



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO**

FACULTAD DE QUÍMICA

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE MOLÉCULAS
ORGÁNICAS FLUORESCENTES EMPLEANDO
CARBAZOL O FENOTIAZINA CON ARQUITECTURA
ASIMÉTRICA D- π -A**

T E S I S

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:
QUÍMICA**

PRESENTA:

KAREN DANIELA ROBLERO PÉREZ

**DR. BRAULIO VÍCTOR RODRÍGUEZ MOLINA
INSTITUTO DE QUÍMICA**

CIUDAD UNIVERSITARIA, CD. MX. 2024





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: Carlos Antonio Rius Alonso

Vocal: José Federico Del Rio Portilla

Secretario: Braulio Víctor Rodríguez Molina

1er. Suplente: Eduardo Hernández Vázquez

2do. Suplente: José Oscar Humberto Pérez Díaz

Sitio donde se desarrolló el tema:

Laboratorio 1-6, Edificio A, Instituto de Química, Ciudad Universitaria,
UNAM

ASESOR DEL TEMA:

Dr. Braulio Víctor Rodríguez Molina

SUPERVISOR TÉCNICO:

M. en C. Lizbeth Anaid Rodríguez Cortés

SUSTENTANTE:

Karen Daniela Roblero Pérez

Agradecimientos

A la Universidad Nacional Autónoma de México por permitirme hacer uso de sus instalaciones y todo su apoyo durante mi estancia académica.

A la Facultad de Química por brindarme las herramientas necesarias que me ayudaron en mi desarrollo profesional y personal.

Al Instituto de Química por permitirme el uso de sus instalaciones y hacer posible el desarrollo del presente trabajo.

A la Dra. María del Carmen González y al Dr. Francisco Javier Pérez Flores; por los análisis de espectrometría de masas realizados. A la Dra. Martha Elena García Aguilera, a la Q. María de los Ángeles Peña González, a la Dra. Beatriz Quiroz y a la M. en C. Elizabeth Huerta Salar; por los espectros de RMN realizados. A la M. en C. Alejandra Nuñez Pineda por los análisis de DSC y de TGA. Al Dr. Uvaldo Hernández, a la M. en C. Melina Tapia y al Dr. Rubén Alfredo Toscano por los análisis de difracción de rayos X de polvos y monocristal. Al Dr. Diego Solís Ibarra y al Dr. Yoarhy Alejandro Amador Sánchez por permitirnos el uso del equipo de fluorescencia y apoyarnos en las mediciones de emisión de estado sólido.

Al proyecto PAPIIT IN207222 y a la beca de este proyecto que me fue concedida para la realización de esta tesis.

Al Dr. Braulio Rodríguez Molina por darme la oportunidad de realizar mi estancia en su gran equipo de investigación, por sus valiosos consejos, por todo su apoyo que me brindo para poder concluir este proyecto.

A la M. en C. Lizbeth Rodríguez Cortés, por su amistad, por todo el apoyo y aprendizaje que me ha brindado, por ayudarme en mi formación como científica, por hacerme ver que la confianza en mí misma es esencial.

Al Dr. Carlos Rius Alonso por sus valiosas aportaciones en cálculos teóricos a mi tesis, por los consejos que me brindo para poder mejorarla y toda la atención que ha dedicado a este proyecto.

Al Dr. José Federico del Río Portilla por las sugerencias y aportaciones que ha realizado a mi tesis para mejorarla.

A mis amigos del laboratorio 1-6, a Julián, Jade, Armando, Alonso, Antonio, Ernesto, Erick y Dazaet, por todo el apoyo que me han brindado, y por todo el aprendizaje que he adquirido al convivir con ustedes.

A Dios por las capacidades y habilidades que me dio para poder concluir mi meta.

A mi madre Luz, por su infinito amor, por sus palabras de aliento, por siempre estar para mí, por escucharme y convertirse en mi mejor amiga, gracias por todo lo que has hecho por mí. Tu fortaleza siempre me ha hecho sentir que yo puedo hacer todo lo que me proponga. Te amo.

A mi padre Abel, por su amor incondicional, gracias por siempre confiar en mí, por siempre motivarme a ser mejor, gracias por tu apoyo incondicional, gracias por todos esos sacrificios que has tenido que hacer para que yo concluyera mi carrera, te admiro y te amo.

A mis hermanos, Cristian y José, hicieron que mi infancia fuera maravillosa y ahora siendo adultos, son mi gran apoyo, y aprendo mucho de ustedes.

A mi familia, principalmente a mis abuelitos, por el amor más puro que solo ellos pueden brindarme, por siempre inspirarme a ser una mujer valiente y bondadosa.

A mi amiga Eli, por su apoyo incondicional dentro de la Facultad y fuera de ella. Gracias por convertirte en mi refugio, siempre has estado para mí en los buenos y malos momentos, soy muy afortunada de tenerte en mi vida. A mi amiga Anita por su linda amistad, por siempre estar dispuesta a ayudarme y apoyarme.

A mis amigos Areli y Alejandro por el apoyo incondicional que me han brindado con su amistad desde nuestra niñez. Gracias por su gran amistad.

Índice

Índice de figuras.....	6
RESUMEN.....	9
1. Antecedentes.....	10
1.1. Fluorescencia en moléculas orgánicas.....	10
1.2. Moléculas orgánicas fluorescentes con arquitectura D-A.....	11
1.3. Fenotiazina y carbazol como fragmentos donadores.....	13
1.4. Benzofenona y dicianovinilo como fragmentos aceptores.....	16
1.5. Fragmento π como fragmento espaciador.....	17
1.6. Propiedades ópticas de las moléculas D- π -A.....	17
1.6.1. Estudio de la emisión inducida por agregación (AIE).....	19
1.6.2. Mejora de la emisión inducida por agregación (AIEE).....	21
1.6.3. Emisión de estado dual (DSE).....	23
1.6.4. Fosforescencia como vía de relajación radiativa.....	24
2. Hipótesis.....	26
3. Objetivo del proyecto.....	26
3.1. Objetivos particulares.....	26
4. Análisis y discusión de resultados.....	27
4.1. Síntesis y caracterización en disolución.....	27
4.2. Análisis teórico de la emisión a partir del modelado molecular Spartan.....	35
4.3. Espectro de absorción y fluorescencia en disolución.....	39
4.4. Estudio de la mejora de la emisión inducida por agregación (AIEE).....	42
4.5. Espectros de emisión en estado sólido.....	44
4.6. Estudio de las estructuras moleculares y la emisión de estado dual (DSE).....	45
4.7. Análisis de la fosforescencia como vía de relajación radiativa.....	52
5. Conclusiones.....	54
6. Sección experimental.....	55
6.1. Síntesis de los compuestos.....	55
ANEXOS.....	60

Índice de figuras

Figura 1. El diagrama de Jablonski generalmente es utilizado para explicar el mecanismo de emisión, cuando la molécula absorbe luz pasa a estados de mayor energía y la disipación de energía por vías radiativas da como resultado la emisión en la molécula. (Itoh, 2012).....	10
Figura 2. Representación de la variación en las energías de los orbitales moleculares de frontera que son perjudicadas por aspectos estructurales y diferencias de energías entre los fragmentos donador y aceptor (Shimizu et al., 2021).	12
Figura 3. Representación de la estructura molecular en forma de mariposa y sitios de funcionalización de la fenotiazina. (Revoju et al., 2020).....	13
Figura 4. (izquierda) Estructura de tipo D-A-D utilizando fenoxazina presenta fluorescencia retardada (TADF) el cual es favorecido por la pequeña diferencia entre los estados singuletes y triplete y como consecuencia emisión de luz. (derecha) Estructura D-A-D utilizando fenotiazina que además de presentar TADF presento mecanocromismo (MCL); un fenómeno que experimenta cambios en la emisión al aplicar fuerza mecánica. (Okazaki et al., 2020)	14
Figura 5. Estructura molecular del carbazol.....	15
Figura 6. a) y b) Espectros de fotoluminiscencia de h-PCDM y i-CPDM, se puede observar que el cambio de disolvente afecta la intensidad y el desplazamiento de la emisión haciéndolo interesante como indicador para disolventes c) y d) Fotografías de h-PCDM y I-PCDM en varios disolventes, para ambas moléculas se observa que en disolventes más polares la emisión comienza a disminuir y se debe a la interacción que existe entre el disolvente y la molécula, haciendo que los canales por vías no radiativas sean posibles. (Wen et al., 2017)	16
Figura 7. Estructuras moleculares de benzofenona y dicioanovinilo.....	17
Figura 8. Esquemmatización de la arquitectura D- π -A.....	18
Figura 9. a) Estructura molecular PTZ-AQ b) Fotografías de los 5 estados sólidos que presenta la molécula PTZ-AQ debido a los diferentes empaquetamientos cristalinos que puede tomar dentro de la estructura c) Espectros de fotoluminiscencia de los 5 estados sólidos donde se puede observar que cada uno presenta diferente desplazamiento de emisión. (Huang et al., 2018).....	20
Figura 10. a) Estudio de la propiedad de la emisión inducida por agregación (AIE) mediante el espectro de fotoluminiscencia de PTZ-AQ variando los porcentajes de THF y agua donde se puede observar que al aumentar los porcentajes de agua la emisión aumenta debido a la formación de agregados. (Huang et al., 2018) b) Fotografías de emisión inducida por agregación al aumentar el porcentaje de agua en el sistema. (Aizawa et al., 2017).....	21
Figura 11. Gráficos de la mejora de la emisión de las moléculas derivadas del carbazol en un sistema THF/agua, las dos moléculas presentan una tendencia similar en la que al aumentar el porcentaje de agua la emisión mejora, a diferencia de AIE, el fenómeno de AIEE al inicio del estudio si presenta una emisión considerable pero esta mejora al aumentar los volúmenes de agua. (Nasiri et al. 2022)	22
Figura 12. Imágenes sobre la fluorescencia en estado sólido ($\phi=0.92$) y en disolución ($\phi=0.53$) cuando es irradiado por luz UV a 360 nm, esta propiedad se atribuye a estructuras torsionadas lo que evita el apilamiento π - π y ayuda en la emisión de la molécula. (Rodríguez et al., 2023)	23
Figura 13. Imágenes de luminiscencia en disolución ($10^{-5}M$) de las tres moléculas antes y después de la irradiación UV a 365 nm a 77K. (Lei et al., 2019)	25
Figura 14. Estructura de las moléculas sintetizadas en este proyecto.....	27

Figura 15. Espectro de RMN de ^1H de la molécula 3 . Inserto: Región aromática del espectro ^1H de la molécula 3 obtenido en CDCl_3 a 400 MHz.....	30
Figura 16. Espectro de RMN de ^{13}C de la molécula 3 obtenido en CDCl_3 a 100 MHz. Inserto: Expansión de la región aromática.	30
Figura 17. Espectro de RMN ^1H de la molécula 5 obtenido en CDCl_3 a 300 MHz. Inserto: Expansión de la región aromática del espectro.....	32
Figura 18. Espectro de RMN de ^{13}C de la molécula 5 obtenido en CDCl_3 a 75 MHz. Inserto: Expansión de la región aromática del espectro.....	32
Figura 19. Espectro de RMN de ^1H de la molécula 6 , obtenido en CDCl_3 a 300 MHz. Inserto: Expansión de la región aromática del espectro.....	34
Figura 20. Espectro de RMN de ^{13}C de la molécula 6 obtenido en CDCl_3 a 75 MHz. Inserto: Expansión de la región aromática del espectro.....	34
Figura 21. Distribución de la densidad electrónica en los orbitales HOMO-LUMO para las moléculas 3,5 y 6	35
Figura 22. Diferencia de energía (bandgap) entre los orbitales HOMO y LUMO de las moléculas 3,5 y 6	36
Figura 23. Espectro UV-Vis simulado de la molécula 3 a partir del método B3LYP.....	37
Figura 24. Espectro UV-Vis simulado de la molécula 5 a partir del método B3LYP.....	37
Figura 25. Espectro UV-Vis simulado de la molécula 6 a partir del método B3LYP.....	38
Figura 26. Espectro de absorción (línea azul cian) con dos bandas de absorción a 290 nm y a 339 nm. Banda de emisión (línea azul rey) a 451 nm de la molécula 3 (40 μM) en THF. Fotografía de la molécula en THF al ser irradiado con luz UV.	39
Figura 27. Espectro de absorción (línea amarilla) con dos bandas de absorción a 290 nm y 356 nm. Emisión de la molécula 5 (línea naranja) a 551 nm. El estudio se realizó con 40 μM en tolueno. Fotografía de la molécula 5 al ser irradiado con luz UV.	40
Figura 28. Espectro de absorción con dos bandas de absorción a 329 nm y a 426 nm, y emisión con una banda de emisión a 713 nm de la molécula 6 (40 μM) en tolueno. Fotografía de la molécula en tolueno al ser irradiado con luz UV.	41
Figura 29. Espectro de la mejora de la emisión inducida por agregación de la molécula 3 , se puede observar que al inicio del estudio (0% vol. de agua) la molécula presenta una emisión considerable, al comenzar a incrementar los porcentajes de agua la emisión mejora, al tener 90% agua y 10% THF en el sistema es donde se puede observar el máximo de emisión.	42
Figura 30. Espectro de la mejora de la emisión inducida por agregación de la molécula 5 , se puede observar que al inicio del estudio existe una emisión considerable y comienza a mejorar al incrementar los porcentajes de agua, teniendo el máximo de emisión a 578 nm.	43
Figura 31. Espectro de emisión normalizado en estado sólido para las moléculas 3, 5 y 6 , el cambio de fragmentos dentro de la estructura D- π -A variando la fuerza de los donadores y aceptores es evidente en la diferencia de los desplazamientos.....	44
Figura 32. Estructura molecular de la molécula 2 y representación de sus ángulos de torsión.....	46
Figura 33. Principales interacciones intermoleculares C-H $\cdots\pi$ de la molécula 2	47
Figura 34. Representación de la interacción enlace de hidrógeno bifurcado de la molécula 3	47
Figura 35. Representación del empaquetamiento cristalino de la molécula 3 , visto desde el eje cristalográfico c.....	48
Figura 36. Estructura molecular y representación de los ángulos de torsión de la molécula 5	49

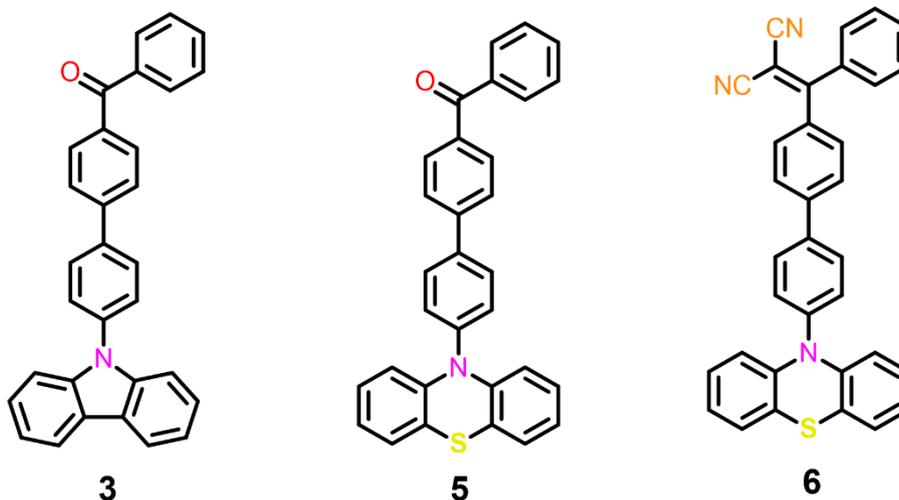
Figura 37. Representación de las principales interacciones intermoleculares C-H... π en la molécula 5 .	49
Figura 38. Representación de apilamiento π - π de tipo cara a cara que presenta la estructura cristalina de la molécula 5 .	50
Figura 39. Representación de la interacción molecular enlace de hidrogeno que presenta la molécula 5 .	50
Figura 40. Empaquetamiento cristalino que presenta la molécula 5 visto desde el eje cristalográfico c.	51
Figura 41. Emisión en disolución y en estado sólido de las moléculas 3 , 5 y 6 al ser irradiados con luz UV.	52
Figura 42. Imágenes del fenómeno de fosforescencia a baja temperatura (77K) que presenta la molécula 3 .	53
Figura 43. Imágenes del fenómeno de fosforescencia a baja temperatura (77K) que presenta la molécula 5 .	53
Figura 44. Espectro de RMN de ^1H del compuesto 3 (400 MHz, CDCl_3).	60
Figura 45. Espectro de RMN de ^{13}C del compuesto 3 (400MHz, CDCl_3).	60
Figura 46. Espectro de RMN de ^1H del compuesto 5 (400 MHz, CDCl_3).	61
Figura 47. Espectro de RMN de ^{13}C del compuesto 5 (400MHz, CDCl_3).	61
Figura 48. Espectro de RMN de ^1H del compuesto 6 (300MHz, CDCl_3).	62
Figura 49. Espectro de RMN de ^{13}C del compuesto 6 (300MHz, CDCl_3).	62

RESUMEN

Las moléculas orgánicas fluorescentes han atraído una gran atención en la síntesis orgánica debido a las múltiples aplicaciones que pueden tener en la tecnología. La versatilidad de estas moléculas radica en los desplazamientos e intensidades de fluorescencia que puede presentar una molécula modificando su conformación estructural con una arquitectura donador-aceptor.

Debido a esto, en el presente trabajo de investigación se realizó la síntesis y caracterización de tres moléculas orgánicas conjugadas con arquitectura donador- π -aceptor, utilizando carbazol o fenotiazina como fragmentos donadores, y benzofenona o dicianovinilo como fragmentos aceptores, con el fin de evaluar la fluorescencia resultado de cambios conformacionales producidos por estímulos externos.

Las moléculas objetivo fueron caracterizadas mediante espectrometría de masas (DART), RMN de ^1H y ^{13}C y espectroscopia de absorción UV/vis. Además, fue posible el estudio de las moléculas **3** y **5** por medio de difracción de rayos X de monocristal.



Finalmente, se observó que la molécula **6** que contenía fenotiazina y dicianovinilo presentó el mayor desplazamiento hacia el rojo (batocrómico), mientras que se llevaron a cabo experimentos complementarios como estudios de emisión mejorada por agregación, así como fosforescencia para las moléculas **3** y **5**. Las moléculas **3**, **5** y **6** presentaron emisión de estado dual.

1. Antecedentes

1.1. Fluorescencia en moléculas orgánicas

La fotoquímica y fotofísica orgánica se basan en la excitación de una molécula por un fotón, promoviendo a la molécula desde su estado fundamental a un estado excitado electrónicamente. Estas moléculas en estado excitado poseen una configuración electrónica distinta en comparación con su estado fundamental, lo que puede alterar sus propiedades químicas o físicas.¹ Una molécula excitada electrónicamente por un fotón pierde su energía mediante diferentes procesos de relajación. Estos procesos se pueden dividir en procesos radiativos y no radiativos.

Los procesos radiativos de las moléculas orgánicas incluyen la emisión de fluorescencia (transición radiativa entre estados electrónicos de la misma multiplicidad) y la fosforescencia (transición radiativa entre estados electrónicos de diferente multiplicidad).² La generalización de esta observación se conoce como regla de Kasha y se ha descubierto que varias moléculas orgánicas como los compuestos aromáticos siguen esta regla ya que exhiben emisión detectable.

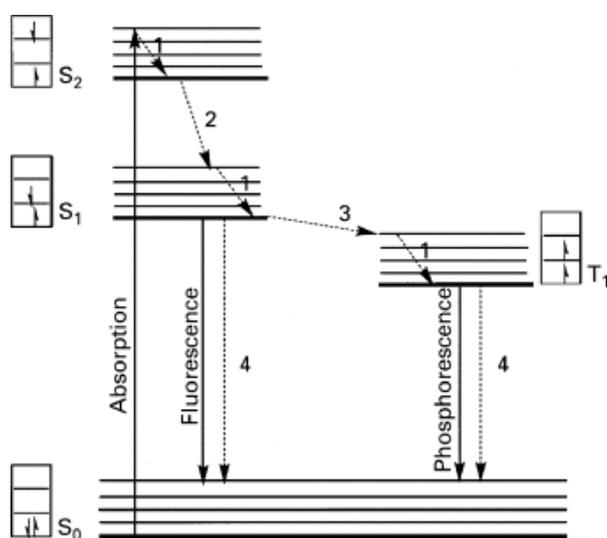


Figura 1. El diagrama de Jablonski generalmente es utilizado para explicar el mecanismo de emisión, cuando la molécula absorbe luz pasa a estados de mayor energía y la

¹ Gadde, K.; De Vos, D.; Maes, B. Basic Concepts and Activation Modes in Visible-Light-Photocatalyzed Organic Synthesis. *Synthesis*, **2023**, 55, 164-192

² Itoh T. Fluorescence and Phosphorescence from Higher Excited States of Organic Molecules. *Chem. Rev.* **2012**, 112, 8, 4541–4568.

disipación de energía por vías radiativas da como resultado la emisión en la molécula.
(Itoh, 2012)

Como se observa en la Figura 1, las transiciones radiativas y no radiativas suelen ilustrarse mediante un diagrama de Jablonski, el cual explica el mecanismo de emisión de luz en la mayoría de los luminóforos orgánicos.³

En el caso de las moléculas orgánicas en estado sólido, estas contienen diversas interacciones intermoleculares débiles que a veces tienen un gran impacto en las propiedades de estado excitado y las vías de disipación de energía, lo que resulta en una fuerte fluorescencia/fosforescencia.⁴

1.2. Moléculas orgánicas fluorescentes con arquitectura D-A

La capacidad de poder cambiar la conformación de las moléculas orgánicas fluorescentes es una propiedad importante que se utiliza para generar materiales funcionales para aplicaciones ópticas, optoelectrónicas y de bioimagen.⁵ Típicamente, si al interior de un compuesto conjugado se colocan fragmentos donadores (D) y aceptores (A) de densidad electrónica, se produce un compuesto polar que puede presentar cambios conformacionales y es susceptible al medio que lo rodea.

En la literatura se muestran diversos tipos de diseño D-A como D- π -A, D- π -A- π -D, D- π - π -A, D-A- π -A; donde la letra D representa los fragmentos donadores, los segmentos π se utilizan como fragmentos espaciadores y la letra A se utiliza para representar los fragmentos aceptores. Este conjunto representa un sistema conjugado π que exhibe una forma de transferencia de carga del donador al aceptor,⁶ lo que causa cambios en la emisión a longitudes de onda más largas debido a la

³ Omary, M.; Patterson H. Luminescence, Theory. Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry (Third Edition), Academic Press, **2017**, 636-653.

⁴ Yang, J.; Peng Q. Effects of intermolecular interactions on luminescence property in organic molecules. Chinese Journal of Chemical Physics, **2022**, 35, 38–51.

⁵ Gayathri, P.; Ravi, S.; Nantheeswaran, P.; Mariappan M.; Karthikeyan, S.; Pannipara, M.; Al-Sehemi, A.; Moon, D.; Philip S. CF₃ H-bonding locked aromatic stacking of picric acid with mechanofluorochromic fluorophores: highly selective reusable sensor and rewritable fluorescence platform. Mol. Syst. Des. Eng., **2022**, 7, 1277-1286.

⁶ Khan, M.; Khalid, M.; Shafiq, I.; Khera, R.; Shafiq, Z.; Jawaria, R.; Shafiq, M.; Alam, M.; Braga, A.; Imram M.; Kanwal F.; Xu, Z.; Lu, C. Theoretical investigation of nonlinear optical behavior for rod and T-Shaped phenothiazine based D- π -A organic compounds and their derivatives. Journal of Saudi Chemical Society **2021**, 25, 101339.

reducción de la brecha energética entre el orbital molecular ocupado más alto y el orbital molecular desocupado más bajo (HOMO-LUMO). Considerando lo anterior, se puede modificar la brecha energética resultante cambiando la naturaleza de los fragmentos donador y aceptor, la longitud del puente π , o la angularidad de estas moléculas.⁷

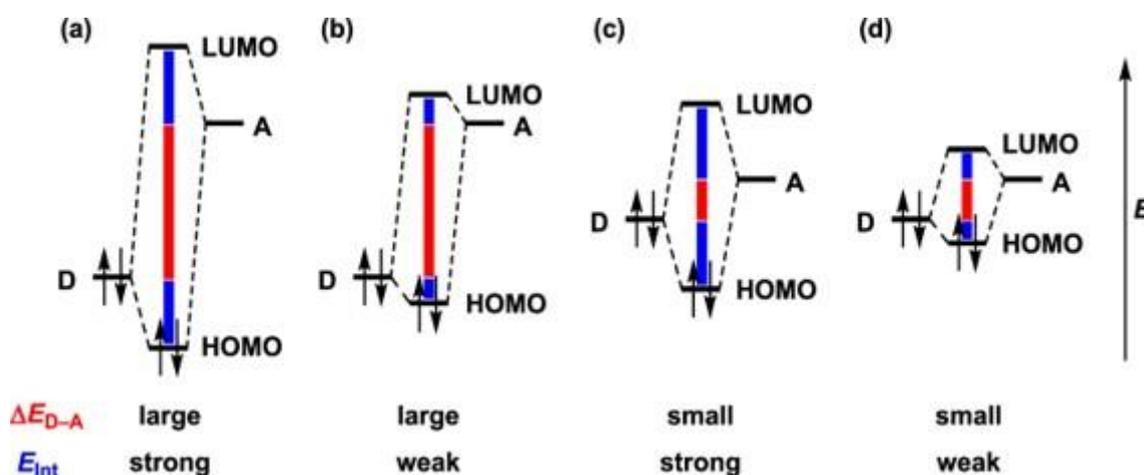


Figura 2. Representación de la variación en las energías de los orbitales moleculares de frontera que son perjudicadas por aspectos estructurales y diferencias de energías entre los fragmentos donador y aceptor (Shimizu et al., 2021).⁸

Además, como se observa en la Figura 2, los valores de diferencia de energía entre el HOMO y LUMO (ΔE_{H-L}) dependen de dos factores: la diferencia de energía entre el donador-HOMO y aceptor-LUMO (ΔE_{D-A}), y la fuerza de interacción entre ellos (E_{Int}).

Las moléculas D-A también son conocidas como sistemas fluorescentes inteligentes, ya que pueden cambiar su color de emisión y longitud de onda en respuesta a estímulos externos como la luz, acidez, temperatura, calor, estrés mecánico, etc.⁹ La versatilidad que presentan estas moléculas tanto en arquitectura, síntesis, costos, y respuesta a estímulos externos les confiere una gran importancia.

⁷ Rodríguez, L.; Hernández, F.; Rodríguez M.; Toscano, R.; Sánchez A.; Otero, R.; Rodríguez, B. Conformational emissive states in dual-state emitters with benzotriazole acceptors. *Matter*, **2023**, 6, 1140-1159.

⁸ Shimizu, A.; Ishizaki, Yu.; Horiuchi, S.; Hirose, T.; Matsuda, K.; Sato, H.; Yoshida, J. HOMO-LUMO Energy-Gap Tuning of π -Conjugated Zwitterions Composed of Electron-Donating Anion and Electron-Accepting Cation. *J. Org. Chem.* **2021**, 86, 1, 770-781

⁹ Xiang, X.; Zhan, Y.; Yang, W.; Jin, F. Aggregation-induced emission and distinct mechanochromic luminescence based on symmetrical D-A-D type and unsymmetrical D-A type carbazole functionalized dicyanovinyl derivatives. *Journal of Luminescence*, **2022**, 252, 119287.

1.3. Fenotiazina y carbazol como fragmentos donadores

Se considera que una molécula donadora es una especie rica en electrones que tiene la capacidad de cederlos a otra. Generalmente, los compuestos aromáticos son ricos en electrones y han servido como buenos donadores.¹⁰ Existen factores intrínsecos que no dependen del entorno, como la aromaticidad o el uso de un sistema π extendido, que determinan la fuerza del donador de electrones en fase gaseosa, sin embargo; los donadores orgánicos generalmente se usan en disolución, por lo tanto, los potenciales redox son los que generalmente se utilizan para diferenciar entre la fuerza donadora de los compuestos, los cuales pueden ser cuantificados mediante técnicas como voltamperometría cíclica.¹¹

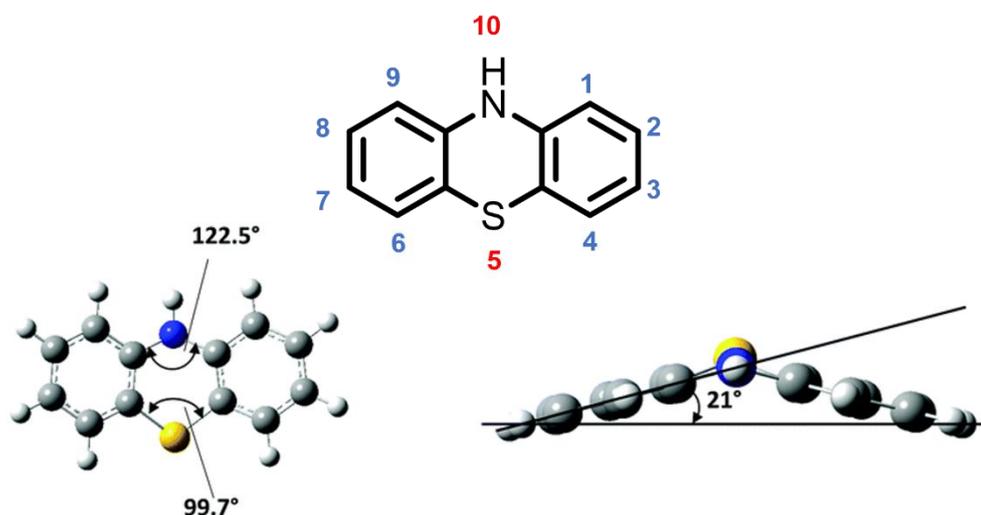


Figura 3. Representación de la estructura molecular en forma de mariposa y sitios de funcionalización de la fenotiazina. (Revoju et al., 2020)

En las estructuras D- π -A conjugadas, las unidades donadoras de electrones más frecuentemente utilizadas son: tiofeno, carbazol, benzoditiofeno, fenotiazina, y trifenilamina. Entre la familia de donadores heterocíclicos, la fenotiazina es un bloque de construcción bien conocido con características distintivas como: (i) fuerte carácter donador de electrones por la presencia de heteroátomos de azufre y nitrógeno ricos en electrones, (ii) una conformación no plana de tipo “mariposa”,

¹⁰ Crisenza, G.; Mazzarella D.; Melchiorre, P. Synthetic Methods Driven by the Photoactivity of Electron Donor–Acceptor Complexes. *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, 142, 12, 5461–5476.

¹¹ Eberle, B.; Hübner O.; Ziesak, A.; Kaifer E.; Himmel, H. What Makes a Strong Organic Electron Donor (or Acceptor)? *Chem. Eur. J.* **2015**, 21, 8578 – 8590.

(iii) propiedades redox sintonizables mediante sustitución (6.73 eV), (iv) disponibilidad de múltiples sitios de funcionalización en distintos carbonos (C-2, C-3, C-7 y C-8), y (v) buena disponibilidad comercial.¹² En la Figura 3, se puede observar la estructura molecular y los sitios de funcionalización de la fenotiazina.

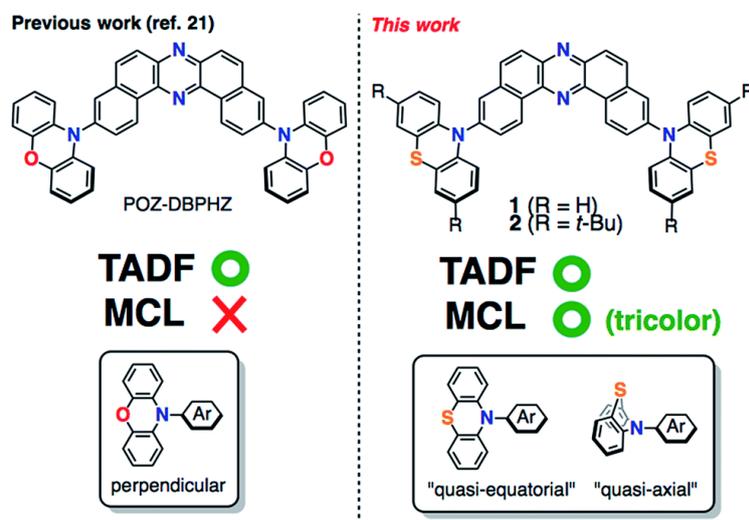


Figura 4. Observación del cambio de propiedades ópticas derivado del cambio conformacional. (izquierda) Estructura de tipo D-A-D utilizando fenoxazina presenta fluorescencia retardada (TADF) el cual es favorecido por la pequeña diferencia entre los estados singuletes y triplete y como consecuencia emisión de luz. (derecha) Estructura D-A-D utilizando fenotiazina que además de presentar TADF presenta mecanocromismo (MCL); un fenómeno que experimenta cambios en la emisión al aplicar fuerza mecánica. (Okazaki et al., 2020)

Uno de los ejemplos más representativos del uso de la fenotiazina en arquitecturas D-A fue presentado por el grupo de investigación de Okazaki.¹³ En ese trabajo, los autores demuestran que al intercambiar fenoxazina por fenotiazina conservando otras partes de la estructura, se presentan nuevas propiedades fotofísicas. Como se observa en la Figura 4, el sistema que contenía fenoxazina puede ser utilizado para dispositivos orgánicos emisores de luz (OLED), ya que presentaba fluorescencia retardada activada térmicamente (TADF), este fenómeno ocurre en moléculas donde la diferencia de energía entre los estados singuletes excitados (S_1) y los

¹² Revoju, S.; Matuhina, A.; Canil, L.; Salonen, H.; Hiltunen, A.; Abate, A.; Vivo P. Structure-induced optoelectronic properties of phenothiazine-based materials. *J. Mater. Chem. C*, **2020**,*8*, 15486-15506

¹³ Okazaki, M.; Takeda, Y.; Data, P.; Pander, P.; Higginbotham, H.; Monkman, A.; Minakata S. Thermally activated delayed fluorescent phenothiazine–dibenzo[a,j]phenazine–phenothiazine triads exhibiting tricolor-changing mechanochromic luminescence. *Chem. Sci.*, **2017**,*8*, 2677-2686.

estados triplete (T_1) es pequeña, lo que resulta en un cruce inverso entre sistemas para producir una emisión eficiente. Cuando el donador de este sistema es remplazado por el grupo fenotiazina, se observa que, aunque presenta una emisión eficiente TADF, también presenta mecanocromismo (MCL), un fenómeno que ocurre cuando hay cambios de fluorescencia en respuesta a estímulos externos (fuerza mecánica).

Por otro lado, el carbazol se ha utilizado ampliamente en aplicaciones de dispositivos optoelectrónicos, por lo que sigue siendo un fragmento ampliamente utilizado. Las ventajas del carbazol como material orgánico se destacan en tres ventajas fundamentales, (i) es un material de partida económico, (ii) posee una facilidad de funcionalización en el átomo de nitrógeno, y en los carbonos C-3 y C-6 (Figura 5), y (iii) tiene propiedades aromáticas que le confieren buena estabilidad bajo una amplia gama de condiciones.¹⁴ Los derivados de carbazol normalmente se unen directamente a las unidadesceptoras o mediante un conector π . La estructura final se encuentra distorsionada y da como resultado que el HOMO esté ubicado en el fragmento donador (carbazol) y el LUMO en el fragmento aceptor.¹⁵

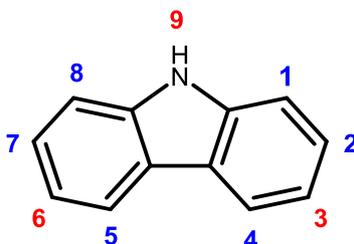


Figura 5. Estructura molecular del carbazol.

Un ejemplo interesante del uso del carbazol en moléculas fluorescentes fue presentado por Wen y su grupo de investigación.¹⁶ Como se observa en la Figura 6, los autores diseñaron dos derivados utilizando carbazol como fragmento donador y

¹⁴ Wex, B.; Kaafarani, B. Perspective on carbazole-based organic compounds as emitters and hosts in TADF applications. *J. Mater. Chem. C*, **2017**,5, 8622-8653

¹⁵ Ledwon, P. Recent advances of donor-acceptor type carbazole-based molecules for light emitting applications. *Organic Electronics* **2019**, 75, 105422

¹⁶ Wen, P.; Gao, Z.; Zhang R.; Li A. Zhang, F.; Li, J.; Xie, J.; Wu, Y.; Wu, M.; Guo K. J. A- π -D- π -A carbazole derivatives with remarkable solvatochromism and mechanoresponsive luminescence turn-on. *Mater. Chem. C*, **2017**,5, 6136-6143

dicianovinilo como grupo aceptor. Ambos compuestos presentaron cambios en el color de emisión de azul a naranja al cambiar la polaridad del disolvente, lo que sugiere que estas moléculas podrían ser utilizadas como indicadores fluorescentes sensibles para disolventes orgánicos.

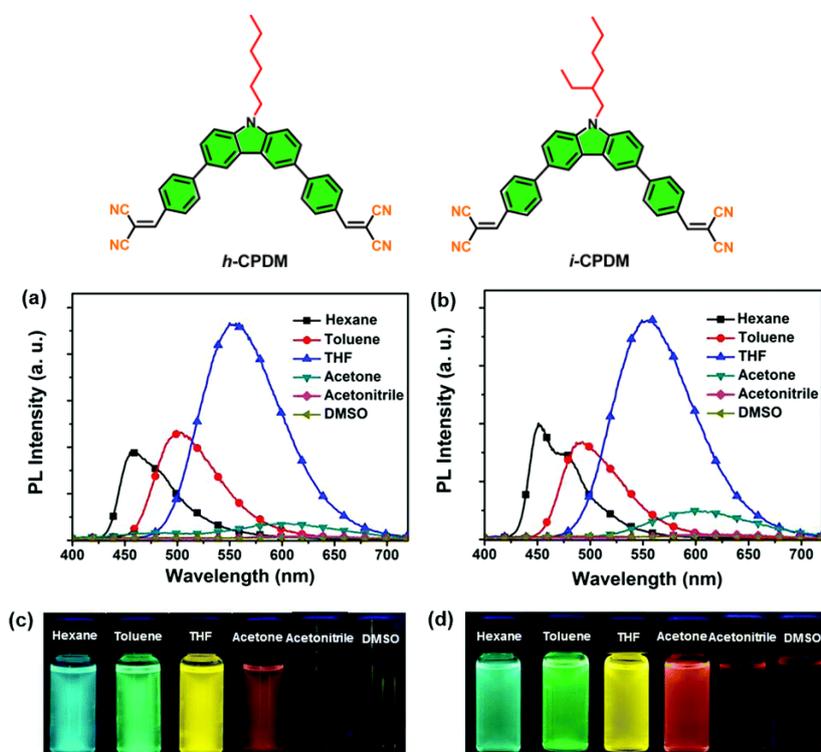


Figura 6. a) y b) Espectros de fotoluminiscencia de h-PCDM y i-CPDM, se puede observar que el cambio de disolvente afecta la intensidad y el desplazamiento de la emisión haciéndolo interesante como indicador para disolventes c) y d) Fotografías de h-PCDM y I-PCDM en varios disolventes, para ambas moléculas se observa que en disolventes más polares la emisión comienza a disminuir y se debe a la interacción que existe entre el disolvente y la molécula, haciendo que los canales por vías no radiativas sean posibles. (Wen et al., 2017)

1.4. Benzofenona y dicianovinilo como fragmentos aceptores

Un fragmento aceptor se caracteriza por tener deficiencia de electrones, por lo que tiene la capacidad de aceptar electrones que le son transferidos por otra especie. El grupo dicianovinilo es un excelente bloque de construcción para el diseño de materiales optoelectrónicos orgánicos debido a su fácil preparación y a su fuerte capacidad de atraer densidad electrónica. Entre otros atributos, el impedimento

estérico del grupo dicianovinilo facilita la emisión en estado sólido.¹⁷ Otro grupo que también ha sido utilizado en este tipo de estructuras conjugadas π es la benzofenona y sus derivados; esto se debe a sus características de atractor de densidad electrónica por el grupo carbonilo.¹⁸ En la Figura 7 se muestra las estructuras moleculares de la benzofenona y dicianovinilo empleados en este proyecto.

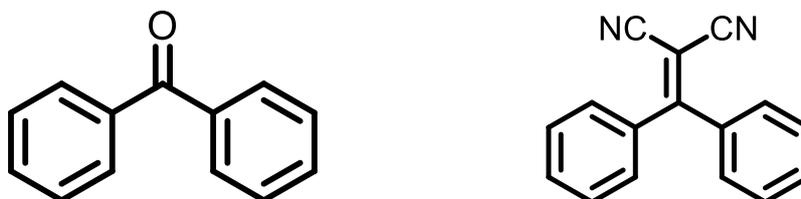


Figura 7. Estructuras moleculares de benzofenona y dicioanovinilo.

1.5. Fragmento π como fragmento espaciador

La selección del espaciador también juega un papel importante ya que es un elemento indispensable en el desarrollo de nuevos compuestos orgánicos D- π -A con un rendimiento optoelectrónico adecuado. El carácter donador de electrones del espaciador mejora la transferencia de electrones desde el donador al resto aceptor a través de la unidad conectora π .¹⁹

1.6. Propiedades ópticas de las moléculas D- π -A

La emisión de las moléculas donador-aceptor se debe a la liberación de radiación en forma de fotones del primer estado excitado (S_1) al estado fundamental (S_0), es decir, es una transición de $S_1 \rightarrow S_0$. Es importante mencionar que este fenómeno no siempre ocurre, ya que las moléculas pueden perder energía de otras maneras que no sea emisión. Teniendo en cuenta que existen varias formas de disipar la energía, existe un parámetro para medir la eficiencia de emisión, conocido como rendimiento cuántico de fluorescencia (ϕ). Este parámetro que puede adoptar

¹⁷ Xiang, X.; Zhan, Y.; Yang, W.; Jin F. Aggregation-induced emission enhancement and mechanofluorochromism based on dicyanovinyl derivatives decorated carbazole or triphenylamine units: Effects of electronic structures and spatial conformations. *Dyes and Pigments*, **2022**, 206 110670

¹⁸ Lee, S.; Lee, Y.; Lee, K.; Lee S.; Wang, K.; Han W. Effect of bulkiness on the triplet state of carbazole-benzophenone-based dyad systems. *Journal of Photochemistry & Photobiology, A: Chemistry*, **2023**, 436, 114347.

¹⁹ Ennehary, S; Toufik, H.; Lazrak, M.; Bouzzine M.; Lamchouri, F. Computational study of the effect on π -spacers on the optoelectronic properties of carbazole-based organic dyes. *J Mol Model*, **2021**, 27: 122

valores entre 0 y 1 (o entre 0 y 100 %) relaciona el número de moléculas emisoras de fotones y el número de moléculas excitadas, por lo que toma valores altos cuando hay una gran emisión y cuando hay pérdida de energía por vías no radiativas, la eficiencia de emisión disminuye y el rendimiento cuántico baja.

Como se ha mencionado anteriormente, las propiedades ópticas de estas moléculas D-A dependen de la fuerza del donador y el aceptor, así como el fragmento espaciador, en la Figura 8 se muestra una esquematización general de la arquitectura empleada en este proyecto. A nivel estructural existen variables que son importantes en la eficiencia de la emisión, como el impedimento estérico o la torsión de la molécula.

Normalmente, las moléculas D-A a pesar de tener una buena emisión en disolución, no cuentan con una buena emisión en el estado sólido debido a las interacciones de tipo π - π que se favorecen entre los anillos aromáticos de sus constituyentes planos. Este fenómeno es conocido como extinción provocada por agregación, (ACQ, por sus siglas en inglés), y ocurre porque al formar agregados, las moléculas en estados excitados se relajarán a través de canales no radiativos, lo que resulta en la extinción de emisión. Como consecuencia, la mayoría de los fluoróforos no tenían algunas de las aplicaciones que tienen hoy en día, ya que para fines aplicativos se utilizan en estado agregado, sólido como cristales o películas finas.²⁰



Figura 8. Esquematización de la arquitectura D- π -A.

Es importante mencionar que en los compuestos D-A ocurre una transferencia de carga intramolecular (ICT), la cual procede con cambios conformacionales drásticos que conducen a un estado de transferencia de carga intramolecular torcida (TICT), causando que la emisión sea muy sensible al entorno, por lo que estos fenómenos

²⁰ Bera, M.; Pal, P.; Malik, S. Solid-state emissive organic chromophores: design, strategy and building blocks. *J. Mater. Chem. C*, **2020**,8, 788-802.

dependen de la polaridad, la viscosidad y la temperatura, haciéndolos potencialmente útiles como sensores ópticos.³⁰

1.6.1. Estudio de la emisión inducida por agregación (AIE)

En 2001, el grupo de investigación de Ben Zhong Tang dio a conocer el fenómeno de emisión inducida por agregación, (AIE, por sus siglas en inglés), lo que hizo resurgir el interés por las moléculas D-A. El fenómeno AIE ha sido ampliamente estudiado, y ocurre en moléculas orgánicas conjugadas que se vuelven altamente emisivas cuando presentan restricción de movimientos intramoleculares (RIM), lo que incluye tanto movimientos de rotacionales (RIR) como vibracionales (RIV).²¹ Una conformación torsionada de la estructura donador-aceptor puede contribuir a la disminución de rotaciones intramoleculares y minimizar a la presencia de interacciones de tipo π - π debido a sus ángulos de torsión y al impedimento estérico, además, la torsión dentro de la estructura ayuda a evitar la pérdida de energía por vías no radiativas, favoreciendo la emisión de estas moléculas.²²

La teoría de los excitones moleculares de Kasha et.al proporciona una explicación de lo que sucede con la emisión en estado agregado, porque menciona que los cambios de emisión suceden por la interacción entre momentos dipolares de transición entre moléculas vecinas. En este contexto, se han reconocido dos tipos de agregados: *J* y *H*. Los agregados *J* producirían un desplazamiento hacia el rojo, es decir, un desplazamiento batocrómico con respecto al estado no agregado aumentando la emisión; mientras que los agregados *H* producen desplazamientos hacia el azul, es decir, desplazamientos hipsocrómicos que anularían la emisión.

En este fenómeno no se descarta la restricción de movimientos intramoleculares, que explica la pérdida de energía por movimientos rotacionales o vibracionales que presentan las moléculas en disolución y que al comenzar a formar agregados estos movimientos comienzan a bloquearse haciendo que la molécula se relaje por vías

²¹ Huber A.; Dubbert, J.; Scherz, T.; Jun.-Prof.; Voskuhl, J. Design Concepts for Solution and Solid-State Emitters – A Modern Viewpoint on Classical and Non-Classical Approaches. Chem. Eur. J. **2023**, 29, e202202481.

²² Yang, Z.; Ge, X.; Li, W.; Mao Z.; Chen, X.; Xu, C.; Gu, F.; Zhang, Y.; Zhao J.; Chi, Z. From para to ortho: Incarnating conventional TADF molecules into AIE-TADF molecules for highly-efficient non-doped OLEDs. Chemical Engineering Journal, **2022**, 442, 136219.

radiativas.²³ Durante la agregación se presentan cambios conformacionales provocados por el empaquetamiento y el entorno que es determinado por el medio añadido. Esta redistribución molecular puede inducir una polarización que da como resultado una mejora de la emisión.²⁴

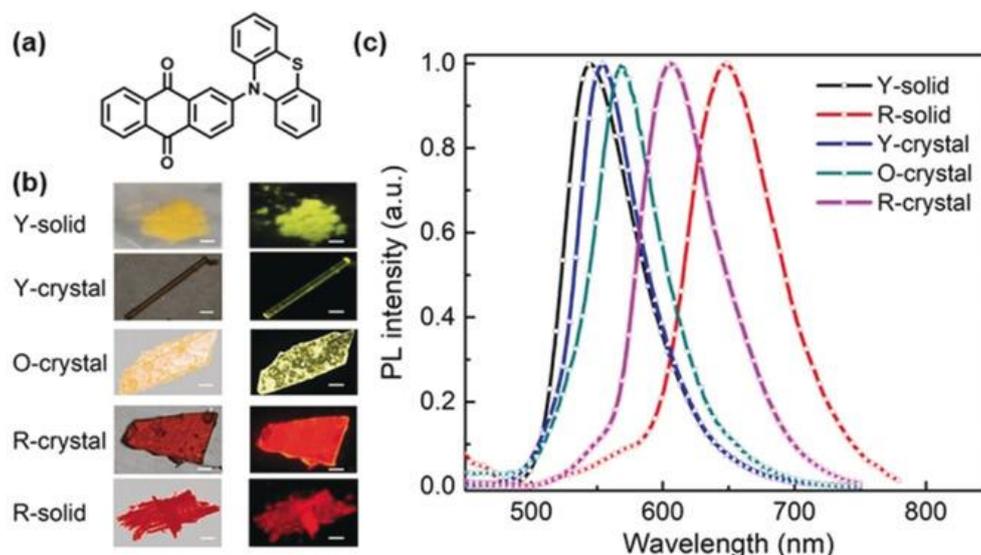


Figura 9. a) Estructura molecular PTZ-AQ b) Fotografías de los 5 estados sólidos que presenta la molécula PTZ-AQ debido a los diferentes empaquetamientos cristalinos que puede tomar dentro de la estructura c) Espectros de fotoluminiscencia de los 5 estados sólidos donde se puede observar que cada uno presenta diferente desplazamiento de emisión. (Huang et al., 2018)

Como ejemplo de que la conformación es importante en los estados emisivos de las moléculas se puede considerar el trabajo de Bing Huang y colaboradores.²⁵ Los autores reportaron la molécula 2-(fenotiazina-10-il)-antraquinona (PTZ-AQ). Como se observa en la Figura 9, la molécula presenta cinco estados de agregación diferentes y tres estructuras cristalinas diferentes. La molécula presenta emisión inducida por agregación (AIE), emisión retardada (TADF) y luminiscencia por mecanocromismo (MCL). Los cinco estados de agregación también muestran diferentes colores de emisión que van desde el verde hasta el rojo intenso.

²³ Ruiz, A.; Hervés A.; Barrilero, J.; Navarro, A.; Martínez J. Aggregation-Induced Emission Properties in Fully π -Conjugated Polymers, Dendrimers, and Oligomers. *Polymers* **2021**, *13*, 213.

²⁴ Turelli, M.; Ciofini, I.; Wang, Q.; Ottochian, A.; Labat, F.; Adamo C. Organic compounds for solid state luminescence enhancement/aggregation induced emission: a theoretical perspective *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2023**, *25*, 17769-17786.

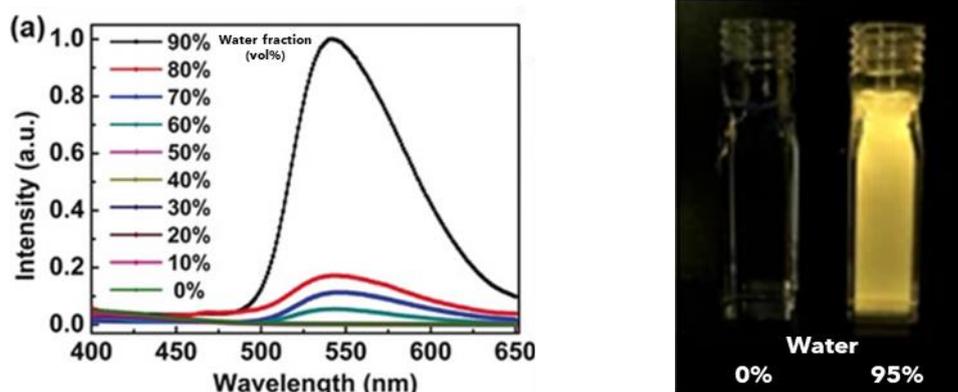


Figura 10. a) Estudio de la propiedad de la emisión inducida por agregación (AIE) mediante el espectro de fotoluminiscencia de PTZ-AQ variando los porcentajes de THF y agua donde se puede observar que al aumentar los porcentajes de agua la emisión aumenta debido a la formación de agregados. (Huang et al., 2018) b) Fotografías de emisión inducida por agregación al aumentar el porcentaje de agua en el sistema. (Aizawa et al., 2017)

Las propiedades AIE de la molécula PTZ-AQ se estudiaron en una mezcla de THF/agua variando la porción de agua en la mezcla. Se utilizan dos disolventes debido a que la molécula debe ser soluble en una y en otro no, causando la formación de agregados por el aumento del disolvente en el cual la molécula no es soluble. Como se observa en la Figura 10, el compuesto exhibe una casi nula emisión en THF puro, y conforme aumenta la concentración de agua, la emisión también incrementa.

25

1.6.2. Mejora de la emisión inducida por agregación (AIEE)

Es importante mencionar que, si una molécula presenta emisión en disolución y al comenzar a formar agregados su emisión se ve favorecida, se considera que el fenómeno presente es la mejora de la emisión inducida por agregación (AIEE, por sus siglas en inglés).

La geometría distorsionada que presentan las moléculas AIEE adquieren un empaque molecular que no es muy denso, lo que permite cambios dentro de la

²⁵ Huang B., Chen W., Li Z., Dr., Zhang J., Zhao W., Feng Y., Tang B & Lee C. Manipulation of Molecular Aggregation States to Realize Polymorphism, AIE, MCL, and TADF in a Single Molecule. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, 57, 12473-12477

molécula en presencia de estímulos externos, por ejemplo, el empaquetamiento puede romperse fácilmente en presencia de presión mecánica externa mostrando así mecanofluorocromismo, en comparación con otras moléculas con conformación plana.^{26, 27}

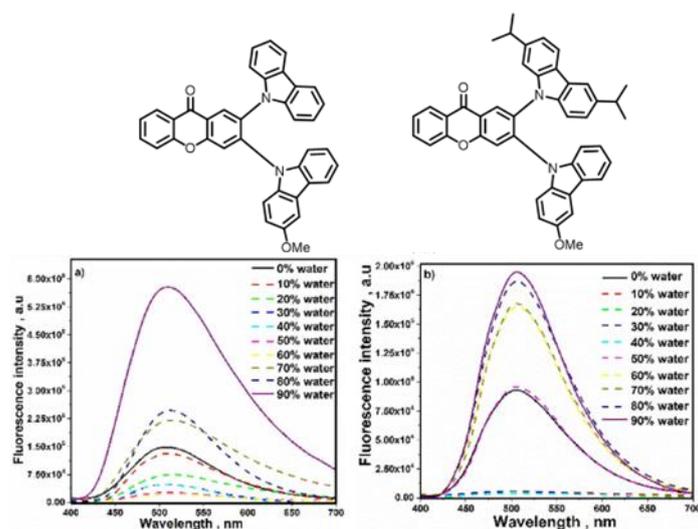


Figura 11. Gráficos de la mejora de la emisión de las moléculas derivadas del carbazol en un sistema THF/agua, las dos moléculas presentan una tendencia similar en la que al aumentar el porcentaje de agua la emisión mejora, a diferencia de AIE, el fenómeno de AIEE al inicio del estudio si presenta una emisión considerable pero esta mejora al aumentar los volúmenes de agua. (Nasiri et al. 2022)

Nasiri *et al.* reportó dos moléculas AIEE derivadas de carbazol y xantheno variando la sustitución en el carbazol con grupos *tert*-butilo. Los compuestos en un inicio muestran buena emisión en una mezcla de THF/agua, como se observa en la Figura 11. Sin embargo, la emisión inicial va incrementando conforme el porcentaje de agua aumenta, teniendo su máximo de emisión en la proporción 10% THF -90% agua.²⁸

²⁶ Sachdeva, T.; Bishnoi, S., Milton, M. Multi-Stimuli Response Displaying Novel Phenothiazine-Based Non-Planar D- π -A Hydrazones: Synthesis, Characterization, Photophysical and Thermal studies. *ChemistrySelect*, **2017**, 2, 11307-11313.

²⁷ Shachdeva. T.; Milton, M. AIEE active novel red-emitting D- π -A phenothiazine chalcones displaying large Stokes shift, solvatochromism and “turn-on” reversible mechanofluorochromism. *Dyes and Pigments*, **2020**, 181, 108539.

²⁸ Nasiri S., Dashti A., Hosseinezhad M., Rabiei M., Palevicius A., Doustmohammadi A. & Janusas G. Mechanochromic and thermally activated delayed fluorescence dyes obtained from D-A-D' type, consisted of xanthen and carbazole derivatives as an emitter layer in organic light emitting diodes. *Chemical Engineering Journal*, **2022**, 43, 131877.

1.6.3. Emisión de estado dual (DSE)

Las moléculas orgánicas con emisión de estado dual se caracterizan por presentar fluorescencia en disolución y en estado sólido. Para obtener moléculas que presenten este fenómeno se requiere lograr un equilibrio entre las propiedades que determinan una buena emisión en disolución en relación con las propiedades para tener una buena emisión en estado sólido.

Una estrategia comúnmente utilizada para el diseño de estas moléculas consiste en unir fragmentos que presenten el fenómeno de ACQ con fragmentos que muestren AIE. Además de este diseño, otros estudios han descrito algunas características que permiten emisión de estado dual (DSE) como conformaciones torsionadas, cadenas largas o grupos voluminosos con el fin de minimizar las interacciones que afectan la extinción de emisión en estado sólido y al mismo tiempo puedan minimizar los movimientos moleculares para erradicar los mecanismos de relajación no radiactivas en disolución.²⁹

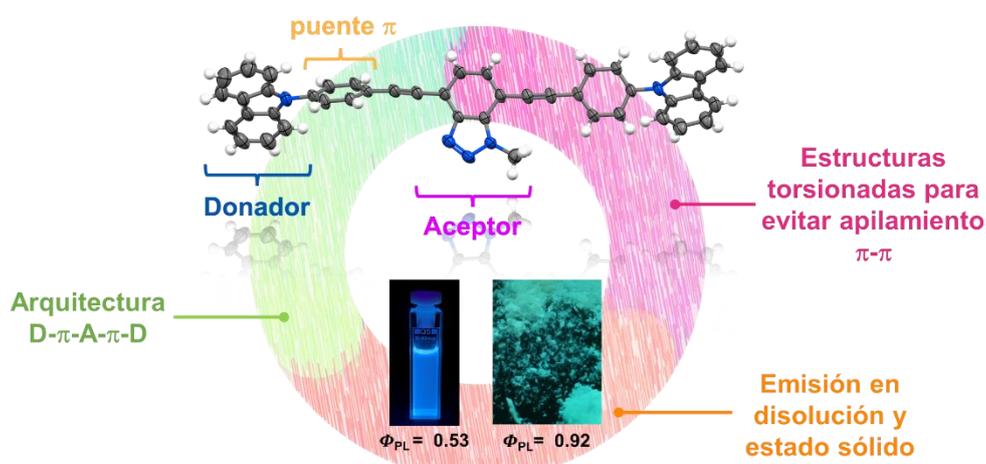


Figura 12. Imágenes sobre la fluorescencia en estado sólido ($\phi=0.92$) y en disolución ($\phi=0.53$) cuando es irradiado por luz UV a 360 nm, esta propiedad se atribuye a estructuras torsionadas lo que evita el apilamiento $\pi-\pi$ y ayuda en la emisión de la molécula. (Rodríguez et al., 2023)

En nuestro grupo de investigación, recientemente se sintetizaron dos moléculas con arquitectura D-π-A-π-D con unidades de carbazol y unidades de benzotriazol con

²⁹ Belmonte, J.; Amador Y, Rodríguez L.; Rodríguez, B. Dual-State Emission (DSE) in Organic Fluorophores: Design and Applications. Chem. Mater. **2021**, 33, 7160-7184.

propiedades emisivas de estado dual. En la Figura 12, se muestra el ejemplo de una de las moléculas la cual presenta una buena fluorescencia en solución ($\phi_{PL} = 0.53$) y en estado sólido ($\phi_{PL} = 0.92$), por lo que el diseño molecular podría ser utilizado en diodos orgánicos emisores de luz (OLED), células voltaicas (OPCVs), células orgánicas solares (OSCs), bioimagen, entre otros.⁷

1.6.4. Fosforescencia como vía de relajación radiativa.

La mayoría de las moléculas orgánicas fosforescentes contienen átomos pesados o grupos carbonilo para mejorar el cruce entre sistemas (ISC), el cual es necesario para producir el estado excitado triplete. Este cruce entre sistemas generalmente ocurre cuando la brecha de energía es pequeña entre los estados más bajos de singlete y triplete (ΔE_{ST}). Por otro lado, en moléculas D-A torsionadas la separación espacial de HOMO-LUMO también puede conducir a un ΔE_{ST} pequeño; por lo tanto, cuando estos sistemas D-A presentan transferencia de carga intermolecular (ICT) se pueden presentar propiedades de fosforescencia a baja temperatura. Considerando lo anterior, existen algunas estrategias para impulsar la fosforescencia de compuestos D-A incluyendo la incorporación de heteroátomos, grupos carbonilo o átomos de halógeno. Finalmente, otro factor que es necesario para presentar fosforescencia es rigidizar el movimiento molecular para suprimir el decaimiento no radiativo.^{30,31,32}

Para la eficiencia de fosforescencia, las interacciones intermoleculares juegan un papel importante. El empaquetamiento cercano de las moléculas conjugadas π y una distancia de interacciones π - π pequeña, prolonga la duración de la fosforescencia; este efecto se ha visto en cromóforos conjugados con π como carbazol, dibenzofurano, fenotiazina, etc. Adicionalmente, la formación de puentes de hidrógeno intra e intermoleculares crea un entorno rígido para fosforescencia orgánica ultralarga. El grupo carbonilo aromático, los átomos de oxígeno, nitrógeno

³⁰ Bianconi T.; Cesaretti A.; Mancini P.; Montegiove N.; Calzoni E.; Ekbote A.; Misra R.; Carlotti B. J. Room-Temperature Phosphorescence and Cellular Phototoxicity Activated by Triplet Dynamics in Aggregates of Push-Pull Phenothiazine-Based Isomers. *Phys. Chem. B.* **2023**, 127, 6, 1385–1398.

³¹ Zhu H. Domínguez I.; Shi B.; Li Q.; Wei P.; Xing H.; Delgado M.; Huang F. Cyclization-Promoted Ultralong Low-Temperature Phosphorescence via Boosting Intersystem Crossing. *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, 143, 4, 2164–2169

³² Lei Y.; Dai W.; Liu Z.; Guo S.; Cai Z.; Shi J.; Zheng X.; Zhi J.; Tong B.; Dong Y. A novel strategy for realizing dual state fluorescence and low-temperature phosphorescence. *Mater. Chem. Front.*, **2019**, 3, 284-291

y flúor, así como las nubes aromáticas de electrones π , proporcionan sitios adecuados para presentar enlaces de hidrógeno débiles que también muestran un gran efecto sobre las propiedades fosforescentes.³³

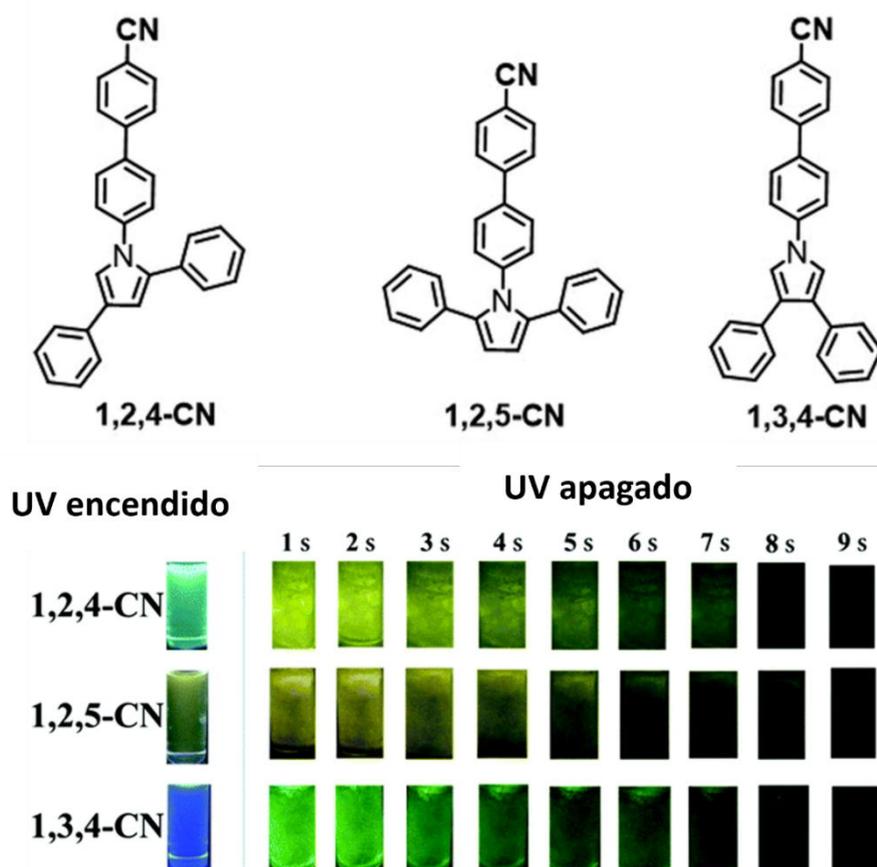


Figura 13. Imágenes de luminiscencia en disolución ($10^{-5}M$) de las tres moléculas antes y después de la irradiación UV a 365 nm a 77K. (Lei et al., 2019)

Un ejemplo de este fenómeno se ilustra en la Figura 13, reportado por Lei y su grupo de investigación; los cuales sintetizaron nueve derivados de trifenilpirrol. Tres de estas moléculas (1,2,4-CN, 1,2,5-CN y 1,3,4-CN) mostraron una fuerte fosforescencia tanto en disolución como en estado sólido a baja temperatura con una duración de hasta diez segundos. Ellos mencionan que la propiedad de fosforescencia se le atribuye al estudio de HOMO-LUMO debido a que los tres derivados se encontraban espacialmente separados lo que indicaba la presencia de transferencia de carga intermolecular (ICT); además, presentaban una brecha de energía pequeña entre los estados singlete y triplete que permitió el cruce entre sistemas.

³³ Cai S.; Yao X.; Ma H.; Shi H.; An Z. Manipulating intermolecular interactions for ultralong organic Phosphorescence. *Aggregate*. **2023**; 4: e320

2. Hipótesis

Es posible sintetizar compuestos Donador-Aceptor que contengan carbazol o fenotiazina como grupos donadores, así como metanona y dicianovinilo como grupos aceptores. La variación estructural propuesta permitirá comparar las propiedades fotofísicas de los compuestos resultantes.

3. Objetivo del proyecto

Sintetizar y caracterizar compuestos conjugados con arquitectura D- π -A; empleando carbazol y fenotiazina como fragmentos donadores; así como metanona y dicianovinilo como grupos aceptores, de modo que se puedan estudiar los cambios en las propiedades emisivas en disolución y en estado sólido de las moléculas.

3.1. Objetivos particulares

- Caracterizar los intermediarios y productos finales mediante RMN de ^1H , ^{13}C , y espectroscopia de masas de alta resolución.
- Determinar si la variación en la fuerza de los fragmentos impacta en las propiedades emisivas.
- Explorar la cristalización de las moléculas objetivo para establecer una relación entre la estructura molecular y las propiedades fotofísicas presentes.
- Estudiar las propiedades fotofísicas en disolución y en estado sólido a través de sus espectros de emisión de las moléculas D- π -A resultantes.

4. Análisis y discusión de resultados

Como se observa en la Figura 14, se sintetizaron tres moléculas conjugadas variando la fuerza del fragmento donador y aceptor, manteniendo una arquitectura D- π -A en cada una de ellas, para evaluar cómo los fragmentos presentes en cada molécula influyen en las propiedades fotofísicas que presentan cada una.

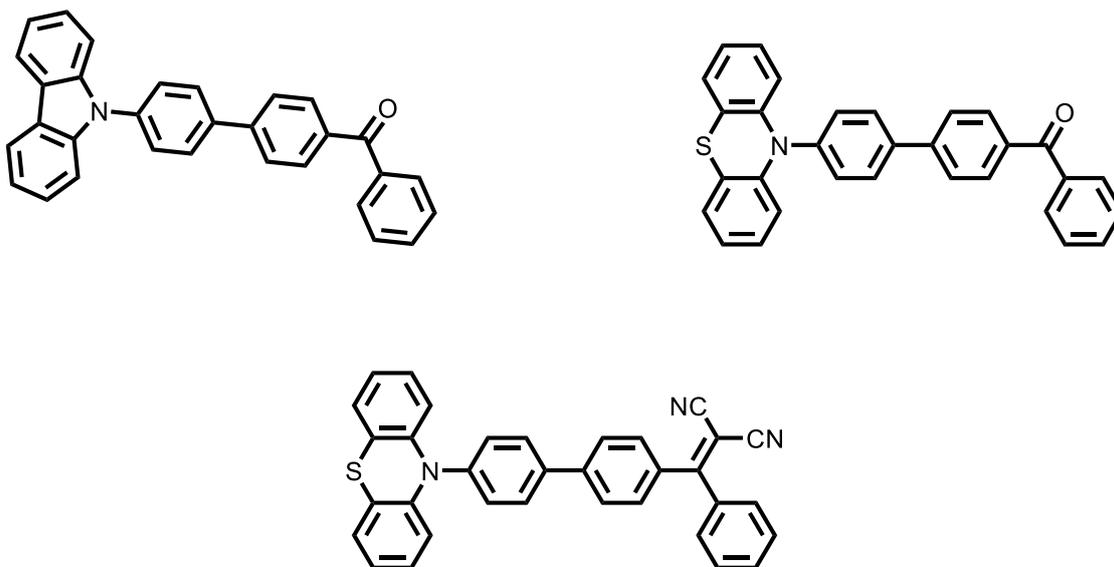


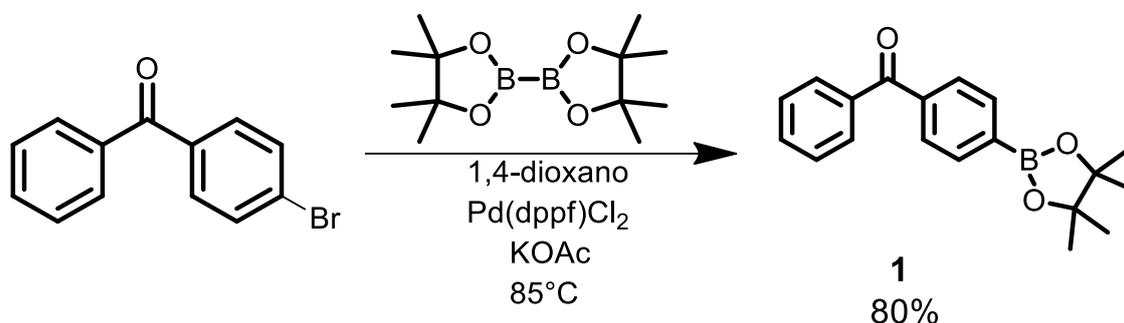
Figura 14. Estructura de las moléculas sintetizadas en este proyecto.

A continuación, se describe a detalle la síntesis y caracterización en disolución de las tres moléculas objetivo. Posteriormente, se detallan sus propiedades fotofísicas tanto en disolución como en estado sólido.

4.1. Síntesis y caracterización en disolución.

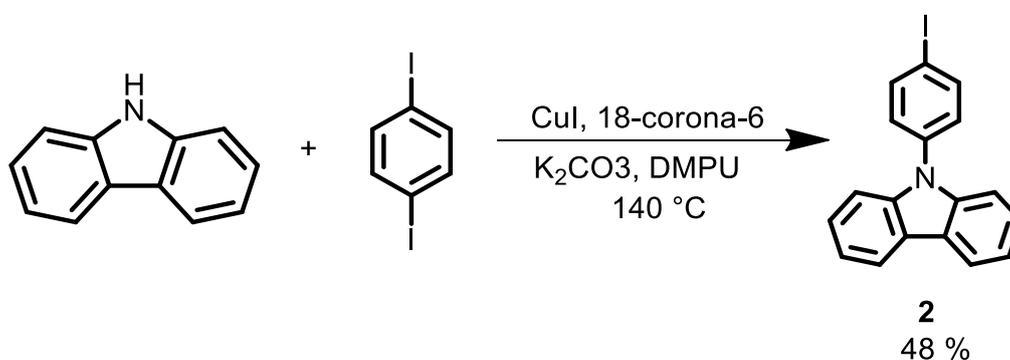
La síntesis de los compuestos inició con la preparación del intermediario **1**, como se muestra en el Esquema 1, a partir de una borilación de Miyaura catalizada por paladio. El primer intermediario se aisló como un sólido blanco con un rendimiento del 80 %. La presencia del producto se verificó mediante espectrometría de masas de alta resolución (DART), observando un pico con m/z $[C_{19}H_{21}BO_3]^+$ de 309.166, correspondiente al ion molecular de **1**, que coincide con el ion molecular calculado de 309.164. El compuesto también se caracterizó mediante espectroscopia de RMN de 1H y ^{13}C . En el espectro de RMN de 1H se observaron cinco señales 1.48 ppm (12H), 7.48 ppm (2H), 7.58 ppm (1H), 7.91 ppm (2H) y 7.78 ppm (4H), que dan un

total de veintidós hidrógenos presentes en la molécula, mientras que en ^{13}C se observaron trece señales que corroboran que el producto fue sintetizado con éxito.



Esquema 1. Ruta de síntesis para la molécula **1**, anteriormente reportado.³⁴

El segundo intermediario **2** se obtuvo a través de una reacción de Ullmann, como se muestra en el Esquema 2. Esta reacción fue catalizada por yoduro de cobre (I). El segundo intermediario se aisló como un sólido blanco con un rendimiento de 48%. Este intermediario fue caracterizado mediante espectrometría de masas de alta resolución (DART), con un ion molecular m/z $[\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{IN}]^+$ calculado de 370.009 el cual coincide con el ion molecular encontrado de 370.009, confirmando así el intermediario **2**.



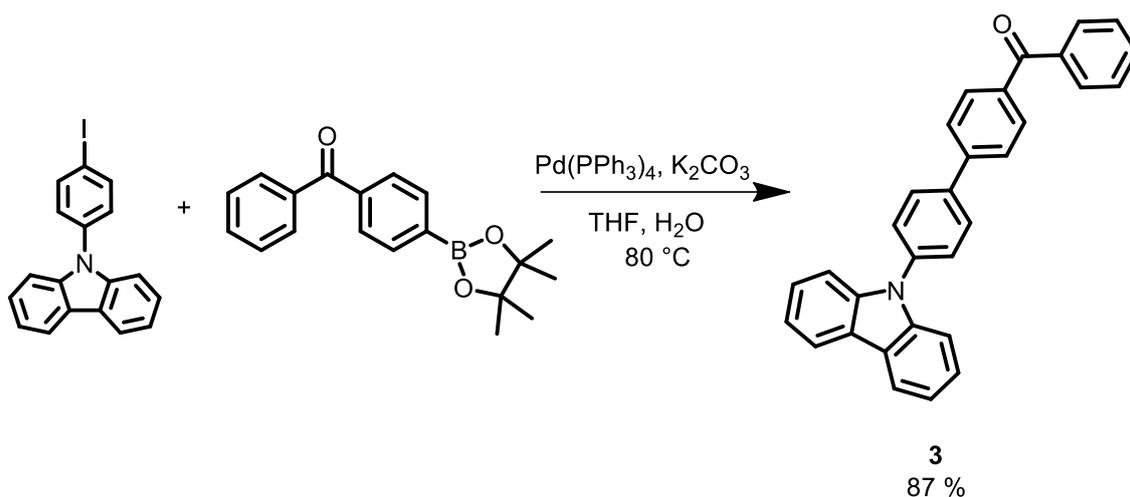
Esquema 2. Ruta de síntesis para la molécula intermediaria **2**, anteriormente reportado.³⁵

El siguiente paso de reacción consistió en efectuar un acoplamiento cruzado tipo Suzuki-Miyaura para obtener la primer molécula D- π -A (**3**). Como se observa en el

³⁴ Mao, D.; Wu, W.; Ji, S.; Kong, D.; Ding, D.; Liu, B. Chemiluminescence-Guided Cancer Therapy Using a Chemiexcited Photosensitizer. *Chem*, **2017**, 3, 991-1007.

³⁵ Aguilar A.; Colin A.; Jellen, M.; Núñez A.; Cifuentes E.; Toscano R.; Merino G.; Rodríguez B. Triggering the dynamics of a carbazole-p-[phenylene-diethynyl]-xylene rotor through a mechanically induced phase transition. *Chemical Communications*, **2019**, 55, 93, 14054 – 14057.

Esquema 3, el producto se obtuvo con un rendimiento de 87% como un sólido amarillo-verdoso. Para determinar si el producto fue sintetizado con éxito, se empleó espectrometría de masas de alta resolución (DART), con un pico m/z $[C_{31}H_{21}NO]^+$ calculado de 424.170, que coincide con el ion molecular encontrado de 424.169. También fue caracterizado por RMN de 1H y ^{13}C , en el espectro de RMN 1H como se observa en la Figura 14, se tienen nueve señales en 8.16 (d, 2H), 7.96 (d, 2H), 7.87 (dd, 4H), 7.81 (d, 2H), 7.70 (d, 2H), 7.63 (t, 1H), 7.52 (c, 4H), 7.44 (t, 2H), 7.33 (t, 2H), que integran los veintiún átomos de hidrogeno en la estructura, se puede observar que todas las señales se encuentran en el rango de 7 a 8 ppm debido al sistema conjugado de la molécula. Como se observa en el espectro de ^{13}C , la señal más desplazada en ~ 197 ppm pertenece al carbono del grupo carbonilo y las otras señales se encuentran en el rango 100-150 ppm y pertenecen a los átomos de carbono de los anillos aromáticos.



Esquema 3. Ruta de síntesis para la primera molécula D- π -A. (3)

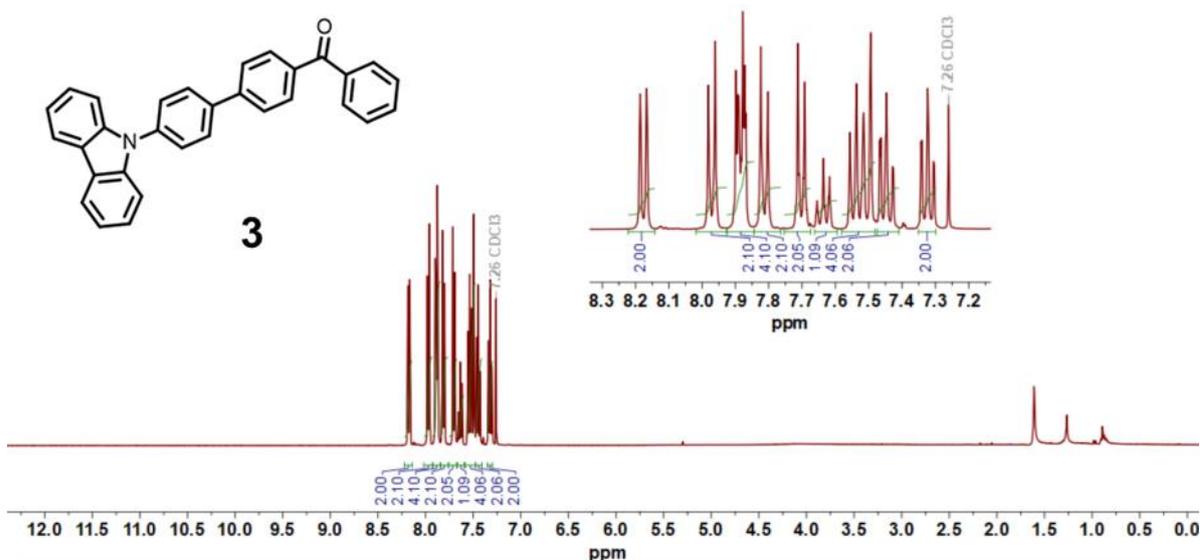


Figura 15. Espectro de RMN de ¹H de la molécula **3**. Inserto: Región aromática del espectro ¹H de la molécula **3** obtenido en CDCl₃ a 400 MHz.

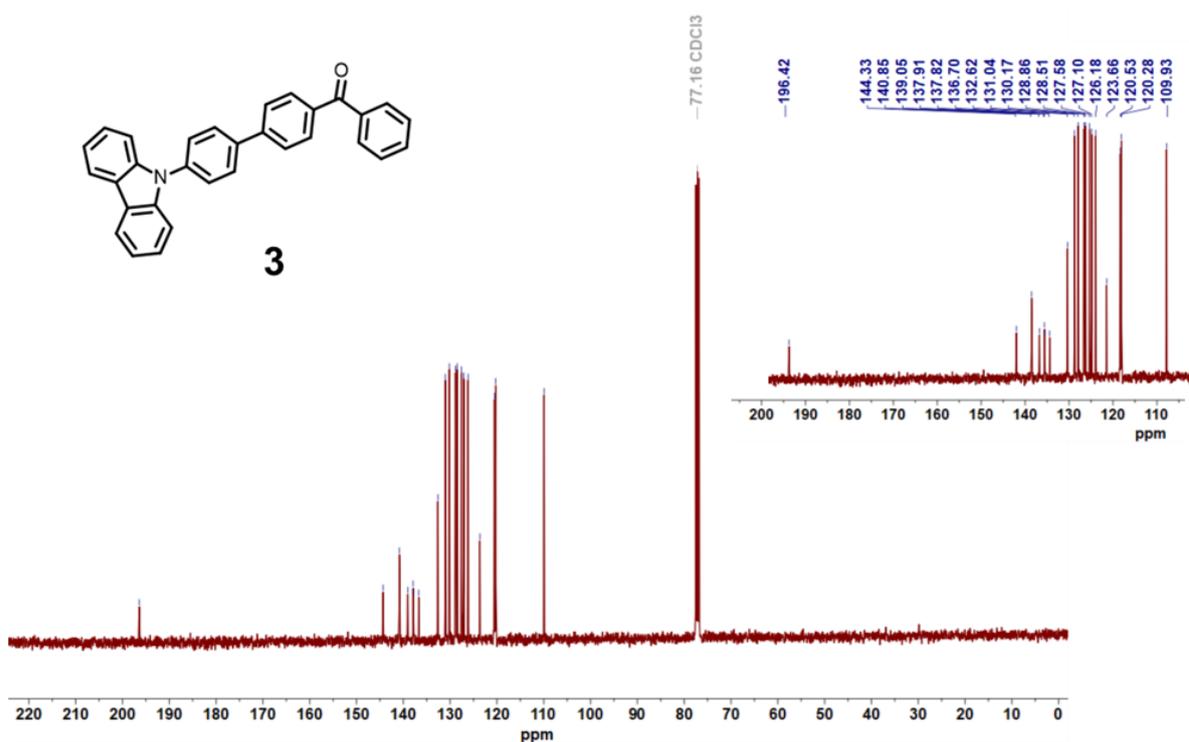
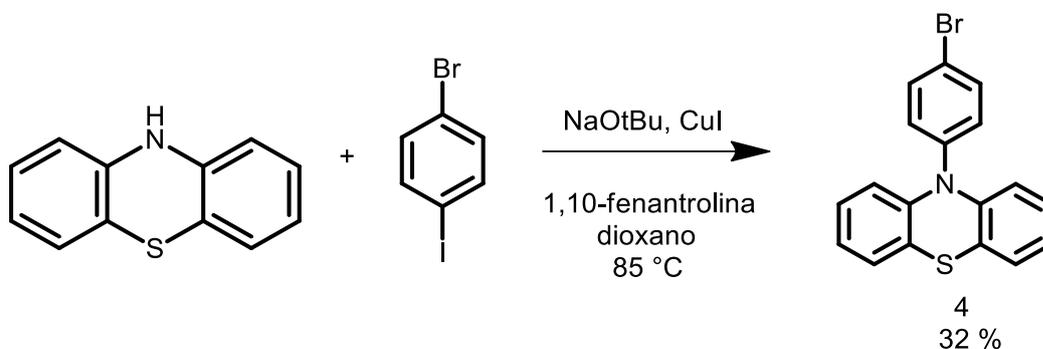


Figura 16. Espectro de RMN de ¹³C de la molécula **3** obtenido en CDCl₃ a 100 MHz. Inserto: Expansión de la región aromática.

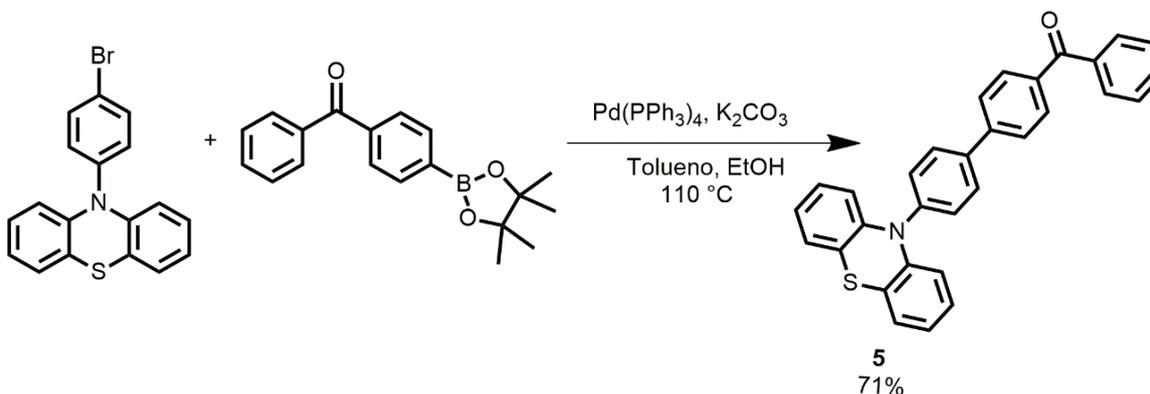
Para la segunda molécula D-π-A, como se observa en el Esquema 4, se sintetizó un intermediario a partir de una reacción tipo Ullmann para obtener la molécula **4**. Esta molécula fue sintetizada a partir de fenotiazina y 1-bromo-4-yodobenceno catalizado por yoduro de cobre, el intermediario se obtuvo como un sólido

algodonoso de color blanco con un rendimiento de 32%. Este intermediario fue caracterizado mediante espectrometría de masas de alta resolución (DART), con un pico con m/z $[C_{18}H_{12}BrNS]^+$ calculado de 353.995, similar al ion molecular encontrado de 353.994.



Esquema 4. Ruta de síntesis para el compuesto 4, anteriormente reportado.³⁶

Posteriormente, para la síntesis de la segunda molécula D- π -A (**5**), como se observa en el Esquema 5 se utilizó el intermediario **1** y **4** en una reacción de acoplamiento cruzado tipo Suzuki-Miyaura catalizado por paladio. El producto se obtuvo como un sólido amarillo-verdoso con un rendimiento de 71%.



Esquema 5. Ruta de síntesis para obtener la segunda molécula D- π -A. (**5**)

³⁶ Li B.; Li Z.; Guo F.; Song J.; Jiang X.; Wang Y.; Gao S.; Wang J.; Pang X.; Zhao L.; Zhang Y. Realizing Efficient Single Organic Molecular White Light-Emitting Diodes from Conformational Isomerization of Quinazoline-Based Emitters. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2020**, 12, 14233–14243

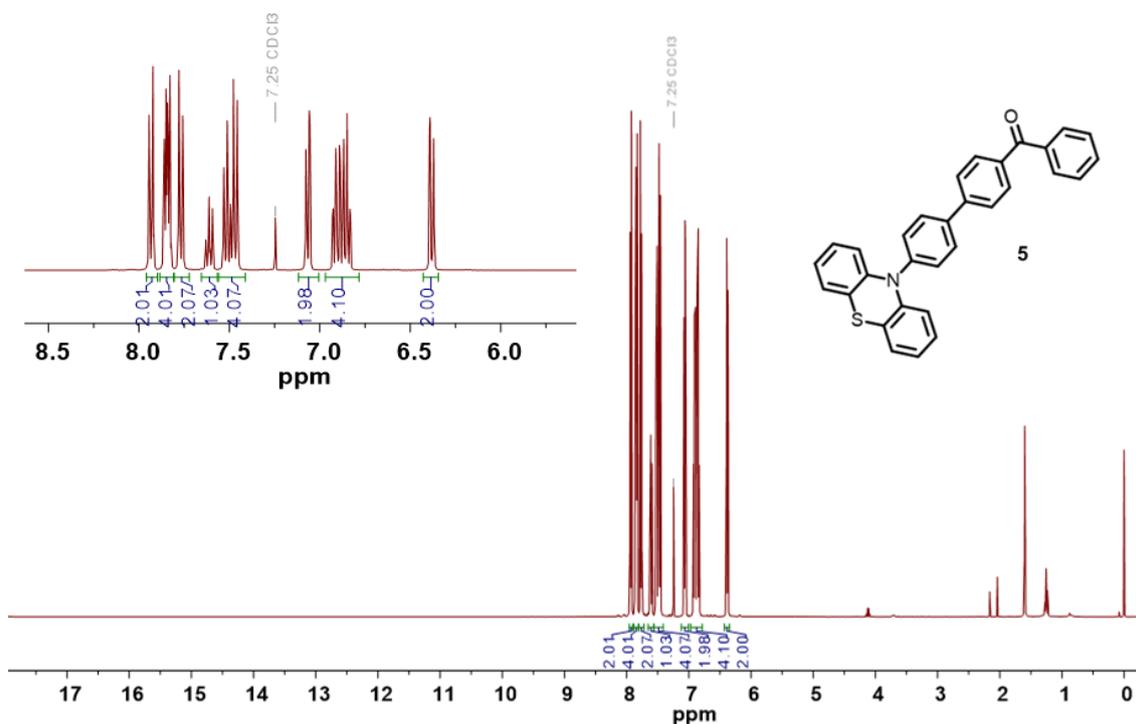


Figura 17. Espectro de RMN ^1H de la molécula **5** obtenido en CDCl_3 a 300 MHz. Inserto: Expansión de la región aromática del espectro.

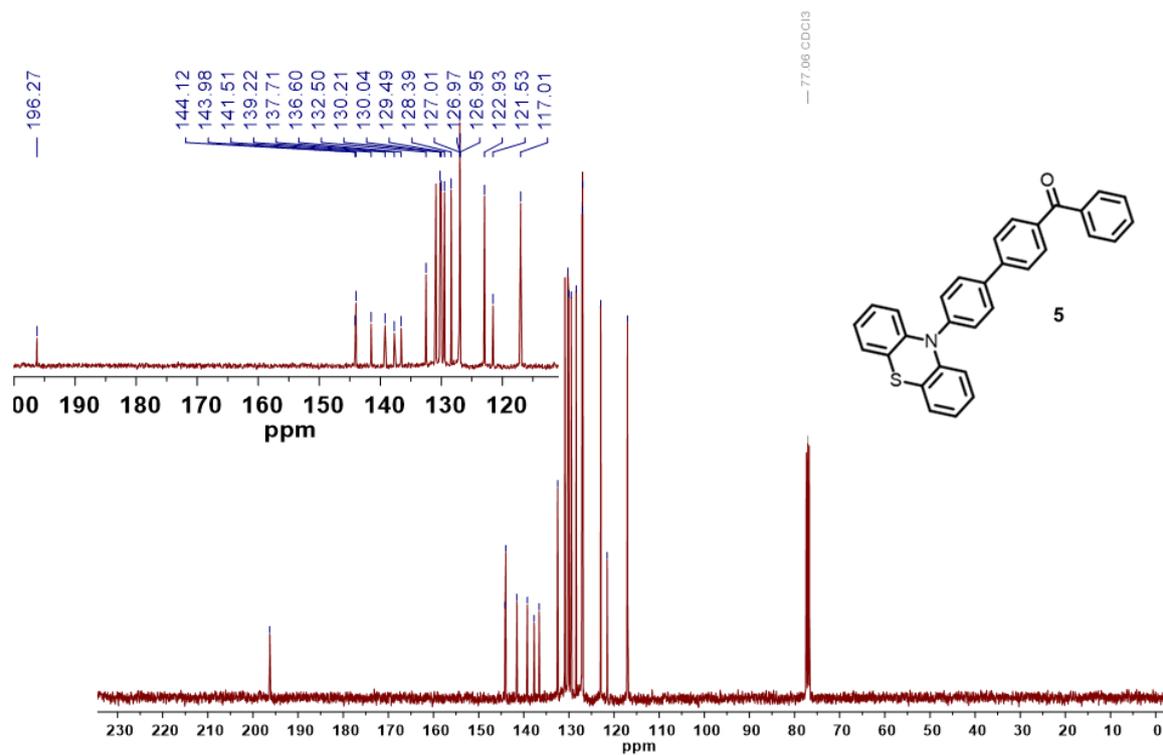
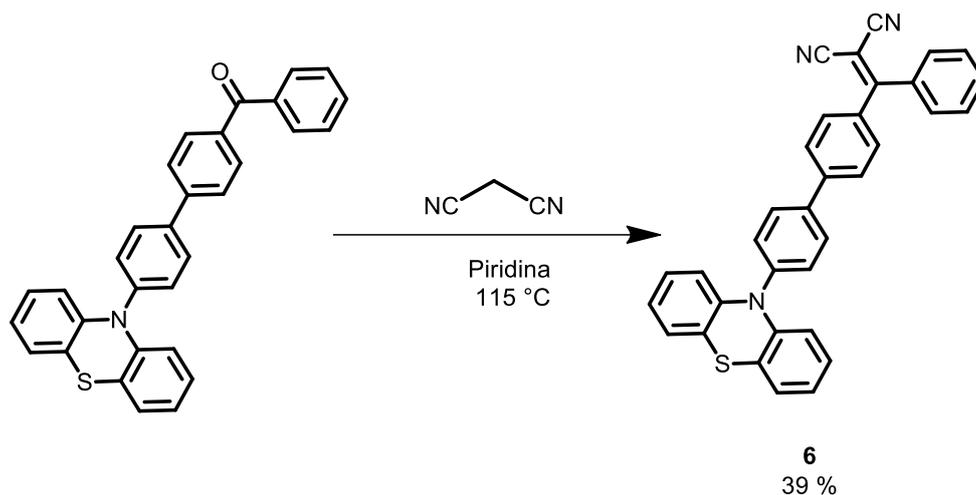


Figura 18. Espectro de RMN de ^{13}C de la molécula **5** obtenido en CDCl_3 a 75 MHz. Inserto: Expansión de la región aromática del espectro.

La caracterización de la molécula **5** se realizó mediante espectrometría de masas y por RMN ^1H y ^{13}C en disolución. En el espectro de RMN ^1H se observaron un total de ocho señales en la región aromática que corresponden a los veintidós protones presentes en la molécula. En el espectro de ^{13}C se observan diecinueve señales con una señal en 196.27 ppm que fue asignada al carbono del grupo carbonilo. Con respecto a la espectrometría de masas de alta resolución (DART) el pico calculado m/z $[\text{C}_{31}\text{H}_{21}\text{NOS}]^+$ es de 456.142, que coincide con el ion molecular encontrado de 456.140.

Finalmente, para obtener la tercera y última molécula D- π -A, se llevó a cabo una condensación de Knoevenagel, como se observa en el Esquema 6, empleando la molécula **5** y malononitrilo, utilizando como disolvente piridina. El producto se obtuvo como un sólido rojo-anaranjado con un rendimiento de 39%.



Esquema 6. Ruta de síntesis para obtener la tercera molécula D- π -A.

Además, fue caracterizado por espectrometría de masas de alta resolución (DART), con un ion molecular de m/z $[\text{C}_{34}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{S}]^+$ calculado de 504.153 que coincide con el ion molecular encontrado de 504.152.

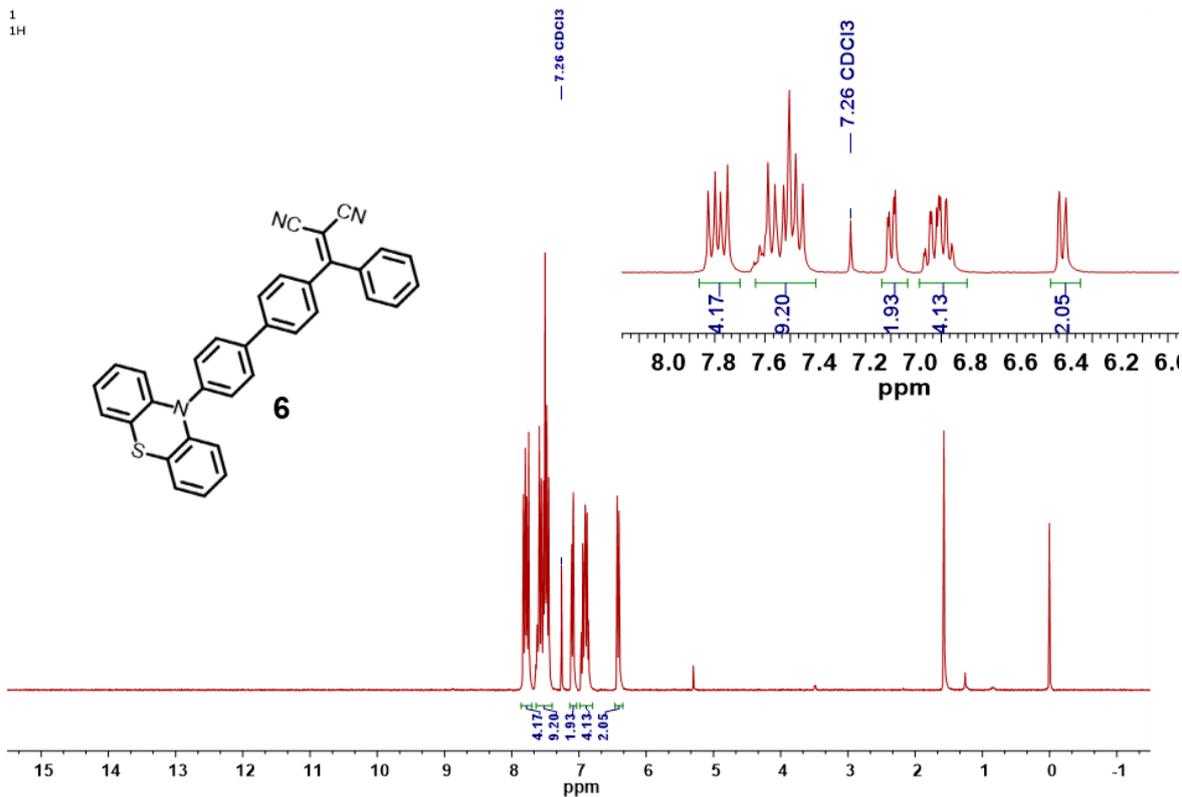


Figura 19. Espectro de RMN de ¹H de la molécula **6**, obtenido en CDCl₃ a 300 MHz. Inserto: Expansión de la región aromática del espectro.

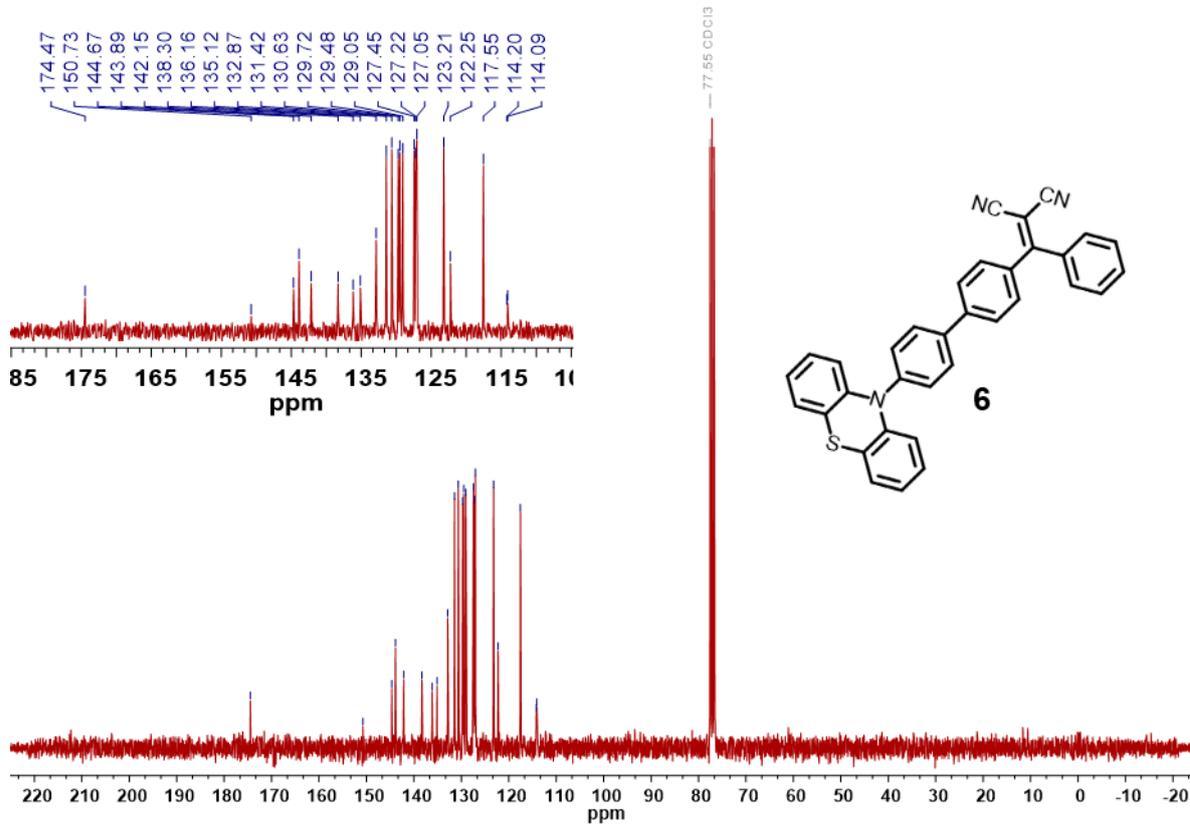


Figura 20. Espectro de RMN de ¹³C de la molécula **6** obtenido en CDCl₃ a 75 MHz. Inserto: Expansión de la región aromática del espectro.

La molécula también fue caracterizada mediante RMN de ^1H y ^{13}C , en el espectro de RMN de ^1H como se observa en la Figura 17, se observan cinco señales en 6.4 (dd, 2H), 6.9 (q, 4H), 7.1 (dd, 2H), 7.5 (multiplete, 9H), 7.8 (c, 4H), que integran los veintidós átomos de hidrogeno en la estructura, al igual que las otras moléculas, se puede observar que las señales se presentan en el intervalo de aromáticos y se debe al sistema conjugado que presenta la molécula, lo mismo se puede observar en el caso del espectro de ^{13}C con veintidós carbonos en un intervalo 110-180 ppm. confirmando así la obtención de la molécula 6.

4.2. Análisis teórico de la emisión a partir del modelado molecular Spartan

Fue posible el estudio teórico de la distribución de la densidad electrónica, así como los valores de energía de los orbitales frontera para las tres moléculas a partir del programa de modelación molecular Spartan utilizando la teoría de funcionales de la densidad (DFT),(B3LYP, 6311++G**), como se puede observar en la Figura 21, la distribución de la densidad electrónica en el orbital más alto ocupado (HOMO) se encuentra principalmente en el fragmento donador, por otro lado, la densidad electrónica en el orbital más bajo desocupado (LUMO) se encuentra principalmente en el fragmento aceptor.

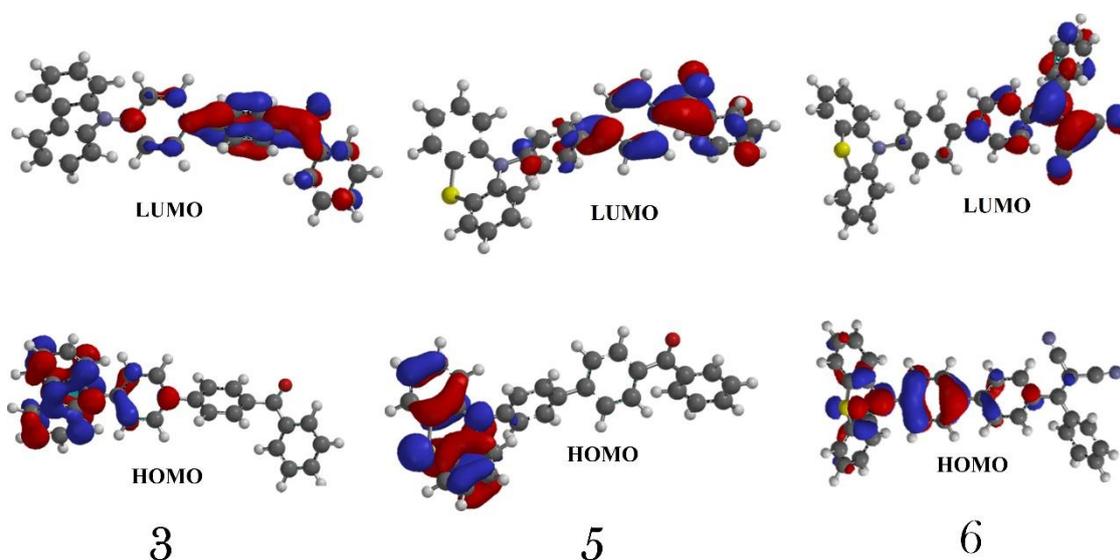


Figura 21. Distribución de la densidad electrónica en los orbitales HOMO-LUMO para las moléculas 3,5 y 6.

A partir de la optimización de geometría con el programa SPARTAN '14 con una base de B3LYP 6-311G** se pudieron conocer los valores de energía de los orbitales frontera HOMO y LUMO, así como el bandgap de cada molécula.

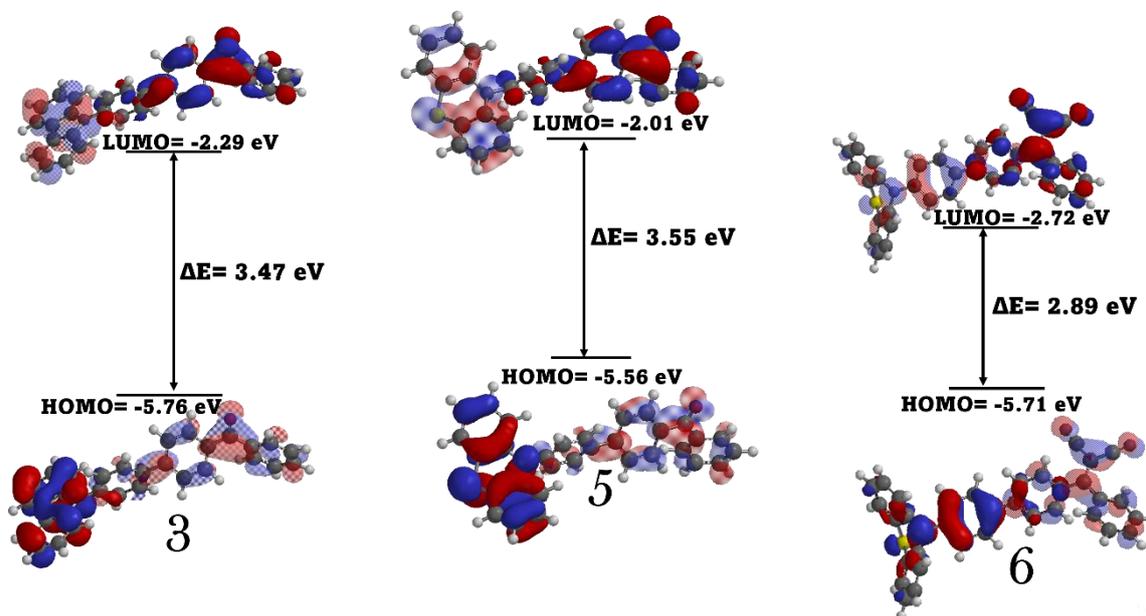


Figura 22. Diferencia de energía (bandgap) entre los orbitales HOMO y LUMO de las moléculas 3,5 y 6.

Como se puede observar en la Figura 22, la brecha energética disminuye conforme cambia la fuerza del fragmento donador o aceptor y en consecuencia una emisión con mayor desplazamiento batocrómico (desplazamiento hacia el rojo), para el caso de la molécula 3 se obtuvo una energía en LUMO de -2.29 eV y de -5.76 eV en el orbital HOMO con una diferencia de energía de 3.47 eV, para la molécula 5 la energía en el orbital LUMO fue de -2.01 eV y en HOMO de -5.56 eV teniendo una diferencia en sus orbitales frontera de 3.55 eV, comparando estas dos estructuras en las que la variación es el fragmento donador se puede observar el cambio en la diferencia de energía de sus orbitales frontera, siendo la molécula 5 que contiene fenotiazina el que tiene una diferencia ligeramente mayor en su bandgap, por otro lado, para la molécula 6 se encontró una energía de -2.72 eV en su orbital LUMO y en HOMO una energía de -5.71 eV teniendo una diferencia de 2.89 eV, comparando las tres moléculas se puede observar que la fuerza de los fragmentos fenotiazina y dicianovinilo tienen un efecto importante en la disminución de la brecha energética.

Asimismo, fue posible determinar los espectros de UV-Vis y las transiciones permitidas para las tres moléculas a través del método B3LYP con una base de 6-311++G**.

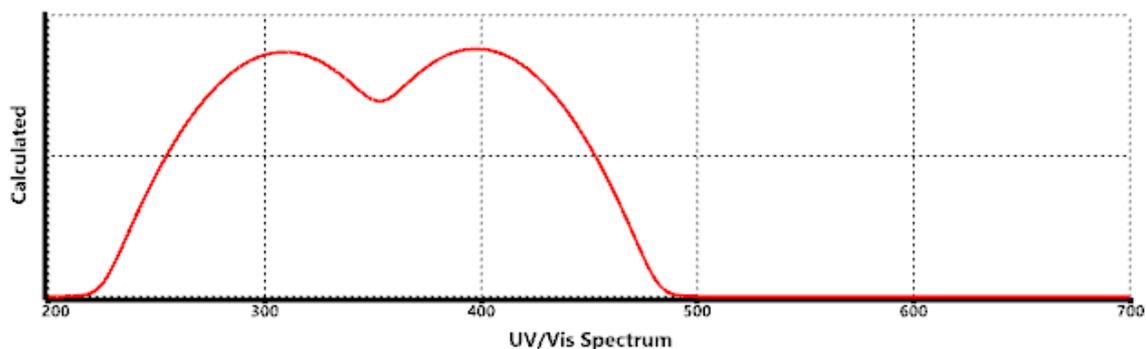


Figura 23. Espectro UV-Vis simulado de la molécula 3 a partir del método B3LYP.

Para la molécula 3 se puede observar en la Figura 23 su espectro UV-Vis y se encontraron cinco transiciones que son reportadas a continuación; a 302.73 nm existe dos transiciones de HOMO->LUMO+3 (77%) y HOMO->LUMO+4 (18%), a 308.72 nm HOMO->LUMO+2 (76%), a 312.84 nm de HOMO->LUMO+1 (81%), a 345.83 nm de HOMO-3->LUMO (62%) y HOMO-2->LUMO (14%) y 397.64 nm de HOMO->LUMO (99%).

Para la molécula 5 se presenta su espectro de UV-Vis calculado en la Figura 24, esta molécula también presenta cinco transiciones; a 309.86 nm HOMO->LUMO+4 (48%) y HOMO-1->LUMO (39%), a 311.16 nm HOMO-1->LUMO (43%), HOMO->LUMO+2 (22%), HOMO->LUMO+4 (18%), A 328.95 nm HOMO->LUMO+1 (84%), 343.07 nm HOMO-2->LUMO (70%) y a 383.33 nm HOMO->LUMO (97%).

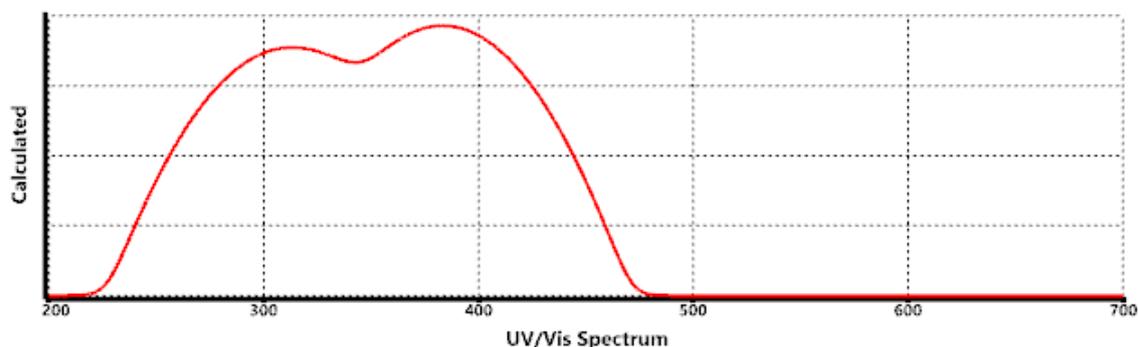


Figura 24. Espectro UV-Vis simulado de la molécula 5 a partir del método B3LYP.

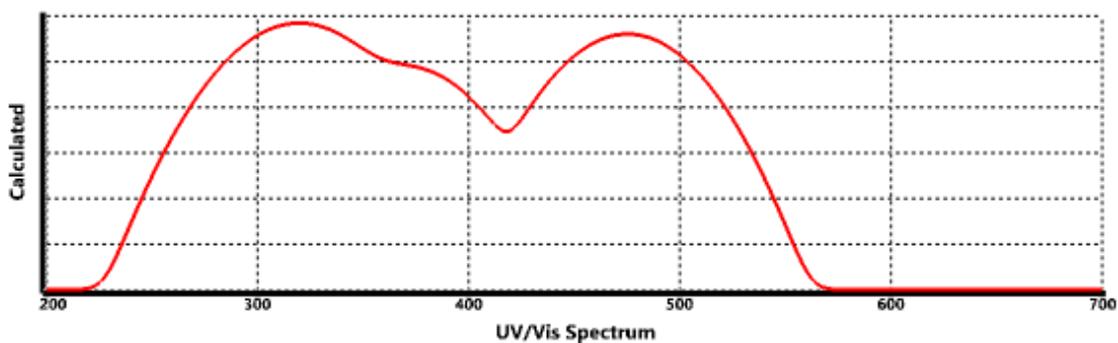


Figura 25. Espectro UV-Vis simulado de la molécula 6 a partir del método B3LYP.

Finalmente, para la molécula 6, se presenta su espectro UV-Vis en la Figura 25, esta molécula también presenta cinco transiciones permitidas; a 310.01 nm HOMO-6->LUMO (51%), A 313.26 nm HOMO-2->LUMO (67%), 322.57 nm HOMO->LUMO+1 (59%), HOMO->LUMO+2 (26%) y HOMO-2->LUMO (10%), a 370.82 nm HOMO-1->LUMO (99%) y a 475.24 nm HOMO->LUMO (99%).

Como se puede observar para las tres moléculas, la transición de HOMO->LUMO es la que mayor probabilidad tiene, es decir, es la transición con mayor contribución a la disminución de la brecha energética y también responsable de la transferencia de carga del donador al aceptor. Y se puede ver en el compuesto 6 un corrimiento hacia mayor longitud de onda o sea a un salto electrónico de menor energía.

4.3. Espectro de absorción y fluorescencia en disolución.

Después de la síntesis de las tres moléculas con arquitectura D- π -A, se estudiaron sus propiedades fotofísicas en disolución. Para ello, se obtuvo el espectro de absorción y emisión de las moléculas **3**, **5** y **6**.

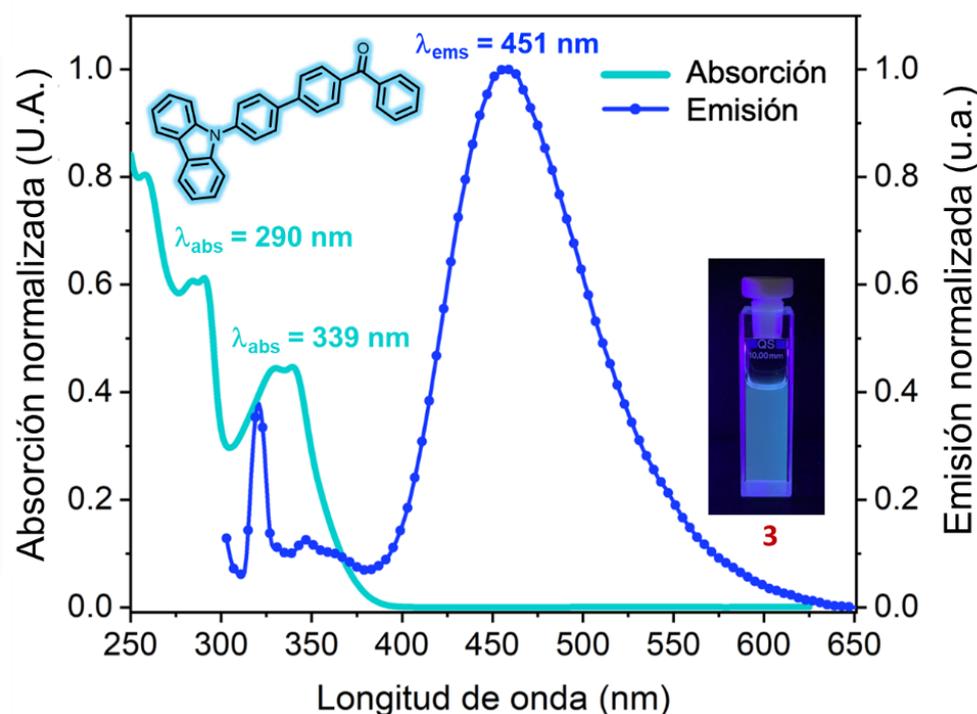


Figura 26. Espectro de absorción (línea azul cian) con dos bandas de absorción a 290 nm y a 339 nm. Banda de emisión (línea azul rey) a 451 nm de la molécula **3** (40 μM) en THF. Fotografía de la molécula en THF al ser irradiado con luz UV.

Como se observa en la Figura 26, la molécula **3** en disolución presenta un espectro de absorción con dos bandas, la primera de mayor energía a 290 nm se atribuyó a la transición de n- π , mientras que la banda de menor energía a 339 nm se asoció a la transferencia de carga intramolecular del fragmento donador al fragmento aceptor. Por otro lado, el espectro de emisión exhibe un máximo a 450 nm, resultando en un color azul.

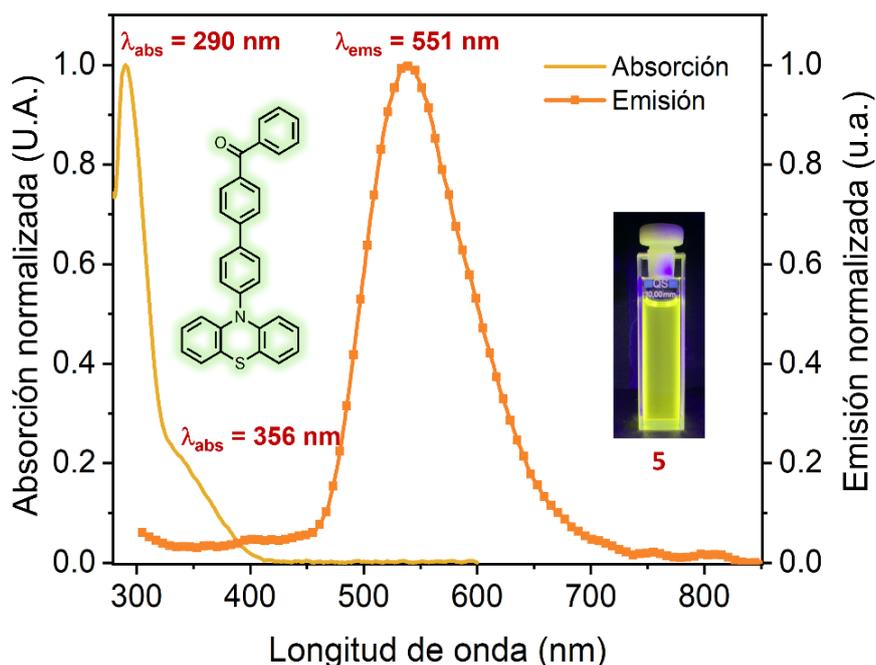


Figura 27. Espectro de absorción (línea amarilla) con dos bandas de absorción a 290 nm y 356 nm. Emisión de la molécula **5** (línea naranja) a 551 nm. El estudio se realizó con 40 μM en tolueno. Fotografía de la molécula **5** al ser irradiado con luz UV.

De manera similar, se determinaron los espectros de absorción y emisión de la molécula **5** (40 μM en tolueno) para poder establecer sus diferencias fotofísicas. En la Figura 27, se puede observar el espectro de absorción y emisión de la molécula **5**. Al igual que el espectro de absorción obtenido para la molécula **3**, la molécula **5** presenta dos bandas, la de mayor energía en 290 nm se atribuyó a la transición n- π , y la segunda banda a 356 nm se asoció con la transferencia de carga intramolecular de la fenotiazina a la benzofenona. Para este compuesto, su máximo de emisión se encontró en 537 nm, por lo que se observa un color amarillo fluorescente.

Comparando los espectros de las moléculas **3** y **5**, se puede observar que hay un cambio significativo en sus máximos de emisión, con una diferencia de 86 nm entre sus espectros, desplazándose hacia el rojo la molécula que contiene la fenotiazina, indicando que este fragmento es mejor donador que el carbazol.

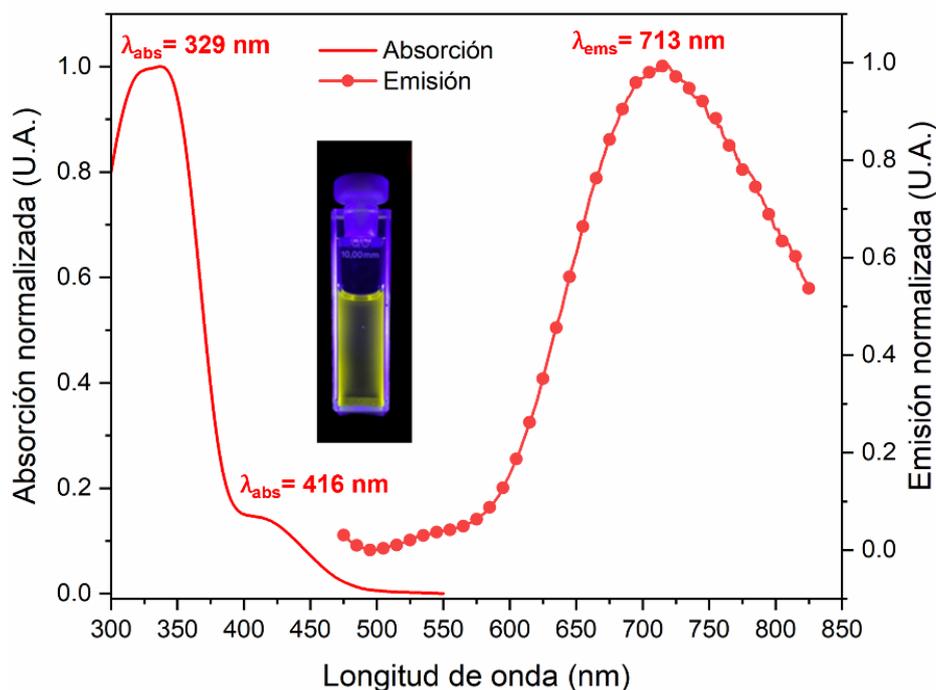


Figura 28. Espectro de absorción con dos bandas de absorción a 329 nm y a 426 nm, y emisión con una banda de emisión a 713 nm de la molécula **6** (40 μ M) en tolueno.

Fotografía de la molécula en tolueno al ser irradiado con luz UV.

Finalmente, para la molécula **6** fue posible obtener su espectro de absorción y emisión en tolueno, como se observa en la Figura 28, la molécula presenta dos bandas de absorción, la primera de mayor energía a 329 nm se atribuyó a la transición de n- π , la segunda banda de absorción con menor energía a 416 nm se asoció a la transferencia de carga intramolecular del donador al aceptor. Por otro lado, la molécula presenta un máximo de emisión a 713 nm.

Aunque no es posible hacer una comparación de las tres moléculas respecto a sus máximos de emisión debido a que no fueron estudiadas en los mismos disolventes, es posible observar que la molécula **6** es la que presenta un mayor desplazamiento hacia el rojo.

4.4. Estudio de la mejora de la emisión inducida por agregación (AIEE).

Como se mencionó en la introducción, la mejora de la emisión inducida por agregación (AIEE, por sus siglas en inglés) es un fenómeno que presentan algunas moléculas orgánicas fluorescentes, mediante el cual su emisión comienza a mejorar al comenzar a formar agregados. En el caso de la molécula **3**, se preparó una disolución 40 μM en THF y se fue añadiendo agua gradualmente como se puede observar en la Figura 29. A mayores fracciones de agua la molécula que es hidrofóbica empieza a formar agregados con una mayor emisión.

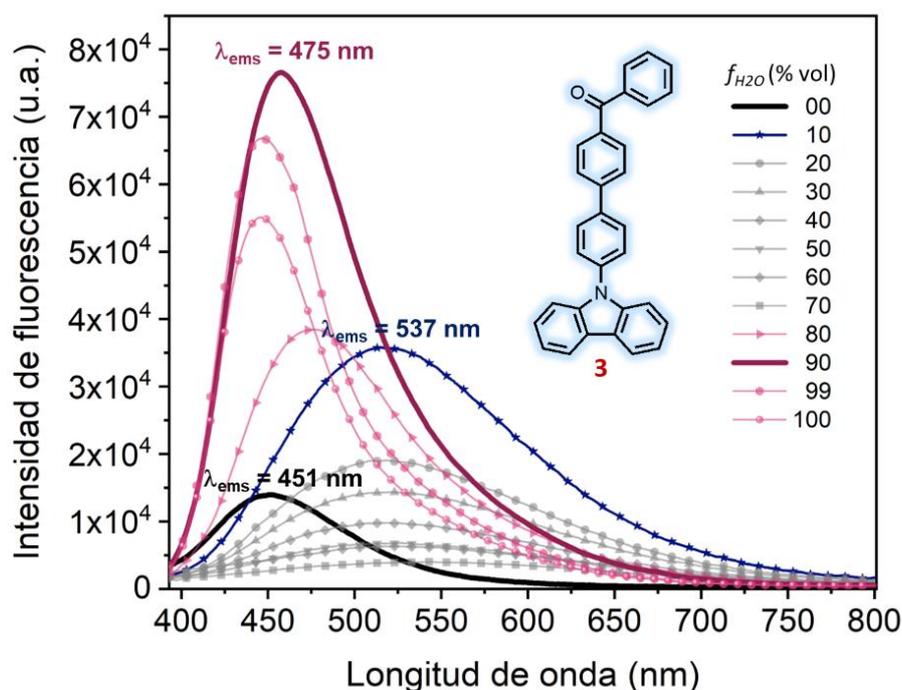


Figura 29. Espectro de la mejora de la emisión inducida por agregación de la molécula **3**, se puede observar que al inicio del estudio (0% vol. de agua) la molécula presenta una emisión considerable, al comenzar a incrementar los porcentajes de agua la emisión mejora, al tener 90% agua y 10% THF en el sistema se puede observar el máximo de emisión.

Cuando la disolución contiene 10% de agua la emisión incrementa casi cuatro veces y se observó la banda desplazada hacia el rojo (corrimiento batocrómico), a 537 nm, probablemente debido a los agregados de tipo *J* que favorecen la emisión hacia el

rojo. Posteriormente, se observó que al incrementar el porcentaje de agua en el intervalo entre 20-70% la emisión disminuye.

Sin embargo, cuando el porcentaje de agua se encuentra en un intervalo de 80 a 100%, se observó que la emisión vuelve a aumentar con un corrimiento al azul, alcanzando su máximo de emisión en 537 nm cuando el sistema presenta 90% agua. El corrimiento hacia el azul se produce junto con una mejora de la emisión con un incremento de casi ocho veces su intensidad inicial, lo que se atribuyó a la formación de agregados tipo *H* y a la restricción de movimientos intermoleculares.

Para el caso de la molécula **5** el estudio se realizó preparando una disolución 10 μ M en THF; posteriormente, se fue añadiendo porcentajes de agua al sistema. Como se observa en la Figura 30, la molécula al inicio del estudio presenta emisión a 661 nm; posteriormente cuando se añade 10% de agua al sistema, se observa que la emisión disminuye. No obstante, cuando la concentración de agua es de 20% la emisión vuelve a ser visible y muestra un corrimiento al azul a una longitud de onda de 463 nm, probablemente debido a la formación de agregados *H* que favorecen la emisión.

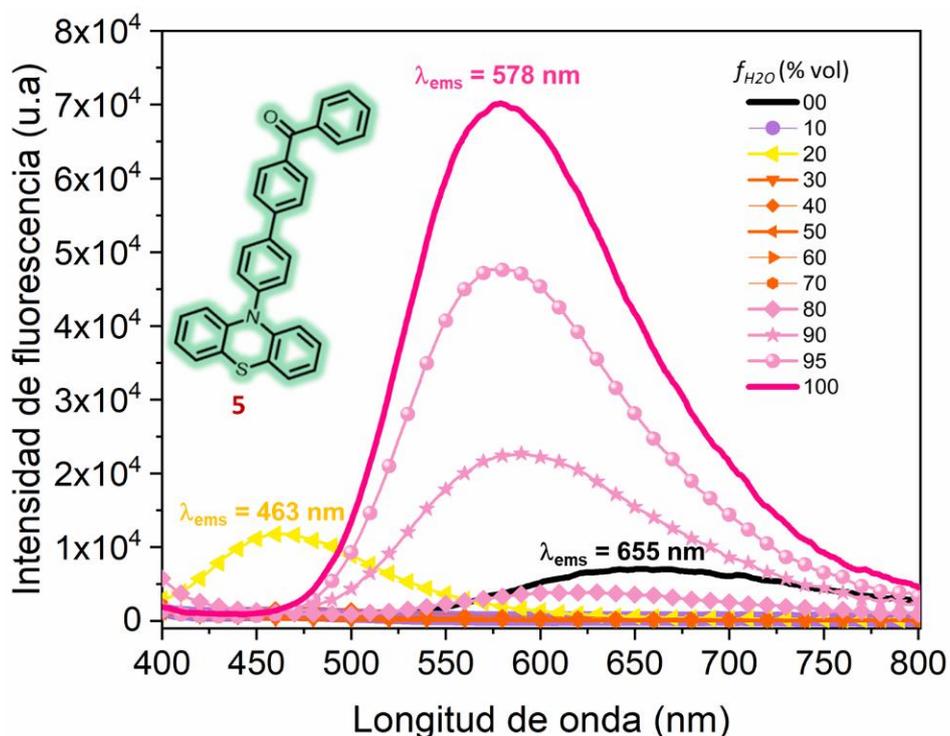


Figura 30. Espectro de la mejora de la emisión inducida por agregación de la molécula **5**, se puede observar que al inicio del estudio existe una emisión considerable y comienza a mejorar al incrementar los porcentajes de agua, teniendo el máximo de emisión a 578 nm.

Por otro lado, se observa que al incrementar el porcentaje de agua en un intervalo de 30% a 70% la emisión disminuye. Sin embargo, cuando el porcentaje de agua es mayor al 80% la emisión incrementa, obteniendo su máximo de emisión a 578 nm cuando hay 100% agua presente en el sistema, esta mejora se asoció a la restricción de movimientos intermoleculares dentro de la molécula que permiten la pérdida de energía por vías radiativas.

4.5. Espectros de emisión en estado sólido

Para continuar con el estudio de las tres moléculas, se realizó su estudio de emisión en estado sólido; para ello, se obtuvo el espectro de emisión de las moléculas 3, 5 y 6.

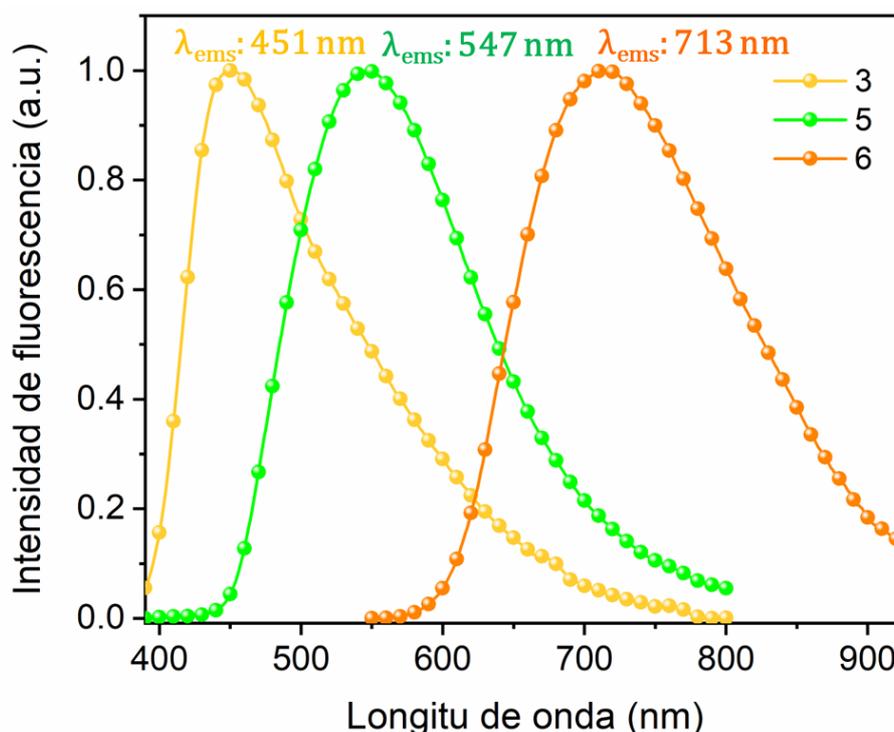


Figura 31. Espectro de emisión normalizado en estado sólido para las moléculas 3, 5 y 6, el cambio de fragmentos dentro de la estructura D- π -A variando la fuerza de los donadores y aceptores es evidente en la diferencia de los desplazamientos.

Como se observa en la Figura 31, conforme incrementa la fuerza de los fragmentos en la arquitectura D- π -A, el desplazamiento batocrómico aumenta; por ejemplo, la molécula 5, en la que solamente se había cambiado el fragmento donador, es decir el carbazol por la fenotiazina, presenta su máximo de emisión a 547 nm a diferencia

de la molécula **3** que presenta su máximo de emisión a 451 nm, mostrando una diferencia de desplazamiento de 96 nm entre ellos. Por otro lado, cuando el fragmento que se modifica es el aceptor, es decir la benzofenona por dicianovinilo, también se puede observar la diferencia en sus desplazamientos, encontrando una diferencia de 166 nm entre las moléculas **5** y **6**, siendo la molécula **6** la que presenta el mayor desplazamiento hacia el rojo con su máximo de emisión a 713 nm.

4.6. Estudio de las estructuras moleculares y la emisión de estado dual (DSE)

Como se ha mencionado en la introducción, la emisión de estado dual de las moléculas es un fenómeno que depende de factores conformacionales tanto en disolución como en estado sólido. Para establecer una relación entre la estructura molecular y la emisión exhibida en el estado sólido se recurrió a la difracción de rayos X de monocristal. Esta técnica permite determinar la estructura molecular de los compuestos sintetizados. Por tal motivo, se buscó cristalizar las moléculas **3** y **5** a partir de la evaporación lenta de una disolución. Después de realizar varias pruebas con distintos disolventes, se encontró que a partir de acetona se obtuvieron cristales con forma de acicular (agujas) de la molécula **3** que son adecuados para la difracción. Por otro lado, la molécula **5** cristalizó en dimetilformamida (DMF) obteniendo cristales con forma de prismas rectangulares.

Cabe mencionar que la estructura cristalina del compuesto **3** ya fue reportada en 2023,¹⁸ y su difracción se realizó a 223 K y, si bien los autores no mencionan las condiciones de cristalización, al realizar una comparación de las moléculas se encontró que tienen el mismo arreglo cristalino. En dicho artículo se menciona que el compuesto **3** “*no muestra interacciones intermoleculares*”. Esto es poco preciso ya que el estado cristalino favorece distintas interacciones intermoleculares. Por tal motivo en el presente trabajo se describe detalladamente cada una de las interacciones encontradas.

La colección de datos para la molécula **3** se realizó a 100 K. El compuesto se cristalizó en un sistema ortorrómbico con grupo espacial $Pna2_1$, con las siguientes constantes de celda a : 15.4086, b : 16.1370 y c : 8.8479; y ángulos α : 90, β : 90, γ : 90.

Al realizar una comparación con la conformación de la molécula reportada, se observó que los ángulos de torsión no son equivalentes; esto se puede atribuir a las distintas temperaturas en las que fueron estudiadas los monocristales.

Como se observa en la Figura 32, la molécula no es plana ya que presenta una torsión entre los fragmentos que lo conforman como se describe a continuación. Entre el anillo de la fenotiazina y el fenileno adyacente existe un ángulo (θ_1) de 52.19°. Además, entre el fenileno y el anillo aromático unido al grupo carbonilo hay un ángulo (θ_2) de 35.55°. Finalmente, entre los anillos de la benzofenona se encuentra un ángulo de torsión (θ_3) de 67.52°.

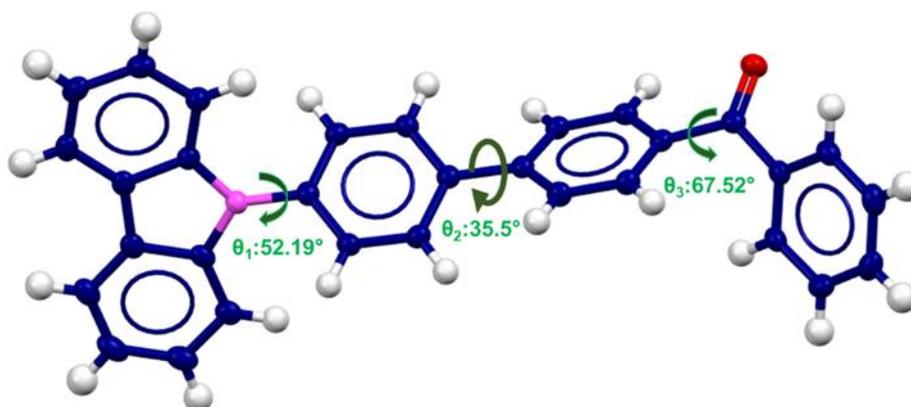


Figura 32. Estructura molecular de la molécula 2 y representación de sus ángulos de torsión.

Como se aprecia en la Figura 33, existen diversas interacciones intermoleculares C-H \cdots π de tipo cara-borde entre un C-H de un carbazol con la nube π de la benzofenona de una molécula vecina con una distancia hidrógeno-centroide de 2.651 Å. También existe una interacción entre un C-H de benzofenona con la nube π de una molécula vecina con una distancia de 3.064 Å. Finalmente, se observó una interacción C-H entre dos fragmentos benzofenona con una distancia de 3.034 Å.

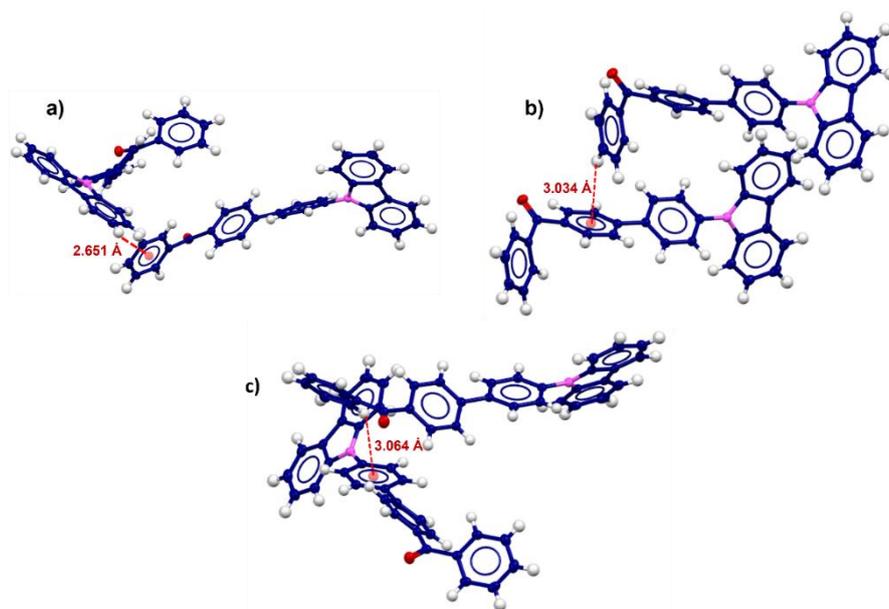


Figura 33. Principales interacciones intermoleculares C-H... π de la molécula 2.

Por otro lado, también están presentes interacciones intermoleculares de enlace de hidrógeno no convencionales de tipo C-H...O, como se indica en la Figura 34. Existe un enlace de hidrógeno bifurcado, el primero entre un C-H del fenileno y el oxígeno del carbonilo de una molécula vecina con una distancia 2.699 Å, y el segundo entre un C-H del carbazol de una molécula vecina y el mismo oxígeno del carbonilo con una distancia de 2.606 Å.

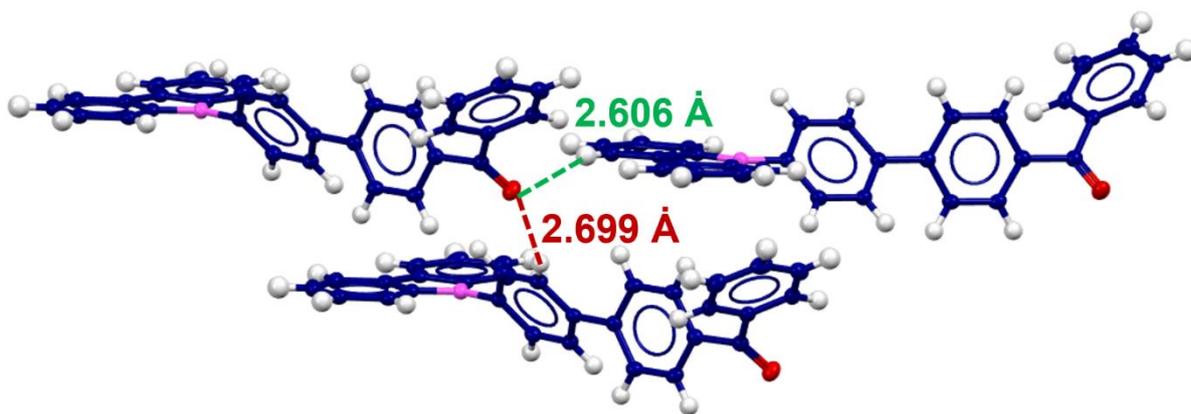


Figura 34. Representación de la interacción enlace de hidrógeno bifurcado de la molécula 3.

Por otro lado, en la Figura 35, el estudio del monocristal muestra el empaquetamiento cristalino a lo largo del eje cristalográfico c .

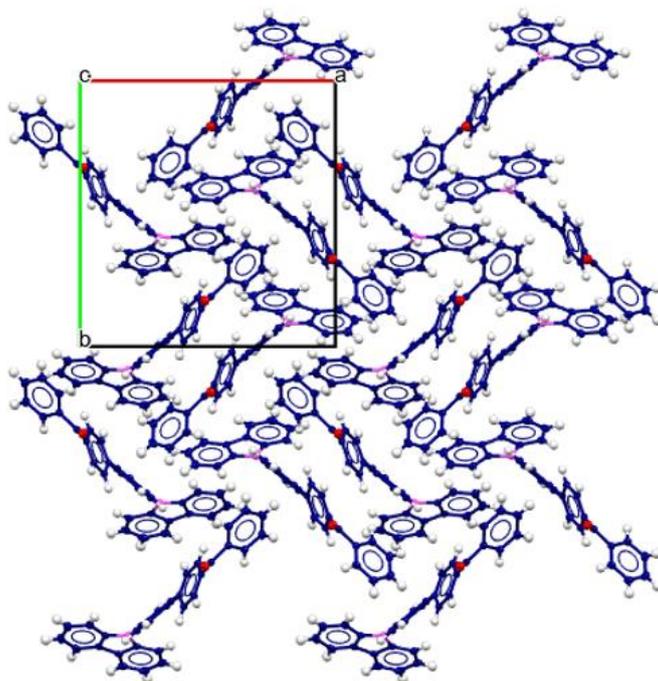


Figura 35. Representación del empaquetamiento cristalino de la molécula 3, visto desde el eje cristalográfico c.

Por su parte, el cristal del compuesto **5** se colectó a 298 K. El compuesto cristalizó en un sistema monoclinico con grupo espacial $P2_1/c$, presenta las siguientes constantes de celda a : 17.2014, b : 8.8059, c : 16.5444; y ángulos α : 90, β : 112.2930 γ : 90.

Como se observa en la Figura 36, la molécula presenta varios ángulos de torsión dentro de su estructura conformacional que son detallados a continuación. Entre el anillo de fenotiazina y el anillo aromático adyacente se observó un ángulo (θ_1) de 77.04°. Entre el fenileno y el anillo de benzofenona se encontró un ángulo de torsión (θ_2) de 38.28°, finalmente entre los anillos aromáticos de la benzofenona se observó un ángulo de torsión (θ_3) de 54.78°.

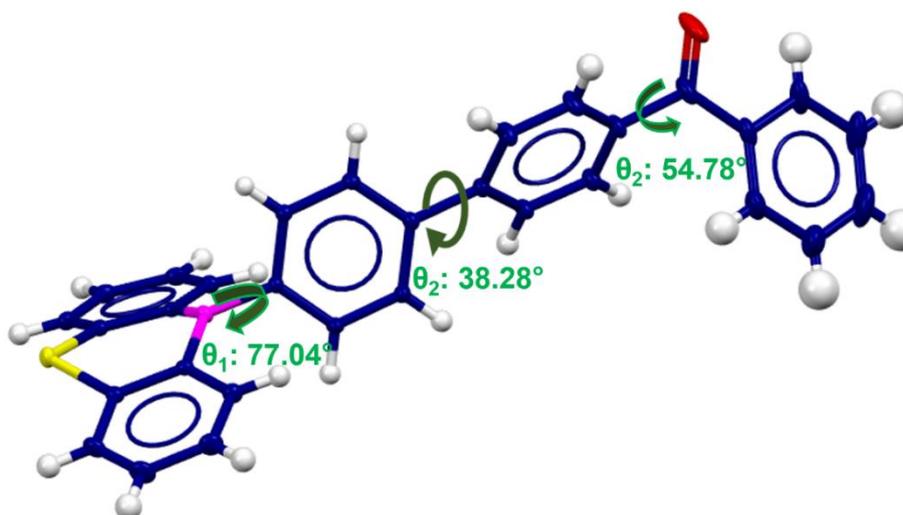


Figura 36. Estructura molecular y representación de los ángulos de torsión de la molécula 5.

Entre las interacciones intermoleculares que están presentes en la estructura cristalina se encontraron varios C-H \cdots π de tipo cara-borde (Figura 37). Por ejemplo, la que existe entre un C-H de un fenilo y un anillo aromático del carbazol, con una distancia de 2.631 Å. También aquella entre un C-H un anillo aromático de un carbazol y un fenilo adyacente con una distancia de 2.775 Å. Finalmente, se observó una entre un C-H de un fenilo y un carbazol adyacente con una distancia de 2.928 Å.

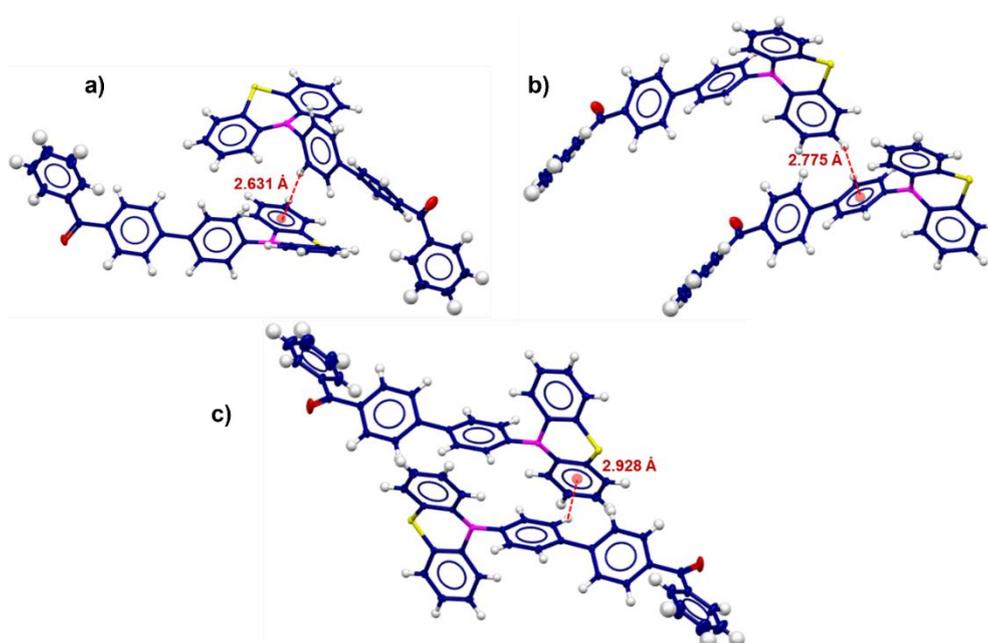


Figura 37. Representación de las principales interacciones intermoleculares C-H \cdots π en la molécula 5.

Dentro de la estructura cristalina también se presentan interacciones intermoleculares π - π de tipo cara a cara entre los fragmentos de fenotiazina cuya distancia centroide-centroide es de 3.568 Å, como se observa en la Figura 38.

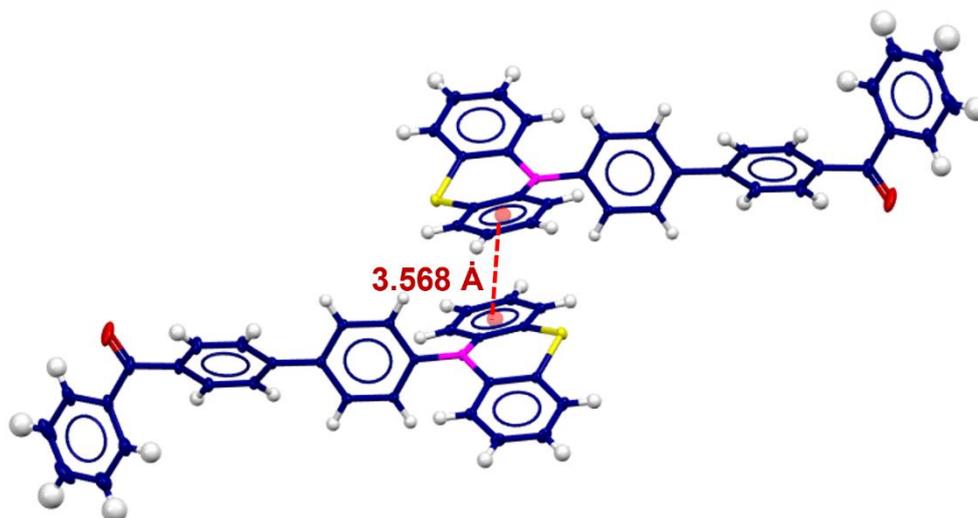


Figura 38. Representación de apilamiento π - π de tipo cara a cara que presenta la estructura cristalina de la molécula 5.

Como se observa en la Figura 39, el análisis de la estructura cristalina de la molécula 5, muestra interacciones de enlaces de hidrógeno no convencionales C-H \cdots O entre un C-H de un anillo aromático de fenotiazina y un oxígeno de carbonilo de una molécula vecina con una distancia de 2.404 Å con un ángulo de 159.86°.

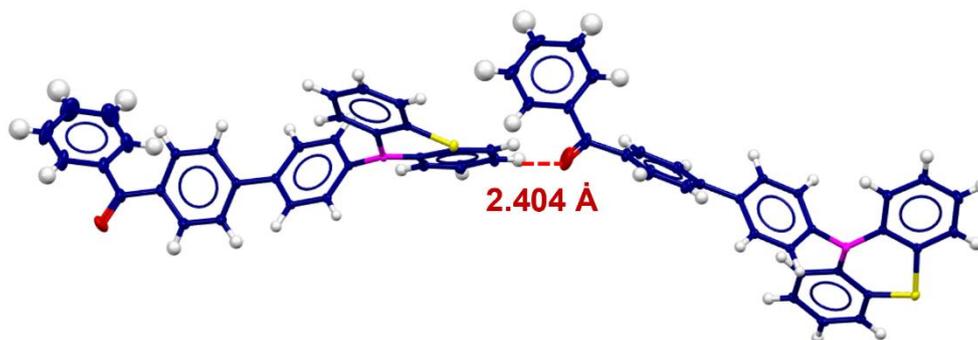


Figura 39. Representación de la interacción molecular enlace de hidrogeno que presenta la molécula 5.

Como se observa en la Figura 40, el estudio del monocristal muestra el empaquetamiento cristalino a lo largo del eje cristalográfico c .

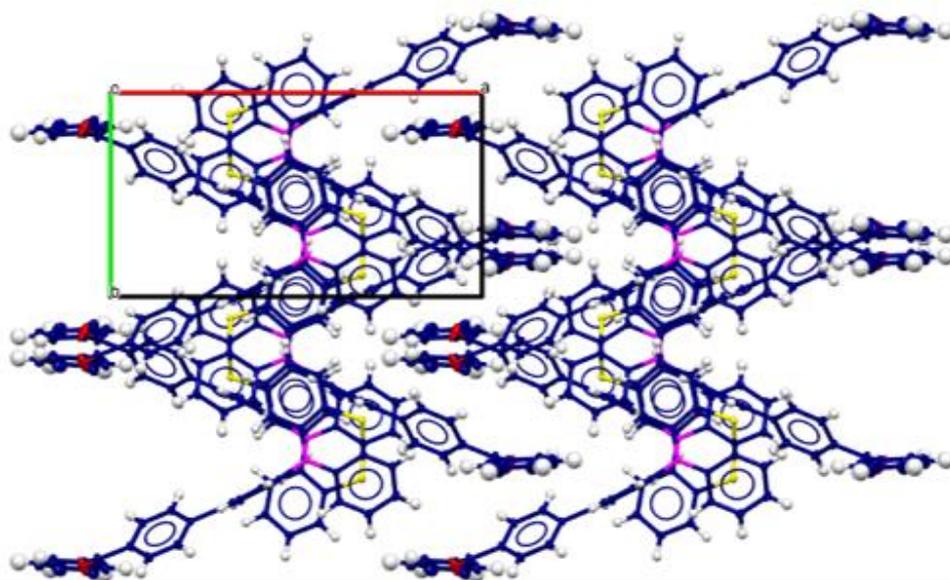


Figura 40. Empaquetamiento cristalino que presenta la molécula 5 visto desde el eje cristalográfico *c*.

Teniendo en cuenta las características conformacionales que presentan las moléculas 3 y 5 en estado sólido, se observó que su empaquetamiento cristalino favorece la emisión de ambas moléculas tanto en disolución como en estado sólido como se observa en la Figura 41. Para rectificar el hecho de que estas moléculas presentan emisión de estado dual, se determinaron sus rendimientos cuánticos en disolución y en estado, obteniendo los siguientes valores:

Molécula	$\Phi_{\text{disolución}} (\%)$	$\Phi_{\text{sólido}} (\%)$
3	0.44	0.33
5	4.07	4.12
6	0.56	2.81

Tabla 1. Rendimientos cuánticos en disolución y en estado sólido para las tres moléculas donador-aceptor.



Figura 41. Emisión en disolución y en estado sólido de las moléculas 3, 5 y 6 al ser irradiados con luz UV.

4.7. Análisis de la fosforescencia como vía de relajación radiativa.

Considerando las características conformacionales y estructurales que presentan las moléculas 3 y 5, como la presencia del grupo carbonilo en el fragmento aceptor, la transferencia de carga intermolecular, así como la estructura torsionada, se consideró posible evaluar si las moléculas presentaban fosforescencia a bajas temperaturas.

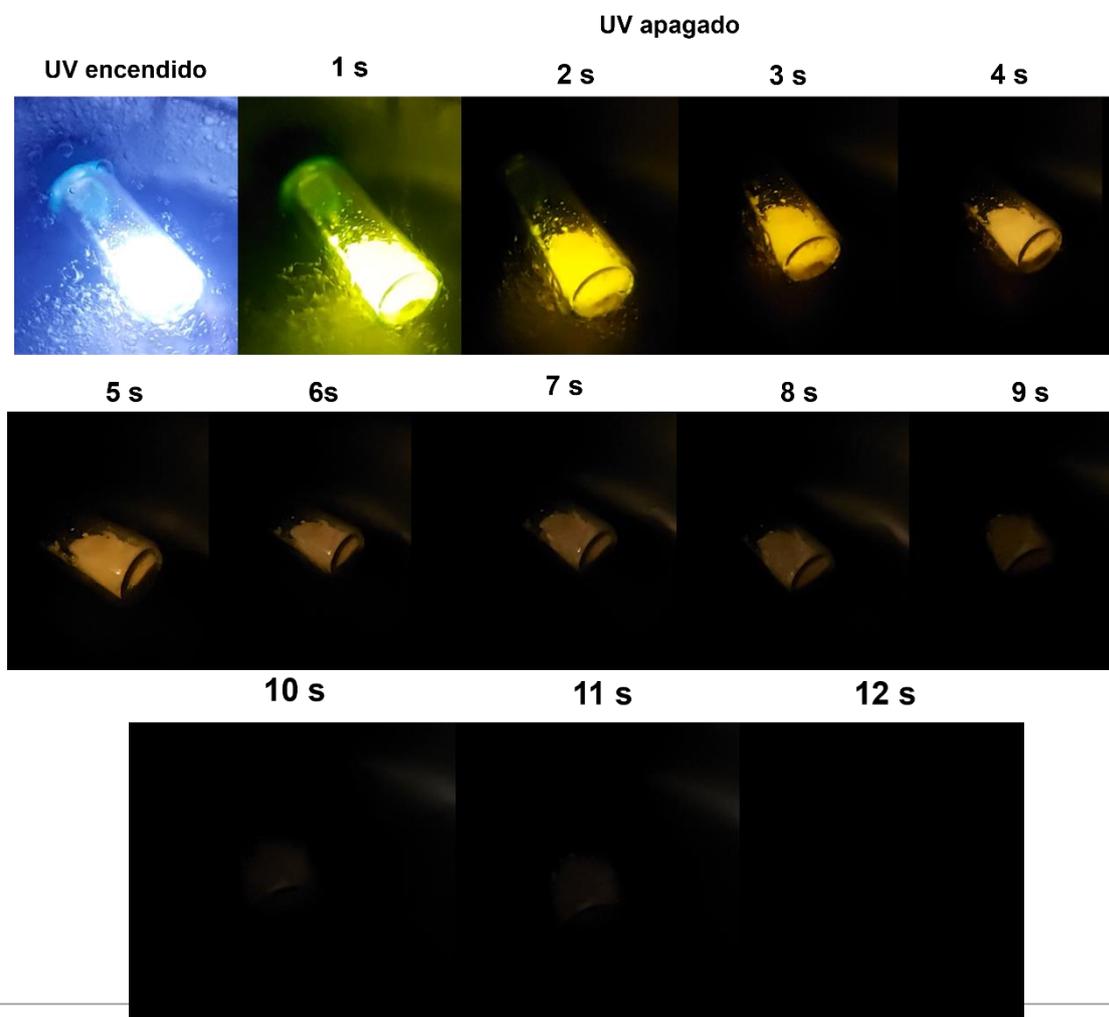


Figura 42. Imágenes del fenómeno de fosforescencia a baja temperatura (77K) que presenta la molécula 3.

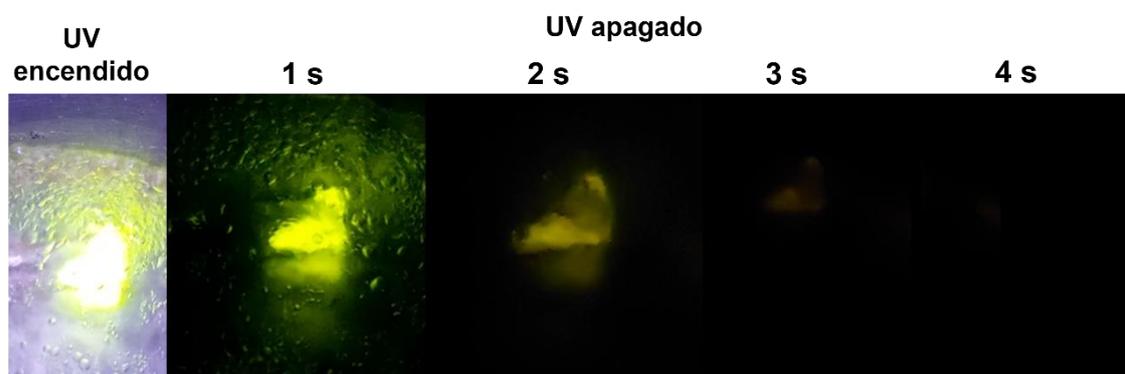


Figura 43. Imágenes del fenómeno de fosforescencia a baja temperatura (77K) que presenta la molécula 5.

El estudio consistió en colocar los compuestos dentro de un vial y sumergirlos en nitrógeno líquido (77K). Como se muestra en la Figura 42 la molécula **3** presenta una fosforescencia más larga en comparación con la molécula **5** (Figura 43). Esto se atribuyó a que la molécula **5** presenta interacciones de tipo π - π que pueden reducir el tiempo de la fosforescencia. Además, se ha reportado que los derivados de carbazol al estar unidos a un carbonilo favorecen el cruce entre sistemas que mejora la fosforescencia.³⁵

5. Conclusiones

Los resultados obtenidos en este proyecto permitieron validar la hipótesis previamente establecida debido a las diferencias en sus propiedades fotofísicas que presentaron las tres moléculas al variar los fragmentos dentro de la estructura donador-aceptor.

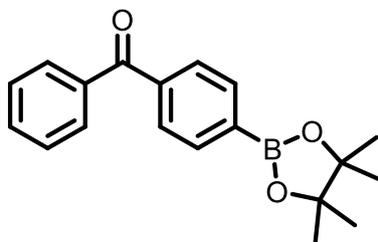
Los objetivos fueron cumplidos y son detallados a continuación.

- ✚ La síntesis y caracterización de tres moléculas donador- π -aceptor variando la fuerza de los fragmentos donador y aceptor fue posible a través de reacciones orgánicas y caracterizadas mediante RMN de ^1H y ^{13}C y espectroscopia de masas.
- ✚ Las diferencias entre la fuerza del fragmento donador y aceptor se pudieron observar en sus espectros de emisión en disolución y en estado sólido.
- ✚ El estudio de la estructura molecular de los compuestos **3** y **5** derivado de la difracción de rayos X de monocristal permitió establecer que presentaban interacciones intermoleculares débiles que dieron paso a la eficiencia en su emisión de estado sólido.
- ✚ En general como propiedades fotofísicas se encontraron emisión inducida por agregación, desplazamientos batocrómico al variar los fragmentos dentro de la estructura, emisión de estado dual y fosforescencia.

6. Sección experimental

Los reactivos y disolventes empleados fueron adquiridos a la compañía Sigma-Aldrich, solo se realizó una purificación previa a la fenotiazina para emplearla en las siguientes reacciones. Para secar el tetrahidrofurano (THF) se utilizó sodio metálico como agente desecante y benzofenona como indicador. Los productos fueron purificados mediante cromatografía en columna empleando gel de sílice con tamaño de poro de 60 Å (malla 70-230 y 230-400), como fase estacionaria y como fase móvil hexano o mezclas hexano/acetato de etilo, hexano/acetato de etilo/diclorometano, hexano/acetona como se indica en cada caso. El avance de reacción fue monitoreado mediante cromatografía en capa fina (TLC, por sus siglas en inglés) para lo cual se utilizaron placas de aluminio (2 x 3.5 cm) recubiertas con gel de sílice (60 GF₂₅₄ Merck). Los espectros de masas tanto de baja como alta resolución fueron determinados por la técnica de Análisis Directo en Tiempo Real (DART, por sus siglas en inglés) en un espectrómetro JEOL JMS-AccuTOF. Los espectros de RMN de ¹H y ¹³C se adquirieron en espectrómetros Jeol Eclipse, Bruker Fourier y BrukerAvance de 400 y 100 MHz, respectivamente. Los desplazamientos químicos se reportan en partes por millón (ppm) y como disolvente se empleó CDCl₃. Los espectros de absorción se adquirieron a 23 °C en una celda de cuarzo de 1 cm de paso óptico. En el caso de los espectros de fluorescencia, los espectros de absorción se obtuvieron empleando un espectrofotómetro UV-vis Shimadzu, U160. Los espectros de emisión fueron adquiridos mediante un Fluorímetro Agilent Cary Eclipse con una fuente de Xenón. Todos los espectros de emisión se determinaron a condiciones de temperatura ambiente.

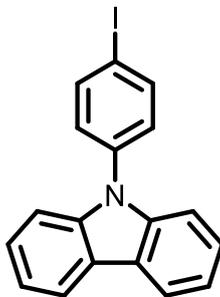
6.1. Síntesis de los compuestos



fenil(4-(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaborolan-2-il)fenil)metanona (1)

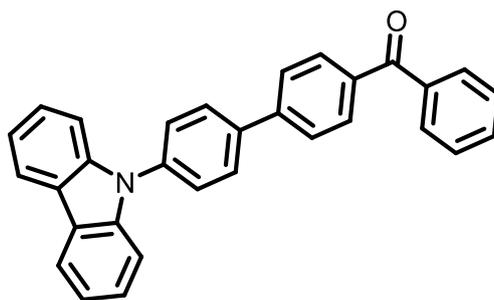
En un matraz bola de 250 mL de dos bocas se colocó 4-bromobenzofenona (0.5 g, 1.91 mmol), bis(pinacolato)diboron (0.58 g, 2.28 mmol), [1,1'-

bis(difenilfosfino)ferroceno]dicloropaladio(II) (0.04 g, 0.05 mmol) y acetato de potasio (0.56 g, 5.7 mmol) en 6 mL de 1,4-dioxano. La disolución se mantuvo en agitación a reflujo durante 5 horas. Una vez finalizado el tiempo de reacción se agregó una disolución saturada de cloruro de amonio y se realizaron tres extracciones con diclorometano. El producto se aisló mediante cromatografía en columna con una mezcla hexano/acetato de etilo (99:1). Se obtuvo el producto como un sólido blanco (0.47 g, 80%, p.f. 112-115 °C). $^1\text{H RMN}$ (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.91 (d, 2H), 7.78 (t, 4H), 7.58 (t, 1H), 7.48 (t, 2H), 1.48 (s, 12H). $^{13}\text{C RMN}$ (100 MHz, CDCl_3) δ : 76.84, 77.48, 83.64, 84.35, 128.43, 129.15, 130.26, 132.67, 134.70, 137.75, 139.91, 152.56, 197.08 **EMAR** (DART) m/z $[\text{C}_{19}\text{H}_{21}\text{BO}_3]^+$ calculado: 309.16620, encontrado: 309.16473.



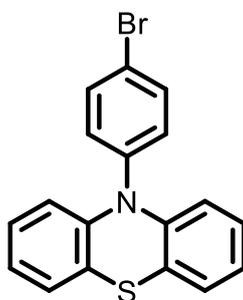
9-(4-yodofenil)-9H-carbazol (**2**)

En un matraz bola de dos bocas se colocó carbazol (0.5 g, 2.99 mmol), 1-4, diyodobenceno (1.97 g, 5.97 mmol), yoduro de cobre (0.03 g, 0.11 mmol), 18-corona-6 (0.01 g, 0.04 mmol), carbonato de potasio (0.82 g, 5.98 mmol) en 6 mL de N,N'-dimetilpropileno urea. La reacción se mantuvo en agitación a reflujo durante 15 horas. Una vez finalizado el tiempo de reacción se agregó una disolución saturada de cloruro de amonio y se realizaron tres extracciones con diclorometano. El producto se aisló mediante cromatografía en columna utilizando hexano como eluyente. Se obtuvo el producto como un sólido blanco (0.54 g, 48%, p.f. 136-139 °C). **EMAR** (DART) m/z $[\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{IN}]^+$ calculado: 370.00927, encontrado: 370.00967.



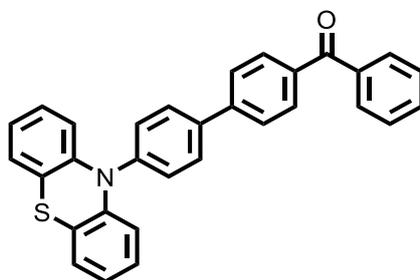
(4'-(9H-carbazol-9-yl)-[1,1'-bifenil]-4-yl)(fenil)metanona (**3**)

En un matraz bola de 250 mL de dos bocas se colocó fenil(4-(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)fenil)metanona (0.2 g, 0.54 mmol), 9-(4-yodofenil)-9H-carbazol (0.18 g, 0.58 mmol) y tetrakis(trifenilfosfina)paladio(0) (0.06 g, 0.05 mmol). Se preparó una disolución de carbonato de potasio (6.91 g, 2M) y se añadió a la mezcla de reacción junto con 6 mL de THF. La reacción se mantuvo en agitación a reflujo durante 24 horas. Una vez finalizado el tiempo de reacción se agregó una disolución saturada de cloruro de amonio y se realizaron tres extracciones con diclorometano. El producto se aisló mediante cromatografía en columna con una mezcla hexano/diclorometano/acetato de etilo (96:3:1). Se obtuvo el producto como un sólido amarillo-verdoso (0.20 g, 87%, p.f. 127-130 °C). ¹H RMN (400 MHz, CDCl₃) δ: 8.16 (d, 2H), 7.96 (d, 2H), 7.87 (dd, 4H), 7.81 (d, 2H), 7.70 (d, 2H), 7.63 (t, 1H), 7.52 (c, 4H), 7.44 (t, 2H), 7.33 (t, 2H). ¹³C RMN (400 MHz, CDCl₃) δ: 109.93, 120.28, 120.53, 123.66, 126.18, 127.10, 127.58, 128.51, 128.86, 130.17, 131.04, 132.62, 136.70, 137.82, 137.91, 139.05, 140.85, 144.33, 196.42 **EMAR** (DART) m/z [C₃₁H₂₁NO]⁺ calculado: 424.17014, encontrado: 424.16951.



10-(4-bromofenil)-10H-fenotiazina (**4**)

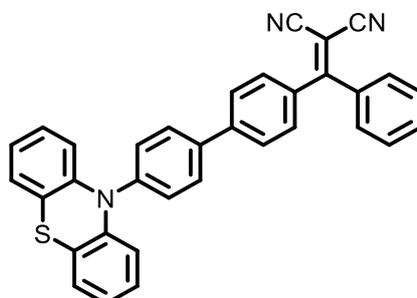
En un matraz bola de 250 mL de dos bocas se colocó fenotiazina (0.5 g, 2.51 mmol), 1-bromo-4-yodobenceno (1.42 g, 5.02 mmol), 1,10-Fenantrolina (0.05 g, 0.28 mmol), yoduro de cobre (0.05 g, 0.26 mmol), y terc-butóxido de sodio (0.48 g, 4.99 mmol) en 6 mL de 1,4-dioxano. La reacción se mantuvo en agitación a reflujo durante 24 horas. Una vez finalizado el tiempo de reacción se agregó una disolución saturada de cloruro de amonio y se realizaron tres extracciones con diclorometano. El producto se aisló mediante cromatografía en columna con una mezcla hexano/acetato de metilo (98:2). Se obtuvo el producto como un sólido blanco (0.28 g, 32%, p.f. 156-159 °C) **EMAR** (DART) m//z [C₁₈H₁₂BrNS]⁺ calculado: 353.99521, encontrado: 353.99477.



(4'-(10H-fenotiazin-10-il)-[1,1'-bifenil]-4-il)(fenil)metanona (**5**)

En un matraz bola de 250 mL de dos bocas se colocó los siguientes reactivos: (**3**) (0.20 g, 0.56 mmol), (**1**) (0,26 g, 0.84 mmol) y tetrakis(trifenilfosfina)paladio(0) (0.03g, 0.03 mmol). Posteriormente se adiciona una disolución de carbonato de potasio 2M (6.91g en 25 mL de agua) junto con 3 mL de etanol y 6 mL de tolueno. La reacción se mantuvo en agitación a reflujo durante 24 horas. Una vez finalizado el tiempo de reacción se agregó una disolución saturada de cloruro de amonio y se realizaron tres extracciones con diclorometano. El producto se aisló mediante cromatografía en columna con una mezcla de hexano/acetona (99:1). Posteriormente se realiza una recristalización con diclorometano y acetonitrilo para obtener el producto puro. Se obtuvo el producto como un sólido amarillo (0.18g, 71%, p.f. 149-153 °C). ¹H RMN (300 MHz, CDCl₃) δ: 6.38 (dd, 2H), 6.87 (td, 4H), 7.07 (dd, 2H), 7.49 (td, 4H), 7.61 (t, 1H), 7.77 (d, 2H), 7.85 (dd, 4H), 7.93 dd, 2H). ¹³C RMN (75 MHz, CDCl₃) δ: 196.27, 144.13, 143.98, 141.51, 139.22, 137.71, 136.60, 132.50, 130.88, 130.21, 130.04, 129.49, 128.39, 127.01, 126.97, 126.95, 122.93,

121.53, 117.01. EMAR (DART) m/z $[C_{31}H_{21}NOS]^+$ calculado: 456.14221, encontrado: 456.14081.



2-((4'-(10H-fenotiazin-10-il)-[1,1'-bifenil]-4-il)(fenil)metileno)malonitrilo (6)

En un matraz bola de 250 mL de dos bocas se colocó los siguientes reactivos: (4) (0.2 g, 0.44 mmol) y malonitrilo (0.32 g, 4.85 mmol) en 10 mL de piridina. La reacción se mantuvo en agitación a reflujo durante 22 horas. Una vez finalizado el tiempo de reacción se elimina la piridina de la reacción con rotavapor, una vez que se ha retirado toda la piridina se agrega una disolución saturada de cloruro de amonio y se realizaron tres extracciones con diclorometano. El producto se aisló mediante cromatografía en columna con una mezcla de hexano/acetato de etilo (97:3). Se obtuvo el producto como un sólido naranja-rojizo (0.086 g, 39%, p.f. 246-249 °C). EMAR (DART) m/z $[C_{34}H_{21}N_3S]^+$ calculado: 504.15344, encontrado: 504.15225. 1H RMN (300 MHz, $CDCl_3$) δ : 6.4 (dd, 2H), 6.9 (q, 4H), 7.1 (dd, 2H), 7.5 (multiplete, 9H), 7.8 (c, 4H). ^{13}C RMN (75 MHz, $CDCl_3$) δ : 174.47, 150.73, 144.67, 143.89, 142.15, 138.30, 136.16, 135.12, 132.87, 131.42, 130.63, 129.72, 129.48, 129.05, 127.45, 127.22, 127.05, 123.21, 122.25, 117.55, 114.20, 114.09.

ANEXOS

Espetros de ^1H y ^{13}C en disolución

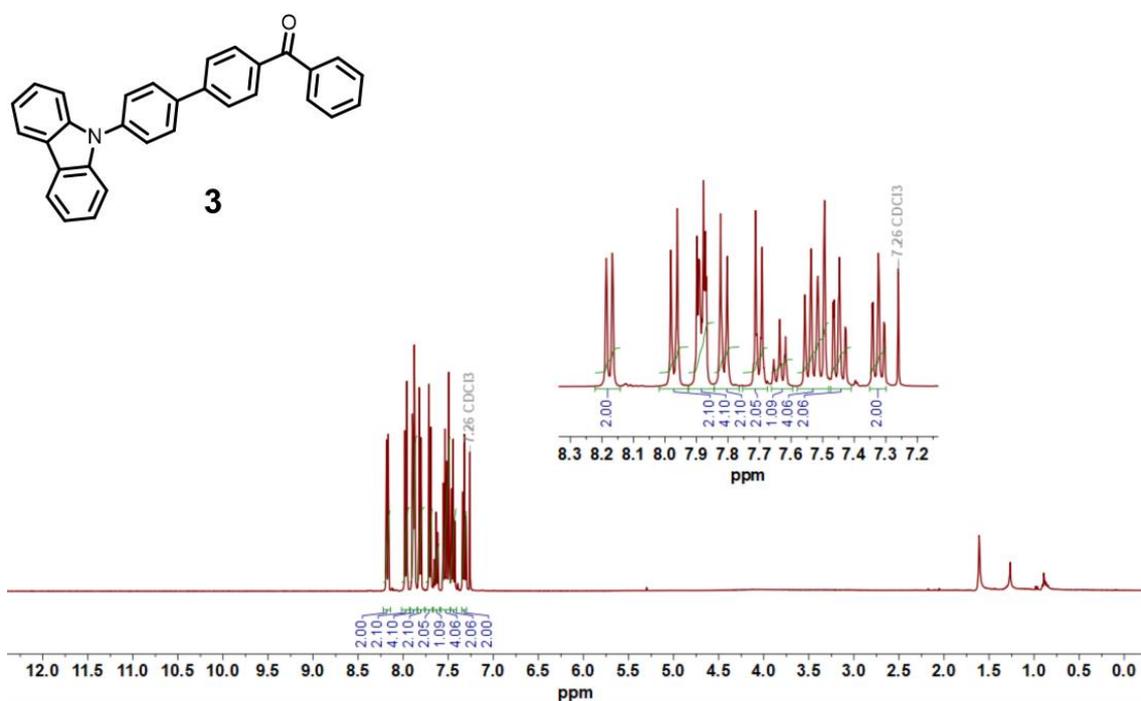


Figura 44. Espectro de RMN de ^1H del compuesto **3** (400 MHz, CDCl_3).

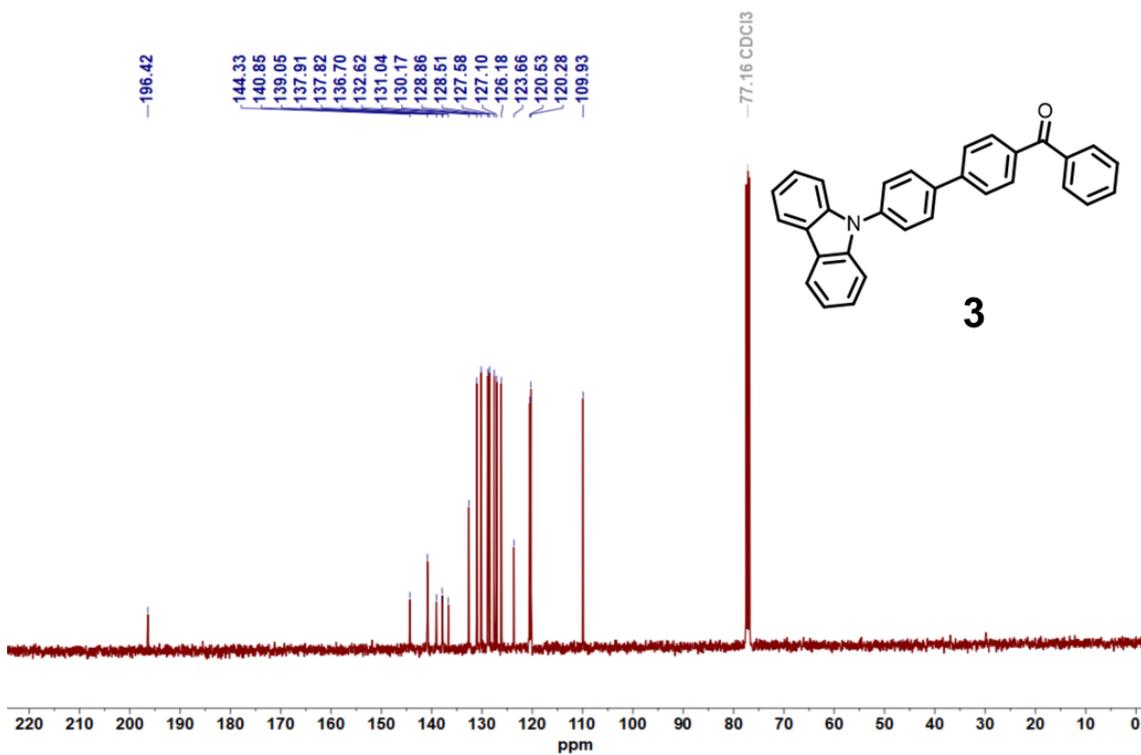


Figura 45. Espectro de RMN de ^{13}C del compuesto **3** (400MHz, CDCl_3).

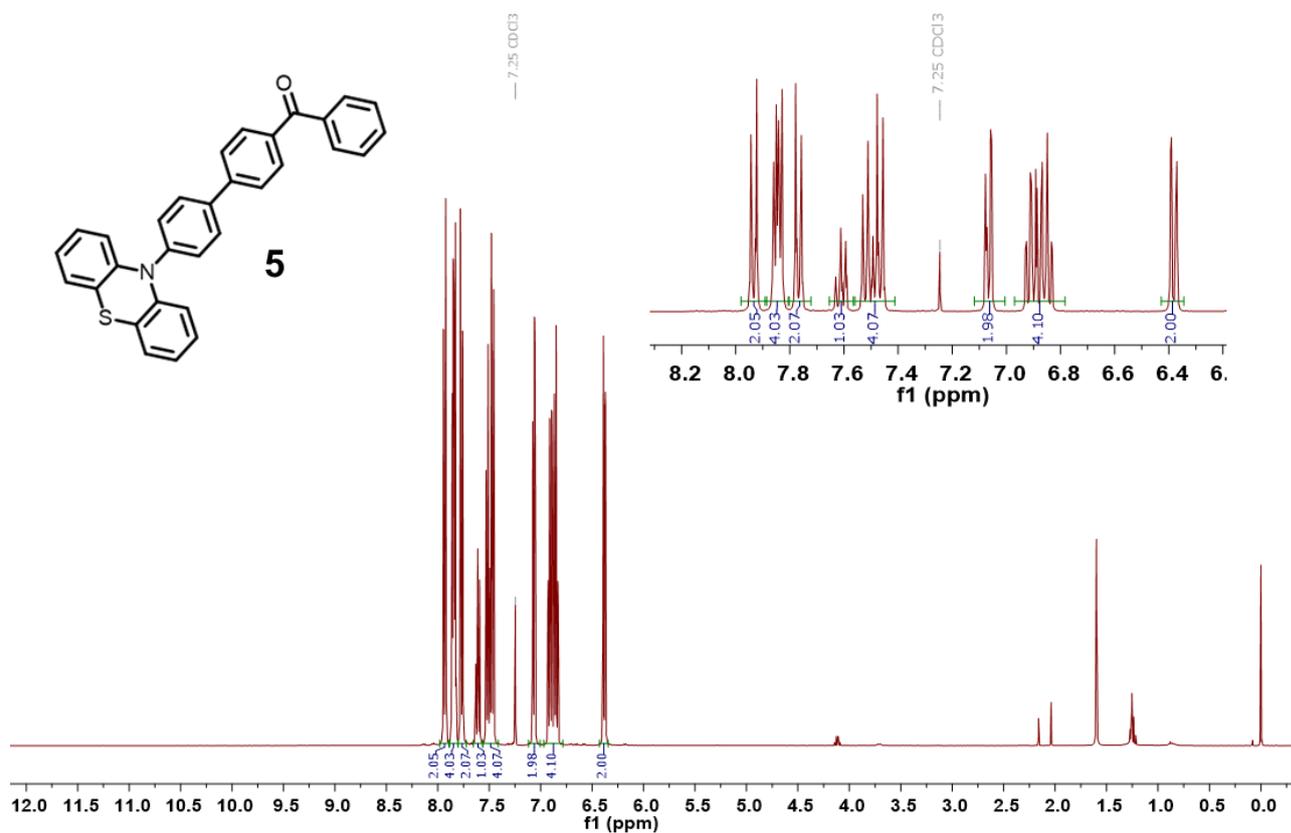


Figura 46. Espectro de RMN de ^1H del compuesto **5** (400 MHz, CDCl_3).

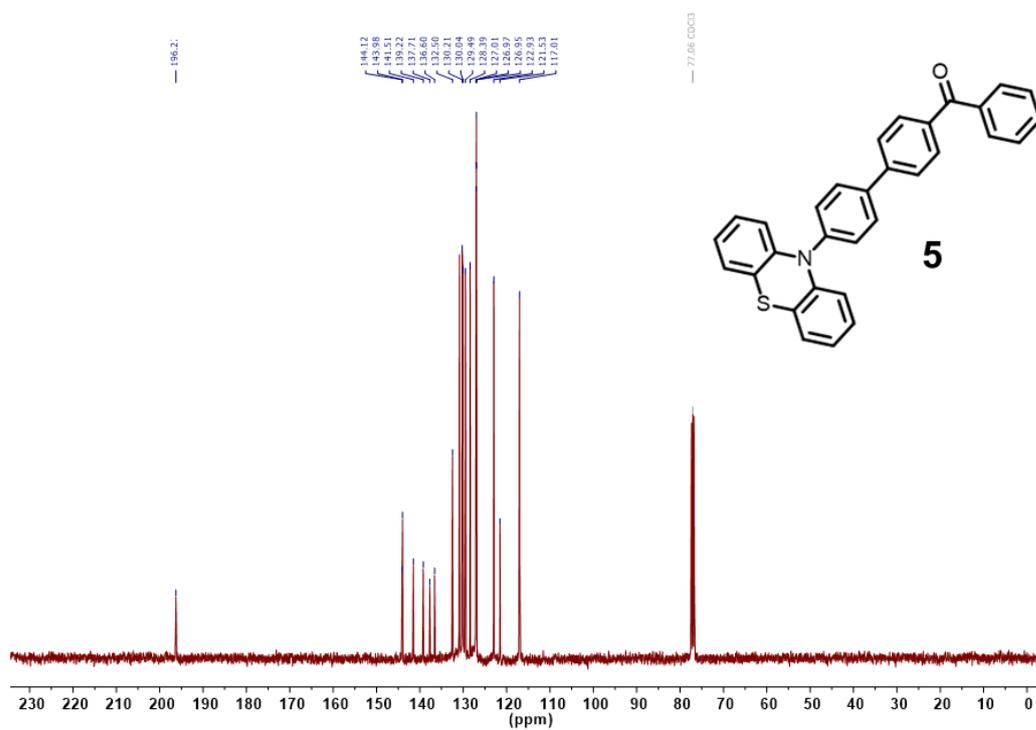


Figura 47. Espectro de RMN de ^{13}C del compuesto **5** (400 MHz, CDCl_3).

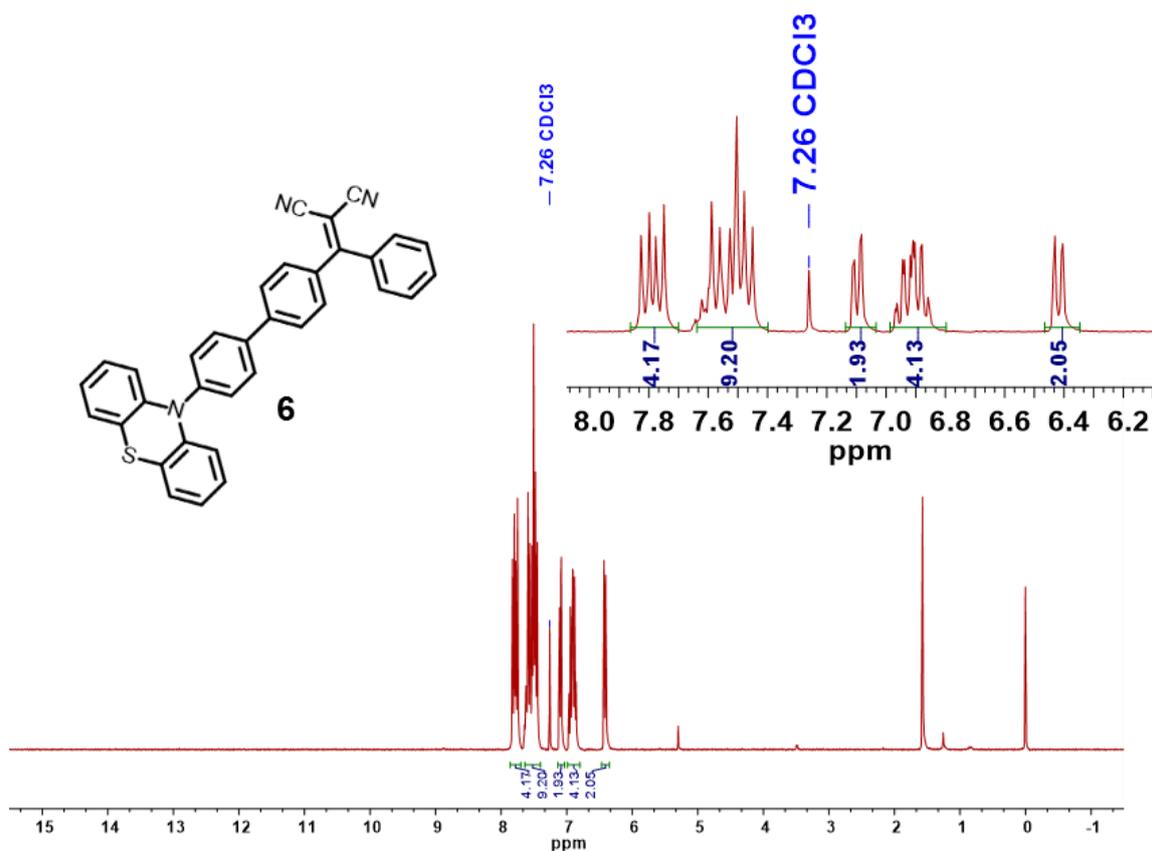


Figura 48. Espectro de RMN de ^1H del compuesto **6** (300MHz, CDCl_3).

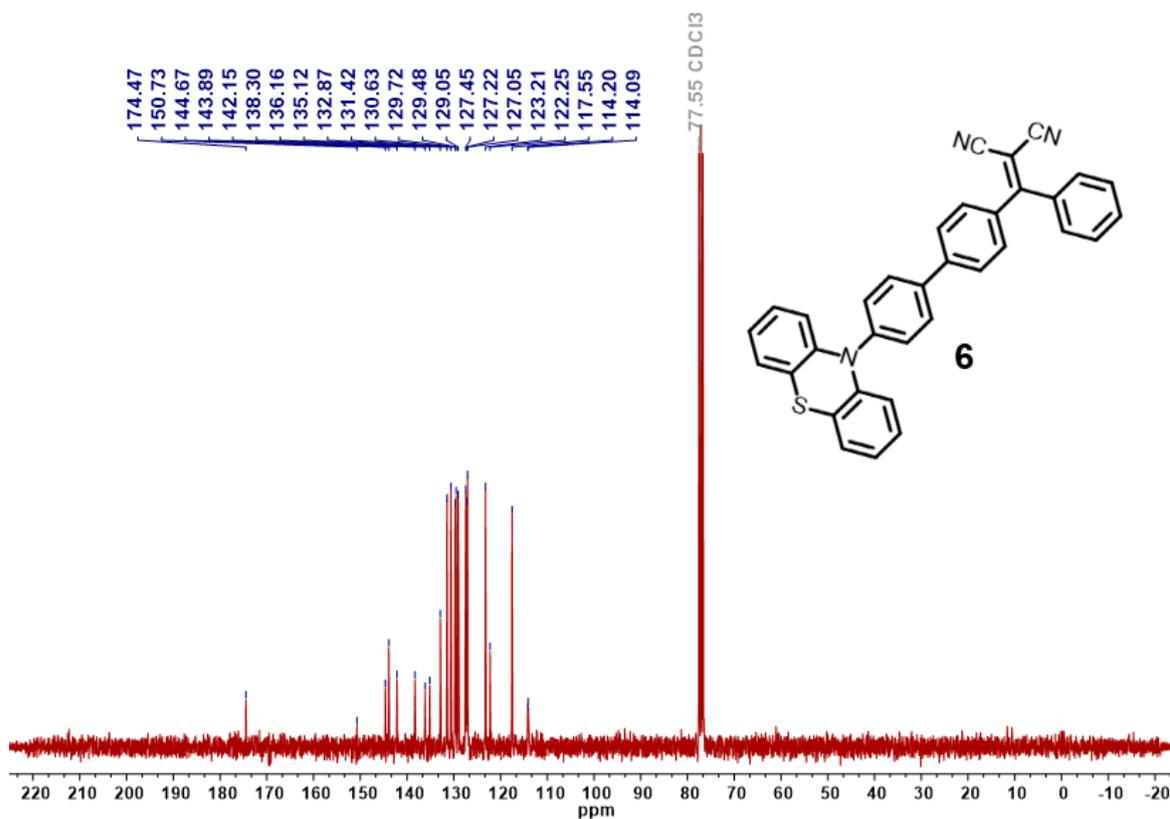


Figura 49. Espectro de RMN de ^{13}C del compuesto **6** (300MHz, CDCl_3).