

# **Estudio computacional de la absorción y fluorescencia de derivados de la metilfeoforbida a**

Juan Camilo Reyes Ardila

Trabajo de Grado para Optar al Título de Químico

Director

Markus Hans Oliver Doerr

Dr. rer. nat.

Codirectora

Martha Cecilia Daza Espinosa

Dra. en Ciencias-Química

Universidad Industrial de Santander

Facultad de Química

Escuela de Química

Grupo de Bioquímica Teórica (GBQT)

Bucaramanga

2025

*A mi madre Myriam Ardila por su dedicación, paciencia y amor.*

## Agradecimientos

Me gustaría expresar mi más sincero agradecimiento a quienes han contribuido significativamente al desarrollo de esta tesis y mi trayecto académico:

A los profesores Markus Doer y Martha Daza

Quiero agradecerles profundamente por su confianza, orientación y apoyo constante durante mi proceso de investigación. Sus enseñanzas y consejos han sido fundamentales para el éxito de este trabajo.

A mis compañeros Hernan Rueda y Marlon Suarez

Agradezco su amistad y apoyo moral durante en el proceso de elaboración de esta tesis. Su presencia ha me ha orientado y permitido mantener mi motivación y ánimo.

A Nathalia Buitrago

Quiero expresar mi gratitud por su paciencia y comprensión. Su amor y apoyo me ha permitido superar obstáculos.

A los profesores Luz Angela Carreño, John Perez y Fernando Martinez

Me gustaría ofrecer mis sinceros agradecimientos por inspirarme con sus clases y enseñanzas. Sus conocimientos y pasión en la educación han sido una fuente constante de motivación y aprendizaje.

A la escuela de Química de la Universidad Industrial de Santander y al Grupo de Bioquímica Teórica

Por permitirme realizar mi investigación, brindarme sus espacios, su colaboración en todo el proceso de formación académica.

## Tabla de Contenido

	<b>Pág.</b>
<b>Introducción</b> .....	17
<b>1. Objetivos</b> .....	20
1.1 Objetivo general .....	20
1.2 Objetivos específicos.....	20
<b>2. Fundamentos teóricos</b> .....	21
2.1 Conformer-Rotamer Ensemble Sampling Tool (CREST) .....	21
2.2 Commandline Energetic Sorting (CENSO).....	21
2.3 Conductor-like Polarization Continuum Model (C-PCM).....	22
2.4 Teoría del funcional de la densidad (DFT).....	22
2.5 Teoría del funcional de la densidad dependiente del tiempo (TD-DFT).....	23
2.6 Funcional CAM-B3LYP.....	23
2.7 Estructura y propiedades fotofísicas de la metilfeoforbida a .....	24
2.8 Procesos fotofísicos entre estados singletes .....	25
2.9 Espectro electrónico de absorción y modelo de Gouterman .....	26
2.10 Regla de oro de Fermi .....	27
2.11 Estructura vibrónica, principio de Franck-Condon y efecto Herzberg-Teller .....	27
2.12 Relación de la fuerza del oscilador y el momento dipolar de transición .....	28
2.13 Hessiano adiabático .....	29
<b>3. Metodología</b> .....	30
3.1 Exploración conformacional de los derivados BMFa-3, SMFa-3, Zn-BMFa-3 y Zn-SMFa-3 de la metilfeoforbida a .....	30
3.2 Optimización de la geometría del estado fundamental y de los estados excitados $S_1$ y $S_2$ en diclorometano y tolueno.....	31

3.3	Cálculo de los espectros y de las constantes de velocidad de fluorescencia.....	32
3.4	Cálculo de los espectros de absorción de los derivados de la MFa.....	32
4.	<b>Análisis de Resultados</b> .....	33
4.1	Optimización y caracterización del estado basal.....	34
4.1.1	Energías de excitación verticales y caracterización de los estados en la geometría $S_0$ en tolueno .....	34
4.1.2	Energías de excitación vertical y caracterización de los estados en la geometría $S_0$ en diclorometano .....	38
4.2.1	Energías de excitación vertical de absorción de $S_1$ y $S_2$ , transiciones 0-0 y espectro de absorción con contribución FC y FCHT .....	42
4.2.2	Efecto de los disolventes diclorometano y tolueno en la estructura vibrónica de los espectros de absorción de los derivados de la MFa .....	44
4.2.3	Comparación del espectro vibrónico calculado y el espectro experimental de la MFa .....	46
4.2.4	Efecto de los sustituyentes en la estructura vibrónica del espectro de absorción de la metilfeoforbida a .....	47
4.3	Cálculo de los espectros de emisión de los derivados de la MFa y sus constantes de velocidad de fluorescencia con el método (TD)-DFT .....	49
4.3.1	Efecto del disolvente tolueno y diclorometano en los espectros de fluorescencia de los derivados de la metilfeoforbida a .....	49
4.3.2	Espectros de fluorescencia de los de los derivados de la MFa en tolueno .....	50
4.3.3	Constantes de velocidad de fluorescencia.....	53
5.	<b>Conclusiones</b> .....	55
	<b>Referencias Bibliográficas</b> .....	57
	<b>Apéndices</b> .....	63

## Lista de Tablas

<b>Tabla 1.</b> Energía de excitación vertical singlete y contribuciones dominantes en las estructuras electrónicas en tolueno.....	35
<b>Tabla 2.</b> Energía de excitación vertical singlete en la geometría $S_0$ del estado $S_0$ , y contribuciones dominantes en las estructuras electrónicas en diclorometano.....	39
<b>Tabla 3.</b> Diferencia entre las energías de excitación vertical VEE de absorción y los máximos de banda calculados (eV) en la MFa y sus derivados .....	44
<b>Tabla 4.</b> Diferencias entre máximos de banda calculados (eV) de los derivados de la metilfeoforbida a en tolueno y diclorometano.....	46
<b>Tabla 5.</b> Máximos de los espectros de banda de fluorescencia y energías de excitación vertical de $S_1$ calculados de la MFa y sus derivados en tolueno y diclorometano. ....	52
<b>Tabla 6.</b> Constantes de velocidad de fluorescencia ( $k_F$ ) experimental en tolueno y calculadas de la MFa y sus derivados en los solventes diclorometano y tolueno.....	53

## Lista de Figuras

<b>Figura 1.</b> Estructura de la metilfeoforbida a. ....	24
<b>Figura 2.</b> En el diagrama de Jablonski se representa los procesos fotofísicos que suceden en un sistema singlete. ....	26
<b>Figura 3.</b> Estructuras de las moléculas de (1) metilfeoforbida a y (2) Zn-metilfeoforbida a con los sustituyentes R = 3-estiril y 3-butadienil. ....	30
<b>Figura 4.</b> De izquierda a derecha las estructuras de los derivados BMFa-3, SMFa-3, Zn-BMFa-3 y Zn-SMFa-3 de la MFa optimizados en su estado de menor energía con el nivel de teoría CAM-B3LYP/def2-SVP. ....	33
<b>Figura 5.</b> Momentos dipolares de los estados excitados singlete $S_0$ (azul), $S_1$ (verde) y $S_2$ (rojo) en los derivados de la metilfeoforbida a: BMFa-3, SMFa-3, Zn-BMFa-3 y Zn-SMFa-3 en tolueno, calculados con la geometría CAM-B3LYP/def2-SVP, las magnitudes son expresadas en Debye. ....	36
<b>Figura 6.</b> Orbitales de frontera en la geometría $S_0$ en tolueno de los derivados de la MFa con sustituyentes 3-butadienil, 3-estiril, Zn-3-butadienil y Zn-3-estiril. Las energías de los orbitales corresponden a la diferencia de energía respecto a los orbitales HOMO. ....	37
<b>Figura 7.</b> Momentos dipolares de los estados excitados singlete $S_0$ (azul), $S_1$ (verde) y $S_2$ (rojo) en los derivados de la metilfeoforbida a: BMFa-3, SMFa-3, Zn-BMFa-3 y Zn-SMFa-3 en diclorometano, calculados con la geometría CAM-B3LYP/def2-SVP, las magnitudes son expresadas en Debye. ....	40
<b>Figura 8.</b> Orbitales moleculares de frontera Kohn-Sham en la geometría $S_0$ en diclorometano de los derivados de la MFa con sustituyentes 3-butadienil, 3-estiril, 3-Zn-butadienil y 3-Zn-estiril.	

Las energías de los orbitales corresponden a la diferencia de energética (eV) respecto a los orbitales HOMO..... 41

**Figura 9.** Estructura vibrónica calculada del espectro de absorción del derivado BMFa-3 en diclorometano la región Q con los términos Franck-Condon (FC), Franck-Condon y Herzberg-Teller (FCHT) a 298,15 K, energías de excitación vertical y espectros stick de  $S_1$  y  $S_2$  del mismo derivado calculado a 0 K..... 43

**Figura 10.** Espectros de las estructuras vibrónicas calculadas de absorción del derivado BMFa-3 en diclorometano y tolueno con los términos de Franck-Condon y Herzberg-Teller (FCHT) a 298,15 K..... 45

**Figura 11.** Estructura vibrónica experimental y calculada del espectro de absorción de la MFA en la región Q con los términos Franck-Condon (FC) y Franck-Condon y Herzberg-Teller (FCHT) a 298,15 K y los espectros stick de  $S_1$  y  $S_2$  del mismo derivado calculado a 0 K..... 47

**Figura 12.** Estructura vibrónica calculada del espectro de absorción de la MFA y de los derivados BMFa-3, SMFa-3, Zn-BMFa-3 y Zn-SMFa-3 en diclorometano con los términos de Franck-Condon y Herzberg-Teller (FCHT) a 298,15 K..... 48

**Figura 13.** Espectro de fluorescencia calculado del derivado Zn-BMFa-3 a en diclorometano y tolueno con los términos Franck-Condon y Herzberg-Teller (FCHT)..... 50

**Figura 14.** Máximo de banda experimental ( $\lambda_F$ ) de la MFA y espectros de fluorescencia calculados de la MFA y los derivados BMFa-3, SMFa-3, Zn-BMFa-3 y Zn-SMFa-3 en tolueno con los términos Franck-Condon y Herzberg-Teller (FCHT)..... 51

**Figura 15.** Porcentajes de las contribuciones de Franck-Condon (FC) y Herzberg-Teller (HT) a las constantes de velocidad fluorescencia de los derivados BMFa-3, SMFa-3, Zn-BMFa-3 y Zn-SMFa-3 en tolueno..... 54

- Figura 16.** Orbitales de frontera en la geometría  $S_1$  en diclorometano de los derivados de la MFA con sustituyentes 3-butadienil, 3-estiril, 3-Zn-butadienil y 3-Zn-estiril. Las energías de los orbitales corresponden a la diferencia de energía respecto a los orbitales HOMO. .... 63
- Figura 17.** Orbitales de frontera en la geometría  $S_1$  en tolueno de los derivados de la MFA con sustituyentes 3-butadienil, 3-estiril, 3-Zn-butadienil y 3-Zn-estiril. Las energías de los orbitales corresponden a la diferencia de energía respecto a los orbitales HOMO. .... 64
- Figura 18.** Orbitales de frontera en la geometría  $S_2$  en diclorometano de los derivados de la MFA con sustituyentes 3-butadienil, 3-estiril, 3-Zn-butadienil y 3-Zn-estiril. Las energías de los orbitales corresponden a la diferencia de energía respecto a los orbitales HOMO. .... 65
- Figura 19.** Orbitales de frontera en la geometría  $S_2$  en tolueno de los derivados de la MFA con sustituyentes 3-butadienil, 3-estiril, 3-Zn-butadienil y 3-Zn-estiril. Las energías de los orbitales corresponden a la diferencia de energía respecto a los orbitales HOMO. .... 66
- Figura 20.** Estructuras vibrónicas calculadas de los espectros de absorción de la MFA en diclorometano y tolueno con los términos de Franck-Condon y Herzberg-Teller (FCHT) a 298,15 K..... 67
- Figura 21.** Estructuras vibrónicas calculadas de los espectros de absorción del derivado SMFa-3 en diclorometano y tolueno con los términos de Franck-Condon y Herzberg-Teller (FCHT) a 298,15 K..... 67
- Figura 22.** Estructuras vibrónicas calculadas de los espectros de absorción del derivado Zn-BMFA-3 en diclorometano y tolueno con los términos de Franck-Condon y Herzberg-Teller (FCHT) a 298,15 K. .... 68

- Figura 23.** Estructuras vibrónicas calculadas de los espectros de absorción del derivado Zn-SMFA-3 en diclorometano y tolueno con los términos de Franck-Condon y Herzberg-Teller (FCHT) a 298,15 K. .... 68
- Figura 24.** Estructura vibrónica calculada del espectro de absorción de la MFA en tolueno. En la región Q con los términos Franck-Condon (FC) y Franck-Condon y Herzberg-Teller (FCHT) a 298,15 K y los espectros stick de  $S_1$  y  $S_2$  del mismo derivado calculado a 0 K. .... 69
- Figura 25.** Estructura vibrónica calculada del espectro de absorción del derivado BMFA-3 en tolueno. En la región Q con los términos Franck-Condon (FC) y Franck-Condon y Herzberg-Teller (FCHT) a 298,15 K y los espectros stick de  $S_1$  y  $S_2$  del mismo derivado calculado a 0 K. 69
- Figura 26.** Estructura vibrónica calculada del espectro de absorción del derivado SMFA-3 en tolueno. En la región Q con los términos Franck-Condon (FC) y Franck-Condon y Herzberg-Teller (FCHT) a 298,15 K y los espectros stick de  $S_1$  y  $S_2$  del mismo derivado calculado a 0 K. 70
- Figura 27.** Estructura vibrónica calculada del espectro de absorción del derivado SMFA-3 en diclorometano. En la región Q con los términos Franck-Condon (FC) y Franck-Condon y Herzberg-Teller (FCHT) a 298,15 K y los espectros stick de  $S_1$  y  $S_2$  del mismo derivado calculado a 0 K. .... 70
- Figura 28.** Estructura vibrónica calculada del espectro de absorción del derivado Zn-BMFA-3 en tolueno. En la región Q con los términos Franck-Condon (FC) y Franck-Condon y Herzberg-Teller (FCHT) a 298,15 K y los espectros stick de  $S_1$  y  $S_2$  del mismo derivado calculado a 0 K. 71
- Figura 29.** Estructura vibrónica calculada del espectro de absorción del derivado Zn-BMFA-3 en diclorometano. En la región Q con los términos Franck-Condon (FC) y Franck-Condon y Herzberg-Teller (FCHT) a 298,15 K y los espectros stick de  $S_1$  y  $S_2$  del mismo derivado calculado a 0 K. .... 71

**Figura 30.** Estructura vibrónica calculada del espectro de absorción del derivado Zn-SMFA-3 en tolueno. En la región Q con los términos Franck-Condon (FC) y Franck-Condon y Herzberg-Teller (FCHT) a 298,15 K y los espectros stick de  $S_1$  y  $S_2$  del mismo derivado calculado a 0 K. 72

**Figura 31.** Estructura vibrónica calculada del espectro de absorción del derivado Zn-SMFA-3 a en diclorometano. En la región Q con los términos Franck-Condon (FC) y Franck-Condon y Herzberg-Teller (FCHT) a 298,15 K y los espectros stick de  $S_1$  y  $S_2$  del mismo derivado calculado a 0 K..... 72

**Figura 32.** Estructuras vibrónicas calculadas de los espectros de absorción de los derivados BMFA-3 y Zn-BMFA-3 en diclorometano con los términos de Franck-Condon y Herzberg-Teller (FCHT) a 298,15 K. .... 73

**Figura 33.** Estructuras vibrónicas calculadas de los espectros de absorción de los derivados BMFA-3 y Zn-BMFA-3 en tolueno con los términos de Franck-Condon y Herzberg-Teller (FCHT) a 298,15 K. .... 73

**Figura 34.** Estructuras vibrónicas calculadas de los espectros de absorción de los derivados SMFA-3 y Zn-SMFA-3 a en diclorometano con los términos de Franck-Condon y Herzberg-Teller (FCHT) a 298,15 K. .... 74

**Figura 35.** Estructuras vibrónicas calculadas de los espectros de absorción de los derivados SMFA-3 y Zn-SMFA-3 en tolueno con los términos de Franck-Condon y Herzberg-Teller (FCHT) a 298,15 K. .... 74

**Figura 36.** Estructuras vibrónicas experimental y calculada del espectro de absorción de la MFA, calculada en los derivados BMFA-3 y Zn-BMFA-3 en diclorometano con los términos de Franck-Condon y Herzberg-Teller (FCHT) a 298,15 K. .... 75

- Figura 37.** Estructuras vibrónicas experimental y calculada del espectro de absorción de la MFa, calculada en los derivados BMFa-3 y Zn-BMFa-3 en tolueno con los términos de Franck-Condon y Herzberg-Teller (FCHT) a 298,15 K..... 75
- Figura 38.** Estructura vibrónica calculada del espectro de absorción de la MFa y de los derivados BMFa-3, SMFa-3, Zn-BMFa-3 y Zn-SMFa-3 en tolueno con los términos de Franck-Condon y Herzberg-Teller (FCHT) a 298,15 K..... 76
- Figura 39.** Porcentajes de las contribuciones de Franck-Condon (FC) y Herzberg-Teller (HT) a las constantes de velocidad fluorescencia de los derivados BMFa-3, SMFa-3, Zn-BMFa-3 y Zn-SMFa-3 en diclorometano..... 77
- Figura 40.** Espectros de fluorescencia calculados de la MFa en diclorometano y tolueno con los términos Franck-Condon y Herzberg-Teller (FCHT). ..... 77
- Figura 41.** Espectros de fluorescencia calculados del derivado BMFa-3 a en diclorometano y tolueno con los términos Franck-Condon y Herzberg-Teller (FCHT)..... 78
- Figura 42.** Espectros de fluorescencia calculados del derivado SMFa-3 en diclorometano y tolueno con los términos Franck-Condon y Herzberg-Teller (FCHT)..... 78
- Figura 43.** Espectros de fluorescencia calculados del derivado Zn-SMFa-3 a en diclorometano y tolueno con los términos Franck-Condon y Herzberg-Teller (FCHT)..... 79
- Figura 44.** Espectros de fluorescencia calculados de la MFa y los derivados BMFa-3 y SMFa-3 en diclorometano con los términos de Franck-Condon y Herzberg-Teller (FCHT) a 298,15 K. . 79
- Figura 45.** Máximo de banda experimental ( $\lambda_F$ ) y energía de excitación vertical (VEE) de  $S_1$  calculada de la MFa y espectros de fluorescencia calculados de los derivados BMFa-3 y SMFa-3 a en tolueno con los términos de Franck-Condon y Herzberg-Teller (FCHT) a 298,15 K..... 80

- Figura 46.** Espectros de fluorescencia calculados de los derivados BMFa-3 y Zn-BMFa-3 en diclorometano con los términos de Franck-Condon y Herzberg-Teller (FCHT)..... 80
- Figura 47.** Espectros de fluorescencia calculados de los derivados BMFa-3 y Zn-BMFa-3 en tolueno con los términos de Franck-Condon y Herzberg-Teller (FCHT)..... 81
- Figura 48.** Espectros de fluorescencia calculados de los derivados SMFa-3 y Zn-SMFa-3 en diclorometano con los términos de Franck-Condon y Herzberg-Teller (FCHT)..... 81
- Figura 49.** Espectros de fluorescencia calculados de los derivados SMFa-3 y Zn-SMFa-3 en tolueno con los términos de Franck-Condon y Herzberg-Teller (FCHT)..... 82
- Figura 50.** Espectros de fluorescencia calculados de la MFa y los derivados BMFa-3, SMFa-3, Zn-BMFa-3 y Zn-SMFa-3 en diclorometano con los términos Franck-Condon y Herzberg-Teller (FCHT)..... 82

## Lista de Apéndices

<b>Apéndice A.</b> Orbitales de frontera y contribuciones dominantes.....	63
<b>Apéndice B.</b> Espectros vibrónicos de absorción.....	67
<b>Apéndice C.</b> Espectros de fluorescencia.....	77

## Lista de Abreviaturas

**AH:** Adiabatic Hessian

**CENSO:** Commandline Energetic Sorting

**C-PCM:** Conductor-like Polarizable Continuum Model

**CREST:** Conformer-Rotamer Ensemble Sampling Tool

**BMFa-3:** 3-butadienil-metilfeoforbida a

**DFT:** Density Functional Theory

**ESD:** Módulo Dinámica del estado excitado

**FC:** Aproximación Franck-Condon

**FCHT:** Aproximación Franck-Condon-Herzberg-Teller

**HF:** Hartree-Fock

**INLINEW:** Gaussian Line Width

**k<sub>F</sub>:** Constante de velocidad de fluorescencia

**MFa:** Metilfeoforbida a

**PES:** superficie de energía potencial

**TD-DFT:** Time-Dependent Density Functional Theory

**SMFa-3:** 3-estiril-metilfeoforbida a

**VEE:** Energía de excitación vertical

**Zn-BMFa-3:** Zn-3-butadienil-metilfeoforbida a

**Zn-SMFa-3:** Zn-3-estiril-metilfeoforbida a

## Resumen

**Título:** Estudio computacional de la absorción y fluorescencia de derivados de la metilfeoforbida a\*

**Autor:** Juan Camilo Reyes Ardila\*\*

**Palabras clave:** Derivados de la metilfeoforbida a, teoría funcional de densidad, absorción, fluorescencia, sonda de fluorescencia.

**Descripción:** Se investigaron los procesos de fluorescencia y absorción de cuatro derivados de la metilfeoforbida a con el funcional (TD)-CAM-B3LYP y la base def2-SVP. Además, se simularon los espectros de absorción y fluorescencia; y se calcularon las constantes de fluorescencia con el fin de contribuir a un diseño racional.

Los derivados de la metilfeoforbida a (MFA) presentan rendimientos cuánticos de fluorescencia altos y absorben en el rojo, lo que los hace útiles como sondas de fluorescencia. Con el fin de contribuir a un diseño racional de derivados de la metilfeoforbida a y de la Zn-metilfeoforbida a se evaluó el efecto de los sustituyentes butadienil y estiril sobre las propiedades fotofísicas de emisión y absorción para los estados fundamentales y los dos primeros estados de excitación singlete ( $S_1$  y  $S_2$ ) empleando disolventes como diclorometano y tolueno con el funcional TD-CAM-B3LYP y la base def2-SVP. Para la selección del conformero de menor energía de estos fotosensibilizadores se realizó una exploración conformacional y una optimización del mínimo de más baja energía con TD-CAM-B3LYP/def2-SVP. Los resultados indican que la energía de excitación vertical (VEE) en el estado  $S_1$  se incrementó en los derivados con zinc. La constante de velocidad de fluorescencia ( $k_F$ ) es sensible a los efectos del disolvente y a la presencia de zinc. En diclorometano se encontró un incremento de  $0.66 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$  en el Zn-BMFA-3 y de  $0.12 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$  en el derivado Zn-SMFA-3 respecto  $k_F$  de la MFA. Las diferencias de las energías de absorción de los derivados fueron pequeñas con un máximo 0.6 eV en el Zn-BMFA-3 respecto a la MFA en sus máximos de banda y este derivado también exhibió la mayor intensidad de fluorescencia. El espectro de absorción de la MFA es semejante al experimental, con una diferencia entre 0.07 eV en la banda máxima de  $Q_y$ . La fuerza del oscilador del derivado Zn-BMFA-3 fue el doble de la calculada en la MFA.

\*Trabajo de Grado

\*\*Faculta de Ciencias. Escuela de Química. Director Markus Doerr. Codirectora Martha Daza.

## Abstract

**Title:** Computational study of the absorption and fluorescence of the methylpheophorbide a derivatives\*

**Author:** Juan Camilo Reyes Ardila\*\*

**Keywords:** Methylpheophorbide's a derivatives, density functional theory, absorption, fluorescence, fluorescence probes.

**Description:** The fluorescence and absorption processes of four methylpheophorbide a derivatives with the (TD)-CAM-B3LYP functional and the def2-SVP base were investigated. In addition, absorption and fluorescence spectra were simulated; and fluorescence constants were calculated in order to contribute to a rational design.

Methylpheophorbide a (MFA) derivatives exhibit high fluorescence quantum yields and absorb in the red, making them useful as fluorescence probes. In order to contribute to a rational design of methylpheophorbide a and Zn-methylpheophorbide a derivatives, the effect of the butadienyl and styryl substituents on the emission and absorption photophysical properties for the fundamental and the first two singlet excited states ( $S_1$  and  $S_2$ ) was evaluated using solvents such as dichloromethane and toluene with the TD-CAM-B3LYP functional and the def2-SVP base. For the selection of the lowest energy conformer of these photosensitizers, conformational screening and optimization of the lowest energy minimum with TD-CAM-B3LYP/def2-SVP was performed. The results indicate that the vertical excitation energy (VEE) in the  $S_1$  state was increased in the zinc-containing derivatives. The fluorescence rate constant ( $k_F$ ) is sensitive to solvent effects and the presence of zinc. In dichloromethane, an increase of  $0.66 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$  was found in Zn-BMFA-3 and  $0.12 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$  in the Zn-SMFA-3 derivative with respect to MFA. The differences in the absorption energies of the derivatives were small with a maximum 0.6 eV in Zn-BMFA-3 relative to MFA at their maxima band and this derivative also exhibited the highest fluorescence intensity. The absorption spectrum of MFA is similar to the experimental one, with a difference between 0.07 eV in the  $Q_y$  band maximum. The oscillator strength of the Zn-BMFA-3 derivative was twice that calculated for MFA.

\*Bachelor Thesis

\*\*Faculta de Ciencias. Escuela de Química. Director Markus Doerr. Codirectora Martha Daza.

## Introducción

Las sondas de fluorescencia representan una herramienta en la biomedicina moderna y química analítica. Estos sensores químicos ópticos utilizan la fluorescencia como método de detección para identificar estructuras o sustancias específicas, tales como iones metálicos, proteínas y ácidos nucleicos (Briones-Vázquez & Álvarez-Hernández, 2021). Su alta sensibilidad, facilidad de uso, alta selectividad y velocidad de respuesta los hacen una opción preferente en comparación con otros dispositivos de detección (Ryazanova et al., 2020).

La familia de las porfirinas, particularmente la metilfeoforbida a (MFA), ha demostrado ser un fotosensibilizador prometedor con excelentes propiedades de emisión de fluorescencia (Drzewiecka-Matuszek & Rutkowska-Zbik, 2021). Sus aplicaciones abarcan desde la detección de especies contaminantes hasta el procesamiento de imágenes de tejidos o células (Kazuto Yasuda et al., 2018), pasando por la terapia fotodinámica contra el cáncer (Wang et al., 2014) y la identificación de sustancias tóxicas en el medio ambiente (Luo et al., 2018).

Sin embargo, para abarcar estas aplicaciones, se requiere mejorar la absorción en la región del rojo y aumentar el rendimiento cuántico de fluorescencia para poder intervenir en estos procesos (Faries et al., 2015). Se ha demostrado que la introducción de grupos éster o bencil-carbamoilo en las posiciones 3 y/o 13 de los esqueletos  $\pi$  de las moléculas de las familias de bacterioclorina y clorina produce un desplazamiento batocrómico hacia longitudes de onda más largas en la banda  $Q_y$  de la emisión de fluorescencia, lo que resulta en mejores sondas de fluorescencia (Faries et al., 2015). De manera similar, mediante DFT se ha confirmado que los sustituyentes acetil, etil, vinil y aril en la posición 3, 13 de la clorina producen un desplazamiento

significativo hacia el rojo, así como un aumento en la intensidad de la banda  $Q_y$  (Kee et al., 2007; Takahashi et al., 2019).

La teoría del funcional de la densidad (DFT) ofrece una herramienta computacional valiosa de bajo costo computacional para la para determinar las propiedades fotofísicas de absorción y fluorescencia de derivados de fotosensibilizadores permitiendo realizar el modelamiento de sistemas grandes como son las porfirinas, obteniendo un diseño racional de nuevos derivados de la metilfeoforbida a al evaluar y optimizar sus propiedades fotofísicas.

Para el modelamiento de derivados porfirínicos el funcional híbrido CAM-B3LYP permite obtener resultados aceptables en la determinación de estados fundamentales y excitados (Sirohiwal et al., 2020). Complementando el funcional con la base def2-SVP es una opción recomendada para obtener resultados satisfactorios con un costo computacional menor que la base def2-TZVP, con un error absoluto medio de 0.05 eV (Batra et al., 2020).

Este trabajo de investigación se centró en el cálculo de las propiedades fotofísicas de absorción y fluorescencia de los derivados 3-estiril, 3-butadienil, Zn-3-estiril y Zn-3-butadienil de la metilfeoforbida a, así como en el análisis de los efectos de los disolventes diclorometano y tolueno. Además, se exploró el potencial de la teoría del funcional de la densidad dependiente del tiempo (TD-DFT) para predecir y optimizar estas propiedades en derivados de la metilfeoforbida a.

La investigación se basó en una revisión de los trabajos previos sobre el tema, incluyendo estudios teóricos y experimentales recientes.

## 1. Objetivos

### 1.1 Objetivo general

Evaluar el efecto de los sustituyentes sobre las propiedades fotofísicas de la metilfeoforbida a.

### 1.2 Objetivos específicos

Evaluar el efecto de los sustituyentes 3-butadienil, 3-estiril, Zn-3-butadienil y Zn-3-estiril sobre la fluorescencia y la constante de velocidad de fluorescencia de la metilfeoforbida a en diclorometano y tolueno mediante el funcional CAM-B3LYP y la base def2-SVP.

Evaluar el efecto de los sustituyentes 3-butadienil, 3-estiril, Zn-3-butadienil y Zn-3-estiril sobre la estructura vibrónica de la banda de absorción de la metilfeoforbida a en diclorometano y tolueno mediante el funcional CAM-B3LYP y la base def2-SVP.

## 2. Fundamentos teóricos

### 2.1 Conformer-Rotamer Ensemble Sampling Tool (CREST)

La metodología de libre acceso *Conformer-Rotamer Ensemble Sampling Tool* (CREST) realiza mediante cálculos semi-empíricos en el nivel GFNn-xTB(Bannwarth et al., 2019) la determinación de conjuntos de estructuras de baja energía, es decir, conformeros y rotámeros de acuerdo con criterios energéticos reduciendo así el gigante espacio conformacional, esto se logra al tener en cuenta los efectos electrónicos o las posibles rupturas y formaciones de enlaces(Bannwarth et al., 2019; Pracht et al., 2020).

### 2.2 Commandline Energetic Sorting (CENSO)

El método CENSO genera conjuntos de conformeros permitiendo obtener mínimos mediante la combinación de una exploración del espacio conformacional con cálculos de estructura electrónica, dividido en diferentes secciones para filtrar los conjuntos de conformeros al aplicar los diferentes niveles de teoría, siguiendo estos pasos: primero, organiza un ensamble de conformeros, como los obtenidos en CREST; posteriormente, una preselección de bajo coste computacional con el funcional B97-D3 y la base def2-SV(P) para realizar un cálculo puntual de las energías con la contribución parcial de la corrección termostática denominada  $g_{trv}$  mediante las correcciones por dispersión GGA y el método de solvatación alpb, descartando los conformeros con mayor energía en el umbral de 4 kcal/mol; luego, se realiza una preselección más robusta refinando la estructura electrónica con el funcional r2SCAN-3c, la base def2-mTZVPP y el método de solvatación C-PCM para nuevamente clasificar y descartar los conformeros con mayor energía parcial termostática  $g_{trv}$ ; con los conformeros restantes se realiza el cálculo de la energía total de la contribución termostática  $G_{trv}$ ; el tratamiento anterior es

realizado para optimizar un grupo menor de confórmeros y de esta manera reducir el coste computacional; después, con los confórmeros restantes se optimizan con DFT empleando el nivel de teoría r2SCAN-3c/def2-mTZVPP agrupando los confórmeros en lotes y aplicando ocho ciclos de optimización; finalmente, se calcula sus energías libres Gibbs según la ecuación 1 con los niveles de teoría r2SCAN-3c/def2-mTZVPP y GFN2-xTB/ALPB, determinando las energías libres y las constantes de equilibrio, entre otros (Grimme et al., 2021).

$$G(T) = E_{gas} + \delta G_{solv}(T) + G_{trv}(T) \quad (1)$$

### 2.3 Conductor-like Polarization Continuum Model (C-PCM)

El efecto del solvente se evaluó con el modelo de solvatación implícita *Conductor-like Polarization Continuum Model* (C-PCM). Este modelo simula el efecto de un solvente sobre un soluto mediante un método de carga aparente (Neese, 2022). Colocando el soluto en una cavidad que contiene cargas de polarización en su superficie, cuyo campo de reacción altera la energía y las propiedades del soluto. La cavidad que se usa en este trabajo fue las esperas gaussianas. (Barone & Cossi, 1998; Neese, 2022).

### 2.4 Teoría del funcional de la densidad (DFT)

La teoría del funcional de la densidad (DFT) se basa en los teoremas propuestos por Kohn y Hohenberg. El primer teorema establece que a partir de la densidad electrónica se determinan la energía y las propiedades del estado fundamental. El segundo teorema indica que la energía se puede representar como el funcional de la densidad electrónica, siendo este funcional un mínimo de la densidad electrónica del estado fundamental; los teoremas no indican la forma del funcional de densidad haciendo necesario implementar diferentes funcionales que permitan el cálculo de diferentes propiedades moleculares (Jensen, 2007; Neese, 2009).

## 2.5 Teoría del funcional de la densidad dependiente del tiempo (TD-DFT)

Mediante el teorema de Runge-Gross se establece la relación entre la densidad electrónica, su dependencia del tiempo y el potencial externo de un cuerpo para un estado inicial. Permitiendo determinar sistemas moleculares en estados excitados o sometidos a potenciales dependientes del tiempo (Elliott et al., 2008).

La ecuación fundamental de la TDDFT se obtiene al modificando la ecuación de Kohn-Sham rescrita por la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo (Talotta, 2018):

$$i \frac{\partial \psi}{\partial t}(\mathbf{r}, t) = \left[ -\frac{\nabla^2}{2} + V_{eff}(\mathbf{r}, t) \right] \psi(\mathbf{r}, t) \quad (2)$$

La resolución de la ecuación de TDDFT nos proporciona la densidad electrónica de los estados excitados. Estas propiedades electrónicas están relacionadas con cómo el sistema reacciona a perturbaciones externas. Algunos ejemplos de estas interacciones incluyen la absorción y emisión de luz por parte del sistema. (Autschbach & Ziegler, 2002; Jensen, 2007).

## 2.6 Funcional CAM-B3LYP

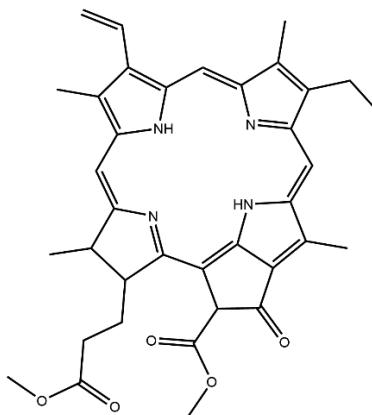
DFT permite hacer uso de distintos funcionales para calcular la densidad electrónica de un sistema y con ello las propiedades. Por lo tanto, es necesario elegir un funcional apropiado como el funcional CAM-B3LYP el cual es un funcional híbrido de intercambio y correlación que posee una corrección en la energía de intercambio de largo alcance (LC) mediante el método de atenuación de Coulomb (CAM) y predice la energía de atomización mediante el funcional B3LYP (Yanai et al., 2004). El funcional CAM-B3LYP en estudios recientes ha permitido obtener una buena predicción de espectros vibrónicos en sistemas con anillos de clorinas (Sirohiwal et al., 2020).

## 2.7 Estructura y propiedades fotofísicas de la metilfeoforbida a

La metilfeoforbida a o feoforbida a metil-ester (figura 1) es un compuesto natural (plantas y bacterias) de base de clorina (Chl) obtenido por la pérdida del magnesio en el anillo porfirínico central. Su estructura está compuesta por un anillo tetrapirrol denominado feoforbida unido a un grupo metilo (Saide et al., 2020). Sus propiedades fotofísicas son debidas a su alta conjugación y al sistema de electrones  $\pi$  deslocalizado. Algunas propiedades fotofísicas corresponden a las transiciones de baja energía como son la banda B o banda Soret en 390 nm, las transiciones  $Q_y$  en 610 nm y  $Q_x$  en 509 nm medido en diclorometano. Los subíndices  $x$  y  $y$  indican la dirección de polarización en el plano del macrociclo. Tiene un máximo de la fluorescencia en 677 nm con un rendimiento cuántico de fluorescencia de 0.25 medido en tolueno y una constante de velocidad de fluorescencia  $k_F$  de  $0.33 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$  (Sirohiwal et al., 2020; Wang et al., 2014).

### Figura 1.

*Estructura de la metilfeoforbida a.*



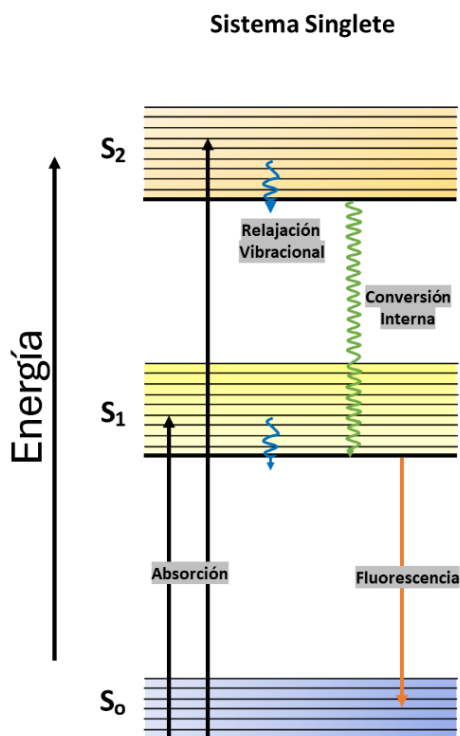
## 2.8 Procesos fotofísicos entre estados singletes

Un fotosensibilizador en su estado basal singlete absorbe fotones con la energía adecuada para promover un electrón a estados excitados con la misma multiplicidad. Todos los procesos fotofísicos se pueden ilustrar mediante el diagrama de Jablonski (figura 2).

Cuando el fotosensibilizador colisiona con el disolvente y la molécula se encuentra en estados energéticos superiores al estado excitado de menor energía ( $S_1$ ), ocurre una relajación vibracional en el estado superior a  $S_1$  y posteriormente, transiciones electrónicas hasta retornar al estado  $S_1$ . La energía residual puede ser liberada mediante la emisión de calor, o a través de dos procesos radiativos: fosforescencia o fluorescencia (Briones-Vázquez & Álvarez-Hernández, 2021). La fluorescencia es un proceso intramolecular y tiene una velocidad que varía entre  $10^{-12}$  –  $10^{-6}$  s. Este fenómeno se da entre estados de la misma multiplicidad, es decir, de espín permitido. La fluorescencia resulta en la emisión de fotones y sucede en el nivel vibracional más bajo del estado singlete ( $S_1$ ), regresando hacia el estado basal ( $S_0$ ). La longitud de onda emitida en la fluorescencia es mayor a la del fotón absorbido, lo que indica una pérdida de energía durante el proceso de relajación vibracional. (Wardle, 2009)

**Figura 2.**

En el diagrama de Jablonski se representa los procesos fotofísicos que suceden en un sistema singlete.

**2.9 Espectro electrónico de absorción y modelo de Gouterman**

Todos los procesos fotofísicos inician con la absorción de un fotón en la región visible o ultravioleta induciendo la transición a un estado de excitación electrónica, lo que se refleja en el espectro de absorción electrónico. El espectro de absorción se describe mediante el coeficiente de absorción molar ( $\epsilon$ ) que expresa la capacidad de las especies químicas para absorber una determinada onda de luz y su gráfica se representa en términos de  $\epsilon$  versus la longitud de onda. Este espectro permite determinar la longitud de onda máxima ( $\lambda_{\text{max}}$ ) en la que el compuesto muestra un máximo valor del coeficiente de absorción molar. (Wardle, 2009).

Los espectros de las porfirinas se analizan comúnmente usando el modelo de Gouterman el cual describe las transiciones electrónicas y las bandas de absorción características en la región

entre 10.000 - 30.000  $\text{cm}^{-1}$  (Nemykin & Hadt, 2010). Las transiciones consideradas en los estados excitados son representadas por los orbitales  $\pi$ -enlazantes HOMO y HOMO-1 hacia orbitales  $\pi$ -antienlazantes LUMO y LUMO + 1 (Gouterman, 1961).

## 2.10 Regla de oro de Fermi

En la teoría de perturbación, la regla de oro de Fermi es una expresión usada para calcular la probabilidad de que ocurra una transición por unidad de tiempo  $k_{if}$  (de Souza et al., 2018), desde un estado electrónico inicial  $i$  a un conjunto de estados electrónicos finales  $f$  en un sistema, como resultado de una perturbación. Esta regla es crucial para predecir la intensidad de las líneas espectrales (Micklitz et al., 2022).

$$k_{if} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \Psi_i | \hat{H} | \Psi_f \rangle|^2 \delta(E_i - E_f) \quad (3)$$

Cuando la transición se relaciona con la emisión como la fluorescencia o absorción de fotones se describe la expresión como:

$$k(\omega)_{if} = \frac{4\omega^3 n^2}{3\hbar c^3} |\langle \Psi_i | \hat{\mu} | \Psi_f \rangle|^2 \delta(E_i - E_f \pm \hbar\omega) \quad (4)$$

Donde  $n$  es el índice de refracción medio,  $\hat{\mu}$  el momento dipolar y  $\hbar\omega$  la energía del fotón.

## 2.11 Estructura vibrónica, principio de Franck-Condon y efecto Herzberg-Teller

La estructura vibrónica define la forma de las bandas de absorción en el espectro UV/Vis. Esta estructura está relacionada con transiciones electrónicas y vibracionales. (Dierksen & Grimme, 2004).

El principio de Frank-Condon describe cómo las transiciones electrónicas ocurren con mayor probabilidad cuando las configuraciones nucleares y vibracionales son similares entre los dos estados, es decir, las funciones de onda vibracionales inicial y final se solapan.

En el presente trabajo, el efecto de Herzberg-Teller describe las contribuciones de los momentos dipolares de transición (TDM) al variar los diferentes modos vibracionales. Es decir, se involucran las contribuciones de los modos vibracionales al momento dipolar de transición. Su importancia depende del grado de magnitud de este. Cuando el TDM del estado excitado diana es débil o nulo, es necesario tener en cuenta los efectos de HT. Sin embargo, cuando el TDM del estado excitado diana es alto, la aproximación de HT no es significativa.

$$k(\omega)_{if} = \frac{4\omega^3 n^2}{3\hbar c^3} |\langle \psi_i | \hat{O} | \psi_f \rangle|^2 \delta(E_i - E_f \pm \hbar\omega) \quad (5)$$

La constante de velocidad de fluorescencia se calcula mediante ecuación 5  $|\psi_{i,f}\rangle$  es la función de onda del estado inicial y final,  $n$  es el índice de refracción del disolvente,  $\hbar\omega$  es la energía de un fotón y  $\hat{O}$  es el operador del momento dipolar.

$$\langle \psi_i | \hat{O} | \psi_f \rangle = \overbrace{\langle \psi_i^{el} | \hat{O} | \psi_f^{el} \rangle}_{\text{Frank-Condon}} \bigg|_{q_0=0} \langle \psi_i^{vib} | \psi_f^{vib'} \rangle + \overbrace{\sum_k \left( \frac{\partial}{\partial q_k} \langle \psi_i^{el} | \hat{O} | \psi_f^{el} \rangle \right) \langle \psi_i^{vib} | \psi_f^{vib'} \rangle}_{\text{Herzberg-Teller}} \quad (6)$$

En la ecuación 6,  $\psi_{i,f}^{el}$  representa las funciones de onda electrónica inicial y final,  $\psi_{i,f}^{vib}$  representa las funciones de onda vibracionales inicial y final,  $q_k$  es la coordenada vibracional del modo vibracional  $k$  y  $\hat{O}$  es el operador del momento dipolar.

## 2.12 Relación de la fuerza del oscilador y el momento dipolar de transición

El momento dipolar de transición está relacionado con la fuerza del oscilador (adimensional) mediante la ecuación 7, donde la energía de excitación vertical para una transición electrónica está dada por  $\Delta E$  y la longitud del vector del momento dipolar de transición, las cuales se expresan en unidades atómicas.

$$f_{nm} = \frac{2}{3} \Delta E_{nm} |\mu_{nm}|^2 \quad (7)$$

La fuerza del oscilador experimentalmente se obtiene integrando el área bajo la curva de la banda de absorción entre las energías  $\bar{\nu}_1$  y  $\bar{\nu}_2$  (ecuación 8) donde  $\epsilon$  es el coeficiente de extinción molar expresado en L/(mol cm).

$$f = 4.3 \times 10^{-9} \int_{\bar{\nu}_1}^{\bar{\nu}_2} \epsilon(\bar{\nu}) d\bar{\nu} \quad (8)$$

### 2.13 Hessiano adiabático

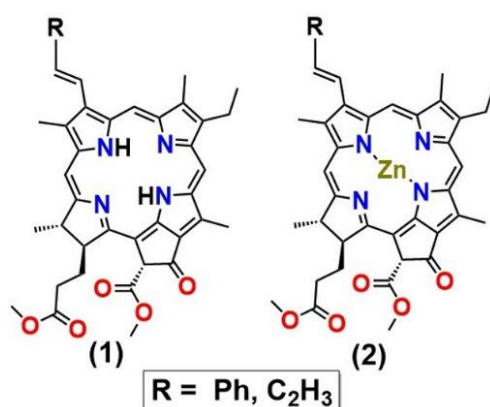
El hessiano adiabático (AH) es un concepto que describe un método matemático para analizar transiciones vibronicas y espectros moleculares. Es un método que requiere el cálculo de frecuencias tanto en el estado fundamental como en el estado excitado de interés, basándose en dos aproximaciones principales: (a) Utiliza la aproximación adiabática (Born-Oppenheimer) que trata los núcleos como si se movieran en un potencial efectivo definido por la configuración electrónica. (b) Aplica la aproximación armónica tanto a las superficies de energía potencial del estado fundamental como del estado excitado (Bousquet et al., 2023; de Souza et al., 2018).

### 3. Metodología

Los sistemas estudiados en este trabajo de grado fueron: 3-butadienil-metilfeoforbida a (BMFa), 3-estiril-metilfeoforbida a (SMFa), 3-butadienil-Zn-metilfeoforbida a (Zn-BMFa) y 3-estiril-Zn-metilfeoforbida a (Zn-SMFa) (figura 3), en los disolventes diclorometano y tolueno. El protocolo computacional se dividió en cuatro fases:

#### Figura 3.

Estructuras de las moléculas de (1) metilfeoforbida a y (2) Zn-metilfeoforbida a con los sustituyentes  $R = 3$ -estiril y 3-butadienil.



#### 3.1 Exploración conformacional de los derivados BMFa-3, SMFa-3, Zn-BMFa-3 y Zn-SMFa-3 de la metilfeoforbida a

Se realizó una exploración conformacional con el programa *Conformer-Rotamer Ensemble Sampling Tool* (CREST) (Pracht et al., 2020) que utiliza simulaciones de metadinámica con potenciales de sesgo para explorar mínimos en la superficie de energía potencial. Después se usó el programa *Commandline Energetic Sorting* (CENSO)(Grimme et al., 2021) donde se filtra y organiza el ensamble conformacional en base a las energías calculadas al aplicar secuencialmente diferentes métodos computacionales desde campos de fuerza GFN-FF,

métodos semiempíricos GFN2-xTB y finalmente DFT. Para el proceso siguiente se seleccionó el conformero con más baja energía obtenido por CENSO.

### **3.2 Optimización de la geometría del estado fundamental y de los estados excitados $S_1$ y $S_2$ en diclorometano y tolueno.**

Utilizando la geometría del conformero de más baja energía se optimizó el estado fundamental y los dos primeros estados excitados singletes con el nivel de teoría CAM-B3LYP/def2-SVP. Esta metodología computacional se basa en el funcional CAM-B3LYP que en estudios recientes ha permitido obtener una buena predicción de espectros vibrónicos en sistemas con anillos de clorinas(Sirohiwal et al., 2020); y así mismo el conjunto de bases def2-SVP se presenta resultados confiables en las bandas de absorción calculadas y es comparable con conjuntos de bases más grandes(Batra et al., 2020), obteniendo una buena relación de coste computacional y calidad de resultados obtenidos. El modelo de solvatación usado fue el (C-PCM) (Weigend & Ahlrichs, 2005; Yanai et al., 2004) con los disolventes diclorometano ( $\epsilon = 9.08$ ) y tolueno ( $\epsilon = 2.4$ ). Ambos han sido ampliamente utilizados experimentalmente como disolventes en la familia de las clorinas, y el emplearlo permite efectuar comparaciones con los datos experimentales disponibles de la fotofísica de la MFa. Los cálculos se realizaron con el software ORCA 5.0 y la aproximación RIJCOSX (Neese, 2022). Además, se calcularon las frecuencias vibracionales para confirmar que las estructuras resultantes corresponden a mínimos en la superficie de energía potencial (PES). Los cálculos puntuales en la geometría del estado fundamental y los estados excitados con el funcional (TD)-CAM-B3LYP y la base def2-SVP. Con ayuda de estos cálculos se obtuvieron las energías de excitación vertical (VEE), las energías 0-0, las fuerzas del oscilador y las energías adiabáticas.

### 3.3 Cálculo de los espectros y de las constantes de velocidad de fluorescencia.

A partir de la geometría optimizada del estado fundamental y los hessianos tanto del estado fundamental como del primer estado excitado se predicen la tasa de emisión, el espectro de fluorescencia y las constantes de velocidad de fluorescencia de los diferentes sistemas teniendo en cuenta los efectos de Herzberg-Teller y en los disolventes diclorometano y tolueno, mediante la metodología *Adiabatic Hessian* (AH). en el módulo *Excited State Dynamics* o ESD por sus siglas en inglés, implementado en ORCA 5.0; otros parámetros empleados para calcular la fluorescencia fueron el ancho de banda gaussiana en  $150\text{ cm}^{-1}$  que permitió controlar la dispersión de los picos mejorando la nitidez y posición; y la exclusión de modos específicos entre el rango de  $300$  a  $400\text{ cm}^{-1}$  reduciendo posibles interferencias y enfocando en la región de interés.

### 3.4 Cálculo de los espectros de absorción de los derivados de la MFa

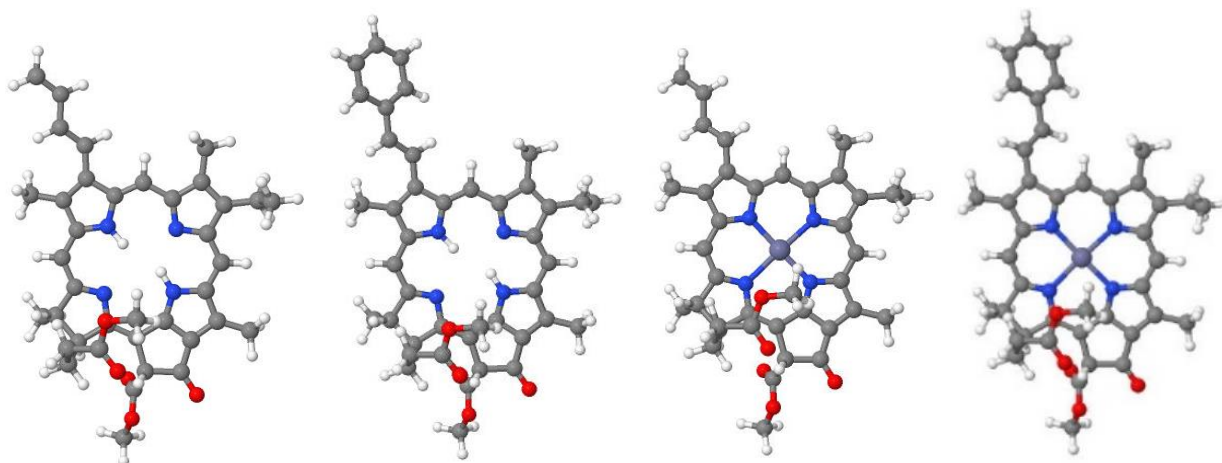
Se predice la estructura vibrónica de las bandas Q en el espectro de absorción de derivados de la MFa partiendo de la estructura optimizada del estado fundamental, su hessiano y de los hessianos de los dos primeros estados excitados singletes; se incluyeron los efectos de Herzberg-Teller empleando el método (AH) implementado en ORCA 5.0. Otros parámetros implementados son el ancho de banda gaussiana en  $150\text{ cm}^{-1}$  y la exclusión de modos específicos entre el rango de  $300$  a  $400\text{ cm}^{-1}$ .

## 4. Análisis de Resultados

Basándose en el diagrama de Jablonski presentado en la figura 2, los resultados se han organizado en tres capítulos. El capítulo 4.1 aborda la optimización del estado fundamental, lo que permitió obtener los conformeros de menor energía representados en la figura 4. A partir de estos conformeros, se calcularon los estados excitados  $S_1$  y  $S_2$ , cuyos resultados se utilizan para analizar el espectro de emisión y las constantes de velocidad de fluorescencia en el capítulo 4.2. Además, en el capítulo 4.3 proporciona una descripción y análisis de los espectros de absorción.

### Figura 4.

*De izquierda a derecha las estructuras de los derivados BMFa-3, SMFa-3, Zn-BMFa-3 y Zn-SMFa-3 de la MFa optimizados en su estado de menor energía con el nivel de teoría CAM-B3LYP/def2-SVP.*



## 4.1 Optimización y caracterización del estado basal

### 4.1.1 Energías de excitación verticales y caracterización de los estados en la geometría $S_0$ en tolueno

La MFA y sus derivados BMFa-3 y SMFa-3 presentan dos contribuciones dominantes  $\pi_H \rightarrow \pi_L$  y  $\pi_{H-1} \rightarrow \pi_{L+1}$ . En los derivados con zinc, Zn-BMFa-3 y Zn-SMFa-3 la contribución dominando  $\pi_H \rightarrow \pi_L$ , representa el 88% y 87% respectivamente.

La energía de excitación vertical en la geometría del estado fundamental para  $S_1$  de la MFA es de 2.18 eV, según la tabla 1. En sus derivados, esta energía disminuye hasta 0.07 eV en el derivado Zn-BMFa-3 respecto a la MFA. La fuerza del oscilador en la MFA es de  $f(L) = 0.292$ , aumentando significativamente en los derivados con zinc hasta un 151% en el derivado Zn-BMFa-3.  $\pi_H \rightarrow \pi_L, \pi_{H-1} \rightarrow \pi_{L+1}$  y  $\pi_H \rightarrow \pi_L$ .

Los momentos dipolares y el grado de polarización producidos por el disolvente permiten observar la estabilización o desestabilización energética entre los estados basales y excitados (Rodríguez-Serrano et al., 2012). Al calcular la diferencia de las magnitudes de los momentos dipolares respecto al estado basal  $S_0$  expuestas la figura 5 se observa que los derivados con zinc presentan mayor estabilidad siendo el derivado Zn-SMFa-3 el de más estabilidad con valores de 0.9 para  $S_1$  y 0.3 en  $S_2$ . Mientras que el derivado BMFa-3 con valores de 1.6 en  $S_1$  y 0.9 en  $S_2$  es el derivado menos estable por el efecto del disolvente no polar en las energías de excitación  $S_1$ - $S_2$ .

**Tabla 1.**

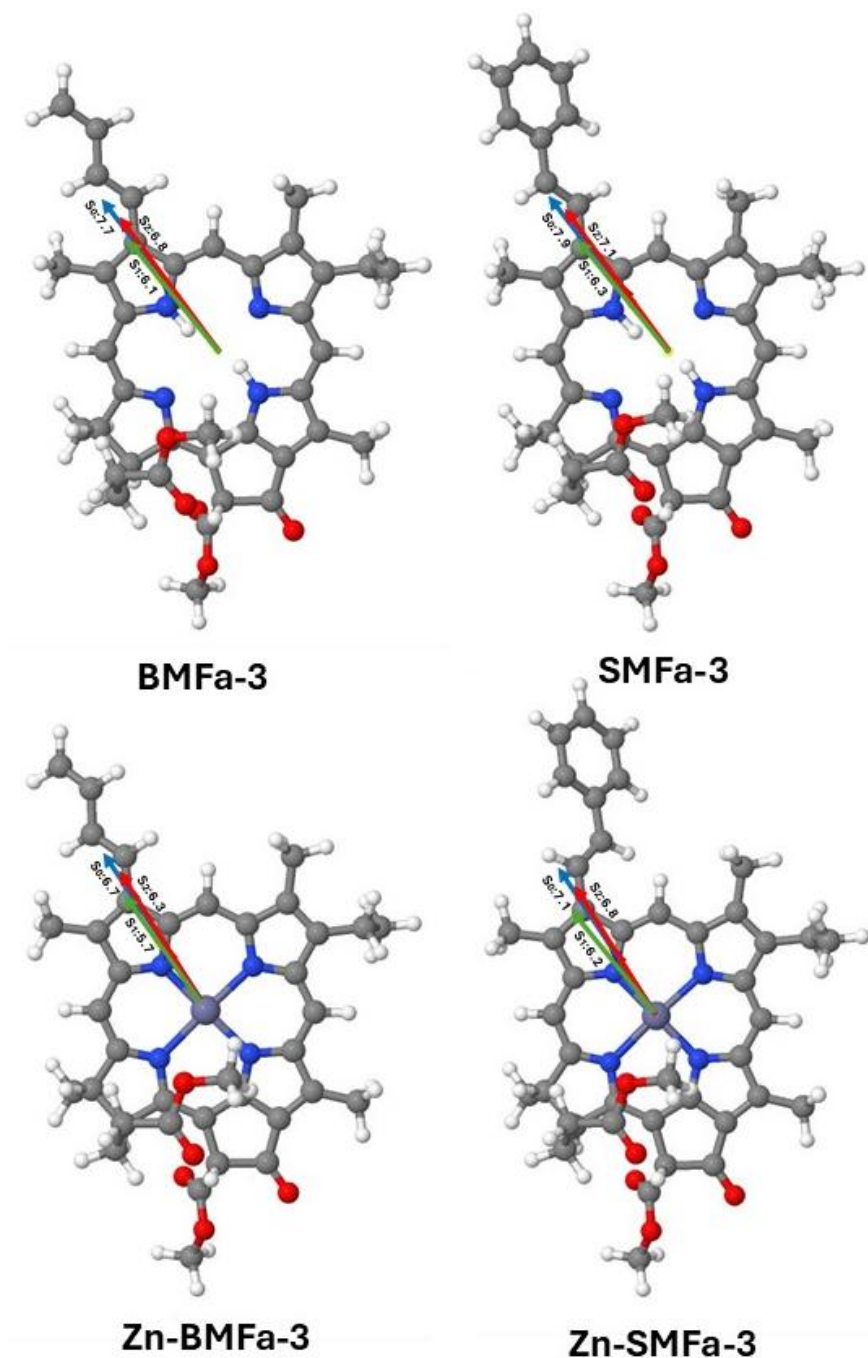
*Energía de excitación vertical singlete y contribuciones dominantes en las estructuras electrónicas en tolueno.*

	Estado electrónico	<sup>1</sup> Estructura electrónica	<sup>2</sup> VEE
<b>MFa</b>	S <sub>1</sub>	(0.81) $\pi_H \rightarrow \pi_L$	2.18 [0.292]
		(0.13) $\pi_{H-1} \rightarrow \pi_{L+1}$	
	S <sub>2</sub>	(0.69) $\pi_{H-1} \rightarrow \pi_L$	2.52[0.075]
		(0.26) $\pi_H \rightarrow \pi_{L+1}$	
<b>BMFa-3</b>	S <sub>1</sub>	(0.81) $\pi_H \rightarrow \pi_L$	2.16[0.338]
		(0.18) $\pi_{H-1} \rightarrow \pi_{L+1}$	
	S <sub>2</sub>	(0.69) $\pi_{H-1} \rightarrow \pi_L$	2.49[0.114]
		(0.23) $\pi_H \rightarrow \pi_{L+1}$	
<b>SMFa-3</b>	S <sub>1</sub>	(0.81) $\pi_H \rightarrow \pi_L$	2.17[0.346]
		(0.11) $\pi_{H-1} \rightarrow \pi_{L+1}$	
	S <sub>2</sub>	(0.67) $\pi_{H-1} \rightarrow \pi_L$	2.50[0.120]
		(0.25) $\pi_H \rightarrow \pi_{L+1}$	
<b>Zn-BMFa-3</b>	S <sub>1</sub>	(0.88) $\pi_H \rightarrow \pi_L$	2.11[0.441]
		(0.68) $\pi_{H-1} \rightarrow \pi_L$	
	S <sub>2</sub>	(0.26) $\pi_H \rightarrow \pi_{L+1}$	2.53[0.082]
<b>Zn-SMFa-3</b>	S <sub>1</sub>	(0.87) $\pi_H \rightarrow \pi_L$	2.12[0.409]
		(0.68) $\pi_{H-1} \rightarrow \pi_L$	
	S <sub>2</sub>	(0.26) $\pi_H \rightarrow \pi_{L+1}$	2.55[0.089]

*Nota.* <sup>1</sup>Contribuciones dominantes en los estados singletes. <sup>2</sup>Energía de excitación vertical del estado y fuerza del oscilador [en corchetes].

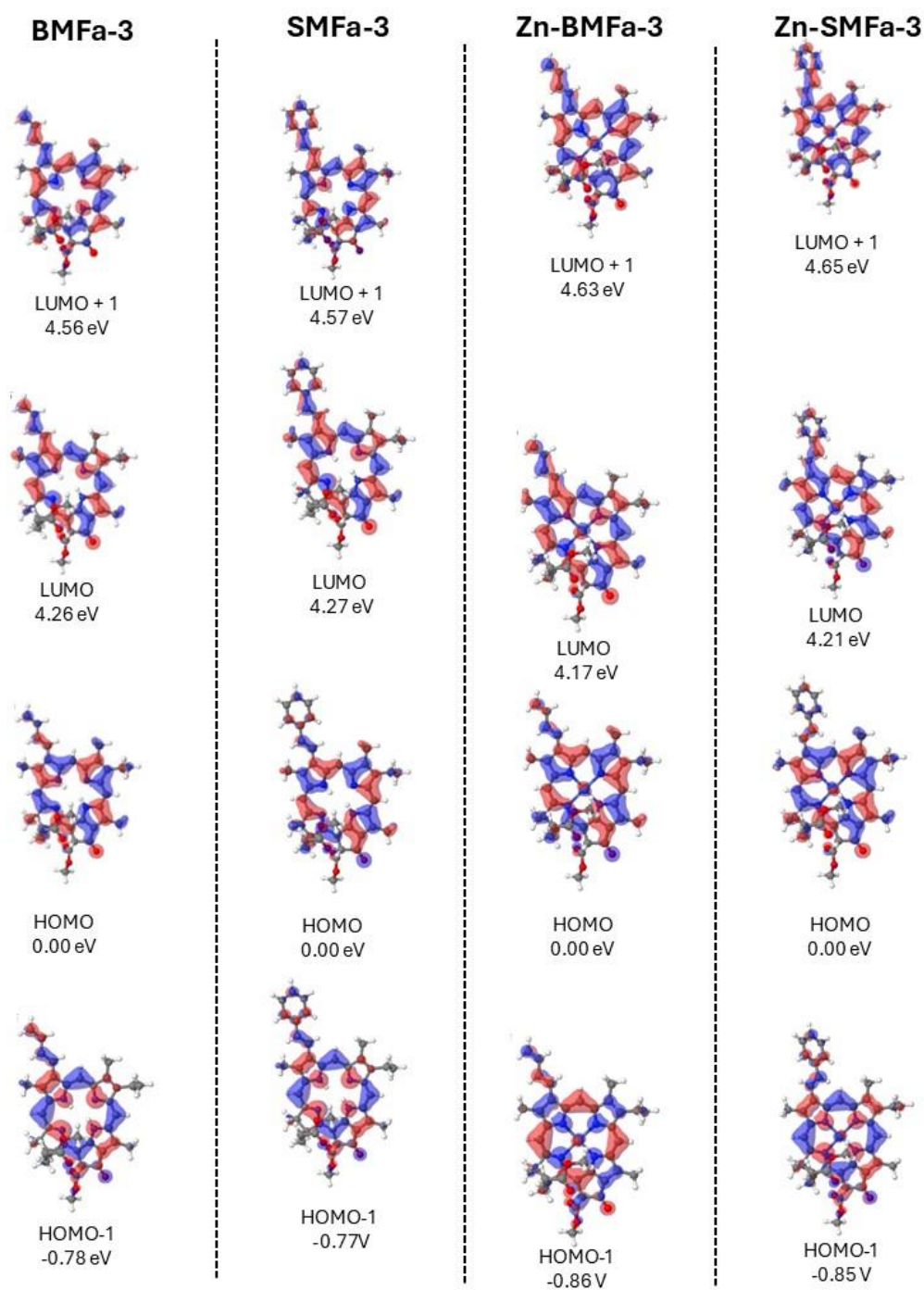
**Figura 5.**

Momentos dipolares de los estados excitados singlete  $S_0$  (azul),  $S_1$  (verde) y  $S_2$  (rojo) en los derivados de la metilfeoforbida a: BMFa-3, SMFa-3, Zn-BMFa-3 y Zn-SMFa-3 en tolueno, calculados con la geometría CAM-B3LYP/def2-SVP, las magnitudes son expresadas en Debye.



**Figura 6.**

Orbitales de frontera en la geometría  $S_0$  en tolueno de los derivados de la MFA con sustituyentes 3-butadienil, 3-estiril, Zn-3-butadienil y Zn-3-estiril. Las energías de los orbitales corresponden a la diferencia de energía respecto a los orbitales HOMO.



#### ***4.1.2 Energías de excitación vertical y caracterización de los estados en la geometría $S_0$ en diclorometano***

Las VEE de  $S_1$  obtenidas de la geometría  $S_0$  varían entre 0.01 y 0.05 eV al comparar el efecto de los disolventes, siendo las moléculas en diclorometano de menor VEE. También se conserva el orden de las VEE ( $Zn-BMFa-3 < Zn-SMFa-3 < BMFa-3 < SMFa-3 < MFa$ ) en los dos disolventes.

Una variación más apreciable corresponde a la fuerza del oscilador donde se presenten niveles más fuertes al emplear tolueno, el derivado Zn-BMFa-3 en los dos disolventes sigue presentando la mayor fuerza.

Comparando los momentos dipolares en los derivados en diclorometano se presenta una mayor inestabilidad por el efecto del disolvente respecto sus homólogos en tolueno con valores hasta de -2 Debye en  $S_1$  y -0.7 Debye en  $S_2$  en la BMFa-3 y SMFa-3, esto es debido a que el tolueno presenta una constante dieléctrica de 2.4, mientras que el diclorometano 9.08. Siendo la mayor polaridad en el diclorometano, las energías de excitación en los estados excitados se ven mayormente afectadas. Esto se manifiesta en un aumento de la diferencia de los momentos dipolares entre los estados  $S_0$  y  $S_1$  (Takahashi et al., 2019). Las figuras 5 y 7 muestran estos contrastes: en el tolueno, la diferencia del momento dipolar del derivado BMFa-3 entre  $S_1$  y  $S_0$  es de -1.6 Debye, mientras que en el diclorometano es de -2 Debye. Esta diferencia se repite en el derivado Zn-SMFa-3, donde en tolueno presenta -0.9 Debye y el diclorometano -1.2 Debye. Cabe resaltar que estos efectos son pequeños, consistente con las diferencias de las constantes dieléctricas de los dos disolventes.

**Tabla 2.**

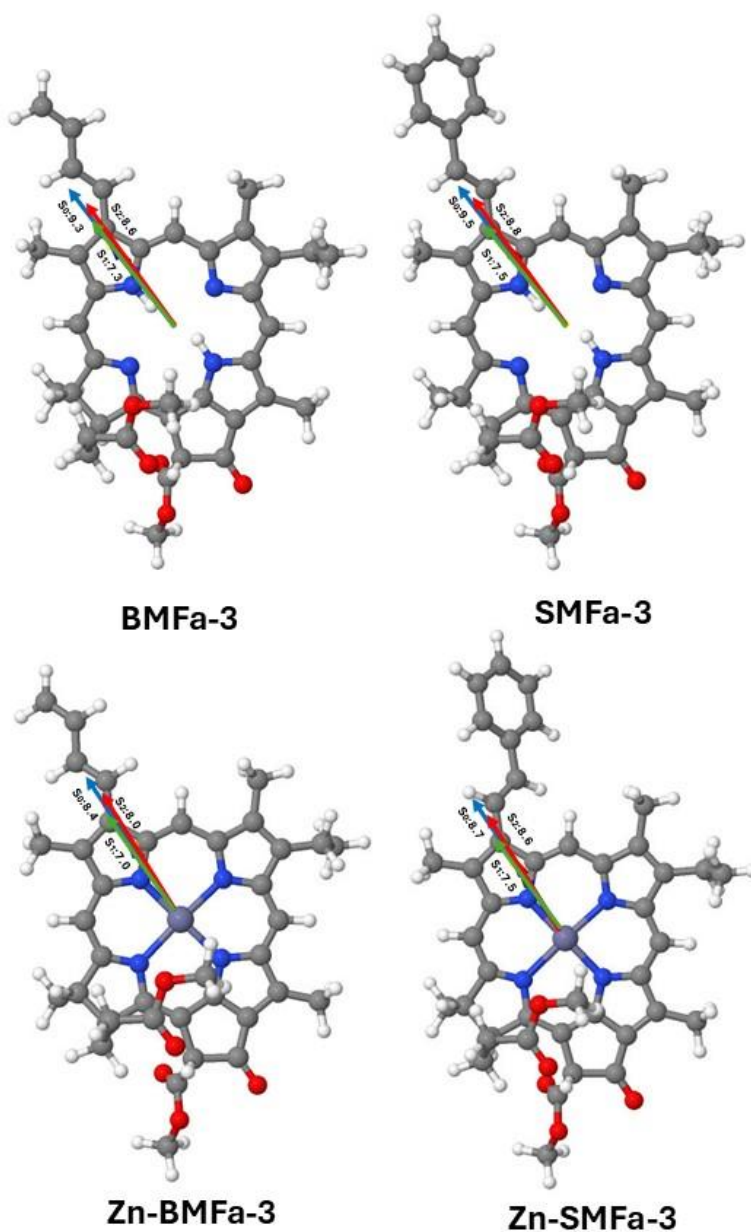
*Energía de excitación vertical singlete en la geometría  $S_0$  del estado  $S_0$ , y contribuciones dominantes en las estructuras electrónicas en diclorometano.*

	Estado electrónico	<sup>1</sup> Estructura electrónica	<sup>2</sup> VEE
<b>MFa</b>	S <sub>1</sub>	(0.80) $\pi_H \rightarrow \pi_L$	2.22[0.272]
		(0.14) $\pi_{H-1} \rightarrow \pi_{L+1}$	
	S <sub>2</sub>	(0.69) $\pi_{H-1} \rightarrow \pi_L$	2.54[0.089]
		(0.24) $\pi_H \rightarrow \pi_{L+1}$	
<b>BMFa-3</b>	S <sub>1</sub>	(0.79) $\pi_H \rightarrow \pi_L$	2.20[0.312]
		(0.12) $\pi_{H-1} \rightarrow \pi_{L+1}$	
	S <sub>2</sub>	(0.69) $\pi_{H-1} \rightarrow \pi_L$	2.52[0.141]
		(0.23) $\pi_H \rightarrow \pi_{L+1}$	
<b>SMFa-3</b>	S <sub>1</sub>	(0.79) $\pi_H \rightarrow \pi_L$	2.21[0.322]
		(0.11) $\pi_{H-1} \rightarrow \pi_{L+1}$	
	S <sub>2</sub>	(0.68) $\pi_{H-1} \rightarrow \pi_L$	2.52[0.147]
		(0.23) $\pi_H \rightarrow \pi_{L+1}$	
<b>Zn-BMFa-3</b>	S <sub>1</sub>	(0.90) $\pi_H \rightarrow \pi_L$	2.12[0.424]
		(0.70) $\pi_{H-1} \rightarrow \pi_L$	
	S <sub>2</sub>	(0.24) $\pi_H \rightarrow \pi_{L+1}$	2.53[0.105]
<b>Zn-SMFa-3</b>	S <sub>1</sub>	(0.87) $\pi_H \rightarrow \pi_L$	2.14[0.394]
		(0.70) $\pi_{H-1} \rightarrow \pi_L$	
	S <sub>2</sub>	(0.23) $\pi_H \rightarrow \pi_{L+1}$	2.55[0.112]

*Nota.* <sup>1</sup>Contribuciones dominantes en los estados singletes, <sup>2</sup>energía de excitación vertical del estado y fuerza del oscilador (en corchetes).

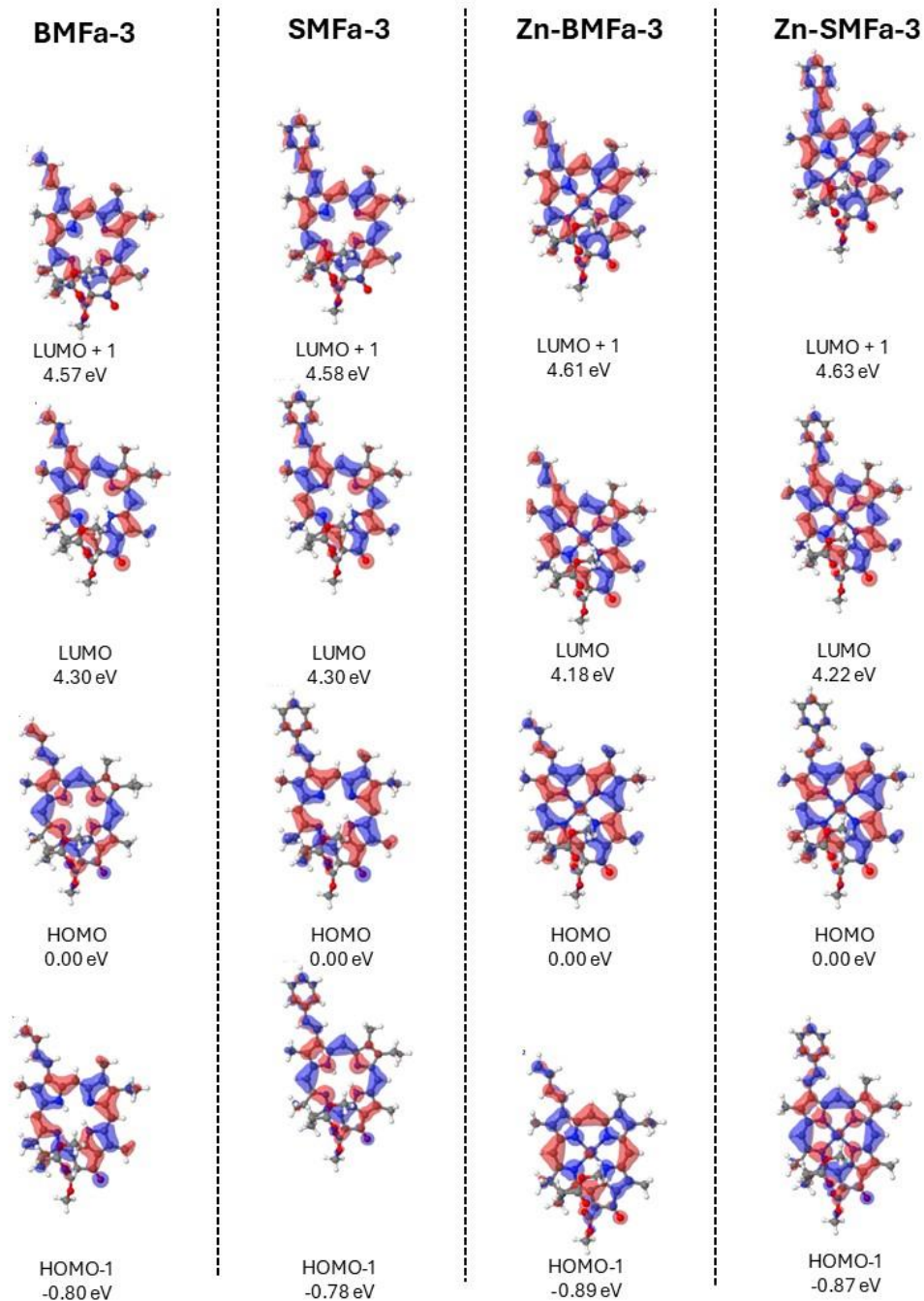
**Figura 7.**

Momentos dipolares de los estados excitados singlete  $S_0$  (azul),  $S_1$  (verde) y  $S_2$  (rojo) en los derivados de la metilfeoforbida a: BMFa-3, SMFa-3, Zn-BMFa-3 y Zn-SMFa-3 en diclorometano, calculados con la geometría CAM-B3LYP/def2-SVP, las magnitudes son expresadas en Debye.



**Figura 8.**

Orbitales moleculares de frontera Kohn-Sham en la geometría  $S_0$  en diclorometano de los derivados de la MFA con sustituyentes 3-butadienil, 3-estiril, 3-Zn-butadienil y 3-Zn-estiril. Las energías de los orbitales corresponden a la diferencia de energética (eV) respecto a los orbitales HOMO.



## 4.2 Cálculo de los espectros y energías de excitación vertical de absorción de la MFa y sus derivados con el método (TD)-DFT

Se abordan cuatro aspectos de los derivados de la MFa para analizar el espectro vibrónico de absorción: una comparación entre la VEE y los máximos de banda; la influencia de cómo modulan sus propiedades ópticas los derivados mediante los disolventes diclorometano y tolueno; un análisis espectral que permite comparar los espectros experimental y teórico de la MFa en diclorometano; la influencia de los sustituyentes aromáticos 3-butadienil y 3-estiril en la MFa y sumado a esto, se exploró el efecto del zinc en los derivados mencionados en relación con sus espectros vibrónicos de absorción en diclorometano.

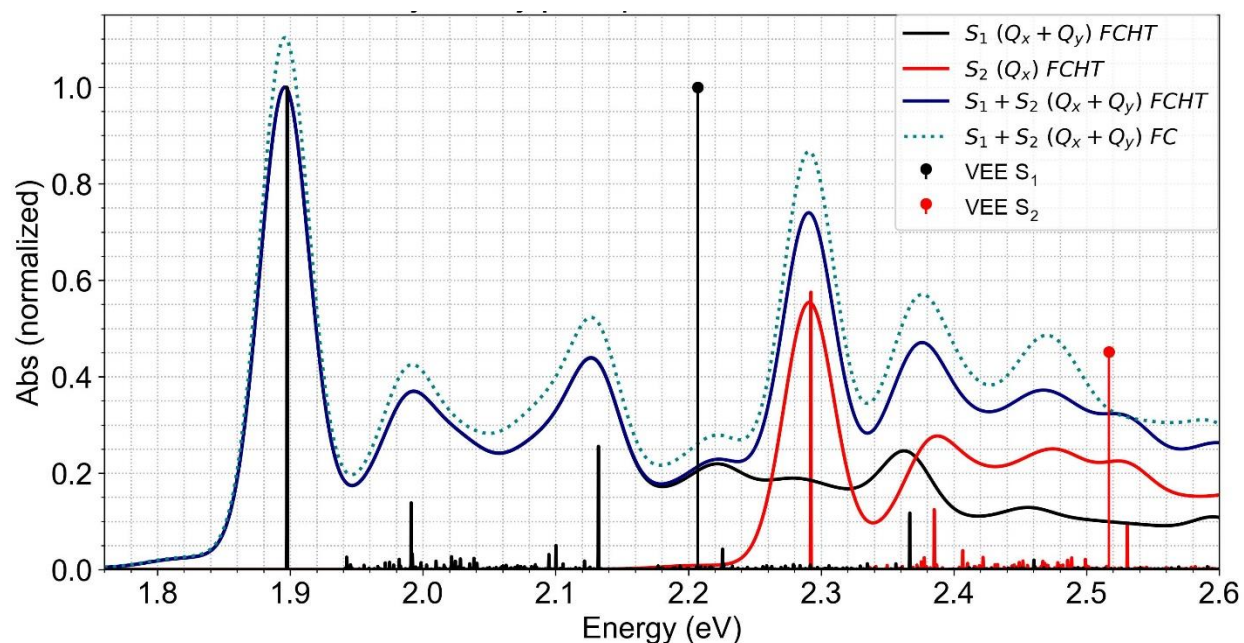
### 4.2.1 *Energías de excitación vertical de absorción de $S_1$ y $S_2$ , transiciones 0-0 y espectro de absorción con contribución FC y FCHT*

Los diferentes espectros son acotados en el rango de 1.7 a 2.6 eV que corresponde a la región de las bandas Q (figura 9), esto es debido a que la mayoría de las aplicaciones en las porfirinas están relacionadas por las transiciones en esta región(Barbosa Neto et al., 2013).

La contribución de FCHT modifican levemente las intensidades de la aproximación FC en el espectro del derivado BMFa-3 tanto en diclorometano (figura 9) como en tolueno (figura 25), conservando su forma. Mediante el espectro stick se localizan las transiciones dominantes 0-0 de  $S_1$  que asociadas a  $Q_y$  en los 1.90 eV y de  $S_2$  que corresponden  $Q_x$  en los 2.29 eV.

**Figura 9.**

*Estructura vibrónica calculada del espectro de absorción del derivado BMFa-3 en diclorometano la región Q con los términos Franck-Condon (FC), Franck-Condon y Herzberg-Teller (FCHT) a 298,15 K, energías de excitación vertical y espectros stick de  $S_1$  y  $S_2$  del mismo derivado calculado a 0 K.*



Las energías de excitación vertical (VEE) y los máximos de banda presentan una diferencia, investigaciones previas en nuestro grupo han demostrado que el nivel de teoría CAMB3LYP/def2-SVP produce desplazamientos a una mayor energía de transición en las VEE de aproximadamente 0,05 eV. Además, la literatura sugiere que la diferencia entre el máximo de banda calculado y la VEE sea cercana a  $0,11 \pm 0,08$  eV (Bai et al., 2020), en la tabla 4 presentamos las diferencias (VEE  $S_1 - S_1$  y VEE  $S_2 - S_2$ ) mostrando una mayor diferencia en los derivados BMFa-3 de 0.31 eV y SMFa-3 de 0.30 eV en diclorometano, mientras que disminuye en los derivados con zinc en tolueno de 0.15 eV en el Zn-BMFa-3 y 0.17 eV en el Zn-SMFa-3.

**Tabla 3.**

*Diferencia entre las energías de excitación vertical VEE de absorción y los máximos de banda calculados (eV) en la MFA y sus derivados extraídos de la tabla 4.*

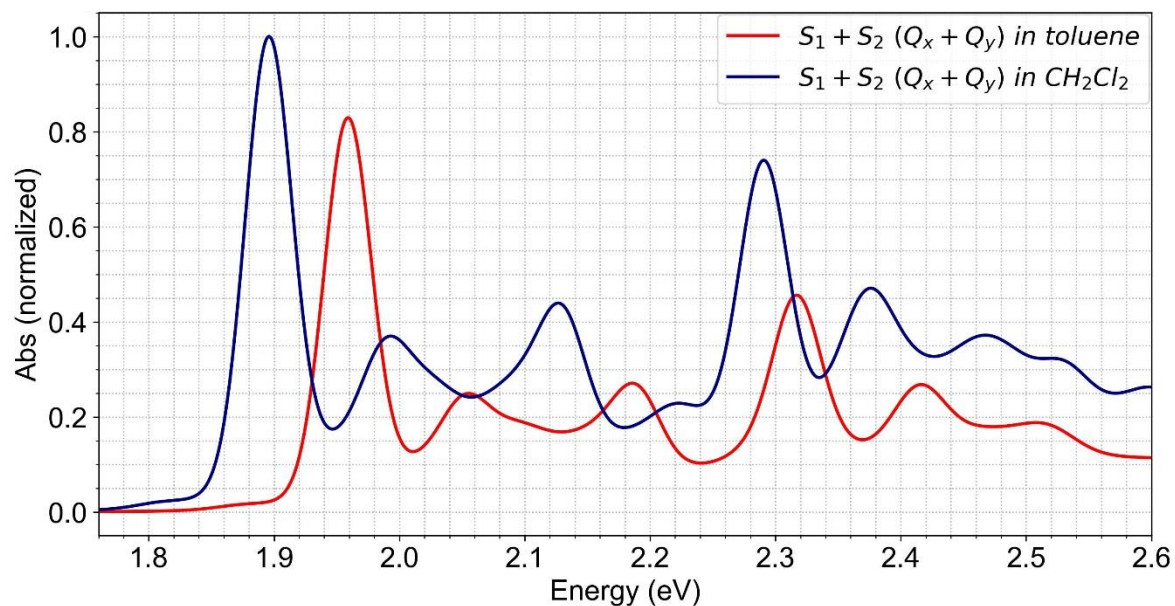
		<b>MFA</b>	<b>BMFA-3</b>	<b>SMFA-3</b>	<b>Zn-BMFA-3</b>	<b>Zn-SMFA-3</b>
Tolueno	VEE S <sub>1</sub>	2.28	2.16	2.17	2.11	2.12
	VEE S <sub>2</sub>	2.52	2.49	2.50	2.53	2.54
	$\Delta_{VEES1-S1}$	0.29	0.2	0.21	0.15	0.17
	$\Delta_{VEES2-S2}$	0.18	0.17	0.17	0.14	0.14
Diclorometano	VEE S <sub>1</sub>	2.22	2.21	2.21	2.12	2.14
	VEE S <sub>2</sub>	2.54	2.52	2.52	2.54	2.55
	$\Delta_{VEES1-S1}$	0.29	0.31	0.30	0.24	0.24
	$\Delta_{VEES2-S2}$	0.21	0.23	0.22	0.18	0.17

#### **4.2.2 Efecto de los disolventes diclorometano y tolueno en la estructura vibrónica de los espectros de absorción de los derivados de la MFA**

Para comparar el efecto que tienen los disolventes tolueno y diclorometano se calcularon los espectros vibrónicos de absorción de la metilfeoforbida a y sus derivados en los dos disolventes. El desplazamiento hacía el rojo del diclorometano respecto al tolueno en el derivado con BMFA-3 es de 0.06 eV en el estado de menor energía de excitación S<sub>1</sub> y de 0.03 eV en el segundo estado S<sub>2</sub> (figura 10), también se presenta un aumento de la fuerza del oscilador del 16% con el disolvente diclorometano.

**Figura 10.**

*Espectros de las estructuras vibrónicas calculadas de absorción del derivado BMFa-3 en diclorometano y tolueno con los términos de Franck-Condon y Herzberg-Teller (FCHT) a 298,15 K.*



Las diferencias en el efecto del disolvente son pequeñas en todos los sistemas (tabla 4) presentando un mínimo corrimiento al rojo con el disolvente diclorometano. En los derivados BMFa-3 y Zn-BMFa-3 (figura 22) se observa un incremento de la fuerza del oscilador con el disolvente diclorometano, mientras en los derivados SMFa-3 y Zn-SMFa-3 (figuras 21 y 23) no presenta cambio. Acorde a lo disponible en la literatura la influencia del entorno en los espectros vibrónicos de los estados singletes en sistemas de porfirinas no es apreciable, presentando una estructura vibrónica similar entre transiciones ( $S_1 - S_n$ ) (Barbosa Neto et al., 2013).

**Tabla 4.**

*Diferencias entre máximos de banda calculados (eV) de los derivados de la metilfeoforbida a en tolueno y diclorometano.*

		<b>MFa</b>	<b>BMFa-3</b>	<b>SMFa-3</b>	<b>Zn-BMFa-3</b>	<b>Zn-SMFa-3</b>
Tolueno	S <sub>1</sub>	1.99	1.96	1.97	1.95	1.97
	S <sub>2</sub>	2.34	2.32	2.33	2.39	2.40
Diclorometano	S <sub>1</sub>	1.93	1.90	1.91	1.88	1.90
	S <sub>2</sub>	2.33	2.29	2.30	2.36	2.38
Diferencia entre solventes	$\Delta_{S1}$	0.06	0.06	0.05	0.08	0.05
	$\Delta_{S2}$	0.01	0.03	0.03	0.03	0.02

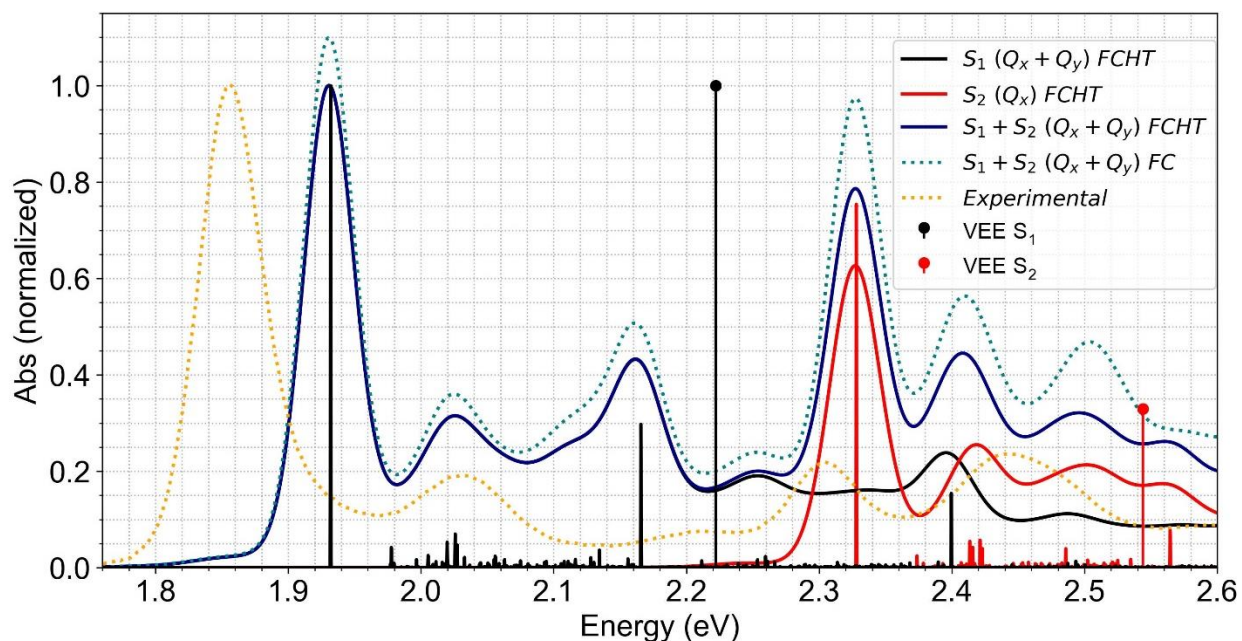
#### ***4.2.3 Comparación del espectro vibrónico calculado y el espectro experimental de la MFa***

Entre los espectros vibrónicos calculados con el nivel de teoría TD-CAM-B3LYP/def2-SVP y UV-Vis experimental de la MFa, ambos en diclorometano en la figura 11, se observa un desplazamiento a energías mayores en el espectro calculado de 0,07 eV en el máximo del estado excitado más bajo S<sub>1</sub>.

Existen diferentes parámetros que afectan significativamente las bandas Q del espectro vibrónico calculado: el acoplamiento no adiabático de las bandas Q<sub>x</sub> y Q<sub>y</sub> (Gouterman & Stryer, 1962), el conformero de partido y el nivel de teoría empleado en las optimizaciones (Sirohiwal et al., 2020). A pesar de estas interferencias el espectro calculado presenta una forma semejante al espectro experimental, mostrando Q<sub>x</sub>, Q<sub>y</sub> y los hombros de mayor fuerza del oscilador de S<sub>1</sub> y S<sub>2</sub>.

**Figura 11.**

*Estructura vibrónica experimental y calculada del espectro de absorción de la MFA en la región Q con los términos Franck-Condon (FC) y Franck-Condon y Herzberg-Teller (FCHT) a 298,15 K y los espectros stick de  $S_1$  y  $S_2$  del mismo derivado calculado a 0 K.*



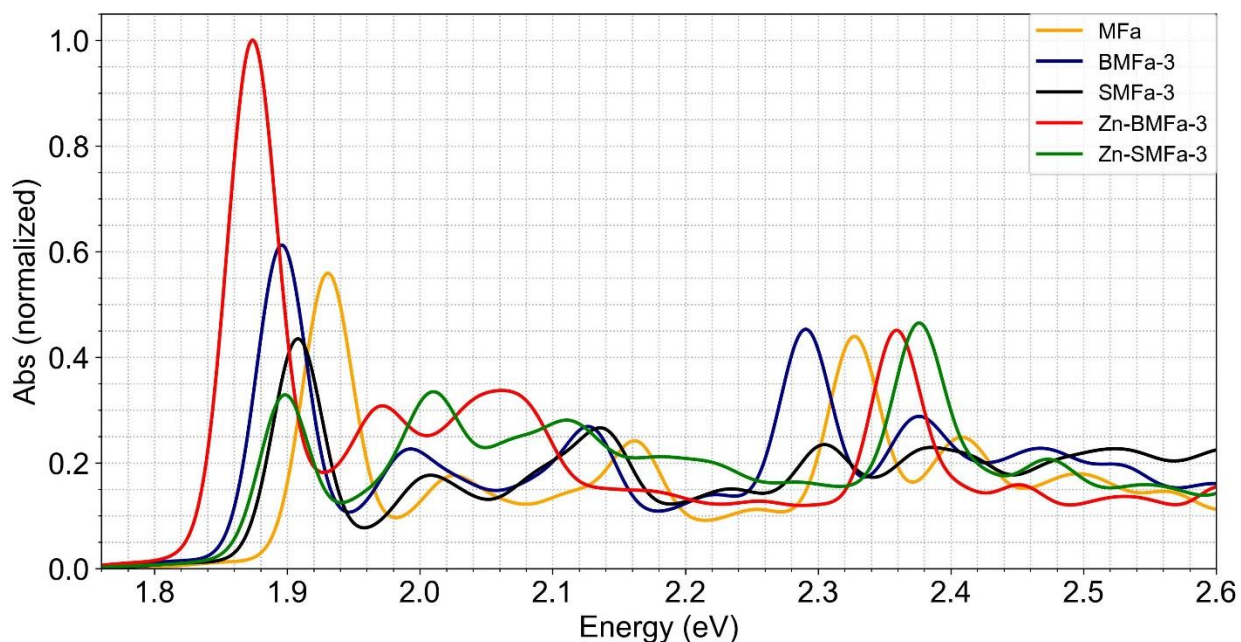
#### ***4.2.4 Efecto de los sustituyentes en la estructura vibrónica del espectro de absorción de la metilfeoforbida a***

Al realizar la comparativa entre los derivados BMFa-3, SMFa-3 y la MFA con la estructura vibrónica del espectro de absorción calculado (figuras 12 y 36). Los espectros calculados de BMFa-3 y SMFa-3 tienen un corrimiento hacia el rojo de 0.03 y 0.02 eV respectivamente en  $S_1$ , y 0.03 y 0.04 eV en  $S_2$ , sus intensidades aumentan con el sustituyente 3-butadienil un 6%, mientras disminuye un 12% con el sustituyente 3-estiril; por lo que no representan un cambio significativo en las propiedades de absorción de la MFA con estos sustituyentes, también es de mencionar que la forma de los espectros se conserva con la misma cantidad de transiciones.

Al realizar una comparación entre los derivados BMFa-3 y SMFa-3 sus respectivos derivados con Zn (Zn-BMFa-3 y Zn-SMFa-3) en el solvente diclorometano se observa: en el derivado Zn-BMFa-3 la fuerza del oscilador aumenta un 38% en comparación con el derivado BMFa-3 (figura 12) esto acorde con el modelo de Gouterman que indica un aumento en las intensidades al disponer de un centro metálico (Gouterman, 1959). Por otro lado, el derivado Zn-SMFa-3 disminuye un 12% en comparación con el derivado SMFa-3.

### Figura 12.

*Estructura vibrónica calculada del espectro de absorción de la MFA y de los derivados BMFa-3, SMFa-3, Zn-BMFa-3 y Zn-SMFa-3 en diclorometano con los términos de Franck-Condon y Herzberg-Teller (FCHT) a 298,15 K.*



También se visualiza un leve desplazamiento al rojo del derivado Zn-BMFa-3 de 0.3 eV respecto al BMFa-3 en  $S_1$  (figura 32) y de manera inversa un desplazamiento hacia el azul de 0.07 eV en  $S_2$ , esto también se produce entre los derivados SMFa-3 y Zn-BMFa-3 en diclorometano (figura 34). Las interacciones electrónicas de los derivados metálicos pueden

alterar significativamente las propiedades espectrales, principal en  $S_1$  que corresponde a las transiciones  $\pi_H \rightarrow \pi_L$  y  $\pi_{H-1} \rightarrow \pi_{L+1}$ .

Es apreciable el mayor corrimiento hacía el rojo en los derivados que contienen el sustituyente 3-butadienil respecto a la MFa, siendo el derivado Zn-BMFa-3 con el mayor corrimiento de 0.04 eV. Así mismo, este derivado presenta el doble de la fuerza del oscilador respecto a la MFa y la mayor en los demás derivados.

### **4.3 Cálculo de los espectros de emisión de los derivados de la MFa y sus constantes de velocidad de fluorescencia con el método (TD)-DFT**

Se examinan tres aspectos de los derivados de la MFa para el análisis de los espectros de emisión. Primero, se considera cómo los disolventes diclorometano y tolueno modulan las propiedades emisión de dichos derivados. En segundo lugar, se investiga el impacto de los sustituyentes 3-butadienil y 3-estiril en la MFa, así como el efecto del zinc sobre estos derivados, relacionando sus desviaciones e intensidades en los espectros de emisión en el disolvente tolueno. Por último; se analizan las constantes de fluorescencia.

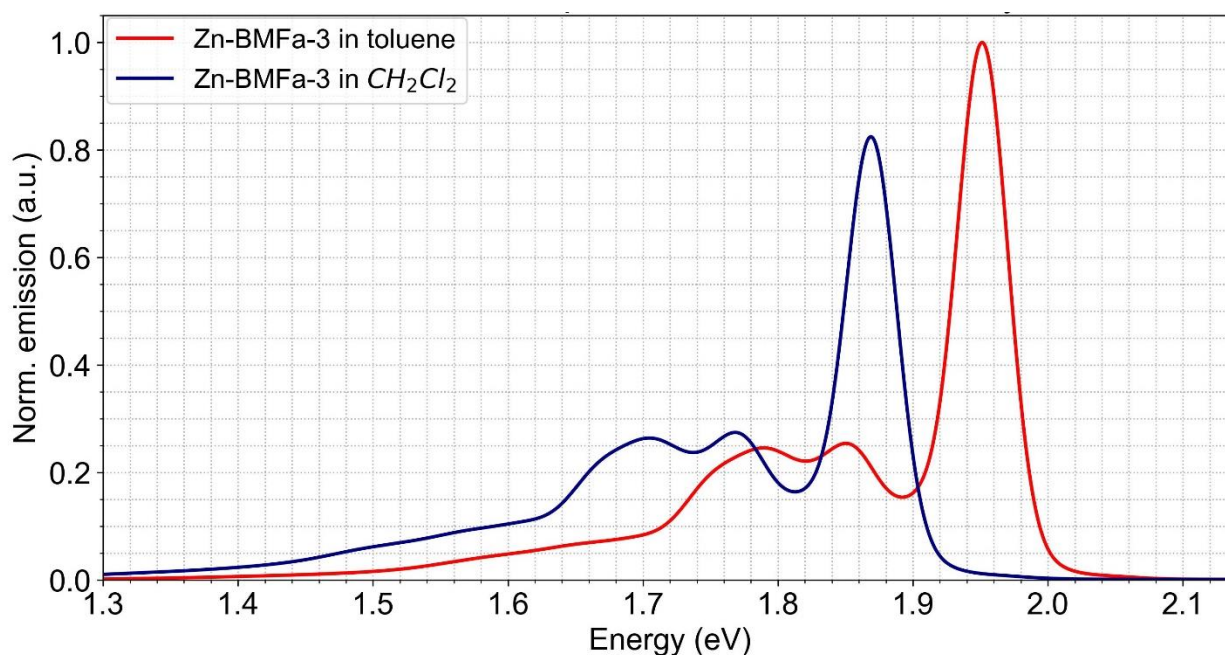
#### ***4.3.1 Efecto del disolvente tolueno y diclorometano en los espectros de fluorescencia de los derivados de la metilfeoforbida a***

Los derivados experimentaron corrimientos hacia el rojo al emplear como disolvente el diclorometano, registrándose desplazamientos en sus máximos de fluorescencia entre el rango de 0.06 a 0.08 eV. El mayor desplazamiento se registró en el derivado Zn-BMFa-3, con 0.08 eV, en comparación con su homólogo en tolueno (figura 13). A diferencia del desplazamiento, las intensidades de fluorescencia fueron mayores en los derivados al emplear el tolueno como disolvente, también se observó que los derivados con el sustituyente 3-estiril presentaron

mayores diferencias entre las intensidades de fluorescencia al emplear los dos disolventes de un 33% en el SMFa-3 (figura 42) y 29% en el Zn-SMFa-3 (figura 43).

### Figura 13.

*Espectro de fluorescencia calculado del derivado Zn-BMFa-3 a en diclorometano y tolueno con los términos Franck-Condon y Herzberg-Teller (FCHT).*



#### 4.3.2 Espectros de fluorescencia de los de los derivados de la MFa en tolueno

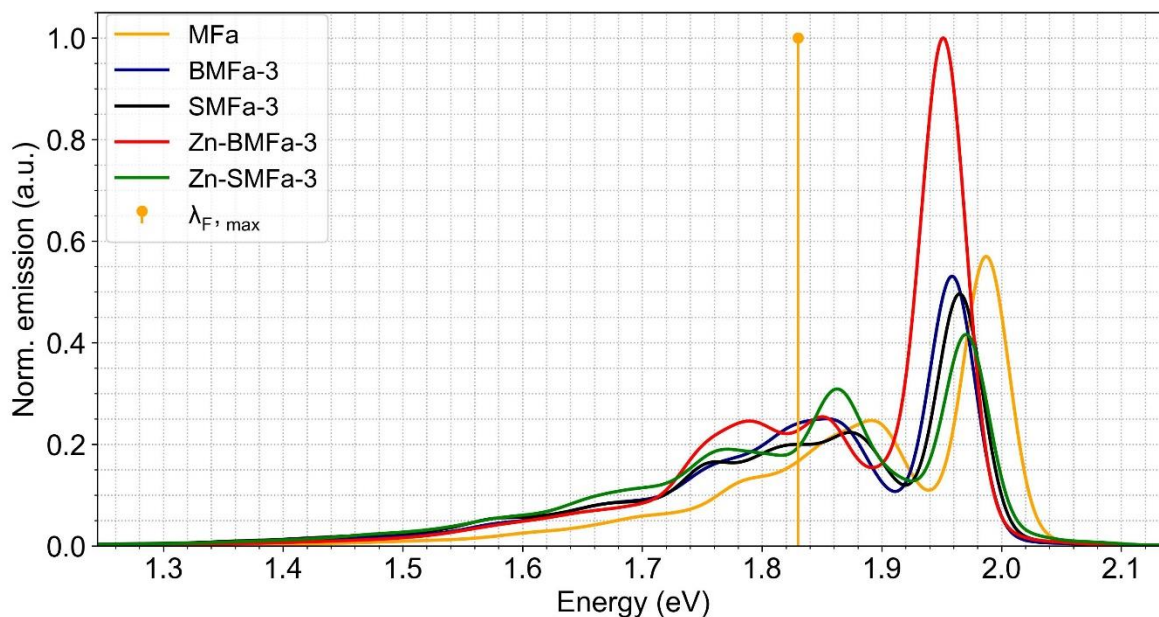
Se observa que la banda máxima de fluorescencia experimental para la MFa se encuentra en 1.83 eV (Wang et al., 2014), mientras que su homólogo calculado en el mismo solvente se sitúa a 1.98 eV, con una desviación de 0.15 eV (figura 14), siendo acorde con el método usado. Al realizar una comparación entre los espectros de fluorescencia calculados en tolueno de la MFa y los derivados BMFa-3 y SMFa-3, los dos derivados presentan un corrimiento de la banda

máxima de fluorescencia de 0.03 eV en el BMFa-3 y 0.02 eV en el SMFa-3 respecto a la MFa calculada, mientras sus intensidades de fluorescencia disminuyeron 2% y 6% respectivamente.

El efecto del Zn en los derivados con los mismos sustituyentes 3-butadienil y 3-estiril no genera corrimiento significativo de la banda máxima, al comparar los espectros de los derivados SMFa-3 y Zn-SMFa-3, también se visualiza una disminución de la intensidad de fluorescencia del 8% en el Zn-SMFa-3 respecto al SMFa-3. Lo contrario sucede en los derivados BMFa-3 y Zn-BMFa-3 donde el derivado con zinc presento un aumento del 46% respecto al BMFa-3 en tolueno.

#### Figura 14.

*Máximo de banda experimental ( $\lambda_F$ ) de la MFa y espectros de fluorescencia calculados de la MFa y los derivados BMFa-3, SMFa-3, Zn-BMFa-3 y Zn-SMFa-3 en tolueno con los términos Franck-Condon y Herzberg-Teller (FCHT).*



El mayor corrimiento hacia el rojo respecto a la MFA se encuentra en los derivados que contiene el sustituyente 3-butadienil. Sin embargo, no es un corrimiento representativo. El

derivado Zn-BMFa-3 presento la mayor intensidad de fluorescencia respecto a los demás derivados y es acorde al disponer de la mayor constante de velocidad de fluorescencia (capítulo 4.3.3) siendo esta influenciada a aumentar en el disolvente diclorometano.

Al comparar los máximos de bandas de fluorescencia y las energías de excitación vertical en la tabla 5, la diferencia mediante el solvente diclorometano es poca o nula (0 – 0.03 eV), mientras con tolueno las diferencias estuvieron en el rango de 0.04 a 0.06 eV. La mayor diferencia se presenta en el derivado SMFa-3 en tolueno de 0.06 eV y su homólogo en diclorometano no presento diferencia entre los dos parámetros.

**Tabla 5.**

*Máximos de los espectros de banda de fluorescencia y energías de excitación vertical de  $S_1$  calculados de la MFa y sus derivados en tolueno y diclorometano.*

	$\lambda_F$		VEE		$\Delta(\lambda_F - VEE)$	
	(eV)		(eV)		(eV)	
	Tolueno	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	Tolueno	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	Tolueno	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>
<b>MFa</b>	1.99*	1.93	1.94	1.94	0.05	0.01
<b>BMFa-3</b>	1.96	1.89	1.92	1.91	0.04	0.02
<b>SMFa-3</b>	1.97	1.91	1.91	1.91	0.06	0
<b>Zn-BMFa-3</b>	1.95	1.87	1.91	1.90	0.04	0.03
<b>Zn-SMFa-3</b>	1.97	1.90	1.93	1.92	0.04	0.02

*Nota.* \*El máximo de banda de fluorescencia experimental de la MFa corresponde a 1.83 eV en tolueno.

### 4.3.3 Constantes de velocidad de fluorescencia

El proceso de fluorescencia en nuestros cálculos es más rápido en los derivados con zinc empleando la aproximación Franck-Condon y Herzberg-Teller (FCHT), donde la principal contribución se produce en la aproximación de FC (figura 15). Al comparar los dos disolventes se visualiza un mayor incremento de  $k_F$  en diclorometano de  $0.66 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$  en el Zn-BMFa-3 y  $0.12 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$  en el Zn-SMFa-3 respecto a la MFa; y al comparar respecto a sus mismos derivados en tolueno de  $0.33 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$  en el Zn-BMFa-3 y de  $0.20 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$  en el Zn-SMFa-3.

**Tabla 6.**

*Constantes de velocidad de fluorescencia ( $k_F$ ) experimental en tolueno y calculadas de la MFa y sus derivados en los solventes diclorometano y tolueno.*

	$K_F / 10^8 \text{ s}^{-1}$		
	Diclorometano	Tolueno	Experimental en tolueno
<b>MFa</b>	2.12	1.65	0.32*
<b>BMFa-3</b>	2.37	1.92	-
<b>SMFa-3</b>	2.20	1.93	-
<b>Zn-BMFa-3</b>	2.78	2.45	-
<b>Zn-SMFa-3</b>	2.24	2.04	-

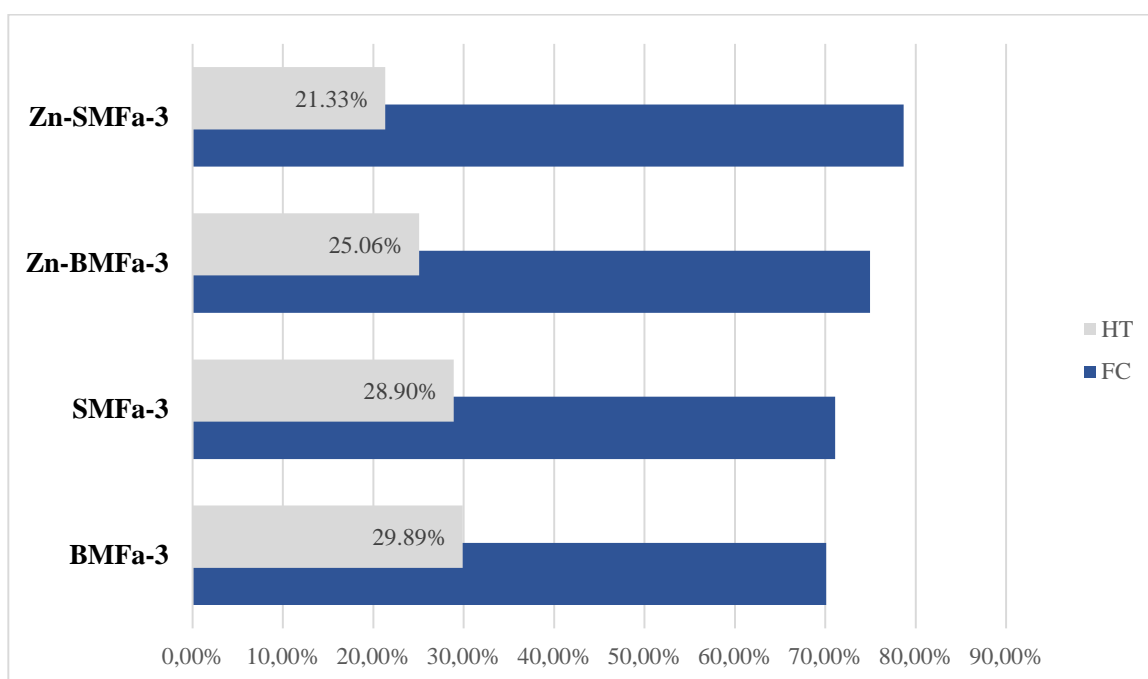
*Nota.* \*constante extraída de (Wang et al., 2014)

En las constantes de velocidad de fluorescencia teórica y experimental de la MFa se observa una diferencia significativa de  $1.33 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$ . Los factores posibles por los cuales se pudo presentar esta diferente son: la posición cis-trans de los sustituyentes 3-butadienil y 3-estiril debido a que estas posiciones afectan la fluorescencia de la molécula; otro factor corresponde a

la aproximación armónica, la molécula puede presentar modos vibracionales torsionales, principalmente en los metilos produciendo un desajustado a la aproximación armónica de la molécula(Bousquet et al., 2023).

### Figura 15.

*Porcentajes de las contribuciones de Franck-Condon (FC) y Herzberg-Teller (HT) a las constantes de velocidad fluorescencia de los derivados BMFa-3, SMFa-3, Zn-BMFa-3 y Zn-SMFa-3 en tolueno.*



Al realizar una comparación entre los espectros obtenidos de emisión y absorción se observa que no se cumple la aproximación de reflexión, es decir no se visualiza una simetría. Acorde al modelo de Gouterman(Gouterman, 1961), donde establece que, para las porfirinas, debido a la similitud energética entre  $Q_x$  y  $Q_y$ , donde  $Q_y$  posee menor energía, es visible tanto en el espectro de absorción como en el de emisión. Pero  $Q_x$ , al ser más energético, solo aparece en

el espectro de absorción, originando así la asimetría entre estos dos espectros. Además, la asimetría se debe también a los acoplamientos no adiabáticos.

## 5. Conclusiones

Se abordó la exploración de propiedades fotofísicas de la metilfeoforbida a (MFA) y sus derivados utilizando el método de la teoría del funcional de densidad (DFT) con el protocolo CAM-B3LYP/def2-SVP. Se analizaron cinco sistemas distintos de la MFA: dos con los sustituyentes 3-butadienil- (BMFA-3), 3-estiril- (SMFA-3), dos con centro metálico zinc Zn-3-butadienil- (Zn-BMFA-3), Zn-3-estiril (Zn-SMFA-3) y la MFA con los disolventes diclorometano y tolueno. Se calcularon las propiedades fotofísicas de emisión y absorción mediante los estados fundamentales y para los dos primeros estados de excitación singlete ( $S_1$  y  $S_2$ ).

Los análisis revelaron patrones en las contribuciones de transición electrónica. En los derivados BMFA-3 y SMFA-3 presentan dos contribuciones dominantes ( $\pi_H \rightarrow \pi_L^*$  y  $\pi_H \rightarrow \pi_L^*$ ), los derivados con zinc (Zn-BMFA-3 y Zn-SMFA-3) muestran una única contribución dominante ( $\pi_H \rightarrow \pi_L^*$ ). Esta distinción de las contribuciones electrónicas sugiere modificación significativa en la estructura electrónica de los derivados con Zn debido a la interacción del metal con el sistema  $\pi$ .

La energía de excitación vertical (VEE) en el estado  $S_1$  se incrementó en los derivados con zinc. Esta observación es consistente con estudios previos que demuestran cómo los centros metálicos pueden influir en las propiedades ópticas de las feoforbidas.

Es importante mencionar que el espectro de absorción calculado de la MFA es semejante al experimental, con una diferencia entre 0.07 eV en la banda máxima de  $Q_y$ . La extensión de

sistemas  $\pi$  en la MFA redujo la diferencia de energía entre los orbitales HOMO y LUMO, produciendo leves desplazamientos batocrómicos de las bandas Q, principalmente en el derivado BMFa-3. La fuerza del oscilador fue el doble en el derivado Zn-BMFa-3 respecto a la MFA, lo que sugiere una mayor rigidez del sistema molecular.

El derivado Zn-BMFa-3 destacó por presentar el mayor corrimiento hacia el rojo (0.06 eV) en diclorometano respecto a la MFA en el mismo disolvente en los espectros de emisión. Además, Zn-BMFa-3 exhibió la mayor intensidad de fluorescencia en comparación con los derivados BMFa-3 y SMFa-3. Estos resultados sugieren que la adición de zinc no solo modifica la energía de excitación, sino que también puede influir en la eficiencia de la transmisión de energía durante la fluorescencia.

La constante de velocidad de fluorescencia ( $k_F$ ) resultó ser sensible a los efectos del disolvente y a la presencia de zinc. El uso de diclorometano como disolvente mostró un impacto en  $k_F$ , con aumentos más pronunciados en los derivados con zinc. Esta sensibilidad sugiere que el disolvente juega un papel importante en la dinámica de fluorescencia de estos sistemas porfirínicos, posiblemente a través de efectos de dispersión o interacciones solvato-cromáticas.

Finalmente, los resultados sugieren que los máximos de absorción no presentan dependencia apreciable de la polaridad de los disolventes y el derivado Zn-BMFa-3 demostró ser el más apto para aplicarse como sonda de fluorescencia debido a su alta intensidad de fluorescencia y mayor  $k_F$ , así como el mayor corrimiento hacia el rojo en la absorción. Esto proporciona una base para estudios posteriores sobre la variación de las propiedades ópticas en sistemas porfirínicos variando sustituyentes en la posición 3 del anillo y empleando disolventes de mayor polaridad que permitan nuevas estrategias para optimizar las propiedades fotofísicas de estos materiales.

## Referencias Bibliográficas

- Autschbach, J., & Ziegler, T. (2002). Calculating molecular electric and magnetic properties from time-dependent density functional response theory. *The Journal of Chemical Physics*, *116*(3), 891-896. <https://doi.org/10.1063/1.1420401>
- Bai, S., Mansour, R., Stojanović, L., Toldo, J. M., & Barbatti, M. (2020). On the origin of the shift between vertical excitation and band maximum in molecular photoabsorption. *Journal of Molecular Modeling*, *26*(5), 107. <https://doi.org/10.1007/s00894-020-04355-y>
- Bannwarth, C., Ehlert, S., & Grimme, S. (2019). GFN2-xTB—An Accurate and Broadly Parametrized Self-Consistent Tight-Binding Quantum Chemical Method with Multipole Electrostatics and Density-Dependent Dispersion Contributions. *Journal of Chemical Theory and Computation*, *15*(3), 1652-1671. <https://doi.org/10.1021/acs.jctc.8b01176>
- Barbosa Neto, N. M., Correa, D. S., De Boni, L., Parra, G. G., Misoguti, L., Mendonça, C. R., Borissevitch, I. E., Zílio, S. C., & Gonçalves, P. J. (2013). Excited states absorption spectra of porphyrins – Solvent effects. *Chemical Physics Letters*, *587*, 118-123. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2013.09.066>
- Barone, V., & Cossi, M. (1998). Quantum Calculation of Molecular Energies and Energy Gradients in Solution by a Conductor Solvent Model. *The Journal of Physical Chemistry A*, *102*(11), 1995-2001. <https://doi.org/10.1021/jp9716997>
- Batra, K., Zahn, S., & Heine, T. (2020). Benchmark of Simplified Time-Dependent Density Functional Theory for UV–Vis Spectral Properties of Porphyrinoids. *Advanced Theory and Simulations*, *3*(1), 1900192. <https://doi.org/10.1002/adts.201900192>

Bousquet, M. H. E., Papineau, T. V., Veys, K., Escudero, D., & Jacquemin, D. (2023). Extensive Analysis of the Parameters Influencing Radiative Rates Obtained through Vibronic Calculations. *Journal of Chemical Theory and Computation*. <https://doi.org/10.1021/acs.jctc.3c00191>

Briones-Vázquez, C. A., & Álvarez-Hernández, A. (2021). Sondas fluorescentes, una revisión general: Propiedades, diseño y aplicaciones. *Pädi Boletín Científico de Ciencias Básicas e Ingenierías del ICBI*, 9(17), 9-16. <https://doi.org/10.29057/icbi.v9i17.7143>

de Souza, B., Neese, F., & Izsák, R. (2018). On the theoretical prediction of fluorescence rates from first principles using the path integral approach. *J. Chem. Phys.*, 148, 034104.

Dierksen, M., & Grimme, S. (2004). The Vibronic Structure of Electronic Absorption Spectra of Large Molecules: A Time-Dependent Density Functional Study on the Influence of “Exact” Hartree–Fock Exchange. *The Journal of Physical Chemistry A*, 108(46), 10225-10237. <https://doi.org/10.1021/jp047289h>

Drzewiecka-Matuszek, A., & Rutkowska-Zbik, D. (2021). Application of TD-DFT Theory to Studying Porphyrinoid-Based Photosensitizers for Photodynamic Therapy: A Review. *Molecules*, 26(23), 7176. <https://doi.org/10.3390/molecules26237176>

Elliott, P., Furche, F., & Burke, K. (2008). Excited States from Time-Dependent Density Functional Theory. En *Reviews in Computational Chemistry* (pp. 91-165). <https://doi.org/10.1002/9780470399545.ch3>

Faries, K. M., Diers, J. R., Springer, J. W., Yang, E., Ptaszek, M., Lahaye, D., Krayner, M., Taniguchi, M., Kirmaier, C., Lindsey, J. S., Bocian, D. F., & Holten, D. (2015). Photophysical Properties and Electronic Structure of Chlorin-Imides: Bridging the Gap between Chlorins and Bacteriochlorins. *The Journal of Physical Chemistry B*, 119(24), 7503-7515. <https://doi.org/10.1021/jp511257w>

- Gouterman, M. (1959). Study of the Effects of Substitution on the Absorption Spectra of Porphin. *The Journal of Chemical Physics*, 30(5), 1139-1161. <https://doi.org/10.1063/1.1730148>
- Gouterman, M. (1961). Spectra of porphyrins. *Journal of Molecular Spectroscopy*, 6, 138-163. [https://doi.org/10.1016/0022-2852\(61\)90236-3](https://doi.org/10.1016/0022-2852(61)90236-3)
- Gouterman, M., & Stryer, L. (1962). Fluorescence Polarization of Some Porphyrins. *The Journal of Chemical Physics*, 37(10), 2260-2266. <https://doi.org/10.1063/1.1732996>
- Grimme, S., Bohle, F., Hansen, A., Pracht, P., Spicher, S., & Stahn, M. (2021). Efficient Quantum Chemical Calculation of Structure Ensembles and Free Energies for Nonrigid Molecules. *The Journal of Physical Chemistry A*, 125(19), 4039-4054. <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.1c00971>
- Jensen, F. (2007). *Introduction to Computational Chemistry* (Second). Wiley.
- Kazuto Yasuda, Samit Ganguly, & Erin G. Schuetz. (2018). Pheophorbide A: Fluorescent Bcrp Substrate to Measure Oral Drug-Drug Interactions in Real-Time In Vivo. *Drug Metabolism and Disposition*, 46(11), 1725. <https://doi.org/10.1124/dmd.118.083584>
- Kee, H. L., Kirmaier, C., Tang, Q., Diers, J. R., Muthiah, C., Taniguchi, M., Laha, J. K., Ptaszek, M., Lindsey, J. S., Bocian, D. F., & Holten, D. (2007). Effects of Substituents on Synthetic Analogs of Chlorophylls. Part 2: Redox Properties, Optical Spectra and Electronic Structure. *Photochemistry and Photobiology*, 83(5), 1125-1143. <https://doi.org/10.1111/j.1751-1097.2007.00151.x>
- Luo, L., Xiao, Z., Chen, B., Cai, F., Fang, L., Lin, L., & Luan, T. (2018). Natural Porphyrins Accelerating the Phototransformation of Benzo[a]pyrene in Water. *Environmental Science & Technology*, 52(6), 3634-3641. <https://doi.org/10.1021/acs.est.7b05854>
- Micklitz, T., Morningstar, A., Altland, A., & Huse, D. A. (2022). Emergence of Fermi's Golden Rule. *Physical Review Letters*, 129(14), 140402. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.129.140402>

- Neese, F. (2009). Prediction of molecular properties and molecular spectroscopy with density functional theory: From fundamental theory to exchange-coupling. *Theory and Computing in Contemporary Coordination Chemistry*, 253(5), 526-563. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2008.05.014>
- Neese, F. (2022). Software update: The ORCA program system—Version 5.0. *WIREs Computational Molecular Science*, 12(5), e1606. <https://doi.org/10.1002/wcms.1606>
- Nemykin, V. N., & Hadt, R. G. (2010). Interpretation of the UV–vis Spectra of the meso(Ferrocenyl)-Containing Porphyrins using a TDDFT Approach: Is Gouterman’s Classic Four-Orbital Model Still in Play? *The Journal of Physical Chemistry A*, 114(45), 12062-12066. <https://doi.org/10.1021/jp1083828>
- Pracht, P., Bohle, F., & Grimme, S. (2020). Automated exploration of the low-energy chemical space with fast quantum chemical methods. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 22(14), 7169-7192. <https://doi.org/10.1039/C9CP06869D>
- Rodriguez-Serrano, A., Daza, M. C., Doerr, M., & Marian, C. M. (2012). A quantum chemical investigation of the electronic structure of thionine. *Photochemical & Photobiological Sciences*, 11(2), 397-408. <https://doi.org/10.1039/C1PP05267E>
- Ryazanova, O. A., Zozulya, V. N., Voloshin, I. M., Dubey, L., Ilchenko, M. M., Dubey, I. Y., & Karachevtsev, V. A. (2020). Pheophorbide-phenazinium conjugate as a fluorescent light-up probe for G-quadruplex structure. *Journal of Molecular Structure*, 1214, 128218. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2020.128218>
- Saide, A., Lauritano, C., & Ianora, A. (2020). Pheophorbide a: State of the Art. *Marine Drugs*, 18(5), 257. <https://doi.org/10.3390/md18050257>
- Sirohiwal, A., Berraud-Pache, R., Neese, F., Izsak, R., & Pantazis, D. A. (2020). Accurate Computation of the Absorption Spectrum of Chlorophyll alpha with Pair Natural Orbital Coupled Cluster

- Methods. *Journal of Physical Chemistry B*, 124(40), 8761-8771.  
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.0c05761>
- Takahashi, T., Ogasawara, S., Echizen, S., Shinozaki, Y., & Tamiaki, H. (2019). C31-Selective substitution of cationic N-heteroaromatic groups into a 3-vinylated chlorophyll-a derivative. *Organic & Biomolecular Chemistry*, 17(22), 5490-5495. <https://doi.org/10.1039/C9OB00130A>
- Talotta, F. (2018). *Excited-state mechanisms and dynamics of the ruthenium nitrosyl complex trans-[RuCl(NO)(Py)4]2+*. <https://doi.org/10.25365/thesis.55667>
- Wang, K.-K., Li, J., Kim, B.-J., Lee, J.-H., Shin, H.-W., Ko, S.-H., Lee, W.-Y., Lee, C.-H., Jung, S. H., & Kim, Y.-R. (2014). Photophysical Properties of Pheophorbide-a Derivatives and Their Photodynamic Therapeutic Effects on a Tumor Cell Line *In Vitro*. *International Journal of Photoenergy*, 2014, 1-7. <https://doi.org/10.1155/2014/793723>
- Wardle, B. (2009). *Principles and Applications of Photochemistry: Vol. First*. Wiley.  
<https://www.wiley.com/en-us/Principles+and+Applications+of+Photochemistry-p-9780470710135>
- Weigend, F., & Ahlrichs, R. (2005). Balanced basis sets of split valence, triple zeta valence and quadruple zeta valence quality for H to Rn: Design and assessment of accuracy. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 7(18), 3297. <https://doi.org/10.1039/b508541a>
- Yanai, T., Tew, D. P., & Handy, N. C. (2004). A new hybrid exchange–correlation functional using the Coulomb-attenuating method (CAM-B3LYP). *Chemical Physics Letters*, 393(1-3), 51-57.  
<https://doi.org/10.1016/j.cplett.2004.06.011>
- Yoshinaga, M., & Rocha, W. R. (2021). Theoretical Investigation of the 4,5-Dibromorodamine Methyl Ester (TH9402) Photosensitizer Used in Photodynamic Therapy: Photophysics, Reactions in the

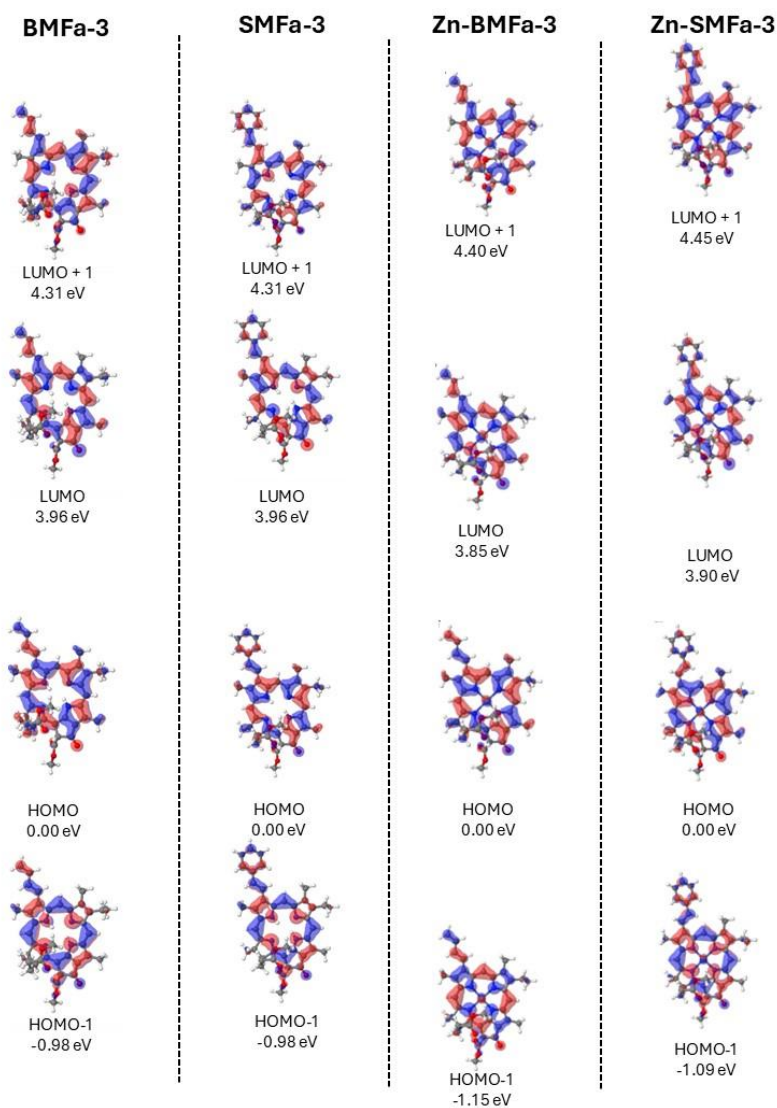
Excited State, and Interactions with DNA. *The Journal of Physical Chemistry B*, 125(31), 8932-8943. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.1c05463>

## Apéndices

## Apéndice A. Orbitales de frontera y contribuciones dominantes.

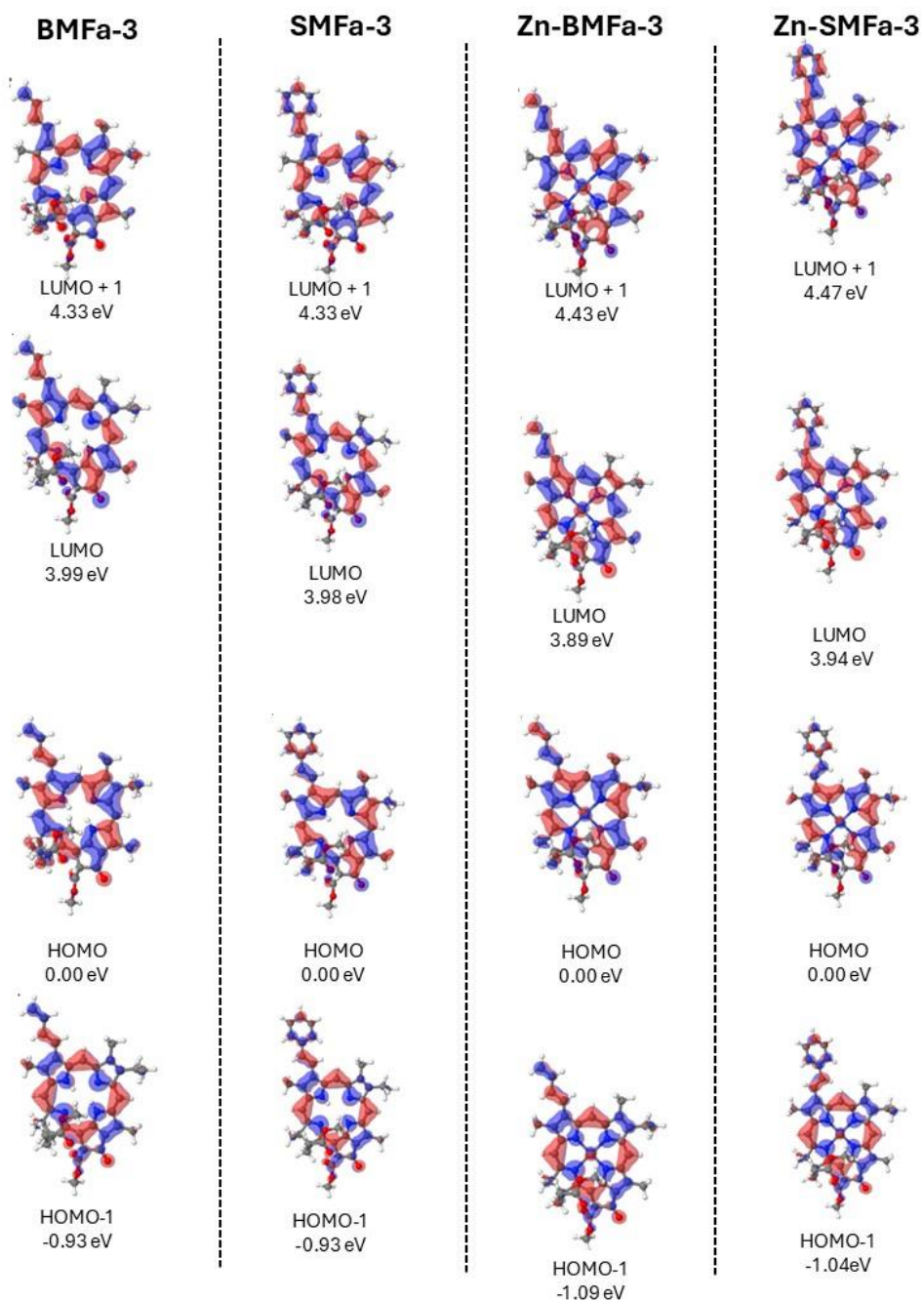
Figura 16.

Orbitales de frontera en la geometría  $S_1$  en diclorometano de los derivados de la MFA con sustituyentes 3-butadienil, 3-estiril, 3-Zn-butadienil y 3-Zn-estiril. Las energías de los orbitales corresponden a la diferencia de energía respecto a los orbitales HOMO.



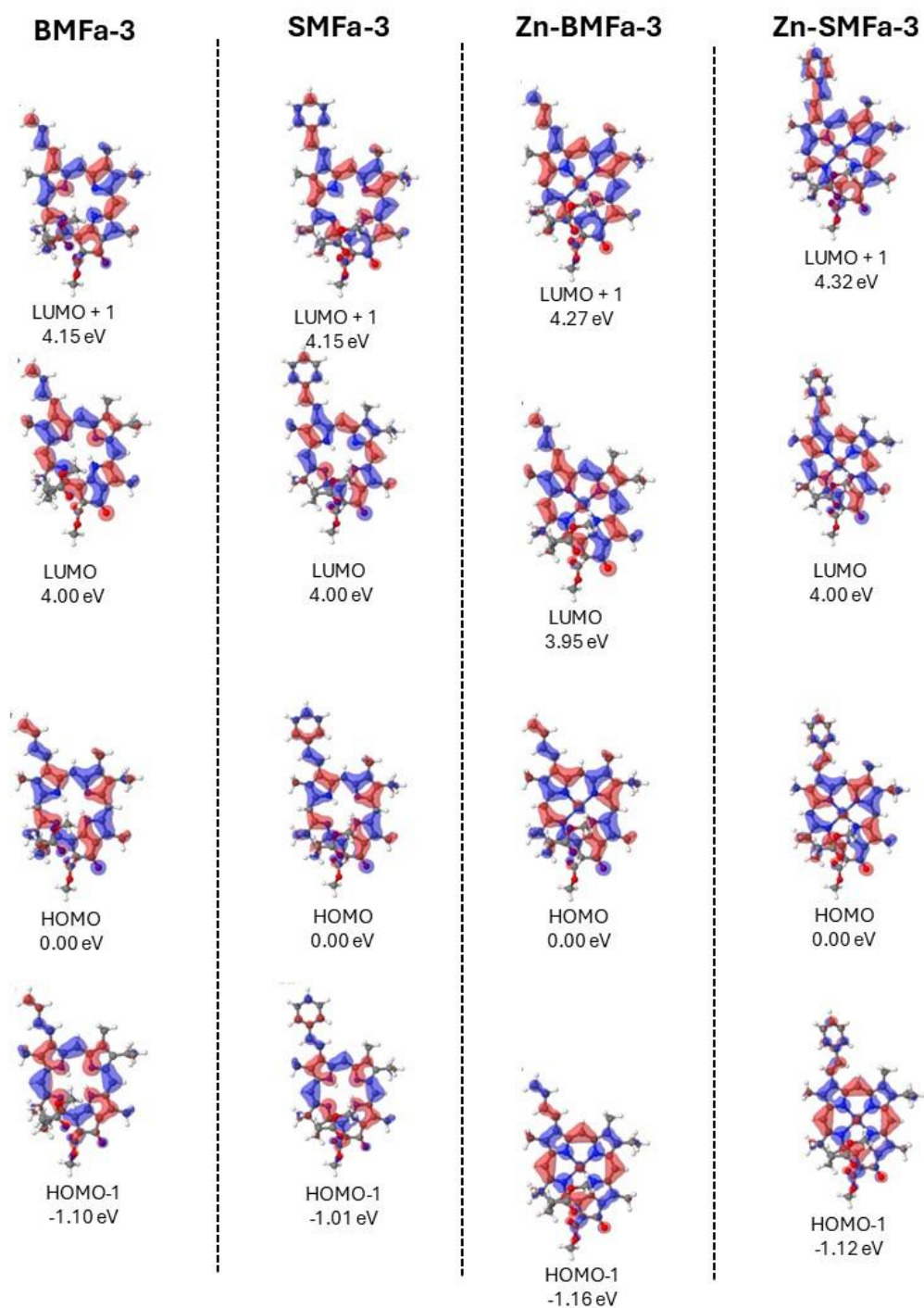
**Figura 17.**

Orbitales de frontera en la geometría  $S_1$  en tolueno de los derivados de la MFA con sustituyentes 3-butadienil, 3-estiril, 3-Zn-butadienil y 3-Zn-estiril. Las energías de los orbitales corresponden a la diferencia de energía respecto a los orbitales HOMO.



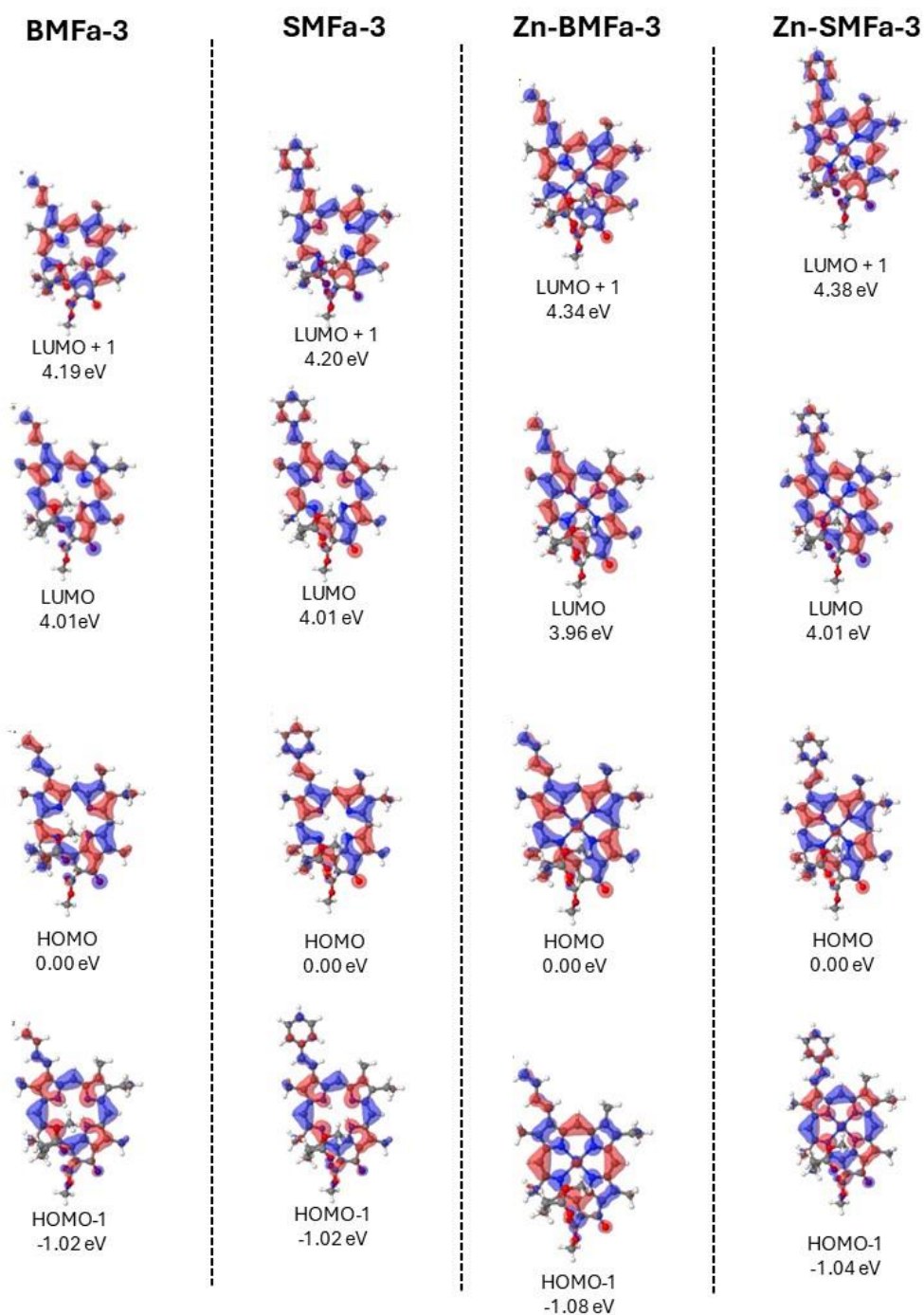
**Figura 18.**

Orbitales de frontera en la geometría  $S_2$  en diclorometano de los derivados de la MFA con sustituyentes 3-butadienil, 3-estiril, 3-Zn-butadienil y 3-Zn-estiril. Las energías de los orbitales corresponden a la diferencia de energía respecto a los orbitales HOMO.



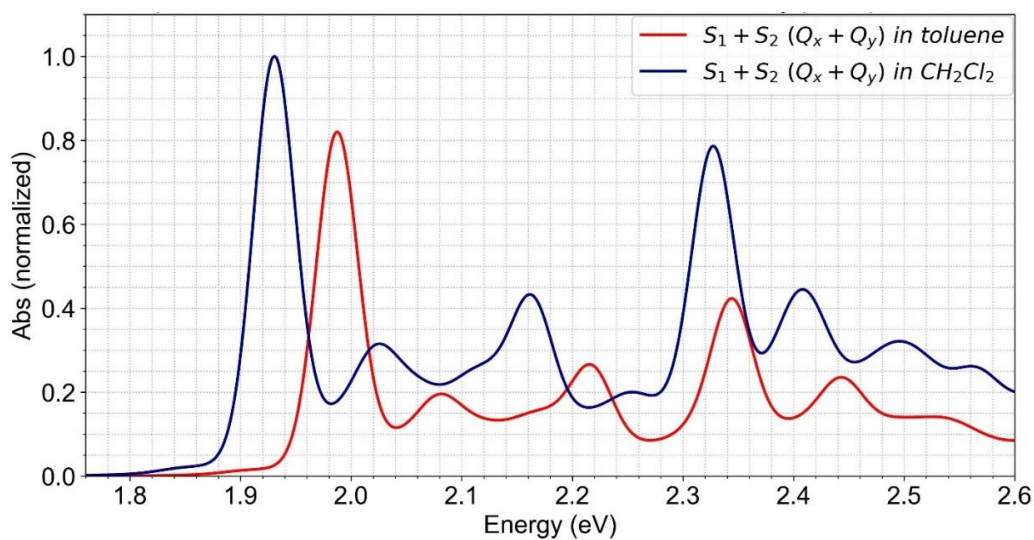
**Figura 19.**

Orbitales de frontera en la geometría  $S_2$  en tolueno de los derivados de la MFA con sustituyentes 3-butadienil, 3-estiril, 3-Zn-butadienil y 3-Zn-estiril. Las energías de los orbitales corresponden a la diferencia de energía respecto a los orbitales HOMO.

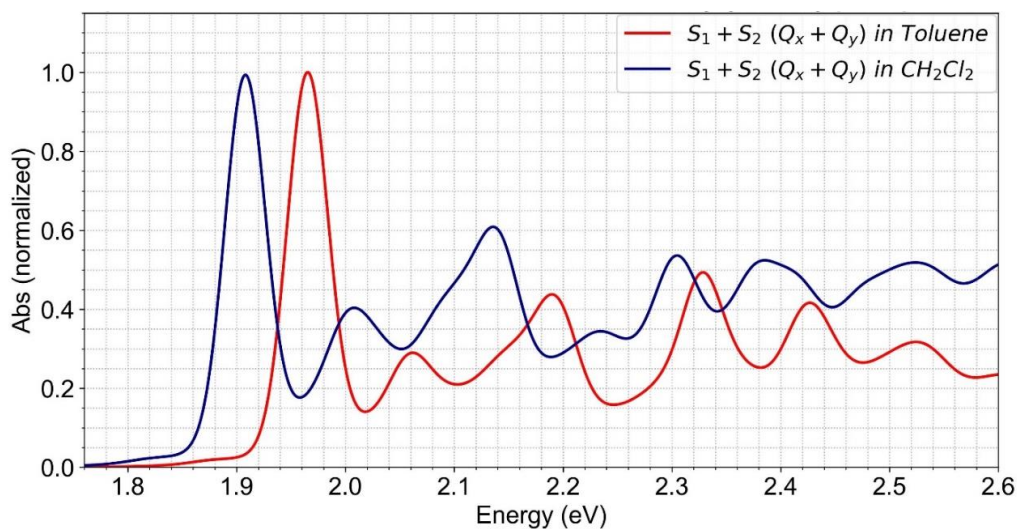


**Apéndice B.** Espectros vibrónicos de absorción.**Figura 20.**

*Estructuras vibrónicas calculadas de los espectros de absorción de la MFa en diclorometano y tolueno con los términos de Franck-Condon y Herzberg-Teller (FCHT) a 298,15 K.*

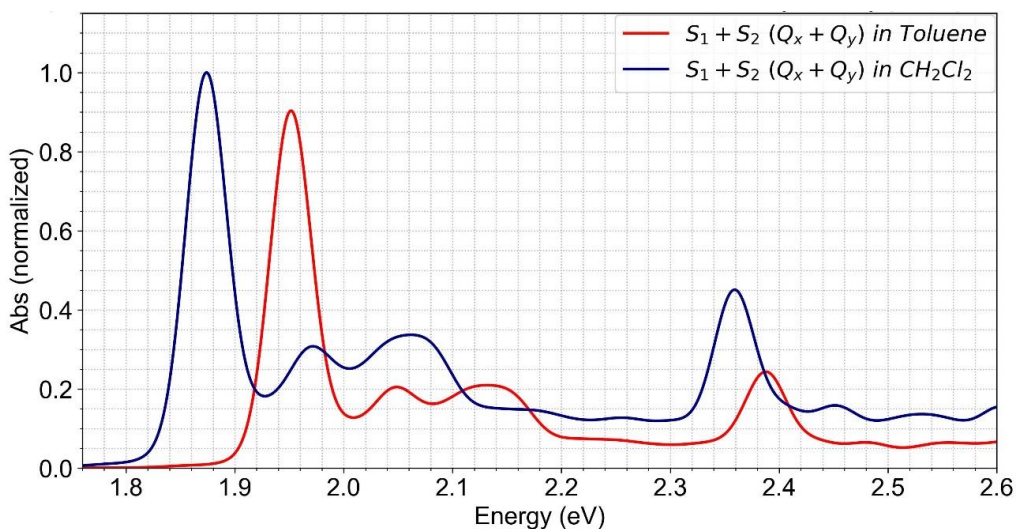
**Figura 21.**

*Estructuras vibrónicas calculadas de los espectros de absorción del derivado SMFa-3 en diclorometano y tolueno con los términos de Franck-Condon y Herzberg-Teller (FCHT) a 298,15 K.*

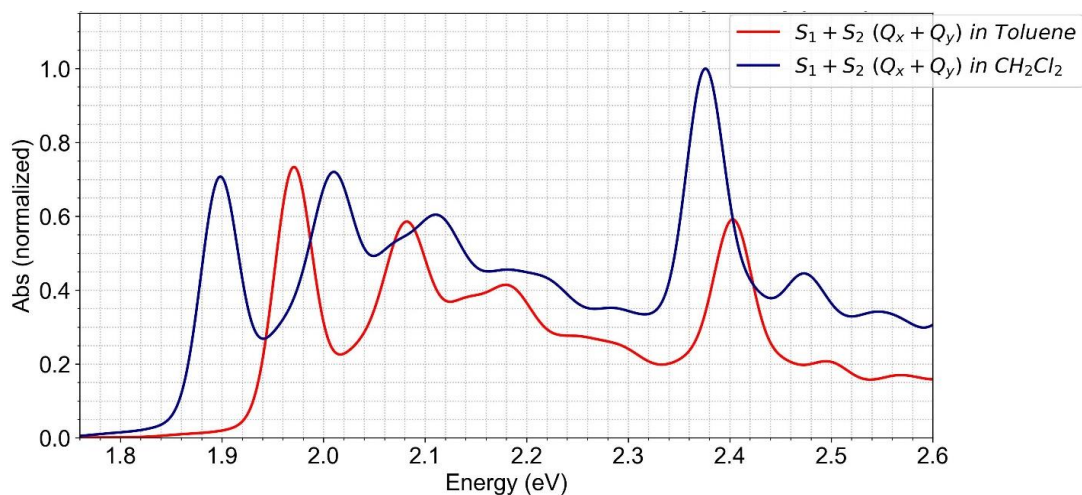


**Figura 22.**

*Estructuras vibrónicas calculadas de los espectros de absorción del derivado Zn-BMFa-3 en diclorometano y tolueno con los términos de Franck-Condon y Herzberg-Teller (FCHT) a 298,15 K.*

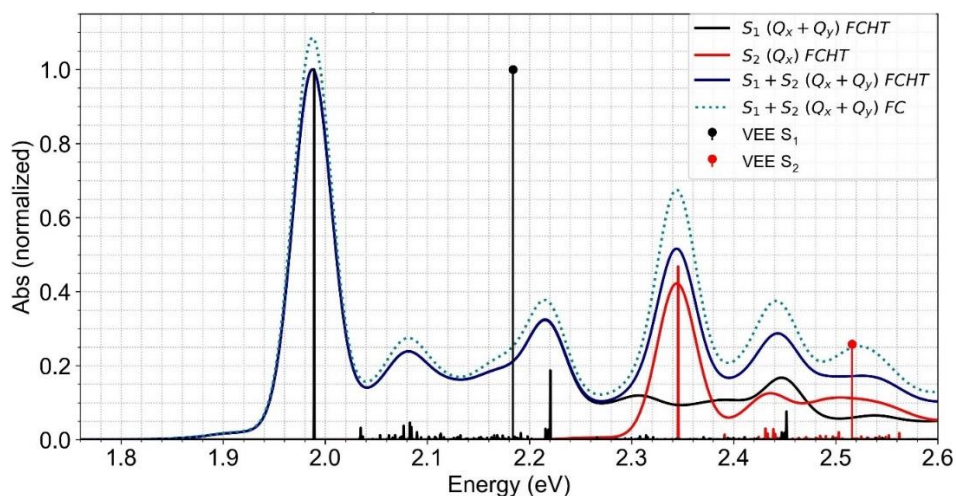
**Figura 23.**

*Estructuras vibrónicas calculadas de los espectros de absorción del derivado Zn-SMFa-3 en diclorometano y tolueno con los términos de Franck-Condon y Herzberg-Teller (FCHT) a 298,15 K.*

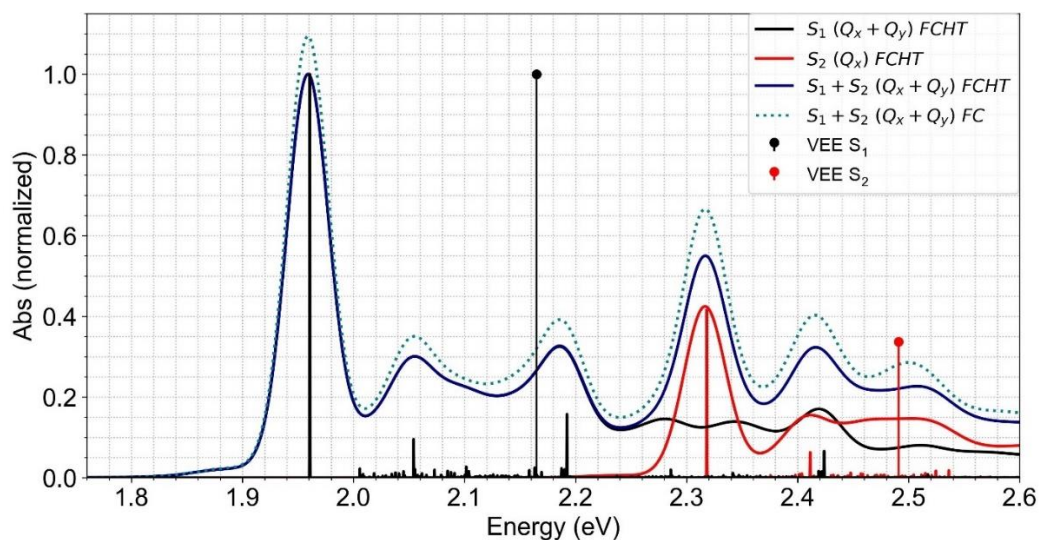


**Figura 24.**

Estructura vibrónica calculada del espectro de absorción de la MFA en tolueno. En la región  $Q$  con los términos Franck-Condon (FC) y Franck-Condon y Herzberg-Teller (FCHT) a 298,15 K y los espectros stick de  $S_1$  y  $S_2$  del mismo derivado calculado a 0 K.

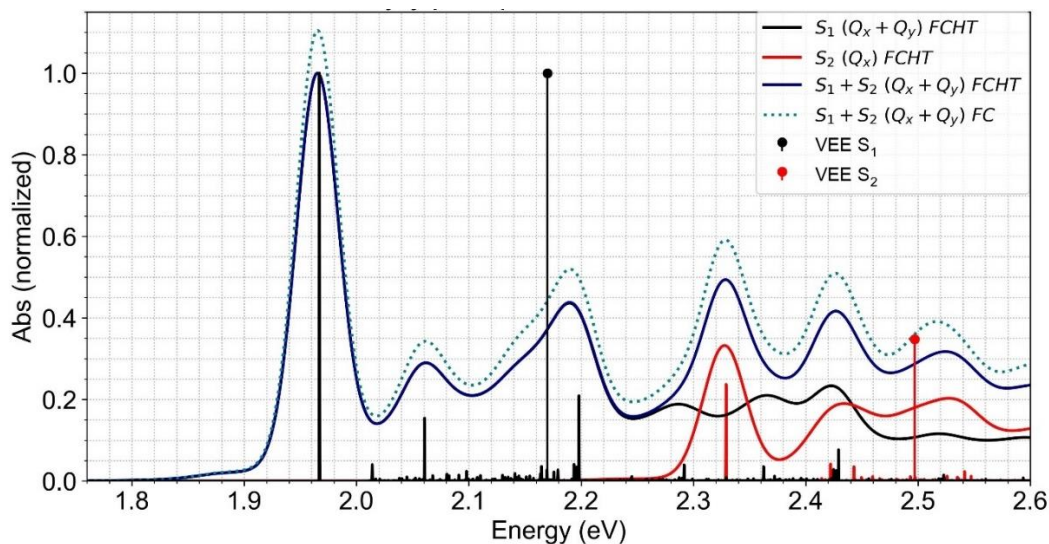
**Figura 25.**

Estructura vibrónica calculada del espectro de absorción del derivado BMFa-3 en tolueno. En la región  $Q$  con los términos Franck-Condon (FC) y Franck-Condon y Herzberg-Teller (FCHT) a 298,15 K y los espectros stick de  $S_1$  y  $S_2$  del mismo derivado calculado a 0 K.

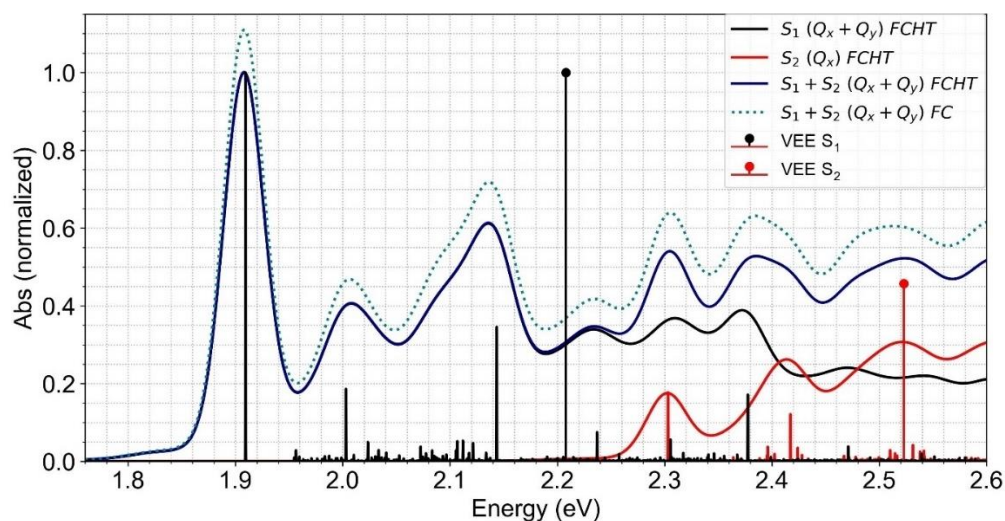


**Figura 26.**

Estructura vibrónica calculada del espectro de absorción del derivado SMFa-3 en tolueno. En la región  $Q$  con los términos Franck-Condon (FC) y Franck-Condon y Herzberg-Teller (FCHT) a 298,15 K y los espectros stick de  $S_1$  y  $S_2$  del mismo derivado calculado a 0 K.

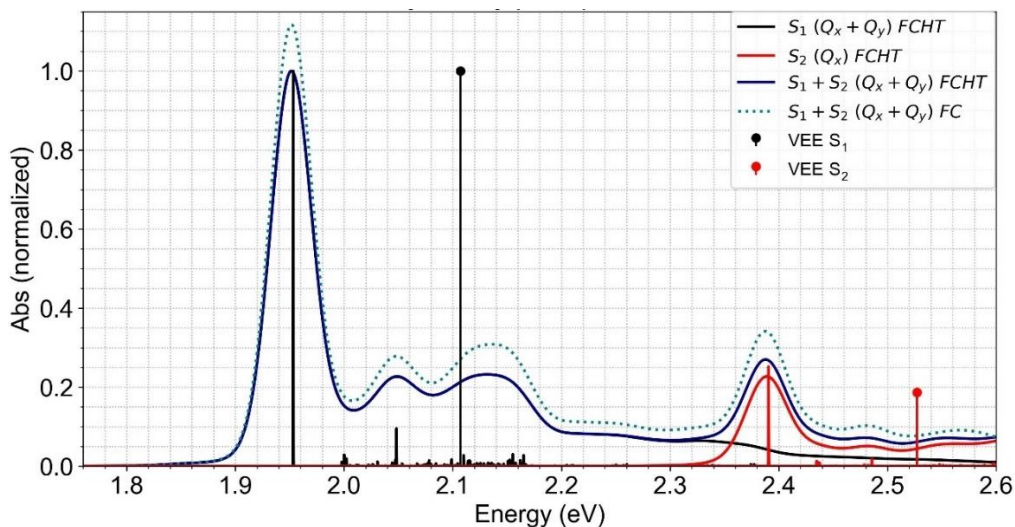
**Figura 27.**

Estructura vibrónica calculada del espectro de absorción del derivado SMFa-3 en diclorometano. En la región  $Q$  con los términos Franck-Condon (FC) y Franck-Condon y Herzberg-Teller (FCHT) a 298,15 K y los espectros stick de  $S_1$  y  $S_2$  del mismo derivado calculado a 0 K.

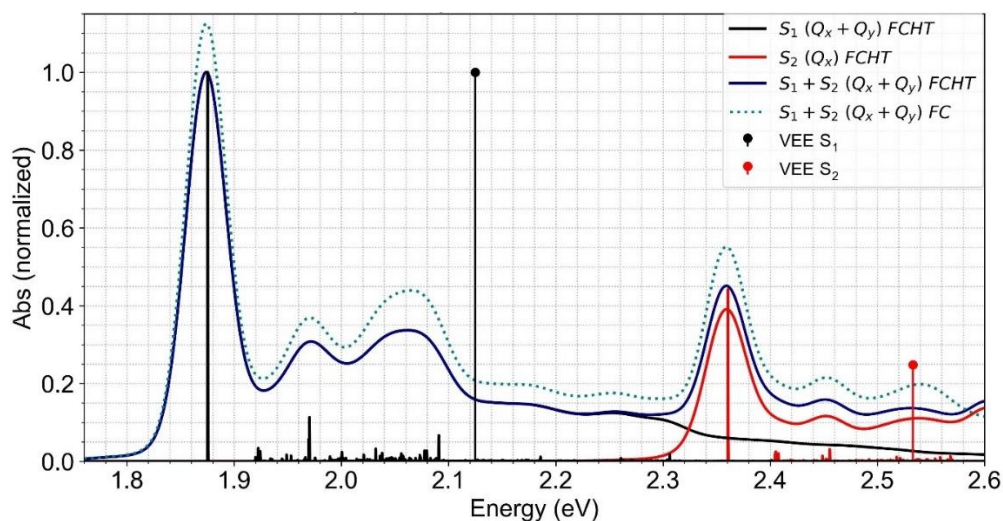


**Figura 28.**

*Estructura vibrónica calculada del espectro de absorción del derivado Zn-BMFa-3 en tolueno. En la región Q con los términos Franck-Condon (FC) y Franck-Condon y Herzberg-Teller (FCHT) a 298,15 K y los espectros stick de  $S_1$  y  $S_2$  del mismo derivado calculado a 0 K.*

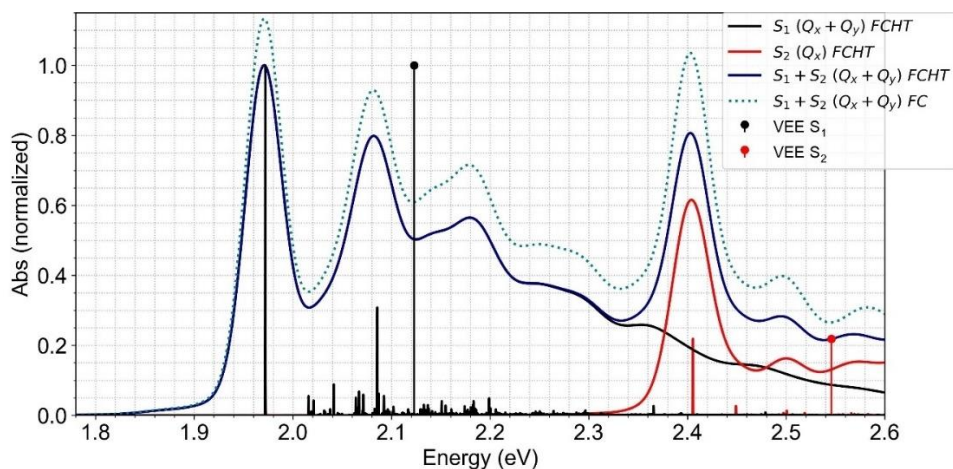
**Figura 29.**

*Estructura vibrónica calculada del espectro de absorción del derivado Zn-BMFa-3 en diclorometano. En la región Q con los términos Franck-Condon (FC) y Franck-Condon y Herzberg-Teller (FCHT) a 298,15 K y los espectros stick de  $S_1$  y  $S_2$  del mismo derivado calculado a 0 K.*

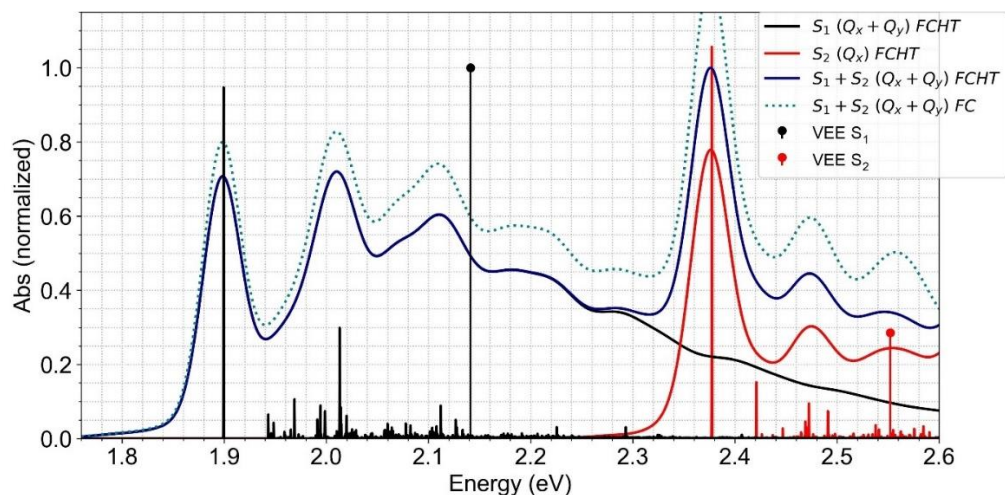


**Figura 30.**

*Estructura vibrónica calculada del espectro de absorción del derivado Zn-SMFa-3 en tolueno. En la región Q con los términos Franck-Condon (FC) y Franck-Condon y Herzberg-Teller (FCHT) a 298,15 K y los espectros stick de  $S_1$  y  $S_2$  del mismo derivado calculado a 0 K.*

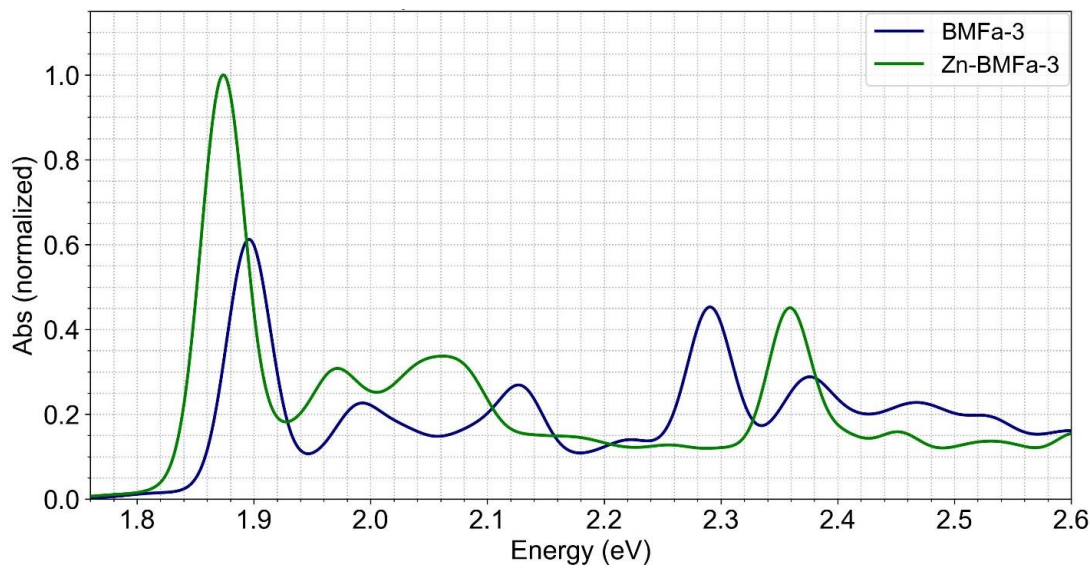
**Figura 31.**

*Estructura vibrónica calculada del espectro de absorción del derivado Zn-SMFa-3 a en diclorometano. En la región Q con los términos Franck-Condon (FC) y Franck-Condon y Herzberg-Teller (FCHT) a 298,15 K y los espectros stick de  $S_1$  y  $S_2$  del mismo derivado calculado a 0 K.*

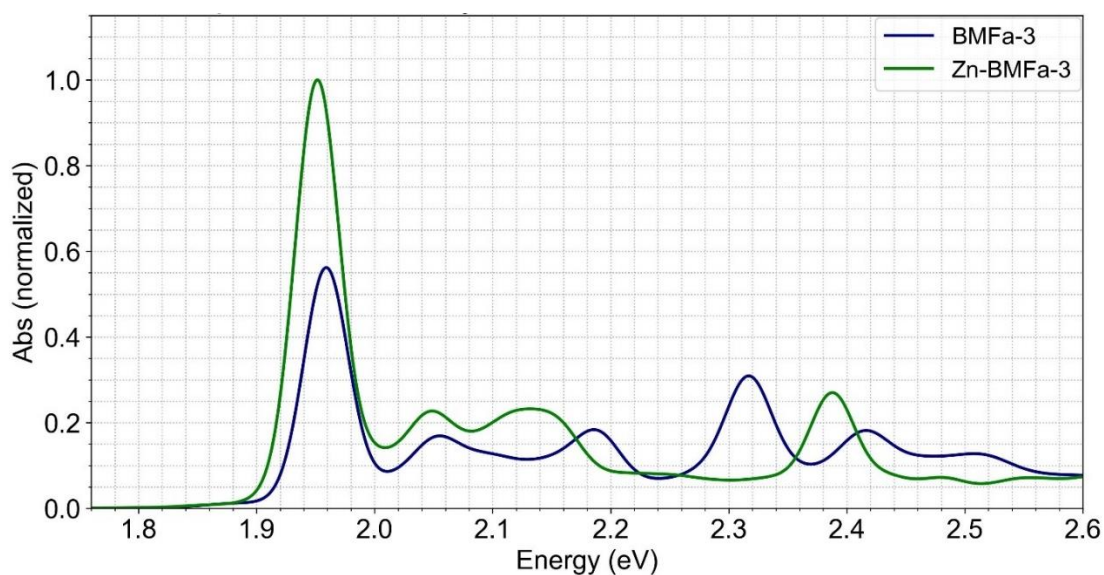


**Figura 32.**

*Estructuras vibrónicas calculadas de los espectros de absorción de los derivados BMFa-3 y Zn-BMFa-3 en diclorometano con los términos de Franck-Condon y Herzberg-Teller (FCHT) a 298,15 K.*

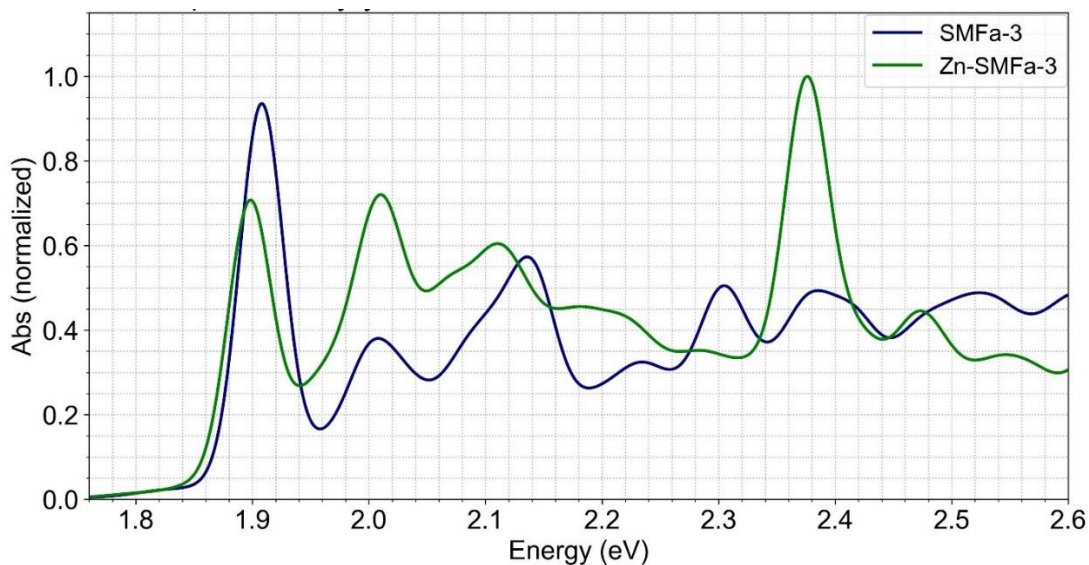
**Figura 33.**

*Estructuras vibrónicas calculadas de los espectros de absorción de los derivados BMFa-3 y Zn-BMFa-3 en tolueno con los términos de Franck-Condon y Herzberg-Teller (FCHT) a 298,15 K.*

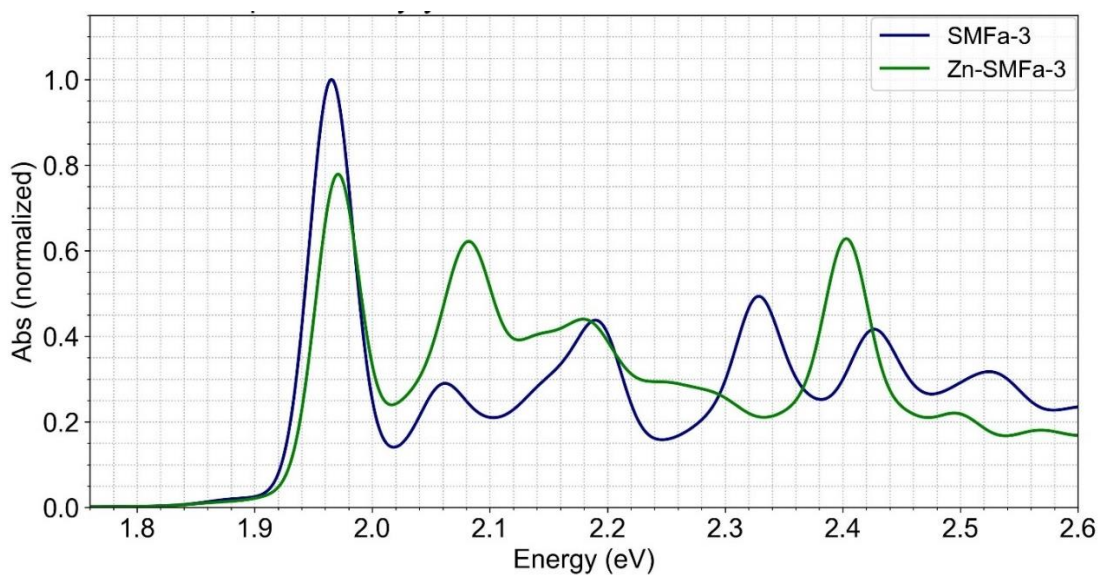


**Figura 34.**

*Estructuras vibrónicas calculadas de los espectros de absorción de los derivados SMFa-3 y Zn-SMFa-3 a en diclorometano con los términos de Franck-Condon y Herzberg-Teller (FCHT) a 298,15 K.*

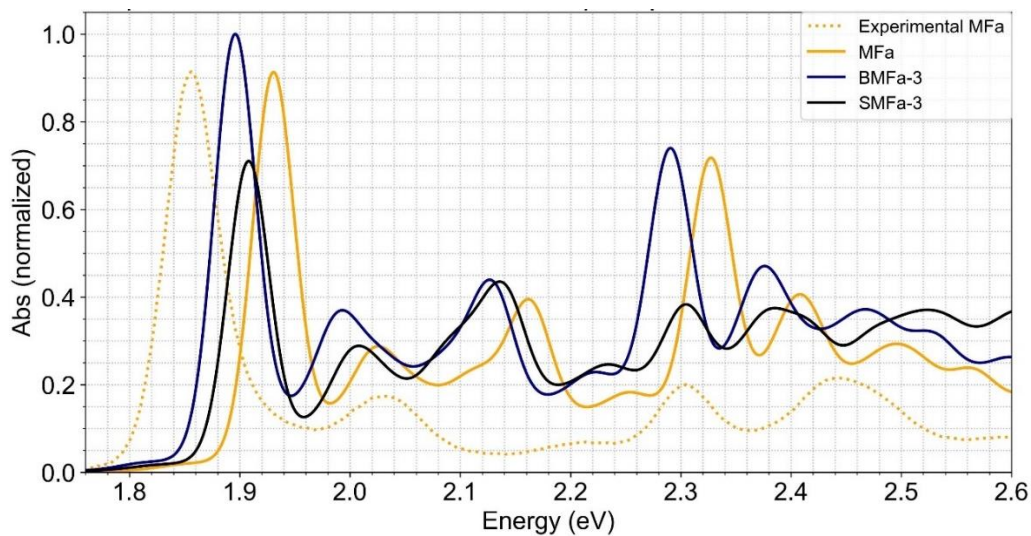
**Figura 35.**

*Estructuras vibrónicas calculadas de los espectros de absorción de los derivados SMFa-3 y Zn-SMFa-3 en tolueno con los términos de Franck-Condon y Herzberg-Teller (FCHT) a 298,15 K.*

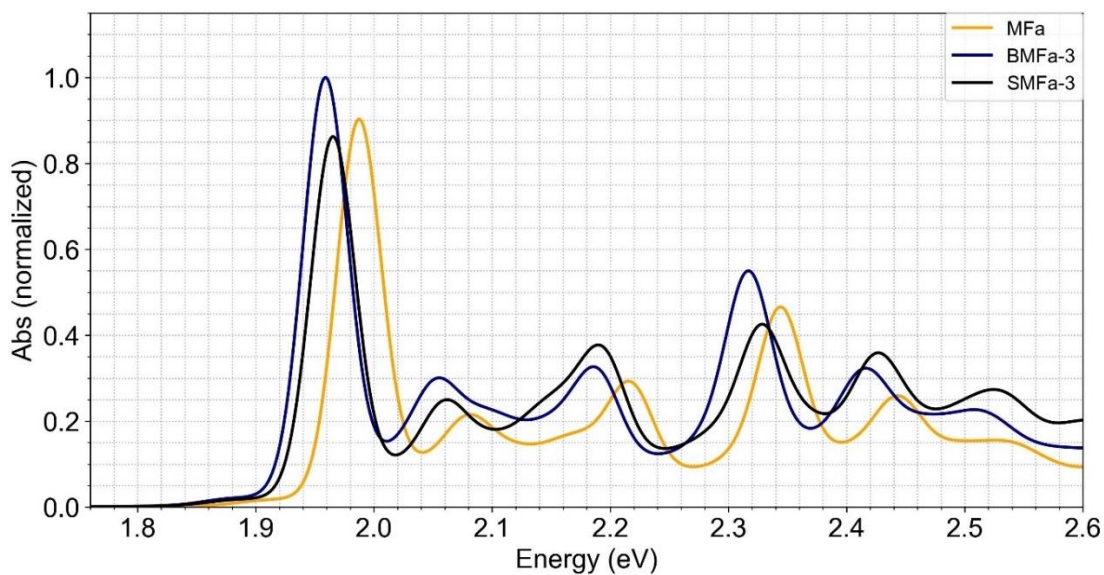


**Figura 36.**

*Estructuras vibrónicas experimental y calculada del espectro de absorción de la MFA, calculada en los derivados BMFa-3 y Zn-BMFa-3 en diclorometano con los términos de Franck-Condon y Herzberg-Teller (FCHT) a 298,15 K.*

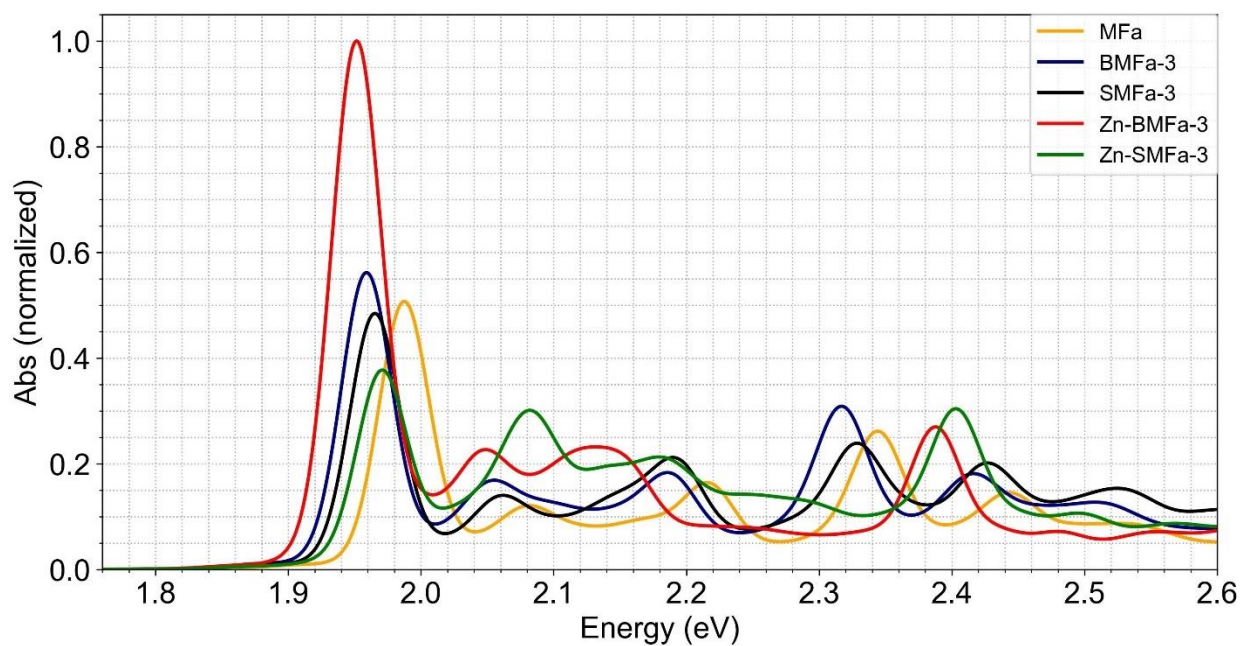
**Figura 37.**

*Estructuras vibrónicas experimental y calculada del espectro de absorción de la MFA, calculada en los derivados BMFa-3 y Zn-BMFa-3 en tolueno con los términos de Franck-Condon y Herzberg-Teller (FCHT) a 298,15 K.*



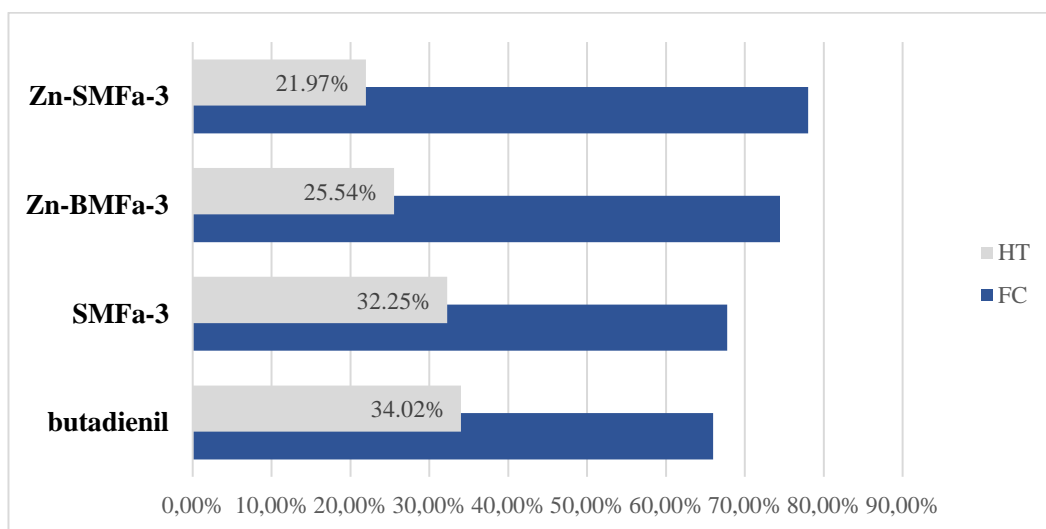
**Figura 38.**

*Estructura vibrónica calculada del espectro de absorción de la MFA y de los derivados BMFa-3, SMFa-3, Zn-BMFa-3 y Zn-SMFa-3 en tolueno con los términos de Franck-Condon y Herzberg-Teller (FCHT) a 298,15 K.*

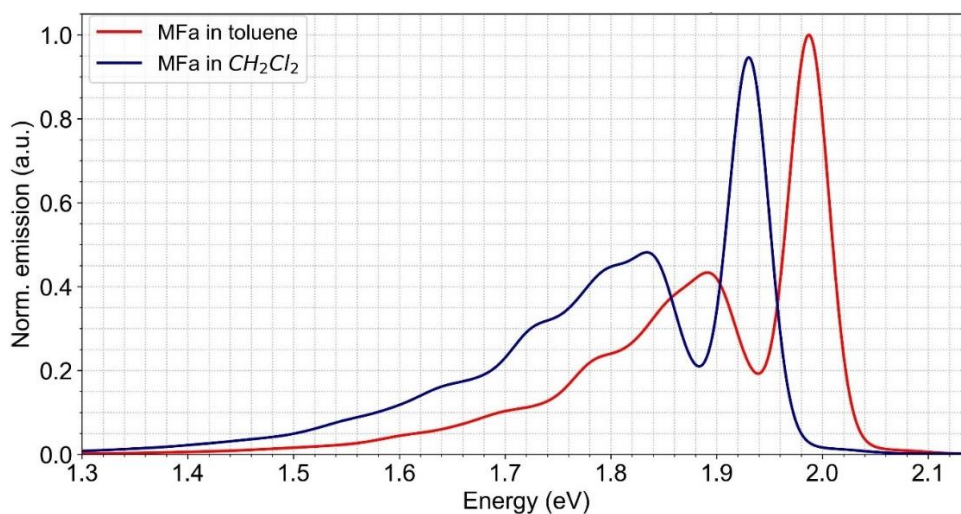


**Apéndice C.** Espectros de fluorescencia.**Figura 39.**

Porcentajes de las contribuciones de Franck-Condon (FC) y Herzberg-Teller (HT) a las constantes de velocidad fluorescencia de los derivados BMFa-3, SMFa-3, Zn-BMFa-3 y Zn-SMFa-3 en diclorometano.

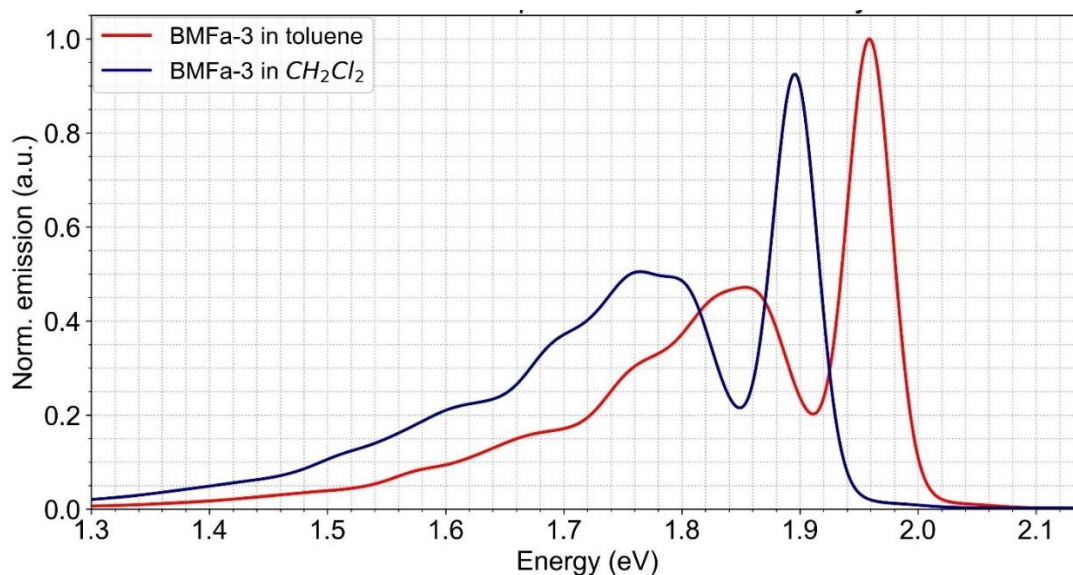
**Figura 40.**

Espectros de fluorescencia calculados de la MFa en diclorometano y tolueno con los términos Franck-Condon y Herzberg-Teller (FCHT).

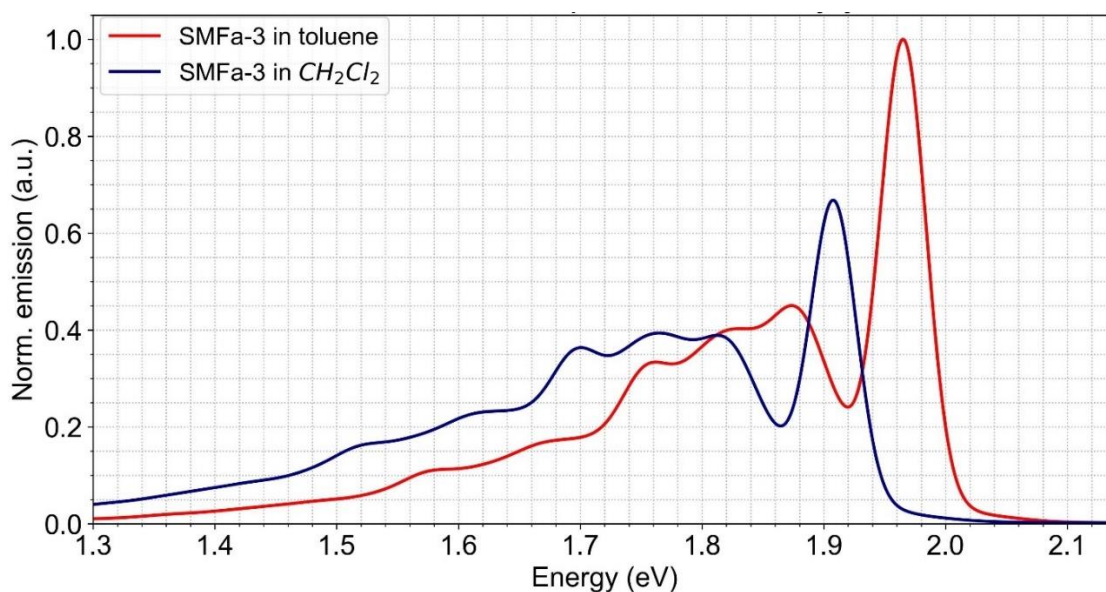


**Figura 41.**

*Espectros de fluorescencia calculados del derivado BMFa-3 a en diclorometano y tolueno con los términos Franck-Condon y Herzberg-Teller (FCHT).*

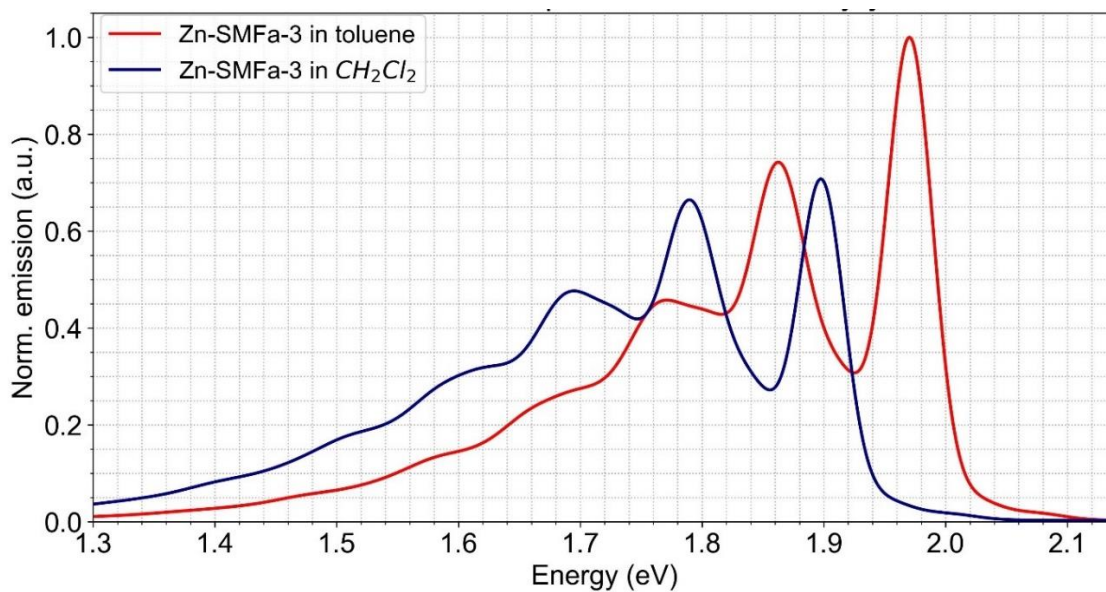
**Figura 42.**

*Espectros de fluorescencia calculados del derivado SMFa-3 en diclorometano y tolueno con los términos Franck-Condon y Herzberg-Teller (FCHT).*

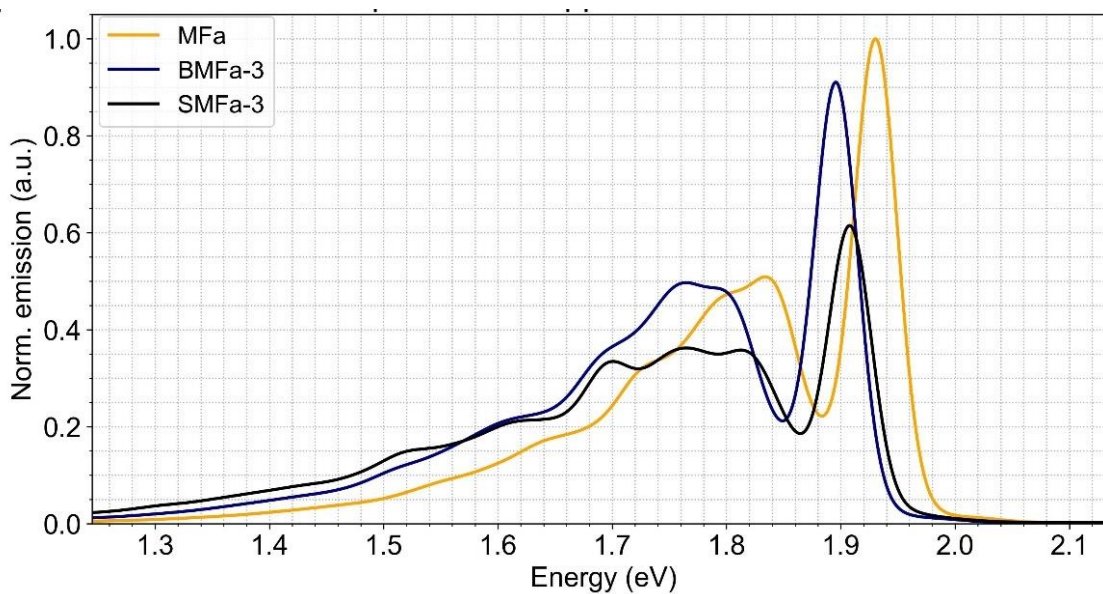


**Figura 43.**

*Espectros de fluorescencia calculados del derivado Zn-SMFa-3 a en diclorometano y tolueno con los términos Franck-Condon y Herzberg-Teller (FCHT).*

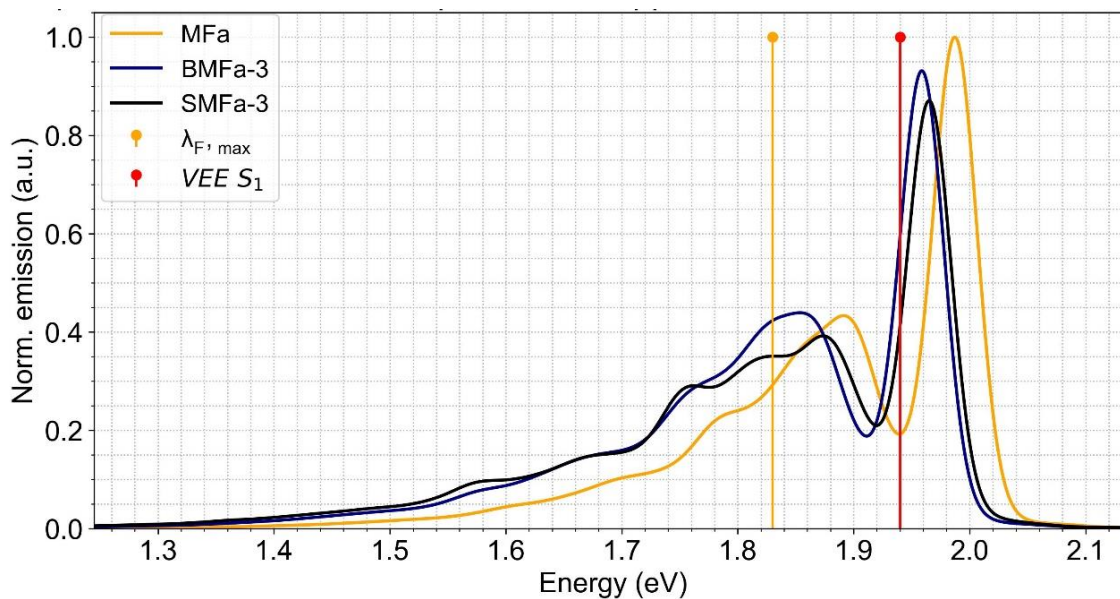
**Figura 44.**

*Espectros de fluorescencia calculados de la MFa y los derivados BMFa-3 y SMFa-3 en diclorometano con los términos de Franck-Condon y Herzberg-Teller (FCHT) a 298,15 K.*

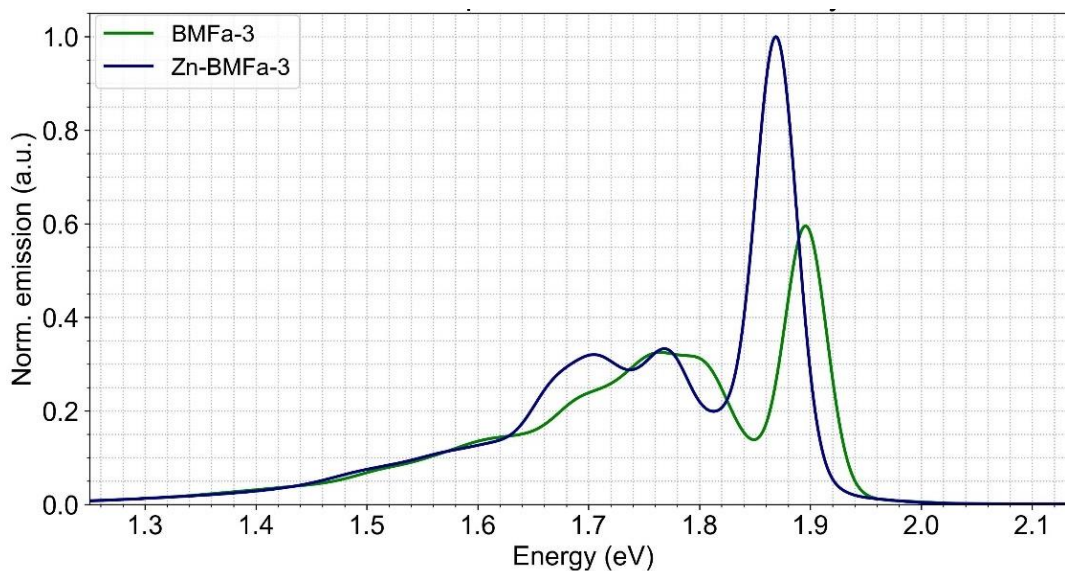


**Figura 45.**

Máximo de banda experimental ( $\lambda_F$ ) y energía de excitación vertical (VEE) de  $S_1$  calculada de la MFa y espectros de fluorescencia calculados de los derivados BMFa-3 y SMFa-3 a en tolueno con los términos de Franck-Condon y Herzberg-Teller (FCHT) a 298,15 K.

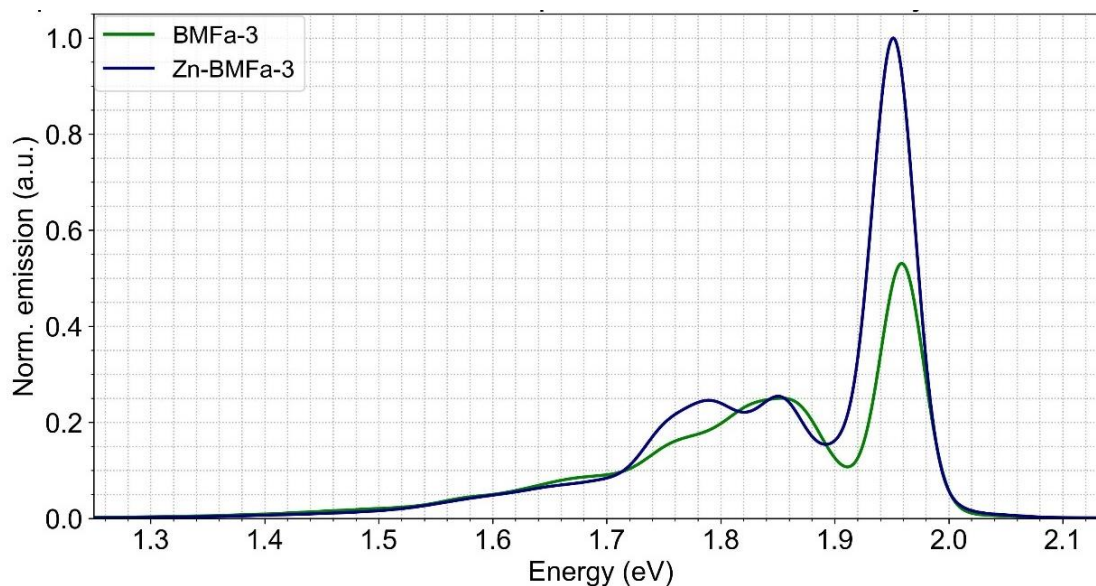
**Figura 46.**

Espectros de fluorescencia calculados de los derivados BMFa-3 y Zn-BMFa-3 en diclorometano con los términos de Franck-Condon y Herzberg-Teller (FCHT).

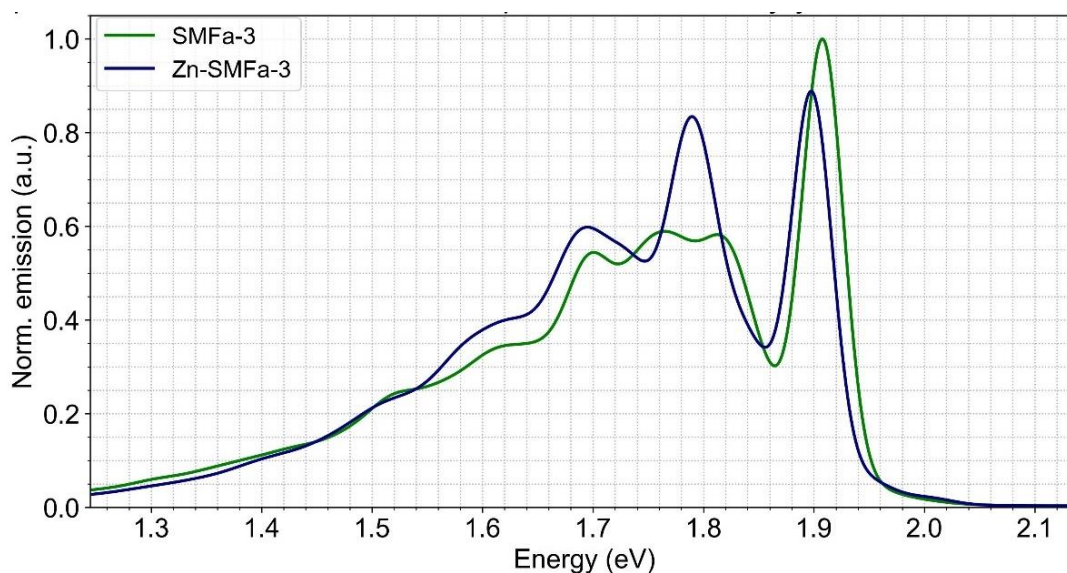


**Figura 47.**

*Espectros de fluorescencia calculados de los derivados BMFa-3 y Zn-BMFa-3 en tolueno con los términos de Franck-Condon y Herzberg-Teller (FCHT).*

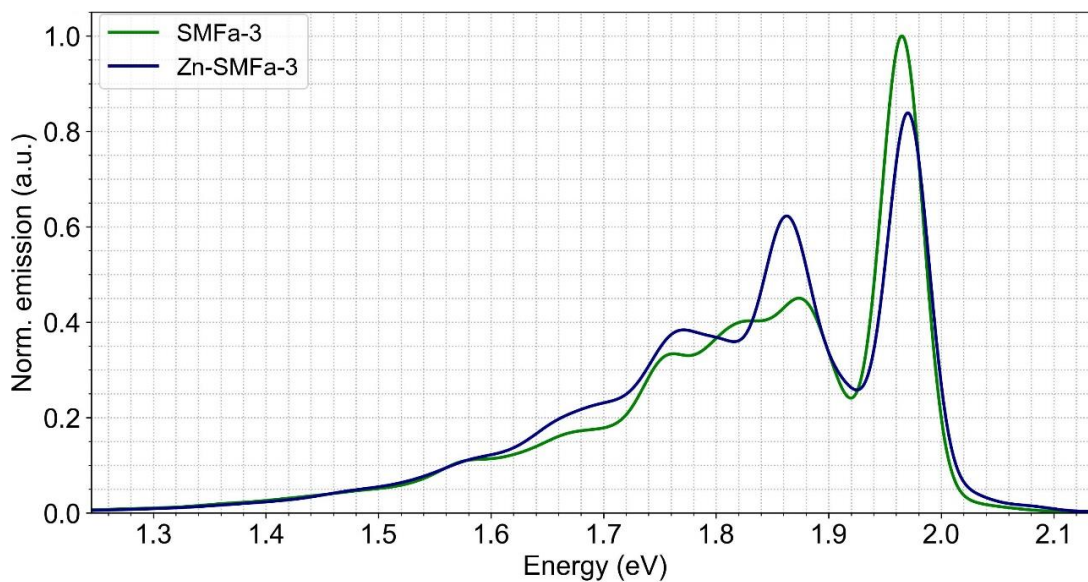
**Figura 48.**

*Espectros de fluorescencia calculados de los derivados SMFa-3 y Zn-SMFa-3 en diclorometano con los términos de Franck-Condon y Herzberg-Teller (FCHT).*



**Figura 49.**

*Espectros de fluorescencia calculados de los derivados SMFa-3 y Zn-SMFa-3 en tolueno con los términos de Franck-Condon y Herzberg-Teller (FCHT).*

**Figura 50.**

*Espectros de fluorescencia calculados de la MFA y los derivados BMFa-3, SMFa-3, Zn-BMFa-3 y Zn-SMFa-3 en diclorometano con los términos Franck-Condon y Herzberg-Teller (FCHT).*

