



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MEXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

OBTENCIÓN DEL MOMENTO DIPOLAR EN ESTADO EXCITADO DE β,β -(4-NITROFENILETINIL)-4-METOXIESTIRENO, β,β -BIS(β',β' -FORMILFENIL-4'-ETINIL)-4-METOXIESTIRENO y β,β -(4-CIANO-FENIL-ETINIL)-4-METOXIESTIRENO

PROYECTO DE INVESTIGACIÓN
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE

MAESTRO EN CIENCIAS

PRESENTA

Q. COSME ELIHU DÍAZ ÁVILA

DRA. PATRICIA GUADARRAMA ACOSTA
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

Ciudad Universitaria, CDMX. Mayo 2021



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

OBTENCIÓN DEL MOMENTO DIPOLAR EN ESTADO EXCITADO DE β,β -(4-NITROFENILETINIL)-4-METOXIESTIRENO, β,β -BIS(β',β' -FORMILFENIL-4'-ETINIL)-4-METOXIESTIRENO y β,β -(4-CIANO-FENIL-ETINIL)-4-METOXIESTIRENO

PROYECTO DE INVESTIGACIÓN

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE

MAESTRO EN CIENCIAS

PRESENTA

Q. COSME ELIHU DÍAZ ÁVILA

DRA. PATRICIA GUADARRAMA ACOSTA
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES



Ciudad de México, Mayo 2021

Agradecimientos y Dedicatorias

A mis papas Benito y Rebeca, por su gran apoyo y cariño incondicional.

A la UNAM, a la Facultad de Química y al Instituto de Investigaciones en Materiales, por todas las experiencias que dejan en mí.

A la Dra. Patricia Guadarrama Acosta por brindarme la oportunidad de unirme a su equipo de trabajo y su apoyo para poder realizar este trabajo.

Al Programa de Maestría y Doctorado en Ciencias Químicas, en particular a la Q.F.B. Josefina Tenopala por todas sus atenciones.

Al Laboratorio Universitario de Caracterización Espectroscópica, LUCE ICAT UNAM y a la técnica investigadora Dra. Selene Rubí Islas Sánchez por la caracterización de las muestras mediante la técnica Fluorolog (UV-VIS).

A los técnicos académicos por toda su ayuda: Q. Miguel Ángel Canseco Martínez y M. en C. Gerardo Cedillo Valverde.

A los sinodales: Dra. María del Pilar Carreón Castro, Dr. Ernesto Rivera García, Dr. Tomás Rocha Rinza, Dr. Hugo Vázquez Lima y al Dr. Braulio Víctor Rodríguez Molina por sus comentarios y observaciones para poder concluir este trabajo.

A la ENALLT y sus valiosos maestros: Akemi Shimazaki, Emma Hernández, Satoshi Ozawa.

Al Dojo de Kendo de la UNAM: Rodrigo Gutiérrez, Emilio Porras y Juan Carlos Horita por todas sus enseñanzas.

A Alberto Huerta por todo su apoyo.

Alma Mendoza por toda la confianza.

A mis maestros: Dra. Pilar Ortega Bernal, Q. Gustavo Garduño, Dr. Noe Zúñiga, Dr. Julio Cesar Aguilar Cordero y al Dr. Alain Queré. Con mucho respeto y agradecimiento.

A todos mis maestros durante la maestría por haber compartido su conocimiento.

Para mis hermanos: Iliana, Jonatan, Elohim, Enrique, Bruno y Alan. A mi sobrino Pablo.

Al gran equipo de trabajo del laboratorio E-105: Eva Cuellar, Jaz Ruiz, Neyra Cabrera, Luis López, Gabriel Vera, Arsenio Cruz, Alexis Torres, David García, Isra González, Kendra Sorroza, Yolo Báñales, Andrea García y Sandra Rojas.

A todos mis amigos y en particular a: Miguel Chavolla, Saúl Chavolla, David Loaeza, Iván Noriega, Erik González, Ulises González, Andrés Caloso, Carlos Loaeza, Carlos Martínez, Carlos Rodríguez, Missael Chávez, Willy Mateos, Rolando Vargas, Mathew Membrillo, Minerva Gonzalez, Evelyn Hernández, Gustavo Chavarría, David Rodríguez, Salvador Loarca, Fabiola Montiel, Federico Vital, Christian Velázquez, Omar Ortega, Alejandro Anzo, Isaac Calvo, Diego Abreu, Karen Rives, Denise Chirinos, Fer Martínez, Emilio Olguín, Johan Sánchez, Jorge Ortiz, Luis Monterrosa, y Ximena Reyes.

A los senpais: Isareli Cruz, Sharon Toledo, Paulina Sandoval, Melisa Martínez, Ramón Galeana, Dr. Antonio Arias, Dr. Israel Gamiño, Carlos López, Luis Morán, Diego Toledo, Gustavo Tovar, Hernán Arcos, Prof. Carlos, Oscar Mendoza, Luis Parra, Emmanuel Ángeles y Adrián Cervantes.

Antecedentes

Moléculas push-pull y su importancia en materiales fotovoltaicos

En las últimas dos décadas, la Eficiencia de Conversión de Energía (ECE) de las celdas fotovoltaicas orgánicas (CFO) ha aumentado notablemente acercándose al 10%¹, creando un gran interés en su investigación y desarrollo. Para poder incidir en el desempeño de las CFO, es necesario entender los eventos físicos que ocurren en este tipo de materiales, y que a continuación se enlistan:

- 1.- Absorción de fotones y generación de excitones.
- 2.- Difusión y disociación de excitones en la interfaz donante / aceptor.
- 3.- Transferencia de carga hacia los electrodos.

Para maximizar la ECE de las CFO, se deben optimizar todas las condiciones de la secuencia anterior². Algunos de los materiales orgánicos más prometedores para su uso en CFO son aquellos que contienen una especie donadora y otra aceptora de electrones, que generalmente son: polímeros conductores y derivados de fullerenos respectivamente³. La introducción de grupos aceptores y donadores de electrones (sistemas A-D) da lugar a lo que convencionalmente se le denomina moléculas “push-pull”. Cuando los grupos A y D se insertan en posiciones terminales de polímeros conjugados lineales, se logra un incremento en la corriente fotovoltaica⁴. Dependiendo de la extensión y naturaleza de la conjugación electrónica, así como de los grupos A/D, es posible obtener sistemas “push-pull” de brecha angosta⁵ que pueden absorber una amplia gama de luz incidente². Una vez que las moléculas de tipo push-pull absorben luz, se forman cuasipartículas neutras llamadas excitones (par hueco-electrón), cuya disociación dará lugar al efecto fotovoltaico⁶. La eficiencia de disociación del excitón formado depende fuertemente del momento dipolar en estado excitado de la molécula⁷.

Por otro lado, la arquitectura dendrítica altamente ramificada, a diferencia de la arquitectura lineal, permite la introducción de diferentes proporciones de grupos A-D⁸, y al momento de comparar las arquitecturas moleculares lineal y dendrítica, en términos de eficiencia de transferencia de carga, en un escenario “push-pull”, resultó que el efecto se ve favorecido en el caso dendrítico⁹.

Partiendo del trabajo que se ha realizado en nuestro grupo de investigación, en el presente estudio se describe una metodología para determinar los momentos dipolares en estado excitado, empleando como moléculas modelo una serie de compuestos con arquitectura dendrítica, que poseen grupos donadores y aceptores de electrones (**Fig. 1**).

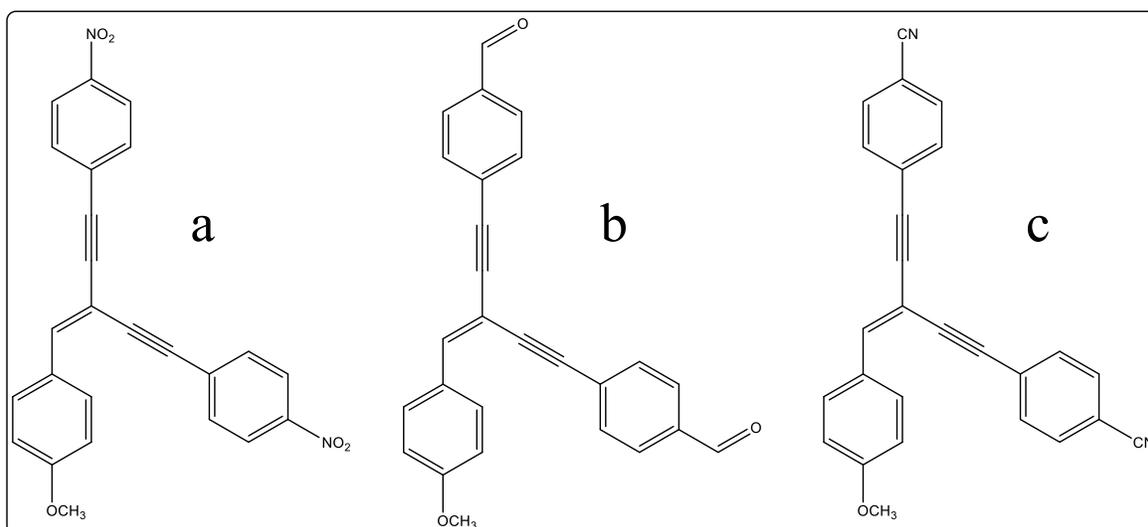


Fig. 1 Estructuras de las moléculas modelo en estudio **a)** β,β -(4-nitrofeniletinil)-4-metoxiestireno, **b)** β,β -bis(β',β' -formilfenil-4'-etinil)-4-metoxiestireno y **c)** β,β -(4-ciano-fenil-etinil)-4-metoxiestireno¹⁰

Antes de describir la metodología empleada, es necesario recordar los principios en los que se basan las técnicas espectroscópicas aplicadas en este proyecto. Tal es el caso de la espectroscopia UV-Vis y de fluorescencia.

Espectroscopia UV-Vis

Al llevarse a cabo la absorción de la luz visible o ultravioleta se puede promover la transición entre el estado fundamental y los estados excitados de los átomos y las moléculas. El estado excitado puede relajarse al estado fundamental a través de la combinación de fluorescencia, fosforescencia, conversión interna y cruce entre sistemas¹¹ (**Fig. 2**). Estas transiciones, de las que da cuenta el diagrama de Jablonski, pueden ser detectadas mediante espectroscopia UV-Vis, la cual es una técnica muy útil en química analítica. Detectar estas transiciones es esencial en el desarrollo de materiales adecuados para su uso como OLEDs (organic light-emitting diodes / diodos orgánicos emisores de luz), que en los últimos años han sido de gran interés¹².

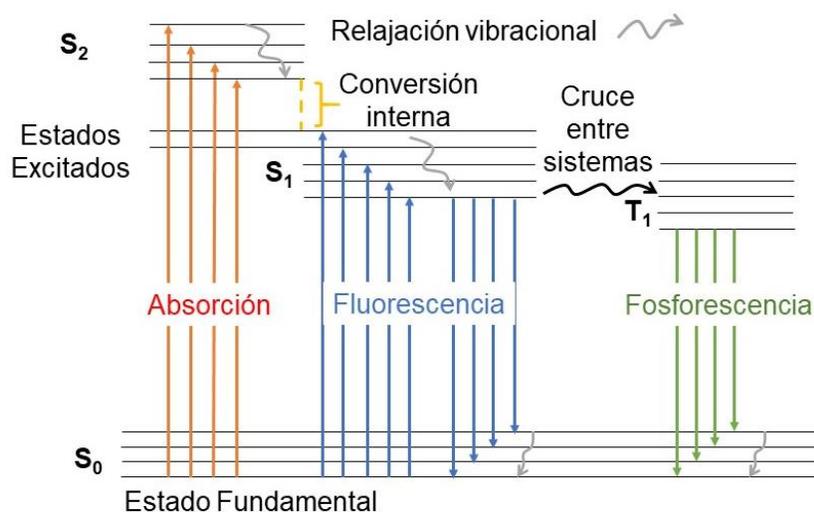


Fig. 2 Diagrama de Jablonski ilustra los estados electrónicos de una molécula y las transiciones que se pueden producir entre esos estados

Cuando se elimina la fuente de luz visible o ultravioleta, la molécula puede reaccionar (p.e. una polimerización vía radicales libres¹³) o relajarse hasta llegar a su estado basal. Si ocurre la relajación, se libera energía igual a ΔE , a menudo en forma de calor o luz¹⁴. La cantidad de radiación absorbida depende de la longitud de onda de ésta y de la estructura del compuesto. La energía que se absorbe puede

promocionar a un electrón de un orbital n , σ o π , a un orbital vacío antienlazante (Fig. 3).

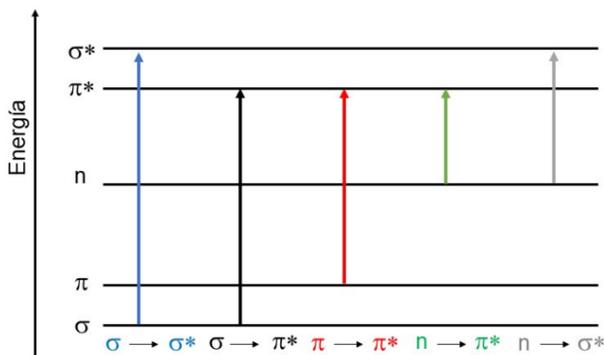


Fig. 3 Diagrama de posibles transiciones de UV-Vis en relación con la energía requerida para que ocurra la transición.

Las sustancias susceptibles a sufrir transiciones electrónicas en el rango ultravioleta visible podrán absorber un intervalo de energías, con la particularidad de que la eficiencia será distinta para cada una de ellas, lo que dará lugar al espectro de absorción, donde cada banda se caracterizará por su posición e intensidad. La intensidad dependerá de la probabilidad de dicha transición y del tamaño de la molécula absorbente, mientras que la posición dependerá de la naturaleza de la transición electrónica^{15,16} (Fig. 4).

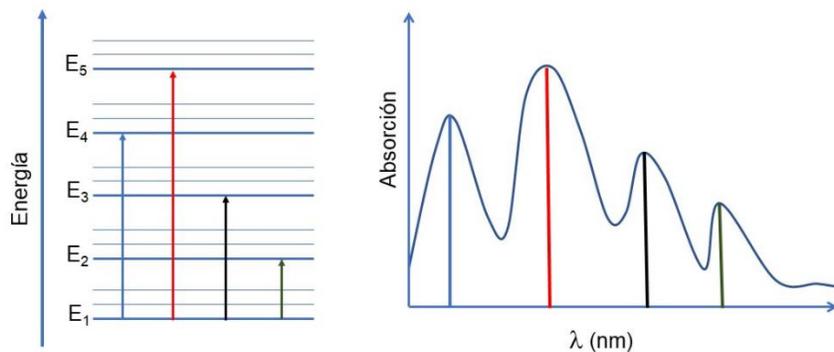


Fig. 4 Espectro de absorción.

Cada sustancia posee un espectro de absorción particular que dependerá de la configuración electrónica de la molécula, átomo o ion y de las posibles transiciones electrónicas que se puedan generar con la radiación que incide sobre ella.

Fotoluminiscencia

En la fotoluminiscencia, se promueve la excitación de una muestra por medio de la incidencia de un fotón de luz, desde su estado basal hasta uno de los distintos estados vibracionales del estado electrónico excitado. Posteriormente la molécula excitada va perdiendo energía vibracional hasta alcanzar el estado vibracional más bajo del estado electrónico excitado, para luego descender a uno de los distintos niveles vibracionales del estado electrónico basal, liberando un fotón en el proceso (**Fig. 2**). Todos los estados electrónicos cuentan con diferentes niveles vibracionales, lo que favorece que las moléculas puedan caer en cualquiera de ellos, propiciando que los fotones emitidos posean diferentes energías. Al analizar las diferentes frecuencias de la luz emitida junto con sus intensidades relativas, es posible determinar los diferentes niveles vibracionales. Cuando ocurre una transición entre un estado electrónico superior a uno inferior, pero sin emisión de radiación se le denomina conversión interna. Por último, la relajación vibracional se da cuando hay una pérdida de energía vibracional excesiva mediante la colisión frecuente entre la especie excitada y las demás moléculas¹⁵.

La fotoluminiscencia se puede dividir en dos categorías dependiendo de la naturaleza del estado excitado. En el estado excitado singulete los electrones se encuentran con espines opuestos. Es una transición donde su tiempo de vida media es bajo (10 ns) y se emite fluorescencia al efectuarse. En el estado excitado triplete los electrones se encuentran con espines paralelos. Posee un tiempo de vida mayor que puede llegar hasta los segundos y emite fosforescencia al llevarse a cabo (**Fig. 5**).

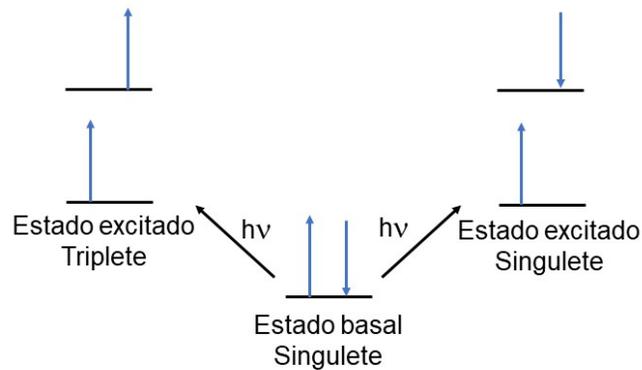


Fig. 5 Fotoluminiscencia: Estado excitado singulete (fluorescencia) y triplete (fosforescencia).

Un material de fotoluminiscencia transparente y termoplástico de bajo costo ha sido un sueño tanto para la academia como para la industria durante muchos años porque es un material extremadamente importante para: la agricultura, optoelectrónica orgánica, materiales anti-falsificación, revestimientos, pantallas y muchas otras áreas. Los polímeros de fotoluminiscencia hechos de anhídrido maleico y estireno o sus derivados son promisorios para cubrir esta necesidad¹⁷.

Fluorescencia

La emisión de fotones de una molécula excitada sin cambios en la multiplicidad se llama fluorescencia. Además de algunas excepciones, la emisión de fluorescencia se produce desde S_1 y, por lo tanto, sus características (excepto la polarización) no dependen de la longitud de onda de excitación. El espectro de fluorescencia se encuentra en longitudes de onda más altas (energía más baja) que el espectro de absorción debido a la pérdida de energía en el estado excitado por la relajación vibratoria. La brecha (expresada en números de onda) entre el máximo de la primera banda de absorción y el máximo de fluorescencia se denomina desplazamiento de Stokes. En general, las diferencias entre los niveles de vibración son similares en los estados base y excitado, de modo que el espectro de fluorescencia a menudo se asemeja a la primera banda de absorción¹⁸ (**Fig. 6**).

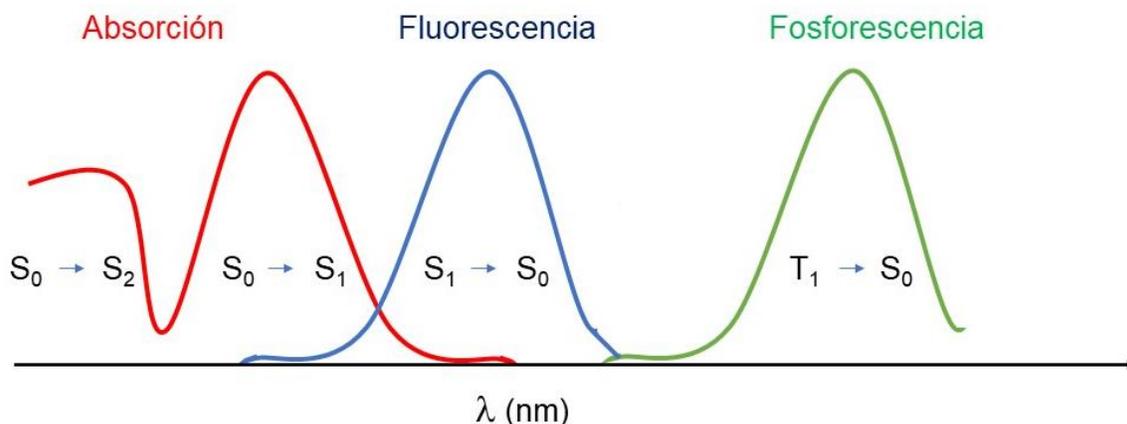


Fig. 6 Espectro de absorción, fluorescencia y fosforescencia

La espectroscopia de fluorescencia (también llamada fluorimetría o espectrofluorimetría) es un tipo de espectroscopia que analiza la emisión de luz de una muestra excitada al absorber luz o radiación electromagnética, por lo general luz ultravioleta, que excita los electrones de las moléculas provocando emisión de luz con una menor energía¹⁹. Su aplicación abarca diversas áreas tales como: la biotecnología²⁰, la oncología²¹, la industria alimenticia²², la farmacéutica²³, entre otras.

Desplazamiento de Stokes

El desplazamiento de Stokes es la diferencia, expresada en números de onda, entre el máximo de la banda de absorción y el máximo del espectro de emisión: $\Delta\nu = \nu_a - \nu_f$. Este parámetro depende de la estructura de la molécula y de su microambiente. Por ejemplo, cuando el momento dipolar de una molécula fluorescente es mayor en el estado excitado que en el estado fundamental, el desplazamiento de Stokes aumenta con la polaridad del disolvente. Esta dependencia del medio permite estimar la polaridad de un entorno desconocido^{18,24,25} (**Fig. 7**).

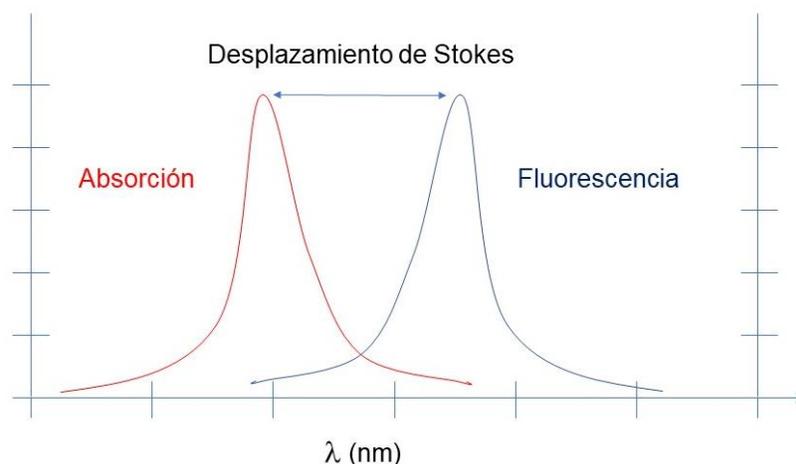


Fig. 7 Desplazamiento de Stokes

Efecto solvatocrómico

El efecto solvatocrómico se asocia con las modificaciones que produce la polaridad del medio en los espectros, tanto de absorción como de emisión para algunas moléculas orgánicas. Algunos estudios de dichas modificaciones se relacionan con procesos de transferencia de protón, de carga, o con la formación de especies en estado excitado que pueden diferir en sus características químicas o de polaridad a las del estado fundamental²⁶. Tal es el caso de: derivados de naftalimida, los cuales han mostrado transferencia de carga intramolecular²⁷, derivados sulfonados de diheteroariltenos, que dependiendo de los sustituyentes, presentan una gran polarización²⁸, o colorantes azo heterocíclicos derivados de tiazolilo, que han revelado equilibrios ácido-base mediante estudios solvatocrómicos²⁹.

Medición de momento dipolar en estado excitado

El método basado en la escala de polaridad empírica propuesta por Reichardt³⁰, mostro que el desplazamiento solvatocrómico de las moléculas dipolares se correlacionan mucho mejor con la polaridad microscópica del disolvente E_T^N , en lugar de las funciones de polaridad del disolvente en bulto utilizadas tradicionalmente, que implican a la constante dieléctrica (ϵ) y el índice de refracción

(η), además de minimizar el error en la estimación del radio de Onsager “a”. La base teórica para la correlación del desplazamiento de Stokes, E_T^N y el momento dipolar en estado excitado desarrollada por Ravi³¹, se evalúa utilizando la siguiente ecuación.

$$v_a - v_f = 11307.6 \left[\left(\frac{\Delta\mu}{\Delta\mu_B} \right)^2 \left(\frac{a_B}{a} \right)^3 \right] E_T^N + const \quad (1)$$

donde $\Delta\mu$ y a son los valores para la molécula de interés, $\Delta\mu_B = 9$ D y $a_B = 6.2$ Å, son el cambio del momento dipolar en el estado excitado y el radio de Onsager respectivamente para la betaína, $v_a - v_f$ es el desplazamiento de Stokes y E_T^N es el parámetro de polaridad del disolvente propuesta por Reichardt, el cual está basado en el número de onda de absorción de un estándar de betaína en el disolvente. E_T^N se define usando agua y tetrametilsilano (TMS) como disolventes de referencia extrema, y se calcula con la siguiente ecuación

$$E_T^N = \frac{E_T(\text{disolvente}) - E_T(\text{TMS})}{E_T(\text{agua}) - E_T(\text{TMS})} = \frac{E_T(\text{disolvente}) - 30.7}{32.4} \quad (2)$$

El cambio en el momento dipolar está determinado por:

$$\Delta\mu = \mu_e - \mu_g = \sqrt{\frac{m \cdot 81}{(6.2/a)^3 \cdot 11307.6}} \quad (3)$$

donde m es la pendiente de la gráfica lineal de E_T^N vs desplazamiento de Stokes³².

Objetivos

Determinar el momento dipolar en estado excitado de las moléculas **a)** β,β -(4-nitrofeniletinil)-4-metoxiestireno, **b)** β,β -bis(β',β' -formilfenil-4'-etinil)-4-metoxiestireno y **c)** β,β -(4-ciano-fenil-etinil)-4-metoxiestireno, con la finalidad de relacionarlo con el potencial fotovoltaico de estas moléculas.

Objetivos particulares

- 1) Obtener los respectivos espectros de absorción y fluorescencia de las moléculas **a**, **b** y **c** empleando individualmente los siguientes disolventes: Acetato de Etilo (AcOEt), cloroformo (CHCl₃), diclorometano (CH₂Cl₂), acetonitrilo (CH₃CN), dimetilsulfóxido (DMSO) y N,N-dimetilformamida (DMF).
- 2) Calcular el momento dipolar en estado excitado de las moléculas **a**, **b** y **c** mediante el método solvatocrómico.
- 3) Identificar la molécula que posea el momento dipolar en estado excitado (μ_e) más alto y a su vez la combinación de grupos D-A de electrones responsables de dicho valor.

Metodología

Reactivos y Disolventes

β,β -(4-nitrofeniletinil)-4-metoxiestireno, β,β -bis(β',β' -formilfenil-4'-etinil)-4-metoxiestireno y β,β -(4-ciano-fenil-etinil)-4-metoxiestireno. Acetato de Etilo (AcOEt), cloroformo (CHCl₃), diclorometano (CH₂Cl₂), acetonitrilo (CH₃CN), dimetilsulfóxido (DMSO), N,N-dimetilformamida (DMF) y acetona fueron adquiridos en TecsiQuim y se usaron como se recibieron.

Equipos

Espectrómetro UV-Visible (UV-Vis): UV2600 Shimadzu.

Espectrómetro Fluorímetro: FL3-22 Horiba

Metodología experimental

Se pesa 1 mg de cada uno de los compuestos y se disuelven en 5 mL del disolvente en turno, a continuación, se toma una alícuota de la disolución y se lleva al aforo en

un matraz volumétrico de 5 mL y se obtiene el espectro de absorción y fluorescencia respectivamente.

Resultados y Discusión

Para realizar el análisis del momento dipolar en estado excitado de los compuestos **a**, **b** y **c**, es necesario obtener los espectros de absorción y fluorescencia en los disolventes: AcOEt, CHCl₃, CH₂Cl₂, CH₃CN, DMSO y DMF, los cuales se muestran en la **Fig. 8**.

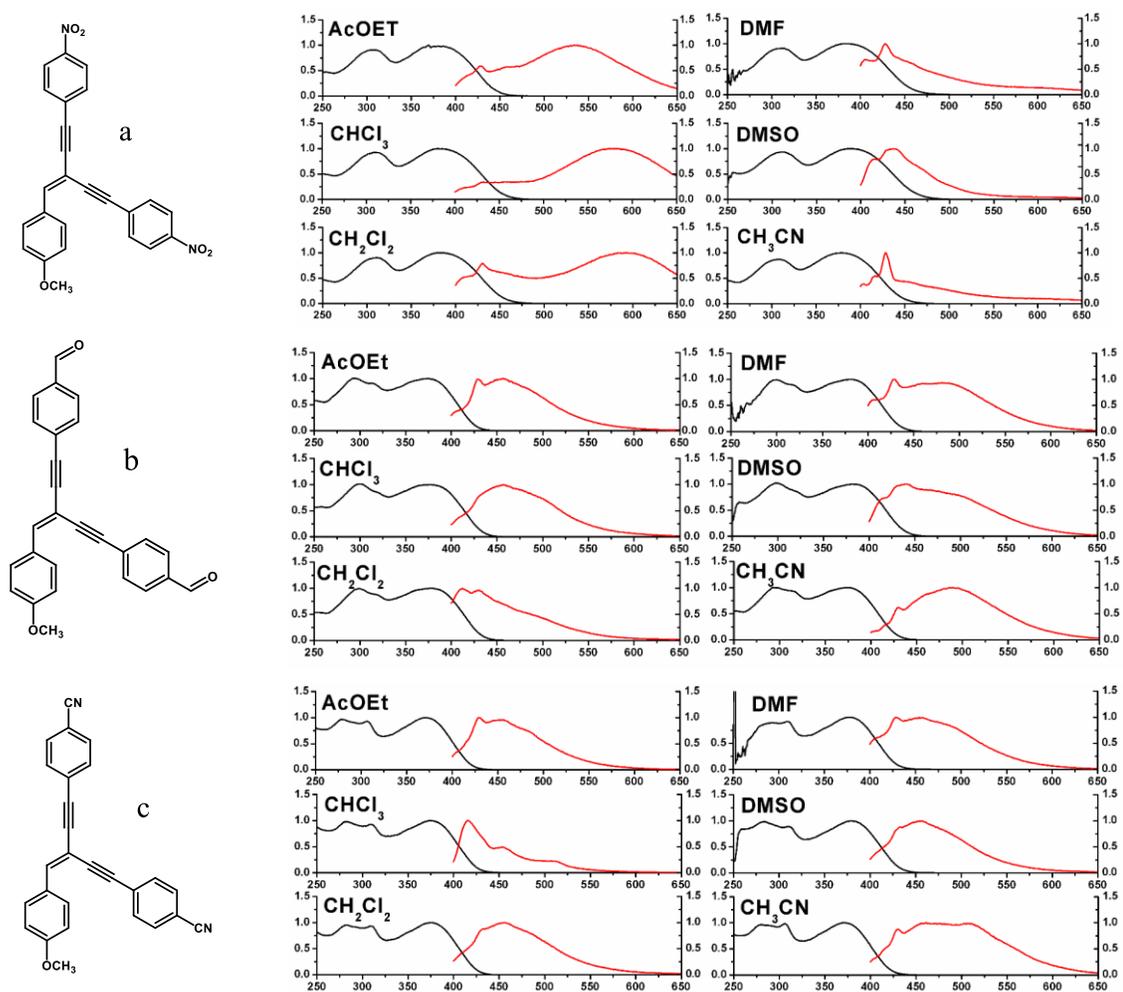


Fig. 8 Espectros de absorción y fluorescencia de los compuestos **a**, **b** y **c** en los disolventes: AcOEt, CHCl₃, CH₂Cl₂, CH₃CN, DMSO y DMF.

La **Fig. 9** presenta el traslape de los espectros de absorción y fluorescencia de los compuestos **a**, **b** y **c** con los diferentes disolventes, por lo que se puede apreciar de una manera más clara los desplazamientos de los máximos de absorción y fluorescencia.

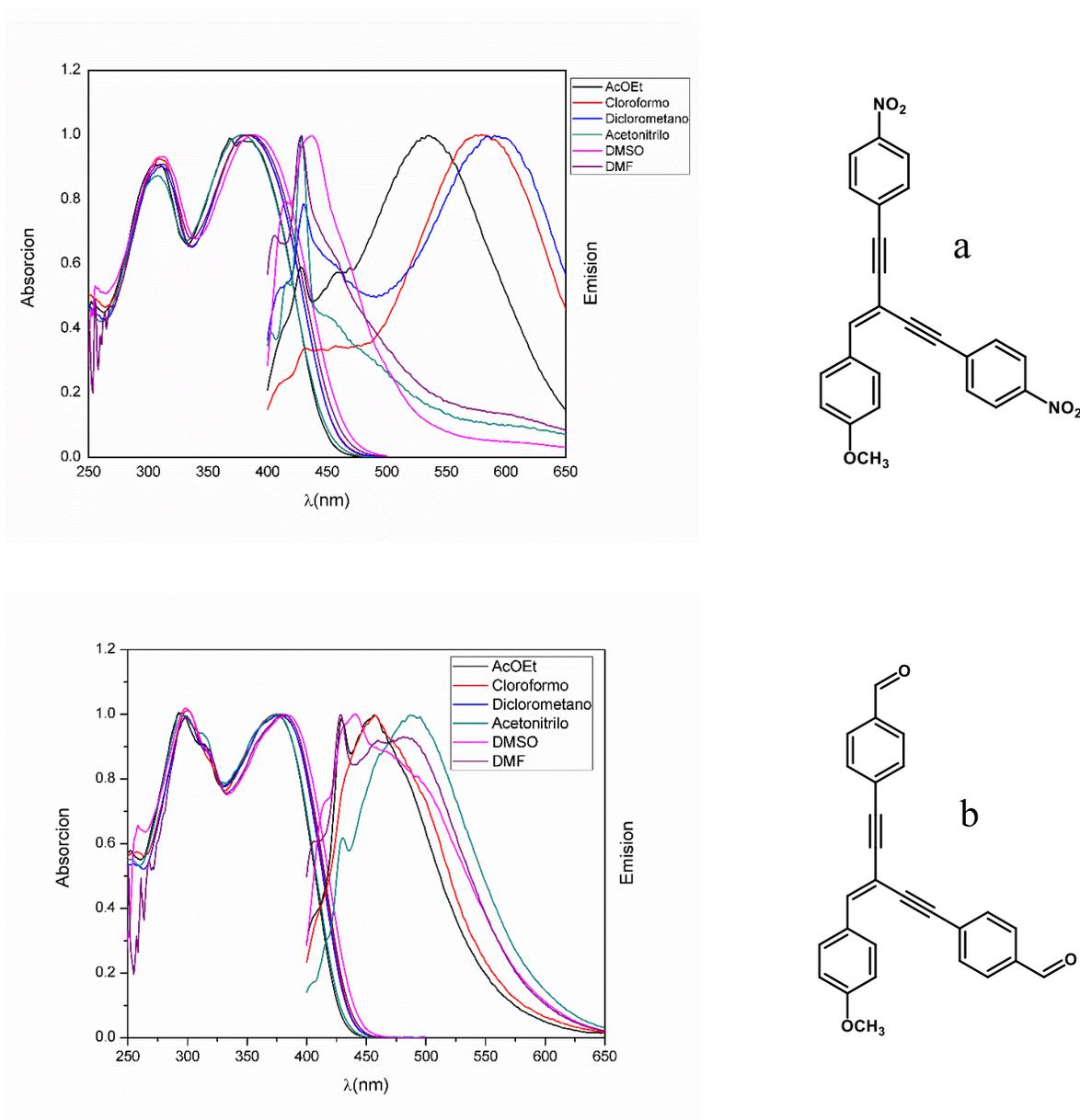


Fig. 9 Compilado de espectros de absorción y fluorescencia de los compuestos **a**, **b** y **c**.

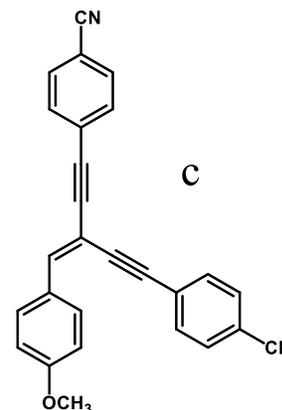
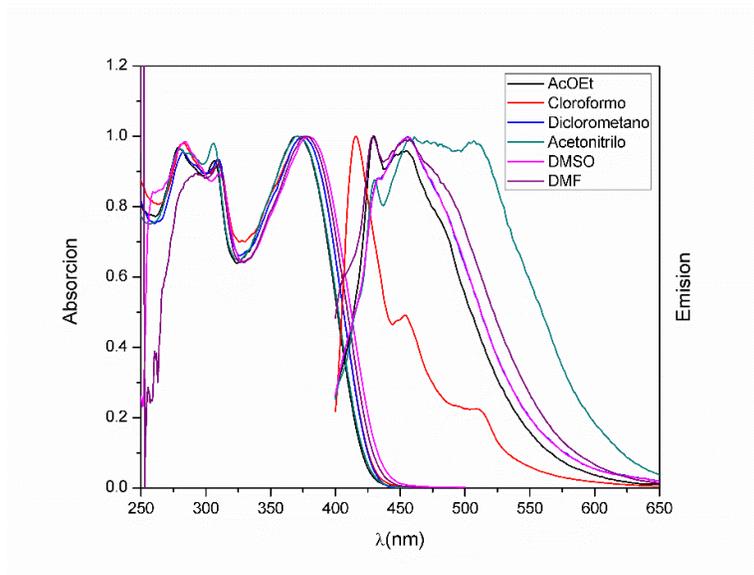


Fig. 9 Compilado de espectros de absorción y fluorescencia de los compuestos **a**, **b** y **c**. (Continuación)

En la **Fig. 9** se puede observar un desplazamiento hacia longitudes de onda de menor energía (desplazamiento batocrómico) al aumentar la polaridad de los disolventes, con excepción del CH_3CN , que presenta un desplazamiento hacia longitudes de onda de mayor energía (desplazamiento hipsocrómico) en los espectros de absorción y en el de emisión para **a**.

Para poder aplicar el método solvatoocrómico, se extrajo información de los espectros, tanto de absorción como de emisión, de los compuestos **a**, **b** y **c**, la cual se concentró en la **Tabla 1** que se muestra a continuación.

Disolvente	E_T^N	Maximos de absorción (nm)			Maximos de fluorescencia (nm)			$\Delta_{\text{abs-fluo}}$ (cm^{-1})		
		a	b	c	a	b	c	a	b	c
AcOEt	0.228	370.0	374.5	370.5	534.0	456.0	430.0	8300.44	4772.45	3734.74
CHCl_3	0.259	381.0	376.5	373.5	580.0	458.0	415.0	9005.34	4726.36	2677.38
CH_2Cl_2	0.309	385.5	376.5	375.0	590.0	412.0	455.0	8991.18	5770.40	4688.64
DMF	0.386	383.5	379.5	377.0	428.0	429.0	428.0	2711.13	3040.44	3160.71
DMSO	0.444	389.5	381.5	379.0	437.0	440.0	457.0	2790.65	3485.05	4503.39
CH_3CN	0.46	378.0	372.0	370.0	428.0	487.0	461.0	3090.54	6347.84	5335.05

Tabla. 1 Máximos de absorción y fluorescencia de los compuestos **a**, **b** y **c**.

Valores de E_T^N ³³ y desplazamiento de Stokes

De la **Tabla. 1** se observan dos tendencias; por un lado, los máximos, tanto de absorción como de emisión de las moléculas en estudio, en presencia de disolventes menos polares (AcOEt, CHCl_3 y CH_2Cl_2); y por otro lado en presencia de disolventes más polares (DMSO, DMF y CH_3CN), que exhiben desplazamientos batocrómicos, con excepción de los casos resaltados en recuadros amarillos que presentan desplazamientos hipsocrómicos

Empleando los datos vertidos en la Tabla 1, se calculó el desplazamiento de Stokes, el cual debe estar expresado en números de onda (**Ecuación 1**). Antes de proceder al cálculo del momento dipolar en estado excitado, es necesario calcular la pendiente de la relación E_T^N vs Stokes, sin embargo, no se calculó la pendiente de los 6 disolventes con cada compuesto, debido a que se obtuvo una mezcla de desplazamientos (hipsocrómicos y batocrómicos) conforme se aumentaba la polaridad de los disolventes, por lo que se optó por separarlos en dos grupos, uno con los disolventes más polares y otro con los menos polares. Esta información se muestra en la **Fig. 10**

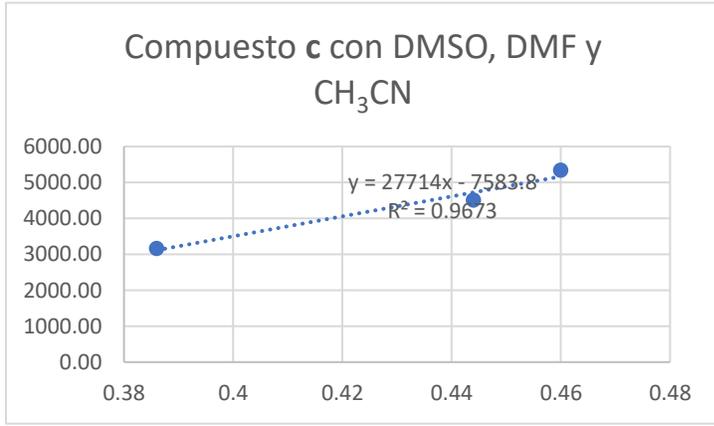
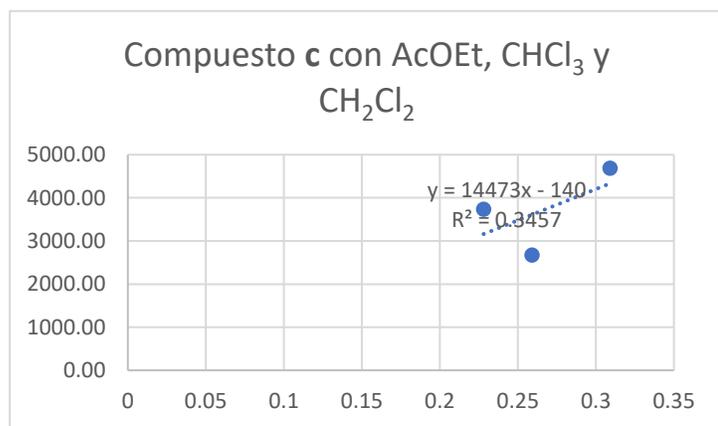
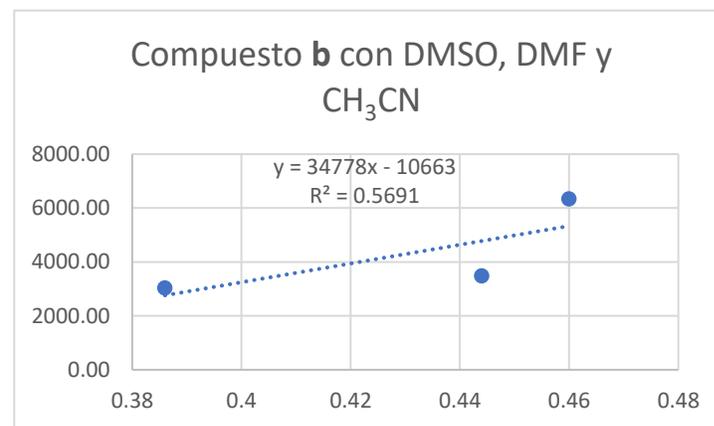
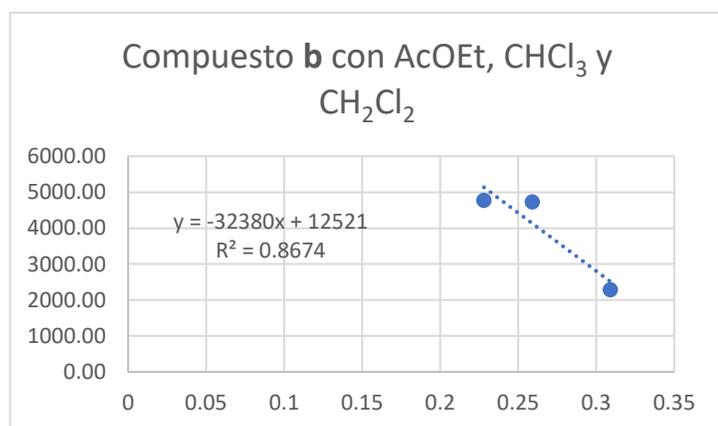
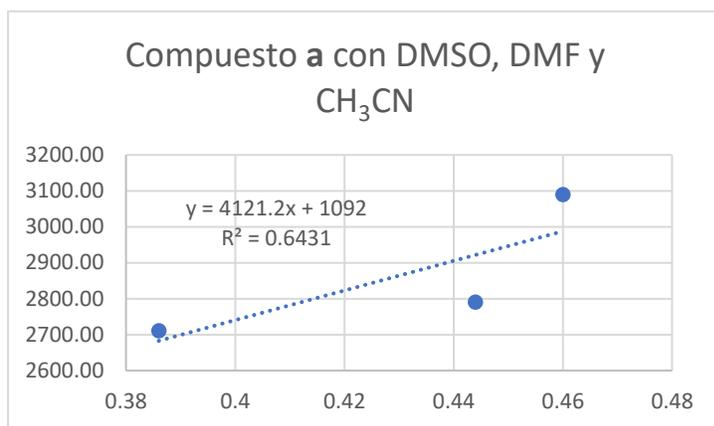
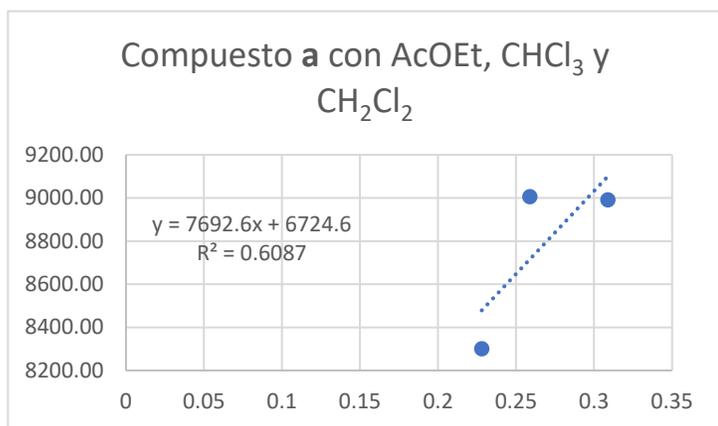


Fig. 10 Gráficos de E_T^N vs Stokes

Analizando las gráficas anteriores se tiene que el coeficiente de correlación (R^2) para el compuesto **c** con disolventes polares, presento el valor más destacado con $R^2=0.9673$. En el caso de las gráficas restantes estuvieron lejos de arrojar los valores esperados, donde los principales posibles responsables son: Compuesto **a** con CH_3CN , Compuesto **b** con CH_2Cl_2 y Compuesto **c** con CHCl_3 , ya que sus espectros de fluorescencia respectivamente propician que los cálculos posteriores no alcancen los valores esperados.

Compuesto	Disolvente	m	μ (D)	r (Å)	$\Delta\mu$ (D)	μ^* (D)
a	acetato	7692.6	8.56	6	7.06696935	15.63
	cloroformo					
	dicloro					
	acetonitrilo	4121.2			5.17259502	13.73
	dmsó					
	dmf					
b	acetato	-32380	5.07	5.8		
	cloroformo					
	dicloro					
	acetonitrilo	34778			14.2811785	19.35
	dmsó					
	dmf					
c	acetato	14473	8.24	5.9	9.45207274	17.69
	cloroformo					
	dicloro					
	acetonitrilo	27714			13.0796879	21.32
	dmsó					
	dmf					

Tabla 2 Valores del momento dipolar en estado basal y estado excitado

En la **Tabla 2** no fue posible obtener el momento dipolar en estado excitado del compuesto **b** con los disolventes menos polares, ya que el valor de la pendiente,

presento un valor negativo, haciendo inviable el cálculo del momento dipolar en estado excitado mediante la ecuación (3).

Tomando en cuenta que la correlación fue mejor en medios polares, podemos asumir que durante el estado excitado se producen estructuras polares. Entonces, se proponen las siguientes estructuras resonantes de los compuestos **a**, **b** y **c** (Fig. 11). Con la finalidad de denotar que, si experimentalmente se hubieran obtenido valores óptimos en medios no polares, se tendrían que proponer estructuras menos polares

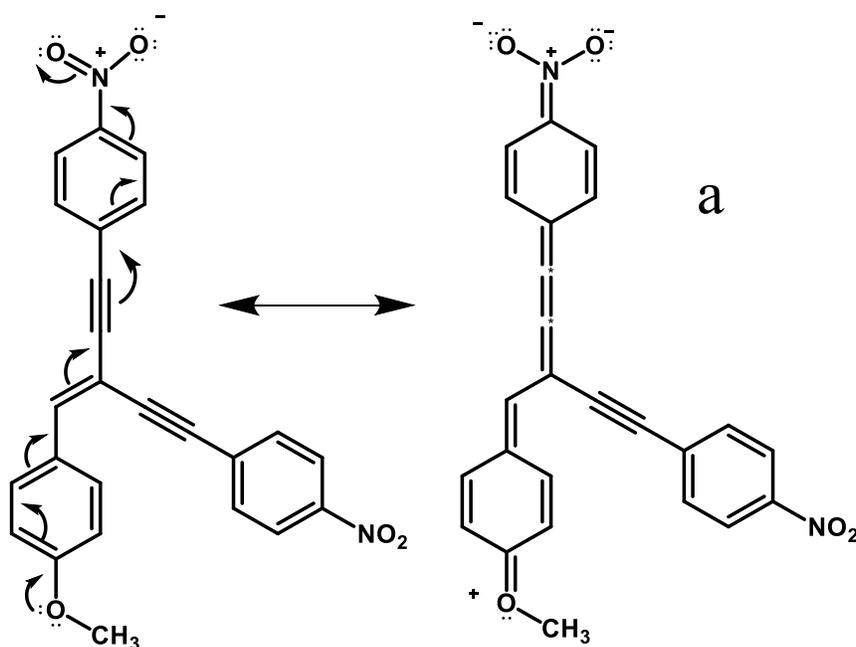


Fig. 11 Estructuras resonantes de los compuestos **a**, **b** y **c**.

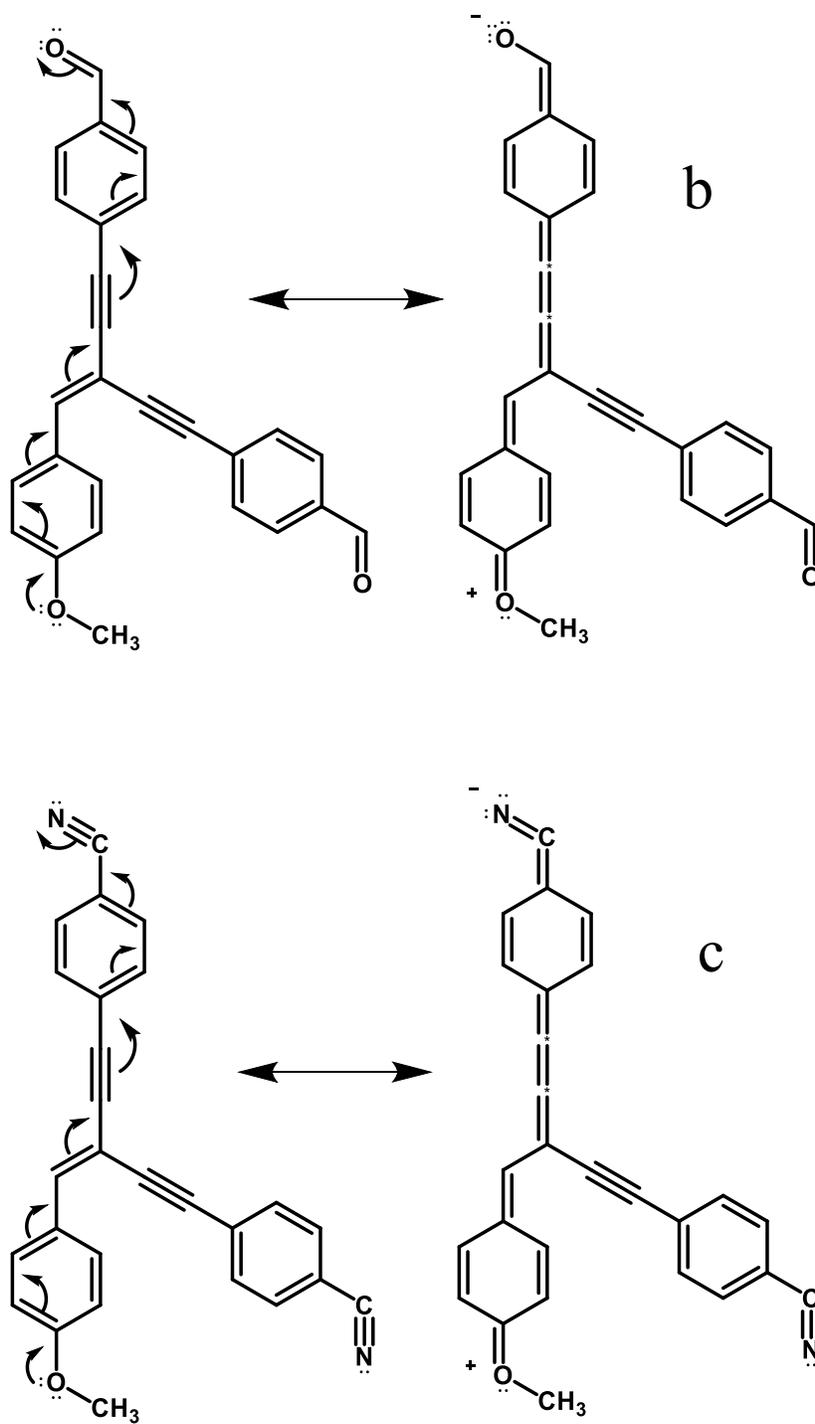


Fig. 11 Estructuras resonantes de los compuestos **a**, **b** y **c**. (Continuación)

En las estructuras resonantes se propone una cadena de cumulenos³⁴ como parte del sistema π conjugado. En el caso del compuesto **c**, se puede observar que la carga se localizaría de una forma más puntual que en **a** y con una mayor densidad a diferencia de **b**.

Conclusiones

Se calculó satisfactoriamente el momento dipolar en estado excitado de los compuestos **a**, **b** y **c** siendo el compuesto **c** el único que obtuvo un valor destacable de su momento dipolar en estado excitado con 21.32 D con los disolventes más polares.

El compuesto **c** que posee -OCH₃ (Donador) y -CN (Aceptor) demostró ser el dendrón que tiene un mayor momento dipolar en estado excitado, siendo promisorio para la síntesis de futuros compuestos con potencial uso fotovoltaico.

Referencias

1. Paul, H., David, C. & Rand, B. P. Strategies for increasing the efficiency of heterojunction organic solar cells: Material selection and device architecture. *Acc. Chem. Res.* **42**, 1740–1747 (2009).
2. Lee, H., Yi, Y., Cho, S. W. & Choi, W. K. Theoretical investigation on the electronic and charge transport characteristics of push-pull molecules for organic photovoltaic cells. *Synth. Met.* **194**, 118–125 (2014).
3. Wagner, R. W. & Lindsey, J. S. Boron-dipyrromethene dyes for incorporation in synthetic multi-pigment light-harvesting arrays. *Pure Appl. Chem.* **68**, 1373–1380 (1996).
4. Kitamura, C., Tanaka, S. & Yamashita, Y. Design of Narrow-Bandgap Polymers. Syntheses and Properties of Monomers and Polymers Containing Aromatic-Donor and o -Quinoid-Acceptor Units. *Chem. Mater.* **8**, 570–578 (1996).
5. Chu, T.-Y. *et al.* Bulk Heterojunction Solar Cells Using Thieno[3,4- c]pyrrole-4,6-dione and Dithieno[3,2- b :2',3'- d]silole Copolymer with a Power Conversion Efficiency of 7.3%. *J. Am. Chem. Soc.* **133**, 4250–4253 (2011).
6. Li, H. W. *et al.* On the Study of Exciton Binding Energy with Direct Charge Generation in Photovoltaic Polymers. *Adv. Electron. Mater.* **2**, (2016).
7. Collado-Fregoso, E. *et al.* Increased Exciton Dipole Moment Translates into Charge-Transfer Excitons in Thiophene-Fluorinated Low-Bandgap Polymers for Organic

- Photovoltaic Applications. *Chem. Mater.* **27**, 7934–7944 (2015).
8. Yang, X. *et al.* Nanoscale Morphology of High-Performance Polymer Solar Cells. *Nano Lett.* **5**, 579–583 (2005).
 9. Ramos, E., Guadarrama, P., Terán, G. & Fomine, S. Push-pull hyperbranched molecules. A theoretical study. *J. Phys. Org. Chem.* **22**, 9–16 (2009).
 10. Tadeo-León, J., Fomine, S., Bizarro, M. & Guadarrama, P. Fully conjugated push-pull dendrons with high dipole moments in excited state; Synthesis and theoretical rationalization. *J. Phys. Org. Chem.* **28**, 304–311 (2015).
 11. Engel Thomas, R. P. *Química Física.* 575-576 (2006).
 12. Findlay, N. J. *et al.* An organic down-converting material for white-light emission from hybrid LEDs. *Adv. Mater.* **26**, 7290–7294 (2014).
 13. Li, Z. *et al.* Li 2013 A Straightforward Synthesis and Structure–Activity Relationship of Highly Efficient Initiators for Two-Photon Polymerization.pdf. (2012).
 14. Caret, Robert L., Wingrove, A. S. *Química Orgánica.* 575 (1981).
 15. Aylén, Á. *Fisicoquímica I.* 10-11 (2015).
 16. Faraldos, M. & Goberna, C. *Técnicas de Análisis y Caracterización de Materiales.* 39. 60 (2011).
 17. Ru, Y. *et al.* A new family of thermoplastic photoluminescence polymers. *Polym. Chem.* **7**, 6250–6256 (2016).
 18. Bernard Valeur. *Encyclopedia of Applied Spectroscopy. Molecular Fluorescence* 488 (2009). doi:10.1002/9783527650002.
 19. Krichevsky, O. & Bonnet, G. Fluorescence correlation spectroscopy: The technique and its applications. *Reports Prog. Phys.* **65**, 251–297 (2002).
 20. Vonshak, A. & Torzillo, G. Chlorophyll a Fluorescence in Aquatic Sciences: Methods and Applications. *Chlorophyll a Fluoresc. Aquat. Sci. Methods Appl.* (2010) doi:10.1007/978-90-481-9268-7.
 21. Wagnières, G. A., Star, W. M. & Wilson, B. C. In Vivo Fluorescence Spectroscopy and Imaging for Oncological Applications. *Photochem. Photobiol.* **68**, 603–632 (1998).
 22. Strasburg, G. M. & Ludescher, R. D. Theory and applications of fluorescence spectroscopy in food research. *Trends Food Sci. Technol.* **6**, 69–75 (1995).
 23. Moreira, A. B. *et al.* Direct determination of paracetamol in powdered pharmaceutical samples by fluorescence spectroscopy. *Anal. Chim. Acta* **539**, 257–261 (2005).
 24. Sun, M. & Song, P. -S. Solvent Effects on the Fluorescent States of Indole Derivatives- Dipole Moments. *Photochem. Photobiol.* **25**, 3–9 (1977).
 25. Bagchi, B., Oxtoby, D. W. & Fleming, G. R. Theory of the time development of the stokes shift in polar media. *Chem. Phys.* **86**, 257–267 (1984).
 26. Romero, A. *et al.* Estudio del efecto solvatocrómico en derivados fenólicos naturales Study of the solvatochromic effect on natural phenolic compounds. *ARS Pharm.* **43**, 57–71 (2002).
 27. Dhar, S. *et al.* Tunable solvatochromic response of newly synthesized antioxidative naphthalimide derivatives: Intramolecular charge transfer associated with hydrogen bonding effect. *J. Phys. Chem. A* **115**, 2216–2224 (2011).
 28. Gillanders, F., Giordano, L., Díaz, S. A., Jovin, T. M. & Jares-Erijman, E. A. Photoswitchable fluorescent diheteroarylethenes: Substituent effects on photochromic and solvatochromic properties. *Photochem. Photobiol. Sci.* **13**, 603–612 (2014).
 29. Yazdanbakhsh, M. R., Mohammadi, A. & Abbasnia, M. Some heterocyclic azo dyes derived from thiazolyl derivatives; Synthesis; substituent effects and solvatochromic studies. *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* **77**, 1084–1087 (2010).
 30. Reichardt, C. & Welton, T. *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry: Fourth*

Edition. Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry: Fourth Edition (2010).
doi:10.1002/9783527632220.

31. Ravi, M., Soujanya, T., Samanta, A. & Radhakrishnan, T. P. Excited-state dipole moments of some Coumarin dyes from a solvatochromic method using the solvent polarity parameter, *E. J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **91**, 2739–2742 (1995).
32. Patil, S. K., Wari, M. N., Panicker, C. Y. & Inamdar, S. R. Determination of ground and excited state dipole moments of dipolar laser dyes by solvatochromic shift method. *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* **123**, 117–126 (2014).
33. Reichardt, C. Solvatochromic dyes as solvent polarity indicators. *Chem. Rev.* **94**, 2319–2358 (1994).
34. Wendinger, D. & Tykwinski, R. R. Odd [n]Cumulenes (n = 3, 5, 7, 9): Synthesis, Characterization, and Reactivity. *Acc. Chem. Res.* **50**, 1468–1479 (2017).

“porque al final somos la consecuencia natural, de todo lo que nos rodea”