

Cromóforos dador-aceptor basados en azaheterociclos como emisores de luz blanca

Rodrigo Plaza Pedroche, Sylvain Achelle y Julián Rodríguez López

Resumen: Existe un gran interés en los cromóforos conjugados de tipo dador-aceptor que incorporan heterociclos nitrogenados como unidades electroattractoras debido a que sus propiedades fotofísicas son muy sensibles a diversos estímulos externos. La protonación reversible provoca cambios drásticos en el color y, a menudo, una pérdida total de la emisión. Sin embargo, en algunos casos, la presencia de ácido provoca la aparición de bandas de emisión de colores complementarios. El control de la protonación permite obtener fotoluminiscencia blanca y multicolor tanto en disolución como en estado sólido. Con el diseño adecuado, estos compuestos podrían ser utilizados para desarrollar sensores colorimétricos de pH y fabricar OLEDs basados en un único material.

Palabras clave: emisión de luz blanca, cromóforos dador-aceptor, heterociclos nitrogenados, protonación, fotoluminiscencia.

Abstract: There is an increasing interest in conjugated push-pull chromophores that incorporate nitrogen heterocycles as electron-withdrawing units because their photophysical properties are highly sensitive to external stimuli. In this respect, reversible protonation causes dramatic color changes, whereas the emission is often quenched. Nevertheless, in some cases the presence of acid prompts the appearance of emission bands of complementary colors. Thus, white and multicolor photoluminescence both in solution and in the solid state can be obtained by the controlled protonation of the azaheterocyclic ring. With a suitable design, these compounds have potential applications in the development of colorimetric pH sensors and the fabrication of OLEDs based on one single material.

Keywords: white-light emission, push-pull chromophores, nitrogen heterocycles, protonation, photoluminescence.

INTRODUCCIÓN

El diseño de cromóforos azaheterocíclicos π -conjugados de tipo dador-aceptor (*push-pull*) ha sido objeto de una intensa investigación durante la última década debido a que sus propiedades fotofísicas pueden ser fácilmente moduladas por estímulos externos.^[1] En este contexto, los heterociclos nitrogenados π -deficientes de seis miembros como piridina, (iso)quinolina y las (benzo)diazinas

actúan como grupos atractores de electrones con carácter moderado a fuerte. Las moléculas que incorporan este tipo de heterociclos como unidad atractora exhiben un solvatochromismo positivo intenso en su emisión (emiten más al rojo cuanto más polar es el disolvente), lo que indica que sufren una transferencia de carga intramolecular al ser excitadas.^[2] Además de la polaridad, la presencia de ácidos, cationes metálicos o diversas biomoléculas también promueve cambios sustanciales en las propiedades fotofísicas debido a la posibilidad de interacción con los átomos de nitrógeno del anillo heterocíclico (protonación, complejación y formación de enlaces de hidrógeno), lo que aumenta su carácter electroattractor e incrementa la transferencia de carga intramolecular.^[3] Este fenómeno ha sido utilizado asiduamente para desarrollar una gran variedad de nuevos sensores^[4] e interruptores ópticos.^[5] La protonación frecuentemente induce un desplazamiento batocrómico de los máximos de absorción y emisión. Normalmente también provoca una pérdida parcial o total de la fluorescencia, especialmente con derivados amino-sustituidos, pero en algunos casos la presencia de grupos moderadamente dadores de electrones conduce solamente a una pequeña disminución o incluso a un aumento de la intensidad fluorescente.



R. Plaza Pedroche¹



S. Achelle²



J. Rodríguez López¹

¹ Universidad de Castilla-La Mancha. Facultad de Ciencias y Tecnologías Químicas. Avda. Camilo José Cela, 10. 13071- Ciudad Real
C-e: julian.rodriquez@uclm.es

² Univ. Rennes, CNRS, Institut des Sciences Chimiques de Rennes-UMR 6226. 35000-Rennes (Francia)
C-e: sylvain.achelle@univ-rennes1.fr

Recibido: 03/01/2021. Aceptado: 25/02/2021.

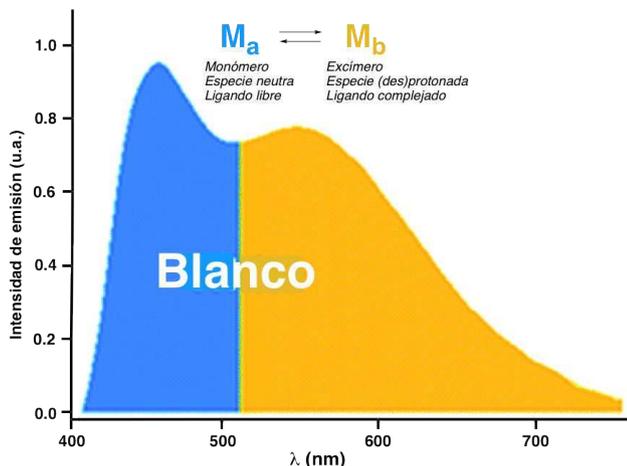


Figura 1. Ilustración de una molécula M con dos formas en equilibrio (M_a y M_b) que emiten colores complementarios

Existe actualmente un gran interés en el desarrollo de nuevos dispositivos emisores de luz blanca de alta eficiencia y bajo consumo eléctrico.^[6] Hoy día, los diodos emisores de luz blanca (WLEDs, *White Light Emitting Diodes*) son la mejor alternativa a las bombillas incandescentes tradicionales o incluso a los tubos fluorescentes. La luz blanca pura tiene unas coordenadas de cromaticidad CIE (*Commission Internationale de l'Eclairage*) de (0.33, 0.33). Puede obtenerse combinando materiales emisores de luz azul, verde y roja (los tres colores primarios) en la proporción adecuada o por mezcla de otros dos colores complementarios cualquiera. Sin embargo, el uso de varios fluoróforos independientes en la fabricación de WLEDs requiere procesos de producción complejos que generan costes elevados. Recientemente se ha propuesto una nueva estrategia basada en el equilibrio entre dos formas diferentes del mismo material. Ambas formas deben emitir, al menos, dos colores complementarios y pueden ser parejas monómero/excímero,^[7] especie neutra/(des)protonada^[3a,8] o ligando libre/complejado^[8b,9] (Figura 1).

En los últimos años, hemos venido estudiando intensamente las propiedades fotofísicas de cromóforos dador-aceptor basados en heterociclos nitrogenados. La protonación de algunos de estos sistemas conduce a especies que emiten luz con un color complementario al que emiten las especies sin protonar. El control adecuado del equilibrio ácido-base puede proporcionar luz blanca tanto en disolución como en estado sólido, una estrategia que ya ha sido utilizada con éxito en la fabricación de diodos orgánicos emisores de luz blanca (*White Organic Light Emitting Diodes*, WOLEDs), demostrando que estos compuestos también presentan una buena capacidad para la inyección de cargas.^[3a,10] En este trabajo, damos una breve descripción de los esfuerzos que hemos realizado en esta dirección.^[11] Está dividido en diferentes secciones de acuerdo con el tipo de azaheterociclo utilizado (Figura 2).

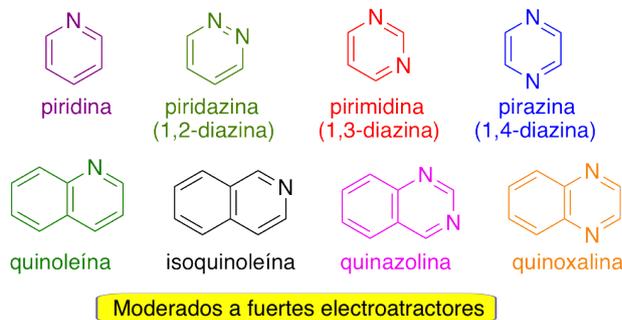


Figura 2. Heterociclos nitrogenados utilizados para la preparación de sistemas dador-aceptor

CROMÓFOROS CON PIRIMIDINA

El anillo de pirimidina tiene un mayor carácter electrotractor que la piridina o cualquier otro anillo de diazina debido a la posición de sus dos átomos de nitrógeno. Actúa generalmente como un compuesto monobásico, pues la protonación del primer átomo de nitrógeno ($pK_a \approx 1.1$) disminuye de una forma muy significativa la basicidad del segundo ($pK_a \approx -6.3$).^[12]

Los primeros estudios sistemáticos sobre los efectos que produce la adición de ácido en sistemas *push-pull* de pirimidina se llevaron a cabo utilizando una serie de 4,6-bis(arilvinil)pirimidinas.^[13] La adición de ácido trifluoroacético (TFA) a una disolución de estos compuestos en CH_2Cl_2 provoca un cambio de color drástico que es totalmente reversible por neutralización con una base como Et_3N o KBu^tO . En los espectros UV/vis se observa la progresiva atenuación de la banda de absorción del compuesto neutro al incrementar la concentración de ácido, apareciendo una nueva banda desplazada al rojo correspondiente a la especie protonada. Como se muestra en la Figura 3 con algunos ejemplos, este comportamiento resultó ser similar en todos los derivados de pirimidina, independientemente del número, posición y naturaleza de los sustituyentes presentes, así como del tipo de puente π -conjugado (aril, arilvinil, ariletinil) existente entre la unidad dadora y atractora de electrones.^[14]

Muchos de estos sistemas *push-pull* muestran una apreciable fotoluminiscencia. Sin embargo, al contrario que la absorción, la emisión fluorescente sí que se ve afectada de forma significativa con la naturaleza de los sustituyentes.

En presencia de ácido, los compuestos con grupos fuertemente electrodonadores (dialquil-, difenil- o dipicolilamino) normalmente conducen a una pérdida total (*quenching*) de la fluorescencia, posiblemente a través de un mecanismo de desactivación estático.^[15] Sin embargo, con grupos moderadamente dadores de electrones (alquilo, alquilo-xilo, metiltilio, etc.) o grupos electroattractores (CF_3) se observa ocasionalmente solo una pérdida moderada o incluso un aumento de la intensidad fluorescente, con un desplazamiento al rojo de la banda de

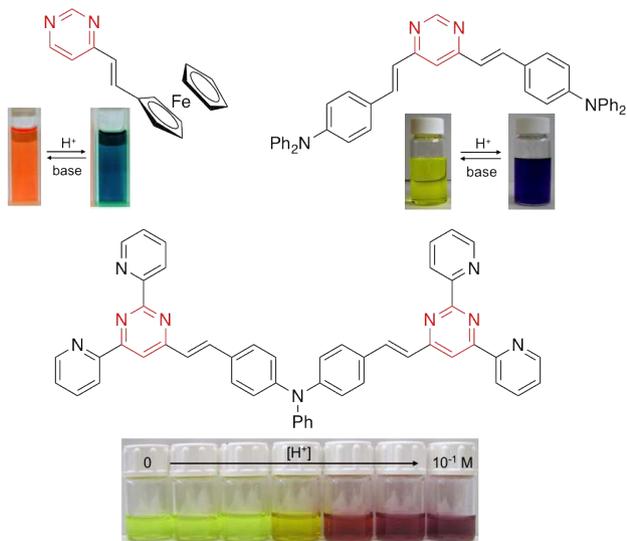


Figura 3. Cambio de color producido tras la adición de ácido trifluoroacético a diferentes disoluciones de sistemas *push-pull* pirimidínicos en CH_2Cl_2

emisión. Los rendimientos cuánticos de fluorescencia son, por lo general, bajos pero la extensión de la estructura π -conjugada conduce a un aumento significativo de la intensidad fluorescente sin modificar las propiedades de solubilidad. En la Figura 4 se muestra el cambio de color que sufre la emisión de la tris(arilvinil)pirimidina **1** en disolución de CH_2Cl_2 por adición de ácido camforsulfónico (CSA).^[16] Los espectros de fluorescencia se caracterizan por la desaparición de la banda del compuesto neutro a 441 nm y la aparición progresiva de una banda desplazada al rojo a 540 nm correspondiente a la especie monoprotonada. La forma neutra emite luz azul oscura, mientras que la forma protonada emite luz verde. La mezcla de ambas da lugar a luz azul cian.

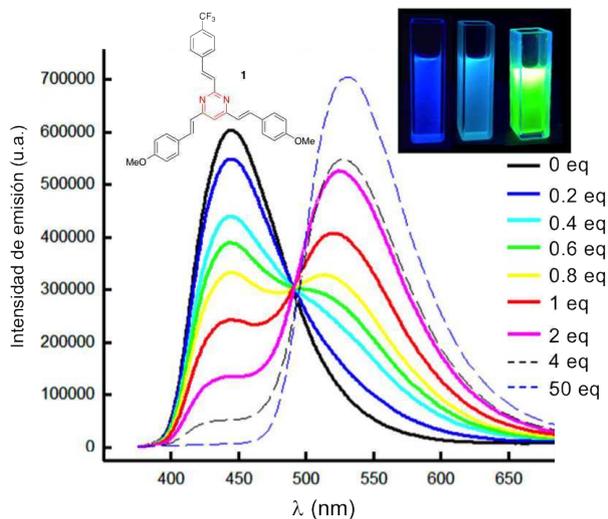


Figura 4. Cambios producidos en el espectro de fluorescencia de una disolución de **1** en CH_2Cl_2 tras la adición de CSA. La fotografía ilustra el cambio de color en la emisión tras la adición de 0.8 (centro) y 50 equivalentes (derecha) de CSA

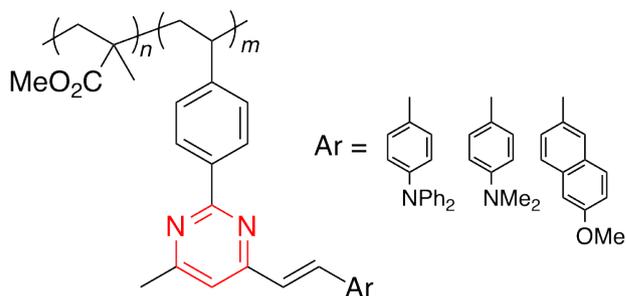


Figura 5. Estructuras químicas de copolímeros de polimetacrilato de metilo

Algunas 4-arilvinilpirimidinas han sido incorporadas en copolímeros de polimetacrilato de metilo (Figura 5).^[17] En disolución, estas macromoléculas exhiben propiedades fotofísicas similares a las de los cromóforos libres. Así, tras la adición de ácido, se observan desplazamientos al rojo en los espectros de absorción y emisión, con una pérdida parcial o total de esta última en los compuestos amino-sustituídos.

Algunos derivados como el de la Figura 6 también han sido incorporados en nanopartículas del polímero Pluronic® F68 obteniendo disoluciones coloidales acuosas estables.^[18] La posición de las bandas de absorción en estas emulsiones es similar a la obtenida para las disoluciones en cloroformo. La presencia de ácido provoca un cambio inmediato de color totalmente reversible de amarillo a púrpura, por lo que estos nanoensamblajes se comportan como sensores colorimétricos de pH en medio acuoso. Sin embargo, no son fluorescentes, probablemente debido a la formación de enlaces de hidrógeno entre los segmentos hidrofílicos del polímero y/o los protones acuosos con los átomos de nitrógeno del anillo heterocíclico.

Los compuestos que emiten luz de color azul con formas protonadas emisoras de luz naranja/roja pueden utilizarse para obtener luz blanca controlando adecuadamente la protonación del anillo de pirimidina. Con este objetivo, se estudiaron diversas pirimidinas metoxisustituídas,^[14b] entre ellas la representada en la Figura 7 debido a que exhibía un aceptable rendimiento cuántico de fluorescencia en disolución de CH_2Cl_2 ($\Phi_F = 0.37$).^[19] Tras añadir 50 equivalentes de TFA, se obtuvo un intenso color blanco bajo irradiación UV mientras que las disoluciones de compuesto no protonado y totalmente protonado emitían color azul y naranja, respectivamente. El

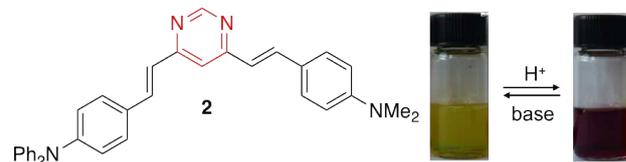


Figura 6. Cambio de color en nanopartículas de Pluronic® F68 que incorporan el cromóforo **2** por adición de HCl



Figura 7. Color de emisión de una disolución de **3** en CH_2Cl_2 (izquierda) tras la adición de 50 (centro) y 1.000 equivalentes (derecha) de TFA. La fotografía fue tomada en la oscuridad irradiando con una lámpara UV de mano ($\lambda_{\text{exc}} = 366 \text{ nm}$)

gran exceso de ácido necesario está en línea con la reducida basicidad de los átomos de nitrógeno heterocíclicos.

La fotoluminiscencia blanca también pudo observarse en estado sólido cuando el compuesto **3** se incorporó a una matriz polimérica. Los espectros de emisión y los cambios de color de láminas delgadas de poliestireno dopadas con un 1% en peso de **3** en presencia y ausencia de ácido pueden verse en la Figura 8. La incorporación en un polímero evita la pérdida de fluorescencia causada por la tendencia a la agregación de las moléculas en estado sólido. El poliestireno se utiliza habitualmente para este propósito, pues mejora la estabilidad térmica, aumenta la eficiencia y reduce la sensibilidad del rendimiento del dispositivo a las condiciones de procesamiento.^[20]

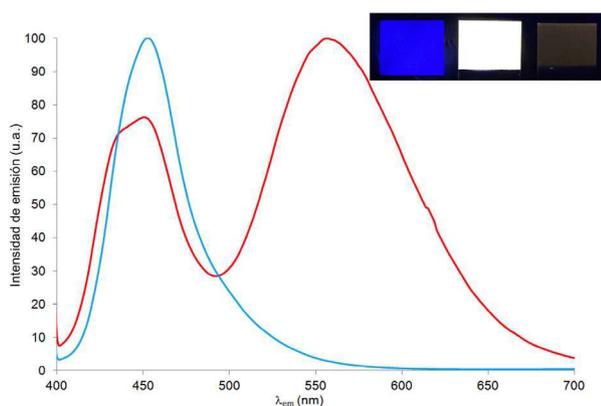


Figura 8. Espectros de emisión de láminas de poliestireno dopadas con la pirimidina **3** (1% en peso) en ausencia (azul) y presencia de 50 equivalentes de TFA (rojo). Fotografía: color de emisión de las láminas en ausencia (izquierda) y presencia de 50 (centro) y 1000 equivalentes (derecha) de TFA bajo luz UV ($\lambda_{\text{exc}} = 366 \text{ nm}$)

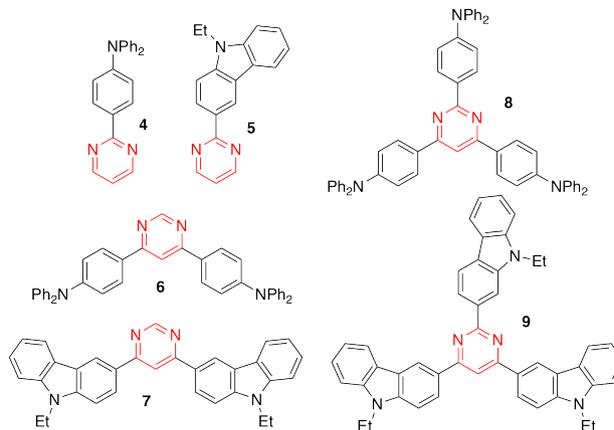


Figura 9. Estructuras de los compuestos **4-9**

Las pirimidinas **4-9** (Figura 9) también fueron diseñadas para obtener emisión de luz blanca.^[21] En este caso, la menor π -conjugación de la estructura fue compensada por el mayor carácter electrodonador de los grupos difenilamino y carbazolilo con respecto al grupo metoxilo.

Todos estos compuestos exhiben una intensa luminiscencia púrpura/azul en disolución de CH_2Cl_2 con altos rendimientos cuánticos de fluorescencia (hasta 0.86 para **6**). Los difenilamino derivados **4**, **6** y **8** y la 2-carbazolilpirimidina **5** sufren una pérdida casi total de la fluorescencia tras la adición de CSA, pero los compuestos **7** y **9** mantienen una fuerte luminiscencia amarilla bajo las mismas condiciones ($\Phi_{\text{F}} = 0.63$ para **7** y $\Phi_{\text{F}} = 0.45$ para **9**). Emisión de luz blanca pudo observarse tanto en disolución como en estado sólido por combinación de las formas neutra y protonada del compuesto **9** (Figura 10). El uso de CSA, un ácido no volátil, permite obtener un color de emisión más estable en el tiempo que cuando se utiliza TFA.

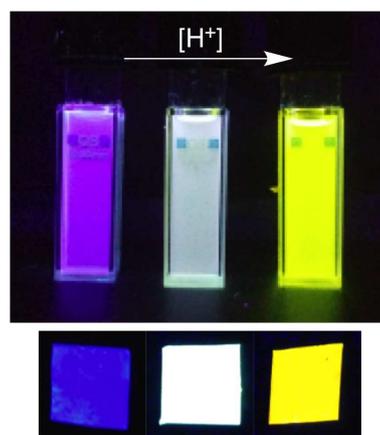


Figura 10. Arriba: color de emisión de una disolución de **9** en CH_2Cl_2 (izquierda) tras la adición de 45 equivalentes (centro) y en 10^{-2} M CSA (derecha). Abajo: piezas de papel de filtro tras su inmersión en una disolución de poliestireno en CH_2Cl_2 dopada con el compuesto **9** (1% en peso) en ausencia (izquierda) y presencia de 0.1 (centro) y 80 equivalentes (derecha) de CSA. Fotografías tomadas en la oscuridad bajo irradiación UV ($\lambda_{\text{exc}} = 366 \text{ nm}$)

CROMÓFOROS CON OTRAS DIAZINAS Y BENZODIAZINAS

El resto de diazinas como la piridazina ($pK_a \approx 2.3$) y pirazina ($pK_a \approx 0.65$) así como las benzodiazinas quinazolina ($pK_a \approx 3.5$) y quinoxalina ($pK_a \approx 0.56$) son también monobases que pueden ser protonadas.^[12]

Los compuestos **11-13** fueron comparados con el derivado análogo de pirimidina **10** (Figura 11).^[14b] Todos ellos mostraron un desplazamiento al rojo de su banda de absorción con bruscos cambios de color tras la protonación con TFA. Sin embargo, el comportamiento de la emisión fue diferente dependiendo de la naturaleza del heterociclo. Mientras que la adición progresiva de ácido provoca un cambio en el color de emisión de azul a verde en la pirimidina **10**, la luminiscencia de la pirazina **12** y la quinoxalina **13** se atenúa y finalmente desaparece. La piridazina **11** no es fluorescente y permanece como tal tras la protonación.

Se ha calculado que la protonación está favorecida en el átomo de nitrógeno más alejado del puente vinílico. La forma protonada de **11** permanece no fluorescente porque apenas si hay solapamiento entre el HOMO, localizado sobre la unidad de metoxinaftilvinilo, y el LUMO, centrado en el anillo de piridazina. Para los derivados de pirazina **12** y quinoxalina **13** se ha calculado que la emisión está considerablemente desplazada al rojo, hasta la región del IR cercano donde es conocido que los procesos de desactivación no radiativos son más eficientes. Sin embargo, se han descrito algunos cromóforos basados en quinoxalina que exhiben una emisión intensa, desplazada al rojo, tras protonación.^[14a] Por otro lado, cuando se sustituye el grupo -OMe por un grupo -NMe₂, la protonación conduce a un desplazamiento hacia el azul de la banda de absorción debido a la protonación de este grupo.^[14a]

La capacidad electroattractora de la pirimidina puede aumentarse por anelación con un anillo de fenilo para dar una quinazolina,^[1a,22] por lo que también decidimos estudiar el efecto de la protonación sobre las propiedades fotofísicas de un amplio grupo de cromóforos *push-pull* basados en estos heterociclos. La presencia de sustituyentes amino en la parte dadora de la molécula siempre provoca el desplazamiento al rojo de la absorción, como se evidencia de nuevo por el brusco cambio de color que experimentan las disoluciones de CH₂Cl₂ (Figura 12).^[23] Desafortunadamente, este cambio de color va acompañado de una pérdida total de la fluorescencia.

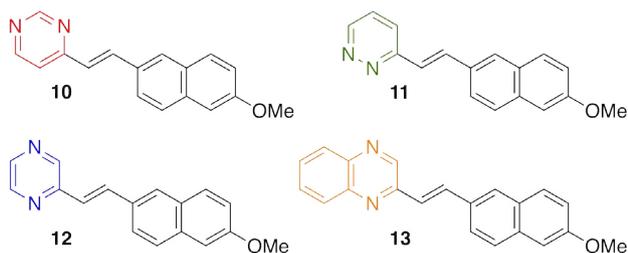


Figura 11. Estructuras de los compuestos **10-13**

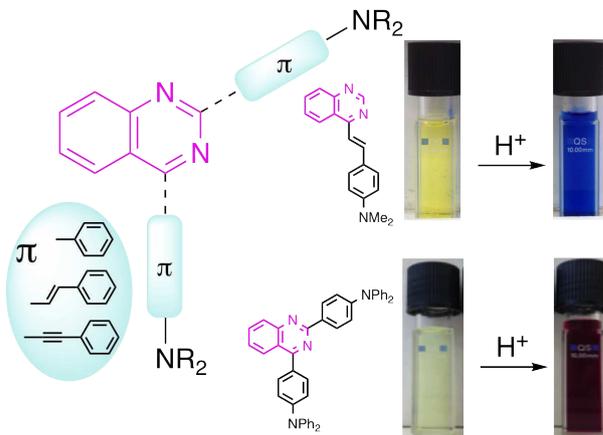


Figura 12. Estructura de quinazolinas amino-sustituídas. Cambio de color experimentado en disoluciones de CH₂Cl₂ por la presencia de TFA

Sin embargo, la presencia de fragmentos moderadamente dadores de electrones en quinazolinas 4-sustituídas y 4,7-disustituídas, como grupos metoxilo o carbazolo, permitió en algunos casos mantener la fluorescencia tras la adición de ácido, apareciendo nuevas bandas desplazadas al rojo en el espectro de emisión.^[24] La protonación parcial controlada dio lugar a fotoluminiscencia multicolor, incluyendo luz blanca, tanto en disolución como en estado sólido. Los cálculos DFT indican que la protonación tiene lugar preferentemente en el nitrógeno de la posición 1. La diferencia energética HOMO-LUMO se ve muy poco afectada por la presencia de un segundo sustituyente, pero disminuye significativamente con la protonación.

CROMÓFOROS CON PIRIDINA Y SUS BENZODERIVADOS

La piridina es una base más fuerte ($pK_a \approx 5.2$) que cualquier otra (benzo)diazina. El uso de este heterociclo básico permite un control sencillo del equilibrio ácido-base con el fin de obtener luminiscencia blanca. Sin embargo, el anillo de piridina es un electroattractor más débil que el de pirimidina, lo que obliga a aumentar el carácter electrodonador de los sustituyentes del sistema *push-pull*. Así, se diseñaron los trifetilamino derivados mostrados en la Figura 13.^[25]

Para toda la serie de compuestos, la adición gradual de TFA a una disolución de CHCl₃ condujo a la desaparición progresiva de las bandas de absorción/emisión de las formas neutras y la aparición de nuevas bandas desplazadas al rojo correspondientes a las formas protonadas. Como puede verse en el ejemplo del compuesto **14**, la protonación controlada de la forma neutra emisora en el azul conduce a fotoluminiscencia blanca en disolución debido a la formación de cationes piridinio emisores en el amarillo/naranja. Las coordenadas de cromaticidad fueron cercanas a las de la luz blanca pura (0.33, 0.33). En ningún caso pudo obtenerse emisión blanca cuando se prepararon láminas

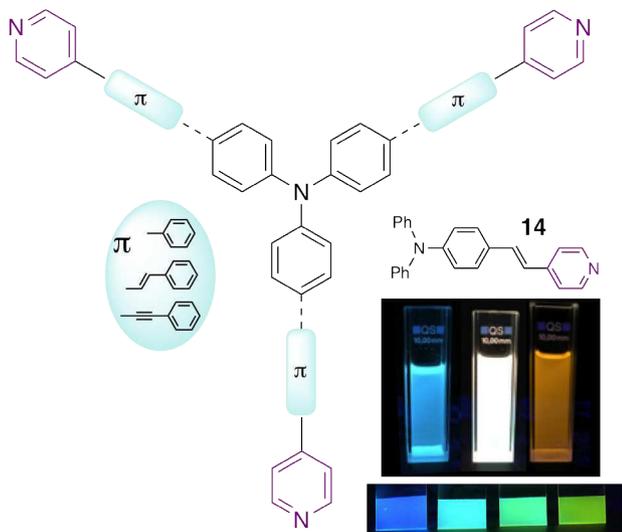


Figura 13. Estructura de los trifenilamino derivados de piridina sintetizados. De izquierda a derecha: color de emisión de una disolución de **14** en CHCl_3 tras la adición de 0.8 y 5 equivalentes de TFA. También se muestra la emisión de láminas de poliestireno dopadas (1% en peso) en ausencia y presencia de 0.4, 0.6 y 5 equivalentes de TFA, respectivamente. Fotografías tomadas en la oscuridad bajo irradiación UV ($\lambda_{\text{exc}} = 366 \text{ nm}$)

de poliestireno dopadas con estos materiales, pero sí fotoluminiscencia multicolor variando adecuadamente la proporción de formas neutra/protonada. Con el fin de evitar este inconveniente, se reforzó el carácter electrodonador del grupo trifenilamino introduciendo sustituyentes metoxilo, carbazolilo o metoxitienilo, pero las formas protonadas de estos compuestos no fueron luminiscentes en ninguno de los casos.^[26]

Por otro lado, también se han diseñado una serie de (iso)quinolinas, monosustituidas en la posición 2 y 4, en las que un grupo metoxilo o difenilamino se conectó al aceptor azaheterocíclico a través de diferentes puentes π -conjugados y que han demostrado ser materiales adecuados para la emisión de luz blanca (Figura 14).^[27]

Conforme se incrementa el carácter electrodonador del sustituyente se observa un mayor desplazamiento batocrómico de las bandas de absorción y emisión, lo que se explica por un aumento de la transferencia de carga intramolecular y se confirma por un mayor solvatochromismo de emisión. La presencia de grupos difenilamino también conduce a mayores rendimientos cuánticos de fluorescencia. Estos compuestos se protonan fácilmente en el átomo de nitrógeno del heterociclo, aumentando su carácter electroattractor y, como consecuencia, dando lugar a la aparición de nuevas bandas de emisión despla-

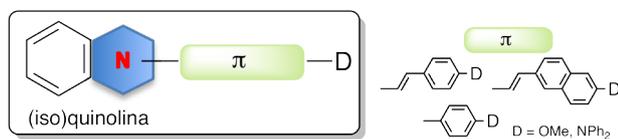


Figura 14. Estructura de las (iso)quinolinas sintetizadas

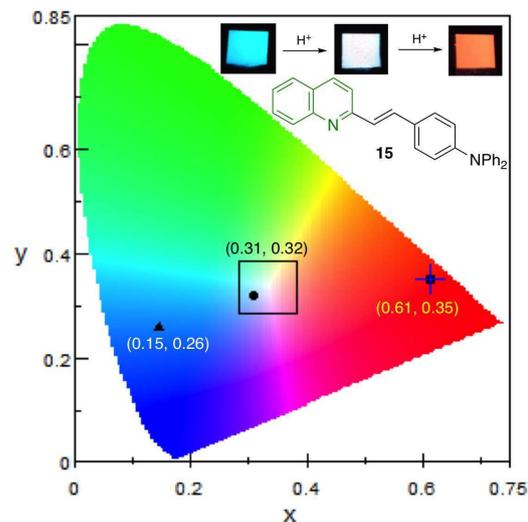


Figura 15. Colores de emisión y diagrama de cromaticidad CIE de láminas de poliestireno dopadas con **15** (1% en peso) en ausencia y presencia de 0.6 y 1 equivalente de CSA (de izquierda a derecha). Fotografías tomadas en la oscuridad bajo irradiación UV ($\lambda_{\text{exc}} = 366 \text{ nm}$)

zadas al rojo de colores complementarios. Aunque con un notable descenso en el rendimiento cuántico, los derivados de (difenilamino)estirilo siguen siendo luminiscentes tras la adición de ácido por lo que se puede obtener emisión blanca controlando la protonación, tanto en disolución como en estado sólido. Un ejemplo se ilustra en la Figura 15.

CONCLUSIONES

Las extraordinarias propiedades ópticas de las moléculas *push-pull* π -extendidas que incorporan anillos azaheterocíclicos como unidades atractoras de electrones proporcionan una herramienta muy importante para el desarrollo de nuevos sensores y materiales luminiscentes. En los últimos años, hemos preparado y estudiado un amplio conjunto de estos cromóforos. En este artículo hemos pretendido ilustrar el efecto que la adición de ácido tiene sobre las propiedades fotofísicas. La protonación controlada de muchos de estos sistemas permite obtener fotoluminiscencia blanca, tanto en disolución como en estado sólido. Esta metodología utiliza un único material con dos formas en equilibrio que emiten colores complementarios y ofrece la oportunidad, con el diseño adecuado, de emplear estos compuestos en la fabricación de diodos orgánicos emisores de luz blanca. No obstante, aún es necesaria una investigación más profunda para aprovechar todo el potencial de estas moléculas.

AGRADECIMIENTOS

Los autores quieren expresar su más profunda gratitud a todos nuestros colaboradores, antiguos y actuales miem-

bros de nuestros grupos de investigación. Sin su excepcional esfuerzo no hubiera sido posible llevar a cabo todo el trabajo aquí descrito. También queremos agradecer el apoyo económico recibido por parte de la Junta de Comunidades de Castilla-La Mancha/FEDER (proyecto SBPLY/17/180501/000214).

BIBLIOGRAFÍA

- [1] a) S. Achelle, J. Rodríguez-López, F. Robin-le Guen, *Chemistry-Select* **2018**, *3*, 1852-1856. b) G. N. Lipunova, E. V. Nosova, V. N. Charushin, O. N. Chupakhin, *Curr. Org. Synth.* **2018**, *15*, 793-814. c) P. Meti, H.-H. Park, Y.-D. Gong, *J. Mater. Chem. C* **2020**, *8*, 352-379. d) R. Komatsu, H. Sasabe, J. Kido, *J. Photon. Energy* **2018**, *8*, 032108. e) E. V. Nosova, S. Achelle, G. N. Lipunova, V. N. Charushin, O. N. Chupakhin, *Russ. Chem. Rev.* **2019**, *88*, 1128-1178.
- [2] a) J. Rodríguez-Aguilar, M. Vidal, C. Pastenes, C. Aliaga, M. C. Rezende, M. Domínguez, *Photochem. Photobiol.* **2018**, *94*, 1100-1108. b) D. S. Kopchuk, N. V. Chepugov, E. S. Starnovskaya, A. F. Khasanov, A. P. Krinochkin, S. Santra, G. V. Zyryanov, P. Das, A. Majee, V. L. Rusinov, V. N. Charushin, *Dyes Pigm.* **2019**, *167*, 151-156. c) S. Achelle, F. Robin-le Guen, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **2017**, *348*, 281-286. d) K. Hoffert, R. J. Durand, S. Gauthier, F. Robin-le Guen, S. Achelle, *Eur. J. Org. Chem.* **2017**, 523-529.
- [3] a) D. Liu, Z. Zhang, H. Zhang, Y. Wang, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 10001-10003. b) S. Achelle, J. Rodríguez-López, F. Bureš, F. Robin-le Guen, *Dyes Pigm.* **2015**, *121*, 305-311. c) B. Zhu, T. Zhang, Q. Jiang, Y. Li, Y. Fu, J. Dai, G. Li, Q. Qi, Y. Cheng, *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 11558-11561.
- [4] a) R. Tang, X. Wang, W. Zhang, X. Zhuang, S. Bi, W. Zhang, F. Zhang, *J. Mater. Chem. C* **2016**, *4*, 7640-7648. b) Z. Yang, W. Qin, J. W. Y. Lam, S. Chen, H. H. Y. Sung, I. D. Williams, B. Z. Tang, *Chem. Sci.* **2013**, *4*, 3725-3730.
- [5] a) E. Cariati, C. Dragonetti, E. Lucenti, F. Nisic, S. Righetto, D. Roberto, E. Tordin, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 1608-1610. b) E. Cariati, C. Botta, S. G. Danelli, A. Forni, A. Giaretta, U. Giovanella, E. Lucenti, D. Marinotto, S. Righetto, R. Ugo, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 14225-14228. c) E. Lucenti, A. Forni, D. Marinotto, A. Previtali, S. Righetto, E. Cariati, *Inorganics* **2019**, *7*, 38.
- [6] S. Mukherjee, P. Thilagar, *Dyes Pigm.* **2014**, *110*, 2-27.
- [7] a) S. Tao, Y. Zhou, C.-S. Lee, S.-T. Lee, D. Huang, X. Zhang, *J. Mater. Chem.* **2008**, *18*, 3981-3984. b) L. Liu, F. Chen, B. Xu, Y. Dong, Z. Zhao, W. Tian, L. Ping, *Synth. Met.* **2010**, *160*, 1968-1972. c) T. Fleetham, J. Ecton, Z. Wang, N. Bakken, J. Li, *Adv. Mater.* **2013**, *25*, 2573-2576.
- [8] a) H. V. Huynh, X. He, T. Baumgartner, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 4899-4901. b) K. Yamaguchi, T. Murai, J.-D. Guo, T. Sasaki, N. Tokitoh, *ChemistryOpen* **2016**, *5*, 434-438.
- [9] Y. Shiraishi, C. Ichimura, S. Sumiya, T. Hirai, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 8324-8332.
- [10] J. Yang, X. Liu, Z. Liu, L. Wang, J. Sun, Z. Guo, H. Xu, H. Wang, B. Zhao, G. Xie, *J. Mater. Chem. C* **2020**, *8*, 2442-2450.
- [11] S. Achelle, J. Rodríguez-López, F. Bureš, F. Robin-le Guen, *Chem. Rec.* **2020**, *20*, 440-451.
- [12] R. Milcent, *Chimie Organique Hétérocyclique*, EDP Science, Les Ulis **2003**, p. 605.
- [13] S. Achelle, I. Nouira, B. Pfaffinger, Y. Ramondenc, N. Plé, J. Rodríguez-López, *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 3711-3717.
- [14] a) S. Achelle, A. Barsella, C. Baudequin, B. Caro, F. Robin-le Guen, *J. Org. Chem.* **2012**, *77*, 4087-4096. b) S. Achelle, J. Rodríguez-López, C. Katan, F. Robin-le Guen, *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120*, 26986-26995. c) S. Achelle, F. Robin-le Guen, *Tetrahedron Lett.* **2013**, *54*, 4491-4496. d) D. Cvejn, S. Achelle, O. Pytela, J.-P. Malval, A. Spangenberg, N. Cabon, F. Bureš, F. Robin-le Guen, *Dyes Pigm.* **2016**, *124*, 101-109.
- [15] F. Kournoutas, I. K. Kalis, M. Fecková, S. Achelle, M. Fakis, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **2020**, *391*, 112398.
- [16] M. Fecková, P. le Poul, F. Robin-le Guen, T. Roisnel, O. Pytela, M. Klikar, F. Bureš, S. Achelle, *J. Org. Chem.* **2018**, *83*, 11712-11726.
- [17] S. Achelle, L. Bodiou, J. Charrier, F. Robin-le Guen, *C. R. Chim.* **2016**, *19*, 279-285.
- [18] L. Vurth, C. Hadad, S. Achelle, J. C. García-Martínez, J. Rodríguez-López, O. Stéphane, *Colloid Polym. Sci.* **2012**, *290*, 1353-1359.
- [19] S. Achelle, J. Rodríguez-López, N. Cabon, F. Robin-le Guen, *RSC Adv.* **2015**, *5*, 107396-107399.
- [20] a) G. He, Y. Li, J. Liu, Y. Yang, *Appl. Phys. Lett.* **2002**, *80*, 4247-4249. b) D.-H. Lee, J. S. Choi, H. Chae, C.-H. Chung, S. M. Cho, *Curr. Appl. Phys.* **2009**, *9*, 161-164.
- [21] S. Achelle, J. Rodríguez-López, M. Larbani, R. Plaza-Pedroche, F. Robin-le Guen, *Molecules* **2019**, *24*, 1742.
- [22] C. Hansch, A. Leo, R. W. Taft, *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 165-195.
- [23] S. Achelle, J. Rodríguez-López, F. Robin-le Guen, *J. Org. Chem.* **2014**, *79*, 7564-7571.
- [24] R. Plaza-Pedroche, D. Georgiou, M. Fakis, A. Fihey, C. Katan, F. Robin-le Guen, S. Achelle, J. Rodríguez-López, *Dyes Pigm.* **2021**, *185*, 108948.
- [25] J. Tydlitát, S. Achelle, J. Rodríguez-López, O. Pytela, T. Mikýsek, N. Cabon, F. Robin-le Guen, D. Miklík, Z. Růžičková, F. Bureš, *Dyes Pigm.* **2017**, *146*, 467-478.
- [26] J. Tydlitát, M. Fecková, P. Le Poul, O. Pytela, M. Klikar, J. Rodríguez-López, F. Robin-le Guen, S. Achelle, *Eur. J. Org. Chem.* **2019**, 1921-1930.
- [27] Z. I. M. Allaoui, E. le Gall, A. Fihey, R. Plaza-Pedroche, C. Katan, F. Robin-le Guen, J. Rodríguez-López, S. Achelle, *Chem. Eur. J.* **2020**, *26*, 8153-8161.