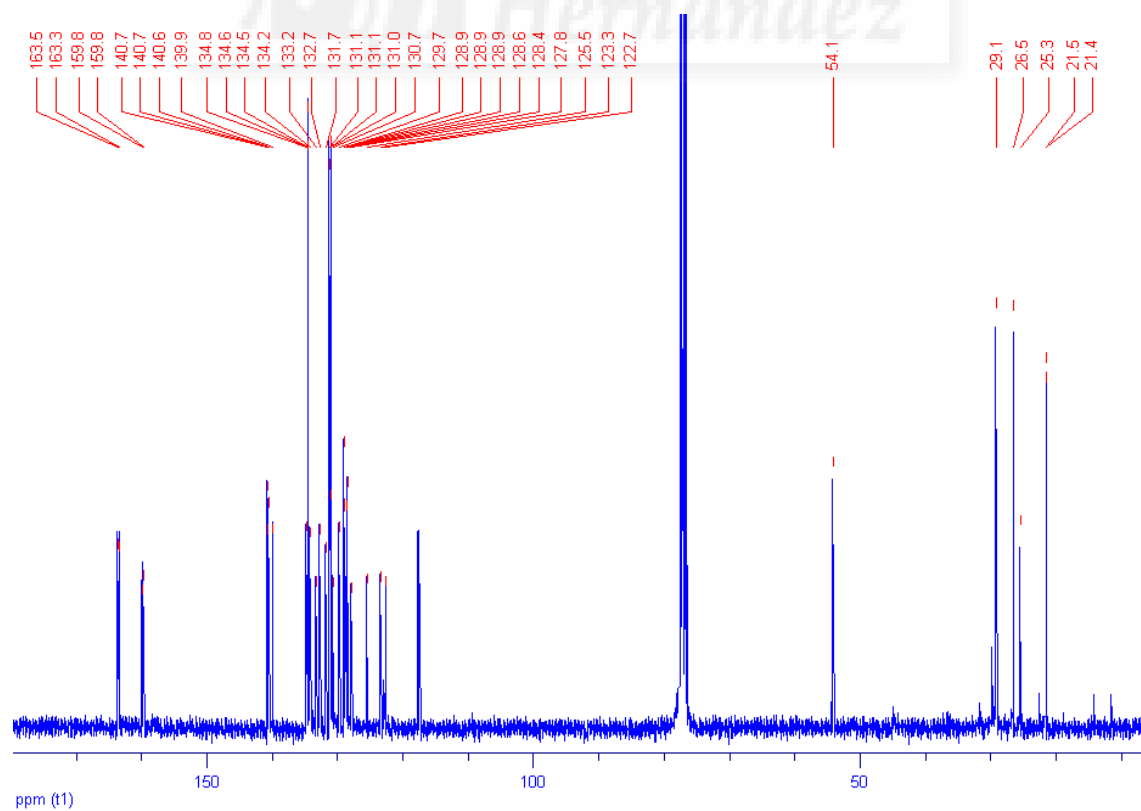
MALDI-TOF Negative Matrix Ditranol



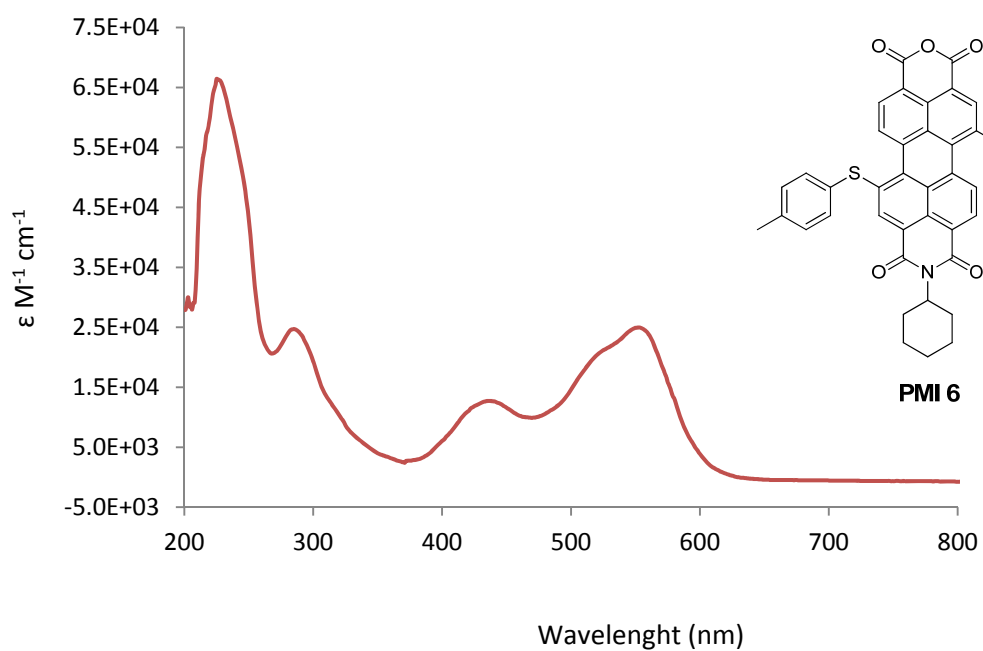
¹H-NMR CDCl₃



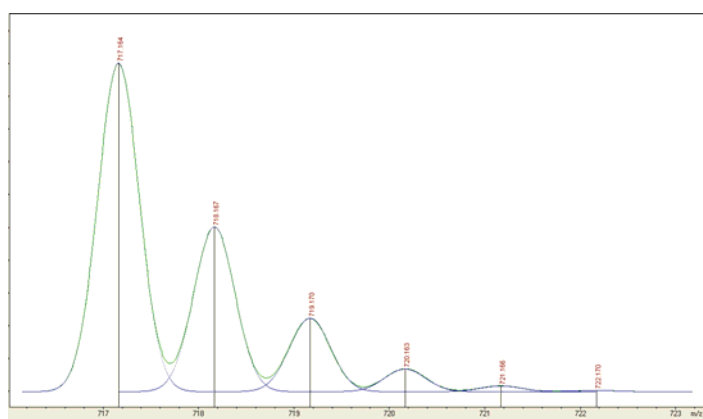
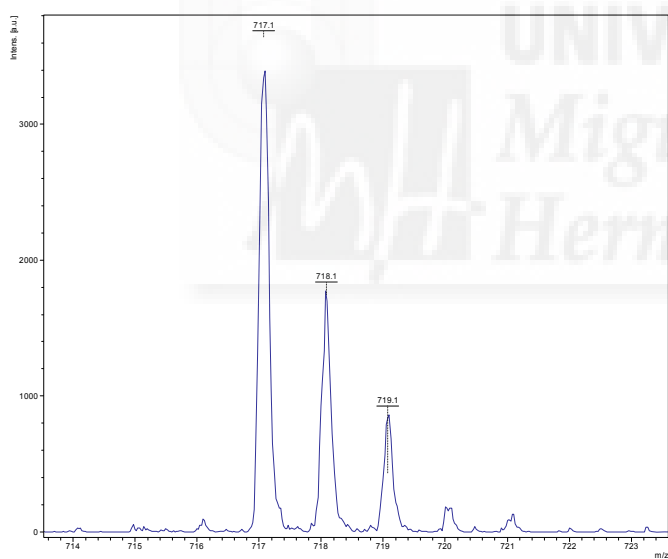
¹³C-NMR CDCl₃



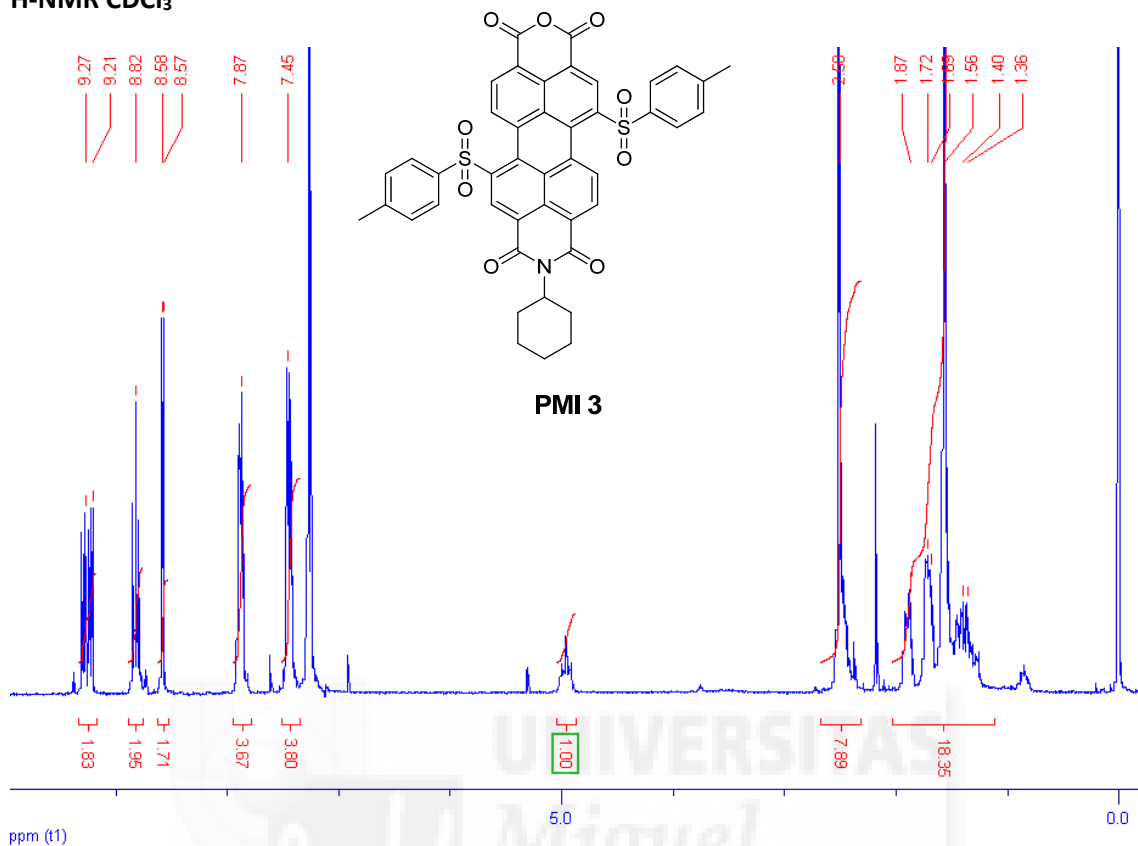
UV-Vis (THF)



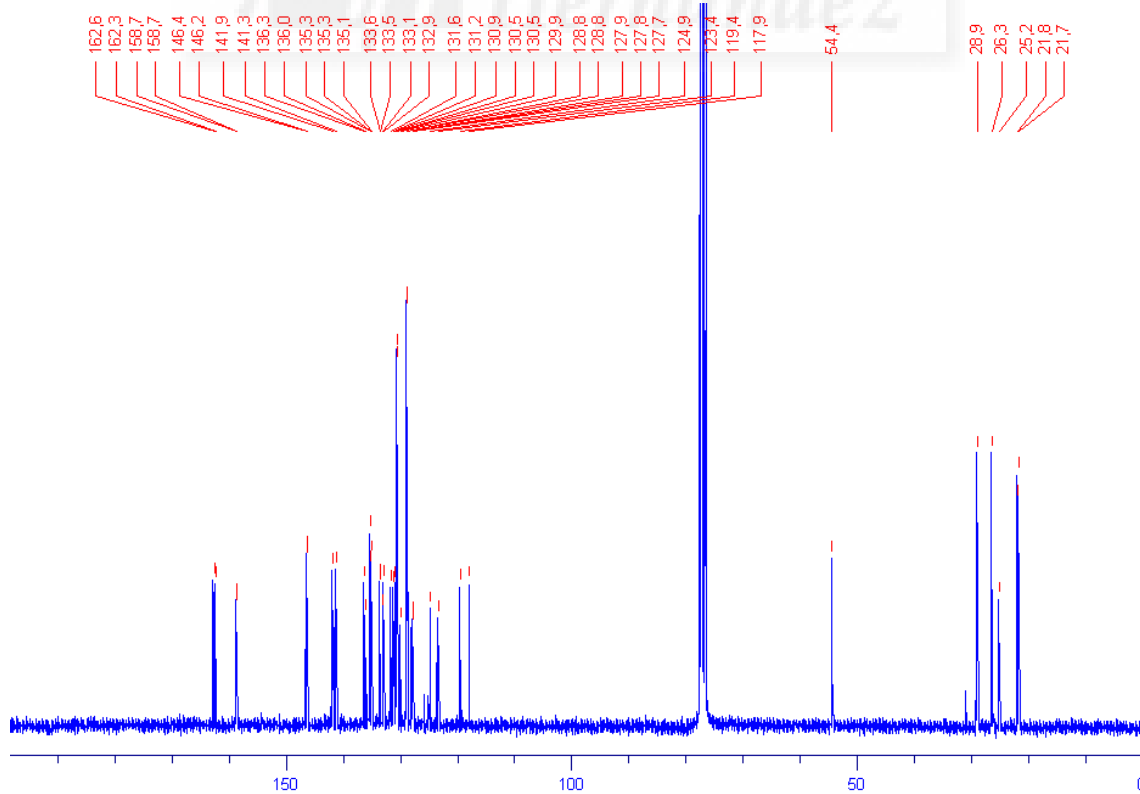
MALDI-TOF Negative Matrix Ditranol



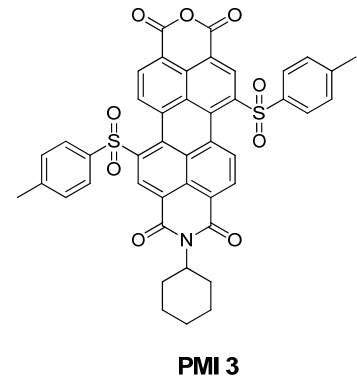
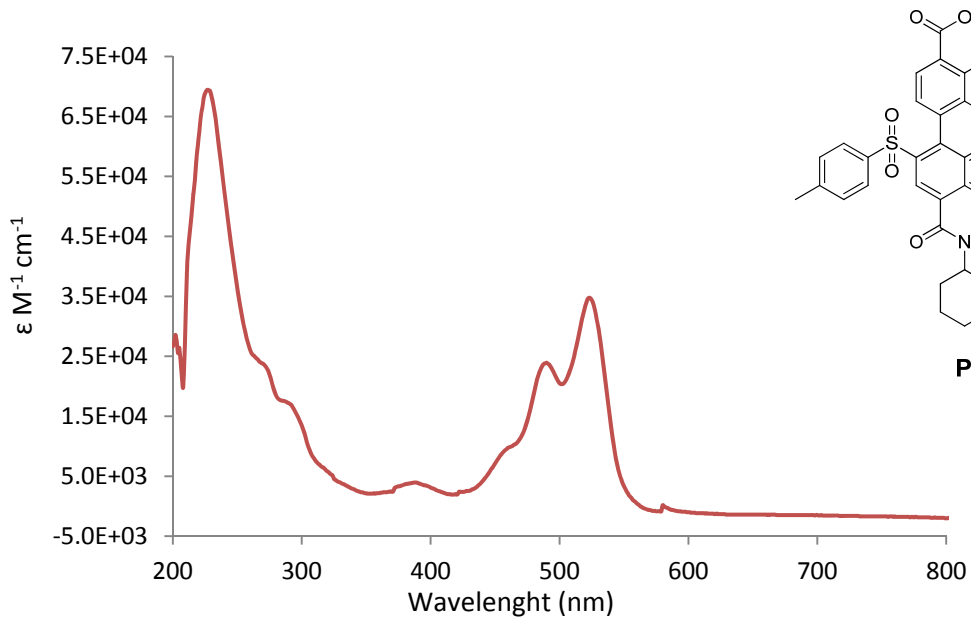
¹H-NMR CDCl₃



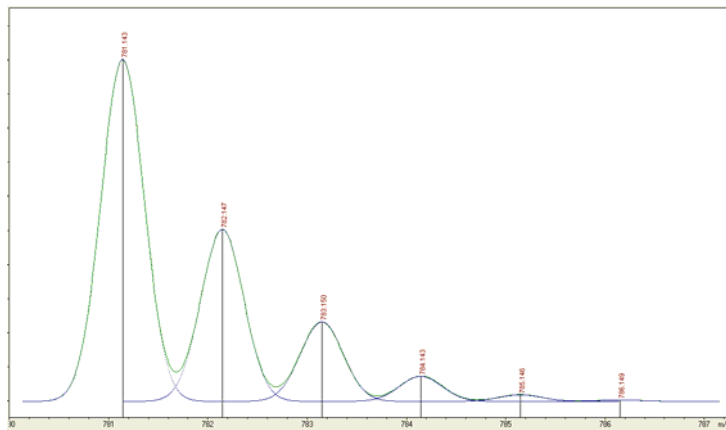
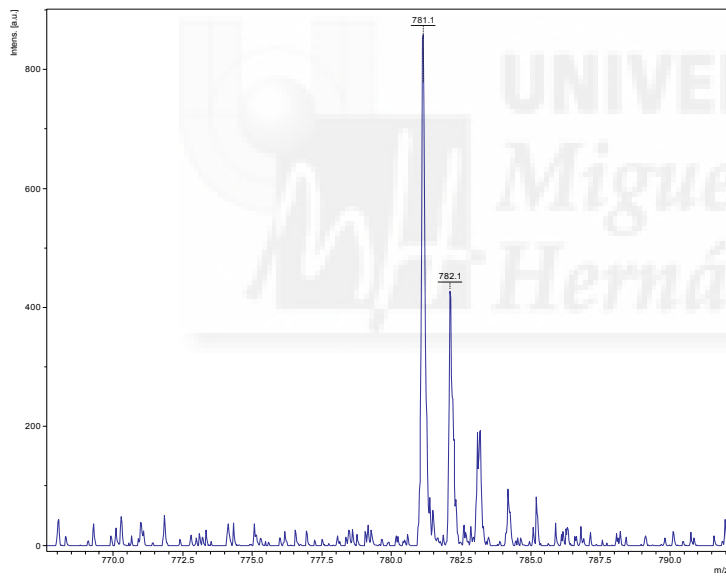
¹³C-NMR CDCl₃



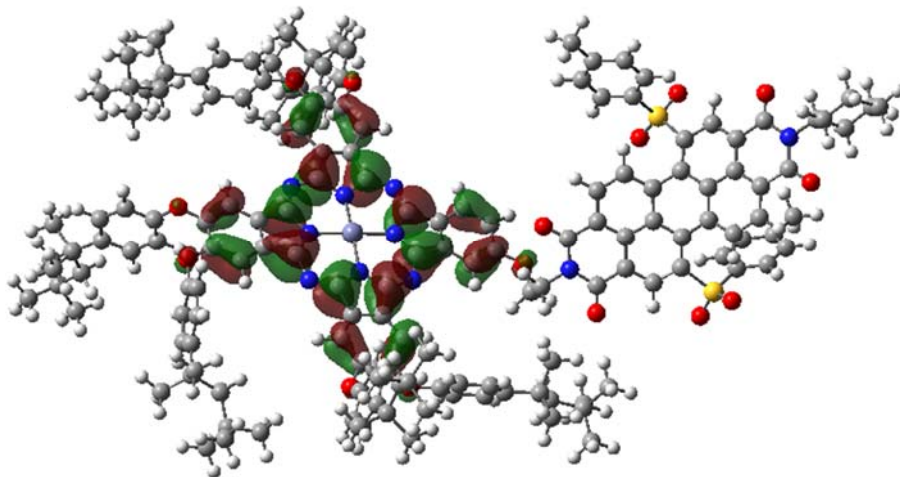
UV-Vis (THF)



MALDI-TOF Negative Matrix Ditranol



(a) HOMO



(b) LUMO

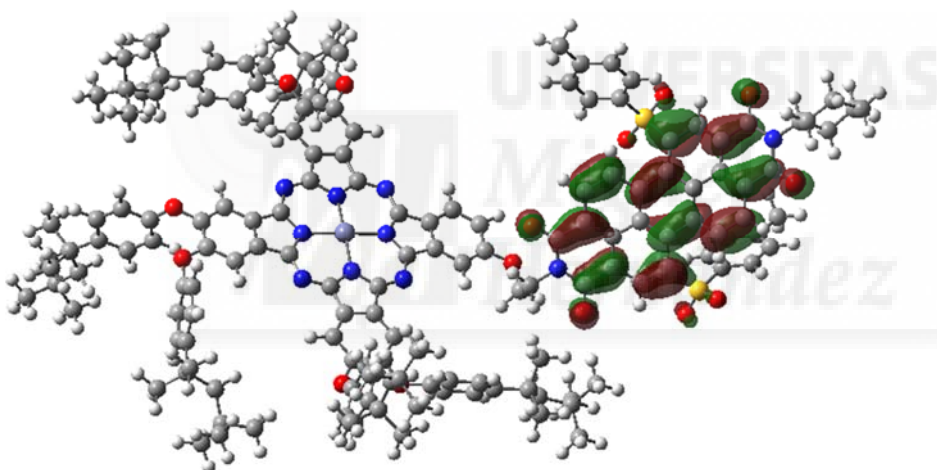


Fig. S18 (a) HOMO and LUMO orbitals of ZnPc-PDI calculated by DFT B3LYP/6-31G(d).

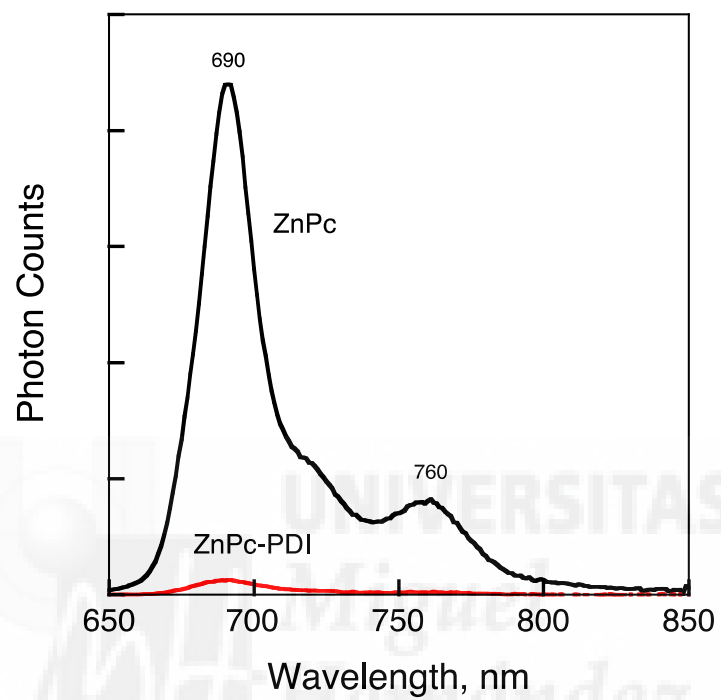


Fig. S19 Fluorescence spectra of ZnPc **2** (black) and ZnPc-PDI **1** (red) in deaerated PhCN at 298 K. $\lambda_{\text{ex}} = 620$ nm. OD at 620 nm = 0.2.

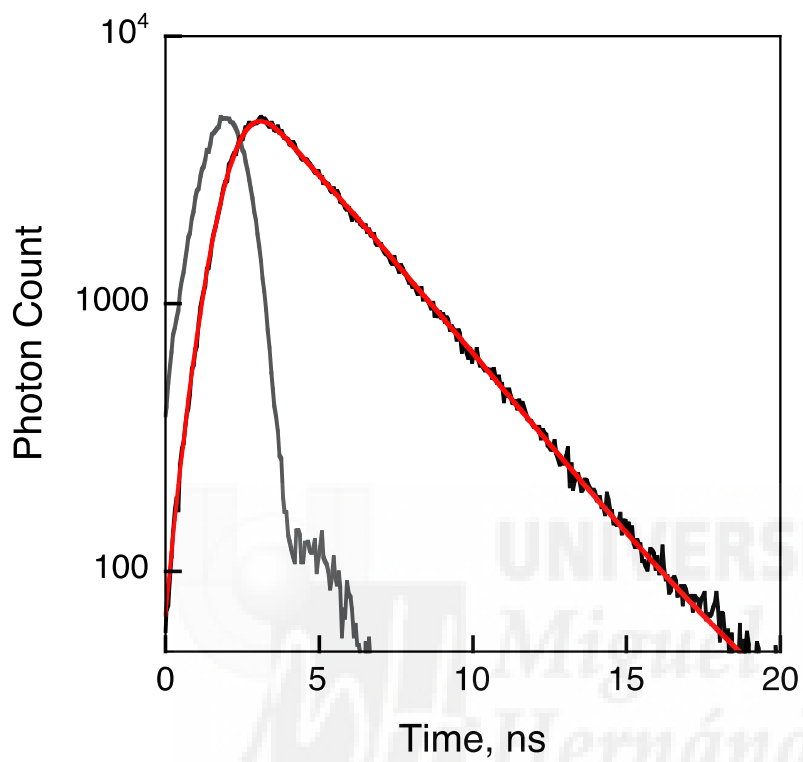


Fig. S20 Fluorescence decay of ZnPc **2** in deaerated PhCN at 298 K. $\lambda_{\text{ex}} = 650$ nm. The instrument response (gray line), decay data (solid line), and single-exponential fitted line (red).

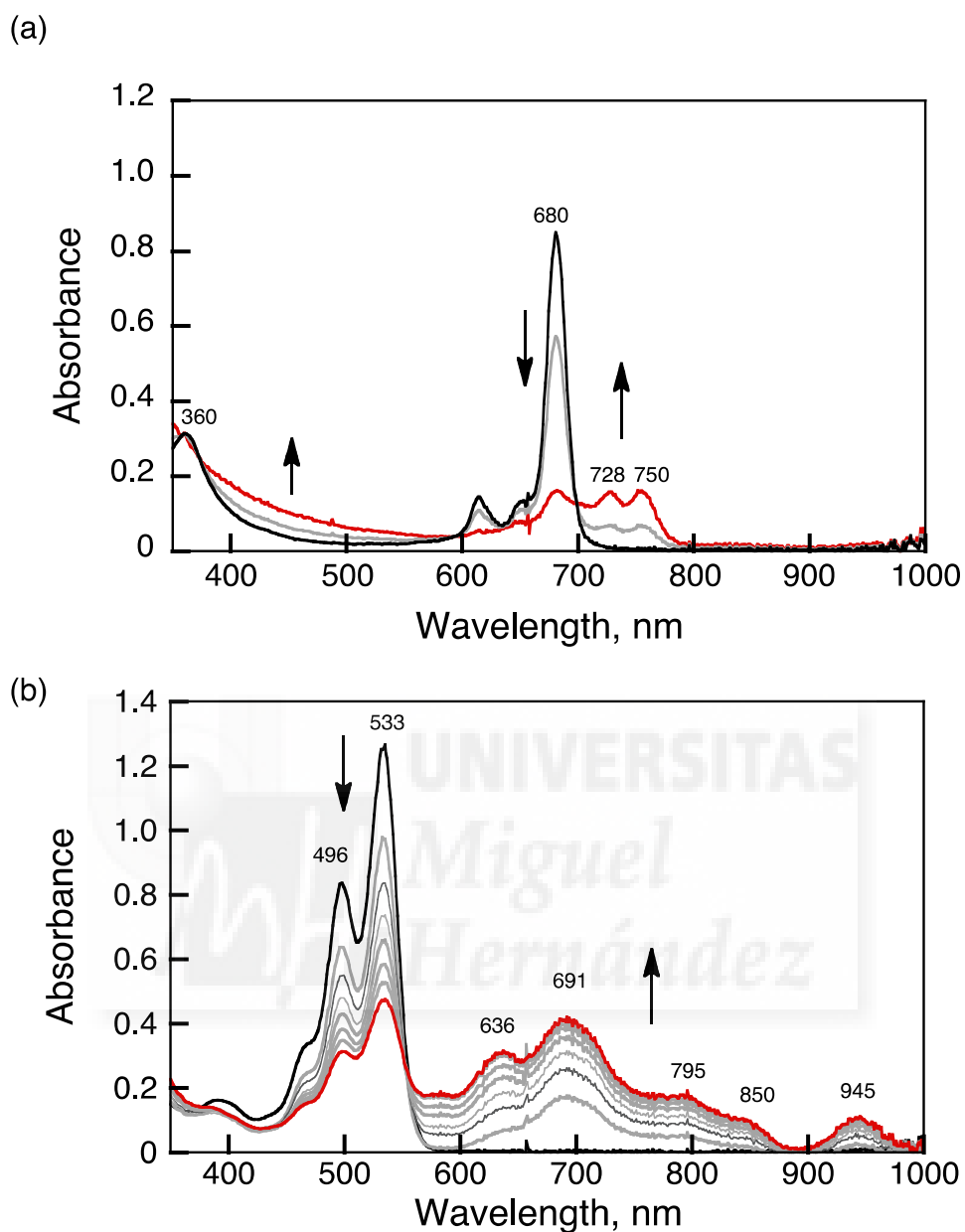


Fig. S21 Thin-layer UV-Vis-NIR spectral changes during (a) the electrochemical oxidation of ZnPc (**2**) in deaerated PhCN containing TBAPF₆ (0.1 M) at a controlled potential at +0.80 V vs. SCE; (b) the electrochemical resuction of PDI (**3**) in deaerated PhCN containing TBAPF₆ (0.1 M) at a controlled potential at -0.60 V vs. SCE.

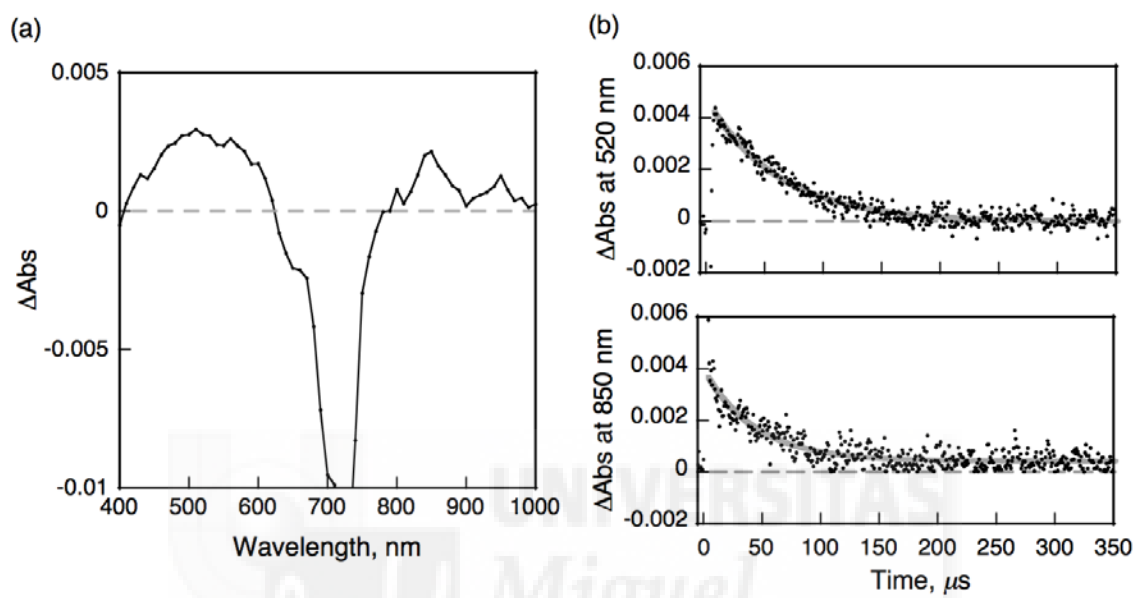


Fig. S22 (a) Nanosecond transient absorption spectra of ZnPc-PDI dyad **1** in deaerated PhCN at 298 K after 530 nm laser excitation; Time profiles at (b) 520 nm and (c) 850 nm. Gray lines: single-exponential fitting.

References.

1. S. Fukuzumi, K. Ohkubo, J. Ortiz, A. M. Gutiérrez, F. Fernández-Lázaro and Á. Sastre-Santos, *J. Phys. Chem. A*, 2008, **112**, 10744.
2. F. J. Céspedes-Guirao, K. Ohkubo, S. Fukuzumi, F. Fernández-Lázaro and Á. Sastre-Santos, *Chem. Asian J.*, 2011, **6**, 3110.
3. F. Würthner, V. Stepanenko, Z. Chen, C. R. Saha-Möller, N. Kocher and D. Stalke *J. Org. Chem.* 2004, **69**, 7933.



CrossMark
click for updatesCite this: *Chem. Sci.*, 2014, 5, 4785

Submillisecond-lived photoinduced charge separation in a fully conjugated phthalocyanine–perylenebenzimidazole dyad†

Vicente M. Blas-Ferrando,^a Javier Ortiz,^a Kei Ohkubo,^b Shunichi Fukuzumi,^{*b} Fernando Fernández-Lázaro^a and Ángela Sastre-Santos^{*a}

A fully electronically conjugated phthalocyanine–perylene monoimide benzimidazole system, ZnPc–PMIBI 2, where the conjugation goes through the imide position of the perylene has been synthesized. The preparation was made possible by the condensation of a new unsymmetrically substituted diaminophthalocyanine, ZnPc(NH₂)₂, with a perylene monoanhydride monoimide. Both the experimental and the computational (DFT) results indicate that ZnPc–PMIBI exhibits significant intramolecular electronic interactions. The lifetime of the charge-separated (CS) state was extended to 0.26 ms, corresponding to the longest value ever reported for a covalent phthalocyanine–peryleneimide system in solution, and is attributed to the synergy of an extremely low CS energy, lower than the triplet energy of each chromophore, together with the coupling between both units, allowing fast charge separation.

Received 29th May 2014
Accepted 28th July 2014

DOI: 10.1039/c4sc01579g

www.rsc.org/chemicalscience

Introduction

The design and synthesis of arrays formed by electron donor and acceptor units undergoing photoinduced electron transfer processes represents a very important issue in the development of organic optoelectronics.¹ For this purpose, it is crucial to study their photophysical behaviour to find out whether they are able to generate long-lived charge-separated states that allow the efficient generation of charge carriers.²

Well-defined molecular model systems typically comprise a donor (D) and an acceptor (A) covalently linked by a bridge (B). In the resulting D–B–A structures, the role of the bridge is ideally to facilitate the desired initial photoinduced charge separation, while slowing down the undesired charge recombination. Quite often, D–σ–A ensembles show redox and photophysical properties that are just given by the sum of the properties of the corresponding building blocks due to the lack of strong electronic interactions between the D and A moieties. In contrast, sterically controlled and compactly fused D–π–A systems exhibit significant intramolecular interactions, potentially giving rise to efficient photoinduced charge-separation processes.³ Moreover, such π-bridged systems allow the

combination of a high-lying HOMO localized on the D with a low-lying LUMO on the A, resulting in conjugated systems bearing small HOMO–LUMO gaps, which allow the efficient injection of both holes and electrons.⁴ Among the many combinations of donors and acceptors that have been explored, those consisting of phthalocyanines and perylene diimide derivatives have shown outstanding results.⁵

Electron rich phthalocyanines (Pcs)⁶ have been widely used in devices⁷ for their thermal and photochemical stabilities, their high absorption in the red/near-IR region and the possibility to tune their properties through the introduction of suitable substituents (metal ions, and/or substituents at the α and β positions and even axial positions depending on the metal ion).

Perylene diimides (PDIs)⁸ are thermally, chemically and photochemically stable electron acceptors absorbing in the visible area, just in a region complementary to that of Pc absorption. Their acceptor properties can be improved by introducing electron-withdrawing groups, which may also provide solubility. They have been used in organic optoelectronic devices⁹ and biological applications.¹⁰ Thus Pcs and PDIs are ideal components to form very stable D–π–A arrays that absorb strongly in the visible spectrum.¹¹ The photophysical properties of various Pc–PDI conjugates featuring different molecular bridges have been investigated. However, these systems have triplet excited states of lower energy than the charge-separated ones, so they are the longest-lived excited species, while the charge-separated states display short lifetimes ranging from pico- to nanoseconds.¹² Nevertheless, in the presence of magnesium ions, which coordinate with the oxygen of the imides stabilizing the radical anions, the charge-separated states Pc⁺–PDI[−] become the more stable, and hence

^aDivisión de Química Orgánica Instituto de Bioingeniería, Universidad Miguel Hernández, Elche, Spain. E-mail: asastre@umh.es; Fax: +34966658351; Tel: +34966658408

^bDepartment of Material and Life Science, Graduate School of Engineering, Osaka University, ALCA, Japan Science and Technology Agency (JST), Suita, Osaka 565-0871, Japan. E-mail: fukuzumi@chem.eng.osaka-u.ac.jp

† Electronic supplementary information (ESI) available: Characterization spectra of the new compounds and TD-DFT calculations. See DOI: 10.1039/c4sc01579g

long-lived, excited states, with lifetimes in the range of hundreds of microseconds.^{5b,12b,c} Of particular interest is our previous work on the ZnPc–PDI dyad **1** (Chart 1), composed of a ZnPc substituted with electron-donating *tert*-octylphenoxy groups and a PDI whose acceptor properties had been improved by the presence of two *p*-tolylsulfonyl moieties.¹³ These modifications pushed down the energy of the charge-separated state, so it turned out to be, by far, the most stable excited state, displaying a lifetime of 72 μ s, without the presence of any Mg²⁺ ion. This Pc– σ –PDI dyad used a flexible 2-aminoethoxy chain as the bridge. However, this architecture contains an inherent drawback as, even with optimized substituents in the ZnPc and PDI, the bridge avoids the coupling between D and A, thus hindering the initial charge separation. From a synthetic point of view, the linkage of a strong donor ZnPc to a strong acceptor PDI in a D– π –A system is a synthetic challenge not yet overcome. Moreover, if the bridge were part of a rigid and planar structure, the molecule would exhibit well-defined symmetry, thus providing full geometric control over the relative positions and orientations of the subunits. Additionally, besides the amphoteric ground-state properties, photoinduced intramolecular charge-transfer (CT) processes might result in interesting photophysical phenomena such as long-lived charge-separated states.

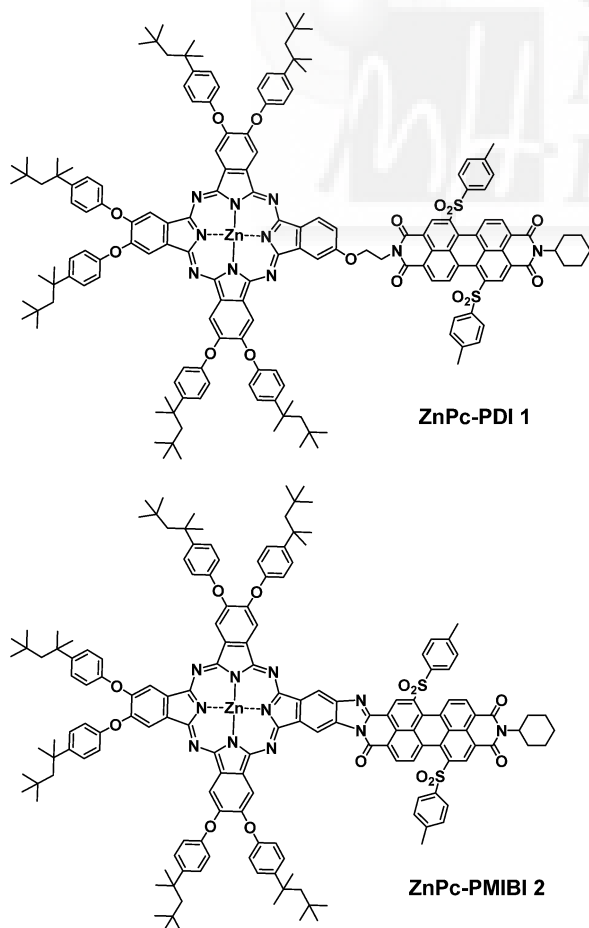


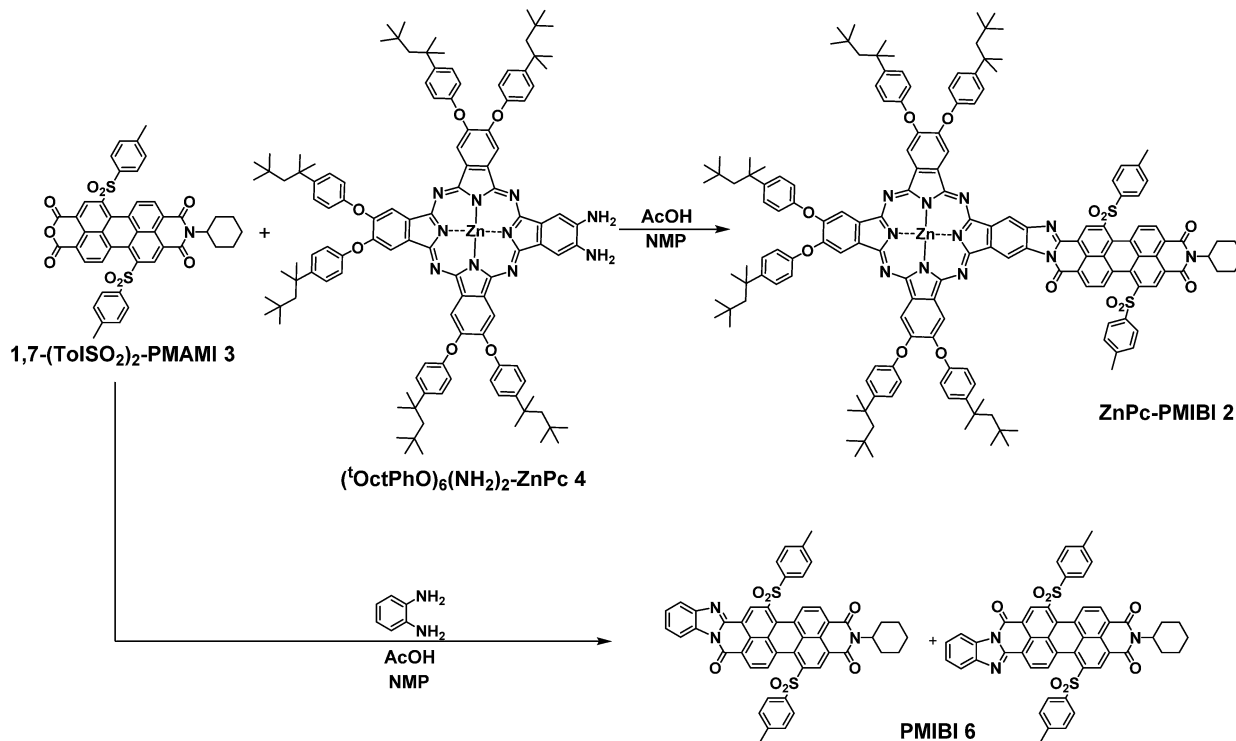
Chart 1 Chemical structures of ZnPc–PDI **1** and ZnPc–PMIBI **2**.

As a continuation of our ongoing project, we describe herein the synthesis of a compactly fused, π -conjugated zinc phthalocyanine–perylene monoimide benzimidazole (ZnPc–PMIBI **2**, Chart 1), which is the first example of a heteroarene annulated assembly incorporating ZnPc and PDI. Moreover, we also describe its fast adiabatic electron-transfer process. ZnPc–PMIBI **2** incorporates an electron rich phthalocyanine subunit, bearing 6 electron-donating phenoxy groups, linked to a strongly electron-withdrawing perylene benzimidazole substituted at the bay positions with two electron-accepting sulfone groups. Moreover, we show with this ZnPc–PMIBI architecture that the lifetime of the charge-separated state can be significantly prolonged by increasing the coupling between both units, which allows fast charge separation, together with rational design of the system, which lowers the CS energy below the energy of the triplet states of each chromophore.

Results and discussion

The inspiration for the synthesis of the fused, electronically conjugated dyad came as we noticed a bathochromic shift in benzimidazole derivatives of PDIs as a consequence of the conjugation extension.¹⁴ The dyad ZnPc–PMIBI **2** was obtained, as a mixture of two regioisomers, by condensing 1,7-ditolylsulfonylperylene monoanhydride monoimide, 1,7-(TolSO₂)₂-PMAMI **3**,^{15,16} with the unsymmetrically substituted zinc hexakis(*tert*-octylphenoxy)diaminophthalocyaninate (^tOctPhO)₆(NH₂)₂-ZnPc **4** in good yield, 42% (Scheme 1). Although many substituted aminoPcs¹⁷ have been synthesized, ZnPc **4** has not been described to date. Since the free amino groups are incompatible with phthalonitrile cyclotetramerization, we had to find a suitable protecting group or, even better, a synthon for the *o*-diamine moiety. The 2,1,3-thiadiazole ring,¹⁸ whose electron-withdrawing character would favour the cyclization reaction, was demonstrated to be an excellent choice for the latter option. Cyclotetramerization of 5,6-dicyano-2,1,3-benzothiadiazole¹⁹ and 4,5-bis(*p*-*tert*-octylphenoxy)phthalonitrile^{7d} in the presence of zinc acetate afforded zinc hexakis(*p*-*tert*-octylphenoxy)thiadiazolo[4,5-*b*]phthalocyaninate (^tOctPhO)₆TDZnPc **5** with a very good yield for a statistical condensation (20%). The reductive desulfurization of the thiadiazole group proved to be quite difficult, as the usual conditions like NaBH₄ in ethanol,²⁰ LiAlH₄ in THF,²¹ Zn in AcOH²² or Mg in MeOH²³ had no effect on the thiadiazolo ZnPc. However, the reaction with NaBH₄ in the presence of nickel boride,²⁴ prepared *in situ* from nickel(II) acetate, afforded diamino ZnPc **4** in 74% yield (Scheme 2). On the other hand, 1,7-tolylsulfonyl-perylene monoimide benzimidazole 1,7-(TolSO₂)₂PMIBI **6** (as a mixture of two regioisomers) was synthesized as a reference compound by the condensation of 1,7-(TolSO₂)₂PMAMI **3** with *o*-phenylenediamine in 77% yield (Scheme 1).

All new compounds were characterized by UV-vis, FT-IR, ¹H-NMR and ¹³C-NMR spectroscopy, and high resolution mass spectrometry (see ESI†). (^tOctPhO)₆(NH₂)₂ZnPc **4** and (^tOctPhO)₆TDZnPc **5** present very well resolved ¹H-NMR spectra using THF-*d*₈ as solvent, which is unusual for unsymmetrically substituted Pcs. Both diamino ZnPc **4** and thiadiazolo ZnPc **5**



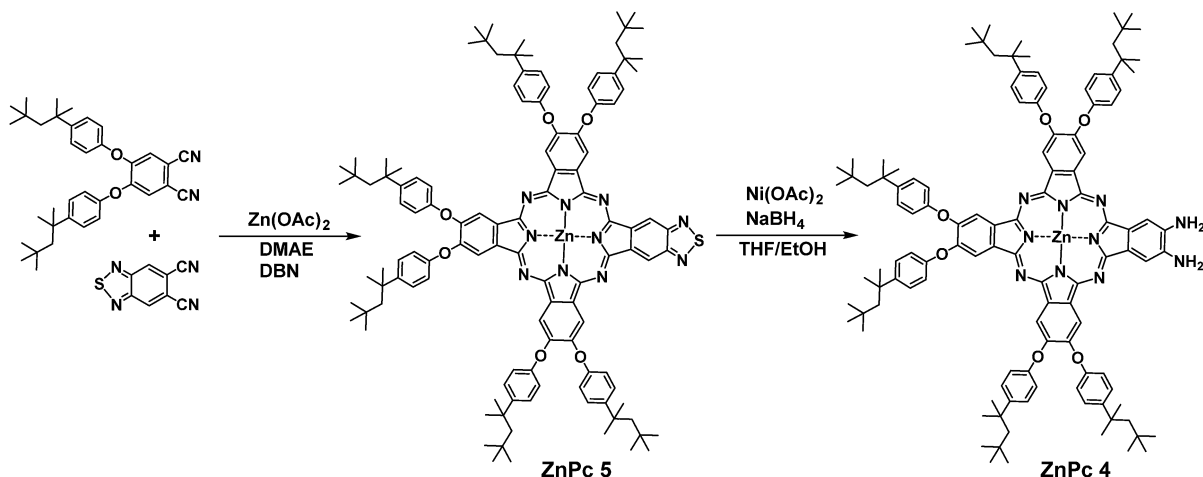
Scheme 1 Synthesis of the dyad ZnPc-PMIBI 2 from ZnPc 4 and 1,7-(TolSO₂)₂-PMAMI 3 and the synthesis of PMIBI 6.

present four singlets in the aromatic region of the ¹H-NMR spectra as expected, due to the C_{2v} symmetry of the compounds. In the case of the diamino ZnPc 4, a shielded proton at 8.51 ppm can be assigned to the Ha in the *ortho* position to the amino group. The other three singlets at 8.95, 8.96 and 9.00 ppm can be assigned to the Hb, Hc and Hd protons in the *ortho* position to the *tert*-octylphenoxy groups, by comparison with the already published symmetrically substituted octakis *tert*-octylphenoxy ZnPc that shows only one singlet for the nonperipheral protons of the phthalocyanine core at δ = 8.96 ppm. In the case of the thiadiazolo ZnPc 5, a more de-shielded proton at 9.31 ppm can be assigned to the Ha, due to the influence of the acceptor

character of the thiadiazole ring. No explanation was found for the shifting of the Hb, Hc and Hd protons at 8.51, 8.71 and 8.76 ppm in comparison with δ = 8.96 ppm of the octakis *tert*-octylphenoxy ZnPc (Fig. 1).

By contrast, the ¹H-NMR spectrum of the conjugated ZnPc-PMIBI dyad, even using THF-*d*₈ as solvent, presents no signals corresponding to ZnPc or PMIBI in the aromatic region (see ESI, Fig. S11†). This phenomenon could be explained by taking into consideration a charge-transfer interaction in the ground state from the ZnPc to the PDI units.

The strong acceptor character of the thiadiazole ring was also evidenced by the 29 nm bathochromic shift in the Q-band



Scheme 2 Synthesis of ZnPc 4 from ZnPc 5.

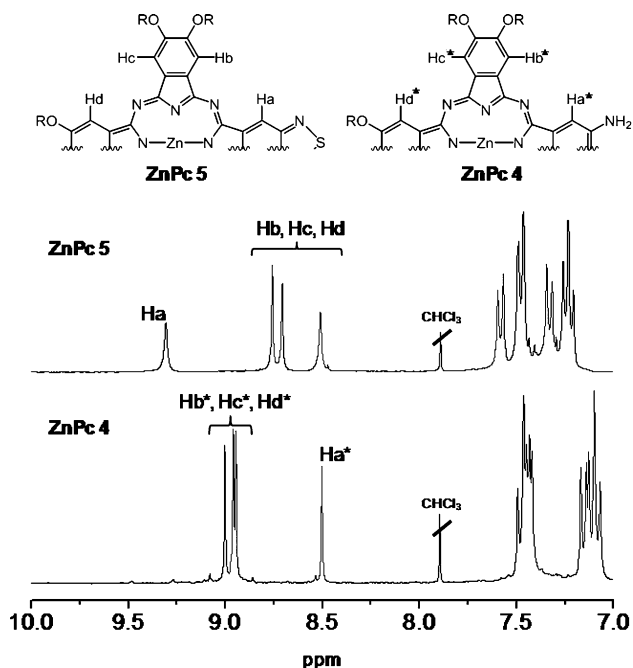


Fig. 1 $^1\text{H-NMR}$ spectra of ZnPc 5 and ZnPc 4 in $\text{THF-}d_8$ as solvent.

of the UV-vis spectra when comparing the diamino ZnPc 4 with the thiadiazolo ZnPc 5. It is also worth mentioning the increased splitting of the Q band in 5 when compared with that of 4, where only a small splitting of 4 nm is observed due to the presence of electron donating groups at all the peripheral positions of ZnPc (Fig. 2).

Although the Q band absorption maxima in both the non-fused and the fused dyads are located at the same wavelength in THF solution, 683 nm, the spectrum of the fully conjugated system shows a broad tail absorption from 700 to 1000 nm, probably due to the conjugation between the Pc and the PDI units (Fig. 3). The 0-0 and the 0-1 bands of the reference compound PMIBI 6 appear at 571 and 541 nm. These bands are lower in intensity and have a different intensity ratio in ZnPc-PMIBI 2, which also indicates the conjugation of both subunits.

Cyclic voltammetric studies were carried out in a dry PhCN solution with 0.1 M TBAPF_6 as a supporting electrolyte (Fig. 4 and Table 1). ZnPc-PMIBI dyad 2 presents two reduction

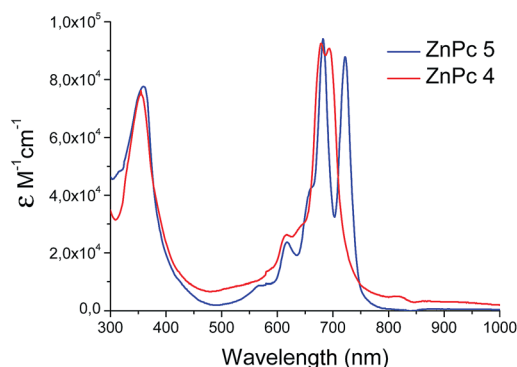


Fig. 2 UV-vis absorption spectra of ZnPc 4 and ZnPc 5.

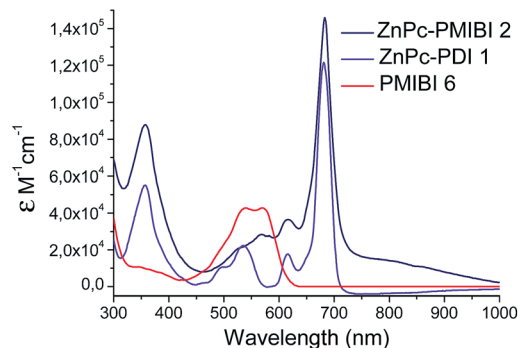


Fig. 3 UV-vis absorption spectra of dyad 1, dyad 2 and PMIBI 6.

potentials at -0.32 and -0.57 V (vs. SCE) corresponding to the perylene moiety, and two oxidation potentials at 0.52 and 0.92 V that can be assigned to the phthalocyanine ring.²⁵ Compound 2 and reference compound PMIBI 6 have the same first reduction potential, -0.32 V, indicating that the fusion of Pc does not affect the perylenebenzimidazole core. On the other hand, the first oxidation potential increases in comparison with that of diamino substituted ZnPc 4 (0.34 and 0.79 V) and is higher than the ones of thiadiazolo ZnPc 5 (0.50 and 0.68 V). It is highly remarkable that conjugated dyad 2 is oxidized and reduced more easily than non-conjugated dyad 1, whose first oxidation and first reduction potentials are respectively 0.61 and -0.34 V, which may be attributed to the presence of the doubly fused imidazole ring. These changes also corroborate the coupling between ZnPc and PDI units in the fused ZnPc-PMIBI dyad 2.

It is also worth noting that the energy of the charge-separated state is 0.1 eV lower in dyad 2 (0.85 eV) than in dyad 1 (0.95 eV). This energy value of the CS state in dyad 2, somewhat lower than the energies of the excited triplet states of ZnPc (1.18 eV) and PDI (1.07 eV),²⁶ suggests the real possibility of obtaining the long desired long-lived charge-separated state without back electron transfer to the triplet excited state.

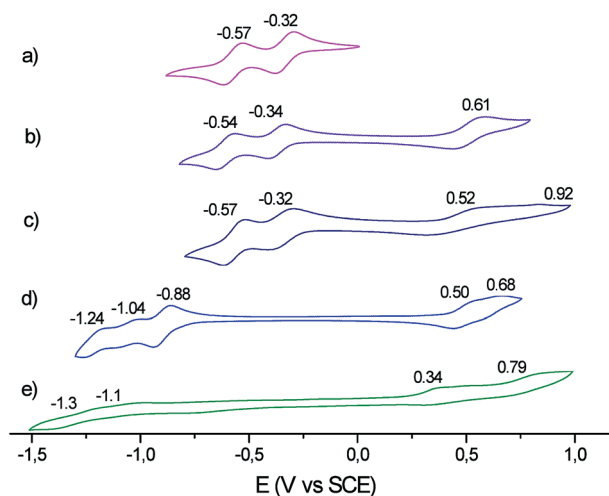


Fig. 4 Cyclic voltammograms of deaerated PhCN solutions of 1.0 mM (a) PMIBI 6, (b) ZnPc-PDI 1, (c) ZnPc-PMIBI 2 (d) ZnPc 5 and (e) ZnPc 4 containing TBAPF_6 (0.1 M) at 298 K. Sweep rate: 50 mV s^{-1} .

Table 1 Redox potentials (vs. SCE) in deaerated PhCN

Compound	E_{ox1} (V)	E_{ox2} (V)	E_{red1} (V)	E_{red2} (V)	E_{red3} (V)
ZnPc 5	0.50	0.68	-0.88	-1.04	-1.24
ZnPc 4	0.34	0.79	-1.10	-1.3	—
PMIBI 6	—	—	-0.32	-0.57	—
ZnPc-PDI 1	0.61	—	-0.34	-0.54	—
ZnPc-PMIBI 2	0.52	0.92	-0.32	-0.57	—

Computational studies

To gain an insight into the ground- and excited-state electronic properties of ZnPc-PDI 1 and ZnPc-PMIBI 2, time-dependent density functional theory (TD-DFT) calculations were performed. The ground-state geometries of ZnPc-PDI 1 and ZnPc-PMIBI 2 were optimized with DFT at the B3LYP/6-31G(d) level of theory. The centre-to-centre distances (R_{cc}), that is, the distance between the PDI core and the ZnPc unit, was computed to be 14.5 Å for ZnPc-PDI 1. A shorter centre-to-centre distance was found in the case of ZnPc-PMIBI 2 to be 13.6 Å.

The important frontier molecular orbitals of ZnPc-PDI dyad 1 and ZnPc-PMIBI 2 are given in Fig. 5 and 6. In ZnPc-PMIBI dyad 2, the localization of the highest occupied molecular orbital (HOMO) and the lowest unoccupied molecular orbital (LUMO) in the ZnPc and PDI moieties, respectively, has clearly been demonstrated, together with the extensions of the HOMO⁻¹ and LUMO⁺¹ into the bridging area. However, in the case of ZnPc-PDI dyad 1 the frontier orbitals are localized either on the Pc or in the PDI and no delocalization was found at all.

TD-DFT calculations for dyad 2 were carried out using the TD-B3LYP/6-31G(d)//B3LYP/6-31G(d) basis set. The calculated absorption band was obtained at 626 nm with an oscillator strength of $f = 0.00423$, ascribable to charge transfer from ZnPc to PDI. The calculated results are shown in Table S3 (ESI).†

Spectroelectrochemistry

The one-electron oxidation and reduction species of ZnPc-PMIBI 2 are electrochemically stable, because the reversible redox CV waves were observed as shown in Fig. 4c. The electrochemical oxidation and reduction of 2 in a deoxygenated PhCN solution containing $n\text{-Bu}_4\text{NClO}_4$ (0.2 M) were examined

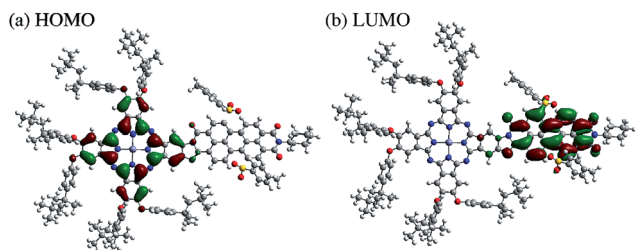


Fig. 5 Optimized structure with the (a) HOMO and (b) LUMO of ZnPc-PMIBI 2 calculated by DFT at the B3LYP/6-31G(d) level of theory. The other MOs and coordinates are shown in the ESI, Fig. S14 and Table S2.†

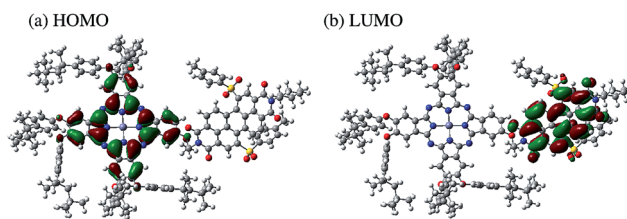


Fig. 6 Optimized structure with the (a) HOMO and (b) LUMO of ZnPc-PDI 1 calculated by DFT at the B3LYP/6-31G(d) level of theory. The other MOs and coordinates are shown in the ESI, Fig. S15 and Table S1.†

using a thin-layer electrochemical cell to observe the ZnPc radical cation (ZnPc⁺-PDI) and PDI radical anion (ZnPc-PDI⁻). Upon the one-electron oxidation of ZnPc-PDI at an applied potential at 0.7 V vs. SCE, the absorption band at 690 nm due to the Q-band of ZnPc decreased, accompanied by an increase in the new absorption bands at 530 and 860 nm with isosbestic points at 397, 607 and 840 nm as shown in Fig. 7a. The observed absorption bands were assigned to ZnPc⁺-PDI. On the other hand, electrolysis at -0.45 V vs. SCE for the one-electron reduction of ZnPc-PDI resulted in the disappearance of the absorption bands due to the PDI moiety at 490 and 530 nm, accompanied by the increase in a new absorption at 400 nm and also a broad absorption band in the region of 700–1100 nm with isosbestic points (Fig. 7b). The observed absorption bands are assigned to ZnPc-PDI⁻. The absorption spectra of PDI⁻ without

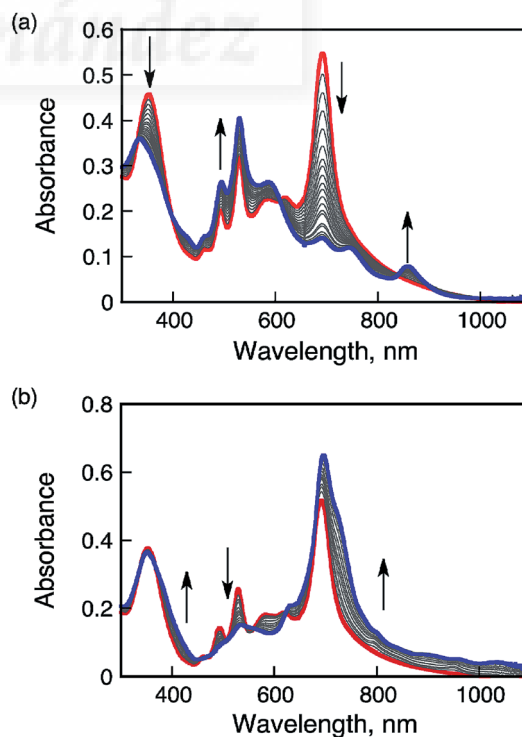


Fig. 7 (a) Absorption spectral changes in the electrolysis at an applied potential of (a) +0.70 V vs. SCE for the oxidation and (b) -0.45 V vs. SCE for the reduction of 2 in deaerated PhCN containing $n\text{-Bu}_4\text{NClO}_4$ (0.20 M).

the ZnPc moiety and those of ZnPc⁺ without the PDI moiety are known to show sharp absorption band(s) in the near-IR region. In the case of fully conjugated **2**, the absorption bands of one-electron-oxidized and reduced **2** (ZnPc⁺-PDI and ZnPc-PDI⁻) are relatively weak^{27,28} and significantly broadened because of the intramolecular orbital conjugation effect between ZnPc and PDI.²⁹

Photophysical studies

Femtosecond laser flash photolysis was conducted on a deaerated PhCN solution of **2** with a 393 nm laser pulse. The detection at 20 ps of the characteristic bands at 580 nm and 760 nm indicates the formation of the singlet excited state of ZnPc (¹ZnPc*),²⁷ which decayed to the triplet excited state (³ZnPc*) via intersystem crossing ($\tau = 2$ ns) without photoinduced electron transfer producing the CS state (Fig. 8).

The dynamics of ³ZnPc* thus formed was monitored by nanosecond laser flash photolysis measurements using 355 nm laser pulse excitation. The transient absorption spectrum observed upon nanosecond laser excitation is shown in Fig. 9a. The observed absorption bands at 410 and 530 nm are assigned to PDI⁻ and ZnPc⁺,^{26,27} respectively, because they agree with those of electrochemically generated PDI⁻ and ZnPc⁺ in Fig. 7. The difference absorption spectra are shown in Fig. S16 in the ESI,[†] and indicate that the absorption bands of PDI⁻ and ZnPc⁺ appeared at 410 nm and 530 nm, respectively. The band at 860 nm due to ZnPc⁺ is too weak to be detected as a transient absorption band. The positive absorption band at 730 nm due to PDI⁻ was cancelled out by bleaching of the ZnPc Q band. This result demonstrates doubtlessly the formation of the CS state.^{9b,c} The decay of the absorbance at 530 nm can be fitted to first-order kinetics, affording the CS lifetime of 260 μ s (Fig. 9b), which is about four times longer than the lifetime of the CS of dyad **1** (72 μ s).¹⁰ The CS lifetime of ZnPc-PMIBI **2** is the longest value ever reported for a covalent phthalocyanine-peryleneimide system in solution, probably resulting from the CS

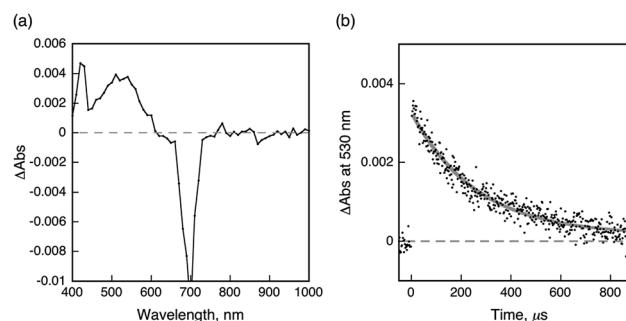


Fig. 9 (a) Transient absorption spectra of ZnPc-PMIBI **2** in deaerated PhCN, taken 1 μ s after nanosecond laser excitation at 355 nm. (b) Time profile of the absorbance at 530 nm.

energy being lower than the triplet energy of each chromophore, together with the coupling between both units, which allows fast charge separation.

Such a long-lived CS state was also detected by EPR measurements after photolysis to estimate the spin state of the CS state. The EPR spectrum was observed after photoirradiation by a high-pressure Hg lamp at low temperature at $g = 2.0042$ (Fig. 10), which is the average value of $g = 2.003$ for ZnPc⁺ and $g = 2.005$ for PDI⁻.^{26,29} The triplet marker signal at $g = 4$ indicates that the spin state of the CS state is triplet.³⁰

An energy diagram with a photoinduced reaction course is shown in Scheme 3. Photoexcitation of ZnPc-PMIBI (**2**) gives the singlet excited state of ZnPc by direct excitation of the ZnPc moiety and also by energy transfer from ¹PDI*. Intersystem crossing of ¹ZnPc* to generate ³ZnPc* proceeds without the occurrence of electron transfer from ¹ZnPc* to PDI. The photoinduced electron-transfer process at the singlet excited state may be slow because the CS process with a large driving force ($-\Delta G_{ET} = 0.96$ eV) may be in the Marcus inverted region, where the rate of electron transfer decreases with increasing driving force.^{30,31} Instead, photoinduced electron transfer from ³ZnPc* to PDI preferentially occurs to form the CS state. Then, slow back electron transfer occurs to give the ground state.

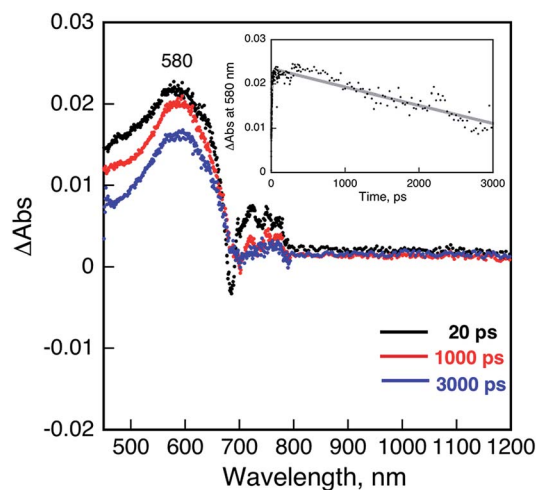


Fig. 8 Transient absorption spectra of ZnPc-PDI **2** in deaerated PhCN taken by femtosecond laser excitation at 393 nm. Inset: time profile of the absorbance at 580 nm.

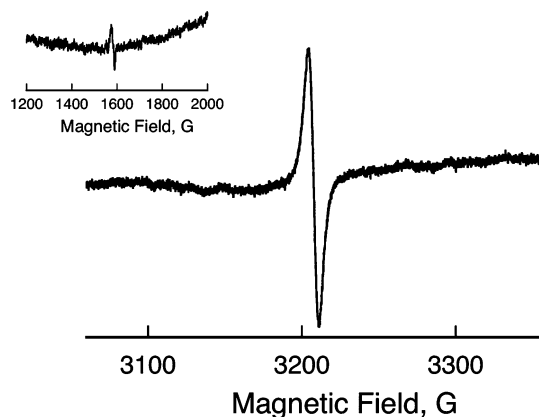
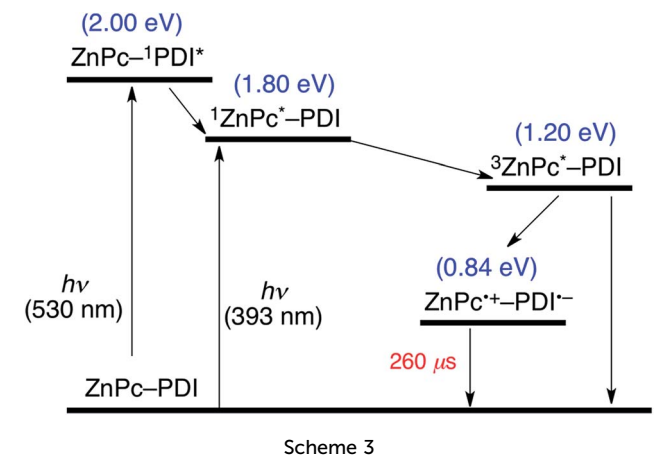


Fig. 10 EPR spectrum measured at 77 K after the photoirradiation of a deaerated PhCN solution containing **2** with a high-pressure Hg lamp at 263 K. Inset: EPR spectrum around $g = 4$.



Conclusions

A fully conjugated phthalocyanine–peryleneimide–benzimidazole system, ZnPc–PMIBI **2**, where the conjugation goes through the imide position of the perylene, has been synthesized for the first time. From the electrochemical analysis, the energy of the expected CS state is estimated to be lower than the triplet excited energies of the phthalocyanine and peryleneimide subunits. The rational design involves the substitution of the ZnPc with phenoxy groups and bay substitution at the perylene with sulfonyl substituents. The preparation was made possible by the synthesis of a diamino substituted phthalocyanine ZnPc(NH₂)₂. Its condensation with a perylene monoanhydride monoimide generates a fused, electronically conjugated ZnPc–PMIBI dyad **2**. ZnPc–PMIBI undergoes photoinduced electron transfer from the triplet excited state of the phthalocyanine to the perylenemonoimidebenzimidazole to afford the CS state with a rate constant of $3.8 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$. A non-conjugated phthalocyanine–peryleneimide system, ZnPc–PDI **1**, also undergoes electron transfer from the phthalocyanine to the peryleneimide with a rate constant of $1.4 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$. The lifetimes of the resulting CS states are 0.26 ms for ZnPc–PMIBI **2** and 72 μs for ZnPc–PDI **1**. The CS lifetime in the case of ZnPc–PMIBI **2** is the longest ever reported for a covalent phthalocyanine–peryleneimide system in solution and is attributed to the synergy of an extremely low CS energy, lower than the triplet energy of each chromophore, together with the coupling between both units, which allows fast charge separation. Our approach thus holds promise for the design of improved systems for solar energy conversion. Also, future tests of the performance of this π -conjugated material for charge transport in molecular electronic applications will be of particular interest.

Experimental

Synthesis of 2,3,9,10,16,17-hexakis-[*p*-(*tert*-octyl)phenoxy]-22,23-thiadiazolo[4,5-*b*]-phthalocyaninate zinc(II), ZnPc **5**

A mixture of 100 mg (0.537 mmol) of 5,6-dicyano-2,1,3-benzothiadiazole,¹⁹ 864 mg (1.61 mmol) of 4,5-bis(*p*-*tert*-octylphenoxy)

phthalonitrile,^{7d} 234 mg (1.074 mmol) of zinc acetate and two drops of DBN were dissolved in 2 mL of DMAE in an argon atmosphere and refluxed for 10 h. Then the mixture was cooled to room temperature and precipitated with MeOH. The crude product was purified by column chromatography (CHCl₃–EtOAc 93 : 7), yielding 210 mg of ZnPc **5** (20%). ¹H NMR (300 MHz, THF-*d*₈, 25 °C): δ = 9.31 (s, 2H; Pc), 8.76 (s, 2H; Pc), 8.71 (s, 2H; Pc), 8.51 (s, 2H; Pc), 7.60–7.47 (m, 12H; phenol), 7.34–7.23 (m, 12H; phenol), 1.92–1.83 (m, 12H; –CH₂–), 1.49–1.42 (m, 36H; –CH₃), 0.85–0.83 ppm (m, 54H; *tert*-butyl). UV-vis (THF): λ_{max} /nm (log ϵ): 360 (4.88), 618 (4.37), 682 (4.97), 722 nm (4.94). HRMS-MALDI-TOF (dithranol): *m/z*: for C₁₁₆H₁₃₄N₁₀O₆SZn calcd, 1858.9494; found 1858.9739 (M⁺). ν_{max} (KBr)/cm^{–1} 3441, 2952, 2901, 1603, 1505, 1486, 1401, 1271, 1216, 1177, 1090, 1024, 892, 828 cm^{–1}.

Synthesis of 2,3,9,10,16,17-hexakis-[*p*-(*tert*-octyl)phenoxy]-22,23-diaminophthalocyaninate zinc(II), ZnPc **4**

75 mg (0.039 mmol) of ZnPc **5**, 39 mg (0.156 mmol) of nickel acetate tetrahydrate and 9 mg (0.234 mmol) of sodium borohydride were dissolved in a mixture of dried THF–EtOH 1 : 2 (3 mL) at 0 °C under an argon atmosphere. Two hours later the reaction mixture was filtered over celite and the organic layer was washed with NH₄Cl (2 M) and H₂O two times. The organic layer was dried with MgSO₄ and concentrated under vacuum. The crude product was purified by column chromatography (CHCl₃–THF 9 : 1), yielding 62 mg of ZnPc **4** (75%). ¹H NMR (300 MHz, THF-*d*₈, 25 °C): δ = 9.00 (s, 2H; Pc) 8.96 (s, 2H; Pc), 8.95 (s, 2H; Pc), 8.51 (s, 2H; Pc), 7.49–7.42 (m, 12H; phenol), 7.17–7.07 (m, 12H; phenol), 4.94 (s, 4H; (NH₂)₂), 1.94–1.82 (m, 12H; –CH₂–), 1.46–1.41 (m, 36H; –CH₃), 0.85–0.83 ppm (m, 54H; *tert*-butyl). UV-vis (THF): λ_{max} /nm (log ϵ): 355 (4.88), 679 (4.98), 693 nm (4.97). HRMS-MALDI-TOF (dithranol): *m/z*: for C₁₁₆H₁₃₈N₁₀O₆Zn calcd, 1831.0086; found 1831.0432 (M⁺). ν_{max} (KBr)/cm^{–1} 3438, 3352, 2952, 2901, 1603, 1505, 1452, 1399, 1269, 1218, 1176, 1088, 1028, 890, 829 cm^{–1}.

Synthesis of PMIBI **6**

5 mg (0.046 mmol) of benzene 1,2-diamine, 27.6 μL (0.3 mmol) of AcOH and 25 mg (0.031 mmol) of *N*-1,7-bis(*p*-tolylsulfonyl)perylene-3,4-dicarboxyanhydride-9,10-dicarboximide¹⁰ were dissolved in 1.5 mL of NMP and heated at 85 °C for 72 h. The reaction mixture was diluted with chloroform and the organic layer was washed with H₂O two times. The organic layer was dried with MgSO₄, concentrated under vacuum and purified by column chromatography (CHCl₃–acetone 100 : 1), affording 20.8 mg of the PMIBI (77%). ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 9.18 (dd, *J* = 8, 3.8 Hz, 1H), 9.02–8.91 (m, 2H), 8.81–8.61 (s, 4H), 7.90 (m, 5H), 7.45 (m, 6H), 4.97 (m, 1H), 2.50–2.37 (m, 8H), 1.87–1.36 ppm (m, 8H). ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 146.4, 146.2, 141.9, 141.3, 136.3, 136, 135.4, 135.3, 135.1, 135, 134.7, 133.6, 133.5, 133.1, 132.9, 131.6, 131.2, 130.9, 130.6 (2C), 130.5 (2C), 129.9, 128.9 (2C), 128.8 (2C), 127.9, 127.8, 127.7, 124.9, 123.4, 120.9, 120.5, 119.4, 117.9, 116.7, 116.3, 54.4, 28.9, 26.3, 25.2, 21.8, 21.7 ppm. UV-vis (THF): λ_{max} /nm (log ϵ): 541 (4.63), 571 nm (4.63). HRMS-MALDI-TOF (dithranol): *m/z*: for

$C_{50}H_{35}N_3O_7S_2$ calcd, 853.191; found 853.189 (M^+). ν_{\max} (KBr)/ cm^{-1} 2924, 2852, 1701, 1661, 1590, 1397, 1340, 1294, 1241, 1141, 1081, 808 cm^{-1} .

Synthesis of dyad ZnPc–PMIBI 2

57.8 mg (0.032 mmol) of ZnPc 4, 20 μ L (0.21 mmol) of AcOH and 16.3 mg (0.021 mmol) of *N*-1,7-bis(*p*-tolylsulfonyl)perylene-3,4-dicarboxyanhydride-9,10-dicarboximide¹⁰ were dissolved in 1.5 mL of NMP and heated to 85 °C under an argon atmosphere for 72 h. The crude product was diluted in $CHCl_3$, washed with NH_4Cl (aq.) and H_2O . The organic layer was dried with $MgSO_4$ and concentrated under vacuum. The crude product was purified by column chromatography ($CHCl_3$ –acetone 95 : 5), affording 22.4 mg of ZnPc–PMIBI 2 (42%). UV-vis (THF): λ_{\max}/nm (log ϵ): 358 (4.94), 568 (4.44), 616 (4.55), 683 (5.16). HRMS-MALDI-TOF (dithranol): m/z : for $C_{160}H_{165}N_{11}O_{13}S_2Zn$ calcd, 2576.131; found 2576.0272 (M^+). ν_{\max} (KBr)/ cm^{-1} 2951, 2901, 1702, 1664, 1589, 1505, 1452, 1402, 1332, 1270, 1219, 1172, 1092, 1027, 892 cm^{-1} .

Acknowledgements

We are grateful for financial support from Spanish Ministry of Science and Innovation, Generalitat Valenciana and the European FEDER funds (CTQ2011-26455, Prometeo 2012/010, ACOMP/2013/024 and ISIC/2012/008), an ALCA project from JST (to S.F.) and Grants-in-Aid (nos 26620154 and 26288037 to K.O.) from the Ministry of Education, Culture, Sports, Science and Technology (MEXT), Japan.

Notes and references

- (a) G. Bottari, O. Trukhina, M. Ince and T. Torres, *Coord. Chem. Rev.*, 2012, **256**, 2453; (b) K. V. Rao, K. K. R. Datta, M. Eswaramoorthy and S. J. George, *Chem.–Eur. J.*, 2012, **18**, 2184; (c) Y. Kobuke, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2006, 2333.
- (a) K. A. Jolliffe, S. J. Langford, M. G. Ranasinghe, M. J. Shephard and M. N. Paddon-Row, *J. Org. Chem.*, 1999, **64**, 1238; (b) M. R. Wasielewski, *J. Org. Chem.*, 2006, **71**, 5051; (c) S. Fukuzumi and D. M. Guldi, in *Electron Transfer in Chemistry*, ed. V. Balzani, Wiley-VCH, Weinheim, 2001, vol. 2, pp. 270–337; (d) D. Gust, T. A. Moore and A. L. Moore, *Acc. Chem. Res.*, 2001, **34**, 40; (e) D. M. Guldi, *Chem. Soc. Rev.*, 2002, **31**, 22; (f) S. Fukuzumi, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2008, **10**, 2283; (g) S. Fukuzumi and T. Kojima, *J. Mater. Chem.*, 2008, **18**, 1427; (h) S. Fukuzumi and K. Ohkubo, *J. Mater. Chem.*, 2012, **22**, 4575.
- (a) C. Goze, C. Leiggenger, S.-X. Liu, L. Sanguinet, E. Levillain, A. Hauser and S. Decurtins, *ChemPhysChem*, 2007, **8**, 1504; (b) C. Leiggenger, N. Dupont, S.-X. Liu, C. Goze, S. Decurtins and A. Hauser, *Chimia*, 2007, **61**, 621; (c) M. Wielopolski, C. Atienza, T. Clark, D. M. Guldi and N. Martin, *Chem.–Eur. J.*, 2008, **14**, 6379; (d) K. Ohkubo and S. Fukuzumi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 2009, **82**, 303; (e) K. Ohkubo and S. Fukuzumi, *J. Porphyrins Phthalocyanines*, 2008, **12**, 993;
- (f) S. Fukuzumi, K. Ohkubo and T. Suenobu, *Acc. Chem. Res.*, 2014, **47**, 1455.
- (a) R. Pfattner, E. Pavlica, M. Jaggi, S.-X. Liu, S. Decurtins, G. Bratina, J. Veciana, M. Mas-Torrent and C. Rovira, *J. Mater. Chem. C*, 2013, **1**, 3985; (b) J. Shao, J. Chang and C. Chi, *Chem.–Asian J.*, 2014, **9**, 253.
- (a) G. Sforazzini, E. Orentas, A. Bolag, N. Sakai and S. Matile, *J. Am. Chem. Soc.*, 2013, **135**, 12082; (b) S. Fukuzumi, K. Ohkubo, J. Ortiz, A. M. Gutiérrez, F. Fernández-Lázaro and Á. Sastre-Santos, *Chem. Commun.*, 2005, 3814.
- (a) *Phthalocyanines: Properties and Applications*, ed. C. C. Leznoff and A. B. P. Lever, VCH, Weinheim, Germany, 1989, vol. 1–4; (b) *Phthalocyanines: Materials Synthesis Structure and Function*, ed. N. B. McKeown, Cambridge University Press, Cambridge, 1998; (c) G. de la Torre, P. Vázquez, F. Agulló-López and T. Torres, *Chem. Rev.*, 2004, **104**, 3723; (d) G. de la Torre, C. G. Claessens and T. Torres, *Chem. Commun.*, 2007, 2000; (e) J. Mack and N. Kobayashi, *Chem. Rev.*, 2011, **111**, 281; (f) V. N. Nemykin, S. V. Dudkin, F. Dumoulin, C. Hirel, A. G. Gürek and V. Ahsen, *ARKIVOC*, 2014, 142.
- (a) M. Kimura, H. Nomoto, H. Suzuki, T. Ikeuchi, H. Matsuzaki, T. N. Murakami, A. Furube, N. Masaki, M. J. Griffith and S. Mori, *Chem.–Eur. J.*, 2013, **19**, 7496; (b) M. E. Ragoussi, J. J. Cid, J.-H. Yum, G. de la Torre, D. Di Censo, M. Grätzel, M. K. Nazeeruddin and T. Tomás, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2012, **51**, 4375; (c) G. Bottari, G. de la Torre, D. M. Guldi and T. Torres, *Chem. Rev.*, 2010, **110**, 6768; (d) E. M. Barea, J. Ortiz, F. J. Payà, F. Fernández-Lázaro, F. Fabregat-Santiago, Á. Sastre-Santos and J. Bisquert, *Energy Environ. Sci.*, 2010, **3**, 1985.
- (a) F. Gallego-Gómez, J. A. Quintana, J. M. Villalvilla, M. A. Díaz-García, L. Martín-Gomis, F. Fernández-Lázaro and Á. Sastre-Santos, *Chem. Mater.*, 2009, **21**, 2714; (b) P. Ma, J. Kan, Y. Zhang, C. Hang, Y. Bian, Y. Chen, N. Kobayashi and J. Jiang, *J. Mater. Chem.*, 2011, **21**, 18552.
- (a) C. Huang, S. Barlow and S. R. Marder, *J. Org. Chem.*, 2011, **76**, 2386; (b) H. Langhals, *Helv. Chim. Acta*, 2005, **88**, 1309; (c) F. Würthner, *Chem. Commun.*, 2004, 1564–1579.
- (a) M. R. Wasielewski, *Acc. Chem. Res.*, 2009, **42**, 1910; (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; (c) C. Li and H. Wonneberger, *Adv. Mater.*, 2012, **24**, 613; (d) M. Planells, F. J. Céspedes-Guirao, A. Forneli, Á. Sastre-Santos, F. Fernández-Lázaro and E. Palomares, *J. Mater. Chem.*, 2008, **18**, 5802; (e) F. J. Céspedes-Guirao, S. Á. García-Santamaría, F. Fernández-Lázaro, Á. Sastre-Santos and H. J. Bolink, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 2009, **42**, 105106; (f) 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; (g) 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.
- (a) D. Görl, X. Zhang and F. Würthner, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2012, **51**, 6328; (b) T. Heek, J. Nikolaus, R. Schwarzer, C. Fasting, P. Welker, K. Licha, A. Herrmann and R. Haag,

- Bioconjugate Chem.*, 2013, **24**, 153; (c) F. J. Céspedes-Guirao, A. B. Roperio, E. Font-Sanchis, A. Nadal, F. Fernández-Lázaro and Á. Sastre-Santos, *Chem. Commun.*, 2011, **47**, 8307.
- 12 (a) X. Li, L. E. Sinks, B. Rybtchinski and M. R. Wasielewski, *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, **126**, 10810; (b) Á. J. Jiménez, M. Sekita, E. Caballero, M. L. Marcos, M. S. Rodríguez-Morgade, D. M. Guldi and T. Torres, *Chem.–Eur. J.*, 2013, **19**, 14506; (c) M. S. Rodríguez-Morgade, T. Torres, C. Atienza-Castellanos and D. M. Guldi, *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, **128**, 15145.
- 13 (a) A. J. Jiménez, F. Spänig, M. S. Rodríguez-Morgade, K. Ohkubo, S. Fukuzumi, D. M. Guldi and T. Torres, *Org. Lett.*, 2007, **9**, 2481; (b) S. Fukuzumi, K. Ohkubo, J. Ortiz, A. M. Gutiérrez, F. Fernández-Lázaro and Á. Sastre-Santos, *J. Phys. Chem. A*, 2008, **112**, 10744; (c) F. J. Céspedes-Guirao, K. Ohkubo, S. Fukuzumi, Á. Sastre-Santos and F. Fernández-Lázaro, *J. Org. Chem.*, 2009, **74**, 5871; (d) F. J. Céspedes-Guirao, L. Martín-Gomis, K. Ohkubo, S. Fukuzumi, F. Fernández-Lázaro and Á. Sastre-Santos, *Chem.–Eur. J.*, 2011, **17**, 9153; (e) F. J. Céspedes-Guirao, K. Ohkubo, S. Fukuzumi, F. Fernández-Lázaro and Á. Sastre-Santos, *Chem.–Asian J.*, 2011, **6**, 3110.
- 14 V. M. Blas-Ferrando, J. Ortiz, L. Bouissane, K. Ohkubo, S. Fukuzumi, F. Fernández-Lázaro and A. Sastre-Santos, *Chem. Commun.*, 2012, **48**, 6241.
- 15 (a) I. Lukac and H. Langhals, *Chem. Ber.*, 1983, **116**, 3524; (b) A. Wicklein, P. Kohn, L. Ghazaryan, T. Thurn-Albrecht and M. Thelakkt, *Chem. Commun.*, 2010, **46**, 2328.
- 16 1,7-(TolSO₂)-PMAMI **3** was synthesized as described in ref. 13 as a pure regioisomer compound without the presence of the 1,6-regioisomer.
- 17 (a) S. V. Kudrevich, H. Ali and J. E. van Lier, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 1994, 2767; (b) A. González-Cabello, P. Vázquez, T. Torres and D. M. Guldi, *J. Org. Chem.*, 2003, **68**, 8635; (c) J. M. Sutton and R. W. Boyle, *Chem. Commun.*, 2001, 2014; (d) S. H. Jung, J. H. Choi, S. M. Yang, W. J. Cho and C. S. Ha, *J. Mater. Sci. Eng. B*, 2001, **85**, 160; (e) F. Di Cong, B. Ning, X. G. Du, C. Y. Ma, H. F. Yu and B. Chen, *Dyes Pigm.*, 2005, **66**, 149; (f) N. Nombona, P. Tau, N. Sehlotho and T. Nyokong, *Electrochim. Acta*, 2008, **53**, 3139; (g) K. R. Venugopala Reddy and J. Keshavayya, *Dyes Pigm.*, 2002, **53**, 187.
- 18 B. A. D. Neto, A. A. M. Lapis, E. N. da Silva Júnior and J. Dupont, *Eur. J. Org. Chem.*, 2013, 228.
- 19 C. Burmester and R. Faust, *Synthesis*, 2008, 1179.
- 20 F. Schlütter, A. Wild, A. Winter, M. D. Hager, A. Baumgaertel, C. Friebe and U. S. Schubert, *Macromolecules*, 2010, **43**, 2759.
- 21 E. Lee, Z. Huang, J.-H. Ryu and M. Lee, *Chem.–Eur. J.*, 2008, **14**, 6957.
- 22 C. Kitamura, S. Tanaka and Y. Yamashita, *Chem. Mater.*, 1996, **8**, 570.
- 23 M. Prashad, Y. Liu and O. Repic, *Tetrahedron Lett.*, 2001, **42**, 2277.
- 24 (a) B. A. D. Neto, A. S. Lopes, M. Wüst, V. E. U. Costa, G. Ebeling and J. Dupont, *Tetrahedron Lett.*, 2005, **46**, 6843; (b) T. G. Back, D. L. Baron and K. Yang, *J. Org. Chem.*, 1993, **58**, 2407.
- 25 Irreversible reduction waves of PDI and PMIBI are overlapped with the reduction waves of the ligand ZnPc, precluding the clear analyses of the reduction potentials for phthalocyanine ligand in **1** and **2**.
- 26 S. Fukuzumi, K. Ohkubo, J. Ortiz, A. M. Gutiérrez, F. Fernández-Lázaro and Á. Sastre-Santos, *Chem. Commun.*, 2005, 3814.
- 27 (a) L. Matrin-Gomis, K. Ohkubo, F. Fernández-Lázaro, Á. Sastre-Santos and S. Fukuzumi, *Org. Lett.*, 2007, **9**, 3441; (b) L. Matrin-Gomis, K. Ohkubo, F. Fernández-Lázaro, S. Fukuzumi and Á. Sastre-Santos, *J. Phys. Chem. C*, 2008, **112**, 17694; (c) L. Martín-Gomis, K. Ohkubo, F. Fernández-Lázaro, S. Fukuzumi and Á. Sastre-Santos, *Chem. Commun.*, 2010, **46**, 3944; (d) F. J. Céspedes-Guirao, L. Martín-Gomis, K. Ohkubo, F. Fernández-Lázaro, S. Fukuzumi and Á. Sastre-Santos, *Chem.–Eur. J.*, 2011, **17**, 9153.
- 28 F. J. Céspedes-Guirao, K. Ohkubo, S. Fukuzumi, Á. Sastre-Santos and F. Fernández-Lázaro, *J. Org. Chem.*, 2009, **74**, 5871.
- 29 F. D'Souza, E. Maligaspe, K. Ohkubo, M. E. Zandler, N. K. Subbaiyan and S. Fukuzumi, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, **131**, 8787.
- 30 (a) M. Murakami, K. Ohkubo, T. Nanjo, K. Souma, N. Suzuki and S. Fukuzumi, *ChemPhysChem*, 2010, **11**, 2594; (b) K. Ohkubo, Y. Kawashima and S. Fukuzumi, *Chem. Commun.*, 2012, **48**, 4314; (c) Y. Kawashima, K. Ohkubo, K. Mase and S. Fukuzumi, *J. Phys. Chem. C*, 2013, **117**, 21166; (d) S. Fukuzumi, K. Ohkubo, Y. Kawashima, D. S. Kim, J. S. Park, A. Jana, V. Lynch, D. Kim and J. L. Sessler, *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, **133**, 15938.
- 31 R. A. Marcus and N. Sutin, *Biochim. Biophys. Acta*, 1985, **811**, 265.

Electronic Supplementary Information

Submillisecond-lived photoinduced charge separation in a fully conjugated phthalocyanine-perylenebenzimidazole dyad

Vicente M. Blas-Ferrando,^a Javier Ortiz^a, Kei Ohkubo,^b Shunichi Fukuzumi,^{*,b,c} Fernando Fernández-Lázaro^a and Ángela Sastre-Santos.^{*,a}

*(a) División de Química Orgánica Instituto de Bioingeniería,
Universidad Miguel Hernández, Elche, Spain*

*(b) Department of Material and Life Science, Graduate School of
Engineering, Osaka University, ALCA, Japan Science and Technology
Agency (JST), Suita, Osaka 565-0871, Japan.*

*(c) Department of Bioinspired Science, Ewha Womans University, Seoul,
120-750, Korea*

** To whom correspondence should be addressed.*

E-mail: asastre@umh.es, fukuzumi@chem.eng.osaka-u.ac.jp

Fig. S1 ^1H NMR (THF- d_8) of ZnPc 5	S2
Fig. S2 MS of ZnPc 5	S2
Fig. S3 IR Spectrum (KBr) of ZnPc 5	S3
Fig. S4 ^1H NMR (THF- d_8) of ZnPc 4	S4
Fig. S5 MS of ZnPc 4	S4
Fig. S6 IR Spectrum (KBr) of ZnPc 4	S5
Fig. S7 ^1H NMR (CDCl_3) of 1,7-(TolSO₂)-PMABI 6	S6
Fig. S8 ^{13}C NMR (CDCl_3) of 1,7-(TolSO₂)-PMABI 6	S7
Fig. S9 MS of 1,7-(TolSO₂)-PMABI 6	S7
Fig. S10 IR Spectrum (KBr) of 1,7-(TolSO₂)-PMABI 6	S8
Fig. S11 ^1H NMR (THF) of ZnPc-PMIBI 2	S9
Fig. S12 MS of ZnPc-PMIBI 2	S10
Fig. S13 IR Spectrum (KBr) of ZnPc-PMIBI 2	S11
Fig. S14 MOs of ZnPc- PMIBI 2.....	S12
Fig. S15 MOs of ZnPc-PDI 1.....	S13
Fig. S16 Spectroelectrochemistry of ZnPc- PMIBI 2.....	S14
Table S1 Report of the optimized geometry of ZnPc-PDI 1.....	S15
Table S2 Report of the optimized geometry of ZnPc-PMIBI 2.....	S21
Table S3 Report of TD-DFT calculation of ZnPc-PMIBI 2.....	S26

2,3,9,10,16,17-hexakis-*p*-(*tert*-octyl)phenoxy-22,23-thiadiazolo[4,5-*b*]-phthalocyanine zinc (II) (ZnPc 5)

Fig. S1 ^1H NMR (THF- d_8) of ZnPc 5

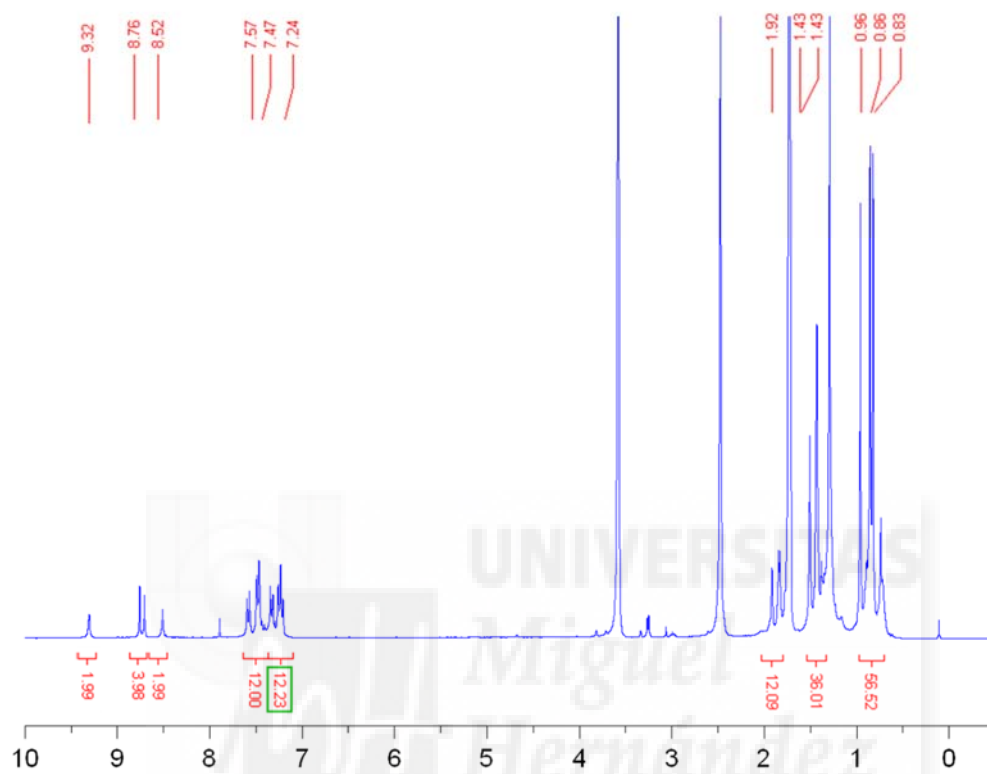


Fig. S2 MS of ZnPc 5

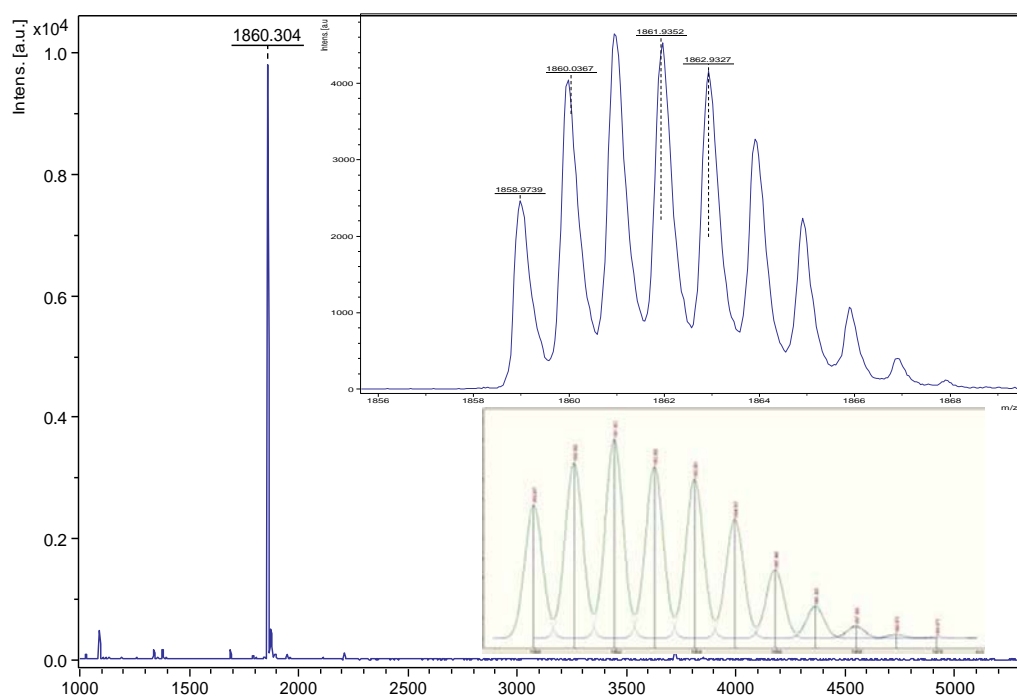
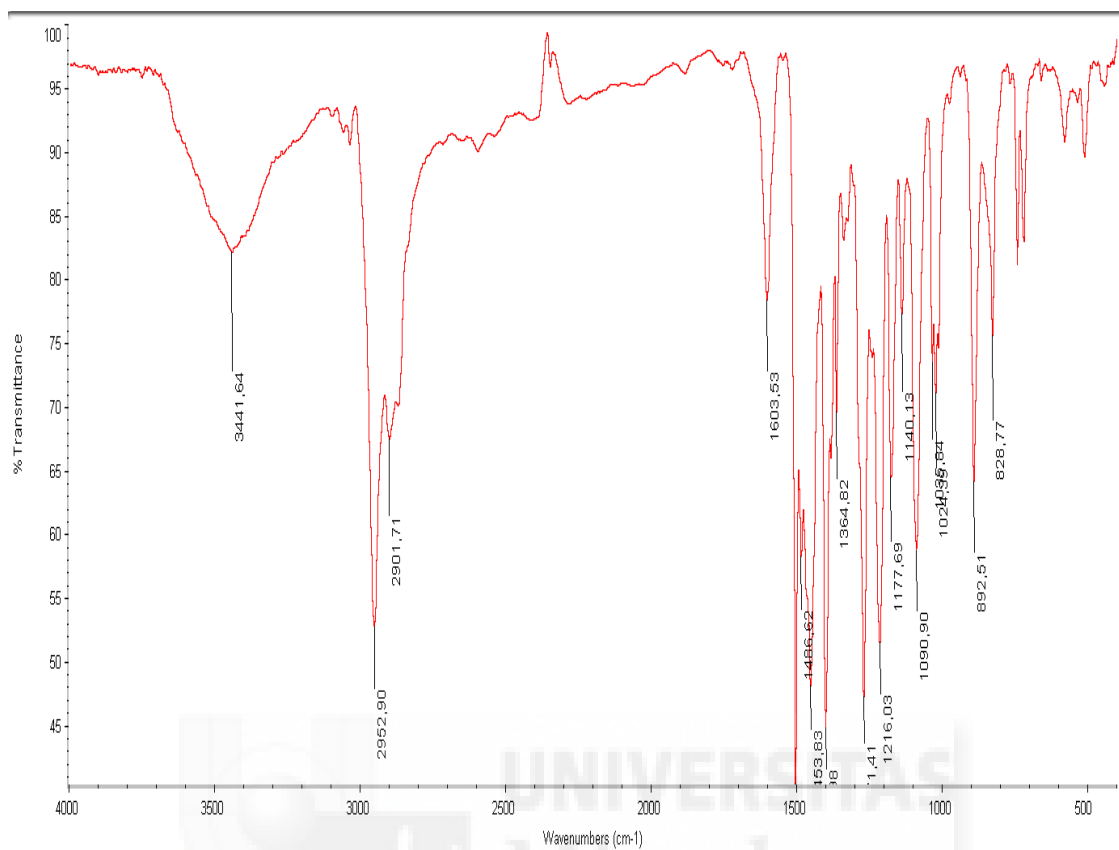


Fig. S3 IR spectrum (KBr) of ZnPc 5



2,3,9,10,16,17-hexakis-*p*-(*tert*-octyl)phenoxy-22,23-diamino-phthalocyaninate zinc (II) (ZnPc 4)

Fig. S4 ^1H NMR (THF- d_8) of **ZnPc 4**

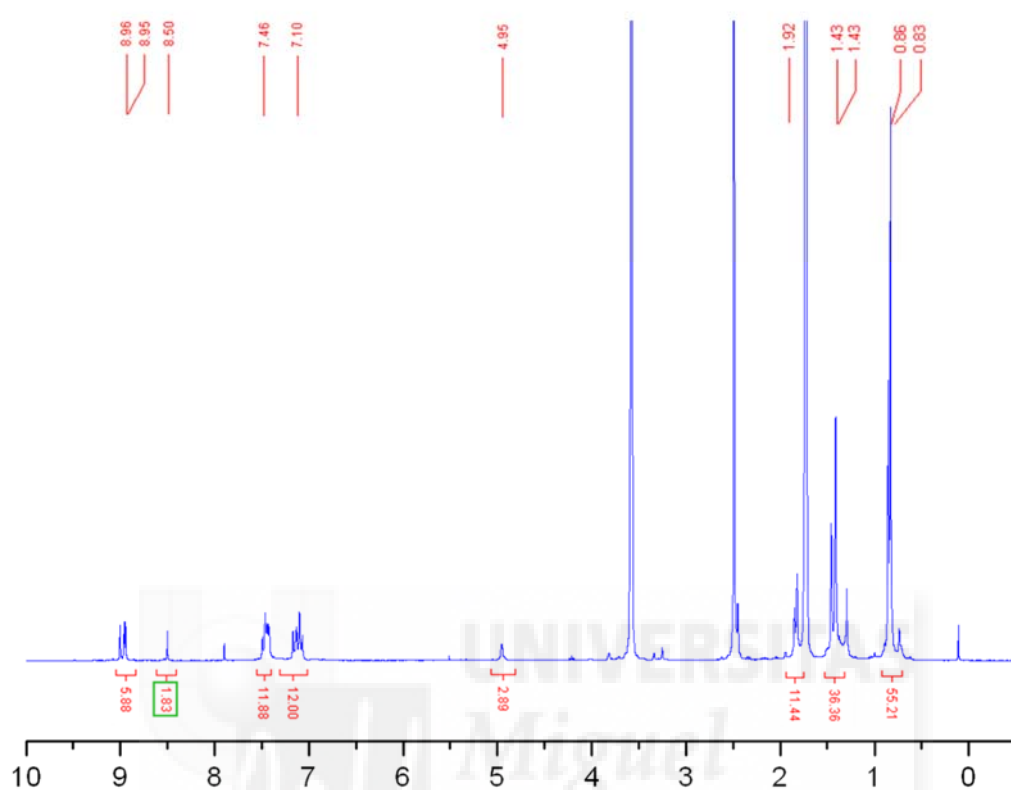


Fig. S5 MS of **ZnPc 4**

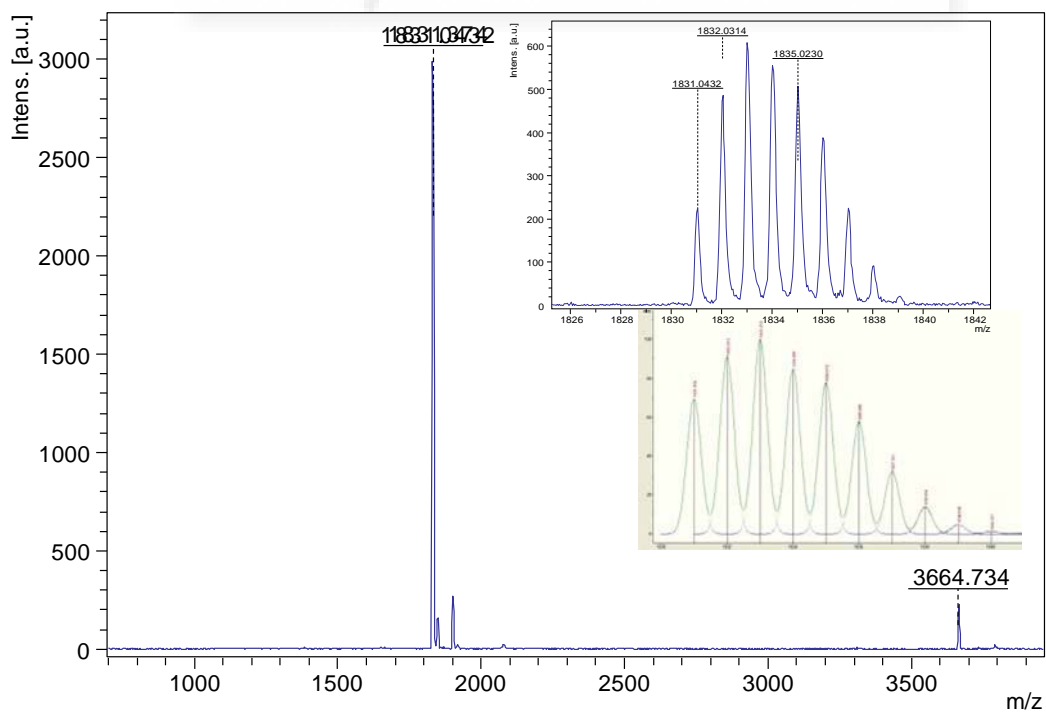
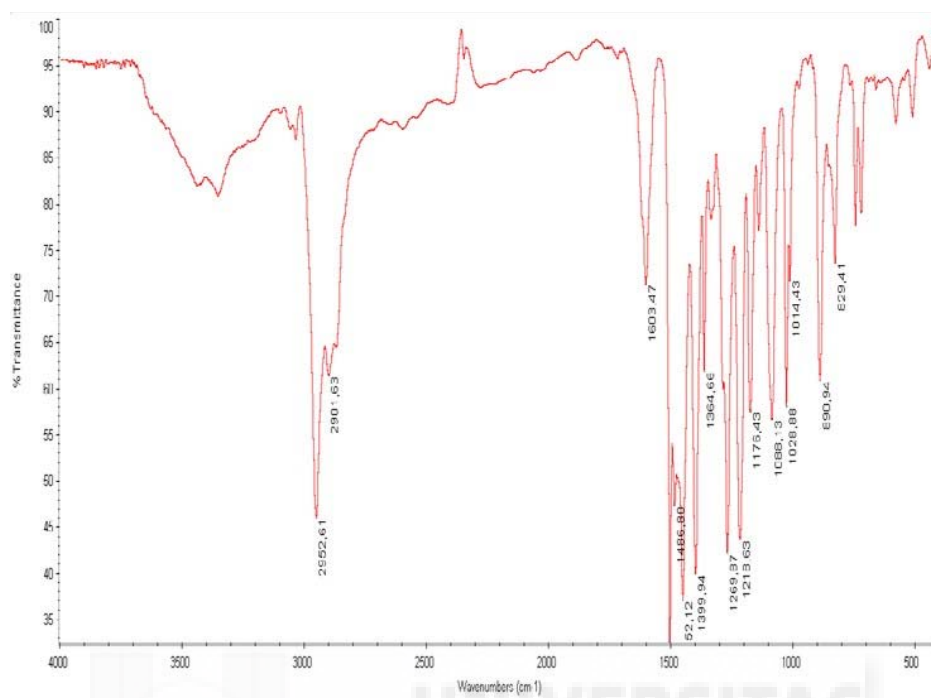


Fig. S6 IR spectrum (KBr) of **ZnPc 4**

UNIVERSITAS
Miguel
Hernández

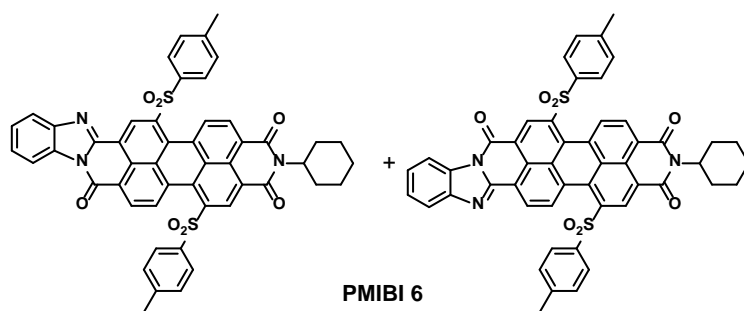


Fig. S7 ^1H NMR (CDCl_3) of 1,7-(TolSO₂)-PMABI 6

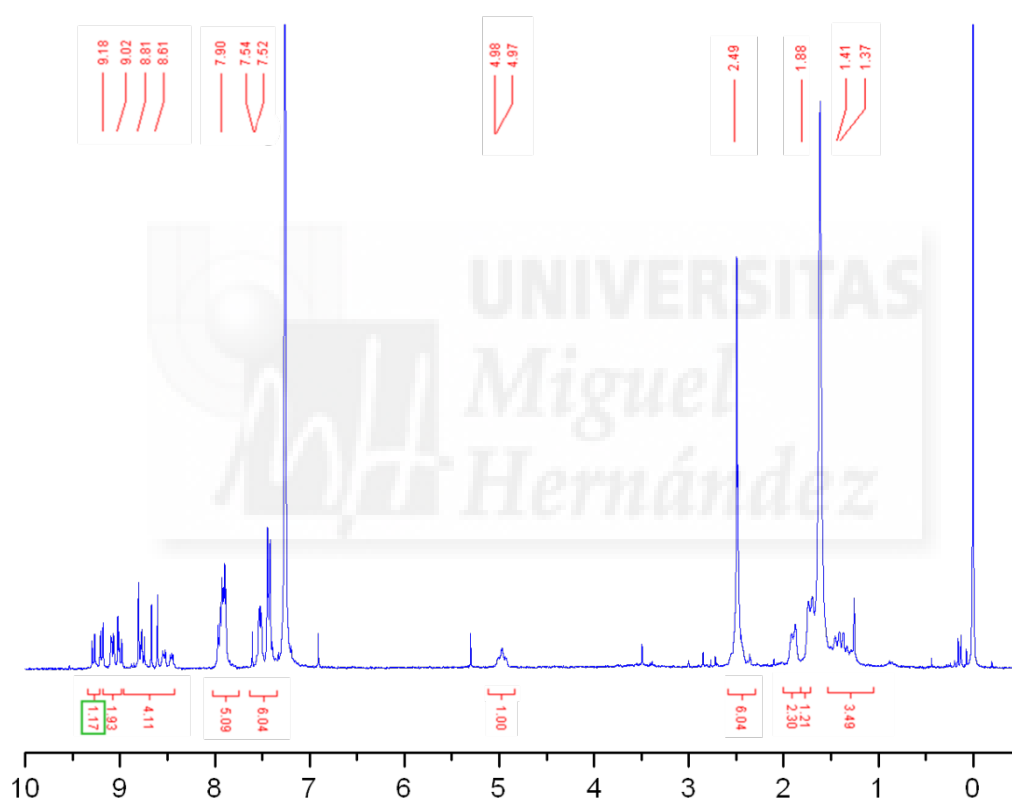


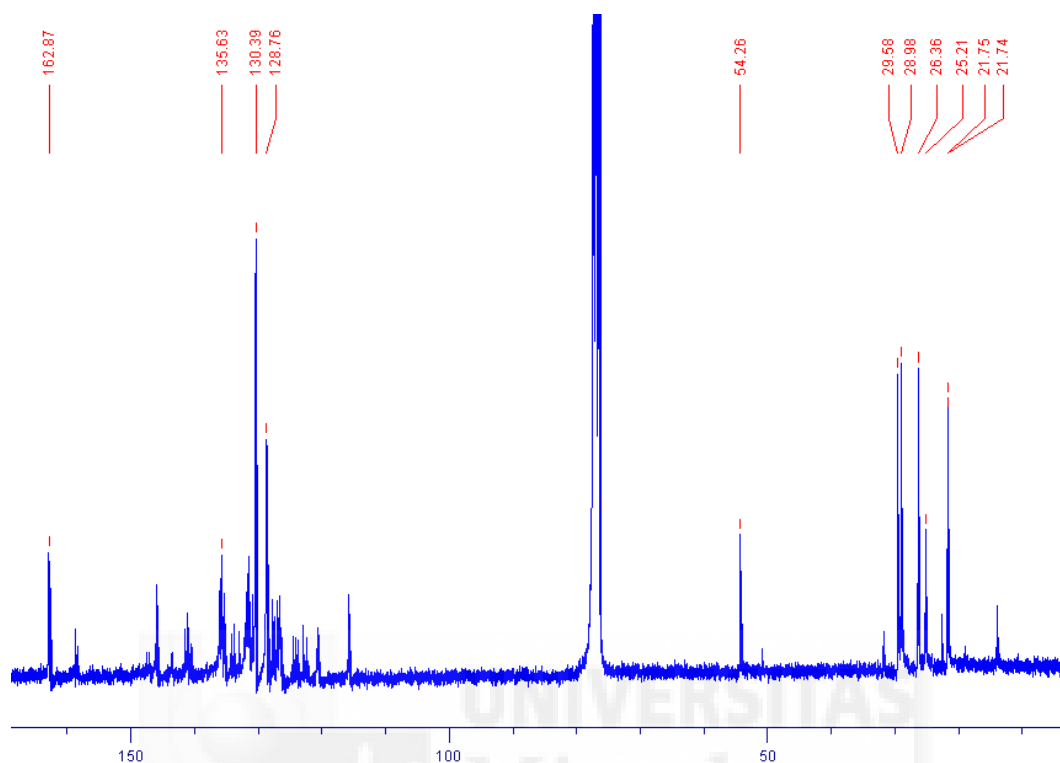
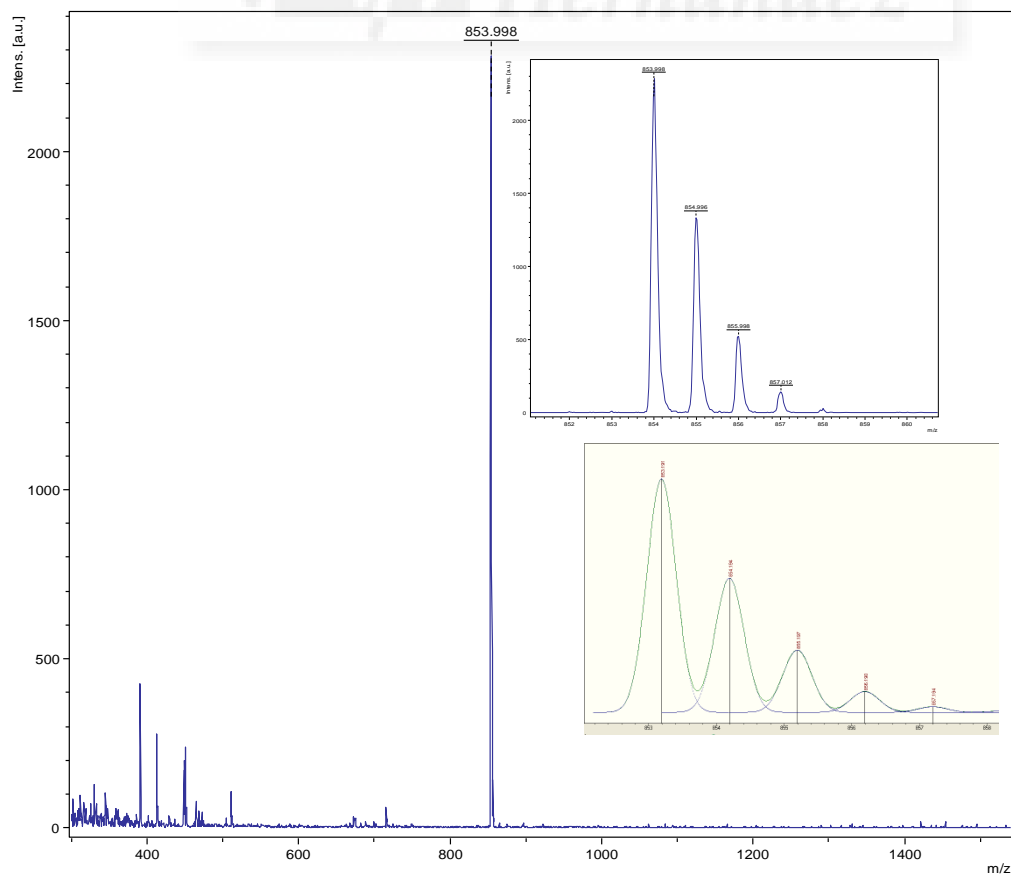
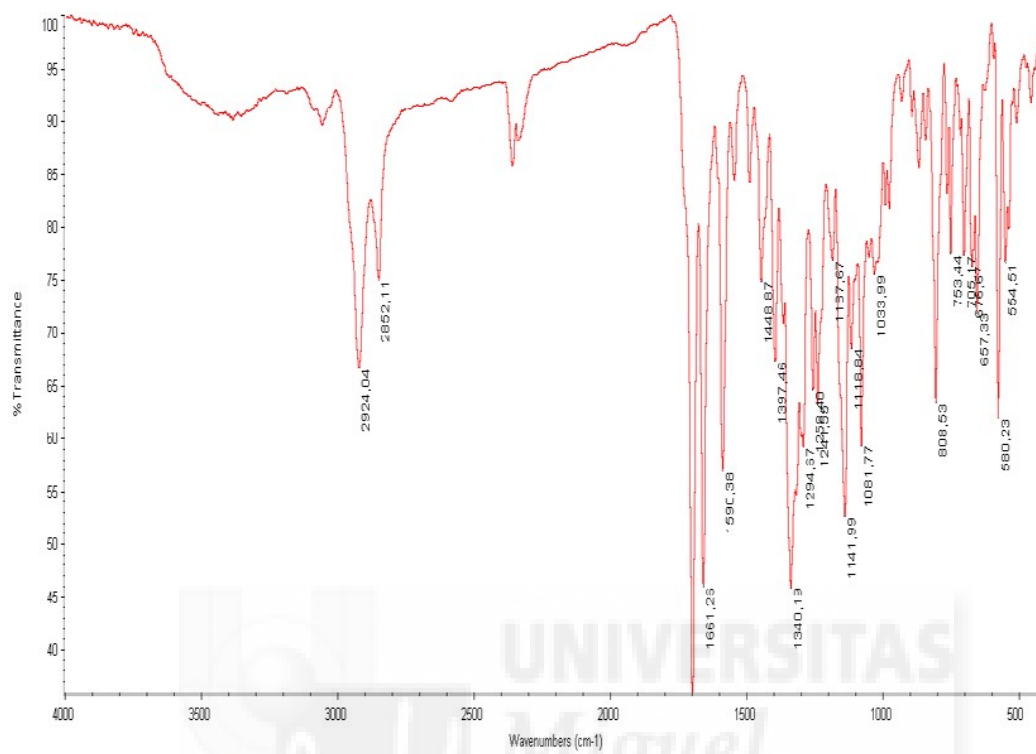
Fig. S8 ^{13}C NMR (CDCl_3) of 1,7-(TolSO₂)-PMABI6**Fig. S9** MS of 1,7-(TolSO₂)-PMABI6

Fig. S10 IR spectrum (KBr) of 1,7-(TolSO₂)-PMABI6

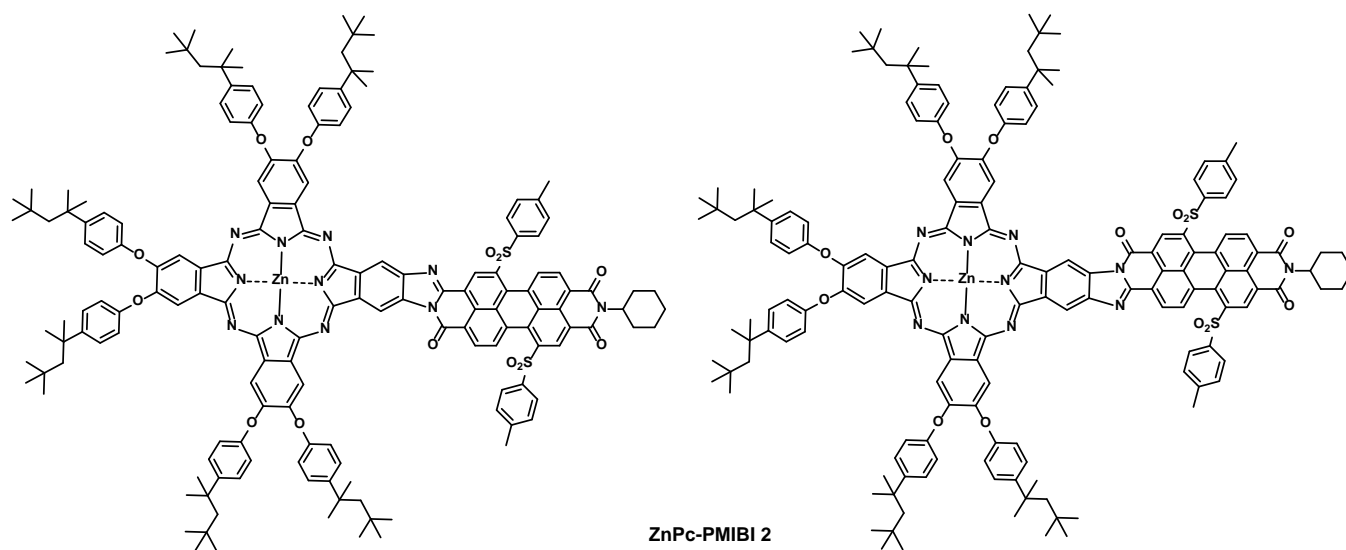
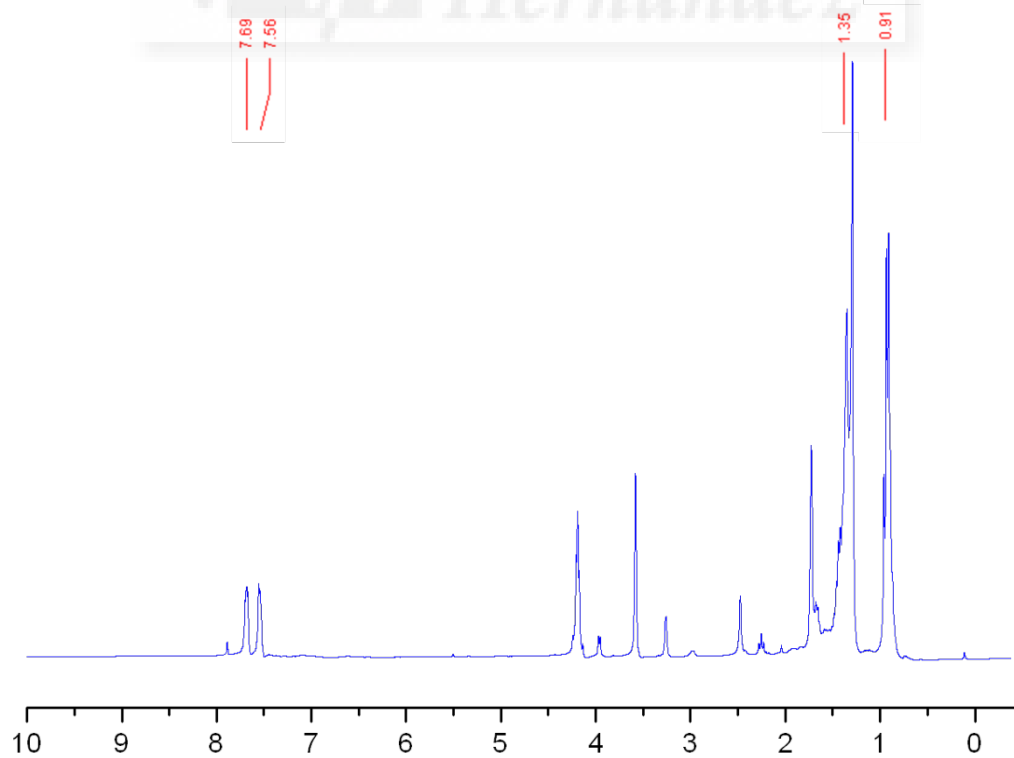
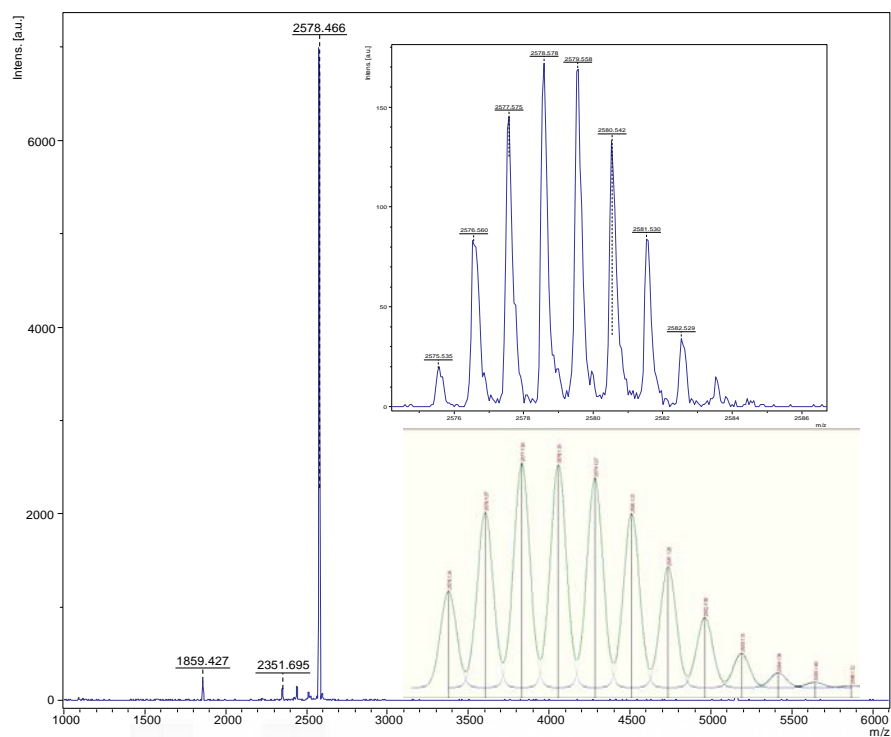
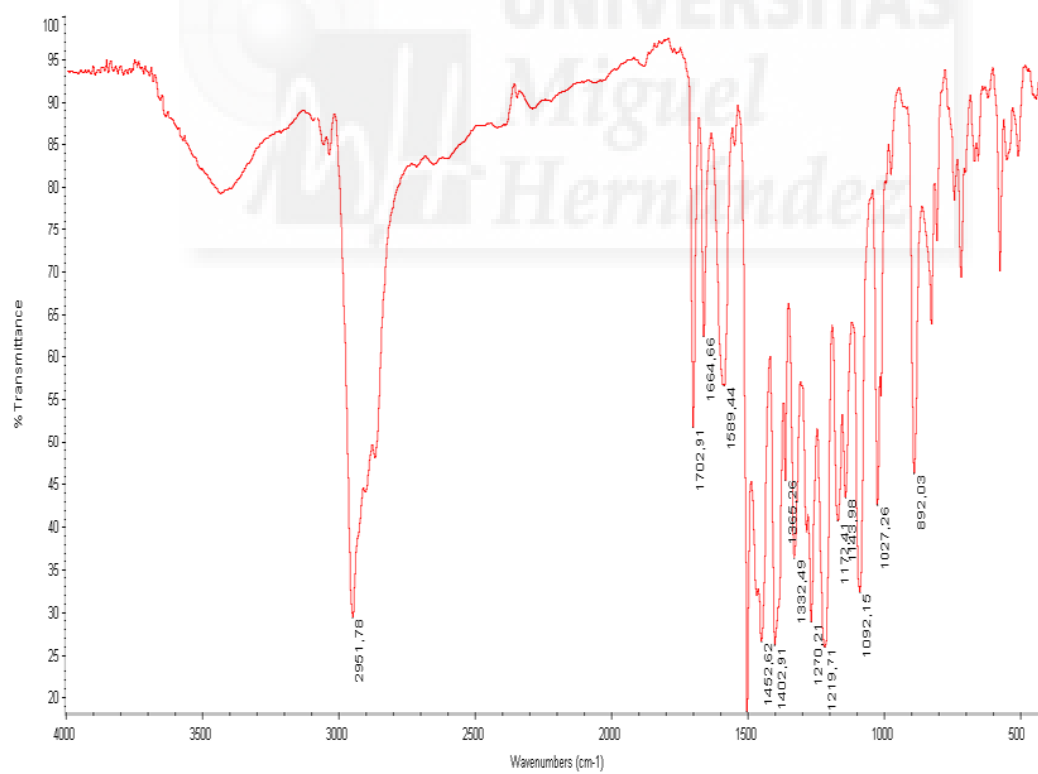
Dyad ZnPc-PMIBI 2**Fig. S11** ^1H NMR (THF-*d*8) of Dyad ZnPc-PMIBI 2**Parameters:** Quantity: 1.5 mg, Ns= 3024 scans, D1= 3 seg and RGA= 1024

Fig. S12 MS of Dyad ZnPc-PMIBI 2**Fig. S13 IR spectrum (KBr) of Dyad ZnPc-PMIBI 2**

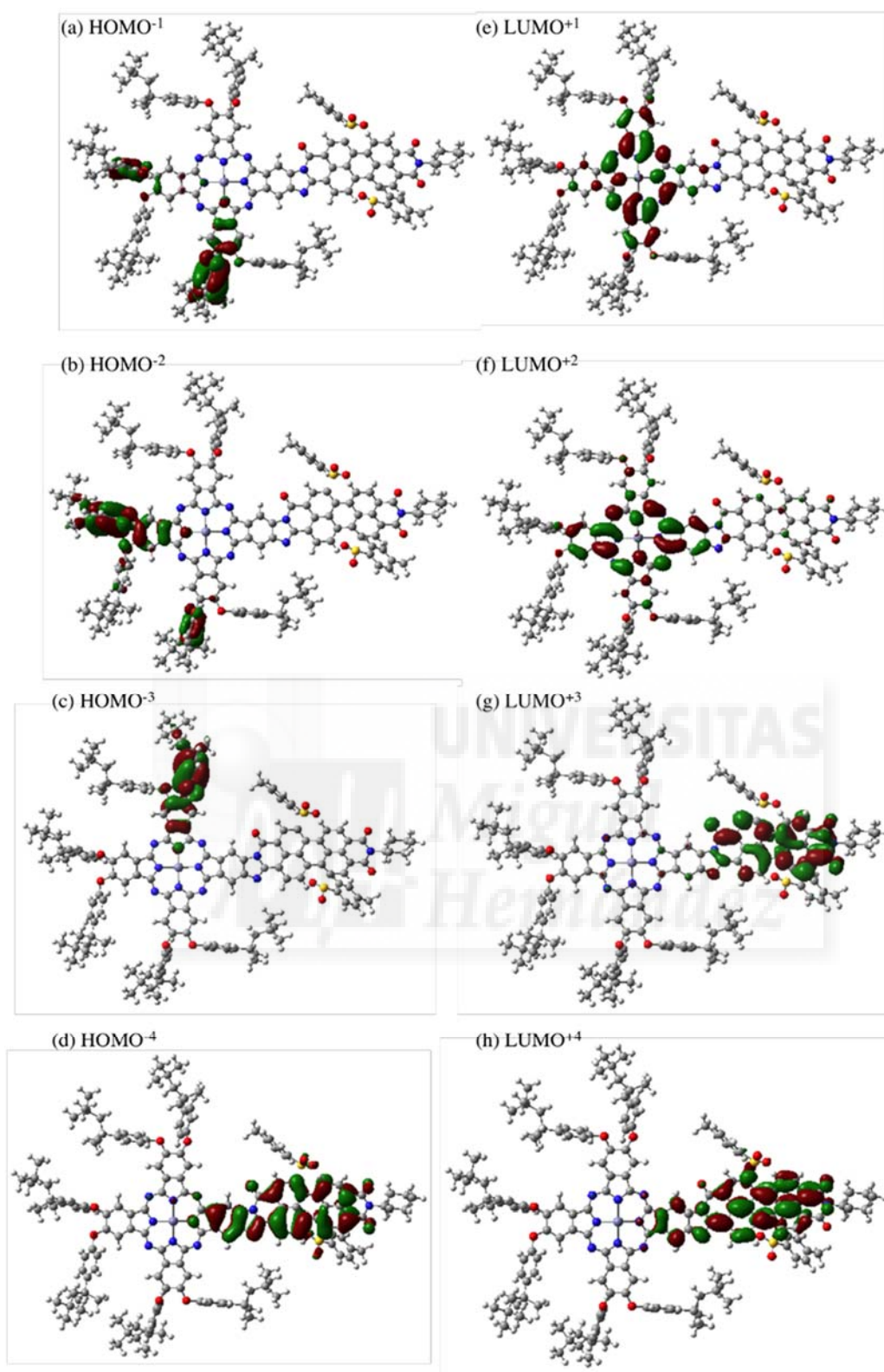


Fig. S14 Optimized structure with (a-d) HOMO⁻¹ ~ HOMO⁻⁴ and (e-h) LUMO⁺¹ ~ LUMO⁺⁴ of ZnPc-PMIBI **2** calculated by DFT at the B3LYP/6-31G(d) level of theory.

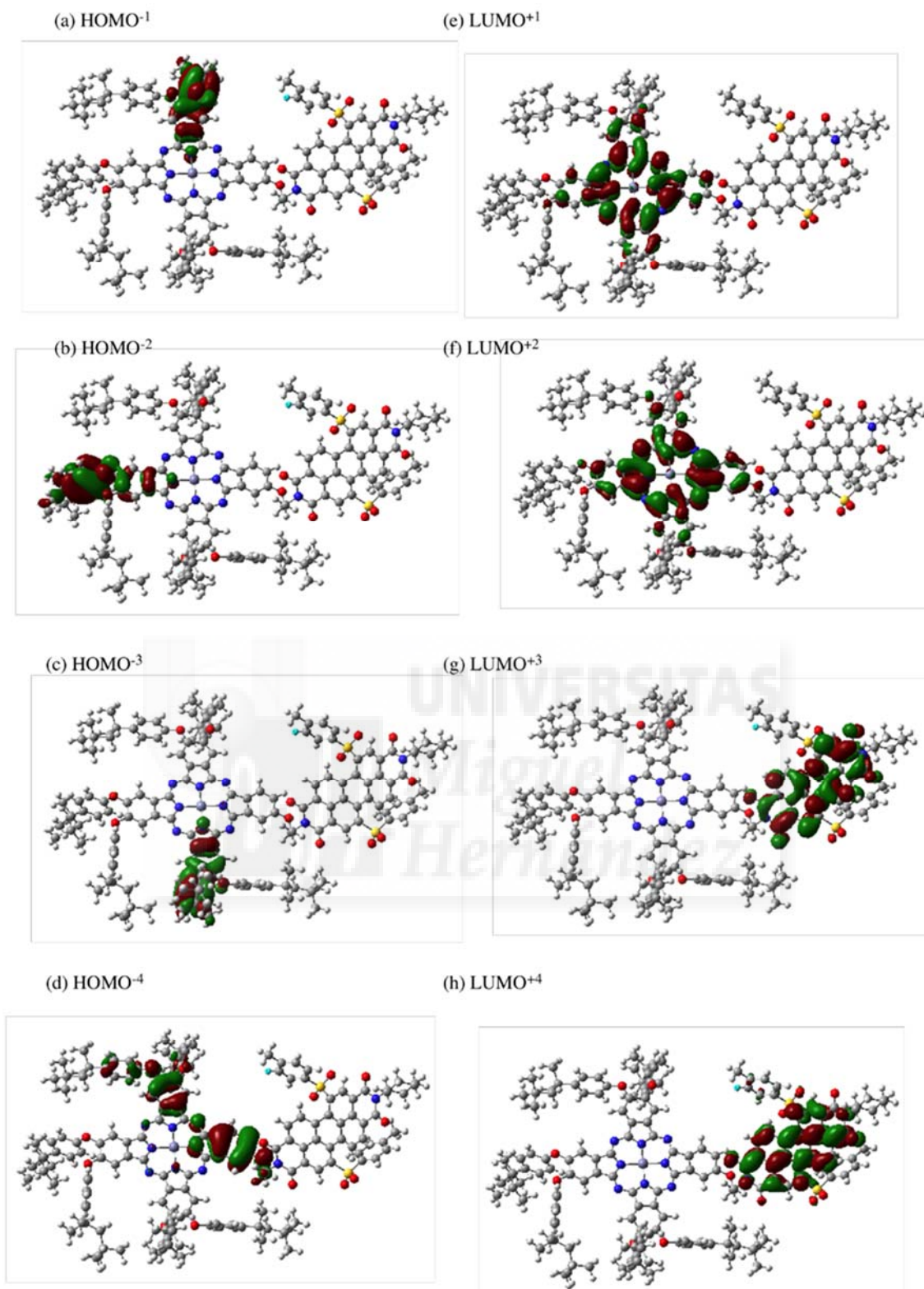


Fig. S15 Optimized structure with (a-d) HOMO⁻¹ ~ HOMO⁻⁴ and (e-h) LUMO⁺¹ ~ LUMO⁺⁴ of ZnPc-PDI **1** calculated by DFT at the B3LYP/6-31G(d) level of theory.

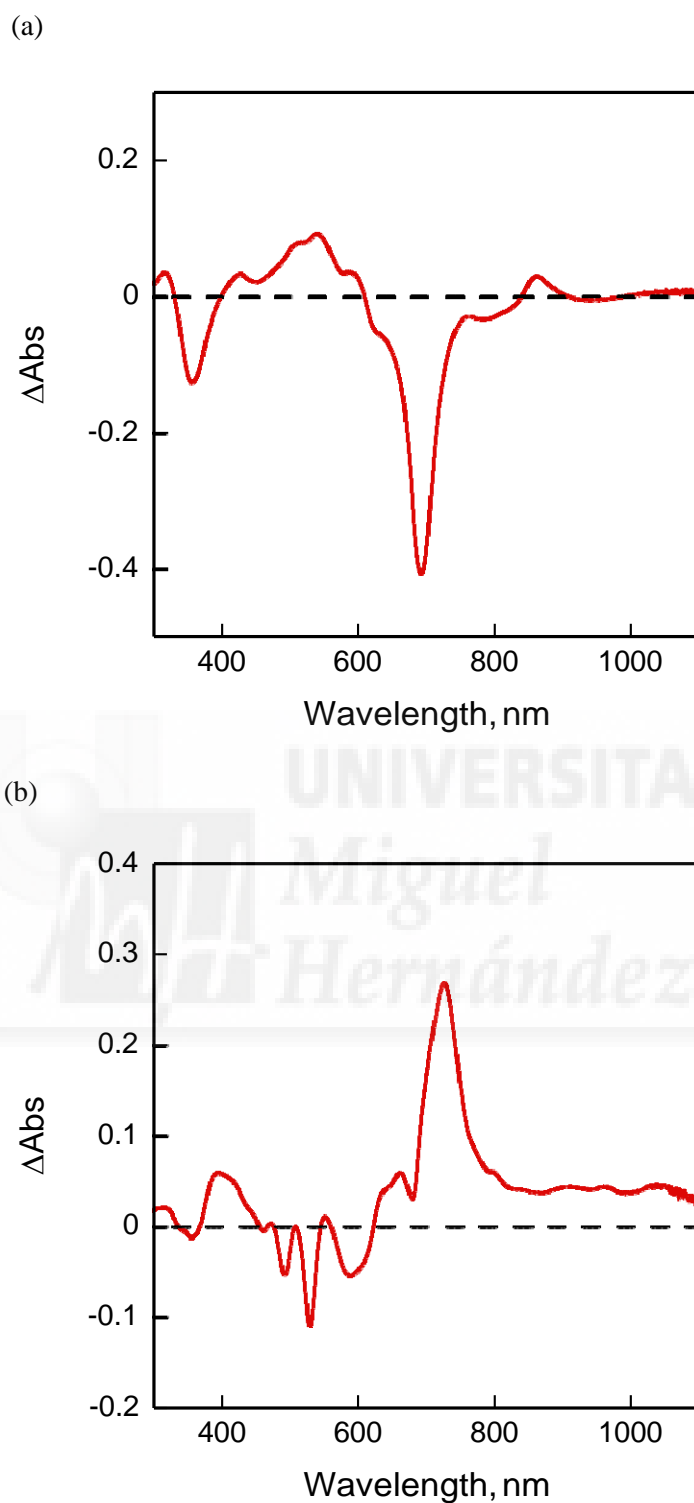


Fig. S16 Difference absorption spectra before and after electrolysis at an applied potential of (a) +0.70 V vs. SCE for the oxidation and (b) -0.45 V vs. SCE for the reduction of **ZnPc-PDI 2** in deaerated PhCN containing Bu₄ClO₄ (0.20 M).

Table S1 Report of the optimized geometry of ZnPc-PDI **1** calculated by DFT at the B3LYP/6-31G(d) level of theory

- See please <http://www.rsc.org/suppdata/sc/c4/c4sc01579g/c4sc01579g1.pdf>

Table S2 Report of the optimized geometry of ZnPc-PDI **2** calculated by DFT at the B3LYP/6-31G(d) level of theory

- See please <http://www.rsc.org/suppdata/sc/c4/c4sc01579g/c4sc01579g1.pdf>

Table S3 Results of TD-DFT calculation of dyad **2** to estimate the absorption maxima and absorption strength calculated by TD-B3LYP/6-31G(d)//B3LYP/6-31G(d)

338: LUMO, 337: HOMO

Excited State 1: Singlet-A 0.8628 eV 1437.06 nm f=0.2392
<S**2>=0.000 337 -> 338 0.70733 (Charge-transfer ZnP-->PDI)

Excited State 2: Singlet-A 1.9149 eV 647.46 nm f=1.2651
<S**2>=0.000 333 -> 338 0.45258
335 -> 338 -0.14354
337 -> 339 0.50892 (Transition ZnP-->ZnP)

Excited State 3: Singlet-A 1.9475 eV 636.62 nm f=0.0030
<S**2>=0.000 334 -> 338 0.12334
335 -> 338 -0.16799
336 -> 338 0.66965

Excited State 4: Singlet-A 1.9816 eV 625.68 nm f=0.0423
<S**2>=0.000 333 -> 338 0.10403
334 -> 338 0.24608
335 -> 338 0.61680 (Charge-transfer ZnP-->PDI)
337 -> 340 0.17840

This state for optimization and/or second-order correction.

Copying the excited state density for this state as the 1-particle RhoCI density.

Excited State 5: Singlet-A 2.0144 eV 615.50 nm f=0.2328 <S**2>=0.000 A
334 -> 338 0.29237
334 -> 339 -0.10084
335 -> 338 -0.24309
336 -> 338 -0.18306
337 -> 340 0.54342 (Transition ZnP-->ZnP)

Excited State 6: Singlet-A 2.0531 eV 603.88 nm f=0.1353 <S**2>=0.000 B
334 -> 338 0.57842 (Charge-transfer ZnP-->PDI)
337 -> 340 -0.36505

Excited State 7: Singlet-A 2.0980 eV 590.95 nm f=0.0321 <S**2>=0.000 C
331 -> 338 0.13133
333 -> 338 0.50179 PDI-->PDI
337 -> 339 -0.44968

Excited State 8: Singlet-A 2.3172 eV 535.06 nm f=0.0058
<S**2>=0.000 331 -> 338 -0.11769
337 -> 341 0.68851

Excited State 9: Singlet-A 2.4986 eV 496.22 nm f=0.0273 <S**2>=0.000 D
329 -> 338 0.10164
331 -> 338 0.32045
332 -> 338 0.60189

Excited State 10: Singlet-A 2.5053 eV 494.89 nm f=0.0636
<S**2>=0.000 328 -> 338 0.12276
329 -> 338 0.12757
331 -> 338 0.54538
332 -> 338 -0.35769
333 -> 338 -0.11137

337 -> 341 0.10130

Excited State 11: Singlet-A 2.5299 eV 490.08 nm f=0.0178
 <S**2>=0.000 337 -> 342 0.69553

Excited State 12: Singlet-A 2.6476 eV 468.29 nm f=0.0410
 <S**2>=0.000 328 -> 338 0.29044
 329 -> 338 0.43410
 330 -> 338 0.43332
 331 -> 338 -0.13117

Excited State 13: Singlet-A 2.7139 eV 456.84 nm f=0.0038 <S**2>=0.000
 328 -> 338 -0.17174
 329 -> 338 -0.37184
 330 -> 338 0.54518
 331 -> 338 0.16744

Excited State 14: Singlet-A 2.7620 eV 448.89 nm f=0.0018 <S**2>=0.000
 335 -> 340 -0.42699
 336 -> 340 0.53656

Excited State 15: Singlet-A 2.7821 eV 445.65 nm f=0.0005 <S**2>=0.000
 328 -> 338 0.42645
 329 -> 338 -0.24999
 334 -> 339 0.18033
 335 -> 339 -0.24634
 335 -> 340 0.18401
 336 -> 339 -0.32371

Excited State 16: Singlet-A 2.7907 eV 444.28 nm f=0.0067 <S**2>=0.000
 328 -> 338 0.41323
 329 -> 338 -0.25581
 334 -> 339 -0.21980
 335 -> 339 0.20540
 336 -> 339 0.36852
 336 -> 340 -0.10659

Excited State 17: Singlet-A 2.8024 eV 442.43 nm f=0.0041 <S**2>=0.000
 334 -> 340 0.16852
 335 -> 340 0.47915
 336 -> 339 0.18335
 336 -> 340 0.42013

Excited State 18: Singlet-A 2.8712 eV 431.82 nm f=0.0199 <S**2>=0.000
 327 -> 338 0.40834
 335 -> 339 -0.38989
 336 -> 339 0.37781

Excited State 19: Singlet-A 2.8785 eV 430.72 nm f=0.0001 <S**2>=0.000
 327 -> 338 0.50256
 334 -> 339 0.14923
 335 -> 339 0.43157
 336 -> 339 -0.12040

Excited State 20: Singlet-A 2.9203 eV 424.56 nm f=0.1821 <S**2>=0.000
 327 -> 338 -0.20353
 333 -> 339 -0.30935
 334 -> 339 0.44408
 334 -> 340 -0.25036
 335 -> 339 0.18319
 336 -> 339 0.17871

Excited State 21: Singlet-A 2.9392 eV 421.82 nm f=0.0367 <S**2>=0.000
 326 -> 338 0.63413
 334 -> 339 0.11942
 334 -> 340 0.22999

Excited State 22: Singlet-A 2.9416 eV 421.48 nm f=0.1872 <S**2>=0.000
 326 -> 338 -0.29203
 327 -> 338 -0.11165
 333 -> 340 -0.14303
 334 -> 339 0.24298
 334 -> 340 0.50382
 335 -> 340 -0.13253
 336 -> 339 0.10983

Excited State 23: Singlet-A 3.0057 eV 412.50 nm f=0.0846 <S**2>=0.000
 333 -> 339 0.56260
 333 -> 340 -0.16569
 334 -> 339 0.23572
 334 -> 340 -0.21251

Excited State 24: Singlet-A 3.0238 eV 410.03 nm f=0.0012 <S**2>=0.000
 332 -> 339 -0.28145
 332 -> 340 0.63757

Excited State 25: Singlet-A 3.0484 eV 406.71 nm f=0.0005 <S**2>=0.000
 322 -> 338 0.68549
 322 -> 341 0.11445

Excited State 26: Singlet-A 3.0501 eV 406.49 nm f=0.0073 <S**2>=0.000
 332 -> 339 0.59648
 332 -> 340 0.26899
 332 -> 341 -0.10926
 333 -> 340 0.17118

Excited State 27: Singlet-A 3.0549 eV 405.86 nm f=0.0113 <S**2>=0.000
 332 -> 339 -0.12393
 333 -> 340 0.14000
 337 -> 343 0.65337

Excited State 28: Singlet-A 3.0609 eV 405.05 nm f=0.1781 <S**2>=0.000
 332 -> 339 -0.12296
 333 -> 339 0.15963
 333 -> 340 0.60348
 334 -> 339 0.14033
 337 -> 343 -0.16446

Excited State 29: Singlet-A 3.1382 eV 395.08 nm f=0.0030 <S**2>=0.000
 321 -> 338 0.12070
 337 -> 343 -0.12236
 337 -> 344 0.67251

Excited State 30: Singlet-A 3.2070 eV 386.61 nm f=0.0013 <S**2>=0.000
 317 -> 338 -0.25542
 321 -> 338 0.30527
 325 -> 338 0.50453
 333 -> 341 0.16825
 337 -> 344 -0.11623

SavETr: write IOETrn= 770 NScale= 10 NData= 16 NLR=1 LETran= 550.

1.8. Discusión y Conclusiones.

En este capítulo se han sintetizado dos díadas dador-aceptor ZnPc-PDI 1 y ZnPc-PMIBI 1 y se han investigado sus propiedades fotofísicas, intentando comprender los procesos que se dan en este tipo de sistemas. Los aspectos en los que hemos enfocado este trabajo son:

- La obtención de díadas ftalocianina-perilendiimida que presenten energías de estados de separación de cargas menores de 1 eV.
- El control de la agregación en disolución mediante la introducción de grupos voluminosos.
- La modulación de las propiedades dadoras yceptoras de las subunidades del sistema.
- La influencia del tipo de unión entre las subunidades dadora y aceptora.

Mediante medidas de espectroscopía de absorción (**Figura 1.32**), se aprecia que la introducción de estos grupos disminuye la agregación en la díada ZnPc-PDI 1, obteniendo un espectro de absorción para el compuesto donde no se aprecia agregación e incluso con un coeficiente de extinción molar mayor que la Pc de referencia. Esto se debe a la agregación de la Pc por la presencia de un grupo amino.

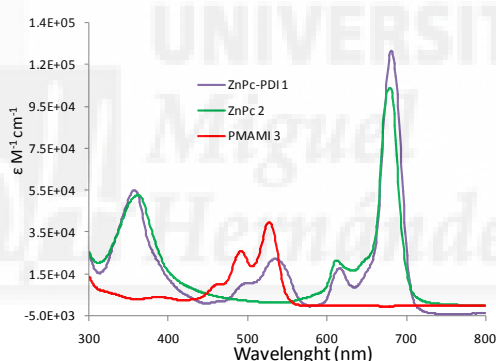


Figura 1.32. Espectro de UV-Vis.

Al estudiar tanto los espectros de absorción como los voltamogramas hemos observado que los espectros de la díada ZnPc-PDI 1 eran combinación lineal de los espectros de ambas subunidades. Se puede llegar a la conclusión de que no se produce una interacción entre ambas subunidades en el estado fundamental, como era de esperar debido a la naturaleza alifática del conector.

La voltametría cíclica del sistema ZnPc-PDI 1 nos permitió estimar la energía del estado de separación de cargas ZnPc^{•+}-PDI^{•-} en 0.95 eV. Este valor es menor que el estado triplete de la ZnPc (1.18 eV) y del estado triplete del PDI (1.07eV) (**Figura 1.33**). Este dato nos permite esperar que el tiempo de vida del estado de separación de cargas será elevado.

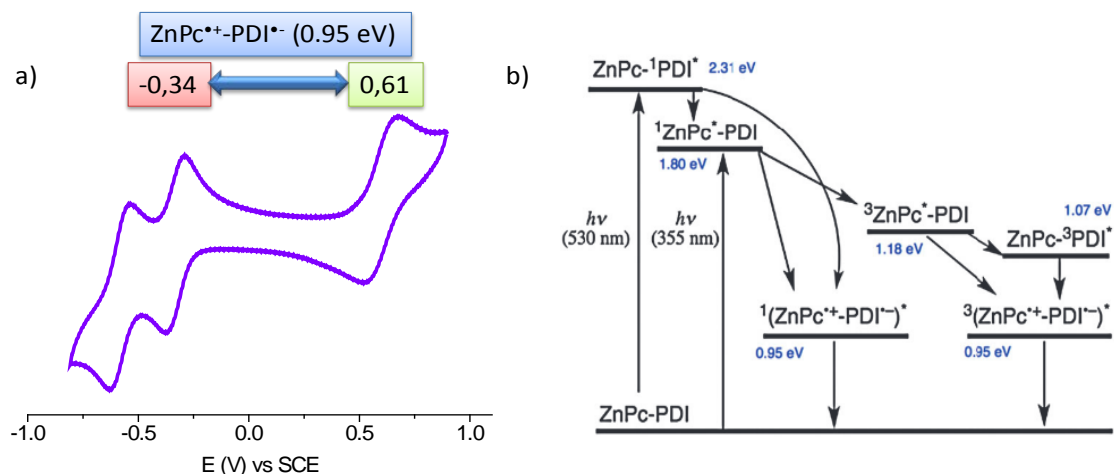


Figura 1.33. a) Voltamograma y b) Diagrama de energía de la dinámica fotofísica del sistema dador aceptor ZnPc-PDI 1.

El estudio de fotólisis por destello láser de femtosegundos en benzonitrilodesgasificado mostró la aparición de un estado de separación de cargas $\text{ZnPc}^{*+}\text{-PDI}^{*-}$ con un tiempo de vida de 72 μs , sin necesidad de adicionar sales de magnesio. Esta díada ZnPc-PDI es la primera de nuestro grupo que posee un estado de separación de cargas con un tiempo de vida tan elevado.

Para sintetizar el sistema ZnPc-PMIBI 4 conjugado se hizo necesaria la obtención de un grupo *o*-diamino en las posiciones periféricas de la ZnPc. Esta es la primera vez que se describe una ftalocianina de este tipo en la bibliografía, con un rendimiento global del 15% (**Figura 1.34**). Parece un pobre rendimiento pero el primer paso de síntesis consiste en una ciclotetramerización estadística donde los rendimientos son malos, no superando el 25%. Su síntesis y purificación fue muy delicada ya que el compuesto es inestable al aire y a la luz.

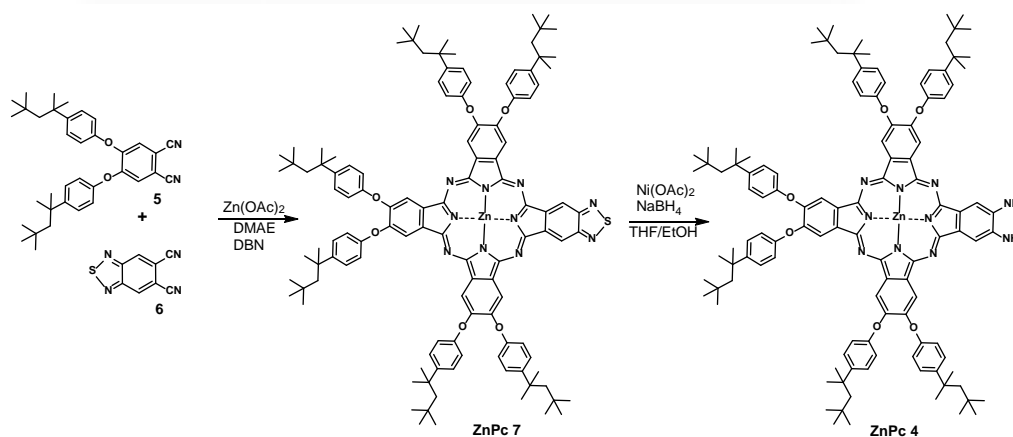


Figura 1.34. Esquema de síntesis de la diamino ZnPc 4.

Si se estudia el espectro de absorción de la díada ZnPc-PMIBI 1 comparado con el de sus precursores, se aprecia que la incorporación de grupos voluminosos evita la agregación del compuesto en disolución. Además se observan dos diferencias muy significativas. La primera aparece en la zona de absorción del PMIBI ya que se aprecia un desplazamiento batocrómico de las señales si las comparamos con el PMAMI de partida. La segunda se origina en la región de 750-900 nm donde la díada presenta absorción. Ambos fenómenos se pueden justificar por una posible transferencia electrónica entre ambas subunidades en el estado fundamental (**Figura 1.35**).

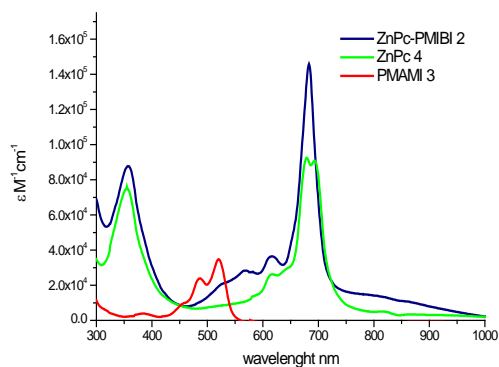


Figura 1.35. Espectro de UV-Vis.

El voltamograma de esta díada nos permitió calcular la energía del estado de separación de cargas $\text{ZnPc}^{2+}\text{-PMIBI}^{-}$ en 0.85 eV (**Figura 36**). El valor es menor que el nivel del anterior sistema ZnPc-PDI 1. Este factor, unido al incremento de la movilidad electrónica gracias a la conjugación entre ambas subunidades, nos debe permitir obtener un tiempo de vida elevado sin que se produzca una transferencia electrónica de vuelta al estado triplete.

Mediante medidas de fotólisis por destello láser de femtosegundos en benzonitrilodesgasificado, se detectó la formación del estado de separación de cargas a través del estado triplete de la $\text{ZnPc}^3\text{ZnPc}^*\text{-PMIBI}$, con un tiempo de vida de 260 μs (**Figura 1.36**). Es el mayor para un sistema ZnPc-Perileno unido covalentemente descrito en la bibliografía.

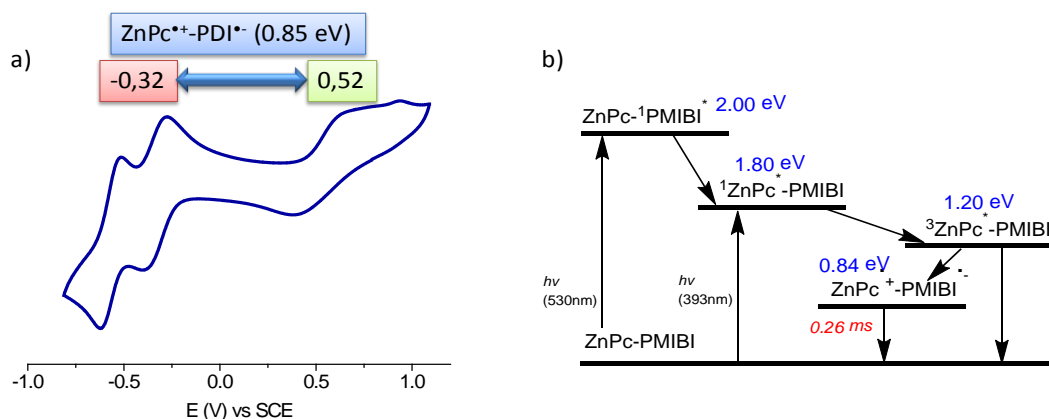


Figura 36. a) Voltamograma y b) Diagrama de energía de la separación de carga fotoinducida del sistema dador aceptor ZnPc-PMIBI.

Como conclusión final de este capítulo, podemos afirmar que el diseño realizado en base a la introducción de sustituyentes dadores/aceptores sobre la ZnPc y el PDI, la utilización de los estudios de voltametría cíclica y la variación de la naturaleza de conector nos ha permitido cumplir nuestro objetivo fundamental: sintetizar unas díadas con un estado de separación de carga de vida larga.

1.9. Bibliografía.

1. A. Braun, B. Tcherniac, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **1907**, *40*, 2709-2714.
2. H. de Diesbach, E. von der Weid, *Helv. Chim. Acta*, **1927**, *10*, 886-888.
3. E. Ortí, J. L. Brédas, *J. Chem. Phys.*, **1988**, *89*, 1009-1116.
4. *The Phthalocyanines* (Eds.: F. H. Moser, A. L. Thomas), C. R. C. Press, Boca Ratón, Florida, **1983**, vols. 1, 2.
5. B. D. Berezin, *Coordination Compounds of Porphyrins and Phthalocyanines*, John Wiley & Sons: New York **1981**.
6. E. Ortí, J. L. Brédas, C. Clarisse, *J. Chem. Phys.*, **1990**, *92*, 1228-1235.
7. V. N. Nemykin, E. A. Lukyanets, *Arkivoc*, **2010**, *24*, 136-208.
8. H. Tomoda, S. Saito, S. Ogawa, S. Shiraishi, *Chem. Lett.*, **1980**, 1277-1280.
9. M. Sommerauer, C. Rager, M. Hanack, *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, *118*, 10085-10093.
10. a) G. de la Torre, G. Bottari, M. Sekita, A. Hausmann, D. M. Guldi, T. Torres, *Chem. Soc. Rev.*, **2013**, *42*, 8049-8105. b) V. N. Nemykin, S. V. Dudkin, F. Dumoulin, C. Hirel, A. G. Gürek, V. Ahsen, *Arkivoc*, **2014**, (*i*), 142-204. c) M.-E. Ragoussi, T. Torres, *Chem. Asian J.*, **2014**, *10*, 2676-2707.
11. Y. Zorlu, F. Dumoulin, D. Bouchu, V. Ahsen, D. Lafont, *Tetrahedron Lett.*, **2010**, *51*, 6615-6618.
12. a) C. C. Leznoff, T. W. Hall, *Tetrahedron Lett.*, **1982**, *23*, 3023-3160. b) S. S Erdem, I. V. Nesterova, S. A. Soper, R. P. Hammer, *J. Org. Chem.*, **2009**, *74*, 2977-2980.
13. a) N. Kobayashi, R. Kondo, S. I. Nakajima, T. Osa, *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, *112*, 9640-9641. b) C. G. Claessens, D. G. Rodríguez, T. Torres, *Chem. Rev.*, **2002**, *102*, 835-853. c) M. Geyer, F. Plenzig, J. Rauschnabel, M. Hanack, B. Del Rey, A. Sastre-Santos, T. Torres, *Synthesis*, **1996**, 1139-1151.
14. a) J. G. Young, W. Onyebuagu, *J. Org. Chem.*, **1990**, *55*, 2155-2159. b) M. M. El-Nahass, T. E. Youssef, *J. Lumin.*, **2011**, *131*, 1414-1419.
15. K. J. M. Nolan, M. Hu, C. C. Leznoff, *Synlett.*, **1997**, 593-594.; N. Kobayashi, *Chem. Commun.*, **1998**, 487-488.
16. N. McKeown, *Science of Synthesis*, **2005**, *9*, 17. Thieme Chemistry, Rochdale, UK.

17. J. T. F. Lau, P.-C. Lo, Y.-M. Tsang, W.-P. Fong, D. K. P. Ng, *Chem. Commun.*, **2011**, 47, 9657-9659.
18. A. Rodríguez-Gómez, C. M. Sánchez-Hernandez, I. Fleitman-Levin, J. Arenas-Alatorre, J. C. Alonso-Huitrón, M. E. Sánchez-Vergara, *Materials*, **2014**, 7, 6585-6603.
19. B.-Y. Zheng, X.-J. Jiang, T. Lin, M.-R. Ke, J.-D. Huang, *Dyes Pigm.*, **2015**, 112, 311-316.
20. K.-C. Lin, T. Doane, L. Wang, P. Li, S. Pejic, M. E. Kenney, C. Burda, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **2014**, 126, 155-162.
21. a) M. J. Cook, J. McMurdo, D. A. Miles, R. H. Poynter, J. M. Simmons, S. D. Haslar, R. M. Richarson, K. Welford, *J. Mater. Chem.*, **1994**, 4, 1205-1213. b) D. Luque, A. de la Escosura, J. Snijder, M. Brasch, R. J. Burnley, M. S. T. Koay, J. L. Carrascosa, G. J. L. Wuite, W. H. Roos, A. J. R. Heck, J. J. L. M. Cornelissen, T. Torres, J. R. Castón, *Chem. Sci.*, **2014**, 5, 575-581.
22. a) T. Minami, K. Sasaki, K. Tsuda, *J. Appl. Phys.*, **1983**, 54, 2792-2794. b) R. Scholz, R. Lushtinetz, G. Seifert, T. Jägeler-Hoheisel, C. Körner, K. Leo, M. Rapacioli, *J. Phys. Condens. Matter.*, **2013**, 25, 473201-473223.
23. a) G. E. Collins, V.S. Williams, L.-K. Chau, K.W. Nebesny, C. Engly, P. A. Lee, T. Lowe, Q. Fernyo, N.R. Armstrong, *Synth. Met.*, **1993**, 54, 351-362. b) N. Padma, A. Joshi, A. Singh, S. K. Deshpande, D. K. Aswal, S. K. Gupta, J. V. Yakhmi, *Sens. Actuators, B*, **2009**, 143, 246-252.
24. a) M. J. Cook, *J. Mater. Chem.*, **1996**, 6, 677-689. b) B. Wang, X. Wang, Y. Wu, Z. Chen, C. He, *Sens. Lett.*, **2014**, 12, 1318-1324.
25. a) M. Hanack, M. Lang, *Adv. Mat.*, **1994**, 6, 819-833. b) J. Torrent-Burgués, P. Cea, I. Giner, E. Gaus, *Thin Solid Films*, **2014**, 556, 485-494.
26. a) I. Chambrier, M. J. Cook, D. A. Russell, *Synthesis*, **1995**, 1283-1287. b) S. Colonna, G. Mattioli, P. Alippi, A. A. Bonapasta, A. Cricenti, F. Filippone, P. Gori, A. M. Paoletti, G. Pennesi, F. Ronci, G. Zanotti, *J. Phys. Chem. C*, **2014**, 118, 5255-5267.
27. P. P. Edwards, J. M. Thomas, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2007**, 46, 5480-5486.
28. a) M. C. Daniel, D. Astruc, *Chem. Rev.*, **2004**, 104, 293-346. b) A. Maringa, P. Mashazi, T. Nyokong, *J. Colloid Interface Sci.*, **2015**, 440, 151-161.
29. Y. Song, R. W. Murray, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124, 7096-7102.; T. Nyokong, E. Antunes, *Coord. Chem. Rev.*, **2013**, 257, 2401-2418.
30. a) M. K. Casstevens, M. Samoc, J. Pflieger, P. N. Prasad, *J. Chem. Phys.*, **1990**, 92, 2019-2024. b) G. de la Torre, P. Vázquez, F. Agulló-López, T. Torres, *Chem. Rev.*, **2004**, 104, 3723-3750. c) A. Zawadzka, A. Karakas, P. Plóciennik, J. Szatkowski, Z. Lukasiak, A. Kapceoglu, Y. Ceylan, B. Sahraoui, *DyesPigm.*, **2015**, 112, 116-126.

31. a) J. Simon, C. Sirlin, *Pure Appl. Chem.*, **1999**, *71*, 2145-2151. b) T. V. Basova, R. G. Parkhomenko, I. K. Igumenov, A. Hassan, M. Durmus, A. G. Gürek, V. Ahsen, *Dyes Pigm.*, **2014**, *111*, 58-63.
32. a) M. L. Rodríguez-Mendez, J. Souto, J. A. de Saja, R. Aroca, *J. Mater. Chem.*, **1995**, *5*, 639-642. b) D. Arican, A. Erdogmus, A. Koca, *Thin Solid Films*, **2014**, *550*, 669-676.
33. a) J. A. de Saja, M. L. Rodríguez-Méndez, *Adv. Colloid Interface Sci.*, **2005**, *116*, 1-11. b) A. M. Paoletti, G. Pennesi, G. Rossi, A. Generosi, B. Paci, V. Rossi-Abertini, *Sensors*, **2009**, *9*, 5277-5297. c) N. Akkaya, A. T. Bilgiçli, A. Aytekin, M. N. Yarasir, M. Kandaz, *Polyhedron*, **2015**, *85*, 857-863.
34. a) H. Ali, J. E. van Lier, *Chem. Rev.*, **1999**, *99*, 2379-2450. b) N. Sekkat, H. Van Den Bergh, T. Nyokong, N. Lange, *Molecules*, **2012**, *17*, 98-144. c) R. Liang, L. Ma, L. Zhang, C. Li, W. Liu, M. Wei, D. Yan, D. G. Evans, X. Duan, *Chem. Commun.*, **2014**, *50*, 14983-14986.
35. C. C. B. Bufon, C. Vervacke, D. J. Thurmer, M. Fronk, G. Salvan, S. Lindner, M. Knupfer, D. R. T. Zahn, O. G. Schmidt, *J. Phys. Chem. C*, **2014**, *118*, 7272-7279.
36. a) V. M. Martínez-Díaz, G. de la Torre, T. Torres, *Chem. Commun.*, **2010**, *46*, 7090-7108. b) M. V. Martínez-Díaz, M. Ince, T. Torres, *Monatsh. Chem.*, **2011**, *142*, 699-707. c) A. A. Hendi, E. F. M. El-Zaidia, *Synth. Met.*, **2015**, *199*, 388-393.
37. a) G. de la Torre, C. G. Claessens, T. Torres, *Chem. Commun.*, **2007**, 2000-2015. b) F. Auras, Y. Lin, F. Löbermann, M. Döblinger, J. Schuster, L. M. Peter, D. Trauner, T. Bein, *Chem. Eur. J.*, **2014**, *20*, 14971-14975.
38. J. J. Cid, J. H. Yum, S. R. Jang, M. K. Nazeeruddin, E. Martínez-Ferrero, E. Palomares, J. Ko, M. Grätzel, T. Torres, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2007**, *46*, 8358-8362.
39. *Functional Dyes* (Ed. Sung-Hoon Kim), Elsevier, 2006, ISBN: 978-0-444-52176-7.
40. a) X. Zhan, A. Facchetti, S. Barlow, T. J. Marks, M. A. Ratner, M. R. Wasielewski, S. R. Marder, *Adv. Mater.*, **2011**, *23*, 268-284. b) Q. Liao, H. Zhang, W. Zhu, K. Hu, H. Fu, *J. Mater. Chem. C*, **2014**, *2*, 9695-9700.
41. a) C. Huang, S. Barlow, S. R. Marder, *J. Org. Chem.*, **2011**, *76*, 2386-2407. b) Y. Wang, X. Zhao, X. Zhan, *J. Mater. Chem. C*, **2015**, *3*, 447-752.
42. M. Kardos, *Chem. Abstr.*, **1914**, *8*, 22317-22325.
43. T. Sakamoto, C. Pac, *J. Org. Chem.*, **2001**, *66*, 94-98.
44. D. Choi, Y. Chong, D. Whitehead, K. Shimizu, *Org. Lett.*, **2001**, *3*, 3757-3760.
45. H. Kaiser, J. Lindner, H. Langhals, *Chem. Ber.*, **1991**, *124*, 529-535.
46. U. Rohr, P. Schlichting, A. Böhm, M. Gross, K. Meerholz, C. Bräuchle, K. Müllen, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1998**, *37*, 1434-1437.
47. L. Chen, C. Li, K. Müllen, *J. Mater. Chem. C*, **2014**, *2*, 1938-1956.

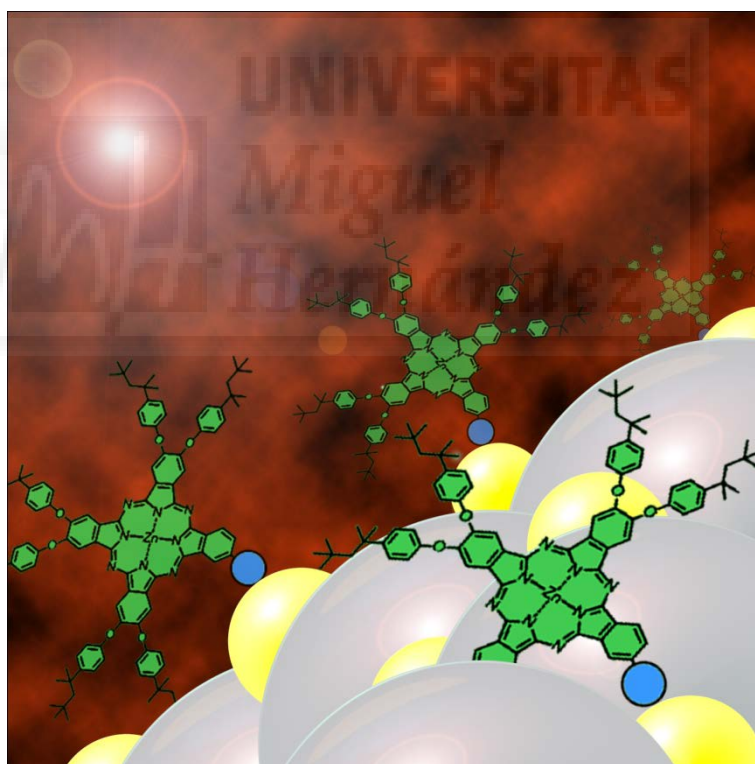
48. Y. Zhao, M. R. Wasielewski, *Tetrahedron Lett.*, **1999**, *40*, 7047-7050.
49. M. Planells, F. J. Céspedes-Guirao, L. Gonçalves, Á. Sastre-Santos, F. Fernández-Lázaro, E. Palomares, *J. Mat. Chem.*, **2009**, *19*, 5818-5825.
50. F. Würthner, *Chem. Commun.*, **2004**, 1564-1579.
51. M. Dill, M. C. Baier, S. Mecking, D. Wöll, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2013**, *52*, 12435-12438.
52. Y. Geerts, H. Quante, H. Platz, R. Mahrt, M. Hopmeier, A. Bohm, K. Müllen, *J. Mat. Chem.*, **1998**, *8*, 2357-2369.
53. F. Nolde, J. Qu, C. Kohl, N. G. Pschirer, E. Reuther, K. Müllen, *Chem. – Eur. J.*, **2005**, *11*, 3959-3967.
54. S. Das, S. Lee, M. Son, X. Zhu, W. Zhang, B. Zheng, P. Hu, Z. Zeng, Z. Sun, W. Zeng, R.-W. Li, K.-W. Huang, J. Ding, D. Kim, J. Wu, *Chem. Eur. Journal*, **2014**, *20*, 11410-11420.
55. T. Teraoka, S. Hiroto, H. Shinokubo, *Org. Lett.*, **2011**, *13*, 2532-2535.
56. L. E. Shoer, S. W. Eaton, E. A. Margulies, M. R. Wasielewski, *J. Phys. Chem. B*, **2014**, DOI: 10.1021/jp511624s
57. a) M. J. Ahrens, L. E. Sinks, B. Rybtchinski, W. Liu, B. J. Jones, J. M. Giaimo, A. V. Gusev, A. J. Goshe, D. M. Tiede, M. R. Wasielewski, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, *126*, 8284-8294. b) H. Langhals, *Helv. Chim. Acta*, **2005**, *88*, 1309-1343. c) A. Hermann, K. Müllen, *Chem. Lett.*, **2006**, *35*, 978-985. d) Z. Chen, A. Lohr, C. R. Saha-Möller, F. Würthner, *Chem. Rev.*, **2009**, *38*, 564-584.
58. H. Langhals, *Heterocycles*, **1995**, *40*, 477-500.
59. A. Rademacher, S. Mäerkele, H. Langhals, *Chem. Ber.*, **1982**, *115*, 2927-2934.
60. a) H. Langhals, *Chem. Ber.*, **1985**, *118*, 4641-4645. b) M. G. Ramírez, S. Plá, P. G. Boj, J. M. Villalvilla, J. A. Quintana, M. A. Díaz-García, F. Fernández-Lázaro, Á. Sastre-Santos, *Adv. Optical Mater.*, **2013**, *1*, 933-938. c) X. Zhang, D. Görl, V. Stepanenko, F. Würthner, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2014**, *53*, 1270-1274.
61. C. Huang, S. Barlow, S. R. Marder, *J. Org. Chem.*, **2011**, *76*, 2386-2407.
62. C. Zhao, Y. Zhang, R. Li, X. Li, J. Jiang, *J. Org. Chem.*, **2007**, *72*, 2402-2410.
63. H. Langhals, *Color Chemistry. Synthesis, Properties and Applications of Organic Dyes and Pigments*. 3rd revised edition, ed. H. Zollinger, Vol. 43, 2004.
64. X. Zhan, A. Facchetti, S. Barlow, T. J. Marks, M. A. Ratner, M. R. Wasielewski, S. R. Marder, *Adv. Mater.*, **2011**, *23*, 268-284.
65. A. Herrmann, K. Müllen, *Chem. Lett.*, **2006**, *35*, 978-985.
66. S. Vasimalla, S. P. Senanayak, M. Sharma, K. S. Narayan, P. K. Iyer, *Chem. Mater.*, **2014**, *26*, 4030-4037.

67. Y. E. X. Ma, Y. Zhang, Y. Zhang, R. Duan, H. Ji, J. Li, Y. Che, J. Zhao, *Chem. Commun.*, **2014**, *50*, 13596-13599.
68. B. Bao, F. Li, H. Li, L. Chen, C. Ye, J. Zhou, J. Wang, Y. Song, L. Jiang, *J. Mater. Chem. C*, **2013**, *1*, 3802-3807.
69. P. E. Hartnett, A. Timalisina, H. S. S. Ramakrishna-Matte, N. Zhou, X. Guo, W. Zhao, A. Facchetti, R. P. H. Chang, M. C. Hersam, M. R. Wasielewski, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.*, **2014**, *136*, 16345-16356.
70. T.-L. Chiu, K.-H. Chuang, C.-F. Lin, Y.-H. Ho, J.-H. Lee, C.-C. Chao, M.-K. Leung, D.-H. Wan, C.-Y. Li, H.-L. Chen, *Thin Solid Films*, **2009**, *517*, 3712-3716.
71. E. Kozma, M. Catellani, *Dyes Pigment.*, **2013**, *98*, 160-179; Y. Kim, E. Lim, *Polymers*, *6*, 382-407.
72. S. Fukuzumi, D. M. Guldi, in *Electron Transfer in Chemistry*, ed. V. Balzani, Wiley-VCH, Weinheim, **2001**, vol. 2, pp. 270-337.; D. Gust, T. A. Moore, A. L. Moore, *Acc. Chem. Res.*, **2001**, *34*, 40-48.; D. M. Guldi, *Chem. Soc. Rev.*, **2002**, *31*, 22-36.; S. Fukuzumi, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2008**, *10*, 2283-2297.; S. Fukuzumi, T. Kojima, *J. Mater. Chem.*, **2008**, *18*, 1427-1439.
73. Y.-C. Chen, C.-Y. Hsu, R. Yeh-Yung Lin, K.-C. Ho, J. T. Lin, *ChemSusChem.*, **2013**, *6*, 20-35.; K.J. Young, L.A. Martini, R.L. Milot, R.C. Snoeberger, V.S. Batista, C.A. Schmuttenmaer, R.H. Crabtree, G.W. Brudvig, *Coord. Chem. Rev.*, **2012**, *256*, 2503-2520.; D. Gust, T. A. Moore, A. I. Moore, *Acc. Chem. Res.*, **2009**, *42*, 1890-1898.
74. K. A. Jolliffe, S. J. Langford, M. G. Ranasinghe, M. J. Shephard and M. N. Paddon-Row, *J. Org. Chem.* 1999, **64**, 1238-1246.
75. R. A. Marcus, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1993**, *32*, 1111-1121.
76. Y. Araki, O. Ito, *J. Photoch. Photobio. C*, **2008**, *9*, 93-110.
77. G. Porter, *Proc. R. Soc. London, Ser. A*, **1950**, *200*, 284-300.
78. J. P. McEvoy, G. W. Brudvig, *Chem. Rev.*, **2006**, *106*, 4455-4483.
79. L. Hammarstrom, S. Hammer-Schiffer, *Acc. Chem. Res.*, **2009**, *42*, 1859-1860.
80. G. Steinberg-Yfrach, P. A. Liddell, C. S. Hung, A. L. Moore, D. Gust, T. A. Moore, *Nature*, **1997**, *385*, 239-241.
81. S. G. Liu, Y. Q. Liu, Y. Xu, X. Z. Jiang, D. B. Zhu, *Tetrahedron Lett.*, **1998**, *39*, 4271-4274.
82. M. O. Liu, C. H. Tai, A. Teh Hu, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, **2004**, *165*, 193-199.
83. X. Li, L. E. Sinks, B. Rybtchinski, M. R. Wasielewski, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, *126*, 10810-10811.
84. L. Howe, J. Z. Zhang, *J. Phys. Chem. A*, **1997**, *101*, 3207-3213.
85. S. Fukuzumi, K. Ohkubo, J. Ortiz, A. M. Gutiérrez, F. Fernández-Lázaro, A. Sastre-Santos, *Chem. Commun.*, **2005**, 3814-3816.

86. S. Fukuzumi, K. Ohkubo, J. Ortiz, A. M. Gutiérrez, F. Fernández-Lázaro, A. Sastre-Santos, *J. Phys. Chem. A*, **2008**, *112*, 10744-10752.
87. M. S. Rodríguez-Morgade, T. Torres, C. Atienza-Castellanos, D. M. Guldi, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, *128*, 15145-15154.
88. Y. Chen, Y. Lin, M. E. El-Khouly, X. Zhuang, Y. Araki, O. Ito, W. Zhang, *J. Phys. Chem. C*, **2007**, *111*, 16096-16099.
89. Á. J. Jiménez, F. Spänig, M. S. Rodríguez-Morgade, K. Ohkubo, S. Fukuzumi, D. M. Guldi, T. Torres, *Org. Lett.*, **2007**, *9*, 2481-2484.
90. Á. J. Jiménez, M. Sekita, E. Caballero, M. L. Marcos, M. S. Rodríguez-Morgade, D. M. Guldi, T. Torres, *Chem. Eur. J.*, **2013**, *19*, 14506-14514.
91. F. J. Céspedes-Guirao, K. Ohkubo, S. Fukuzumi, F. Fernández-Lázaro, A. Sastre-Santos, *J. Org. Chem.*, **2009**, *74*, 5871-5880.
92. W. Seitz, A. J. Jiménez, E. Carbonell, B. Grimm, M. S. Rodríguez-Morgade, D. M. Guldi, T. Torres, *Chem. Commun.*, **2010**, *46*, 127-129.
93. C. Chuit, R. J. P. Corriu, C. Reye, J. C. Young, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 1371-1448.
94. F. J. Céspedes-Guirao, L. Martín-Gomis, K. Ohkubo, S. Fukuzumi, F. Fernández-Lázaro, Á. Sastre-Santos, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 9153-9163.
95. A. J. Jiménez, R. M. K. Calderón, M. S. Rodríguez-Morgade, D. M. Guldi, T. Torres, *Chem. Sci.*, **2013**, *4*, 1064-1074.
96. F. J. Céspedes-Guirao, K. Ohkubo, S. Fukuzumi, F. Fernández-Lázaro, Á. Sastre-Santos, *Chem. Asian. J.*, **2011**, *6*, 3110-3121.
97. K. Kameyama, M. Morisue, A. Satake, Y. Kobuke, *Angew. Chem.*, **2005**, *117*, 4841-4844.

CAPÍTULO 2

Síntesis y caracterización de nuevas ftalocianinas para la funcionalización de nanopartículas de oro y células solares de puntos cuánticos



2.1. Energía solar fotovoltaica: Pasado, Presente y Futuro.

Debido a los problemas derivados del cambio climático, la Unión Europea ha instado a todos los países miembros a reducir de una manera drástica sus emisiones de CO₂, llegando a marcar una reducción de un 80-95% en las emisiones para 2050.¹ Para lograr este objetivo se está fomentando el uso de las energías renovables, sobre todo la eólica y la solar. Sólo el sol aporta 10.000 veces más energía que la que necesita la sociedad diariamente. La manera más directa de producir electricidad a partir de la radiación solar es el uso de células fotovoltaicas.²

La investigación y desarrollo a nivel de laboratorio de células fotovoltaicas está experimentando un crecimiento exponencial en los últimos años como puede apreciarse en la **Figura 2.1**³ donde se representa la evolución de las eficiencias en desde el 1975 hasta la actualidad de las tecnologías fotovoltaicas emergentes como son los dispositivos de tipo inorgánico: dispositivos multiunión, de arseniuro de galio (GaAs) o de silicio cristalino y de tipo orgánico como son: las células fotovoltaicas sensibilizadas con colorantes o los dispositivos de películas finas. En el gráfico se indican los laboratorios donde fueron realizadas las investigaciones, el año de fabricación del dispositivo y el porcentaje de eficiencia obtenido. Estos valores encontrados han sido certificados por el laboratorio de energía renovable nacional (NREL). Desafortunadamente, el coste de producción de este tipo de dispositivos a gran escala hasta el momento es muy elevado, siendo necesario la investigación y desarrollo de nuevas células fotovoltaicas con el fin de incrementar las eficiencias de los dispositivos y abaratar sus costes.

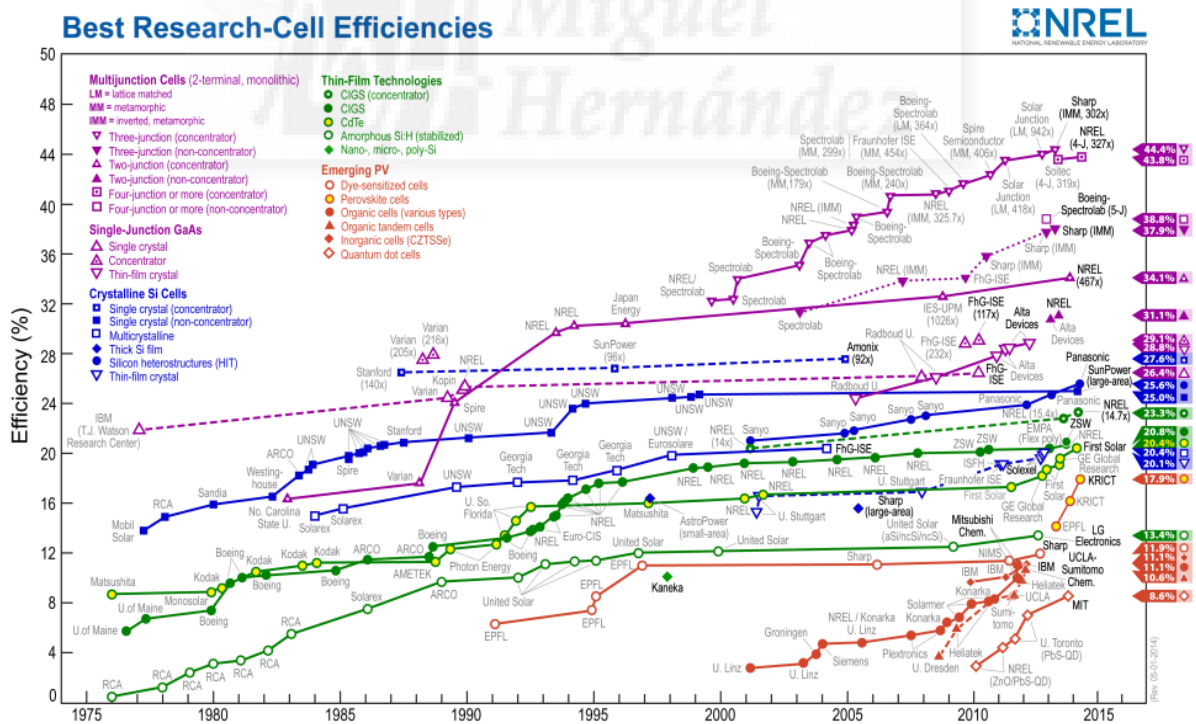


Figura 2.1. Eficiencias record de los diferentes tipos de células fotovoltaicas emergentes.

Las células solares de tipo fotovoltaico se subdividen en tres generaciones de dispositivos, según sus características y modo de fabricación:

- Las células fotovoltaicas de primera generación protagonizaron una gran innovación dentro del campo de las energías renovables. Actualmente todavía suponen el 85% del mercado. Este tipo de dispositivos presentan como principal componente obleas de silicio mono o policristalino. Debido a la escasa absorción del silicio es necesario utilizar obleas muy gruesas de una pureza y cristalinidad elevadas. Por ello, la fabricación requiere de un gasto energético muy importante que encarece mucho el precio del dispositivo. Además su manipulación es muy compleja ya que se trata de un material frágil.
- La segunda generación de células fotovoltaicas están basadas en la deposición de una película fina de un semiconductor sobre una placa transparente conductora con un electrodo posterior. El semiconductor más utilizado es el CdTe,⁴ actualmente se están desarrollando paneles de CuInS_2 ,⁵ CuInSe_2 ,⁶ $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ ⁷ y silicio amorfo.⁸ Su principal ventaja frente a las de primera generación es que el grosor de la película semiconductor es cien veces menor. A pesar de todo, los costes de producción siguen siendo elevados ya que se utilizan técnicas de alto vacío para la deposición del semiconductor y éstas son lentas y caras. Además, los elementos utilizados son escasos (In y Sn) o muy tóxicos como el Cd.

Las células fotovoltaicas de primera y segunda generación presentan un límite teórico postulado por Shockley y Queisser en 1961.⁹ A partir de un análisis termodinámico llegaron a la conclusión de que la eficiencia máxima de estos dispositivos es del 31%, para un único material semiconductor de interfaz p-n de banda de ancha de 1.3 eV a 1 sol de iluminación.

- Los dispositivos de tercera generación representan el futuro tecnológico de las células fotovoltaicas, ya que no es necesario la utilización de una gran cantidad de compuesto y su preparación es relativamente sencilla. Éstos tienen como objetivo la superación del límite de Shockley-Queisser mediante la introducción de nuevos conceptos tales como:
 - El incremento del número de niveles de energía.
 - La generación de múltiples pares de portadores por fotón adsorbido.
 - La introducción de agentes dopantes que modifican las propiedades del material
 - La captura de los portadores antes del templado térmico.

Actualmente el record de eficiencia es del 40% en un dispositivo de unión múltiple.¹⁰ Este tipo de dispositivos consiste en la unión de diferentes materiales semiconductores, originando múltiples uniones de tipo p-n. Producen corriente eléctrica en respuesta a radiaciones con diferentes longitudes de onda. El uso de diferentes materiales que absorben en longitudes de onda complementarias del espectro visible origina una mayor eficiencia de conversión del dispositivo.

2.2. Células fotovoltaicas de tercera generación.

2.2.1. Células fotovoltaicas de heterounión plana p-n.

Son dispositivos bicapa formado por dos semiconductores, uno de tipo dador (p) y otro de tipo aceptor (n), depositados secuencialmente entre dos electrodos. La absorción de luz genera un par electrón-hueco unido electrostáticamente (excitón) que tiene que difundir hasta la interfase, donde se disocia mediante una transferencia electrónica generalmente del LUMO del dador al LUMO del aceptor. Posteriormente los electrones y los huecos son transferidos a los colectores (**Figura 2.2**).¹¹

Varios factores se han de tener en cuenta a la hora de diseñar este tipo de dispositivos. Para obtener una separación de cargas eficiente, la diferencia entre el LUMO de la especie dadora y el LUMO de la especie aceptora ha de estar comprendida entre 0.3-0.4 eV. Además, el fotovoltaje máximo teórico también llamado potencial o voltaje de circuito abierto (Voc del inglés "open circuite voltage") está determinado por la diferencia entre los niveles HOMO de la especie dadora y el LUMO de la especie aceptora.

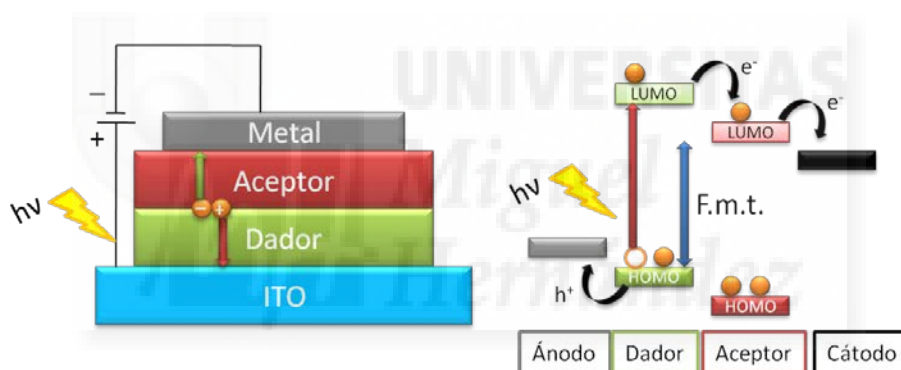


Figura 2.2. Funcionamiento teórico de una célula fotovoltaica de tipo p-n y diagramas de niveles energéticos de las diferentes especies.

Sólo los excitones creados a una distancia de 10 a 20 nm de la interfase son capaces de alcanzarla. El resto se recombina dando lugar a un bajo rendimiento cuántico. Para solucionar este problema se diseñaron las células de heterounión masiva.

2.2.2. Células fotovoltaicas de heterounión masiva (*Bulk-heterojunction*).

Presentan una sola capa activa preparada mediante la mezcla de las especies dadora y aceptora en todo el volumen. En esta red interdigitada de los dos componentes, la distancia desde el sitio de absorción a la interfase es menor que la longitud de difusión libre del excitón. El aumento de varios órdenes de magnitud del área interfacial¹² entre las fases dadora y aceptora mejora notablemente la eficiencia del dispositivo (**Figura 2.3**).¹³ Sin embargo este diseño también presenta sus inconvenientes. La mezcla íntima de las dos fases no da lugar un sentido neto de

movimiento para cada tipo de portador. Es necesario utilizar electrodos de diferente función de trabajo para romper la simetría. Además los portadores necesitan caminos desde las fases dadoras yceptoras hasta su respectivo electrodo, de manera que estas células son muy sensibles a la morfología a nivel nanoscópico de la mezcla.

La utilización en la capa activa de polímeros¹⁴ como especie dadora y de derivados de fulerenos¹⁵ como especie aceptora ha dado muy buenos resultados ya que:

- Propician una buena separación de cargas en la interfase dador-aceptor mejorando los procesos de recolección e inyección electrónica.¹⁶
- Mediante un tratamiento térmico, se produce una modificación estructural en los polímeros¹⁷ que permite la mejora de los procesos de absorción y transferencia electrónica.

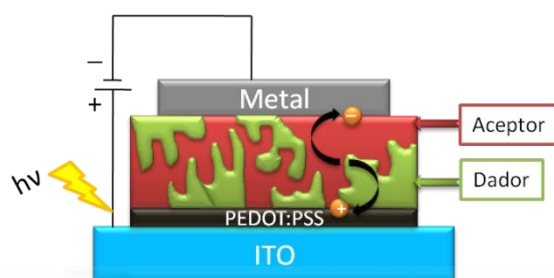


Figura 2.3. Funcionamiento teórico de una célula fotovoltaica de "Bulk-heterojunction"

La sustitución de los polímeros por moléculas pequeñas en la capa activa está experimentando un fuerte desarrollo debido a que éstas poseen:

- Un amplio espectro de absorción con elevados coeficientes de extinción molar.¹⁸
- Una alta versatilidad, pudiendo modificar sus grupos funcionales para afinar sus propiedades físicas y químicas.¹⁹
- Una estructura química definida que permite obtener compuestos con un alto grado de pureza, necesario para la reproducibilidad de este tipo de dispositivos.
- Mayor reproducibilidad que en el caso de los polímeros.

2.2.3. Células Fotovoltaicas Sensibilizadas por Colorante.

En 1991 Brian O'Regan y Michael Grätzel desarrollaron la primera célula fotovoltaica sensibilizada por colorante (DSSC del inglés "dye sensitized solar cell") que provocó una revolución en el campo de la fotovoltaica orgánica.²⁰ Este dispositivo se basa en la deposición sobre un electrodo de una película fina de nanopartículas de un semiconductor de band-gap ancho, como TiO_2 o ZnO , cubierta por una monocapa de un colorante capaz de transferir un electrón al semiconductor, empapado con un electrolito redox (**Figura 2.4**). Gracias a la gran área superficial de la película semiconductor y a la capacidad recolectora de luz del colorante se consigue un elevado rendimiento de conversión de fotones en corriente eléctrica. Ya que los materiales usados no necesitan de una pureza elevada y el procesado es barato rápidamente se convirtieron en una posible alternativa a las células de silicio.

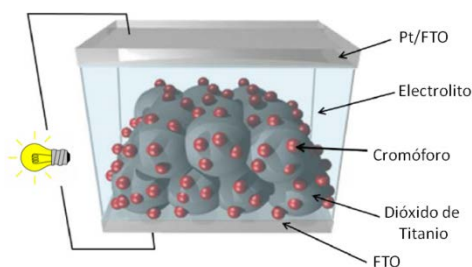


Figura 2.4. Representación esquemática de la construcción de una "DSSC"

Al iluminar la célula fotovoltaica el cromóforo absorbe un fotón promocionando un electrón del HOMO al LUMO, dando lugar a la formación de un par electrón-hueco. El electrón es inyectado en la banda de conducción del óxido metálico y difunde hasta el electrodo.²¹ Mientras, el hueco es transferido al electrolito que lo transporta hasta el contraelectrodo, regenerando el colorante y cerrando el circuito.²² La diferencia entre la energía de Fermi del metal (E_{qF}) y el potencial redox del electrolito determina el potencial de circuito abierto (V_{oc}). Desafortunadamente, esta descripción sólo sirve si tenemos en cuenta una situación ideal (**Figura 2.5**).

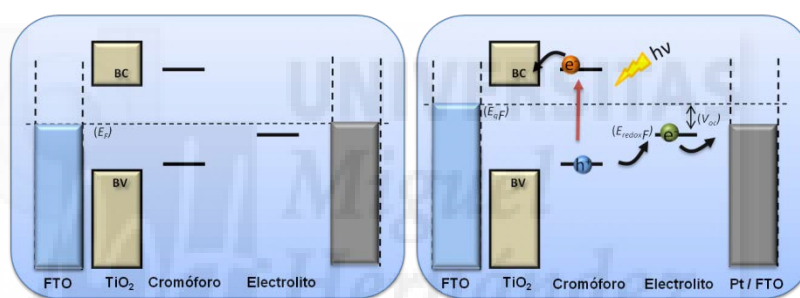


Figura 2.5. Esquema donde se muestran los niveles energéticos de una DSSC en oscuridad y cuando es irradiada con luz.

En un dispositivo de DSSC ocurren procesos de recombinación que disminuyen la cantidad de electrones que contribuyen a la generación de corriente. Los principales procesos son los siguientes:

- El electrón fotogenerado puede recombinar antes de que se produzca la separación de cargas.²³
- La recombinación del electrón en el LUMO con las especies oxidadas presentes en el electrolito.²⁴
- Otro fenómeno de recombinación tienen lugar entre un electrón de la banda de conducción del óxido metálico y una especie oxidada del cromóforo, dando lugar a la transferencia electrónica inversa.²⁴
- El electrón presente en la banda de conducción del semiconductor también puede reaccionar con las especies oxidadas del electrolito.²⁵

Además los electrones pueden quedar atrapados en estados superficiales o trampas del TiO_2 , favoreciendo los procesos de recombinación.

La posición de los niveles energéticos del semiconductor, colorante y electrolito deben permitir que se produzcan los diferentes fenómenos de transferencia electrónica. Para ello, se tienen en cuenta los procesos termodinámicos y cinéticos que se producen.²⁶ La constante de transferencia electrónica (K_{ET}) entre una especie dadora y otra aceptora, depende de los siguientes parámetros:

- La densidad de estados.
- La distancia y la diferencia de energía entre la especie dadora y aceptora.

Mediante cálculos se ha demostrado que la cinética de los fenómenos de transferencia electrónica e inyección entre el LUMO del cromóforo y la banda de conducción del óxido metálico son mucho más rápidos que los diferentes fenómenos de recombinación que se dan en el dispositivo (**Figura 2.6**).²⁷

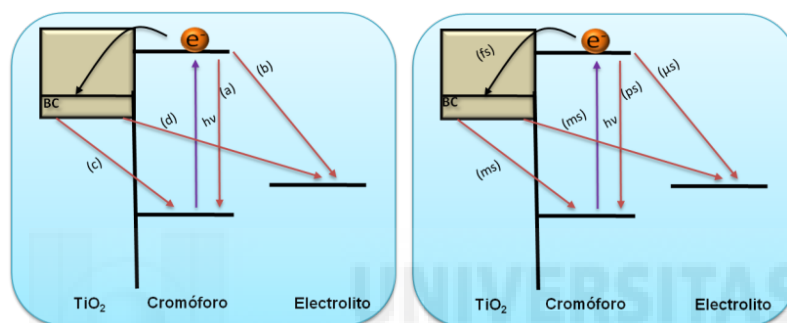


Figura 2.6. Esquema energético donde se muestran: los diferentes procesos de transferencia de carga que operan durante el funcionamiento del dispositivo fotovoltaico y sus correspondientes tiempos.

Una vez estudiado el mecanismo de funcionamiento de una célula fotovoltaica de colorante, se pueden apreciar una serie de diferencias con los otros tipos de células fotovoltaicas.

- En las células fotovoltaicas los procesos de absorción de luz y transporte de cargas se producen en el semiconductor. En las DSSC estos procesos están separados.
- En los dispositivos de heterounión p-n, el transporte del excitón se produce en el semiconductor, por lo que la presencia de impurezas origina un incremento de los procesos de recombinación. En las DSSC ese transporte está separado.
- En las DSSC el transporte de las cargas se produce por difusión. En las células de heterounión p-n es necesaria la presencia de un campo eléctrico para una buena separación de cargas.

Las principales partes de una célula fotovoltaica sensibilizada por colorante son las siguientes: colectores de electrones, los transportadores de electrones, los transportadores de huecos y el contraelectrodo.

Los colectores de electrones más usuales en las DSSCs son vidrios donde se ha depositado una película conductora de óxido de estaño dopado con flúor (FTO, del inglés fluorine doped tin oxide) u óxido de indio estaño (ITO, del inglés indium tin oxide). Las características principales que ha de tener son las siguientes:

- Tiene que ser transparente a la radiación visible e infrarroja.
- Es importante que favorezca la adherencia del material que posteriormente va a ser el encargado de transportar los electrones.
- El material tiene que presentar una alta conductividad y ser químicamente inerte.

Los óxidos metálicos FTO reaccionan con las especies redox presentes en el medio. Para evitar esta fuga de electrones se deposita una película bloqueadora de tetracloruro de titanio.²⁸

El material transportador de electrones más utilizado es el dióxido de titanio (TiO_2), por las propiedades estructurales que presentan las películas finas y su total transparencia en la zona del visible. Otro factor decisivo es su fácil preparación y procesado. Las películas mesoporosas consisten en cristales de unos pocos nanómetros que se unen unos a otros para formar una red continua de material.²⁹ Normalmente se usan pastas de TiO_2 comerciales que son depositadas en el soporte conductor mediante “*screen printing*”, “*doctor blade*” o por electroforesis.³⁰ Dependiendo del grosor de película que se desee obtener se puede utilizar una técnica u otra. Así se puede aumentar la captación de fotones del dispositivo por un efecto de dispersión de luz (Figura 2.7).³¹



Figura 2.7. Ejemplo de una pasta de TiO_2 comercial y de la deposición de la misma en un FTO mediante la técnica de “*doctor blade*”.

La microestructura de la película de óxido es un factor importante ya que afecta al rendimiento del fotoánodo. Se obtienen mejores eficiencias con películas formadas con partículas de TiO_2 de tamaño grande porque se sensibilizan mejor, ya que la estructura abierta que adoptan permite una mejor difusión del cromóforo.³² Además evitan que se bloqueen los canales de transferencia electrónica.

A parte de este tipo de estructuras, se están estudiando morfologías que permitan una mayor interacción entre el grupo cromóforo y el TiO_2 , como el uso de fibras o nanotubos de TiO_2 ³³ y el uso de esferas donde se han incorporado nanotubos de TiO_2 .³⁴

El material transportador de huecos es el encargado de producir una rápida extracción de los huecos fotogenerados en el cromóforo. Un buen transportador de huecos ha de tener las siguientes características:

- Debe presentar unos niveles energéticos adecuados para favorecer el proceso.
- El proceso de extracción tiene que ser lo más rápido posible para evitar los procesos de oxidación y de recombinación.
- El contacto con la especie cromófora sea máximo.

El principal electrolito líquido utilizado en las DSSC es el par redox yoduro/triioduro (I^-/I_3^-) gracias a que con una fuerza impulsora pequeña el yoduro regenera el cromóforo de una manera rápida y eficiente.³⁵ Además, el proceso de captura electrónica por parte del I_3^- es cinéticamente muy lento, así la mayoría de los electrones presentes en la banda de conducción del TiO_2 son inyectados al circuito externo. Desafortunadamente el par redox I^-/I_3^- presenta una serie de desventajas:

- El I_2 en equilibrio con el I_3^- es muy volátil con lo que a largo plazo complica el sellado del dispositivo.
- El I_3^- presenta una intensa coloración en el visible por lo que disminuye la eficiencia de recolección de luz del cromóforo.
- La incorporación de una película fina de Pt en el contraelectrodo produce fenómenos de inestabilidad.³⁶
- El par I^-/I_3^- es muy corrosivo y puede atacar los metales presentes.

Por ello se están desarrollando diferentes pares redox que no presenten este tipo de inconvenientes como los pares redox $Co(II)/Co(III)$ que poseen un potencial muy similar al par redox de I^-/I_3^- .³⁷ Su absorción en el visible es mucho menor, por lo que no interfiere en el proceso de captación de luz del cromóforo. Sin embargo, los complejos de cobalto hasta ahora estudiados presentan una menor velocidad de transferencia electrónica, obteniendo unas eficiencias inferiores que las obtenidas utilizando el par redox I^-/I_3^- .

Otras alternativas que se están explorando son la preparación de pares redox cuasi-sólidos mediante geles alifáticos³⁸ o la utilización de polímeros catiónicos.³⁹ También se están desarrollando una serie de pares redox sólidos obteniendo los mejores resultados con el 2,2',7,7'-tetrakis(*N,N*-p-dimetoxifenilamino)-9,9'-espirobifluoreno (spiro-OMeTAD)⁴⁰ y el poli(3,4-etilenodioxitiofeno) poliestireno sulfonato (PEDOT:PSS).⁴¹ El inconveniente de este tipo de electrolitos es la dificultad para obtener un contacto íntimo con el cromóforo.

Otra parte muy importante de una célula de colorante es el contraelectrodo,⁴² cuya función principal es la recolección de huecos y por tanto la regeneración del cromóforo. Un buen contraelectrodo ha de poseer las siguientes características:

- Elevada conductividad.
- Gran estabilidad tanto química como electroquímica.
- Una actividad electrocatalítica importante para permitir una rápida regeneración del electrolito.

Por lo general, los metales nobles son los materiales más utilizados debido a la alta función de trabajo que presentan. Actualmente la plata está incrementando las eficiencias ya que produce un fenómeno de difusión de luz.⁴³ El ITO también está empezando a utilizarse como colector de huecos ya que al ser transparente, permite el paso de luz en los dispositivos.⁴⁴

2.3. Cromóforos más utilizados en las células solares de colorante.

2.3.1. Complejos metálicos de rutenio.

Este tipo de complejos se caracterizan por poseer unos grupos de anclaje y otros auxiliares. Los grupos de anclaje son los responsables de unir el cromóforo covalentemente al óxido metálico y de permitir la inyección electrónica. Los grupos auxiliares pueden variar las propiedades físico-químicas del complejo. Originalmente se usaron bipyridinas⁴⁵ o terpiridinas,⁴⁶ actualmente también se están utilizando grupos alquilo, arilo o heterociclos.⁴⁷ Sus principales ventajas son:

- Presentan una intensa absorción en una zona muy amplia del espectro llegando hasta la zona del infrarrojo cercano (900 nm).
- Apenas se produce desactivación del estado excitado del complejo a través de emisión de luz o de calor.
- Presentan unos niveles energéticos adecuados para permitir una inyección electrónica efectiva y una regeneración rápida.
- Una alta estabilidad química de todas las especies oxidadas y reducidas del complejo lo que conlleva que los dispositivos tengan una gran estabilidad.⁴⁸ Se han estudiado dispositivos que presentan una buena eficiencia tras 10 años de fabricación.⁴⁹

Se está investigando en la modificación de los grupos auxiliares,⁵⁰ llegándose a superar eficiencias del 11%, destacando los derivados N₃, N719 y N749 (black dye) (**Figura 2.8**).⁵¹ Su principal desventaja es la escasez del rutenio que hace difícil su aplicación a gran escala.

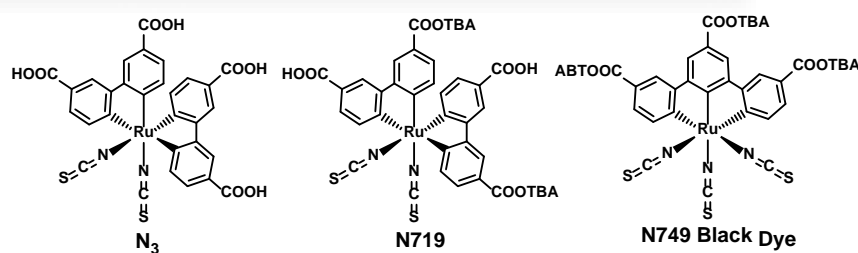


Figura 2.8. Estructura de diferentes complejos de rutenio como sensibilizante en DSSC.

2.3.2. Metalomacrociclos.

Las porfirinas están siendo muy investigadas debido al rol que poseen en los procesos fotosintéticos naturales. Para poder incorporarlas en DSSC es necesario modificar de manera significativa la estructura básica de la porfirina para conseguir:

- La estabilización del fuerte acoplamiento electrónico entre los estados excitados del colorante y la banda de conducción del óxido metálico.
- Utilizar grupos de anclaje que retiren densidad electrónica para aumentar la direccionalidad del estado excitado.⁵²
- La introducción de grupos dadores de electrones en las posiciones meso, produce una disminución significativa de los procesos de recombinación, llegando a alcanzar eficiencias del 13% (**Figura 2.9**).⁵³

Las metalofteralocianinas análogos sintéticos de las porfirinas son otro tipo de compuestos orgánicos que están siendo muy utilizados como colorantes. En el siguiente apartado será ampliamente comentado el papel de estos compuestos.

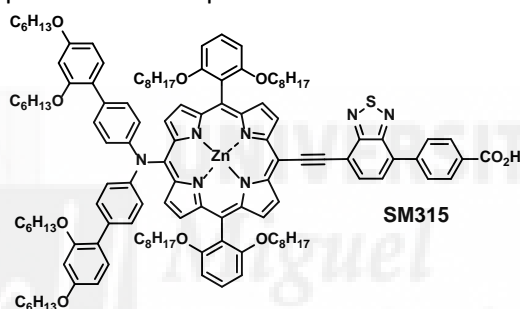


Figura 2.9. Estructura de la porfirina que presenta el record de eficiencia como colorante en DSSC.

2.3.3 Compuestos no metálicos.

Este tipo de compuestos, se presentan como una alternativa a otros colorantes utilizados en DSSC. Generalmente, la estructura de estos compuestos es de tipo dador-espaciador-aceptor. Con esta estructura es sencillo modificar sus propiedades físicas para obtener una buena separación de cargas intramolecular.

Cuando el compuesto absorbe luz, se produce una excitación en la parte dadora del compuesto, inyectándose los electrones en la banda de conducción del óxido metálico a través del grupo electrón aceptor presente en la molécula (**Figura 2.10**).

Se han desarrollado una gran cantidad de compuestos no metálicos variando las diferentes partes del sistema dador-espaciador-aceptor⁵⁴: cumarinas,⁵⁵ tetrahidroquinonas,⁵⁶ indolinas,⁵⁷ triarilaminas,⁵⁸ escuarinas,⁵⁹ o perilenos.⁶⁰

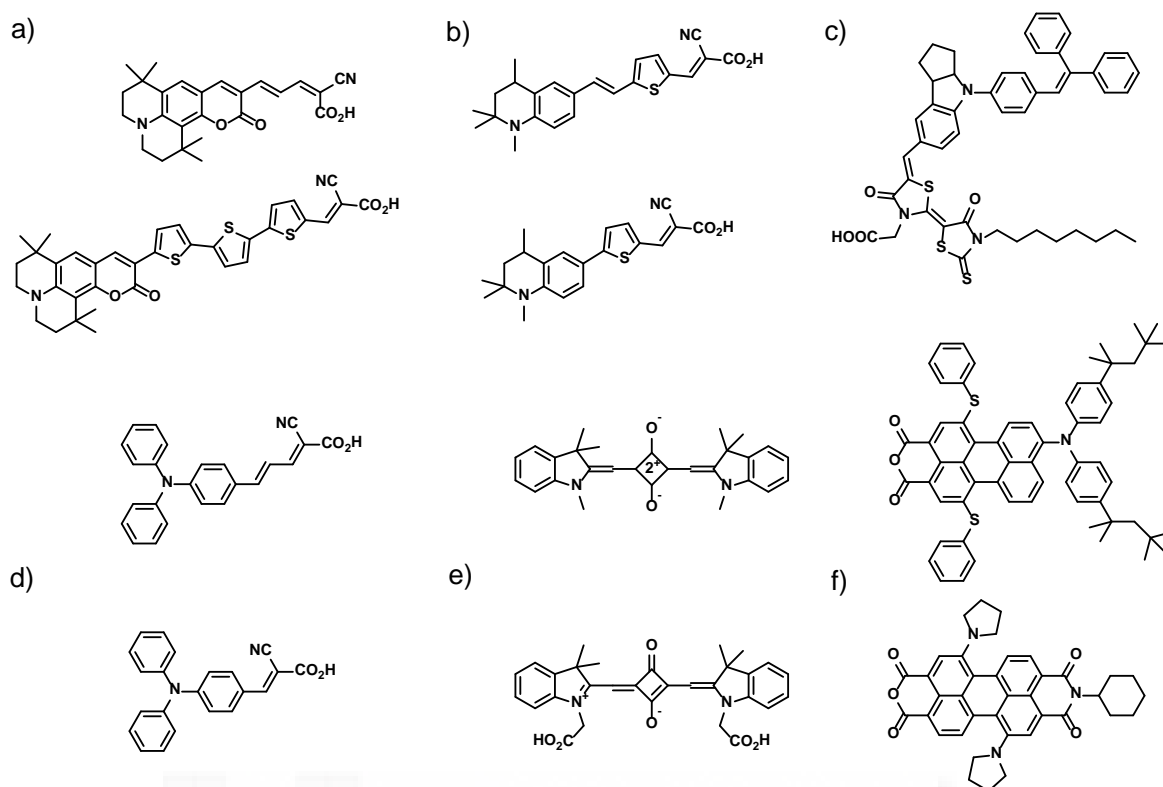


Figura 2.10. Estructura de diferentes compuestos no metálicos a) cumarinas b) tetrahidroquinonas. c) indolinas. d) triarilaminas, e) escuarinas, y f) perilenos como colorantes en DSSC.

2.3.4. Nanopartículas metálicas.

La aparición de la nanociencia ha permitido el desarrollo de nuevos tipos de materiales que van desde compuestos orgánicos a óxidos metálicos semiconductores. Estos materiales pueden utilizarse en la formación de nanopartículas, las cuales varían sus propiedades químicas y físicas dependiendo de su tamaño y forma.⁶¹ La posibilidad de poder modular las propiedades de las nanopartículas ha permitido su utilización en muy diversos campos como son: etiquetas biológicas,⁶² potenciadores de contraste,⁶³ terapia fotodinámica contra el cáncer,⁶⁴ separación y purificación de moléculas orgánicas,⁶⁵ células solares fotovoltaicas⁶⁶ y fotocatalizadores.⁶⁷

La utilización de este tipo de materiales, especialmente las nanopartículas de oro, están siendo muy estudiadas debido a las interesantes propiedades que presentan: modulación de su banda de absorción (banda plasmónica) dependiendo del tamaño, fuerte absorción de las nanopartículas al sustrato y una rápida inyección electrónica de la nanopartícula al material semiconductor al que esta soportado.

Ya se ha reportado en la bibliografía películas finas de un semiconductor TiO_2 sensibilizadas con nanopartículas de oro, donde está actúa como dador de electrones sustituyendo al colorante en una célula solar sensibilizada por colorante,⁶⁸ dando lugar a una buena fotocorriente al excitar en la zona de la banda plasmónica de la nanopartícula de oro y una

eficiencia máxima de conversión de fotones incidentes a corriente IPCE aceptable. Esto es debido a una rápida inyección electrónica de la nanopartícula de oro al semiconductor (**Figura 2.11**).⁶⁹

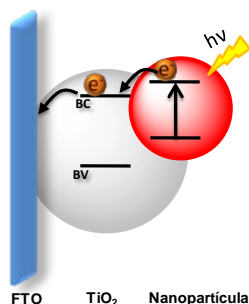


Figura 2.11. Inyección electrónica fotoinducida de una nanopartícula al semiconductor.

Otra de las propiedades de las nanopartículas que ha despertado un gran interés es la modificación de las nanopartículas mediante la unión con otro tipo de materiales. Esto puede lograrse con la unión de otros materiales, generalmente fotosensibilizadores, a la superficie de la nanopartícula, ya sea mediante unión no covalente, que presenta la ventaja de mayor facilidad de separación de ambas subunidades, o covalente, que presentan una unión más fuerte y estable pero dificulta la separación de ambas. Al presentar las nanopartículas un tamaño de entre 2 a 100 nm permite la unión de un gran número de fotosensibilizadores por nanopartícula logrando con ello una modificación de las propiedades de la nanopartícula.⁷⁰

2.4. Puntos cuánticos.

Los QDs (del inglés "quantum dots") son nanocristales de tamaños entre 2 y 10 nm de materiales semiconductores.⁷¹ Sus propiedades ópticas, eléctricas y magnéticas son distintas de las del material macroscópico y dependen de su tamaño y forma. Estas características se deben al fenómeno de confinamiento cuántico.⁷² Cuando los electrones de un material se encuentran restringidos a moverse en un espacio de tamaño menor o igual que su longitud de onda se dice que están confinados.

Para un material macroscópico la densidad de estados es una función continua. En cambio, un QD exhibe una distribución de estados que recuerda los niveles energéticos de un átomo. El confinamiento cuántico es el responsable de la discretización de los niveles de energía y del progresivo aumento del ancho de banda a medida que disminuye el tamaño⁷³ del QD (**Figura 2.12**).

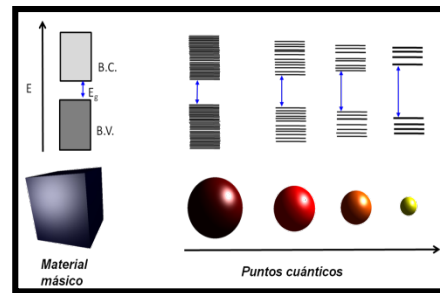


Figura 2.12. Esquema de niveles energéticos dependiendo del tamaño del punto cuántico.

Cuando un QD absorbe luz se produce la excitación de electrones del HOMO al LUMO, generándose pares electrón-hueco unidos por fuerzas electrostáticas que evitan el movimiento libre tanto del electrón como del hueco por el QD. Este fenómeno es muy importante en el QD por la limitación espacial que presenta.

Los métodos de síntesis de puntos cuánticos permiten elegir su tamaño y con ello sus niveles energéticos para promover⁷⁴ la transferencia electrónica entre dos nanoestructuras semiconductoras.

Gracias a estas propiedades los puntos cuánticos están siendo utilizados en la preparación de dispositivos fotovoltaicos de tercera generación. Este nuevo tipo de células solares presenta una serie de ventajas con respecto a las células de colorante:

- Un elevado coeficiente de extinción y un momento dipolar intrínseco.⁶²
- Su pequeño tamaño permite la deposición de un gran número de nanopartículas en un área relativamente pequeña.⁷⁵
- La absorción de fotones con una energía superior al ancho de banda puede permitir la obtención de múltiples excitones⁷⁶ por fotón absorbido, consiguiendo superar el límite de eficiencia en una célula fotovoltaica normal de tipo p-n teorizado por Shockley-Queisser (**Figura 2.13**).⁷⁷
- Los materiales de partida son baratos y la preparación es muy sencilla.

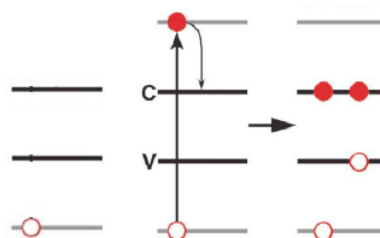


Figura 2.13. Esquema de la generación de un multiexcitón en un QD.

2.4.1. Preparación de puntos cuánticos.

Los puntos cuánticos pueden ser pre-sintetizados en una suspensión coloidal. El método de síntesis más utilizado, consiste en una disolución de los agentes niveladores trioctil fosfina (TOP)⁷⁸ y de óxido de trioctilfosfina (TOPO) que tienen la función de ayudar a disolver el precursor metálico y evitar la posterior agregación del QD. Donde posteriormente se añade poco a poco el metal precursor $[MO, M(CH_2)_2]$ empezando a producirse la formación del QD. Es posible modificar el tamaño controlando: la temperatura de la reacción y la concentración de los agentes niveladores (**Figura 2.14**).

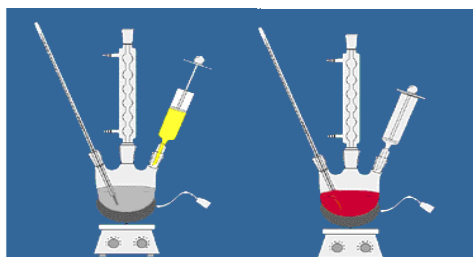


Figura 2.14. Montaje de reacción para la síntesis de Puntos Cuánticos coloidales.

Una vez sintetizado el QD, es posible unirlo covalentemente a una película de un semiconductor metálico (TiO_2 , ZnO) mediante la modificación previa del semiconductor con una molécula espaciadora.⁷⁹ Ésta ha de poseer un grupo ácido carboxílico que tiene la función de unirse covalentemente a la película de óxido metálico y un grupo funcional (como por ejemplo un tiol) libre que permita la unión al QD. La película modificada es sumergida en una disolución de QD durante un tiempo determinado produciéndose el enlace. Otra vía alternativa consiste en hacer una reacción de intercambio de ligando y desplazar el agente nivelador (TOP) del QD por ácido mercaptopropiónico (MPA),⁸⁰ formando el enlace covalente QD-óxido metálico.

Este método permite una unión selectiva evitando los procesos de agregación molecular, pero introducen una nueva interacción espaciador-QD.⁸¹ Además, la existencia de una molécula espaciadora entre el QD y la película de óxido, dificulta el proceso de inyección electrónica.⁸² Dando lugar a la obtención de unas fotocorrientes muy bajas en este tipo de dispositivos.

Para intentar aumentar las fotocorrientes se han desarrollado otros métodos de síntesis en donde el QD está depositado directamente sobre la película de óxido metálico, aumentando la superficie de interacción entre el cromoforo y el conductor de huecos. La deposición por baño químico (DBQ) consiste en la inmersión de un electrodo (FTO) donde se ha depositado una película de óxido metálico (TiO_2 , ZnO) en una disolución que contiene los precursores aniónicos y catiónicos, donde se forma el QD sobre el óxido metálico muy lentamente. La DBQ puede formarse por dos mecanismos diferentes: la reacción ion a ion y la deposición por racimo.⁸³ Es interesante remarcar que irradiar⁸⁴ la disolución durante el proceso de deposición se acelera la formación del QD. Con la preparación de dispositivos mediante este proceso se consiguen mayores fotocorrientes pero al tener un empaquetamiento tan compacto se produce el fenómeno de recombinación interna con mucha facilidad.⁸⁵

Para evitar el fenómeno de recombinación interna que se produce al utilizar la DBQ y con la intención de mejorar el tiempo de reacción, se ha desarrollado un nuevo método de preparación de QD denominado adsorción y reacción de sucesivas capas iónicas (SILAR, del inglés “successive ionic layer adsorption and reaction”).

La primera vez que se describió el proceso SILAR fue en 1984⁸⁶ en la preparación de películas finas de ZnS y CdS. Este método es una variación de la DBQ pero con un control mucho mayor en el crecimiento del QD. El método SILAR⁸⁷ separa los reactivos precursores en dos disoluciones iónicas, donde el electrodo con la película de óxido metálico es sumergido secuencialmente y posteriormente lavado para eliminar el exceso de catión o anión (**Figura 2.15**).

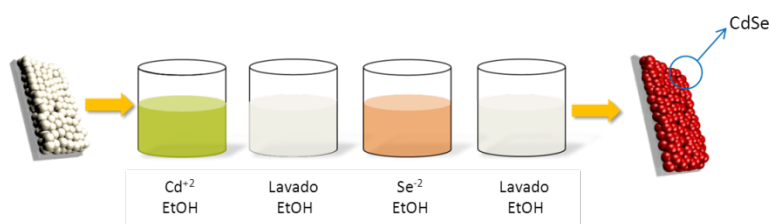


Figura 2.15. Esquema de formación de puntos cuánticos de CdSe mediante el método SILAR.

Los valores óptimos del número de ciclos de SILAR y del tiempo de inversión se han encontrado mediante pruebas de ensayo y error.⁸⁸ Las técnicas de difracción de rayos X y la microscopía electrónica de barrido permiten caracterizar la estructura de los QDs formados mediante SILAR, consiguiendo un mejor control sobre las propiedades de los dispositivos preparados para su uso en diversas aplicaciones.⁸⁹

En los últimos años se están haciendo intentos de combinar las dos técnicas de preparación de QD. En la bibliografía podemos encontrar sustratos con películas de óxido metálico que han sido introducidas en el medio de preparación de QD coloidales, obteniendo películas de óxido metálico eficientemente sensibilizadas.⁹⁰ Por otro lado, también se han utilizado condiciones hidrotermales mediante reacción de tipo “vessel”,⁹¹ donde QDs de CdSe son sintetizados utilizando ácido tioglicólico como espaciador.

2.5. Caracterización de un dispositivo de DSSC.

El método más utilizado para la evaluación y caracterización de un dispositivo fotovoltaico es el registro de la curva fotocorriente/voltaje (J/V) (Figura 2.16).

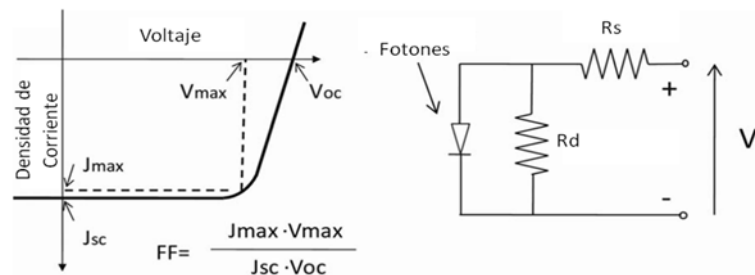


Figura 2.16. Curva J/V y circuito de un dispositivo fotovoltaico. R_s es la resistencia en serie y R_d es la resistencia de derivación.

De esta manera se puede determinar el rendimiento de las células solares. Básicamente consiste en aplicar al dispositivo una polarización (voltaje) bajo iluminación y registrar la corriente obtenida. De la curva se obtienen unos parámetros característicos:

- Corriente de cortocircuito (J_{sc} , del inglés “short circuit current”): Es la densidad de corriente de la célula solar bajo iluminación a potencial cero.
- Voltaje de circuito abierto (V_{oc} , del inglés “open circuit voltage”): Este parámetro indica el potencial que es necesario aplicar en la célula solar para hacer que el valor de corriente sea cero.
- El factor de llenado (ff , del inglés “fill factor”): Se define como el ratio entre la potencia máxima producida por la célula y el producto de J_{sc} y V_{oc} . Geométricamente es el cociente del rectángulo determinado por J_{sc} y V_{oc} cubierto por el rectángulo descrito por la corriente de cortocircuito máxima (J_{max}) y el voltaje máximo alcanzado (V_{max}). Refleja las pérdidas de voltaje óhmicas y electroquímicas que se producen en la célula en funcionamiento.

Es posible calcular la eficiencia de una célula solar (η) a partir de los valores obtenidos con las curvas (J/V) anteriormente indicados y la I_0 (Intensidad de luz incidente) mediante la (ecuación 2.1).

$$\eta = \frac{J_{sc}(\text{mA cm}^{-2})V_{oc}(\text{V}) ff}{I_0(\text{mW cm}^{-2})}$$

Ecuación 2.1: Cálculo de la eficiencia η .

El valor de J_{sc} está relacionado con dos factores. El primero es el coeficiente de absorción del colorante y el segundo es la interacción entre el óxido metálico y el colorante. Por lo tanto un valor elevado de fotocorriente nos indica:

- Una eficiente absorción de fotones por parte de la especie cromófora.
- Una buena inyección electrónica desde el colorante excitado a la banda de conducción del óxido metálico.

También se puede definir la eficiencia de un dispositivo fotovoltaico como la relación de la máxima potencia de salida eléctrica del dispositivo a una energía de una luz solar incidente (η_{ef}), tal y como se expresa en la **(ecuación 2.2)**.⁹² Este valor está relacionado con la eficiencia de los diferentes procesos que se producen en el dispositivo. Donde η_{abs} es eficiencia de absorción, η_{dis} es la eficiencia de disociación, η_{trans} es la eficiencia del transporte de cargas y η_{recol} es la eficiencia de recolección.

$$\eta_{ef} = \eta_{abs} * \eta_{dis} * \eta_{trans} * \eta_{recol}$$

Ecuación 2.2: *Calculo de la eficiencia (η_{ef}).*

Un *ff* alto nos indica una resistencia en serie baja y una alta resistencia de derivación y en consecuencia existe una escasa disipación de la corriente generada por pérdidas internas.

La eficiencia de conversión de fotón a corriente (IPCE, del inglés “incident photon to current efficiency”) se define como el número de electrones que fluyen a través del circuito externo dividido por el número de fotones incidentes, según su longitud de onda, tal y como se representa en la **(ecuación 2.3)**.

$$IPCE(\%) = \frac{1240 (eVnm) * J_{ph}(mA * cm^{-2})}{\lambda(nm) * I (mW * cm^{-2})}$$

Ecuación 2.3: *Calculo del IPCE.*

Donde J_{ph} es la densidad fotocorriente de cortocircuito generada por una luz monocromática de longitud de onda λ e I es la intensidad de la luz incidente.

El IPCE está directamente relacionado con las propiedades de absorción del colorante, la cantidad de colorante adsorbido en el óxido metálico, el rendimiento cuántico de la inyección de electrones y la eficiencia de recolección de electrones en el circuito externo. Es un parámetro muy útil para evaluar un nuevo sensibilizador.

2.6. Antecedentes

2.6.1. Ftalocianinas como fotosensibilizadores en células solares de Colorante

Las metalofthalocianinas están siendo muy utilizadas como colorantes en dispositivos de Grätzel.⁹³ Las principales características que hacen de estos compuestos unos buenos sensibilizadores para este tipo de celdas son las siguientes:

- Una gran absorción de luz en la zona del rojo-infrarrojo cercano (banda Q centrada aproximadamente a 700 nm), región donde muchos colorantes no absorben.
- Un alto grado de funcionalización que permite modular sus propiedades físicas y químicas.
- Alta estabilidad térmica y fotoquímica.

Desafortunadamente también presentan características que dificultan su utilización como colorantes:

- La gran tendencia de este tipo de compuestos a formar agregados moleculares en la superficie del óxido metálico.⁹⁴
- La falta de direccionalidad que presenta su estado excitado.⁹⁵

Para mejorar la eficiencia hay que eliminar los fenómenos de agregación. Se han desarrollado dos vías de investigación:

- la funcionalización axial mediante grupos aromáticos o de anclaje del átomo metálico presente en la ftalocianina
- la sustitución de la ftalocianina con grupos voluminosos así como grupos de anclaje en las posiciones periféricas.

Los primeros esfuerzos en la supresión de la agregación molecular mediante la sustitución en las posiciones axiales se llevaron a cabo en el grupo del Prof. Torres mediante la síntesis de una serie de RuPc utilizando carboxipiridinas (**Figura 2.18**).⁹⁶ Las eficiencias no fueron satisfactorias ya que o bien producía la desorción de la RuPc o la estabilidad del compuesto adsorbido sobre la superficie del TiO₂ no era suficiente, produciéndose fenómenos de descomposición.⁹⁷

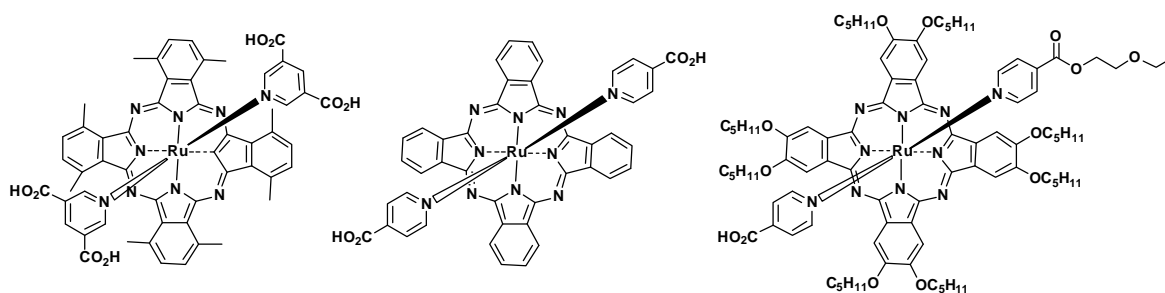


Figura 2.18. Ftalocianinas de rutenio funcionalizadas en la posición axial.

Posteriormente se sintetizaron ftalocianinas de titanio funcionalizadas en posición axial con otros grupos de anclaje. Así se minimizó el problema de desorción que padecían las anteriores ftalocianinas, ya que se observó una fuerte adsorción del colorante al TiO_2 (**Figura 2.19**). La eficiencia obtenida continuó siendo muy baja, $\eta=0.2\%$, debido a la pobre inyección electrónica desde el LUMO de la ftalocianina a la banda de conducción del TiO_2 .⁹⁸

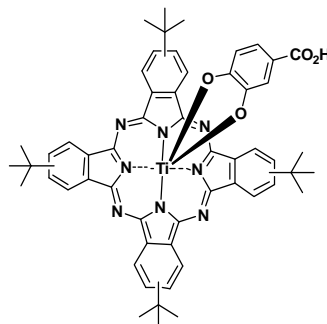


Figura 2.19 Ftalocianina de titanio funcionalizadas en la posición axial.

Nuestro grupo de investigación ha intentado dar solución a este problema mediante la síntesis de dos ftalocianinas de silicio funcionalizadas en la posición axial con diferentes grupos carboxílicos de anclaje. Se consiguieron eficiencias del 0.53 % y 0.77 % (**Figura 2.20a y 2.20b**).⁹⁹ La mejor eficiencia de una SiPc frente a la otra se debe a que la presencia de un grupo ciano cerca del grupo de anclaje mejora la inyección electrónica entre el LUMO de la SiPc y la banda de conducción del TiO_2 .

Recientemente, se ha sintetizado una ftalocianina de silicio asimétricamente sustituida cuya conjugación se encuentra extendida en uno de los anillos de isoindol que presenta unas propiedades prometedoras, ya que muestra una importante capacidad recolectora de luz (IPCE= 80%) y una densidad de fotocorriente elevada. La agregación se ha suprimido mediante la introducción de grupos *tert*-butilo en las posiciones periféricas y grupos trietoxisilano como ligandos coordinantes en la posición axial, obteniendo una eficiencia del 4.5 % (**Figura 2.20c**).¹⁰⁰

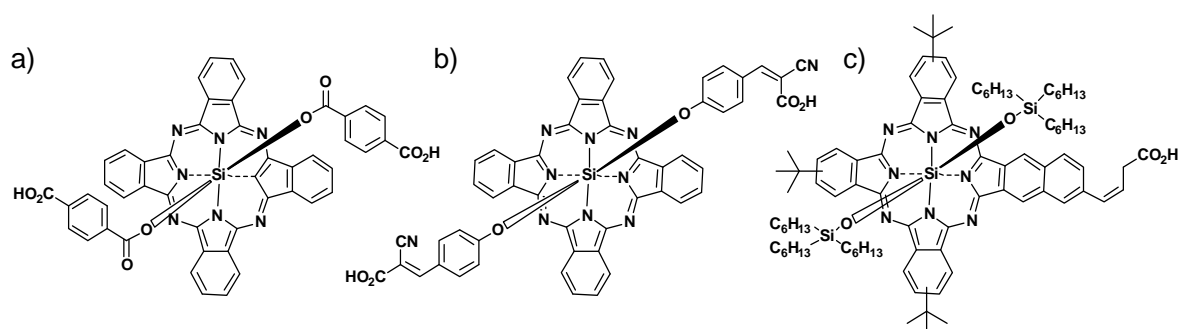


Figura 2.20. Ftalocianinas de silicio funcionalizadas en la posición axial.

La segunda vía de actuación consiste en la síntesis de ftalocianinas asimétricas con dos tipos de grupos funcionales: el grupo responsable de unir el cromóforo al TiO_2 y los grupos que deben aumentar la solubilidad en disolventes orgánicos y disminuir los fenómenos de agregación.

Una de los primeros ejemplos consistía en una ftalocianina con grupos *terc*-butilo en las posiciones periféricas y un ácido succínico como grupo de anclaje.¹⁰¹ La eficiencia del dispositivo subió al 3.05% (**Figura 2.21a**). Esta gran mejora se debe principalmente a una mayor direccionalidad del estado excitado que facilita la inyección electrónica.

La utilización de grupos de anclaje unidos directamente al macrociclo de la ftalocianina introducidos también por el grupo del Prof. Torres subió la eficiencia al 3.52% **Figura 2.21b**) Ftalocianina denominada TT1.¹⁰² La introducción de un segundo grupo la llevó al 4% (**Figura 2.21c**).¹⁰³

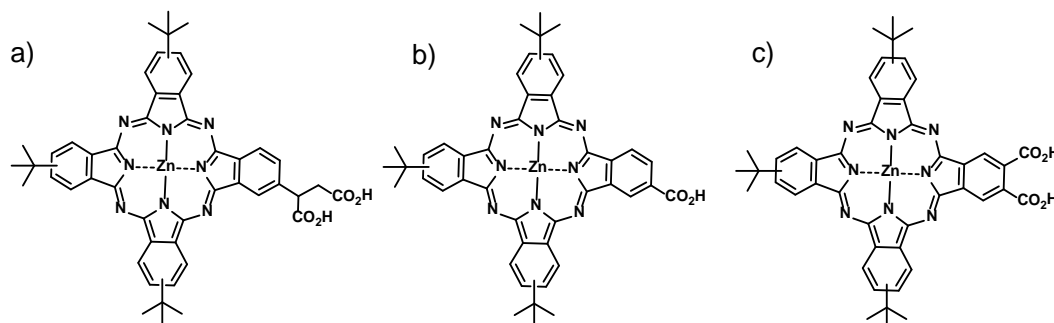


Figura 2.21. Ftalocianinas con grupos *terc*-butilo y diferentes grupos de anclaje.

Se han sintetizado una gran cantidad de ftalocianinas con grupos *terc*-butilo en las posiciones periféricas, pero los valores obtenidos en la mayoría de los casos no superaban el 3% de eficiencia. Por ello se hizo necesaria la modificación de la estructura de este tipo de compuestos introduciendo grupos que aumentarían el impedimento estérico y por lo tanto la agregación de las Pcs.

Dentro de nuestro grupo de investigación, se sintetizaron una serie de ftalocianinas con el fin de estudiar la dinámica de transferencia electrónica. Estas poseían grupos *terc*-octilfenoxilo que son muy voluminosos y además electrón-dadores. Los resultados obtenidos no fueron muy prometedores, ya que la disminución de la energía del LUMO de los colorantes provocó una reducción de la inyección, dando como resultado un bajo valor de fotocorriente y unas eficiencias de 1.01% y 1.14 % (**Figura 2.22a y 2.22b**).¹⁰⁴ Este ligero aumento se debe a los protones del anillo interno de la ftalocianina que interactúan con la superficie del TiO₂, disminuyendo la energía de la banda de conducción del mismo.

Otro tipo de grupos voluminosos han sido utilizados: cadenas alquílicas largas¹⁰⁵ y grupos voluminosos sustituidos.¹⁰⁶ Así la introducción de grupos voluminosos como los grupos fenoxilo sustituidos en las posiciones 2 y 6 produce tal impedimento estérico en la ftalocianina que suprime la agregación molecular y mejora enormemente los procesos de inyección, llegando a alcanzarse eficiencias del 6.4% (**Figura 2.23a**).¹⁰⁷

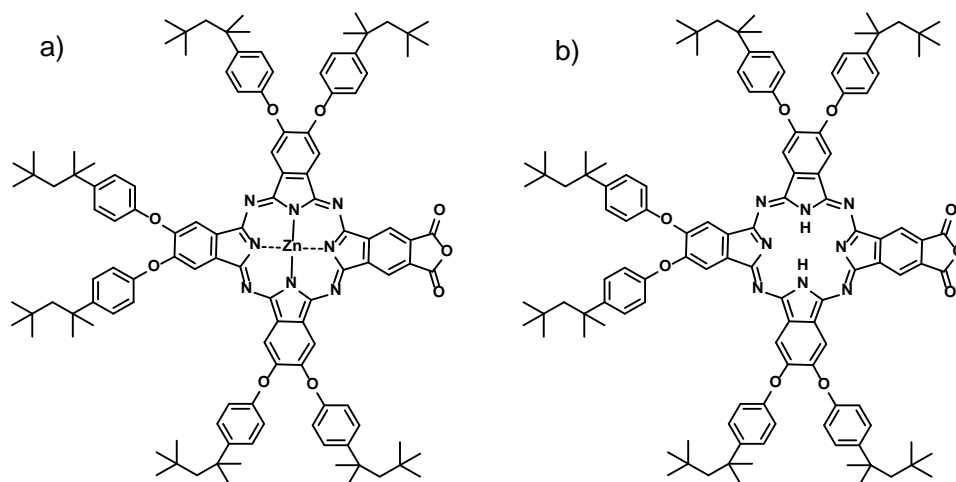


Figura 2.22. Ftalocianinas con grupos *tert*-octilfenoxilo en las posiciones periféricas y un grupo anhídrido para el anclaje al TiO₂.

Otro factor a tener en cuenta es el grupo de anclaje. La introducción del grupo carboxietinilo, que optimiza el acoplamiento electrónico entre la ftalocianina y el TiO₂ (**Figura 2.23b**), ha llevado al grupo del Prof. Torres y del Prof. Grätzel a obtener el record de eficiencias de este tipo de compuestos a un 6.49%.¹⁰⁸

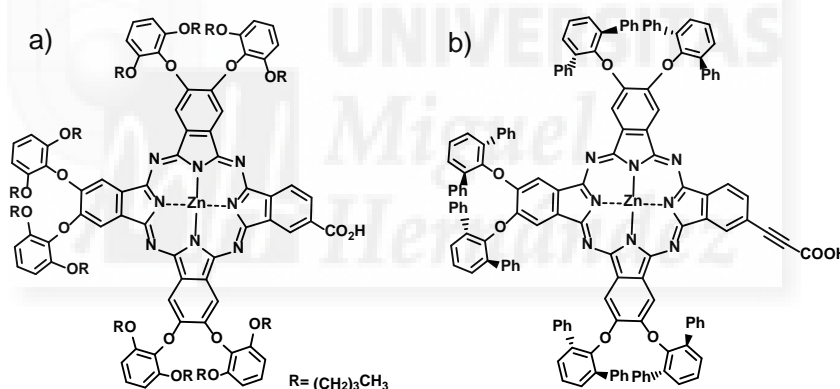


Figura 2.23. Ftalocianinas con grupos fenoxilo 2,6-disustituídos en las posiciones periféricas y un grupo carboxílico para el anclaje al TiO₂.

2.6.2. Puntos Cuánticos como fotosensibilizadores en células solares de colorante.

Los procesos de separación de cargas en moléculas semiconductoras están siendo estudiados desde los años 80.¹⁰⁹ En los primeros dispositivos desarrollados los fenómenos de recombinación de cargas eran predominantes en las partículas semiconductoras. La introducción de otro tipo de moléculas semiconductoras con unos niveles energéticos más favorables mejoraron los procesos de separación de cargas.¹¹⁰ En los últimos años, las mejoras tecnológicas están ayudando al desarrollo de este tipo de dispositivos, facilitando la preparación, caracterización y estudio de los materiales semiconductores utilizados.¹¹¹

Actualmente dos tipos de células fotovoltaicas están dominando la investigación de la incorporación de QD:

- Las células solares de heterounión en estado sólido (SHJSC, del inglés “solid heterojunction solar cells”).¹¹²
- Las células solares de heterounión en estado líquido (QDSC del inglés “quantum dot solar cells”).¹¹³

Gran parte de la investigación en SHJSC está centrada en la utilización de QDs de PbS¹¹⁴ y PbSe¹¹⁵ depositados en una película de TiO₂ o ZnO. Así cuando se produce la excitación del QD y se genera el excitón, los electrones son conducidos a la capa de óxido y los huecos se dirigen a la capa selectora de huecos para generar corriente, alcanzando eficiencias del 8.55% (Figura 2.24).¹¹⁶

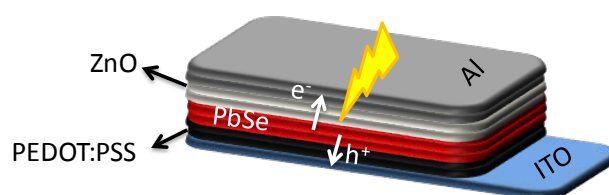


Figura 2.24. Estructura de un dispositivo SHJSC.

Los dispositivos de QDSC (Figura 2.25) presentan una estructura muy similar a las DSSC. Los semiconductores más utilizados son el CdS¹¹⁷ y CdSe.¹¹⁸ Pero hay ciertas diferencias estructurales que se deben tener en cuenta:

- El electrolito utilizado es el par redox sulfuro/polisulfuro (S^{-2}/S_n^{2-})¹¹⁹, debido a que disminuye los procesos de recombinación y mejora la estabilidad del QD. El par redox yoduro/triioduro (I/I_3^{-}) produce la fotocorrosión del QD.¹²⁰
- El contraelectrodo basado en Cu₂S es el más usual ya que presenta una buena actividad redox con el par S^{-2}/S_n^{2-} , obteniéndose mayores fotocorriente y factor de llenado y además mejora la fotoestabilidad del QD.¹²¹

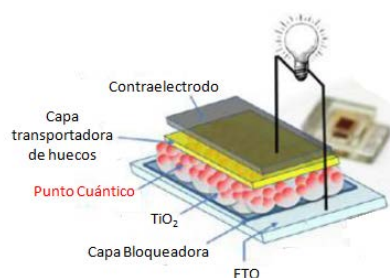


Figura 2.25. Estructura de un dispositivo QDSC

En los últimos años se están llevando a cabo una serie de estrategias para mejorar las eficiencias de este tipo de dispositivos, mejorando los procesos de separación de cargas y/o reduciendo los fenómenos de recombinación:

- Deposición de una capa de ZnS sobre la película de QD,¹²² produciendo un efecto pasivante que mejora la fotoestabilidad y los fenómenos de recombinación.

- Introducción de especies dopantes que añaden estados electrónicos en la zona del ancho de banda,¹²³ produciendo una modificación en la dinámica de los procesos de recombinación y transferencia electrónica.
- Incorporación de cromóforos que presentan un espectro de absorción complementario al de los QD produciendo una mejora en los dispositivos preparados.
- Hasta el momento se han desarrollado dos estrategias:
 - El QD y el cromóforo están separados físicamente por una capa de TiO_2 ¹²⁴ o Al_2O_3 .¹²⁵ Ambas especies participan por separado en el proceso de inyección,¹²⁶ obteniendo una bicapa de sensibilización.
 - Las especies cromóforas están unidas directamente, para ello se depositan secuencialmente sobre la capa de óxido metálico.¹²⁷ Al producirse la excitación en una de las especies cromóforas se genera una cascada electrónica que termina inyectando los electrones a la banda de conducción del óxido metálico.¹²⁸ Se obtienen mejores eficiencias en este tipo de dispositivos que al utilizar las especies cromóforas por separado.

Actualmente el record de eficiencias en dispositivos fotovoltaicos utilizando QD como especie cromófora es del 7.04%.¹²⁹ Utilizando QD de CuInS_2 pasivados con ZnS . De esta manera se minimizan los procesos de transferencia electrónica de vuelta y se mejora la inyección de electrones por parte del QD a la banda de conducción del TiO_2 .

En 2009, el Prof. Torres y el Prof. Grätzel publicaron una serie de puntos cuánticos de PbS y de CdS soportados sobre una película fina de TiO_2 , a los cuales se había unido la ftalocianina TT1 mediante un grupo ácido carboxílico (**Figura 2.26**).¹³⁰ Al unir directamente ambas especies cromóforas se obtuvo una mejora en la eficiencia debido a un aumento de la capacidad recolectora de luz. Comparada con la eficiencia obtenida del QD sin sensibilizar con la Pc.

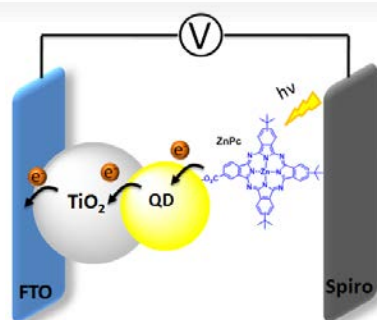


Figura 2.26. Estructura del dispositivo desarrollado.

Con este resumen bibliográfico sobre la utilización de ftalocianinas y puntos cuánticos como fotosensibilizadores en células fotovoltaicas de colorante, se ha mostrado el gran esfuerzo y desarrollo que han realizado numerosos grupos de investigación, donde nuestro grupo se incluye con la intención de mejorar las eficiencias de este tipo de dispositivos.

2.7. Objetivos.

2.7.1. Síntesis y caracterización de una nueva metalofalocianina para la funcionalización de nanopartículas de oro.

Nuestro objetivo es la ampliación del rango de absorción de luz de las nanopartículas de oro mediante la unión de un fotosensibilizador. Se sintetizará una nueva ftalocianina asimétrica con grupos *terc*-butilo para evitar los procesos de agregación y un grupo tioéster en las posiciones periféricas (**Figura 2.27**), para permitir la unión covalente a la nanopartícula de oro.

Posteriormente se sensibilizarán películas de dióxido de titanio TiO₂ con las nanopartículas de oro funcionalizadas y se estudiarán los procesos que tienen lugar entre la ftalocianina y la nanopartícula de oro.

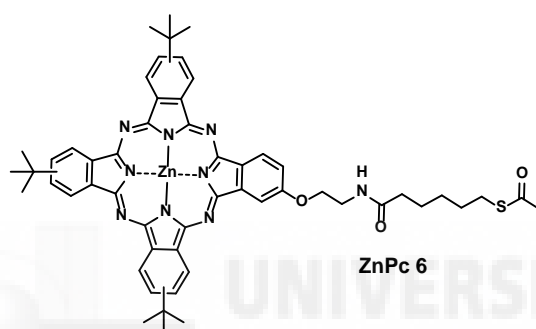


Figura 2.27. Estructura de ftalocianina ZnPc 6.

2.7.2. Síntesis y caracterización de dímero de metalofalocianina por enlace disulfuro con grupos voluminosos y espaciador aromático.

Nuestro objetivo será el de mejorar la eficiencia de células solares sensibilizada por puntos cuánticos utilizando ftalocianinas cuya absorción sea complementaria a la del punto cuántico. Trataremos de unir covalentemente la ftalocianina al punto cuántico para conseguir un supersensibilizador estable, capaz de absorber en todo el espectro visible e inyectar electrones en cascada desde el QD al semiconductor.

Se sintetizará una ftalocianina a partir de los ftalonitrilos correspondientes funcionalizados con grupos voluminosos mediante reacciones de ciclotetramerización estadística (**Figura 2.28**). La obtención del dímero de ftalocianina se hará a partir de un espaciador aromático rígido por puente disulfuro, que es capaz de reaccionar con los átomos de Cd de la superficie del punto cuántico por el átomo de azufre presente en el espaciador.

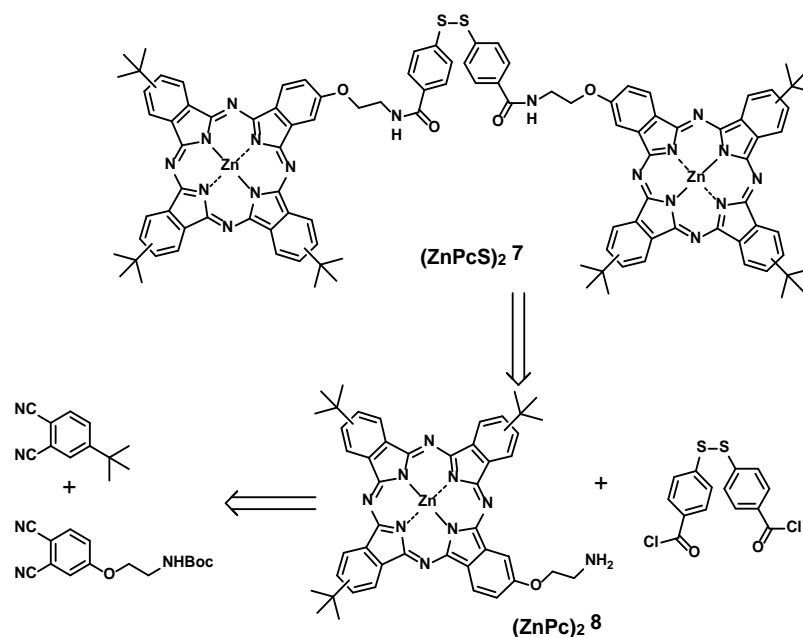


Figura 2.28. Esquema retrosintético de (ZnPcS)₂7.

2.7.3. Síntesis y caracterización de una nueva ftalocianina con grupo tiol conjugado.

Para facilitar el proceso de inyección sería mejor que el átomo de azufre que se enlaza al punto cuántico estuviera unido directamente a la ftalocianina. Para ello nuestro objetivo será, sintetizar una tiolftalocianina. Ante su casi segura inestabilidad frente a la oxidación pensamos que sería mejor preparar una ftalocianina con el grupo tiol protegido.

Se sintetizará una ftalocianina donde el grupo SH está directamente unido al anillo de diiminoisindol de la Pc, el tiol está protegido con un grupo cianoetilo (**Figura 2.29**). Para ello será necesaria la síntesis del 4-(2-cianoetil)tiolftalonitrilo para posteriormente mediante reacción de ciclotetramerización estadística con otro ftalonitrilo obtener la ftalocianina asimétrica. La reacción de eliminación final con CsOH liberará la tiolftalocianina.

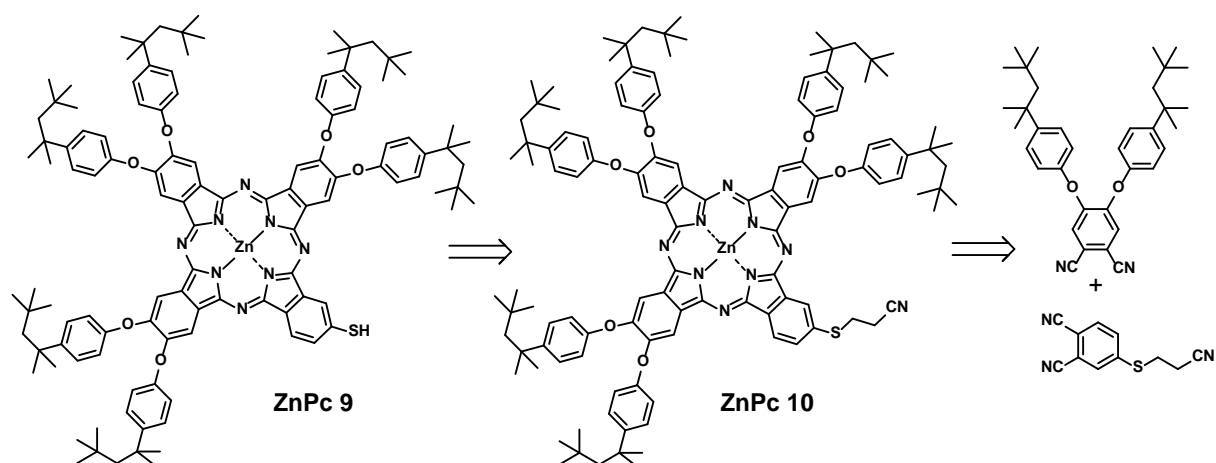


Figura 2.29. Esquema retrosintético de ZnPc 9.

2.7.4. Preparación y caracterización de células solares de puntos cuánticos (CdS) sensibilizadas con ftalocianinas.

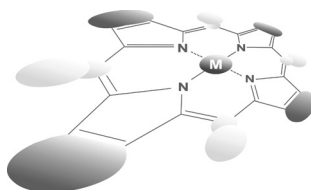
En colaboración con el Dr. Iván Mora-Seró (Grupo de dispositivos fotovoltaicos y optoelectrónicos, de la universidad Jaime I de Castellón), se prepararán una serie de fotoánodos sensibilizados por puntos cuánticos (CdS y CdSe) y las ftalocianinas sintetizadas y finalmente se montaran las células solares. Se comparará los dispositivos sensibilizadas sólo con puntos cuánticos con los QD-Pcs con el fin de determinar la mejora del dispositivo y estudiar el efecto del espaciador utilizado para unir ambos grupos cromóforos.

2.8 Resultados: artículos del capítulo 2.

2.8.1. Synthesis and characterization of sulfur-containing phthalocyanine-gold nanoparticle hybrid. *Journal Porphyrins Phthalocyanines*, **2015**, *19*, 2-9.

2.8.2. Efficient passivated phthalocyanine-quantum dot solar cell. *Chemical Communications*, **2015**, *51*, 1732-1735.

2.8.3. Synergistic interaction of Dyes and Semiconductor Quantum Dots for Advanced Co-Sensitized Solar Cells. *Advance Functional Materials*, **2015**, *25*, 3220-3226.



Synthesis and characterization of a sulfur-containing phthalocyanine-gold nanoparticle hybrid

Vicente M. Blas-Ferrando, Javier Ortiz, Fernando Fernández-Lázaro[◇]
and Ángela Sastre-Santos^{*◇}

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

Dedicated to Professor Shunichi Fukuzumi on the occasion of his retirement

Received 18 November 2014

Accepted 4 December 2014

ABSTRACT: This work reports on the synthesis and characterization of a new gold nanoparticle-zinc phthalocyanine system, AuNP-S(^tBu)₃ZnPc, prepared by a ligand exchange reaction of tetraoctylammonium bromide with a novel unsymmetrically substituted zinc phthalocyanine which contains one thioester group in the peripheral position [AcS(^tBu)₃ZnPc]. The AuNP-S(^tBu)₃ZnPc hybrid was characterized using UV-vis and ¹H NMR spectroscopies. Transmission electron microscopy allowed the estimation of the size, which was calculated to be ~5 nm. AuNPs-S(^tBu)₃ZnPc conjugate showed much lower fluorescence quantum yield values than the AcS(^tBu)₃ZnPc demonstrating either an energy or electron transfer from the ZnPc to the AuNP. The AuNP-S(^tBu)₃ZnPc hybrid has been anchored to a TiO₂ semiconducting layer using lipoic acid. A solid configuration of TiO₂-lipoic acid-AuNP-S(^tBu)₃ZnPc has been prepared by anchoring lipoic acid to the TiO₂ (TiO₂-LA) and introducing later the TiO₂-LA with free thiol groups in a toluene solution of AuNP-S(^tBu)₃ZnPc. We have also observed by UV-vis and fluorescence measurements the importance of the ZnPc in avoiding AuNP aggregation on the TiO₂ surface.

KEYWORDS: zinc phthalocyanine, gold nanoparticle.

INTRODUCTION

In recent years, chromophore-functionalized nanoparticles have generated a great deal of interest due to their application in optoelectronics [1, 2], electronic devices [3, 4], chemical and biological sensors, [5] and targeted drug delivery agents [6, 7]. In photovoltaics, dye-sensitized solar cells (DSSCs) have emerged as a cheap alternative to silicon cells [8, 9]. The need for improving light harvesting in DSSCs has led to the search for new dyes or combinations of dyes that absorb strongly in the full solar spectrum [10–17]. Among all of these dyes, gold nanoparticles (AuNPs) [18] and phthalocyanines [19] are two good candidates to be married for DSSC improvement.

AuNPs present an intense plasmon resonance band around 520 nm whose characteristics can be tuned by controlling the shape, size and ligands surrounding the nanoparticle, opening the door to their use as antennas in photovoltaic devices [20, 21]. They can enhance the photocurrent of the cell in, at least, three ways, namely: (i) increasing the probability of photon absorption due to scattering by the interaction with their electric field [22], (ii) through direct induction of electron-hole pairs in the semiconductor [23] and (iii) by injection of photoexcited charge carriers upon the phenomenon of localized surface plasmon resonance (LSPR) [24]. Moreover, the functionality of the gold nanoparticles can be enhanced by assembling with photoactive chromophores. On the other hand, phthalocyanines (Pcs) have been successfully used in DSSCs because of their high chemical and photochemical stabilities and their strong absorption in the red-near IR. Their optical and electrochemical properties can be tuned by choosing the appropriate

[◇]SPP full member in good standing

*Correspondence to: Ángela Sastre-Santos, email: asastre@umh.es, tel: +34 96665-8408, fax: +34 96665-8351

central metal and peripheral substituents [25–28] allowing them to have the adequate LUMO energy to inject into the titanium dioxide conduction band. Their application in dye-sensitized solar cells has been studied extensively, although moderate efficiencies have been achieved to date [29, 30].

Recent studies point to AuNPs as promising materials for the light-harvesting process in DSSCs. Kamat *et al.* have recently observed a mesoscopic TiO₂ film modified with gold clusters delivering a stable photocurrent of 3.96 mA.cm⁻² with a power conversion efficiency of 2.3% [31]. Moreover, plasmonic effects have been successfully incorporated in DSSCs by core-shell nanoparticles. The insulating layer of silicon oxide prevents the recombination of electrons at the surface of nanoparticles with the dye and the electrolyte. Furthermore, the presence of the nanoparticles increases the absorption of the dye [32, 33]. In order to both prevent the electron recombination and to get a panchromatic effect in DSSC, we decided to anchor ZnPcs to AuNPs to later study their photovoltaic properties. The photophysical dynamics of AuNPs functionalized with Pcs has been studied [34–36], however, to the best of our knowledge, no such DSSCs have been performed till now. For this purpose, we have prepared one bulky zinc phthalocyanine with three *tert*-butyl groups in the periphery and with one aliphatic side chain functionalized with a sulfur rest [AcS(^tBu)₃ZnPc] to allow binding to gold nanoparticles. Moreover, we have developed a method for anchoring the AuNP capped with ZnPc to TiO₂, which had been previously functionalized with lipoic acid (LA), in order to get a solid configuration to study in DSSC.

EXPERIMENTAL

General methods

All chemicals were reagent-grade, purchased from commercial sources, and used as received, unless otherwise specified. Column chromatography was performed on silica gel 60 ACC 40–63 μm. Thin layer chromatography was carried out on TLC plates coated with SiO₂ (40–63 μm) 60F254 and they 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 Perkin Elmer LS 55 Luminiscence Spectrometer and IR spectra with a Nicolet Impact 400D spectrophotometer. Mass spectra were obtained from a Bruker Microflex matrix-assisted laser desorption/ionization time of flight (MALDI-TOF). Transmission electron microscope (TEM) images were obtained using a JEOL JEM1400 Plus transmission electronmicroscope at 120 kV accelerating voltage.

Electrochemical measurements

CV measurements were performed in a conventional three-electrode cell using a μ-AUTOLAB type III

potentiostat/galvanostat at 298 K, over PhCN and deaerated sample solutions (~0.5 mM), containing 0.10 M tetrabutylammonium hexafluorophosphate (TBAPF₆) as supporting electrolyte. A platinum working electrode, Ag/AgNO₃ reference electrode and a platinum wire counter electrode were employed. Ferrocene/ferrocenium couple was used as an internal standard for all measurements.

Gold nanoparticles (AuNPs-TOABr)

Gold nanoparticles were prepared by a method similar to that described by Brust *et al.* [37]. The core diameter of tetraoctylammonium bromide-gold nanoparticles (AuNP-TOABr) was estimated from transmission electron microscopy (TEM) images. The gold nanoparticles have a diameter of *ca.* 5 nm. The absorption coefficient of the nanoparticles at 522 nm was estimated according to the relationship between the absorbance and the diameter of the nanoparticle [38].

Synthesis

2-{2'-[(5''-Acetylthiopentyloxo)amino]ethoxy}-9(10),16(17),23(24)-tri-*tert*-butylphthalocyaninate Zn(II) [AcS(^tBu)₃ZnPc]. 5.4 mg (0.03 mmol) of 6-bromohexanoic acid, 6.3 mg (0.03 mmol) of 2-chloro-4,6-dimethoxy-1,3,5-triazine (CDMT) and 8 μL (0.04 mmol) of 4-methylmorpholine (NMM) were dissolved and stirred in 1 mL of dried THF under argon atmosphere. Then, 23 mg (0.03 mmol) of 2'-aminoethoxy-9(10), 16(17), 23(24)-tri-*tert*-butylphthalocyaninate Zn(II) [39, 40] were added and the reaction was allowed to proceed for 16 h at room temperature. The crude was diluted in AcOEt and washed with NaHCO₃, H₂O and brine. The organic layer was dried with MgSO₄ and concentrated in vacuum. 61 mg (0.066 mmol) of 2-{2'-[(5''-bromopentyloxo)amino]ethoxy}-9(10),16(17),23(24)-tri-*tert*-butylphthalocyaninate Zn(II) and 34 mg (0.3 mmol) of potassium thioacetate were diluted in a mixture (1:1) of THF/EtOH under argon atmosphere and heated at 70 °C. After 3 h of reaction, DCM was added and the organic layer was washed with H₂O, dried with MgSO₄ and concentrated in vacuum. The compound was purified by column chromatography (DCM:MeOH/99:1), affording 29 mg of AcS(^tBu)₃ZnPc (75%). ¹H NMR (TFA-*d*₁): δ, ppm 1.25–1.55 [m, 4H, 2 × CH₂], 1.71 [s, 27H, 3 × (CH₃)₃C], 1.92 (m, 2H, CH₂), 2.36 (s, 3H, CH₃CO), 2.79 (t, *J* = 7.2 Hz, 2H, CH₂CO), 2.94 (t, *J* = 7.2 Hz, 2H, CH₂S) 4.22 (br s, 2H, CH₂N), 4.74 (br s, 2H, CH₂O), 7.91 (d, *J* = 8.1, 1H, HPc), 8.54 (m, 3H, HPc), 9.02 (s, 1H, HPc), 9.34–9.42 (m, 4H, HPc), and 9.52–9.57 (m, 3H, HPc). IR (KBr): ν, cm⁻¹ 3400, 2954, 2860(OCH₂), 1720 (CONH), 1648, 1609, 1488, 1462, 1390, 1330, 1256, 1131, 1089 (C=COC), 1046, 920, 748 (SC) and 673. UV-vis (THF): λ_{max}, nm (log ε) 348 (4.82), 612 (4.37) and 679 (5.12).

HR-MS (MALDI-TOF, dithranol): m/z $[M]^+$ calcd. for $C_{54}H_{57}N_9O_3SZn$ calc. 975.359; found 975.377.

Covalent linking of $AcS(tBu)_3ZnPc$ to AuNPs. 1 mg (1 μ mol) of $AcS(tBu)_3ZnPc$ and 500 μ L (0.04 μ mol) of a $5 \times 10^{-5} M^{-1} \cdot L^{-1}$ toluene solution of TOABr-AuNP were dissolved in 2 mL of toluene and stirred for 24 h under argon atmosphere. After this time, the reaction mixture was precipitated in pentane and subsequently centrifuged at 14500 rpm for 20 min. After washing several times with pentane, till no blue color was observed in the solution, 1.44 mg of a brownish precipitate of AuNP- $S(tBu)_3ZnPc$ was obtained.

RESULTS AND DISCUSSION

Synthesis and characterization

The synthesis of the new sulfur-containing ZnPc [$AcS(tBu)_3ZnPc$] was accomplished by condensation reaction of the aminoethoxytri-*tert*-butylphthalocyaninate zinc $[(NH_2C_2H_4O)(tBu)_3ZnPc]$ with 6-bromohexanoic acid and subsequent nucleophilic substitution with potassium thioacetate in 75% yield (Scheme 1).

$AcS(tBu)_3ZnPc$ was fully characterized by 1H NMR, FT-IR, UV-vis and HR-MALDI-TOF-MS. The 1H NMR spectrum of $AcS(tBu)_3ZnPc$ in TFA (Fig. 1a) shows three multiplets at 9.57–9.52, 9.42–9.34 and 8.54–8.52 ppm (H_A , H_B and H_C , respectively) corresponding to the aromatic hydrogens of the *t*Bu-substituted rings and one from the fourth ring. Furthermore, at 9.02 and 7.91 ppm appear two signals, which integrate for one proton, assigned to the two hydrogen atoms in the neighbourhood of the ethoxy chain (H_D and H_E , respectively) and at 7.16 ppm, one singlet accounts for the proton of the amide group (H_F). At 4.74 and 4.22 ppm appear the methylene groups attached to the oxygen (H_G) and to the amide nitrogen (H_H), respectively. In the aliphatic region of the spectrum, at 2.94 ppm can be identified a triplet corresponding to the methylene linked to the sulfur atom (H_I), at 2.79 ppm shows a triplet that correspond to the methylene linked to the amide group (H_J), at 2.36 ppm is found the methyl

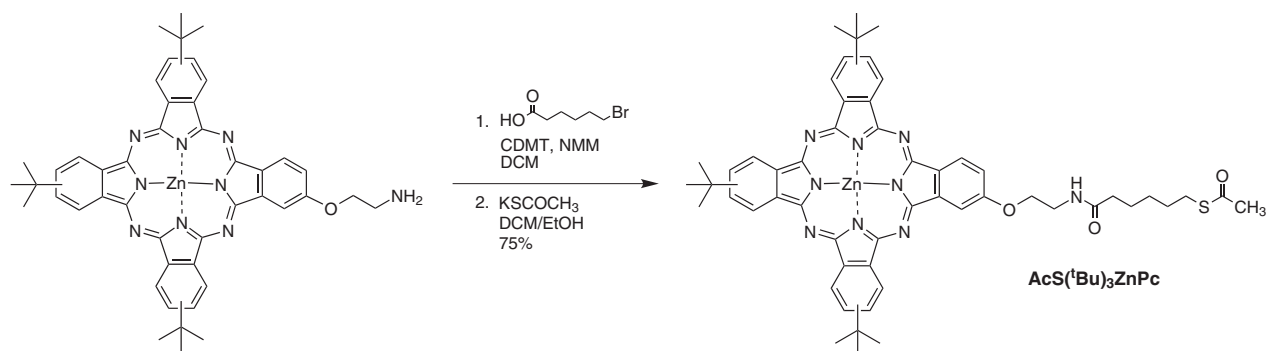
group of the thioester (H_K), at 1.81–1.36 ppm appears the rest of the methylene groups of the alkyl chain (H_L , H_M and H_N) and, finally, at 1.71 ppm the *tert*-butyl groups in the peripheral positions of the phthalocyanine (H_O). To assure the correct assignation of the signals of the phthalocyanine core, we also carried out a temperature-dependent 1H NMR spectrum of $AcS(tBu)_3ZnPc$ in DMSO- d_6 (Fig. 1b). At 25 °C the aromatic region of the spectrum exhibits a broad multiplet at 8.32 ppm, which integrates for four hydrogens assigned to the three peripheral hydrogens adjacent to the *tert*-butyl groups (H_C) and to the NH of the amide group. To check this assumption, we increased the temperature looking for the expected displacement of the NH signal. At 40 °C the multiplet splits emerging a broad triplet integrating for one hydrogen, which appears at 8.23 ppm, while a broad multiplet integrating for three hydrogen keeps the original position. At 50 °C this new triplet maintains the integral and shifts further to 8.15 ppm.

The FT-IR spectrum of $AcS(tBu)_3ZnPc$ (see Supporting information) shows broad carbonyl bands at 1688 cm^{-1} (thioester) and 1648 cm^{-1} (amide), and also bands at 1089 cm^{-1} (C–O vibration of the ethoxy group) and at 748 cm^{-1} (C–S vibration). Final evidence of the structure of $AcS(tBu)_3ZnPc$ was given by HR-MALDI-TOF mass spectrometry where the molecular ion peak at 975.377 daltons is observed, in accordance with the expected theoretical value (see SI).

Gold Nanoparticles were prepared using the Brust method [37]. Briefly, hydrogen tetrachloroaurate(III), as Au source, was dissolved in toluene with the aid of tetraoctylammonium bromide in the presence of sodium borohydride. Subsequently, a ligand-exchange reaction with $AcS(tBu)_3ZnPc$ in toluene as solvent yielded the AuNP- $S(tBu)_3ZnPc$ hybrid (Scheme 2).

Optical and electrochemical measurements

The UV-vis absorption spectrum of $AcS(tBu)_3ZnPc$ in THF is displayed in Fig. 2a. The absorption spectrum presents an intense well-defined Q-band centered at 680 nm and a B-band at 349 nm. The steady state



Scheme 1. Synthesis of $AcS(tBu)_3ZnPc$

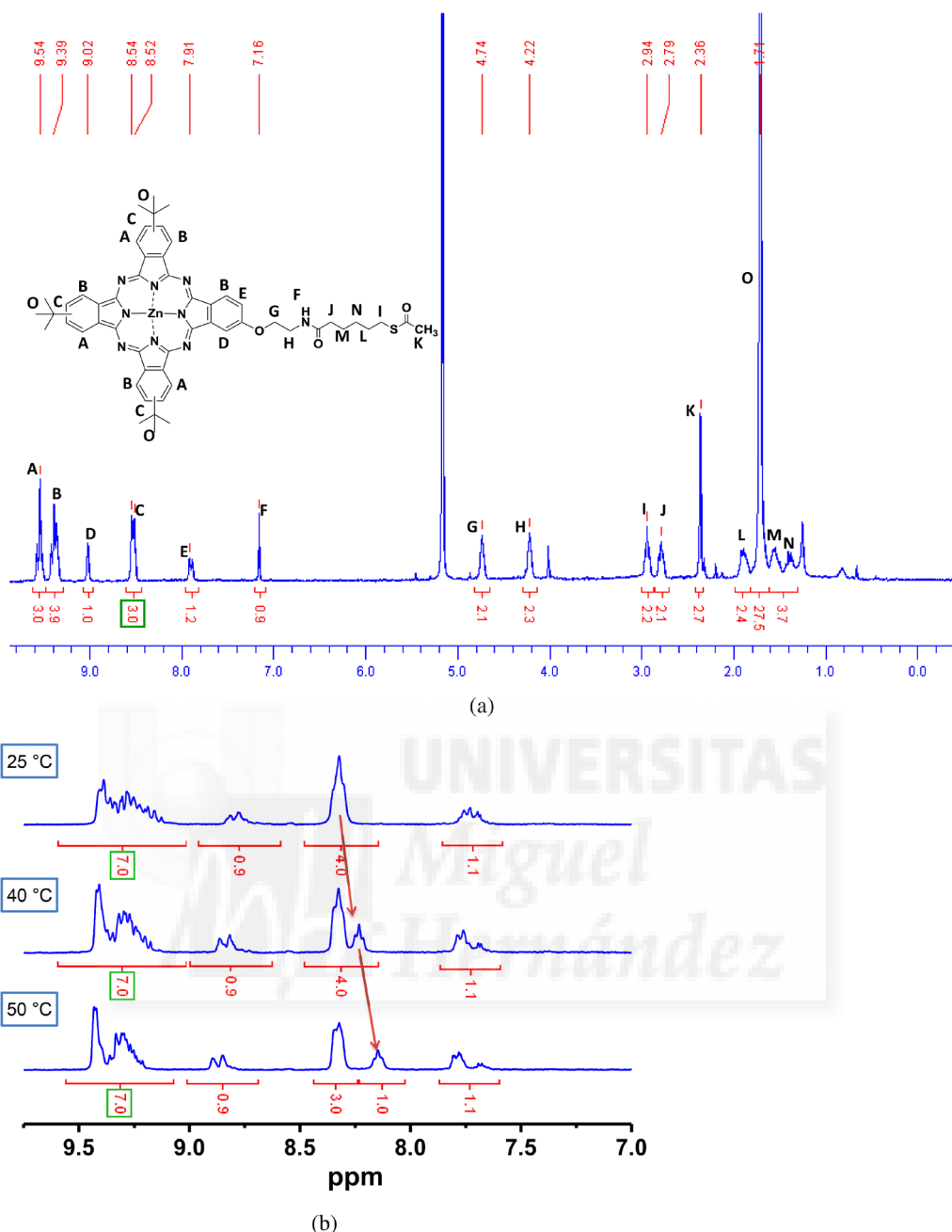


Fig. 1. (a) ^1H NMR of $\text{AcS}(\text{tBu})_3\text{ZnPc}$ in TFA-d_1 as solvent. (b) Enlargement of the aromatic region of the ^1H NMR of $\text{AcS}(\text{tBu})_3\text{ZnPc}$ in DMSO-d_6 as solvent at different temperatures

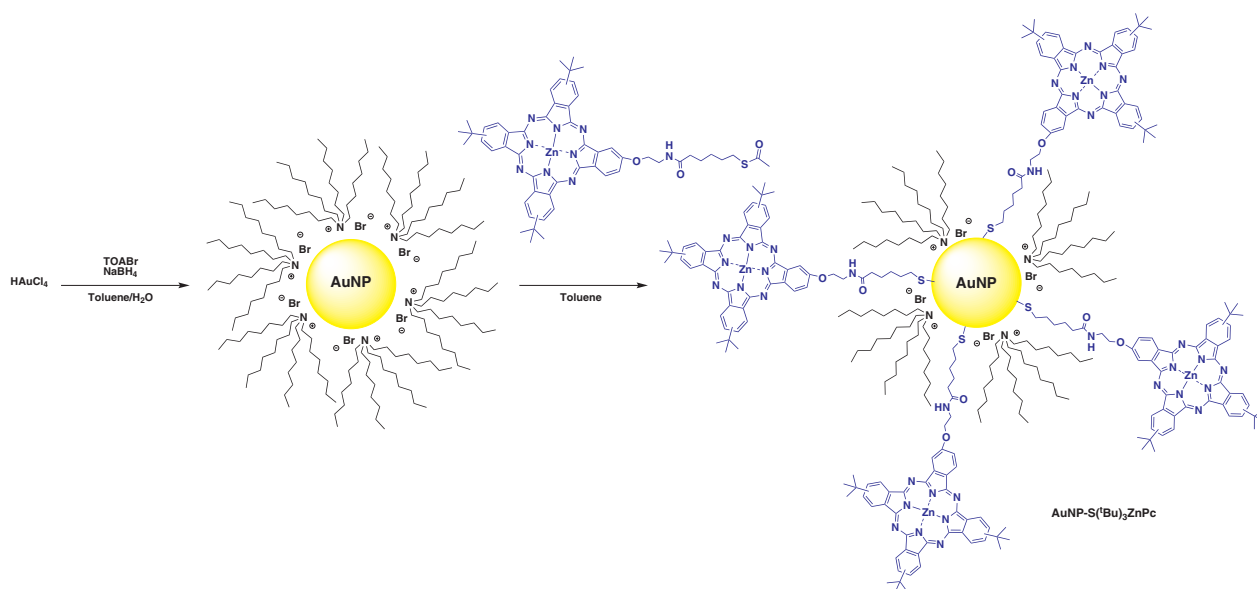
fluorescence spectrum was also measured in THF (λ_{exc} 610 nm) observing emission at 685 nm. From the intersection of the normalized absorption and emission spectra, the zero-zero excitation energy (E_{0-0}) can be determined as 1.81 eV (Fig. 2b) [41].

The electrochemical characterization of $\text{AcS}(\text{tBu})_3\text{ZnPc}$ was performed using cyclic voltammetry in PhCN as solvent containing 0.1 M tetrabutylammonium hexafluorophosphate (TBAPF_6) as supporting electrolyte (Fig. 3). The sulfur-substituted phthalocyanine presents one oxidation and two one-electron reduction waves,

which are centered at $E_{\text{ox}} = 0.13$ V, $E_{\text{red}} = -1.45$ V and $E_{\text{red}} = -1.59$ V (all vs. Fc/Fc^+).

Absorption, fluorescence spectra and TEM images of $\text{AuNP-S}(\text{tBu})_3\text{ZnPc}$

All spectroscopic studies were carried out using toluene as solvent. UV-vis spectrum of $\text{AuNP-S}(\text{tBu})_3\text{ZnPc}$ hybrid system clearly confirms that the reaction between the gold nanoparticle and the phthalocyanine took place. We observe an intense plasmonic band centered at



Scheme 2. Ligand-exchange reaction and synthesis of the AuNP-S(Bu)₃ZnPc hybrid

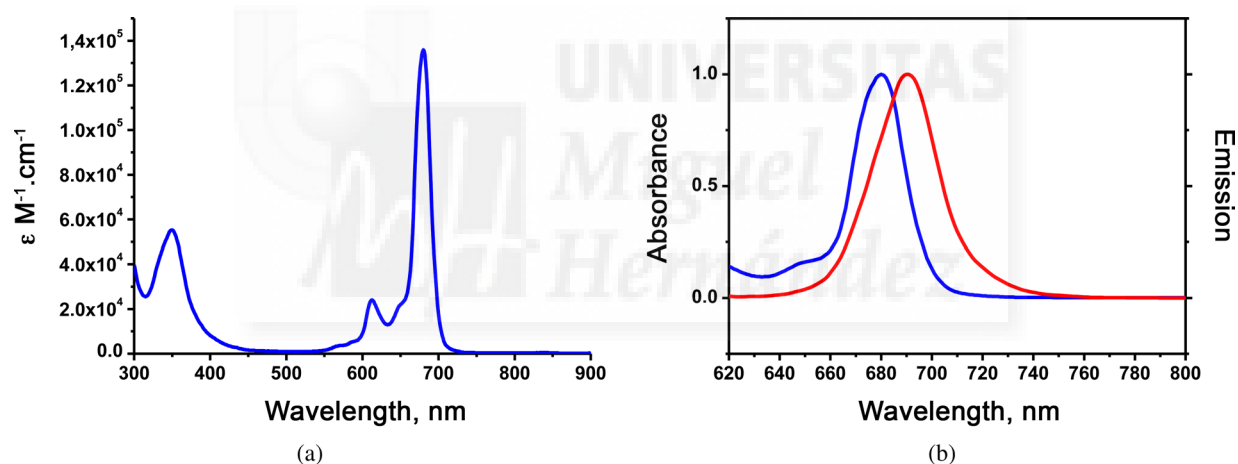


Fig. 2. (a) UV-vis absorption spectrum of AcS(Bu)₃ZnPc in THF as solvent. (b) Enlarged UV-vis absorption spectrum (blue line) vs. emission spectrum (red line) of AcS(Bu)₃ZnPc in THF as solvent

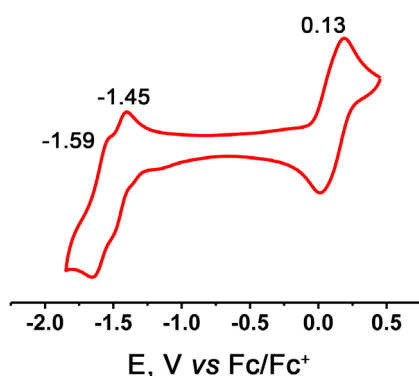


Fig. 3. Cyclic voltammogram (100 mV.s⁻¹) of AcS(Bu)₃ZnPc ~0.5 mM in deaerated PhCN containing 0.10 M of TBAPF₆ as supporting electrolyte

517 nm and the Q-band at 675 nm of the phthalocyanine (Fig. 4). A tiny hypsochromic shift of 3 nm in the Q-band and the lack of any shift in the plasmonic band of the AuNP-S(Bu)₃ZnPc hybrid vs. the Q-band of the AcS(Bu)₃ZnPc and the plasmonic band of the TOABr-AuNP indicate a very small, if any, interaction between the ZnPc and the AuNP. Taking into account the molar extinction coefficient of the AcS(Bu)₃ZnPc hybrid ($1.32 \times 10^5 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ at 679 nm) and the molar extinction coefficient of the TOABr-AuNP ($3.70 \times 10^5 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ at 517 nm) and assuming that the absorption coefficient of the ZnPc in the Q-band region does not change significantly upon assembling phthalocyanines on gold nanoparticles, the number of ZnPcs per AuNP is calculated to be around 13. This estimated load is lower

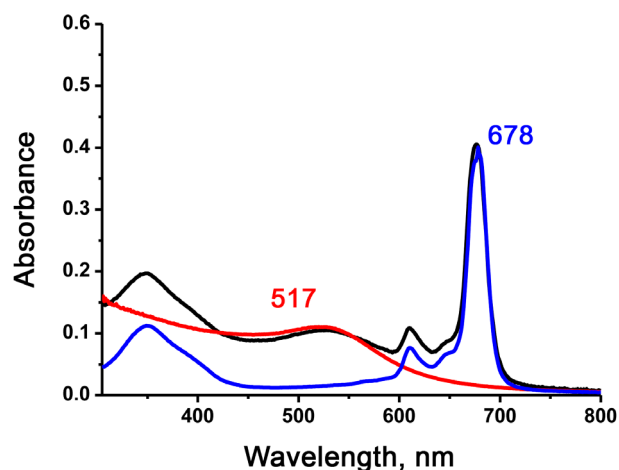


Fig. 4. Absorption spectra of AuNP-TOABr (red line), AcS('Bu)₃ZnPc (blue line) and AuNP-S('Bu)₃ZnPc (black line) in toluene as solvent

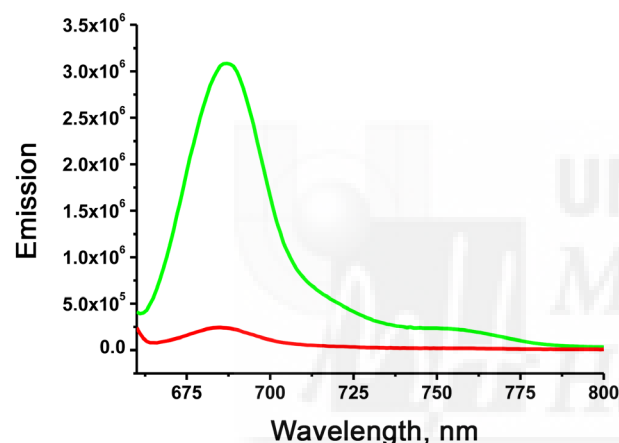


Fig. 5. Fluorescence spectra of AcS('Bu)₃ZnPc (green line) and AuNP-S('Bu)₃ZnPc (red line) in toluene as solvent

than the obtained by Lemmetyinen *et al.* for a metal free phthalocyanine with two anchoring sulfur atoms in the non-peripheral positions [34]. The number of sulfur atoms in the molecule may be the reason of the different load. Further studies are needed to prove this assumption.

AcS('Bu)₃ZnPc has a broad fluorescence band in toluene with the maximum at 685 nm (green line) and a quantum efficiency of 0.05%. This fluorescence is almost totally quenched (92%) in the case of the AuNP-S('Bu)₃ZnPc (Fig. 5), although the position and shape of the spectrum remain unchanged (red line). The direct union between Pc and the AuNP facilitates the phenomenon of intersystem crossing and it could cause a direct energy transfer from the phthalocyanine to the gold nanoparticle. It is clear from the literature that the fluorescence behavior of phthalocyanines in the presence of AuNPs depends on the nature of both the macrocycle and the linker. Time-resolved fluorescence and absorption spectroscopies are underway to investigate the electron injection and recombination processes occurring in the AuNP-S('Bu)₃ZnPc hybrid.

The TEM images of the AuNP-S('Bu)₃ZnPc hybrid in comparison with the AuNP-TOABr show a highly ordered arrangement with a particle size average of 5 nm (Fig. 6).

We have studied the capability of anchoring the AuNP-S('Bu)₃ZnPc hybrid to a TiO₂ semiconducting film to evaluate DSSC parameters (Scheme 3). Using lipoic acid (LA) we have been able to anchor the AuNP to the TiO₂ and also to anchor the AuNP-S('Bu)₃ZnPc hybrid. Our first strategy was to functionalize a freshly prepared AuNP-S('Bu)₃ZnPc with LA to latter anchor it to the TiO₂ surface (Scheme 3a). However, the LA-AuNP-S('Bu)₃ZnPc hybrid resulted only soluble in water, making it impossible to be adsorbed into the TiO₂. Secondly, we tried to anchor the hybrid to the TiO₂.

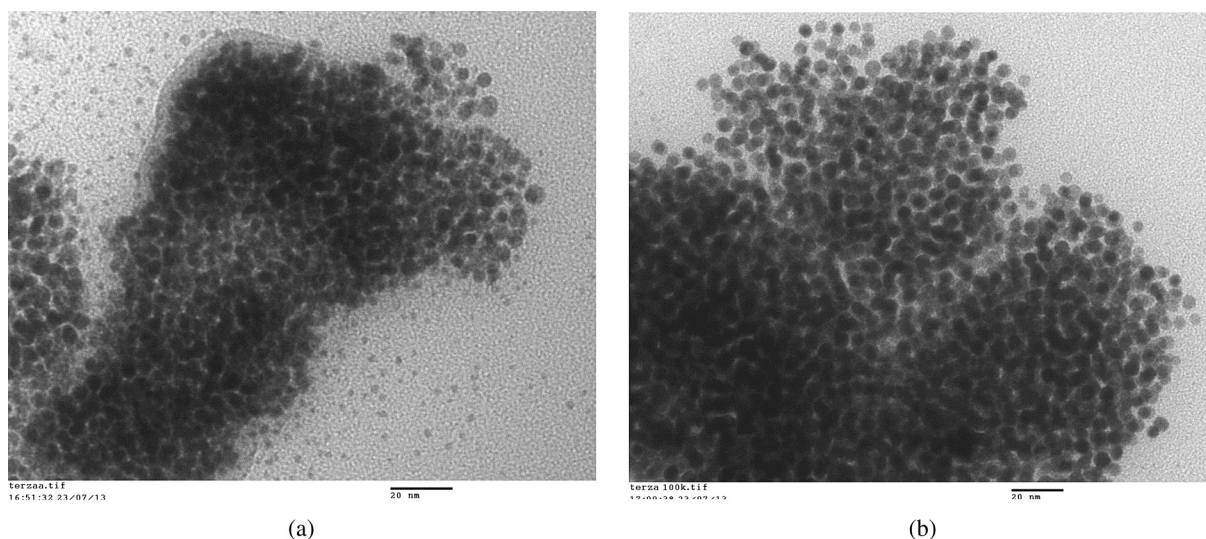
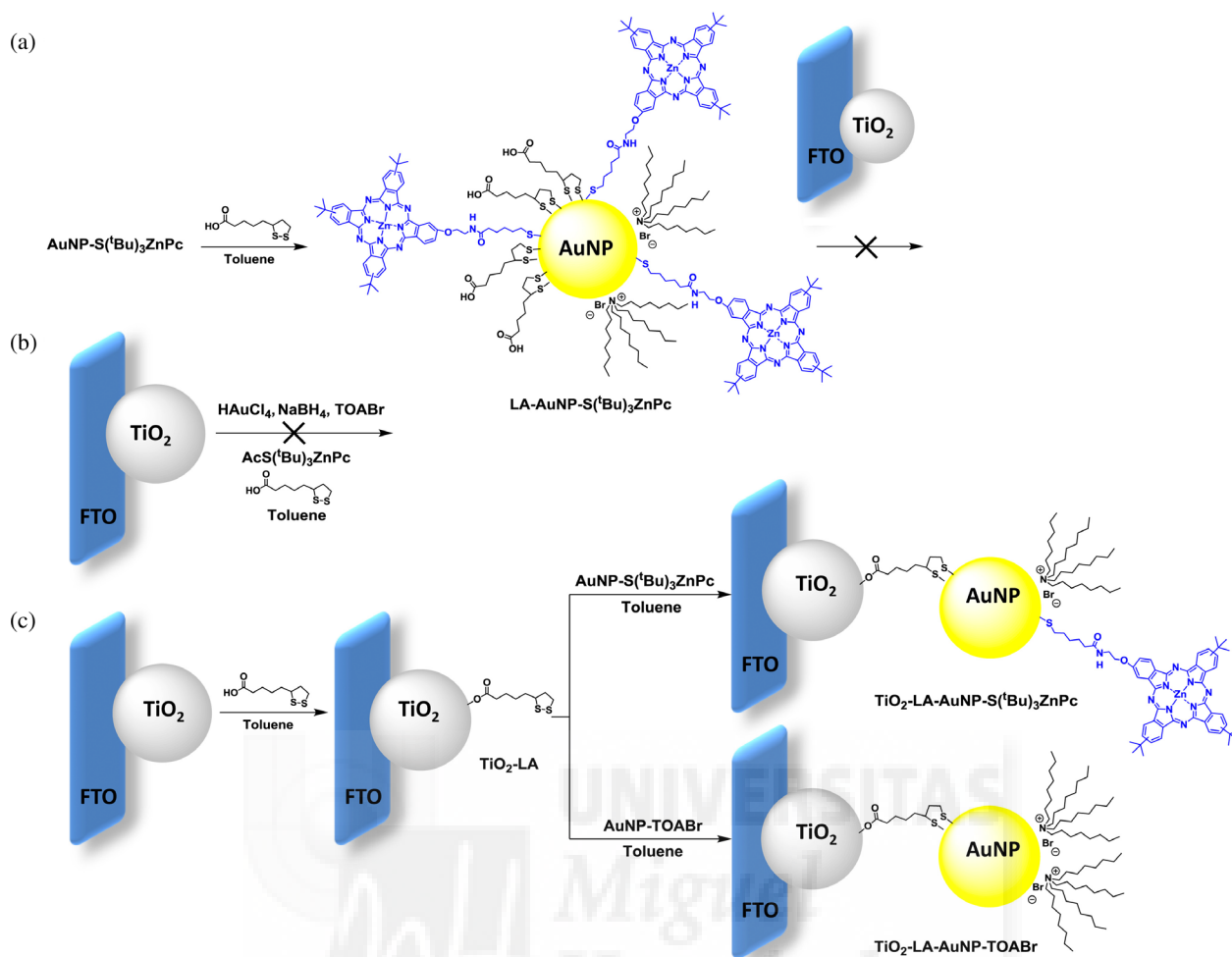


Fig. 6. TEM images of (a) AuNP-TOABr, and (b) AuNP-S('Bu)₃ZnPc hybrid



Scheme 3. Anchoring the $\text{AuNP-S('Bu)}_3\text{ZnPc}$ hybrid to TiO_2 semiconducting film

mixing the latter with a toluene solution of a mixture of HAuCl_4 , NaBH_4 , TOABr , $\text{AcS('Bu)}_3\text{ZnPc}$ and LA in a one pot reaction, as previously described, [36] without success (Scheme 3b). Finally, a two step process was carried out, first anchoring LA to the TiO_2 ($\text{TiO}_2\text{-LA}$) and later introducing the $\text{TiO}_2\text{-LA}$ with free thiol groups in a toluene solution of $\text{AuNP-S('Bu)}_3\text{ZnPc}$ to obtain $\text{TiO}_2\text{-LA-AuNP-S('Bu)}_3\text{ZnPc}$. In a similar way, $\text{TiO}_2\text{-LA-AuNP-TOABr}$ was also prepared to be used as reference (Scheme 3c).

The UV-vis spectrum of $\text{TiO}_2\text{-LA-AuNP-S('Bu)}_3\text{ZnPc}$ in the film shows the Q-band of the ZnPc at 684 nm and the surface plasmonic band (SPB) of the AuNP centered at 540 nm. The SPB also appears in the $\text{TiO}_2\text{-LA-AuNP-TOABr}$ reference, but much to our surprise, it is centered at 577 nm, this means 37 nm red shifted in comparison to that of the film of the ZnPc -containing hybrid (Fig. 7). This red-shift of the SPB is indicative of a closer interparticle proximity, *i.e.* the AuNPs are somehow aggregated at the TiO_2 surface [42, 43]. To present more evidences that the ZnPc might reduce the aggregation of the nanoparticle on the TiO_2 surface, we have performed

fluorescence measurements to support our conclusions. First, upon irradiation on the ZnPc at 600 nm, we have compared the emission of the ZnPc in toluene solution (green line) with the emission of the drop-casted ZnPc on the TiO_2 surface (purple line) (Fig. 8a). $\text{AcS('Bu)}_3\text{ZnPc}$ did not anchor to TiO_2 due to the lack of an adequate anchoring group. The emission of the $\text{AcS('Bu)}_3\text{ZnPc}$ in solution is 38 nm red-shifted, from 699 nm to 737 nm, after adsorption on TiO_2 which indicates the typical aggregation in solid state. A quenching of this band is observed in the $\text{TiO}_2\text{-LA-AuNP-S('Bu)}_3\text{ZnPc}$ hybrid (blue line), indicating an energy or electron transfer from the ZnPc to the covalently bonded AuNP . Secondly, upon irradiation on the AuNP at 500 nm, we have studied the emission of the AuNP in three different media: in toluene solution, supported in the $\text{TiO}_2\text{-LA-AuNP-TOABr}$ solid and in the $\text{TiO}_2\text{-LA-AuNP-S('Bu)}_3\text{ZnPc}$ hybrid (Fig. 8b). A strong quenching, together with a 61 nm red-shift of the emission, is observed when comparing the AuNP emission band in toluene solution (pink line, 573 nm) with the one supported on the TiO_2 surface (red line, 634 nm) indicating the aggregation of the nanoparticles on the

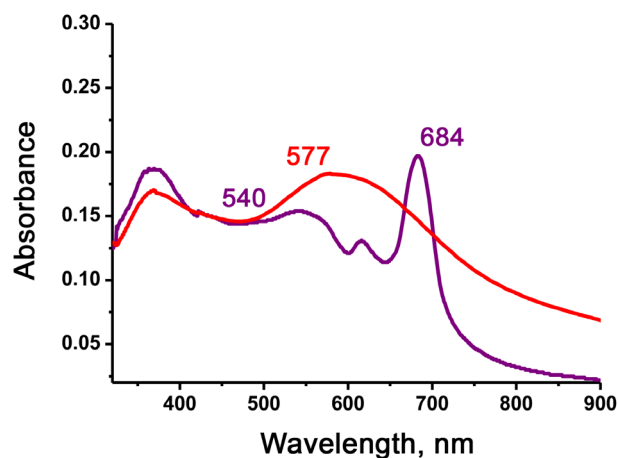


Fig. 7. UV-vis absorption spectra of films of $\text{TiO}_2\text{-LA-AuNP-S}(\text{Bu})_3\text{ZnPc}$ (purple line) and $\text{TiO}_2\text{-LA-AuNP-TOABr}$ (red line)

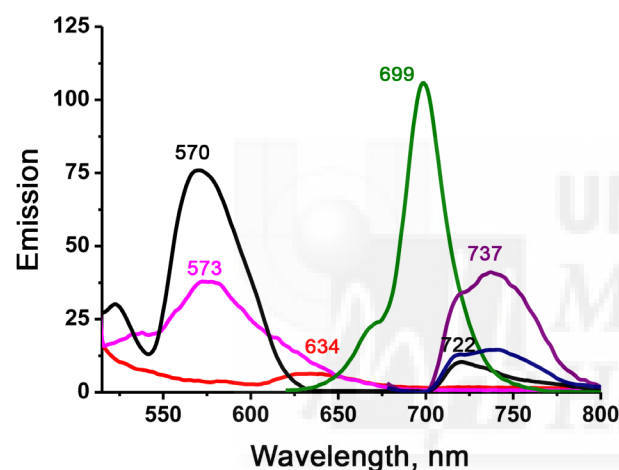


Fig. 8. (a) Fluorescence spectra ($\lambda_{\text{exc}} = 600 \text{ nm}$) of $\text{AcS}(\text{Bu})_3\text{ZnPc}$ in toluene as solvent (green line), $\text{TiO}_2\text{-AcS}(\text{Bu})_3\text{ZnPc}$ (purple line) and $\text{TiO}_2\text{-LA-AuNP-S}(\text{Bu})_3\text{ZnPc}$ (blue line). (b) Fluorescence spectra ($\lambda_{\text{exc}} = 500 \text{ nm}$) of AuNP-TOABr in toluene as solvent (pink line), $\text{TiO}_2\text{-LA-AuNP}$ (red line) and $\text{TiO}_2\text{-LA-AuNP-S}(\text{Bu})_3\text{ZnPc}$ (black line)

semiconductor surface. Surprisingly, the fluorescence of the AuNP is totally recovered when the ZnPc is covalently bounded in the $\text{TiO}_2\text{-LA-AuNP-S}(\text{Bu})_3\text{ZnPc}$ hybrid (black line, 570 nm), unequivocally probing that ZnPc promotes the disaggregation of the AuNPs, as it was also observed by absorption spectroscopical data (Fig. 7). The emission of the ZnPc is also observed at 722 nm in the $\text{TiO}_2\text{-LA-AuNP-S}(\text{Bu})_3\text{ZnPc}$ hybrid. This unexpected result make even more valuable the role to be played by the ZnPc in a AuNP-ZnPc-based DSSC, as it will act not only as light harvester, but also as preventer of nanoparticle aggregation on the TiO_2 surface. DSSC devices using the $\text{TiO}_2\text{-LA-AuNP-S}(\text{Bu})_3\text{ZnPc}$ configuration are underway and the results will be published in due course.

CONCLUSION

A new unsymmetrically substituted zinc phthalocyanine with a thioester group in the peripheral position [$\text{AcS}(\text{Bu})_3\text{ZnPc}$] has been synthesized and chemically characterized. This compound has been covalently linked to gold nanoparticles of 5 nm, $\text{AuNP-S}(\text{Bu})_3\text{ZnPc}$, by a ligand exchange reaction on TOABr-AuNP . We have developed a two-steps methodology to anchor $\text{AuNP-S}(\text{Bu})_3\text{ZnPc}$ hybrid to TiO_2 semiconducting films using lipoic acid. We have also observed by UV-vis and fluorescence measurements the importance of the ZnPc in avoiding AuNP aggregation on the TiO_2 surface. This method opens the way to covalently attach different kind of chromophore-functionalized nanoparticles onto TiO_2 to study their DSSC performances.

Acknowledgements

This work has been supported by the Spanish Ministerio de Economía y Competitividad, Generalitat Valenciana and the European FEDER funds (CTQ2011-26455, PROMETEO 2012/010 and ISIC/2012/008).

Supporting information

Figures S1–S3 are given in the supplementary material. This material is available free of charge via the Internet at <http://www.worldscinet.com/jpp/jpp.shtml>.

REFERENCES

- Ozbay E. *Science* 2006; **311**: 189.
- Bozhevolnyi SI, Volkov VS, Devaux E, Laluet JY and Ebbesen TW. *Nature* 2006; **440**: 508.
- Herderick ED, Tresback JS, Vasiliev AL and Pature NP. *Nanotechnology* 2007; **18**: 155204/1.
- Bluemel A, Klug A, Eder S, Scherf U, Moderegger E and List EJW. *Org. Electron.* 2007; **8**: 389.
- Howes PD, Chandrawati R and Stevens MM. *Science* 2014; **346**: 1247390.
- Yoon HJ and Jang WD. *J. Porphyrins Phthalocyanines* 2013; **17**: 16–26.
- Sapsford KE, Algar WR, Berti L, Boeneman Gemmill K, Casey BJ, Oh E, Stewart MH and Medintz IL. *Chem. Rev.* 2013; **113**: 1904–2074.
- O'Regan B and Grätzel M. *Nature* 1991; **353**: 737–740.
- Butler D. *Nature* 2008; **454**: 558–559.
- Planells M, Céspedes-Guirao FJ, Forneli A, Sastre-Santos Á, Fernández-Lázaro F and Palomares E. *J. Mat. Chem.* 2008; **18**: 5802–5808.
- Yu Q, Wang Y, Yi Z, Zu N, Zhang J, Zhang M and Wang P. *ACS Nano* 2010; **4**: 6032–6038.
- Nazeeruddin MK, De Angelis F, Fantacci S, Selloni A, Viscardi G, Liska P, Ito S, Takeru B and Grätzel M. *J. Am. Chem. Soc.* 2005; **127**: 16835–16847.

13. Mathew S, Yella A, Gao P, Humphry-Baker R, Curchod BFE, Ashari-Astani N, Tavernell L, Rothllsberger U, Nazeeruddin MdK and Grätzel M. *Nat. Chem.* 2014; **6**: 242–247.
14. Ragoussi ME, Cid JJ, Yum JH, de la Torre G, Di Censo D, Grätzel M, Nazeeruddin MK and Torres T. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2012; **51**: 4375–4378.
15. Ikeuchi T, Nomoto H, Masaki N, Griffith MJ, Mori M and Kimura M. *Chem. Commun.* 2014; **50**: 1941–1943.
16. Barea EM, Ortiz J, Payá FJ, Fernández-Lázaro F, Fabregat-Santiago F, Sastre-Santos A and Bisquert J. *Energy Environ. Sci.* 2010; **3**: 1985–1994.
17. Kramer IJ and Sargent EH. *ACS Nano* 2011; **5**: 8506–8514.
18. Stewart ME, Anderton CR, Thompson LB, Maria J, Gray SK, Rogers JA and Nuzzo RG. *Chem. Rev.* 2008; **108**: 494–521.
19. Leznoff CC and Lever ABP. *Phthalocyanines: Properties and Applications*, Vols. 1–4, VCH: Weinheim, Germany, 1989, 1993, 1996.
20. Mayer KM and Hafner JH. *Chem. Rev.* 2011; **111**: 3828–3857.
21. Ng SP, Lu XQ, Ding N, Lawrence Wua CH and Lee CH. *Solar Energy* 2014; **99**: 115–125.
22. Ferry VE, Sweatlock LA, Pacifici D and Atwater HA. *Nano Lett.* 2008; **8**: 4391–4397.
23. Long R and Prezhdo OV. *J. Am. Chem. Soc.* 2014; **136**: 4343–4354.
24. Rockstuhl C, Fahr S and Lederer F. *J. Appl. Phys.* 2008; **104**: 123102.
25. McKeown NB. *Phthalocyanines: Materials Synthesis Structure and Function*, Cambridge University Press: Cambridge, 1998.
26. de la Torre G, Vázquez P, Agulló-López F and Torres T. *Chem. Rev.* 2004; **104**: 3723.
27. de la Torre G, Claessens CG and Torres T. *Chem. Commun.* 2007: 2000.
28. Mack J and Kobayashi N. *Chem. Rev.* 2011; **111**: 281.
29. Martín-Gomis L, Fernández-Lázaro F and Sastre-Santos A. *J. Mater. Chem. A* 2014; **2**: 15672–15682.
30. Ragoussi ME, Ince M and Torres T. *Eur. J. Org. Chem.* 2013: 6475–6489.
31. Chen Y.-S, Choi H and Kamat PV. *J. Am. Chem. Soc.* 2013; **135**: 8822–8825.
32. Qi J, Dang X, Hammond PT and Belcher AM. *ACS Nano* 2011; **5**: 7108–7116.
33. Brown MD, Suteewong T, Sai Santosh Kumar R, D’Innocenzo V, Petrozza A, Lee MM, Wiesner U and Snaith HJ. *Nano Lett.* 2011; **11**: 438–445.
34. Kotiaho A, Lahtinen R, Efimov A, Metsberg HK, Sariola E, Lehtivuori H, Tkachenko NV and Lemmetyinen H. *J. Phys. Chem. C* 2010; **114**: 162–168.
35. Nyokong T and Antunes E. *Coord. Chem. Rev.* 2013; **257**: 2401–2418.
36. Ashokkumar R, Kathiravan A and Ramamurthy P. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2014; **16**: 14139.
37. Brust M, Walker M, Bethell D, Schiffrin DJ and Whyman R. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1994: 801.
38. Rance GA, Marsh DH and Khlobystov AN. *Chem. Phys. Lett.* 2008; **460**: 230–236.
39. Fukuzumi S, Ohkubo K, Ortiz J, Gutiérrez AM, Fernández-Lázaro F and Sastre-Santos Á. *Chem. Commun.* 2005: 3814–3816.
40. Fukuzumi S, Ohkubo K, Ortiz J, Gutiérrez AM, Fernández-Lázaro F and Sastre-Santos A. *J. Phys. Chem. A* 2008; **112**: 10744–10752.
41. Gierschner J, Cornil J and Egelhaaf HJ. *Adv. Mater.* 2007; **19**: 173–191.
42. Ghosh SK and Pal T. *Chem. Rev.* 2007; **107**: 4797
43. Zotti G, Vercelli B, Battagliarin M, Berlin A, Hernandez V and Lopez Navarrete JT. *J. Phys. Chem. C* 2007; **111**: 5886.

Synthesis and characterization of a sulfur-containing phthalocyanine-gold nanoparticle hybrid

Vicente M. Blas-Ferrando, Javier Ortiz, Fernando Fernández-Lázaro and Ángela Sastre-Santos*

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

Contents

Fig. S1. ^1H NMR (TFA- d_1) of $\text{AcS}(\text{Bu})_3\text{ZnPc}$	S2
Fig. S2. MALTI-TOF of $\text{AcS}(\text{Bu})_3\text{ZnPc}$	S2
Fig. S3. IR Spectrum (KBr) of $\text{AcS}(\text{Bu})_3\text{ZnPc}$	S3



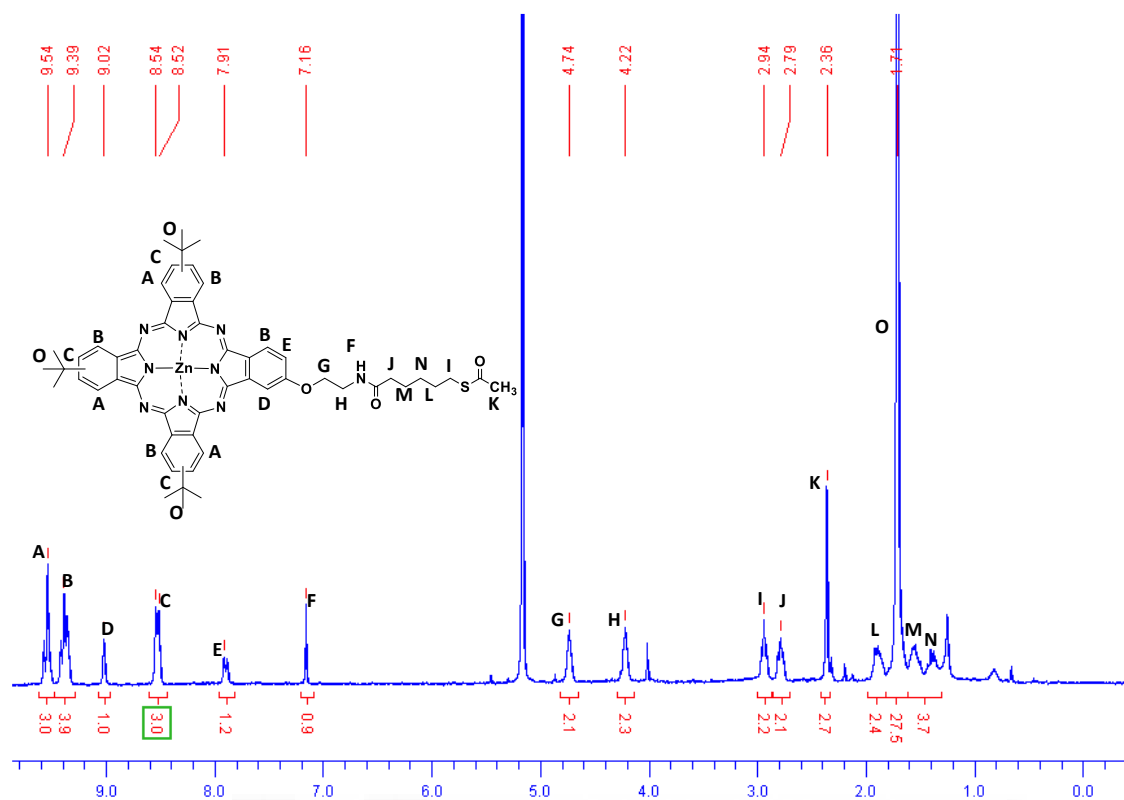


Fig. S1. ^1H NMR (TFA- d_4) of $\text{AcS}(\text{Bu})_3\text{ZnPc}$

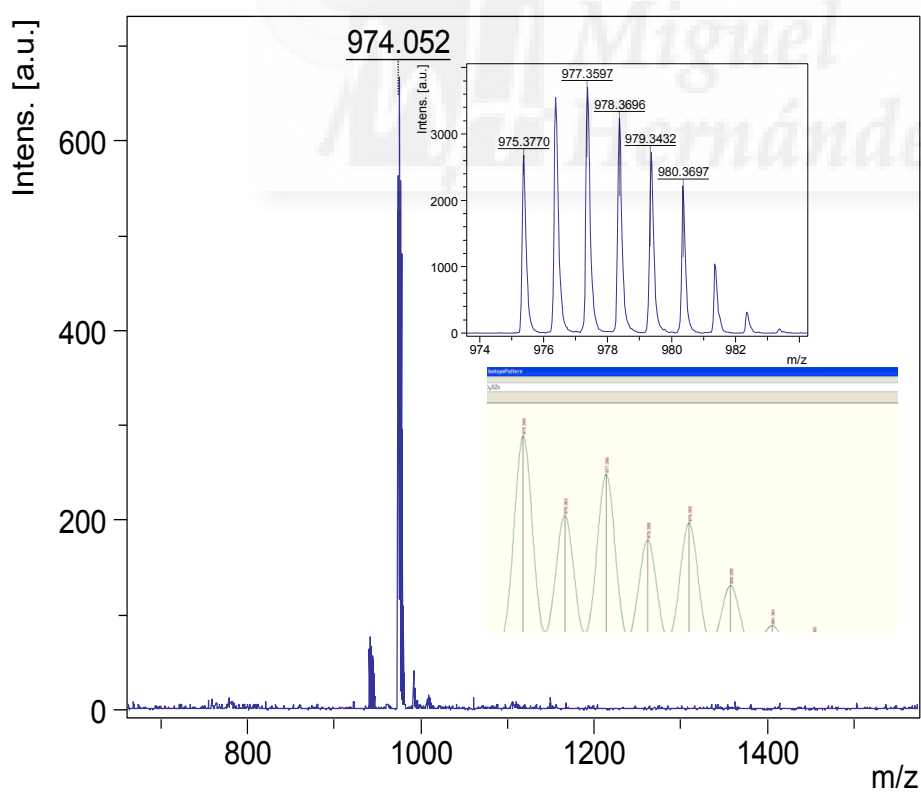


Fig. S2. MALDI-TOF of $\text{AcS}(\text{Bu})_3\text{ZnPc}$

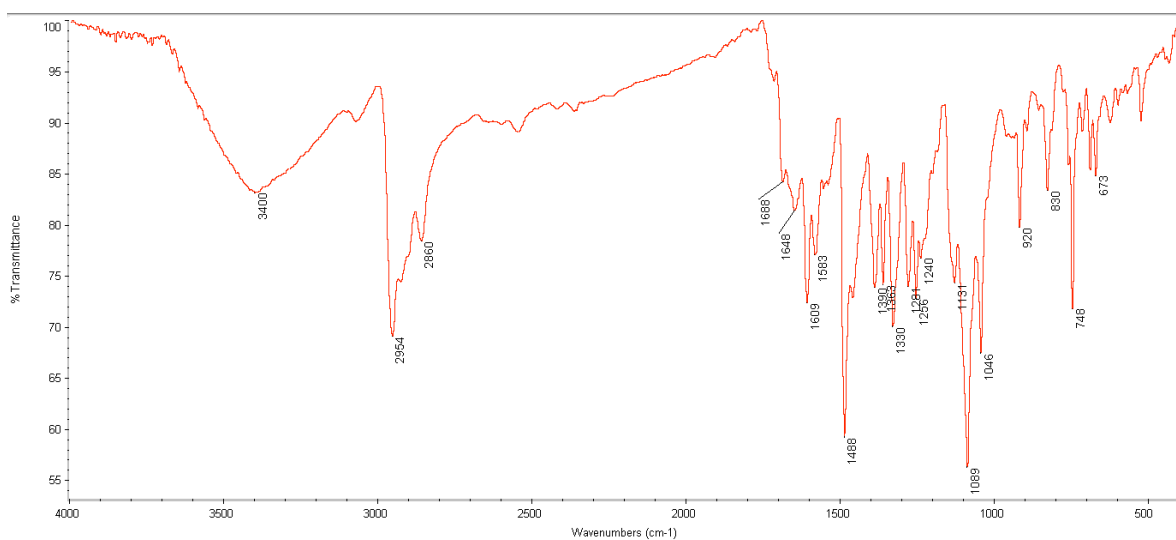


Fig. S3. IR spectrum (KBr) of AcS('Bu)₃ZnPc



CrossMark
click for updates

Efficient passivated phthalocyanine-quantum dot solar cells†

Cite this: *Chem. Commun.*, 2015, 51, 1732Received 14th October 2014,
Accepted 4th December 2014

DOI: 10.1039/c4cc08104h

www.rsc.org/chemcomm

Vicente M. Blas-Ferrando,^a Javier Ortiz,^a Victoria González-Pedro,^b Rafael S. Sánchez,^b Iván Mora-Seró,^b Fernando Fernández-Lázaro^a and Ángela Sastre-Santos*^a

The power conversion efficiency of CdSe and CdS quantum dot sensitized solar cells is enhanced by passivation with asymmetrically substituted phthalocyanines. The introduction of the phthalocyanine dye increases the efficiency up to 45% for CdSe and 104% for CdS. The main mechanism causing this improvement is the quantum dot passivation. This study highlights the possibilities of a new generation of dyes designed to be directly linked to QDs instead of the TiO₂ electrodes.

Dye-sensitized solar cells (DSSC) have emerged as low cost alternatives to silicon.¹ The most frequently used dyes are ruthenium complexes,² porphyrins,³ and phthalocyanines,⁴ although eventually quantum dots⁵ are attracting more and more attention.

Quantum dots (QDs) are nanocrystals of semiconductor materials undergoing the phenomenon of quantum confinement.⁶ They are heat resistant, low cost materials that can efficiently transfer electrons to large band gap semiconductors and whose electronic properties can be tuned by controlling the particle size, shape and composition.⁷ Moreover, they are quite promising light harvesting materials in DSSCs because of their ability to generate multiple charge carriers⁸ under high energy irradiation and to inject hot electrons allowing to potentially overcome the theoretical limit of Shockley–Queisser.⁹ However, the efficiencies achieved with QD-sensitized solar cells (QDSCs) are much lower (6–7%)¹⁰ than those obtained with DSSCs (13%).¹¹ Although the photocurrent is comparable in both devices, the voltage and the fill factor for QDSCs are lower due to the existence of electron transfer processes working against the cell cycle.

Various strategies have been used to increase the efficiency of QDSC devices, such as doping of the semiconductor with transition metal ions¹² or the use of plasmon resonances in metallic nanoparticles to generate charge carriers in adjacent

semiconductor materials.¹³ The most extensively used semiconductor quantum dots, such as CdSe or CdS, only absorb in the visible range. If a near infrared-absorbing dye was attached to this kind of quantum dot, the resulting structure could maximize the absorption of radiation and, in addition, reduce internal recombination, thus enhancing the photoinjected charge from the QD in a synergic process.¹⁴ In this way, bilayer electrodes¹⁵ sensitized with quantum dots and dyes or colloidal quantum dots acting as antennae that funnel absorbed light to the dye molecules *via* Förster resonance energy transfer (FRET) have been used.¹⁶ Alternative strategies such as supersensitization of CdS QDs with a near-infrared organic dye¹⁷ and sensitization of TiO₂ films with covalently linked squaraine-CdSe quantum dots¹⁸ have improved the performance of QDSCs. Despite QDSCs and DSSCs following the same working principles, there is a fundamental difference between both. QDs present surface states that may play an important role in the recombination process and, consequently, in the final device performance.^{19,20} Photoexcited electrons and holes in QDs can recombine through QD surface states before being injected reducing the expected device photocurrent.¹⁹ On the other hand, electrons photoinjected into TiO₂ can also recombine before they arrive to the extracting contact. Again, surface states in QDs can favor this recombination that reduces the device open circuit potential.²¹ In this sense, efficient passivation of QD surface states is a strategy commonly employed to enhance QDSC performance.^{19,21,22}

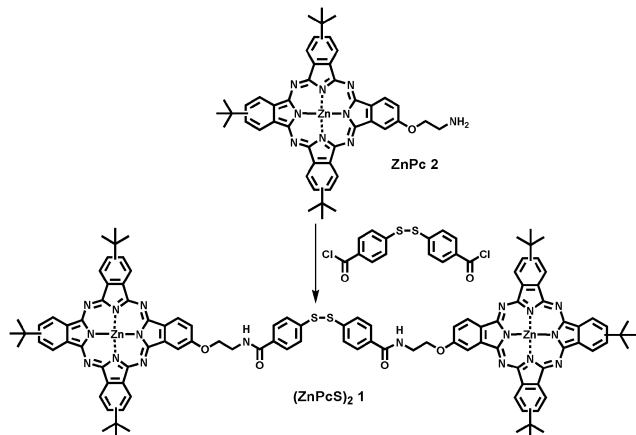
Phthalocyanines (Pcs) are aromatic macroheterocycles which have been used successfully in DSSCs because they absorb intensely in the red spectral region, are able to inject into titanium oxide and are thermal and photochemically very stable compounds.²³ Their tendency to form aggregates on the TiO₂ surface, which reduces the efficiency of solar cells, can be countered with the introduction of bulky groups in the peripheral²⁴ or apical²⁵ positions going to efficiencies up to 6.5%.²⁶

The chemical coordination of QDs to the Pc ring has not received much attention. FRET from QDs to different phthalocyanine photosensitizers has been demonstrated in a number of studies²⁷ where Pcs and QDs were unlinked.²⁸ Until now, just

^a Área de Química Orgánica, Instituto de Bioingeniería, Universidad Miguel Hernández, 03202 Elche, Spain. E-mail: asastre@umh.es; Fax: +34-966658405; Tel: +34-966658408

^b Grup de Dispositius Fotovoltàics i Optoelectrònics, Departament de Física, Universitat Jaume I, 12071 Castelló, Spain. E-mail: sero@uji.es

† Electronic supplementary information (ESI) available: Synthesis and spectra of the new compounds. See DOI: 10.1039/c4cc08104h

Scheme 1 Synthesis of bisphthalocyanine (ZnPcS)₂ 1.

a few articles have been published where the QDs are covalently linked to the Pcs showing efficient FRET²⁹ but no QD-DSSCs have been studied yet.

Here we present the improvement in the efficiency of QDSCs through their passivation with covalently linked phthalocyanines. Our approach represents a seminal work for the development of a new generation of dyes with multifunctional purposes, completing the light absorption range of QDs and, at the same time, passivating the QD surface, enhancing consequently the contribution from QD sensitization. For this purpose, a new bisphthalocyanine (ZnPcS)₂ 1 containing two asymmetrically substituted Pcs has been synthesized (Scheme 1). (ZnPcS)₂ 1 presents a disulfide group for the covalent binding to QDs and bulky *tert*-butyl substituents to hinder possible aggregation.

(ZnPcS)₂ 1 was prepared by acylation of the aminoethoxy-phthalocyanine 2³⁰ with 4,4'-dithio-bis-benzoyl chloride³¹ in 96% yield (Scheme 1).

The UV-vis absorption of the bisphthalocyanine (ZnPcS)₂ 1 represented in Fig. 1a corresponds to a non-aggregated metallo-phthalocyanine exhibiting the typical sharp Q band transition at 675 nm, with vibronic replica at 610 nm, and a Soret band at around 350 nm. This behaviour is quite important for effective sensitization of the dye.³² The normalized fluorescence spectrum is given in Fig 1a (red curve) being roughly mirror symmetric with respect to the absorption spectrum. From the intersection of the normalized absorption and emission spectra, the zero-zero excitation energy (E_{0-0}) is determined³³ as 1.82 eV.

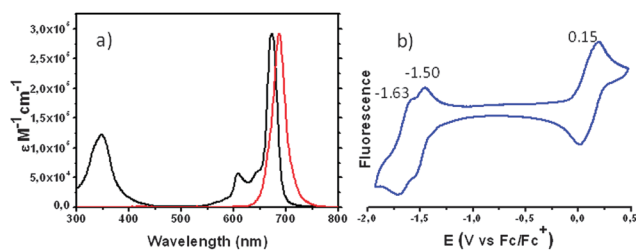


Fig. 1 (a) UV-Vis and fluorescence spectra of (ZnPcS)₂ 1 in DMF as solvent. (b) Cyclic voltammogram (100 mV s⁻¹) of 0.5 mM (ZnPcS)₂ 1 in benzonitrile as solvent containing 0.10 M of TBAPF₆ as supporting electrolyte.

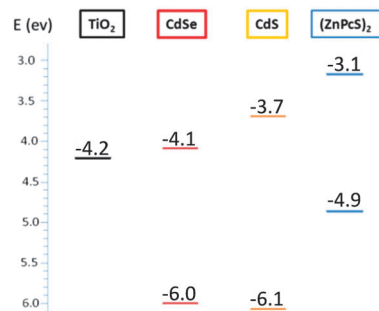


Fig. 2 Energy levels of TiO₂, CdSe, CdS and (ZnPcS)₂.

Cyclic voltammetric studies of (ZnPcS)₂ 1, performed on a benzonitrile solution containing 0.10 M of TBAPF₆ as supporting electrolyte, showed an oxidation peak at 0.49 V and two reduction peaks at -1.13 V and -1.29 V vs. SCE (Fig. 1b). The electrochemically calculated HOMO-LUMO gap ($E_{\text{ox}} - E_{\text{red}}$), 1.63 eV, is roughly in agreement with the E_{0-0} energy, previously inferred from spectroscopic measurements.

The electrochemical characterization allows us to determine the energy of the HOMO orbital and, together with the 0-0 transition energy, the energy of the LUMO orbital. Taking into account these values, together with the energy value for the conduction band of TiO₂ (-4.2 eV), an energy level diagram can be sketched and the driving forces for electron injection and regeneration processes evaluated (Fig. 2). The LUMO position for (ZnPcS)₂ 1 is higher in energy than the conduction band (CB) of the CdSe and CdS QD, which is a fundamental requisite in order to achieve the electron injection from the excited dye to the QD thermodynamically.

Our study began with CdSe QDs. They were prepared by the successive ionic layer adsorption and reaction (SILAR) method on TiO₂ substrates, see ESI.† Half of these electrodes were immersed in a solution of the (ZnPcS)₂ 1 during 24 h while the rest were used without this treatment. The comparison of the parameters of solar cells assembled with the Pc-treated electrodes and those of solar cells assembled with the Pc-untreated electrodes will provide a measure of the efficacy of this protocol (Table 1). First, we studied the influence of the solvent in the process: chloroform, toluene and DMF were tested. Chloroform resulted in the worst results (entry 2). Change to toluene provided some improvements in cell parameters (entries 3 and 4). DMF, much more polar than the previous solvents, was then tested obtaining the best results with a significant increase in the photocurrent and voltage, increasing the efficiency to 2.9% (entry 5).

Fig. 3a shows the J/V curve comparing the Pc-untreated CdSe device as reference, CdSe with DMF and with our CdSe-(ZnPcS)₂ hybrid system. To rule out that the improvements were an effect of the solvent used in the process, the Pc-untreated reference electrode was treated with DMF (entry 6), obtaining a solar cell with an efficiency of 2.22% (Fig. 3a).

Higher V_{oc} and J_{sc} were obtained when (ZnPcS)₂ 1 was attached to the CdSe quantum dot. However, Fig. 3b (external quantum efficiency *versus* wavelength) does not show the expected improvement in the absorption area of phthalocyanines (600–700 nm).

Table 1 Values obtained from the devices

Entry	QD-ZnPc	Solvent	<i>t</i> (h)	<i>J</i> _{sc} (mA cm ⁻²)	<i>V</i> _{oc} (mV)	FF	<i>η</i> (%)	EQE ^a (%)
1	CdSe	—	—	8.25	422	56	2.00	35
2	CdSe-ZnPc 1	CHCl ₃	24	—	—	59	0.50	—
3	CdSe-ZnPc 1	Tol	12	5.35	400	63	1.34	—
4	CdSe-ZnPc 1	Tol	24	6.87	405	60	1.55	—
5	CdSe-ZnPc 1	DMF	24	9.98	453	60	2.90	64
6	CdSe	DMF	24	9.02	430	54	2.22	40
7	CdS	—	—	4.85	461	59	1.30	37
8	CdS-ZnPc 1	DMF	24	7.35	488	55	2.00	68
9	CdS	DMF	24	5.93	510	51	1.50	50
10	ZnPc 1	DMF	—	0.29	196	52.5	0	—

^a $\lambda_{\text{max}} = 535$ nm for CdSe and $\lambda_{\text{max}} = 440$ nm for CdS.

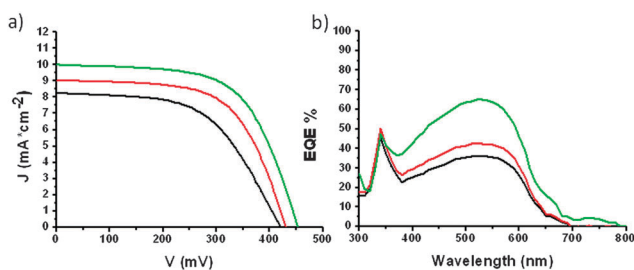


Fig. 3 (a) *J/V* curve of the QDSC device. (b) IPCE of the device: black line CdSe ref, red line CdSe-DMF and green line QD CdSe-ZnPc.

In addition, CdS-based QDSCs were also analyzed using the previous methodology. Electrodes were prepared in the same way as those of CdSe. When one of these electrodes was treated with (ZnPcS)₂ 1 solution in DMF for 24 h, a substantial increase in the photocurrent and improved fill factor and voltage were achieved, doubling the cell efficiency (entries 7 and 8 and Fig. 4a). Also, we rule out that the improvements were due to the effect of the solvent, obtaining a solar cell with an efficiency of 1.5% (entry 9, Fig. 4a). In order to discard that the direct sensitization of TiO₂ by (ZnPcS)₂ 1 was the major contribution to the photovoltaic response, a CdS-QD-free electrode was prepared adsorbing directly (ZnPcS)₂ 1 onto TiO₂ (entry 10). No efficiency was observed, ruling out this possibility.

Fig. 4b shows the plot of EQE vs. wavelength for these cells. A significant increase of the EQE in the area between 300 and 500 nm is observed, however, the same does not occur in the area of 600–700 nm where the phthalocyanine absorbs. To make sure that the phthalocyanine is attached to the quantum

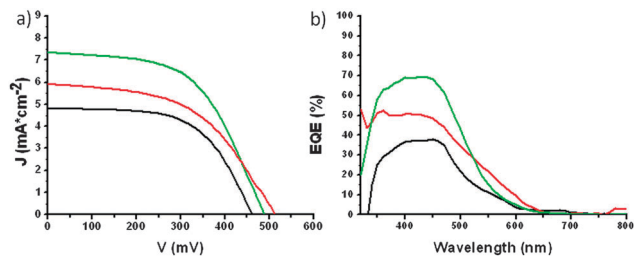


Fig. 4 (a) *J/V* curve of the QDSC device, (b) IPCE of the device. Black line CdS ref, red line CdS with DMF and green line QD CdS-ZnPc.

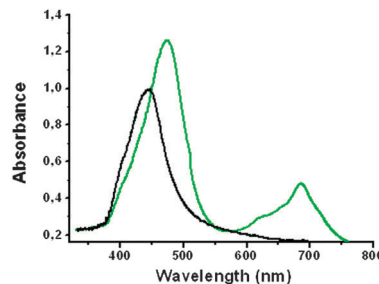


Fig. 5 Absorbance measurements of QD CdS ref black line, QD CdS-(ZnPcS)₂ green line.

dots, reflectance studies were conducted on the prepared electrodes. Fig. 5 shows the appearance of the absorption band typical of the phthalocyanines confirming their presence.

The observed increase of EQE in the light absorption region corresponding to CdS QDs indicates an effective beneficial interaction between QDs and dye molecules. We have also verified that the change in the absorption from the QDs (350–575 nm), see Fig. 5, for the QD CdS-(ZnPcS)₂ sample can only justify an increase of 10% in the photocurrent, but a much large increment of 52%, see Fig. 4b, is obtained. This fact together with the absence of EQE at the light absorption region of the dye suggest that the main effect of the interaction is the passivation of the QD surface.²²

As has been commented previously, surface states in QDs can act as recombination centers of photoexcited electron-hole pairs, before electron injection into the electrode. Passivation of these states increases device IPCE and photocurrent.¹⁹ In addition, electrons photoinjected into TiO₂ can also recombine through these QD surface states. This kind of recombination of electrons in TiO₂ will move down the TiO₂ Fermi level and, consequently, the cell photovoltage.²¹ To this extent, passivation also enhances photovoltage and the FF.

In conclusion, we have successfully synthesized and characterized a new disulfide-bisphthalocyanine dye and we have explored its capacity as a superpassivating agent in QDSCs. With CdSe QDSCs we studied the effect of solvent on the process and concluded that the best one was DMF. Pc-treated QDSCs showed an improvement of the photocurrent that was not accompanied by a parallel increase of the IPCE in the absorption zone of the phthalocyanine. The QD:(ZnPcS)₂ hybrid provided a major improvement in photocurrent and voltage, concluding that the main effect of QD-dye interaction is the passivation of the QD surface. Reflectance studies confirmed the link of phthalocyanine molecules to quantum dots. The introduction of the phthalocyanine dye increases the efficiency up to 45% for CdSe and 104% for CdS. Further efficiency increase, currently under study, could be expected from the development of new dyes, linked to QDs either directly or through a conjugated bridge, which in addition can extend the light harvesting region. This study opens the possibility of design a new generation of dyes with an adequate functionalization to be directly linked to QDs boosting the solar cell efficiency by a synergic interaction in several ways, QD passivation and extended light harvesting.

This work has been supported by the Spanish Ministry of Science and Innovation, Generalitat Valenciana and the European

FEDER funds (CTQ2011-26455, PROMETEO 2012/010, ACOMP/2013/024 and ISIC/2012/008).

Notes and references

- (a) B. O'Regan and M. Grätzel, *Nature*, 1991, **353**, 737–740; (b) D. Butler, *Nature*, 2008, **454**, 558–559.
- (a) Q. Yu, Y. Wang, Z. Yi, N. Zu, J. Zhang, M. Zhang and P. Wang, *ACS Nano*, 2010, **4**, 6032–6038; (b) M. K. Nazeeruddin, F. De Angelis, S. Fantacci, A. Selloni, G. Viscardi, P. Liska, S. Ito, B. Takeru and M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, **127**, 16835–16847.
- S. Mathew, A. Yella, P. Gao, R. Humphry-Baker, B. F. E. Curchod, N. Ashari-Astani, L. Tavernell, U. Rothlisberger, M. K. Nazeeruddin and M. Grätzel, *Nat. Chem.*, 2014, **6**, 242–247.
- (a) M. E. Ragoussi, J. J. Cid, J. H. Yum, G. de la Torre, D. Di Censo, M. Grätzel, M. K. Nazeeruddin and T. Torres, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2012, **51**, 4375–4378; (b) T. Ikeuchi, H. Nomoto, N. Masaki, M. J. Griffith, S. Mori and M. Kimura, *Chem. Commun.*, 2014, **50**, 1941–1943; (c) E. M. Barea, J. Ortiz, F. J. Payá, F. Fernández-Lázaro, F. Fabregat-Santiago, Á. Sastre-Santos and J. Bisquert, *Energy Environ. Sci.*, 2010, **3**, 1985–1994.
- (a) P. V. Kamat, *J. Phys. Chem. C*, 2008, **112**, 18737–18753; (b) I. Mora-Seró and J. Bisquert, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2010, **1**, 3046–3052; (c) I. J. Kramer and E. H. Sargent, *ACS Nano*, 2011, **5**, 8506–8514.
- D. Vanmaekelbergh and P. Liljeroth, *Chem. Soc. Rev.*, 2005, **34**, 299–312.
- (a) W. W. Yu, L. H. Qu, W. Z. Guo and X. G. Peng, *Chem. Mater.*, 2003, **15**, 2854–2860; (b) C. B. Murray, D. J. Norris and M. G. Bawendi, *J. Am. Chem. Soc.*, 1993, **115**, 8706–8715; (c) K. Tvrđya, P. A. Frantsuzov and P. V. Kamat, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, 2011, **108**, 29–34.
- (a) J. B. Sambur, T. Novet and B. A. Parkinson, *Science*, 2010, **330**, 63–66; (b) O. E. Semonin, J. M. Luther, S. Choi, H. Y. Chen, J. Gao, A. J. Nozik and M. C. Beard, *Science*, 2011, **334**, 1530–1533.
- (a) W. A. Tisdale, K. J. Williams, B. A. Timp, D. J. Norris, E. S. Aydil and X. Y. Zhu, *Science*, 2010, **328**, 1543–1547; (b) P. V. Kamat, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2013, **4**, 908–918.
- (a) Z. Pan, I. Mora-Seró, Q. Shen, H. Zhang, Y. Li, K. Zhao, J. Wang, X. Zhong and J. Bisquert, *J. Am. Chem. Soc.*, 2014, **136**, 9203–9210; (b) J. Wang, I. Mora-Seró, Z. Pan, K. Zhao, H. Zhang, Y. Feng, G. Yang, X. Zhong and J. Bisquert, *J. Am. Chem. Soc.*, 2013, **135**, 15913–15922.
- (a) A. G. Pattantyus-Abraham, I. J. Kramer, A. R. Barkhouse, X. Wang, G. Konstantatos, R. Debnath, L. Levina, I. Raabe, M. K. Nazeeruddin, M. Grätzel and E. H. Sargent, *ACS Nano*, 2010, **4**, 3374–3380; (b) P. V. Kamat, *Acc. Chem. Res.*, 2012, **45**, 1906–1915.
- P. K. Santra and P. V. Kamat, *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, **134**, 2508–2511.
- (a) C. Häggglund and S. P. Apell, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2012, **3**, 1275–1285; (b) H. Choi, W. T. Chen and P. V. Kamat, *ACS Nano*, 2012, **6**, 4418–4427.
- I. Mora-Seró, D. Gross, R. Mittereder, A. A. Lutich, A. Sussha, T. Dittrich, A. Belaidi, R. Caballero, F. Langa, J. Bisquert and A. L. Rogach, *Small*, 2010, **6**, 221–225.
- M. Shalom, J. Albero, Z. Tachan, E. Martínez-Ferrero, A. Zaban and E. Palomares, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2010, **1**, 1134–1138.
- (a) S. Buhbut, S. Itzhakov, E. Tauber, M. Shalom, I. Hod, T. Geiger, Y. Garini, D. Horon and A. Zaban, *ACS Nano*, 2010, **4**, 1293–1298; (b) S. Buhbut, S. Itzhakov, D. Horon and A. Zaban, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2011, **2**, 1917–1924; (c) R. Narayanan, A. Das, M. Deepa and A. K. Srivastava, *ChemPhysChem*, 2013, **14**, 4010–4021; (d) L. Etgar, J. Park, C. Barolo, V. Lesnyak, S. K. Panda, P. Quagliotto, S. G. Hickey, Md. K. Nazeeruddin, A. Eychmüller, G. Viscardi and M. Grätzel, *RSC Adv.*, 2012, **2**, 2748–2752.
- H. Choi, R. Nicolaescu, S. Paek, J. Ko and P. V. Kamat, *ACS Nano*, 2011, **5**, 9238–9245.
- H. Choi, P. K. Santra and P. V. Kamat, *ACS Nano*, 2012, **6**, 5718–5726.
- N. Guijarro, J. M. Campiña, Q. Shen, T. Toyoda, T. Lana-Villarreal and R. Gómez, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2011, **13**, 12024–12032.
- I. Hod, V. González-Pedro, Z. Tachan, F. Fabregat-Santiago, I. Mora-Seró, J. Bisquert and A. Zaban, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2011, **2**, 3032–3035.
- I. Mora-Seró, S. Giménez, F. Fabregat-Santiago, R. Gómez, Q. Shen, T. Toyoda and J. Bisquert, *Acc. Chem. Res.*, 2009, **42**, 1848–1857.
- M. S. de la Fuente, R. S. Sánchez, V. González-Pedro, P. P. Boix, S. G. Mhaisalkar, M. E. Rincón, J. Bisquert and I. Mora-Seró, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2013, **4**, 1519–1525.
- (a) L. Martín-Gomis, F. Fernández-Lázaro and Á. Sastre-Santos, *J. Mater. Chem. A*, 2014, **2**, 15672–15682; (b) M. E. Ragoussi, M. Ince and T. Torres, *Eur. J. Org. Chem.*, 2013, 6475–6489.
- (a) S. Mori, M. Nagata, Y. Nakahata, K. Yasuta, R. Goto, M. Kimura and M. Taya, *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, **132**, 4054–4055; (b) M. García-Iglesias, J. H. Yum, R. Humphry-Baker, S. M. Zakeeruddin, P. Péchy, P. Vázquez, E. Palomares, M. Grätzel, M. K. Nazeeruddin and T. Torres, *Chem. Sci.*, 2011, **2**, 1145–1150.
- (a) L. Martín-Gomis, E. M. Barea, F. Fernández-Lázaro, J. Bisquert and Á. Sastre-Santos, *J. Porphyrins Phthalocyanines*, 2011, **15**, 1004–1010; (b) B. Lim, G. Y. Margulis, J. H. Yum, E. L. Unger, B. E. Hardin, M. Grätzel, M. D. McGehee and A. Sellinger, *Org. Lett.*, 2013, **15**, 784–787.
- M. E. Ragoussi, J.-H. Yum, A. K. Chandiran, M. Ince, G. de la Torre, M. Grätzel, M. K. Nazeeruddin and T. Torres, *ChemPhysChem*, 2014, **15**, 1033–1036.
- (a) S. Dayal, R. Krolicki, Y. Lou, X. Qiu, J. C. Berlin, M. E. Kenney and C. Burda, *Appl. Phys. B: Lasers Opt.*, 2006, **84**, 309–315; (b) M. Idowu, J. Y. Chen and T. Nyokong, *New J. Chem.*, 2008, **32**, 290–296; (c) J. Ma, J. Y. Chen, M. Idowu and T. Nyokong, *J. Phys. Chem. B*, 2008, **112**, 4465–4469; (d) S. Dayal, Y. Lou, A. C. S. Samia, J. C. Berlin, M. E. Kenney and C. Burda, *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, **128**, 13974–13975.
- (a) S. Moeno, E. Antunes, S. Khene, C. Litwinski and T. Nyokong, *Dalton Trans.*, 2010, **39**, 3460–3471; (b) A. Erdoğan, S. Moeno, C. Litwinski and T. Nyokong, *J. Photochem. Photobiol., A*, 2010, **210**, 200–208.
- (a) S. Dayal, J. Li, Y. S. Li, H. Wu, A. C. S. Samia, M. E. Kenney and C. Burda, *Photochem. Photobiol.*, 2007, **84**, 243–249; (b) J. Britton, E. Antunes and T. Nyokong, *Inorg. Chem. Commun.*, 2009, **12**, 828–831; (c) J. Britton, E. Antunes and T. Nyokong, *J. Photochem. Photobiol., A*, 2010, **210**, 1–7; (d) W. Chidawanyika, C. Litwinski, E. Antunes and T. Nyokong, *J. Photochem. Photobiol., A*, 2010, **212**, 27–35.
- S. Fukuzumi, K. Ohkubo, J. Ortiz, A. M. Gutiérrez, F. Fernández-Lázaro and Á. Sastre-Santos, *J. Phys. Chem. A*, 2008, **112**, 10744–10752.
- K. Takeda, A. Kuwahara, K. Ohmori and T. Takeuchi, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, **131**, 8833–8838.
- E. Palomares, M. V. Martínez-Díaz, S. A. Haque, T. Torres and J. R. Durrant, *Chem. Commun.*, 2004, 2112–2113.
- J. Gierschner, J. Cornil and H. J. Egelhaaf, *Adv. Mater.*, 2007, **19**, 173–191.

Supplementary Information

Efficient Passivated Phthalocyanine-Quantum Dot Solar Cells

Vicente M. Blas-Ferrando,^a Javier Ortiz,^a Victoria González-Pedro,^b Rafael S. Sanchez,^b Ivan Mora-Sero,^b Fernando Fernández-Lázaro^a and Ángela Sastre-Santos^{*,a}

*(a) División de Química Orgánica Instituto de Bioingeniería,
Universidad Miguel Hernández, Elche, Spain*

*(b) Photovoltaic and Optoelectronic Devices Group, Departament de
Física, Universitat Jaume I, 12071 Castelló, Spain*

** To whom correspondence should be addressed.*

E-mail: asastre@umh.es,

CONTENTS

(1). Materials and methods.....	S2
(2). Synthesis of (ZnPcS)₂ 1	S4
Fig. S1 ¹ H NMR (TFA-d ₁) of (ZnPcS)₂ 1	S5
Fig. S2 MS of (ZnPcS)₂ 1	S5
Fig. S3 IR Spectrum (KBr) of (ZnPcS)₂ 1	S6
Fig. S4 UV-Vis in (DMF) of (ZnPcS)₂ 1	S6



Materials and methods for the synthesis of new compounds.

All chemicals were reagent-grade, purchased from commercial sources, and used as received. Column chromatography was performed using SiO₂ (40-63µm) TLC plates coated with SiO₂ 60F254 and visualized by UV light. NMR spectra were measured with a Bruker AC 300. Fluorescence spectra were recorded with Perkin-Elmer LS 55 Luminescence Spectrometer, UV/Vis spectra were recorded with a Helios Gamma spectrophotometer and IR spectra with Nicolet Impact 400D Spectrometer. Mass spectra were obtained from Bruker Microflex matrix-assisted laser desorption/ionization time of flight (MALDI-TOF). CV measurements were performed in a conventional three-electrode cell using a µ-AUTOLAB type III potentiostat/galvanostat at 298 K, over benzonitrile and deaerated sample solutions (~0.5 mM), containing 0.10 M tetrabutylammoniumhexafluorophosphate (TBAPF₆) as supporting electrolyte. A glassy carbon (GC) working electrode, Ag/AgNO₃ reference electrode and a platinum wire counter electrode were employed. Ferrocene/ferrocenium was used as an internal standard for all measurements.

Preparation on Sensitized TiO₂.

The electrode configuration was a transparent layer DSL 18NR-T (20 nm average particle size) and a scattering layer WERO-4 (300_400 nm particle size distribution). The FTO (SnO₂:F) coated glass was previously covered by a compact layer of TiO₂ deposited by spray pyrolysis of titanium(IV)bis(acetoacetonato) di(isopropanoxy)late). These electrodes were sintered at 450 °C for 30 min.

The mesoporous TiO₂ electrodes were *in situ* sensitized by CdS and CdSe QDs grown by SILAR. For CdS growth the electrodes were successively immersed in two different solutions for 1 min each: one consisting of 0.05 M Cd(OAc)₂ dissolved in ethanol, another of 0.05 M Na₂S in methanol/Milli-Q ultrapure (1:1). Following each immersion, rinsing and drying was undertaken using pure methanol and a N₂ gun, respectively. All these processes constitute one SILAR cycle. A SILAR of CdSe to obtain the Se precursor, we followed, 0.03 M Cd(NO₃)₂ dissolved in ethanol, for generated *in situ* Se₂⁻ we used 0.03 M of SeO₂ that is diluted in ethanol with NaBH₄. For sensitization, electrodes were dipped successively in these solutions inside a glove box under N₂ atmosphere. Following each immersion, rinsing and drying was undertaken using pure ethanol and a N₂ gun, respectively.

Solar Cell Configuration.

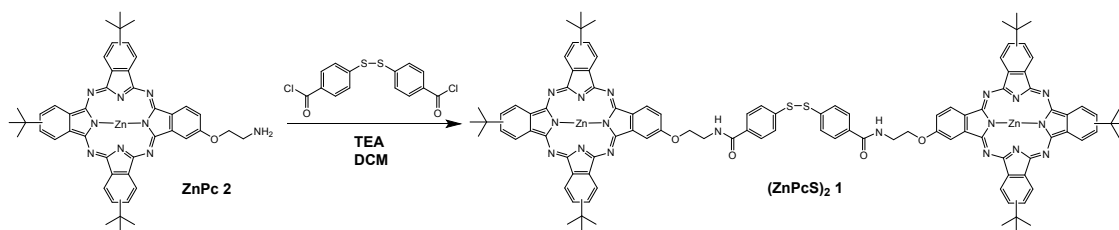
The cells were prepared by assembling the counter-electrode and a QD-sensitized electrode using a scotch spacer (thickness 50 µm) and with a droplet (10 µL) of polysulfide electrolyte. Polysulfide electrolyte was 1 M Na₂S, 1 M S, and 0.1 M NaOH solution in Milli-Q ultrapure water. We have used Cu₂S counter-electrodes. The Cu₂S counter-electrodes were prepared by immersing brass in HCl solution at 70°C for 5 min and subsequently dipping it into polysulfide solution for 10 min, resulting in a porous Cu₂S electrode.¹ The area of the cells was 0.24 cm².

¹ G. Hodes, J. Manassen, D. Cahen, *J. Electrochem. Soc.*, 1980, **127**, 544-549.

Electrode and Cell Characterization.

The *J-V* curves were performed using a solar simulator at AM 1.5 G, where the light intensity was adjusted with an NREL-calibrated Si solar cell to 1 sun intensity (100 mW cm^{-2}). The IPCE measurements were performed employing a 150 W Xe lamp coupled with a monochromator controlled by a computer; the photocurrent was measured using an optical power meter 70310 from Oriel Instruments, using a Si photodiode to calibrate the system.





Synthesis of (ZnPcS)₂ 1

A solution of 49 mg (0.061 mmol) of 2-(2'-aminoethoxy)-9,16,23-tri-tert-butylphthalocyaninato zinc (II)² and TEA (0.061 mmol) in DCM (0.5 ml) was added to a solution of 10 mg (0.03 mmol) of 4,4'-dithiobis-benzoyl chloride³ in 200 μ l of DCM at 0°C. After 3 h of stirring at 0°C, the reaction mixture was diluted with DCM and washed with NH₄Cl (aq), NaHCO₃(aq) and H₂O. The organic layer was dried with Na₂SO₄ and concentrated in vacuum. The crude was purified by column chromatography (DCM:AcOEt/85:15), yielding 54 mg of (ZnPcS)₂ 1 (96%).

- ¹H-NMR (TFA-*d*₇) 1.68 [s, 54H, 6x(CH₃)₃C], 4.27 (s, 4H, CH₂N), 4.76 (s, 4H, CH₂O), 7.65-7.83 (m, 10H, ArH), 8.52 (s, 6H, ArH), 8.98-9.51 (m, 16H, ArH).
- IR (KBr): ν = 3381, 2956, 2865, 1646, 1611, 1487, 1391, 1330, 1256, 1089, 1047, 921, 830 and 748 cm⁻¹.
- UV-Vis (DMF), λ_{max} /nm (log ϵ): 351 (5.09), 610 (4.79) and 675 (5.52).
- HRMS (MALDI-TOF-MS): For C₁₀₆H₉₆N₁₈O₄S₂Zn₂ (M+H)⁺ calc. 1877.5959 found 1877.5185.

² S. Fukuzumi, K. Ohkubo, J. Ortiz, A. M. Gutiérrez, F. Fernández-Lázaro and Á. Sastre-Santos, *J. Phys. Chem. A*, 2008, **112**, 10744-10752.

³ S. Moeno, E. Antunes, S. Khene, C. Litwinski and T. Nyokong, *Dalton Trans.*, 2010, **39**, 3460-3471.

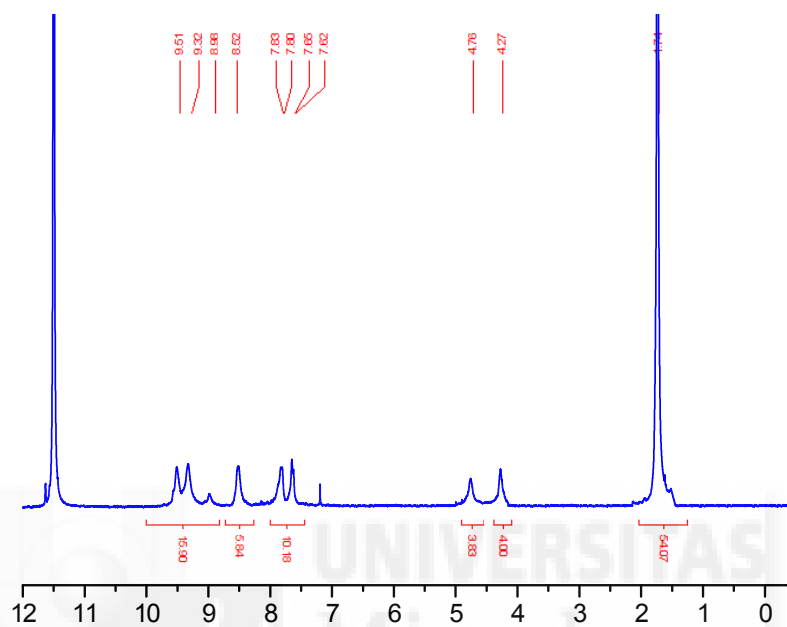
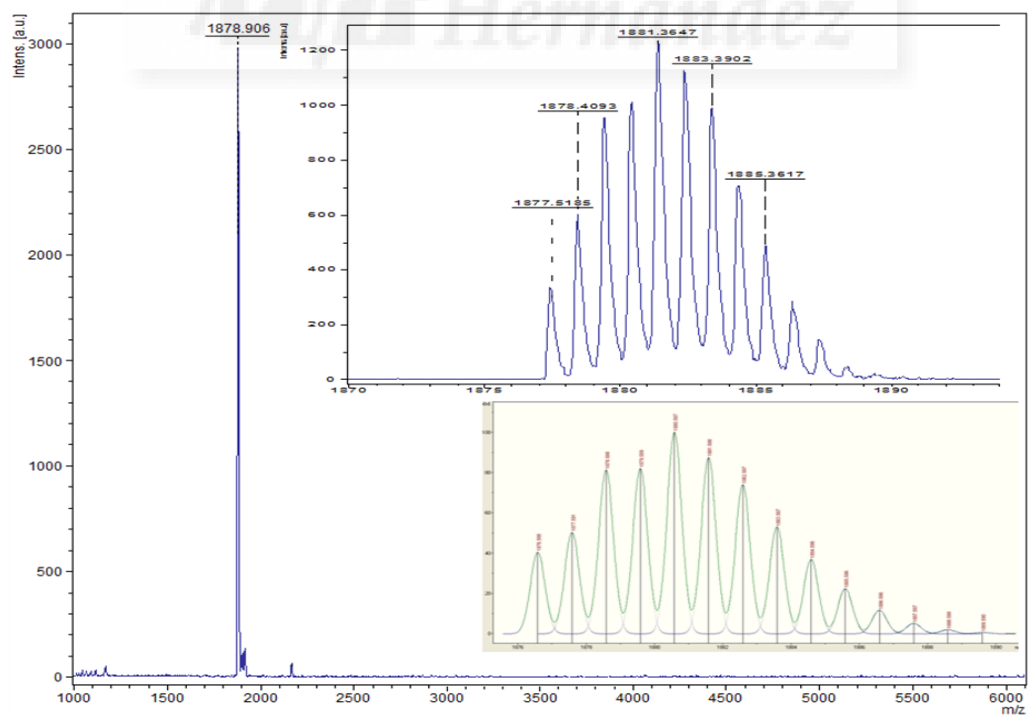
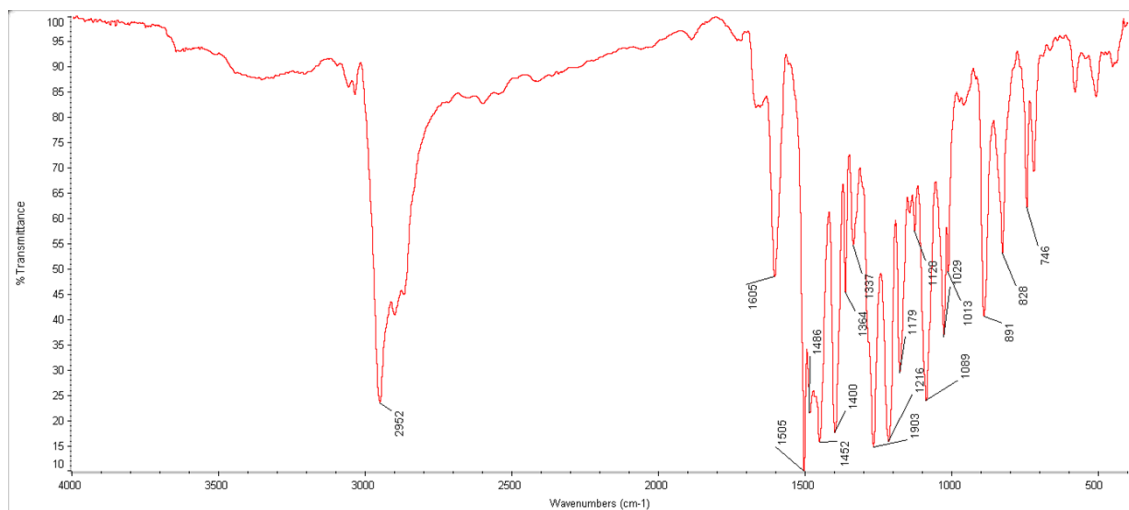
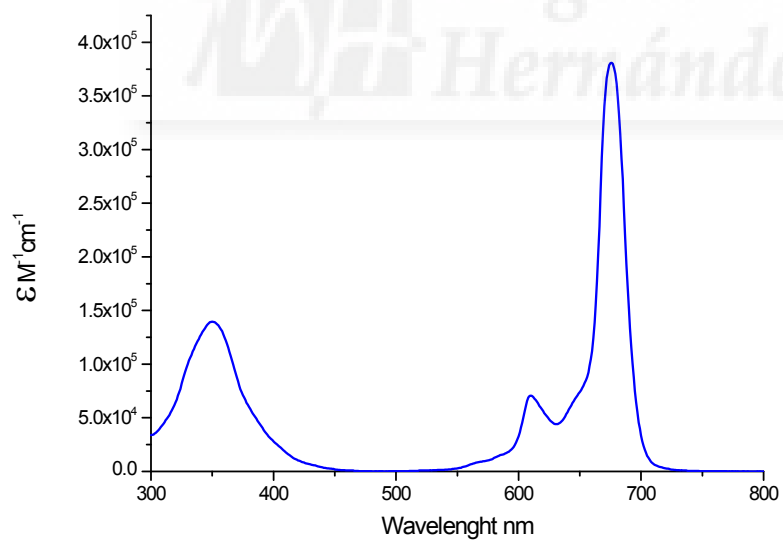
Fig. S1 ^1H NMR (TFA- d_1) of $(\text{ZnPcS})_2$ **1****Fig. S2** MS of $(\text{ZnPcS})_2$ **1**

Fig. S3 IR spectrum (KBr) of **(ZnPcS)₂ 1****Fig. S4** UV-Vis in (DMF) of **(ZnPcS)₂ 1**

Synergistic Interaction of Dyes and Semiconductor Quantum Dots for Advanced Cascade Cosensitized Solar Cells

Vicente M. Blas-Ferrando, Javier Ortiz, Victoria González-Pedro, Rafael S. Sánchez, Iván Mora-Seró,* Fernando Fernández-Lázaro, and Ángela Sastre-Santos*

A new procedure for the cosensitization with quantum dots (QDs) and dyes for sensitized solar cells is reported here. Cascade cosensitization of TiO₂ electrodes is obtained by the sensitization with CdS QDs and zinc phthalocyanines (ZnPcs), in which ZnPcs containing a sulfur atom are specially designed to produce a cascade injection by direct attachment to QDs. This strategy causes a double synergetic interaction. This is the differentiating point of cascade cosensitization in comparison with other approaches in which dyes with conventional functionalization are anchored to TiO₂ electrodes. Cosensitization produces a panchromatic response from the visible to near-IR region already observed with other sensitization strategies. However, cascade cosensitization produces in addition a synergistic interaction between QDs and dye, that it is not merely limited to the complementary light absorption, but dye enhances the efficiency of QD sensitization acting as a passivating agent. The cascade cosensitization concept is demonstrated with using [Co(phen)₃]^{3+/2+} redox electrolyte. The TiO₂/CdS QD-ZnPc/[Co(phen)₃]^{3+/2+} sensitized solar cell shows a large improvement of short-circuit photocurrent and open-circuit voltage in comparison with samples just sensitized with QDs. The advent of such cosensitized QD-ZnPc solar cells paves the way to extend the absorbance region of the promising QD-based solar cells and the development of a new family of molecules designed for this purpose.

phthalocyanines (Pcs) in order to prepare sensitized solar cells with enhanced efficiency. QDs are among potential key players in the next generation of photovoltaic devices^[1] due to their low-cost solution-phase processability, large absorption cross sections, a spectrally tunable absorption onset (achieved via the quantum size effect), and enhanced multiple exciton generation or carrier multiplication.^[2] After the first report on a certified QD solar cell,^[3] a remarkable progress has been reached just in a couple of years obtaining certified power conversion efficiencies (PCEs) approaching 9%.^[4]

On the contrary, Pcs are outstanding dye candidates in dye-sensitized solar cells (DSSCs) due to their high extinction coefficient in the infrared spectral region and to their high thermal and chemical stabilities.^[5] Pcs incorporated in DSSCs have achieved PCEs as high as 6.4%,^[6] still far away from the 12.75% PCE obtained by porphyrins,^[7] their closest relatives. Light harvesting ability of QDs and Pcs can be enhanced by binding them, either covalently or supramolecularly, producing a system capable to charge injection from

both chromophores. However, the chemical combination of Pc rings and QDs has hardly been explored probably due to the difficulties to synthesize Pcs with the adequate anchoring groups. Until now, just a few articles have been published, where Pcs are covalently linked to QDs showing in most of the cases Förster resonance energy transfer (FRET) from QDs to Pcs. SiPc has been connected to CdSe QDs through axial ligation,^[8] and also tetraminoZnPc^[9] and unsymmetrically tris-*tert*-butyl-imidoZnPc^[10] have been linked to CdSe showing FRET and quenching the QDs emission. But few complete photovoltaic devices taking benefit of this interaction are reported. Nazeeruddin and co-workers published a very interesting seminal work on cosensitization, where zinc carboxyphthalocyanine dye (TT1) is added on top of a TiO₂/PbS-sensitized electrode, prepared by successive ionic layer absorption and reaction (SILAR), to obtain a panchromatic response, which results in an improved efficiency versus the TiO₂/TT1 system.^[11] TT1, as most of the dyes, was designed with a carboxylic group to attach to TiO₂. These authors obtained cosensitized cells with enhanced efficiency due to the broadening of

1. Introduction

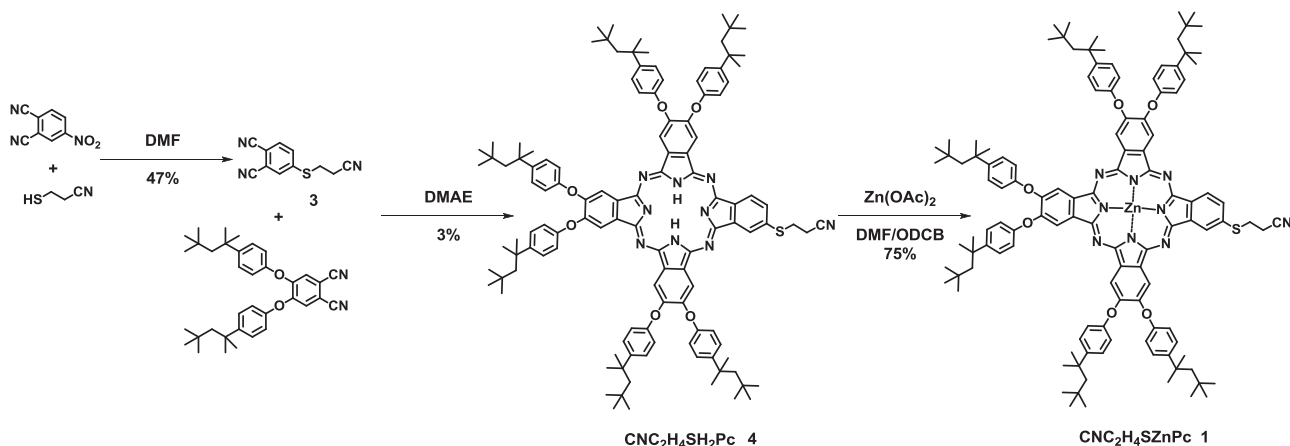
An elegant strategy to improve the light-harvesting in photovoltaic devices is to use complementary light harvesters capable to produce panchromatic absorption. Here, we have combined semiconductor quantum dots (QDs) and ad hoc-designed

V. M. Blas-Ferrando, Dr. J. Ortiz,
Prof. F. Fernández-Lázaro, Prof. Á. Sastre-Santos
Área de Química Orgánica Instituto de Bioingeniería
Universidad Miguel Hernández
Elche 03202, Spain
E-mail: asastre@umh.es



Dr. V. González-Pedro, Dr. R. S. Sánchez, Prof. I. Mora-Seró
Grup de Dispositius Fotovoltàics i Optoelectrònics
Departament de Física
Universitat Jaume I
12071, Castelló, Spain
E-mail: sero@uji.es

DOI: 10.1002/adfm.201500553



Scheme 1. Synthesis of $\text{CNC}_2\text{H}_4\text{SZnPc 1}$.

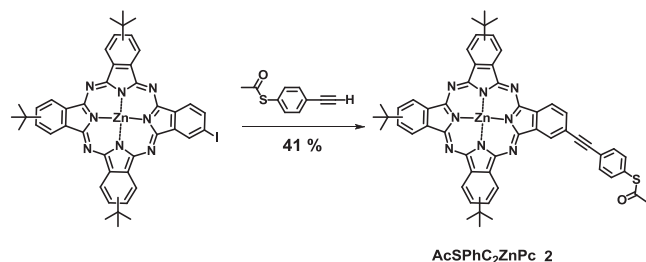
the light absorption region. Another example of cosensitization of this kind has been reported with CdS and SQ1.^[11] Nevertheless a close inspection of the external quantum efficiency (EQE) showed a decrease of the performance in the light absorption region of QDs after cosensitization. Conversely, very recently we have shown that it is possible to enhance the performance in the light absorption region of QDs with an appropriate QD passivation. Disulphide bisphthalocyanine was covalently bonded to CdSe and CdS QDs improving, by a passivation mechanism, the efficiency of the QD solar cell compared with the QD without phthalocyanine.^[12] In our previous work, despite the improvement in cell efficiency with the cosensitization, no contribution from the ZnPc in the EQE was observed, probably due to the nonconjugated bridge between the sulphur anchoring group and the ZnPc. Here, we show a cascade cosensitization by the use of especially designed ZnPcs that can produce both beneficial effects, broadening of light absorption and QD passivation.

Here, we will like to highlight the synthesis of Pcs designed for anchoring selectively on semiconductor QDs in TiO_2/QDs electrodes through a thiol (SH) group. These two new mercapto-phthalocyanine dyes, where SH is either directly connected to the macrocycle or through a conjugated linker, exhibit the capability of injecting electrons into the QD. Therefore, we have proved in this work a cascade injection from the ZnPcs into the TiO_2 electrode through the CdS QD, with contributions of both sensitizers to the EQE. In addition, ZnPc passivates the surface of QDs enhancing the EQE of the QD-sensitizer in comparison with devices prepared without cosensitization. Several

attempts to synthesize thiol-substituted Pcs were unsuccessful in our hands, mostly attributable to the SH oxidation catalyzed by the own phthalocyanine ring.^[13] For this reason, we have synthesized two unsymmetrically substituted Pcs, $\text{CNC}_2\text{H}_4\text{SZnPc 1}$, and $\text{AcSPHC}_2\text{ZnPc 2}$ (Scheme 1, 2), with different protecting groups in the sulphur, ethylenitrile, and thioester, respectively, to avoid oxidation. Moreover, these Pcs present donor substituents, such as *tert*-octylphenoxy and *tert*-butyl groups, to increase the energy of the LUMO levels over the conduction band of the CdS QD in order to facilitate the electron injection, and place the HOMO levels lower in energy than that of the electrolyte for efficient charge regeneration (Figure 1).

2. Results and Discussion

$\text{CNC}_2\text{H}_4\text{SZnPc 1}$ was prepared by statistical condensation of 4-(2-cyanoethyl)thiophthalonitrile (3) and bis(*p*-*tert*-octylphenoxy)phthalonitrile,^[14] to get the free base $\text{CNC}_2\text{H}_4\text{SH}_2\text{Pc 4}$, followed by zinc metalation (Scheme 1). $\text{AcSPHC}_2\text{ZnPc 2}$ was achieved by Sonogashira coupling of iodotri-*tert*-butylphthalocyanine zinc (II)^[15] with 4-ethynyl-1-acetylthiobenzene^[16] in a pretty good yield (Scheme 2). For electrode sensitization, first CdS QDs were directly deposited on mesoporous TiO_2 substrate by SILAR method (see the Experimental Section for



Scheme 2. Synthesis of $\text{AcSPHC}_2\text{ZnPc 2}$.

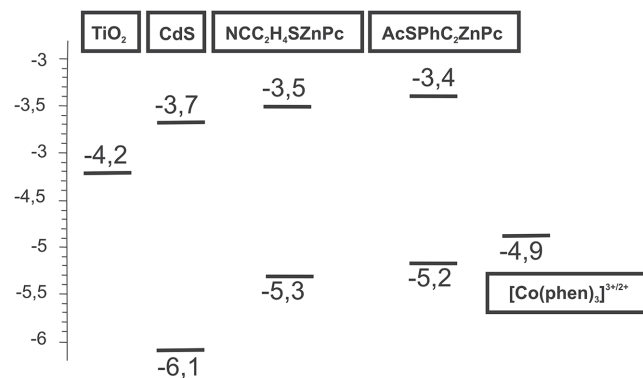
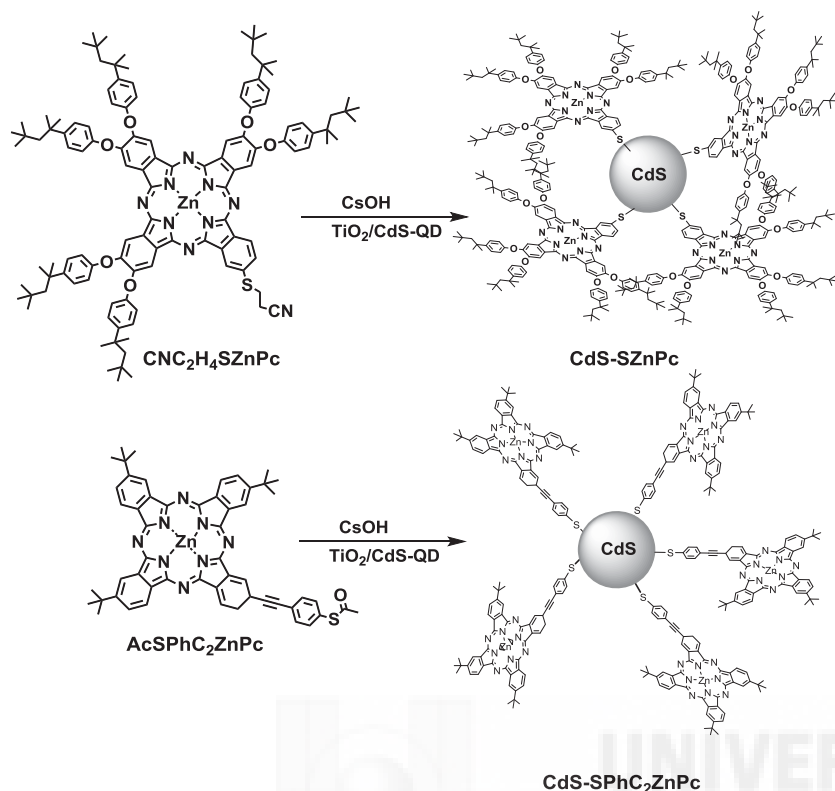


Figure 1. Energy levels of TiO_2 , CdS, $\text{CNC}_2\text{H}_4\text{SZnPc}$, $\text{AcSPHC}_2\text{ZnPc}$ and $[\text{Co}(\text{phen})_3]^{3+/2+}$.



Scheme 3. Preparation of CdS-SZnPc and CdS-SPhC₂ZnPc hybrid systems.

further details). Prior to the cosensitization of the SILAR prepared TiO₂/CdS-sensitized electrodes, the elimination reaction of the protecting groups of ZnPcs has been carried out by reaction with CsOH, thus allowing obtaining CdS QD-SZnPc and CdS QD-SPhC₂ZnPc hybrid systems (Scheme 3).

UV-vis spectra in THF as solvent show typical Q and B Pc absorption bands with high extinction coefficients corresponding to nonaggregated Pcs centered respectively at 682 and 361 nm for CNC₂H₄SZnPc and 686, 671 (Q-band splitting is due probably to the presence of 4 different regioisomers) and 351 nm for AcSPhC₂ZnPc (Figure 2a). Figure 2b confirms by UV-vis in solid state of the QDSC devices that the two Pcs

occur the same in the area of 600-700 nm where the phthalocyanine absorbs, concluding that the main effect of QD-dye interaction is the passivation of the QD surface,^[12,17] but no evidence of cascade injection from dye into TiO₂ electrode, through the QD is observed. The introduction of the Pc dyes increases the efficiency around 50%, from 1.1% up to 1.7% in CdS QD-SZnPc and 1.5% in CdS QD-SPhC₂ZnPc 2 (Table 1).

However, these results were significantly improved by changing the electrolyte to [Co(phen)₃]^{3+/2+}. Thus, the devices CdS QD-ZnPcs showed a big increase in both the short circuit current and the open-circuit voltage going from 2.49 mA cm⁻²/654 mV in the CdS used

have been attached to the CdS-QD, observing the Q-bands of the ZnPcs at the same wavelength that in THF solution. However, the UV-vis band of QD in the hybrid CdS-ZnPcs increased in intensity and appears at 475, 28 nm bathochromically shifted compared with the pristine QD-band centered at 447 nm. This fact could be explained by the reduction of quantum confinement after being covered by the large macrocyclic ring. Moreover, comparing the Q-band intensity of the two ZnPcs, a larger amount of load is observed for -SZnPc than for -SPhC₂ZnPc. This factor is also observable by the naked eye comparing the green color intensity of the devices (see Figure S14, Supporting Information).

Figure 3a shows the current-potential (*J*-*V*) curves comparing the Pc-untreated CdS device as a reference, with our CdS-SZnPc hybrid systems using polysulfide S²⁻/S_n²⁻ as electrolyte. Higher open-circuit voltage (*V*_{oc}) and short-circuit current (*J*_{sc}) were obtained when ZnPcs were attached to the CdS QD (Table 1). It is very important to note that the new ZnPc dyes here reported do not attach directly to TiO₂ as we have verified experimentally. Figure 3b shows the EQE versus wavelength for these cells. A significant increase of the EQE in the area between 300 and 500 nm is observed, however, it does not

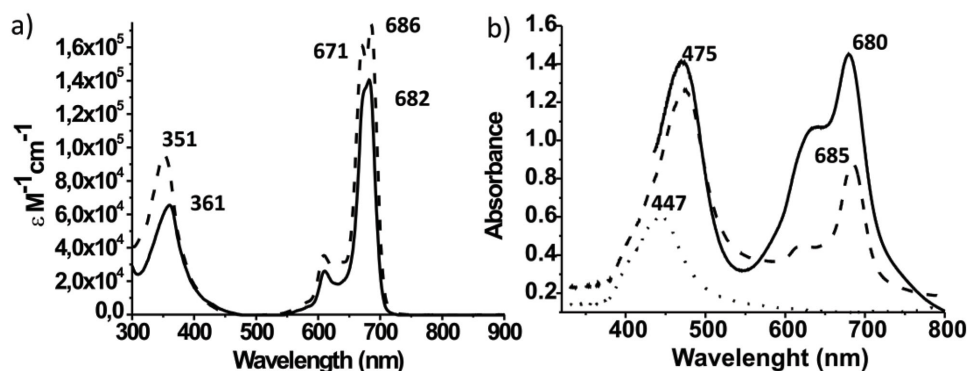


Figure 2. a) Absorbance measurements in THF as solvent of CNC₂H₄SZnPc (solid line) and AcSPhC₂ZnPc (dotted line) b) Absorbance measurements of the QDSC devices: QD CdS (dashed line), CdS QD-SZnPc (solid line) and CdS QD-SPhC₂ZnPc (dotted line), (reference absorption of TiO₂ has been subtracted).

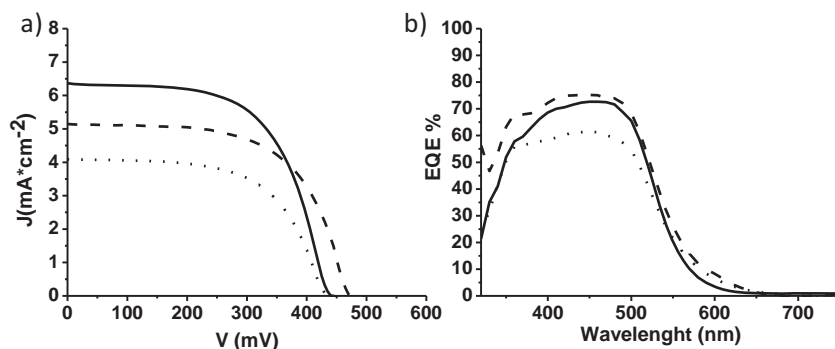


Figure 3. a) J - V curve and b) EQE curve of QDSC devices using electrolyte with S^{2-}/S_n^{2-} redox couple: CdS ref (dotted line), CdSQD-SZnPc (solid line) and CdSQD-SPhC₂ZnPc (dashed line).

as reference to $6.02 \text{ mA cm}^{-2}/750 \text{ mV}$ in CdS QD-SZnPc and $4.52 \text{ mA cm}^{-2}/734 \text{ mV}$ in CdS QD-SPhC₂ZnPc (Figure 4a). These enhancements for the cosensitized systems are understandable paying attention to the EQE spectra (Figure 4b); the contribution of the ZnPcs within the 600–800 nm region can be observed in addition to the contribution of QDs in the 300–500 nm region. Furthermore, an increase of FF is also reported for cosensitized samples (Table 1). As a result, the overall performance of the cosensitized device is increased from 0.8% using CdS QD as sensitizer to 2.5% and 1.9% with cosensitization for CdS QD-SZnPc and CdS QD-SPhC₂ZnPc, respectively. These increases represent a threefold and twofold enhancements, respectively, in the PCE. From the J - V curve and EQE spectra, we can infer that the TiO₂/CdS-ZnPc/[Co(phen)₃]^{3+/2+} solar cell devices deliver a photovoltaic response from both materials. In addition, resonant Förster energy transfer can be ruled out due to the low overlapping between dye emission and QD absorption. The enhanced device efficiencies are attributed to the charge injection occurring from both sensitizers, with electron transfer from high energy ZnPc to the lower energy CdS QDs and from QD into TiO₂ demonstrating a cascade cosensitization. The use of a cobalt electrolyte, with a redox potential closer in energy to the HOMO of the ZnPcs compared to the polysulfide, seems to be a crucial parameter for the regeneration of the dye.

Despite it has been experimentally verified that TiO₂ was not able to be sensitized using ZnPcs 1 and 2, due to the presence of an inadequate anchoring group, a small contribution from direct injection from ZnPc to the TiO₂ cannot be ruled out. The energetic diagram provided in Figure 1 indicates

that the direct electron transfer from dye to TiO₂ is energetically possible. Since QD sensitization is conducted using the SILAR method, leading to a large particle distribution of QDs, it is possible that dye molecules coordinated with small QD particles could be in contact with TiO₂, thus allowing the electron transfer. For this reason, the electron transfer mechanism will be analyzed using femtosecond transient flash photolysis measurements and the conclusions will be published elsewhere.

To unveil the origin of this enhanced performance cells plotted in Figure 4a,b have been characterized by impedance spectroscopy and analyzed with the standard models for QDSCs.^[18,19]

The compared values obtained for recombination resistance, R_{rec} , and chemical capacitance, C_{μ} , are depicted in Figure 5a,b, respectively. The similar values obtained for both magnitudes, independently of the dye used indicate: i) The TiO₂ conduction band does not change depending on the employed dye, because the same C_{μ} is observed; ii) Recombination rate does not vary, as the same R_{rec} has been obtained for both systems. Consequently, both solar cells are similar in terms of IS characterization, although their photovoltaic behavior is clearly different, particularly in terms of J_{sc} and V_{oc} . The origin of the different photocurrents relies on a process which is not accessible by IS. The higher photovoltaic values obtained for CdS QD-SZnPc versus the CdS QD-SPhC₂ZnPc device can be explained by the closer distance between both QD and ZnPc in the first case that could make the electron transfer more favorable and/or by the higher dye loading. Higher dye loading with SZnPc is confirmed by taking into account the extinction coefficient, Figure 2a and the absorption measurements Figure 2b. Different injection rate could also contribute to this effect but this point is beyond the scope of the present paper.

3. Conclusion

This work reports, for the first time, on the cascade cosensitization using QD and dyes. We have demonstrated this concept with CdS QDs and ad hoc designed ZnPcs with thiol groups in a sensitized solar cell where the dye is selectively anchored to the QDs. As a result of this cosensitization, the photocurrent,

Table 1. Values obtained from the QDSC devices with the following architecture: FTO/TiO₂/ QDs-ZnPc/ Electrolyte.

QD-ZnPc	Electrolyte	t [h]	J_{sc} [mA cm ⁻²]	V_{oc} [mV]	FF	η [%]	EQE [%]
CdS	S^{2-}/S_n^{2-}	–	4.08	437	59.5	1.1	57 ^{a)}
CdS/THF	S^{2-}/S_n^{2-}	4	5.51	412	56	1.2	
CdS-SZnPc	S^{2-}/S_n^{2-}	4	6.35	441	60.1	1.7	72 ^{a)}
CdS-SPhC ₂ ZnPc	S^{2-}/S_n^{2-}	4	5.14	479	60	1.5	75 ^{a)}
CdS	[Co(phen) ₃] ^{3+/2+}	–	2.49	654	42.2	0.8	25 ^{a)}
CdS-SZnPc	[Co(phen) ₃] ^{3+/2+}	4	6.02	750	55.2	2.5	58 ^{a)} , 35 ^{b)}
CdS-SPhC ₂ ZnPc	[Co(phen) ₃] ^{3+/2+}	4	4.52	734	58	1.9	39 ^{a)} , 20 ^{b)}

^{a)} $\lambda_{\text{max}} = 420 \text{ nm}$; ^{b)} $\lambda_{\text{max}} = 685 \text{ nm}$.

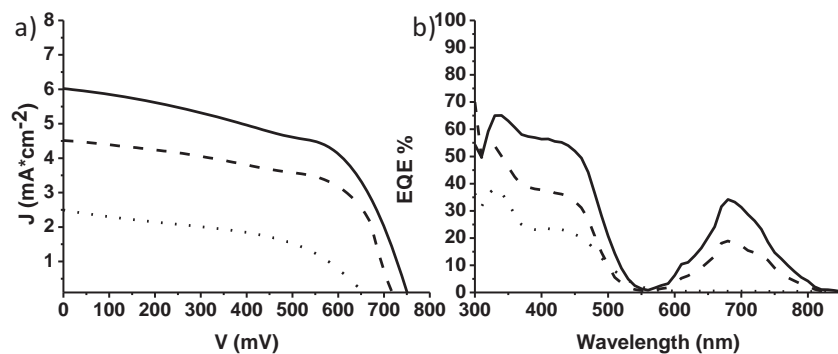


Figure 4. a) J - V curve and b) IPCE curve of QDSC devices using electrolyte with $[\text{Co}(\text{phen})_3]^{3+}/[\text{Co}(\text{phen})_3]^{2+}$ redox: CdS ref (dot line), CdS QD-SZnPC (solid line) and CdS QD-SPhC₂ZnPC (dash line).

open circuit voltage and FF are increased. Efficiency of cosensitized CdS QD-SZnPC, with $[\text{Co}(\text{phen})_3]^{3+}/[\text{Co}(\text{phen})_3]^{2+}$ electrolyte, is 212% higher than that of the cell produced just with CdS QD sensitization. The cascade cosensitization opens the possibility to achieve devices with a high response in the visible region due to the outstanding QDs properties and to extend their functionality to the NIR by the contribution of ZnPCs. This work establishes the potentiality of a new family of dyes especially designed for anchoring to QDs instead to high bandgap material, i.e., TiO_2 . The fact that individual QDs already demonstrated high efficiency opens up new avenues for future improving these efficiencies by cosensitization with properly designed dyes. Cascade cosensitization allows a synergistic panchromatic light absorption, on one side, with recombination reduction by means of surface passivation in the presence of an appropriate electrolyte, on the other side. This work could have important implications on the future development of sensitized devices.

4. Experimental Section

Materials and Methods for the Synthesis of New Compounds: All chemicals were reagent-grade, purchased from commercial sources, and used as received. Column chromatography was performed using SiO_2 (40–63 μm). TLC plates coated with SiO_2 60F254 were used and visualized by UV light. NMR spectra were measured with a Bruker AC

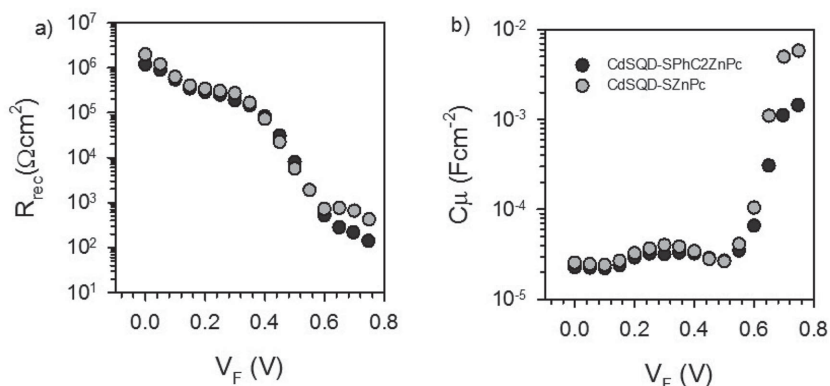


Figure 5. Impedance spectroscopy analysis. a) Recombination resistance, R_{rec} , and b) Chemical capacitance, C_{μ} , as a function of voltage, V_F (removing the effect of series resistance).

300. Fluorescence spectra were recorded with Perkin-Elmer LS 55 Luminescence Spectrometer, UV/Vis spectra were recorded with a Helios Gamma spectrophotometer and IR spectra with Nicolet Impact 400D Spectrometer. Mass spectra were obtained from Bruker Microflex matrix-assisted laser desorption/ionization time of flight (MALDI-TOF). CV measurements were performed in a conventional three-electrode cell using a μ -AUTOLAB type III potentiostat/galvanostat at 298 K, over benzonitrile and deaerated sample solutions ($\approx 0.5 \times 10^{-3}$ M), containing 0.10 M tetrabutylammonium hexafluorophosphate (TBAPF₆) as supporting electrolyte. A glassy carbon (GC) working electrode, Ag/AgNO₃ reference electrode and a platinum wire counter electrode were employed. Ferrocene/ferrocenium was used as an internal standard for all measurements.

Impedance spectroscopy measurements were carried out under dark conditions at different biases, by applying a 20 mV AC sinusoidal signal over the constant applied bias with the frequency ranging between 400 kHz and 0.1 Hz.

Preparation on Sensitized TiO_2 : The electrode configuration was a 9-nm-thick transparent layer DSL 18NR-T (20 nm average particle size) and a 6-nm-thick scattering layer WERO-4 (300–400 nm particle size distribution). The FTO ($\text{SnO}_2:\text{F}$) coated glass was previously covered by a compact layer of TiO_2 deposited by spray pyrolysis of titanium(IV) bis(acetoacetonato) di(isopropanoxy)ate. These electrodes were sintered at 450 °C for 30 min. The mesoporous TiO_2 electrodes were in situ sensitized with CdS QDs grown by SILAR. For CdS growth the electrodes were successively immersed in two different solutions for 1 min each: one consisting of 0.05 M $\text{Cd}(\text{OAc})_2$ dissolved in ethanol, another of 0.05 M Na_2S in methanol/Milli-Q ultrapure (1:1). Following each immersion, rinsing and drying was undertaken using a solution without the precursor in order to rinse the excess of precursor. All these processes constitute one SILAR cycle. The SILAR process was carried out using SILAR equipment from ITest at room temperature under an air atmosphere. All the samples analyzed in this study were coated with five SILAR cycles.

General Procedure for Anchoring ZnPCs to QD: 0.002 mmol of the ZnPC and 0.006 mmol of CsOH were diluted in 500 μl of dried THF in argon atmosphere at room temperature and stirring during 2 h to eliminate the protecting group. After that time, an additional quantity of dried THF was added to obtain 5×10^{-3} M ZnPC solution. In inert conditions, the mesoporous TiO_2 electrodes sensitized by CdS QDs grown by SILAR were immersed in the 5×10^{-3} M ZnPC solution for 4 h. Then, the device was washed with dried THF to remove the unattached Zn to the QD.

Solar Cell Configuration: The device preparation was carried out by sandwiching the working electrode (sensitized photoanode) with the Cu_2S or platinized counter electrodes and using the polysulfide or $[\text{Co}(\text{phen})_3]^{3+}/[\text{Co}(\text{phen})_3]^{2+}$ electrolyte. The Cu_2S counter electrodes were prepared by immersing brass in HCl solution at 70 °C for 5 min and subsequently dipping into polysulfide solution for 1 min, resulting in a porous Cu_2S electrode. The platinized counter electrode was made applying a drop of 5×10^{-3} M H_2PtCl_6 in dry 2-propanol and spreading onto the conducting glass substrate (FTO). The coated glass was heated under airflow at 390 °C for 15 min. The polysulfide electrolyte was 1 M Na_2S , 1 M S, and 0.1 M NaOH solution in Milli-Q ultrapure water. And the $\text{Co}^{3+/2+}$ electrolyte was elaborated using $[\text{Co}(\text{phen})_3]^{3+}(\text{PF}_6^-)_3/[\text{Co}(\text{phen})_3]^{2+}(\text{PF}_6^-)_2$ complex (0.75 M/0.075 M) and 0.2 M of lithium perchlorate (LiClO_4) in a mixture of acetonitrile and ethylene carbonate (4:6/v/v).

Electrode and Cell Characterization: The J - V curves were performed using a solar simulator at AM 1.5 G, where the light intensity was adjusted when

NREL-calibrated Si solar cell to 1 sun intensity (100 mW cm⁻²). The IPCE measurements were performed employing a 150 W Xe lamp coupled with a monochromator controlled by a computer; the photocurrent was measured using an optical power meter 70310 from Oriel Instruments, using a Si photodiode to calibrate the system. The absorption spectra were registered using an AndoriDus DV-420A intensified CCD with thermoelectric cooling coupled with a Newport 77400 MS125 TM spectrograph. Light absorption of electrodes sensitized with CdS was carried out on electrodes without TiO₂ scattering layer. A nonsensitized electrode of TiO₂ prepared in the same way has been used as reference sample. The absorption from reference samples has been subtracted in the absorption measurements.

Synthesis of 4-(2-cyanoethyl)thiophthalonitrile (3): 1.91 g (21.1 mmol) of 3-mercaptopropanenitrile and 1.11 g (7.02 mmol) of 4-nitrophthalonitrile were dissolved in 22 mL of dried DMF in argon atmosphere during 72 h at room temperature. The reaction crude was diluted in DCM and washed with HCl_{aq}, NaHCO₃, and H₂O. The organic layer was dried with MgSO₄ and concentrated in vacuum. The compound was purified by column chromatography (CHCl₃:Hx/7:3), affording 705 mg (47%) of a white solid (1). m. p.: 155.6 °C. ¹H-NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆, δ): 8.12 (d, *J*_m = 2, 1H, ArH), 7.98 (d, *J*_o = 8.3, 1H, ArH), 7.83 (dd, *J*_o = 8.3, *J*_m = 2, 2H, ArH), 3.47 (t, *J* = 6.8, 2H, CH₂S), 2.92 (t, *J* = 6.8, 2H, CH₂CN). ¹³C-NMR (DMSO-*d*₆, δ): 144.3, 133.6, 131.1, 130.7, 118.6, 115.7, 115.3, 115.2, 110.4, 26.3, 17.1. IR (KBr): ν = 3098, 3026, 2237, 1585, 1545, 1487, 1391, 1336, 1198, 1074, 848, 528, 504 cm⁻¹.

Synthesis of 2,3,9,10,16,17-hexakis-[4-(tert-octyl)phenoxy]-23-(2-cyanoethyl)thio-phthalocyanine (CNC₂H₄SH₂Pc 4): 100 mg (0.47 mmol) of 4-(2-cyanoethyl)thiophthalonitrile (1) and 755 mg (1.41 mmol) of 4,5-bis(*p*-tert-octylphenoxy)phthalonitrile were dissolved in 1.2 mL of DMAE in argon atmosphere and refluxed for 14 h. Then, the mixture was cooled to room temperature and precipitated adding methanol. The crude was purified by column chromatography using CHCl₃:Hx/75:25, yielding 24 mg (3%) of a green powder (2). ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, δ): 9.08-8.51 (m, 8H, ArH), 7.99 (m, 1H, ArH), 7.61-7.40 (m, 12H, ArH), 7.30-7.13 (m, 12H, ArH), 3.5 (t, *J* = 7.2 Hz, 2H, CH₂S), 2.81 (t, *J* = 7.2 Hz, 2H, CH₂CN), 1.87-1.78 (m, 12H, 6xCH₂), 1.57-1.41 [m, 36H, 6x(CH₃)₂C], 0.90-0.80 [m, 54H, 6x(CH₃)₃C], -1.94 (s, 2H, H₂Pc). IR (KBr): ν = 3098, 3027, 2954, 2918, 2849, 2232 (CN), 1585, 1504, 1464, 1392, 1364, 1273, 1216, 1173, 1074, 1014, 880 cm⁻¹. UV-vis (THF): λ_{max} (log ε) = 339 (4.82), 608 (4.33), 669 (4.97), 699 (4.98). HRMS (MALDI-TOF-MS) *m/z*: [M⁺H] calcd for C₁₁₉H₁₄₁N₉O₆S, 1823.064; found, 1823.014.

Synthesis of 2,3,9,10,16,17-hexakis-4-(tert-octyl)phenoxy-23-(2-cyanoethyl)thiophthalocyaninate zinc (II) (NCC₂H₄SZnPc 1): 40 mg (0.021 mmol) of CNC₂H₄SH₂Pc 4 and 14.14 mg (0.066 mmol) of Zn(OAc)₂ were dissolved in 3 mL of a mixture DMF:*o*-DCB/2:1 and heated up to 100 °C under argon during 24 h. The crude reaction was cooled to room temperature, precipitate with methanol and purified by column chromatography using Tol:MeOH/99.5:0.5, yielding 30 mg (75%) of NCC₂H₄SZnPc (3). ¹H-NMR (300 MHz, THF-*d*₈, δ): 9.41 (s, 1H, ArH), 9.29 (d, *J* = 8 Hz, 1H, ArH), 8.9-8.78 (m, 5H, ArH), 8.21 (d, *J* = 8 Hz, 1H, ArH), 7.86-7.79 (m, 1H, ArH), 7.69-7.47 (m, 12H, ArH), 7.27-7.13 (m, 12H, ArH), 3.5 (XX 2H, CH₂S), 3.03 (s, 2H, CH₂CN), 1.87-1.78 (m, 12H, 6xCH₂), 1.42-1.29 [m, 36H, 6x(CH₃)₂C], 0.90-0.80 [m, 54H, 6x(CH₃)₃C]. IR (KBr): ν = 3098, 3027, 2953, 2232 (CN), 1727, 1602, 1585, 1506, 1487, 1450, 1403, 1271, 1218, 1174, 1091, 1029, 893 cm⁻¹. UV-vis (THF): λ_{max} (log ε) = 361 (4.81), 610 (4.41), 682 (5.14). HRMS (MALDI-TOF-MS) *m/z*: [M]⁺ calcd for C₁₁₉H₁₃₉N₉O₆SZn, 1885.985; found, 1886.056.

Synthesis of 23-[4-(acetylthio)phenylethynyl]-2,9,16-tri-tert-butylphthalocyaninate zinc (II) (AcSPHC₂ZnPc 2): 51 mg (0.058 mmol) of iodotri-tert-butylphthalocyaninate zinc (II),^[20] 7.2 mg (0.01 mmol) of (Ph₃P)₂PdCl₂ and 3.9 mg (0.02 mmol) of CuI were dissolved in 5 mL of dry THF and 4 mL of degassed DIEA. A stream of argon was passed through the solution for 10 min, then 16 mg (0.09 mmol) of 4-ethynyl-1-thioacetylbenzene^[21] were added and the mixture was stirred for 15 h at rt. Solvents were removed and the resulting crude was purified by preparative TLC with CHCl₃:THF/100:1, obtaining 22 mg (41%) of AcSPHC₂ZnPc (4). ¹H-NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆, δ): 9.46-9.14 (m, 8H, ArH), 8.37-8.31 (m, 4H, ArH), 7.95-7.91 (m, 2H, ArH), 7.64 (br d,

J = 8.2 Hz, 2H, ArH), 2.53 (br s, 3H, CH₃CO), 1.83-1.78 [m, 27H, 3x(CH₃)₃C]. IR (KBr): ν = 3090, 2954, 2865, 1728, 1612, 1490, 1393, 1330, 1256, 1150, 1088, 828, and 747 cm⁻¹. UV-vis (THF): λ_{max} (log ε) = 351 (4.99), 609 (4.55), 671 (5.23), and 686 (5.26). HRMS (MALDI-TOF-MS): [M]⁺ calcd for C₅₄H₄₆N₈OSZn, 918.280; found, 918.242.

Supporting Information

Supporting Information is available from the Wiley Online Library or from the author.

Acknowledgements

This work has been supported by the Ministerio de Economía y Competitividad, Generalitat Valenciana, Universitat Jaume I and the European FEDER funds (CTQ2011-26455, PROMETEO 2012/010, ACOMP/2013/024, ISIC/2012/008, and UJI 121361.01/1).

Received: February 9, 2015

Revised: March 19, 2015

Published online: April 17, 2015

- [1] O. E. Semonin, J. M. Luther, M. C. Beard, *Mater. Today* **2012**, *15*, 508.
- [2] a) V. L. Yu, H. Qu, W. Z. X. G. Guo, Peng, *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 2854; b) C. B. Murray, D. J. Norris, M. G. Bawendi, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 8706; c) K. Tvrdya, A. A. Frantsuzov, P. V. Kamat, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **2011**, *108*, 29.
- [3] a) J. M. Luther, J. Gao, M. T. Lloyd, O. E. Semonin, M. C. Beard, A. J. Nozik, *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 3704; b) J. Gao, C. L. Perkins, J. M. Luther, M. C. Hanna, H. -Y. Chen, O. E. Semonin, A. J. Norik, R. J. Ellingson, M. C. Beard, *Nano Lett.* **2011**, *11*, 3263.
- [4] C.-H. M. Chuang, P. R. Brown, V. Bulović, M. G. Bawendi, *Nat. Mater.* **2014**, *13*, 796. http://www.nrel.gov/ncpv/images/efficiency_chart.jpg (accessed: September 2014).
- [5] a) L. Martín-Gomis, F. Fernández-Lázaro, Á. Sastre-Santos, *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2*, 15672; b) M. E. Ragoussi, M. Ince, T. Torres, *Eur. J. Org. Chem.* **2013**, 6475.
- [6] a) T. Ikeuchi, H. Nomoto, N. Masaki, M. J. Griffith, S. Mori, M. Kimura, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 1941; b) M. -E. Ragoussi, J.-H. Yum, A. K. Chandiran, M. Ince, G. de la Torre, M. Grätzel, M. K. Nazeeruddin, T. Torres, *ChemPhysChem.* **2014**, *15*, 1033.
- [7] A. Yella, C. -L. Mai, S. M. Zakeeruddin, S.-N. Chang, C.-H. Hsieh, C.-Y. Yeh, M. Grätzel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 2973.
- [8] S. Dayal, J. Li, Y. S. Li, H. Wu, A. C. S. Samia, M. E. Kenney, C. Burda, *J. Photochem. Photobiol. A* **2007**, *84*, 243.
- [9] J. Britton, E. Antunes, T. Nyokong, *Inorg. Chem. Commun.* **2009**, *12*, 828.
- [10] W. Chidawanyika, C. Litwinski, E. Antunes, T. Nyokong, *J. Photochem. Photobiol. A* **2010**, *212*, 27.
- [11] H. Lee, H. C. Leventis, S.-J. Moon, P. Chen, S. Ito, S. A. Haque, T. Torres, F. Nüesch, T. Geiger, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, M. K. Nazeeruddin, *Adv. Funct. Mater.* **2009**, *19*, 2735.
- [12] V. M. Blas-Ferrando, J. Ortiz, V. González-Pedro, R. S. Sánchez, I. Mora-Seró, F. Fernández-Lázaro, Á. Sastre-Santos, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 1732.
- [13] A. B. Sorokin, *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 8152.

- [14] F. J. Céspedes-Guirao, K. Ohkubo, S. Fukuzumi, F. Fernández-Lázaro, Á. Sastre-Santos, *Chem. Asian J.* **2011**, *6*, 3110.
- [15] E. M. Maya, P. Vazquez, T. Torres, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 2004.
- [16] D. T. Gryko, C. Clausen, K. M. Roth, N. Dontha, D. F. Bocian, W. G. Kuhr, J. S. Lindsey, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 7345.
- [17] M. S. de la Fuente, R. S. Sánchez, V. González-Pedro, P. P. Boix, S. G. Mhaisalkar, M. E. Rincón, J. Bisquert, I. Mora-Seró, *J. Chem. Phys. Lett.* **2013**, *4*, 1519.
- [18] V. González-Pedro, X. Xu, I. Mora-Seró, J. Bisquert, *ACS Nano* **2010**, *4*, 5783.
- [19] F. Fabregat-Santiago, G. García-Belmonte, I. Mora-Seró, J. Bisquert, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 9083.
- [20] a) H. Ali, J. E. van Lier, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 1157;
b) E. M. Maya, P. Vazquez, T. Torres, *Chem. Commun.* **1997**, 1175.
- [21] D. T. Gryko, C. Clausen, K. M. Roth, N. Dontha, D. F. Bocian, W. G. Kuhr, J. S. Lindsey, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 7345.



ADVANCED FUNCTIONAL MATERIALS

Supporting Information

for *Adv. Funct. Mater.*, DOI: 10.1002/adfm.201500553

Synergistic Interaction of Dyes and Semiconductor Quantum Dots for Advanced Cascade Cosensitized Solar Cells

Vicente M. Blas-Ferrando, Javier Ortiz, Victoria González-Pedro, Rafael S. Sánchez, Iván Mora-Seró, Fernando Fernández-Lázaro, and Ángela Sastre-Santos**

Supplementary Information

Synergistic interaction of Dyes and Semiconductor Quantum Dots for Advanced Cascade Co-Sensitized Solar Cells

Vicente M. Blas-Ferrando, Javier Ortiz, Victoria González-Pedro, Rafael S. Sánchez, Iván Mora-Seró, Fernando Fernández-Lázaro and Ángela Sastre-Santos**

V. M. Blas-Ferrando, Dr. J. Ortiz, Prof. F. Fernández-Lázaro and Prof. Á. Sastre-Santos

División de Química Orgánica Instituto de Bioingeniería, Universidad Miguel Hernández, Elche 03202, Spain.

E-mail: asastre@umh.es

Dr. V. González-Pedro, Dr. R. S. Sánchez and Prof. I. Mora-Seró

Grup de Dispositius Fotovoltaics i Optoelectrònics, Departament de Física, Universitat Jaume I, 12071 Castelló, Spain

E-mail: sero@uji.es



CONTENTS

Fig. S1 ^1H NMR (DMSO- d_6) of 4-(2-cyanoethyl)thiophthalonitrile	S2
Fig. S2 ^{13}C NMR (DMSO- d_6) of 4-(2-cyanoethyl)thiophthalonitrile	S2
Fig. S3 IR Spectrum (KBr) of 4-(2-cyanoethyl)thiophthalonitrile.....	S3
Fig. S4 ^1H NMR (CDCl_3) of CNC₂H₄SH₂Pc	S4
Fig. S5 MS of CNC₂H₄SH₂Pc	S4
Fig. S6 IR Spectrum (KBr) of CNC₂H₄SH₂Pc	S5
Fig. S7 ^1H NMR (THF- d_8) of CNC₂H₄SZnPc	S6
Fig. S8 MS of CNC₂H₄SZnPc	S6
Fig. S9 IR Spectrum (KBr) of CNC₂H₄SZnPc	S7
Fig. S10 ^1H NMR (DMSO- d_6) of AcSPhC₂ZnPc	S8
Fig. S11 MS of AcSPhC₂ZnPc	S8
Fig. S12 IR Spectrum (KBr) of AcSPhC₂ZnPc	S9
Fig. S13 CV of CNC₂H₄SZnPc and AcSPhC₂Zn	S9
Fig. S14 Pictures of the QDSC devices.....	S10

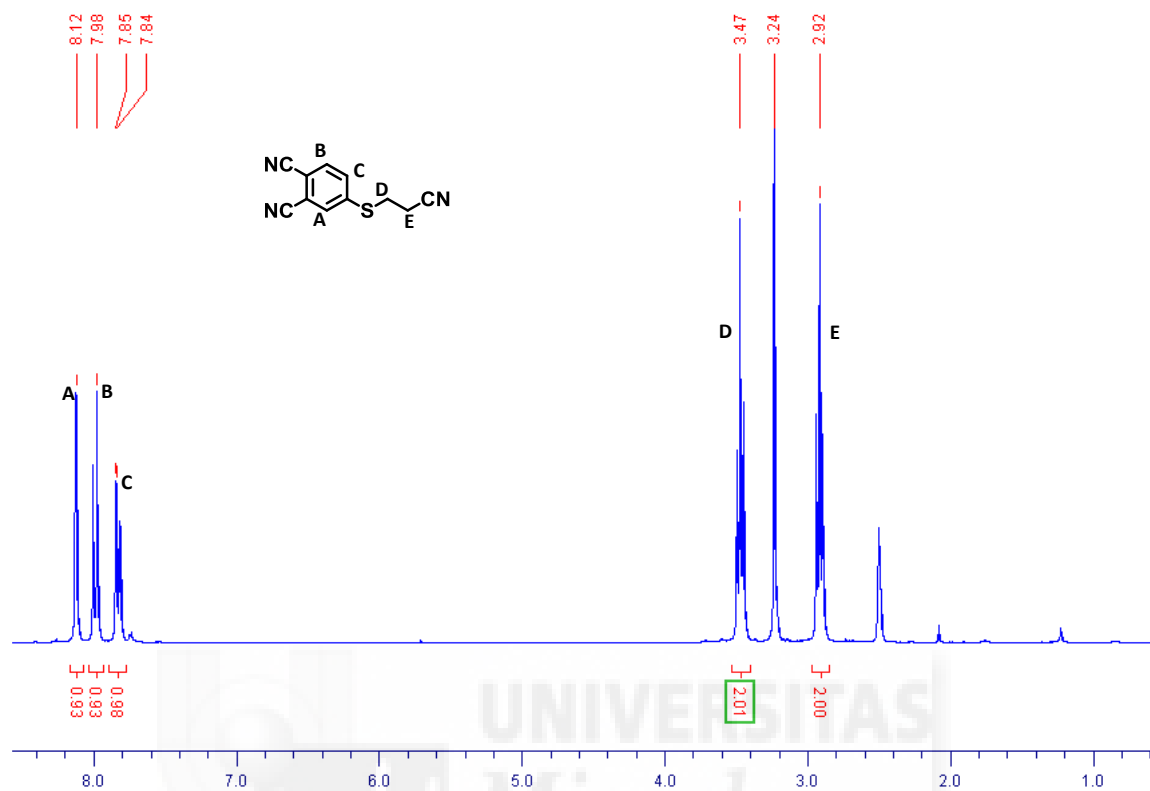
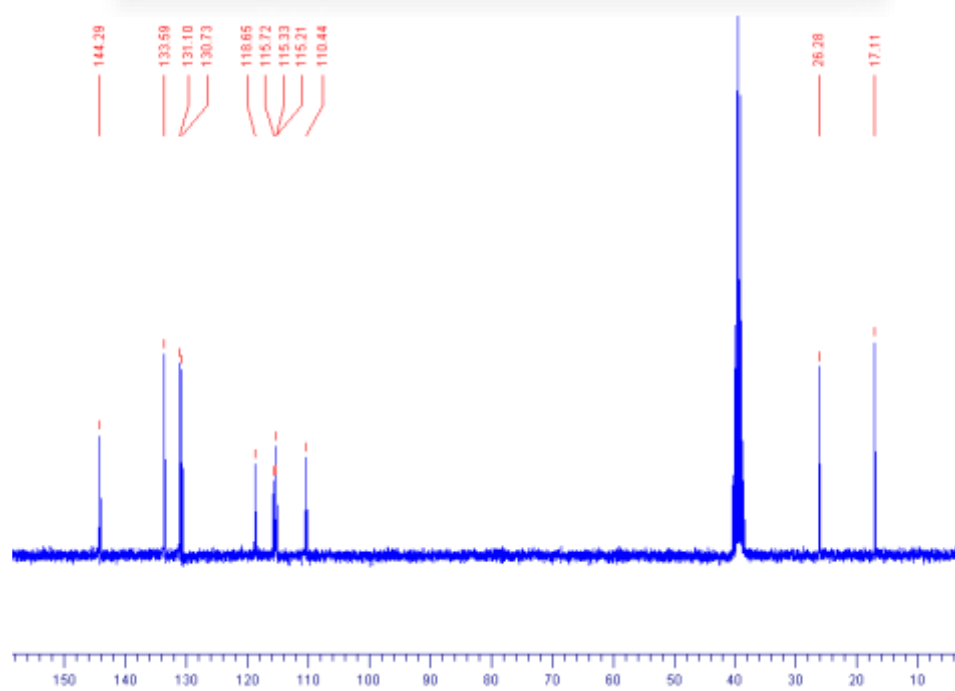
Fig. S1 ^1H NMR (DMSO- d_6) of 4-(2-cyanoethyl)thiophthalonitrile**Fig. S2** ^{13}C NMR (DMSO- d_6) of 4-(2-cyanoethyl)thiophthalonitrile

Fig. S3 IR spectrum (KBr) of 4-(2-cyanoethyl)thiophthalonitrile

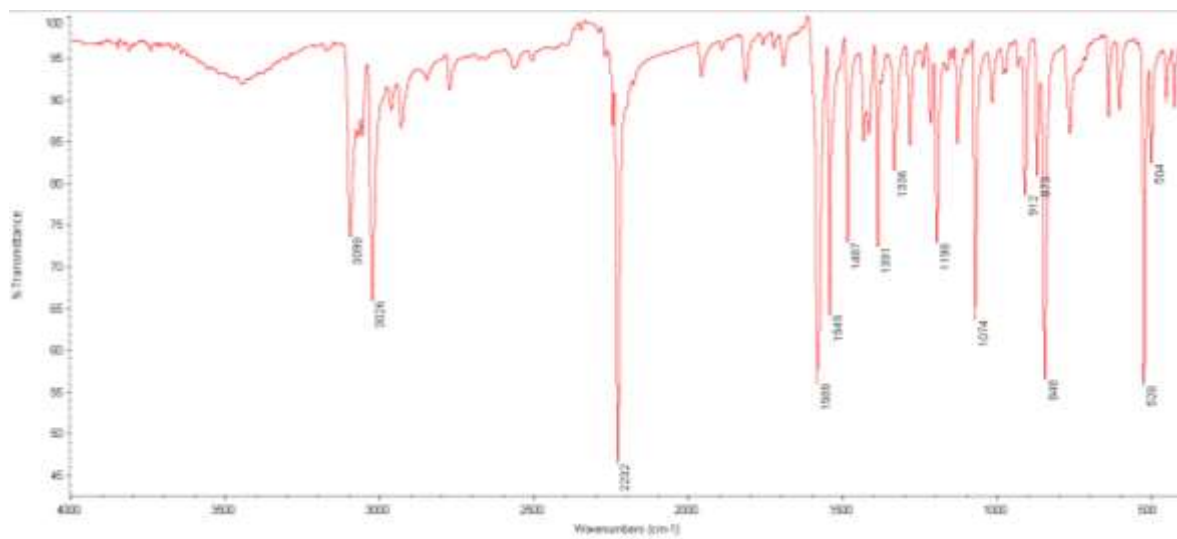


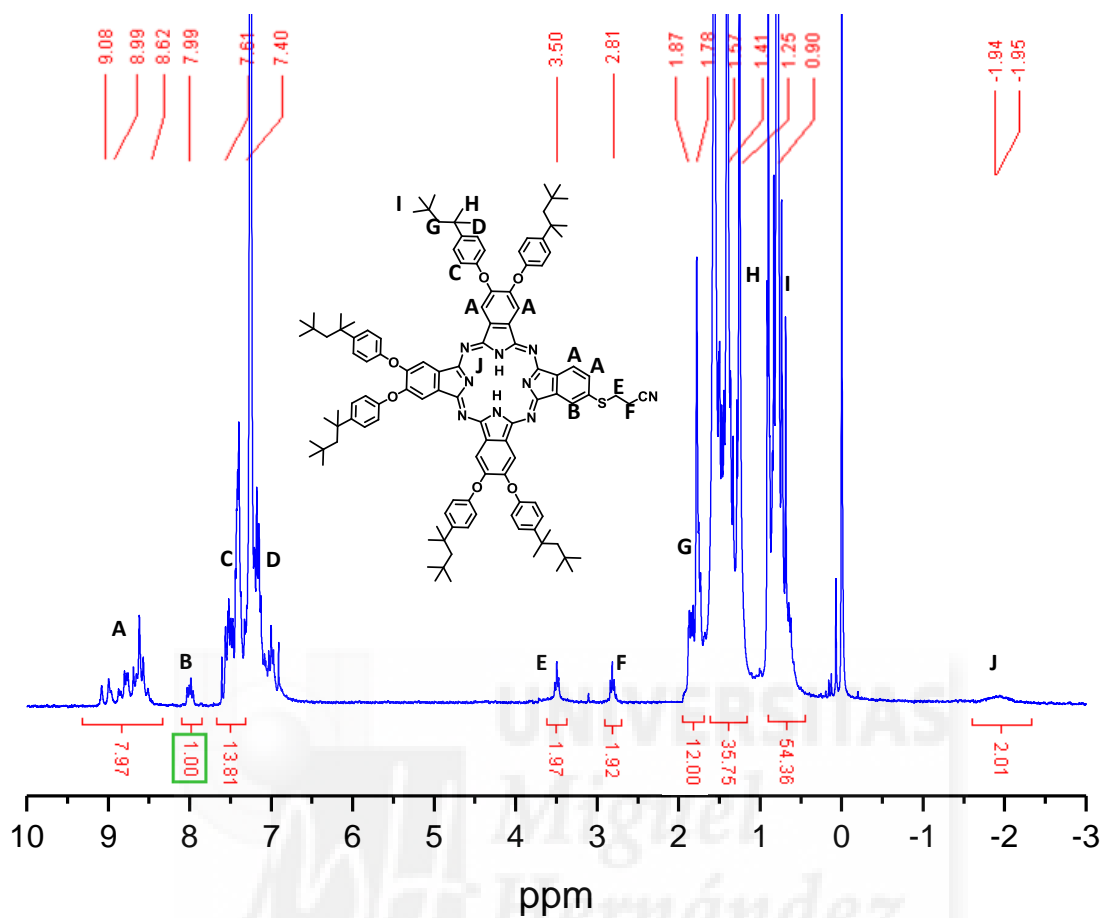
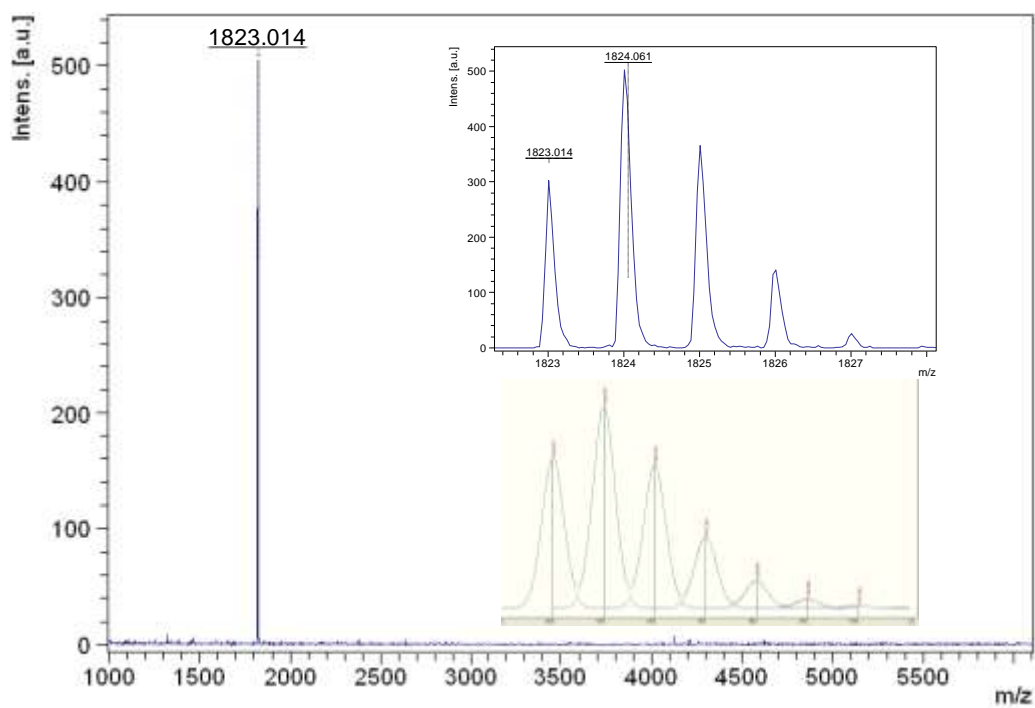
Fig. S4 ^1H NMR (CDCl_3) of $\text{CNC}_2\text{H}_4\text{SH}_2\text{Pc}$ Fig. S5 MALDI-TOF of $\text{CNC}_2\text{H}_4\text{SH}_2\text{Pc}$ 

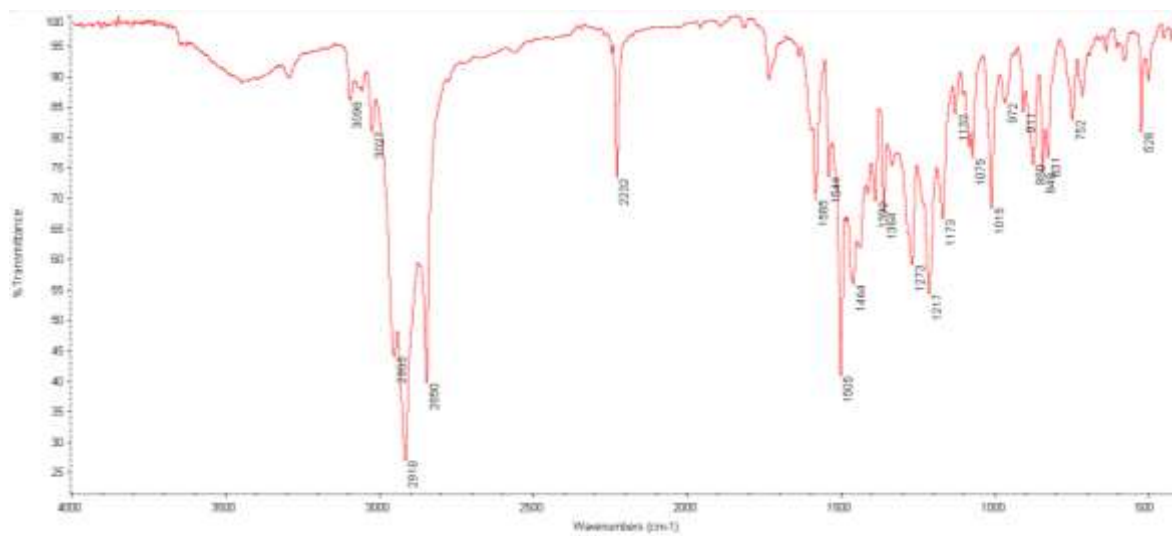
Fig. S6 IR spectrum (KBr) of **H₂Pc 3**

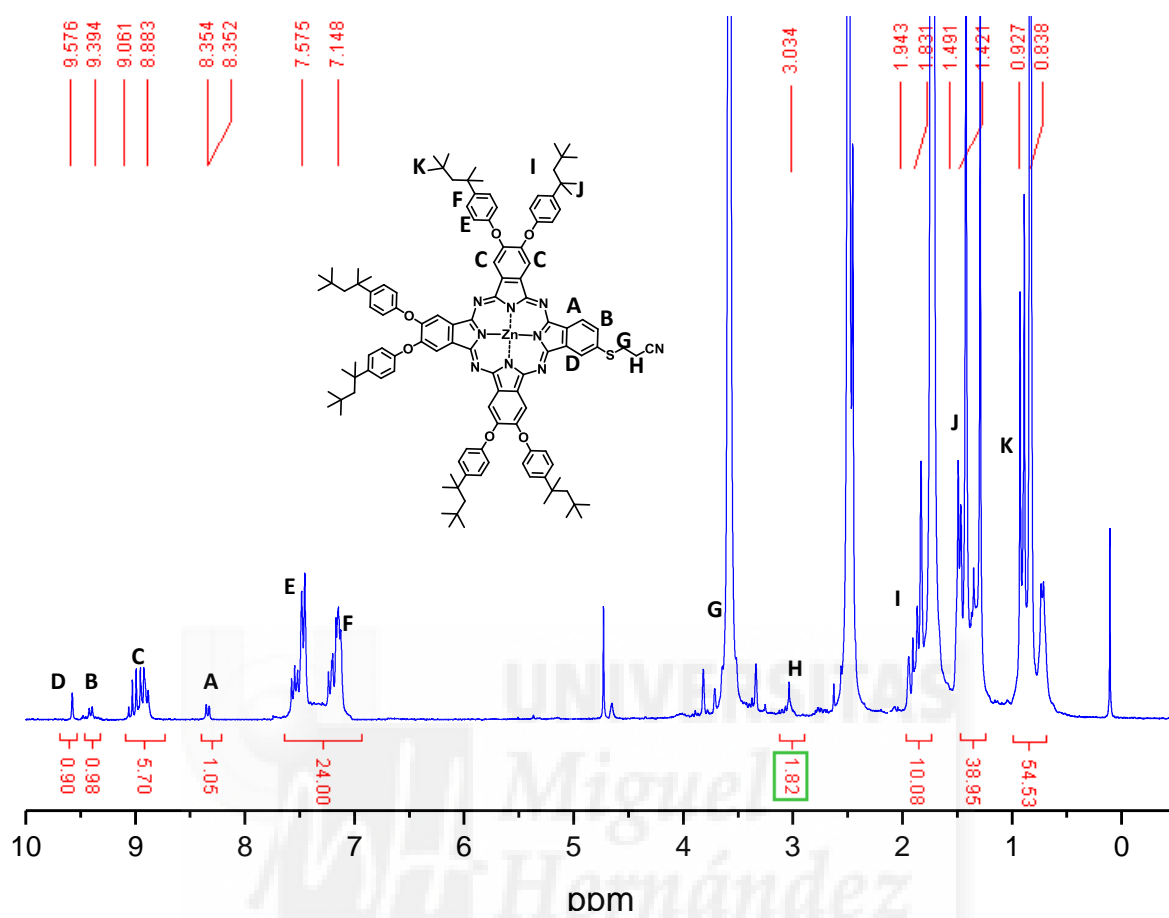
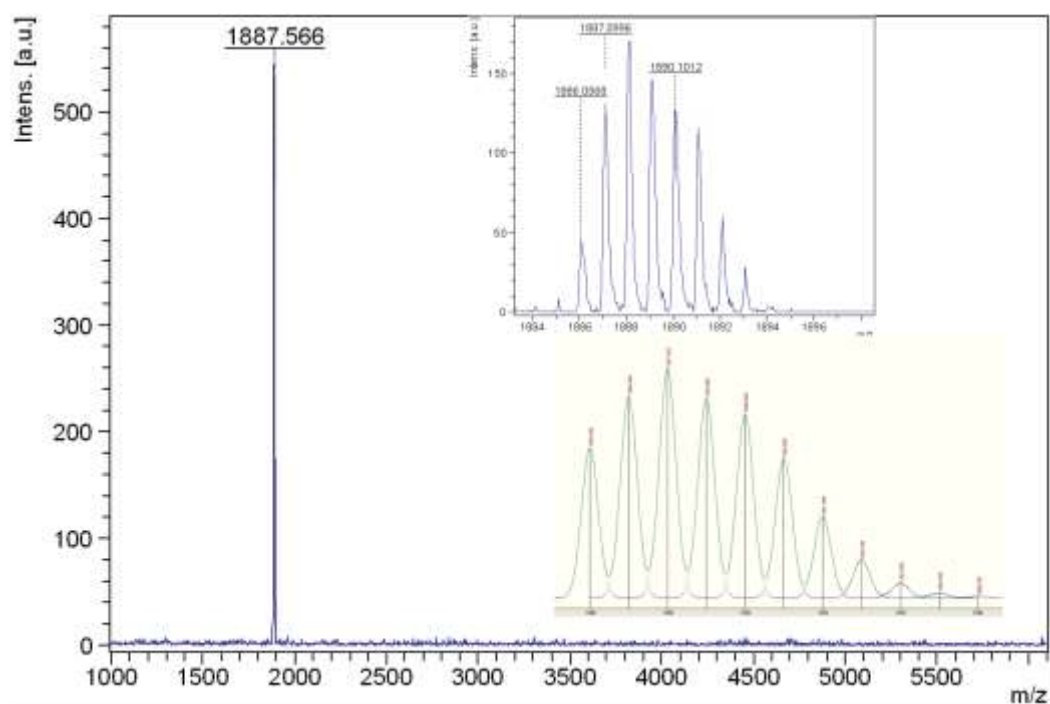
Fig. S7 ^1H NMR (THF- d_8) of $\text{NCC}_2\text{H}_4\text{SZnPc}$ Fig. S8 MS of $\text{NCC}_2\text{H}_4\text{SZnPc}$ 

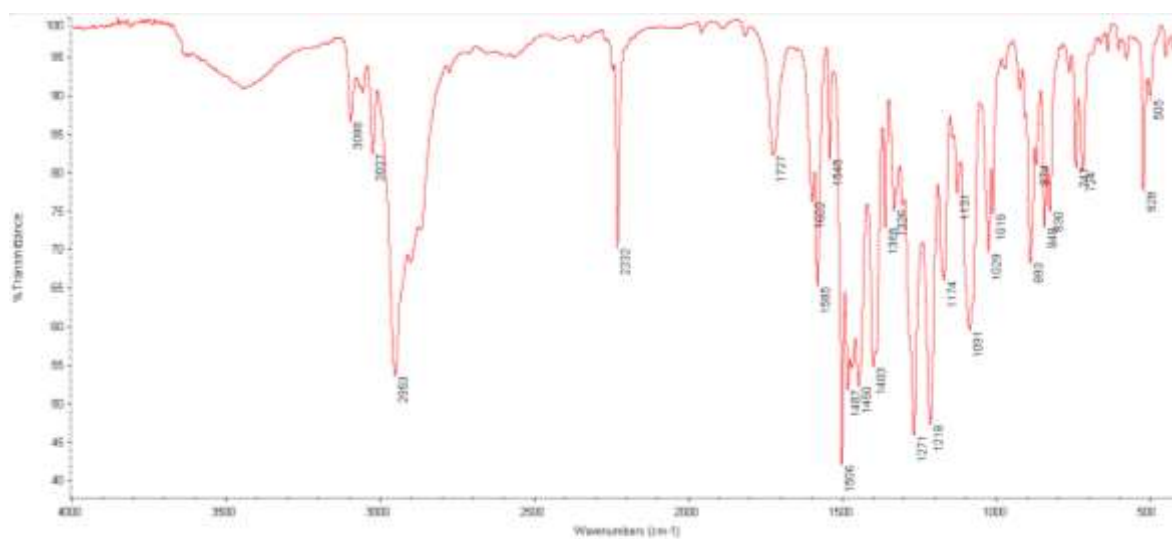
Fig. S9 IR spectrum (KBr) of $\text{NCC}_2\text{H}_4\text{SZnPc}$ 

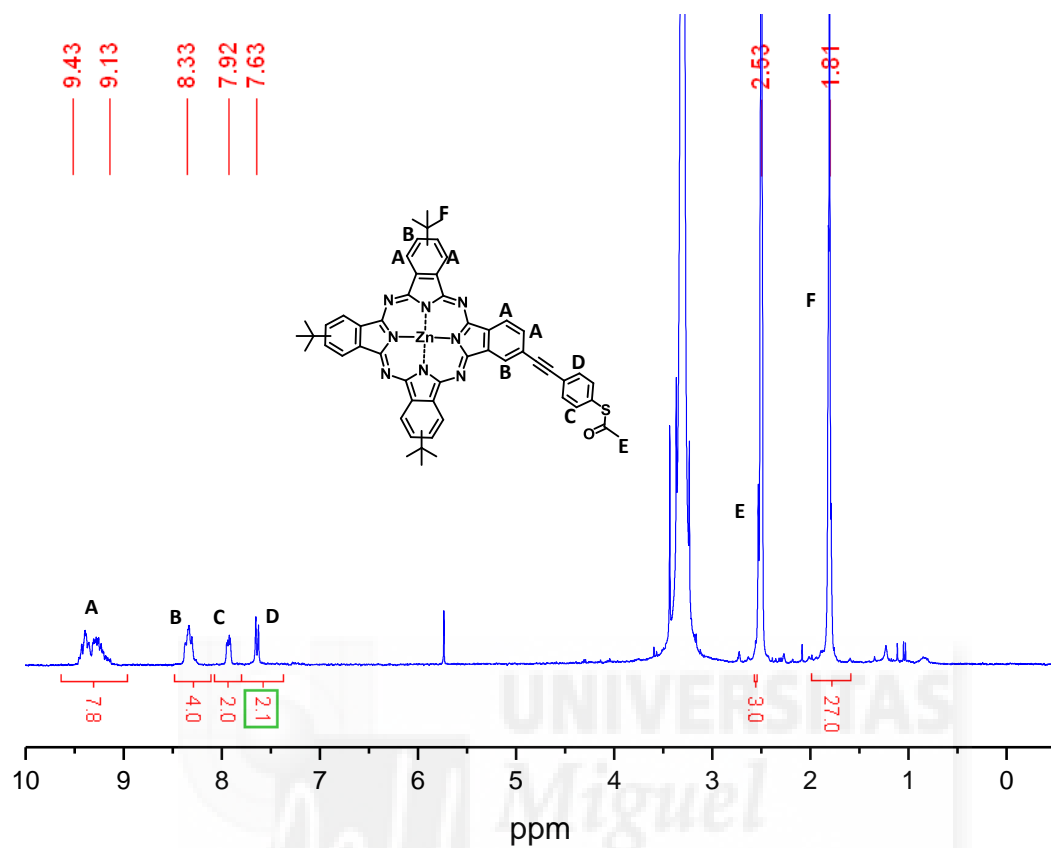
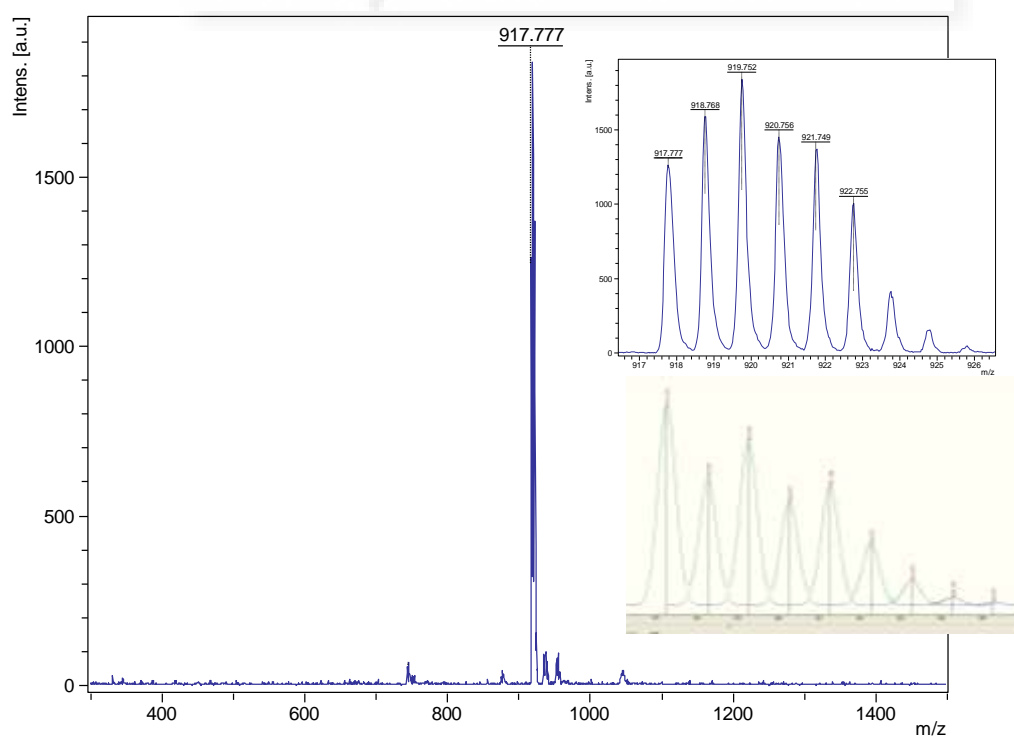
Fig. S10 ^1H NMR (DMSO- d_6) of AcSPhC $_2$ ZnPc**Fig. S11** MS of AcSPhC $_2$ ZnPc

Fig. S12 IR spectrum (KBr) of **AcSPhC₂ZnPc**

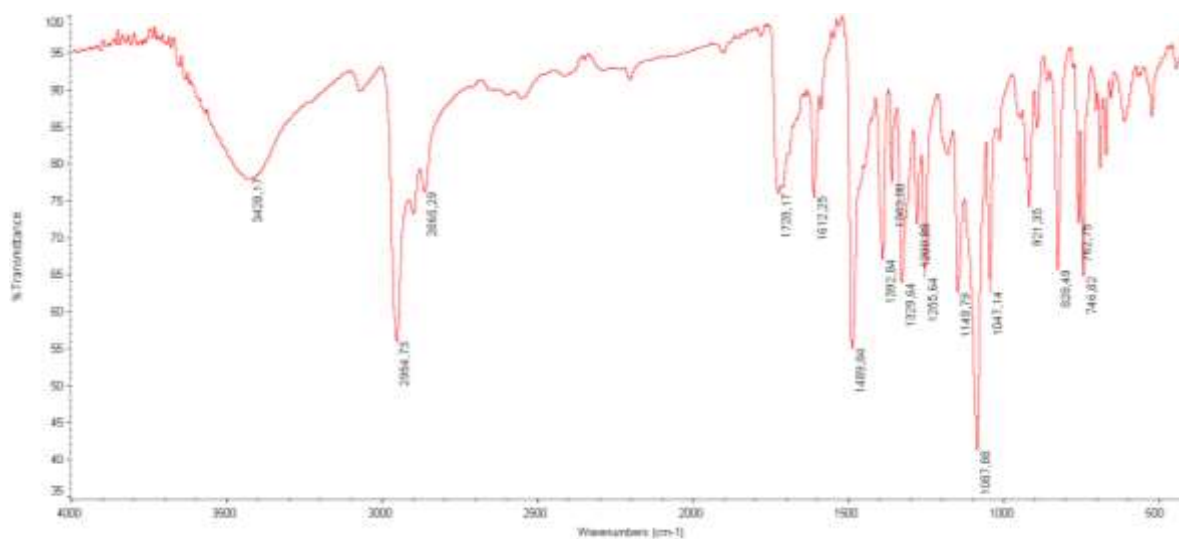


Fig. S13 Cyclic Voltammogram (100 mV.s⁻¹) of **CNC₂H₄SZnPc** (green line) and **AcSPhC₂ZnPc** (blue line) ~0.5 mM in benzonitrile deaerated containing 0.10 M of TBAPF₆ was used as supporting electrolyte.

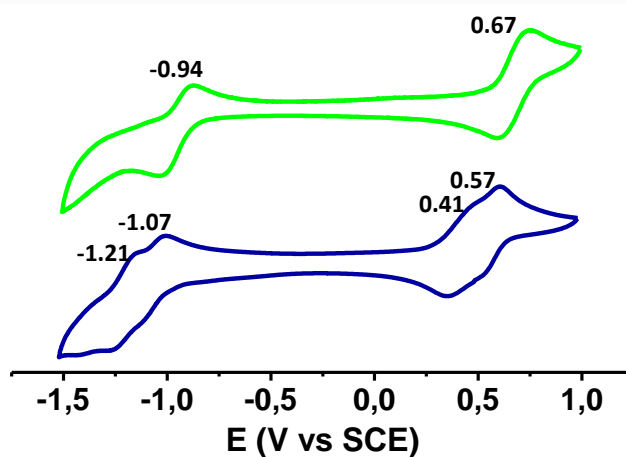
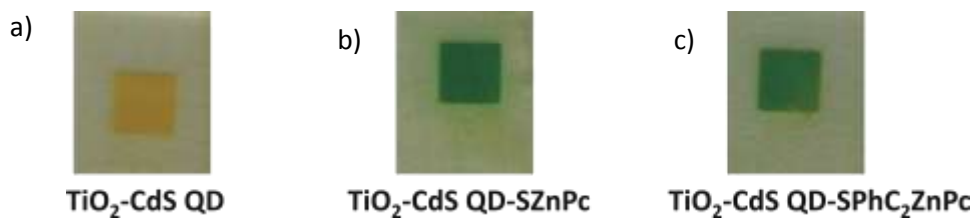


Fig. S.14. Pictures of QDSC devices: a) TiO_2 -CdS QD, b) TiO_2 -CdS QD-SZnPc and c) TiO_2 -CdS QD-SPhC₂ZnPc



2.9. Resumen y Conclusiones.

En este capítulo se han sintetizado tres nuevas ftalocianinas con grupos: tioester ZnPc 6 disulfuro (ZnPcS)₂ 7 y tiol ZnPc 9 en las posiciones periféricas. Se ha Investigado su incorporación en la funcionalización de nanopartículas de oro y en células solares sensibilizadas por puntos cuánticos. Los aspectos en los que hemos enfocado este trabajo son:

- La funcionalización de nanopartículas de oro y el estudio de las interacciones entre la ftalocianina y la nanopartícula.
- La sensibilización del punto cuántico con las diferentes ftalocianinas sintetizadas.
- La influencia del disolvente a la hora de sensibilizar los puntos cuánticos.
- El estudio de la mejora de la eficiencia del dispositivo por efecto de la cascada electrónica. Caracterizando los dispositivos mediante curvas (J/V) e IPCE.
- Influencia del electrolito en el proceso de inyección.

A partir de una reacción de intercambio de ligando se consiguió funcionalizar las nanopartículas de oro con la ftalocianina. Mediante medidas de UV-Vis y conociendo de partida la concentración de nanopartícula en disolución, se pudo estimar el grado de funcionalización en 13 ftalocianinas por nanopartícula de oro.

Posteriormente al hacerse los estudios de fluorescencia, se apreció una disminución de la fluorescencia de la ftalocianina debido a que al estar unidas ambas estructuras, se genera un cruce intersistémico, dando lugar a una transferencia de energía desde la ftalocianina a la nanopartícula de oro (**Figura 2.30**).

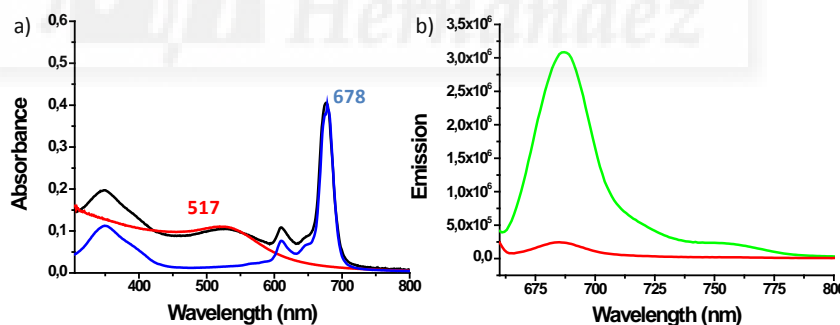


Figura 2.30. a) Espectro de UV-Vis de la AuNP, ZnPc e híbrido AuNP-ZnPc. b) Espectro de fluorescencia de la ZnPc y del híbrido AuNP-ZnPc.

Los estudios preliminares sobre la adsorción de las nanopartículas funcionalizadas sobre películas de TiO₂ dieron como resultado, a partir de medidas de UV-Vis, que la incorporación de la ftalocianina a la nanopartícula de oro evita la agregación en la superficie del óxido metálico. Se aprecia un cambio en la absorción de la banda plasmónica de la nanopartícula de oro de 40 nm (**Figura 2.31**).

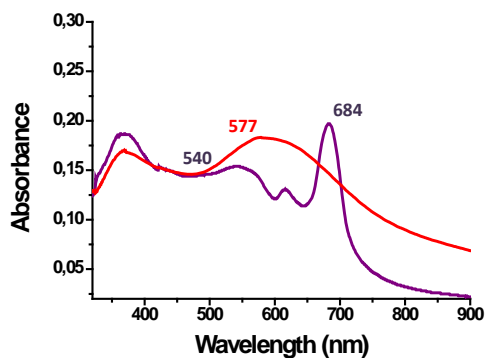


Figura 2.31. a) Espectro de UV-Vis del $\text{TiO}_2\text{-AuNP}$ y de $\text{TiO}_2\text{-AuNP-ZnPc}$ e híbrido AuNP-ZnPc .

Para poder determinar que efectivamente la ftalocianina está unida al QD se realizaron una serie de medidas de reflectancia en diferentes FTO con una película delgada de TiO_2 . En la **Figura 2.32** aparece para el dispositivo QD-(ZnPcS)_2 7 la banda Q típica de las Pc's a 700 nm. Hay que destacar que la banda obtenida es muy ancha en comparación del espectro típico de una Pc en disolución, lo que nos indica que el compuesto está agregado por la importante cantidad de Pc que hay unido al QD. Además se observa un desplazamiento batocrómico de 22 nm en la banda de absorción del QD, debido a la interacción que existe entre el QD y la Pc y un aumento de absorción por la contribución de la banda Soret de la Pc.

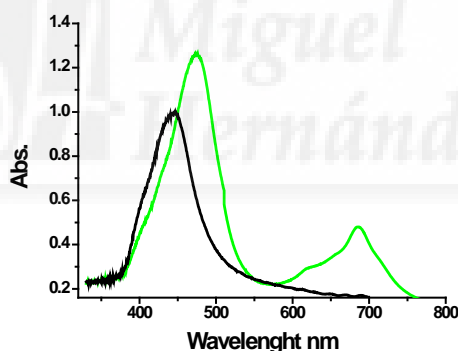


Figura 2.32. Medida de Absorbancia del QD y del híbrido QD-(ZnPcS)_2 7.

Con el estudio de los disolventes con diferentes polaridades durante la sensibilización, se apreció que la utilización de cloroformo producía un empeoramiento en las propiedades del dispositivo, debido a que el CHCl_3 origina una degradación del QD. Cuando se utilizó tolueno como disolvente de sensibilización se obtuvo una pequeña mejoría. Al cambiar a un disolvente polar como es la DMF se obtuvieron los mejores resultados, formando una correcta sensibilización del QD y no afectando a su estabilidad. Además se observó como el propio disolvente producía una mejora en la estabilidad del QD.

Al caracterizar las células solares híbridas de CdSe-(ZnPcS)_2 7 y de CdS-(ZnPcS)_2 7 mediante sus curvas (J/V) (**Figura 2.33**) y posteriormente compararlas con las respectivas células solares de

QD de referencia se obtuvo una mejora significativa en la fotocorriente y el voltaje de los híbridos QD-(ZnPcS)₂ 7.

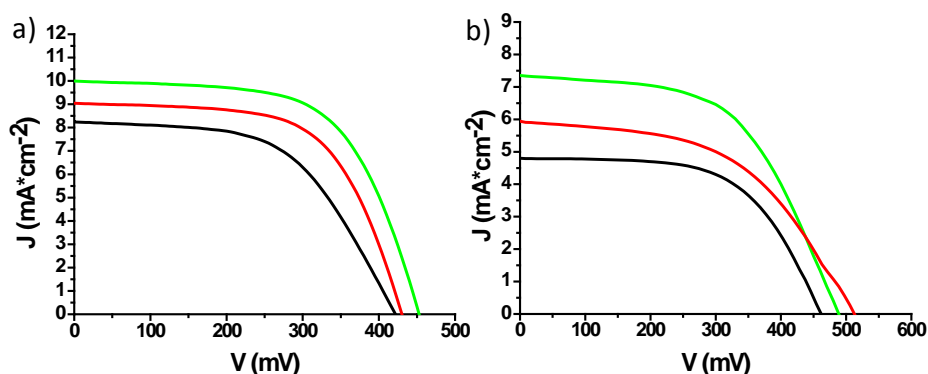


Figura 2.33. a) Curva (J/V) de la QDSC de CdSe de referencia (línea negra), CdSe con DMF (línea roja) y del híbrido CdSe-(ZnPcS)₂ 7 (línea verde). b) Curva (J/V) de la QDSC de CdS de referencia (línea negra), CdS con DMF (línea roja) y del híbrido CdS-(ZnPcS)₂ 7 (línea verde).

Las medidas de eficiencia cuántica externa (EQE, del inglés “External Quantum Efficiency”) obtenidas demostraron que no se producía una inyección electrónica por parte de la ftalocianina (**Figura 2.34**). Se concluyó que la mejora en el dispositivo era debida a un fenómeno de pasivación del QD gracias a la Pc, que evita la degradación del QD, mejora su estabilidad y da lugar a mejores valores de fotocorriente y voltaje.

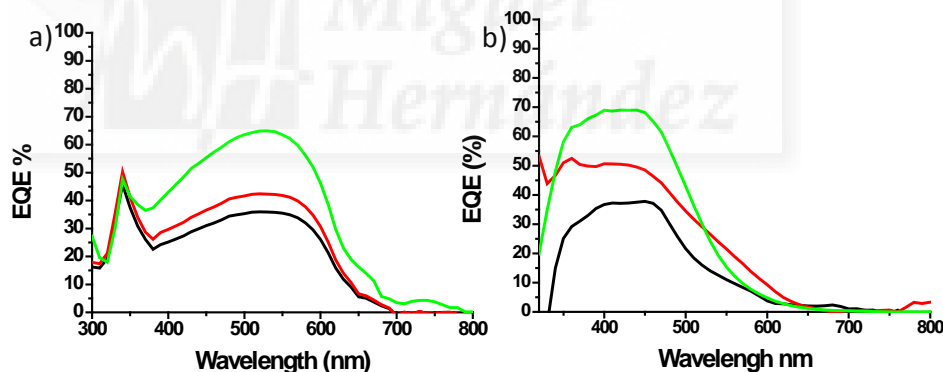


Figura 2.34. a) EQE de CdSe de referencia (línea negra), CdSe con DMF (línea roja) y del híbrido CdSe-(ZnPcS)₂ 7 (línea verde). b) EQE de CdS de referencia (línea negra), CdS con DMF (línea roja) y del híbrido CdS-(ZnPcS)₂ 7 (línea verde).

Los estudios de reflectancia del dispositivo QD-ZnPc 9 (**Figura 2.35**) demostraron que se había producido una sensibilización mucho mayor que en el caso del dímero de Pc (ZnPcS)₂ 7 ya que la intensidad de la banda de absorción en la zona de 700 nm era muy significativa, como se ve en la (**Figura 2.35**). Se volvió a apreciar el desplazamiento batocrómico de 22 nm en el máximo de absorción del QD por la interacción QD-ZnPc 9.

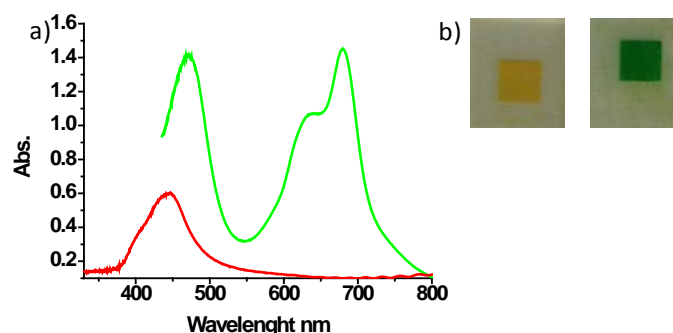


Figura 2.35. a) Medida de Absorbancia del QD y del híbrido QD-ZnPc 9. b) $\text{TiO}_2\text{-CdS}$ y $\text{TiO}_2\text{-CdS-ZnPc 9}$.

A la hora de estudiar la influencia del electrolito en la arquitectura de los dispositivos de QDSC, se prepararon una serie de dispositivos donde se cambio el polisulfuro por un electrolito de complejos de Cobalto fenantrolina. Para ello el contraelectrodo tuvo que sustituirse y utilizar platino en lugar de latón, obteniéndose unos resultados muy reveladores.

Al caracterizar las células solares híbridas de CdS-ZnPc 9 mediante sus curvas (J/V) utilizando como electrolito polisulfuro y cobalto, se obtuvo una mejora significativa en la fotocorriente y el voltaje de los híbridos QD-ZnPc (Figura 2.36)

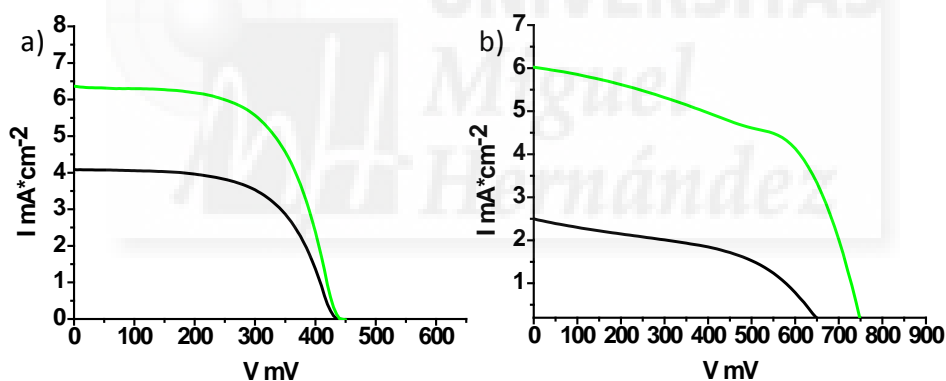


Figura 2.36. a) Curva (J/V) de la QDSC de CdS de referencia (línea negra), y del híbrido CdS-ZnPc 9 (línea verde) utilizando polisulfuro como electrolito b) Curva (J/V) de la QDSC de CdS de referencia (línea negra) y del híbrido CdS-ZnPc 9 (línea verde) utilizando el complejo de cobalto como electrolito.

El cambio más significativo se obtuvo al medir la EQE de ambos tipos de dispositivo (Figura 2.37). En el caso del dispositivo en que se había utilizado polisulfuro como electrolito seguía sin apreciarse una inyección por parte de la ZnPc 9. La mejora de la fotocorriente en el híbrido se debe a un efecto de pasivado por parte de la ZnPc 9. En cambio, en el caso del dispositivo donde se había utilizado el electrolito de complejos de cobalto-fenantrolina, sí que se observa una inyección por parte de la ZnPc 9.

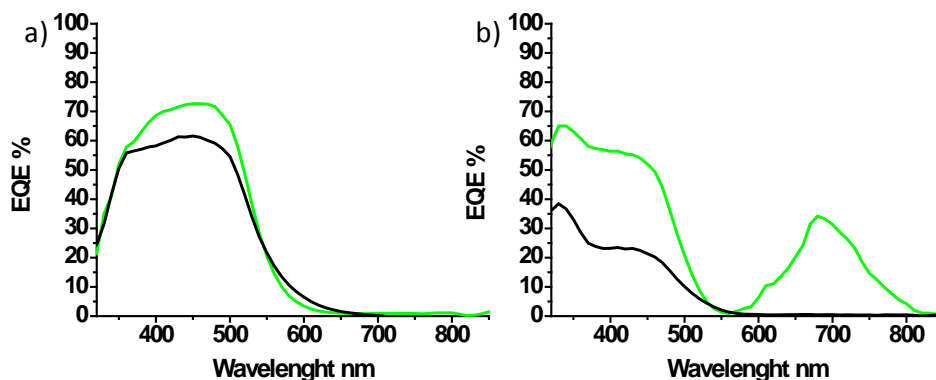


Figura 2.37. a) EQE de CdS de referencia (línea negra) y del híbrido CdS-ZnPc 9 (línea verde) utilizando polisulfuro como electrolito. b) EQE de CdS de referencia (línea negra) y del híbrido CdS-ZnPc 9 (línea verde) utilizando el complejo de cobalto como electrolito.

Para este último caso sí que se puede atribuir la mejora en las propiedades del dispositivo a un fenómeno de cascada electrónica de ambos grupos cromóforos. Esto es debido a que el potencial redox del complejo de cobalto-fenantrolina (-4.9 eV) está muy próximo al valor del HOMO de la ZnPc 9 (-5.2), permitiendo una rápida regeneración de la ZnPc.

Como conclusión final de este capítulo, podemos afirmar que la obtención de un grupo tiol unido directamente al anillo interno de la Pc permite una rápida transferencia electrónica entre la Pc y el QD, siendo esto crucial para que se dé el proceso de cascada electrónica y permitarnos obtener unas mejores propiedades de los dispositivos.

2.10. Bibliografía.

1. A. D. Hawkes, *Appl. Energy*, **2014**, *125*, 197-205.
2. M. Pagliaro, G. Palmisano, R. Ciriminna, *Flexible Solar Cells*; Wiley-VCH: Weinheim, Germany, 2008.
3. <http://www.nerl.gov>.
4. K. L. Chopra, P. D. Paulson, V. Dutta, *Prog. Photovolt: res. Appl.*, **2004**, *12*, 69-92.
5. M. Winkeler, J. Griesche, I. Konovalov, J. Penndorf, J. Wienke, O. Tober, *Solar Energy*, **2004**, *77*, 705-716.
6. B. Dimmler, H. W. Schock, *Photovolt: Res. Appl.*, **1998**, *6*, 193-199.
7. M. P. Suryawanshi, G. L. Agawane, S. M. Bhosale, S. W. Shin, P. S. Patil, J. H. Kim, A. V. Moholkar, *Mater. Technol.*, **2013**, *28*, 98-109.
8. M. A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, W. Warta, E. D. Dunlop, *Prog. Photovolt: Res. Appl.*, **2012**, *20*, 12-20.
9. W. Shockley, H. J. Queisser, *J. Appl. Phys.*, **1961**, *32*, 510-519.
10. M. A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, W. Warta, *Prog. Photovolt: Res. Appl.*, **2009**, *17*, 320-326.
11. a) S. Dayal, M. O. Reese, A. J. Ferguson, D. S. Ginley, G. Rumbles, N. Kopidakis, *Adv. Funct. Mater.*, **2010**, *20*, 2629-2635. b) W. Liu, Y. Zang, *J. Mater. Chem. A*, **2014**, *2*, 10244-10249.
12. S. Günes, H. Neugebauer, N. S. Sariciftci, *Chem. Rev.*, **2007**, *107*, 1324-1338.
13. C. Winder, N. S. Sariciftci, *J. Mater. Chem.*, **2004**, *14*, 1077-1086.
14. a) S. Chatterjee, S. Banerjee, P. Banerji, *Synth. Met.*, **2012**, *162*, 566-572. b) S. H. Park, I. Shin, K. H. Kim, R. Street, A. Roy, A. J. Heeger, *Adv. Mater.*, **2015**, *27*, 298-302.
15. a) J. J. M. Halls, C. A. Walsh, N. C. Greenham, E. A. Marseglia, R. H. Friend, S. C. Morati, A. B. Holmes, *Nature*, **1995**, *376*, 498-500. b) W. Cambarau, U. F. Fritze, A. Viterisi, E. Palomares, M. von Delius, *Chem. Commun.*, **2015**, *51*, 1128-1130.
16. G. Li, V. Shrotriya, J. Huang, Y. Yao, T. Moriarty, K. Emery, Y. Yang, *Nat. Mater.*, **2005**, *4*, 864-868.
17. S. D. Dimitrov, J. R. Durrant, *Chem. Mater.* **2014**, *26*, 616-630.
18. a) J. Cremer, P. Bäuerle, *Eur. J. Org. Chem.*, **2005**, *17*, 3715-3723. b) A. Mishra, P. Bäuerle, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2012**, *51*, 2020-2067.
19. B. Walker, A. B. Tamayo, X. -D. Dang, P. Zalar, J. H. Seo, A. Garcia, M. Tantiwiwat, T. -Q. Nguyen, *Adv. Funct. Mater.*, **2009**, *19*, 3063-3069.
20. B. O'Regan, M. Grätzel, *Nature*, **1991**, *353*, 737-740.

21. a) M. Nilsing, P. Persson, S. Lunell, I. Ojamäe, *J. Phys. Chem. C*, **2007**, *111*, 12116-12123. b) B. O'Regan, J. R. Durrant, *A. Chem. Res.*, **2009**, *42*, 1799-1808.
22. P. Wang, S. M. Zakeeruddin, J. E. Zakeeruddin, T. Sekiguchi, M. Grätzel, *Nat. Mater.*, **2003**, *2*, 402-407.
23. a) J. N. Clifford, E. Palomares, Md. K. Nazeeruddin, M. Grätzel, J. Nelson, X. Li, N. J. Long, J. R. Durranf, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, *126*, 5225-5233. b) R. Katoh, A. Furube, *J. Photochem. Photobiol., C*, **2014**, *20*, 1-16.
24. a) H. C. Leventis, F. O'Mahony, J. Akhtar, M. Afzaal, P. O'Brien, S. A. Haque, *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, *132*, 2743-2750. b) S. Zhang, X. Yang, C. Qin, Y. Numata, L. Han, *J. Mater. Chem. A*, **2014**, *2*, 5167-5177.
25. G. Hodes, *J. Phys. Chem. C*, **2008**, *112*, 17778-17787.
26. R. A. Marcus, *J. Chem. Phys.*, **1965**, *43*, 679-701.
27. K. Zidek, K. Zheng, M. Abdellah, N. Lenngrenm, P. Chábera, T. Pullerits, *Nano Lett.*, **2012**, *12*, 6393-6399.
28. a) Y. Tachibana, K. Umekita, Y. Otsuka, S. Kuwabata, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **2008**, *41*, 102002-102005. b) X. Gao, D. Guan, J. Huo, J. Chen, C. Yuan, *Nanoscale*, **2013**, *5*, 10438-10446.
29. a) A. Ofir, S. Dor, L. Grinis, A. Zaban, T. Dittrich, J. Bisquert, *J. Chem. Phys.*, **2008**, *128*, 64703-64708. b) M. Shahadat, T. T. Teng, M. Rafatullah, M. Arshad, *Colloids Surf., B*, **2015**, *126*, 121-137.
30. S. Ito, T. N. Murakami, P. Comte, P. Liska, C. Grätzel, M. K. Nazeeruddin, M. Grätzel, *Thin Solid Films*, **2008**, *516*, 4613-4619.
31. a) S. Dor, S. Sühle, A. Ofir, M. Adler, L. Grinis, A. Zaban, *Colloids Surf. A*, **2009**, *342*, 70-75. b) P. -L. Kuo, C. -H. Liao, *J. Power Sources*, **2015**, *275*, 720-726.
32. S. Giménez, I. Mora-Seró, L. Macor, N. Guijarro, T. Lana-Villarreal, R. Gómez, L. J. Diguna, Q. Shen, T. Toyoda, J. Bisquert, *Nanotechnology*, **2009**, *20*, 295204-295206.
33. a) M. Samadpour, S. Giménez, A. Irajizad, N. Taghavinia, I. Mora-Seró, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2012**, *14*, 522-528. b) M. -H. Jung, K. C. Ko, J. Y. Lee, *J. Phys. Chem. C*, **2014**, *118*, 17306-17317.
34. a) X. -Y. Yu, J. -Y. Liao, K. -Q. Qiu, D. -B. Kuang, C. -Y. Su, *ACS Nano*, **2011**, *5*, 9494-9500. b) Y. L. Zhao, D. M. Song, Y. H. Qiang, X. Q. Gu, L. Zhu, C. B. Song, *Appl. Surf. Sci.*, **2014**, *309*, 85-89.
35. a) I. Montanari, J. Nelson, J. R. Durrant, *J. Phys. Chem. B*, **2002**, *106*, 12203-12210. b) M. Wang, C. Grätzel, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, *Energy Environ. Sci.*, **2012**, *5*, 9394-9405.
36. K. Okada, H. Matsui, T. Kawashima, T. Ezure, N. Tanabe, *J. Photochem. Photobiol. A*, **2004**, *164*, 193-198.

37. a) H. Nusbahumer, J. -E. Moser, S. M. Zakeeruddin, M. K. Nazeeruddin, M. Grätzel, *J. Phys. Chem. B*, **2001**, *105*, 10461-10464. b) J. Cong, X. Juang, L. Kloo, L. Sun, *Energy Environ. Sci.*, **2012**, *5*, 9180-9194.
38. a) W. Kubo, S. Kambe, S. Nakade, T. Kitamura, K. Hanabusa, Y. Wada, S. Yanagida, *J. Phys. Chem. B*, **2003**, *107*, 4374-4381. b) S. S. Soni, K. B. Fadadu, R. L. Vekariya, J. Debgupta, K. D. Patel, A. Gibaud, V. K. Aswal, *J. Colloid Interface Sci.*, **2014**, *425*, 110-117.
39. a) C. Longo, A. F. Nogueira, M. -A. De Paoli, *J. Phys. Chem. B*, **2002**, *106*, 5925-5930. b) D. Song, W. Cho, J. H. Lee, Y. S. Kang, *J. Phys. Chem. Lett.*, **2014**, *5*, 1249-1258.
40. L. Schmidt-Mende, J. E. Kroeze, J. R. Durrant, M. K. Nazeeruddin, M. Grätzel, *Nano Lett.*, **2001**, *1*, 97-100.
41. J. Xia, N. Masaki, M. Lira-Cantu, Y. Kim, K. Jiang, S. Yanagida, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, *130*, 1258-1263.
42. S. Thomas, T. G. Deepak, G. S. Anjusree, T. A. Arun, S. V. Nair, S. Nair, *J. Mater. Chem. A*, **2014**, *2*, 4474-4490.
43. H. J. Snaith, A. J. Moule, C. Klein, K. Meerholz, R. H. Friend, M. Grätzel, *Nano Lett.*, **2007**, *7*, 3372-3376.
44. A. Layek, S. Middya, A. Dey, M. Das, J. Datta, P. P. Ray, *Mater. Lett.*, **2014**, *126*, 214-216.
45. a) M. K. Nazeeruddin, A. Kay, I. Rodicio, R. Humphrybaker, E. Muller, P. Liska, M. Vlachopoulos, M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, *115*, 6382-6390. b) G. Konti, G. C. Vougioukalakis, M. Bidikoudi, A. G. Kontos, C. Mathenitis, P. Falaras, *Polyhedron*, **2014**, *82*, 12-18.
46. a) M. K. Nazeeruddin, P. Péchy, T. Renouard, S. M. Zakeeruddin, R. Humphry-Baker, P. Comte, P. Liska, L. Cevey, E. Costa, V. Shklover, L. Spiccia, G. B. Deacon, C. A. Bignozzi, M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, *123*, 1613-1624. b) E. Schott, X. Zarate, R. Arratia-Perez, *Dyes Pigm.*, **2013**, *97*, 455-461.
47. a) A. S. Polo, M. K. Itozaku, N. Y. Murakami-Iha, *Coord. Chem. Rev.*, **2004**, *248*, 1343-1361. b) Y. Numata, S. Zhang, X. Yang, L. Han, *Chem. Lett.*, **2013**, *42*, 1328-1335.
48. A. Hagfeldt, G. Boschloo, L. Sun, L. Kloo, H. Petterson, *Chem. Rev.*, **2010**, *110*, 6595-6663.
49. R. Harikisun, H. Desilvestro, *Sol. Energy*, **2011**, *85*, 1179-1188.
50. P. G. Bomben, K. C. D. Robson, B. D. Koivisto, C. P. Berlinguette, *Coord. Chem. Rev.*, **2013**, *257*, 1472-1492.
51. T. Bessho, E. Yoneda, J.-H. Yum, M. Guglielmi, I. Tavernelli, H. Imai, U. Rothlisberger, M. K. Nazeeruddin, M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, *131*, 5930-5934.

52. S. L. Wu, H. -P. Lu, H. -T. Yu, S. -H. Chuang, C. -L. Chiu, C. -W. Lee, E. -W. Guang-Diau, C. -Y. Yeh, *Energy Environ. Sci.*, **2010**, *3*, 949-955.
53. S. Mathew, A. Yella, P. Gao, R. Humphry-Baker, B. F. E. Curchod, N. Ashari-Astani, I. Tavernelli, U. Rothlisberger, M. K. Nazeeruddin, M. Grätzel, *Nat.Chem.*, **2014**, *6*, 242-247.
54. a) S. Franco, J. Garín, N. Martínez de Baroja, R. Pérez-Tejada, J. Orduna, Y. Yu, M. Lira-Cantú, *Org. Lett.*, **2012**, *14*, 752-755. b) R. Pérez-Tejada, L. Pellejà, E. Palomares, S. Franco, J. Orduna, J. Garín, R. Andreu, *Org. Electron.*, **2014**, *15*, 3237-3250.
55. a) K. Hara, Y. Dan-oh, C. Kasada, Y. Ohga, A. Shinpo, S. Suga, K. Sayama, H. Arakawa, *Langmuir*, **2004**, *20*, 4205-4210. b) S. Verma, H. N. Ghosh, *J. Phys. Chem. C*, **2014**, *118*, 10661-10669.
56. Y. Hao, X. Yang, J. Cong, H. Tian, A. Hagfeldt, I. Sun, *Chem. Commun.*, **2009**, 4031-4033.
57. a) S. Ito, H. Miura, S. Uchida, H. Takata, K. Sumioka, P. Liska, P. Comte, P. Pechy, M. Grätzel, *Chem. Commun.*, **2008**, 5194-5196. b) Z. Wang, X. -F. Wang, D. Yokoyama, H. Sasabe, J. Kido, Z. Liu, W. Tian, O. Kitao, T. Ikeuchi, S. Sasaki, *J. Phys. Chem. C*, **2014**, *118*, 14785-14794.
58. F. Zhang, Y. H. Luo, J. S. Song, X. Z. Guo, W. L. Liu, C. P. Ma, Y. Huang, M. F. Ge, Z. S. Bo, Q. B. Meng, *Dyes Pigm.*, **2009**, *81*, 224-230.
59. a) D. Rocca, R. Gebauer, F. De Angelis, M. K. Nazeeruddin, S. Baroni, *Chem. Phys. Lett.*, **2009**, *475*, 49-53. b) D. Yang, Q. Yang, L. Yang, Q. Luo, Y. Chen, Y. Zhu, Y. Huang, Z. Lu, S. Zhao, *Chem. Commun.*, **2014**, *50*, 9346-9348.
60. a) C. Li, J. -H. Yum, S. -J. Moon, A. Herrmann, F. Eickemeyer, N. G. Pschirer, P. Erk, J. Schöneboom, K. Müllen, M. Grätzel, M. K. Nazeeruddin, *ChemSusChem.*, **2008**, *1*, 615-618. b) Y. Zhong, M. T. Trinh, R. Chen, W. Wang, P. P. Khlyabich, B. Kumar, Q. Xu, C. -Y. Nam, M. Y. Sfeir, C. Black, M. L. Steigerwald, Y. -L. Loo, S. Xiao, F. Ng, X. -Y. Zhu, C. Nuckolls, *J. Am. Chem. Soc.*, **2014**, *136*, 15215-15221.
61. M. C. Daniel, D. Astruc, *Chem. Rev.*, **2004**, *104*, 293-346.
62. S. Wang, N. Mamedova, N.A. Kotov, W. Chen, J. Studer, *Nano Lett.*, **2002**, *2*, 817-822.
63. R. Weissleder, G. Elizondo, J. Wittenberg, C.A. Rabito, H.H. Bengel, L. Josephson, *Radiology*, **1990**, *175*, 489-493.
64. M. Gary-Bobo, Y. Mir, C. Rouxel, D. Brevet, I. Basile, M. Maynadier, O. Vaillant, O. Mongin, M. Blanchard-Desce, A. Morere, M. Garcia, J. O. Durand, L. Raehm, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2011**, *50*, 11425-11429.
65. C. L. Hastings, E. T. Roche, E. Ruiz-Hernandez, K. Schenke-Layland, C. J. Walsh, G. P. Duffy, *Adv. Drug Delivery Rev.*, **2015**, *84*, 85-106.
66. M. Shahadat, T. T. Teng, M. Rafatullah, M. Arshad, *Colloids Surf. B*, **2015**, *126*, 121-137.

67. J. Yu, Z. Liu, H. Zhang, T. Huang, J. Han, Y. Zhang, D. Chong, *J. Environ. Sci.*, **2015**, *28*, 148-156.
68. M.-E. Ragoussi, T. Torres, *Chem. Commun.*, **2015**, *51*, 3957-3972.
69. J. Du, C. Catania, G. C. Bazan, *Chem. Mater.*, **2014**, *26*, 686-6974.
70. N. M. Idris, M. K. G. Jayakumar, A. Bansal, Y. Zhang, *Chem. Soc. Rev.*, **2015**, *44*, 1449-1478.
71. A. Henglein, *Chem. Rev.*, **1989**, *89*, 1861-1873.
72. A. P. Alivisatos, *Science*, **1996**, *271*, 933-937.
73. D. D. Sarma, A. Nag, P. K. Santra, A. Kumar, S. Sapra, P. J. Mahadevan, *J. Phys. Chem. Lett.*, **2010**, *1*, 2149-2153.
74. R. Vogel, P. Hoyer, H. Weller, *J. Phys. Chem.*, **1994**, *98*, 3183-3188.
75. P. Guyot-Sionnest, *C. R. Physique*, **2008**, *9*, 777-787.
76. R. D. Schaller, V. I. Klimov, *Phys. Rev. Lett.*, **2004**, *92*, 186601-186604.
77. J. B. Sambur, T. Novet, B. A. Parkinson, *Science*, **2010**, *330*, 63-66.
78. Q. Wang, D. Pan, S. Jiang, X. Ji, L. An, B. Jiang, *J. Cryst. Growth*, **2006**, *286*, 83-90.
79. I. Robel, V. Subremanian, M. Kuno, P. V. Kamat, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, *128*, 2385-2393.
80. A. Kongkanand, K. Tvrđy, K. Takechi, M. Kuno, P. V. Kamat, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, *130*, 4007-4015.
81. M. Tagliavacchi, D. B. Tice, C. M. Sweeney, A. J. Morris-Cohen, E. A. Weiss, *ACS Nano*, **2011**, *5*, 9907-9917.
82. E. P. A. M. Bakkers, A. L. Roest, A. W. Marsman, L. W. Jenneskens, L. I. de Jong-van Steensel, J. J. Kelly, D. Vanmaekelbergh, *J. Phys. Chem. B*, **2000**, *104*, 7266-7272.
83. S. Gorer, G. Hodes, *J. Phys. Chem.*, **1994**, *98*, 5338-5346.
84. O. Niitsoo, S. K. Sarkar, C. Pejoux, S. Rühle, D. Cahen, G. Hodes, *J. Photochem. Photobiol.*, **2006**, *181*, 306-311.
85. C. Lévy-Clément, R. Tena-Zaera, M. A. Ryan, A. Katty, G. Hodes, *Adv. Mater.*, **2005**, *17*, 1512-1515.
86. Y. F. Nicolau, *Applications of Surf. Sci.*, **1985**, *22-23*, 1061-1074.
87. H. Lee, M. Wang, P. Chen, D. R. Gamelin, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, K. Nazeeruddin, *Nano Lett.*, **2009**, *9*, 4221-4227.
88. R. B. Kale, S. D. Sartale, B. K. Chougule, C. D. Lokhande, *Semicond. Sci. Technol.*, **2004**, *19*, 980-986.
89. M. H. Pathan, B. R. Sankapal, J. D. Desai, C. D. Lokhande, *Mater. Chem. Phys.*, **2003**, *78*, 11-14.
90. K. P. Acharya, E. Khon, T. O'Conner, I. Nemitz, A. Klinkova, R. S. Khnayer, P. Anzernbacher, M. Zamkov, *ACS Nano*, **2011**, *5*, 4953-4964.

91. X. Song, M. Wang, Y. Shi, J. Deng, Z. Yang, X. Yao, *Electrochem. Acta*, **2012**, *81*, 260-267.
92. S. R. Forrest, *MRS bulletin*, **2005**, *30*, 28-32.
93. L. Martín-Gomis, F. Fernández-Lázaro, Á. Sastre-Santos, *J. Mater. Chem. A*, **2014**, *2*, 15672-15682.
94. J. He, G. Benkő, F. Korodi, T. Polivka, R. Lomoth, B. ÅKerm-ark, L. Sun, A. Hagfeldt, V. Sundström, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, *124*, 4922-4932.
95. M. Kimura, H. Nomoto, H. Suzuki, T. Ikeuchi, H. Matsuzaki, T. N. Murakami, A. Furube, N. Masaki, M. J. Griffith, S. Mori, *Chem. Eur. J.*, **2013**, *19*, 7496-7502.
96. M. K. Nazeeruddin, R. Humphry-Baker, M. Grätzel, B. A. Murrer, *Chem. Commun.*, **1998**, 719-720.
97. M. Yanagisawa, F. Korodi, J. He, L. Su, V. Sundstrom, B. Akermark, *J. Porphyrins Phthalocyanine*, **2002**, *6*, 217-224.
98. E. Palomares, M. V. Martínez-Díaz, S. A. Haque, T. Torres, J. D. Durrant, *Chem. Commun.*, **2004**, 2112-2113.
99. L. Martín-Gomis, E. M. Barea, F. Fernández-Lázaro, J. Bisquert, Á. Sastre-Santos, *J. Porphyrins Phthalocyanine*, **2011**, *15*, 1004-1010.
100. B. Lim, G. Y. Margulis, J. -H. Yum, E. L. Unger, B. E. Hardin, M. Grätzel, M. D. McGehee, A. Sellinger, *Org. Lett.*, **2013**, *15*, 784-787.
101. P. Y. Reddy, L. Giribabu, C. Lyness, H. J. Snaith, Ch. Vijaykumar, M. Chandrasekharam, M. Lakshmikantam, J. H. Yum, K. Kalyanasundaram, M. Grätzel, M. K. Nazeeruddin, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2007**, *46*, 373-376.
102. J. J. Cid, J. H. Yum, S. R. Jang, M. K. Nazeeruddin, E. M. Ferrero, E. Palomares, J. Ko, M. Grätzel, T. Torres, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2007**, *46*, 8358-8362.
103. M. Garcia-Iglesias, J. Yum, R. H. Baker, S. M. Zakeeruddin, P. Pechy, P. Vazquez, E. Palomares, M. Grätzel, M. K. Nazeeruddin, T. Torres, *Chem. Sci.*, **2011**, *2*, 1145-1150.
104. E. M. Barea, J. Ortiz, F. Paya, F. Fernández-Lázaro, F. Fabregat-Santiago, Á. Sastre-Santos, J. Bisquert, *Energy Environ. Sci.*, **2010**, *3*, 1985-1994.
105. M. Durmus, T. Nyokong, *Polyhedron*, **2007**, *26*, 2767-2776.
106. S. Eu, T. Katoh, T. Umeyama, Y. Matano, H. Imahori, *Dalton Trans.*, **2008**, 5476-5483.
107. T. Ikeuchi, H. Nomoto, N. Masaki, M. J. Griffith, S. Mori, M. Kimura, *Chem. Commun.*, **2014**, *50*, 1941-1943.
108. M. -E. Ragoussi, J. -H. Yum, A. K. Chandiran, M. Ince, G. de la Torre, M. Grätzel, M. K. Nazeeruddin, T. Torres, *ChemPhysChem.*, **2014**, *15*, 1033-1036.
109. P. V. Kamat, *Chem. Rev.*, **1993**, *93*, 267-300.

110. S. Kohtani, A. Kudo, T. Sakata, *Chem. Phys. Lett.*, **1993**, *206*, 166-170.
111. Alexander H. Ip, S. M. Thon, S. Hoogland, O. Voznyy, D. Zhitomirsky, R. Debnath, L. Levina, L. R. Rollny, G. H. Carey, A. Fischer, K. W. Kemp, I. J. Kramer, Z. Ning, A. J. Labelle, K. W. Chou, A. Amassian, E. H. Sargent, *Nature Nanotechnol.*, **2012**, *7*, 577-582.
112. M. Liu, J. Yang, Q. Qu, P. Zhu, W. Li, *J. Power Sources*, **2015**, *273*, 848-856.
113. a) R. S. Selinsky, Q. Ding, M. S. Faber, J. C. Wright, S. Jin, *Chem. Soc. Rev.*, **2013**, *42*, 2963. b) K. E. Roelofs, T. P. Brennan, S. F. Bent, *J. Phys. Chem. Lett.*, **2014**, *5*, 348-360.
114. A. J. Nozik, M. C. Beard, J. M. Luther, M. Law, R. J. Ellingson, J. C. Johnson, *Chem, Rev.*, **2010**, *110*, 6873-6890.
115. J. I. Kramer, E. H. Sargent, *ACS Nano*, **2011**, *5*, 8506-8514.
116. C. -H. Chuang, P. R. Brown, V. Bulović, M. G. Bawendi, *Nat. Mater.*, **2014**, *13*, 796-801.
117. C. Burda, X. Chen, R. Narayanan, M. A. El-Sayed, *Chem, Rev.*, **2005**, *105*, 1025-1102.
118. D. Liu, P. V. Kamat, *J. Phys. Chem.*, **1993**, *97*, 10769-10773.
119. V. Jovanovsky, V. González-Pedro, S. Giménez, E. Azaceta, G. Cabañero, H. Grande, R. Tena-Zaera, I. Mora-Seró, J. Bisquert, *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, *133*, 20156-20159.
120. I. Mora-Seró, J. Bisquert, *J. Phys. Chem. Lett.*, **2010**, *1*, 3046-3052.
121. J. G. Radich, R. Dwyer, P. V. Kamat, *J. Phys. Chem. Lett.*, **2011**, *2*, 2453-2460.
122. I. Hod, V. González-Pedro, Z. Tachan, F. Fabregat-Santiago, I. Mora-Seró, J. Bisquert, A. Zaban, *J. Phys. Chem. Lett.*, **2011**, *2*, 3032-3035.
123. P. K. Santra, P. V. Kamat, *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, *134*, 2508-2511.
124. M. Shalom, J. Albero, Z. Tachan, E. Martínez-Ferrero, A. Zaban, E. Palomares, *J. Phys. Chem. Lett.*, **2010**, *1*, 1134-1138.
125. H. Choi, R. Nicolaescu, S. Paek, J. Ko, P. V. Kamat, *ACS Nano*, **2011**, *5*, 9238-9245.
126. S. Buhbut, S. Itzhakov, E. Tauber, M. aShalom, I. Hod, T. Geiger, Y. Garini, D. Oron, A. Zaban, *ACS Nano*, **2010**, *4*, 1293-1298.
127. H. Choi, P. K. Santra, P. V. Kamat, *ACS Nano*, **2012**, *6*, 5718-5726.
128. B. E. Hardin, E. T. Hoke, P. B. Armstrong, J. -H. Yum, P. Comte, T. Torres, J. M. J. Fréchet, M. K. Nazeeruddin, M. Grätzel, M. D. McGehee, *Nature Photon.*, **2009**, *3*, 406-411.
129. Z. Pan, I. Mora-Seró, Q. Shen, H. Zhang, Y. Li, K. Zhao, J. Wang, X. Zhong, J. Bisquert, *J. Am. Chem. Soc.*, **2014**, *136*, 9203-9210.
130. H. Lee, H. C. Leventis, S. -J. Moon, P. Chen, S. Ito, S. A. Haque, T. Torres, F. Nüesch, T. Geiger, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, M. K. Nazeeruddin, *Adv. Funct. Mater.*, **2009**, *19*, 2735-2742.

