



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
FACULTAD DE QUÍMICA

SÍNTESIS Y ESTUDIO FOTOFÍSICO DE ESCUARAÍNAS
SIMÉTRICAS BASADAS EN UN NÚCLEO DE ESCUARILIO

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
QUÍMICO

PRESENTA

ELISEO ROSALÍO LÓPEZ LÓPEZ



CDMX 2023



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.

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: VÁZQUEZ MARTÍNEZ JOSÉ ALFREDO

VOCAL: PÉREZ DIAZ JOSÉ OSCAR HUMBERTO

SECRETARIO: AGUILAR GRANDA ANDRÉS

SUPLENTE 1: GARCÍA ORTEGA HÉCTOR

SUPLENTE 2: CASTILLO RANGEL NORMA

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

LABORATORIO 224, DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO,
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ORGÁNICA, FACULTAD DE QUÍMICA, UNAM

ASESOR DEL TEMA:

DR. ANDRÉS AGUILAR GRANDA

SUSTENTANTE:

ELISEO ROSALÍO LÓPEZ LÓPEZ

AGRADECIMIENTOS

Al Programa de Apoyo a Proyectos de Investigación e Innovación Tecnológica (PAPIIT, clave de proyecto: IA203322) por la beca otorgada y al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT, clave de proyecto: 319624) por los recursos otorgados para el desarrollo de este trabajo.

A la Unidad de Servicios de Apoyo a la Investigación y a la Industria (USAII) de la Facultad de Química (FQ) por los servicios de RMN en disolución y de análisis térmicos, proporcionados por la M. en C. Nayeli López Balbiaux, M. en C. Rosa Isela del Villar Morales y la Dra. Lorena Martínez De la Cruz.

A mi amiga la M. en C. Lizbeth Rodríguez, por su gran apoyo en los espectros de IR-FT, absorción y emisión; al M. en C. Armando Navarro por el apoyo de los espectros de RMN-¹³C CPMAS y al M. en C. Julián Mejía.

A la Dra. María del Carmen García González por el apoyo en los análisis de espectrometría de masas.

A la Dra. Martha Flores y Adara Gómez por su apoyo en los cálculos de energías de orbitales.

A mis compañeros y amigos del laboratorio 224 de la unidad de Posgrado de la FQ, Rubén y Scarlett, por el apoyo brindado.

A mi amigo y asesor Dr. Andrés Aguilar Granda por su extraordinaria orientación y gran contribución en mi formación académica y personal.

- Parte de este trabajo se presentó en la XVII Reunión de la Academia Mexicana de Química Orgánica A. C. en la ciudad de Puebla el 26 de agosto de **2022** en modalidad de cartel con el título “*Escuaraínas como plantillas para la generación de moléculas funcionales: síntesis y caracterización*”.

ÍNDICE

ABREVIATURAS Y ACRÓNIMOS	1
INTRODUCCIÓN.....	3
1. ANTECEDENTES	5
1.1 Materiales orgánicos funcionales	5
1.1.1 Diseño y arquitectura de materiales orgánicos funcionales	5
1.1.2 Sistemas π -conjugado y extensión de la conjugación	6
1.1.3 Efectos del núcleo	7
1.1.4 Efectos de los grupos terminales	8
1.1.5 Efectos de la cadena lateral.....	10
1.1.6 Distribución de la densidad electrónica sobre el sistema conjugado	10
1.2 Propiedades fotofísicas de materiales funcionales	11
1.2.1 Absorbancia.....	13
1.2.2 Fluorescencia.....	14
1.3 Escaraínas como materiales funcionales	16
1.3.1 Métodos de síntesis de escaraínas simétricas.....	19
1.3.2 Escaraínas como moléculas sensibilizadoras en celdas solares	21
1.3.3 Escaraínas en el desarrollo de celdas solares semitransparentes	22
2. HIPÓTESIS	25
3. OBJETIVOS.....	25
3.1 Objetivo general.....	25
3.2 Objetivos particulares.....	25
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	27
4.1 Síntesis y caracterización en disolución	27
4.2 Caracterización en el estado sólido	31
4.3 Estabilidad térmica mediante análisis calorimétrico.....	33
4.4 Estudio de propiedades fotofísicas	34
4.4.1 Estudio de absorción y fluorescencia en disolución	34
4.5 Cálculo de energía de orbitales frontera HOMO-LUMO.....	37
5. CONCLUSIONES	41
6. SECCIÓN EXPERIMENTAL	43

6.1 Materiales y métodos	43
6.2 Purificación y aislamiento de las muestras.....	43
6.3 Espectroscopía de IR	43
6.4 Espectroscopía de absorción y fluorescencia	43
6.5 Espectrometría de masas.....	43
6.7 Resonancia magnética nuclear en disolución.....	43
6.8 Resonancia magnética nuclear del estado sólido	44
6.9 Análisis térmico	44
6.10 Cálculos computacionales.....	44
7. PROCEDIMIENTOS GENERALES DE SÍNTESIS PARA LA OBTENCIÓN DE COMPUESTOS	45
7.1 Método general para la condensación de ácido escuárico con anilinas sustituidas.	45
7.2 Síntesis de compuestos reportados en este trabajo	45
8. ANEXOS.....	49
9. BIBLIOGRAFÍA.....	58

ABREVIATURAS Y ACRÓNIMOS

°C	Grados Celsius
CCF	Cromatografía en capa fina
CPMAS	Polarización Cruzada y Giro en el Ángulo Mágico
cm ⁻¹	Longitud de onda
d	Señal doble
dd	Señal doble de dobles
DSC	Calorimetría diferencial de barrido
DMSO-d ₆	Dimetilsulfóxido deuterado
EMAR	Espectrometría de masas de alta resolución
h	Hora
IR-FT	Infrarrojo con transformada de Fourier
<i>J</i>	Constante de acoplamiento
MHz	Megahertz
mL	Mililitro
mmol	Milimol
<i>m/z</i>	Relación masa-carga
NIR	Infrarrojo cercano
ppm	Partes por millón
RMN	Resonancia Magnética Nuclear
s	Señal simple
THF	Tetrahidrofurano

INTRODUCCIÓN

INTRODUCCIÓN

Los materiales funcionales son aquellos diseñados y sintetizados para cumplir una función en particular. Su respuesta a estímulos externos los ha hecho atractivos en una amplia gama de tecnologías. Dentro de éstos, los compuestos orgánicos funcionales se caracterizan por generar plataformas de dispositivos en los que destacan los sistemas ricos en carbono, cromóforos, polímeros, compuestos supramoleculares y sistemas quirales. El éxito de estos compuestos se debe principalmente a su diseño estructural, en lo que se debe considerar un sistema π -conjugado que involucra fragmentos ricos en densidad electrónica, grupos electrodonadores y electro-atractores, los cuales tienen un efecto en la solubilidad, cristalinidad, morfología y la distribución de carga.

Dentro de las moléculas orgánicas utilizadas como plantillas para la generación de materiales orgánicos funcionales se encuentran las escuaráinas. Este tipo de moléculas se caracterizan por presentar una estructura zwitteriónica π -conjugada que contiene un anillo central de cuatro átomos de carbono con deficiencia de electrones, y dos grupos donantes de electrones en una arquitectura donante-aceptor-donante (D-A-D), lo que las hace sumamente estables.

Con base en lo anterior, en este trabajo se describe la síntesis de escuaráinas simétricas, las cuales se caracterizan por exhibir propiedades fotoluminiscentes con un intensa absorción y emisión en un rango que va desde la región del visible hasta el infrarrojo cercano.

El estudio fotofísico en disolución de estos compuestos, en combinación con cálculos de energía de los orbitales frontera, ponen evidencia que escuaráinas basadas en un núcleo de escuarilio y fragmentos de anilinas sustituidas pueden ser consideradas para usarse como materiales orgánicos funcionales.

ANTECEDENTES

1. ANTECEDENTES

1.1 Materiales orgánicos funcionales

En los últimos años, el desarrollo de nuevos materiales orgánicos ha crecido sustancialmente.¹ Los materiales funcionales desde el punto de vista orgánico son diseñados y sintetizados para cumplir con alguna función específica,² y se caracterizan por la naturaleza de su respuesta a estímulos externos, por ejemplo; eléctricos, magnéticos, ópticos o químicos.³ Gracias a estas propiedades pueden tener potencial aplicación en diferentes campos, tales como luminiscencia,⁴ agentes redox,⁵ en semiconductividad,⁶ y dinámica molecular,⁷ entre otros.

Actualmente, existe un gran variedad de compuestos orgánicos útiles en el desarrollo de materiales funcionales, entre los que destacan aquellos ricos en carbono (nanotubos),⁸ cromóforos,⁹ polímeros,¹⁰ compuestos supramoleculares¹¹ y sistemas quirales.¹² Dentro de los materiales funcionales se encuentran los semiconductores orgánicos, los cuales suelen estar constituidos por bloques de construcción π -conjugados, confiriéndoles la capacidad de ser integrados a sistemas moleculares o macromoleculares claves en la obtención de semiconductores orgánicos superiores, los cuales son utilizados como materiales activos en dispositivos electro-orgánicos, como transistores orgánicos de efecto de campo (OFETs)¹³ y celdas orgánicas fotovoltaicas (OPVs)¹⁴ las cuales también pueden ser semitransparentes.¹⁵

El éxito de los materiales orgánicos funcionales radica en su diseño molecular. Una de las mejores estrategias para obtener moléculas orgánicas como materiales funcionales implica la extensión de su sistema π -conjugado con una brecha energética relativamente estrecha que, combinado con su procesabilidad, ligereza y flexibilidad, hacen de estas moléculas candidatas para usarse en una amplia gama de nuevas tecnologías.¹⁶

1.1.1 Diseño y arquitectura de materiales orgánicos funcionales

La versatilidad de la síntesis orgánica permite la generación de moléculas que pueden ser incorporadas a una gran variedad de dispositivos. La eficiencia de los

dispositivos puede ser mejorada si se toma en consideración la arquitectura de las unidades básicas, es decir, las moléculas orgánicas. La combinación de técnicas analíticas y cálculos computacionales puede ayudar a comprender los factores que rigen sus propiedades moleculares que, en combinación con un diseño adecuado, modulan sus interacciones intra e intermoleculares produciendo un cambio en sus propiedades tanto físicas como químicas.¹⁷ A continuación se describen las características más importantes que se deben considerar en el diseño estructural de materiales orgánicos funcionales.

1.1.2 Sistemas π -conjugado y extensión de la conjugación

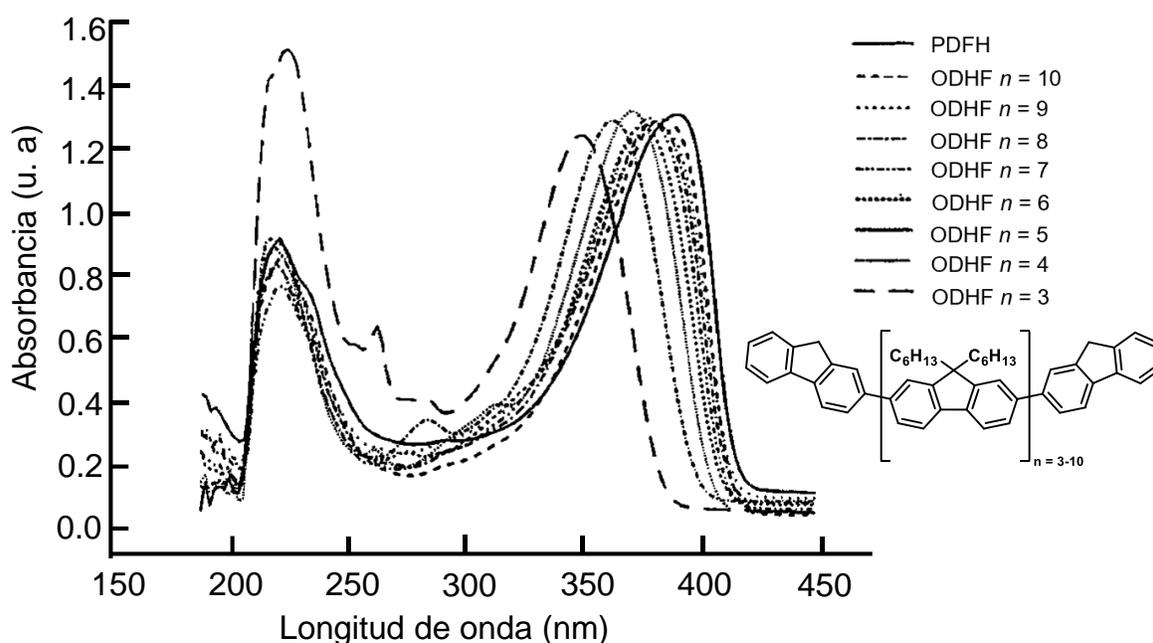


Figura 1. Espectro de absorción de oligómeros del dihexilfluoreno (ODHF) comparado con el polímero de poli(dehexilfluoreno) (PDHF) mostrando un desplazamiento batocrómico (hacia el rojo) por efecto de la extensión de la conjugación.¹⁹

Una de las principales estrategias en la ingeniería molecular de materiales orgánicos radica en el diseño de moléculas discretas constituidas por un sistema de electrones π con una conjugación extendida.¹⁸ Por ejemplo, experimentalmente se ha observado que al existir un incremento en la conjugación de derivados del 9,9-di-*n*-hexilfluorenos ($n = 3-10$), se puede reducir la brecha energética de los orbitales

frontera y modificar la absorción desplazándola hacia el rojo en función del incremento de la cadena (Figura 1).¹⁹

La extensión de la conjugación es una estrategia que puede ser aplicada a la síntesis de oligómeros y polímeros π -conjugados, lo cual ha permitido estudiar los fenómenos de transferencias de carga, la relación función-estructura y sus propiedades electrónicas. Por ejemplo, la variación de grupos electro-atractores en la periferia de los sistemas π -conjugados promueve la estabilidad oxidativa de las moléculas orgánicas, mientras incrementa su afinidad electrónica. Por otro lado, la adición de heteroátomos tiene un impacto sobre la distribución electrónica del sistema, además de que influye en el arreglo que este pueda adoptar en el estado sólido. Asimismo, el uso de anillos fusionados como alternativa para extender la conjugación de los sistemas puede tener un gran impacto sobre la energía de los orbitales frontera modificando de esta manera su brecha energética. Estas características en conjunto con los acoplamientos cruzados catalizados por Pd y Ni, principalmente, se han utilizado como estrategias sintéticas debido a su versatilidad con numerosos grupos funcionales para la generación de sistemas π -conjugados (Figura 2).²⁰

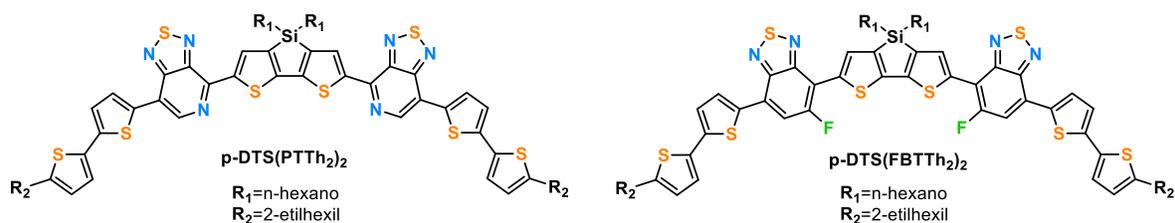


Figura 2. Ejemplo de moléculas π -conjugadas capaces de incrementar el rendimiento de celdas solares orgánicas basados en fragmentos de piridil[2,1,3]tiadiazol, **p-DTS(PTTh₂)₂** y 5-fluorobenzo[2,1,3]tiadiazol, **p-DTS(FBTTh₂)₂**.²¹

1.1.3 Efectos del núcleo

Cuando se habla de extensión de la conjugación, es importante tomar en consideración el núcleo con el que se desea trabajar. Dentro de los más utilizados se encuentran aquellos constituidos por anillos fusionados como el 9,9'-dialquilfluoreno (**1**),²² espirobifluoreno (**2**)²³ ditienosilol (**3**)²⁴ indacenoditiofeno²⁵ y

derivados de diimidias de perileno²⁶ (Figura 3) ya que estos, además de influir en la morfología y estabilidad de las moléculas, pueden modificar sus propiedades electrónicas como el transporte de carga.

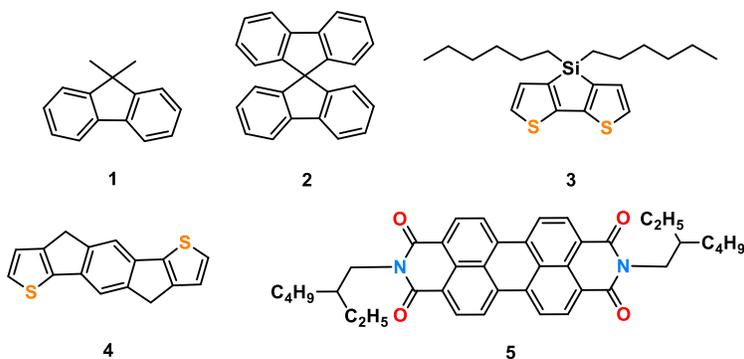


Figura 3. Ejemplo de moléculas utilizadas como núcleo en el diseño de sistemas π -conjugados.

En estos casos, el transporte de carga intramolecular se facilita cuando la estructura presenta la menor cantidad de desorden energético intrínseco, lo cual normalmente se minimiza al aumentar la barrera energética de movilidad entre los componentes moleculares que lo constituyen.²⁷

Por otro lado, se ha demostrado que núcleos grandes, constituidos por más de cinco anillos fusionados pueden disminuir la energía de ionización y ayudan a promover la absorción de energía desde el visible hasta la región del infrarrojo.²⁸

1.1.4 Efectos de los grupos terminales

Dentro del diseño de materiales funcionales, la integración de fragmentos electro-donadores y electro-atradores da lugar a una arquitectura de tipo donador-aceptor-donador (D-A-D) o acepto-donador-aceptor (A-D-A), ideales para modular los niveles energéticos de orbitales frontera, la absorción de luz, la transferencia de carga intramolecular y la separación recombinante de carga (Figura 4).²⁹

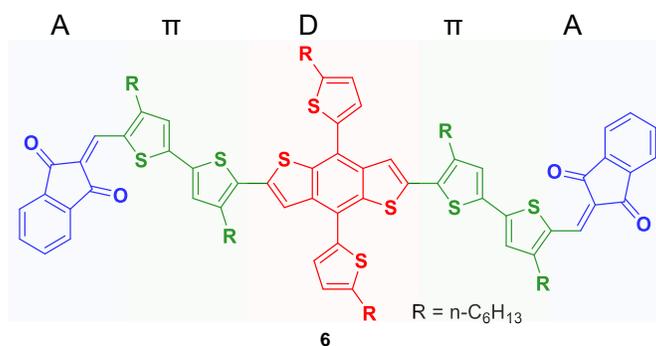


Figura 4. Representación general de una molécula con arquitectura aceptor-donador-aceptor (A-D-A) conectadas a través de un espaciador π .

La mayoría de los sistemas A-D-A incorporan fragmentos de tiofeno y bitiofeno como espaciador π , mientras que grupos deficientes de carga como tiazolidinediona (**7**), indandiona (**10**) y derivados del 1,1-dicianometil-3-indandiona (**15-18**), entre otros, se han empleado como fragmentos terminales (Figura 5).³⁰

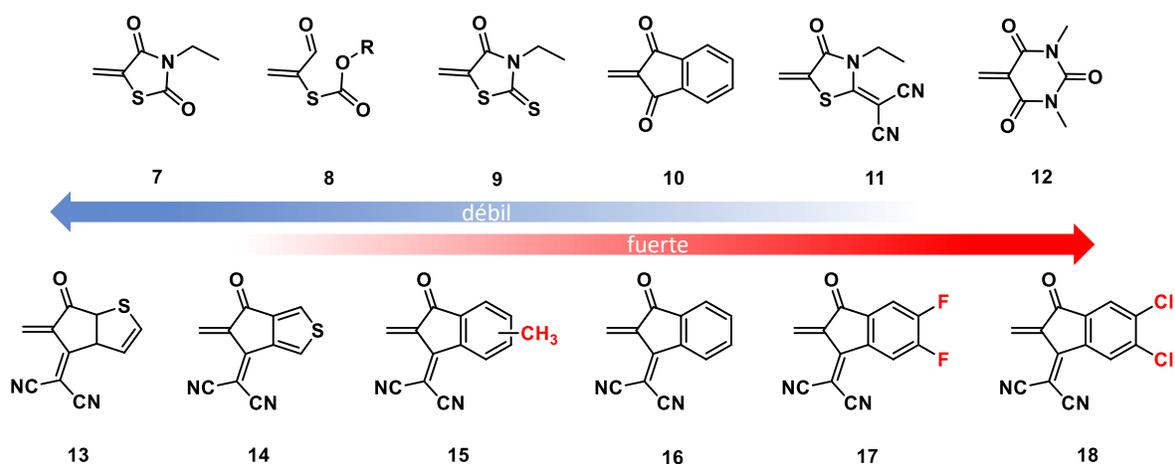


Figura 5. Estructuras moleculares utilizadas como fragmentos terminales con diferentes efectos de transferencia de carga intramolecular (ICT) en sistemas π -conjugados.³¹

La combinación de los núcleos ricos en densidad electrónica en conjunto con los espaciadores π promueven los apilamientos π - π , ajustando las propiedades ópticas, electrónicas y morfológicas de los materiales, mientras que los fragmentos terminales con unidades aceptoras de densidad electrónica pueden promover la flexibilidad del diseño, reduciendo la brecha electrónica de los orbitales frontera aumentando con ello la eficiencia de los dispositivos, ya que estos fragmentos electro-aceptores se caracterizan por exhibir una fuerte y amplia absorción que va

desde el visible hasta la región del infrarrojo cercano (NIR, por sus siglas en inglés).³²

1.1.5 Efectos de la cadena lateral

En sistemas π -conjugados, se conoce como cadena lateral a los grupos arilo o alquilo cuya función principal es la de mejorar la solubilidad de los sistemas altamente conjugados. Entre las cadenas laterales más comunes se encuentran las cadenas alifáticas lineales (**19**), ramificadas (**20**), de tipo alquiléter (**21**) y carboxilato (**22**), como se muestra en la Figura 6. Su inclusión en el esqueleto conjugado de las moléculas tiene un efecto mínimo en sus propiedades electrónicas; sin embargo, el efecto más notable se puede observar en sus interacciones intra e intermoleculares, impactando de manera directa en la solubilidad, cristalinidad, morfología y, en consecuencia, la eficiencia de los materiales.

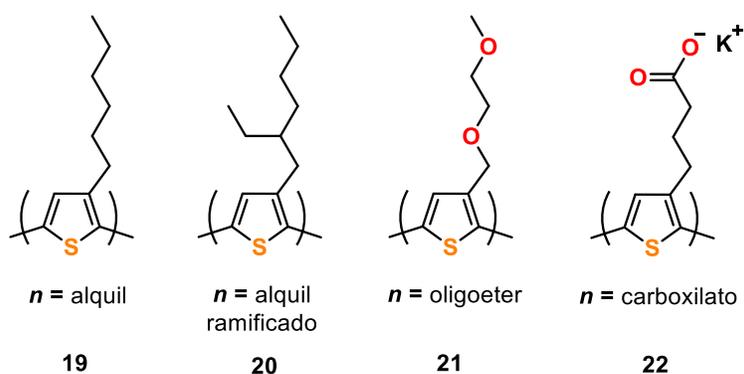


Figura 6. Ejemplos comunes de cadenas laterales en sistemas π -conjugados.

1.1.6 Distribución de la densidad electrónica sobre el sistema conjugado

Por último, la propiedad que se ven afectada por todas las consideraciones antes mencionadas, es la energía de los orbitales frontera y la distribución de la densidad de carga sobre el esqueleto molecular. Esta propiedad es de gran importancia en el transporte de carga intra e intermolecular, tanto para moléculas orgánicas pequeñas como para polímeros conjugados. Los sustituyentes que donan densidad electrónica mediante pares solitarios (heteroátomos como N, O y S) o inductivamente (cadenas alquílicas) pueden contribuir al aumento en la energía HOMO, disminuyendo el potencial de ionización en el estado sólido. En contraste, los grupos atractores de electrones, como los grupos carbonilos (-COR), cianos (-

CN) o -F, reducen las energías HOMO-LUMO, aumentando la afinidad electrónica en el estado sólido. La superposición de orbitales π pueden sufrir cambios si existen átomos que participen en interacciones repulsivas, un ejemplo es la molécula de fluoreno (Figura 7) donde los átomos de hidrógeno causan interferencia en la superposición de orbitales π entre los anillos fusionados de benceno.³³

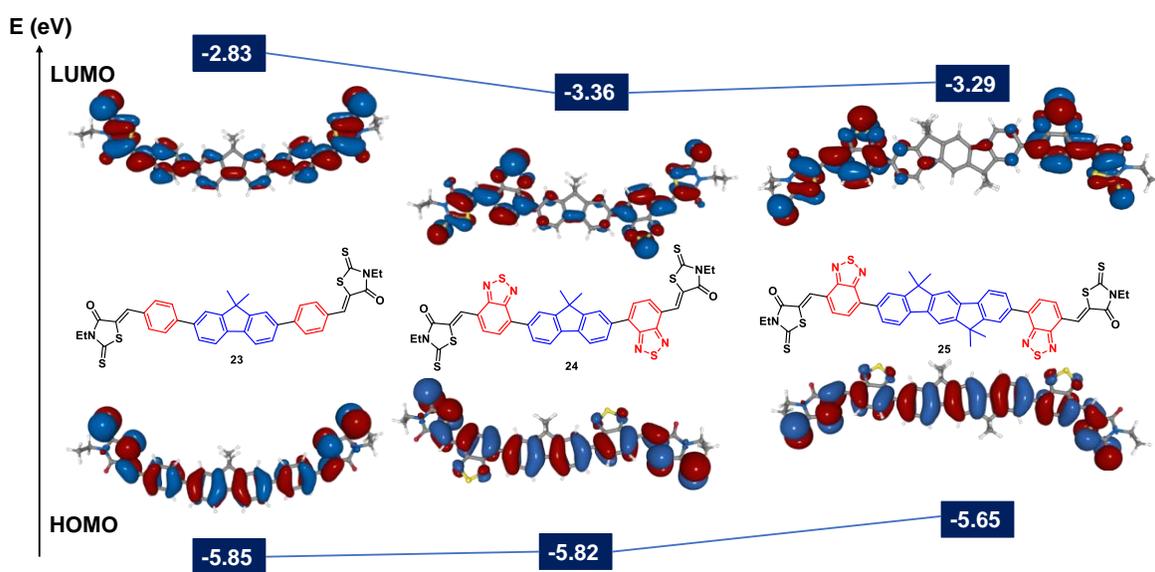


Figura 7. Energía de orbitales frontera en una serie de moléculas de arilo conjugadas derivadas de un núcleo de fluoreno.

Si una molécula aromática cíclica tiene un átomo de calcógeno (Cg) cada vez más grande, disminuye su carácter aromático, esto debido a que los enlaces Cg-C son más largos, de modo que los electrones de valencia no enlazantes del calcógeno son menos deslocalizados. Esto provoca que el anillo se comporte como un dieno y por lo tanto la molécula en general presente una energía HOMO menor y una brecha energética más pequeña.

1.2 Propiedades fotofísicas de materiales funcionales

A partir de las consideraciones señaladas en el apartado anterior, se han obtenido una gran cantidad de moléculas con las propiedades antes mencionadas. En lo particular, el fenómeno fotofísico de absorción y emisión de luz ha resultado fascinante para entender el comportamiento optoelectrónico de los materiales funcionales.

El diagrama de Jablonski es el modelo que denota el estado de transición de una molécula orgánica, como resultado de la interacción con la luz (Figura 8). En este caso cada línea horizontal representa un nivel energético electrónico de una molécula orgánica, mientras que las líneas horizontales en negrita denotan los estados basales vibracionales para cada estado electrónico.

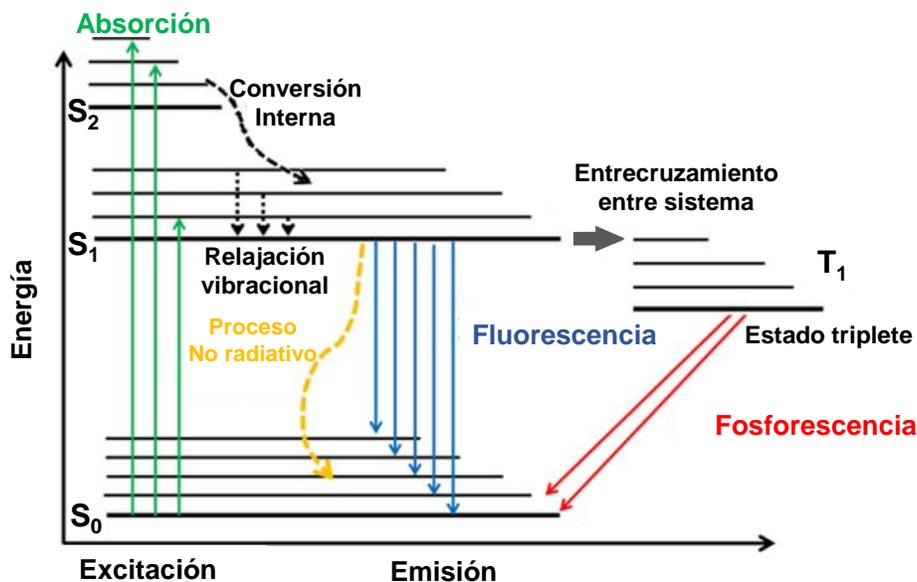


Figura 8. Representación de las propiedades fotofísicas de una molécula orgánica mediante un diagrama de Jablonski.

De manera general, el proceso fotofísico de todas las moléculas orgánicas siguen un proceso de al menos tres pasos fundamentales. El primer paso, consiste en la absorción de un fotón proveniente de una fuente de luz de excitación externa; esto produce un estado electrónico excitado S₂ (excitación). En el estado excitado (S₂), se producen cambios conformacionales en la molécula y un gran número de posibles interacciones con su entorno. Debido a la disipación de energía, se produce una relajación hasta el nivel vibracional excitado más bajo S₁. Durante este proceso, la molécula excitada puede perder energía mediante otros procesos (extinción estática y dinámica, transferencia de energía o cruce entre sistemas), lo que reduce en muchos casos la eficiencia de algunos materiales funcionales, por ejemplo, bajos rendimientos cuánticos. En el tercer paso, la molécula vuelve a su estado fundamental S₀, liberando fotones (emisión). La diferencia de energía resultante de la disipación en el segundo paso se conoce como desplazamiento de Stokes.³⁴

1.2.1 Absorbancia

La absorbancia es una transición de electrones de estados fundamentales más bajos a niveles de energía excitados más altos (excitón) por la interacción de los electrones con fotones. La absorción de un fotón por una molécula π -conjugada puede promover los electrones π a un orbital de antienlace denotado como π^* . Por lo tanto, la transición es llamada $\pi \rightarrow \pi^*$. La promoción de los electrones σ son posibles; sin embargo, debido a que requiere energías altas que están fuera de la región del UV, no se toman en cuenta. Por su parte, los pares de electrones libres de los heteroátomos son llamados electrones n y la transición de estos electrones a un orbital de antienlace es conocida como $n \rightarrow \pi^*$.

En estos casos, hay que recordar que cuanto mayor sea la extensión del sistema de electrones π , menor será la energía requerida para que exista una transición $\pi \rightarrow \pi^*$ y, en consecuencia, mayor será la longitud de onda de la correspondiente banda de absorción. Esta regla se aplica a sistemas conjugados lineales (polienos) y sistemas conjugados cíclicos (moléculas aromáticas), como se ejemplifica en la Figura 1.

Experimentalmente, para el análisis de la absorción de energía se emplea la ley de Lamber-Beer:

$$A(\lambda) = \log \frac{I_{\lambda}^0}{I_{\lambda}} = \varepsilon(\lambda)lc$$

Donde $\varepsilon(\lambda)$ es el coeficiente de absorción molar ($L \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), c es la concentración (mol L^{-1}) de la especie absorbente y l es la longitud de la celda (cm).

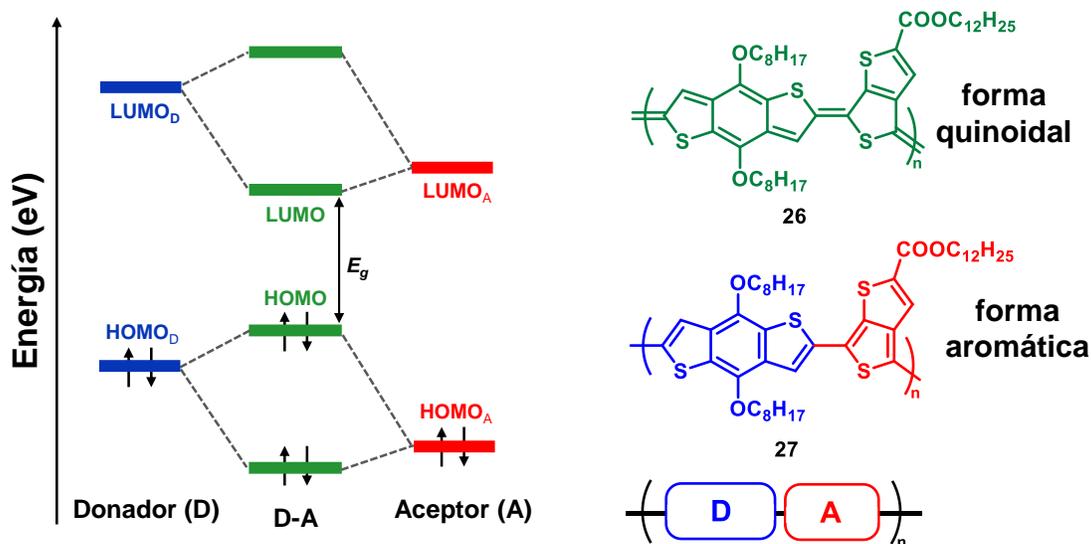


Figura 9. Hibridación de los orbitales HOMO-LUMO de un sistema D-A y la representación de sus formas quinoidal y aromática.

En el diseño de materiales funcionales, la absorción puede ser ajustada a cualquier región del espectro solar, principalmente si se trata de la región que va del visible hasta el infrarrojo cercano. Además, la combinación de una arquitectura donador-aceptor (D-A), resulta en una brecha energética pequeña estabilizada por un estado quinoidal (**26**) de la estructura electrónica del sistema π -conjugado,³⁵ ofreciendo ventajas sobre el modulado de la brecha energética, los niveles de energía, y las propiedades de transporte de carga, como se ejemplifica en la Figura 9.

1.2.2 Fluorescencia

Después de que una molécula absorbe luz, la especie química pierde el exceso de energía mediante diferentes procesos, los cuales pueden ser vibracionales, rotacionales, colisiones o por transferencia de energía de una molécula a otra. La vía de disipación radiativa se denomina luminiscencia y puede ocurrir por dos mecanismos: fluorescencia y fosforescencia. La fluorescencia ocurre del estado excitado S_1 al estado fundamental S_0 emitiendo un fotón, teniendo una rapidez de emisión de alrededor de los 10^{-9} s. Para que este fenómeno ocurra es necesario que los estados involucrados en la transición posean la misma multiplicidad.

El fenómeno luminiscente de una molécula excitada generalmente ocurre a longitudes de onda mayores que las de su respectiva absorción. Esto se debe a la

gran variedad de los procesos dinámicos, sumado a los efectos del entorno y perturbaciones intra e intermoleculares. Uno de estos fenómenos es el efecto del disolvente sobre el estado excitado de las moléculas. Por ejemplo, en la Figura 10, se muestra el espectro de emisión del 2-((*E*)-4-nitroestiril)-5-((*E*)-estiril)furano (**28**).³⁶ El uso de disolventes de diferente polaridad evidencia el cambio de la longitud de emisión por efecto de la polaridad del mismo. En este caso, la sensibilidad a las diferentes polaridades se debe a los grupos donadores y aceptores de electrones, lo que provoca que en el estado excitado exista un cambio en el momento dipolar y es aquí cuando las moléculas del disolvente que solvatan a las especies excitadas se orientan de acuerdo con el dipolo formado, lo que se ve reflejado en el cambio de la longitud de onda. Este efecto del disolvente es conocido como solvatocromismo.

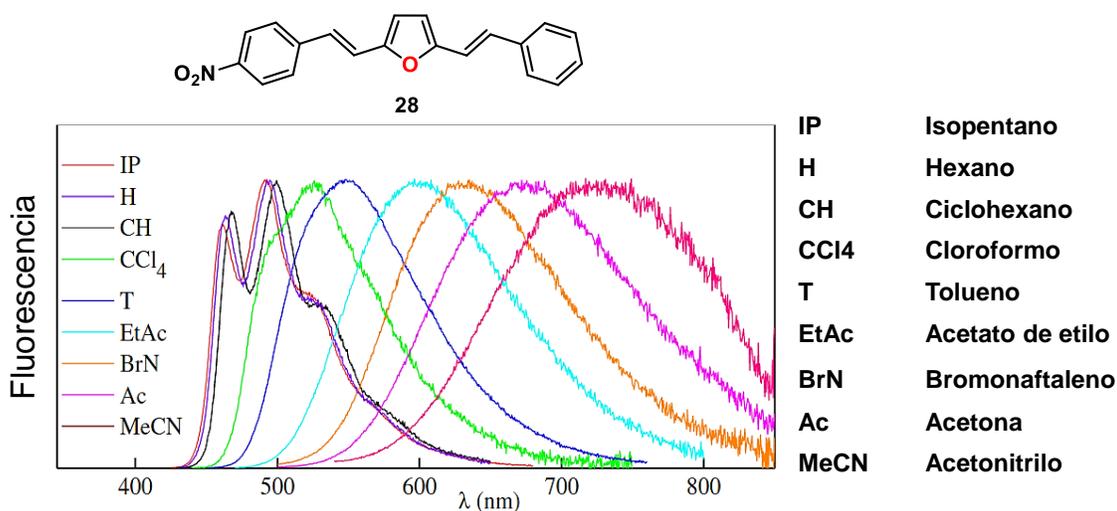


Figura 10. Espectro de emisión de compuesto 2-((*E*)-4-nitroestiril)-5-((*E*)-estiril)furano, mostrado solvatocromismo utilizado diferentes disolventes de diferente polaridad.³⁶

Hablando de materiales funcionales, la arquitectura donador-aceptor (D-A) permite un fácil ajuste de las energías de los orbitales frontera. La hibridación de los orbitales frontera entre las partes donante y aceptora reduce la brecha energética. Este fenómeno puede ser explicado en términos de la copolimerización de los materiales aumentando la contribución de las estructuras resonantes de forma quinoide, disminuyendo así el grado de alternancia de la longitud del enlace, lo que también reduce la energía de brecha energética de los orbitales frontera. Este efecto es más

pronunciado cuando los fragmentos aceptor y donante se alternan de manera regular a lo largo de la estructura del material π -conjugado. Como resultado, ha sido posible predecir y documentar una gran gama de cromóforos π -conjugados (**29-35**) y sus colores de emisión, los cuales abarcan desde el rango del visible, extendiéndose incluso a la región del infrarrojo (Figura 11).

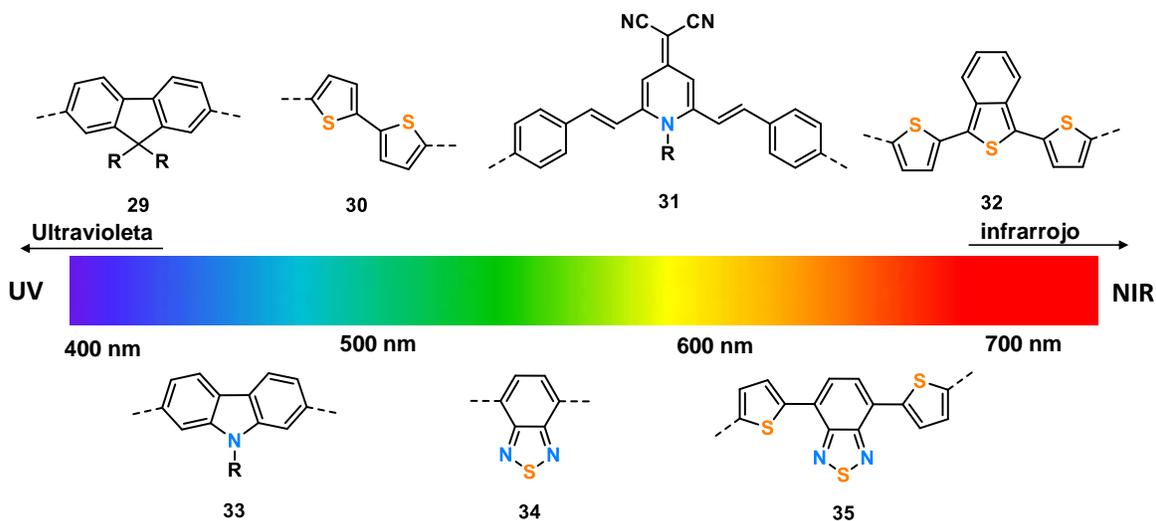


Figura 11. Colores de emisión de algunos sistemas π -conjugados que van desde el visible hasta la región del infrarrojo cercano.³⁷

1.3 Escuarainas como materiales funcionales

Uno de los compuestos que ha llamado nuestra atención son las escuarainas (SQs por sus siglas en inglés). Las SQs son compuestos con propiedades fotofísicas atractivas que se han convertido en candidatos ideales para diseñar una variedad de materiales. Además, este tipo de moléculas se han identificado como plantillas adecuadas para la obtención de moléculas orgánicas que presenten absorción desde la región del visible hasta el infrarrojo cercano.³⁸ La estructura de las SQs contiene atípicamente un anillo central de cuatro átomos de carbono con deficiencia de electrones y dos grupos donantes de electrones en una arquitectura donador-aceptor-donador (D-A-D) estabilizada por una estructura zwitteriónica π -conjugada (Figura 12), lo que le confiere una alta estabilidad bajo condiciones ambientales.³⁹

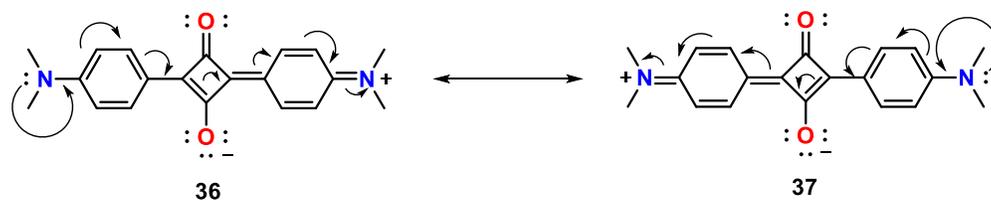
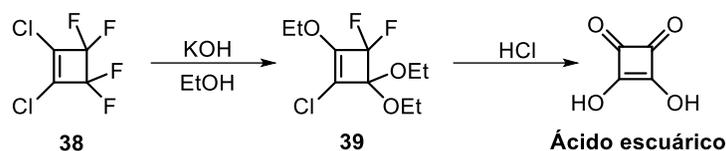


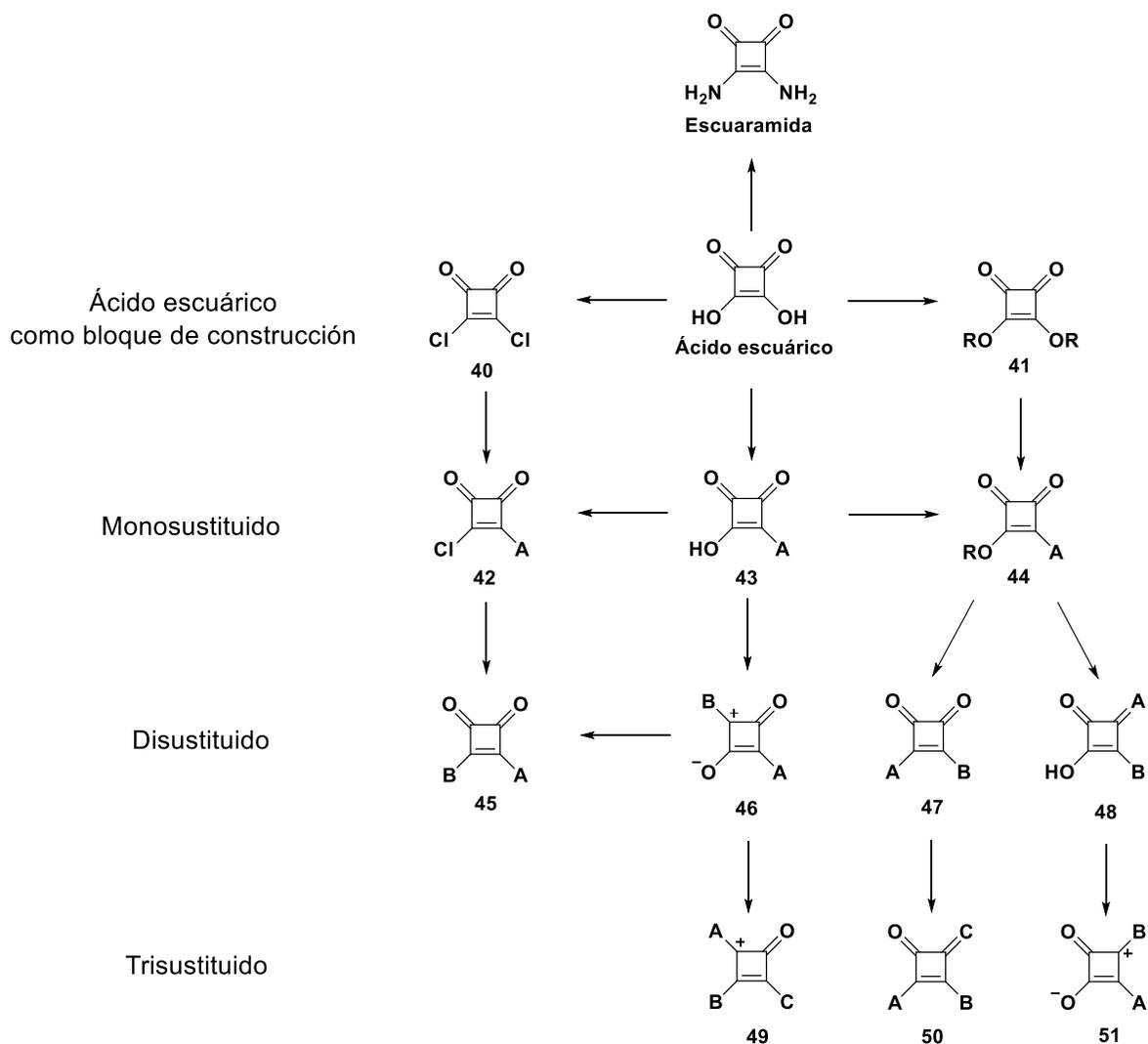
Figura 12. Estructura zwitterónica de una escuarina.

La materia prima para obtener las SQs es la 3,4-dihidroxiciclobut-3-eno-1,2-diona también conocida como “ácido escuárico”. Este compuesto fue preparado por primera vez en 1959 mediante la hidrólisis de diclorotetrafluorociclobuteno.⁴⁰



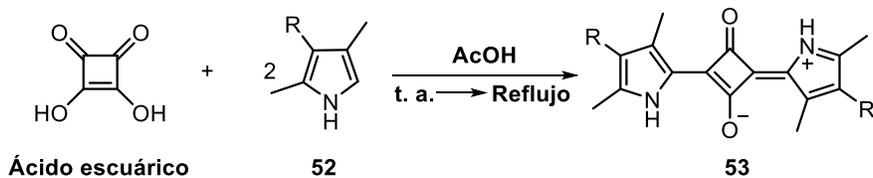
Esquema 1. Ruta sintética establecida para la obtención del ácido escuárico.

El ácido escuárico presenta hidrógenos ácidos con valores de $pK_{a1} = 0.54$ y $pK_{a2} = 3.58$. Su acidez se atribuye a la estabilización de la base conjugada por resonancia, sumado al carácter aromático en la formación del dianión, la cual ha sido confirmado por parámetros geométricos (igualación de longitud de enlace, índices de orden de enlace), energéticos (energías de estabilización) y magnéticos (desplazamiento químico y fenómenos anisotrópicos).⁴¹



Esquema 2. Síntesis de derivados de ácido escuárico.

El primer reporte de SQs ocurrió en 1965, y consiste en una reacción de condensación entre derivados de pirrol y floroglucionol con ácido escuárico.⁴² Después de este reporte y por muchos años, el estudio no fue exhaustivo hasta hace unos años, abriendo una brecha para explorar este tipo de moléculas.



Esquema 3. Síntesis de escuarainas reportado en 1965.⁴²

Debido a la estructura rígida, plana y zwitteriónica que presentan, las SQs exhiben varias ventajas atractivas. Por ejemplo, presentan una fuerte y amplia absorción que va desde la región del visible hasta el NIR, altos coeficientes de extinción molar y buena estabilidad química, térmica, además de ser fotoestables.

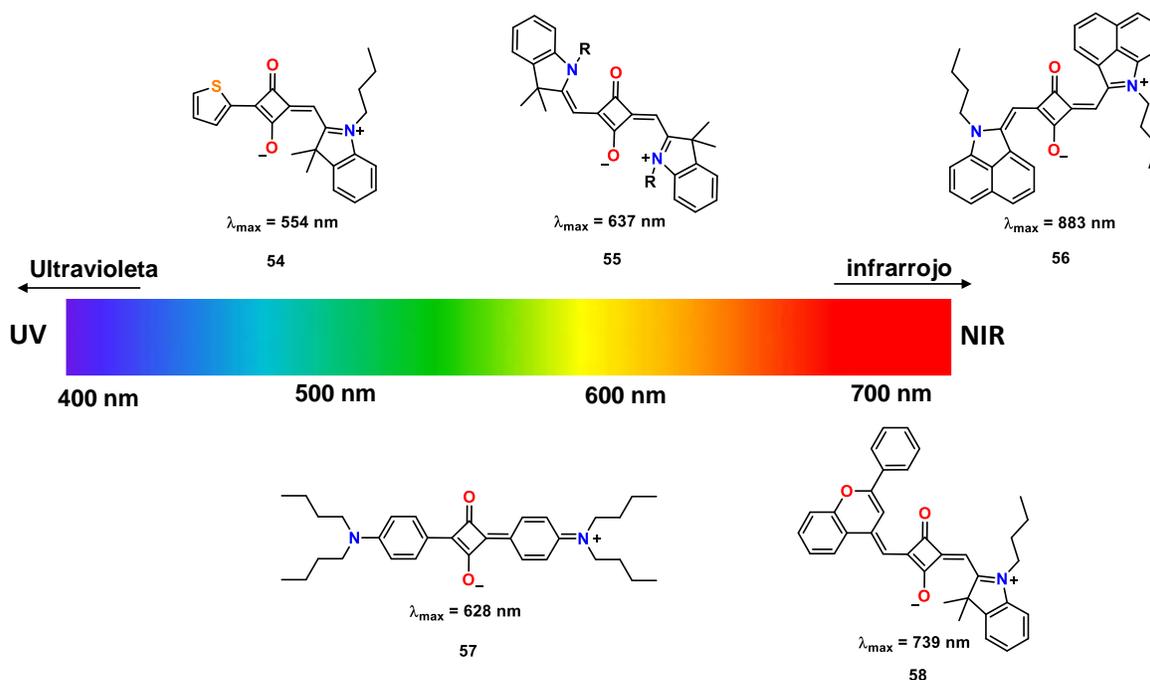


Figura 13. Absorción máxima de escuarainas simétricas y no simétricas con fragmentos ricos en densidad electrónica en las posiciones 1,3.

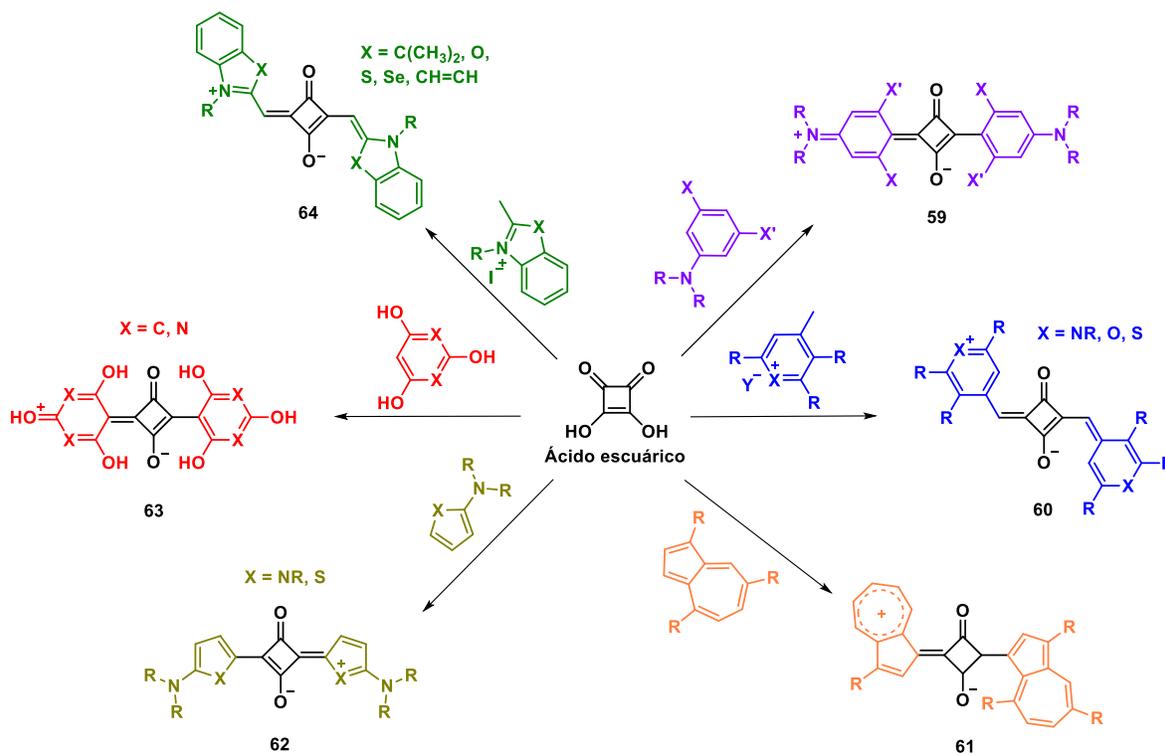
La absorción de las SQs depende de los sustituyentes en las posiciones 1 y 3 en el núcleo de escuarilio, de tal forma que esto se puede modular desde la región del visible hasta la del infrarrojo cercano. Además, la capacidad de agregación de las SQs es un factor importante que afecta significativamente sus propiedades de absorción tanto en disolución como en el estado sólido, atribuido a fuertes interacciones intermoleculares habilitadas por su estructura cuadrupolar.⁴³

1.3.1 Métodos de síntesis de escuarainas simétricas

En general, la síntesis de SQs presenta las siguientes tres ventajas: a) la preparación se basa en una reacción de condensación, en la que el único subproducto es agua que es posible eliminar fácilmente por destilación; b) la preparación no requiere catalizadores metálicos caros e inseparables y/o ligantes;

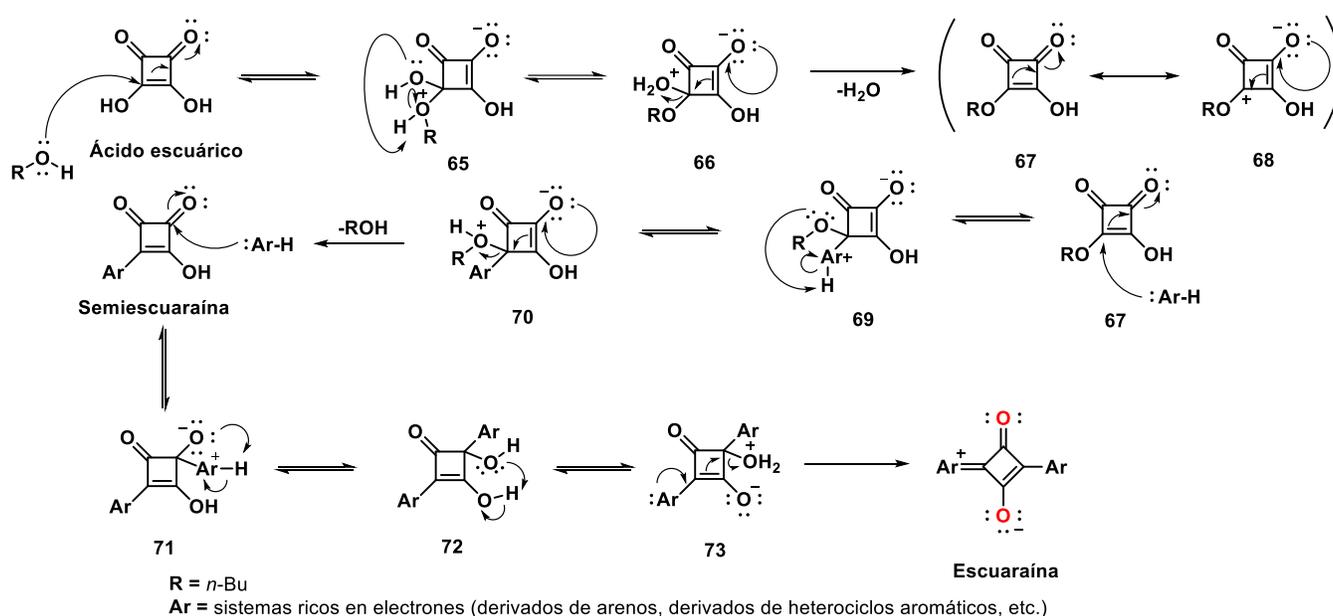
c) los productos no requieren una separación complicada y purificación, y a veces los productos pueden ser directamente precipitados de la mezcla de reacción.⁴⁴

El método más común para sintetizar SQs es mediante la condensación de ácido escuárico con nucleófilos, generalmente en una mezcla de hidrocarburos aromáticos y alcoholes de alto punto de ebullición como tolueno/*n*-butanol,⁴⁵ benceno/*n*-butanol,⁴⁶ y piridina/*n*-butanol.⁴⁷ A veces, se agrega una cantidad catalítica de quinolina o piridina como base. Durante la reacción, el único subproducto es agua, que generalmente se elimina empleando un condensador Dean-Stark, obteniendo una gran variedad de escuaraínas (Esquema 4). Métodos alternativos y amigables con el ambiente utilizan un disolvente eutéctico basado en una mezcla de cloruro de colina/urea. Esto ha presentado algunas ventajas, por ejemplo, condiciones suaves de reacción al evitar el uso de altas temperaturas, la minimización en el uso de disolventes orgánicos y un incremento en el rendimiento en un tiempo corto de reacción.⁴⁸



Esquema 4. Ejemplo de reacciones utilizadas para la generación de escuaraínas simétricas.

Por su parte, la vía de obtención de las escuaraínas simétricas 1,3, se justifica mediante el mecanismo de reacción. En este caso, en el primer paso se obtiene el intermediario **67**, el cual se produce por la reacción entre n-butanol y el ácido escuárico. Posteriormente un grupo arilo (Ar-H) reacciona con **67** para formar una semiescuaraína. En la segunda etapa de reacción, otra molécula Ar-H puede atacar uno de los dos grupos carbonilo de la semiescuaraína. Las sustituciones para obtener escuaraínas 1,2 apenas se producen debido a que la reacción es regioselectiva, dando como resultado sustituciones en las posiciones 1,3. La condensación entre Ar-H y la semiescuaraína forman la escuaraína correspondiente.



Esquema 5. Mecanismo de reacción propuesto para la obtención de escuaraínas simétricas.

1.3.2 Escuaraínas como moléculas sensibilizadoras en celdas solares

Las moléculas sensibilizadoras de celdas solares se han convertido en una alternativa a la unión NP de los dispositivos fotovoltaicos, debido al buen rendimiento que presentan bajo condiciones de poca luz y a su flexibilidad en términos de colores y apariencia. Además de que su procesamiento de fabricación resulta ser relativamente simple y de bajo costo. En este contexto, las SQs son ampliamente utilizadas como moléculas sensibilizadoras de celdas solares debido a que se caracterizan por presentar una amplia y fuerte absorción que va desde la

región del visible hasta el infrarrojo cercano. Asimismo, este tipo de moléculas presentan un alto coeficiente de extinción molar y una alta eficiencia de conversión de fotón incidente a corriente (IPCE, por sus siglas en inglés) cerca de la región del infrarrojo. Sumado a estas propiedades electrónicas, las SQs son capaces de autoensamblarse tanto en disolución como en el estado sólido generando agregados de tipo H y J. Este comportamiento por parte de las SQs juega un rol importante ya que se ha documentado que el control sobre la agregación de las SQs ha logrado eficiencias del 4.5 a 9.0% los dispositivos.⁴⁹

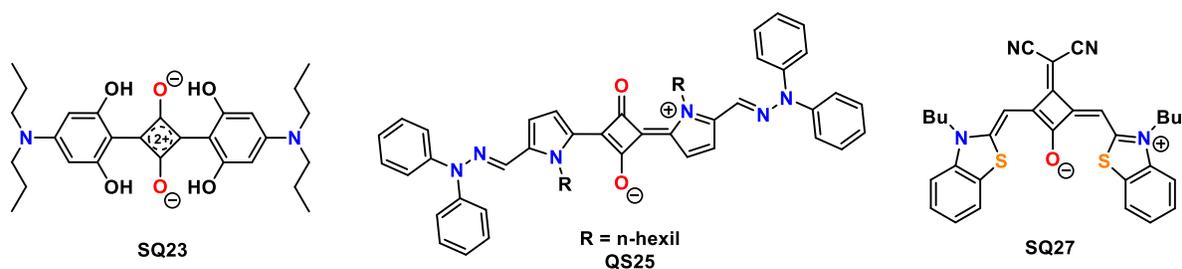


Figura 14. Estructuras representativas de escuarainas utilizadas como sensibilizadoras de celdas solares.⁵⁰

1.3.3 Escuarainas en el desarrollo de celdas solares semitransparentes

Tomando como ventaja la fuerte absorción y emisión intensa en la región del visible hasta el NIR que presentan las SQs, estas han sido aplicadas en el desarrollo de celdas solares semitransparentes. Este tipo de sistemas ha ganado gran relevancia debido a que pueden ser aplicado en dispositivos electrónicos portátiles, automóviles alimentados por energía solar, ventanas generadoras de energía y edificios integrados.

Así, la escuaraina SQ-SPS constituida por una unidad de unidad tieno[3,2-b]tiofeno (TT) como espaciador π y fragmentos de dicianovinilo y ácido cianoacrílico como grupos aceptores de densidad electrónica, mostró una eficiencia de conversión de energía (PCE, por sus siglas en inglés) de 5.86%. Con el propósito de incrementar su eficiente, se utilizó un colorante (N3) como cosensibilización. Esta combinación dio como resultado un aumento de la eficiencia en PCE de 8.84%. El notable aumento de la eficiencia se debió a la cobertura espectral mejorando la eficiencia de conversión de fotón incidente a corriente después de la cosensibilización.

Además, la SQ-SPS depositada en la película de TiO₂ mostró su naturaleza transparente, poniendo en evidencia que este tipo de moléculas tiene potencial para aplicaciones de celdas solares transparentes o semitransparentes, como se puede observar en la Figura 15.

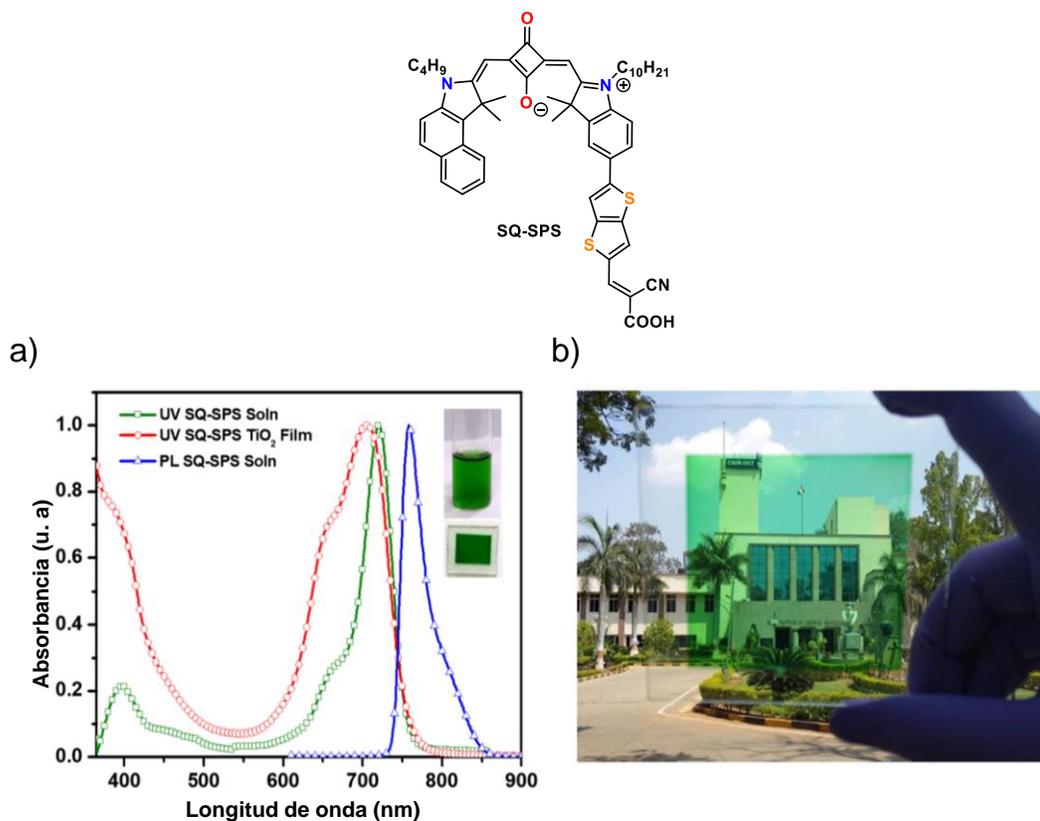


Figura 15. a) Espectros de absorción y emisión normalizados para la SQ-SPS en CHCl₃. b) Celda solar transparente de SQ-SPS soportada sobre una película recubierta con TiO₂.

Inspirados en lo descrito anteriormente, en el presente trabajo se describe la síntesis y estudio fotofísico mediante experimentos de absorción y emisión en disolución de escuarainas simétricas basadas en un núcleo de escuarilio como fragmento central y anilinas sustituidas como fragmentos externos.

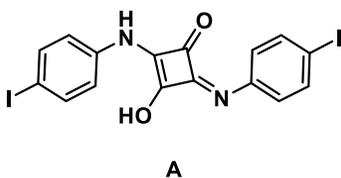


Figura 16. Ejemplo de las escuarainas (A) reportadas en este trabajo.

HIPÓTESIS Y OBJETIVOS

2. HIPÓTESIS

Es posible modificar las propiedades fotofísicas de escuaraínas simétricas obtenidas mediante reacciones de condensación de un núcleo de escuarilio y anilinas sustituidas como fragmentos terminales.

3. OBJETIVOS

3.1 Objetivo general

Sintetizar mediante reacciones de condensación escuaraínas simétricas basadas en un núcleo de escuarilio y estudiar sus propiedades fotofísicas.

3.2 Objetivos particulares

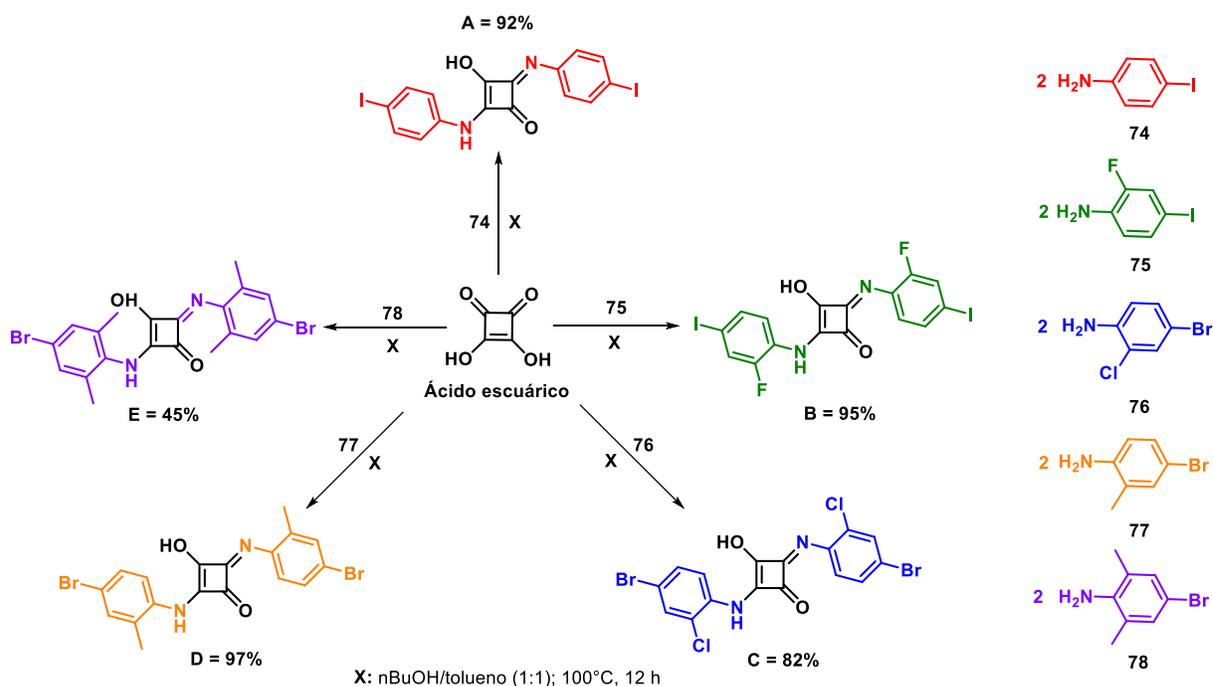
1. Sintetizar cinco moléculas de escuaraínas mediante condensaciones con cinco 4-haloanilinas sustituidas.
2. Caracterizar las moléculas obtenidas mediante técnicas espectroscópicas como RMN de ^1H y ^{13}C , FT-IR, espectrometría de masas de alta resolución y evaluar su estabilidad térmica mediante técnicas calorimétricas
3. Estudiar las propiedades fotofísicas mediante espectroscopía de absorción y emisión en disolución de las escuaraínas obtenidas.

RESULTADO Y DISCUSIÓN

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 Síntesis y caracterización en disolución

Los compuestos 1,3-bis(4-yodofenilamino)escuarina (**A**), 1,3-bis(2-fluoro-4-yodofenilamino)escuarina (**B**), 1,3-bis(4-bromo-2-clorofenilamino)escuarina (**C**), 1,3-bis(4-bromo-2-metilfenilamino)escuarina (**D**) y 1,3-bis(4-bromo-2,6-dimetilfenilamino)escuarina (**E**) fueron sintetizados mediante reacciones de condensación modificadas.³¹ La síntesis general se muestran en el Esquema 6.



Esquema 6. Síntesis general de las escuarinas 1-5.

La escuarina **A** se obtuvo mediante una reacción de condensación entre el ácido escuárico (1 equivalente) y la 4-yodoanilina (2 equivalentes) bajo condiciones de reflujo utilizando una mezcla 1:1 de tolueno/1-butanol durante 12 horas. En este caso, la simetría de esta molécula se ve favorecida por la tautomería ceto-enol e imina-enamina generada entre el anillo de escuarilio y el átomo de nitrógeno proveniente del fragmento de la anilina. El resultado de esta reacción fue un sólido amarillo con un rendimiento de 92%. La caracterización de **A** se realizó mediante RMN de ¹H en disolución. Su espectro de ¹H mostró un patrón de señales *dd* de tipo

AA'XX' con un desplazamiento centrado en 7.49 ppm (4H, $^3J = 8.8$ Hz), característico para un anillo aromático *p*-sustituido (Figura 17).

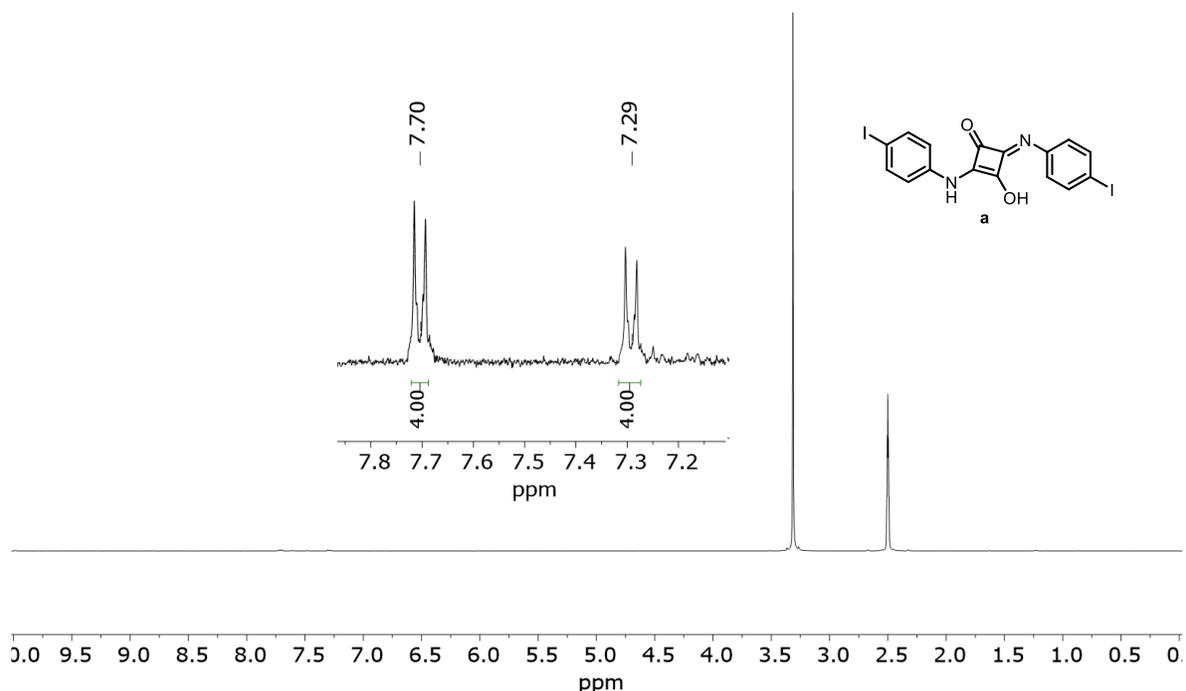


Figura 17. Espectro de RMN- ^1H de **A** (400 MHz, DMSO-d_6).

Además, su espectro de masas de alta resolución mostró un ion molecular en $[\text{M}+1] = 516.8908$ que corresponde al ion molecular esperado en 516.8909 consistente para la fórmula $\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{I}_2\text{N}_2\text{O}_2$. Por su parte, en su espectro de IR se observaron bandas características de estiramiento de N-H (amina secundaria) en 3233 cm^{-1} , C-H (aromático) en 3051 cm^{-1} , C-N (amina secundaria) en 1408 cm^{-1} y un estiramiento C-O en 1242 cm^{-1} , lo que confirman la obtención del producto de interés.

Por su parte, el compuesto **B** se preparó a través de la condensación de ácido escuárico (1 equivalente) y 2-fluoro-4-yodoanilina (2 equivalentes) bajo las mismas condiciones de **A**. El producto obtenido se purificó por recristalización, dando como resultado un sólido amarillo con un rendimiento de 95%. Su espectro de ^1H mostró tres señales en la región aromática en 7.74 ppm (2H), 7.60 ppm (2H) y 7.47 (2H), correspondientes al anillo aromático trisustituido. Su espectro de masas de alta resolución mostró un ion molecular de $[\text{M}+1] = 552.8738$ que corresponde al ion molecular esperado en 552.8721 que concuerda para la fórmula $\text{C}_{16}\text{H}_9\text{F}_2\text{I}_2\text{N}_2\text{O}_2$.

Mientras que su espectro de IR mostró bandas de estiramiento de N-H (amina secundaria) en 3230 cm^{-1} , C-H (aromático) en 3038 cm^{-1} , C-N (amina secundaria) en 1369 cm^{-1} y un estiramiento C-O en 1197 cm^{-1} , confirmando la obtención la escuaraína **B**.

Asimismo, el compuesto **C** se obtuvo bajo las mismas condiciones de **A**, utilizando 1 equivalente de ácido escuárico con dos equivalentes de la 4-bromo-2-cloroanilina. El compuesto **C** se obtuvo como un sólido amarillo con un rendimiento de 82%. Su espectro de ^1H al igual que **B**, mostró tres señales que integran para dos hidrógenos cada una en la región aromática. Las señales se documentaron en 7.81 ppm como una señal doble con una constante de acoplamiento $^4J = 2.2\text{ Hz}$ (2H). Otra señal doble de dobles se observó en 7.59 ppm que integró para dos hidrógenos con constantes de acoplamiento de $^3J = 8.6\text{ Hz}$ y $^4J = 2.2\text{ Hz}$, respectivamente. Finalmente, se observó una señal doble en 7.49 ppm con una constante de acoplamiento de $^3J = 8.6$ (2H). La multiplicidad de las señales en conjunto con las constantes de acoplamiento, ayudaron a evidenciar la presencia del átomo de Cl en la escuaraína **C** (Figura).

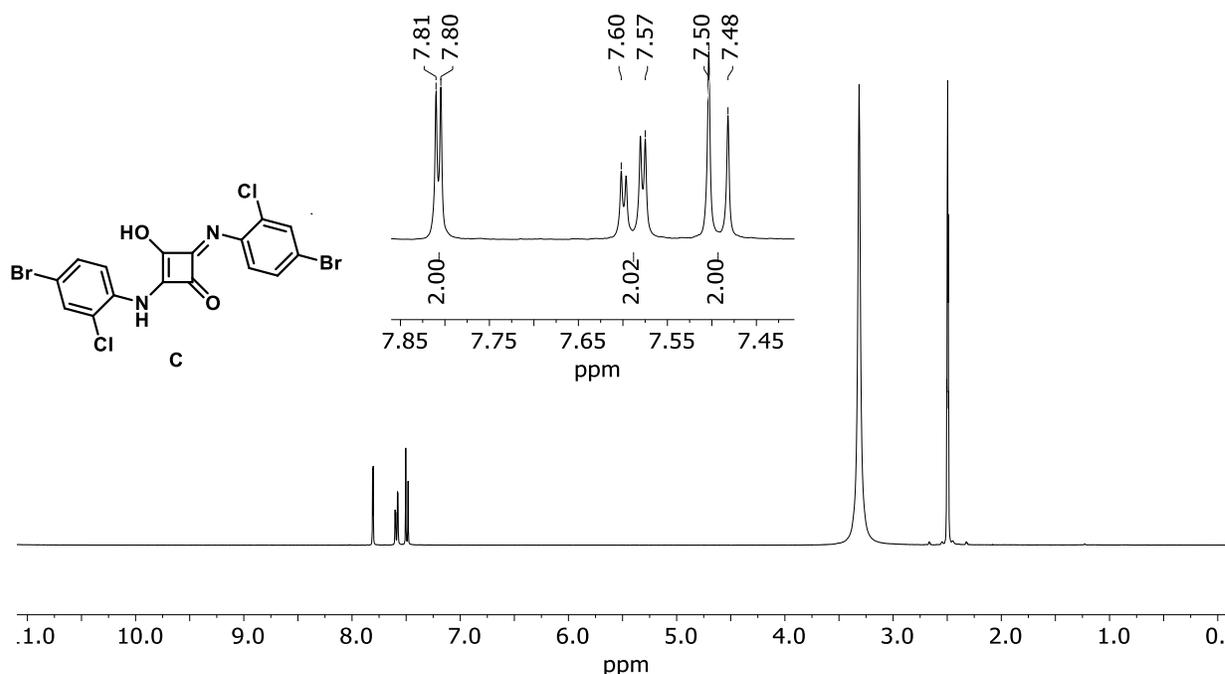


Figura 18. Espectro de RMN- ^1H de escuaraína **C** (400 MHz, DMSO-d_6).

Por su parte, su espectro de masas de alta resolución mostró un ion molecular de $[M+1] = 488.8388$ que corresponde al ion molecular esperado en 488.8407 concordante para la fórmula $C_{16}H_9Br_2Cl_2N_2O_2$, confirmando la obtención la escuaraína **C**. Por espectroscopía de IR se pudieron identificar bandas características de N-H (amina secundaria) en 3321 cm^{-1} , C-H (aromático) en 3038 cm^{-1} , C-N (amina secundaria) en 1373 cm^{-1} y un estiramiento C-O en 1288 cm^{-1} .

Las escuaraínas **D** y **E** se obtuvieron través de la reacción de ácido escuárico (1 equivalente) y 4-bromo-2-metilánilina (2 equivalentes) para **D** y 4-bromo-2,6-dimetilanilina (2 equivalentes) y los rendimientos fueron de 97% y 45%, respectivamente. Para el caso de **D**, su espectro de ^1H , mostró una señal doble en 7.46 ppm con una constante de acoplamiento de $^4J = 1.7\text{ Hz}$ (2H). Otra señal en doble de dobles se observó en 7.40 ppm (2H), la cual presentó constantes de acoplamiento de $^3J = 8.8\text{ Hz}$ y $^4J = 1.7\text{ Hz}$, respectivamente. La señal en 7.27 ppm se observó como una señal doble con constante de acoplamiento de $^3J = 8.5\text{ Hz}$ (2H). Finalmente, se observó una señal simple en 2.31 ppm que integró para seis hidrógenos correspondientes al grupo metilo como se puede observar en la Figura 19.

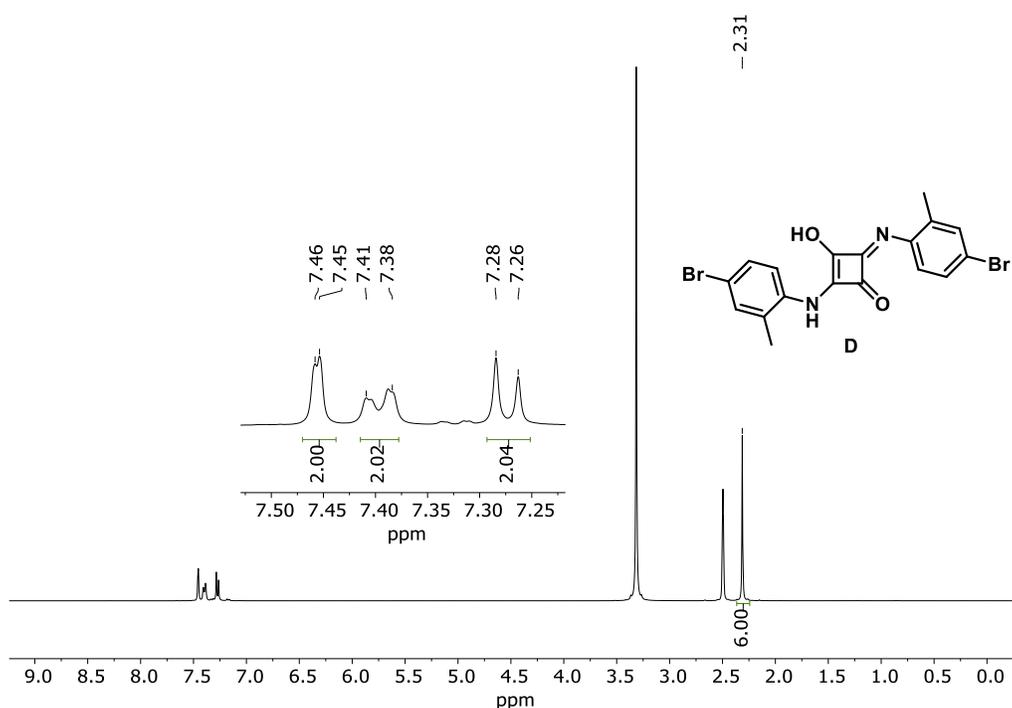


Figura 19. Espectro de RMN- ^1H de escuaraína **D** (400 MHz, DMSO-d_6).

Asimismo, su espectro de ^{13}C mostró dos señales características para **D**. Se observó una señal en aproximadamente 184 ppm para el carbono cuaternario correspondiente al C=O y otra en 22 ppm aproximadamente asociada al carbono con hibridación sp^3 del grupo metilo (ANEXO, Figura 31).

Para el caso de **E**, el espectro de ^1H mostró una señal triple en 7.33 ppm que integra para cuatro hidrógenos y otra señal doble que integra para doce hidrógenos en 2.18 ppm. En ambos casos se confirmó la obtención de las escuarainas correspondientes mediante espectrometría de masas de alta resolución. Para el caso de **4**, su espectro de masas mostró un ion molecular de $[M+1] = 448.9493$ que corresponde al ion molecular esperado en 448.9500 consistente para la fórmula $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{Br}_2\text{N}_2\text{O}_2$, mientras que, para **E**, su espectro mostró un ion molecular de $[M+1] = 479.9817$ que corresponde al ion molecular esperado en 476.9813, congruente para la fórmula $\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{Br}_2\text{N}_2\text{O}_2$.

4.2 Caracterización en el estado sólido

Uno de los mayores desafíos presentados durante la síntesis de las escuarainas fue su baja solubilidad, lo que dificultó obtener sus espectros de ^{13}C en disolución a excepción de **D**. Por esta razón, con el fin de tener una caracterización e identificación completa de las moléculas sintetizadas, se realizaron experimentos mediante resonancia magnética nuclear en el estado sólido utilizando la técnica de polarización cruzada y giro en el ángulo mágico de ^{13}C (^{13}C CPMAS, por sus siglas en inglés). Caben mencionar que la resonancia magnética nuclear en el estado sólido se rige bajo el mismo principio que en disolución. Sin embargo, los espectros obtenidos mediante ^{13}C CPMAS, en algunos casos suelen presentar señales anchas debido a la anisotropía del desplazamiento químico, a las interacciones dipolo-dipolo (homo y heteronucleares) y el acoplamiento cuadrupolar.

En la Figura 20 se muestran los espectros de ^{13}C CPMAS de los compuestos **A**, **B** y **C**. En este caso, para poder asociar las señales observadas, se tomó como referencia el espectro de ^{13}C en disolución de **D**. La traza superior (a) corresponde al compuesto **A**, presentó picos definidos, permitiendo observar una señal característica en aproximadamente 172 ppm, la cual se asoció al carbono

cuaternario C=O. El resto de las señales se asociaron al resto de la molécula. La traza central (b) corresponde al compuesto **B**, en donde al igual que **A**, se observó una señal en 177 ppm aproximadamente asociada al carbono cuaternario C=O. En el caso de la traza (c), correspondiente al compuesto **C** se observó una disminución en la resolución de las señales, esto podría estar asociado a una baja cristalinidad de la muestra. En este caso se observan señales dobles indicativo de una molécula completa por unidad asimétrica. La señal doble en aproximadamente 180 ppm se asoció al carbono cuaternario C=O.

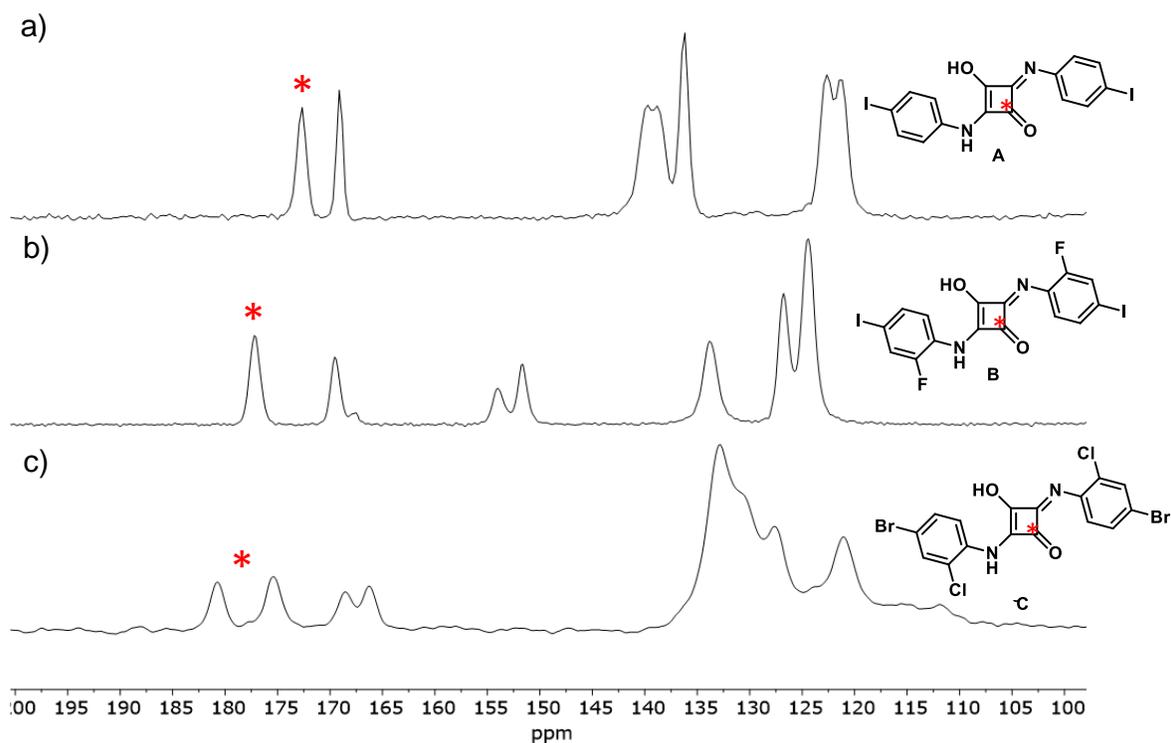


Figura 20. Espectro de ^{13}C CPMAS de los compuestos **A** (a), **B** (b) y **C** (c) (125 MHz)

Por su parte, las escuaráinas **D** y **E**, su espectro de ^{13}C CPMAS (Figura 21) presentó señales anchas de baja resolución, esto al igual que la muestra de **C**, puede estar asociado a una baja cristalinidad de las muestras. Para la traza superior (a) correspondiente a **D**, se observaron señales dobleteadas en aproximadamente 176 ppm para C=O y en 17 ppm una señal asociada al carbono del grupo metilo, lo cual es consistente con su espectro de ^{13}C en disolución. Para la traza inferior del compuesto **E** (traza b), se pueden observar señales dobles, asociadas a la existencia de una molécula completa por unidad asimétrica. La señal doble en

aproximadamente 188 ppm se asoció al carbono cuaternario C=O, mientras que la señal doble en 16 ppm fue asociada a los carbonos con hibridación sp^3 de los grupos metilos.

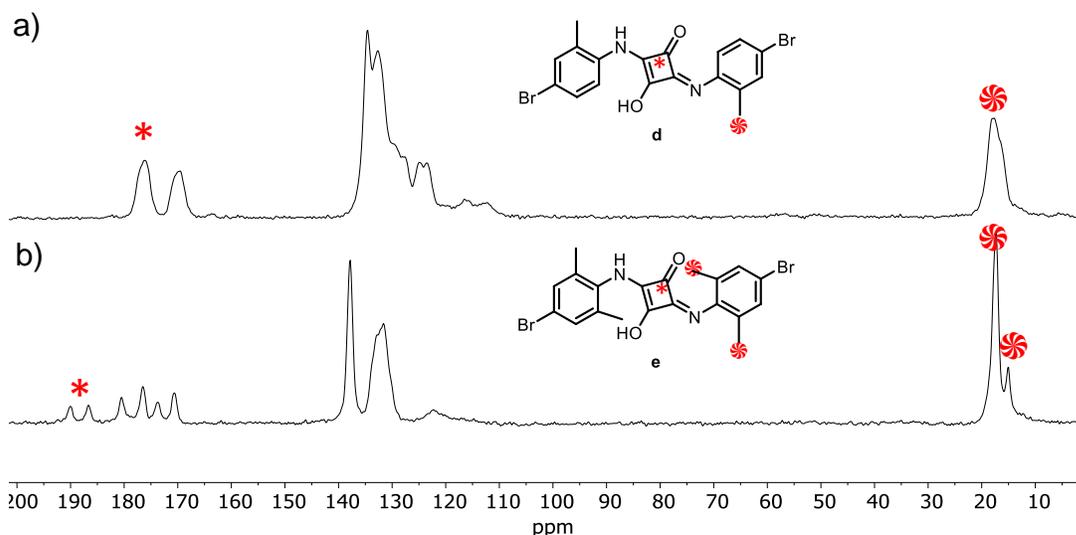


Figura 21. Espectro de ^{13}C CPMAS de los compuestos **D** (a) y **E** (b) (125 MHz)

4.3 Estabilidad térmica mediante análisis calorimétrico

Con el propósito de evaluar la estabilidad térmica de las moléculas sintetizadas se realizó el análisis de las muestras recristalizadas de tolueno por calorimetría diferencial de barrido (DSC). Este tipo de análisis permitió detectar transiciones de fase en donde se pueden observar picos endotérmicos o exotérmicos en el gráfico de la energía absorbida con respecto a la temperatura.

A manera de ejemplo, en la Figura 22 se muestra el análisis calorimétrico de la muestra **A**. En análisis se realizó a temperatura variable en un rango de 25 a 350 °C con una rampa de calentamiento de 10 °C por minuto. En la curva se pudieron observar únicamente transiciones endotérmicas antes de llegar a la temperatura de descomposición. La primera transición se documentó en 29.5 °C, la cual podría ser asociada a una ligera reorganización molecular. Una segunda transición se registró en 172 °C asociada a una recristalización de la muestra, después de esa temperatura se detectaron una serie de miniperturbaciones en un rango de 224 a 284 °C, lo que sugiere que la muestra sufrió transiciones hasta llegar aún sólido térmicamente más estable. Finalmente, la última transición endotérmica registrada

se observó en 332 °C que se asoció al punto de fusión de la muestra. La transición exotérmica observada después de 332 °C correspondió a la descomposición de la muestra. Para el resto de las muestras se observaron transiciones similares, con lo que se demostró que las muestras son térmicamente estables en un rango de 20°C hasta 350 °C.

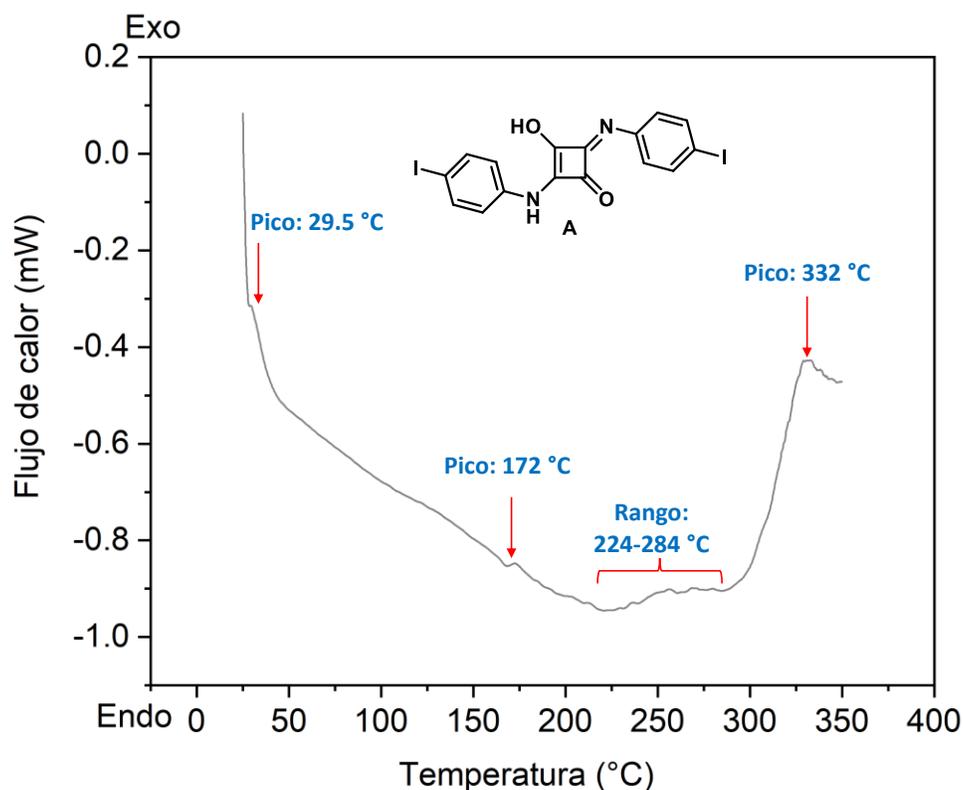


Figura 22. Curva de DSC de la muestra sólida de **A** recristalizada de tolueno.

4.4 Estudio de propiedades fotofísicas

4.4.1 Estudio de absorción y fluorescencia en disolución

Una vez sintetizadas y caracterizadas las escuaraínas **A-E**, se procedió a realizar el estudio de sus propiedades fotofísicas mediante estudios de absorción y fluorescencia en disolución (THF). En todos los casos, los compuestos **A-E** mostraron bandas típicas de absorción. Por ejemplo, todas las muestras mostraron bandas con un máximo de absorción $\lambda_{\text{abs}}(\text{max})$ en un rango que va los 345 a los 415 nm, las cuales pueden ser atribuidas a las transiciones $S_0 \rightarrow S_1$. En el caso del

espectro de absorción de **A**, la banda débil registrada en aproximadamente 433 nm fue atribuida a transiciones $S_0 \rightarrow S_1$, como se muestra en la Figura 23a.

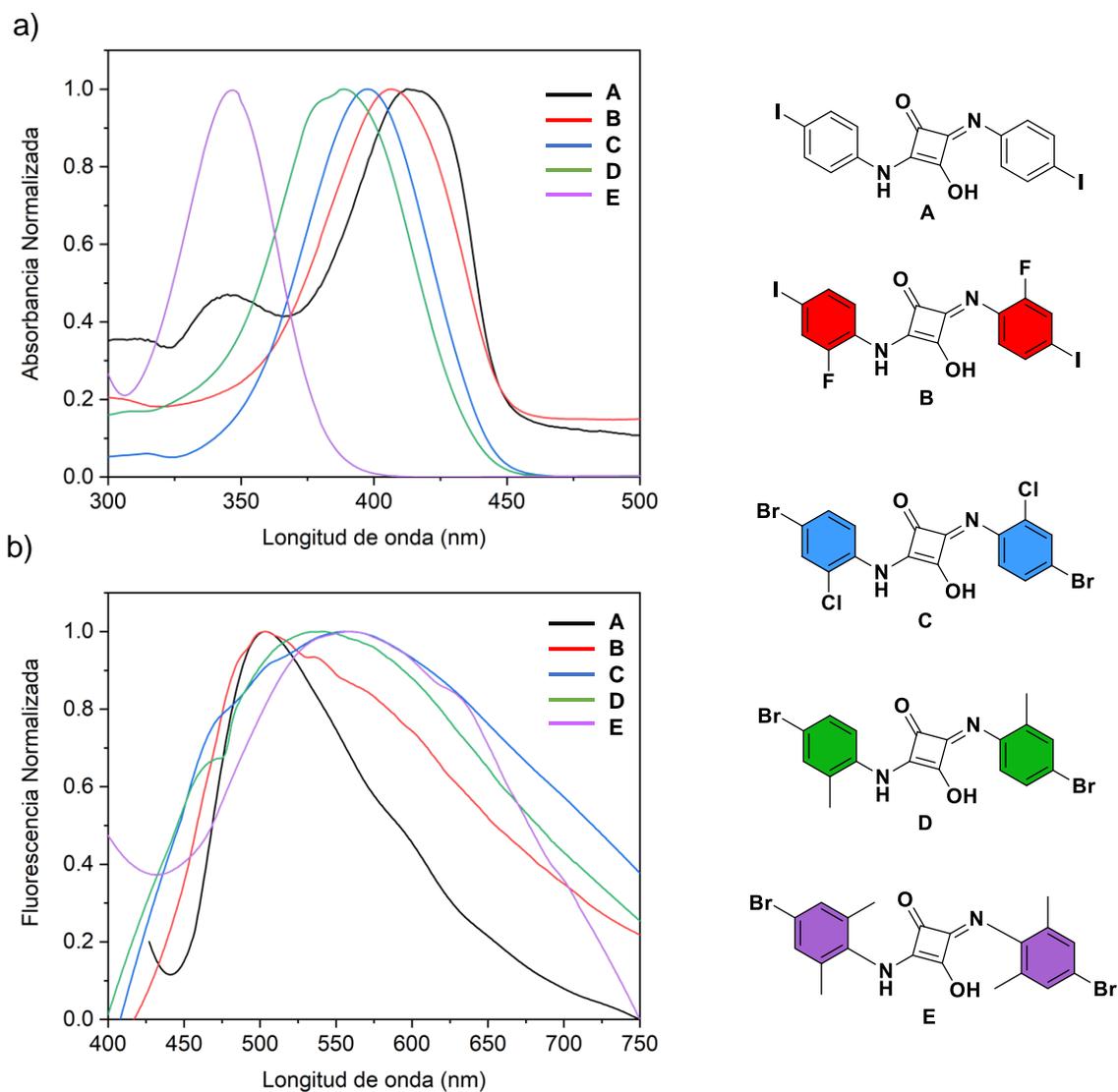


Figura 23. Espectros normalizados de absorción (a) y emisión (b) en THF 10^{-6} mol/L de las escuraínas **A-E**.

La Figura 23b muestra los espectros de emisión de las escuraínas **A-E**. La emisión ocurre en 500 nm para el compuesto **A**, 504 nm para el compuesto **B**, el compuesto **C** mostró un máximo de emisión en 550 nm, mientras que los compuestos **D** y **E** mostraron sus máximos en 540 y 560 nm, respectivamente. Por otro lado, se pudo observar que, al variar los sustituyentes del anillo aromático, de desactivadores (F y Cl) a activadores débiles por inducción (grupos metilo) ocurre un desplazamiento

batocrómico (desplazamiento hacia el rojo) con un ensanchamiento de las bandas de emisión. Esto puede deberse a un mayor carácter donador-aceptor-donador (D-A-D) en combinación con la formación de dímeros en el estado excitado. Los parámetros ópticos más importante se resumen en la Tabla 1.

Tabla 1. Parámetros ópticos de los compuestos A-E.

Compuesto	Absorbancia en THF λ_{abs} (nm)	Emisión en THF λ_{em} (nm)	Desplazamiento de Stokes (nm)
A	414	500	86
B	406	504	98
C	398	550	152
D	388	540	152
E	346	560	214

Una vez que se documentaron los valores de absorción y emisión de las moléculas sintetizadas (A-E), se procedió a realizar estudios de polaridad mediante la variación de disolventes con diferentes constantes dieléctricas. A manera de ejemplo, la Figura 24 muestra los experimentos de solvatocromismo de las escuarainas A y B.

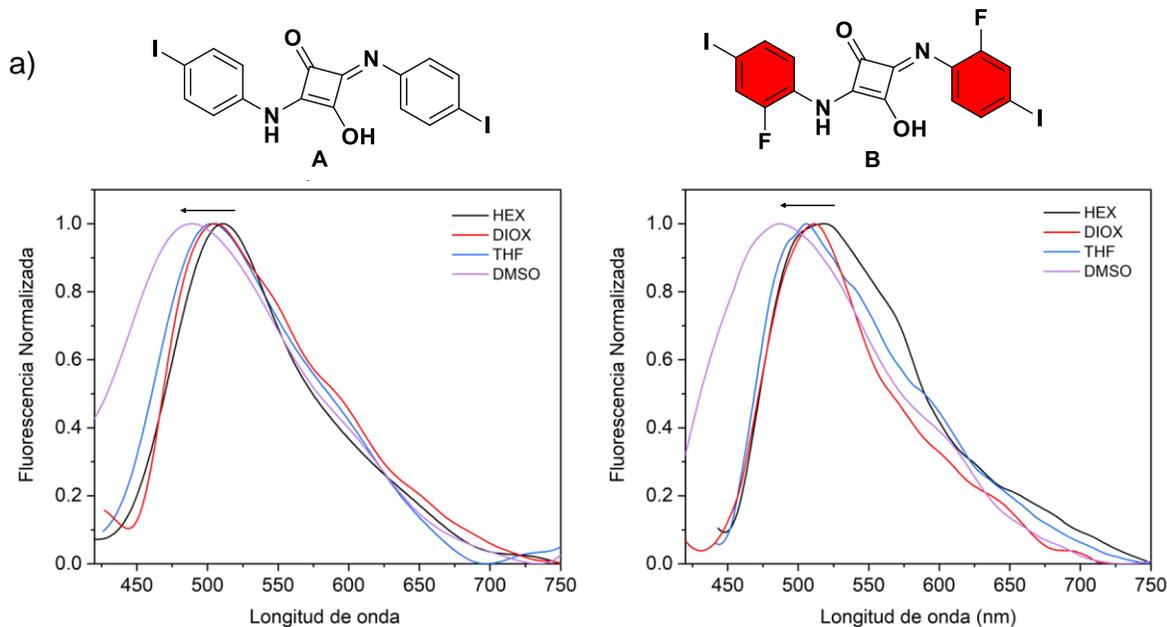


Figura 24. Espectros de emisión de las escuarainas A (a) y B (b) (10^{-6} mol/L) sintetizadas utilizando diferentes disolventes.

En ambos casos, se registró un aumento en los desplazamientos de Stokes, los cuales se pueden asociar a la arquitectura D-A-D generando un efecto tipo push-

pull. Este tipo de fenómeno se presenta debido a que los estados excitados de una molécula de alta energía inducen un momento dipolar en el esqueleto de la molécula. Por lo tanto, al aumentar la polaridad del disolvente se estabiliza la conformación de la molécula disminuyendo la energía del estado excitado, dando como resultado bandas de absorción de baja energía.⁵¹ Para nuestros sistemas se puede observar que al aumentar la constante dieléctrica de los disolventes (Tabla 2), el desplazamiento generado es hipsocrómico (hacia el azul). Este fenómeno se presenta en moléculas que contienen en su esqueleto átomos con pares de electrones no enlazantes (O, N, S, etc.) y la interacción con disolventes polares que, en conjunto, forman interacciones fuertes, requiriendo mayor energía en la transición al estado fundamental. En el caso de nuestros sistemas, este fenómeno puede estar asociado a la formación de agregados tipo H. Los agregados tipo H, se generan por interacciones intramoleculares de tipo π - π , cara-cara.

Tabla 2. Parámetros ópticos de los compuestos **1** y **2** en diferentes disolventes.

Compuestos	A	B	
Disolvente	Constante dieléctrica	λ_{em} (nm)	λ_{em} (nm)
Hexano	0.00	518	510
1,4-dioxano	2.22	511	506
THF	7.52	500	504
DMSO	46.68	486	488

4.5 Cálculo de energía de orbitales frontera HOMO-LUMO

Finalmente, con el propósito de evaluar la energía de los orbitales frontera y la distribución de la densidad de carga de sobre las moléculas sintetizadas (**A-E**), se realizaron los cálculos de los orbitales HOMO-LUMO considerando como disolvente de cálculo THF.

La Figura 25 muestra un diagrama de energías de los orbitales frontera, en la cual se puede observar la distribución de los orbitales HOMO-LUMO para las escuaraínas **A-E**, así como sus respectivos valores de energía (eV). Para los compuestos **A** y **B**, el valor de la brecha electrónica es muy similar con valores de

2.27 eV y 2.31 eV, respectivamente. Las moléculas **C** y **D** presentaron un incremento de la brecha energética con respecto a **A** con valores de 3.97 y 3.98 eV cada una. Por su parte **5** registró un valor 4.58, casi el doble con respecto al valor de **A**.

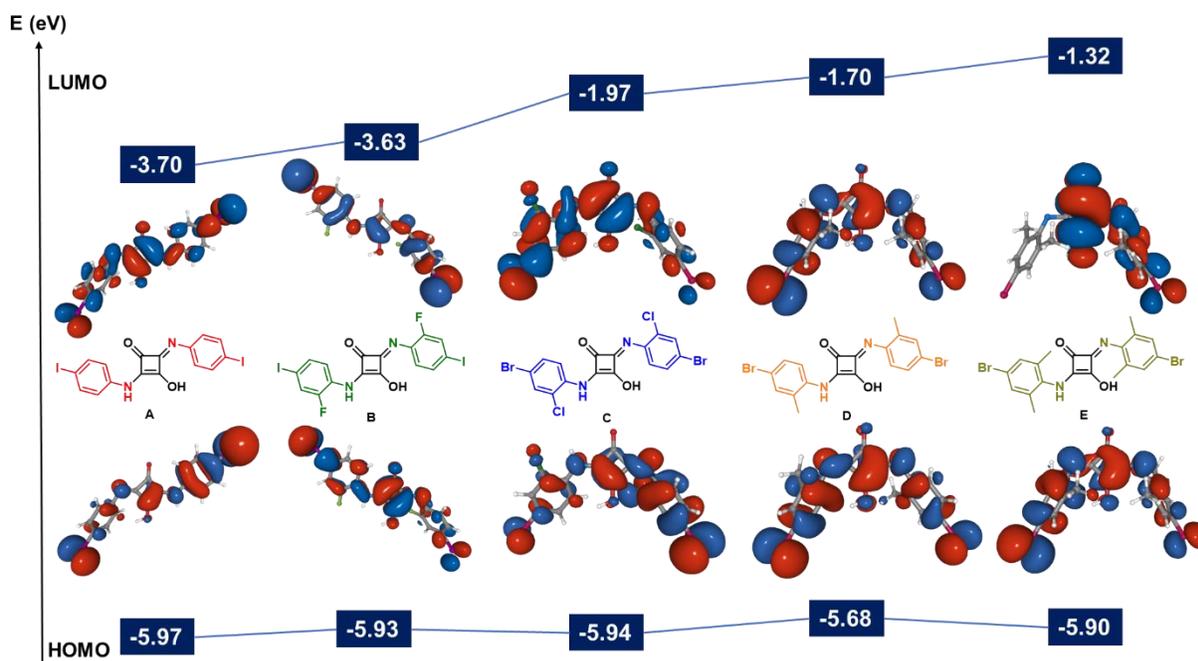


Figura 25. Diagrama de energía de orbitales frontera de los compuestos A-E.

Asimismo, como una forma de corroborar la hipótesis sobre la reducción de la brecha optoelectrónica de las orbitales fronteras al incrementar la conjugación del sistema, se realizaron predicciones mediante cálculos de las energías de los orbitales frontera de derivados **A1–E1**. La extensión de la conjugación consistió en utilizar un fragmento de furano como espaciador π y como fragmentos terminales se utilizó el dicianovinil como grupo electro-atractor (Figura).

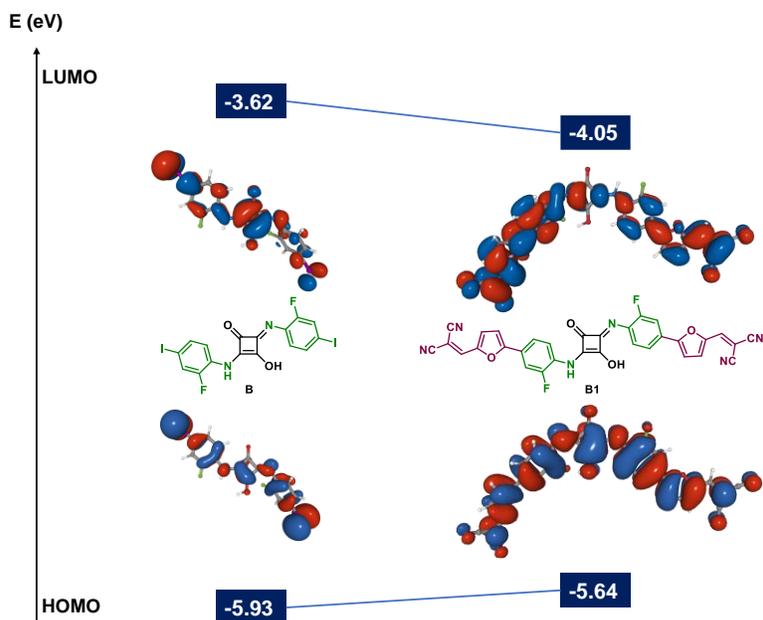


Figura 26. Diagrama comparativo de la energía de orbitales frontera del compuesto **B** y su derivado **B1**.

El incremento de la conjugación mostró una disminución significativa de la brecha energética siendo el derivado **B1**, el que presentó el valor más bajo (Tabla 3). Estos resultados dejan oportunidad para explorar la extensión de la conjugación de las escuarainas sintetizadas y explotarla como plantillas en la generación de materiales funcionales.

Tabla 3. Parámetros energéticos de los compuestos **A-E** y derivados de conjugación extendida **A1-E1**.

Compuesto	E_{HOMO} (eV)	E_{LUMO} (eV)	$E_{\text{brecha energética}}$ (eV)
A	-5.97	-3.70	2.27
B	-5.93	-3.62	2.31
C	-5.94	-1.97	3.97
D	-5.68	1.70	3.98
E	-5.90	-1.32	4.58
A1	-5.62	-3.07	2.55
B1	-5.64	-4.05	1.59
C1	-5.77	-3.12	2.65
D1	-5.60	-3.01	2.59
E1	-5.71	-2.98	2.73

CONCLUSIONES

5. CONCLUSIONES

Se lograron sintetizar cinco escuaraínas simétricas con fragmentos de anilina sustituida (compuestos **A-E**) con rendimientos de buenos a excelentes, logrando caracterizarlos mediante RMN de ^1H y ^{13}C en disolución, RMN- ^{13}C CPMAS, espectrometría de masas de alta resolución e IR-FT (ATR).

El análisis calorimétrico mediante la técnica de DSC mostró la alta estabilidad térmica de los compuestos **A-E** en un rango de temperatura de alrededor de 20-350°C, lo que las hace térmicamente estables.

El estudio de absorción de los compuestos **A-E** arrojó un comportamiento típico de absorción en la región de 345 a 415 nm. En el estudio de emisión (fluorescencia) se observó un desplazamiento batocrómico (hacia el rojo) para los compuestos **A-E**, atribuido al efecto de los sustituyentes del fragmento de anilina, desde halógenos (grupos desactivantes) hasta grupos donadores por efecto inductivo (metilos), incrementando el desplazamiento de Stokes al aumentar el carácter donador de los sustituyentes. Al cambiar la polaridad del disolvente, los compuestos **A** y **B** presentaron solvatocromismo con un desplazamiento hipsocrómico. Este efecto se asoció a la formación de agregados tipo H, típico en escuaraínas.

El cálculo de la energía de los orbitales HOMO-LUMO de las escuaraínas **A-E** mostró variaciones al modificar los sustituyentes en el fragmento de anilina, con un aumento en la energía de la brecha energética conforme se adicionaron grupos electro-atractores (halógenos) y grupos electro-donadores (metilos).

La predicción de los cálculos de la energía de los orbitales HOMO-LUMO de los derivados **A1-E1** con conjugación extendida y la adición de grupos electro-atractores disminuye la brecha energética, haciendo de estos compuestos candidatos óptimos en el diseño de materiales funcionales.

SECCIÓN EXPERIMENTAL

6. SECCIÓN EXPERIMENTAL

6.1 Materiales y métodos

Todos los reactivos y disolventes fueron adquiridos por Sigma-Aldrich® usados sin purificación previa.

6.2 Purificación y aislamiento de las muestras

La purificación de los productos se realizó por recristalización simple con tolueno. El monitoreo del avance de reacción se realizó por cromatografía en capa fina (TLC por sus siglas en inglés) empleando placas de aluminio de 2x3.5 cm cubiertas con gel de sílice con tamaño de poro 60 Å provistas con un revelador 60 GF₂₅₄ marca Sigma-Aldrich®.

6.3 Espectroscopía de IR

Los espectros de infrarrojo se obtuvieron de un equipo Bruker Tensor-27 con ATR-diamante. La región de las bandas están en el intervalo 450-4000 cm⁻¹.

6.4 Espectroscopía de absorción y fluorescencia

Los espectros de absorción fueron adquiridos en un espectrofotómetro Renkin Elmer lambda 900 y Cary-50 Varian en una celda de cuarzo de 1 cm de paso óptico a una temperatura de 20 °C. Los espectros de fluorescencia fueron obtenidos en un espectrofotómetro Edingburgh FS5 o Cary-Eclipse Varian, en una celda de cuarzo de 1 cm de paso óptico a 20 °C. Todas las muestras fueron disueltas en THF.

6.5 Espectrometría de masas

Los espectros de Masa de Alta Resolución se obtuvieron mediante la técnica de Análisis Directo en Tiempo Real (DART por sus siglas en inglés) en un espectrómetro Jeol JMS-AccuTOF.

6.7 Resonancia magnética nuclear en disolución

Los espectros de ¹H y ¹³C fueron adquiridos en espectrómetros de 400 MHz Varian VNMR utilizando DMSO-d₆ como disolvente. Los desplazamientos químicos (delta)

se expresan en partes por millón (ppm) y las constantes de acoplamiento (J) se describen en Hertz (Hz), utilizando tetrametilsilano (TMS) como referencia. Para la asignación de las señales se emplearon las siguientes notaciones: s = señal simple; d = señal doble; m = señal múltiple.

6.8 Resonancia magnética nuclear del estado sólido

Los análisis en el estado sólido de ^{13}C CP-MAS (Cross-Polarization Magic Angle Spinning, por sus siglas en inglés) se realizaron en un equipo Bruker BioSpin GmbH de 500 MHz a una frecuencia de ^{13}C de 125.78 MHz. Se utilizó una frecuencia de rotación de la muestra de 15 kHz y un tiempo de contacto usado para la polarización cruzada de 2.5 ms.

6.9 Análisis térmico

La calorimetría diferencial de barrido (DSC por sus siglas en inglés) de las muestras se realizó en un calorímetro DSC821 Mettler-Toledo bajo atmósfera de nitrógeno con un ciclo de calentamiento de 25 a 350 °C a una velocidad de calentamiento de 10°C/min.

6.10 Cálculos computacionales

Los orbitales frontera se obtuvieron utilizando cálculos DFT realizados con Gaussian 16 (versión A.03).⁵² Todas las estructuras se optimizaron utilizando un conjunto de base 6-311++G(d, p). Se utilizó el híbrido funcional B3LYP para los cálculos HOMO-LUMO.

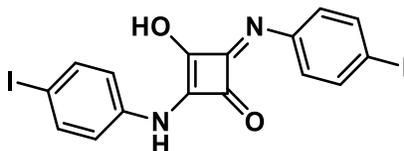
7. PROCEDIMIENTOS GENERALES DE SÍNTESIS PARA LA OBTENCIÓN DE COMPUESTOS

7.1 Método general para la condensación de ácido escuárico con anilinas sustituidas

En un sistema cerrado (vial de 20 mL) se colocó ácido escuárico (1 equivalente), la cantidad respectiva de anilina sustituida (2 equivalentes) y una mezcla 1:1 tolueno:1-butanol tal que la concentración respecto al ácido escuárico sea de 0.1 mol/L. Esta mezcla se dejó bajo agitación y calentamiento de 100°C durante 12 h. Después de este tiempo, la mezcla fue filtrada al vacío y el sólido aislado se recrystalizó con tolueno.

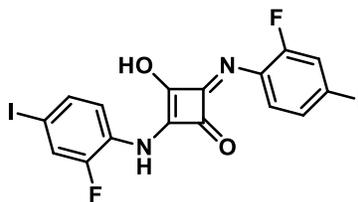
7.2 Síntesis de compuestos reportados en este trabajo

1,3-bis(4-yodofenilamino)escuaraina (A)



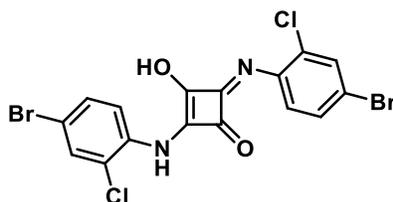
El compuesto **A** fue obtenido de acuerdo con el método general de condensación de ácido escuárico con anilinas sustituidas descrito previamente, usando las siguientes cantidades: ácido escuárico (0.1 g, 0.8767 mmol), 4-yodoanilina (0.384 g, 1.7535 mmol), tolueno (4.5 mL) y 1-butanol (4.5 mL). El producto obtenido fue recrystalizado en tolueno, obteniendo un sólido amarillo (0.4162 g, 92%, p.f. por DSC de 332°C) RMN ^1H [400 MHz, DMSO- d_6] (δ): 7.70 (4H, d, $^3J = 8.8$ Hz), 7.29 (4H, d, $^3J = 8.8$ Hz). RMN ^{13}C CPMAS [125 MHz] (δ): 172.7, 166.1, 139.7, 138.9, 136.2, 122.6, 121.3. IR-FT (cm^{-1}): 3233 (N-H); 3051 (=C-H); 1408 (C-N); 1242 (C-O). EMAR. (DART $^+$, M/Z): calculada para $\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{I}_2\text{N}_2\text{O}_2$: 516.8909, encontrada: 516.8908.

1,3-bis(2-fluoro-4-yodofenilamino)escuaraina (**B**)



El compuesto **B** fue obtenido de acuerdo con el método general de condensación de ácido escuárico con anilinas sustituidas descrito previamente, usando las siguientes cantidades: ácido escuárico (0.1 g, 0.8767 mmol), 2-fluoro-4-yodoanilina (0.4156 g, 1.7535 mmol), tolueno (4.5 mL) y 1-butanol (4.5 mL). El producto obtenido fue recristalizado en tolueno, obteniendo un sólido amarillo (0.4598 g, 95%, p.f. por DSC de 338°C). RMN ^1H [400 MHz, DMSO- d_6] (δ): 7.74 (2H, dd, $^3J = 10.0$, $^4J = 1.8$ Hz), 7.60 (2H, d, $^3J = 9.4$ Hz), 7.47 (2H, t, $^3J = 8.5$ Hz). RMN ^{13}C CPMAS [125 MHz] (δ): 177.2, 169.5, 167.6, 154.0, 151.7, 133.8, 126.8, 124.5. IR-FT (cm^{-1}): 3230 (N-H); 3038 (=C-H); 1369 (C-N); 1197 (C-O). EMAR (DART $^+$, M/Z): calculada para $\text{C}_{16}\text{H}_9\text{F}_2\text{I}_2\text{N}_2\text{O}_2$: 552.8721, encontrada: 552.8738.

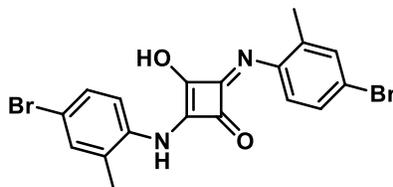
1,3-bis(4-bromo-2-clorofenilamino)escuaraina (**C**)



El compuesto **C** fue obtenido de acuerdo con el método general de condensación de ácido escuárico con anilinas sustituidas descrito previamente, usando las siguientes cantidades: ácido escuárico (0.1 g, 0.8767 mmol), 4-bromo-2-cloroanilina (0.362 g, 1.7535 mmol), tolueno (4.5 mL) y 1-butanol (4.5 mL). El producto obtenido fue recristalizado en tolueno, obteniendo un sólido amarillo (0.3529 g, 82%, p.f. por DSC de 346°C). RMN ^1H [400 MHz, DMSO- d_6]

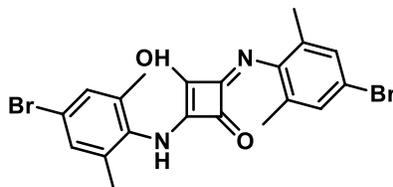
(δ): 7.81 (2H, d, $^4J = 2.2$ Hz), 7.59 (2H, dd, $^3J = 8.6$, $^4J = 2.2$ Hz), 7.49 (2H, d, $^3J = 8.6$ Hz). RMN ^{13}C CPMAS [125 MHz] (δ): 180.7, 175.5, 168.3, 132.9, 130.5, 128.5, 121.0. IR-FT (cm^{-1}): 3321 (N-H); 3038 (=C-H); 1373 (C-N); 1288 (C-O) en 1288. EMAR (DART⁺, M/Z): calculada para $\text{C}_{16}\text{H}_9\text{Br}_2\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_2$: 488.8407, encontrada: 488.8388.

1,3-bis(4-bromo-2-metilfenilamino)escuaraina (**D**)



El compuesto **D** fue obtenido de acuerdo con el método general de condensación de ácido escuárico con anilinas sustituidas descrito previamente, usando las siguientes cantidades: ácido escuárico (0.1 g, 0.8767 mmol), 4-bromo-2-metilfenilamina (0.3262 g, 1.7535 mmol), tolueno (4.5 mL) y 1-butanol (4.5 mL). El producto obtenido fue recristalizado en tolueno, obteniendo un sólido amarillo (0.3828 g, 97%, p.f. por DSC de 342°C). RMN ^1H [400 MHz, DMSO- d_6] (δ): 7.46 (2H, d, $^4J = 1.7$ Hz), 7.40 (2H, dd, $^3J = 8.80$ Hz, $^4J = 1.7$ Hz), 7.27 (2H, d, $^3J = 8.5$ Hz). RMN ^{13}C [100 MHz, DMSO- d_6] (δ): 184.4, 139.9, 138.7, 138.0, 134.1, 131.7, 123.5, 22.6. IR-FT (cm^{-1}): 3047 (=C-H); 1386 (C-N); 1246 (C-O). EMAR (DART⁺, M/Z): calculada para $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{Br}_2\text{N}_2\text{O}_2$: 448.9500, encontrada: 448.9493.

1,3-bis(4-bromo-2,6-dimetilfenilamino)escuaraina (**E**)



El compuesto **E** fue obtenido de acuerdo con el método general de condensación de ácido escuárico con anilinas sustituidas descrito previamente, usando las siguientes cantidades: ácido escuárico (0.1 g, 0.8767 mmol), 4-bromo-2,6-dimetilfenilamina (0.3508 g, 1.7535 mmol), tolueno (4.5 mL) y 1-butanol (4.5 mL). El

producto obtenido fue recristalizado en tolueno, obteniendo un sólido amarillo (0.1886 g, 45%, p.f. por DSC de 307°C). RMN ^1H [400 MHz, DMSO- d_6] (δ): 7.33 (4H, t), 2.18 (12H, d). RMN ^{13}C CPMAS [125 MHz] (δ): 190.0, 186.7, 180.5, 176.5, 173.7, 170.6, 132.8, 132.8, 131.6, 17.3, 15.1 IR-FT (cm^{-1}): 3116 (=C-H); 1337 (C-N); 1205 (C-O). EMAR (DART $^+$, M/Z): calculada para $\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{Br}_2\text{N}_2\text{O}_2$: 476.9813, encontrada: 479.9817.

ANEXO I

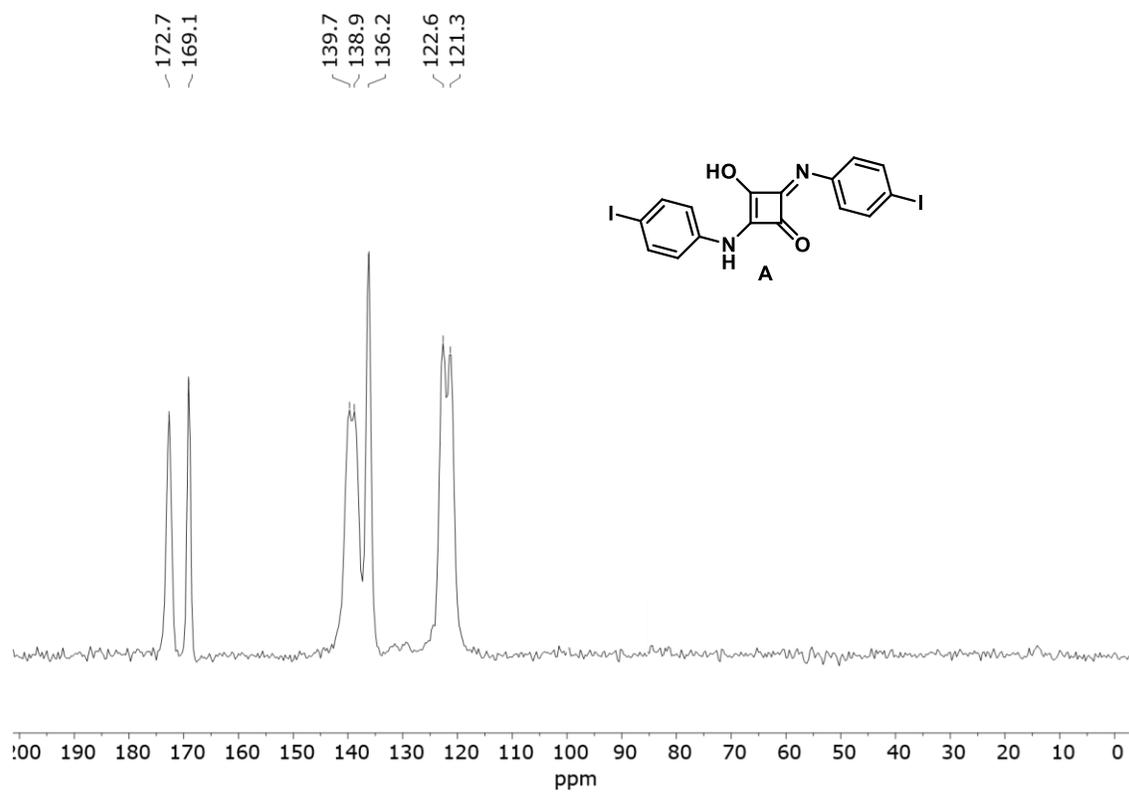


Figura 27. Espectro de RMN-¹³C CPMAS de A (125 MHz).

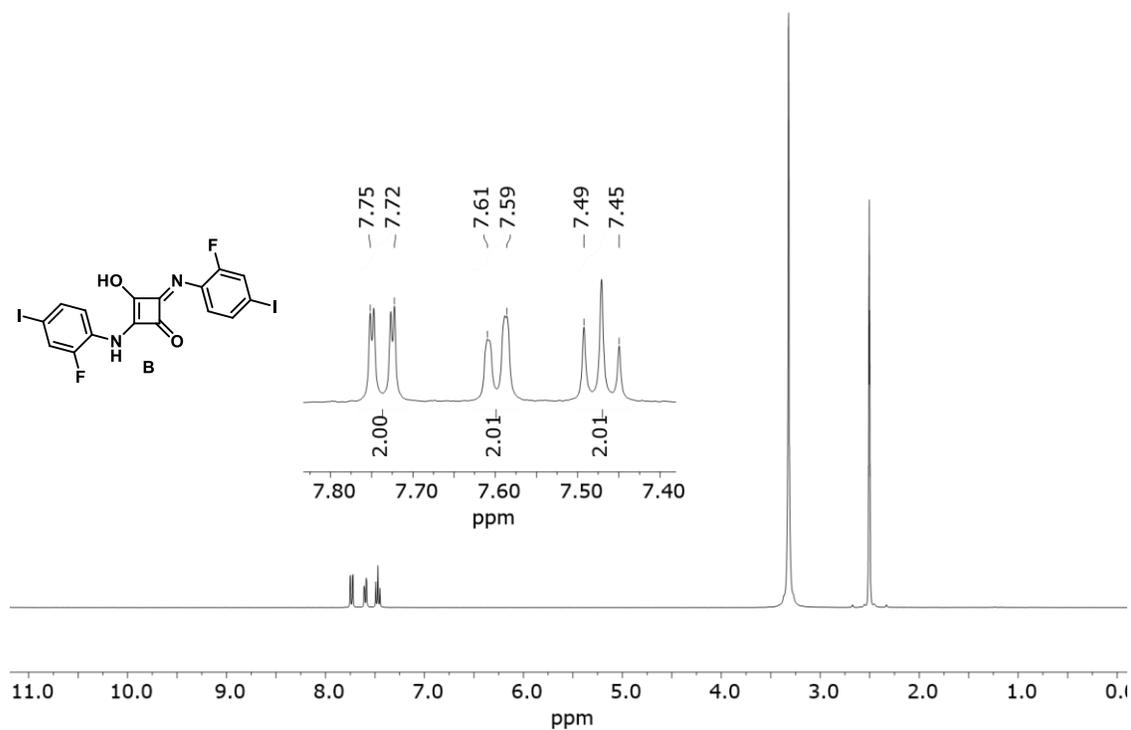


Figura 28. Espectro de RMN-¹H de B (400 MHz, DMSO-d₆).

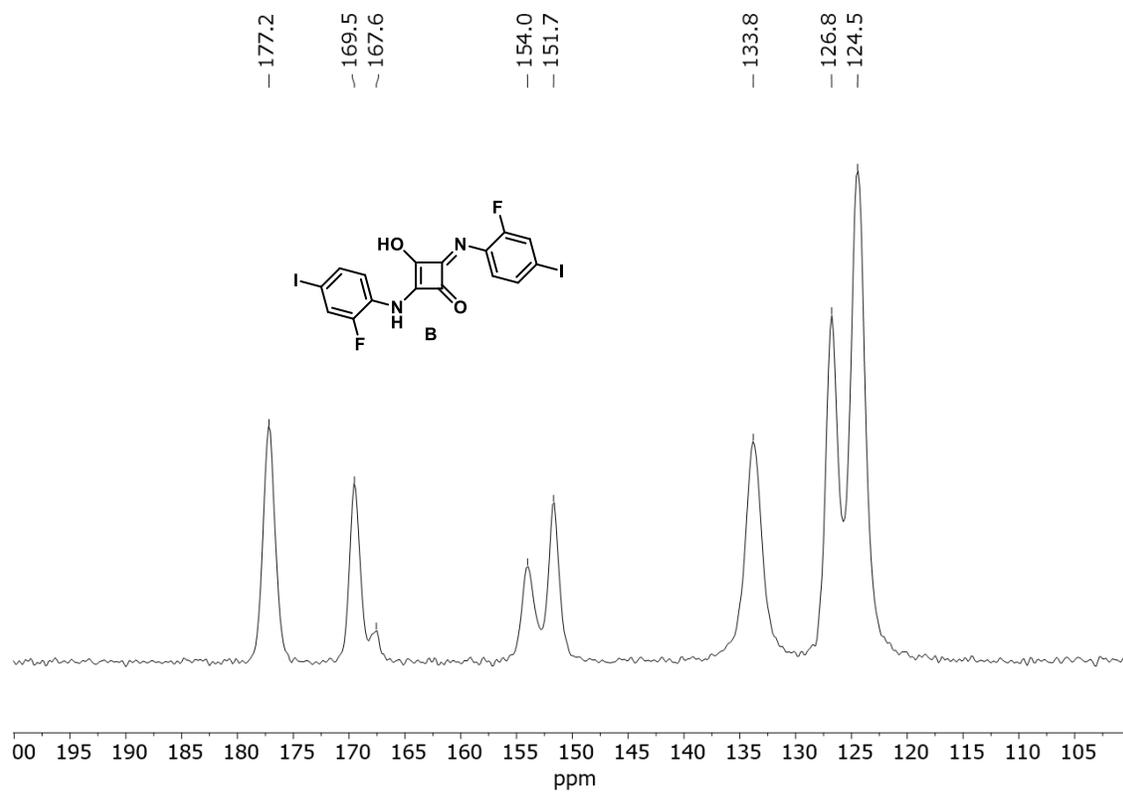


Figura 29. Espectro de RMN-¹³C CPMAS de B (125 MHz).

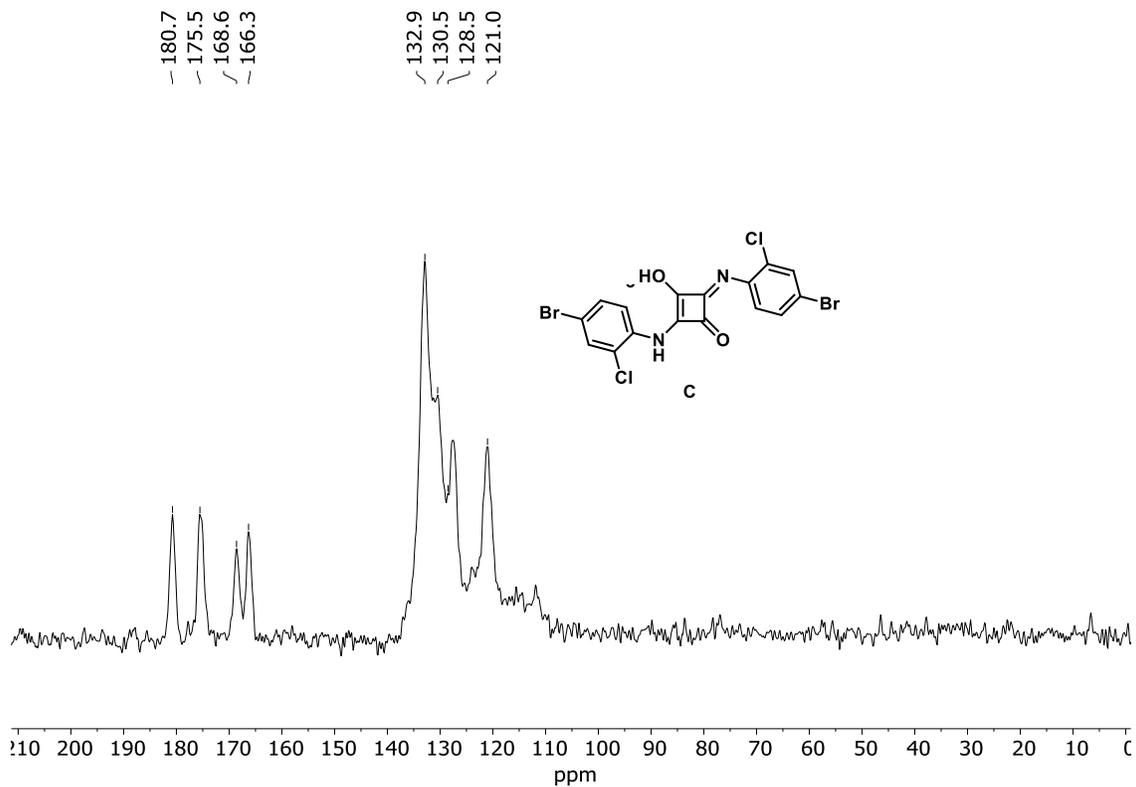


Figura 30. Espectro de RMN-¹³C CPMAS de escuaína C (125 MHz).

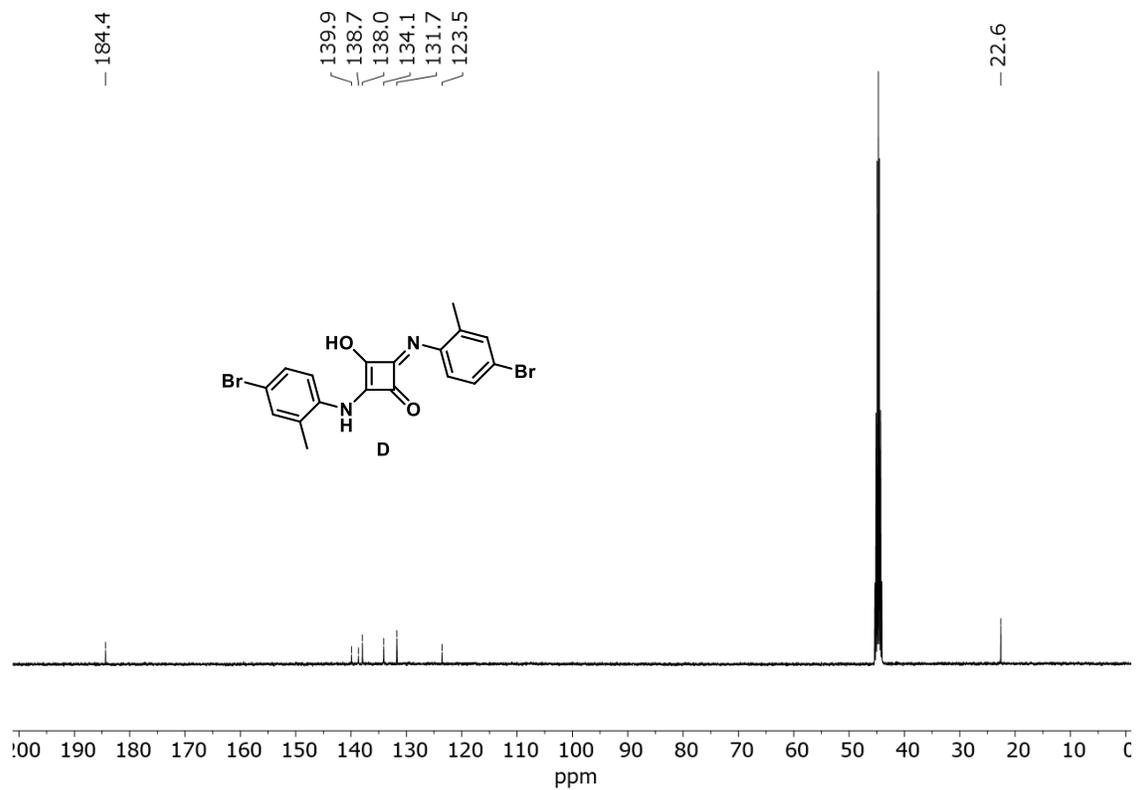


Figura 31. Espectro de RMN- ^{13}C de escuaraina **D** (125 MHz, DMSO- d_6).

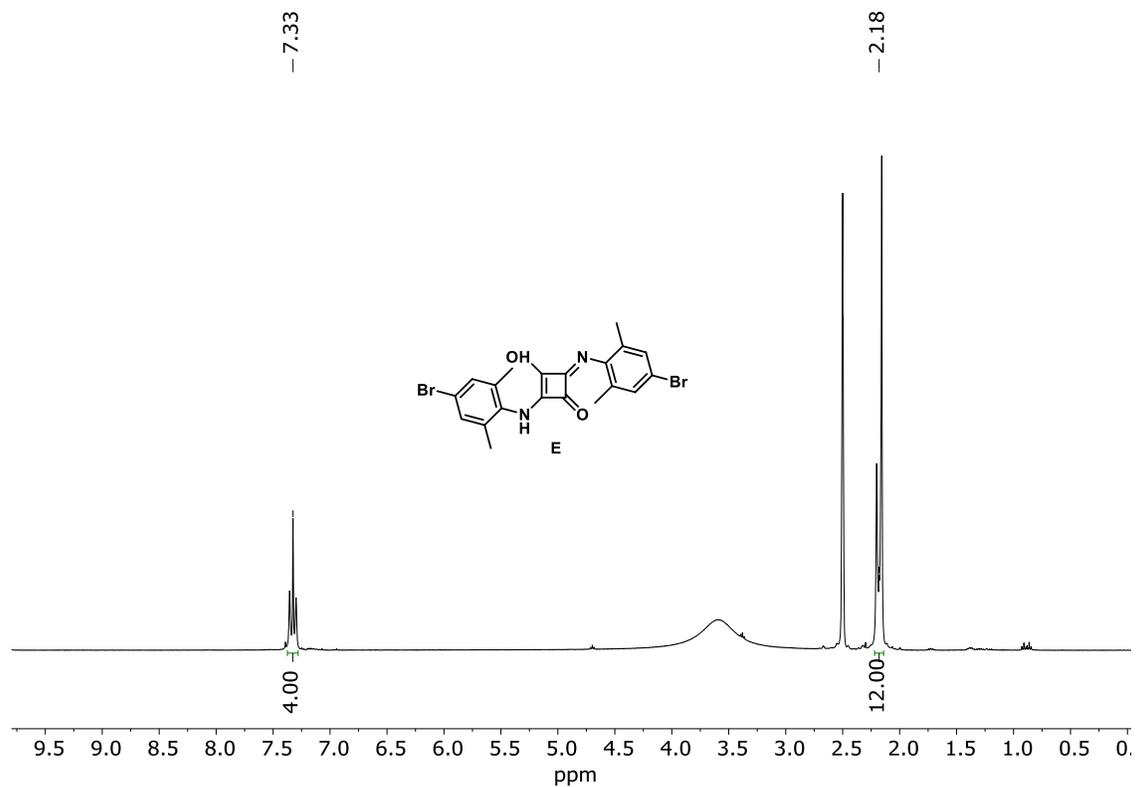


Figura 32. Espectro de RMN- ^1H de escuaraina **E** (400 MHz, DMSO- d_6).

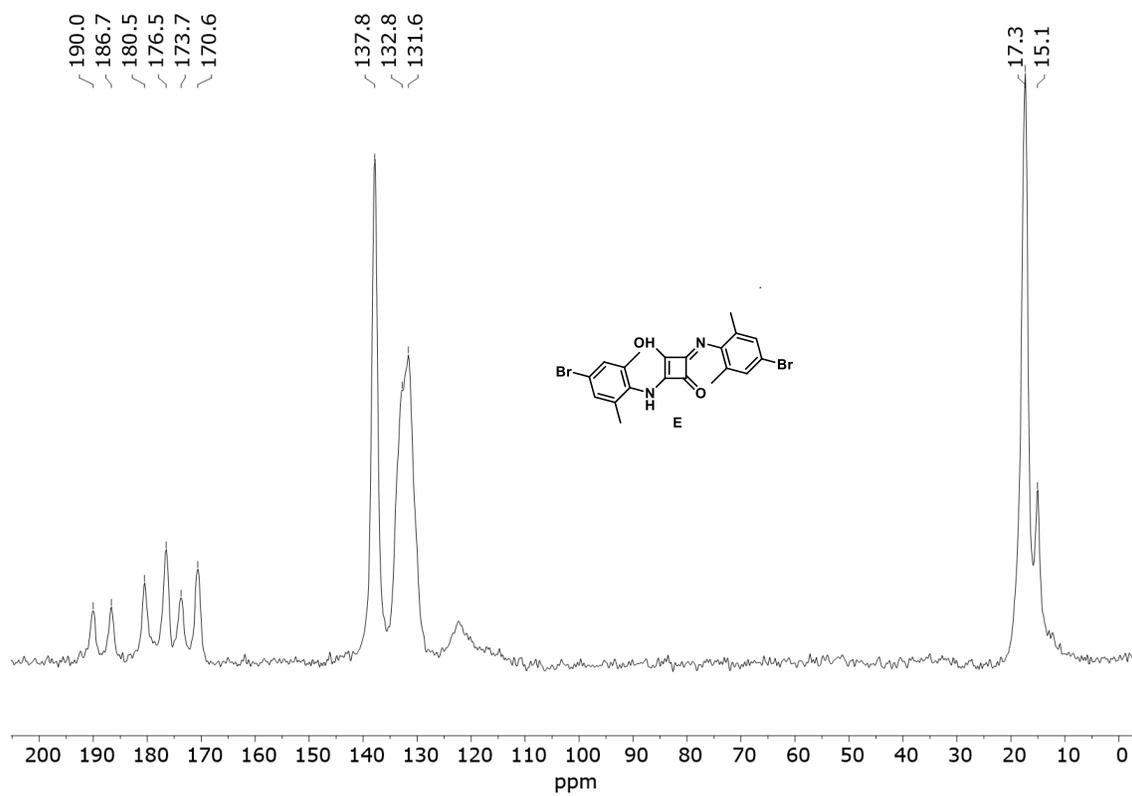


Figura 33. Espectro de RMN-¹³C CPMAS de escuaraina D (125 MHz).

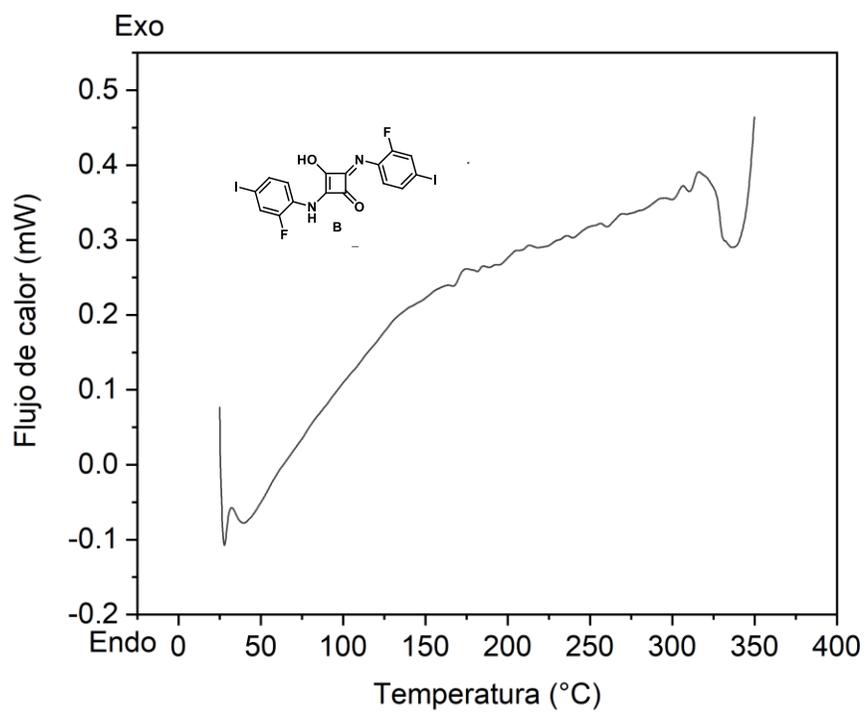


Figura 34. DSC del compuesto B.

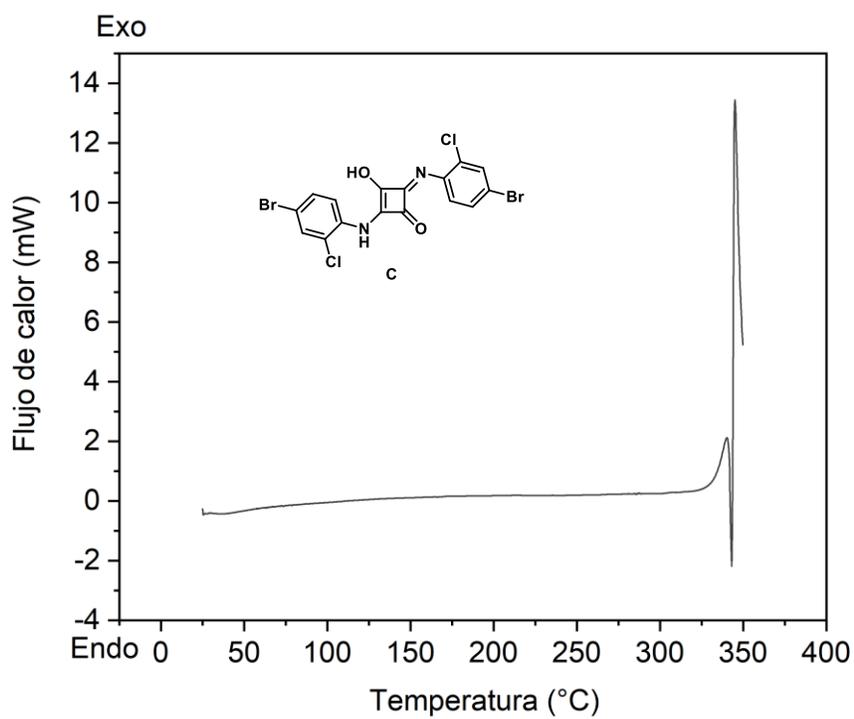


Figura 35. DSC del compuesto C.

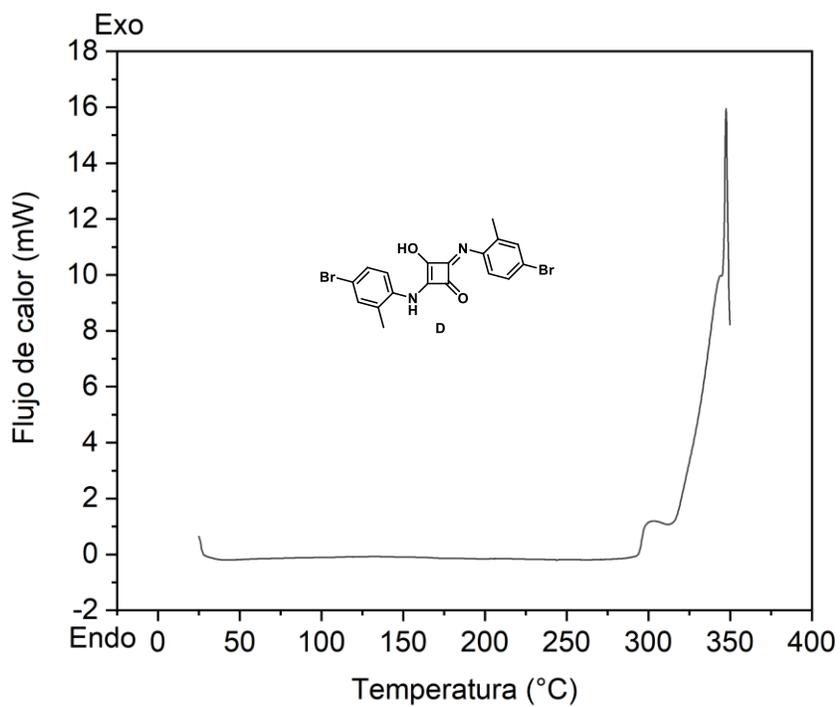


Figura 36. DSC del compuesto D.

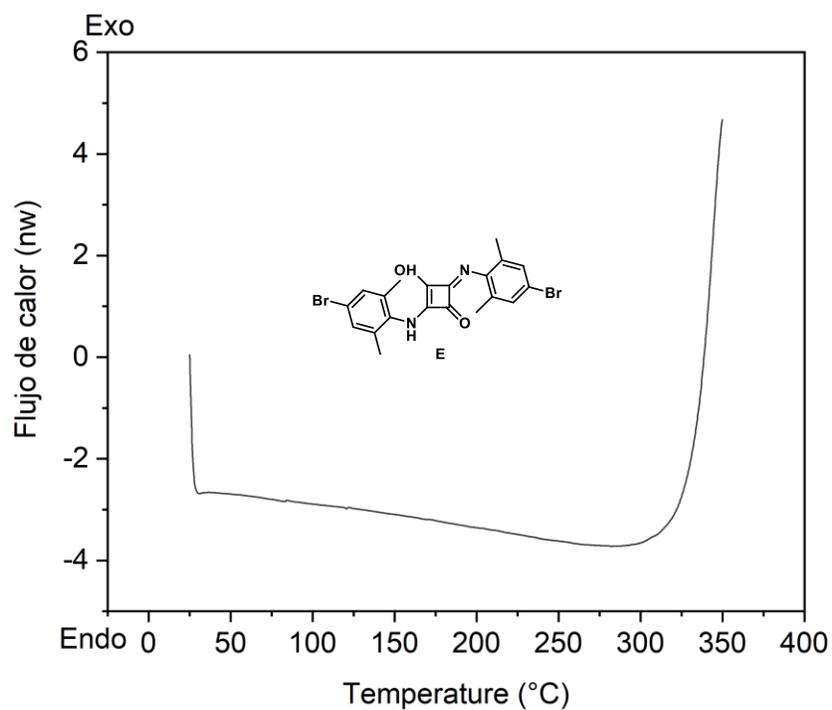


Figura 37. DSC del compuesto E.

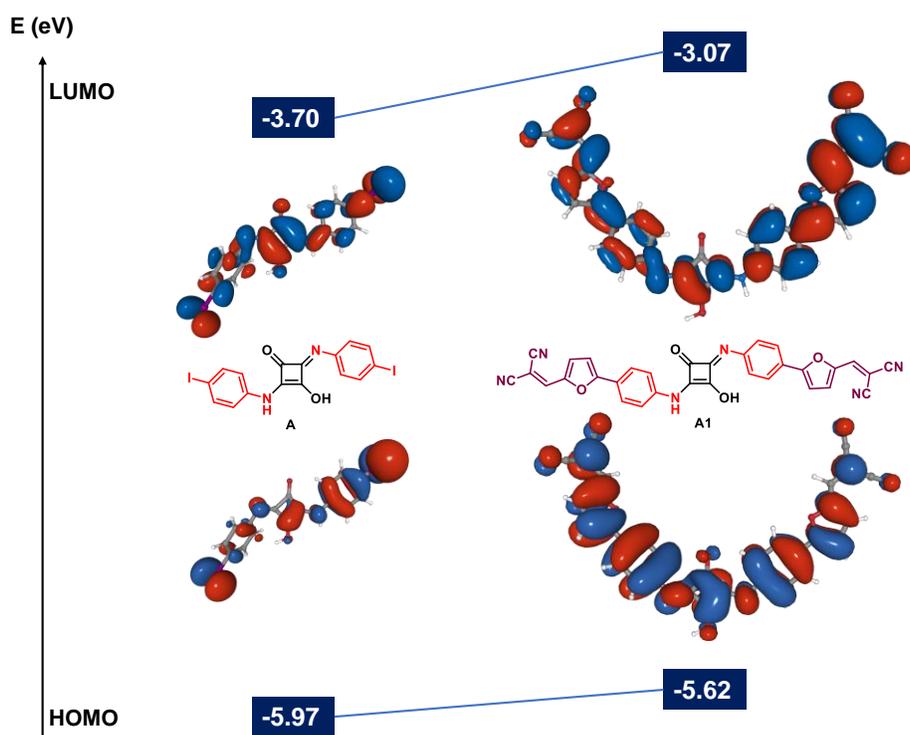


Figura 38. Diagrama comparativo de la energía de orbitales fronteras del compuesto A y su derivado A1.

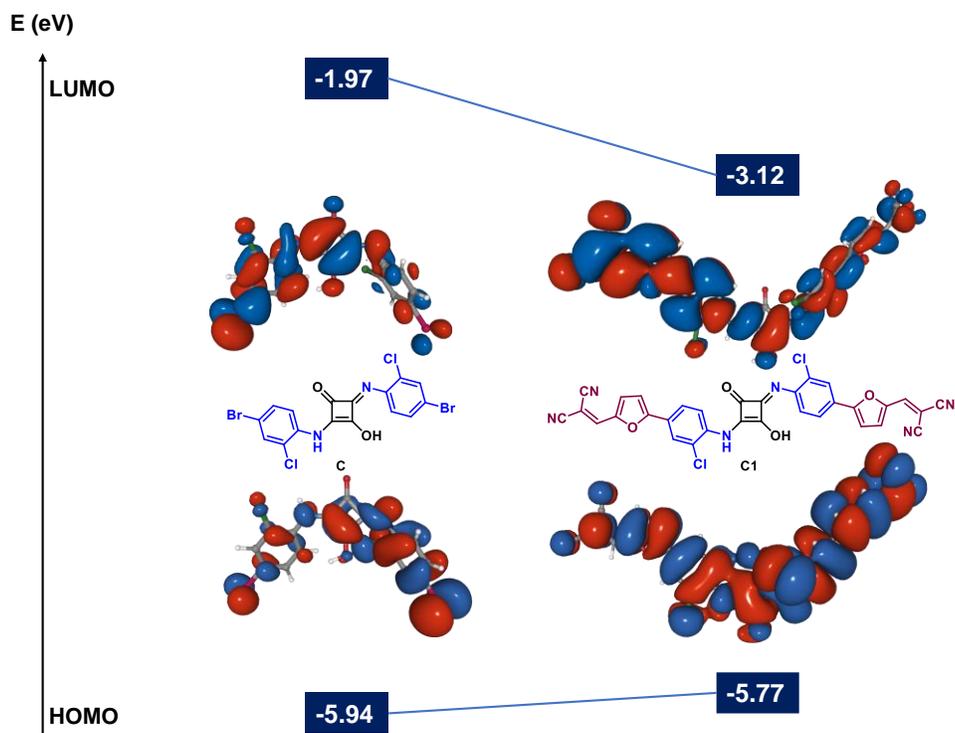


Figura 39. Diagrama comparativo de la energía de orbitales fronteras del compuesto **C** y su derivado **C1**.

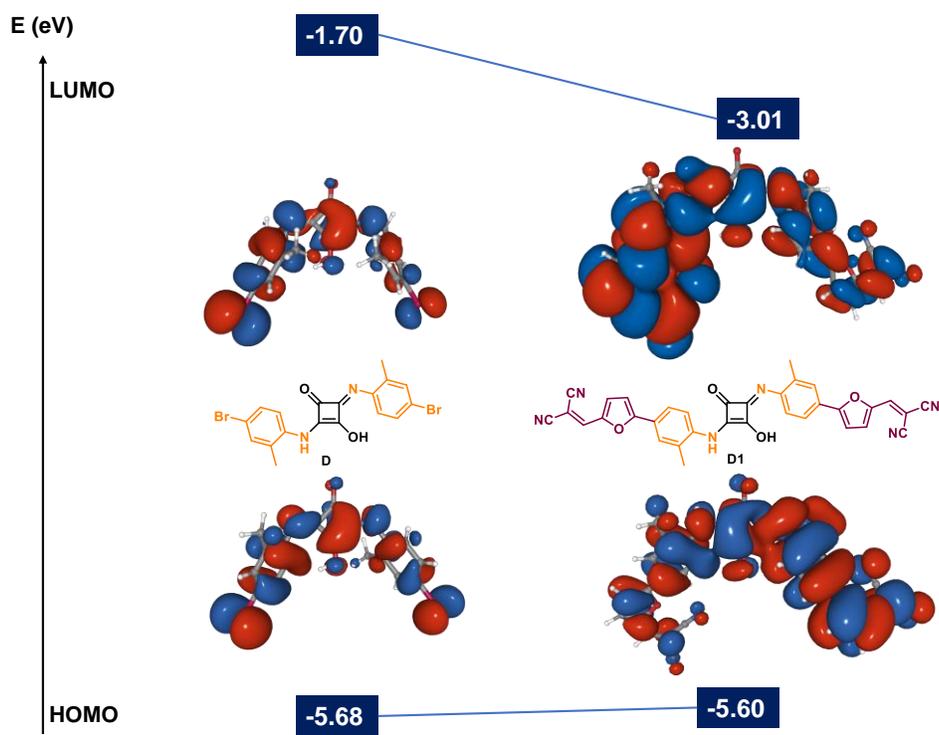


Figura 40. Diagrama comparativo de la energía de orbitales fronteras del compuesto **D** y su derivado **D1**.

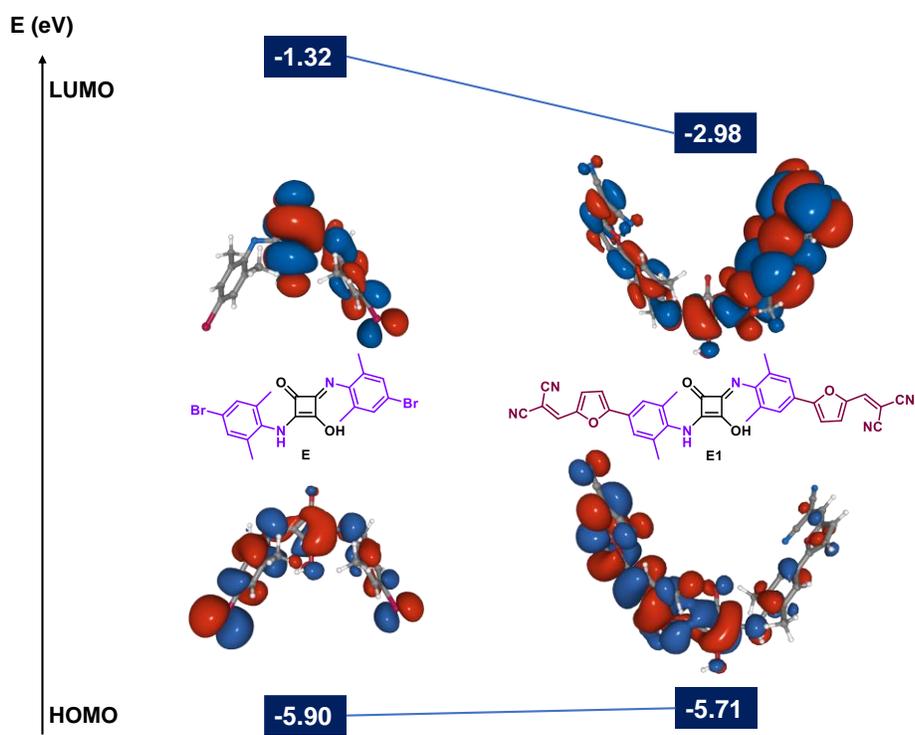


Figura 41. Diagrama comparativo de la energía de orbitales fronteras del compuesto E y su derivado E1.

9. BIBLIOGRAFÍA

- ¹ Lu, Q.; Yang, Z.; Meng, X.; Yue, Y.; Ahmad, M. A.; Zhang, W.; Zhang, S.; Zhang, Y.; Liu, Z.; Chen, W. *Adv. Funct. Mater.* **2021**, *31*, 2100151.
- ² Ali, N.; Bilal, M.; Khan, A.; Ali, F.; Khan, H.; Khan, H. A.; Iqbal, H. M. N. Fabrication strategies for functionalized nanomaterials, Chapter 4, Ed Elsevier, **2021**, 55-95.
- ³ Sun, L.; Zhu, W.; Zhang, X.; Li, L.; Dong, H.; Hu, W. *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *142*, 19243-19256.
- ⁴ Kenry; Chen, C.; Liu, B. *Nat. Commun.* **2019**, *10*, 2111.
- ⁵ Zhang, J.; Zhao, Z.; Xia, Z.; Dai, L. *Nature Nanotech.* **2015**, *10*, 444–452.
- ⁶ Yuan, Y.; Giri, G.; Ayzner, A. L.; Zoombelt, A. P.; Mannsfeld, S. C. B.; Chen, J.; Nordlund, D.; Toney, M. F.; Huang, J.; Bao, Z. *Nat. Commun.* **2014**, *5*, 3005.
- ⁷ Sato, O. *Nature Chem.* **2016**, *8*, 644–656.
- ⁸ Balandin, A. *Nature Mater.* **2011**, *10*, 569–581.
- ⁹ Bolton, O., Lee, K., Kim, HJ. *et al. Nature Chem.* **2011**, *3*, 205–210.
- ¹⁰ Li, G., Zhu, R. & Yang, Y. *Nature Photon.* **2012**, *6*, 153–161
- ¹¹ Aida, T.; Meijer, E. W.; Stupp, S. I. *Science* **2012**, *335*, 813–817.
- ¹² Kuzyk, A.; Schreiber, R.; Fan, Z.; Pardatscher, G.; Roller, E.-M.; Högele, A.; Simmel, F. C.; Govorov, A. O.; Liedl, T. *Nature* **2012**, *483*, 311–314.
- ¹³ Wu, F.; Liu, Y.; Zhang, J.; Duan, S.; Ji, D.; Yang, H. *Small Methods*, **2021**, *5*, 2100676.
- ¹⁴ Bronstein, H.; Nielsen, C. B.; Schroeder, B. C.; McCulloch, I. *Nat. Rev. Chem.* **2020**, *4*, 66-77.
- ¹⁵ Brus, V. V.; Lee, J.; Luginbuhl, B.; Ko, S.-J.; Bazan, G. C.; Nguyen, T.-Q. *Adv. Mater.* **2019**, 1900904.
- ¹⁶ Bronstein, H.; Nielsen, C. B.; Schroeder, B. C.; McCulloch, I. *Nat. Rev. Chem.* **2020**, 66–77.
- ¹⁷ Dirk J. Broer; Cees M. W. Bastiaansen; Michael G. Debije; Albertus P. H. J. Schenning. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 2–10.

-
- ¹⁸ Takacs, C. J.; Sun, Y.; Welch, G. C.; Perez, L. A.; Liu, X.; Wen, W.; Bazan, G.; Heeger, A. J. *Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 16597-16606.
- ¹⁹ Klaerner, G.; Miller, R. D. *Macromolecules*, **1998**, *31*, 2007-2009.
- ²⁰ Li, C.; Bo, Z. *Chapter 1. New chemistry for Organic Photovoltaic Materials, in Polymer Photovoltaics: Materials, Physics and Device Engineering*, **2015**, pp 1-31.
- ²¹ Van der Poll, T. S.; Love, J. A.; Nguyen, T.-Q.; Bazan, G. C. *Adv. Mater.* **2012**, *24*, 3646-3649.
- ²² Kim, Y.; Song, C. E.; Moon, S.-J. Lim, E. *RSC Adv.* **2015**, *5*, 62739-62746.
- ²³ Zhang, C.; Yang, G.; Yan, H.; Kim, J.-H.; Ade, H.; Wu, W.; Xu, X.; Duan, Y.; Peng, Q. *Adv. Mater.* **2017**, 1606054.
- ²⁴ Stoltzfus, D. M.; Clulow, A. J.; Jin, H.; Burn, P. L.; Gentle, I. R. *Macromolecules*, **2016**, *49*, 4404-4415.
- ²⁵ Yin, Y. L., Zhang, Y., Zhao, L. C., *Macromol. Rapid Commun.* **2018**, *39*, 1700697.
- ²⁶ Chen, E.; Yang, X.; Long, G.; Wan, X.; Chen Y.; Zhang Q. *J. Mater. Chem. C.* **2015**, *3*, 4698-4705
- ²⁷ Yang, Q.; Ma, H.; Liang Y.; Dai, H. *Acc. Mater. Res.* **2021**, *2*, 170–183
- ²⁸ . Lin, Y.; Li, T.; Zhao, F.; Han, L.; Wang, Z.; Wu, Y.; He, Q.; Wang, J.; Hou, L.; Sun, Y.; Wang, C.; Ma, W.; Zhan, X. *Adv. Energy Mater.* **2016**, *6*, 1600854.
- ²⁹ Liu, X.; Sun, Y.; Hsu, B. B. Y.; Lorbach, A.; Qi, L.; Heeger, A. J.; Bazan, G. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 5697-5708.
- ³⁰ Song, C.; Wang, Z.; Li, J.; Chen, Y.; Zhao, F.; Zhang, H. *Org. Electron.* **2020**, *81*, 105679.
- ³¹ Luo, Z.; Liu, T.; Yan, H.; Zou, Y.; Yang, C. *Adv. Funct. Mater.* **2020**, *30*, 2004477.
- ³² Lin, Y.; Wang, J.; Zhang, Z.-G.; Bai, H.; Li, Y.; Zhu, D.; Zhan, X. *Adv. Mater* **2015**, *27*, 1170-1174.
- ³³ Planells, M.; Schroeder, B. C.; McCulloch, I. *Macromolecules*, **2014**, *47*, 5889-5894.
- ³⁴ Valeur, B.; *Molecular Fluorescence: Principles and Applications*. Wiley-VCH, New York, **2001**, pp 339.

-
- ³⁵ Jung, J. W.; Jo, J. W.; Jung, E. H.; Jo, W. H. *Org. Electron.* **2016**, *31* 149-170.
- ³⁶ Carlotti, B.; Flamini, R.; Kikas, I.; Mazzucato, U.; Spalletti, A. *Chem. Phys.* **2012**, *407*, 9-19.
- ³⁷ Abbel, R.; Schenning, A.P.H.J.; Meijer, E. *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* **2009**, *47*, 4215-4233.
- ³⁸ Shen, C.-A.; Würthner, F. *Chem. Commun.* **2020**, *56*, 9878-9881
- ³⁹ Avirah, R. R.; Jayaram, D. T.; Adarsh, N.; Ramaiah, D. *Org. Biomol. Chem.* **2012**, *10*, 911–920.
- ⁴⁰ Cohen, S.; Cohen, S. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 1533–1536.
- ⁴¹ Storer, R. I.; Aciroa C.; Jone, L. H. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 2330–2346.
- ⁴² Trebs, A.; Jacob, K. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1965**, *4*, 694.
- ⁴³ Dimitriev, O. P.; Dimitriyeva, A. P.; Tolmachev, A. I.; Kurdyukov, V. V. *J. Phys. Chem. B.* **2005**, *109*, 4561–4567
- ⁴⁴ Chen, G.; Sasabe, H.; Igarashi, T.; Hong, Z.; Kido, J. *Front. Chem.* **2018**, *6*:200.
- ⁴⁵ Kuster, S.; Geiger, T. *Dyes Pigm.* **2012**, *95*, 657–670.
- ⁴⁶ Mayerhöffer, U.; Gsänger, M.; Stolte, M.; Fimmel, B.; Würthner, F. *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 218 – 232.
- ⁴⁷ Reis, L. V.; Serrano, J. P.; Almeida, P.; Santos P. F. *Dyes Pigm.*, **2009**, *81*, 197–202.
- ⁴⁸ Khopkar, S.; Deshpande, S.; Shankarling, G. *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2018**, *6*, 10798–10805.
- ⁴⁹ Singh, A. K.; Kavungathodi, M. F. M.; Nithyanandhan, J. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2022**, *12*, 2555-2565.
- ⁵⁰ He, J.; Jo, Y. J.; Sun X.; Qiao, W.; Ok, J.; Kim, T.; Li, Z. *Adv. Funct. Mater.* **2021**, *31*, 2008201.
- ⁵¹ Kucherak. O. A.; Didier, P.; Mély, Y.; Klymchenko, A. *J. Phys. Chem. Lett.* **2010**, *1*, 616-620
- ⁵² M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, X. Li, M.

Caricato, A. V. Marenich, J. Bloino, B. G. Janesko, R. Gomperts, B. Mennucci, H. P. Hratchian, J. V. Ortiz, A. F. Izmaylov, J. L. Sonnenberg, D. Williams-Young, F. Ding, F. Lipparini, F. Egidi, J. Goings, B. Peng, A. Petrone, T. Henderson, D. Ranasinghe, V. G. Zakrzewski, J. Gao, N. Rega, G. Zheng, W. Liang, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, K. Throssell, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. J. Bearpark, J. J. Heyd, E. N. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. A. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. P. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, J. M. Millam, M. Klene, C. Adamo, R. Cammi, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, O. Farkas, J. B. Foresman, and D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2016**.