



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MEXICO
PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS
SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE BODIPYS *meso*-SUSTITUIDOS.
EXPLORACIÓN DE SUS PROPIEDADES ÓPTICAS, FOTOFÍSICAS E
INCORPORACIÓN EN PELÍCULAS DELGADAS

TESIS

PARA OPTAR EL GRADO DE:

DOCTOR EN CIENCIAS QUÍMICAS

PRESENTA

M. en C. PAMELA CRUZ DEL VALLE

TUTORA: DRA. MARIA DEL PILAR CARREÓN CASTRO
INSTITUTO DE CIENCIAS NUCLEARES, UNAM.

CIUDAD DE MÉXICO. ENERO, 2021



Universidad Nacional
Autónoma de México



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**

TEMA DE TESIS

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE BODIPYS *meso*-SUSTITUIDOS. EXPLORACIÓN DE SUS PROPIEDADES ÓPTICAS, FOTOFÍSICAS E INCORPORACIÓN EN PELÍCULAS DELGADAS

T E S I S

PARA OPTAR POR EL GRADO DE

DOCTOR EN CIENCIAS

P R E S E N T A

M. en C. PAMELA CRUZ DEL VALLE

TUTORA: DRA. MARIA DEL PILAR CARREÓN CASTRO

INSTITUTO DE CIENCIAS NUCLEARES, UNAM.



Ciudad de México, Enero 2021

AGRADECIMIENTOS

- ∞ A la Universidad Nacional Autónoma de México
- ∞ A todos los integrantes del Laboratorio de Nanopelículas del Instituto de Ciencias Nucleares, UNAM (Dres. María del Pilar Carreón Castro, Violeta Álvarez Venicio y Rafael Arcos Ramos).
- ∞ Al Posgrado en Ciencias Químicas, UNAM
- ∞ Al proyecto PAPIIT-DGAPA IN-206018 por los recursos otorgados para la realización del presente proyecto.
- ∞ Al CONACYT por la beca otorgada (Número de Becario 288878).
- ∞ A los miembros de mi Comité Tutor (Dres. Gabriel Cuevas y Ernesto Rivera).
- ∞ A los miembros del jurado por todos los comentarios y sugerencias que realizaron para mejorar el presente trabajo.

AGRADECIMIENTOS

- ∞ Quiero dedicar esta tesis primero que nada a la doctora Pilar, que, con su cariño, confianza, dedicación me ayudo a realizar, sin ella no sería posible completar este capítulo en mi vida.
- ∞ También a los doctores Rafael Arcos y Violeta Álvarez, que me ayudaron extensivamente en el trabajo de esta tesis, fueron mis mentores y de igual manera me dieron las herramientas y la confianza para terminar este trabajo.
- ∞ Quiero también dedicarla a mis padres que me apoyaron en el camino desde que entré al día uno en el kínder hasta el día de hoy, gracias a ellos soy lo que soy y estoy en donde estoy concluyendo una larga carrera llena de altas y bajas, en todo el camino ellos han estado para apoyarme.
- ∞ Quiero agradecer a mi esposo Rafael que me dio el ánimo para retomar este tramo final y terminar lo que ha sido el proceso más difícil en mi vida, pero su apoyo y su cariño me dieron fuerza para hacerlo.
- ∞ Quiero agradecer a mi comité tutor el doctor Ernesto Rivera y el doctor Gabriel Cuevas por su apoyo y dedicación a ser mentores durante mi proceso de doctorado y por sus consejos y sabiduría durante este largo camino.
- ∞ A la maestra Margarita Romero (Mago) y el Dr. Oscar González, así como a todo el laboratorio 201, por todas esas mañanas de café, todas las aventuras que vivimos juntas, OGA, sigue siendo como eres y sigue ayudando a otros como me ayudaste a mí en este proyecto y a través de todo mi doctorado.

PUBLICACIÓN

P. Cruz Del Valle, M. Miranda-Olvera, V. Álvarez-Venicio, M. Caldera-Villalobos, R. Arcos-Ramos, E. Xochitiotizi-Flores, N. Farfán, M. Rivera, M. del Pilar Carreón-Castro. Meso-substituted BODIPYs as supramolecular building blocks of ordered Langmuir-Blodgett films: structural and morphological characterization. *Monatsh. Chem.* **2019**, 150, 2037 - 2044.

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE BODIPYS *meso*-SUSTITUIDOS. EXPLORACIÓN DE SUS PROPIEDADES ÓPTICAS, FOTOFÍSICAS E INCORPORACIÓN EN PELÍCULAS DELGADAS

1. Introducción	10
2. Abstract	12
3. Antecedentes	14
3.1. Núcleo de BODIPY	14
3.2. Estructura electrónica y propiedades ópticas de BODIPY	16
3.2.1. Efecto sobre la modificación estructural sobre las propiedades fotofísicas de BODIPY	18
3.3. Metodologías de síntesis de BODIPYs	22
3.3.1. Síntesis de BODIPYs meso-sustituidos	22
3.4. Aplicaciones de los BODIPYs	23
3.4.1. Casetes de transferencia de carga	23
3.4.2. Sensores químicos	24
3.4.3. BODIPYs con propiedades ópticas no lineales (ONL)	26
3.4.4. BODIPYs para terapia fotodinámica	28
3.4.5. BODIPYs con aplicaciones fotovoltaica orgánica	29
3.5. Películas delgadas	31
3.5.1. Técnicas de formación de películas delgadas	32
3.6. Películas delgadas tipo Langmuir-Blodgett	33
3.6.1. Formación de películas de Langmuir (L)	33
3.6.2. Caracterización de películas de Langmuir	35
3.6.3. Componentes de una película de Langmuir-blodgett	37
4. Objetivo del proyecto	39
5. Desarrollo experimental	40
5.1. Instrumentación	40

5.2. Materiales y métodos	40
5.2.1. Metodologías experimentales para la obtención de los intermediarios I, Ia, II y IIa.	41
5.2.2. Metodología general para la obtención de BODIPYs meso-sustituidos 1 y 2	43
5.2.3. Formación de películas de Langmuir	44
5.2.4. Formación de películas de Langmuir-Blodgett	44
6. Resultados y discusión	45
6.1. Desarrollo de BODIPYs meso-sustituidos como bloques de construcción de películas tipo Langmuir-Blodgett.	45
6.1.1. Síntesis y caracterización de BODIPYs meso-sustituidos 1-2	47
6.1.2. Caracterización fotofísica de BODIPYs meso-sustituidos 1-2 en disolución.	53
6.1.3. Formación de películas delgadas de los BODIPYs 1-2.	59
6.1.4. Formación de monocapas de Langmuir	59
6.1.5. Formación y caracterización de películas de Langmuir-Blodgett de los BODIPYs 1-2	61
6.1.6. Caracterización fotofísica de BODIPYs 1-2 en estado sólido y de sus películas delgadas LB	65
7. Conclusiones	70
Referencias	72
Anexos	84

GLOSARIO-ACRÓNIMOS

A	Área molecular
ADPM	Aza-dipirrometenos
AFM	<i>Atomic Force Microscopy (Microscopía de fuerza atómica)</i>
BODIPY	<i>Boron-dipyrrromethenes (Dipirrometanos de boro)</i>
BF₃·Et₂O	Trifluoruro de boro-eterato
CHCl₃	Cloroformo
CSSC	Celdas Solares Sensibilizadas por Colorante (<i>DSSC-Dye-Sensitized Solar Cells</i>)
CVD	<i>Chemical Vapor Deposition (Deposición química de vapor)</i>
DDQ	2,3-Dicloro-5,6-diciano-1,4-benzoquinona
DPM	Dipirrometenos
ε	Coefficiente de absortividad molar (<i>Molar attenuation coefficient</i>)
ECS	Entrecruzamiento entre sistemas (<i>ISC-Intersystem crossing</i>)
Φ_f	Rendimiento cuántico de fluorescencia
HOMO	<i>Highest Occupied Molecular Orbital</i>
LB	Langmuir-Blodgett
LUMO	<i>Lowest Unoccupied Molecular Orbital</i>
λ_{max}	Longitud máxima de absorción o emisión
NLO	<i>Non-linear optics (Óptica no-lineal)</i>
OLED	<i>Organic Light-Emitting Diode (Diodo orgánico emisor de luz)</i>
OPV	<i>Organic Photovoltaics</i>
PCE	<i>Power Conversion Efficiency (Eficiencia de conversión de energía)</i>
PDT	<i>Photodynamic Therapy (Terapia fotodinámica)</i>
Π	Presión superficial
SEM	<i>Scanning Electron Microscopy (Microscopía electrónica de barrido)</i>

Spin-Coating	Deposición por centrifugación
Stokes	Las bandas de fluorescencia molecular están formadas principalmente por bandas que tienen longitudes de onda más largas y, por tanto, energías menores que la banda de radiación responsable de su excitación.
TCI	Transferencia de Carga Intramolecular (<i>ICT-Intramolecular charge transfer</i>)
RMN	Resonancia Magnética Nuclear (<i>NMR-Nuclear Magnetic Resonance</i>)
UV/Vis	Espectroscopía Ultravioleta-Visible

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE BODIPYS *meso*-SUSTITUIDOS. EXPLORACIÓN DE SUS PROPIEDADES ÓPTICAS, FOTOFÍSICAS E INCORPORACIÓN EN PELÍCULAS DELGADAS

1. Introducción

Los 4,4-difluoro-4-bora-3*a*,4*a*-diazas-indaceno o dipirrometenos de boro (abreviados como BODIPYs) son una familia de colorantes fluorescentes que poseen propiedades químicas, ópticas y físicas de gran relevancia, las cuales se han aprovechado en diversas áreas científicas debido a su extensa versatilidad de aplicaciones. De manera general, los derivados de BODIPYs se consideran análogos estructurales de las porfirinas; exhiben bandas de absorción y emisión en el espectro visible e infrarrojo cercano (> 550 nm), presentan elevados coeficientes de absorción molar, rendimientos cuánticos de fluorescencia altos, y una marcada estabilidad química, térmica, y fotoquímica tanto en disolución como en estado sólido.

Inicialmente, el uso de BODIPYs se encontraba restringido al desarrollo de aplicaciones para marcaje biológico, como sensores moleculares y para láseres basados en colorantes. Sin embargo, debido a la creciente necesidad de desarrollar nuevos materiales orgánicos con propiedades electrónicas útiles para diversas nanotecnologías, es que los BODIPYs han incrementado exponencialmente su aplicación. En la actualidad, existen diversos reportes sobre el diseño, síntesis y caracterización de BODIPYs con absorciones en el espectro visible e infrarrojo cercano útiles para terapia fotodinámica y dispositivos fotovoltaicos orgánicos, entre otras.

En la actualidad, el desarrollo de materiales semiconductores orgánicos basados en moléculas π -conjugadas de bajo peso molecular ha incrementado dramáticamente, este tipo de materiales presentan características como perfiles de absorción/emisión amplios e intensos, alta movilidad de portadores de carga y niveles de energía HOMO/LUMO ajustables mediante funcionalización química, lo cual los ha vuelto candidatos promisorios para aplicaciones fotovoltaicas. Adicionalmente, diversos dispositivos requieren de

películas delgadas con estructura controlada y propiedades electrónicas específicas para asegurar el comportamiento semiconductor del material, así como el correcto funcionamiento de este dentro del dispositivo. Por lo tanto, existe un creciente interés en explorar la incorporación de semiconductores orgánicos (capaces de producir cristales moleculares) en películas delgadas; aprovechando la información supramolecular de moléculas orgánicas conjugadas de bajo peso molecular, es posible modular el auto-ensamble de estas en arreglos supramoleculares ordenados capa por capa, manteniendo e incrementando así las propiedades fotofísicas de las entidades discretas.

Entre las diversas familias de compuestos orgánicos a partir de las cuales se pueden desarrollar compuestos semiconductores, los BODIPYs surgen como bloques de construcción con propiedades optoelectrónicas modulables y con la capacidad de ser incorporados en forma de película delgada; lo anterior, se puede controlar y modificar a través de la funcionalización química del núcleo de BODIPY. Una estrategia particular para evitar el apagamiento de la luminiscencia de este tipo de colorantes se basa en incrementar la rigidez entre el núcleo de BODIPY y sus sustituyentes (incremento del sistema π -conjugado), lo cual podría inducir la formación de agregados supramoleculares ordenados emisivos en estado sólido.

Los BODIPYs *meso*-sustituidos pueden ser utilizados como bloques de construcción supramoleculares para el auto-ensamble controlado de películas delgadas tipo Langmuir-Blodgett altamente ordenadas. A través del uso moléculas orgánicas funcionales (como son los BODIPYs), y con el diseño adecuado de estos compuestos es posible ampliar la capacidad de la técnica Langmuir-Blodgett para producir películas delgadas auto-ensambladas y ordenadas, para su uso como componentes de diferentes dispositivos optoelectrónicos.

2. Abstract

Crystalline *meso*-substituted BODIPYs **1-2** were investigated as supramolecular building blocks of Langmuir-Blodgett (LB) thin films. These sorts of thin-films are formed by the transfer of a Langmuir monolayer film of organized amphiphilic molecules onto a solid substrate. In the present-day different materials are used in the form of thin films, these materials have been of great interest within the nanoelectronic field, for its capability as active layer of solar cells, photovoltaic devices and sensors. To incorporate materials in thin films has the purpose of controlling the organization of the molecular structure whit the objective of having the desire photophysical properties, thus it is necessary the exploration of the supramolecular organization in thin films to have the desire properties of a certain molecule in highly organized structure.

In the present work, we exploited the capacity of the featured BODIPYs to produce ordered supramolecular self-assemblies through hydrogen-bonding and π -stacking to pre-organize and to control their assembly as LB thin films. Electronic absorption and fluorescence emission of the *meso*-substituted BODIPYs in solution, LB-films and in solid-state were studied. The morphology and structure of the LB films was examined by scanning electron microscopy and atomic force microscopy. The structural differences between both BODIPYs have no marked influence on the absorption and fluorescence emission properties in solution. In contrast, absorption properties in solid-state (solid-samples and LB thin films) depend on the structural nature of the dyes with the appearance of red-shifted bands, which could be an indicator of the presence of aggregates.

The supramolecular information contained in BODIPYs **1-2** was reflected on the surface characteristics of the featured LB thin films. Both produced homogeneous and uniform films with the presence of some microcrystals as the number of transferred monolayers increased. These results broaden the capacity of the Langmuir-Blodgett technique to

produce ordered and self-assembled thin films of functional small organic molecules (such as BODIPYs) as components of different optoelectronic devices.

3. Antecedents

Los 4,4-difluoro-4-bora-3a,4a-diaza-s-indacenos (abreviados como BODIPYs) son colorantes orgánicos que exhiben propiedades luminiscentes de gran interés en diversas áreas científicas. Presentan propiedades fotofísicas relevantes tales como alta fluorescencia, perfiles de absorción intensos y anchos, alta movilidad electrónica dentro de su estructura, así como una marcada fotoestabilidad y estabilidad térmica.¹

Debido a la amplia variedad de posibles modificaciones estructurales y su relación con las propiedades antes mencionadas, ha convertido a los derivados de BODIPYs en fluoróforos útiles para su uso en materiales moleculares avanzados con aplicaciones biomédicas y fotovoltaicas.²⁻⁵ En la actualidad, existen diversos estudios sobre las propiedades fisicoquímicas de derivados de BODIPYs en disolución así como para una amplia variedad de sensores en fase líquida basados en este tipo de compuestos orgánicos,⁶ haciendo especial énfasis en su respuesta ante factores como polaridad, pH, y viscosidad.⁷⁻¹⁰ De la misma manera, se han utilizado como agentes de medición para parámetros de disolventes,¹¹ como interruptores fluorescentes selectivos para detección de cationes metálicos,¹²⁻¹⁴ y como agentes de marcaje celular en aplicaciones de biología celular y molecular.¹⁵⁻¹⁶

3.1. Núcleo de BODIPY

El núcleo de BODIPY consta de dos unidades de pirrol unidas por un puente metileno, esto tiene como consecuencia que exista una deslocalización electrónica entre ambos anillos de pirrol, la unidad -BF₂, no participa en la deslocalización, pero le proporciona rigidez a la molécula. De acuerdo a la IUPAC, el sistema de numeración para el núcleo de BOIPY es diferente al utilizado para derivados de dipirrometenos, ya que está basado en el s-indaceno.¹⁷ Sin embargo, las posiciones α -(C-3, C-5), β -(C-1, C-2, C-6, C-7) y *meso*-(C-8) se nombran de la misma manera que su análogo porfirínico. (Figura 1).

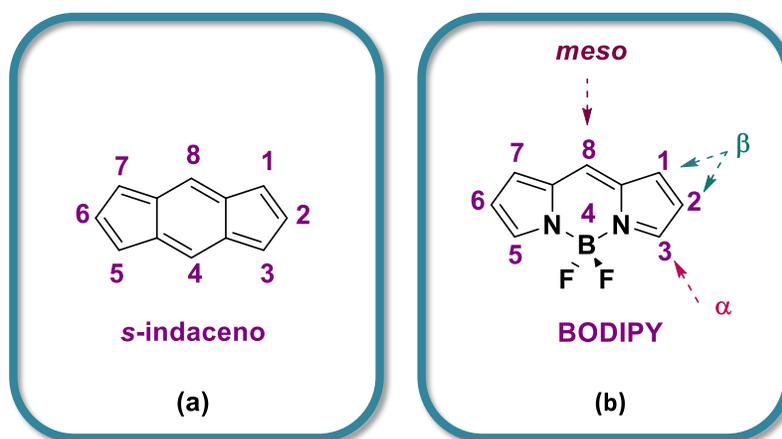


Figura 1. Sistema de numeración utilizado para el núcleo de (a) s-indaceno y (b) BODIPY.

El núcleo de BODIPY cuenta con cuatro estructuras resonantes (figura 2), siendo la más estable la estructura **IV** (mayor contribución) al tener la mayor separación de cargas; de acuerdo a su mapa de potencial electrostático de superficie, la mayor densidad electrónica se sitúa sobre los átomos de nitrógeno, mientras que la zona deficiente de densidad se localiza sobre el núcleo boro.

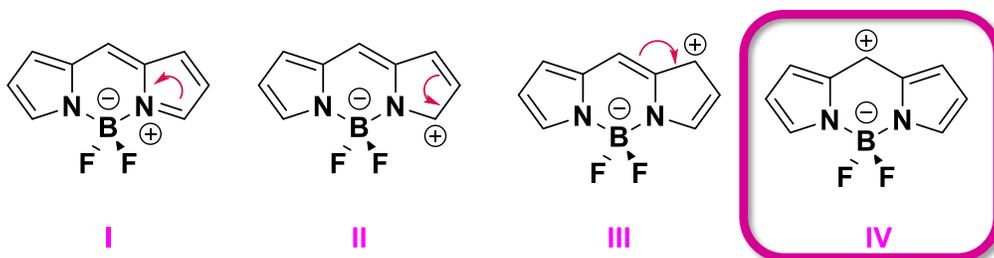


Figura 2. Estructuras resonantes del núcleo de BODIPY.

3.2. Estructura electrónica y propiedades ópticas de BODIPYs.

Los BODIPYs fueron sintetizados por primera vez en 1968 por Triebs y Kreuzer;¹⁸ aunque este tipo de colorantes no se ajustan formalmente a la regla de Hückel para la aromaticidad, sus propiedades son muy similares a sistemas π -aromáticos, ya que la coordinación del átomo de boro mantiene al dipirrometeno en una conformación plana y rígida.

Esta familia de colorantes orgánicos presenta perfiles de absorción/emisión intensos en la región visible del espectro electromagnético; la absorción típica de derivados de BODIPY consta de una banda principal alrededor de 500 nm, la cual corresponde a la transición $S_0 \rightarrow S_1$ ($\pi-\pi^*$), en combinación con una serie de bandas de menor intensidad en la región del UV (resultado de transiciones del estado fundamental S_0 a estados S_n de mayor energía).¹⁹ De acuerdo a estudios teóricos, la transición principal del núcleo de BODIPY ($\pi-\pi^*$) involucra una excitación HOMO-LUMO (figura 3);²⁰ de acuerdo a su mapa de potencial electrostático, se encontró que la transición se lleva a cabo de manera horizontal (de los anillos de pirrol hacia el anillo central), lo que se refleja en la alta reactividad de la posición *meso*.

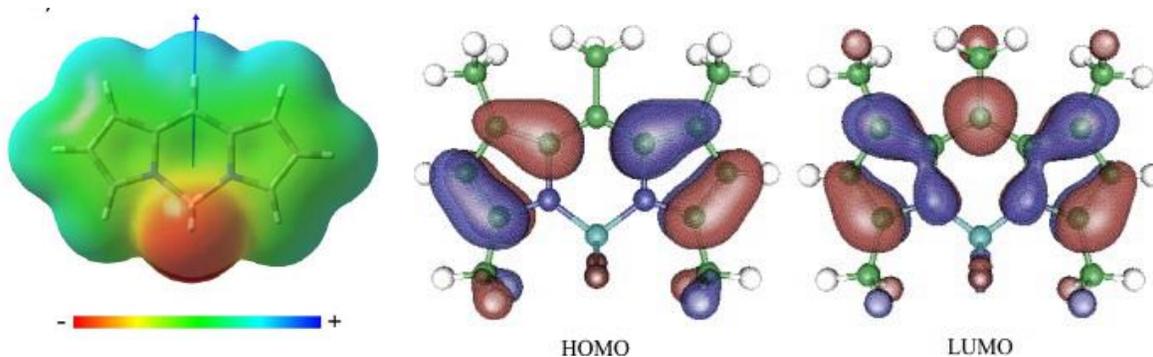


Figura 3. Mapas de energía potencial y de potencial electrostático HOMO-LUMO del núcleo de BODIPY.

De manera general, los derivados de BODIPYs presentan bandas anchas e intensas en sus perfiles de absorción en la región verde del espectro visible entre 490 – 530 nm ($\epsilon = 40,000$ a $110,000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$). La banda típica de emisión de derivados de BODIPYs se encuentra entre de 510 - 550 nm (región amarilla del espectro visible), razón por la cual este tipo de colorantes muestran desplazamientos de Stokes pequeños. Lo anterior se explica debido a la rigidez estructural del núcleo de BODIPY, ya que no existen arreglos estructurales en la molécula durante la transición del estado basal al estado excitado. Muestra de lo anterior se refleja en que sus rendimientos cuánticos de fluorescencia suelen ser bastante elevados (ϕ_f 0.7 - 0.9), como ejemplo para el BODIPY sin sustituyentes su rendimiento cuántico de fluorescencia es de ϕ_f 0.96 (disolución en hexano).²¹ Esto se debe a que por un lado la coordinación con el átomo de boro le confiere rigidez al núcleo de BODIPY (reduciendo los procesos de conversión interna relacionados a la flexibilidad estructural),²² así como a que la deslocalización electrónica no se encuentra sobre el fragmento de $-\text{BF}_2$ (lo cual disminuye el acoplamiento tipo spin-órbita, y por ende, el entrecruzamiento entre sistemas).²³

Aunque el núcleo de BODIPY es poco sensible al medio en el que se encuentre, la presencia de sustituyentes en su estructura produce nuevos procesos fotofísicos que responden al medio.²⁴ Al incrementar la polaridad del medio, la transición a su estado excitado es de mayor energía, ya que este es menos polar en comparación con el estado basal; esto provoca que los rendimientos cuánticos de fluorescencia disminuyan y que los tiempos de vida medios de la fluorescencia incrementen. Por lo anterior, los derivados de BODIPYs pueden presentar tanto efectos hipsocrómicos como batocrómicos dependiendo de su funcionalización, es decir, un efecto hipsocrómico tendrá lugar cuando sus sustituyentes provoquen un desplazamiento hacia el azul (longitud de onda más baja), mientras que un efecto batocrómico se presentará si los sustituyentes generan un desplazamiento de la absorción hacia el rojo (longitud de onda más alta) (figura 4).

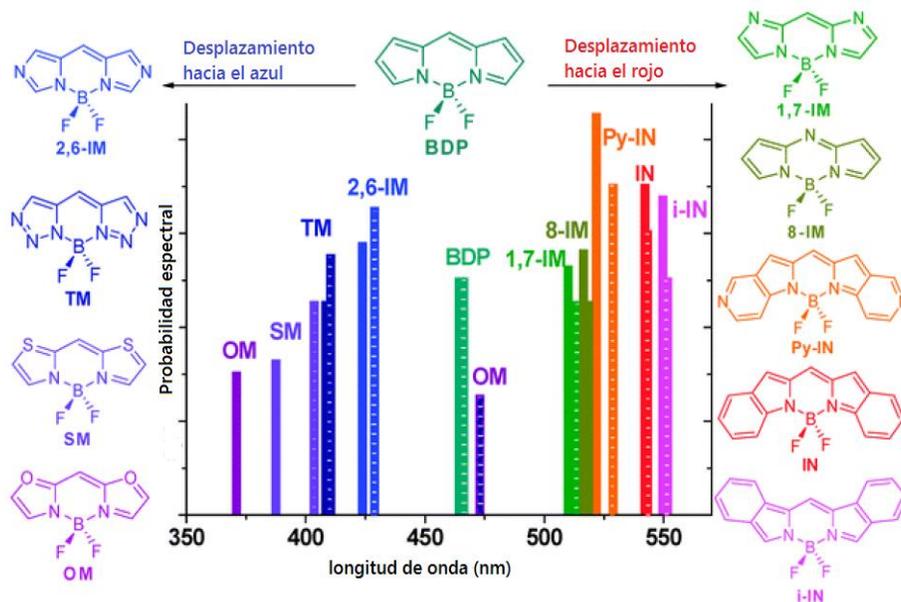


Figura 4. Ejemplo de variación de los perfiles de absorción de derivados de BODIPYs con respecto a los sustituyentes presentes en su estructura.

3.2.1. Efecto de la modificación estructural sobre las propiedades fotofísicas de BODIPYs

En diversas aplicaciones optoelectrónicas y de almacenamiento, existe una creciente necesidad de contar con moléculas que sean capaces de emitir en el intervalo del azul al rojo del espectro visible.²⁵ En la actualidad, existen pocos reportes de estructuras de BODIPYs con emisión centrada en la región azul del espectro, siendo la estrategia más utilizada la incorporación de heteroátomos directamente enlazados a la posición *meso* del núcleo de BODIPY.

A pesar del carácter electrodonador del grupo amino (-NH₂), la incorporación de este a un núcleo de BODIPY produce un desplazamiento hipsocrómico de las bandas de absorción y emisión en disolución. De acuerdo a la estructura del sistema- π deslocalizado del 8-amino-BODIPY (figura 5), se explica el ensanchamiento de las bandas de absorción/emisión, así como el desplazamiento hipsocrómico de estas. En la estructura tipo cianina, se asume que el grupo amino al tener libre rotación se encuentra fuera del plano, por lo que no

existe una deslocalización del par de electrones del átomo de nitrógeno; sin embargo, al encontrarse coplanar al núcleo de BODIPY, el par de electrones pasa a formar parte del sistema- π deslocalizado, lo que ocasiona que se rompa la conjugación a lo largo de los anillos de pirrol, estabilizando el HOMO, y por tanto, provocando el desplazamiento hipsocrómico.²⁶

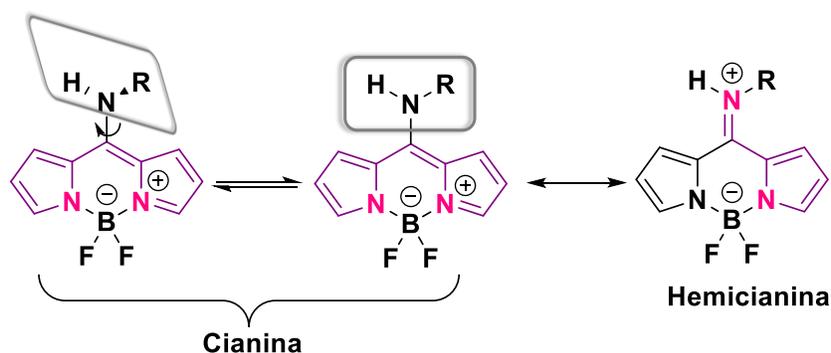


Figura 5. Estructuras del sistema- π deslocalizado del 8-amino-BODIPY.

De manera análoga a 8-amino-BODIPYs, la introducción de grupos alcoxi (RO-) en la posición *meso* del núcleo de BODIPY produce desplazamientos hipsocrómicos de sus bandas de absorción y emisión. La capacidad donadora del grupo alcoxi (RO-) produce una inestabilidad del LUMO. La interacción de uno de los pares de electrones del átomo de oxígeno con el núcleo de BODIPY, provoca una nueva estructura mesomérica conocida como merocianina.

En este sentido, existe una relación entre la electronegatividad del heteroátomo y la capacidad de este para interactuar con el núcleo de BODIPY, entre mayor sea la capacidad donadora del sustituyente mayor será el desplazamiento hipsocrómico (figura 6). La ventaja de utilizar grupos RO- en la posición *meso* de derivados de BODIPY en comparación con grupos R₂N- radica en que estos impiden la formación de complejos de transferencia de carga intramolecular en el estado excitado; razón por la cual no se suelen alterar sus rendimientos cuánticos de fluorescencia.

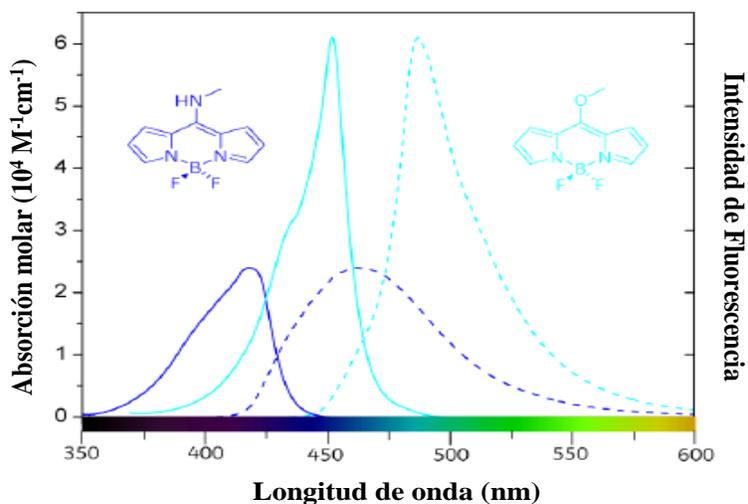


Figura 6. Comparativo de los espectros de absorción y emisión del 8-metilamino-BODIPY y 8-metoxi-BODIPY (disoluciones en ciclohexano).

Existen diversas metodologías de síntesis para funcionalizar el núcleo de BODIPY con el objetivo de modificar sus propiedades fotofísicas hacia la región menos energética del espectro visible e incluso en el infrarrojo cercano, entre las que podemos destacar: (i) sustitución del C-meso por un átomo de nitrógeno (aza-BODIPYs);²⁷ (ii) extensión del sistema π -conjugado al sustituir los anillos de pirrol del núcleo de BODIPYs;²⁸ fusión de los anillos pirrólicos con moléculas aromáticas;²⁹ construcción de arquitecturas push-pull o de transferencia de carga intramolecular (TCI). (figura 7).³⁰⁻³¹

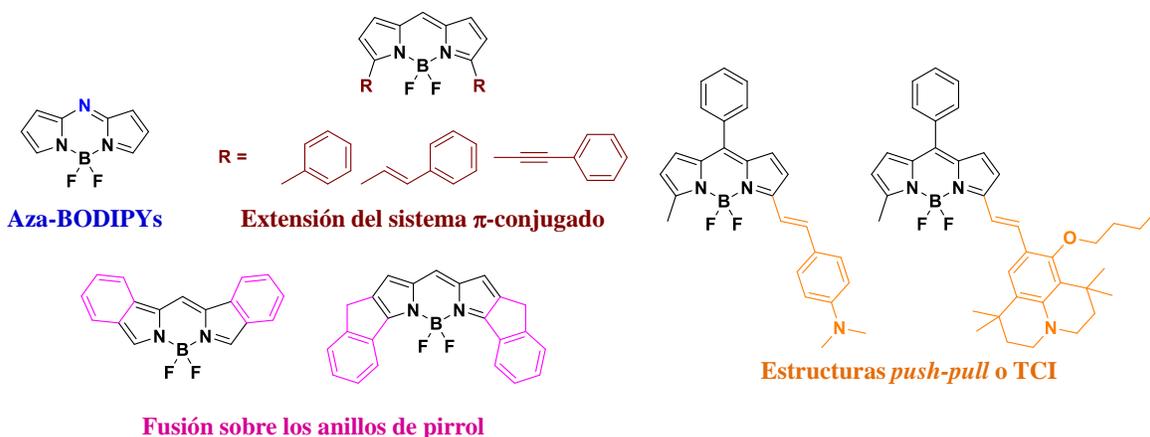


Figura 7. Ejemplos de transformaciones estructurales que modifican las propiedades fotofísicas de BODIPYs hacia el infrarrojo cercano.

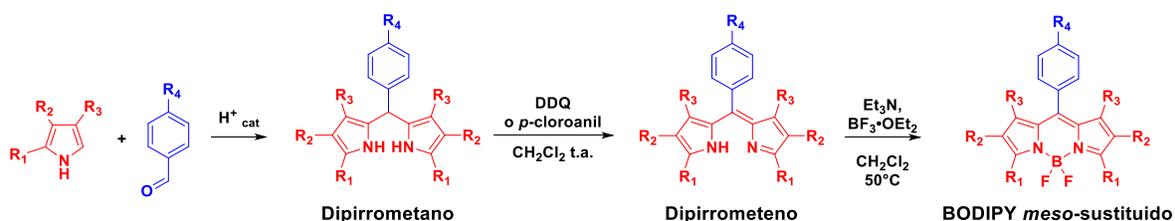
La modulación de las propiedades fotofísicas de BODIPYs ha tenido una gran aplicabilidad en el campo de sensores moleculares;¹ a través de la obtención de interruptores moleculares mediante procesos de transferencia electrónica fotoinducida,³² o bien, mediante la producción de sondas moleculares a través de la formación de excímeros y excíplejos.³³ El estado de transferencia de carga intramolecular, se genera después de la excitación del derivado de BODIPY, lo cual desactiva la emisión del estado localmente excitado (la separación de cargas se encuentra estabilizada en medios polares). Lo anterior se puede lograr a través de la introducción de grupos electrodonadores y/o electroattractores sobre el núcleo de BODIPY.

3.3. Metodologías de síntesis de BODIPYs

Dependiendo del tipo de funcionalización sobre el núcleo de BODIPY existen diferentes metodologías de síntesis para la obtención de estos; en general, el núcleo de BODIPY tiene una reactividad muy versátil, lo que hace que su funcionalización sea relativamente simple. Existen dos métodos generales para sintetizar derivados de BODIPY, a través de pirroles y compuestos carbonílicos, o bien, a partir de cetopirroles.¹

3.3.1. Síntesis de BODIPYs *meso*-sustituidos

La obtención de BODIPYs *meso*-sustituidos puede realizarse utilizando pirrol y aldehídos aromáticos bajo catálisis ácida en una metodología de tres pasos (esquema 1); en el primero de ellos se obtiene el dipirrometano, el cual es posible aislar y caracterizar, aunque generalmente son inestables a la luz y el oxígeno. De forma posterior, el dipirrometano se trata con algún agente oxidante (típicamente DDQ o *p*-cloroanil) para producir el dipirrometeno correspondiente. Finalmente, bajo condiciones básicas (Et₃N) se lleva a cabo la coordinación con el átomo de boro utilizando BF₃·EtO (trifluoruro de boro-eterato). Esta metodología también hace uso de aldehídos alifáticos aun cuando la estabilidad del dipirrometano intermediario suele ser muy baja.³⁴



Esquema 1. Síntesis de derivados de BODIPY *meso*-sustituidos.

3.4. Aplicaciones de BODIPYs

Las propiedades electrónicas y ópticas que muestran los derivados de BODIPY, las cuales a su vez pueden ser modificadas a través de la funcionalización del núcleo de BODIPY, ha permitido que estos colorantes orgánicos hayan sido utilizados para una gran variedad de aplicaciones, entre las que podemos destacar: tintes fluorescentes para marcaje celular,^{2,35} sensibilizadores para celdas solares orgánicas,^{5,36-37} láseres,¹⁹ materiales con propiedades ópticas no lineales,³⁸ fotocatalisis,³⁹⁻⁴⁰ así como para generación de oxígeno singulete y terapia fotodinámica.^{4,41}

3.4.1. Casetes de transferencia de energía

Los casetes de transferencia de energía son sistemas con arquitecturas donador(D)-aceptor(A) entre dos cromóforos, los cuales se han desarrollado con el objetivo de solucionar los desplazamientos de Stokes bajos de cromóforos utilizados como sensores y bioimagen para diagnóstico.

Actualmente, hay dos tipos de mecanismos por los cuales se puede obtener la transferencia de energía. El primero es a través de la transferencia de energía por resonancia (RET por sus siglas en inglés), en el caso que ambos cromóforos sean fluorescentes este proceso se denomina como transferencia de energía por resonancia de Förster (FRET, por sus siglas en inglés); el segundo mecanismo consiste en una transferencia de energía fotoinducida (PET, por sus siglas en inglés).⁴² Se ha estudiado una variedad de BODIPYs para describir los procesos de transferencia de energía mediante este mecanismo,⁴³ particularmente de BODIPYs unidos a pireno (figura 8); encontrando que el derivado **BPY-1** contaba con una eficiencia de transferencia de energía del 98 %, mientras que para el compuesto **BPY-7** era de un 99%. Lo anterior demuestra que este tipo de sistemas tienen esa característica, muestran una excelente eficiencia, y por lo tanto, pueden ser utilizados para las diferentes aplicaciones como switches moleculares⁴⁴, sensores⁴⁵, mapeo de células⁴⁶, y demás aplicaciones biológicas.

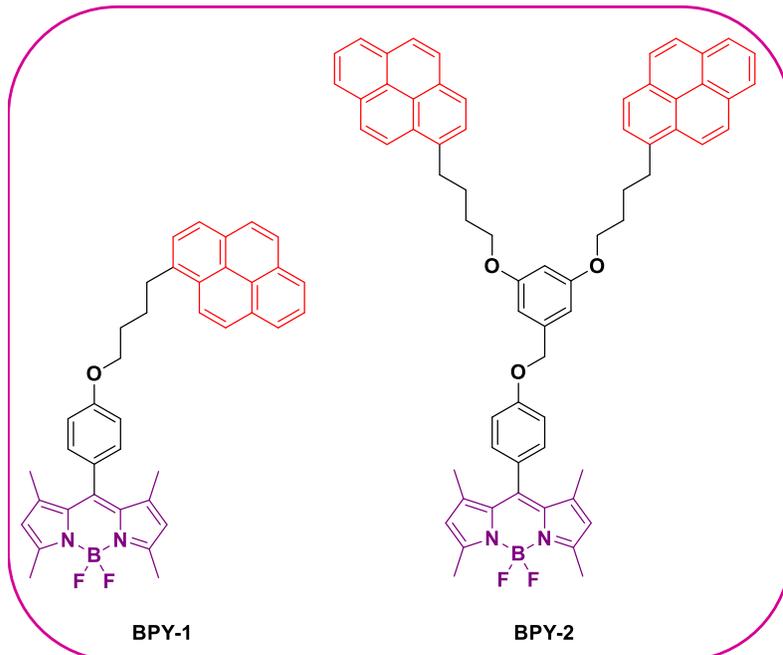


Figura 8. Ejemplos de Bodipys capaces de transferir energía.

3.4.2. Sensores químicos

El desarrollo de sensores químicos fluorescentes eficientes es de gran interés para diversas áreas de la química analítica, biomédicas, clínicas y ambientales.⁴⁷ En todas estas áreas, la característica clave radica en el reconocimiento de un analito de forma predeterminada en algún sitio del sensor, de manera que se produzca un cambio marcado en la fluorescencia de este (aumento o disminución), siendo la mejor estrategia la aparición de la fluorescencia en presencia del analito.

En muchos casos, es posible obtener una gran sensibilidad cuando el evento de reconocimiento perturba algún estado excitado de transferencia de carga, o bien cuando se interrumpe la transferencia intramolecular de electrones,⁴⁸ procesos que fácilmente se pueden inducir en derivados de BODIPY;⁴⁹ derivado de lo anterior en la literatura se encuentran innumerables ejemplos de sensores moleculares fluorescentes basados en BODIPYs, ya sea para viscosidad, polarizabilidad, acidez/basicidad local, pH y temperatura.

Particularmente, se han desarrollado una amplia gama de derivados de BODIPY como indicadores de pH y como sensores químicos de protones presentes en medios orgánicos. Su modo de operación se puede explicar utilizando como ejemplo el BODIPY sustituido con *N,N*-dimetilanilina en posición *meso* (figura 9a), donde la disposición del grupo electrodonador fuerte con respecto al núcleo de BODIPY asegura una eficiente transferencia de carga intramolecular del nitrógeno hacia este. El estado singulete del núcleo de BODIPY se produce al iluminarse con luz visible, lo que produce un apagamiento de la fluorescencia al existir una recombinación de carga. En cambio, al darse la protonación del átomo de nitrógeno a valores bajos de pH (o mediante la adición de ácido al medio orgánico), se reduce la transferencia de electrones inducida por la luz, lo cual da como resultado la restauración de la fluorescencia.⁵⁰

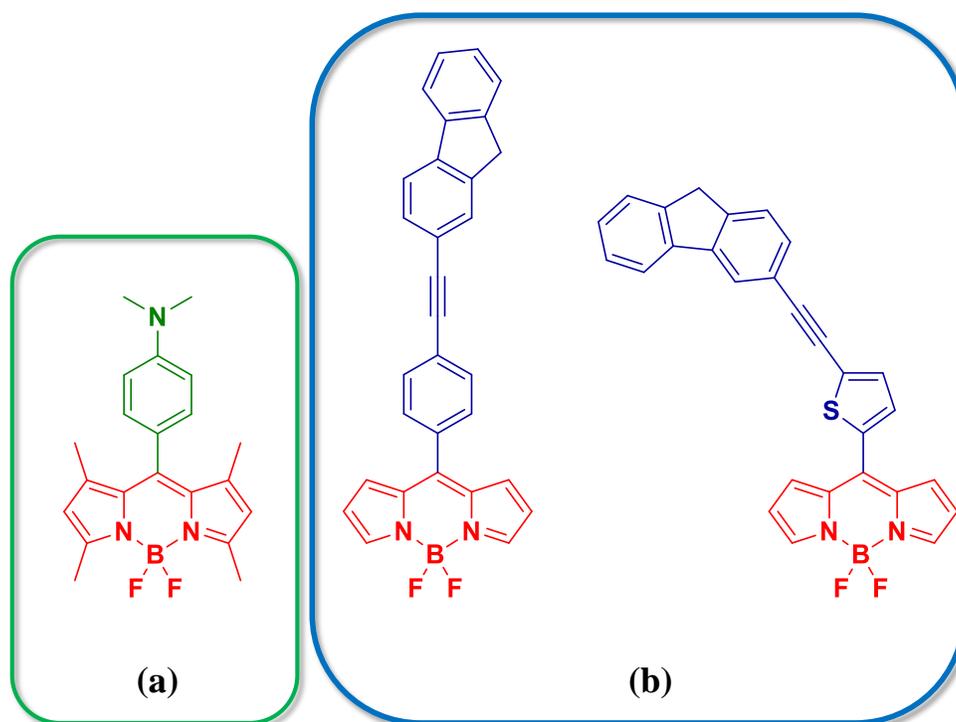


Figura 9. Ejemplos de BODIPYs que funcionan como sensores químicos para: (a) pH, y (b) microviscosidad.

Dentro de la amplia gama de colorantes orgánicos diseñados para determinar la viscosidad a través de fluorescencia, los malononitrilos de *p*-amino-bencilideno son la familia más conocida utilizada para estos fines, debido a que suelen funcionar como rotor molecular (permitiendo que la molécula o una parte de la molécula presenten un libre giro) además de presentar procesos de carga intramolecular en el estado excitado.⁵¹⁻⁵³

En este sentido, los sistemas fluoreno-BODIPY (Donador-sistema π -Aceptor) han surgido como una alternativa prometedora e interesante gracias a sus propiedades fotofísicas modulables (figura 9b), pero sobre todo, a que sus bandas estrechas de emisión permiten una respuesta λ -ratiométrica con una buena separación (lo que hace posible la diferenciación completa de estas), permitiendo desarrollar sondas fluorescentes con respuesta ratiométrica a la microviscosidad el medio.¹⁰

3.4.3. BODIPYs con propiedades ópticas no lineales (ONL)

La construcción de sistemas *push-pull* basados en BODIPYs ha llevado a la obtención de nuevas propiedades fotofísicas de estos colorantes orgánicos, entre las que podemos destacar: fotocromismo, transporte de carga eficiente, y recombinación de estados electrónicos π -conjugados. En este sentido, existen diversos reportes en los campos de imagen celular y telecomunicaciones que hacen uso de la excitación de dos fotones en BODIPYs, pero el estudio de sistemas *push-pull* de BODIPYs sigue estando limitando en estas áreas.⁵⁴⁻⁵⁵

La respuesta ONL es una de las propiedades más intensamente investigadas en cromóforos con arquitecturas *push-pull*; típicamente muestran elevados momentos dipolares en el estado basal, en adición a que la susceptibilidad de segundo orden (hiperpolarizabilidad) juega un papel dominante en su respuesta ONL.⁵⁶⁻⁵⁸ La mayoría de los cromóforos orgánicos presentan la capacidad de producir procesos de absorción de dos fotones, o bien, para duplicar la frecuencia de la radiación incidente, propiedades que han sido explotadas ampliamente en técnicas de microscopía avanzada.⁵⁹⁻⁶⁰ De la misma manera, han encontrado aplicabilidad como nuevos materiales en el campo de las

telecomunicación debido a la capacidad que presentan de reorientarse bajo campos eléctricos externos, lo que permite la modulación o conmutación de señales ópticas.⁶² Por lo anterior, se ha producido una investigación exhaustiva, tanto teórica como experimental, para comprender las propiedades de los cromóforos *push-pull* con el objetivo de obtener moléculas con hiperpolarizabilidades elevadas necesarias para diversas aplicaciones ONL.⁶²⁻⁶⁶

En general, los materiales orgánicos con ONL, y en particular los BODIPYs, ofrecen la posibilidad de ajustar las bandas anchas de absorción de alta fuerza del oscilador con secciones transversales de excitación de dos-fotones potencialmente grandes (σ_2).⁶⁷⁻⁷⁰ La principal estrategia para la obtención de BODIPYs con arquitecturas *push-pull* se basa en la introducción de grupos electrodonadores y electroaceptores fuertes unidos al núcleo de BODIPY a través de diferentes sistemas π -conjugados (alquinos, alquenos, etc.) (figura 10).

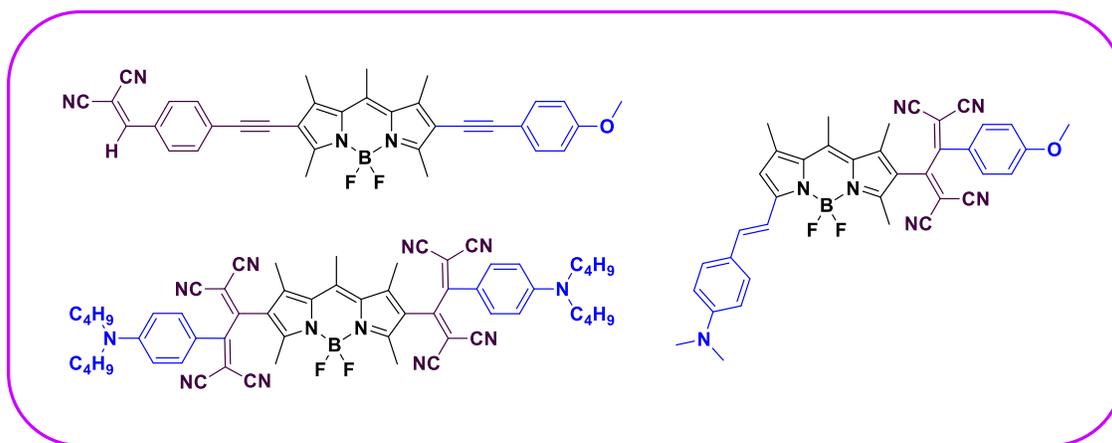


Figura 10. Ejemplos estructuras *push-pull* con propiedades ONL basadas en derivados de BODIPY.

3.4.4. BODIPYs para terapia fotodinámica

Los derivados de BODIPY tienden a ser altamente fluorescentes, con la posibilidad de atenuar sus emisiones al agregar sustituyentes con potenciales de oxidación apropiados sobre diferentes posiciones de su estructura básica; al contar con sustituyentes que sean capaces de transferir electrones a BODIPYs fotoexcitados, es posible apagar su fluorescencia mediante la generación de estados tripletes con vidas medias relativamente largas. Por otro lado, el oxígeno singlete se suele formar cuando estados tripletes interactúan con $^3\text{O}_2$; en tejidos, esto causa un daño celular irreparable en las regiones que son iluminadas, siendo esta la base de la terapia fotodinámica (TFD).⁴

En la actualidad, los agentes TFD comercialmente disponibles para uso clínico (muchos de ellos derivados de porfirinas) no están basados en derivados de BODIPY, razón por la cual se ha desarrollado una amplia investigación para explorar el uso de BODIPYs como agentes de terapia fotodinámica debido a que presentan características ideales para este propósito (baja toxicidad en ausencia de iluminación, buena captación celular, altos coeficientes de extinción molar, y bajos rendimientos cuánticos de fotoblanqueamiento). La mayoría de los BODIPYs se pueden excitar de manera eficiente a estados singuletes de alta energía, emitiendo fluorescencia a partir de estos sin entrecruzamiento con estados tripletes; debido a que el daño celular en TFD ocurre predominantemente a través de estados tripletes excitados, es necesario modificar la estructura del BODIPY para favorecer el cruce intersistemas.⁷¹⁻⁷²

El acoplamiento de espín con átomos pesados es la modificación más común (efecto del átomo pesado), siendo la más frecuente la inclusión de halógenos sobre el núcleo de BODIPY (figura 11). La inclusión adecuada de los átomos pesados sobre el núcleo de BODIPY promueve el acoplamiento espín-orbita, lo cual a su vez favorece el cruce intersistemas sin una pérdida de energía de los estados excitados (los átomos pesados no se colocan en posición que afecten la planaridad del sistema, ya que eso disminuye la conjugación).⁷³

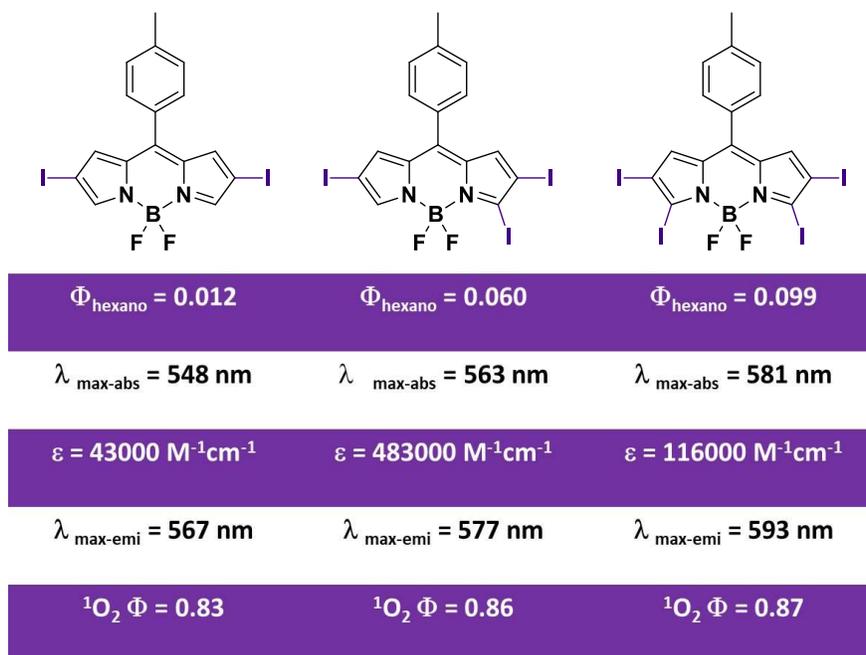


Figura 11. Derivados halogenados de BODIPYs para su uso en terapia fotodinámica.

3.4.5. BODIPYs con aplicaciones fotovoltaica orgánica

Actualmente existen diversas moléculas con aplicaciones en fotovoltaica orgánica (OPV = *Organic photovoltaics*), que incorporan en su estructura dipirrometenos (DPM) y azadipirrometenos (ADPM). Estructuralmente, tanto los DPM como los ADPM son análogos a medias porfirinas y porfirinas; aun cuando cuentan con propiedades fotofísicas similares, su accesibilidad sintética los hace mejores candidatos para ser utilizados en aplicaciones OPV.⁵ El uso de derivados de BODIPY evita la etapa de macrociclización (bajo rendimiento) y la difícil purificación de las porfirinas; además es más fácil modular sus propiedades fotofísicas mediante la inclusión de sustituyentes, lo cual a su vez ofrece una mayor versatilidad de modos de coordinación con iones metálicos (ligantes bidentados que aprovechan el centro metálico para el ajuste de sus niveles de energía).

Dentro del área de fotovoltaica orgánica existe un interés particular en colorantes con altos coeficientes de extinción molar (ϵ), alta foto-estabilidad y con absorciones en el infrarrojo cercano; en tal contexto, diversas metodologías sintéticas se han desarrollado

con el objetivo de producir derivados de BODIPY con absorciones y emisiones en el infrarrojo cercano. Existen cuatro estrategias principales para incrementar la absorción del núcleo de BODIPY (470 nm) hasta casi 1000 nm: (i) inclusión de anillos fusionados a los pirroles para la extensión del sistema π -conjugado, (ii) fusión de unidades aromáticas en *zigzag* sobre los bordes, (iii) generación de subsistemas *push-pull* en posiciones α , β , o *meso*, y (iv) reemplazo del carbono (C-8) por un átomo de nitrógeno para la obtención de aza-BODIPYs.⁷⁴⁻⁷⁹

Una de las aplicaciones más importantes de la fotovoltaica orgánica son las celdas solares, particularmente, las celdas solares sensibilizadas por colorantes (CSSC) son un tipo de dispositivo donde es posible absorber la radiación electromagnética (luz solar) haciendo uso de un colorante orgánico absorbido sobre un material semiconductor. En estas celdas, la absorción de luz (por el colorante) y el proceso de transporte de cargas se dan por separado (material semiconductor nanocristalino TiO₂ o ZnO), imitando de cierta manera el proceso de fotosíntesis. Entre los fotosensibilizadores más novedosos para estas aplicaciones se encuentran los derivados de BODIPY sustituidos con tetrametilo, los cuales muestran una banda de absorción aguda alrededor de 500 nm (ancho medio máximo *ca.* 25 nm) y tiempos de vida media prolongados (alrededor de 5 ns).⁸⁰ Debido a estas características, estudios recientes se han centrado en el desarrollo de BODIPYs con fragmentos electrodonadores y electroaceptores (figura 12) para mejorar la capacidad de captación de luz en CSSCs,⁸¹⁻⁸⁶ siendo posible obtener porcentajes de eficiencia de conversión (PCE) de entre 0.03 y 6.20 %.⁸⁷

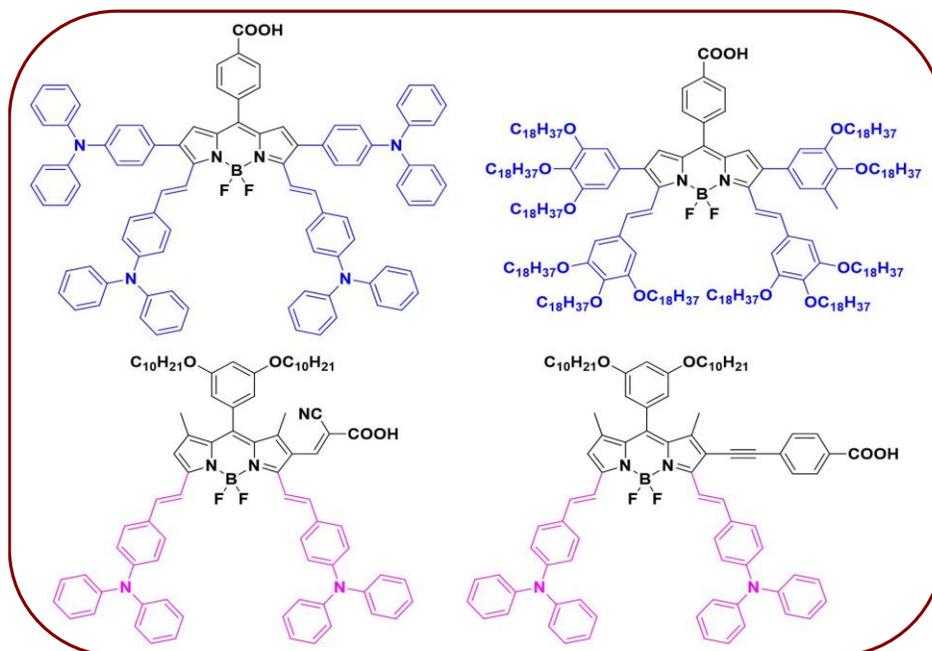


Figura 12. Ejemplos de fotosensibilizadores para CSSCs basados en derivados de BODIPY.

3.5. Películas delgadas

El ensamble de moléculas en estado sólido es uno de los temas de mayor importancia en el desarrollo de las nanociencias; diversas estrategias racionales para el control del ensamble se han desarrollado con el objetivo de construir estructuras complejas con propiedades colectivas; así como para modular la organización de bloques de construcción, a escala nanométrica, para la fabricación de dispositivos. Particularmente, metodologías *bottom-up* (de abajo hacia arriba) resultan mejores candidatas debido a su simplicidad, versatilidad y a la compatibilidad con procesos de integración a gran escala. Durante las últimas décadas, se ha logrado un avance considerable tanto en la síntesis como en el diseño de materiales orgánicos, con un buen control sobre el tamaño, forma, cristalinidad y propiedades; es por ello, que diversas áreas científicas han utilizado estos materiales ya sea en forma de recubrimientos o en películas delgadas.

Una película delgada se define como un material homogéneo sólido contenido entre dos planos paralelos y extendido en dos direcciones finitas (x , y) pero restringido a lo largo de

una tercera dirección (z); estas se forman cuando se depositan átomos o moléculas sobre la superficie de un sustrato, dependiendo del espesor de la capa depositada es posible clasificar a las películas como: (i) ultradelgadas (menor a 10 nm), y (ii) delgadas (no mayor a 200 nm).⁸⁸ Una de las características más importantes que influye en las propiedades del material, es la estructura de la película; en particular, el control del tamaño de partícula, la morfología y la cristalinidad son de gran relevancia durante la caracterización y procesamiento en este tipo de fase de materia condensada.

3.5.1. Técnicas de formación de películas delgadas

La incorporación de materiales orgánicos en forma de películas delgadas tiene la intención de crear propiedades colectivas que están determinadas tanto por las propiedades de los bloques de construcción individuales como por las que derivan al encontrarse autoensamblados; o bien, al producir estructuras moleculares con patrones determinados de tal manera que faciliten el procesamiento posterior (fabricación de algún dispositivo). La acción de incorporar un material en forma de película delgada sobre un sustrato (o sobre algún otro material) se le conoce como deposición,⁸⁹ dependiendo del tipo de aplicación para la cual se usará la película delgada existen diferentes métodos de deposición, los cuales se pueden englobar en dos grandes familias:

- Métodos químicos: Depósito a través de reacciones químicas en fase gas (*CVD: Chemical Vapor Deposition*); ya sea del material a depositar en disolución, o bien, a partir de los precursores que constituirán la película.
- Métodos físicos: Depósito de películas a través de la evaporación térmica del material en condiciones de ultra-alto vacío (evaporación física); depósito por rocío (*sputtering*).

Entre las técnicas más comunes que utilizan métodos físicos podemos enlistar: depósito por centrifugación (*spin-coating*), evaporación física y formación de películas de Langmuir-Blodgett.

3.6. Películas delgadas tipo Langmuir-Blodgett

La técnica de Langmuir-Blodgett (LB) consiste en el ensamble supramolecular de materiales en forma de películas ultradelgadas en la interfase agua-aire,⁹⁰ a través de la deposición controlada de monocapas nanoestructuradas; por lo que se considera como la mejor metodología para la manipulación de materiales a nivel molecular. La formación de películas LB se basa en dos procedimientos:⁹¹⁻⁹²

- **Película de Langmuir:** Consiste en la formación de una monocapa organizada de moléculas generalmente anfífilas en la interfase agua-aire, por lo que el material debe ser soluble en disolventes que no sean miscibles en agua.
- **Películas Langmuir-Blodgett:** Consiste en la formación de una película delgada conformada por una o varias monocapas que han sido transferidas de manera uniforme y controlada hacia un sustrato sólido. La estructura de la película se controla por el tipo de depósito, la naturaleza de las moléculas, lo cual se refleja en el grosor de la película LB.

3.6.1. Formación de películas de Langmuir (L)

Las películas de Langmuir (L) son monocapas de moléculas, generalmente anfífilas, que se forman en la interfase agua-aire, debido a su estructura, estas tienden a orientar su parte polar hacia el agua, y la parte no polar hacia el aire. Para producir películas de Langmuir se requiere de una cuba de Langmuir (Figura 13), la cual generalmente está hecha de un material hidrofóbico como el teflón. Cuenta con un par de barreras móviles con las cuales es posible controlar el área disponible en la superficie del agua, y por ende la presión que se ejerce sobre la monocapa.

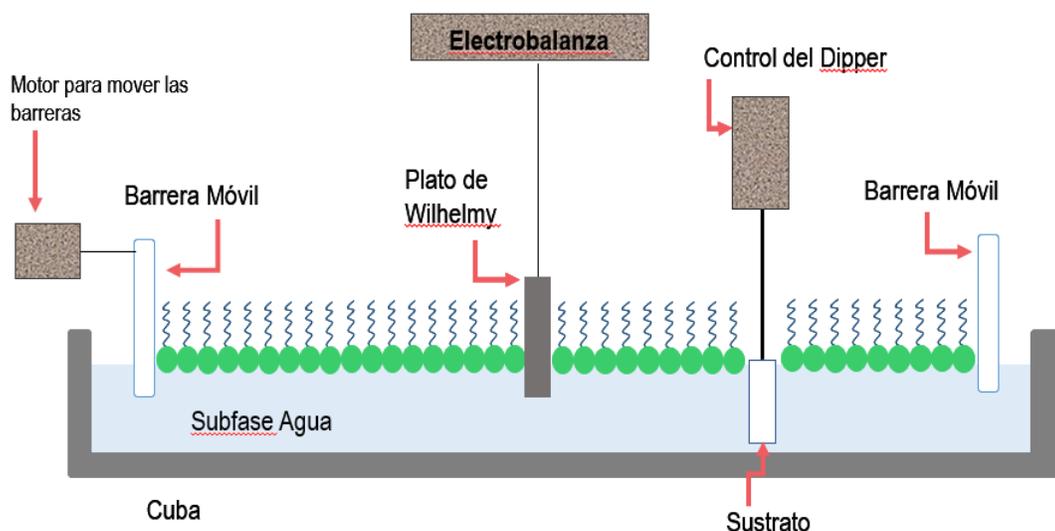


Figura 13. Esquema representativo de una cuba de Langmuir con sus componentes más importantes.

La preparación de la monocapa comienza al esparcir una disolución del material (disuelto generalmente en CHCl_3) sobre la superficie acuosa, de manera que las moléculas de este se distribuyan de forma uniforme sobre toda el área superficial. Al evaporarse el disolvente se obtendrá una monocapa de espesor molecular, lo cual se verá reflejado por un cambio en la presión superficial (Π) (la cual se monitorea con el plato de Wilhelmy).

Posteriormente, la monocapa se comprime, haciendo uso de las barreras móviles, para así orientar las moléculas en la interfase agua-aire, disminuyendo el área superficial e incrementando la densidad superficial de las moléculas del material. El proceso de compresión se realiza hasta obtener una monocapa homogénea en donde se espera que las moléculas se encuentren ordenadas en la interfase agua-aire.⁹⁰

3.6.2. Caracterización de películas de Langmuir

Las películas de Langmuir se caracterizan mediante la determinación de isothermas de presión superficial (Π) en función del área molecular (A), así como por su histéresis.

Isoterma: es una representación gráfica del cambio de presión superficial (Π) en función del área disponible (A) para cada molécula en la superficie del agua, a temperatura constante cuando la monocapa está siendo comprimida (Figura 14). Este gráfico es de gran utilidad para describir las características de la película de Langmuir, como: estabilidad de la monocapa en la interfase, transiciones de fase presentes en dos dimensiones, área que ocupan las moléculas (la cual se puede modificar en función de la velocidad y presión aplicada con las barreras móviles).

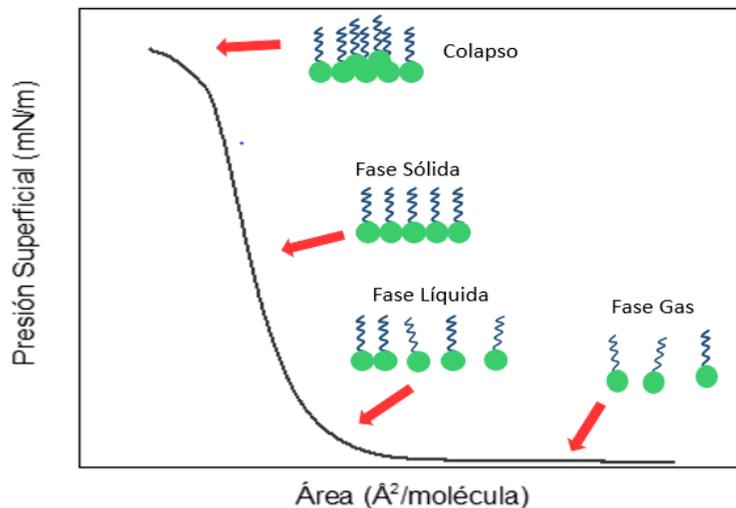


Figura 14. Representación esquemática de una isoterma de presión superficial en función del área molecular.

A través del análisis de la isoterma es posible determinar el valor de área límite (área ocupada por la molécula en condiciones de máximo empaquetamiento), así como el valor

máximo de presión superficial en la cual la monocapa es estable (conocida como presión de colapso). De la misma manera, a través del gráfico es posible determinar las presiones superficiales en las cuales se encuentran los diferentes tipos de transiciones de fase:

- **Fase gas bidimensional:** A bajas presiones las moléculas se encuentran diluidas en el seno de la monocapa, por lo cual las interacciones entre ellas son débiles.
- **Fase líquida expandida:** Al incrementar la presión superficial se puede llegar a una fase fluida altamente compresible, donde las moléculas del material comienzan a experimentar interacciones atractivas lo suficientemente fuertes como para ser consideradas como un líquido.
- **Fase sólida o condensada:** La compresión continua de la monocapa permite que las moléculas se puedan orientar verticalmente a la interfase agua-aire, o bien, a que estas interactúen de tal manera que se ensamblen entre sí hasta producir un empaquetamiento compacto.
- **Colapso:** La presión superficial es tan alta que las moléculas comienzan a superponerse unas sobre otras, produciendo el colapso de la monocapa.

Histéresis: Consiste en ciclos sucesivos de compresión-expansión de la monocapa de Langmuir formada en la interfase agua-aire. El proceso consiste en comprimir la monocapa a una determinada presión superficial, la cual se determina a través de la isoterma correspondiente, para luego expandirla hasta el estado inicial por un cierto número de veces. El gráfico que resulta de este proceso se conoce como *histéresis* (figura 15).

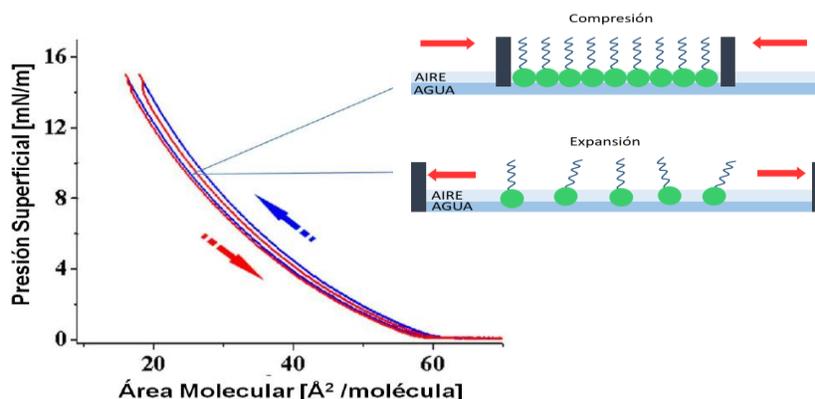


Figura 15. Representación esquemática de un gráfico de histéresis: compresión (azul)-expansión (rojo).

3.6.3. Componentes de una película de Langmuir-Blodgett (LB)

Sustrato: Este se determina dependiendo del tipo de arreglo deseado, así como en función de la técnica de caracterización a emplear; generalmente se clasifican en hidrofílicos (vidrio, cuarzo, silicio) e hidrofóbicos (como la mica).

Depósito: Consiste en recubrir un sustrato con el material deseado, esto debido al movimiento vertical del sustrato en la monocapa. El depósito de la monocapa suele estar asociado a un cambio de fase del material, de líquido cristalino bidimensional (en el agua) a una forma sólida organizada y estructurada en el sustrato. Una de las variables más importantes que afectan la transferencia de la monocapa de Langmuir al sustrato es la velocidad de depósito, ya que de esto depende tanto el secado como el ensamble del material en películas Langmuir-Blodgett.

Existen tres tipos diferentes de depósito para la formación de películas de Langmuir-Blodgett: Y, X, o Z (figura 16).

- *Depósito tipo Y:* La transferencia de la monocapa se realiza durante la inmersión y ascenso del sustrato. Con este tipo de depósito es posible utilizar ambos tipos de sustratos (hidrofílico e hidrofóbico). El depósito de las monocapas se realiza de forma individual y con el grosor de una molécula, controlando así el espesor y la organización de la película resultante.
- *Depósito tipo X:* Este tipo de depósito utiliza sustratos hidrofóbicos, los cuales presentan una mayor afinidad hacia grupos no polares de las moléculas anfifílicas presentes en el material. Este sucede al sumergir dicho sustrato en la subfase, es decir se realiza la transferencia durante el descenso.
- *Depósito tipo Z:* Para este tipo de depósito se emplean sustratos hidrofílicos, los cuales ahora presentan una mayor afinidad hacia la parte polar de las moléculas anfifílicas; el depósito se lleva a cabo cuando se extrae el sustrato de la subfase (durante el ascenso).

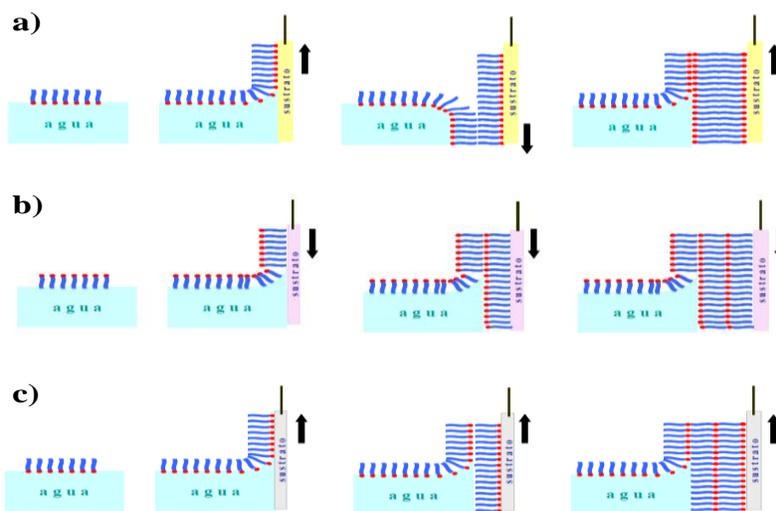


Figura 16. Representación de los tipos de depósitos para formar películas LB, a) Y, b) X, y c) Z.

4. Objetivo del proyecto

Desarrollo de BODIPYs *meso*-sustituidos para su exploración como bloques de construcción de películas delgadas tipo Langmuir-Blodgett.

4.1. Objetivos particulares

- Síntesis y caracterización de BODIPYs *meso*-sustituidos para su exploración como bloques de construcción de películas delgadas Langmuir-Blodgett.
- Caracterización de las propiedades fotofísicas de los BODIPYs en disolución a través de espectroscopía UV-Visible y de fluorescencia.
- Incorporación de BODIPYs *meso*-sustituidos en películas tipo Langmuir-Blodgett y caracterización de sus propiedades fotofísicas.
- Estudio de la morfología de las películas Langmuir-Blodgett a través de microscopía electrónica (AFM, SEM).

5. Desarrollo experimental

5.1. Instrumentación

Los experimentos de RMN en disolución se realizaron en un espectrómetro JEOL Eclipse 400, los desplazamientos químicos se encuentran reportados en ppm con respecto a TMS usando la señal residual del disolvente, en el caso de CDCl_3 se fijó en $\delta = 7.26$ ppm para ^1H , y $\delta = 77.160$ ppm para ^{13}C . Las constantes de acoplamiento (J) se encuentran reportadas en Hz, la multiplicidad de las señales se ejemplificó de la siguiente manera: simple (s), doble (d), triple (t), cuádruple (q), doble-doble (dd), múltiple (m). Los espectros de RMN- ^{11}B se referenciaron con respecto a una disolución de $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ en CDCl_3 (fijo a $\delta = 0$ ppm), mientras que los de RMN- ^{19}F fueron referenciados con respecto a CFCl_3 (fijo a $\delta = 0$ ppm).

Los estudios de UV-Visible se realizaron en un espectrofotómetro UV/VIS Lambda 35 Perkin Elmer. Los estudios de emisión por fluorescencia se llevaron a cabo en un espectrofotómetro de fluorescencia LS55 de Perkin Elmer.

Las micrografías SEM se adquirieron en un microscopio JEOL SEM 5600 LV a 15 kV utilizando diferentes magnificaciones. Las imágenes por microscopía de fuerza atómica se adquirieron en un equipo JEOL JSPM4120 en modo pulsado.

5.2. Materiales y métodos

Los disolventes orgánicos utilizados para las diferentes metodologías de síntesis y procesos de purificación fueron grado reactivo, mientras los disolventes grado HPLC o espectrofotométrico se utilizaron para los estudios en disolución por UV/Vis y fluorescencia. El seguimiento de las reacciones se realizó mediante cromatografía en capa fina utilizando placas de gel de sílice sobre aluminio (ALUGRAM SIL G/UV254), las cuales se revelaron por la exposición de una lámpara UV254. La purificación por cromatografía en columna se realizó utilizando sílica gel (230-400 tamaño de malla) como fase estacionaria.

5.2.1. Metodologías experimentales para la obtención de los intermediarios I, Ia, II y IIa.

meso-(4-bromofenil)dipirrometano (Ia).

A una disolución de *p*-bromobenzaldehído (2.0 g, 11 mmol) en pirrol (7.5 mL, 108 mmol) se adicionó ácido trifluoroacético (1.1 mL, 1.6 mmol) bajo atmósfera de nitrógeno, la mezcla de reacción se agitó a temperatura ambiente durante 30 minutos. Posteriormente, la reacción se detuvo al adicionar una disolución saturada de NaHCO₃ (20 mL) y CH₂Cl₂ (150 mL). La fase orgánica se lavó con agua (50 mL) y se evaporó a sequedad. El producto crudo se purificó mediante cromatografía en columna utilizando gel de sílice como fase estacionaria, y una mezcla hexano/acetato de etilo/Et₃N (9:1:0.5) como fase móvil. El dipirrometano Ia se obtuvo como un sólido café (2.8 g, 85 %). ¹H-RMN [400 MHz, CDCl₃] (δ, ppm): 7.91 (s, 2H, H-5), 7.43 (dd, *J* = 8.5, 1.9 Hz, 2H, H-9), 7.08 (dd, *J* = 8.5, 1.9 Hz, 2H, H-8), 6.70 (ddd, *J* = 4.2, 2.7, 1.6 Hz, 2H, H-1), 6.16 (dd, *J* = 6.0, 2.7 Hz, 2H, H-2), 5.90-5.80 (m, 2H, H-3), 5.43 (s, 1H, H-6). ¹³C-RMN [100 MHz, CDCl₃] (δ, ppm): 141.3 (C-7), 132.0 (C-4), 131.8 (C-9), 130.3 (C-8), 121.0 (C-10), 117.6 (C-1), 108.7 (C-2), 197.6 (C-3), 43.6 (C-6).

meso-(5-bromotiofen-2-il)dipirrometano (IIa).

5-bromo-2-tiofenocarboxaldehído (2.0, 10.5 mmol), pirrol (4.4 mL, 63.5 mmol), ácido trifluoroacético (1.1 mL, 1.6 mmol). El dipirrometano IIa se obtuvo como un sólido blanco (2.8 g, 83 %). ¹H-RMN [400 MHz, CDCl₃] (δ, ppm): 7.80 (s, 2H, H-5), 6.89 (d, *J* = 3.6 Hz, 1H, H-9), 6.72 (ddd, *J* = 4.4, 2.8, 1.6 Hz, 2H, H-1), 6.64 (dd, *J* = 3.6, 0.8 Hz, 1H, H-8), 6.16 (dd, *J* = 6.0, 2.8 Hz, 2H, H-2), 6.06 (ddd, *J* = 3.6, 1.6, 0.8 Hz, 2H, H-3), 5.65 (s, 1H, H-6). ¹³C-RMN [100 MHz, CDCl₃] (δ, ppm): 147.4 (C-7), 131.1 (C-4), 129.4 (C-9), 125.8 (C-8), 117.7 (C-1), 111.1 (C-10), 108.6 (C-2), 107.3 (C-3), 39.4 (C-6).

meso-(4-bromofenil)-4,4-difluoro-4-bora-3a,4a-diaza-s-indaceno (I).

A una disolución del dipirrometano **Ia** (1.5 g, 5.0 mmol) y DDQ (1.2 g, 5.0 mmol) en CH₂Cl₂ anhidro (50 mL) en atmósfera de nitrógeno se adicionó BF₃·Et₂O (33.0 mL, 267.0 mmol) bajo agitación magnética. Después de diez minutos se adicionó Et₃N (33.0 mL, 230.9 mmol). La mezcla de reacción se llevó a temperatura de reflujo durante 30 minutos. Posteriormente, la mezcla de reacción se diluyó con CH₂Cl₂ (50 mL) y se lavó con agua (50 mL). El extracto orgánico final se secó sobre Na₂SO₄ anhidro y se evaporó a sequedad. El producto crudo se purificó mediante cromatografía en columna utilizando gel de sílice como fase estacionaria y mezclas hexano/acetato de etilo (9:1) como fase móvil. El BODIPY I se obtuvo como un sólido verde metálico (1.0 g, 65 %). ¹H-RMN [400 MHz, CDCl₃] (δ, ppm): 7.95 (br, 2H, H-3), 7.68 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H, H-9), 7.44 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H, H-8), 6.90 (d, *J* = 4.0 Hz, 2H, H-1), 6.56 (d, *J* = 3.9 Hz, 2H, H-2). ¹³C-RMN [100 MHz, CDCl₃] (δ, ppm): 145.9 (C-7), 144.7 (C-3), 134.8 (C-6), 132.7 (C-5), 132.0 (C-8), 132.0 (C-9), 131.4 (C-1), 125.7 (C-10), 119.0 (C-2). ¹¹B-RMN [128.3 MHz, CDCl₃] (δ, ppm): -0.35 (t, *J* = 28.5 Hz). ¹⁹F-RMN [282.4 MHz, CDCl₃] (δ, ppm): -144.93 (dd, *J* = 57.0, 28.5 Hz).

meso-(5-bromotiofen-2-il)-4,4-difluoro-4-bora-3a,4a-diaza-s-indaceno (II).

Dipirrometano **Ila** (0.7 g, 2.2 mmol), DDQ (0.5 g, 2.2 mmol), BF₃·Et₂O (12.0 mL, 98.0 mmol), Et₃N (12.0 mL, 79.0 mmol) y CH₂Cl₂ (80 mL). El BODIPY II se obtuvo como un sólido verde metálico (0.65 g, 78 %). ¹H-RMN [400 MHz, CDCl₃] (δ, ppm): 7.93 (br, 2H, H-3), 7.32 (d, *J* = 4.2 Hz, 1H, H-9), 7.25 (d, *J* = 4.2 Hz, 1H, H-8), 7.24 (d, *J* = 4.0 Hz, 2H, H-1), 6.58 (d, *J* = 2.9 Hz, 2H, H-2). ¹³C-RMN [100 MHz, CDCl₃] (δ, ppm): 144.5 (C-3), 138.1 (C-7), 136.0 (C-5), 134.2 (C-6), 133.2 (C-9), 131.4 (C-8), 131.3 (C-1), 119.3 (C-10), 118.9 (C-2). ¹¹B-RMN [128.3 MHz, CDCl₃] (δ, ppm): -0.28 (t, *J* = 28.7 Hz). ¹⁹F-RMN [282.4 MHz, CDCl₃] (δ, ppm): -145.99 (dd, *J* = 57.4, 28.6 Hz).

5.2.2. Metodología general para la obtención de BODIPYs *meso*-sustuidos 1 y 2

A una disolución del BODIPY bromado (1.85 mmol) correspondiente, Pd(PPh₃)₂Cl₂ (0.09 mmol), y CuI (0.09 mmol) en THF anhidro (50 mL) previamente desgasificada y bajo atmósfera de Ar, se adicionó por goteo *i*Pr₂NH (0.8 mL) y una disolución de 4-etinilbenzaldehído (1.85 mmol) en THF anhidro (10 mL). La mezcla de reacción se llevó a temperatura de reflujo por 6 h. Posterior a este tiempo, la reacción se detuvo al enfriar a temperatura ambiente y al adicionar una solución saturada de NH₄Cl; la mezcla de reacción se extrajo con CHCl₃ (3 x 50 mL). La fase orgánica resultante se secó con Na₂SO₄ anhidro y se evaporó a sequedad. La purificación del producto crudo se realizó mediante cromatografía en columna utilizando sílica gel como fase estacionaria, y una mezcla hexano:acetona (90:10) como fase móvil.

BODIPY 1: Sólido rojo cristalino. ¹H-RMN [400 MHz, CDCl₃] (δ, ppm): 10.04 (s, 1H), 7.94 (s, 2H), 7.90 (d, *J* = 8.3 Hz, 2H), 7.70 (d, *J* = 8.3 Hz, 2H), 7.49 (d, *J* = 3.9 Hz, 2H), 7.46 (d, *J* = 3.9 Hz, 2H), 7.29 (d, *J* = 4.4 Hz, 2H), 6.60 (d, *J* = 4.4 Hz, 2H). ¹³C-RMN [100 MHz, CDCl₃] (δ, ppm): 191.4, 144.5, 138.1, 136.5, 136.1, 135.1, 134.3, 133.5, 133.0, 132.2, 131.4, 129.8, 128.6, 128.3, 118.9, 100.0, 96.1, 85.3. ¹¹B-RMN [128.3 MHz, CDCl₃] (δ, ppm): -0.33 (t, *J* = 28.3 Hz). ¹⁹F-RMN [282 MHz, CDCl₃] (δ, ppm): -145.0 (q, *J* = 28.3 Hz).

BODIPY 2: Sólido verde metálico cristalino. ¹H-RMN [400 MHz, CDCl₃] (δ, ppm): 10.04 (s, 1H), 7.96 (s, 2H), 7.91 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H), 7.74 (dd, *J* = 8.2, 4.5 Hz, 2H), 7.59 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H), 6.94 (d, *J* = 4.4 Hz, 2H), 6.57 (d, *J* = 2.8 Hz, 2H). ¹³C-RMN [100 MHz, CDCl₃] (δ, ppm): 191.5, 146.3, 144.6, 135.9, 134.8, 134.2, 132.4, 131.9, 131.5, 130.7, 129.8, 129.0, 125.4, 119.0, 92.2, 91.2. ¹¹B-RMN [128.3 MHz, CDCl₃] (δ, ppm): -0.26 (t, *J* = 28.7 Hz). ¹⁹F-RMN [282 MHz, CDCl₃] (δ, ppm): -145.2 (q, *J* = 28.6 Hz).

5.2.3. Formación de películas de Langmuir

Para la formación de las películas de Langmuir se prepararon disoluciones de 1 mg/mL en CHCl_3 de los BODIPYs **1-2**; como subfase se ocupó agua ultra pura ASTM (Sistema Milli-Q, 18.2 M Ω y simplicidad 185, Millipore). La preparación de las monocapas se realizó en un equipo KSV 5000 (sistema alternativo LB multicapa); para ello, se esparcieron lentamente diferentes cantidades de las disoluciones de BODIPYS (entre 200 y 240 μL) sobre la superficie del agua; posteriormente se mantuvo el sistema sin perturbaciones durante 15 minutos para así asegurar la completa evaporación del cloroformo. Posteriormente, la monocapa se comprimió simétricamente (10 mm/min) para adquirir las isothermas superficie-presión a 22 °C de acuerdo con el método del Wilhelmy. Finalmente, la estabilidad de las monocapas se determinó mediante ciclos de compresión-descompresión (histéresis) por debajo de la presión de colapso.

5.2.4. Formación de películas de Langmuir-Blodgett

Las monocapas de Langmuir de los BODIPYs **1-2** se transfirieron a sustratos sólidos de vidrio (35 x 13 x 1 mm³) a través del método de elevación vertical (razón de transferencia de 1 ± 0.2) a 22 °C. Los sustratos de vidrio se trataron previamente con una solución sulfocrómica, agua ultrapura, etanol y cloroformo para remover todas las impurezas posibles. El depósito de las monocapas se realizó en modo Z ($n = 1$ a 10 capas) a presiones entre 0 – 70 mN/m con una velocidad de inmersión de 10 mm/min.

6. Resultados y discusión

6.1. Desarrollo de BODIPYs *meso*-sustituidos como bloques de construcción de películas tipo Langmuir-Blodgett.

En la actualidad, diversos materiales semiconductores orgánicos requieren ser incorporados en películas delgadas organizadas y nanoestructuradas, con el objetivo de poder asegurar y mantener sus propiedades electrónicas cuando actúen como componentes de dispositivos electrónicos, fotovoltaicos o como sensores.⁹³⁻⁹⁵ Para lo anterior, a través del análisis y entendimiento de la organización supramolecular de semiconductores orgánicos basados en moléculas pequeñas π -conjugadas es posible modular su diseño, y por lo tanto, su incorporación en películas delgadas.⁹⁶ En este sentido, el trasladar la información supramolecular de entidades discretas a películas delgadas con un alto orden molecular requiere el control de diversos parámetros, entre los que podemos destacar la estructura química, las propiedades fotofísicas de interés y la capacidad de auto-ensamble en estado sólido a través de interacciones no covalentes específicas. Particularmente, se ha demostrado que películas delgadas tipo Langmuir-Blodgett han mostrado un mejor desempeño en OLEDs en comparación con dispositivos contruidos mediante otras técnicas de deposición.⁹⁷⁻⁹⁹

De entre las diferentes familias de compuestos orgánicos que pueden fungir como bloques de construcción de materiales semiconductores, los BODIPYs representan una alternativa promisoría para su incorporación controlada en forma de películas delgadas LB. De manera general, las propiedades fotofísicas de estos colorantes orgánicos se pueden modificar fácilmente a través de la funcionalización química del núcleo de BODIPY, lo que a su vez permite modificar y controlar la información supramolecular de los mismos. De forma particular, la adición de sustituyentes en la posición *meso*, con el objetivo de incrementar la rigidez de estos compuestos, asegura la formación de agregados supramoleculares ordenados que suelen ser emisivos en estado sólido.¹⁰⁰

Debido a lo anterior, existe un gran interés en poder incorporar semiconductores orgánicos, que a su vez sean capaces de formar cristales moleculares, en películas delgadas. Al aprovechar la información supramolecular es posible desarrollar estructuras supramoleculares ordenadas a través del auto-ensamble capa a capa, manteniendo e incluso mejorando sus propiedades de interés de las entidades discretas, como en el caso de los derivados de BODIPYs.¹⁰¹⁻¹⁰⁵

En este contexto, recientemente en el grupo de investigación se reportó la síntesis de derivados de BODIPYs *meso*-sustituídos y su correspondiente estudio de auto-ensamble en cristales moleculares (figura 17); estos compuestos se diseñaron, de tal manera que incluyeran un grupo que permitiera el anclaje covalente a superficies, o bien, para actuar como antenas moleculares. A través de un estudio teórico-experimental minucioso, se encontró que el ensamble de estas moléculas en una red periódica se da a través de unidades de BODIPY π -apiladas, esta superposición de capas π -apiladas en 2D favorece la deslocalización intermolecular, lo cual fue un indicativo de su carácter semiconductor.¹⁰⁷

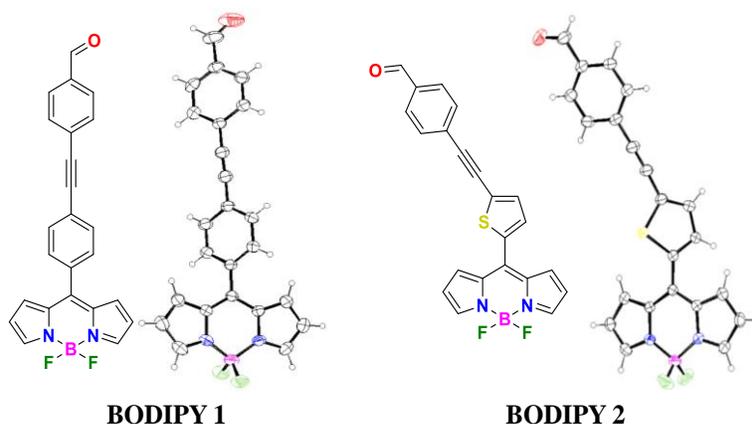
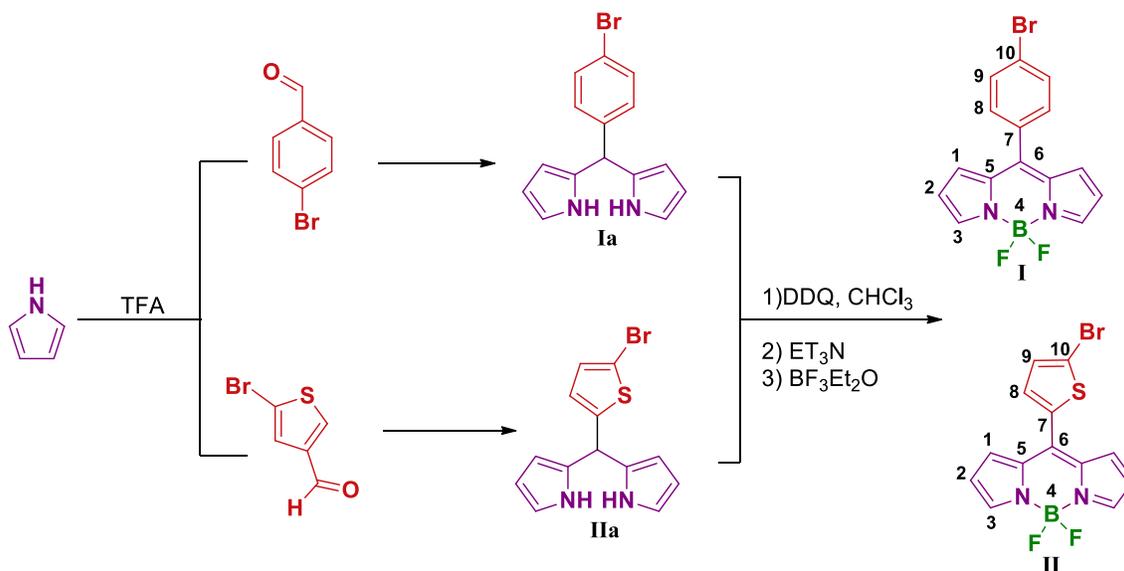


Figura 17. Estructuras químicas de BODIPYs *meso*-sustituídos **1-2**.

Tomando en cuenta lo mencionado con anterioridad, nos dedicamos a explorar a estos BODIPYs *meso*-sustituídos como bloques de construcción de películas delgadas tipo LB, a través del control del ensamblaje capa por capa mediante la explotación de la información supramolecular obtenida de los cristales moleculares.

6.1.1. Síntesis y caracterización de BODIPYS *meso*-sustituidos 1 y 2

En primera instancia se llevó a cabo la síntesis de los BODIPYS bromados I y II (Esquema 2); se partió de la reacción de pirrol con el aldehído correspondiente bajo catálisis ácida para formar los dipirrometanos Ia-IIa. Posteriormente, estos se trataron con DDQ, trietilamina y BF₃·Et₂O, para de esta manera obtener los BODIPYS bromados I y II. La obtención y pureza de los derivados I-II se confirmó mediante RMN en disolución.



Esquema 2. Síntesis de BODIPYS bromados I-II.

En el espectro de RMN-¹H del derivado I (Figura 18) se observaron las señales correspondientes al núcleo de BODIPY en $\delta = 6.55$, 6.90 y 7.95 ppm; mientras que las señales del sistema 1,4-disustituido se encontraron en $\delta = 7.44$ y 7.68 ppm.

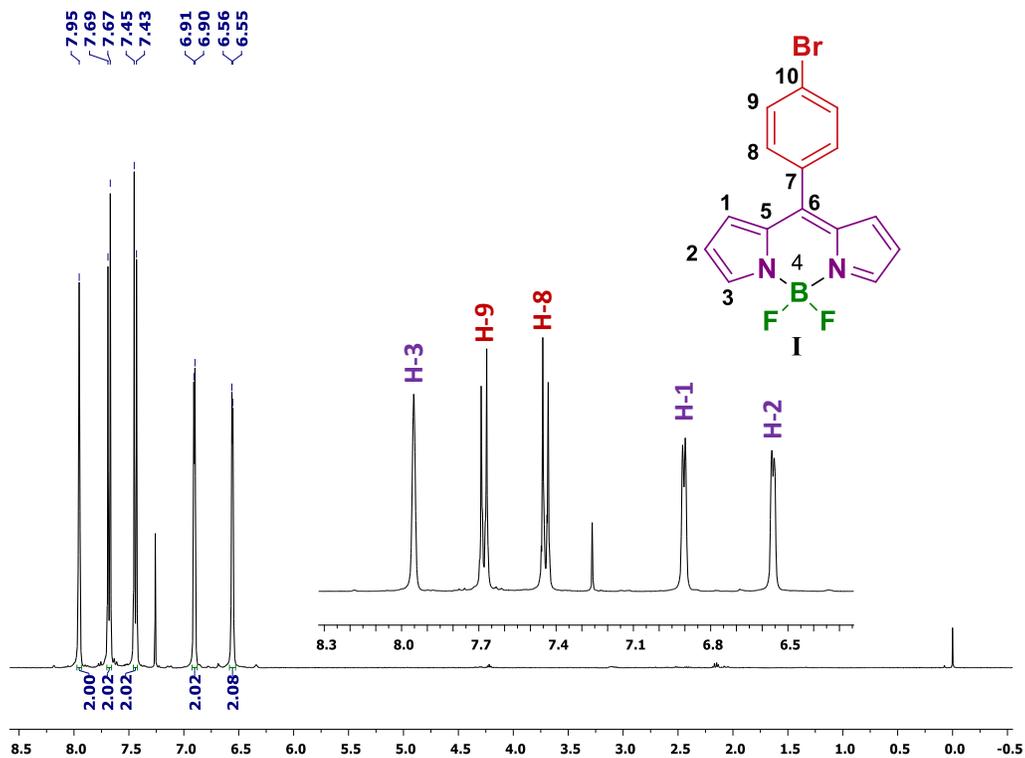


Figura 18. Espectro RMN ^1H 400 MHz en CDCl_3 de compuesto I.

Para el caso del BODIPY II, en el espectro de RMN- ^1H (Figura 19) se observaron las señales del anillo de tiofeno en $\delta = 7.24$ y 7.33 ppm, mientras que las señales en $\delta = 7.93$, 6.54 y 7.25 ppm son las características del núcleo de BODIPY.

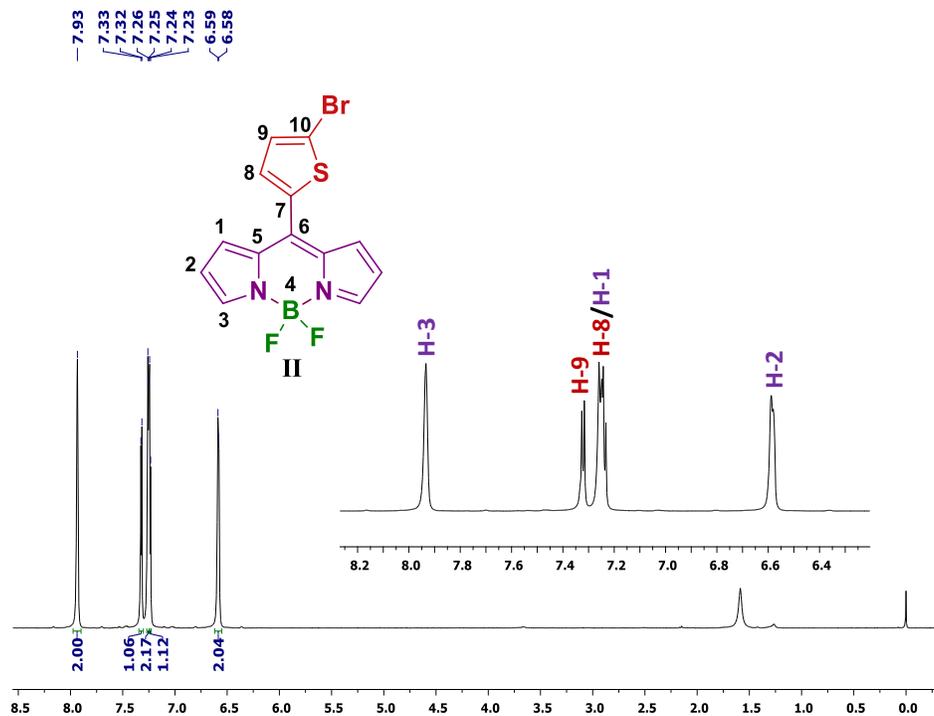


Figura 19. Espectro RMN ^1H 400 MHz en CDCl_3 de compuesto II.

En los experimentos de RMN- ^{19}F de los BODIPYs I y II se observó una señal cuádruple correspondiente al acoplamiento entre el átomo de boro y los dos átomos de flúor (ambos tienen una constante de acoplamiento $J = 28.2$ Hz) (Figura 20).

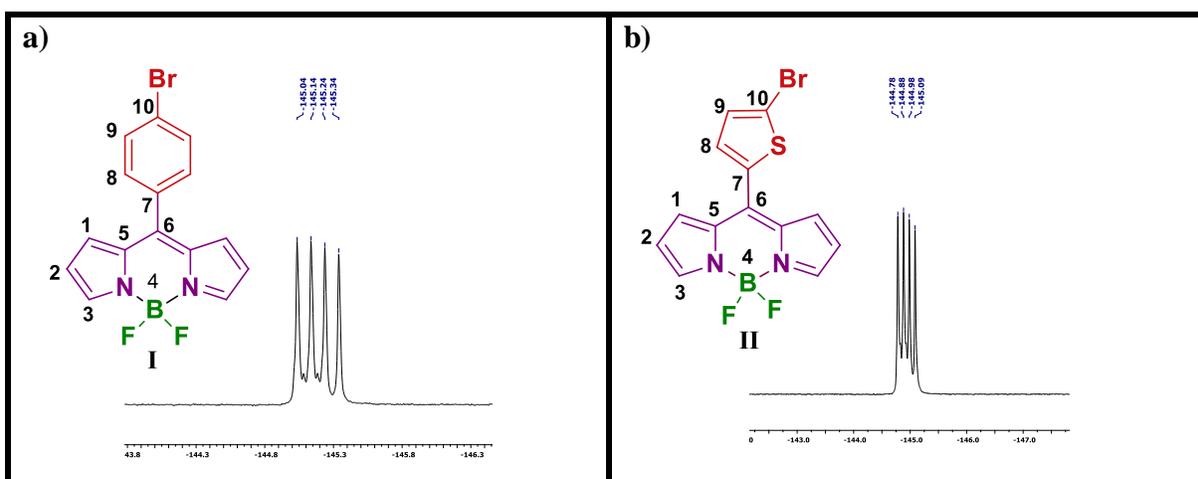
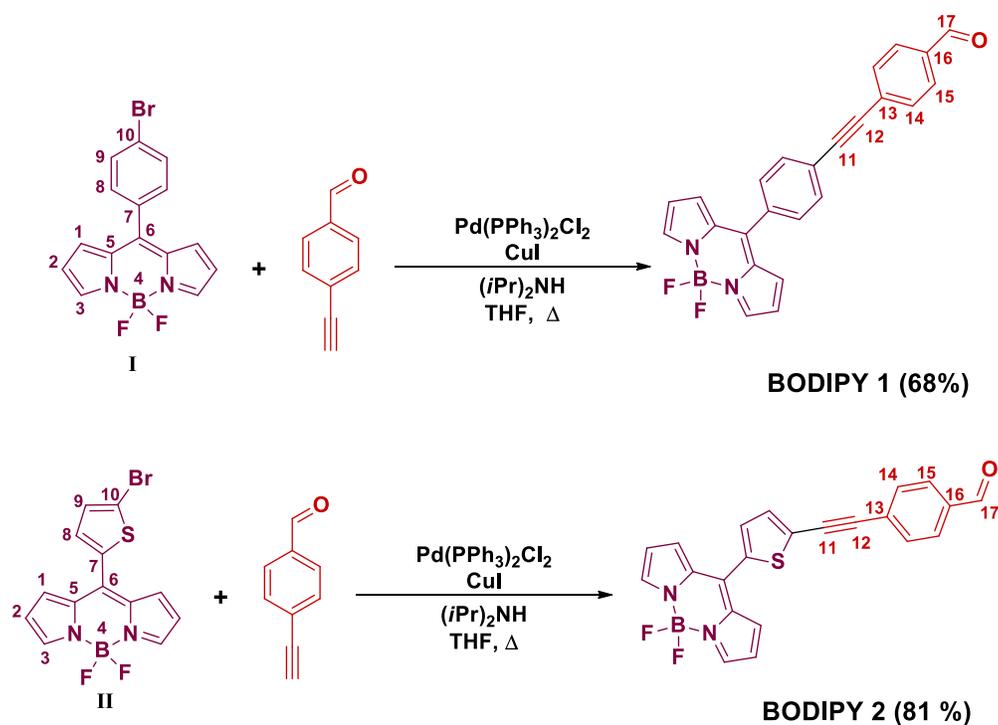


Figura 20. Espectros ^{19}F -RMN [282 MHz, CDCl_3] de BODIPYs a) I, y b) II.

Los BODIPYs **1-2** se sintetizaron a partir de la reacción de 4-etinilbenzaldehído con los correspondientes BODIPYs bromados, bajo condiciones de acoplamiento cruzado tipo Sonogashira (esquema 3). La obtención de **1-2** se confirmó mediante experimentos de RMN en disolución (^1H , ^{13}C , ^{11}B , y ^{19}F), los datos espectroscópicos adquiridos concordaron con los reportados previamente.¹⁰⁷



Esquema 3. Esquema general de reacción de acoplamiento cruzado tipo Sonogashira para la obtención de BODIPYS **1** y **2**

El **BODIPY 1** se obtuvo como un sólido rojo cristalino en rendimiento moderado; en el espectro de RMN- ^1H (Figura 21) se observó la señal del aldehído en $\delta = 10.04$ ppm, las señales dobles en $\delta = 7.46$ y 7.49 ppm se asignaron al fenilo unido al núcleo de BODIPY, ($J = 3.9$ Hz), mientras que las señales dobles en $\delta = 7.70$ y 7.90 ppm ($J = 8.3$ Hz) corresponden al fenilo unido al aldehído.

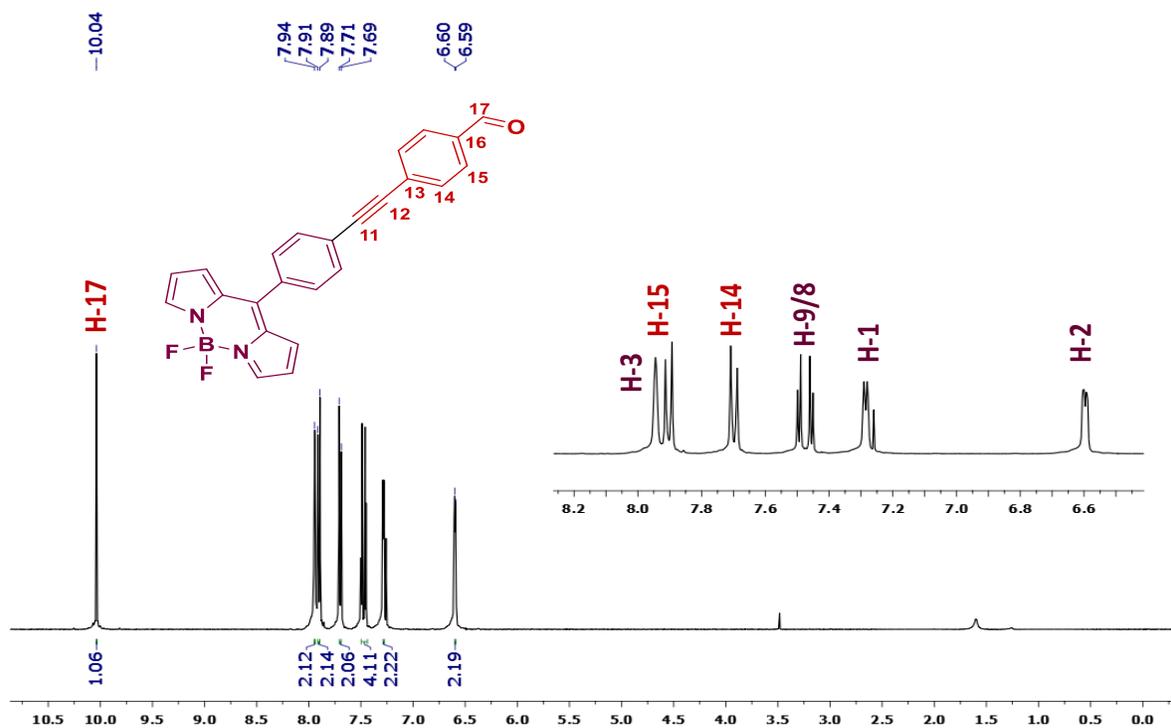


Figura 21. Espectro RMN ^1H 400 MHz en CDCl_3 de **BODIPY 1**

En el caso del **BODIPY 2**, este se obtuvo como un sólido verde cristalino con buen rendimiento; en el espectro RMN- ^1H (figura 22) se observó una señal simple en $\delta = 10.04$ ppm que se asignó al hidrógeno del aldehído; las señales dobles en $\delta = 7.91$ y 7.59 ppm ($J = 8.4$ Hz) corresponden al sistema *para*-sustituido, las señales correspondientes al anillo de tiofeno se encontraron en $\delta = 7.73$ y 7.71 ppm, mientras que las señales del núcleo de BODIPY se localizaron en $\delta = 6.57$, 6.94 y 7.96 ppm.

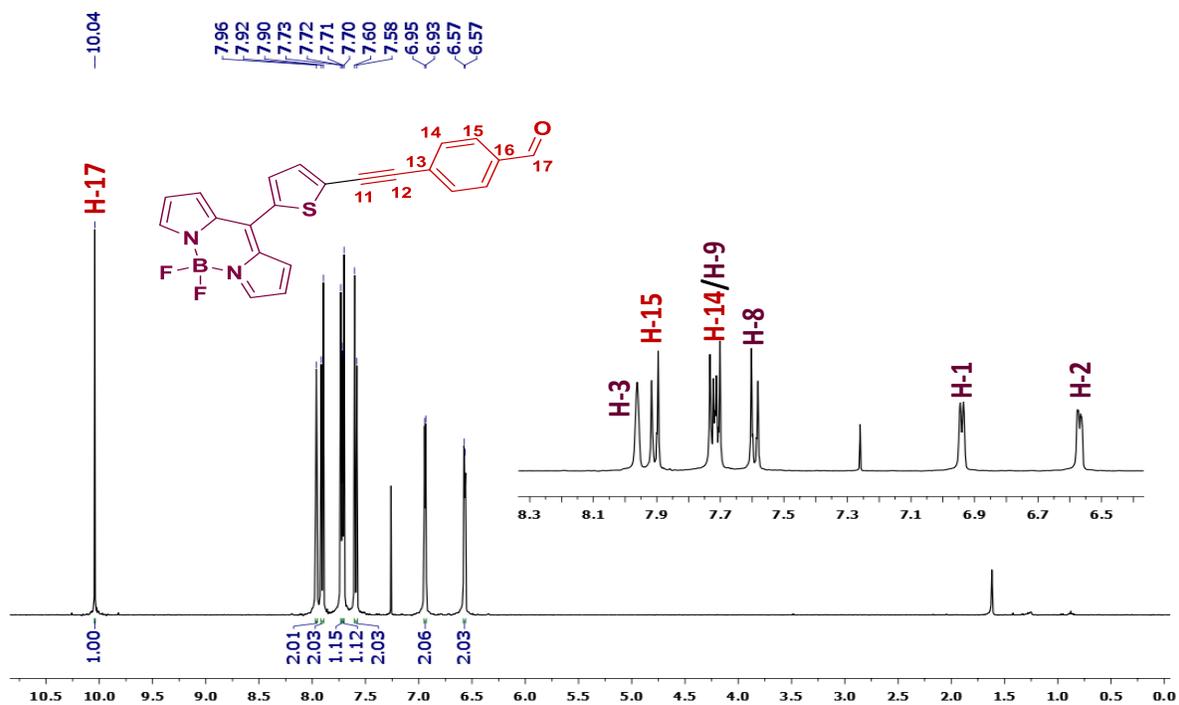


Figura 22. Espectro RMN ^1H 400 MHz en CDCl_3 de BODIPY 2

6.1.2. Caracterización fotofísica de BODIPYs meso-sustidos 1 y 2 en disolución

Inicialmente, se exploró la solubilidad de los BODIPYs **1-2** en diferentes disolventes orgánicos, mostrando una mejor solubilidad en disolventes polares (próticos y apróticos) en comparación con disolventes no polares. Posteriormente, se seleccionaron diez disolventes (*o*-xileno, tolueno, Et₂O, THF, AcOEt, CHCl₃, CH₂Cl₂, acetona, DMF, DMSO) para evaluar tanto la absorción como la emisión de fluorescencia de los BODIPYs **1-2** con respecto a la polaridad del medio, los parámetros más relevantes se encuentran condensados en la tabla 1.

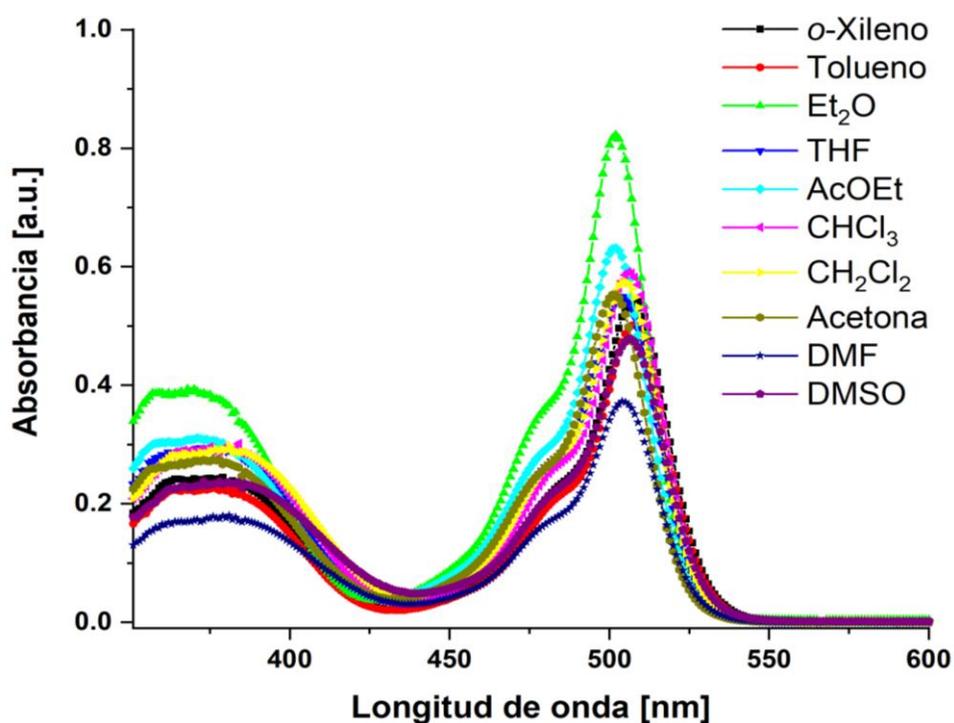


Figura 23. Perfiles de absorción en disolución del BODIPY **1**.

En la figura 23 se encuentran condensados los perfiles de absorción del BODIPY **1**; a partir del gráfico se encontró una banda intensa entre $\lambda_{\text{max}} = 502\text{-}508$ nm característica de la transiciones $\pi\text{-}\pi^*$ del núcleo de BODIPY; las bandas adicionales que se observan provienen del subsistema donador-sistema π -aceptor (fenileno-fenileno-aldehído). Además, al no observar un desplazamiento de la longitud máxima de absorción hacia menores o

mayores energías en respuesta a la polaridad del medio, podemos concluir que no existe un efecto solvatocrómico.

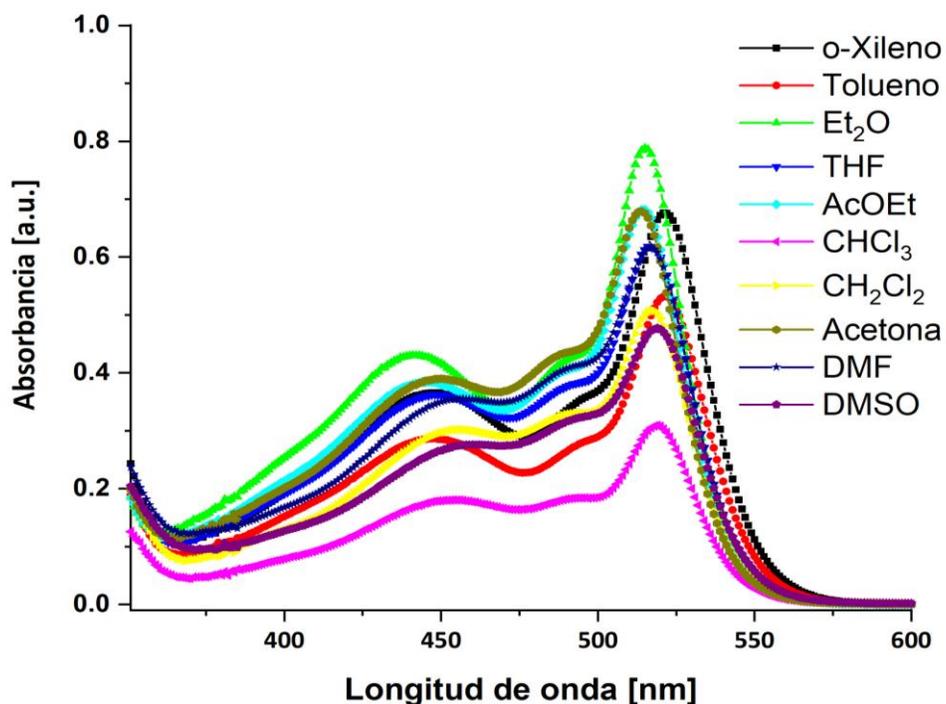


Figura 24. Perfiles de absorción en disolución del BODIPY 2.

En el caso del BODIPY 2, la longitud máxima de absorción se encontró ligeramente desplazada hacia el rojo (en comparación con el BODIPY 1) en $\lambda_{\text{max}} = 514\text{-}521$, la cual nuevamente se puede asignar a las transiciones $\pi\text{-}\pi^*$ del núcleo de BODIPY así como al subsistema donador-sistema π -aceptor (tiofenileno-fenileno-aldehído). El ensanchamiento de ambas bandas puede ser un claro indicativo de procesos de transferencia de carga intramolecular (CTI) entre el núcleo de BODIPY y el sustituyente en posición *meso*. De la misma manera que con el BODIPY 1, no se observó un efecto solvatocrómico en del BODIPY derivado de tiofeno.

Adicional a los perfiles de absorción, se determinaron los espectros de fluorescencia para ambos BODIPYs; para ello, las muestras en disolución se excitaron a la longitud de onda máxima para cada caso. En los espectros del BODIPY 1, se observó una banda desplazada batocrómicamente en comparación con los experimentos de absorción entre $\lambda_{\text{max}} = 524\text{-}534\text{ nm}$ (figura 25).

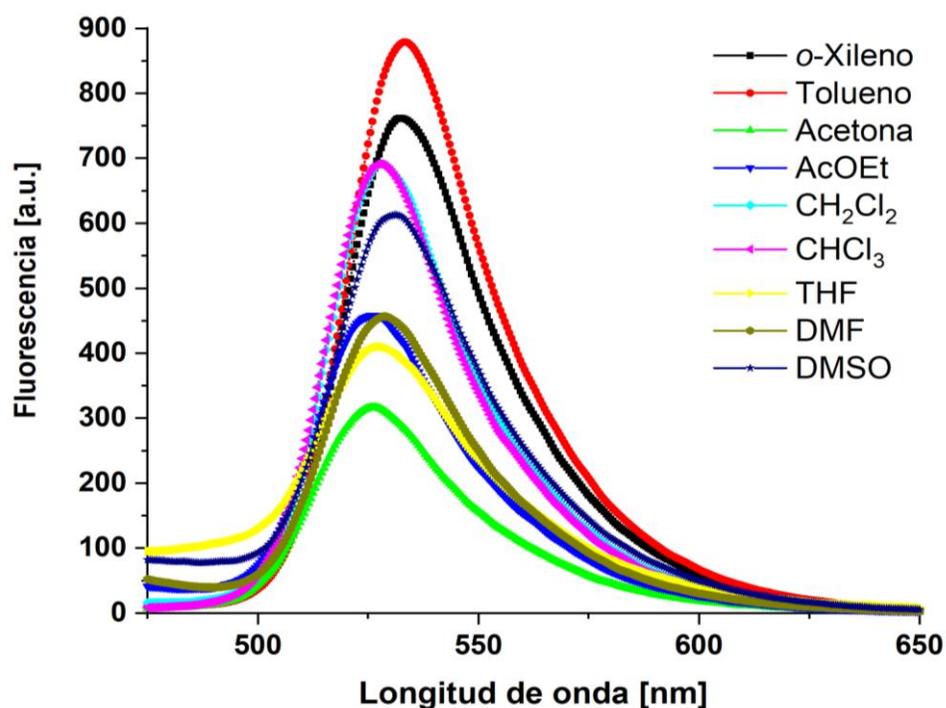


Figura 25. Perfiles de fluorescencia en disolución del BODIPY 1.

En el caso del BODIPY 2 se encontró una pero respuesta fluorescente en comparación con el BODIPY 1, ya que sólo fue posible determinar sus espectros de fluorescencia en cuatro disolventes (*o*-xileno, tolueno, Et₂O y CHCl₃). Sin embargo, la longitud máxima de fluorescencia se desplazó bastante más en este derivado $\lambda_{\text{max}} = 624\text{-}630\text{ nm}$.

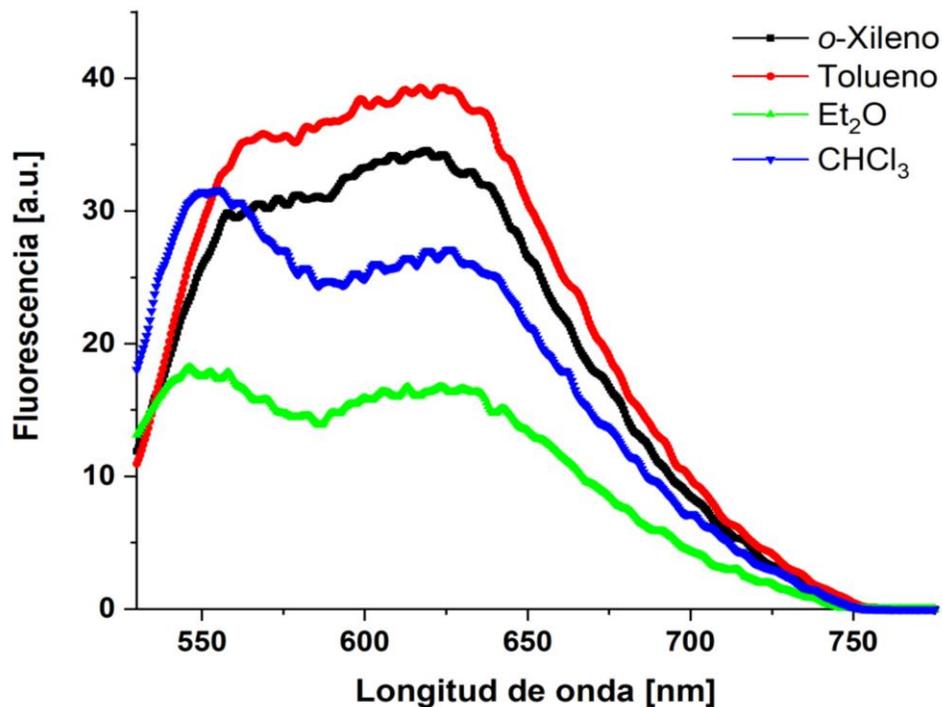


Figura 26. Perfiles de fluorescencia en disolución del BODIPY 2.

Para ambos BODIPYs se encontraron rendimientos cuánticos de fluorescencia bajos (menores al 20 %), este apagamiento de la fluorescencia se puede atribuir a la rotación que existe entre los puentes de alquino, lo cual favorece diferentes modos y ejes de apilamiento- π entre los núcleos de BODIPY; de acuerdo a lo que previamente habíamos demostrado, estos compuestos presentan una gran cantidad de contactos- π intermoleculares en estado sólido;¹⁰⁷ de acuerdo al comportamiento encontrado, nos indica que esta forma de auto-ensamble parece existir desde disolución además de ser insensible a la polaridad del disolvente. Los desplazamientos de Stokes más grandes se encontraron para el BODIPY 2 (103-115 nm), mientras que el BODIPY 1 presentó valores mucho más bajos (~ 25 nm).

Un parámetro de vital importancia en compuestos con aplicaciones en orgánica electrónica es el valor de la brecha energética entre orbitales moleculares HOMO/LUMO; de forma experimental, esta energía se puede obtener mediante la relación de Planck-

Einstein, la cual relaciona la energía de un fotón (E) con la frecuencia de su onda electromagnética asociada (f). A partir de la ecuación $E = hc/\lambda$, y conociendo la longitud máxima de absorción así como las concentraciones es posible determinar la brecha energética HOMO/LUMO (también denominado como *band-gap* óptico). Para el BODIPY **1**, la brecha energética HOMO-LUMO se encontró en un intervalo de 2.44-2.47 eV; mientras que para el BODIPY **2** se encontraron valores ligeramente menores, entre 2.37-2.41 eV. Los valores de brecha energética encontrados son comprobables a materiales semiconductores de gran uso, como: P3HT (1.95 eV), MEH-PPV (2.11) y PTB7 (1.65 eV).¹⁰⁸⁻
109

Al igual que la brecha energética HOMO-LUMO, el coeficiente de extinción molar (ϵ) es un parámetro de gran relevancia, ya que nos indica cuán fuertemente una sustancia absorbe luz a una longitud de onda dada por concentración molar; siendo una constante para cada sustancia siempre que la temperatura y longitud de onda se mantengan constantes. Dicho parámetro se puede obtener a partir de la ley de Lambert-Beer mediante curvas patrón de absorbancia vs concentración a una longitud de onda definida. De acuerdo a los valores obtenidos, el BODIPY **2** presenta mayores valores de coeficiente de extinción molar en comparación con el BODIPY **1**.

Los BODIPYs **1-2** presentan absorción en el espectro visible, brechas energéticas relativamente bajas (lo cual indica que es factible producir fotones), así como coeficientes de extinción molar relativamente altos (lo que indica que la permanencia del fotón es prolongada); lo anterior demuestra que estos BODIPYS poseen propiedades ópticas de interés para el desarrollo de aplicaciones de orgánica electrónica.

BODIPY	Disolvente	Absorción λ_{\max} (nm)	Emisión λ_{\max} (nm)	ϵ ($M^{-1}cm^{-1}$)	$\Delta\lambda$ (nm)	ϕ_f
1	<i>o</i> -Xileno	507	532	53675.19	25	0.2176
	Tolueno	508	534	47603.43	26	0.1297
	Et ₂ O	502	527	76575.55	25	0.075
	THF	504	524	98630.54	20	0.0869
	AcOEt	502	526	56834.89	24	0.0815
	CHCl ₃	506	525	51070.18	19	0.1098
	CH ₂ Cl ₂	505	528	48148.20	23	0.1335
	Acetona	501	526	54635.98	25	0.0722
	DMF	504	528	37242.80	24	0.1458
	DMSO	506	530	47444.95	24	0.2031
2	<i>o</i> -Xileno	521	625	67162.35	104	0.0089
	Tolueno	521	624	51485.44	103	0.00512
	Et ₂ O	515	630	75367.85	115	0.00391
	THF	517	----	33330.33	----	----
	AcOEt	515	----	68489.71	----	----
	CHCl ₃	519	626	27934.87	110	0.00748
	CH ₂ Cl ₂	517	----	40082.22	----	----
	Acetona	514	----	6681.40	----	----
	DMF	517	----	61842.86	----	----
	DMSO	519	----	48488.83	----	----

Tabla 1. Propiedades fotofísicas de BODIPYs **1-2** en disolución.

6.1.3. Formación de películas delgadas de los *BODIPYs 1-2*.

El auto-ensamble controlado es uno de los requisitos primordiales para la construcción de nanoestructuras complejas con propiedades predeterminadas y colectivas; particularmente, para la fabricación de dispositivos que requieren de patrones ordenados para su uso práctico. En este sentido, el desarrollo de métodos de abajo hacia arriba (*bottom-up*) es la alternativa de elección debido a la accesibilidad, simplicidad y compatibilidad de estas metodologías para su integración en procesos de mayor escala. A través de este tipo de metodologías, es posible explorar el comportamiento de un material en diferentes fases de materia condensada, siendo posible comparar el comportamiento que muestra en disolución con respecto a los distintos tipos de fases sólidas. Por lo anterior, se decidieron realizar películas delgadas de los *BODIPYs 1-2* sobre sustratos sólidos para explorar tanto las propiedades ópticas como morfológicas en este tipo de fase sólida.

6.1.4. Formación de monocapas de Langmuir

El desarrollo de películas delgadas tipo Langmuir-Blodgett requiere la formación de monocapas de Langmuir en la interfase-agua aire; para ello, se realizó el depósito de ambos *BODIPYs* utilizando disoluciones de cloroformo. La formación y estabilidad de las monocapas de Langmuir se verificó a través de isothermas de presión superficial *versus* área molecular (Π/A) a 22 °C y una velocidad de compresión constante (10 mm/min) (figura 27).

A través de determinar las isothermas presión superficial *versus* área molecular, es posible obtener información sobre las características de la monocapa de Langmuir (estabilidad de la monocapa, transiciones de fase, área molecular). En el caso del *BODIPY 1*, su fase gaseosa se encontró entre 0-3 mN/m, mientras que las fases líquida y sólida se encontraron entre 3-15 mN/m y 15-66 mN/m (con un área molecular de 15.9 Å²), respectivamente. Finalmente, el colapso de la monocapa ocurre a presiones superficiales superiores a los 66 mn/m.

Con respecto al BODIPY **2**, su fase gaseosa se encontró entre 0-3 mN/m, mientras que las fases líquida y sólida se encontraron entre 3-13 mN/m y 13-66 mN/m (con un área molecular de 21.7 Å), respectivamente. Al igual que el BODIPY **1**, el colapso de la monocapa de Langmuir ocurrió a presiones superficiales superiores a los 66 mn/m. En adición, la mayor área molecular encontrada para el BODIPY **2** se debió a su estructura molecular no plana, ya que la falta de simetría axial dentro del derivado de tiofeno evita una aproximación perpendicular hacia la interfase agua-aire, razón por la cual ocupa un mayor espacio en comparación al derivado con fenileno.

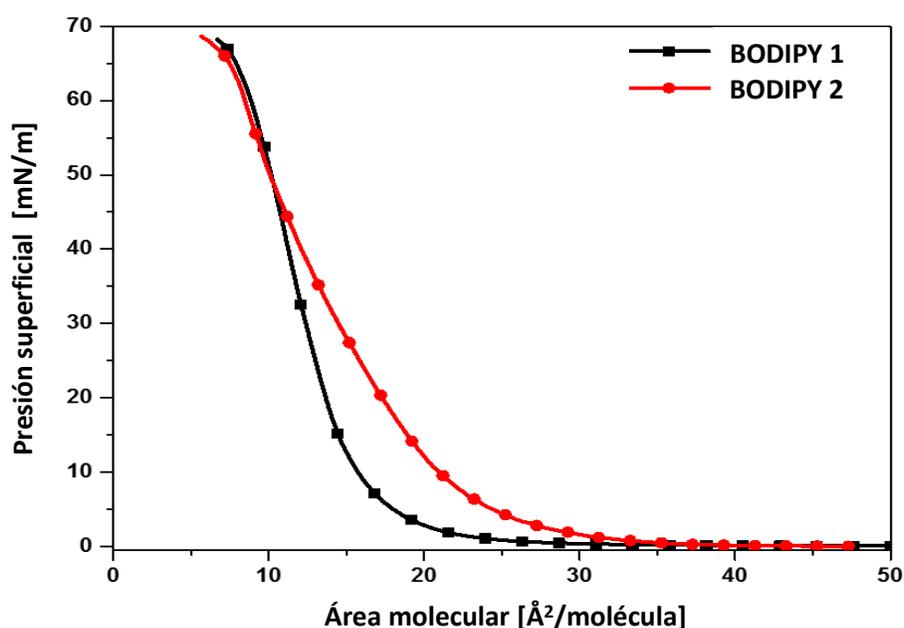


Figura 27. Isotermas presión superficial *versus* área molecular de la monocapa de Langmuir (velocidad de compresión 10 mm/min) para los BODIPYs **1-2**.

A partir de los datos anteriores, se realizaron ciclos de compresión-descompresión (curvas de histéresis) de las monocapas de Langmuir de ambos BODIPYs; en ambos casos se encontró una buena reversibilidad de acuerdo con lo ilustrado en la figura 28.

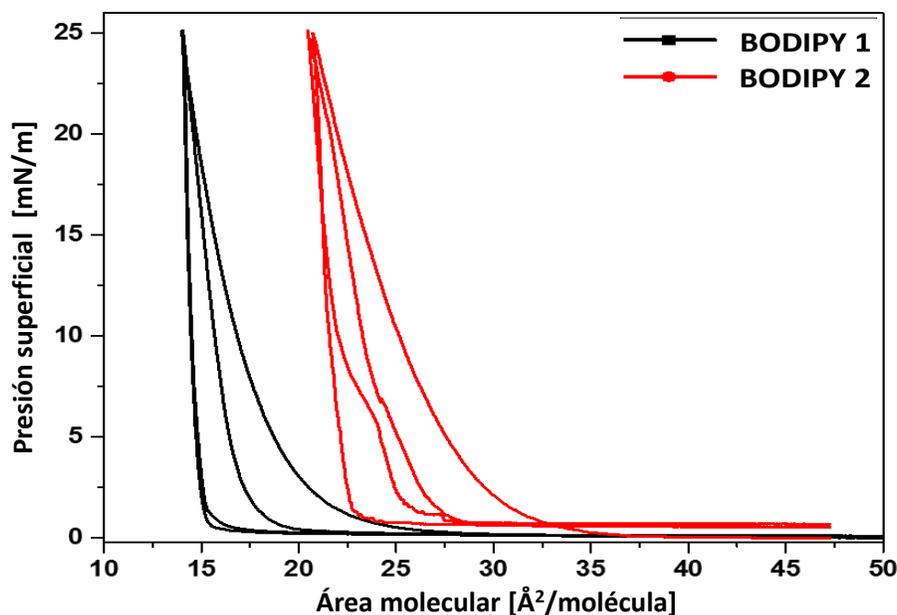


Figura 28. Ciclos de histéresis (compresión-descompresión) sobre las monocapas de Langmuir de los BODIPYs 1-2.

6.1.5. Formación y caracterización de películas de Langmuir-Blodgett de los BODIPYs 1-2

Al determinar que ambos BODIPYs son capaces de producir monocapas de Langmuir estables en la interfase agua-aire; estas se depositaron sobre sustratos de vidrio para así producir las películas de Langmuir-Blodgett. Para cada BODIPY se realizaron hasta 10 transferencias (monocapa por monocapa); la morfología de las películas LB se caracterizó a través de microscopía electrónica de barrido (SEM) así como por microscopía de fuerza atómica (AFM).

Los resultados de microscopía electrónica de barrido de las películas LB de los BODIPYs 1-2 están representados en las micrografías incluidas en la figura 29; donde se seleccionaron películas LB de 1, 5 y 10 capas. Al analizar las micrografías de las películas LB de una capa, para el BODIPY 1 se observó que la superficie del sustrato no estaba completamente cubierta, mientras que para el BODIPY 2 se observó una superficie homogénea cubriendo

toda la superficie del sustrato de vidrio. En las micrografías de los arreglos multicapas con cinco transferencias se observaron agregados esféricos (hasta 10 μm de diámetro) distribuidos sobre toda la superficie del sustrato, esto podría ser un indicativo de procesos de nucleación de nanocristales. Finalmente, para los arreglos multicapas de diez transferencias se encontraron los mismos agregados para ambas películas; sin embargo, presentaron menores tamaños y mostraron un aspecto más rugoso que el observado para los arreglos multicapas de cinco transferencias.

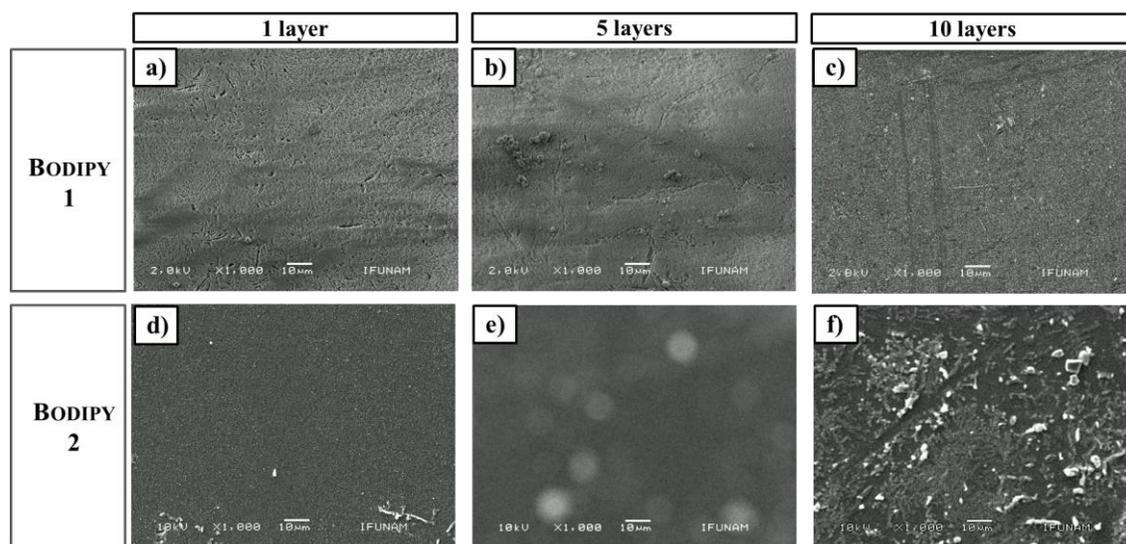


Figura 29. Micrografías SEM de las películas Langmuir-Blodgett de los BODIPYs 1-2 para (a, d) 1 transferencia, (b, e) 5 transferencias, y (c, f) 10 transferencias.

Adicional a los estudios por microscopía electrónica de barrido, se realizaron experimentos de microscopía de fuerza atómica, los cuales nos permitieron explorar la morfología de las películas de Langmuir-Blodgett de ambos BODIPYs. Inicialmente, la formación de las películas Langmuir-Blodgett se corroboró por la disminución de la rugosidad de la superficie del sustrato (R_a) posterior a cada transferencia en comparación con el sustrato limpio.

Como era de esperarse, la morfología de las películas monocapa depende de la rugosidad de la superficie del sustrato de vidrio, en las micrografías de AFM (Figura 30) se observaron

agregados alargados dispersos con regularidad sobre la superficie con Ra 7.03 (altura máxima 30 nm) y Ra 26.5 nm (altura máxima 85 nm) para **1** y **2**, respectivamente; esto es un indicativo de una distribución homogénea de los BODIPYs durante la deposición de la capa sobre el sustrato. Para las películas LB con cinco transferencias, se observaron patrones granulares uniformes (agregados de 0.02 μm de diámetro dispersos a lo largo del sustrato) que difieren únicamente por su rugosidad, Ra 5.79 (**1**) y Ra 43.5 (**2**). Para las películas LB con diez transferencias, se observaron patrones granulares similares densamente empaquetados similares a lo encontrado con anterioridad. Esta distribución más compacta se reflejó en sus valores de rugosidad en comparación con las películas de cinco capas [14.1 nm / 70 nm (**1**) y 23.8 nm / 160 nm (**2**)]; en el caso de BODIPY **2**, los valores de altura máxima similares (5 y 10 capas) sugieren que la adición de más capas en la superficie del sustrato no incrementa su espesor, ya que solo se modifica la topografía de la película dándole una apariencia más suave, lo que puede ser un indicativo de formación de nanocristales. Además, la orientación de los agregados en BODIPY **2** (para 5 y 10 transferencias) mostró una alineación preferencial en una dirección particular, en contraste con BODIPY **1**.

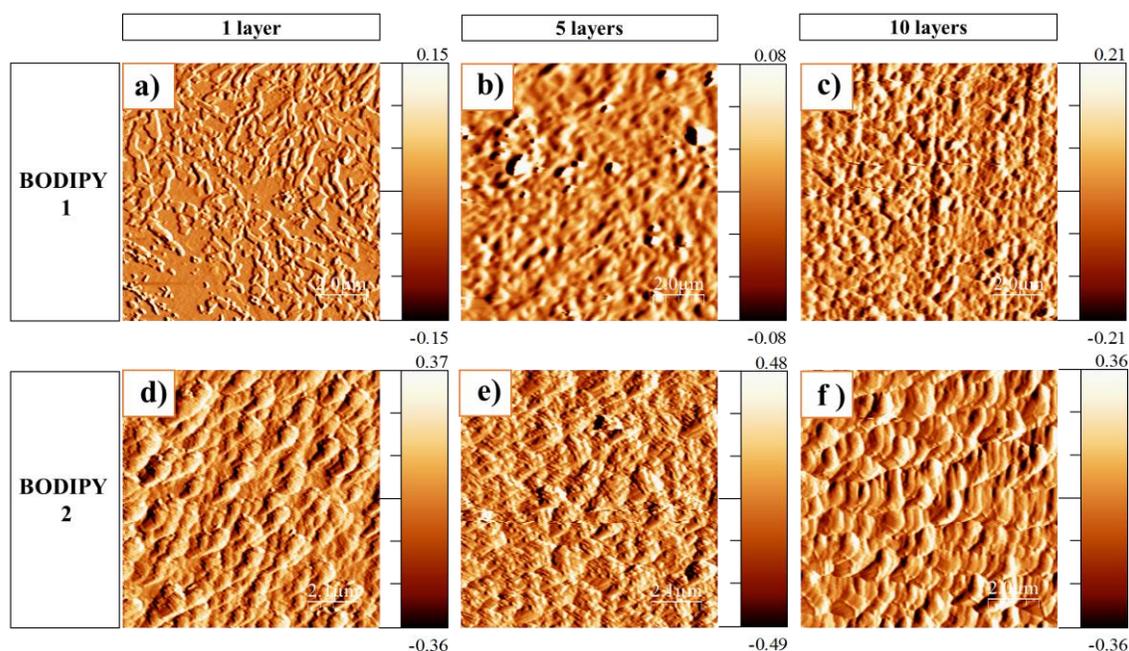


Figura 30 Micrografías de AFM de las películas de Langmuir-Blodgett de los BODIPYs 1-2 para (a, d) 1 transferencia, (b, e) 5 transferencias), y (c, f) 10 transferencias [escala / 20·20 μm].

De acuerdo a los resultados obtenidos, ambos BODIPYs son capaces de producir arreglos supramoleculares ordenados en sus películas delgadas de Langmuir-Blodgett; sin embargo, el compuesto **1** mostró estructuras supramoleculares de orden superior a medida que aumentó el número de capas depositadas, dicho comportamiento se puede explicar debido a su capacidad de establecer contactos intermoleculares entre subunidades paralelas ricas en densidad de electrones- π , que en el caso del BODIPY **2** no se encuentran presentes debido a la falta de simetría axial por la presencia del fragmento de tiofeno (lo cual se refleja por sus estructuras en capas alternadas de sus cristales moleculares, y en un área molecular más extensa en el caso de sus películas delgadas).

6.1.6. Caracterización fotofísica de BODIPYs 1-2 en estado sólido y de sus películas delgadas LB

En adición a las propiedades ópticas mostradas en disolución, absorción en el espectro visible, brechas energéticas relativamente bajas, coeficientes de extinción molar altos, ambos BODIPYs son capaces formar películas Langmuir-Blodgett así como arreglos multicapas homogéneos y ordenados. El diferente ordenamiento encontrado en las películas LB se debe en gran medida a la información supramolecular contenida en cada uno de los BODIPYs.

Con el objetivo de explorar el efecto de la diferente información supramolecular en las propiedades ópticas de los BODIPYs **1-2** se determinaron los perfiles de absorción y fluorescencia en muestras cristalinas y de las películas delgadas LB. Inicialmente se determinaron los perfiles de absorción de los BODIPYs **1-2** en estado sólido utilizando muestras recién recristalizadas de cloroformo.

En el espectro del BODIPY **1** se observaron tres principales bandas de absorción bastante anchas en $\lambda = 375, 485, \text{ y } 605 \text{ nm}$, las cuales abarcaron una región bastante amplia del espectro entre 350 a 750 nm. La banda más intensa corresponde a 375 nm, la cual se puede asignar a las transiciones $\pi\text{-}\pi^*$ que involucran el subsistema- π donador-puente π -aceptor. Ninguna de las bandas encontradas en estado sólido correspondió a la longitud máxima de absorción en disolución.

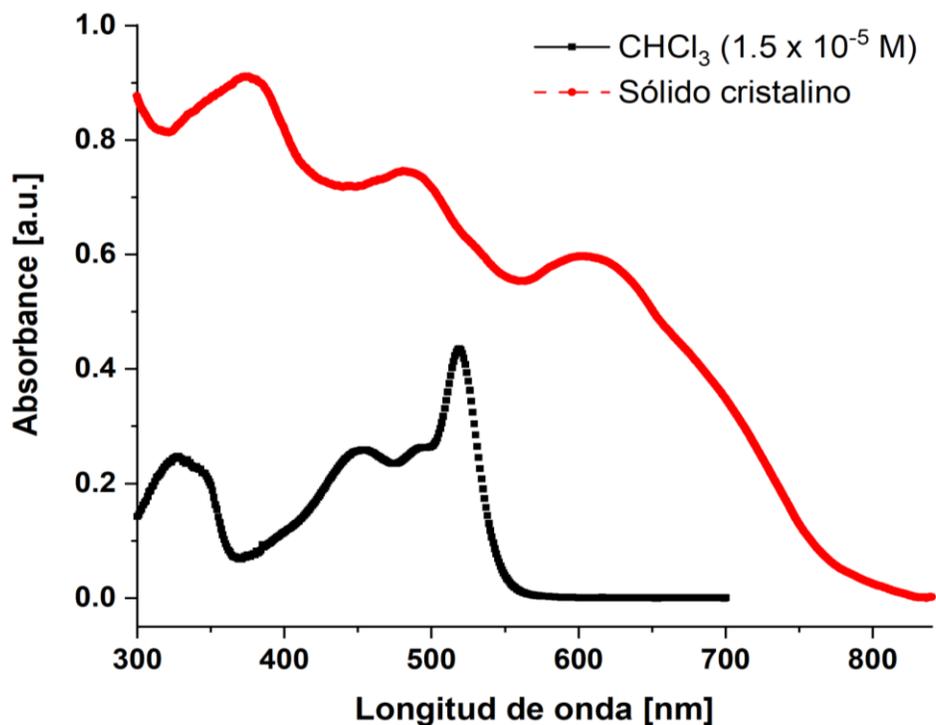


Figura 31. Espectro de absorción en estado sólido del BODIPY 1 (en comparación con el espectro en disolución).

Para el caso del BODIPY 2, se encontró un comportamiento similar, con la diferencia de la aparición de dos bandas adicionales en $\lambda = 675$ y 740 nm, las cuales probablemente surgen debido a los diferentes modos de apilamiento- π entre los núcleos de BODIPY. No obstante, al centrarnos en la forma de las bandas principales, es claro que presentan una estructura más compleja, compuesta de al menos tres componentes distintos, donde solo una banda coincide con el máximo absoluto encontrado en disolución (cloroformo), estos resultados sugieren efectos interesantes del auto-ensamble controlado sobre las propiedades ópticas de los BODIPY en fases de materia condensada.

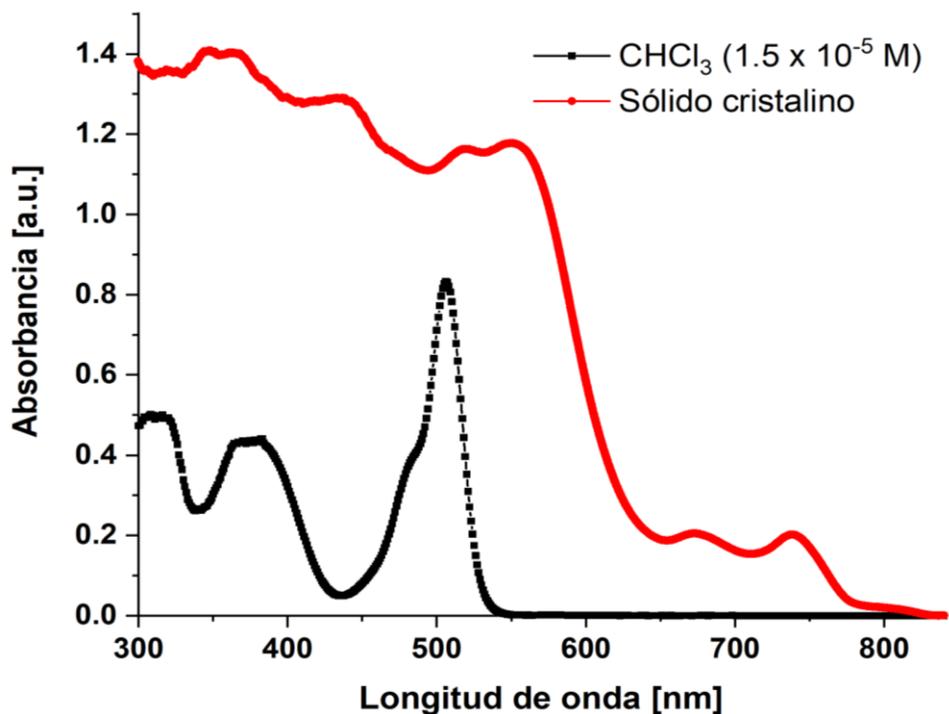


Figura 32. Espectro de absorción en estado sólido del BODIPY 2 (en comparación con el espectro en disolución).

Para corroborar lo anterior, se determinaron los espectros de absorción de las películas de Langmuir-Blodgett de ambos BODIPYs de una a diez capas; para el BODIPY 1 (figura 33) se observó un comportamiento similar a lo mostrado por la muestra sólida cristalina, siendo las bandas más intensas las de $\lambda = 375$ y 485 nm; a diferencia de la muestra sólida cristalina, en los perfiles de absorción de las películas LB se observó una banda de absorción similar a la longitud máxima absorción encontrada en disolución (con un ligero desplazamiento batocrómico, 22 nm), lo cual solo incrementa en intensidad conforme se aumenta el número de capas depositadas.

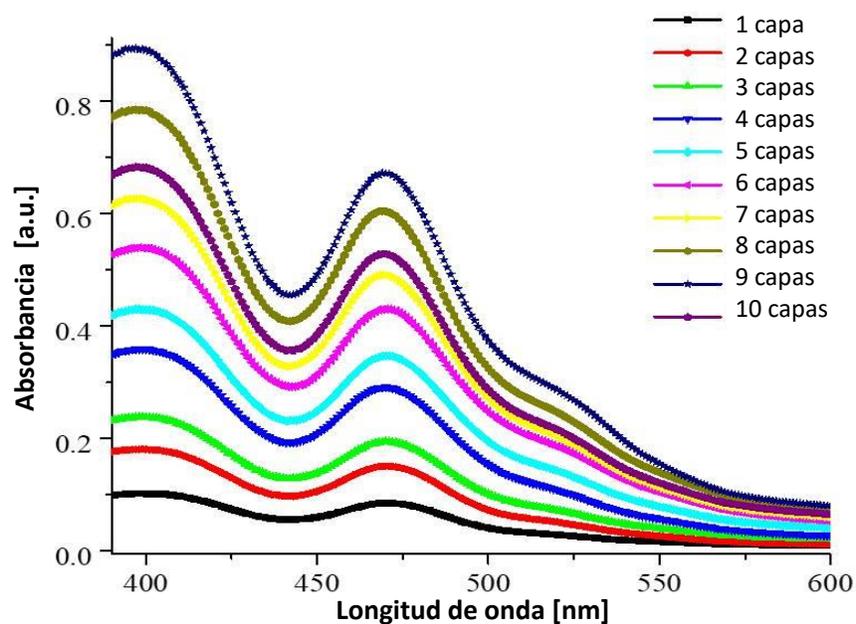


Figura 33. Perfiles de absorción de las películas Langmuir-Blodgett del BODIPY 1.

Con respecto al BODIPY 2, los perfiles de absorción de las películas LB presentaron una estructura menos compleja a lo observado en la muestra sólida cristalina; con dos bandas anchas de gran intensidad en $\lambda = 340$ y 550 nm. Siendo esta última banda, similar a la longitud máxima absorción encontrada en disolución (con un ligero desplazamiento batocrómico, 25 nm).

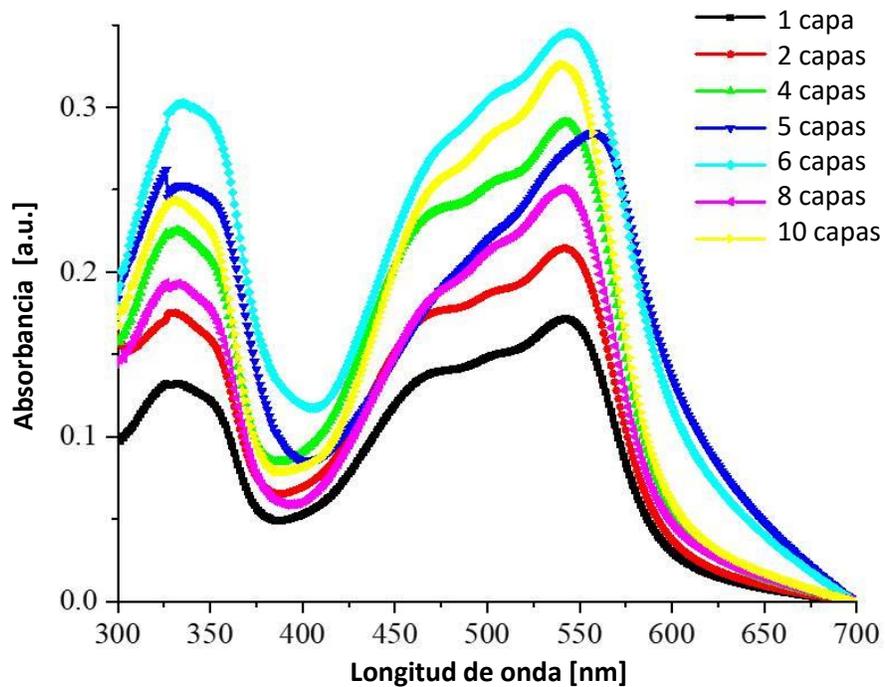


Figura 34. Perfiles de absorción de las películas Langmuir-Blodgett del BODIPY 2.

La aparición de bandas desplazadas hacia el rojo, tanto en las muestras sólidas como en las películas LB, son un claro indicativo de la presencia de agregados-*J*; lo cual demuestra la capacidad de auto-ensamble de los BODIPYs 1-2 en diferentes formas sólidas explotando la información supramolecular contenida en ellos.

7. Conclusiones

En la actualidad diversos materiales emisores han encontrado muchas aplicaciones en fotovoltaica orgánica; sin embargo, una de sus mayores limitantes es el no poder mantener esa emisión en estado sólido. Entre todos los cromóforos desarrollados hasta el momento, los BODIPYs han sido ampliamente ocupados debido a sus propiedades ópticas y electrónicas, así como a su gran estabilidad química. Particularmente, una estrategia para mantener la fluorescencia de estos derivados en estado sólido se basa en la inhibición de interacciones de apilamiento π - π mediante la adición de sustituyentes sobre el núcleo de BODIPY, lo cual permite la obtención de arreglos supramoleculares ordenados emisores en estado sólido. Sin embargo, en aplicaciones basadas en semiconductores orgánicos, la presencia de interacciones de apilamiento- π entre unidades ricas en densidad de electrones, favorecen proceso de transporte de cargas. Por lo que, a través del control estructural de derivados de BODIPYs no solo es posible modular sus propiedades ópticas y electrónicas, sino que también es posible desarrollar estructuras supramoleculares ordenadas; lo cual abre el abanico de posibilidades de uso en aplicaciones de orgánica electrónica.

En el presente trabajo se sintetizaron los BODIPYs *meso*-(4-bromofenil)-4,4-difluoro-4-bora-3a,4a-diaza-s-indaceno (**I**) y *meso*-(5-bromotiofen-2-il)-4,4-difluoro-4-bora-3a,4a-diaza-s-indaceno (**II**) en rendimientos moderados, con el objetivo de caracterizar sus propiedades ópticas, electrónicas así como su capacidad de producir películas delgadas ordenadas. Con los resultados obtenidos, se demostró que ambos pueden fungir como bloques de construcción supramoleculares para el auto-ensamble controlado de películas delgadas tipo Langmuir-Blodgett, aprovechando que el ensamble de estos derivados se da a través de unidades de BODIPY π -apiladas en redes periódicas bidimensionales.

Los BODIPYs **1-2** son capaces de producir monocapas de Langmuir en la interfase agua-aire, las cuales muestran una gran estabilidad ante ciclos sucesivos de compresión-

descompresión (histéresis). Las monocapas de Langmuir pueden ser transferidas a sustratos de vidrio (arreglos multicapas de hasta 10 transferencias) formando películas delgadas Langmuir-Blodgett uniformes, homogéneas y de baja rugosidad. Aunque ambos BODIPYs son capaces de producir arreglos supramoleculares ordenados en sus películas delgadas de Langmuir-Blodgett; el compuesto **1** mostró estructuras de orden superior a medida que aumentó el número de capas depositadas, dicho comportamiento se puede explicar debido a su capacidad de establecer contactos intermoleculares entre subunidades paralelas ricas en densidad de electrones- π , que en el caso del BODIPY **2** no se encuentran presentes debido a la falta de simetría axial por la presencia del fragmento de tiofeno.

Los BODIPYs **1-2** presentan absorción en el espectro visible, brechas energéticas relativamente bajas (lo cual indica que es factible producir fotones), así como coeficientes de extinción molar relativamente altos (lo que indica que la permanencia del fotón es prolongada); lo anterior demuestra que estos BODIPYS poseen propiedades ópticas de interés para el desarrollo de aplicaciones de orgánica electrónica. Las películas delgadas LB de ambos BODIPYs mostraron desplazamientos batocrómicos en sus perfiles de absorción en comparación a lo encontrado en disolución. La aparición de bandas desplazadas hacia el rojo (películas delgadas LB y muestras sólidas) es un claro indicativo de la presencia de agregados-J.

El desarrollo de BODIPYs *meso*-sustituídos como bloques de construcción de películas tipo Langmuir-Blodgett, amplía la capacidad de la técnica para producir películas delgadas auto-ensambladas y ordenadas, a través del uso moléculas orgánicas funcionales (como son los BODIPYs), para su uso como componentes de diferentes dispositivos optoelectrónicos

Referencias

1. A. Loudet, K. Burgess. BODIPY dyes and their derivatives: synthesis and spectroscopic properties. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 4891-4932.
2. N. Boens, V. Leen, W. Dehaen. Fluorescent indicators based on BODIPY. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 1130-1172.
3. A.B. Nepomnyashchii, A.J. Bard. Electrochemistry and electrogenerated chemiluminescence of BODIPY dyes. *Acc. Chem. Res.* **2012**, *45*, 1844-1853.
4. A. Kamkaew, S.H. Lim, H.B. Lee, L.V. Kiew, L.Y. Chung, K. Burgess. BODIPY dyes in photodynamic therapy. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 77-88.
5. A. Bessette, G.S. Hanan. Design, synthesis and photophysical studies of dipyrromethene-based materials: insights into their applications in organic photovoltaic devices. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 3342-3405.
6. G. Ulrich, R. Ziessel, A. Harriman. The chemistry of fluorescent BODIPY dyes: versatility unsurpassed. *Angew. Chem.* **2007**, *47*, 1184-1201.
7. J. Han, K. Burgess. Fluorescent indicators for intracellular pH. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 2709-2728.
8. E. Bahaidarah, A. Harriman, P. Stachelek, S. Rihn, E. Heyer, R. Ziessel. Fluorescent molecular rotors based on the BODIPY motif: effect of remote substituents. *Photochem. Photobiol. Sci.* **2014**, *10*, 1397-1401.
9. T.T. Vu, R. Meallet-Renault, G. Clavier, B.A. Trofimov, M.K. Kuimova. Tuning BODIPY molecular rotors into the red: sensitivity to viscosity vs temperature. *J. Mater. Chem. C* **2016**, *4*, 2828-2833.
10. E. Xochitiotzi-Flores, A. Jiménez-Sánchez, H. García-Ortega, N. Sánchez-Puig, M. Romero-Ávila, R. Santillan, N. Farfán. Optical properties of two fluorene derived BODIPY molecular rotors as fluorescent ratiometric viscosity probes. *New J. Chem.* **2016**, *40*, 4500-4512.
11. Y.S. Marfin, E.V. Romyantsev, S.Y. Fadeev, E.V. Antina. Relationship between the spectral properties of solutions of borofluoride complex of alkylated

- dipyrrromethene and the physicochemical parameters of solvents. *Rus. J. Phys. Chem. A* **2012**, *86*, 1068-1072.
12. C. Goze, G. Ulrich, L. Charbonniere, M. Cesario, T. Prange. Cation sensors based on terpyridine-functionalized boradiazaindacene. *Chem. Eur. J.* **2003**, *34*, 3748-3755.
 13. Y. He, R.K. Feng, Y.R. Yi, Z.X. Liu. Recent progress in the research of borondipyrrromethene-based fluorescent ion chemosensor. *Chin. J. Org. Chem.* **2014**, *34*, 2236-2248.
 14. L. Wang, G. Fang, D. Cao. A novel phenol-based BODIPY chemosensor for selective detection Fe^{3+} with colorimetric and fluorometric dual-mode. *Sens. Actuators B. Chem.* **2015**, *207*, 849-857.
 15. B. Sui, S. Tang, T. Liu, B. Kim, K.D. Belfield. Novel BODIPY-based fluorescence turn-on sensor for Fe^{3+} and its bioimaging application in living cells. *ACS Appl. Mater. Interf.* **2014**, *21*, 18408-18412.
 16. B. Andrea, M. Costero, A.G. Salvador. Chromo-fluorogenic BODIPY-complex for selective detection of V-type nerve agent surrogates. *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 13289-13291.
 17. H.B.F. Dixon, A. Cornish-Bowden, C. Liebecq, K.L. Loening, G.P. Moss, J. Reedijk, S.F. Velick, P. Venetianer, J.F.G. Vliegthart *et al.* Nomenclature of BODIPYs. *Pure Appl. Chem.* **1987**, *59*, 779.
 18. A. Triebs, F. Kreuzer. Difluoroboryl-komplexe von di-un tripyrrilmethenen. *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1968**, *718*, 208-223.
 19. F. López-Arbeola, J. Bañuelos, V. Martínez, T. Arbeola, I. López-Arbeola. Structural, photophysical and lasing properties of dipyrromethenes dyes. *Int. Rev. Phys. Chem.* **2005**, *24*, 339-374.
 20. J. Bañuelos-Prieto, F. López-Arbeola, V. Martínez, I. López-Arbeola. Theoretical study of the ground and excited electronic states of pyrrromethane 546 lase dye and related compounds. *Chem. Phys.* **2004**, *296*, 13-22.
 21. J. Bañuelos-Prieto, V. Martín, C.F.A. Gómez-Durán, I.J. Arroyo, E. Peña-Cabrera, I. García-Moreno, A. Costela, M.E. Pérez-Ojeda, T. López-Arbeola, I.L. Arbeola. New

- 8-amino-BODIPY derivatives: surpassing laser dyes at blue-edge wavelengths. *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 7261-7270.
22. J. Bañuelos-Prieto, F. López-Arbeloa, V. Martínez, T. López-Arbeloa, F. Amat-Guerri, M. Liras, I.L. López-Arbeola. Photophysical properties of new-8-phenyl analogue of the laser dye PM567 in different solvents: internal conversion mechanisms. *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *385*, 29-35.
23. A.A. Gorman, I. Hamblett, T.A. King, M.D. Rahn. A pulse radiolysis and pulsed laser study of the pyrromethene 567 triplet state. *J. Photochem. Photobiol. A. Chem.* **2000**, *130*, 127-132.
24. F. López-Arbeola, I. López-Arbeloa, T. López-Arbeloa. Handbook of advanced electronic and photonic materials and devices. Editor H.S. Nalwa, Academic Press, San Diego, Vol. 7, 209.
25. Y. Hu, B. Wex, M.W. Perkovic, D.C. Neckers. Tunable blue-emitting fluorophores-benzo-[1,2-*b*:4,3-*b'*]dithiophene and trithia[5]helicene end-capped with electron-rich or electron-deficient aryl substituents. *Tetrahedron* **2008**, *64*, 2251-2258.
26. I. Esnal, I. Valois-Escamilla, C.F.A. Gómez-Durán, A. Urías-Benavides, M.L. Betancourt-Mendiola, I. López-Arbeloa, J. Bañuelos-Prieto, I. García-Moreno, A. Costela, E. Peña-Cabrera. Blue-to-orange color-tunable laser emission from tailored boron-dipyrrromethene dyes. *ChemPhysChem* **2013**, *14*, 4134-4142.
27. J.X. Dong, L. Shuang, J. Guan, T. Fang, X.L. Jiu. Recent advances of the Near-Infrared Fluorescent aza-BODIPY dyes. *Curr. Org. Chem.* **2016**, *20*, 1736-1744.
28. K. Yamada, T. Toyota, K. Takakura, M. Ishimaru, T. Sugawarra. Preparation of BODIPY probes for multicolor fluorescent imaging studies of membrane dynamics. *New J. Chem.* **2001**, *25*, 667-669.
29. M. Wada, S. Ito, H. Uno, T. Murashima, N. Ono, T. Urano, Y. Urano. Synthesis and optical properties of a new class of pyrromethene-BF₂ complexes fused with rigid bicyclo rings and benzo derivatives. *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 6711-6713.

30. A. Nano, R. Ziessel, P. Stachelek, A. Harriman. Charge-recombination fluorescence from *push-pull* electronic systems constructed around amino-substituted styryl-BODIPY dyes. *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 13528-13537.
31. S. Goeb, R. Ziessel. Convenient synthesis of green diisindolo dithienylpyrromethene-dialkynyl borane dyes. *Org. Lett.* **2007**, *9*, 737-740.
32. S. Liu, D. Li, Z. Zhang, G.K.S. Prakash, P.S. Conti, Z. Li. Efficient synthesis of fluorescent-PET probes based on [18F] BODIPY dye. *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 7371-7373.
33. K. Rurack. Flipping the switch on-the design of sensor molecules that show cation-induced fluorescent enhancement with heavy and transition metal ions. *Spectrochim. Acta. A* **2001**, *57*, 2171-2195.
34. L. Yu, K. Muthukumar, I. Sazanovich, C. Kirmaier, E. Hindin, J. Diers, P. Boyle, D. Bocian, D. Holten, J. Lindsay. Excited-state energy-transfer dynamics in self-assembled triads composed of two porphyrins and intervening bis(dipyrrinato)metal complex. *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 6629-6647.
35. X. Zhou, C. Yu, Z. Feng, Y. Yu, J. Wang, E. Hao, Y. Wei, X. Mu, L. Jiao. Highly regioselective α -chlorination of the BODIPY chromophore with Copper (II) chloride. *Org. Lett.* **2015**, *17*, 4632-4635.
36. T. Kowada, H. Maeda, K. Kikuchi. BODIPY-based probes for the fluorescent imaging of biomolecules in living cells. *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 4953-4972.
37. S. Erten-Ela, M.D. Yilmaz, B. Icli, Y. Dede, E.U. Akkaya. A panchromatic boradiazaindacene (BODIPY) sensitized for dye-sensitized solar cells. *Org. Lett.* **2008**, *10*, 3299-3302.
38. Z. Lu, M. Liang, P. Dai, K. Miao, C. Zhang, Z. Sun, S. Xue. A strategy for enhancing performance of borondipyrromethene dyes-sensitized solar cells. *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120*, 25657-25667.
39. G. Ulrich, A. Barsella, A. Boeglin, S. Niu, R. Ziessel. BODIPY bridged push-pull chromophores for nonlinear optical applications. *ChemPhysChem* **2014**, *15*, 2693-2700.

40. W. Li, L. Li, H. Xiao, R. Qi, Y. Huang, Z. Xie, X. Jing, H. Zhang. Iodo-BODIPY: a visible-light-driven, highly efficient and photo-stable metal-free organic photocatalyst. *RSC Adv.* **2013**, *3*, 13417-13421.
41. G. Magagnano, A. Gualandi, M. Marchini, L. Mengozzi, P. Ceroni, P.G. Cozzi. Photocatalytic ATRA reaction promoted by iodo-BODIPY and sodium ascorbate. *Chem. Commun.* **2017**, *53*, 1591-1594.
42. J. Fan, M. Hu, P. Zhan, X. Peng, Energy transfer cassettes based on organic fluorophores: construction and applications in ratiometric sensing. *Chem Soc. Rev.* **2013**, *42*, 29-43.
43. P. Porcu, M. Vonlanthen, I. Gonzáles-Méndez, A. Ruiu, E. Rivera. Design of Novel Pyrene-Bodipy Dyads: Synthesis, Characterization, Optical Properties, and FRET studies. *Molecules*, **2018**, *23*, 2289-2299.
44. K. Aich, S. Goswami, S. Das, C. Das, C. Kheng, H. Fun. Cd²⁺ Triggered the FRET "ON": a New Molecular Switch for the ratiometric Detection of Cd²⁺ with Live-Cell Imaging and Bond X-Ray Structure. *Inor. Chem.* **2015** *54*, 7309-7315.
45. J. Qiu, S. Jiang, H. Guo, F. Yang. An AIE and FRET-based BODIPY sensor with large Stokes shift: Novel pH probe exhibiting application in CO₃²⁻ detection and living cell imaging. *Dyes Pigm.* **2018**, *157*, 351-358
46. D. Su, C. Lean Teoh, S. Sahu, R. Kumar Das, Y. Chang. Live cells imaging using a turn-on FRET-based BODIPY probed for biothiols. *Biomaterials.* **2014**, *35*, 6078-6085.
47. A.P. de Silva, H.Q.N. Gunaratne, T. Gunnlaugsson, A.J.M. Huxley, C.P. McCoy, J.T. Rademacher, T.E. Rice. Signaling recognition events with fluorescent sensors and switches. *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 1515-1566.
48. K. Rurack, U. Resch-Genger. Rigidization, preorientation and electronic decoupling—the "magic triangle" for the design of highly efficient fluorescent sensors and switches. *Chem. Soc. Rev.* **2002**, *31*, 116-127.
49. M. Kollmannsberger, T. Gareis, S. Heintl, J. Brey, J. Daub. Electrogenerated chemiluminescence and proton-dependent switching of fluorescence:

- functionalized difluoroboradiaza-s-indacenes. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1333-1335.
50. M.A. Haidekker, E.A. Theodorakis. Environment-sensitive behavior of fluorescent molecular rotors. *J. Biol. Eng.* **2010**, *4*, 11.
51. M.A. Haidekker, T.P. Brady, D. Lichlyter, E.A. Theodorakis. Effectos of solvent polarity and solvent viscosity on the fluorescent properties of molecular rotors and related probes. *Bioor. Chem.* **2005**, *33*, 415-425.
52. M.A. Haidekker, E.A. Theodorakis. Molecular rotors-fluorescent biosensor for viscosity and flow. *Org. Biomol. Chem.* **2007**, *5*, 1669-1678.
53. M.O. Senge, M. Fazekas, E.G.A. Notaras, W.J. Blau, M. Zawadzka, O.B. Locos, E.M. Ni Mhuircheartaigh. Nonlinear optical properties of porphyrins. *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 2737-2774.
54. G. de la Torre, P. Vázquez, F. Agullo-Lopez, T. Torres. Role of structural factors in the nonlinear optical properties of phthalocyanines and related compounds. *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 3723-3750.
55. M. Blanchard-Desce, V. Alain, P.V. Bedworth, S.R. Marder, A. Fort, C. Runser, M. Barzoukas, S. Lebus, R. Wortmann. Large quadratic hyperpolarizabilities with donor-acceptor polyenes exhibiting optimum bond length alternation: correlation between structure and hyperpolarizability. *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 1091-1104.
56. B.F. Levine. Donor-acceptor charge transfer contributions to the second order hyperpolarizability. *Chem. Phys. Lett.* **1976**, *37*, 516-520.
57. S.J. Lalama, A.F. Garito. Origin of the nonlinear second-order optical susceptibilities of organic systems. *Phys. Rev. A* **1979**, *20*, 1179-1194.
58. P.T.C. So, C.Y. Dong, B.R. Masters, K.M. Berland. Two-photon excitation fluorescence microscopy. *Annu. Rev. Biomed. Eng.* **2000**, *2*, 399-429.
59. F.M. Geiger. Second armonic generation, sum frequency generation, and $\chi^{(3)}$: dissecting environmental interfaces with a nonlinear optical Swiss army knife. *Ann. Rev. Phys. Chem.* **2009**, *60*, 61-83.

60. L.R. Dalton, P.A. Sullivan, D.H. Bale. Electric field poled organic electro-optic materials: state of the art and future prospects. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 25-55.
61. T. Verbiest, S. Houbrechts, M. Kauranen, K. Clays, A. Persoons. Second-order nonlinear optical materials: recent advances in chromophore design. *J. Mater. Chem.* **1997**, *7*, 2175-2189.
62. F. Würthner, R. Wortmann, K. Meerholz. Chromophore design for photorefractive organic materials. *ChemPhysChem* **2002**, *3*, 17-21.
63. S.R. Marder, B. Kippelen, A.K. Y. Jen, N. Peyghambarian. Design and synthesis of chromophores and polymers for electro-optic and photorefractive applications. *Nature* **1997**, *388*, 845-851.
64. A.J. Moore, A. Chesney, M.R. Bryce, A.S. Batsanov, J.F. Kelly, J.A.K. Howard, I.F. Perepichka, D.F. Perepichka, G. Meshulam, G. Berkovic, Z. Kotler, R. Mazor, V. Khodorkovsky. Synthesis, structures and nonlinear optical properties of novel d- π -a chromophores: intramolecular charge transfer from 1,3-dithiole or ferrocene moieties to polynitrofluorene or dicyanomethylene moieties through conjugated linkers. *Eur. J. Org. Chem.* **2001**, *2001*, 2671-2687.
65. N. Bloembergen. Nonlinear optics: past, present, and future. *IEE J. Sel. Top. Quantum Electron.* **2000**, *6*, 876-880.
66. X. Li, J. Zhang, K. Li, X. Sun, Z. Wu, A. Ren, J. Feng. New insights into two-photon absorption properties of functionalized aza-BODIPY dyes at telecommunication wavelengths: a theoretical study. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15*, 4666-4676.
67. J.N. Wang, J.L. Jin, Y. Geng, S.L. Sin, H.L. Xu, Y.H. Lu, Z.M. Su. An accurate and efficient method to predict electronic excitation energies of BODIPY fluorescent dyes. *J. Comput. Chem.* **2013**, *34*, 566-575.
68. E.Y. Schmidt, B.A. Trofimov, A.I. Mikhaleva, N.V. Zorina, N.I. Protzuk, K.B. Petrushenko, I.A. Ushakov, M.Y. Dvorko, R. Meallet-Renault, G. Clavier, T. Truc, V.H.T. Tran, R.B. Pansu. Synthesis and optical properties of 2-(Benzo[b]thiophene-3-yl)pyrroles and a new BODIPY fluorophore. *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 5823-5830.

69. P.A. Bouit, K. Kamada, P. Feneyrou, G. Berginc, L. Toupet, O. Maury, C. Andraud. Two-photon absorption-related properties of functionalized BODIPY dyes in the infrared range up to telecommunications wavelengths. *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 1151-1154.
70. B. Hinkeldey, A. Schmitt, G. Jung. Comparative photostability studies of BODIPY and fluorescein dyes by using fluorescence correlation spectroscopy. *ChemPhysChem* **2008**, *9*, 2019-2027.
71. T.N. Singh-Rachford, A. Haefele, R. Ziessel, F.N. Castellano. Boron dipyrromethene chromophores: next generation triplet acceptors/annihilators for low power upconversion schemes. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 16164-16165.
72. M.J. Ortiz, A.R. Agarrabeitia, G. Duran-Sampedro, J. Bañuelos-Prieto, T.A. López, W.A. Massad, H.A. Montejano, N.A. García, I. López-Arbeloa. Synthesis and functionalization of new polyhalogenated BODIPY dyes. Study of their photophysical properties and singlet oxygen generation. *Tetrahedron* **2012**, *68*, 1153-1162.
73. L. Zeng, C. Jiao, X. Huang, K.W. Huang, W.S. Chin, J. Wu. Anthracene-fused BODIPYs as NIR dyes with high photostability. *Org. Lett.* **2011**, *13*, 6026-6029.
74. A. Wakamiya, T. Murakami, S. Yamaguchi. Benzene-fused BODIPY and fully-fused BODIPY dimer: impacts of the ring-fusing at the β -bond in the BODIPY skeleton. *Chem. Sci.* **2013**, *4*, 1002-1007.
75. L. Jiao, C. Yu, M. Liu, Y. Wu, K. Cong, T. Meng, Y. Wang, E. Hao. Synthesis and functionalization of asymmetrical benzo-fused BODIPY dyes. *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 6035-6038.
76. J. Massue, D. Frath, G. Ulrich, P. Retailleau, R. Ziessel. Synthesis of luminescent 2-(2'-hydroxyphenyl)benzoxazole (HBO) borate complexes. *Org. Lett.* **2012**, *14*, 230-233.
77. A. Nano, R. Ziessel, P. Stalachek, A. Harriman. Charge-recombination fluorescence from *push-pull* electronic systems constructed around amino-substituted styryl-BODIPY dyes. *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 13528-13537.

78. D. Frath, J.E. Yarnell, G. Ulrich, F.N. Castellano, R. Ziessel. Ultrafast photoinduced electron transfer in Viologen-linked BODIPY dyes. *ChemPhysChem* **2013**, *14*, 3348-3354.
79. J. Karolin, L.B.A. Johansson, L. Strandberg, T. Ny. Fluorescent and absorption spectroscopic properties of dipyrrometheneboron difluoride (BODIPY) derivatives in liquids, lipid-membranes, and proteins. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 7801-7806.
80. M. Mao, X.L. Zhang, X.Q. Fang, G.H. Wu, S.Y. Dai, Q.H. Song, X.X. Zhang. Highly efficient light-harvesting boradiazaindacene sensitizers for dye-sensitized solar cells featuring phenothiazine donor antenna. *J. Power Sources* **2014**, *268*, 965-976.
81. J.X. Liao, H.B. Zhao, Y.J. Xu, W.N. Zhou, F. Peng, Y. Wang, Y.T. Fang. Novel BODIPY dyes with electron donor variety for dye-sensitized solar cells. *RSC Adv.* **2017**, *7*, 33975-33985.
82. S. Kolemen, O.A. Bozdemir, Y. Cakmak, G. Barin, S. Erten-Ela, M. Marszalek, J.H. Yum, S.M. Zakeeruddin, M.K. Nazeeruddin, M. Gratzel, E.U. Akkaya. Optimization of distyryl-BODIPY chromophores for efficient panchromatic sensitization in dye sensitized solar cells. *Chem. Sci.* **2011**, *2*, 949-954.
83. H. Klifout, A. Stewart, M. Elkhalfa, H.S. He. BODIPYs for dye-sensitized solar cells. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, *9*, 39873-39889.
84. M. Mao, Q.S. Li, X.L. Zhang, G.H. Wu, C.G. Dai, Y. Ding, S.Y. Dai, Q.H. Song. Effects of donors of bodipy dyes on the performance of dye-sensitized solar cells. *Dyes & Pigments* **2017**, *141*, 148-160.
85. S. Kolemen, Y. Cakmak, S. Erten-Ela, Y. Altay, J. Brendel, M. Thelakkat, E.U. Akkaya. Solid-state dye-sensitized solar cells using red and near-IR absorbing bodipy sensitizers. *Org. Lett.* **2010**, *12*, 3812-3815.
86. S.G. Awuah, J. Polreis, J. Prakash, Q.Q. Qiao, Y.J. You. New pyran dyes for dye-sensitized solar cells. *J. Photochem. Photobiol. A* **2011**, *224*, 116-122.
87. S.A.A. Shah, M.H. Sayyad, N. Nasr, R.A. Toor, S. Sajjad, H. Elbohy, Q.Q. Qiao. Photovoltaic performance and impedance spectroscopy of a purely organic dye

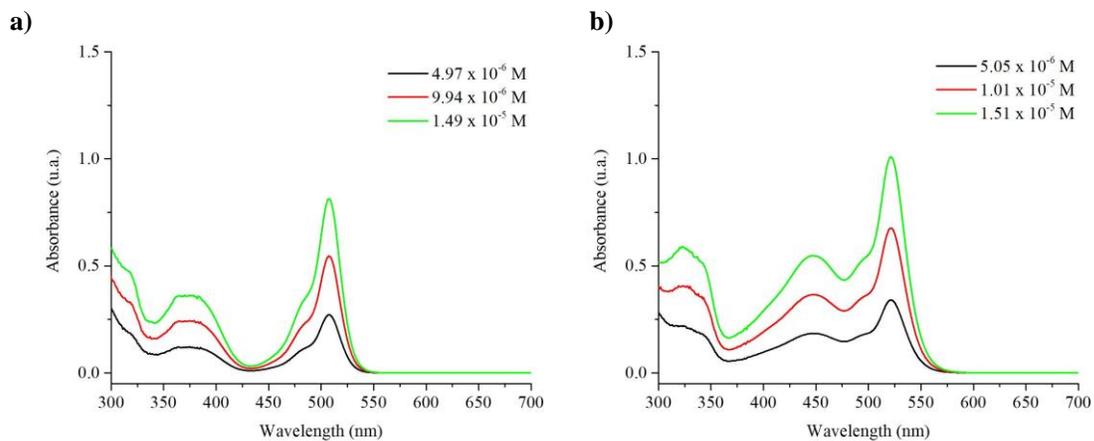
- and most common metallic dye-based dye-sensitized solar cells. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **2017**, *28*, 6552-6559.
88. M. Ohring. Materials science of thin films. Deposition and structure. Second edition, Academic Press, Elsevier, **2002**.
89. Editors: K. Seshan, D. Schepis. Handbook of thin film deposition. 4th Edition. Elsevier, **2018**.
90. S.A. Hussain, B. Dey, D. Bhattacharjee, N. Mehta. Unique supramolecular assembly through Langmuir-Blodgett (LB) technique. *Helyion* **2018**, *4*, e01038.
91. M.C. Petty. Langmuir-Blodgett films an introduction. 1st Edition. Cambridge University Press, **1996**.
92. G. Roberts. Langmuir-Blodgett films. Plenum Press Editors, **1990**.
93. A. Ulman. An introduction to ultra-thin organic films. From Langmuir-Blodgett films to self-assembly. Academic Press, **1991**.
94. S. Riera-Galindo, A. Tamayo, M. Mas-Torrent, Role of polymorphism and thin-film morphology in organic semiconductors processed by solution shearing. *ACS Omega*, **2018**, *3*, 2329-2339.
95. Q. Miao, Ten years of N-heteropentacenes as semiconductors for organic thin-film transistors, *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 5541-5549.
96. A.A. Virkar, S. Mannsfeld, Z. Bao, N. Stingelin, Organic semiconductor growth and morphology considerations for organic thin-film transistors, *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 3857-3875.
97. J. Yang, D. Yan, T.S. Jones, Molecular template growth and its applications in organic electronics and optoelectronics, *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 5570-5603.
98. J.M. Fernández-Hernández, L. De Cola, H.J. Bolink, M. Clemente-León, E. Coronado, A. Forment-Aliaga, A. López-Muñiz, D. Repetto, White light-emitting electrochemical cell based on Langmuir-Blodgett technique, *Langmuir*, **2015**, *30*, 14021-14029.

99. Y. Yang, X. Yang, S. Lo, J. Xu, Y. Jiang, Ordered and ultrathin reduced graphene oxide LB films as hole injection layers for organic light-emitting diode, *Nanoscale Res. Lett.* **2014**, *9*, 537.
100. R. Dhrubojyoti, D.N. Mani, N. Shakti, P.S. Gupta, Comparative study of optical, structural and electrical properties of zinc phthalocyanine Langmuir-Blodgett thin film on annealing, *RSC Adv.* **2014**, *80*, 42514-42522.
101. Y. Hong, J.W.Y. Lam, B.Z. Tang, Aggregation-induced emission, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 5361-5388.
102. D. Ho, R. Ozdemir, H. Kim, T. Earmme, H. Usta, C. Kim, BODIPY-based semiconducting materials for organic bulk heterojunction photovoltaics and thin-film transistors, *ChemPlusChem.* **2019**, *84*, 18-37.
103. M. Yilmaz, M. Erkatal, M. Ozdemir, U. Sen, H. Usta, G. Demirel, Three-dimensional Au-coated electro sprayed nanostructured BODIPY films on Aluminum foil as surface-enhanced Raman scattering platforms and their catalytic applications, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* **2017**, *9*, 18199-18206.
104. D.A. Vithanage, P.P. Manousiadis, M.T. Sajjad, S. Rajbhandari, H. Chun, C. Orofino, D. Cortizo-Lacalle, A.L. Kanibolotsky, G. Faulkner, N.J. Findlay, D.C. O'Brien, P.J. Skabara, I.D.W. Samuel, G.A. Turnbull, BODIPY star-shaped molecules as solid state colour converters for visible light communications, *Appl. Phys. Lett.* **2016**, *109*, 013302.
105. R. Corona-Sánchez, R. Arcos-Ramos, M. Maldonado-Domínguez, O. Amelines-Sarria, A. Jerezano-Domínguez, H. García-Ortega, M. Rivera, M.P. Carreón-Castro, N. Farfán, Structural and morphological studies of meso-ethylcarbazole F-BODIPY thin films. *Monatsh. Chem.* **2016**, *105*, 1915-1923.
106. T. Mueller, R. Gresser, K. Leo, M. Riede, Organic solar cells based on a novel infrared absorbing aza-bodipy dye. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* **2012**, *99*, 176-181.
107. E. Xochitiotzi-Flores, A.A. Islas-Mejía, H. García-Ortega, M. Romero-Ávila, J.M. Méndez-Stivalet, M.P. Carreón-Castro, R. Santillan, M. Maldonado-Domínguez, R.

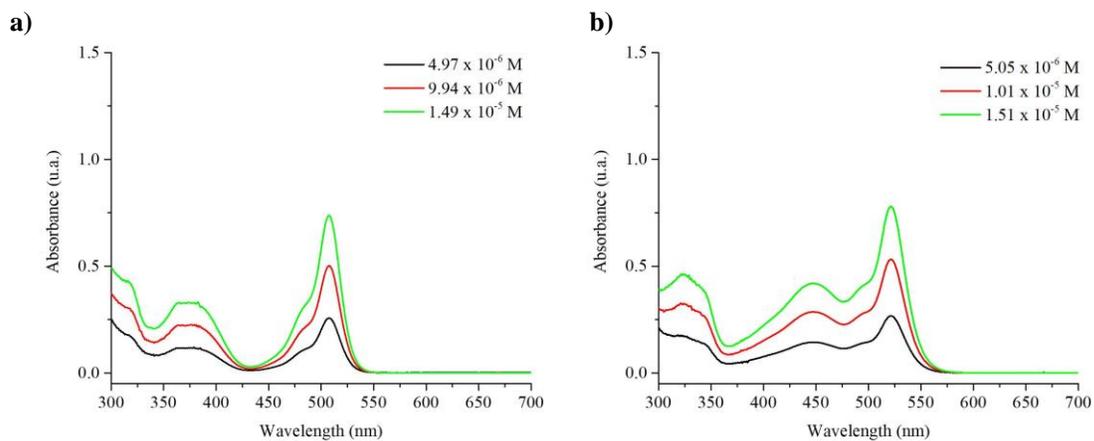
- Arcos-Ramos, N. Farfán. On the structure of *meso*-substituted F-BODIPYs and their assembly in molecular crystals: An experimental-theoretical approach. *J. Organomet. Chem.* **2016**, *805*, 148-157.
108. S. Cook, A. Furube, R. Katoh. Analysis of the excited states of regioregular polythiophene P3HT. *Energy Environ. Sci.* **2008**, *1*, 294-299.
109. S.D. Dimitrov, B.C. Schroeder, C.B. Nielsen, H. Bronstein, Z. Fei, I. McCulloch, M. Heeney, J.R. Durrant. Singlet exciton lifetimes in conjugated polymer films for organic solar cells. *Polymers* **2016**, *8*, 14.

Anexos

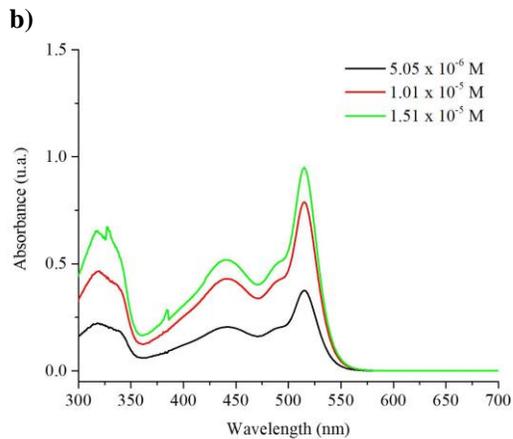
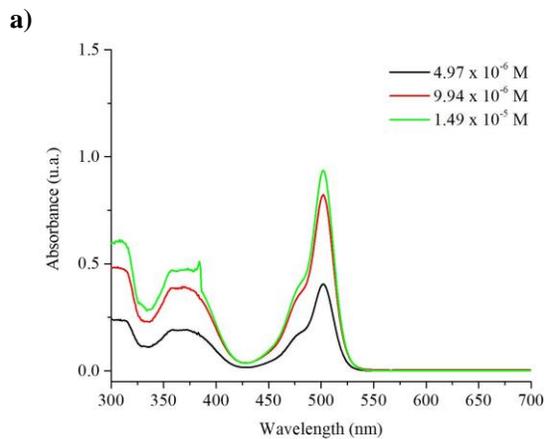
Espectroscopía UV/Vis de BODIPYs 1-2



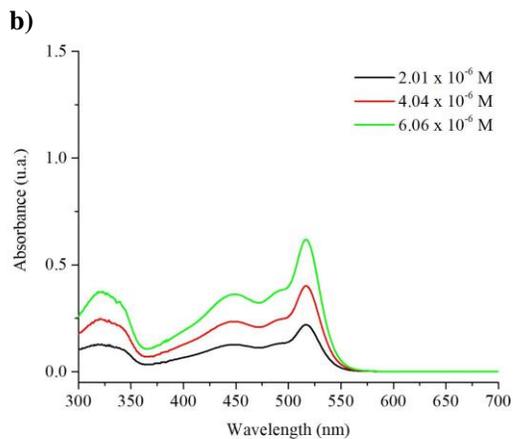
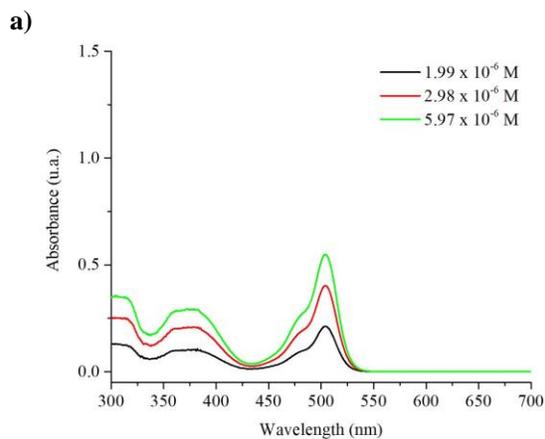
Perfiles de absorción en xilenos de BODIPYs: a) 1 y b) 2.



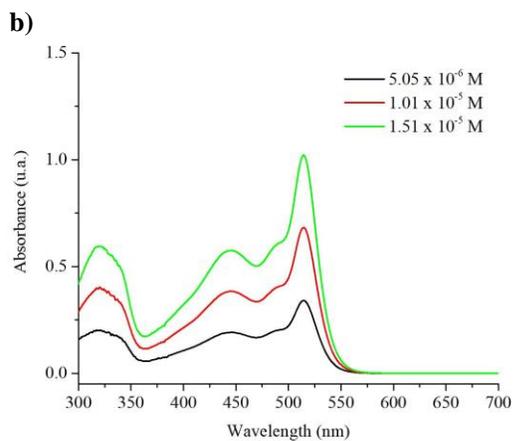
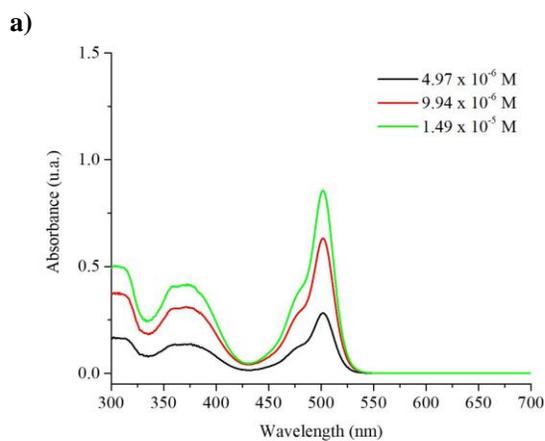
Perfiles de absorción en tolueno de BODIPYs: a) 1 y b) 2.



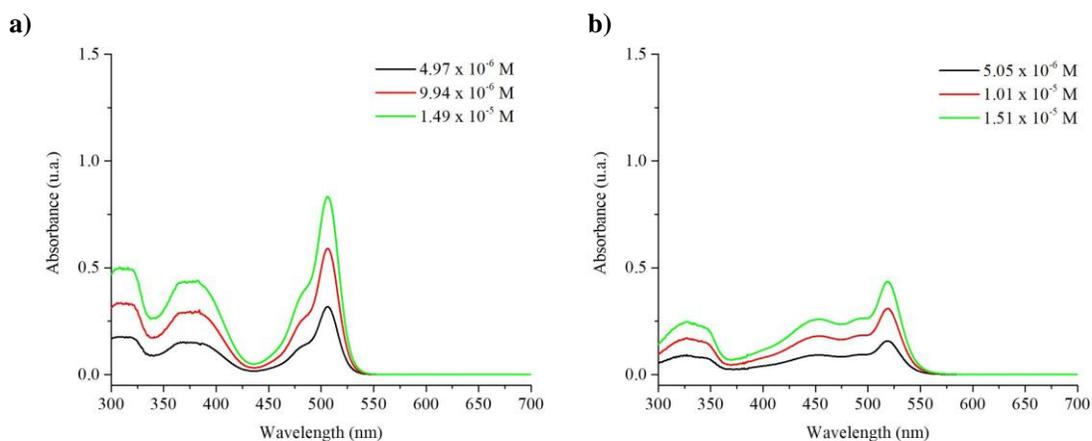
Perfiles de absorción en Et₂O de BODIPYs: a) **1** y b) **2**.



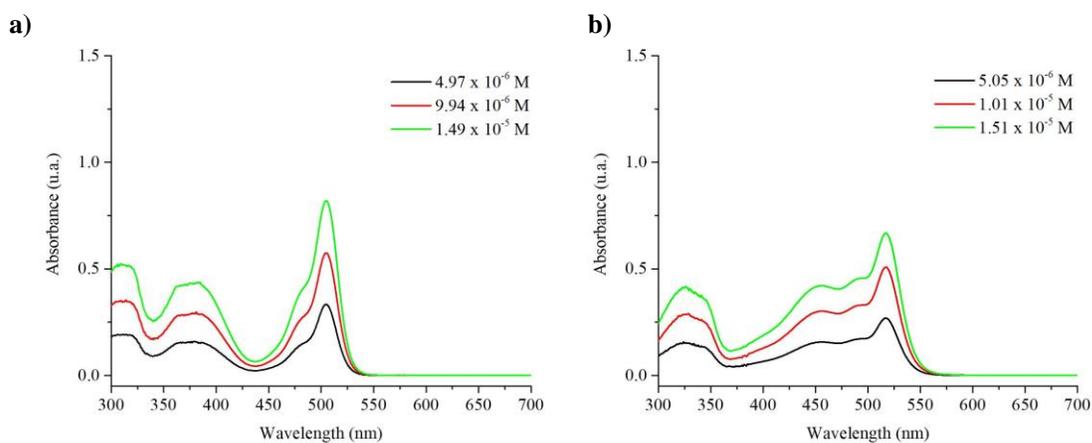
Perfiles de absorción en THF de BODIPYs: a) **1** y b) **2**.



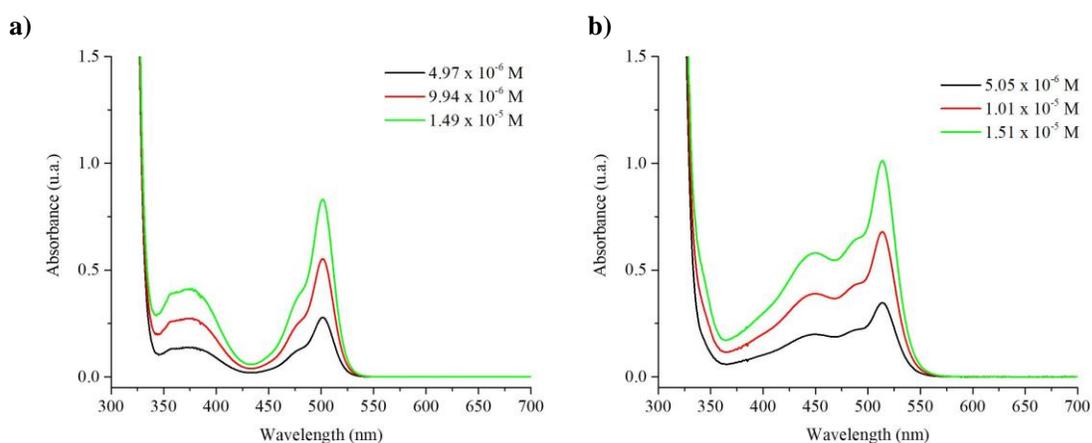
Perfiles de absorción en AcOEt de BODIPYs: a) **1** y b) **2**.



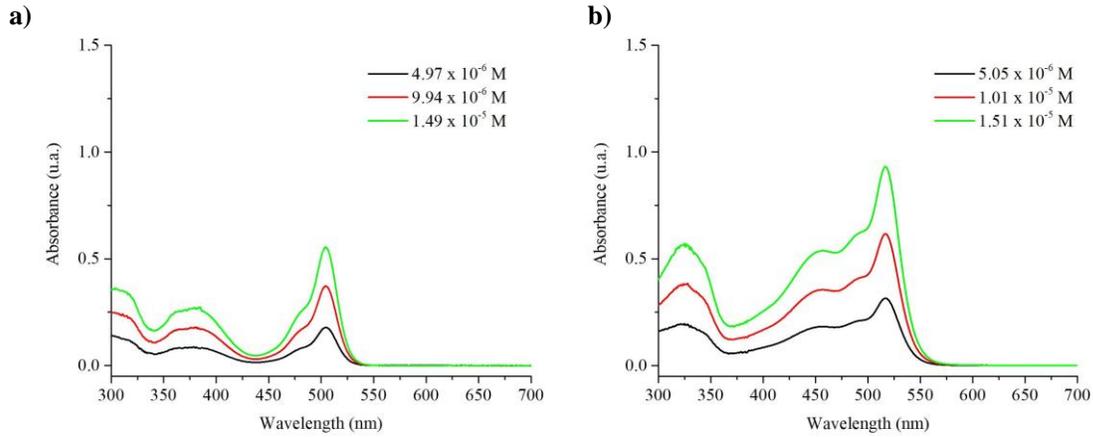
Perfiles de absorción en CHCl₃ de BODIPYs: a) **1** y b) **2**.



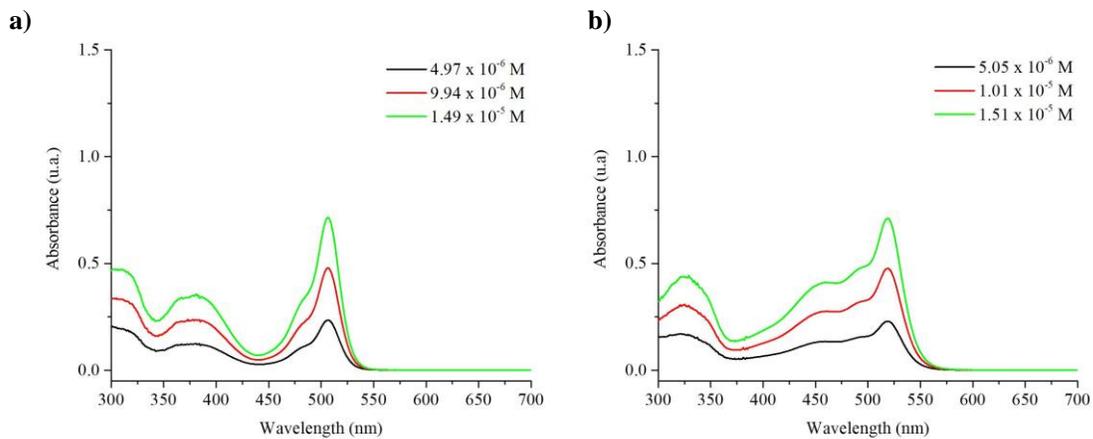
Perfiles de absorción en CH₂Cl₂ de BODIPYs: a) **1** y b) **2**.



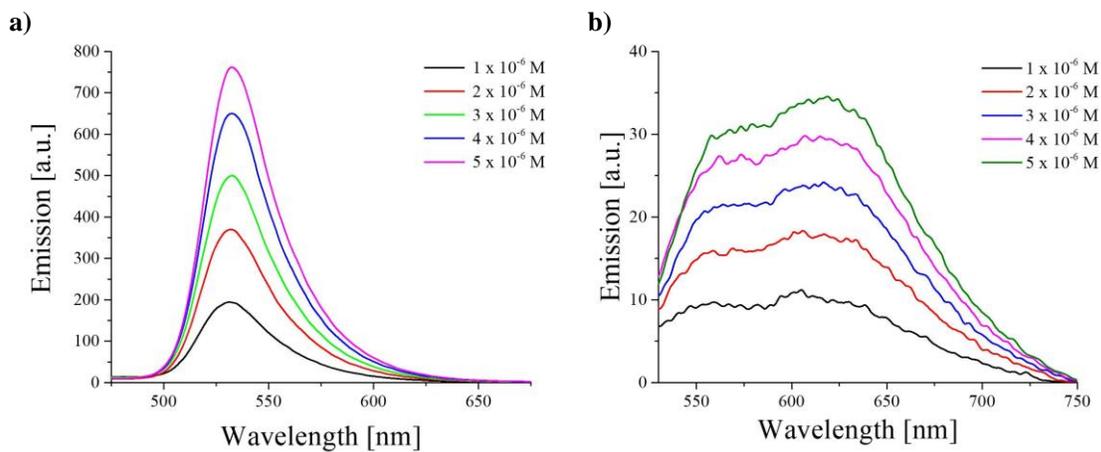
Perfiles de absorción en acetona de BODIPYs: a) **1** y b) **2**.



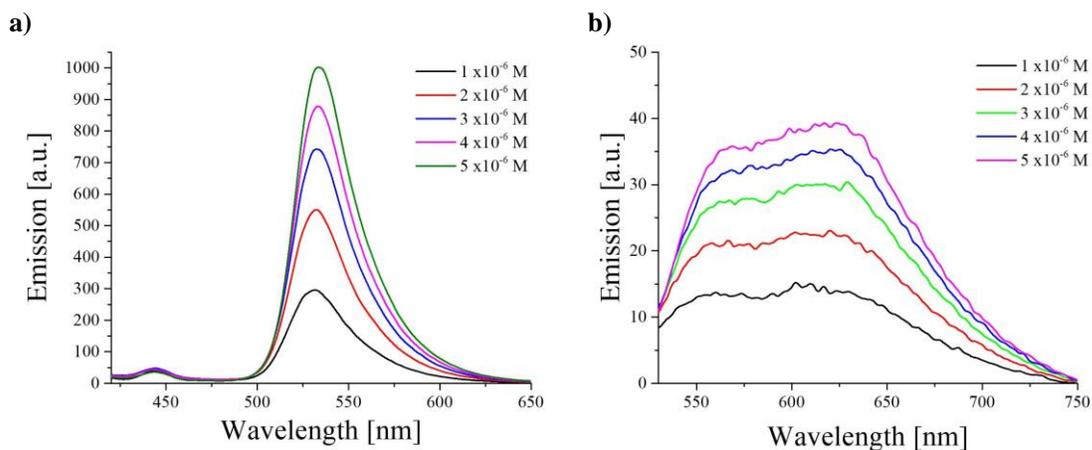
Perfiles de absorción en DMF de BODIPYs: a) **1** y b) **2**.



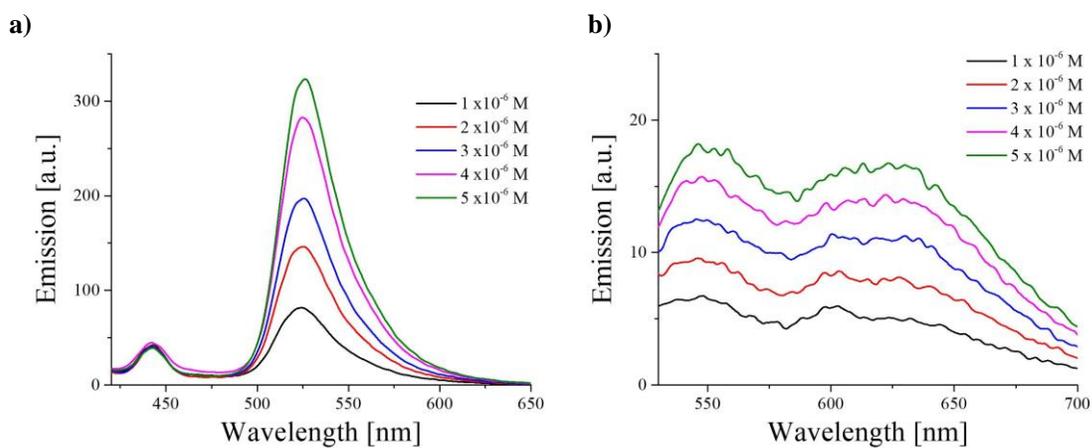
Perfiles de absorción en DMSO de BODIPYs: a) **1** y b) **2**.



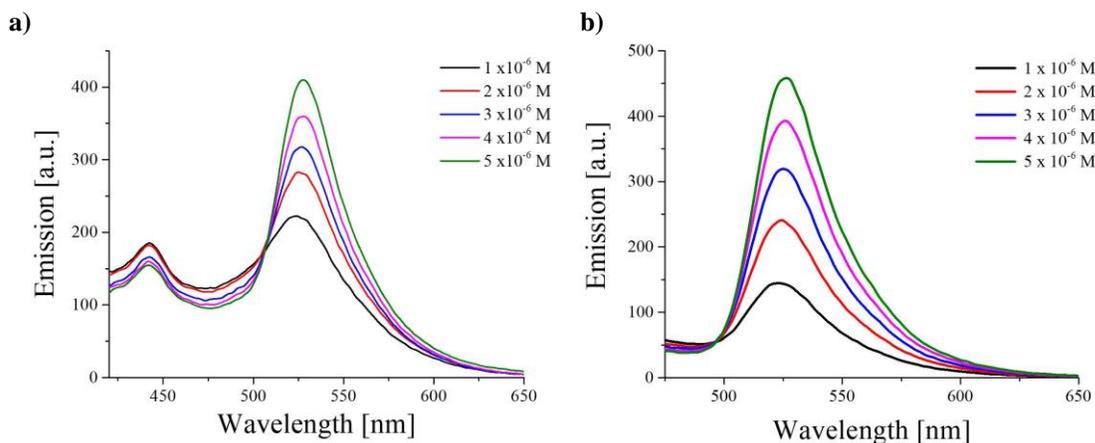
Perfiles de emisión de fluorescencia en xilenos de BODIPYs: a) **1**, y b) **2**.



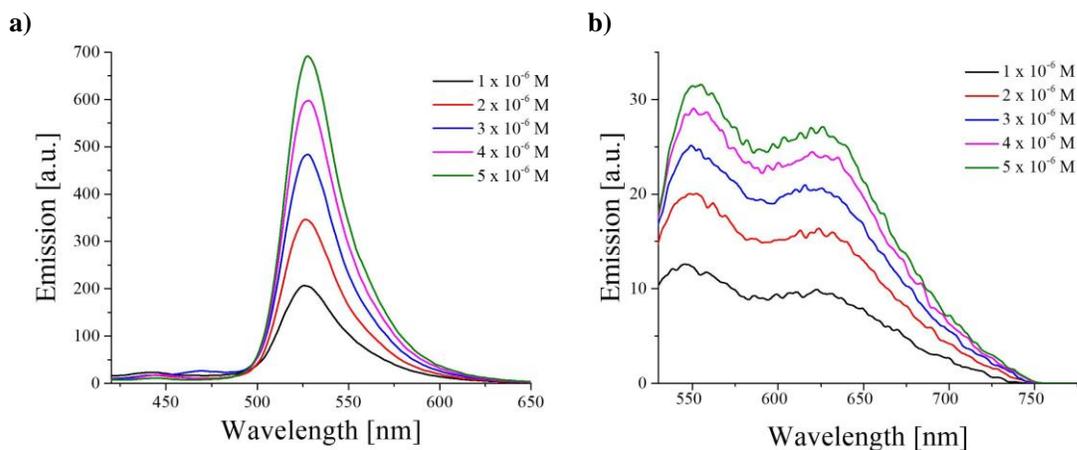
Perfiles de emisión de fluorescencia en tolueno de BODIPYs: a) **1**, y b) **2**.



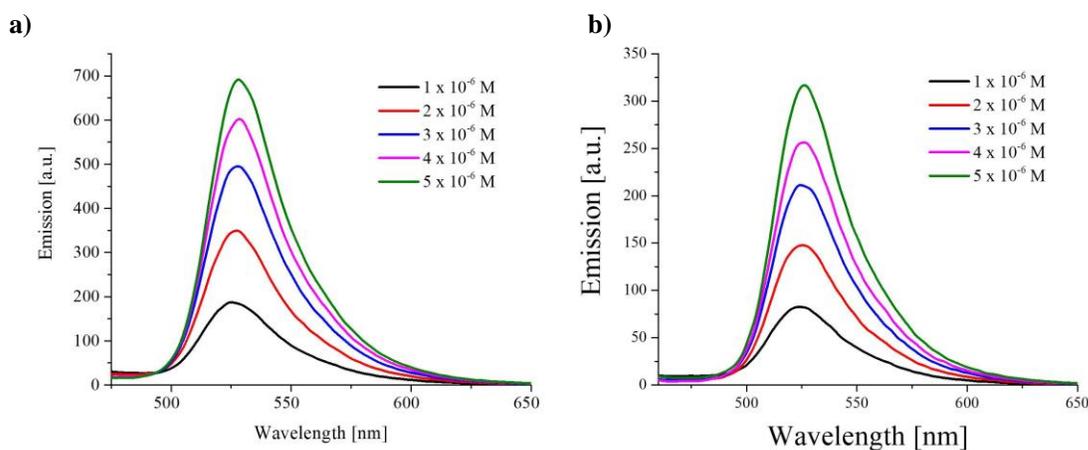
Perfiles de emisión de fluorescencia en Et₂O de BODIPYs: a) **1**, y b) **2**.



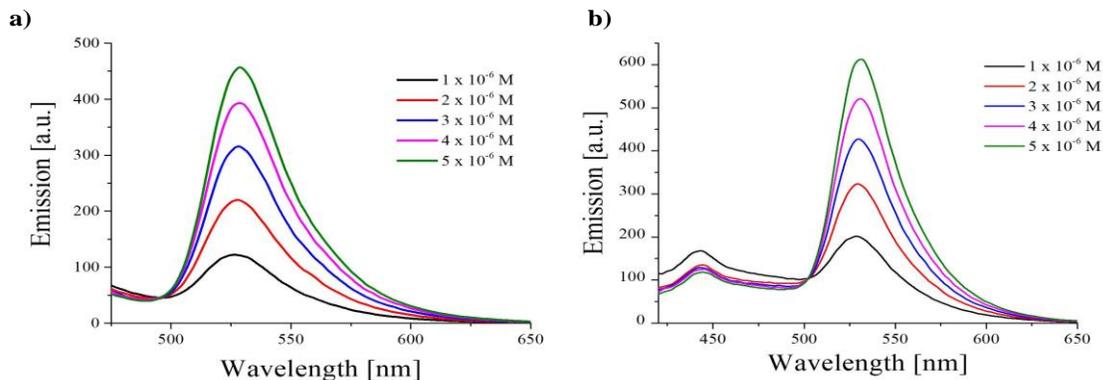
Perfiles de emisión de fluorescencia en THF de BODIPYs: a) **1**, y b) **2**.



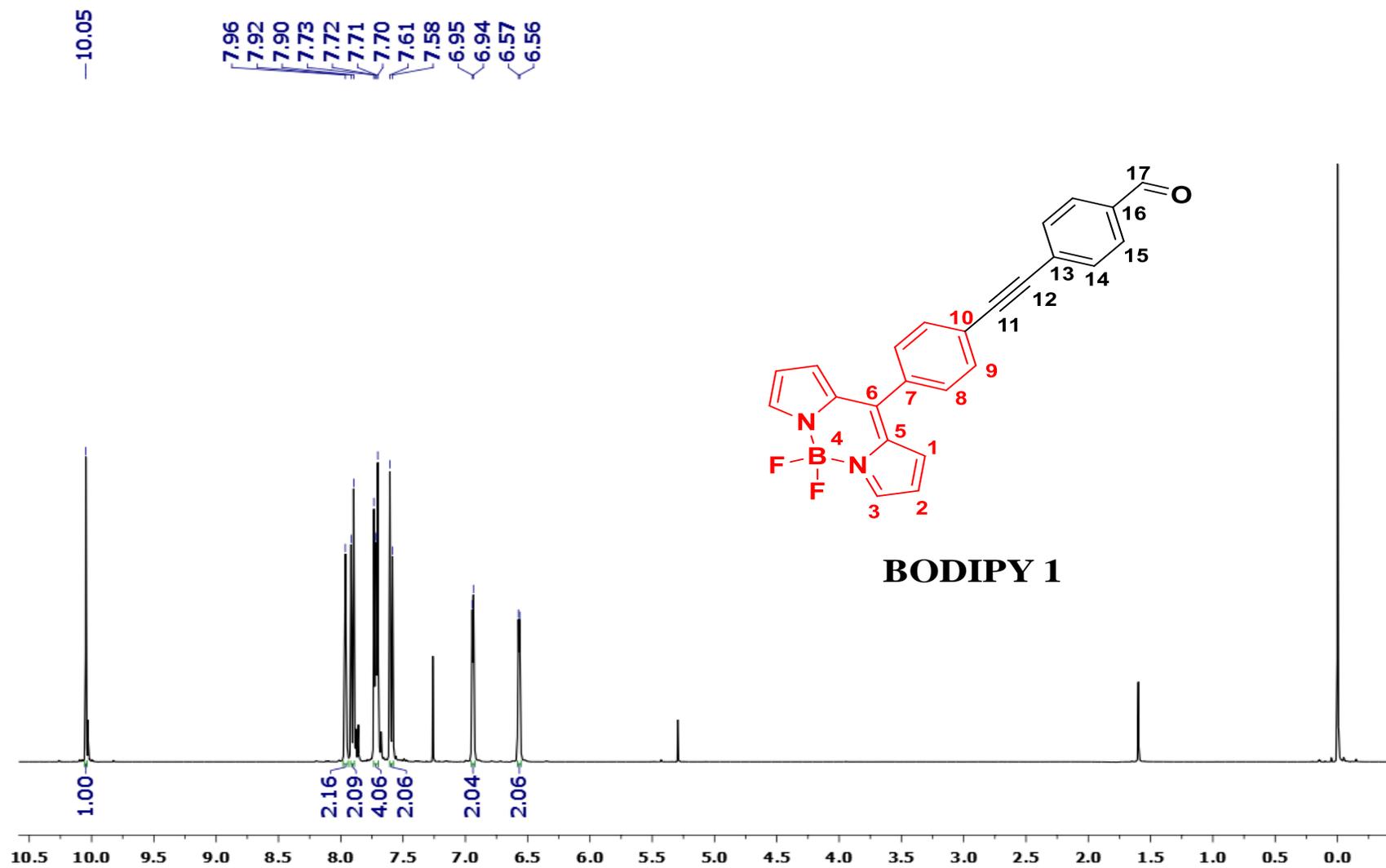
Perfiles de emisión de fluorescencia en CHCl_3 de BODIPYs: a) **1**, y b) **2**.



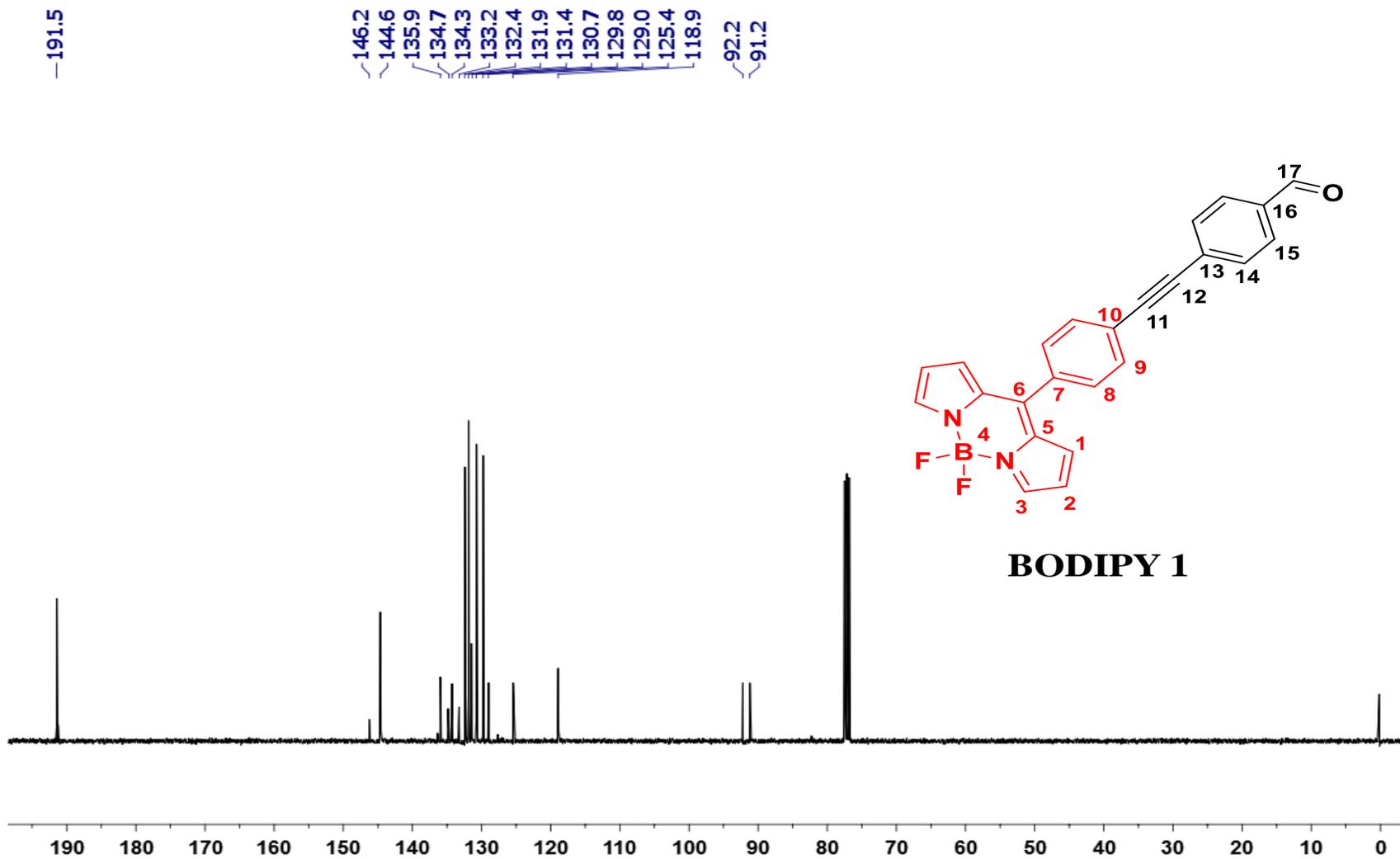
Perfiles de emisión de fluorescencia de BODIPYs **1**: a) CH_2Cl_2 , y b) acetona.



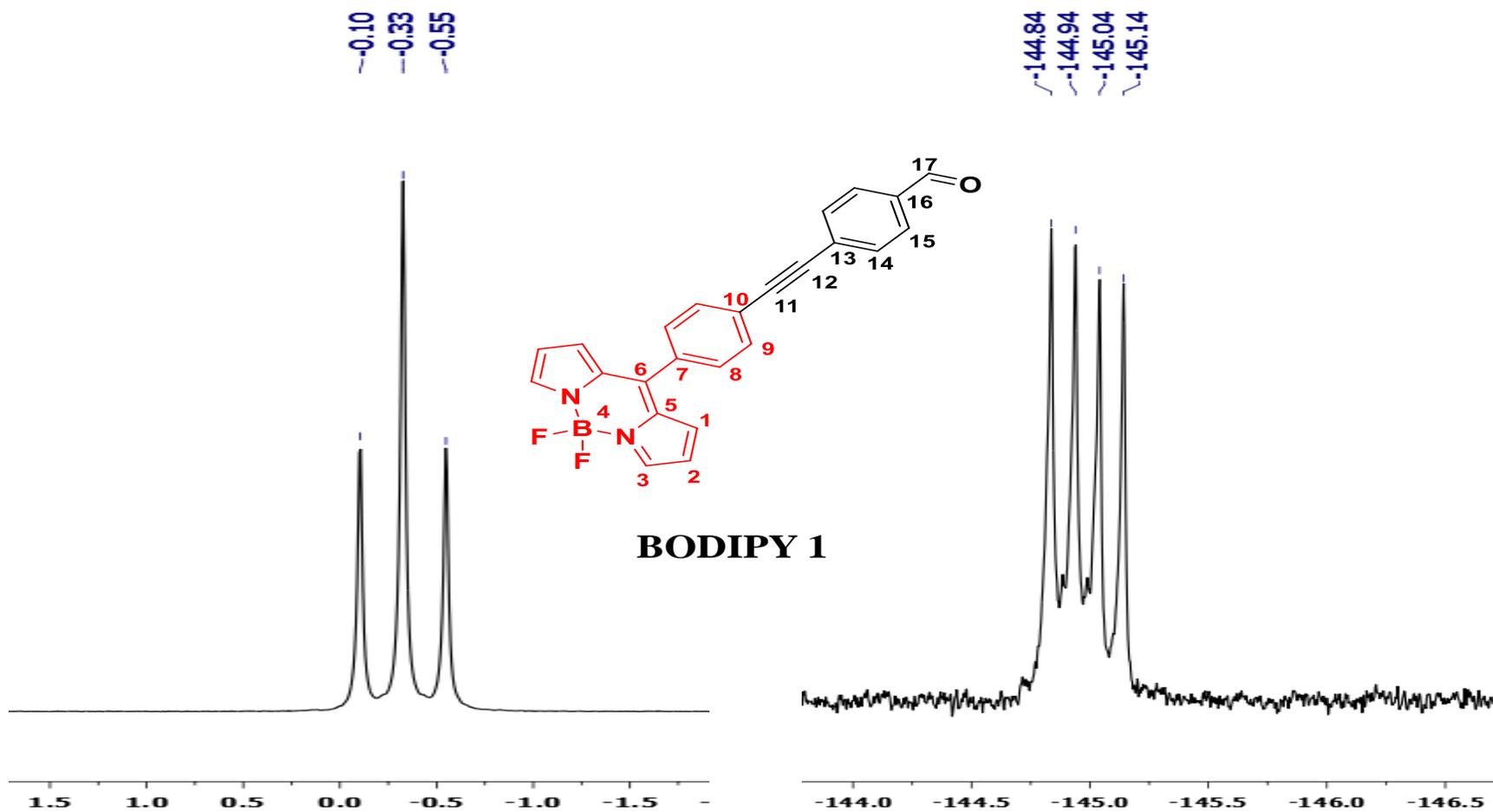
Perfiles de emisión de fluorescencia de BODIPYs **1**: a) DMF, y b) DMSO.



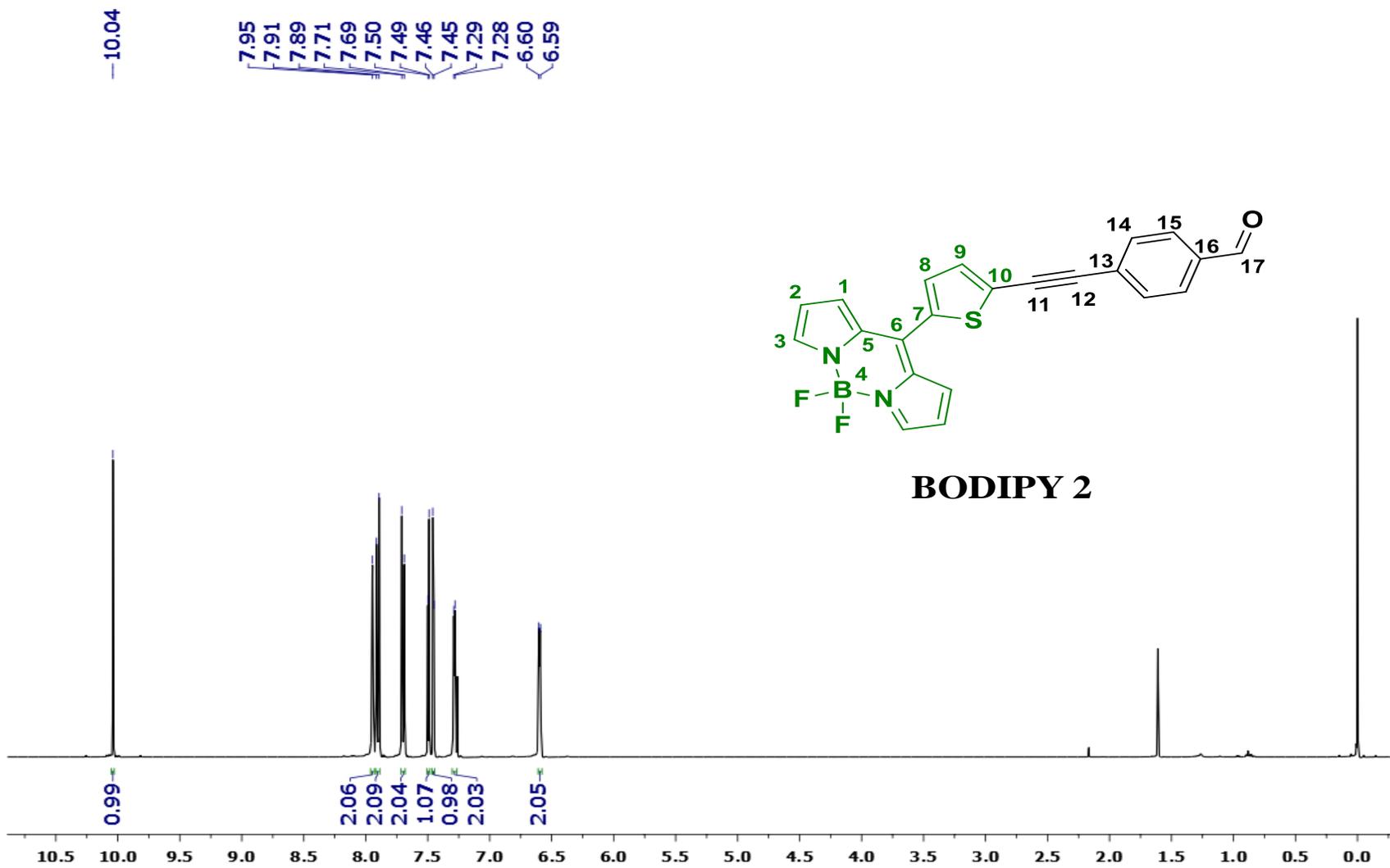
Espectro de RMN-¹H de BODIPY 1 [400 MHz, CDCl₃] (δ, ppm)



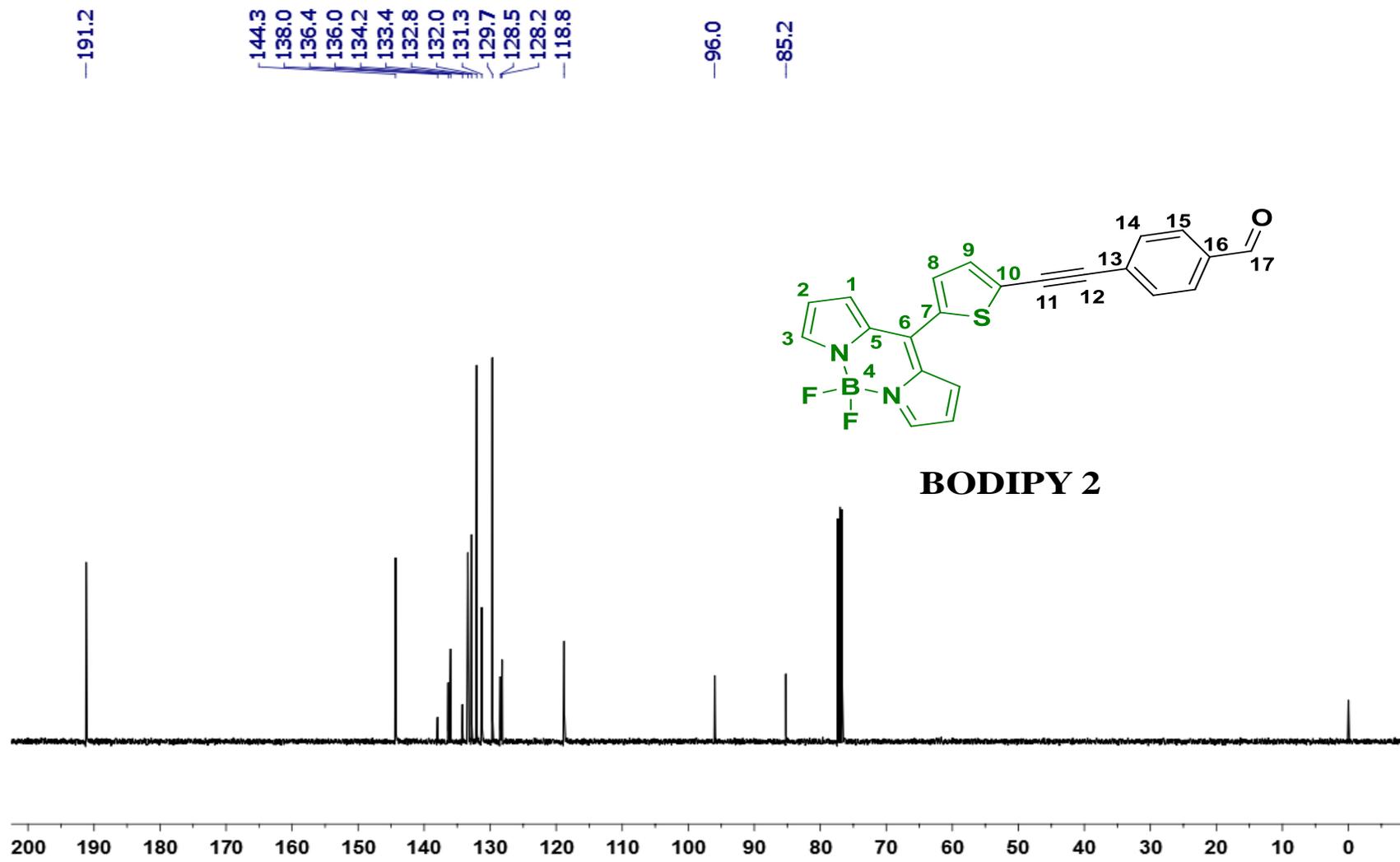
Espectro de RMN- ^{13}C de BODIPY 1 [100 MHz, CDCl_3] (δ , ppm)



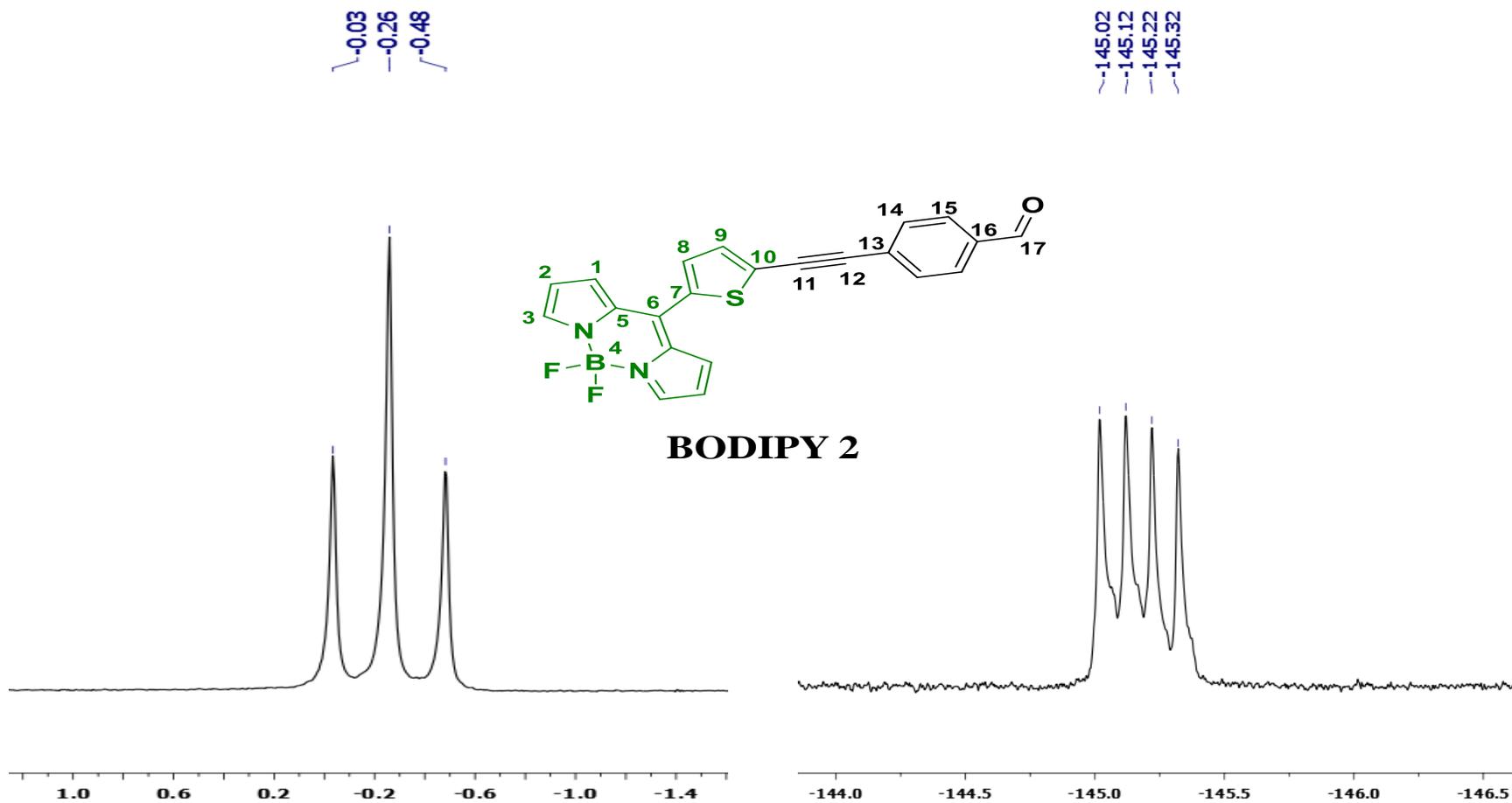
Espectro de RMN- ^{11}B y ^{19}F de BODIPY 1 [128.3 y 282.4 MHz, CDCl_3] (δ , ppm)



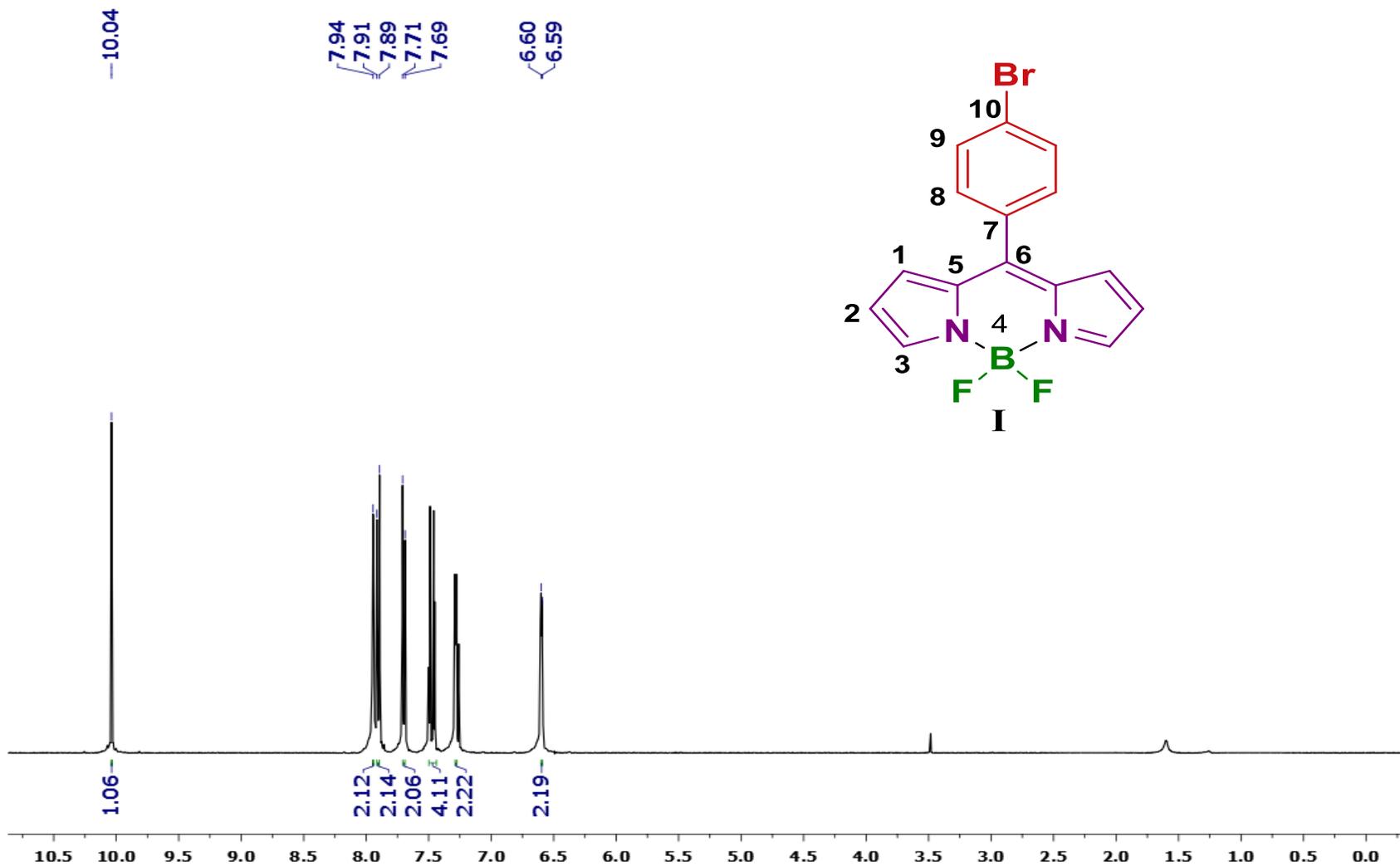
Espectro de RMN-¹H de BODIPY 1 [400 MHz, CDCl₃] (δ, ppm)



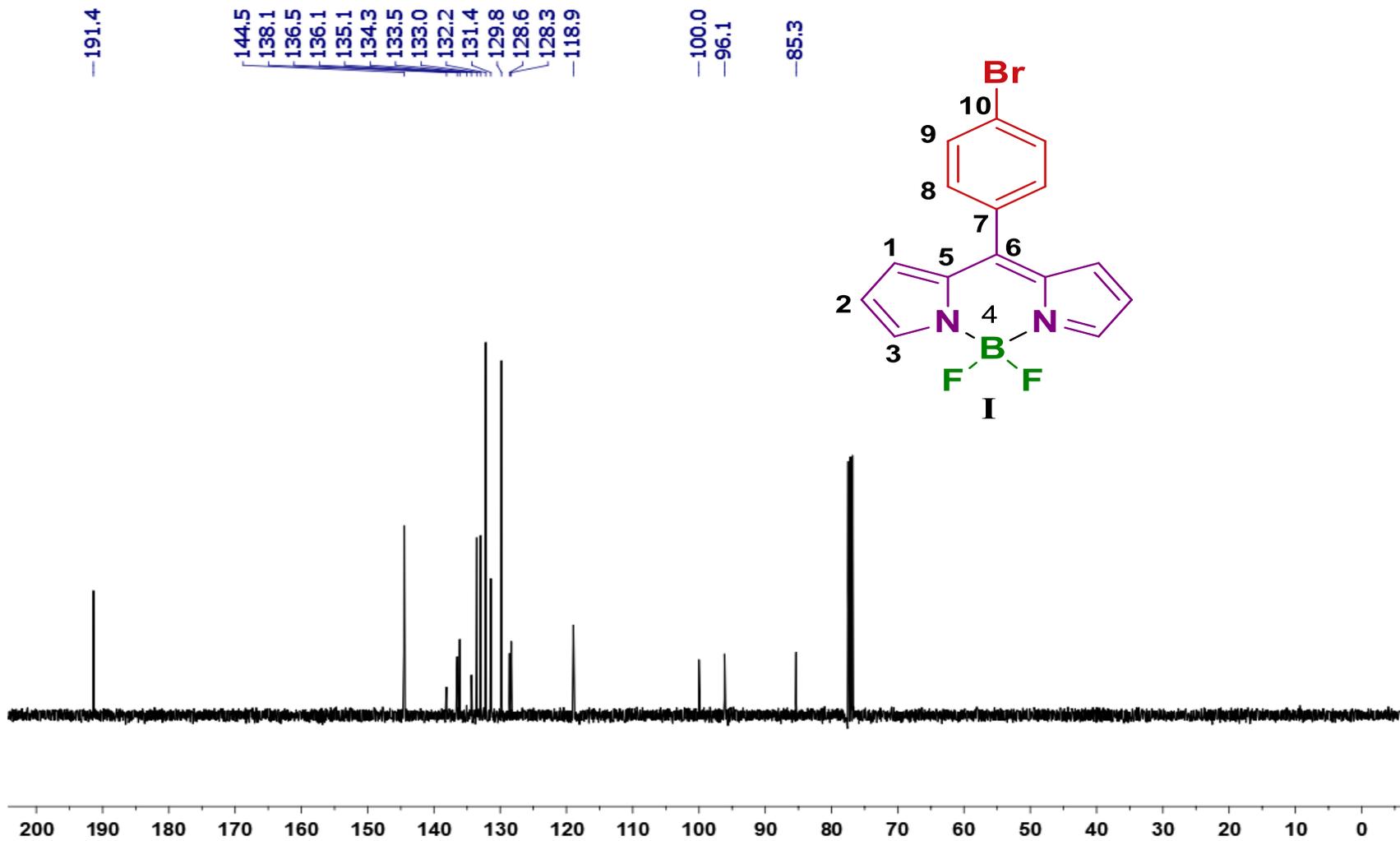
Espectro de RMN-¹³C de BODIPY 1 [100 MHz, CDCl₃] (δ, ppm)



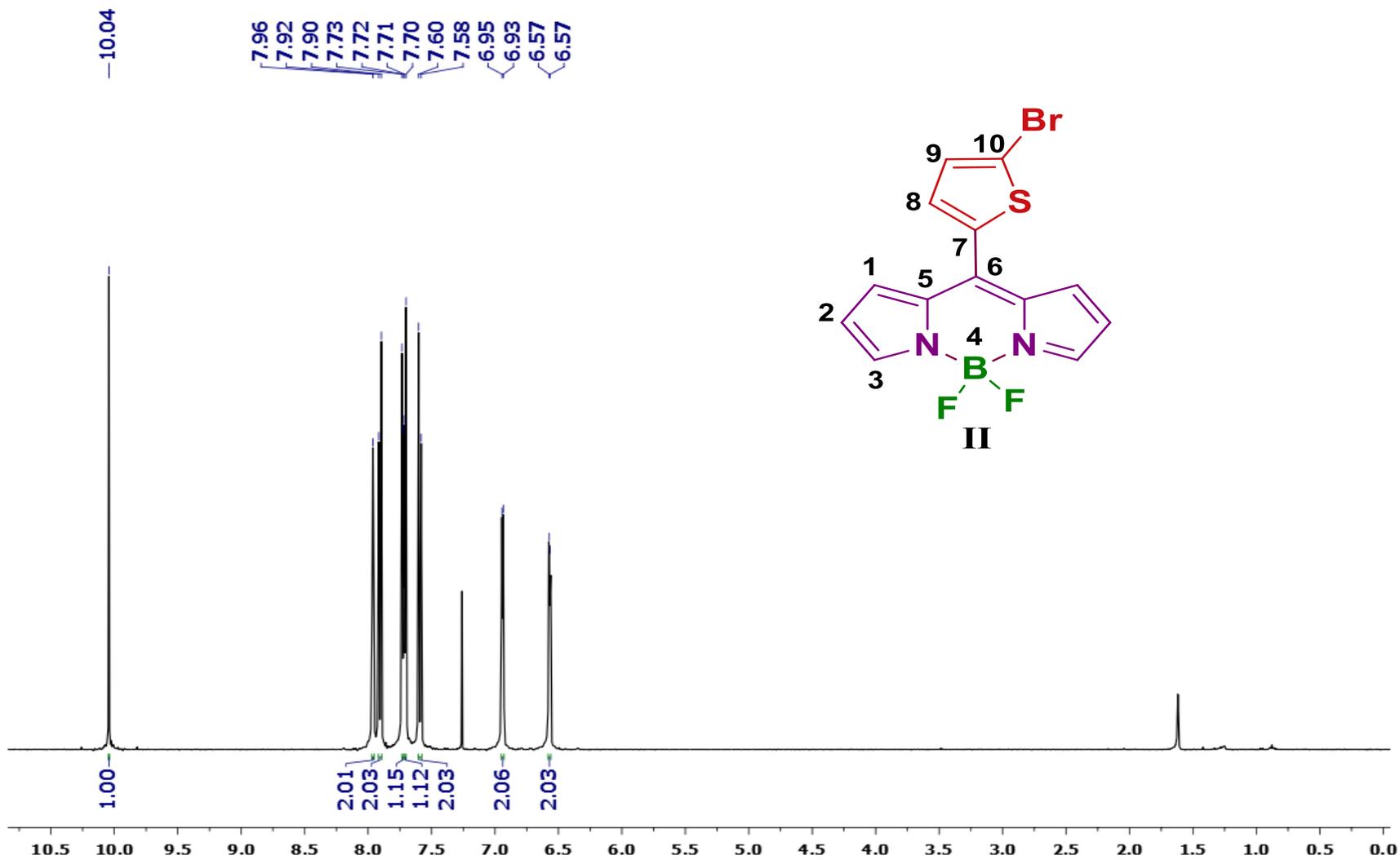
Espectro de RMN- ^{11}B y ^{19}F de BODIPY 1 [128.3 y 282.4 MHz, CDCl_3] (δ , ppm).



Espectro de RMN- ^1H de BODIPY I [400 MHz, CDCl_3] (δ , ppm)



Espectro de RMN- ^{13}C de BODIPY I [100 MHz, CDCl_3] (δ , ppm)



Espectro de RMN-¹H de BODIPY II [400 MHz, CDCl₃] (δ, ppm)



meso-Substituted BODIPYs as supramolecular building blocks of ordered Langmuir–Blodgett films: structural and morphological characterization

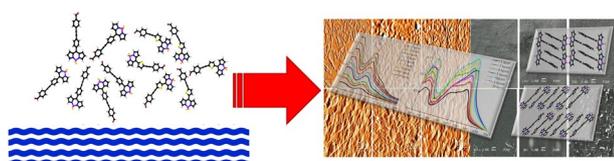
Pamela Cruz del Valle¹ · Montserrat Miranda-Olvera¹ · Violeta Álvarez-Venicio¹ · Martín Caldera-Villalobos¹ · Rafael Arcos-Ramos¹ · Elba Xochitiotzi-Flores² · Norberto Farfán² · Margarita Rivera³ · María del Pilar Carreón-Castro¹

Received: 21 August 2019 / Accepted: 11 November 2019 / Published online: 21 November 2019
© Springer-Verlag GmbH Austria, part of Springer Nature 2019

Abstract

Two crystalline *meso*-substituted BODIPYs were investigated as supramolecular building blocks of Langmuir–Blodgett (LB) thin films. These sorts of thin films are formed by the transfer of a Langmuir monolayer film of organized amphiphilic molecules onto a solid substrate. In the present contribution, we exploited the capacity of the featured BODIPYs to produce ordered supramolecular self-assemblies through hydrogen-bonding and π -stacking to pre-organize and to control their assembly as LB thin films. Electronic absorption and fluorescence emission of the *meso*-substituted BODIPYs in solution, LB films, and in solid state were studied. The morphology and structure of the LB films were examined by scanning electron microscopy and atomic force microscopy. The structural differences between both BODIPYs have no marked influence on the absorption and fluorescence emission properties in solution. In contrast, absorption properties in solid state (solid samples and LB thin films) depend on the structural nature of the dyes with the appearance of red-shifted bands, which could be an indicator of the presence of aggregates. The supramolecular information contained in the BODIPYs was reflected on the surface characteristics of the featured LB thin films. Both produced homogeneous and uniform films with the presence of some microcrystals, as the number of transferred monolayers increased. These results broaden the capacity of the Langmuir–Blodgett technique to produce ordered and self-assembled thin films of functional small organic molecules (such as BODIPYs) as components of different optoelectronic devices.

Graphic abstract



Controlled self-assembly of ordered LB thin-films

Keywords BODIPYs · Photophysical properties · Self-assembly · Organic semiconductors · Langmuir–Blodgett thin films

Electronic supplementary material The online version of this article (<https://doi.org/10.1007/s00706-019-02521-4>) contains supplementary material, which is available to authorized users.

✉ Rafael Arcos-Ramos
rafael.arcos@nucleares.unam.mx

✉ María del Pilar Carreón-Castro
pilar@nucleares.unam.mx

¹ Instituto de Ciencias Nucleares, Universidad Nacional Autónoma de México, 04510 Mexico City, Mexico

² Departamento de Química Orgánica, Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, 04510 Mexico City, Mexico

³ Departamento de Materia Condensada, Instituto de Física, Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad Universitaria, 04510 Mexico City, Mexico

Introduction

Nowadays, organic semiconductors represent an efficient alternative to develop charge transport materials as well as light harvesting units for energy conversion processes involved in organic photovoltaics. Particularly, organic semiconductors based on organic π -conjugated small molecules are promising candidates for photovoltaic applications due to their intense and broad absorption profiles, high charge-carrier mobility, and tunable HOMO/LUMO energy levels by chemical functionalization [1–3]. In this sense, thin films with controlled structure and desired properties are required to assure the electronic properties of the organic semiconductor as component of electronics, photovoltaics, or sensors [4–6].

To control the structure and properties displayed by the organic semiconductors, based on organic π -conjugated small molecules, it requires a deep understanding of the supramolecular organization on different condensed matter phases. Therefore, it is necessary to modulate their design, and thus to develop an efficient application as thin solid films [7]. In this sense, translation of the supramolecular information of discrete entities to a regular and ordered molecular packing in thin films requires to take into account some parameters such as chemical structure, physical properties, and capability to self-assembly in solid state. For instance, some Langmuir–Blodgett films of organic semiconductors displayed superior performance characteristics compared with OLEDs constructed by other deposition techniques [8–10].

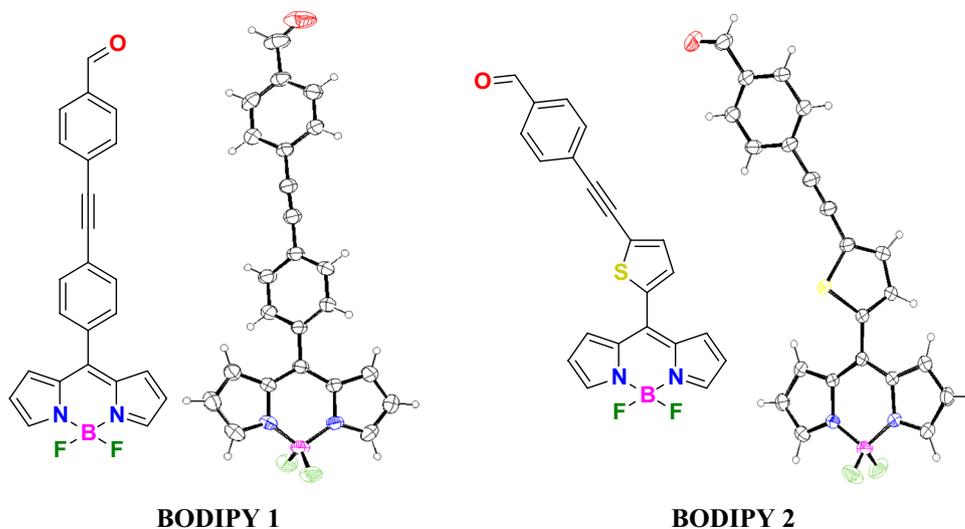
Amongst the different families of organic compounds, boron-dipyrromethenes (also called BODIPYs) are promising building blocks to construct thin films. These compounds display attractive photophysical properties such

as narrow and intense absorption profiles, high fluorescence response, and high photostability as well as chemical and thermal stability. In addition, these properties can be modulated through chemical functionalization of the BODIPY core, *meso*-position as well as over the boron atom depending on the application to achieve [11–16]. A strategy to avoid concentration quenching processes is based on the increasing rigidity of the BODIPY system by the addition of aryl substituents at the *meso* position; this structural modification assures the formation of supramolecular ordered aggregates emissive in the solid state [17].

Therefore, there is a great interest incorporate organic semiconductors, capable to produce molecular crystals into thin films. By exploiting their supramolecular information, it is possible to develop ordered supramolecular structures through the layer-by-layer self-assembly maintaining the photophysical properties of the discrete entities, such as BODIPYs [18–22]. In this sense, we recently reported the synthesis of two novel *meso*-substituted BODIPYs and their assembly in molecular crystals (Fig. 1). These BODIPYs were constructed with a formyl group useful for covalent anchoring to surfaces as well as to develop molecular antennae. After a minutely analysis of the structural and electronic properties by an experimental theoretical approach, we found that π -stacked units of BODIPY play a key role in the self-assembly of a periodic net of overlapping electron density. This intermolecular delocalization of electron density between 2D π -stacked layers could be an indicative of a plausible semiconductor character [23].

Taking into account the mentioned above, herein, we decided to exploit the supramolecular information of BODIPYs **1** (*meso*-[4-[(4-formylphenyl)ethynyl]phenyl]-4,4-difluoro-4-bora-3a,4a-diaza-*s*-indacene) and **2** (*meso*-[5-[(4-formylphenyl)ethynyl]thiophen-2-yl]-4,4-difluoro-4-bora-3a,4a-diaza-*s*-indacene) to control the

Fig. 1 Chemical structures of *meso*-substituted BODIPYs **1** and **2**



assembly layer by layer of their Langmuir–Blodgett thin films as well as to evaluate the electronic and optical properties. A detailed analysis of the featured BODIPYs in solution and as thin films was carried out by absorbance/fluorescence spectroscopy, atomic force microscopy, and scanning-electron microscopy.

Results and discussion

Photophysical properties of BODIPYs 1, 2 in solution

BODIPYs **1**, **2** were studied through UV–Vis and fluorescence spectroscopy in solution, as illustrated in Figs. 2, 3,

the results are summarized in Table 1. An intense absorption band between 501 and 509 and 514–521 nm (for **1** and **2**, respectively) was observed for both due to a π – π^* transition of the BODIPY core. Additional absorption bands arise from the donor– π bridge–acceptor π -subsystems (*meso*-substituents). In addition, a bathochromically shifted peak was observed in the fluorescence spectra of BODIPYs **1**, **2**. The lower quantum yields can be attributed to the fluorescence quenching caused by the rotation of the alkyne bridges that favored different modes of π -stacking of the BODIPY cores. As we previously reported, these compound exhibit extensive intermolecular π -contacts in the solid state, this particular self-assembly appears to be insensitive in solution to the solvent polarity. The highest Stokes shifts were observed for

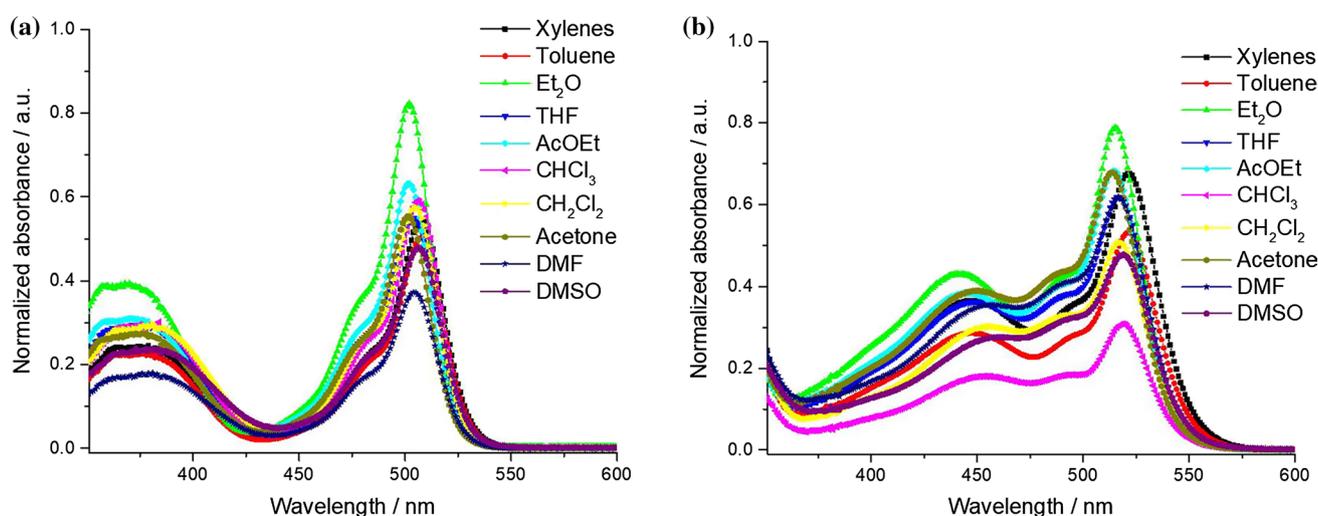


Fig. 2 Absorption profiles of BODIPYs **1**, **2** (concentration 3×10^{-6} mol dm³)

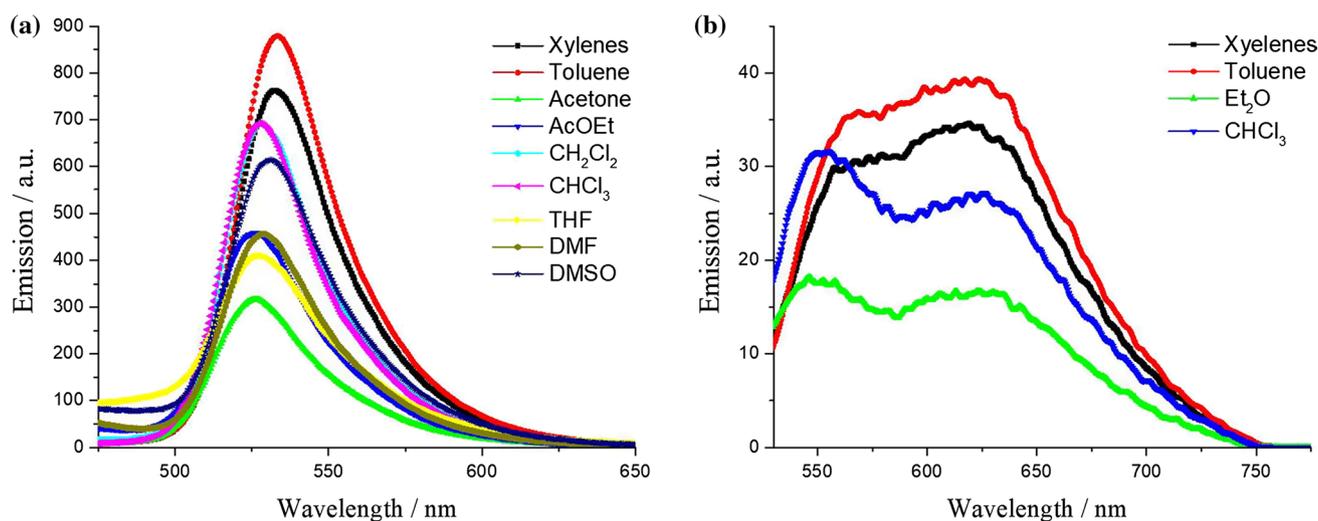


Fig. 3 Fluorescence emission profiles of BODIPYs **1**, **2** (concentration 3×10^{-6} mol dm³, excitation wavelength $\lambda = 390$ and 510 nm, respectively)

Table 1 Selected photophysical properties of BODIPYs **1**, **2** in solution

BODIPY	Solvent	Absorption $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$	Emission $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$	$\epsilon/\text{mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ cm}^{-1}$	$\Delta\lambda/\text{nm}$	ϕ_f
1	Xylenes	507	532	53675.19	25	0.2176
	Toluene	508	534	47603.43	26	0.1297
	Et ₂ O	502	527	76575.55	25	0.075
	THF	504	524	98630.54	20	0.0869
	AcOEt	502	526	56834.89	24	0.0815
	CHCl ₃	506	525	51070.18	19	0.1098
	CH ₂ Cl ₂	505	528	48148.20	23	0.1335
	Acetone	501	526	54635.98	25	0.0722
	DMF	504	528	37242.80	24	0.1458
	DMSO	506	530	47444.95	24	0.2031
2	Xylenes	521	625	67162.35	104	0.0089
	Toluene	521	624	51485.44	103	0.00512
	Et ₂ O	515	630	75367.85	115	0.00391
	THF	517	–	33330.33	–	–
	AcOEt	515	–	68489.71	–	–
	CHCl ₃	519	626	27934.87	110	0.00748
	CH ₂ Cl ₂	517	–	40082.22	–	–
	Acetone	514	–	6681.40	–	–
	DMF	517	–	61842.86	–	–
	DMSO	519	–	48488.83	–	–

BODIPY **2** (103–115 nm), while BODIPY **1** displayed much lower Stokes shifts (ca. 25 nm).

Langmuir–Blodgett thin-film characterization

Controlled self-assembly is needed to construct complex nanostructures with collective and predetermined properties. Particularly, for device fabrication, ordered patterns are required for practical usage. In this sense, the development of bottom–up methods is desirable due to their accessibility, simplicity, and compatibility with larger scale integration processes. Therefore, the next step was to deposit films of BODIPYs **1**, **2** onto glass substrates to explore their spectral properties and to characterize their morphology. Langmuir monolayers of BODIPYs **1**, **2** were obtained from chloroform solutions at the air–water interface.

Langmuir films were characterized by measuring isotherms surface pressure vs. molecular area (δ vs. A) at 22 °C (Fig. 4a). BODIPYs **1**, **2** exhibited gas phases between 0 and 3 mN m, while the liquid phases were observed at 3–15 mN m (**1**) and 3–13 mN m (**2**). Solid phase for BODIPY **1** was observed between 15 and 66 mN m (molecular area of 15.87 Å²), whereas for BODIPY **2** was found between 13 and 66 mN M (molecular area of 21.7 Å²). The large molecular area displayed by BODIPY **2** is due to its molecular structure (non-planar). The lack of axial symmetry within the thiophene derivative avoids a perpendicular approximation to the air–water interface, so it occupies a larger space.

The collapse occurred up to 66 mN m, for both. Finally, hysteresis loops (Fig. 4b) show a good reversibility under successive compression–expansion cycles.

The incorporation of the films onto glass substrates was corroborated by Scanning Electron Microscopy (SEM) and Atomic Force Microscopy (AFM). SEM images for **1**, **5**, and **10** transfers of BODIPYs **1**, **2** are depicted in Fig. 5. For one layer, we observed a homogeneous and compact film covering the complete substrate surface for **2**, in contrast with BODIPY **1**, where there are some areas that are not completely covered (Fig. 5a, d). In the case of 5 transfers (Fig. 5b, e), the homogeneity and uniformity of the films were maintained, with the appearance of spherical aggregates up to 10 μm in diameter scattered along the surface (this could be an indicative of nucleation of nanocrystals). Finally, for 10 transfers (Fig. 5c, f), we observed the appearance of the same aggregates with smaller size giving the film a rougher aspect in comparison with the five-layer films.

In addition, AFM studies were also used to characterize the morphology of the featured films. The incorporation of the films was corroborated by analyzing the decreasing of the substrate surface roughness (Ra) in comparison with the clean substrate. AFM measurements of BODIPYs thin films obtained by the Langmuir–Blodgett technique are presented in Fig. 6. As expected, morphology of the monolayer films depends on the nature of the surface substrate roughness, and one transfer films exhibit elongated aggregates regularly dispersed on the surface with Ra 7.03

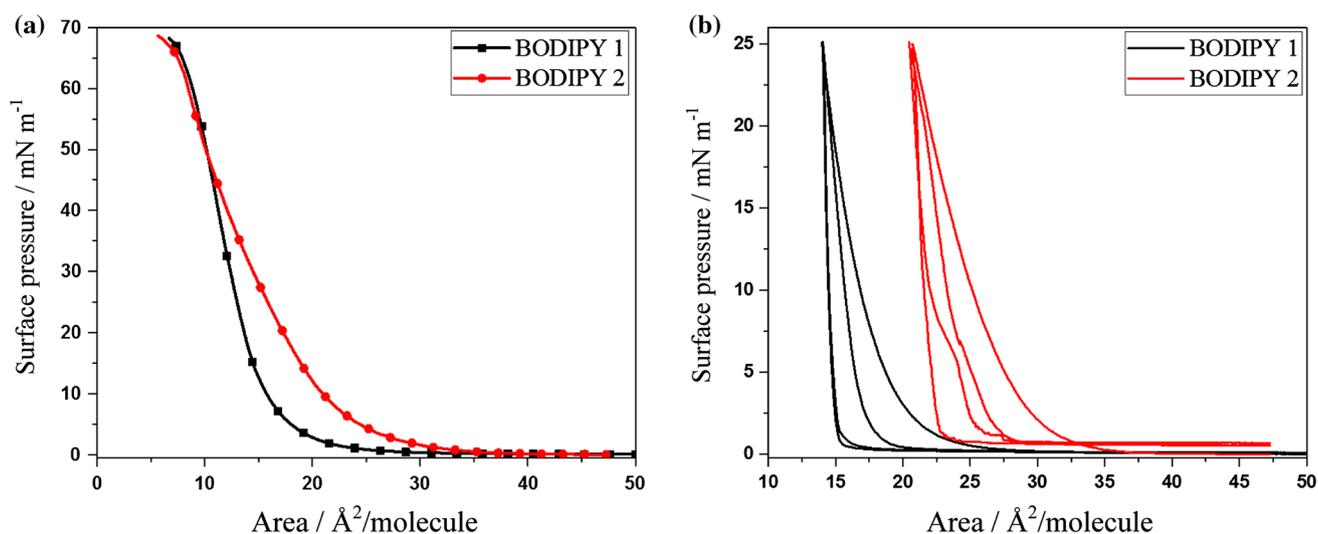


Fig. 4 **a** Surface-pressure-molecular area isotherms (compression rate 10 mm min), and **b** successive compression–expansion cycles (hysteresis) for BODIPYs **1**, **2**

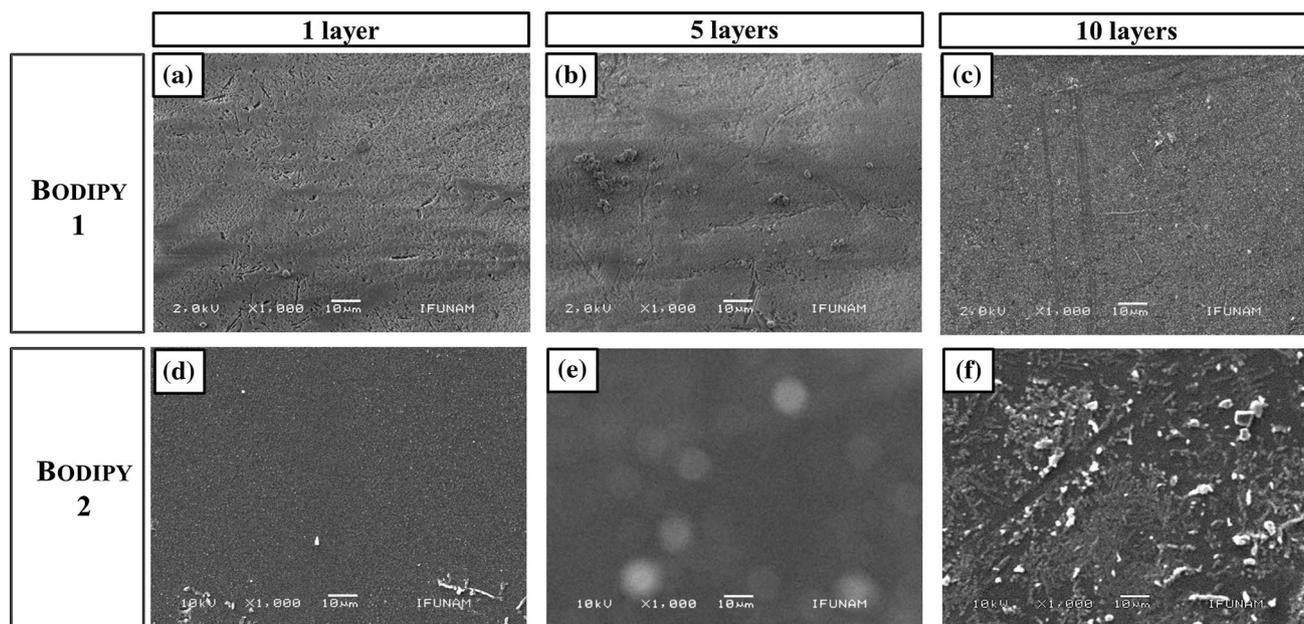


Fig. 5 SEM images of the BODIPYs Langmuir–Blodgett thin films for 1 transfer (**a**, **d**), 5 transfers (**b**, **e**), and 10 transfers (**c**, **f**) for **1** and **2**, respectively (at 1000× magnification)

and 26.5 nm for BODIPYs **1** (maximum height 30 nm) and **2** (maximum height 85 nm), respectively. In addition, film formation arrangements indicated a homogeneous distribution of the BODIPYs during deposition of each successive layer; at 5 transfers, we observed granular uniform patterns on the surface (aggregates with 0.02 μm diameter scattered along the substrate) differing only by their respective roughness of 5.79 (for **1**) and 43.5 nm (for **2**). At 10 transfers, we observed densely packed similar granular patterns, and this closer distribution is reflected on the Ra different values in

comparison with the 5 layers films [14.1 nm/70 nm (**1**), and 23.8 nm/160 nm (**2**)]; in the case of BODIPY **2**, the identical height values (5 and 10 layers) suggest that the addition of more layers on the substrate surface does not increase the amount of the deposited compound, only modifies the topography of the film giving it a smoother appearance, which can be an indication that nanocrystals are starting to form. Furthermore, aggregates' orientation in BODIPY **2** (for 5 and 10 transfers) showed a preferential alignment on a particular direction, in contrast with BODIPY **1**, where the

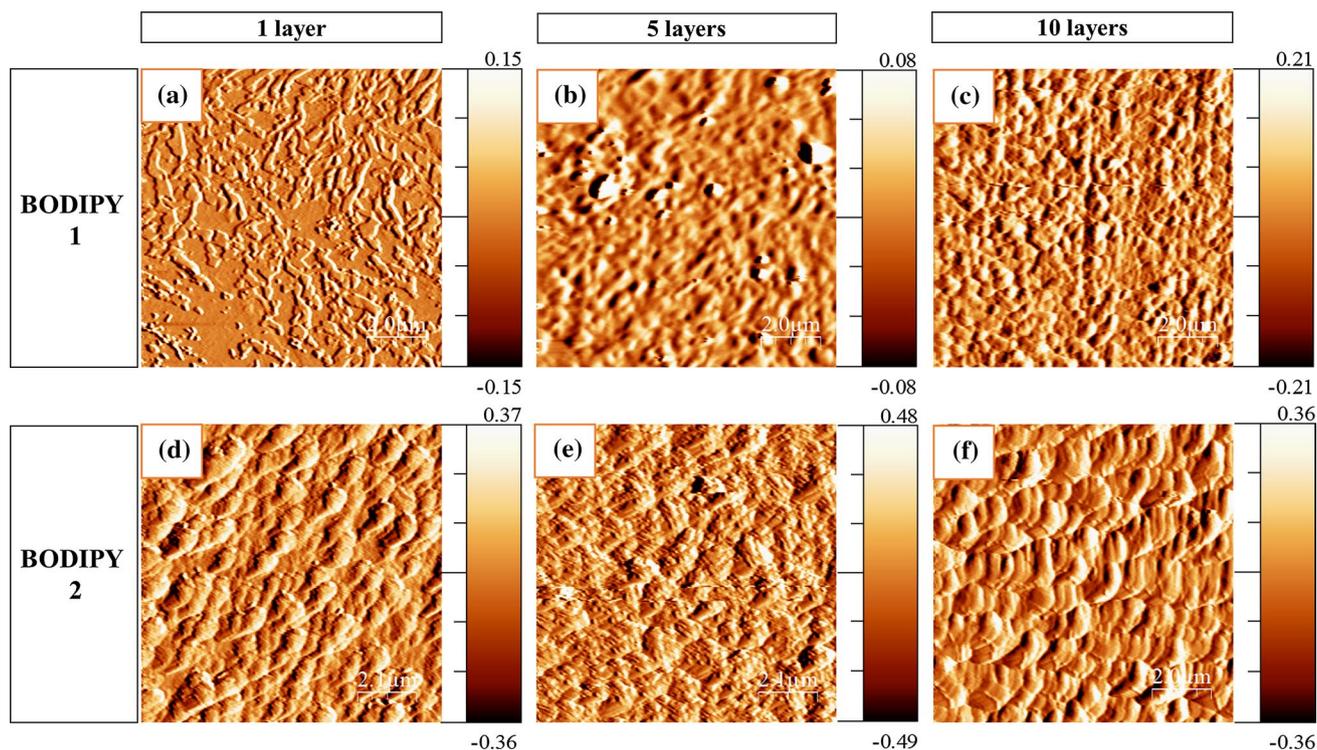


Fig. 6 AFM Images of the BODIPYs Langmuir–Blodgett thin films for 1 transfer (a, d), 5 transfers (b, e), and 10 transfers (c, f) for **1** and **2**, respectively (scale $20 \times 20 \mu\text{m}$)

misalignment of the aggregates can be responsible for the non-linearity of their UV–Vis plots.

As expected, BODIPYs **1**, **2** are capable to produce ordered supramolecular arrangements on their LB thin films; however, BODIPY **1** displayed higher ordered supramolecular structures as the number of deposited layers increase, this behavior can be explained by the capacity of compound **1** to establish intermolecular contacts between parallel subunits with π -electron density, which in the case of BODIPY **2** is not present due to the lack of axial symmetry within the thiophene fragment (reflected in alternation in the layered structure of their molecular crystal and in a larger molecular area on their LB thin films).

Langmuir–Blodgett thin-film absorption studies

Absorption spectra of BODIPYs **1**, **2** (freshly recrystallized solid samples) and in chloroform solutions are presented in Fig. 7. BODIPY **1** features three main absorption bands at about 375, 485, and 605 nm. All are rather broad and span the entire region between 350 and 750 nm, being the most intense the 375 nm band (which correspond with π – π^* transitions involving the donor-bridge-acceptor π -subsystem). In addition, a similar behavior was found in BODIPY **2**, with the difference that two additional bands appeared at 675 and 740 nm, probably due to the different modes of π -stacking

between the BODIPY cores. Nonetheless, focusing on the shape of the main bands, we can identify a more complex structure, composed of at least three different components, where only one band coincided with the absolute maximum found in chloroform solutions; these results suggest interesting effects of controlled self-assembly on the optical properties of the BODIPYs.

As we previously described, BODIPY **1** and **2** Langmuir monolayers were transferred onto solid glass substrates using the Langmuir–Blodgett technique (vertical lifting method), with transfer ratios of ca. 1 ± 0.2 on Z-type deposition. Absorption spectra of BODIPYs **1**, **2** are depicted in Fig. 8; both dyes displayed a bathochromic shift (22 and 25 nm for **1** and **2**, respectively) in comparison with chloroform solutions. The appearance of red-shifted bands (LB films and solid samples) could be an indicative of the presence of *J*-aggregates (due to the capacity to self-assembly of the dyes by hydrogen-bonding and π -stacking interactions).

Conclusion

Two *meso*-substituted BODIPYs were used as supramolecular building blocks to construct ordered and self-assembled Langmuir–Blodgett thin films; BODIPYs **1**, **2** were capable to produce Langmuir monolayers at the air–water interface,

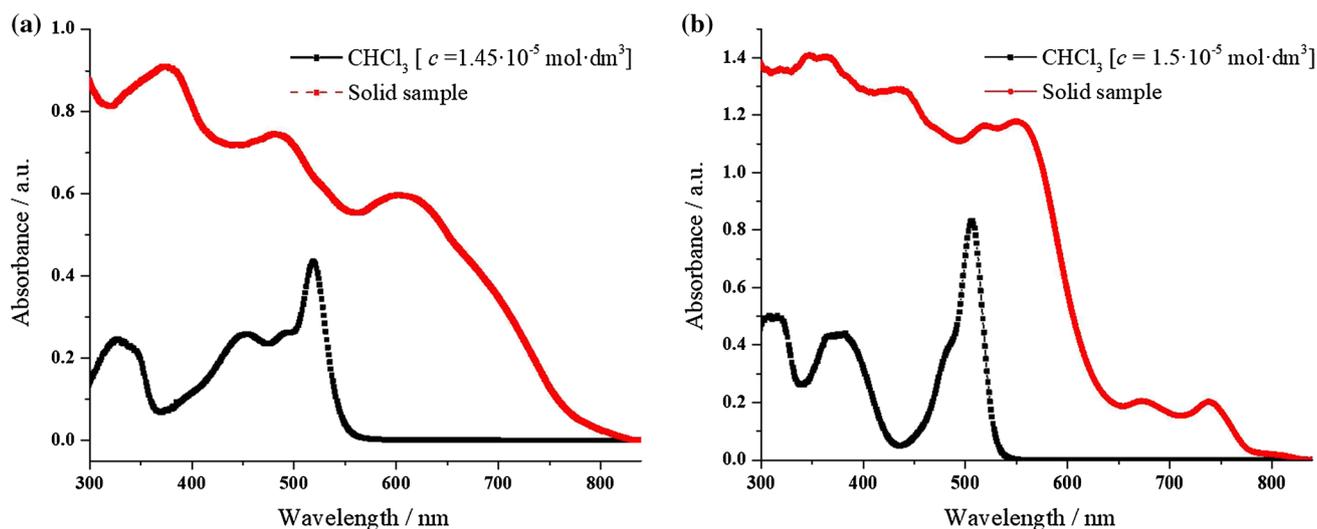


Fig. 7 Absorption spectra of solid samples and chloroform solutions of BODIPYs (a) **1**, and (b) **2**

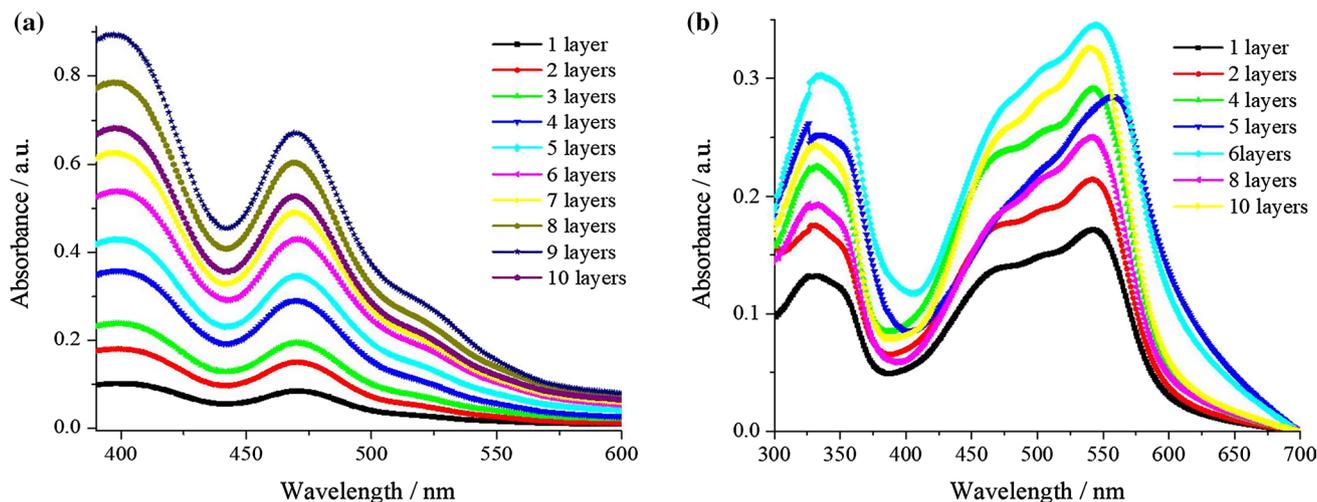


Fig. 8 Absorption spectra of Langmuir–Blodgett films of (a) BODIPY **1**, and (b) BODIPY **2**

and the featured films were characterized by surface pressure vs. molecular area isotherms exhibiting excellent stability upon successive compression–expansion cycles (hysteresis). Langmuir monolayers (up to 10) were transferred onto glass substrates to form Langmuir–Blodgett thin films, which were characterized by electron microscopy (SEM and AFM) as well as by UV/Vis spectroscopy. The featured dyes as thin films displayed a bathochromic shift (22 and 25 nm for **1** and **2**, respectively) in comparison with chloroform solutions. The appearance of red-shifted bands (thin films and solid-state samples) could be an indicative of the presence of *J*-aggregates (due to the capacity to self-assembly of the dyes by hydrogen-bonding and π -stacking interactions). These results broaden the capacity of the Langmuir–Blodgett

technique to produce ordered and self-assembled thin films of functional small organic molecules (such as BODIPYs) as components of different optoelectronic devices.

Experimental

NMR experiments were recorded in CDCl_3 solution in a JEOL Eclipse 400 spectrometer; chemical shifts are reported in ppm with respect to TMS using residual solvent signal (fixed at $\delta = 7.26$ ppm for ^1H and $\delta = 77.160$ ppm for ^{13}C), coupling constants (J) are in Hz. Boron NMR spectra were referenced to external $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ in CDCl_3 (fixed at $\delta = 0$ ppm). Fluorine NMR spectra were referenced to CFCl_3

(fixed at $\delta=0$ ppm). Absorption studies were performed on a UV/VIS Lambda 35 Perkin Elmer spectrophotometer. Fluorescence emission studies were acquired on a LS55 Perkin Elmer fluorescence spectrometer. Scanning electron microscopy images were acquired on a JEOL SEM5600LV instrument at 15 kV and different magnifications. Atomic force microscopy images were obtained with a JEOL JSPM4210 instrument in tapping mode.

Synthesis

BODIPYs **1**, **2** were synthesized in good yields using our previously reported methodology; both compounds were recrystallized from acetone before use [23].

Langmuir Monolayers

Spreading solutions of 0.001 mg cm^{-3} were prepared in CHCl_3 for BODIPYs **1**, **2**; ASTM type 1 ultrapure water was employed for the subphase (Milli-Q system, $18.2 \text{ M}\Omega \text{ cm}$ and simplicity 185, Millipore). Preparation of the corresponding monolayers was carried out on a KSV 5000 alternate multilayer LB system (KSV Finland). Different amounts of BODIPY solutions ($0.2\text{--}0.24 \text{ cm}^3$) were slowly spread over the water surface; the system was maintained undisturbed for 15 min to achieve a complete chloroform evaporation. Afterwards, the monolayer was symmetrically compressed (barrier speed 10 mm min^{-1}), and the surface-pressure isotherms were acquired at $22 \text{ }^\circ\text{C}$ according to the Wilhelmy method. Finally, monolayers' stability was determined through compression–expansion cycles (hysteresis loops) below the collapse pressure.

Langmuir–Blodgett thin films

Langmuir monolayers of BODIPYs **1**, **2** were transferred onto solid glass substrates ($35 \times 13 \times 1 \text{ mm}^3$) using the vertical lifting method (transfer ratio of 1 ± 0.2) at $22 \text{ }^\circ\text{C}$. Glass substrates were previously treated with a sulfochromic solution, ultrapure water, ethanol, and chloroform to remove impurities. Z-type multilayer structures ($n = 1\text{--}10$ layers) were prepared by vertical deposition method (extraction only) at pressures between 0 and 70 mN m and dipping speed of 10 mm min^{-1} .

Acknowledgements MDP Carreón-Castro acknowledges to DGAPA-UNAM (PAPIIT IN-206018). M.M.O. and P.C.V. acknowledge to CONACYT for the granted PhD scholarships (Grants numbers 335895 and 288878, respectively). V. Alvarez-Venicio acknowledges to CONACYT for the cathedra 411-2016. M. Caldera-Villalobos thanks to

DGAPA-UNAM for the granted postdoctoral fellowship. The authors would like to express their gratitude to Manuel Aguilar Franco, Jacqueline R. D. Cañetas Ortega, and Diego Quiterio Vargas (IF-UNAM) for technical assistance.

References

- Inganäs O (2018) *Adv Mater* 30:1800388
- Zhang X, Dong H, Hu W (2018) *Adv Mater* 30:1801048
- Kim FS, Ren G, Jenekhe SA (2011) *Chem Mater* 23:682
- Riera-Galindo S, Tamayo A, Mas-Torrent M (2018) *ACS Omega* 3:2329
- Miao Q (2014) *Adv Mater* 26:5541
- Virkar AA, Mannsfeld S, Bao Z, Stingelin N (2019) *Adv Mater* 22:3857
- Yang J, Yan D, Jones TS (2015) *Chem Rev* 115:5570
- Fernández-Hernández JM, De Cola L, Bolink HJ, Clemente-León M, Coronado E, Forment-Aliaga A, López-Muñiz A, Repetto D (2014) *Langmuir* 30:14021
- Yang Y, Yang X, Lo S, Xu J, Jiang Y (2014) *Nanoscale Res Lett* 9:537
- Dhrubojyoti R, Mani DN, Shakti N, Gupta PS (2014) *RSC Adv* 80:42514
- Lakshmi V, Rajeswara Rao M, Ravinkath M (2015) *Org Biomol Chem* 13:2501
- Mack J, Yang Y, Shen Z (2014) *Chem Soc Rev* 43:4778
- Luo L, Wu D, Li W, Zhang S, Ma Y, Yan S, You J (2014) *Org Lett* 16:6080
- Xiao S, Cao Q, Dan F (2012) *Curr Org Chem* 16:2970
- Suzuki S, Kozaki M, Nozaki K, Okada K (2011) *J Photochem Photobiol, C* 12:269
- Ulrich G, Ziessel R, Harriman A (2008) *Angew Chem Int Ed* 47:1184
- Hong Y, Lam JWY, Tang BZ (2011) *Chem Soc Rev* 40:5361
- Ho D, Ozdemir R, Kim H, Earmme T, Usta H, Kim C (2019) *ChemPlusChem* 84:18
- Yilmaz M, Erkatal M, Ozdemir M, Sen U, Usta H, Demirel G (2017) *ACS Appl Mater Interfaces* 9:18199
- Vithange DA, Manousiadis PP, Sajjad MT, Rajbhandari S, Chun H, Orofino C, Cortizo-Lacalle D, Kanibolotsky AL, Faulkner G, Findlay NJ, O'Brien DC, Skabara PJ, Samuel IDW, Turnbull GA (2016) *Appl Phys Lett* 109:013302
- Corona-Sánchez R, Arcos-Ramos R, Maldonado-Domínguez M, Amelines-Sarria O, Jerezano-Domínguez A, García-Ortega H, Rivera M, Carreón-Castro MP, Farfán N (2016) *Monatsh Chem* 147:1915
- Mueller T, Gresser R, Leo K, Riede M (2012) *Sol Energy Mater Sol Cells* 99:176
- Xochitiotzi-Flores E, Islas-Mejía AA, García-Ortega H, Romero-Avila M, Mendez-Stivalet JM, Carreón-Castro MP, Santillan R, Maldonado-Domínguez M, Arcos-Ramos R, Farfán N (2016) *J Organomet Chem* 805:148

Publisher's Note Springer Nature remains neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.