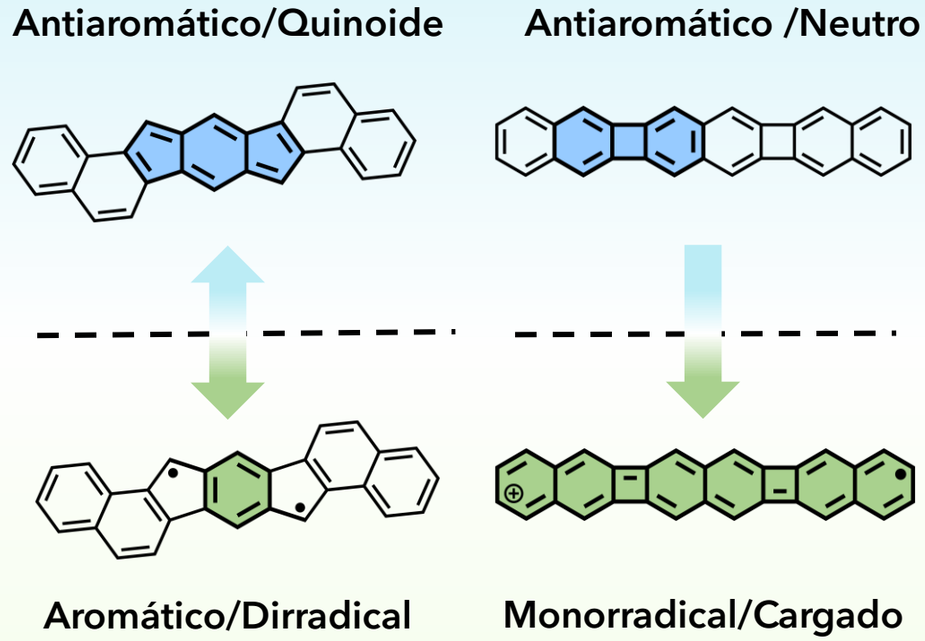


TESIS DOCTORAL

Tesis Doctoral

Abel Cárdenas Valdivia

Dirradicales y Monorradicales Derivados de la Fusión de s-Indaceno y Bisfenileno con Formas Quinoides y Antiaromáticas. Mecanismos de Deslocalización Electrónica



Abel Cárdenas Valdivia

TESIS DOCTORAL
NOVIEMBRE
2023

UNIVERSIDAD DE MÁLAGA

Doctorado en Química y Tecnologías Químicas, Materiales y Nanotecnología

2023

Departamento de Química-Física, Facultad de Ciencias
Directores: Prof. Juan Casado Cordón y Prof. F. Javier Ramírez Aguilar
Doctorado en Química y Tecnologías Químicas, Materiales y Nanotecnología

AUTOR: Abel Cárdenas Valdivia

https://orcid.org/0000-0002-0631-0160

EDITA: Publicaciones y Divulgación Científica. Universidad de Málaga

Esta obra está bajo una licencia de Creative Commons Reconocimiento-NoComercial-SinObraDerivada 4.0 Internacional:
https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/legalcode
Cualquier parte de esta obra se puede reproducir sin autorización
pero con el reconocimiento y atribución de los autores.
No se puede hacer uso comercial de la obra y no se puede alterar, transformar o hacer obras derivadas.

Esta Tesis Doctoral está depositada en el Repositorio Institucional de la Universidad de Málaga (RIUMA): riuma.uma.es

UNIVERSIDAD DE MÁLAGA

DECLARACIÓN DE AUTORÍA Y ORIGINALIDAD DE LA TESIS PRESENTADA PARA OBTENER EL TÍTULO DE DOCTOR

D. **Abel Cárdenas Valdivia**, estudiante del programa de doctorado en **Química y Tecnologías Químicas, Materiales y Nanotecnología** de la Universidad de Málaga, autor de la Tesis Doctoral presentada para la obtención del título de Doctor por la Universidad de Málaga y titulada: "**Dirradicales y Monorradicales Derivados de la Fusión de *s*-Indaceno y Bisfenileno con Formas Quinoides y Antiaromáticas. Mecanismos de Deslocalización Electrónica**". Dicha Tesis Doctoral ha sido realizada bajo la tutorización del Profesor D. **Juan Casado Cordón** y dirección de los Profesores D. **Juan Casado Cordón** y D. **Francisco Javier Ramírez Aguilar.**

Declaro que:

La Tesis Doctoral presentada es una obra original que no infringe los derechos de propiedad intelectual, ni los derechos de propiedad industrial u otros, conforme al ordenamiento jurídico vigente (Real Decreto Legislativo 1/1996, de 12 de abril, por el que se aprueba el texto refundido de la Ley de Propiedad Intelectual, regularizando, aclarando y armonizando las disposiciones legales vigentes sobre la materia), modificado por la Ley 2/2019, de 1 de marzo. Igualmente asumo, ante a la Universidad de Málaga y ante cualquier otra instancia, la responsabilidad que pudiera derivarse en caso de plagio de contenidos en la Tesis presentada, conforme al ordenamiento jurídico vigente.

En Málaga, a 23 de junio de 2023

Fdo.: **Abel Cárdenas Valdivia** Doctorando	Fdo.: **Juan Casado Cordón** Tutor
Fdo.: **Juan Casado Cordón** y **Francisco Javier Ramírez Aguilar** Directores de tesis	

Edificio Pabellón de Gobierno. Campus El Ejido. 29071
Tel.: 952 13 10 28 / 952 13 14 61 / 952 13 71 10
E-mail: doctorado@uma.es

UNIVERSIDAD
DE MÁLAGA

UNIVERSIDAD DE MÁLAGA

D. **Juan Casado Cordón** y D. **Francisco Javier Ramírez Aguilar**, ambos Profesores Catedráticos de Universidad del Departamento de Química Física de la Universidad de Málaga.

Certifican:

Que la memoria presentada por **Abel Cárdenas Valdivia** bajo el título “"**Dirradicales y Monorradicales Derivados de la Fusión de *s*-Indaceno y Bisfenileno con Formas Quinoides y Antiaromáticas. Mecanismos de Deslocalización Electrónica**"” para optar al título de Doctor en Ciencias Químicas por la Universidad de Málaga, ha sido realizada bajo nuestra dirección en los laboratorios del Departamento de Química Física y en los Servicios Centrales de Apoyo a la Investigación de la Universidad de Málaga.

Considerando que constituye una investigación de alta calidad en el campo de la Química Fundamental, se autoriza mediante este escrito su presentación y defensa como Tesis Doctoral en la Facultad de Ciencias de la Universidad de Málaga.

Y para que así conste, firman el presente documento en Málaga a 23 de junio de 2023.

Fdo.: D. **Juan Casado Cordón** Fdo.: D. **Francisco Javier Ramírez Aguilar**

UNIVERSIDAD DE MÁLAGA

UNIVERSIDAD
DE MÁLAGA

UNIVERSIDAD DE MÁLAGA

D. **Juan Casado Cordón** y D. **Francisco Javier Ramírez Aguilar**, ambos como Profesores Titulares del Departamento de Química-Física de la Universidad de Málaga y directores de la tesis doctoral de **Abel Cárdenas Valdivia** bajo el título "**Dirradicales y Monorradicales Derivados de la Fusión de *s*-Indaceno y Bisfenileno con Formas Quinoides y Antiaromáticas. Mecanismos de Deslocalización Electrónica** " para optar al título de Doctor en Ciencias Químicas por la Universidad de Málaga.

Certifican:

Que los artículos que avalan la Tesis Doctoral de **Abel Cárdenas Valdivia**:

"*Monoradicals and diradicals of dibenzofluoreno[3,2-b]fluorene isomers: mechanisms of electronic delocalization*", **Abel Cárdenas Valdivia**, H. Hayashi, J.E. Barker, R. Kishi, S.N. MacMillan, C.J. Gómez-García, H. Miyauchi, Y. Nakamura, M. Nakano, S. Kato, M.M. Haley and Juan Casado, *J. Am. Chem. Soc.*, **2020**, 142, 20444–20455. **https://dx.doi.org/10.1021/jacs.0c09588**

"*Diindenoanthracene Diradicaloids Enable Rational, Incremental Tuning of Their Singlet- Triplet Energy Gaps*", J.J Dressler, **Abel Cardenas Valdivia**, R. Kishi, G.E. Rudebusch, A.M. Ventura, B.E. Chastain, C.J. Gomez-Garcia, L.N. Zakharov, M. Nakano, J. Casado and M.M. Haley, *Chem*, **2020**, 6, 1353−1368. **https://doi.org/10.1021/jacs.9b11898**

UNIVERSIDAD DE MÁLAGA

"*Orbital Nature of Carboionic Monoradicals Made from Diradicals*" **Abel Cardenas Valdivia**, Y. Dai, F. Rambaldi, J. E. Barker, J. J. Dressler, Z. Zhou, Y. Zhu, Z. Wei, M. A. Petrukhina, M. M. Haley, F. Negri, J. Casado, *Chem.Eur.J.,* **2023**,29, 1-10. **https://doi.org/10.1002/chem.202300388**

no han sido utilizados en Tesis Doctorales anteriores, ni serán utilizados en ocasiones venideras con el mismo fin.

Y para que así conste, firman el presente documento en Málaga a 23 de junio de 2023.

Fdo.: D. **Juan Casado Cordón**

Fdo.: D. **Francisco Javier Ramírez Aguilar**

UNIVERSIDAD DE MÁLAGA

UNIVERSIDAD
DE MÁLAGA

UNIVERSIDAD
DE MÁLAGA

Agradecimientos.

El camino que tiene que recorrer el doctorando en el desarrollo de su Tesis Doctoral es totalmente un desafío. No paras de afrontar retos que te hacen crecer tanto en el ámbito laboral como en el personal. Para mí, este recorrido hubiese sido mucho más duro si no fuera por toda la gente maravillosa de la que me rodeo. Compañeros, profesores, amigos, familia. Personas que día a día te impulsan, te hacen mejor y te sanan. Personas que simplemente sí. De no ser por todos ellos, hoy no podría decir: *"¡Reto superado!"*. Va por vosotros.

En primer lugar, agradecer a los que me dieron la oportunidad de poder crecer como científico: mis directores de Tesis. A Juan, por enseñarme a implicarme en las investigaciones y a dar lo máximo de mí. Por hacerme ver que los buenos resultados están siempre ante nuestros ojos y que solo hay que saber encontrarlos. Ha sido todo un placer seguir tus ideas tan inusuales. A Javier, por todo el apoyo que he recibido en esta última etapa de Tesis. Mil gracias por toda esa paz que uno necesita de vez en cuando. Me siento muy afortunado de haber podido trabajar con vosotros y haber estado bajo vuestra tutela. Gracias a ambos por prestarme vuestro tiempo y por siempre tener la puerta de vuestro despacho abierta para solucionar cualquier tipo de problema.

Gracias al resto de profesores del departamento de Química-Física. Entre ellos, a María, Rocío y Mª Carmen, por preocuparos por mí y dedicarme un *"¿Qué tal va todo?"*. A Cristina López la técnico, por siempre ofrecernos una sonrisa. A Lourdes la secretaria, por hacer que enviar muestras al extranjero no se convierta en toda una odisea.

A todo el elenco de doctorandos que han pasado por el departamento y que han hecho que ir a trabajar sea algo más que pasar el día en el laboratorio. Después de cinco años compartiendo almuerzos, tertulias, problemas y sobre todo cervezas, es imposible no cogeros cariño. A mi compi Alexandra, por permitirme ver todo el cariño que hay detrás de esa coraza. A Sara y Guzmán, por todo lo compartido juntos. A mi compañero de zulo Fernando, por todas esas tardes de charla y ordenador. A Sergio Moles, por siempre ofrecerme su mano sin tener que pedirla, espero que algún día sigas mi consejo al igual que yo hago con los tuyos: *"Hay que fluir tío!!"* A Iratxe, por demostrarme todo el cariño que me tiene, gracias por

UNIVERSIDAD DE MÁLAGA

todas esas charlas sanadoras. A Belo, el papi más guay de todo el departamento, coincidir contigo ha sido todo un mundo de risas, sé que siempre que lo proponga serás el primero en apuntarte a una buena juerga. A Raúl, por esos pequeños detalles que hacen de él un muy buen amigo, a veces un simple "*buenos días*" es suficiente para poder superar un duro día de trabajo. A la nueva generación del departamento que viene arrasando. Juan, Fernando2, Marcos y Mati, a pesar del pequeño período de tiempo, habéis demostrado ser grandes personas a las que cogerles fácilmente cariño. Por último, a la que ha sido más que mi compañera de laboratorio a lo largo de mi Tesis, Samara, gracias por enseñarme a dar mis primeros pasos, por ayudarme con cualquier problema y por seguirme el rollo de la manera que lo haces. ¡Eres única!

Parte de mi agradecimiento también va dedicado al personal del SCAI, el cual nunca ha dudado en pararme para preocuparse por mí. Entre otros, a José María, por masacrarlo continuamente a preguntas a las cuales responde siempre con una sonrisa. Todas esas mañanas de fluorímetro no serían igual sin tus temazos. A los técnicos de EVI que tienen que soportar los miles de problemas que tenemos los doctorandos: a Cristina, por darme ese empujón que a veces necesito, y a Zafra, por ser ese hermano mayor que siempre quise, con el que me peleo y quiero a partes iguales. No he podido compartir horas de trabajo con mejores personas. Gracias por hacer todo lo que hacéis por nosotros, por cuidarnos, por hacernos mejores y, sobre todo, por querernos. No os imagináis todo el apoyo que dais, os estaremos eternamente agradecidos.

Acabando con mis contactos de universidad, me dejo para el final a las dos personas que me han acompañado desde el principio. Después de cuatro años de carrera, uno de Máster y cinco de doctorado, doy las gracias a mi amigo Sergio, porque a pesar de lo "especialito" que eres, la forma que tienes de aportarme cosas buenas es insuperable. A mi amiga Irene, porque todo hubiera sido mucho más difícil sin tu apoyo emocional. Gracias por darme la mano, ayudarme a vencer mis inseguridades y por intentar que crea en mí. Sois dos personas a las que siempre voy a querer en mi vida.

A todos mi amigos, a los de siempre y a los que cómo si lo fueran: a Loren y Manu, gracias por todas las tardes de juegos de mesa y frikadas. A Toti y Carlos, por ser la compañía perfecta para compartir un menú de comida

UNIVERSIDAD DE MÁLAGA

china. A Carlos, Ángela, María y Alberto, en vosotros hemos encontrado una familia de la que nunca querremos separarnos. A mis primos Anabel y José Alberto, por estar siempre dispuestos a compartir una cerveza, aunque sea un miércoles por la tarde. Al grupo de personajes que tengo de amigos de toda la vida: Caro, Paula, Adry, Ade, Joshua y Gustavo. Gracias por aportarme cada uno de forma única lo necesario para estar completo. Sois la dosis de felicidad semanal que uno necesita. Por último, a mi Mahsi, por anteponer mi felicidad a la suya y por hacerme salir de mi zona de confort. Crecer gracias a ti es todo un privilegio.

A mi familia por ambas partes, a la que quiero y adoro.

A Andrés, Ángeles y Andresito, mis suegros y cuñado. Los cuales me han visto prácticamente crecer. Gracias por hacerme sentir uno más desde el principio y por demostrarme todo el cariño y aprecio que me tenéis.

A mi cuñada Estrella, por querer y soportar a mi hermano como yo jamás podría hacerlo.

A mi novia Sandra, la cual ha sufrido este trayecto tanto como yo. Gracias por cada abrazo y cada beso. Por suerte siempre has estado tú, apoyándome y dándome seguridad cuando ya no podía más. Te debo todo.

A mi madre Eva y mi padre Casimiro. Gracias por darme todo cuando nunca pedía nada y por siempre demostrarme lo orgullosos que estáis de mí. Siempre me decís que soy una persona con estrella, pero mi suerte sois vosotros.

Por último, gracias a mi mayor debilidad, mi hermano pequeño Elías. Estoy orgulloso de la gran persona en la que te estás convirtiendo. ¡Comete el mundo solo como tú sabes hacerlo!

Aunque pase el tiempo y me separe del camino de mis agradecidos, todos habéis formado parte de esta etapa de mi vida y eso jamás lo voy a olvidar.

¡Qué bonito es rodearte de personas que te digan: *"Te quiero"!*

UNIVERSIDAD DE MÁLAGA

Agradecimientos.

UNIVERSIDAD DE MÁLAGA

Contenido **Página**

Sección 1. Introducción
1.1 Dirradicales 3
¿Qué son los dirradicales y qué relevancia tiene su estudio? 3

1.2 Origen de los Dirradicales 5
Dirradicales No-*Kekulé* 5
Dirradicales *Kekulé* 9
Relación entre carácter dirradical y ΔE_{ST}. Modelo de "dos electrones en dos orbitales" 16

1.3 Estrategias para el Diseño de Dirradicales. Bases Moleculares 19
Estabilización de dirradicales mediante la recuperación de aromaticidad en fragmentos p-QDM 20
Inclusión de fragmentos antiaromáticos CBD estabilizados por grupos aromáticos 24
Combinación de unidades p-QDM con fragmentos antiaromáticos 32

1.4 Referencias 35

Sección 2. Objetivos 47

Sección 3. Metodología
3.1 Métodos Espectroscópicos. Interacción Radiación Electromagnética-Materia 61
Espectroscopía de absorción electrónica 64
Espectroscopía de emisión fluorescente 65
Espectroscopía vibracional Raman 66
Estudios de Temperatura Variable 69
3.2 Caracterización Electroquímica 69
Voltametría cíclica 69
In situ espectroelectroquímica UV-Vis-NIR 70
Espectroquímica UV-Vis-NIR y Registro de Espectros Raman de Especies Cargadas 71

UNIVERSIDAD DE MÁLAGA

Contenido **Página**

3.3 Técnicas complementarias..... 72
Superconducting quantum interference device magnetometry (SQUID)..... 72
RMN-H^1 temperatura variable..... 73
Espectroscopía de absorción transitoria..... 74

3.4 Cálculos Químico-Cuánticos..... 75
Teoría del funcional de la densidad..... 76

3.5. Referencias..... 83

Sección 4. Resultados y Discusiones

Bloque A. Combinación de Unidades *p*-QDM con Fragmentos Antiaromáticos

Capítulo I. Derivados de Diindenoantraceno (DIAn) y Fluorenofluoreno (FF).

4.I.1 Caracterización de Especies Neutras..... 94
A. Estructura Electrónica
Espectroscopía de Absorción Electrónica..... 94
Energía y Topología de los Orbitales Moleculares Frontera..... 97
Carácter Dirradical y Parámetros Físicos..... 100
B. Estructura Molecular
Espectroscopía Vibracional Raman..... 106
Cálculos de Aromaticidad y Antiaromaticidad: Barrido NICS..... 118
Influencia de la Temperatura en la Espectroscopía Vibracional Raman y en otras Técnicas Complementarias..... 121

4.I.2 Caracterización de Especies Cargadas..... 130
A. Estructura Electrónica
Propiedades Electroquímicas..... 130

UNIVERSIDAD DE MÁLAGA

Contenido **Página**

Propiedades Ópticas: Oxidación y Reducción Espectroelectroquímica UV-Vis-NIR..... 132
Diagrama de Energías y Topologías de los Orbitales Moleculares Frontera..... 134
Cálculos de Aromaticidad y Antiaromaticidad: Barrido NICS..... 138
4.I.3 Referencias..... 141

Capítulo II. Compuestos Heterocíclicos Derivados del s-Indaceno y sus Análogos π -Extendidos.

4.II.1 Caracterización de Especies Neutras..... 148
A. Estructura Electrónica
Espectroscopía de Absorción Electrónica..... 148
Energía y Topología de los Orbitales Moleculares Frontera..... 151
Carácter Dirradical y Parámetros Físicos..... 155
B. Estructura Molecular
Espectroscopía Vibracional Raman..... 162
Cálculos de Aromaticidad y Antiaromaticidad: Barrido NICS..... 174
Influencia de la Temperatura en la Espectroscopía Vibracional Raman y en otras Técnicas Complementarias..... 178
4.II.2 Caracterización de Especies Cargadas..... 181
A. Estructura Electrónica
Propiedades Electroquímicas..... 181
Propiedades Ópticas: Oxidación y Reducción Espectroelectroquímica UV-Vis-NIR..... 183
Diagrama de Energías y Topologías de los Orbitales Moleculares Frontera..... 185
Cálculos de Aromaticidad y Antiaromaticidad: Barrido NICS..... 188

4.II.3 Referencias..... 194

UNIVERSIDAD DE MÁLAGA

Contenido **Página**

Bloque B. Inclusión de Fragmentos Antiaromáticos CBD Estabilizados por Grupos Aromáticos

***Capítulo III*. Compuestos Derivados de Bisfenileno: Isómeros [3]Naftilenos.**

4.III.1 Caracterización de Especies Neutras..... 200
A. Estructura Electrónica
Espectroscopía de Absorción Electrónica..... 200
Energía y Topología de los Orbitales Moleculares Frontera..... 203
Espectroscopía de Fluorescencia..... 205
B. Estructura Molecular
Espectroscopía Vibracional Raman..... 208
Cálculos de Aromaticidad y Antiaromaticidad: Barrido NICS..... 212
4.III.2 Caracterización de Especies Cargadas..... 215
A. Estructura Electrónica
Propiedades Electroquímicas..... 215
Propiedades Ópticas: Oxidación Espectroelectroquímica UV-Vis-NIR..... 216
Diagrama de Energías y Topologías de los Orbitales Moleculares Frontera..... 217
Carácter Dirradical..... 220
B. Estructura Molecular
Espectroscopía Vibracional Raman..... 223
Cálculos de Aromaticidad y Antiaromaticidad: Barrido NICS..... 226

4.III.3 Referencias..... 229

Bloque C. Estabilización de Sistemas Dirradicalarios a partir de Fragmentos *p*-QDM Extendidos.

***Capítulo IV*. Compuestos Derivados de Antantrona *p*-Fenil Sustituidas.**

UNIVERSIDAD DE MÁLAGA

Contenido **Página**

4.IV.1 Caracterización de Especies Neutras..... 234
A. Estructura Electrónica
Espectroscopía de Absorción Electrónica..... 234
Energía y Topología de los Orbitales Moleculares Frontera..... 235
Espectroscopía de Fluorescencia..... 239
B. Estructura Molecular
Espectroscopía Vibracional Raman..... 241

4.IV.2 Caracterización de Especies Cargadas..... 243
A. Estructura Electrónica
Propiedades Electroquímicas..... 243
Propiedades Ópticas: Oxidación Espectroelectroquímica UV-Vis-NIR..... 248

4.IV.3 Caracterización de Especies en el Estado Excitado..... 252
A. Estructura Electrónica
Propiedades Espectroscópicas de Especies Transientes..... 252

4.IV.4 Referencias..... 257

Sección 5. Conclusiones..... 263

Sección 6. Resumen
6.1 Introducción 271

6.2 Objetivos..... 277

6.3 Resultados, Discusiones y Conclusiones..... 280

6.4 Conclusión Final 291

6.5 Referencias 292

Anexos I..... 297
Capítulo I

UNIVERSIDAD DE MÁLAGA

Contenido **Página**

Parámetros empleados en las ecuaciones del modelo de "dos electrones en dos orbitales"..... 297
Formas resonantes. Sextetes de Clar..... 298
RMN-^{1}H Temperatura Variable)..... 300
Oxidación y Reducción Espectroelectroquímica UV-Vis-NIR..... 302
Topologías Orbitales Moleculares Frontera. Especies Cargadas..... 305
Valores Egap Óptico..... 306
NICSπzz (1,7 Å). Especies Cargadas..... 306
Formas canónicas especies cargadas..... 307

Capítulo II

Parámetros empleados en las ecuaciones del modelo de "dos electrones en dos orbitales"..... 309
Raman Temperatura Variable..... 310
RMN-^{1}H Temperatura Variable)..... 312
Oxidación y Reducción Espectroelectroquímica UV-Vis-NIR..... 313
Topologías Orbitales Moleculares Frontera. Especies Cargadas..... 314
NICSπzz (1,7 Å). Especies Cargadas..... 315
Formas canónicas especies cargadas..... 317

Capítulo III

Obtención de Especies Cargadas a través de Métodos Espectroquímicos..... 319

Capítulo IV

Oxidación Espectroelectroquímica UV-Vis-NIR..... 321
Obtención de Especies Cargadas a través de Oxidación Química..... 323

Anexos II..... 325
Acrónimos..... 325

Anexos III..... 328
Publicaciones..... 328

UNIVERSIDAD DE MÁLAGA

1 INTRODUCCIÓN

UNIVERSIDAD DE MÁLAGA

UNIVERSIDAD
DE MÁLAGA

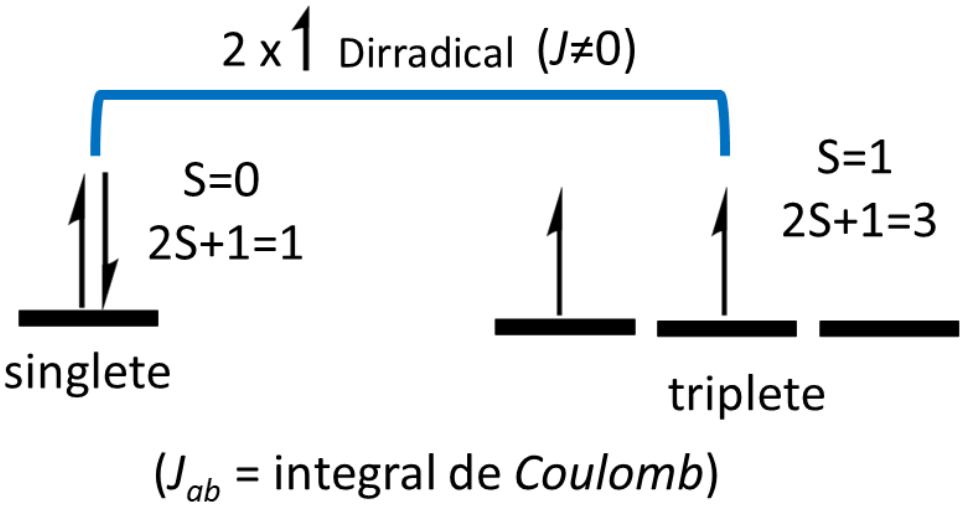
1.1 DIRRADICALES.

¿Qué son los Dirradicales y qué Relevancia tiene su Estudio?

En el contexto de la Teoría de Orbitales Moleculares, un dirradical se define como un sistema de capa abierta donde dos electrones ocupan dos orbitales moleculares, dando lugar a la presencia de un par de orbitales moleculares semiocupados SOMOs (del inglés: *"Singly Occupied Molecular Orbital"*), a diferencia de la configuración de capa cerrada, donde todos sus orbitales están o doblemente ocupados (HOMOs, del inglés: *"Highest Occupied Molecular Orbital"*) o vacíos (LUMOs, del inglés: *"Lowest Unoccupied Molecular Orbital"*)[1].

Según el Compendio de Terminología Química de la IUPAC (*"Gold Book"*)[2,3] y el criterio de *Abe*[4] en su revisión sobre dirradicales, estos se definen como moléculas que contienen dos electrones desapareados, los cuales tienen una interacción dipolo-dipolo lo suficientemente grande como para dar lugar a dos estados electrónicos de multiplicidad diferente: singlete (multiplicidad de espín, 2S+1=1, siendo S=0) y triplete (multiplicidad de espín, 2S+1=3, siendo S=1), tal y como se observa en **Esquema 1.1**. En otras palabras, la interacción entre los dos centros radicales, la cual se mide a través de la integral de *Coulomb* (J_{ab}), es pequeña pero distinta de cero ($J_{ab} \neq 0$)

UNIVERSIDAD DE MÁLAGA



Esquema 1.1. Posibles configuraciones electrónicas posibles presentes en un dirradical.

En los últimos 15 años se han desarrollado muchas clases de dirradicales basados en carbono y constituidos por anillos policíclicos, debido al interés en sus estados electrónicos y magnéticos. Algunos ejemplos de dirradicales de base orgánica se recogen en la **Figura 1.1**, en los cuales se destacan zetrenos[5,6], antenos[7], bisfenilenilos[8], quinodimetanos[9], acenos extendidos[10], indenofluorenos[11,12], etc. Entre las propiedades de los dirradicales, que surgen de la combinación de sus configuraciones de capa abierta y cerrada, se incluyen: **(i)** reducción de energía entre los orbitales moleculares frontera (E_{gap})[13,14], **(ii)** absorciones electrónicas de baja energía de doble excitación (H,H→L,L)[15], **(iii)** anfoterismo redox[16], **(iv)** respuesta magnética[17], **(v)** uniones covalentes intermoleculares[8,18], **(vi)** absorción de dos fotones[19], etc. Debido a estas propiedades inusuales, los hidrocarburos dirradicalarios enumerados anteriormente se han destinado a diversas aplicaciones: electrónica molecular (transistores de efecto campo) [4], espintrónica (materiales

UNIVERSIDAD DE MÁLAGA

magnéticos)[20], baterías de iones de litio[21], óptica no lineal[22] y la fisión de singlete (celdas solares) [23].

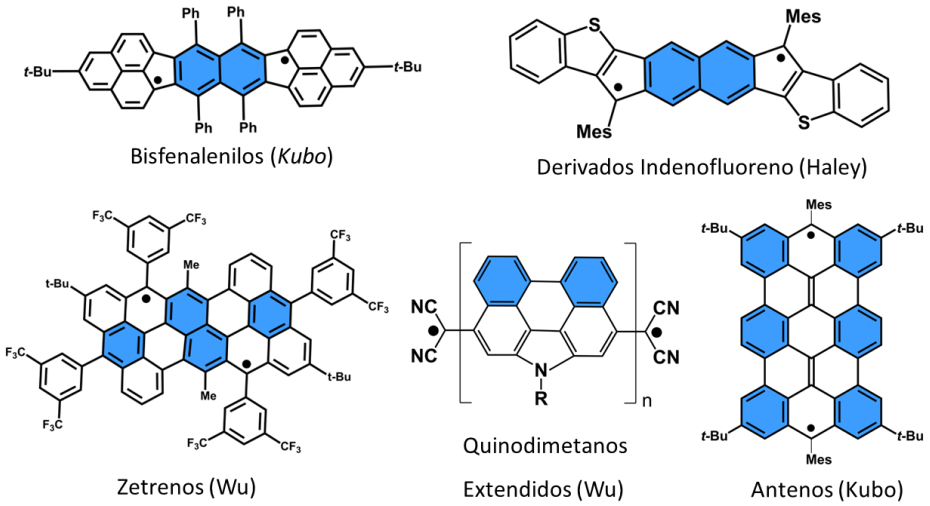


Figura 1.1. Ejemplos representativos de dirradicales orgánicos recientemente publicados, los cuales se representan en su configuración de capa abierta (Ph= fenilo, Mes= 2,4,6-trimetilfenilo, *i*-Pr= isopropilo, *t*-Bu=*terc*-butilo). Entre paréntesis se indican los nombres de los autores. En azul se destacan los anillos que recuperan aromaticidad.

1.2 ORIGEN DE LOS DIRRADICALES.

Dentro de sistemas dirradicalarios, estos se pueden clasificar en: **(i)** *No-Kekulé* y **(ii)** *Kekulé*.

Dirradicales *No-Kekulé*.

Tal y como describe *Abe*[4], los dirradicales tipo *no-Kekulé* se definen como sistemas cuyas estructuras *Kekulé* están completamente conjugadas a excepción de al menos dos átomos, los cuales no están π-enlazados. En estos casos, el número de átomos entre los centros radicales es impar, por lo que no es posible describir el sistema con una configuración electrónica de capa cerrada. Uno de los primeros intentos por aislar este tipo de dirradicales datan en 1915 (dirradical de *Schlenk*[24]). Otros ejemplos

UNIVERSIDAD DE MÁLAGA

clásicos fueron los sintetizados por *Yang*[25] o por *Coppinger*[26]. Actualmente, existe un continuo estudio sobre los dirradicales *no-Kekulé* debido a sus grandes utilidades en dispositivos y materiales magnéticos (**Figura 1.2**). Entre ellos se destacan: **(i)** los derivados de *meta*-quinodimetano (*m*-QDM), donde *Rajca et al*. demostraron que la sustitución del grupo X en el derivado del dirradical de *Schlenk* podía conferirle a las moléculas propiedades ferromagnéticas [27]; **(ii)** los derivados de trimetilenmetano (TMM), donde *Ikeda et al.* encontraron propiedades de termoluminiscencia[28-30]; **(iii)** las moléculas *no-Kekulé* centradas en heteroátomos tales como las *m*-benzoquinonas, las cuales son biológicamente importantes por su presencia en organismos como agentes de transferencia de electrones acoplados a protones. *Fu et al.* detectaron señales magnéticas para la especie *m*-benzoquinona frente a sus isómeros *o*- y *p*-benzoquinona[31].

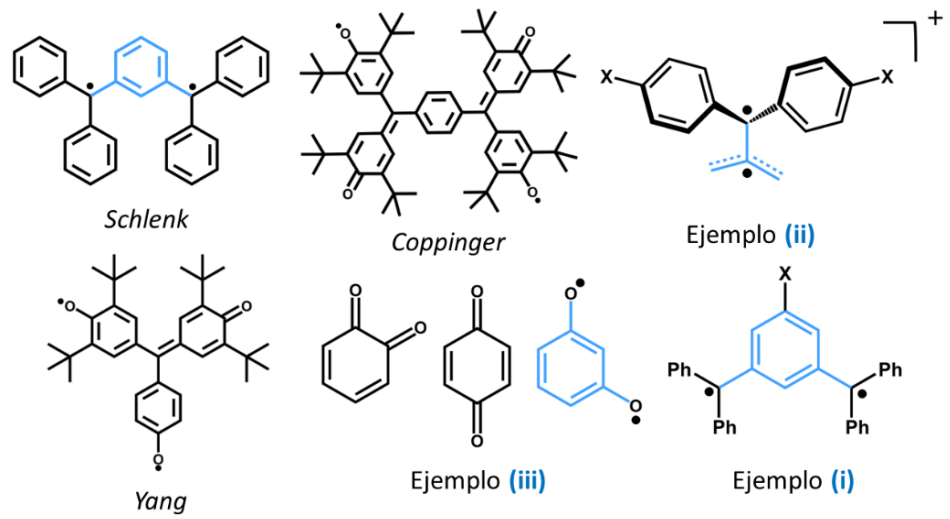


Figura 1.2. Estructuras moleculares de sistemas dirradicalarios *no-Kekulé*. En azul se resaltan los bloques moleculares *m*-dimetilbenceno o TMM.

UNIVERSIDAD DE MÁLAGA

Tal y como se comentó en la definición del término dirradical, ambos espines presentes en los SOMOs poseen la suficiente interacción dipolo-dipolo como para generar dos configuraciones electrónicas: singlete y triplete. Esto lleva a estudiar los factores y mecanismos que determinan el estado fundamental del sistema. Cualquier función de onda debe cumplir el Principio de Pauli. En el caso de funciones electrónicas, dicho Principio establece que la función total espín-orbital debe ser antisimétrica respecto del intercambio de dos electrones. Esta condición se incumple solo si existe más de un electrón con todos los números cuánticos iguales, lo que significa que dos electrones de un mismo sistema atómico-molecular no podrán situarse en el mismo orbital con el mismo momento angular de espín. Pero si consideramos dos electrones en diferentes orbitales, entonces el número de funciones de espín será igual a cuatro, **Figura 1.3**, de las cuales dos asignan el mismo momento angular de espín a ambos electrones ($\boldsymbol{\Psi}|1,1\rangle$; $\boldsymbol{\Psi}|\downarrow,\downarrow\rangle$)[32-34] y otras dos asignan momentos diferentes ($\boldsymbol{\Psi}|1,\downarrow\rangle$; $\boldsymbol{\Psi}|\downarrow,\uparrow\rangle$)[32]. Estas últimas deben ser simetrizadas para cumplir con el Principio de Pauli. El resultado serán tres funciones de espín simétricas y una antisimétrica respecto del intercambio electrónico. En cada caso, el Principio de Pauli les obliga a combinarse con funciones orbitales de paridad opuesta. Debido a que la energía de un estado, despreciando la interacción espín-orbital, solo depende de la función orbital, estas cuatro funciones se distribuyen entre dos niveles de energía, uno que es compartido por los tres estados cuya función orbital es antisimétrica (triplete) y otro que solo implica a la función orbital simétrica (singlete).

Adicionalmente es posible considerar también dos distribuciones con los dos electrones en el mismo orbital ($\boldsymbol{\Psi}|\cdot,1\downarrow\rangle$; $\boldsymbol{\Psi}|1\downarrow,\cdot\rangle$)[32-34], a las que llamaremos iónicas. Estas dos funciones tendrán, originariamente, la misma energía que el singlete anterior, y será la intensidad de la interacción electrónica el origen de su separación.

En estos estados, existen varios parámetros que contribuyen a la energía total. En primer lugar, la resultante de la interacción núcleos-

UNIVERSIDAD DE MÁLAGA

electrón desapareado, es decir, la energía del sistema monoelectrónico en la cual se engloba la energía potencial y cinética en ausencia del otro electrón (h). En segundo lugar, la integral de *Coulomb*, J_{ab}, que da cuenta de la repulsión electrónica total entre los electrones en distintos orbitales (J_{ij}) y el mismo orbital (J_{ii}), siendo $J_{ij} < J_{ii}$. Por último, la integral de intercambio magnético, K_{ab}, la cual define la repulsión electrón-electrón en el volumen de solapamiento entre los SOMOs[35].

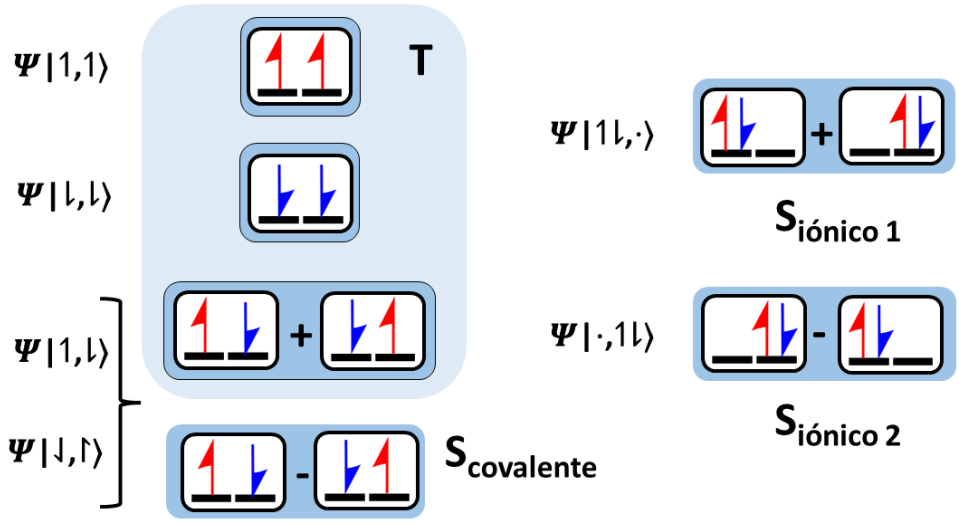


Figura 1.3. Configuraciones y funciones de espín posibles para un dirradical.

En un escenario donde se obvia la repulsión electrónica entre los dos electrones en cuestión, la energía total de los estados electrónicos sólo estaría definida por el término de energía monoelectrónica h. Por tanto, el hamiltoniano de orden cero ($H = H^0$) establece que los estados T, $S_{iónico1}$, $S_{iónico2}$ y $S_{covalente}$ son degenerados[35] (**Figura 1.4**). Si se considera la repulsión electrónica solamente entre los dos electrones desapareados, el hamiltoniano de primer orden ($H = H^0 + 1/r_{ij}$, siendo r la distancia entre los dos electrones desapareados) describe las energías en función de las integrales J_{ab} y K_{ab}. En el caso de J_{ab}, debido al principio de exclusión de

UNIVERSIDAD DE MÁLAGA

Pauli, existirá una mayor repulsión total en el estado singlete frente al triplete, asumiendo que $J_{ij} = J_{ji} < J_{ii} = J_{jj}$. De este modo se rompe la degeneración entre los estados electrónicos y surge el diagrama de cuatro estados[36] (**Figura 1.4**).

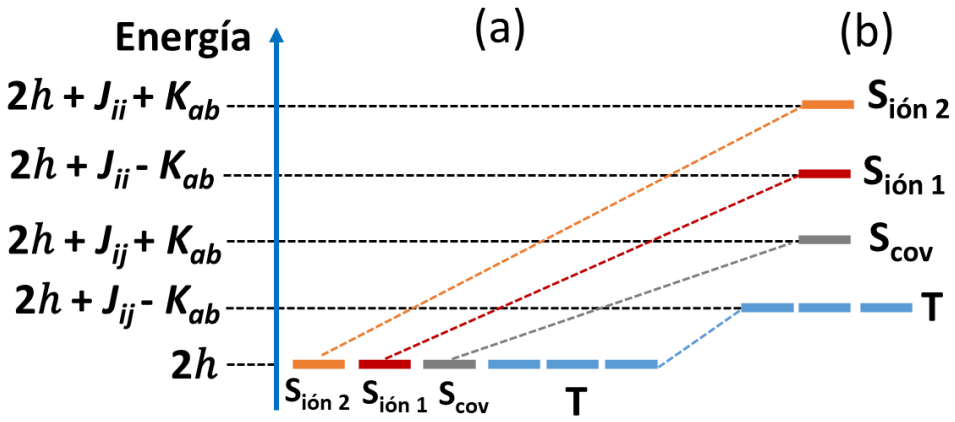


Figura 1.4. Diagrama de energía de cuatro estados para un sistema dirradical de dos electrones desapareados en los que: (a) solo hay interacción entre los espines electrónicos y nucleares, (b) se tiene en cuenta la repulsión electrostática (términos J_{ab} y K_{ab}).

Esta es la disposición energética habitual en dirradicales tipo *no-Kekulé*, los cuales también adquieren el nombre de birradicales, y obedecen a la regla de Hund, el cual establece que el término fundamental será aquel que posea una mayor multiplicidad, ya que el orden de llenado evita la menor repulsión electrónica posible[37].

Dirradicales *Kekulé*.

Este tipo de dirradicales, a diferencia de los dirradicales *no-KeKulé*, pueden ser representados mediante diversas estructuras resonantes, incluyendo la correspondiente a la configuración de capa cerrada (número par de átomos entre los centros radicales). Esto implica que los electrones desapareados están enlazados.

UNIVERSIDAD DE MÁLAGA

Los dos primeros dirradicales lo suficientemente estables para ser caracterizados fueron los sintetizados por los investigadores *Thiele*[38] y *Tschitschibabin*[39]. Estos han servido de base para posteriores diseños de un gran número de sistemas dirradicalarios. En la **Figura 1.5**, se observa que ambos poseen estructuras de resonancia representativas de configuraciones de capa abierta y cerrada. Sin embargo, estos dos hidrocarburos demostraron ser altamente inestables.

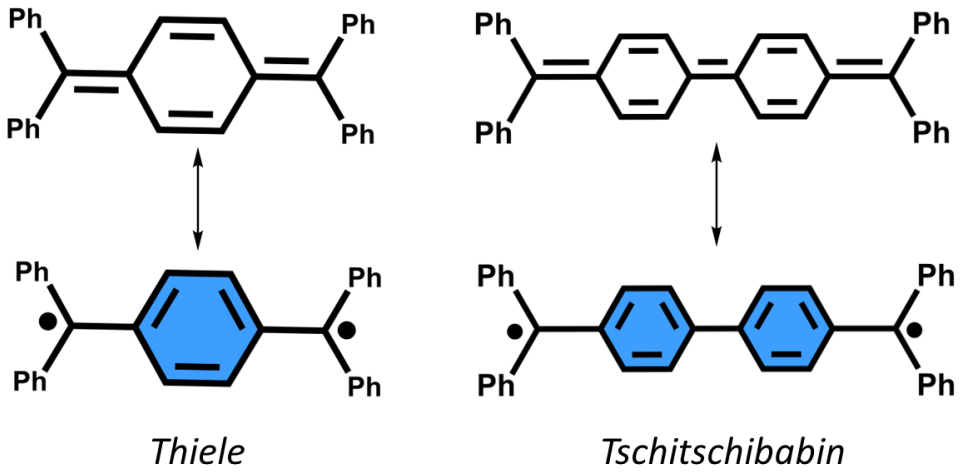


Figura 1.5. Estructuras resonantes del hidrocarburo de *Thiele* (izquierda) e hidrocarburo de *Tschitschibabin* (derecha). En azul se destacan los anillos que recuperan aromaticidad.

La estabilización de los sistemas dirradicalarios se ha convertido en el principal objetivo de los científicos en las últimas décadas. En este sentido, la inserción de heteroátomos ha jugado un papel clave en el desarrollo de nuevas moléculas dirradicalarias estables. Ya en 1966, *Zimmerman et al.* sintetizaron un derivado llamado BDPI-2Y [40]. Este sistema mostró alrededor del 0,1% de moléculas paramagnéticas en solución a temperatura ambiente, porcentaje que se veía aumentado al incrementar la temperatura. Esto lleva a los científicos a pensar que había un equilibrio térmico entre un estado fundamental quinoide diamagnético (capa cerrada) y un estado excitado dirradical paramagnético (capa

UNIVERSIDAD DE MÁLAGA

abierta). Un hallazgo notable ocurrió en 2004 cuando *Abe et al.* consiguieron aclarar esta cuestión mediante la detección del dímero formado por el derivado tetrafluorinado tF-BDPI-2Y[41]. Los oligotiofenos son otro ejemplo relevante de la química de heterocíclos con carácter dirradical. En 2005, *Otsubo et al*. informaron sobre una familia de oligotiofenos donde se pretendía jugar con la menor aromaticidad del anillo de tiofeno, con respecto al benceno, para obtener dirradicales[42]. Todos estos descubrimientos, junto con muchas otras contribuciones científicas relevantes, han dado lugar a sistemas dirradicalarios muy interesantes para sus aplicaciones como materiales moleculares en diferentes áreas. En la **Figura 1.6**, se recogen las estructuras moleculares de todos los ejemplos de dirradicales *Kekulé* citados.

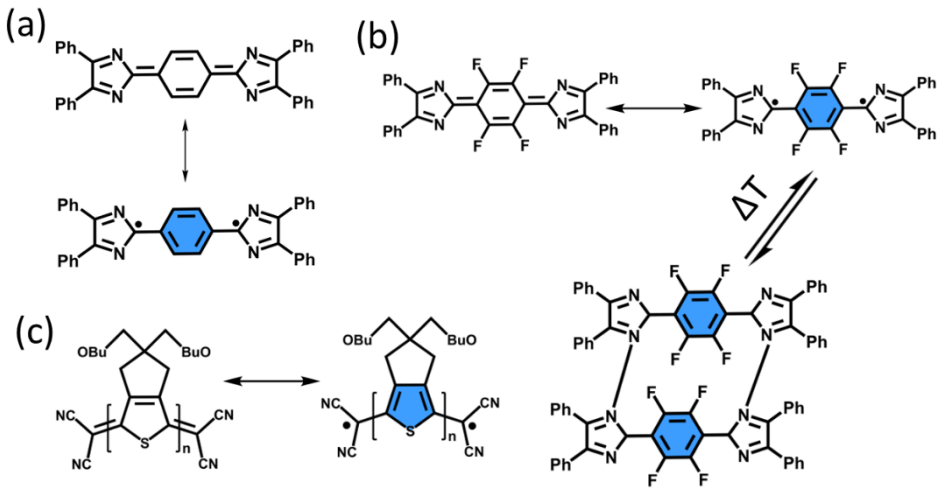


Figura 1.6. Estructuras resonantes de (a) BDPY-2Y, (b) tF-BDPY-2Y y (c) oligotiofenos tetracianosustituidos. En azul se destacan los anillos que recuperan aromaticidad.

Al igual que ocurría con los dirradicales *no-Kekuké*, este tipo de sistemas genera dos configuraciones electrónicas: singlete y triplete. Por tanto, cabe estudiar nuevamente cuál de los dos estados es el fundamental. Para describir las energías de las funciones de ondas de cada estado electrónico en moléculas tipo *Kekulé* se debe de tener en cuenta la corrección del Hamiltoniano de segundo orden, la cual considera una

UNIVERSIDAD DE MÁLAGA

interacción entre las configuraciones de capa abierta y capa cerrada. Este efecto de correlación electrónica se origina a partir de los cambios producidos en los valores de K_{ab} (repulsión electrón-electrón en el volumen de solapamiento entre los SOMOs) al comparar sistemas dirradicalarios *No-Kekulé* con *Kekulé*. Atendiendo al grado de solapamiento entre los orbitales α-SOMO y β-SOMO, el investigador *Borden*[43-45] llegó a clasificar los orbitales en disjuntos (tipos *"disjoint"*) y no disjuntos (tipo *"no-disjoint"*). Mientras que en el primer caso, los orbitales semiocupados no ocupan la misma región del espacio, en el segundo, las densidades electrónicas de los dos orbitales solapan[46], tal y como se observa en la **Figura 1.7**, donde se visualiza los valores que pueden tomar los términos ya descritos J_{ab} y K_{ab}.

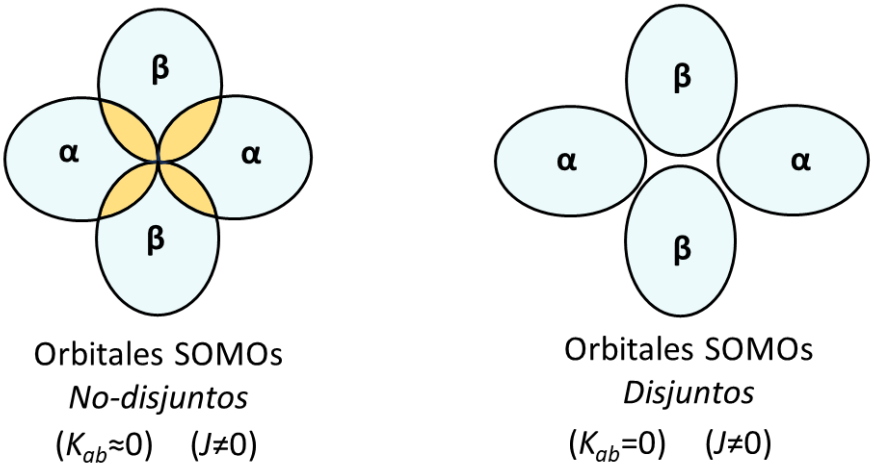


Figura 1.7. Clasificación de *Borden* de los orbitales semiocupados SOMOs. Se destacan en azul la repulsión electrónica entre las zonas donde no hay solapamiento (J_{ab}) y en naranja las zonas de solapamiento (K_{ab}).

Una manera de observar los diferentes grados de solapamiento entre los SOMOS de dirradicales *No-Kekulé* y *Kekulé* es a través de los ejemplos presentes en la **Figura 1.8**. En el caso de *m*-QDM, su naturaleza dirradicalaria *No-Kekulé* define el estado fundamental del sistema como una configuración electrónica triplete. Este hecho implica la inexistencia de

UNIVERSIDAD DE MÁLAGA

interacción entre los electrones desapareados situados en los SOMOs, por lo que el grado de solapamiento será cero (K_{ab}=0) y se clasificarán como orbitales disjuntos. No obstante, para dirradicales singlete *Kekulé*, debido al pequeño grado de solapamiento entre los SOMOs (orbitales no-disjuntos, K_{ab}≈0), los electrones desapareados del dirradical *p*-QDM presentan una interacción a través del puente π-molecular que los separa, es decir, existe cierta conexión entre los electrones π de los orbitales enlazantes de capa cerrada y los electrones π desapareados de capa abierta[47]. Esta situación es análoga a la de un enlace indirecto entre los electrones situados en los SOMOs, lo cual da lugar a una interacción entre las configuraciones de capa abierta y cerrada. No obstante, a medida que K_{ab} se aproxima a cero, la fuerza del enlace indirecto será cada vez menor y la contribución de la configuración de capa abierta a la estructura electrónica será cada vez mayor, dando lugar a un aumento en el carácter dirradical.

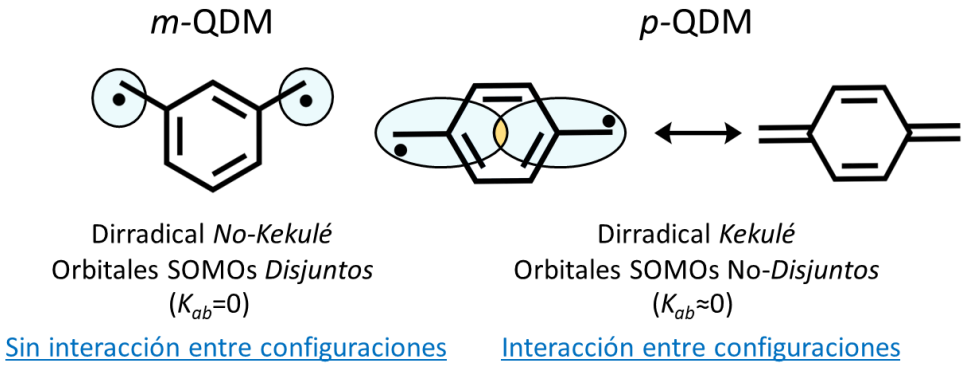


Figura 1.8. Ejemplos de sistemas dirradicalarios *No-Kekulé* (*m*-QDM) y *Kekulé* (*p*-QDM). A través de los cambios producidos en los valores de K_{ab}, se observa la aparición de correlación electrónica entre las configuraciones de capa cerrada y abierta. Se destacan en azul la repulsión electrónica entre las zonas donde no hay solapamiento (J_{ab}) y en naranja las zonas de solapamiento (K_{ab}).

Llegados a este punto, cabe pensar cómo afectará esta nueva corrección del Hamiltoniano de segundo orden a los parámetros que establecen la energía total de las funciones de onda. Por un lado, se añade

UNIVERSIDAD DE MÁLAGA

un nuevo término denominado integral de intercambio cinético[48] que da cuenta de la presencia de una interacción de configuraciones: $\frac{4t_{ab}}{U}$, donde t_{ab}, que recibe el nombre de integral de transferencia, mide el acoplamiento entre los electrones α y β situados en los orbitales moleculares SOMOs, mientras que U representa la diferencia de repulsión Coulombica entre ambos electrones[35]. Por otro lado, el valor de K_{ab} toma valores próximos a cero (K_{ab}≈0). Tras estos sucesos, el estado $S_{covalente}$ se estabiliza respecto al triplete, produciéndose la inversión del orden de estados respecto al diagrama de cuatro estados establecido por los dirradicales *no-Kekulé* (**Figura 1.4**), lo cual supone un caso de violación de la regla de Hund de máxima multiplicidad (**Figura 1.9**).

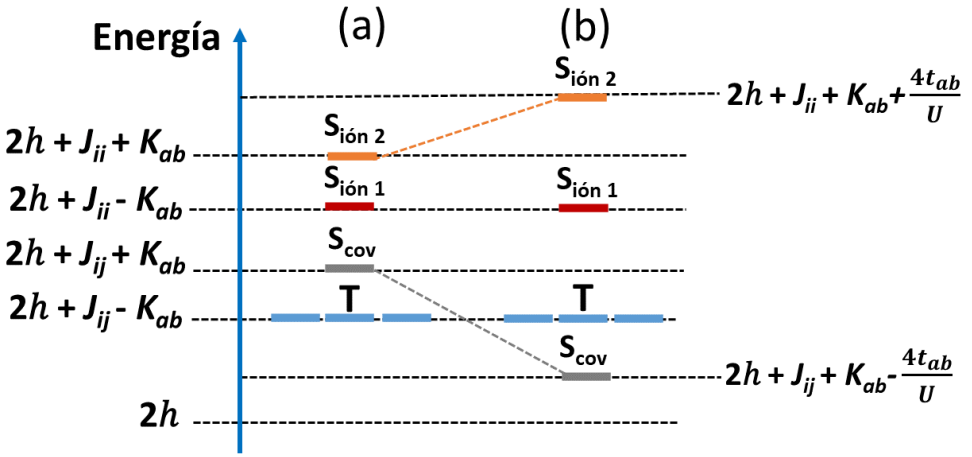


Figura 1.9. Modelo de cuatro estados (a) antes y (b) después de introducir el efecto de interacción de configuraciones.

Un modo cualitativo de ver la inversión del estado fundamental de triplete a singlete es a través del mecanismo de doble polarización de espín (DSP) [43,45, 49-51]. Dicho mecanismo es en esencia un efecto estabilizador de conjugación o deslocalización que tiene lugar entre los electrones π de los orbitales moleculares doblemente ocupados (HOMO, HOMO-1, etc.) y los SOMOs que contienen los electrones π desapareados (**Figura 1.10**). Para la configuración dirradical singlete, los electrones del HOMO pueden

UNIVERSIDAD DE MÁLAGA

deslocalizarse y ocupar las vacantes del SOMO de acuerdo con el principio de exclusión de Pauli, por lo tanto, se pueden dibujar dos posibles efectos de deslocalización π: **(i)** uno del electrón β (↓) del HOMO al SOMO ocupado por un electrón α (↑) y otro **(ii)** por el electrón α (↑) del HOMO al SOMO que contiene un electrón β (↓). Sin embargo, para la configuración triplete, solo se puede acceder a un efecto estabilizador que consiste en la deslocalización del electrón β (↓) del HOMO en uno de los dos SOMO que contienen electrones α (↑). La doble estabilización del singlete en comparación con uno solo en el triplete hace que este siempre sea la configuración de menor energía (y por lo tanto el estado electrónico fundamental) de la mayoría de estos dirradicales *Kekulé*.

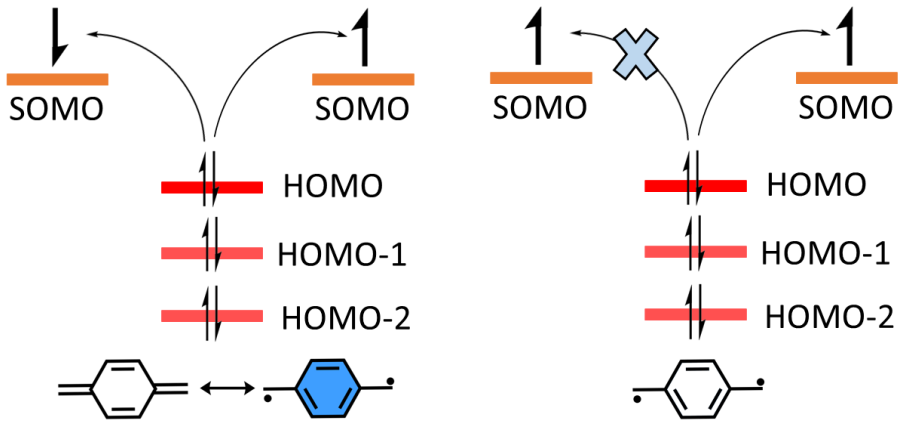


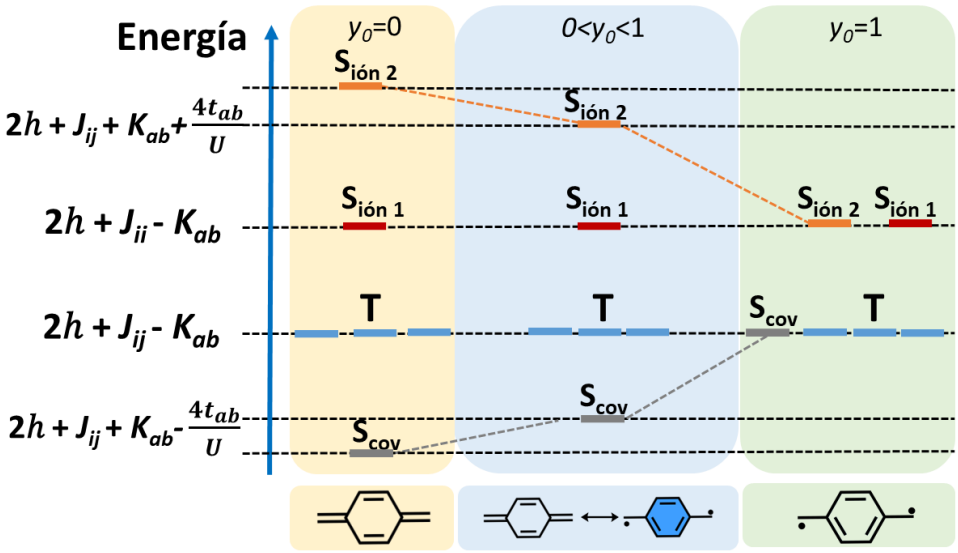
Figura 1.10. Mecanismo DSP desde el punto de vista de los orbitales moleculares, donde los electrones α y β en el SOMO están representados por flechas orientadas hacia arriba y hacia abajo, respectivamente. Se exponen los sistemas dirradical singlete *p*-QDM (izquierda) y triplete (derecha). En azul se destacan los anillos que recuperan aromaticidad.

UNIVERSIDAD DE MÁLAGA

Relación entre carácter dirradical y ΔE_{ST}. Modelo de "dos electrones en dos orbitales".

Tal y como se observa en el diagrama de cuatro estados, la variación de ΔE_{ST} puede llegar a determinar el estado electrónico fundamental del sistema. Mientras que este parámetro depende linealmente de J_{ab} en dirradicales tipo *no-Kekulé*, en el caso de dirradicales *Kekulé* (**Figura 1.9**) ΔE_{ST} depende principalmente de la interacción de configuraciones, ya que el pequeño valor de la integral de intercambio magnético ($K_{ab}\approx 0$) hace que K_{ab} pase a un segundo plano. Por lo tanto, el grado de contribución de las configuraciones de capa abierta y capa cerrada a la estructura electrónica de la molécula determinará el carácter dirradical de dicho sistema, es decir, el carácter dirradical puede entenderse como una medida de la fortaleza del enlace indirecto o conexión entre los electrones desapareados. Así, tal y como se observa en el **Esquema 1.2**, de forma cuantitativa, el índice dirradical (y_0) puede variar desde $y_0=0$, donde la estructura electrónica es de capa cerrada con todos los electrones formando parte de un enlace (estado electrónico fundamental singlete), hasta $y_0=1$, donde la estructura electrónica es totalmente capa abierta con dos electrones totalmente desapareados y un enlace π roto (estados singlete y triplete se encuentran degenerados). Finalmente, el caso $0 < y_0 < 1$ representa un compuesto con carácter dirradical intermedio con dos electrones parcialmente desapareados[69,51-55]. La energía total del sistema estaría descrita por las funciones de onda de la configuración electrónica capa cerrada (los dos electrones ocupan el HOMO) y de la configuración electrónica iónica correspondiente a la doble excitación HOMO-LUMO (H,H→L,L) [69,52-54,56].

UNIVERSIDAD DE MÁLAGA



Esquema 1.2. Diagrama de energía de cuatro estados para una molécula dirradical *Kekulé* (K_{ab}≈*0*), donde la energía de los estados varía en función del índice dirradical.

En cuanto a la cuantificación de y_0, este puede ser relacionado directamente con la ocupación del orbital natural desocupado más bajo en energía, LUNO (del inglés: *"Lowest Unoccupied Natural Orbital"*) [57], lo que permite obtener dicho valor mediante cálculos químico-cuánticos. En sistemas capa cerrada, los orbitales naturales convergen con los orbitales moleculares. El orbital natural ocupado de mayor energía, HONO (del inglés *"Highest Occupied Natural Orbital"*), presenta un coeficiente de ocupación de 2, mientras que el del LUNO es 0. La relación que guardan los coeficientes de ocupación del HONO, n_H, y del LUNO, n_L, es $n_H + n_L = 2$. Por tanto, los coeficientes de ocupación fraccionarios revelan la naturaleza multiconfiguracional del sistema y puede ser usado como una medida del carácter dirradical. Así, un sistema dirradical puro presentará $n_L = 1$. En el capítulo "*Metodología*" se detalla el cálculo de este parámetro.

UNIVERSIDAD DE MÁLAGA

En la **Figura 1.11**, se describe cuantitativamente la relación entre ΔE_{ST} e y_0 en el contexto del modelo de "dos electrones en dos orbitales"[43-45], a través de las **Ecuaciones 1.1** y **1.2**. El modelo de dos sitios define un dirradical puro como un sistema en el que hay dos electrones situados en dos orbitales degenerados (α y β), uno sobre cada centro de espín [32-34,55,58].

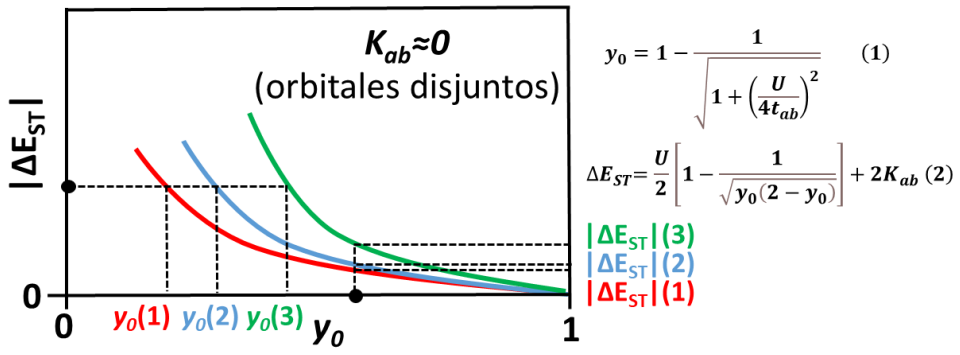


Figura 1.11. Relación cuantitativa entre ΔE_{ST} e y_0 a través del modelo de "dos electrones en dos orbitales".

En estas ecuaciones aparecen tres términos cuánticos relevantes citados con anterioridad. **(i)** El término U representa la diferencia de repulsión Coulombica entre los electrones situados en los orbitales no enlazantes, α y β, "*on-site*" (en el mismo sitio) e "*inter-site*" (entre diferentes sitios). **(ii)** El término de integral de transferencia, t_{ab}, mide la interacción entre los electrones α y β situados en los orbitales moleculares SOMOs. **(iii)** Por último, la integral de canje magnético, K_{ab}, los cuales, para la mayoría de los compuestos orgánicos dirradicaloides *Kekulé*, se encuentran levemente solapados o completamente separados en el espacio (dirradicales no-disjuntos o "*no-disjoint*" según la clasificación de Borden[43-45], K_{ab}≈0). Estos parámetros representan cantidades mecano-cuánticas, pero lo relevante es que son únicas para cada molécula y dependen sólo de su estructura química. La **Figura 1.11**, muestra la variación de ΔE_{ST} en función de y_0 para tres dirradicales *Kekulé* ejemplos, a

UNIVERSIDAD DE MÁLAGA

partir de ellos se puede observar que: **(i)** la continua aproximación entre las energías de los estados singlete y triplete conlleva un aumento en el carácter dirradical del sistema, **(ii)** se observa que pueden existir moléculas que exhiban un mismo y_0 para diferentes valores de ΔE_{ST} y viceversa, **(iii)** el conocimiento de las magnitudes físicas que afectan a la estructura electrónica de los compuestos (U y t_{ab}), pueden llegar a permitir la modulación del carácter dirradical y, por tanto, de ΔE_{ST}[32,47,52].

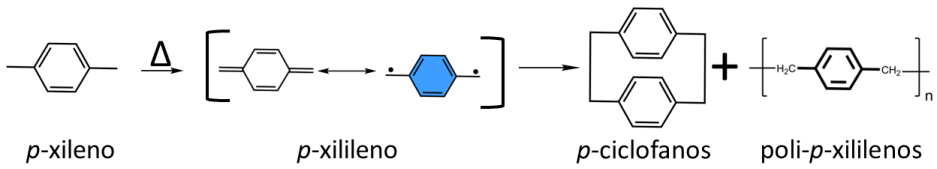
1.3 ESTRATEGIAS PARA El DISEÑO DE DIRRADICALES. BASES MOLECULARES.

Hoy en día, a pesar de la multitud de propiedades y usos que poseen los dirradicales, ya citados en el apartado "*¿Qué son los Dirradicales y qué Relevancia tiene su Estudio?*" [13-23], la alta reactividad que actualmente presentan y la poca capacidad de poder modular el valor del índice dirradical y_0, impiden el desarrollo de todo su potencial en sus aplicaciones como materiales moleculares. No obstante, ha habido algunas aplicaciones preliminares de dispositivos basados en dirradicales[23] en áreas tales como transistores orgánicos de efecto campo (OFET) [59], pigmentos de absorción del infrarrojo cercano[60] o aplicaciones de fisión de singletes[61]. Aunque estos últimos ejemplos proporcionan un halo de esperanza para la eventual implementación generalizada de dirradicales como materiales en dispositivos orgánicos electrónicos y magnéticos, la búsqueda de nuevas estrategias que permitan el desarrollo de dirradicales estables con variación en su y_0 están a la orden del día. Existen varios enfoques para su diseño, tres de los cuales serán desarrollados en esta Tesis Doctoral: **(i)** presencia de fragmentos *p*-QDM. **(ii)** Inserción de fragmentos antiaromáticos (CBD) en hidrocarburos policíclicos aromáticos (PAH), estabilizados por fragmentos aromáticos. **(iii)** Combinación de las estrategias **(i)** y **(ii)**.

UNIVERSIDAD DE MÁLAGA

Estabilización de Dirradicales Mediante la Recuperación de Aromaticidad en Fragmentos *p*-QDM.

La unidad *p*-QDM se define como un fragmento molecular de configuración capa cerrada donde el anillo bencenoide presenta una estructura quinoidal típica. Su origen surge tras la pirólisis del compuesto *p*-xileno, el cual produce una especie intermedia inestable, *p*-xilileno, que representa el primer miembro de la familia de los *p*-QDM[62]. La principal característica de este fragmento molecular es su capacidad de romper un enlace π para dar lugar a un sistema dirradicalario, donde la fuerza impulsora de este hecho es la recuperación de la aromaticidad del anillo quinoidal, es decir, la energía necesaria para que se produzca la ruptura de un enlace π es compensada por la estabilización de un sistema aromático. No obstante, sólo se ha podido aislar a temperaturas de -78 ºC[63,64] debido a su altísima reactividad, la cual se relaciona con su carácter dirradical intrínseco. Tras la reacción de pirólisis, esta especie intermedia dirradical da lugar a una serie de productos químicos muy interesantes, tales como: *p*-ciclofanos por dimerización [65-67] o poli-*p*-xilileno por polimerización (**Esquema 1.3**).



Esquema 1.3. Pirólisis de la molécula *p*-xileno, la cual da lugar a la especie intermedia *p*-QDM. Como producto se obtienen procesos de dimerización (*p*-ciclofanos) y polimerización (poli-*p*-xilileno). En azul se destacan los anillos que recuperan aromaticidad.

A la vista de la inestabilidad del *p*-xilineno, se han llegado a desarrollar diferentes vías que permiten la estabilización de sistemas que contienen fragmentos de *p*-QDM:

UNIVERSIDAD DE MÁLAGA

(i) Una de ellas es la inclusión de los análogos π-extendidos 2,6-naftoquinodimetano (*p*-nafta-QDM) y 2,6-antraquinodimetano (*p*-antra-QDM) a sistemas PAH, los cuales generan anillos aromáticos de naftaleno y antraceno en sus formas dirradicalarias, respectivamente (**Figura 1.12**). La sustitución de los sitios terminales metileno por grupos ciano (aceptor de electrones), fue una estrategia eficaz para estabilizar estas especies altamente reactivas. Así dieron lugar a las moléculas 9,9,10,10- tetraciano-2,6-naftoquinodimetano (TNAP)[68] y 11,11,12,12- tetraciano-2,6-antraquinodimetano (TANT)[69], las cuales son estables bajo condiciones ambientales. Sin embargo, el estado electrónico fundamental es un sistema de capa cerrada quinoidal, lo cual significa que la energía de resonancia aromática ganada no es suficiente para compensar la energía requerida para romper un enlace π.

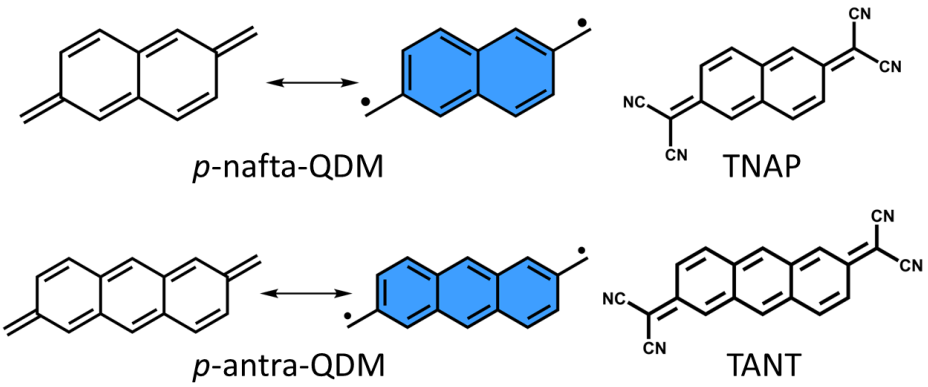


Figura 1.12. Estructura de las moléculas *p*-nafta-QDM y *p*-antra-QDM, en sus configuraciones de capa abierta y cerrada, junto a sus tetraciano derivados TNAP y TANT, respectivamente. En azul se destacan los anillos que recuperan aromaticidad.

(ii) Una buena solución a este problema fue la propuesta por *Nakamura et al.*[70], quienes desarrollaron una serie de oligo-*p*-fenilen vinilenos tretraciano sustituidos solubles y estables. A diferencia de TNAP y TANT, se insertaron dos unidades de pentaleno fusionados entre cada anillo de benceno quinoidal y sustituidos con grupos arilo, proporcionando

UNIVERSIDAD DE MÁLAGA

suficiente solubilidad y una conjugación eficaz. De las dos moléculas presentes en la **Figura 1.13**, sólo la que presenta un mayor número de sextetes de Clar es capaz de estabilizar un sistema dirradical singlete. La regla de Clar para PAHs, establece que la estructura resonante Kekulé con un mayor número de sextetes π-aromáticos disjuntos, es decir, bencenos sobre los que se acomodan los 6 electrones π, es la estructura más estable[71,72]. Así, la investigación propuesta por *Nakamura* ilustró que, en un sistema conjugado plano, el carácter dirradical aumenta a medida que lo hace el número de unidades pro-aromáticas, por el simple hecho de que se pueden dibujar más anillos sextetes en su forma dirradical.

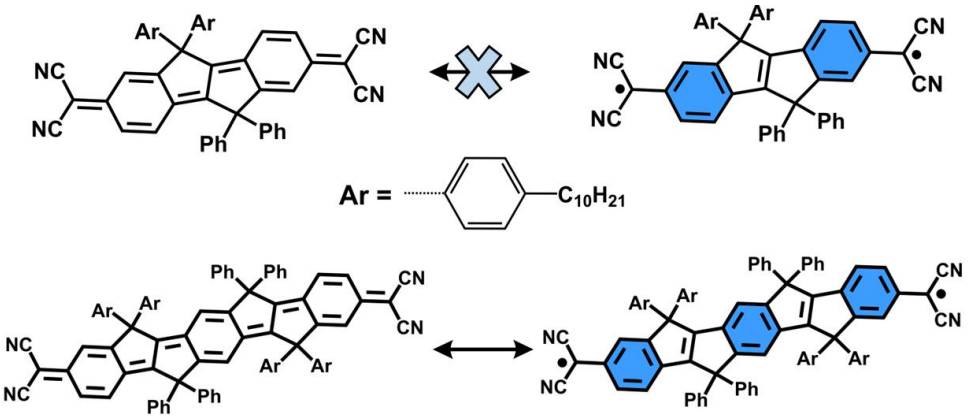


Figura 1.13. Derivados de paraquinodimetano extendidos sustituidos por grupos tetraciano. En azul se destacan los anillos que recuperan aromaticidad.

(iii) Finalmente, otra forma de mejorar la estabilidad de los *p*-QDM extendidos es la *para* sustitución de los metilenos terminales por grupos fenilo. Uno de los ejemplos más conocido es el hidrocarburo de *Tschitschibabin*[39]. No obstante, tal y como se observa en la **Figura 1.5**, la recuperación de la aromaticidad (formación de dos sextetes) genera una alta reactividad en condiciones ambientales, debido al gran carácter dirradical intrínseco de la molécula. Con el fin de obtener sistemas *p*-QDM extendidos con mejor estabilidad, *Wu et al.* desarrollaron una nueva estrategia hacia la estabilización termodinámica del hidrocarburo de

UNIVERSIDAD DE MÁLAGA

Tschitschibabin. Esta consiste en la "benzanulación" de la unidad central de bifenileno con cuatro anillos aromáticos de benceno, para así dar lugar al hidrocarburo tetrabenzo-*Tschitschibabin*[73] (**Figura 1.14**). Para mejorar su solubilidad y también para bloquear aún más los sitios reactivos donde puede ocurrir la dimerización, se introducen grupos *terc*-butilo en la posición *para* de los cuatro grupos fenilo. Sin embargo, el análisis cristalográfico de rayos X mostró que las longitudes de los enlaces exo-metileno (1,342 Å) y el enlace entre las dos unidades de antraceno (1,349 Å) son bastante similares a las de los enlaces dobles típicos en moléculas quinoidales de capa cerrada. Además, debido a la gran repulsión estérica entre las dos unidades de antraceno y los cuatro grupos fenilo, se observa una geometría torcida en la estructura cristalina. A pesar de ello, *Wu et al.* dieron lugar a otro nuevo hidrocarburo tetrabenzo-*Tschitschibabin* mediante la protección de los sitios metilenos terminales con dos unidades de fluorenilo. A diferencia del compuesto quinoidal de capa cerrada anterior, este presenta como estado fundamental una configuración de capa abierta, debido a la capacidad que tienen los grupos fluorenilo para estabilizar los centros radicales[73,74] (**Figura 1.14**).

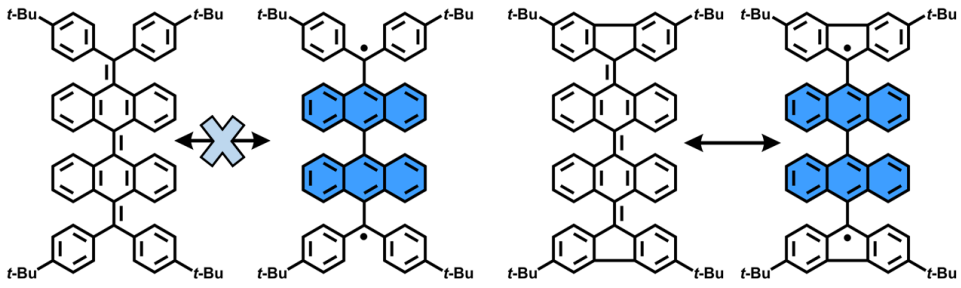


Figura 1.14. Estructuras de los hidrocarburos tetrabenzo-*Tschitschibabin*. En azul se destacan los anillos que recuperan aromaticidad.

Esta última estrategia empleada para el diseño de sistemas dirradicales, donde se emplea la *para* sustitución de grupos fenilo en sistemas *p-QDM* π-extendidos, se tomará como base de estudio en esta

UNIVERSIDAD DE MÁLAGA

Tesis Doctoral. En el capítulo "*Objetivos*", se presentarán nuevos sistemas con subestructuras derivadas de antraceno que puedan o no estabilizar un sistema dirradical.

Inclusión de Fragmentos Antiaromáticos CBD Estabilizados por Grupos Aromáticos.

Según Hückel, un sistema antiaromático viene definido por monociclos de hidrocarburos conjugados planos, los cuales constan de un número par de dobles enlaces alternos a enlaces simples. Este tipo de moléculas se caracterizan por poseer 4n electrones π (n=1, 2, 3…), a diferencia de los compuestos aromáticos, los cuales poseen 4n+2 electrones π[75-77]. Una forma de clarificar las diferencias entre ambos tipos de sistemas es a partir de la ocupación de dichos electrones π en los orbitales moleculares, a través del método de Hückel. Por ello, en la **Figura 1.15** se representa la distribución de electrones π en las moléculas ejemplo: benceno, ciclobutadieno (CBD) y ciclooctatetraeno (COT).

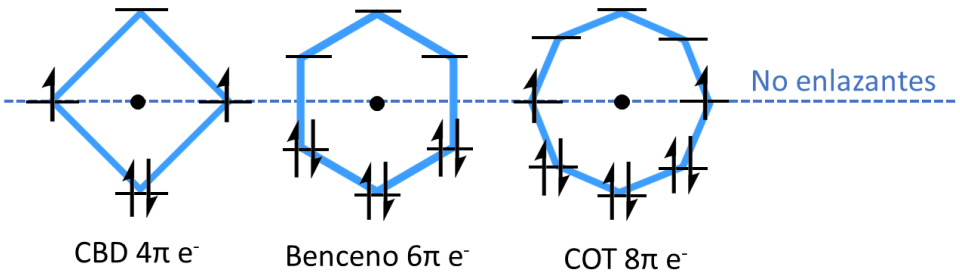


Figura 1.15. Distribución de electrones π en los orbitales moleculares de las especies CBD (izquierda), benceno (centro) y COT (derecha).

Se trata de un método topológico, es decir, independiente de la geometría, ya que sólo se tienen que especificar los enlaces que unen los diferentes átomos[76]. Partiendo de un polígono regular con el mismo número de vértices que átomos de carbono posea la molécula, se coloca un orbital molecular por cada vértice. Además, se traza una línea que divida

UNIVERSIDAD DE MÁLAGA

el polígono en dos, lo cual determina la energía y naturaleza de dichos orbitales. Por debajo y por arriba de la línea, los orbitales serán enlazantes y anti-enlazantes, respectivamente, mientras que los situados justo sobre la línea serán no enlazantes (NBMOs, del inglés: *"Non-Bonding Molecular Orbital)*. Tal y como se observa en la **Figura 1.15**, los 6 electrones π que posee el benceno ocupan todos los orbitales moleculares enlazantes. Este fenómeno genera un beneficio energético que confiere estabilidad a la molécula[78]. Sin embargo, para CBD, la ocupación de los 4 electrones π sitúa dos de ellos en NBMOs. Con el fin de mitigar este déficit energético, CBD encuentra la configuración más estable mediante la distorsión de su estructura molecular por efecto Jahn-Teller[78,79], dando lugar a dos posibles isómeros de forma rectangular con simetría D_{2h}, entre los cuales existe un estado de transición definido por una geometría cuadrada con simetría D_{4h}[80] . No obstante, en la forma cuadrada, se produce la rotura de un enlace π con el fin de moderar la inestabilidad presente en CBD. De este modo se estabiliza un sistema dirradical singlete con un estado triplete cercano en energía [81-83]. Por lo tanto, cabe pensar que la sustitución de grupos voluminosos podría generar cierto impedimento estérico que impida la deformación rectangular y permita la estabilización de la geometría dirradical cuadrada. Como ejemplo, *McMahon*[84] y *Slipchenko*[85] estudiaron de forma independiente el efecto que ocasionaba la sustitución de grupos etinilos en CBD sobre las diferencias de energía entre los estados dirradicalarios singlete y triplete. En la **Figura 1.16**, se muestran las superficies de energía potencial a lo largo de las coordenadas de reacción de tautomerización de la molécula CBD, además del ejemplo de estabilización de sistemas dirradicalarios mediante restricción de geometría.

UNIVERSIDAD DE MÁLAGA

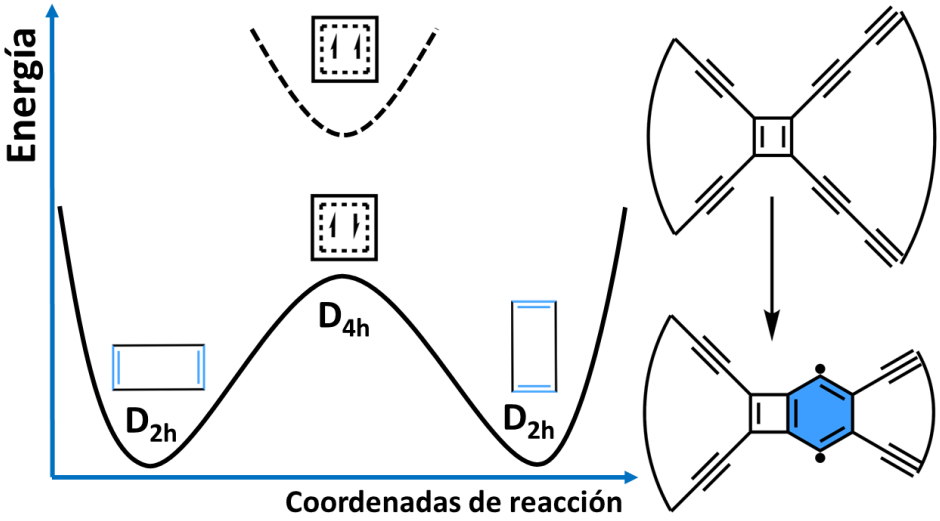


Figura 1.16. Superficies de energía potencial a lo largo de las coordenadas de reacción de tautomerización de CBD (izquierda). Estructuras ejemplos de moléculas dirradicalarias que contienen unidades de CBD (derecha). En azul se destacan los anillos que recuperan aromaticidad.

Continuando con el estudio de otros sistemas antiaromáticos, la **Figura 1.15** también muestra la distribución de electrones π en la molécula COT. Al igual que ocurría en CBD, al situar los 8 π-electrones, dos de ellos se localizan en los NBMOs. No obstante, en comparación con la alta reactividad que presenta CBD, el sistema COT permite aislar en el estado fundamental una geometría no plana con distorsión Jahn-Teller en forma de bote, con simetría D_{2d}[86,87]. Dicha geometría opta a cuatro isómeros originados por efecto de inversión de anillo, donde las estructuras moleculares surgen de las distintas posiciones que presentan los cuatro enlaces C=C alrededor del ciclo. Entre los mínimos de energía se sitúa un estado de transición de geometría plana y simetría D_{4h} (**Figura 1.17**) [87-89]. A su vez, el estado de transición D_{4h} presenta dos isómeros estructurales como mínimos de energía locales, estableciéndose entre ambas un estado de transición de estructura plana dirradicalaria, donde los enlaces π se

UNIVERSIDAD DE MÁLAGA

encuentran totalmente deslocalizados alrededor del ciclo de ocho átomos. Esto le confiere al sistema una simetría D_{8h}.

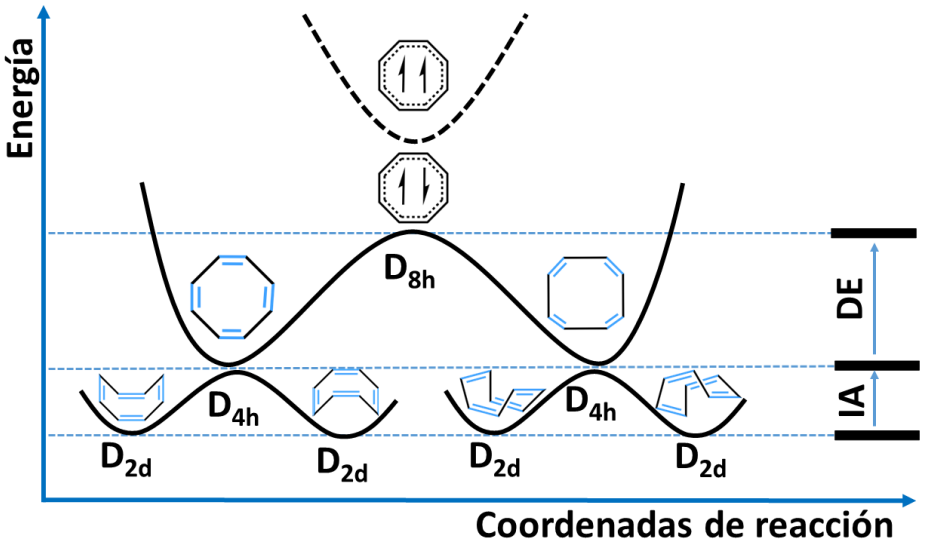


Figura 1.17. Superficies de energía potencial del estado fundamental de simetría D_{2d} (forma bote) y de los estados de transición planos D_{4h} (efecto de inversión de anillo-IA) y D_{8h} (efecto de deslocalización de enlaces-DE).

No obstante, a pesar de que los efectos de inversión de anillo y deslocalización de enlace han sido investigados durante décadas con tremendos esfuerzos experimentales y teóricos[90], el análsis experimental de los estados de transición D_{4h} y D_{8h} es desafiante. Sin embargo, al igual que ocurría con los CBD, la restricción de COT a una geometría plana mediante la congestión estérica en las posiciones periféricas del ciclo puede llegar a estabilizar estructuras dirradicalarias. Como ejemplo, *Tobe et al.* desarrollaron un estudio del compuesto tetraciclopenta [*def,jkl,pqr,vwx*]tetrafenileno (TCPTP)[91] en el cual, al tomar en consideración el centro antiaromático COT, en su conformación plana, el sistema podría desarrollar cierta contribución dirradical (dirradical interno). Además, se puede formular otro cinturón de electrones π más externo (contiene 28 electrones π), que podría estabilizar un segundo

UNIVERSIDAD DE MÁLAGA

sistema dirradical. En general, la estructura basada únicamente en argumentos antiaromáticos daría como resultado un sistema tetrarradical singlete (**Figura 1.18**).

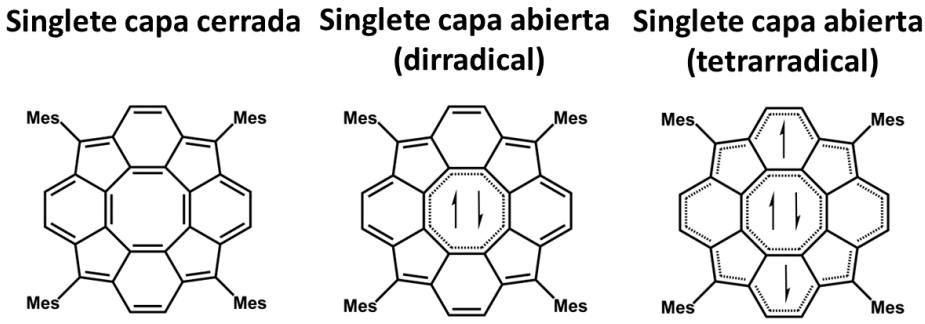


Figura 1.18. Geometría molecular de las configuraciones capa cerrada y capa abierta del compuesto TCPTP[91].

Volviendo de nuevo al método de Hückel, en los hidrocarburos conjugados cíclicos, la utilización de la simetría es especialmente útil para fraccionar el determinante secular inicial en un conjunto de determinantes de orden inferior. Se puede demostrar que, para hidrocarburos conjugados con un único ciclo, los diferentes niveles energéticos vienen dados por la **Ecuación 1.3**[76]:

$$\varepsilon_j = \alpha + 2\beta\cos\frac{2\pi j}{n} \qquad (\mathbf{1.3.})$$

En ella, ε es la energía de los diferentes orbitales, *j* es el estado cuántico (*j*=0, 1, 2, …) y *n* es el número de átomos de carbono. Finalmente, α y β son los valores empíricos denominados como integral de Coulomb e integral de resonancia (entre átomos enlazados), los cuales dan cuenta de los elementos diagonales y no diagonales del hamiltoniano monoelectrónico para sistemas π. Como se ha explicado anteriormente, de una forma gráfica, las diferentes energías de los orbitales moleculares

UNIVERSIDAD DE MÁLAGA

pueden obtenerse inscribiendo un polígono de *n* vértices en una circunferencia de radio 2β. En la **Figura 1.19**, se muestra el análisis completo de la molécula CBD a través del método Hückel.

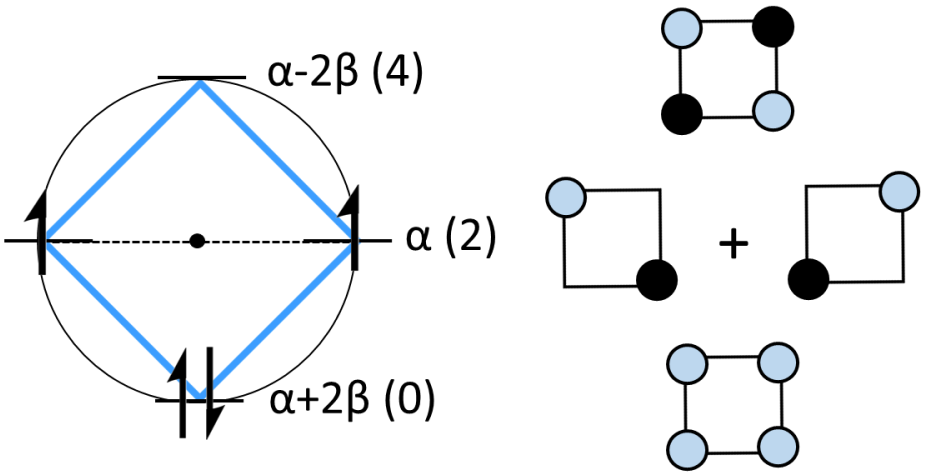


Figura 1.19. Diagrama de energía de orbitales moleculares de la configuración electrónica básica del CBD (método de Hückel). Se muestran las energías y los coeficientes de cada orbital, donde los colores azul y blanco indican un signo diferente. Entre paréntesis se señalan el número de nodos.

Como ya se explicó, la unidad de CBD cumple con la definición de dirradical, donde la presencia de dos electrones desapareados ocupando dos NBMOs posibilita dicho sistema de capa abierta. No obstante, con el fin de contrarrestar la inestabilidad generada, se produce un acoplamiento entre los NBMOs que da lugar a la distorsión de la forma cuadrada (efecto Jahn-Teller[78,79]). De este modo surgen los dos estados fundamentales con geometría rectangular del CBD, los cuales poseen una configuración de capa cerrada [78,79]. Además, la anulación del carácter dirradical aumenta la diferencia de energía entre los orbitales frontera (E_{gap}), en comparación al valor presentado por la molécula CBD en su configuración dirradical (**Figura 1.20**), lo cual relaciona un aumento en el carácter dirradical con una reducción en el valor de E_{gap}.

UNIVERSIDAD DE MÁLAGA

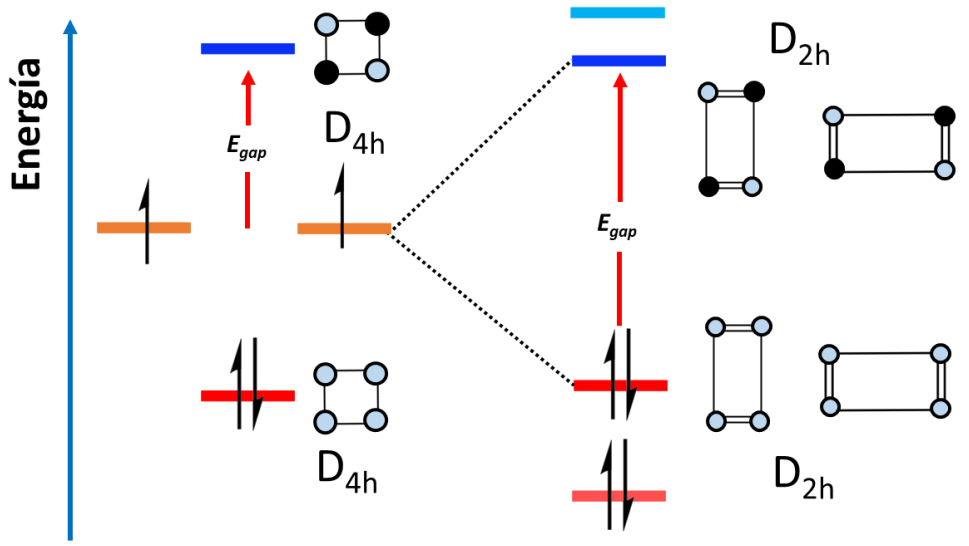


Figura 1.20. Diagrama de energía de orbitales moleculares de CBD para la forma cuadrada de simetría D_4h (izquierda) y las formas rectangulares de simetría D_{2h} (derecha), donde se ocupan los orbitales con 4 electrones π. Además, se muestran los coeficientes atómicos para cada orbital. Tanto la energía de los orbitales como los valores de E_{gap} se representan de manera cualitativa, siendo el código de colores: HOMOs (rojo), LUMOs (azul), SOMOs (naranja) y HOMO-1 (rojo claro) y LUMO+1 (azul claro).

Tras este análisis, se plantea estudiar sistemas PAHs que permitan como estado fundamental una configuración dirradicalaria. Para ello, se propone generar hidrocarburos policíclicos a partir de unidades CBD que mantengan su geometría cuadrada, ya que serán estabilizadas por grupos aromáticos. Por ello, el punto de partida de esta estrategia de diseño de dirradicales será un análisis cualitativo de la evolución de los NBMOs de sistemas antiaromáticos [4n] anulenos. La energía de dichos orbitales frontera, en los cuales se alojan los electrones π desapareados, será perturbada por la conexión interna entre átomos mediante enlaces covalentes. Como estructura base se tomará la unidad molecular [12] anuleno, la cual posee 12 electrones π. El gran tamaño de este sistema permite un mayor número de conexiones y, por tanto, una mayor

UNIVERSIDAD DE MÁLAGA

diversidad de derivados híbridos antiaromáticos. Su geometría plana de simetría D_{12h} muestra un par de orbitales SOMOs degenerados con carácteres no enlazante, haciéndolo un dirradical de Hückel, al igual que ocurría con CBD[92] (**Figura 1.21**).

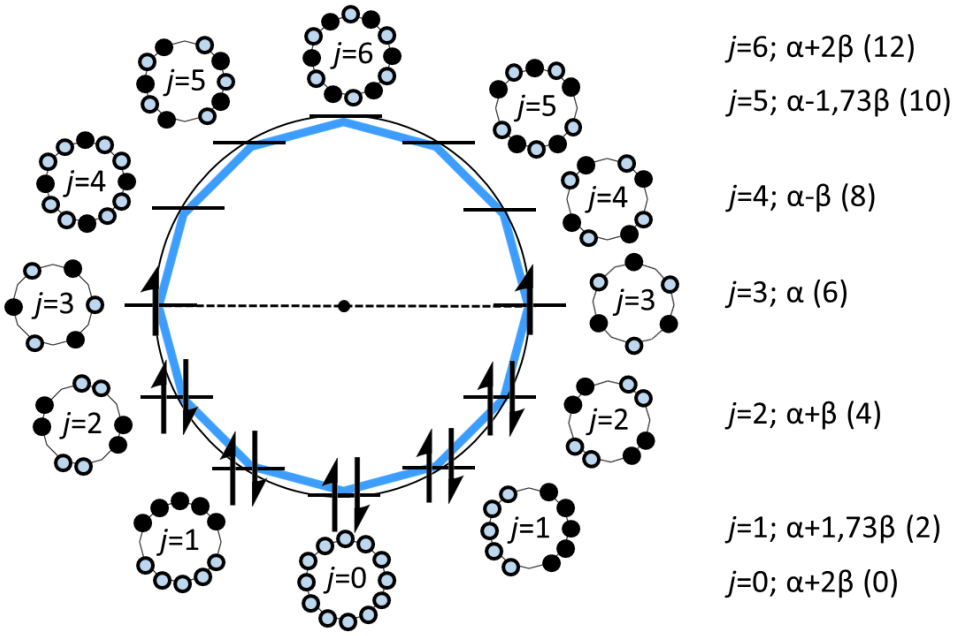


Figura 1.21. Diagrama de energía de orbitales moleculares de la configuración electrónica básica de [12] anuleno (método de Hückel). Se muestran las energías y los coeficientes de cada orbital, donde los colores azul y blanco indican un signo diferente. Se indica el valor del estado cuántico (*j*). Entre paréntesis se señalan el número de nodos.

Tal y como se muestra en la **Figura 1.22**, las diferentes conexiones covalentes entre los átomos C-C centrales de la molécula [12] anuleno dan lugar a la base molecular bisfenileno, la cual es un hidrocarburo policíclico (4n=12) compuesto por dos unidades de benceno separadas por un fragmento antiaromático de CBD[93]. Dicha unión perturba los SOMOs de la unidad anulénica, dando lugar a la combinación de los orbitales frontera de las configuraciones capa cerrada y capa abierta. Además, presenta una energía entre los orbitales HOMO-LUMO (E_{H-L}) igual a 0,90 (calculado al

UNIVERSIDAD DE MÁLAGA

nivel Hückel en unidades β) y un valor de y_0=0,088[92]. A pesar de su pequeño índice dirradical, la unidad de bisfenileno se tomará como base molecular para obtener derivados que permitan estabilizar estructuras electrónicas extendidas dirradicalarias basadas en bisfenilenos. Estos se presentarán en el capítulo "*Objetivos*".

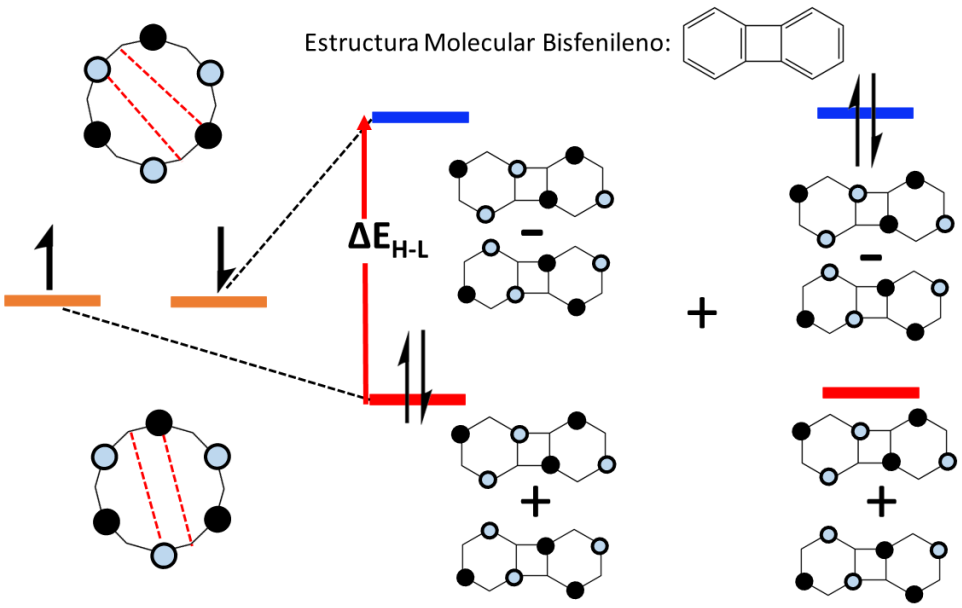


Figura 1.22. Evolución de los orbitales moleculares NBMOs de la unidad [12] anuleno plana hasta la base molecular bisfenileno. Las uniones covalentes se señalan mediante líneas rojas discontinuas. La línea roja continua indica ΔE_{H-L}. La mezcla H,H→L,L se denota como la suma de las configuraciones de capa cerrada y abierta. Código de colores: HOMOs (rojo), LUMOs (azul), SOMOs (naranja).

Combinación de unidades p-QDM con fragmentos antiaromáticos.

A la vista de las dos vías de diseño estudiadas que permiten estabilizar sistemas dirradicalarios: **(i)** rotura de enlace π de la unidad *p*-QDM por recuperación de la aromaticidad y **(ii)** formación de dirradicales mediante la restricción de CBD a una forma cuadrada D_{4h}, se propone una

UNIVERSIDAD DE MÁLAGA

nueva estrategia que combine ambas propuestas. Así, en la **Figura 1.23**, se presenta la evolución de los NBMOs de la unidad antiaromática [12] anuleno hacia una nueva base molecular con 4n=12 π-electrones y que contenga una unidad *p*-QDM. De este modo surge la especie antiaromática *s*-indaceno, en la cual se puede trazar una unidad proaromática *p*-QDM en su centro, donde los dobles enlaces exocíclicos están situados en los anillos de cinco miembros. Esta propiedad es relevante para explicar sus propiedades electrónicas, dado que puede verse como bases moleculares proaromáticas o antiaromáticas, los cuales pueden promover la formación de estructuras dirradicalarias.

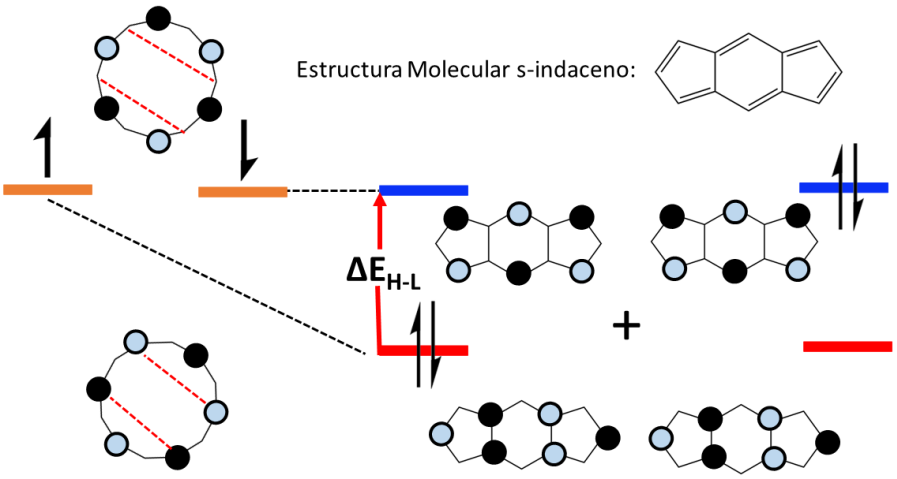


Figura 1.23. Evolución de los orbitales moleculares NBMOs tipo Hückel de la unidad [12] anuleno plana hasta la base molecular *s*-indaceno. Las uniones covalentes se señalan mediante líneas rojas discontinuas. La línea roja continua indica ΔE_{H-L}. La mezcla H,H→L,L se denota como la suma de las configuraciones de capa cerrada y abierta. Código de colores: HOMOs (rojo), LUMOs (azul), SOMOs (naranja).

La formación de los dos nuevos enlaces covalentes en la unidad anulénica perturba la energía de los NBMOs, dando lugar a una E_{H-L} igual a 0,62 (calculado al nivel Hückel en unidades β). Este valor es menor al presentado por la base molecular bisfenileno (E_{H-L}=0,90). Esto se atribuye a

UNIVERSIDAD DE MÁLAGA

que el valor de los orbitales LUMO, de las configuraciones capa abierta y cerrada, se ven inalterados debido a la conexión covalente entre dos átomos que no poseen coeficientes atómicos. Además, el valor del índice dirradical, y_0=0,299, aumenta frente al valor que presenta la especie bisfenileno (y_0=0,088), lo cual explica la reducción de E_{H-L}[92]. Otro método que permite aumentar el valor del carácter dirradical sería a través de los análogos π-extendidos de *s*-indaceno, *p*-nafta-QDM (y_0=0,367) [94] y antra-QDM (y_0=0,449) [92], donde el incremento de y_0 se atribuye al aumento de la estabilización aromática en el aceno central. Está ultima estrategia que combina bloques antiaromáticos con unidades de *p*-QDM π-extendidas, se empleará como base molecular para obtener los derivados estudiados en esta Tesis Doctoral (**Figura 1.24**).

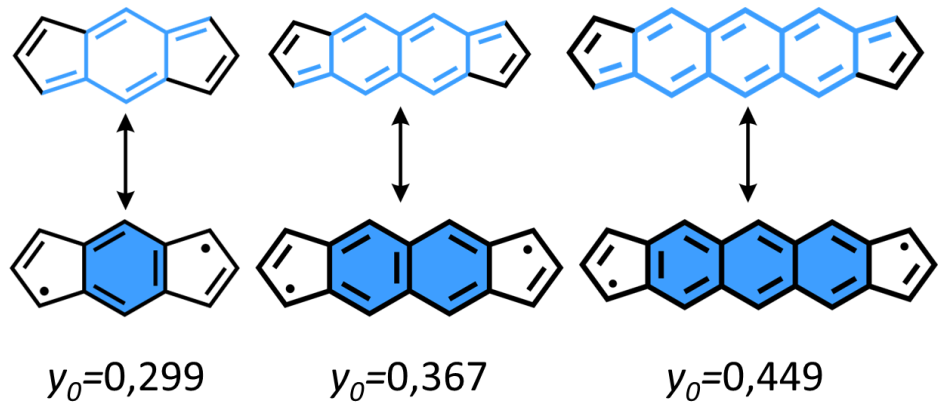


Figura 1.24. Estructuras electrónicas de las configuraciones de capa cerrada (arriba) y capa abierta (abajo), junto a los valores de índice dirradical de las geometrías s-indaceno, y sus derivados π-extendidos. Se señalan los enlaces que constituyen las subunidades *p*-benzo-QDM, *p*-nafta-QDM y *p*-antro-QDM. En azul se destacan los anillos que recuperan aromaticidad.

UNIVERSIDAD DE MÁLAGA

1.4 REFERENCIAS.

[1] *IUPAC Compendium of Chemical Terminology*, release 2.3.2; International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC): Research Triangle Park, NC, **2012**; p 168.

[2] *IUPAC Compendium of Chemical Terminology*, release 2.3.2; International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC): Research Triangle Park, NC, **2012**; p 427.

[3] *IUPAC Compendium of Chemical Terminology*, 2nd ed. ("*Gold Book*"). Compiled by A. D. McNaught and A. Wilkinson. Blackwell Scientific Publications, Oxford (1997). Online version (**2019**-) created by S. J. Chalk. ISBN 0-9678550-9-8. https://doi.org/10.1351/goldbook.

[4] *Diradicals*, M. Abe, *Chem. Rev.*, **2013**, 113, 70711-7088.

[5] *Dibenzoheptazethrene Isomers with Different Biradical Characters: An Exercise of Clar's Aromatic Sextet Rule in Singlet Biradicaloids*, Z. Sun, S. Lee, K. H. Park, X. Zhu, W. Zhang, B. Zheng, P. Hu, Z. Zeng, S. Das, Y. Li, C. Chi, R.-W. Li, K.-W. Huang, J. Ding, D. Kim and J. Wu, *J. Am. Chem. Soc.,* **2013**, 135, 18229-18236.

[6] *Modern zethrene chemistry,* P. Hu and J. Wu, *Can. J. Chem*., **2017**, 95, 223-228.

[7] *Anthenes: Model Systems for Understanding the Edge State of Graphene Nanoribbons*, A. Konishi, Y. Hirao, J. Kurata, T. Kubo, M. Nakano and K. Kamada*, Pure Appl. Chem., **2014**,* 86, 497.

[8] *Synthesis, Intermolecular Interaction, and Semiconductive Behavior of a Delocalized Singlet Biradical Hydrocarbon, T*. Kubo, A. Shimizu, M. Sakamoto, M. Uruichi, K. Yakushi, M. Nakano, D. Shiomi, K. Sato, T. Takui, Y. Morita and K. Nakasuji, *Angew. Chem. Int. Ed.,* **2005**, 44, 6564-6568.

[9] *Para-Quinodimethanes: A Unified Review of the Quinoidal-Versus-Aromatic Competition and its Implications*, J. Casado, *Top. Curr. Chem.*, **2017**, 375, 209-248.

[10] *Extended Bis(anthraoxa)quinodimethanes with Nine and Ten Consecutively Fused Six-Membered Rings: Neutral Diradicaloids and*

UNIVERSIDAD DE MÁLAGA

Charged Diradical Dianions/Dications, S. Dong, T. Y. Gopalakrishna, Y. Han, H. Phan, T. Tao, Y. Ni, G. Liu and C. Chi, *J. Am. Chem. Soc.*, **2019**, 141, 62-66.

[11] *Synthesis of the Unknown Indeno[1,2-a]fluorene Regioisomer: Crystallographic Characterization of Its Dianion*, J. J. Dressler, Z. Zhou, J. L. Marshall, R. Kishi, S. Takamuku, Z. Wei, S. N. Spisak, M. Nakano, M. A. Petrukhina and M. M. Haley, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2017**, 129, 15565-15569.

[12] *Indeno[2,1-b]fluorene: A 20-π-Electron Hydrocarbon with Very Low-Energy Light Absorption,* A. Shimizu, R. Kishi, M. Nakano, D. Shiomi, K. Sato, T. Takui, I. Hisaki, M. Miyata, Y. Tobe, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2013**, 52, 6076-6079.

[13] *From Open-Shell Singlet Diradicaloids to Polyradicaloids*, T. Y. Gopalakrishna, W. Zeng, X. Lu and J. Wu, *Chem. Commun.,* **2018**, 54, 2186-2199.

[14] *Low Band Gap Polycyclic Hydrocarbons: From Closed-shell Near Infrared Dyes and Semiconductors to Open-Shell Radicals*, Z. Sun, Q. Ye, C. Chi and J. Wu, *Chem. Soc. Rev.*, **2012**, 41, 7857-7889.

[15] *Biradicaloid with a Twist: Lowering the Singlet–Triplet Gap,* P. Ravat, T. Šolomek, P. Ribar and M. Juríček, *Synlett*, **2016**, 27, 1613-1617.

[16] *Four-Stage Amphoteric Redox Properties and Biradicaloid Character of Tetra-tert-butyldicyclopenta[b;d]thieno[1,2,3-cd;5,6,7-c'd']diphenalene,* T. Kubo, M. Sakamoto, M. Akabane, Y. Fujiwara, K. Yamamoto, M. Akita, K. Inoue, T. Takui, K. Nakasuji, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, 43, 6474-6479.

[17] *Diindenoanthracene Diradicaloids Enable Rational, Incremental Tuning of Their Singlet- Triplet Energy Gaps*, J.J Dressler, A. Cardenas Valdivia, R. Kishi, G.E. Rudebusch, A.M. Ventura, B.E. Chastain, C.J. Gomez-Garcia, L.N. Zakharov, M. Nakano, J. Casado and M.M. Haley, *Chem*, **2020**, 6, 1353−1368.

[18] *Alternating Covalent Bonding Interactions in a One-Dimensional Chain of a Phenalenyl-Based Singlet Biradical Molecule Having Kekulé Structures*, A. Shimizu, T. Kubo, M. Uruichi, K. Yakushi, M. Nakano, D. Shiomi, K. Sato,

UNIVERSIDAD DE MÁLAGA

T. Takui, Y. Hirao, K. Matsumoto, H. Kurata, Y. Morita and K. Nakasuji, *J. Am. Chem. Soc.,* **2010**, 132, 14421-14428.

[19] *Strong Two-Photon Absorption of Singlet Diradical Hydrocarbons*, K. Kamada, K. Ohta, T. Kubo, A. Shimizu, Y. Morita, K. Nakasuji, R. Kishi, S. Ohta, S. Furukawa, H. Takahashi and M. Nakano, *Angew. Chem. Int. Ed.,* **2007**, 119, 3614-3616.

[20] *Synthetic Organic Spin Chemistry for Structurally Well-Defined Open-Shell Graphene Fragments*, Y. Morita, S. Suzuki, K. Sato and T. Takui, *Nat. Chem.,* **2011**, 3, 197-204.

[21] *Organic Tailored Batteries Materials Using Stable Open-Shell Molecules with Degenerate Frontier Orbitals*, Y. Morita, S. Nishida, T. Murata, M. Moriguchi, A. Ueda, M. Satoh, K. Arifuku, K. Sato and T. Takui, *Nat. Mater.*, **2011**, 10, 947-951.

[22] *The Electronic Applications of Stable Diradicaloids: Present and Future*, X. Hu, W. Wang, D. Wang and Y. Zheng, *J. Mater. Chem. C.*, **2018**, 6, 11232-11242.

[23] *High Yield Ultrafast Intramolecular Singlet Exciton Fission in a Quinoidal Bithiophene,* O. Varnavski, N. Abeyasinghe, J. Aragó, J. J. Serrano-Pérez, E. Ortí, J. T. López Navarrete, K. Takimiya, D. Casanova, J. Casado and T. Goodson, *J. Phys. Chem. Lett.*, **2015**, 6, 1375-1384.

[24] *Zur Frage der Metachinoide*, W. Schlenk and M. Brauns, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1915**, 48, 661–669.

[25] *Synthesis of a Stable Biradical*, N. C. Yang and A. J. Castro, *J. Am. Chem. Soc.,* **1960**, 82, 23, 6208-6213.

[26] *A Stable Phenoxy Radical Inert to Oxygen,* G. M. Coppinger, *tetrahedron*, **1962**, 18, 61-65.

[27] *High Magnetic Exchange Coupling Constants: A Density Functional Theory Based Study of Substituted Schlenk Diradicals*, I. A. Latif, S. Hansda, and S. N. Datta, J*. Phys. Chem. A*, **2012**, 116, 8599–8607.

[28] *Thermoluminescence and a New Organic Light-Emitting Diode (OLED) Based on Triplet−Triplet Fluorescence of the Trimethylenemethane (TMM)*

UNIVERSIDAD DE MÁLAGA

Biradical, H. Namai, H. Ikeda, Y. Hoshi, N. Kato, Y. Morishita and K. Mizuno, *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, 129, 9032–9036.

[29] *X-ray-Triggered Thermoluminescence and Density Functional Theory Characterization of a gem-Diphenyltrimethylenemethane Biradical,* H. Ikeda, Y. Matsui, I. Akimoto, K. Kan'no and K. Mizuno, *Austr. J. Chem.*, **2010**, 63, 1342-1347.

[30] *Twisted Molecular Geometry and Localized Electronic Structure of the Triplet Excited gem-Diphenyltrimethylenemethane Biradical: Substituent Effects on Thermoluminescence and Related Theoretical Calculations,* Y. Matsui, H. Namai, I. Akimoto, K. Kan'no, K. Mizuno and H. Ikeda, *Tetrahedron*, **2011**, 67, 7431-7439.

[31] *On the Electronic Structures and Electron Affinities of the m-Benzoquinone (BQ) Diradical and the o-, p-BQ Molecules: A Synergetic Photoelectron Spectroscopic and Theoretical Study*, Q. Fu, J. Yang and X. B. Wang, *J. Phys. Chem. A*, **2011**, 115, 3201–3207.

[32] *Do Diradicals Behave like Radicals?* T. Stuyver, B. Chen, T. Zeng, P. Geerlings, F. de Proft, and R. Hoffmann, *Chem. Rev.*, **2019**, 119, 11291-11351.

[33] *Triplet-pair States in Organic Semiconductors,* A. J. Musser and J. Clark, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, **2019**, 70, 323-351.

[34] *Magnetic Orbitals and Mechanisms of Exchange I.*, J. Curély, *Monastshefte für Chemie*, **2005**, 136, 987-1011.

[35] *Dirradicales: Moléculas "rotas",* J. Casado, *An. Quím.,* 115, **2019**, 371-380.

[36] *Diradicals* (Ed.: W. T. Borden) Wiley, New York, **1982**.

[37] *Zur Deutung Verwickelter Spektren, Insbesondere der Elemente Scandium bis Nickel*, F. Hund, *Zeitschrift für Physik*, **1925**, 33, 345–371.

[38] *Ueber einen chinoïden Kohlenwasserstoff. Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, J. Thiele, H. Balhorn, **1904**, 37, 1463-1470.

[39] *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, A. E. Tschitschibabin, *Über das Triphenylmethyl*, **1907**, 40, 3056-3058.

UNIVERSIDAD DE MÁLAGA

[40] *Biradicals, Quinones, and Semiquinones of the Imidazole Series*, U. Mayer, H. Baumgärtel and H. Zimmermann, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1966**, 5, 311-311.

[41] *Definitive Evidence for the Contribution of Biradical Character in a Closed-Shell Molecule, Derivative of 1,4-Bis-(4,5-diphenylimidazol-2-ylidene)cyclohexa-2,5-diene,* A. Kikuchi, F. Iwahori and J. Abe, *J. Ame. Chem. Soc.*, **2004**, 126, 6526-6527.

[42] *Extensive Quinoidal Oligothiophenes with Dicyanomethylene Groups at Terminal Positions as Highly Amphoteric Redox Molecules,* T. Takahashi, K. Matsuoka, K. Takimiya, T. Otsubo and Y. Aso, *J. Ame. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 8928-8929.

[43] *Diradicals*, W.T. Borden, *ed. W. Interscience*, **1982**, Vol. 1.

[44] *Can a square or Effectively Square Singlet be the Ground State of Cyclobutadiene*, W.T. Borden, *J. Am. Chem. Soc.*, **1975**, 97, 5968-5970.

[45] *Violations of Hund's Rule in non-Kekulé Hydrocarbons: Theoretical Prediction and Experimental Verification*, W.T. Borden and E.R. Davidson, *J. A. Acc. Chem. Res.*, **1994**, 27, 109-116.

[46] *Disjoint Molecular Orbitals in Nonalternant Conjugated Diradical Hydrocarbons,* J. R. Dias, *J. Chem. Inf. Comput. Sci.*, **2003**, 43, 1494-1501.

[47] *The Electronic Structure of Biradicals in the Unrestricted Hartree-Fock Approximation,* K. Yamaguchi, *Chem. Phys. Lett.*, **1975**, 33, 330-335.

[48] *Physical Analysis of the Through-Ligand Long-Distance Magnetic Coupling: Spin-Polarization Versus Anderson Mechanism*, T. Terencio, R. Bastardis, N. Suaud, D. Maynau, J. Bonvoisin, J. P. Malrieu, C. J. Calzado and N. Guihéry, *Phys. Chem. Chem. Phys*., **2011**, 13, 12314-12320.

[49] *Effects of Electron Repulsion in Conjugated Hydrocarbon Diradicals*, W. T. Borden and E. R. Davidson, *J. Ame. Chem. Soc.*, **1997**, 99, 4587-4594.

[50] *Spin Control in Organic Molecules*, D. A. Dougherty, *Acc. Chem. Res.,* **1991**, 24, 88-94.

[51] *The Double (or Dynamic) Spin Polarization in π Diradicals,* P. Karafiloglou, *J. Chem. Educ*., **1989**, 66, 816-818.

UNIVERSIDAD DE MÁLAGA

[52] *Electronic Structure of Open-Shell Singlet Molecules: Diradical Character Viewpoint,* M. Nakano, *Top Curr. Chem. Z*, **2017**, 47, 1-67.
[53] *On the Nature of the Chemical Bond in Valence Bond Theory,* S. Shaik, D. Danovich and P. C. Hiberty*, J. Chem. Phys*., **2022**, 157.
[54] *Open-Shell Graphene Fragments,* W. Zeng and J. Wu, *Chem*, **2021**, 7, 358-386.
[55] *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advance Electronic Structure Theory,* A. Szabo and N. S. Ostlund, *Dover Publications*, New York, **1996.**
[56] *Electronic Properties of Vinylene-Linked Heterocyclic Conducting Polymers: Predictive Design and Rational Guidance from DFT Calculations*, B. M. Wong and J. G. Cordaro, *J. Phys. Chem. C*, **2011**, 115, 18333–18341.
[57] *Signature of Singlet Open-Shell Character on the Optically Allowed Singlet Excitation Energy and Singlet-Triplet Energy Gap*, T. Minami, S. Ito and M. Nakano, *J. Phys. Chem. A*, **2013**, 117,2000-2006.
[58] *Magnetic Orbitals and Mechanisms of Exchange II*., J. Curély, *Monastshefte für Chemie*, **2005**, 136, 1013-1036.
[59] *Stable Delocalized Singlet Biradical Hydrocarbon for Organic Field-Effect Transistors*, H. Koike, M. Chikamatsu, R. Azumi, J. Tsutsumi, K. Ogawa, W. Yamane, T. Nishiuchi, T. Kubo, T. Hasegawa and K. Kanai, *Adv. Funct. Mater.*, **2016**, 26, 277-283.
[60] *A Diradical Approach towards BODIPY-Based Dyes with Intense Near-Infrared Absorption around λ=1100 nm,* Y. Ni, S. Lee, M. Son, N. Aratani, M. Ishida, A. Samanta, H. Yamada, Y. T. Chang, H. Furuta, D. Kim and J. Wu, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2016**, 55, 2815-2819.
[61] *Singlet Fission in Carbene Derived Diradicaloids,* T. Ullrich, P. Pinter, J. Messelberger, P. Haines, R. Kaur, M. M. Hansmann, D. Munz and D. M. Guldi, *Angew. Chem. Int. Ed*., **2020**, DOI 10.1002/anie.202001286.
[62] (a) C. A. Coulson, D. P. Craig, A. Maccoll and A. Pullman, *Discuss. Faraday Soc.,* **1947**, 2, 36. (b) M. Szwarc, *Discuss. Faraday Soc.*, **1947**, 2, 46 (c) N. S. Hush, *J. Polym. Sci.*, **1952**, 11, 289.

UNIVERSIDAD DE MÁLAGA

[63] *The Chemistry of p-Xylylene.1 I. The Preparation of Solutions of Pseudodiradicals,* L. A. Errede, B. F. Landrum, *J. Am. Chem. Soc.,* **1957**, 79, 4952-4954.

[64] *Spectroscopic Studies of Quinodimethanes*, J. M. Pearson, H. A. Six, D. J. Williams and M. Levy M, *J. Am. Chem. Soc.,* **1971**, 93, 5034-5036.

[65] *Preparation and Structure of Di-p-Xylylene*, C. J. Brown, A. C. Farthing, *Nature*, **1949**, 164, 915-916.

[66] *Aromatic Polyhydrocarbons. II. Chemical and Physical Properties of Polymers*, L. A. Auspos, C. W. Burnam, L. A. R. Hall, J. K. Hubbard, W. Kirk, J. R. Schaefgen and S. B. Speck, *J. Polym. Sci.,* **1955**, 15, 19-29

[67] *The Pyrolysis of p-Xylene,* J. R. Schaefgen, *J. Polym. Sci.,* **1955**, 15, 203-219.

[68] (a) A. F. Garito and A. J. Heeger, *Acc. Chem. Res.*, **1974**, 7, 232. (b) J. G. Laquindanum, H. E. Katz, A. Dodabalapur and A. J. Lovinger, *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, 118, 11331.

[69] *11,11,12,12-Tetracyano-2,6-anthraquinodimethane (TANT) as a Novel Extensive Electron Acceptor*, T. Yanagimoto, K. Takimiya, T. Otsubo and F. Ogura, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1993**, 519-520.

[70] *Air- and Heat-Stable Planar Tri-p-quinodimethane with Distinct Biradical Characteristics*, X. Zhu, H. Tsuji, K. Nakabayashi, S.-I. Ohkoshi and E. Nakamura, *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, 133, 16342-16345.

[71] *Die bedeutung der Kekulé–strukturen für die stabilität der aromatischen systeme , III. benzozethren– und dibenzozethren–derivate*, E. Clar, I. Macpherson and H. Schulz–Kiesow, *Liebigs Ann. Chem*., **1963**, 669, 44–52.

[72] *The aromatic sextet*, E. Clar, Wiley, London, **1972**.

[73] *Stable Tetrabenzo-Chichibabin's Hydrocarbons: Tunable Ground State and Unusual Transition between Their Closed-Shell and Open-Shell Resonance Forms*, Z. Zeng, Y. M. Sung, N. Bao, D. Tan, R. Lee, J. L. Zafra, B. S. Lee, M. Ishida, J. Ding, J. T. Lopez Navarrete, Y. Li, W. Zeng, D. Kim, K.-W. Huang, R. D. Webster, J. Casado and J. Wu, *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, 134, 14513-14525.

UNIVERSIDAD DE MÁLAGA

[74] *The Butterfly Effect in Bisfluorenylidene-Based Dihydroacenes: Aggregation Induced Emission and Spin Switching*, X. Yin, J. Z. Low, K. J. Fallon, D. W. Paley and L. M. Campos, *Chem. Sci.* **2019**, 10, 10733 – 10739.
[75] *Atkin's Physical Chemistry*, P. Atkins and J. de Paula, Oxford University Press, USA, **2006**, 8th ed. (Translation of Editorial Médica Panamericana).
[76] *Química Cuántica*, J. Bertran, V. Branchadell, M. Moreno and M. Sodupe, Síntesis, Vallehermoso: Madrid, 2nd ed. **2002**.
[77] *Quantum Contributions to the Benzene Problem*, E. Hückel, Z. *Phys.*, **1931**, 70, 3–4.
[78] *Conjugated Polymers and Aromaticity*, M. Kertesz, C. H. Choi and S. Yang, *Chem. Rev*., **2005**, 105, 3448-3481.
[79] (a) H. A. Jahn, E. Teller, *E. Proc. R. Soc.,* (London), **1937**, 161, 2053-9169. (b) F. S. Ham, *Int. J. Quantum Chem. Symp.,* **1971**, 5, 191-199. (c) A. V. Marenich, J. E. Boggs, *Phys. Chem. A*, **2004**, 108, 10594-10601.
[80] *Two-State Model of Antiaromaticity: The Low-Lying Singlet States*, S. Zilberg and Y. Haas, *J. Phys. Chem. A*, **1998**, 102, 10843-10850.
[81] (a) T. Balley and S. Masamune, *Tetrahedron*, **1980**, 36, 343-370. (b) W. T. Borden, *J. Am. Chem. Soc.*, **1975**, 97, 5968-5970.
[82] *Pro-Aromatic and Antiaromatic p-Conjugated Molecules: An Irresistible Wish to be Diradicals,* Z. Zeng, X. Shi, C. Chi, J. T. L. Navarrete, J. Casado and J. Wu, *Chem. Soc. Rev*, **2015**, 44, 6578-6596.
[83] *"Antiaromatic Triplet Ground State Molecules: Building Blocks for Organic Magnets" in Magnetic properties of organic materials*, P. M. Lathi, Ed., Marcel Dekker, New York, **1999**.
[84] *Effects of Ethynyl Substitution on Cyclobutadiene*, B. J. Esselman and R. J. McMahon, *Phys. Chem. A*, **2012**, 116, 483-490.
[85] *Effects of Ethynyl Substituents on the Electronic Structure of Cyclobutadiene*, S. J. Thompson, F. L. Emmert and L. V. J. Slipchenko, *Phys. Chem. A*, **2012**, 116, 3194-3201.
[86] *Structure of cyclo-octatetraene*, H. S. Kaufman, I. Fankuchen and H. Mark, *Nature*, **1948**, 161, 165.

UNIVERSIDAD DE MÁLAGA

[87] *[8]Cyclo-para-phenylmethine as a Super-Cyclooctatetraene: Dynamic Behavior, Global Aromaticity, and Open-Shell Diradical Character in the Neutral and Dicationic States*, Z. Li, X. Hou, Y. Han, W. Fan, Y. Ni, Q. Zhou, J. Zhu, S. Wu, K. W. Huang and J. Wu, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2022**, 61, 1-9.

[88] *Transition-State Spectroscopy of Cyclooctatetraene*, P. G. Wenthold, D. A. Hrovat, W. T. Borden and W. C. Lineberger, *Science*, **1996**, 272, 1456-1459.

[89] *Potential Energy Surface of Cyclooctatetraene*, J. L. Andrés, O. Castaño, A. Morreale, R. Palmeiro and R. Gomperts, *J. Chem. Phys.*, **1998**, 108, 203–207.

[90] (a) F. A. L. Anet, *J. Am. Chem. Soc.,* **1962**, 84, 671–672. (b) F. A. L. Anet, A. J. R. Bourn and Y. S. Lin*, J. Am. Chem. Soc.*, **1964**, 86, 3576–3577. (c) J. F. M. Oth, *Pure Appl. Chem.*, **1971**, 25, 573–622. (d) D. A. Hrovat and W. T. Borden, *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, 114, 5879–5881. (e) P. G. Wenthold, D. A. Hrovat and W. T. Borden, *Science*, **1996**, 272, 1456–1459. (f) J. L. Andrés, O. Castaño, A. Morreale, R. Palmeiro and R. Gomperts*, J. Chem. Phys.*, **1998**, 108, 203–207. (g) C. D. Stevenson, E. C. Brown, D. A. Hrovat and W. T. Borden, *J. Am. Chem. Soc*., **1998**, 120, 8864–8867. (h) A. Schild and B. Paulus*, J. Comput. Chem.*, **2013**, 34, 1393–1397.

[91] *Tetracyclopenta[def,jkl,pqr,vwx]tetraphenylene: A Potential Tetraradicaloid Hydrocarbon*, S. Nobusue, H. Miyoshi, A. Shimizu, I. Hisaki, K. Fukuda, M. Nakano and Y. Tobe, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2015**,54, 2090 – 2094.

[92] *Polycyclic Hydrocarbons from [4n]Annulenes: Correlation versus Hybridization Forces in the Formation of Diradicaloids*, S. M. Quintero, M. M. Haley, M. Kertesz and J. Casado, *Angew. Chem. Int. Ed.,* **2022***,* 61, 1-11.

[93] *Biphenylene,* W. C. Lothrop, *J. Am. Chem. Soc.* **1941**, 63, 1187–1191.

[94] *Antiaromatic Dicyclopenta[b,g]/[a,f]naphthalene Isomers Showing an Open-Shell Singlet Ground State with Tunable Diradical Character*, T. Xu, Y. Han, Z. Shen, X. Hou, Q. Jiang, W. Zeng, P. W. Ng and C. Chi, *J. Am. Chem. Soc*. **2021**, 143, 20562–20568.

UNIVERSIDAD DE MÁLAGA

UNIVERSIDAD
DE MÁLAGA

2 OBJETIVOS

UNIVERSIDAD DE MÁLAGA

UNIVERSIDAD DE MÁLAGA

La presente Tesis Doctoral tiene como objetivo estudiar nuevas plataformas moleculares que puedan llegar a estabilizar sistemas dirradicalarios. Las moléculas seleccionadas para este estudio serán hidrocarburos policíclicos, los cuales derivan de bases moleculares obtenidas a través de las estrategias de diseño de dirradicales citadas en el capítulo "*Introducción*". Para ello, se realizará una exhaustiva caracterización estructural en el estado neutro. Por un lado, se realizará una caracterización de la estructura electrónica mediante el empleo de técnicas de espectroscopía de absorción electrónica, de tal forma que determinen el estado electrónico fundamental del sistema. Por otro lado, la caracterización de la estructura molecular se llevará a cabo principalmente a través de la espectroscopía vibracional Raman, ya que la gran versatilidad de esta técnica en hallar cambios en los enlaces C-C permite identificar la rotura de enlaces π producida por la estabilización de un sistema dirradical. La interpretación de los resultados espectroscópicos se realizará con la ayuda de cálculos químicos-cuánticos basados en la teoría DFT (del inglés: *"Density Functional Theory"*). A la vista de la estabilidad de las moléculas de estudio frente a procesos de reducción-oxidación (redox), se realizará la caracterización estructural de las especies iónicas con el fin de estudiar los diferentes procesos de deslocalización de carga intramolecular. Las diferentes vías de diseño de dirradicales dividen los objetivos en tres bloques de estudio:

2.1 BLOQUE A: COMBINACIÓN DE UNIDADES *p*-QDM CON FRAGMENTOS ANTIAROMÁTICOS.

Capítulo I: Derivados de Diindenoantraceno (DIAn) y Fluorenofluoreno (FF).

La dibenzo-fusión de s-indaceno en diferentes posiciones ha dado lugar a nuevos derivados dirradicalarios de indenofluoreno (IF) [1-5]. En ellos, tras la recuperación de la aromaticidad en los anillos quinoidales no

UNIVERSIDAD DE MÁLAGA

aromáticos, se forman las subestructuras dirradicalarias *o*-QDM, *m*-QDM y *p*-QDM, cuyo estado fundamental es singlete[6-9]. Además, estos centros contienen 12 π electrones, siendo fragmentos antiaromáticos Hückel (**Figura 2.1**).

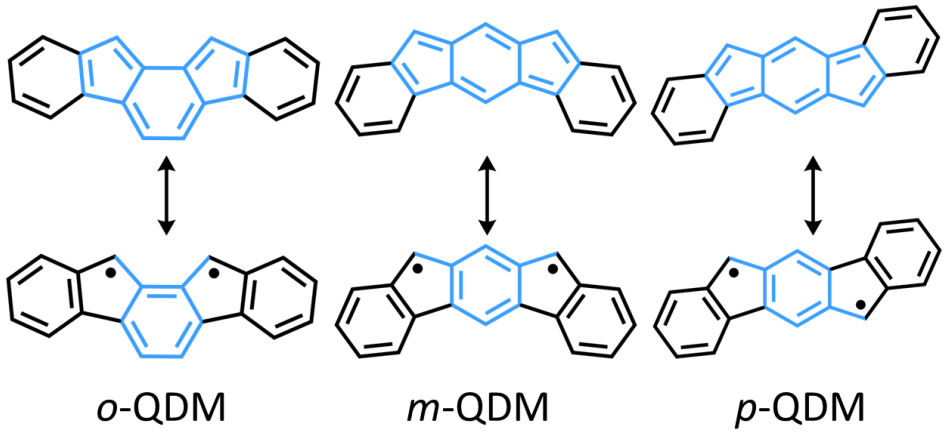


Figura 2.1. Estructuras moleculares de las posibles benzo-fusiones de s-indaceno en sus configuraciones de capa abierta y capa cerrada. Arriba se señalan los centros s-indaceno, los cuales contienen 4n electrones π. Abajo se resaltan las subestructuras o-QDM m-QDM y p-QDM.

Con el fin de continuar el estudio acerca de la evolución del carácter dirradical, se sintetizaron y caracterizaron los compuestos extendidos derivados de IF-*p*-QDM, fluorenofluoreno (**FF**) [10] y diindenoantraceno (**DIAn**) [11] (**Figura 2.2**), donde la longitud de centro conjugado *p*-QDM (o *p*-benzo-QDM) se elonga a *p*-nafta-QDM y *p*-antra-QDM, respectivamente. Como resultado, se observaron cambios en los valores del índice dirradical (y_0) y, por consiguiente, en la diferencia de energía entre los estados singlete y triplete (ΔE_{ST}), en función de la longitud del centro molecular. Sin embargo, las variaciones observadas de dichos parámetros entre ambas moléculas fueron de gran magnitud y no condujeron a la capacidad de poder ajustar los valores de manera precisa. Aunque conceptos como la recuperación de aromaticidad y el número de sextetes de Clar proporcionan una forma sencilla de interpretar cualitativamente las

UNIVERSIDAD DE MÁLAGA

estructuras de capa abierta, falta un conocimiento cuantitativo fundamental de cómo manipular las magnitudes físicas subyacentes que afectan el carácter dirradical. Aquí entra en juego el modelo de "dos electrones en dos orbitales"[12-14] (**Ecuaciones 1.1** y **1.2**), el cual relaciona los parámetros físicos de repulsión (U) y acoplamiento de electrones (t_{ab})[15] con y_0. Por tanto, el objetivo del *Capítulo I* será la caracterización estructural de una serie de dibenzo-derivados de **FF** y **DIAn** (familias **DBFF** y **DBDIAn**) que permitan modular de manera precisa el valor de ΔE_{ST} e y_0 variando **(i)** la longitud del centro molecular y **(ii)** la orientación de la dibenzo-sustitución en la periferia molecular (**Figura 2.2**).

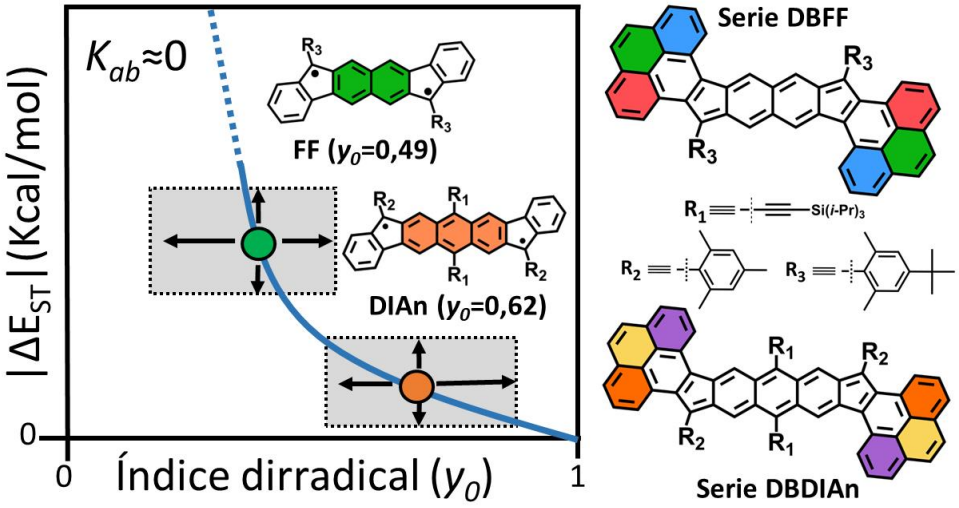


Figura 2.2. Estrategias para modular el carácter dirradical empleando una extensión en las partes terminales de las moléculas **FF** y **DIAn** para dar lugar a las familias **DBFF** y **DBDIAn**, respectivamente. Las flechas y los recuadros indican la variación que podrían sufrir los valores de y_0/ΔE_{ST} para **FF** y **DIAn** al alterar los sustituyentes laterales. Los códigos de colores son **DBFF-*lineal*** (verde), ***syn*** (azul), ***anti*** (rojo) y **DBDIAn-*lineal*** (amarillo), ***syn*** (morado), ***anti*** (naranja).

UNIVERSIDAD DE MÁLAGA

Capítulo II: Compuestos Heterocíclicos Derivados del s-Indaceno y sus Análogos π-Extendidos.

El estudio de acenos dirradicalararios extendidos revela que el decrecimiento de la aromaticidad en el sistema o la inclusión de fragmentos antiaromáticos puede llegar a mejorar las propiedades de conductividad eléctrica y movilidad de carga en el estado sólido[16-19]. Sin embargo, a pesar de que los PAH dirradicalarios análogos a IF estabilizan un sistema de capa abierta debido a la antiaromaticidad que posee el centro s-indaceno[20], sus derivados extendidos **FF** y **DIAn** muestran un carácter dirradical promovido por la recuperación de la aromaticidad en sus centros moleculares[21,11], situando la contribución de la antiaromaticidad en un segundo plano. No obstante, la inclusión de heterociclos de tiofeno a los sistemas IF aíslan en cierto modo los centros moleculares s-indaceno. Esto permite la modulación de las propiedades físicas y electrónicas de los sistemas indeno-ditiofenos[22,23]. Por un lado, la aromatización entre tiofenos reduce la energía requerida para romper un doble enlace π, lo que promueve la estabilización de un sistema de capa abierta [24]. Por otro lado, las distintas posiciones que puede adoptar el heterociclo con respecto al grupo R_1, señaladas en la **Figura 2.3**, influirán directamente sobre las magnitudes físicas subyacentes que afectan al carácter dirradical[25]. Por tanto, el objetivo del *Capítulo II* será analizar el papel que juega el átomo de azufre sobre los valores de y_0 y ΔE_{ST} **(i)** al variar la longitud del centro molecular *p*-benzo-QDM, *p*-nafta-QDM y *p*-antra-QDM, dando lugar a las familias **IDBT** (indacenodibenzotiofeno), **IIDBT** (indenoindenodibenzotiofeno) y **DCAnDBT** (diciclopentaantraceno-dibenzotiofeno), respectivamente, y **(ii)** al variar la posición del heteciclo con respecto a los radicales desapareados (isómeros ***anti*** y ***syn***).

UNIVERSIDAD DE MÁLAGA

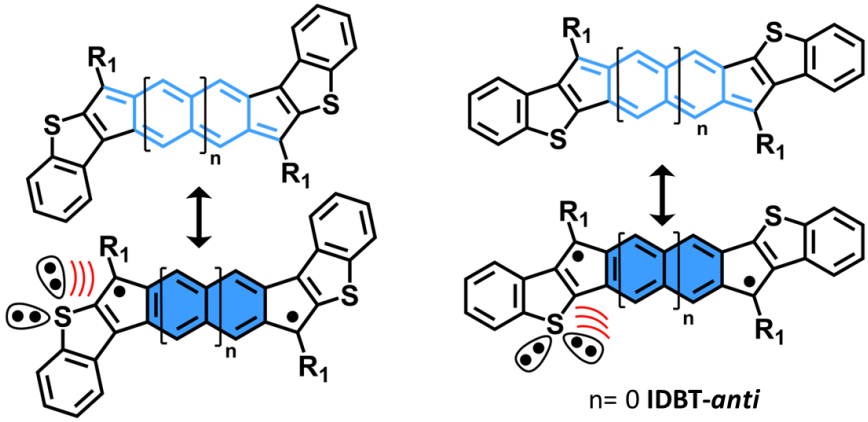


Figura 2.3. Estructuras de estudio del *Capítulo II*, donde se señala la interacción entre el heteroátomo de azufre y el radical desapareado. Abajo se resaltan las subestructuras QDM. En azul se destacan los anillos que recuperan aromaticidad.

2.2 BLOQUE B: INCLUSIÓN DE FRAGMENTOS ANTIAROMÁTICOS CBD ESTABILIZADOS POR GRUPOS AROMÁTICOS.

Capítulo III: Compuestos Derivados de Bisfenileno: Isómeros [3]Naftilenos.

Otro campo de interés en los hidrocarburos policíclicos son los compuestos antiaromáticos, o que incluyen fragmentos antiaromáticos en sus estructuras, ya que, debido a su fácil oxidación, permiten la formación de especies conductoras. Sin embargo, dada su inestabilidad en estado neutro, el estudio de las especies oxidadas es aún más complicado. A pesar de ello, *Xia* y colaboradores consiguieron desarrollar un método para sintetizar moléculas que incluyen fragmentos antiaromáticos de CBD, los cuales son estabilizados por grupos naftalenos (derivados de bisfenilenos). El estudio de esta serie de moléculas de ocho anillos demostró la

UNIVERSIDAD DE MÁLAGA

estabilidad de las especies cargadas[26]. Por tanto, como objetivo del *Capítulo III* se estudiará la influencia de los fragmentos CBD sobre el carácter dirradical en el par de moléculas [3]Naftileno, donde los diferentes modos de fusión de los centros moleculares darán lugar a los isómeros ***lineal*** y ***angular*** señalados en la **Figura 2.4**. El número entre corchetes muestra el número de grupos naftaleno separados por unidades de CBD.

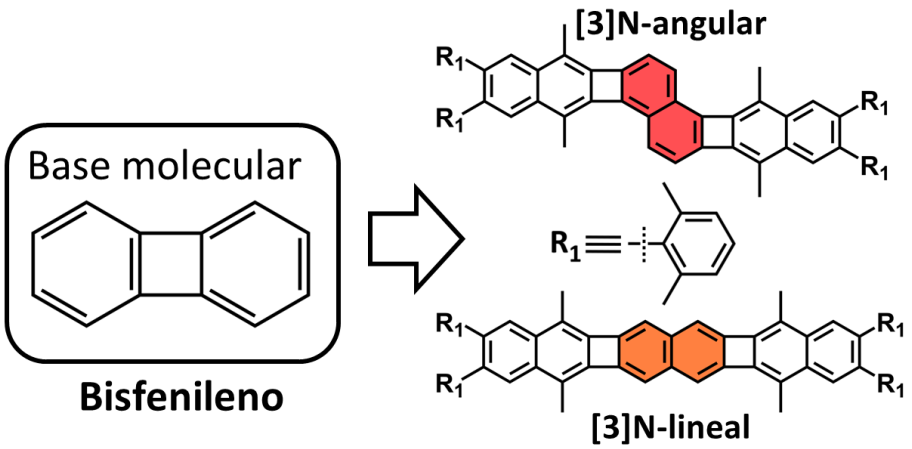


Figura 2.4. Estructuras químicas de los compuestos pertenecientes a la familia [3]Naftilenos, donde se marcan los ciclos que representan las distintas isomerías. En el recuadro, se muestra la base molecular Bisfenileno, la cual contiene un CBD estabilizado por dos grupos benceno.

BLOQUE C: ESTABILIZACIÓN DE SISTEMAS DIRRADICALARIOS A PARTIR DE FRAGMENTOS *p*-QDM EXTENDIDOS.

Capítulo IV: Compuestos Derivados de Antantreno p-Fenil Sustituidos.

El hidrocarburo tetrabenzo-*Tschitschibabin* sustituido por dos unidades de fluorenilo, citado en el apartado "*Estabilización de Dirradicales Mediante la Recuperación de Aromaticidad en Fragmentos p-QDM-Introducción"*, es un sistema dirradical que pertenece a la familia de los etilenos sustituidos o *"overcrowed ethylenes"* (OCEs), los cuales son

UNIVERSIDAD DE MÁLAGA

compuestos forzados a adoptar una conformación estructural de mariposa (centro molecular pandeado-**P**) o torcida (centro molecular plano y perpendicular a los grupos voluminosos-**T**)[27-30] (**Figura 2.5**). Al reducir la diferencia de energía relativa entre las formas pandeada y torcida, ambas podrían estar presentes a temperatura ambiente a través de un equilibrio térmico, por lo que la contribución de ambas conformaciones podría ser controlada por la temperatura. La mayoría de los estudios anteriormente referenciados, muestran la forma pandeada como la conformación más estable en el estado neutro. Sin embargo, la inserción de grupos antracenoquinodimetanos (AQD) favorece, en algunos casos, la estabilización de una forma torcida dirradicalaria (**T-s**) frente a una pandeada, en la que no sólo la estructura electrónica sino también la interconversión singlete-triplete podría ser controlada a través de la temperatura[31,32]. Otra serie de moléculas relacionadas con este campo son los nanografenos basados en antantronas, cuyo centro molecular se constituye por la fusión de dos antracenos funcionalizados lateralmente (centro antantreno), donde la transición de una forma pandeada de capa cerrada a una torcida de capa abierta es impulsada por la pérdida de tensión estructural, tras la cual se planariza el centro molecular[33] (**Figura 2.5**). Además, sus propiedades químicas y físicas se asemejan a las exhibidas por los OCEs dirradicalarios[34]. A la vista de la estabilización de sistemas dirradicales en moléculas que poseen centros antantrénicos, el objetivo del *Capítulo IV* se centrará en la evolución del carácter dirradical en moléculas derivadas de antantreno *p*-fenil sustituidas funcionalizadas con grupos dador (OMe-metoxilo) y aceptor (F-flúor) de electrones situados en diferentes posiciones, dando lugar a las moléculas **A(*meta*-OMe)** y **A(*para*-F)** (**Figura 2.5**).

UNIVERSIDAD DE MÁLAGA

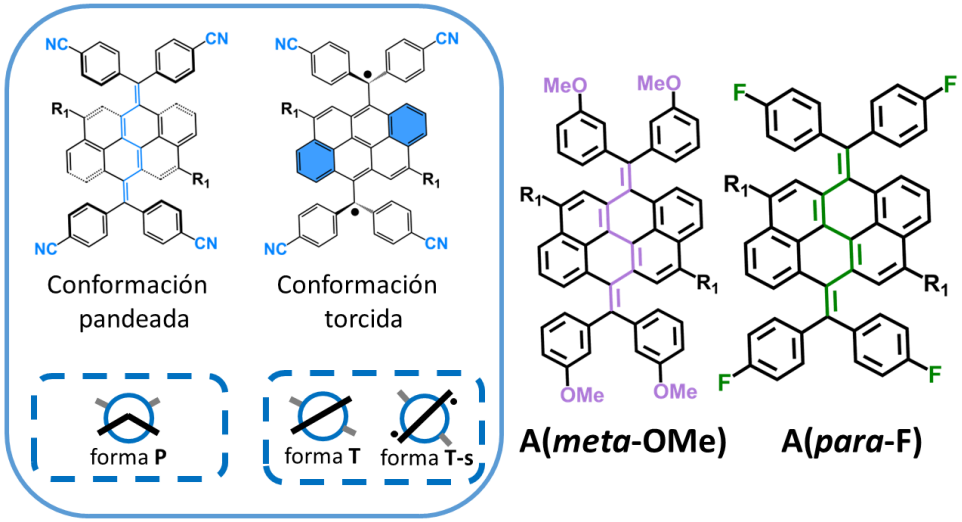


Figura 2.5. Evolución de la conformación molecular del derivado de antantreno publicado, desde la forma capa cerrada a la dirradicalaria (izquierda). Moléculas de estudio que contienen centros antantreno (derecha). Se resalta el camino quinoidal. En azul se destacan los sextetes de Clar.

La síntesis de las moléculas de estudio fue llevada a cabo por:

(i)*Capítulo I*: Serie **DBFF**-grupo de investigación del profesor *Shin-ichiro Kato* de la Universidad de la Prefectura de Shiga (Japón). Serie **DBDIAn**-grupo de investigación del profesor *Michael M. Haley* de la Universidad de Oregón (USA).

(ii)*Capítulo II*: Serie **IDBT**, **IIDBT** y **DCAnDBT**-grupo de investigación del profesor *Michael M. Haley* de la Universidad de Oregón (USA).

(iii)*Capítulo III*: Serie **[3]Naftileno**-grupo de investigación del profesor *Yan Xia* de la Universidad de Stanford (USA).

(iv)*Capítulo IV*: Moléculas **A(*meta*-OMe)** y **A(*para*-F)**-grupo de investigación del profesor *Jean-François Morin* de la Universidad de Laval (Canadá).

UNIVERSIDAD DE MÁLAGA

2.3 REFERENCIAS.

[1] *Indeno[2,1-b]fluorene: A 20-π-Electron Hydrocarbon with Very Low-Energy Light Absorption*, A. Shimizu, R. Kishi, M. Nakano, D. Shiomi, K. Sato, T. Takui, I. Hisaki, M. Miyata and Y. Tobe, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2013**, 52, 6076 –6079.

[2] *Synthesis, Intermolecular Interaction, and Semiconductive Behavior of a Delocalized Singlet Biradical Hydrocarbon*, T. Kubo, A. Shimizu, M. Sakamoto, M. Uruichi, K. Yakushi, M. Nakano, D. Shiomi, K. Sato, T. Takui, Y. Morita and K. Nakasuji, *Angew. Chem. Int. Ed.,* **2005**, 44, 6564–6568.

[3] *Kinetically Blocked Stable Heptazethrene and Octazethrene: Closed-Shell or Open-Shell in the Ground State?*, Y. Li, W. Heng, B. S. Lee, N. Aratani, J. L. Zafra, N. Bao, R. Lee, Y. M. Sung, Z. Sun, K. Huang, R. D. Webster, J. T. L. Navarrete, D. Kim, A. Osuka, J. Casado, J. Ding and J. Wu, *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, 134, 14913–14922.

[4] *6,12-Diarylindeno[1,2-b]fluorenes: Syntheses, Photophysics, and Ambipolar OFETs*, D. T. Chase, A. G. Fix, S. J. Kang, B. D. Rose, C. D. Weber, Y. Zhong, L. N. Zakharov, M. C. Lonergan, C. Nuckolls and M. M. Haley, *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, 134, 10349–10352.

[5] *Indeno[2,1-c]fluorene: A New Electron-Accepting Scaffold for Organic Electronics*, A. G. Fix, P. E. Deal, C. L. Vonnegut, B. D. Rose, L. N. Zakharov and M. M. Haley, *Org. Lett.*, **2013**, 15, 1362–1365.

[6] *Quinoidal Oligothiophenes: New Properties Behind an Unconventional Electronic Structure*, J. Casado, R. P. Ortiz and J. T. L. Navarrete, *Chem. Soc. Rev.*, **2012**, 41, 5672–5686.

[7] *Zethrenes, Extended p-Quinodimethanes, and Periacenes with a Singlet Biradical Ground State*, Z. Sun, Z. Zeng and J. Wu, *Acc. Chem. Res.,* **2014**, 47, 2582−2591.

[8] *Pushing Extended p-Quinodimethanes to the Limit: Stable Tetracyano-oligo(N-annulated perylene)quinodimethanes with Tunable Ground States*, Z. Zeng, M. Ishida, J. L. Zafra, X. Zhu, Y. M. Sung, N. Bao, R. D. Webster, B. S.

UNIVERSIDAD DE MÁLAGA

Lee, R. Li, W. Zeng, Y. Li, C. Chi, J. T. L. Navarrete, J. Ding, J. Casado, D. Kim and J. Wu., *J. Am. Chem. Soc.,* **2013**, 135, 6363−6371.

[9] *Tetracyanoquaterrylene and Tetracyanohexarylenequinodimethanes with Tunable Ground States and Strong Near-Infrared Absorption*, Z. Zeng, S. Lee, J. L. Zafra, M. Ishida, X. Zhu, Z. Sun, Y. Ni, R. D. Webster, R. Li, J. T. L. Navarrete, C. Chi, J. Ding, J. Casado, D. Kim and J. Wu, *Angew. Chem.*, **2013**, 125, 8723 –8727.

[10] *Synthesis and Properties of Quinoidal Fluorenofluorenes*, J. E. Barker, C. K. Frederickson, M. H. Jones, L. N. Zakharov and M. M. Haley, *Org. Lett.* **2017**, 19, 5312–5315.

[11] *Diindeno-Fusion of an Anthracene as a Design Strategy for Stable Organic Biradicals*, G. E. Rudebusch, J. L. Zafra, K. Jorner, K. Fukuda, J. L. Marshall, I. Arrechea-Marcos, G. L. Espejo, R. P. Ortiz, C. J. Gómez-García, L. N. Zakharov, M. Nakano, H. Ottosson, J. Casado and M. M. Haley, *Nat. Chem.,* **2016**, 8, 753-759.

[12] *Relationship between third-order nonlinear optical properties and magnetic interactions in open-shell systems: a new paradigm for nonlinear optics,* M. Nakano, R. Kishi, S. Ohta, H. Takahashi, T. Kubo, K. Kamada, K. Ohta, E. Botek, and B. Champagne, *Phys. Rev. Lett.*, **2007**, 99, 33001-33003.

[13] *Theoretical design of open-shell singlet molecular systems for nonlinear optics*, M. Nakano and B. Champagne, *J. Phys. Chem. Lett.*, **2015**, 6, 3236–3256.

[14] *Electronic structure of open-shell singlet molecules: diradical character viewpoint*, M. Nakano, *Top. Curr. Chem.*, **2017**, 375, 47.

[15] *The Electronic Structures of Biradicals in the Unrestricted Hartree-Fock Approximation*, K. Yamaguchi, *Chem. Phys. Lett.* , **1975**, 33, 330-335.

[16] *Antiaromatic Planar Cyclooctatetraene: a Strategy for Developing Ambipolar Semiconductors for Field Effect Transistors*, T. Nishinaga, T. Ohmae, K. Aita, M. Takase, M. Iyoda, T. Arai and Y. Kunugi, *Chem. Commun.*, **2013**, 49, 5354 -5356.

[17] *The Impact of Antiaromatic Subunits in [4n+2] π-Systems: Bispentalenes with [4n+2] π-Electron Perimeters and Antiaromatic*

UNIVERSIDAD DE MÁLAGA

Character, J. Cao, G. London, O. Dumele, M. W. Rekowski, N. Trapp, L. Ruhlmann, C. Boudon, A. Stanger and F. Diederich, *J. Am. Chem. Soc.*, **2015**, 137, 7178-7188.

[18] *Charge Transport in Nanoscale Aromatic and Antiaromatic Systems*, R. Breslow and F. W. Foss Jr, *J. Phys.: Condens. Matter*, **2008**, 20, 374104-374111.

[19] *Single molecule conductance of aromatic, nonaromatic, and partially antiaromatic systems*, A. Mahendran, P. Gopinath and R. Breslow, *Tetrahedron Lett*., **2015**, 56, 4833-4835.

[20] *Synthesis and properties of fully-conjugated Indacenedithiophenes*, B. S. Young, D. T. Chase, J. L. Marshall, C. L. Vonnegut, *Chem. Sci.*, **2014**, 5, 1008-1014.

[21] *Para-Quinodimethanes: A Unified Review of the Quinoidal-Versus Aromatic Competition and its Implications*, J. Casado, *Top Curr Chem (Z)*, **2017**, 375, 209-249.

[22] *Synthesis, Morphology, and Field-Effect Mobility of Anthradithiophenes*, J. G. Laquindandum, H. E. Katz and A. J. Lovinger, *J. Am. Chem. Soc*., **1998**, 120, 664–672.

[23] *Thienoacene-Based Organic Semiconductors*, K. Takimiya, S. Shinamura, I. Osaka and E. Miyazaki, *Adv. Mater.*, **2011**, 23, 4347–4370.

[24] *Thiophene and its sulfur inhibit indenoindenodibenzothiophene diradicals from low-energy lying thermal triplets*, J.J Dressler, M. Teraoka, G. Espejo, R. Kishi, S. Takamuku, C.J. Gómez-García, L.N. Zakharov, M. Nakano, J. Casado, M.M. Haley, *Nat. Chem.*, **2018**, 10, 1134−1140.

[25] *Molecule Isomerism Modulates the Diradical Properties of Stable Singlet Diradicaloids*, J.E., Barker, J.J. Dressler, A. Cardenas Valdivia, R. Kishi, E.T. Strand, L.N. Zakharov, S.N. MacMillan, C.J. Gomez-Garcia, M. Nakano, J. Casado, M.M. Haley, *J. Am. Chem. Soc.*, **2020**, 142, 1548−1555.

[26] *Regioselective Synthesis of [3]Naphthylenes and Tuning of Their Antiaromaticity*, Z. Jin, Y. C. Teo, S. J. Teat and Y. Xia, *J. Am. Chem. Soc*. **2017**, 139, 15933-15939.

UNIVERSIDAD DE MÁLAGA

[27] *On New Derivatives of Anthraquinone*. H. Meyer and Monatsh, *Chem*. **1909**, 30, 165 – 177.

[28] *Photochromism and Thermochromism through Partial Torsion about an Essential DoubleBond. Structure of the B Colored Isomers of Bianthrones,* R. Korenstein, K. A. Muszkat and S. Sharafy-Ozeri, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, 95, 6177 – 6181.

[29] *Reversible Three-State Switching of Luminescence: A New Twist to Electro- and Photochromic Behavior*, W. R. Browne, M. M. Pollard, B. de Lange, A. Meetsma and B. L. Feringa, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 12412 – 12413.

[30] *Remarkable Stability of High Energy Conformers in Self-Assembled Monolayers of a Bistable Electro- and Photoswitchable Overcrowded Alkene,* O. Ivashenko, H. Logtenberg, J. Areephong, A. C. Coleman, P. V. Wesenhagen, E. M. Geertsema, N. Heureux, B. L. Feringa, P. Rudolf and W. R. Browne, *J. Phys. Chem.* **2011**, 115, 22965 –22975.

[31] *Stable Tetrabenzo-Chichibabin's Hydrocarbons: Tunable Ground State and Unusual Transition between Their Closed-Shell and Open-Shell Resonance Forms*, Z. Zeng, Y. M. Sung, N. Bao, D. Tan, R. Lee, J. L. Zafra, B. S. Lee, M. Ishida, J. Ding, J. T. López Navarrete, Y. Li,W. Zeng, D. Kim, K.W. Huang, R. D. Webster, J. Casado and J. Wu, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 14513 – 14525.

[32] *The Butterfly Effect in Bisfluorenylidene-Based Dihydroacenes: Aggregation Induced Emission and Spin Switching*, X. Yin, J. Z. Low, K. J. Fallon, D. W. Paley and L. M. Campos, *Chem. Sci.* **2019**, 10, 10733 – 10739.

[33] *Breaking Bonds and Forming Nanographene Diradicals with Pressure*, M. Desroches, P. M. Burrezo, J. Boismenu-Lavoie, M. P. Alvarez, C. J. Gómez-García, J. M. Matxain, D. Casanova, J. F. Morin and J. Casado. *Angew. Chem.* **2017**, 129, 16430 –16435.

[34] *Cruciform Alkynylated Anthanthrene Derivatives: A Structure–Properties Relationship Case Study*, J.-B. GiguHre, J. Boismenu-Lavoie, J. F. Morin, *J. Org. Chem.* **2014**, 79, 2404–2418.

UNIVERSIDAD DE MÁLAGA

3 METODOLOGÍA

UNIVERSIDAD DE MÁLAGA

UNIVERSIDAD DE MÁLAGA

3.1 MÉTODOS ESPECTROSCÓPICOS. INTERACCIÓN RADIACIÓN ELECTROMAGNÉTICA-MATERIA.

La espectroscopía se define como la rama de la ciencia que estudia la interacción entre la materia y la radiación electromagnética. Como resultado de esta interacción, se puede obtener información detallada sobre la estructura y otras propiedades químicas de los átomos y las moléculas[1-5]. Esta radiación es una forma de energía que se transporta a la velocidad de la luz a través del espacio y, de acuerdo con las teorías cuánticas, presenta una doble naturaleza[6]. Por un lado, dicha radiación se comporta como una onda compuesta por un campo magnético (H) y uno eléctrico (E) dispuestos perpendicularmente entre ellos y ortogonales a la dirección de propagación (**Figura 3.1**), y caracterizada por la longitud de onda (λ), que es la distancia entre dos puntos que se encuentran en el mismo estado de vibración, y la frecuencia (ν), que es el número de veces que se repite una forma de onda completa por unidad de tiempo. Estos dos parámetros están relacionados con la velocidad de la luz en el vacío, c ($2997 \cdot 10^8$ m/s), a través de la **Ecuación 3.1**

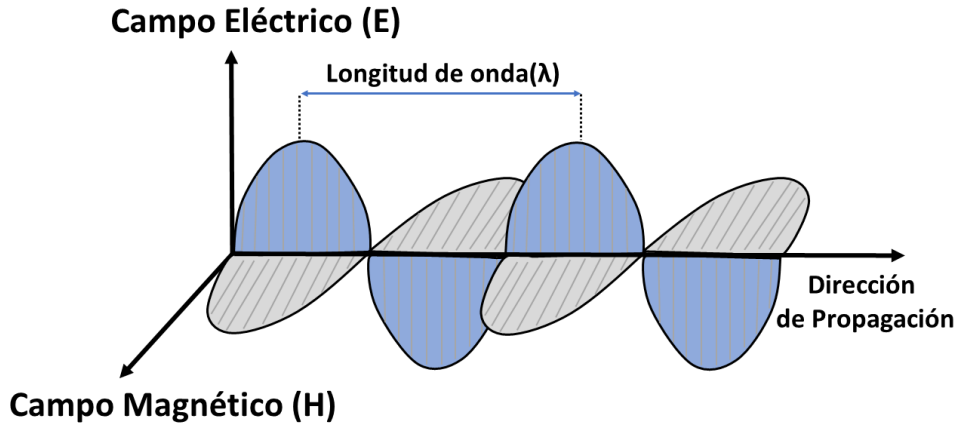


Figura 3.1. Radiación electromagnética polarizada plana, donde E es la componente del campo eléctrico y H la componente magnética.

UNIVERSIDAD DE MÁLAGA

Por otro lado, la radiación electromagnética se comporta como una partícula, es decir, se puede definir como un flujo de partículas sin masa, denominadas fotones, los cuales viajan por el espacio a la velocidad de la luz. Además, cada fotón tiene una cierta cantidad de energía específica, la cual está relacionada con ν y la constante de Planck, h ($6{,}62 \cdot 10^{-34}$ J·s) a través de la **Ecuación 3.1**

$$E = \frac{hc}{\lambda} = h\nu \qquad (\mathbf{3.1.})$$

La frecuencia a menudo se expresa como número de onda ($\bar{\nu}$), definido como el número de ciclos por centímetro ($\bar{\nu}=\nu/c$), inversamente proporcional a la longitud de onda ($\bar{\nu}=1/\lambda$). Tanto ν como $\bar{\nu}$ se utilizan como medidas de energía. Tal y como se observa en la **Figura 3.2**, según la longitud de onda (o frecuencia), la radiación electromagnética se puede clasificar en diferentes regiones, y esta clasificación se proyecta a los diferentes tipos de espectroscopias.

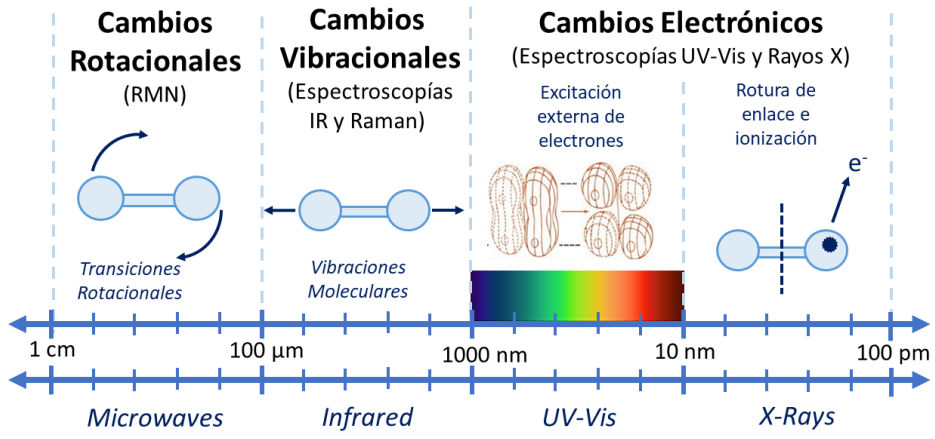


Figura 3.2. Representación de las diferentes espectroscopías utilizadas en esta tesis en función de la región de radiación electromagnética empleada para la excitación de la muestra.

UNIVERSIDAD DE MÁLAGA

El fenómeno espectroscópico elemental implica la absorción o emisión de una radiación que lleva al sistema desde un estado inicial (E_0) a un estado final (E_1). De acuerdo con la **Ecuación 3.1**, la energía de la radiación absorbida o emitida debe coincidir con la diferencia de energía entre los dos estados involucrados. Como se puede observar en la **Figura 3.3**, atendiendo a la energía de las diferentes transiciones que pueden tener lugar un sistema atómico molecular, las principales espectroscopías son[7]: **(i)** espectroscopía electrónica, cuando se generan variaciones en la función electrónica (flechas moradas) por una radiación UV-Vis, **(ii)** espectroscopía vibracional (flecha gris), en la que una radiación infrarroja induce cambios en los niveles vibracionales o **(iii)** espectroscopía rotacional, en la cual las transiciones entre estados rotacionales (flecha naranja) ocurren en las regiones microondas y de radiofrecuencia.

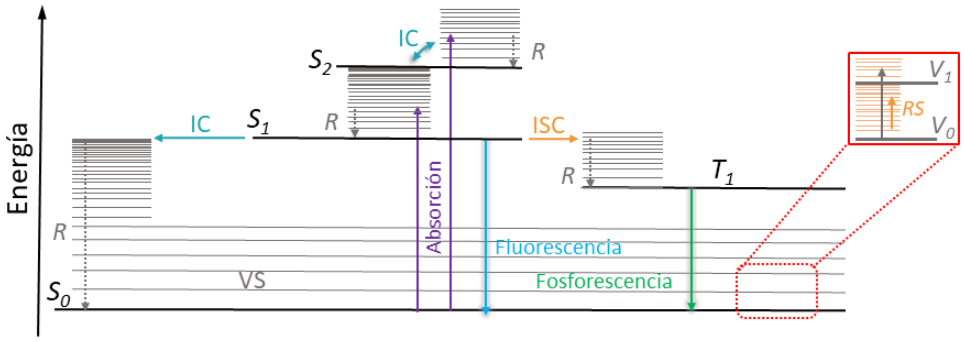


Figura 3.3. Representación del diagrama de Jablonski. Sn: estados electrónicos singlete; Tn: estados electrónicos triple; VS: estados vibracionales; RS: estados rotacionales; IC: conversión interna; ISC: cruce intersistémico; R: relajación térmica.

En este escenario, las técnicas espectroscópicas empleadas en la presente tesis son espectroscopías de absorción electrónica, emisión de fluorescencia y vibracional Raman, principalmente.

UNIVERSIDAD DE MÁLAGA

Espectroscopía de Absorción Electrónica.

La espectroscopía de absorción electrónica utiliza una radiación electromagnética en la región UV-Vis-NIR como fuente de excitación para promover una transición del estado electrónico fundamental a un estado excitado. La **Figura 3.4** muestra los componentes generales de un espectrofotómetro de absorción electrónica[6-8]: **(i)** las fuentes suelen ser varias lámparas que generan radiación electromagnética en diferentes rangos del espectro UV-Vis-NIR; **(ii)** el elemento de dispersión es una red de difracción que descompone la radiación en sus longitudes de onda constituyentes; **(iii)** el detector es una célula fotoeléctrica que convierte la radiación en una señal eléctrica.

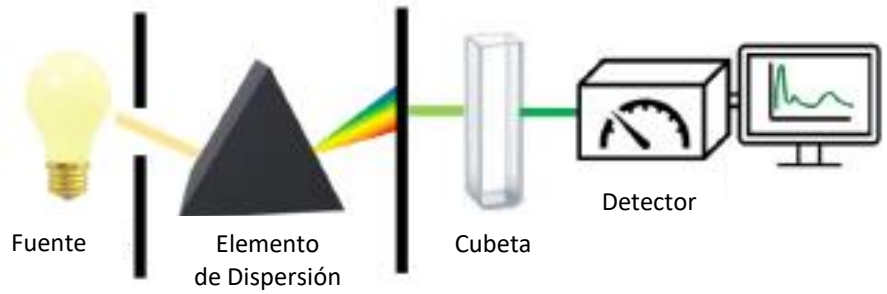


Figura 3.4. Esquema general de los componentes básicos de un espectrofotómetro de absorción electrónica.

Los espectros de absorción electrónica presentados en esta Tesis Doctoral han sido medidos generalmente disolviendo la muestra en diclorometano (DCM-CH_2Cl_2) a temperatura ambiente, a concentraciones de 10^{-4}-10^{-5} M. Las moléculas estudiadas son altamente solubles en DCM (Sigma-Aldrich/Merck, grado HPLC, 99.9%) debido a su baja polaridad (constante dieléctrica: 8.93). Los espectrofotómetros empleados en las medidas de absorción electrónica fueron:

(i) *Espectrofotómetro Agilent 8453 UV-Vis*, que utiliza una lámpara de deuterio para el rango espectral UV y una lámpara de tungsteno para el

UNIVERSIDAD DE MÁLAGA

visible y el infrarrojo cercano (NIR). El espectrofotómetro Agilent consta de un detector multicanal de 910 fotodiodos, uno por cada nanómetro, lo que permite tiempos de registro muy cortos en un rango de longitud de onda de 190-1100 nm.

(ii) *Espectrofotómetro Cary 5000 UV-Vis-NIR* con un rango de longitud de onda de 175-3300 nm y una resolución espectral de 1 nm. Este equipo utiliza una fuente de luz de deuterio para la región espectral UV y una fuente de luz halógena de tungsteno para la región Vis-NIR, junto con un detector monocanal de PbSmart NIR.

Espectroscopía de Emisión Fluorescente.

Como se mencionó anteriormente, la absorción de energía UV-Vis da como resultado la población de un estado electrónico excitado, de mayor energía que el estado fundamental. Como se puede ver en la **Figura 3.3**, cualquier estado excitado es inestable, por lo que las moléculas regresarán al estado electrónico fundamental perdiendo el exceso de energía de forma no radiativa o radiativa. En el primer caso, la energía se disipa sin emisión de radiación electromagnética (relajación vibracional-R, conversión interna-CI y cruce intersistémico-CIS). En el segundo caso, la energía se disipa mediante emisión de fluorescencia (desde un estado excitado singlete) o fosforescencia (desde un estado excitado triplete). Las líneas del espectro de emisión de fluorescencia aparecen siempre a longitudes de onda superiores a las del espectro de absorción, debido a la perdida de energía tras la relajación vibracional del estado electrónico excitado. Si las frecuencias vibracionales de los dos estados electrónicos son similares, los espectros de fluorescencia y de absorción son prácticamente imágenes especulares. El espectro de fluorescencia que se observa habitualmente es el correspondiente a las transiciones desde el estado excitado singlete más bajo (S_1) al estado singlete fundamental (S_0), incluso si la absorción de radiación puebla los

UNIVERSIDAD DE MÁLAGA

estados singletes excitados más altos (S_2, S_3, S_n), pues, como se comentó anteriormente, los procesos de relajación interna y de relajación vibracional entre los estados electrónicos singletes excitados son tan rápidos que el proceso de emisión directa desde estados excitados superiores no puede competir con ellos.

En esta Tesis Doctoral, los espectros de emisión y excitación de fluorescencia se obtuvieron a temperatura ambiente a partir de disoluciones 10^{-5} M de DCM. El equipo empleado fue un *espectrofluorímetro de Edinburgh Analytical (FLS920P)*. En éste se produce una corrección automática del espectro de emisión en cada molécula.

Espectroscopía Vibracional Raman.

Como se describió anteriormente, la interacción luz-materia se puede estudiar a través de procesos de absorción y emisión. Sin embargo, los fotones también pueden interactuar con las muestras sin necesidad de poblar niveles electrónicos excitados. Esta radiación reemitida se conoce como dispersión de luz y constituye el fenómeno en el que se basa la espectroscopia Raman. En esta técnica dispersiva, el sistema molecular se excita a una frecuencia determinada que distorsiona la nube de electrones alrededor de los núcleos, y por tanto la polarizabilidad molecular, alcanzando un estado virtual de corta duración (**Figura 3.5**). La inestabilidad inherente del estado virtual hace que el fotón excitado sea rápidamente reemitido de forma elástica, sin intercambio de energía (dispersión Rayleigh), o de forma inelástica, con transferencia de energía de los fotones a la molécula (dispersión Stokes Raman) y viceversa (dispersión anti-Stokes Raman). Cabe señalar que la dispersión Raman es un fenómeno inusual ya que solo uno de cada 10^6-10^8 fotones experimenta una dispersión inelástica[3]. En la **Figura 3.5**, se señalan los diferentes tipos de dispersión.

UNIVERSIDAD DE MÁLAGA

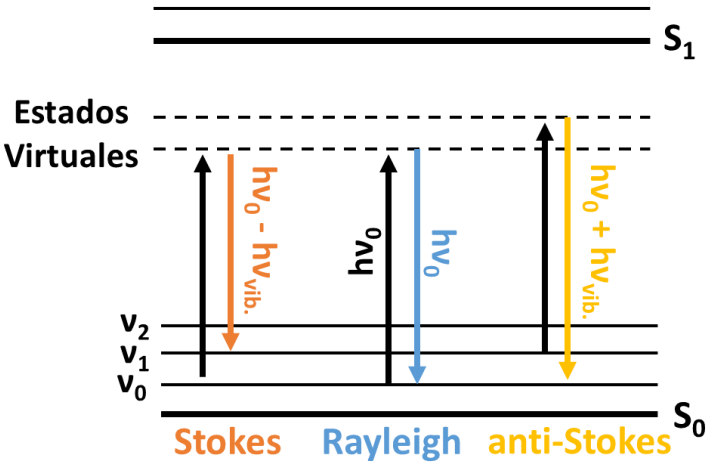


Figura 3.5. Representación de los procesos de dispersión de la luz y las señales vibratorias resultantes.

Como consecuencia de la gran polarizabilidad de los sistemas π-conjugados, generada por la alternancia de enlaces C-C dobles y simples, se pueden encontrar dos características importantes en sus espectros Raman: **(i)** alta selectividad de algunas transiciones específicas, lo que lleva a espectros simples. **(ii)** La intensidad creciente junto a un cambio descendente del número de onda de las señales Raman al extender la π-conjugación. Para entender el comportamiento Raman de moléculas π-conjugadas, se puede emplear la teoría de la Coordenada de Conjugación Efectiva, ECC (del inglés: *"Effective Conjugation Coordinate"*). La presencia de una gran densidad de electrones π da lugar a dos bandas Raman fuertemente activas en torno a 1600-1500 cm^{-1} y 1200-1100 cm^{-1}, ambas asignadas a la vibración de tensión C-C conjunta del camino π-conjugado, donde los enlaces C=C exhiben una tensión con fase opuesta respecto a los enlaces C-C[4,9]. Esta vibración colectiva se denomina modo ECC, el cual da cuenta de la extensión de la π-conjugación, ya que el número de onda de este modo depende de las contribuciones de los enlaces simples y dobles. Otro fenómeno importante por mencionar es el efecto Raman resonante. Este efecto se observa cuando la energía de excitación del láser está cerca de la energía de una transición electrónica, lo que da

UNIVERSIDAD DE MÁLAGA

como resultado un fenómeno de intensificación selectiva de la actividad Raman del cromóforo responsable de la transición electrónica. En este sentido, la espectroscopia Raman resonante permite la detección de moléculas específicas en sistemas químicos más complejos[10].

En esta Tesis Doctoral, Los espectros Raman se han medido tanto en estado sólido (en polvo-*bulk*) como en disoluciones 10^{-4}M en DCM. Se han empleado varias longitudes de onda de excitación láser (descritas a continuación). Los espectrómetros vibracionales Raman empleados fueron:

(i) *Bruker FT-Raman Ram II.* Este sistema utiliza un láser Nd-YAG de onda continua que funciona a λ_{exc}= 1064 nm y un detector de germanio que funciona a temperatura de nitrógeno líquido. La radiación Raman se detecta en una geometría de retrodispersión, formando un ángulo de 180˚ con la radiación incidente, con una resolución espectral estándar de 4 cm^{-1}.

(ii) *Bruker Micro-Raman Senterra.* Este equipo utiliza dos láseres integrados que trabajan a λ_{exc}= 532 nm y 785 nm, respectivamente, además de un tercer láser conectado externamente que funciona a λ_{exc}= 633 nm. El sistema de detección es un dispositivo de carga acoplada, CCD (del inglés: *"Charge-Coupled Device"*) que se enfría termoeléctricamente a -65 ºC. Los espectros de resonancia Raman con excitaciones láser de 785, 632 y 532 nm se registraron tanto en estado sólido como líquido utilizando la cámara de 1x1 de un microscopio Bruker Senterra Raman con una resolución espectral de 3-5 cm^{-1}.

UNIVERSIDAD DE MÁLAGA

Estudios de Temperatura Variable.

Estas técnicas espectroscópicas citadas hasta ahora también se han utilizado para medidas de muestras sólidas y líquidas de especies neutras y cargadas. Por un lado, los espectros de absorción electrónica y emisión fluorescente a temperatura variable se obtuvieron a partir de un criostato *Optistat DN Oxford Instruments*, el cual permite variaciones de temperatura de la muestra desde -196 ^{o}C hasta 200 ^{o}C. Para ello se empleó 2-metil-tetrahidrofurano (2Me-THF), Sigma-Aldrich/Merck, Anhidro, ≥99%), ya que proporciona una matriz congelada transparente a bajas temperaturas en comparación al DCM. Por otro lado, los espectros Raman a diferentes temperaturas se obtuvieron con un accesorio *Linkam FTIR600* acoplado al espectrómetro Senterra, operando desde -196 ^{o}C hasta 200 ^{o}C.

3.2 CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA.

La generación de especies cargadas en las distintas familias estudiadas ha constituido uno de los puntos clave a lo largo de la presente Tesis Doctoral. Se ha llevado a cabo un método secuencial para la obtención y caracterización de dichas especies iónicas, donde se han empleado las siguientes técnicas:

Voltametría Cíclica.

Como primer paso se realizaron voltamperometrías cíclicas de los sistemas de estudio. Esta técnica electroquímica permite el análisis de procesos redox multietapa a través del registro de la intensidad de corriente generada en función del potencial aplicado al electrodo de trabajo con respecto a un electrodo de referencia. Como resultado se obtiene un proceso cíclico a partir del cual se caracterizan los fenómenos de oxidación o reducción. Considerando que los procesos

UNIVERSIDAD DE MÁLAGA

energéticamente más accesible deben estar asociado a los orbitales HOMO o LUMO, es posible predecir los valores E_{gap} a partir del potencial al que tienen lugar, tal y como describe el teorema de Koopmans[11].

En esta tesis, los experimentos de voltamperometría cíclica se realizaron en una *celda de voltamperometría BASi C3 Epsilon* operando a temperatura ambiente bajo atmósfera de nitrógeno. Las medidas se realizaron preparando disoluciones ≈10^{-3}M en CH_2Cl_2 o THF en presencia de un alto exceso de electrolito tetra-n-butilamonio hexafluorofosfato (0,2 M de BuN_4-PF_6, Sigma-Aldrich/Merck, 98%) a una velocidad de barrido de 100 mV/s. Se utilizó una configuración de tres electrodos que incluía un electrodo de trabajo de platino o de grafito (2 mm de diámetro), un electrodo de referencia Ag/AgCl (3 M NaCl) y un electrodo auxiliar de alambre de platino. Todos los potenciales se referenciaron al par redox ferroceno/ferrocinio (Fc/Fc^+) utilizado como estándar interno[12,13].

In situ Espectroelectroquímica UV-Vis-NIR.

Una vez determinado el número de procesos redox a través de los voltamogramas, se emplea el método espectroelectroquímico para registrar la evolución *in situ* de los espectros de absorción de las especies oxidadas y reducidas de las muestras de estudio. Para ello, se utilizaron disoluciones 10^{-5} M en DCM en presencia de un alto exceso de electrolito (0,1 M de BuN_4-PF_6, Sigma-Aldrich/Merck, 98%). Las soluciones diluidas se introdujeron en una *celda electroquímica de capa fina ópticamente transparente, OTTLE (del inglés: "optically transparent thin-layer electrochemical) colocada en el compartimento de muestras de un espectrofotómetro Cary 5000*. Esta celda espectroelectroquímica se basa en una fina capa transparente de cuarzo y tres electrodos: una malla de Pt como electrodo de trabajo, un hilo de Pt como contraelectrodo y un hilo

UNIVERSIDAD DE MÁLAGA

de Ag como pseudoelectrodo de referencia. El potencial se controló con un potenciostato *C3 epsilon de BASi*.

Espectroquímica UV-Vis-NIR y Registro de Espectros Raman de Especies Cargadas.

Tras la determinación de los espectros de absorción electrónica de las distintas especies cargadas, se llevó a cabo la preparación de especies cargadas positivamente por vía química mediante la adición controlada de la cantidad estequiométrica requerida de agente oxidante a la muestra neutra, con el fin de registrar los espectros Raman de dichas especies iónicas. Los principales factores de este método son el disolvente en el que se realiza el experimento y la elección del agente oxidante. El primero de ellos debe garantizar la estabilidad de la especie cargada, así como la solubilidad tanto de la muestra a estudiar como del agente oxidante, mientras que el segundo debe poseer el potencial de oxidación necesario para la generación de la especie deseada. El disolvente empleado ha sido DCM. Además de ser un buen disolvente para las especies neutras, permite la estabilización adecuada de las especies cargadas positivamente. Las oxidaciones químicas han sido realizadas empleando tricloruro de hierro, $FeCl_3$ (Sigma-Aldrich/Merck, polvo anhidro, ≥99,99%), gracias a la reducción $Fe^{+3}+1e^{-} \rightarrow Fe^{+2}$, ampliamente descrito en la literatura científica su uso como agente oxidante en moléculas π-conjugados [14-16]. Este método se empleó para la determinación de la estructura molecular de las especies oxidadas mediante espectroscopía Raman. Para ello se realizaron disoluciones de la muestra en DCM a concentraciones medibles en Raman, las cuales se monitorizaban a través de sus espectros de absorción electrónica.

UNIVERSIDAD DE MÁLAGA

3.3 TÉCNICAS COMPLEMENTARIAS.

Superconducting Quantum Interference Device Magnetometry (SQUID).

La magnetometría de dispositivos superconductores de interferencia cuántica, SQUID (del inglés: *"Superconducting Quantum Interference Device Magnetometry"*) permite realizar mediciones de susceptibilidad magnética en función de la temperatura. Debido a las pequeñas diferencias de energía entre los estados singlete-triplete (bajo ΔE_{ST}) presente en algunos dirradicales de estado fundamental singlete, el aumento de temperatura favorece la población del estados de alto espín. El valor distinto de cero del momento angular de espín electrónico en el estado triplete genera una señal paramagnética, la cual aumenta a medida que lo hace la temperatura (aumenta la población).

En esta Tesis Doctoral se presentan resultados de SQUID, los cuales fueron realizados en el grupo de investigación del profesor *Carlos J. Gómez García* de la Universidad de Valencia. Las medidas se realizaron a partir de un *susceptómetro Quantum Design MPMS-XL-7 SQUID* equipado con un horno con espacio para la muestra. Las mediciones se realizaron con un aplicador de campo de 1 T en el rango de temperatura de 300-600 K. Las muestras se insertaron en un cilindro de papel de aluminio de 1,5 mm de diámetro. Las medidas se realizaron en un ciclo de calentamiento-enfriamiento con comportamientos muy similares en ambos escaneos, lo que confirma la estabilidad térmica de todas las muestras en el rango de temperatura medido. Los datos de susceptibilidad se corrigieron para el mismo portamuestras previamente medido usando las mismas condiciones. Las contribuciones diamagnéticas del compuesto se dedujeron usando las tablas de constantes de Pascal[17]. Las medidas magnéticas se ajustaron utilizando el modelo clásico de Bleaney-Bowers para un dímero antiferromagnético S = ½[18]. En todos los casos, las

UNIVERSIDAD DE MÁLAGA

impurezas paramagnéticas probablemente provengan de una pequeña fracción de monorradical presente en la muestra. Para los valores de ΔE_{ST} estimados a partir del ajuste del modelo Bleaney-Bowers, el valor depende principalmente de la curvatura de la gráfica a medida que aumenta la temperatura, por lo tanto, el error en ΔE_{ST} se puede evaluar alrededor de 0,2 kcal mol^{-1}.

RMN-^{1}H Temperatura Variable.

Otro método que permite identificar la población de estados de alto espín es la resonancia magnética nuclear de ^{1}H a temperatura variable (VT-RMN-^{1}H). La adquisición de propiedades magnéticas al variar la temperatura genera una interacción espín núcleo que afecta directamente a las señales de los núcleos atómicos de los ^{1}H de grupos aromáticos. De este modo, los picos RMN adoptan un perfil más ancho y dejan de resolverse.

En esta Tesis Doctoral se realizaron medidas de VT-RMN-^{1}H con el fin de detectar la población de estados tripletes debido al bajo valor de ΔE_{ST} presente en las moléculas de estudio. Dichas medidas fueron llevadas a cabo por los grupos de investigación de los profesores *Michael M. Haley* de la Universidad de Oregón (USA) y del profesor *Shin-ichiro Kato* de la Universidad de la Prefectura de Shiga (Japón). Para ello se disolvieron entre 3mg-10mg de muestra en diferentes disolventes deuterados ($CDCl_3$, THF-d_8, 1,2-diciclobenceno-d_4 y $(CDCl_2)_2$). Estas disoluciones se transfirieron a un tubo de RMN. Los espectros se llevaron a cabo en los espectrómetros *JEOL ECS 400 o 600 MHz* y *Varian Inova de 500 MHz*, en el rango de temperaturas 173 K - 425 K.

UNIVERSIDAD DE MÁLAGA

Espectroscopía de Absorción Transitoria.

Esta técnica espectroscópica con resolución temporal, permite el estudio de especies excitadas o productos fotogenerados transitoriamente con un tiempo de vida corto[19]. La metodología utilizada para caracterizar las especies transitorias es la configuración de "bombeo-sondeo"[20]. Para ello la muestra es irradiada con un pulso láser de femtosegundos sintonizable que origina nuevos productos o genera una población de la especie molecular original en estados excitados. Una vez que esto sucede, un segundo pulso también sintonizable monitoriza la absorción electrónica de la especie seleccionada, midiendo el espectro de absorción en función del tiempo con resolución del orden de decenas de femtosegundos. Variando el tiempo de retardo de los pulsos, se varía el tiempo en el que se estudia la especie transitoria, obteniendo así una descripción de la dinámica del estado electrónico. El espectro transitorio se obtiene a partir de la diferencia entre las dos absorciones medidas, tal y como describe la **Ecuación 3.2**:

$$\Delta A = \frac{A_{sondeo} - A_{bombeo}}{A_{bombeo}} \qquad (\mathbf{3.2.})$$

La dinámica del estado excitado se puede estudiar realizando los experimentos de “bombeo-sondeo” en diferentes tiempos de retardo. Como consecuencia de la despoblación del estado electrónico fundamental en la fotoexcitación de la muestra, la banda de absorción correspondiente a este estado disminuye progresivamente su intensidad. Este fenómeno se conoce como “blanqueo del estado fundamental”. La **Figura 3.6** muestra los procesos de “bombeo-sondeo”.

UNIVERSIDAD DE MÁLAGA

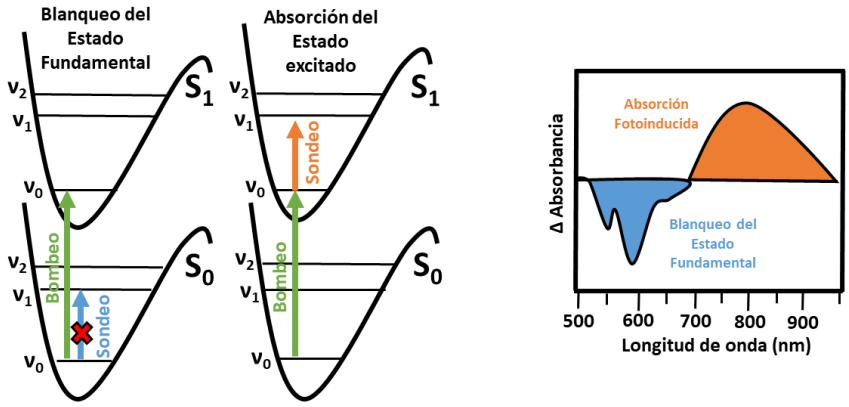


Figura 3.6. Esquema de las transiciones electrónicas en un experimento de "bombeo-sondeo". Representación de un espectro general de Absorción Transitoria.

En esta tesis, para la determinación de especies transitorias se prepararon disoluciones 10^{-5} M en metil-ciclohexano en atmósfera inerte de nitrógeno. El empleo de este disolvente se debe a la ausencia de átomos de cloro, a diferencia de DCM, ya que la posible formación de radicales cloro (·Cl) pueden interferir en los procesos de excitación y desactivación de los estados transitorios. Los espectros de absorción resueltos en el tiempo se recopilaron utilizando un *espectrómetro de absorción transitoria de bombeo-sondeo de banda ancha (HELIOS, Ultrafast Systems*).

3.4 CÁLCULOS QUÍMICO-CUÁNTICOS.

Según la ciencia moderna, la materia está constituida esencialmente por partículas elementales combinadas de diferentes formas. Dado que las partículas elementales no obedecen a la física clásica sino a las leyes de la mecánica cuántica, el estudio de los sistemas moleculares es, por tanto, un problema de física cuántica. En este contexto, la química cuántica, es decir, la aplicación de la física cuántica a los sistemas

UNIVERSIDAD DE MÁLAGA

atómicos-moleculares se ha convertido en una poderosa herramienta para comprender las relaciones estructura-propiedad de los sistemas moleculares y, por lo tanto, para guiar el diseño molecular de nuevos materiales con potenciales aplicaciones en dispositivos electrónicos. Desde el punto de vista de la química-física, el principal interés de la química cuántica es encontrar soluciones aproximadas de la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo, **Ecuación 3.3**, que permitan obtener la energía y las propiedades relacionadas de cualquier sistema molecular:

$$\hat{H}\Psi=E\Psi \quad (3.3.)$$

,donde $\hat{H}$ es el operador hamiltoniano, Ψ representa la función de onda que contiene toda la información sobre el sistema cuántico en cuestión y E es el valor de la energía del estado descrito por Ψ. Existen varios métodos basados en diferentes aproximaciones matemáticas y grados de precisión: **(i)** métodos *ab initio*, que no utilizan otros datos que las constantes físicas fundamentales (es decir, la velocidad de la luz, la masa de los electrones, la constante de Planck, la carga de los núcleos, entre otros)[21]. **(ii)** Los métodos semiempíricos, que se caracterizan por introducir parámetros obtenidos a partir de datos experimentales, simplificar los cálculos de química cuántica y reducir el coste computacional. **(iii)** Los métodos de la teoría del funcional de la densidad, DFT (del inglés: "*Density Functional Theory*"), los cuales son una variante de los métodos *ab initio*, que constituyen el enfoque utilizado a lo largo de esta Tesis.

Teoría del Funcional de la Densidad.

Hoy en día, DFT es el método más utilizado para el cálculo de estructuras electrónicas en química cuántica y física de la materia. Una de las principales razones es que esta metodología permite el estudio de

UNIVERSIDAD DE MÁLAGA

sistemas moleculares con una precisión razonable y un bajo coste computacional. Por este motivo, la caracterización teórica y la descripción de todos los sistemas estudiados a lo largo de esta Tesis Doctoral se han realizado dentro de esta metodología. De este modo, se han realizado cálculos teóricos no solo para profundizar en la interpretación de los resultados experimentales, sino también para comprender los comportamientos físicos y químicos responsables de las propiedades optoelectrónicas de los materiales en estudio.

Los cálculos químico-cuánticos de la presente Tesis Doctoral se han llevado a cabo con el funcional híbrido B3LYP. Este combina el funcional de intercambio de tres parámetros de Becke (B3) con el funcional de correlación no local de Lee-Yang-Parr (LYP) [22,23]. En cuanto a la descripción matemática de los orbitales, estos se han realizado a través del conjunto de base de valencia dividida 6-31G**[24], tal y como se implementó en los programas *Gaussian 09*[25] y *Gaussian 16*[26]. En este conjunto de bases, los orbitales atómicos centrales se describen mediante una función gaussiana contraída que resulta de la combinación de 6 gaussianas primitivas. Por otro lado, los orbitales de valencia se describen a través de dos funciones base, la primera resultante de la combinación de 3 funciones gaussianas primitivas y la segunda, de una sola función primitiva. El doble asterisco, también indicado como d,p, indica que se suman las funciones de polarización d y p en los átomos más pesados y en los átomos de hidrógeno, respectivamente. Una vez definido el nivel teórico de los cálculos de química cuántica realizados a lo largo de esta Tesis, a continuación, se indica brevemente cómo se ha abordado el estudio de las diferentes propiedades:

(i) Optimización de Geometrías: En todos los casos, tanto la densidad electrónica como la energía del estado fundamental han convergido dentro de los umbrales elegidos. Además, no se observaron frecuencias imaginarias (negativas), lo que asegura el hallazgo de la energía mínima

UNIVERSIDAD DE MÁLAGA

global. Las topologías de los orbitales moleculares se obtuvieron directamente de las geometrías optimizadas y se trazaron utilizando el software de modelado molecular *ChemCraft 1.8.*[27]. Estos cálculos se han realizado al nivel teórico B3LYP/6-31G** para moléculas de capa cerrada. Sin embargo, las especies dirradicales han constituido una herramienta fundamental en el estudio de la deslocalización de electrones π en sistemas policonjugados a lo largo de la presente Tesis. Por lo tanto, se requieren cálculos con configuraciones de capa abierta. Para ello, se empleó la aproximación Broken Symmetry en la metodología DFT sin restricción, BS-UDFT (del inglés: *"Broken Symmetry-Unrestricted Density Functional Theory"*), para el estudio teórico de las energías y geometrías de sistemas singlete capa abierta[28,29].

(ii) Simulación de espectros electrónicos: Hasta ahora, los métodos DFT han demostrado ser una poderosa herramienta para la investigación de varias propiedades. Sin embargo, DFT se basa en una teoría del estado fundamental dentro de su formulación original. En 1984, *Runge y Gross* ampliaron el enfoque DFT para tratar fenómenos dependientes del tiempo, como la formación de estados excitados. Esta teoría se conoce como DFT dependiente del tiempo, TD-DFT (del inglés: "*Time-Dependent*")[30-32]. Gracias a esta teoría, se han calculado las propiedades de los estados excitados para todos los sistemas de estudio y, en consecuencia, las transiciones electrónicas verticales, permitiendo predecir los espectros de absorción electrónica. En este contexto, los espectros de absorción se simularon a través de la convolución de las energías de transición vertical y las fuerzas del oscilador con funciones gaussianas (0,3 eV de anchura a media altura, FWHM del inglés: "*Full Width at Half Maximum*") utilizando el software *GaussSum 3.0.*[33]. Estos cálculos se han realizado al mismo nivel de teoría que se utilizó anteriormente para las optimizaciones de geometría.

UNIVERSIDAD DE MÁLAGA

(iii) Cálculos de frecuencias Raman: El tratamiento teórico de las vibraciones moleculares se considera un excelente ejemplo de la importancia de la química teórica para ayudar en la interpretación de los datos experimentales. De hecho, los modos normales calculados y sus intensidades correspondientes se pueden utilizar para asignar los picos Raman experimentales. Además, el análisis de los modos normales permite explicar los cambios de frecuencia de algunos picos vibracionales dentro de una familia de moléculas, lo que a su vez puede dar nociones importantes sobre el grado efectivo de la π-conjugación. Sobre la base de estas consideraciones, los cálculos de frecuencias vibracionales permiten establecer importantes relaciones función-estructura como se mostrará a lo largo de la Tesis Doctoral. El cálculo de las frecuencias Raman se ha realizado al mismo nivel teórico utilizado anteriormente para las optimizaciones de geometría. De hecho, todas las frecuencias vibracionales positivas reales confirman la energía mínima de los sistemas optimizados. Aunque DFT ha demostrado ser una técnica poderosa para simular espectros vibracionales de sistemas π-conjugados, las frecuencias armónicas calculadas al nivel DFT generalmente se escalan uniformemente para corregir las desviaciones sistemáticas[34,35]. Para la base 6-31G**, se utilizaron factores de escala de 0,96-0,97 para las frecuencias Raman teóricas. Finalmente, los espectros teóricos se obtuvieron por convolución de las frecuencias escaladas y las actividades de dispersión Raman con funciones gaussianas (10 cm^{-1} de anchura a media altura, FWHM) utilizando el software *GaussSum 3.0*.[33]. Los autovectores vibracionales se trazaron utilizando el software de modelado molecular *ChemCraft 1.8.*[27].

(iv) Parámetros aromáticos y antiaromáticos: El grado de aromaticidad y antiaromaticidad se evaluó a través del índice denominado desplazamiento químico independiente del núcleo, NICS (del inglés: *"Nucleus Independent Chemical Shifts"*). Al aplicar un campo magnético externo (B_0) perpendicular al plano del sistema cíclico, se genera una

UNIVERSIDAD DE MÁLAGA

corriente dentro del anillo inducida por la deslocalización de los electrones π. Dicha corriente eléctrica genera su propio campo magnético (I_0), dentro y fuera del ciclo. En el caso de las moléculas aromáticas, el campo magnético inducido interno se orienta en la dirección contraria a B_0. Los protones dentro del anillo experimentan un apantallamiento, dando lugar a un campo magnético neto menor que el aplicado (**Figura 3.7**). De este modo, los valores de desplazamiento presentes para moléculas aromáticas son negativos. Además, las corrientes producidas son diatrópicas (los espines se orientan en sentido horario) [36]. En cambio, tras aplicar B_0 a moléculas antiaromáticas, se genera un campo I_0 en la misma dirección a dicho campo, lo cual produce un desapantallamiento sobre los protones internos, siendo el valor del campo neto mayor a B_0 (**Figura 3.7**). Así, los valores de desplazamiento químico para las especies antiaromáticas son positivos. No obstante, la corriente producida es paratrópica (los espines se orientan en sentido anti-horario)[36]. Se ha realizado un barrido de todos los puntos de la molécula (NICS). La influencia de la contribución σ de la molécula sobre los valores NICS se evitaron calculando los valores de desplazamiento a una determinada altura vertical del anillo aromático. En la presente Tesis, se han llevado a cabo los cálculos de los perfiles moleculares NICSπzz (1,7 Å), en el cual se ha utilizado el paquete *"AROMA"* descrito por *Stanger* y colaboradores[37-39].

UNIVERSIDAD DE MÁLAGA

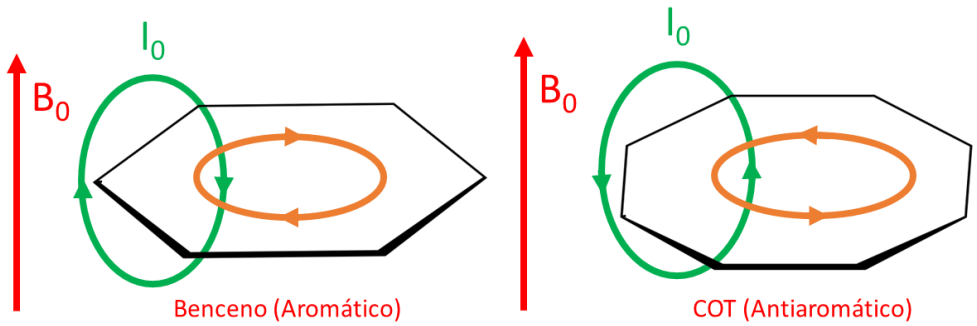


Figura 3.7. Diagrama de una corriente de anillo aromático (izquierda) y antiaromático (derecha). B_0 es el campo magnético externo aplicado, la flecha roja indica su dirección. El anillo naranja indica la dirección de la corriente del anillo: corriente diatrópica sentido horario, corriente paratrópica sentido anti-horario. Los anillos verdes muestran la dirección del campo magnético inducido (I_0).

(v) Cálculos complementarios. Determinación del índice dirradical (y_0), ΔE_{ST} y parámetros físicos: Con el fin de cuantificar los valores de carácter dirradical, el grupo de investigación del profesor *Masayoshi Nakano* de la Universidad de Osaka determinó los valores teóricos de, y_0, ΔE_{ST}, t_{ab} y U, a través de las ecuaciones del modelo de "dos electrones en dos orbitales" (**Ecuaciones 1.1 y 1.2** sección *"Introducción"*) y a partir de los siguiente métodos químico-cuánticos:

Índice dirradical: Tal y como se comentó en el capítulo "*Introducción*", el carácter dirradical puede ser relacionado directamente con la ocupación del orbital natural desocupado más bajo en energía, LUNO[40], donde el coeficiente de ocupación de este orbital es igual a 1 para sistemas totalmente dirradicalarios. Sin embargo, el cálculo de n_L a través de la aproximación "*Broken Simetry*" presenta el inconveniente de la contaminación de espín, ya que se calcula a partir de estados electrónicos que no son de espín puro. Para solventar este problema se ha utilizado el esquema de proyección de espín para aproximaciones teóricas

UNIVERSIDAD DE MÁLAGA

monodeterminante desarrollado por *Yamaguchi*[41], en el que y_0 se define por la **Ecuación 3.4**:

$$y_0 = 1 - \frac{2T}{1+T^2}; \quad T = 1 - n_L \qquad (\mathbf{3.4.})$$

, donde n_L se ha calculado al nivel spin-projected (P)UHF/6–311G* bajo la teoría de "*spin-flip time-dependent density functional"* (SF-TDDFT).

ΔE_{ST}: Calculado utilizando la teoría de "*spin-flip non-collinear time-dependent density functional"* (SF-NCTDDFT) con el conjunto funcional/base PBE50/6-311G*. La optimización de la geometría seguida del análisis de frecuencia y la estimación de "*zero-point vibrational energy*" (ZPVE) para los estados singlete y triplete se realizaron nivel (R) y (U)B3LYP/6-311G *, respectivamente.

Parámetros físicos de acoplamiento electrónico y repulsión electrónica: Estimados al nivel teórico CASCI (2,2)/6–311G*, usando los orbitales de Kohn-Sham en tuned-LC-RBLYP/6–311G*, donde el parámetro de separación de rango se ajustó para cada sistema usando ''*IP-tuning scheme*".

UNIVERSIDAD DE MÁLAGA

3.5 REFERENCIAS.

[1] *Symmetry and spectroscopy: an introduction to vibrational and electronic spectroscopy*, D. C. Harris and M. D. Bertolucci, *Courier Corporation*, **1989**.

[2] *Modern Optical Spectroscopy with Exercises and Examples from Biophysics and Biochemistry*, W. W. Parson, *Springer*, Vol 2, **2007**.

[3] *Modern Raman spectroscopy: a practical approach*, E. Smith and G. Dent, *John Wiley & Sons*, **2019**.

[4] *Raman spectroscopy of polyconjugated molecules and materials: confinement effect in one and two dimensions*, C. Castiglioni, M. Tommasini and G. Zerbi, *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A,* **2004**, 362, 2425–2459.

[5] *Relation between effective conjugation, vibrational force constants and electronic properties in polyconjugated materials.* J. Lopez-Navarrete, B. Tian, G. Zerbi, *Sol. Sta. Comm*., **1990**, 74, 199-202.

[6] *Fundamentals of Analytical Chemistry,* D. A. Skoog, D. M. West, F. J. Holler and S. R. Crouch, Thomson Learning, USA, **2008**, 8th ed. (Translation of Paraninfo S. A.).

[7] *Physical Methods for Chemists,* R. S. Drago, Surfside Scientific Publishers, Gainesville: Florida, **1992**, 2nd ed.

[8] *Modern Spectroscopy*, J. M. Hollas, . In John Wiley & Sons Ltd, C. E., 4th ed, Ed. **2004**.

[9] *A Simple Interpretation of the Vibrational Spectra of Undoped, Doped and Photoexcited Polyacetylene Amplitude Mode Theory in the GF Formalism*, C. Castiglioni, J. T. López Navarrete and G. Zerbi, *Solid State Commun*., **1988**, 65, 625- 630.

[10] *Achievements in resonance Raman spectroscopy: Review of a technique with a distinct analytical chemistry potential.* E. V. Efremov, F. Ariese and C. Gooijer, *Analy. Chim. Act.*, **2008**, 606, 119-134.

[11] *Cyclic voltammetry and computational chemistry studies on the evaluation of the redox behavior of parabens and other analogues*, E.S.

UNIVERSIDAD DE MÁLAGA

Gil, C.H. AndradeI, N.L. BarbosaI, R. C. BragaI, S.H.P. SerranoII, *J. Braz. Chem. Soc.*, **2012**, 23, 563-572.

[12] *A Practical Beginner's Guide to Cyclic Voltammetry*, N. Elgrishi, K. J. Rountree, B. D. McCarthy, E. S. Rountree, T. T. Eisenhart and J. L. Dempsey, *J. Chem. Educ.*, **2018**, 95, 197–206.

[13] *Optical, Redox, and NLO Properties of Tricyanovinyl Oligothiophenes: Comparisons between Symmetric and Asymmetric Substitution Patterns*, J. Casado, M. C. Ruiz Delgado, M. C. Rey Merchán, V. Hernández, J. T. López Navarrete, T. M. Pappenfus, N. Williams, W. J. Stegner, J. C. Johnson, B. A. Edlund, D. E. Janzen, K. R. Mann, J. Orduna and B. Villacampa, *Chem. Eur. J.*, **2006**, 12, 5458-5470.

[14] *Stable Tetrabenzo-Chichibabin's Hydrocarbons: Tunable Ground State and Unusual Transition between Their Closed- Shell and Open-Shell Resonance Forms*, Z. Zeng, Y. Mo Sung, N. Bao, D. Tan, R. Lee, J. L. Zafra, B. Sun Lee, M. Ishida, J. Ding, J. T. López Navarrete, Y. Li, W. Zeng, D. Kim, K.-W. Huang, R. D. Webster, J. Casado and J. Wu, *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, 134, 14513– 14525.

[15] *Spectroscopic and DFT Studies of Donor–Acceptor Molecules Containing Phenylquinoline and Phenothiazine Moieties in Various Redox States*, R. Ponce Ortiz, R. Malavé Osuna, M. C. Ruíz Delgado, J. Casado, S. A. Jenekhe, V. Hernández and J. T. López Navarrete, *Int. J. Quantum Chem.*, **2005**, 104, 635–644.

[16] *Graphenes as Potential Material for Electronics*, J. Wu, W. Pisula and K. Müllen, *Chem. Rev.*, **2007**, 107, 718–747.

[17] *Diamagnetic Corrections and Pascal's Constants,* G. A. Bain, J. F. Berry, *J. Chem. Educ.*, **2008**, 85, 532–536.

[18] *Anomalous Paramagnetism of Copper Acetate*, B. Bleaney and K. D. Bowers, *Proc. R. Soc. Lond. A.*, **1952**, 214, 451-465.

[19] *Introduction to Time-Resolved Spectroscopy: Nanosecond Transient Absorption and Time-Resolved Fluorescence of Eosin B*, E. P. Farr, J. C. Quintana, V. Reynoso, J. D. Ruberry, W. R. Shin and K. R. Swartz, and L. Venkataraman, *J. Chem. Educ.*, **2018**, 95, 864-871.

UNIVERSIDAD DE MÁLAGA

[20] *Structural Origins of the Electronic Properties of Materials via Time-Resolved Infrared Spectroscopy*, K. T. Munson, E. R. Kennehan and J. B. Asbury, *J. Mater. Chem. C*, **2019**, 7, 5889-5909.

[21] *Structural Quantum Chemistry*, I. N. Levine, Pearson Education S. A., London: United Kingdom, **2001**, 5th ed.

[22] *Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density*, C. Lee, W. Yang and R. G. Parr, *Physical Review B*, **1988**, 37, 785-789.

[23] *Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange,* A. D. Becke, *Journ. Chem. Phys.*, **1993**, 98, 5648-5652.

[24] *A Complete Basis Set Model Chemistry. I. The Total Energies of Closed- Shell Atoms and Hydrides of the First-Row Atoms*, A. Petersson, A. Bennett, T. G. Tensfeldt, M. A. Al-Laham, W. A. Shirley and J. Mantzaris, *J. Chem. Phys.*, **1988**, 89, 2193–2218.

[25] *Gaussian 09 Revision C 01*, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, et al., Wallingford, **2009**.

[26] *Gaussian 16, Revision B.01,* M. J. Frisch, G. W. T., H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, X. Li, M. Caricato, A. V. Marenich, J. Bloino, B. G. Janesko, R. Gomperts, B. Mennucci, H. P. Hratchian, J. V. Ortiz, A. F. Izmaylov, J. L. Sonnenberg, D. Williams-Young, F. Ding, F. Lipparini, F. Egidi, J. Goings, B. Peng, A. Petrone, T. Henderson, D. Ranasinghe, V. G. Zakrzewski, J. Gao, N. Rega, G. Zheng, W. Liang, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, K. Throssell, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. J. Bearpark, J. J. Heyd, E. N. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. A. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. P. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, J. M. Millam, M. Klene, C. Adamo, R. Cammi, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, O. Farkas, J. B. Foresman, and D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2016**.

[27] https://www.chemcraftprog.com, Chemcraft - graphical software for visualization of quantum chemistry computations.

UNIVERSIDAD DE MÁLAGA

[28] *Can Unrestricted Density-Functional Theory Describe Open Shell Singlet Biradicals?,* J. Gräfenstein, E. Kraka, M. Filatov and D. Cremer, *Int. J. Mol. Sci.*, **2002**, 3, 360–394.

[29] *Spin Polarization and Annihilation for Radicals and Diradicals*, J. Gräfenstein, E.R. Davidson and A.E. Clark, *Int. J. Quantum Chem*., **2005**, 103, 1-9.

[30] *Density-Functional Theory for Time-Dependent Systems*, E. Runge and E. K. U. Gross, *Phy. Rev. Lett.*, **1984**, 52, 997-1000.

[31] *Time-Dependent Density-Functional Theory. In Advances in Quantum Chemistry*, E. K. U. Gross and W. Kohn, Ed. Academic Press: **1990**, 21, 255-291.

[32] *An Efficient Method for Calculating Molecular Excitation Energies by Time-Dependent Density-Functional Theory,* H. H. Heinze, A. Görling and N. Rösch, *Journ. Chem. Phy.*, **2000**, 113, 2088-2099.

[33] Cclib: *A Library for Package-Independent Computational Chemistry Algorithms*, N. M. O'boyle, A. L. Tenderholt and K. M. Langner, *Jour. Comp. Chem.*, **2008**, 29, 839-845.

[34] *Evaluation of Range-Separated Hybrid Density Functionals for the Prediction of Vibrational Frequencies, Infrared Intensities, and Raman Activities*, C. A. Jiménez-Hoyos, B. G. Janesko and G. E. Scuseria, *Phys. Chemis. Chemic. Phy.*, **2008**, 10, 6621-6629.

[35] *An Evaluation of Harmonic Vibrational Frequency Scale Factors*, J. P. Merrick, D. Moran and L. Radom, *Jour. Phys. Chem. A*, **2007**, 111, 11683-11700.

[36] *The Induced Magnetic Field in Cyclic Molecules*. G. Merino, T. Heine, G. Seifert, *Chem. Eur. J.*, **2004**, 10, 4367-4371.

[37] *The NICS-XY-Scan: Identification of Local and Global Ring Currents in Multi-Ring Systems*, R. Gershoni-Poranne, A. Stanger, *Chem. Eur. J.*, **2014**, 20, 5673-5688.

[38] *Nucleus-Independent Chemical Shifts (NICS): Distance Dependence and Revised Criteria for Aromaticity and Antiaromaticity*, A. Stanger, *J. Org. Chem.* **2006**, 71, 883-893.

UNIVERSIDAD DE MÁLAGA

[39] *Obtaining Relative Induced Ring Currents Quantitatively from NICS*, A. Stanger, *J. Org. Chem.* **2010**, 75, 2281-2288.

[40] *Occupation Numbers of Natural Orbitals as Criterion for Biradical Character. Different kinds of Biradicals*, D. Doehnert and J. Koutecky, *J. Am. Chem. Soc.*, **1980**, 102, 1789-1796.

[41] *The Electronic Structure of Biradicals in the Unrestricted Hartree-Fock Approximation*, K. Yamaguchi, *Chem. Phys. Lett.,* **1975**, 33, 330-335.

UNIVERSIDAD DE MÁLAGA

UNIVERSIDAD
DE MÁLAGA

4 RESULTADOS Y DISCUSIONES

UNIVERSIDAD DE MÁLAGA

UNIVERSIDAD DE MÁLAGA

BLOQUE A: COMBINACIÓN DE UNIDADES *p*-QDM CON FRAGMENTOS ANTIAROMÁTICOS.

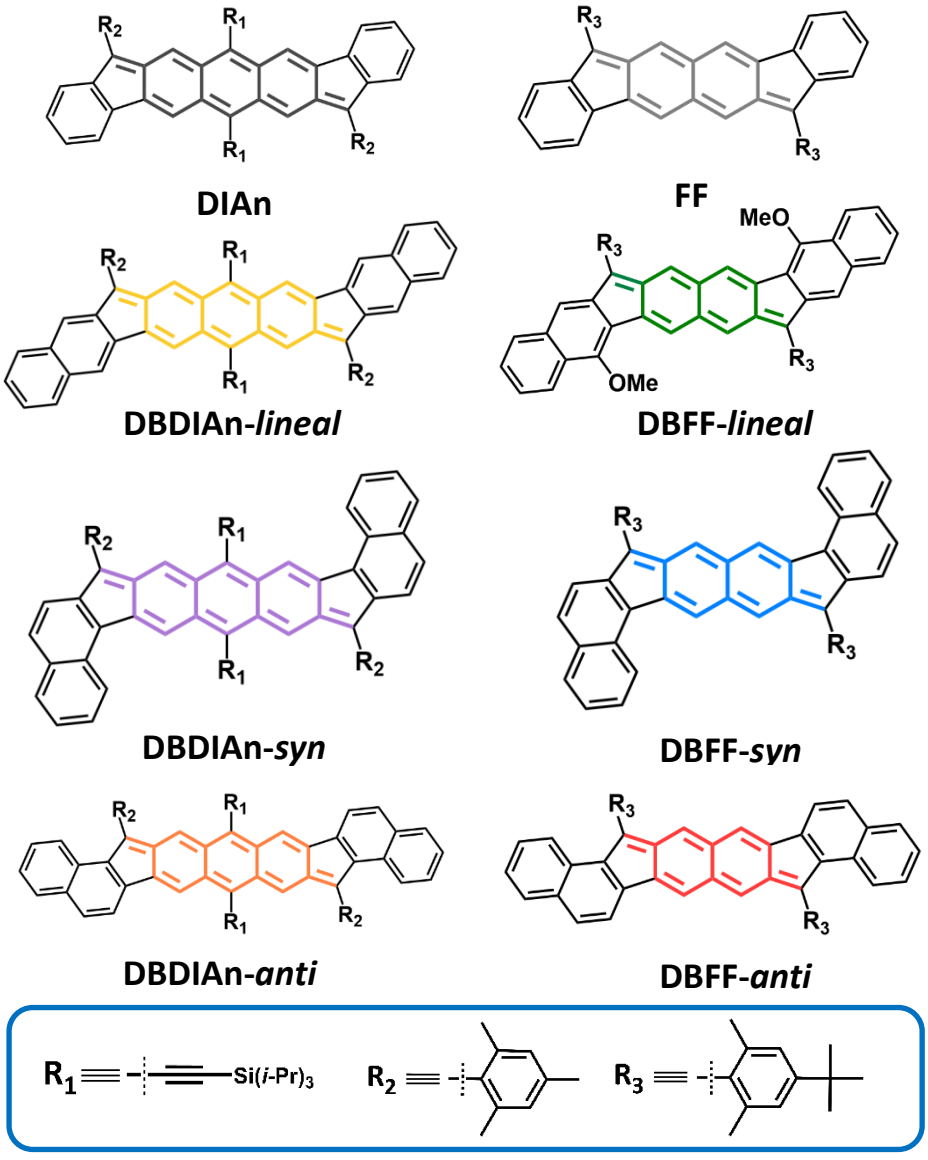
Cap. I | *Derivados de Diindenoantraceno (DIAn) y Fluorenofluoreno (FF).*

UNIVERSIDAD DE MÁLAGA

4. (BLQ A) CAPÍTULO I. Derivados de Diindenoantraceno (DIAn) y Fluorenofluoreno (FF)

UNIVERSIDAD DE MÁLAGA

El **Esquema 4.I.1** presenta las estructuras moleculares pertenecientes a las familias **DIAn** y **FF**, las cuales serán estudiadas a lo largo del capítulo.



Esquema 4.I.1. Estructuras químicas en sus formas quinoides de las moléculas pertenecientes a las familias **DIAn** (izquierda) y **FF** (derecha), donde se marcan los enlaces que constituyen el centro quinoidal *p*-antra/nafta-QDM, respectivamente. En el recuadro, se muestran los grupos laterales voluminosos presentes en las moléculas a estudio.

UNIVERSIDAD DE MÁLAGA

4.I.1. CARACTERIZACIÓN DE ESPECIES NEUTRAS.

A. ESTRUCTURA ELECTRÓNICA.

Espectroscopía de Absorción Electrónica.

La **Figura 4.I.1** muestra los espectros de absorción electrónica UV-Vis-NIR de las moléculas pertenecientes a las series **DIAn** y **FF** a temperatura ambiente para disoluciones 10^{-5} M en CH_2Cl_2, junto a los valores de longitud de onda de las bandas de absorción más relevantes.

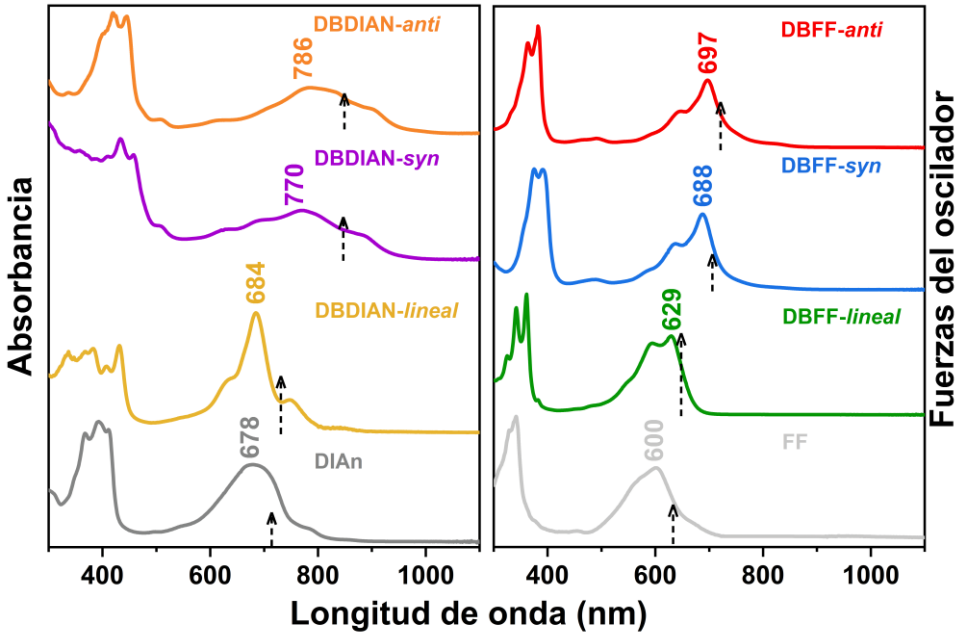


Figura 4.I.1. Espectros de absorción electrónica UV-Vis-NIR en CH_2Cl_2 a temperatura ambiente de las moléculas **DIAn** (izquierda) y **FF** (derecha), junto a sus derivados extendidos **DBDIAn** y **DBFF**, respectivamente. De forma complementaria se muestran los tránsitos electrónicos de las bandas situadas a menores energía asociados a las moléculas **DIAn** y derivados **DBDIAn**, **FF** y derivados **DBFF** (flecha discontinua), calculados con metodología TD-DFT al nivel teórico UB3LYP/6-31G(d,p).

UNIVERSIDAD DE MÁLAGA

En el caso de la familia **DIAn** (**Figura 4.I.1** izquierda), se destacan dos conjuntos de bandas localizados en la zona UV y visible cercano, respectivamente. Por un lado, en el rango 390-430 nm, los espectros presentan absorciones características de moléculas basadas en antraceno[1], lo cual indica una alta rigidez y planaridad de los segmentos centrales. Por otro lado, la región comprendida entre 650 nm y 800 nm muestra una serie de bandas anchas, donde la molécula **DIAn** presenta un máximo de longitud de onda (λ_{max}) a 678 nm. Sin embargo, la unión de un anillo de benceno a cada extremo en diferentes posiciones genera un cambio en los valores de absorción de los **DBDIAn**. Dichas moléculas extendidas muestran bandas de absorciones a mayores longitudes de onda en comparación con **DIAn**, mostrándose valores de 684 nm, 770 nm y 786 nm para los isómeros ***lineal***, ***syn*** y ***anti***, respectivamente.

En el caso de la familia **FF** (**Figura 4.I.1** derecha), se vuelven a mostrar dos conjuntos de bandas. Al igual que ocurre en la serie **DIAn**, las absorciones de mayores energías, situadas entre 350 nm y 400 nm, se relacionan con la presencia de fragmentos moleculares constituidos por hidrocarburos policíclicos aromáticos, en este caso de grupos naftaleno[2]. Atendiendo ahora a las bandas observadas en la región espectral 600-700 nm, estas se definen por dos componentes vibrónicas correctamente resueltas. Además, las absorciones de los isómeros dibenzofusionados experimentan un cambio en los valores de λ_{max} con respecto a la molécula **FF**, cuyo máximo de absorción se mide a 600 nm. La adición de un anillo más a cada extremo en posición ***lineal*** muestra un valor de 629 nm, mientras que los isómeros ***syn*** y ***anti*** localizan sus bandas a los valores 688 nm y 697 nm, respectivamente.

Con el fin de averiguar cuál es la razón por la que ocurren estos desplazamientos de bandas, la **Figura 4.I.1** señala, mediante flechas discontinuas, los tránsitos electrónicos más intensos obtenidos para **DIAn**, **DBDIAn** y **FF**, **DBFF**. En el caso de las moléculas **DIAn** y **FF** se obtuvieron unos valores de 714 nm y 633 nm para el tránsito electrónico

UNIVERSIDAD DE MÁLAGA

HOMO→LUMO. En la **Tabla 4.I.1** se presentan los datos ópticos más relevantes junto a los valores experimentales pertenecientes a los distintos compuestos.

Tabla 4.I.1. Datos ópticos de los compuestos dibenzofusionados **DBDIAn** y **DBFF**.

Isom.	DBDIAn			DBFF		
	Experim.[b] λ_{max} (nm)	TD-DFT[c] λ_{max} (nm)	Transiciones electrónicas[c]	Experim.[b] λ_{max} (nm)	TD-DFT[c] λ_{max} (nm)	Transiciones electrónicas[c]
lineal[a]	430 638 **684**	408 434 **731**	H-1→L+1 HOMO→L+3 (f>1,00) **HOMO→LUMO** (f>0,10)	341 361 593 **629**	354 **648**	H-8→LUMO/ H-1→L+1 (f>1,00) **HOMO→LUMO** (f>0,10)
syn[a]	433 692 **770**	446 **847**	H-1→L+1 (f>1,00) **HOMO→LUMO** (f>0,10)	375 391 635 **688**	376 **706**	H-1→L+1 (f>1,00) **HOMO→LUMO** (f>0,10)
anti[a]	446 704 **786**	422 **849**	H-1→L+1 (f>1,00) **HOMO→LUMO** (f>0,10)	363 382 645 **697**	352 **721**	H-1→L+1 (f>1,00) **HOMO→LUMO** (f>0,10)

[a] Geometría optimizada en sistema de singlete capa abierta. [b] Medida realizada en CH_2Cl_2 a temperatura ambiente. [c] Cálculo TD-DFT al nivel teórico B3LYP/6-31G(d,p) (f>0,1). Todas las transiciones presentan contribuciones de un 85% o superiores.

Los cálculos realizados se ajustan bien a los valores experimentales. Por un lado, las transiciones calculadas a mayores energías muestran los valores más altos de fuerzas del oscilador (f>1,00), correlacionándose con los λ_{max} de las bandas localizadas en el rango espectral UV. Por otro lado, las transiciones a menores energías siguen a su vez el mismo patrón de desplazamiento que en los espectros experimentales, obteniéndose para la serie **DBDIAn** los valores de 731 nm, 847 nm y 849 nm, mientras que la reducción de la unidad central molecular (serie **DBFF**) proporciona unos valores de 648 nm, 706 nm y 721 nm, para los isómeros ***lineal***, ***syn*** y ***anti***,

UNIVERSIDAD DE MÁLAGA

respectivamente. Dichas absorciones de menores energía se asignan como bandas $\pi \rightarrow \pi^*$, descritas mayoritariamente por tránsitos electrónicos HOMO→LUMO (H→L). De este modo, las bandas correspondientes a las familias **DIAn** y **FF** se asignan a transiciones electrónicas entre los orbitales frontera, por lo que el progresivo aumento de longitud de onda de los dibenzo-derivados a medida que cambia el centro molecular o la orientación de los grupos naftaleno externos, implica una gradual reducción de energía entre los orbitales moleculares frontera (E_{gap}).

Energía y Topología de los Orbitales Moleculares Frontera.

Para profundizar más en el comportamiento de los espectros de absorción electrónica, se llevaron a cabo los cálculos de las energías de los orbitales moleculares frontera de las geometrías optimizadas pertenecientes a las familias **DIAn** y **FF**. La **Figura 4.I.2** presenta el diagrama de energía de estos orbitales. En él queda reflejada la relación existente entre la disminución de E_{gap} y el desplazamiento del λ_{max} de las absorciones en la región 500-800 nm de los dibenzo-derivados. De este modo, es posible ordenar los isómeros, de mayor a menor E_{gap}, tomando como criterio los cambios producidos en las longitudes de onda observadas (***lineal→syn→anti***, para ambas familias). Los resultados de E_{gap} entre los isómeros disminuyen en un rango de valores menores a 0,1 eV (0,06 eV y 0,09 eV para las series **DIAn** y **FF**, respectivamente), siendo los dibenzo-derivados ***anti*** los que experimentan una mayor reducción. Sin embargo, si se equiparan los isómeros análogos entre cada familia, se observa que el cambio de tamaño del fragmento central genera una mayor variación de E_{gap}. El paso de los **DBFF** a **DBDIAn** produce una disminución de dicho valor mayor a 0,1 eV, lo cual explicaría por qué los máximos de absorción situados en el rango 500-800 nm de la familia **DIAn** se localizan a mayores longitudes de onda que los valores de la familia **FF**.

UNIVERSIDAD DE MÁLAGA

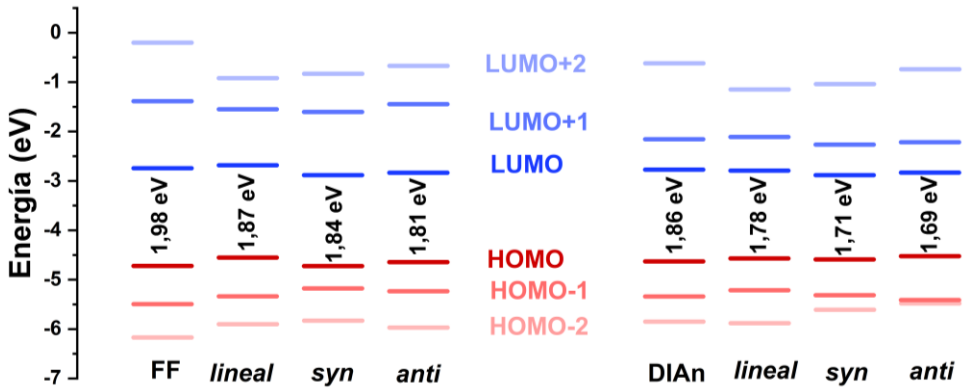


Figura 4.I.2. Diagrama de energía de los orbitales moleculares frontera de las series **FF** (izquierda) y **DIAn** (derecha), donde se señala en cada caso el valor de E_{gap}. Se empleó la metodología DFT al nivel de cálculo B3LYP/6-31G(d,p). Las líneas rojas corresponden a los HOMOs; las líneas azules corresponden a los LUMOs; las líneas de colores rojo y azul claro corresponden a los niveles HOMO-1 y LUMO+1, respectivamente.

La **Figura 4.I.3** muestra las topologías de los orbitales moleculares implicados en las transiciones asociadas a las absorciones de menor energía. Con estos datos es posible analizar la deslocalización de la densidad π-electrónica en estos sistemas. Los cálculos fueron realizados para los derivados **DBDIAn** y **DBFF**. Las topologías de los orbitales α/β-HOMO y α/β-LUMO indican el mayor o menor grado de contribución de las diferentes partes de las moléculas sobre los valores de E_{gap} anteriormente descritos. Tal y como se observa, se percibe una mayor densidad π-electrónica alrededor de los centros *p*-nafta-QDM y *p*-antra-QDM en comparación a los grupos naftalenos externos, donde la densidad π-electrónica está menos deslocalizada. Esto explica que un cambio en la longitud del puente π-conjugado genere mayores desestabilizaciones en los orbitales HOMO y estabilizaciones en los orbitales LUMO (reducción superior a 0,1 eV), en comparación a las pequeñas variaciones que puede sufrir E_{gap} al variar la orientación de los grupos naftaleno extremos en las distintas orientaciones ***lineal***, ***syn*** y ***anti*** (reducción inferior a 0,1 eV). En el siguiente apartado se explicará la causa por la cual los isómeros presentan diferentes propiedades electrónicas.

UNIVERSIDAD DE MÁLAGA

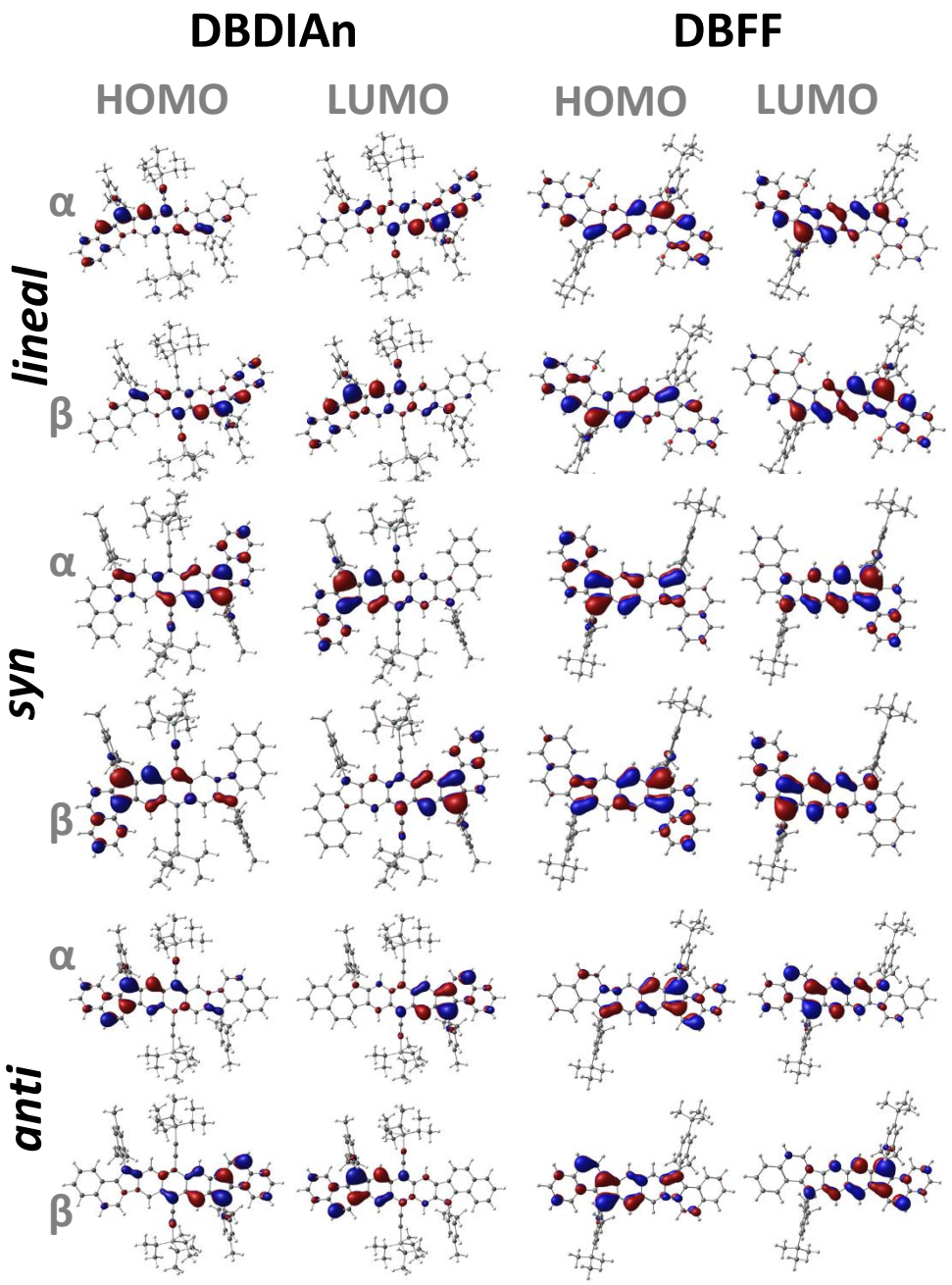


Figura 4.I.3. Topologías de los niveles α/β-HOMO y α/β-LUMO de los isómeros de estudio **DBDIAn** (izquierda) y **DBFF** (derecha). Los cálculos se realizaron al nivel teórico UB3LYP/6-31G(d,p). Se señalan las contribuciones de los espines α (arriba) y β (abajo) donde se empleó un valor de contorno de 0,035.

UNIVERSIDAD DE MÁLAGA

Carácter Dirradical y Parámetros Físicos.

Para poder explicar los desplazamientos de las bandas de absorción electrónica de baja energía, es conveniente relacionar la contribución de la forma dirradical en los estados electrónicos fundamentales con las variaciones de energía entre los estados singlete y triplete (ΔE_{ST}). La **Figura 4.I.4** muestra las diferencias de energía entre las geometrías singlete capa cerrada, singlete capa abierta y triplete para ambas series de moléculas.

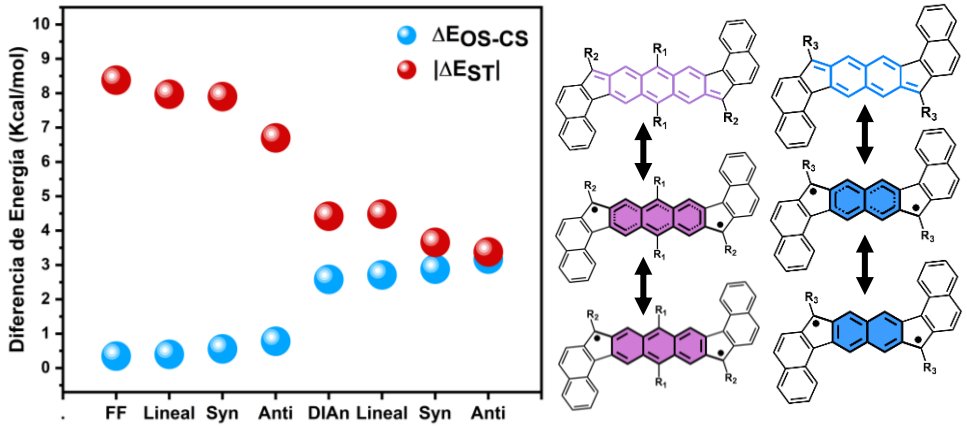


Figura 4.I.4. (Izquierda) En azul se representan las diferencias de energía de formación (Kcal/mol) entre las configuraciones singlete capa abierta ("*Open Shell*"-OS) y capa cerrada ("*Closed Shell*"-CS), junto a los valores en rojo, los cuales representan las diferencias de energía del estado fundamental dirradical singlete y el estado triplete (ΔE_{ST}), de **FF**, **DBFF** y **DIAn**, **DBDIAn.** Todo ello calculado al nivel teórico (U)B3LYP/6-31G(d,p). (Derecha) Representación de las formas resonantes de capa cerrada (quinoide) y capa abierta (parcial y completamente aromática) de las moléculas ejemplos **DBDIAn-*syn*** y **DBFF-*syn***. Se colorean los anillos que recuperan la aromaticidad.

Los valores de $\Delta E_{OS\text{-}CS}$, aumentan progresivamente a medida que se reduce $|\Delta E_{ST}|$, es decir, un incremento en el carácter dirradical se asocia con una aproximación entre los estados electrónicos singlete y triplete. Mientras que la molécula **FF** presenta una $|\Delta E_{ST}|$ de 8,38 Kcal/mol, un aumento en la longitud de la unidad central reduce notablemente este valor para el compuesto **DIAn** a 4,42 Kcal/mol. En cuanto a los cambios de

UNIVERSIDAD DE MÁLAGA

$|\Delta E_{ST}|$ producidos entre los isómeros, estos se ven alterados de una forma menos destacada. Los dibenzo-derivados ***lineal***, ***syn***, y ***anti*** presentan unos valores situados en los rangos de 8,00-6,70 Kcal/mol y 5,00-3,40 Kcal/mol para las familias **DBFF** y **DBDIAn**, respectivamente, siendo los isómeros ***anti*** los que muestran un menor valor. No obstante, estos pequeños cambios indican que, aunque una gran variación en el carácter dirradical esté dictada por los centros proaromáticos que constituyen las moléculas, hay una parte que está modulada por la orientación de fusión de los naftalenos externos. En la **Figura 4.I.4** (derecha) se representan las moléculas ejemplo **DBDIAn-*syn*** y **DBFF-*syn***, donde se señalan mediante colores los fragmentos centrales *p*-antra-QDM, *p*-nafta-QDM, respectivamente. Si dichos centros se aromatizan, las moléculas adoptarán una estructura electrónica de capa abierta. Sin embargo estas moléculas no son completamente dirradicalarias, sino que se encuentran en un estado intermedio entre una configuración de capa cerrada quinoidal y otra dirradical completamente aromática[3-5]. Este hecho sugiere que el aumento del carácter dirradical, y por tanto la disminución de $|\Delta E_{ST}|$, de la serie **DIAn** frente a la **FF** se debe principalmente a la mayor ganancia de aromaticidad que soporta el fragmento central antraceno en comparación con el naftaleno.

Para llegar a comprender cuales son las causas que permiten la modulación de las propiedades electrónicas, es necesario profundizar en el entendimiento de la física subyacente a la generación de especies dirradicales. Necesitamos por consiguiente conocer cuáles son las magnitudes físicas que afectan a la estructura electrónica de los compuestos, y como la variación de estas influyen directamente en el carácter dirradical.

El modelo de "dos electrones en dos orbitales"[6-8] para dirradicales establece una relación entre el índice dirradical (y_0) y ΔE_{ST}, a través de las **Ecuaciones 4.I.1** y **4.I.2**:

UNIVERSIDAD DE MÁLAGA

$$y_0 = 1 - \frac{1}{\sqrt{1 + \left(\frac{U}{4t_{ab}}\right)^2}} \qquad (\mathbf{4.I.1})$$

$$\Delta E_{ST} = \frac{U}{2}\left[1 - \frac{1}{\sqrt{y_0(2 - y_0)}}\right] + 2K_{ab} = \frac{U}{2} f_{ST}(y_0) + 2K_{ab} \qquad (\mathbf{4.I.2})$$

En estas ecuaciones, el término U representa la diferencia de repulsión Coulombica entre los electrones situados en los orbitales no enlazantes, α y β, "*on-site*" (en el mismo sitio) e "*inter-site*" (entre diferentes sitios), mientras que el término de integral de transferencia, t_{ab}, mide el acoplamiento entre los espines α y β situados en orbitales moleculares SOMOs. Ambos parámetros se relacionan directamente con el carácter dirradical mediante la **Ecuación 4.I.1**, la cual muestra la dependencia del índice dirradical (y_0) respecto al cociente de los parámetros físicos de interacción repulsiva y de acoplamineto U/t_{ab}, e indirectamente a través de la **Ecuación 4.I.2**, que relaciona ΔE_{ST} en términos de $f_{ST}(y_0)$, y la integral de canje magnético (K_{ab}). Este último parámetro da cuenta de la repulsión electrón-electrón en el volumen de solapamiento entre ambos orbitales moleculares no enlazantes, los cuales, para la mayoría de los compuestos orgánicos dirradicaloides Kekulé, se encuentran levemente solapados o completamente separados en el espacio (dirradicales "*disjoint*" según la clasificación de Borden[9-11]), lo que implica que la integral de canje, K_{ab}, será próxima a cero. En nuestro contexto, $K_{ab} << \frac{U}{2} f_{ST}(y_0)$, por lo tanto ΔE_{ST} está determinado principalmente por y_0, tal y como se establece por la **Ecuación 4.I.2**. Con el fin de explorar los efectos producidos por las variaciones de los términos U y t_{ab} sobre el carácter dirradical, se llevaron a cabo cálculos computacionales de los términos descritos por las ecuaciones anteriores:

UNIVERSIDAD DE MÁLAGA

y_0, ΔE_{ST}, U y t_{ab}. Estos fueron realizados por el grupo del profesor *Masayoshi Nakano*. En la sección *"Anexos"* aparecen señalados en la **Tabla AI.I.1** los valores de los parámetros empleados en las ecuaciones del modelo de "dos electrones en dos orbitales".

La **Figura 4.I.5** muestra la modulación de ΔE_{ST} frente a los diferentes valores de y_0 que presentan las series **DIAn** y **FF**.

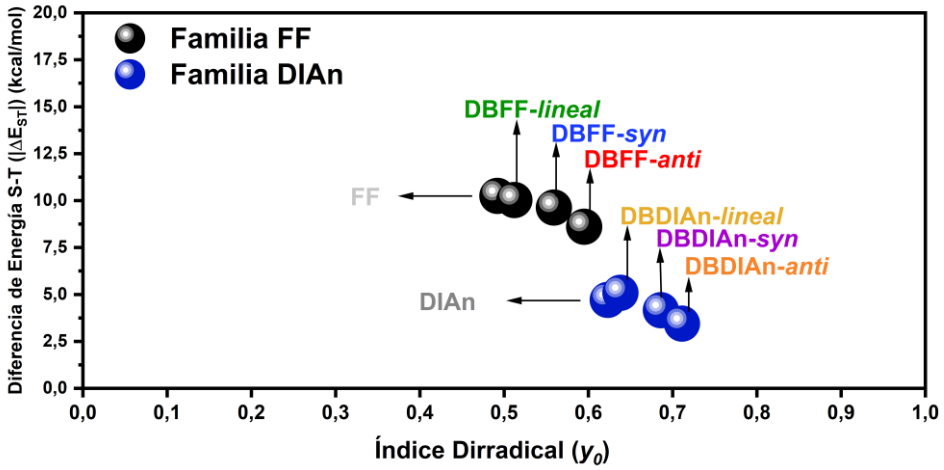


Figura 4.I.5. Variación del índice dirradical y_0 con respecto a ΔE_{ST} (Kcal/mol) a partir de los cálculos obtenidos para **DIAn** y sus derivados **DBDIAn** (valores azules) junto a **FF** y sus derivados **DBFF** (valores negros). Los cálculos fueron realizados por el grupo del profesor *Masayoshi Nakano*.

La **Figura 4.I.5** presenta cómo la tendencia de y_0 predice adecuadamente la evolución del carácter dirradical descrita por la gráfica de la **Figura 4.I.4**, donde una mayor estabilización de un sistema de capa abierta viene dada por una reducción de ΔE_{ST}. En el caso de la molécula **FF**, el parámetro $|\Delta E_{ST}|$ presenta un valor de 10,25 Kcal/mol, donde y_0=0,49. Sin embargo, el aumento de la longitud del centro en **DIAn** reduce notablemente $|\Delta E_{ST}|$ (4,71 Kcal/mol), favoreciéndose la formación de un sistema dirradical (y_0=0,62). Esta aproximación entre los estados singlete y triplete se ve modulada por las diferentes dibenzo-sustituciones a los fragmentos centrales *p*-nafta-QDM y *p*-antra-QDM. El valor de $|\Delta E_{ST}|$ para

UNIVERSIDAD DE MÁLAGA

la serie de isómeros **DBFF** varía en un rango de 1,42 Kcal/mol, mientras que se obtiene un rango de 1,64 Kcal/mol para el caso de los **DBDIAn**. Estos resultados permiten ordenar los diferentes isómeros de menor a mayor carácter dirradical: ***lineal→syn→anti***, para ambas familias.

La capacidad de poder ajustar estos valores viene dada por las variaciones de las magnitudes físicas repulsivas y de acoplamiento descritas en la **Ecuación 4.I.1** representadas en la **Figura 4.I.6**. Los valores del término de repulsión U/2 aumentan y disminuyen en un rango de 1,32-1,45 eV y 1,35-1,44 eV para las familias **FF** y **DIAn**, respectivamente. Además, las variaciones de estos valores son relativamente pequeñas frente a las observadas para la integral de transferencia ($U<<t_{ab}$), lo cual rebaja su contribución. Esto es razonable puesto que U depende mayormente de la composición química y, dado que ambas series son moléculas basadas en hidrocarburos, el efecto de esta magnitud física juega un papel secundario (U es más dependiente de la presencia de heterociclos, tal y como se estudia en el "*Capítulo II*")[12,13]. Por tanto, t_{ab} es quien determina principalmente la variación de y_0 en **Ecuación 4.I.1** e indirectamente de ΔE_{ST} en **Ecuación 4.I.2**.

En términos absolutos, los cambios producidos en t_{ab} se deben al diferente grado de acoplamiento entre los espines α y β. La mayor proximidad de estos radicales desapareados en **FF** se correlaciona con un aumento del término de integral de transferencia frente al compuesto **DIAn** ($|t_{ab}|_{FF}$=1,16 eV, $|t_{ab}|_{DIAn}$=0,92 eV). En cuanto a los resultados mostrados por los dibenzo-derivados, el valor de t_{ab} disminuye progresivamente para los **DBDIAn**: **DBDIAn-*lineal*** ($|t_{ab}|$=0,91 eV), **DBDIAn-*syn*** ($|t_{ab}|$=0,82 eV) y **DBDIAn-*anti*** ($|t_{ab}|$=0,78 eV). En el caso de los **DBFF**, la variación de este parámetro físico sigue el mismo patrón de disminución: **DBFF-*lineal*** ($|t_{ab}|$=1,40 eV), **DBDIAn-*syn*** ($|t_{ab}|$=1,06 eV) y **DBFF-*anti*** ($|t_{ab}|$=1,01 eV). Estas variaciones en $|t_{ab}|$, al sustituir el centro molecular o la orientación de los grupos naftaleno periféricos, sugieren la existencia de diferentes escenarios de deslocalización de los espines α y β. Si se analizan,

UNIVERSIDAD DE MÁLAGA

por un lado, las posibles formas resonantes dirradicalarias que presentan los centros *p*-nafta-QDM y *p*-antra-QDM, se observa que el número de sextetes de Clar en los centros de las series **FF** y **DIAn** son dos y tres, respectivamente. Por otro lado, si se analiza la deslocalización radicalaria a través de los grupos externos, mientras que las orientaciones ***lineal*** y ***syn*** presentan dos formas resonantes con tres sextetes de Clar, los isómeros ***anti*** muestran hasta tres formas con tres ciclos totalmente aromáticos. En la **Figura AI.I.1** y **Figura AI.I.2** de la sección *"Anexos"* se muestran los diferentes escenarios descritos anteriormente. El mayor número de sextetes de Clar se relaciona con la mayor estabilización de un sistema dirradical[14,15], además, en este caso, una disminución en los valores de $|t_{ab}|$ implica directamente un aumento en el índice dirradical. Esto explica que los valores de y_0 sean mayores en la serie **DIAn** frente a la **FF** y mayores para los isómeros ***anti*** con respecto a los isómeros ***lineal*** y ***syn***.

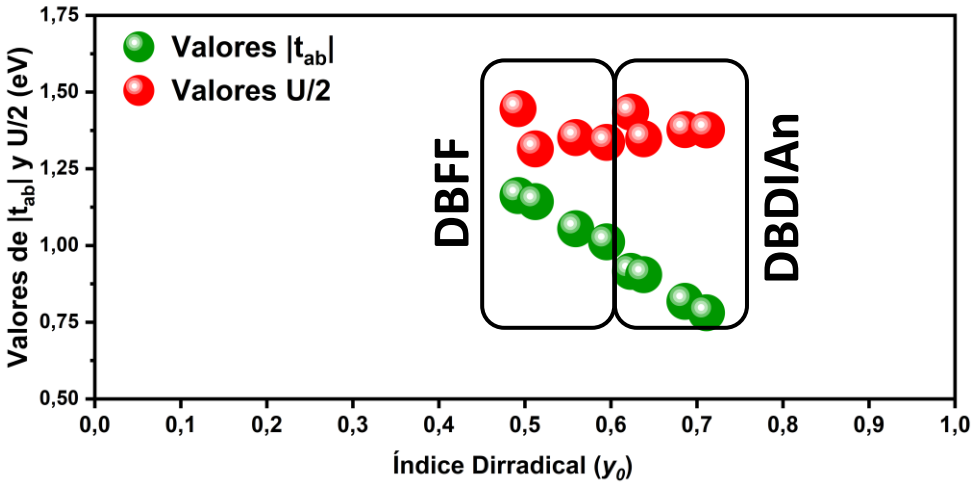


Figura 4.I.6. Variación de U/2 (Kcal/mol, valores rojos) y $|t_{ab}|$ (Kcal/mol, valores verdes) en función del índice dirradical para ambas familias de moléculas. Los cálculos fueron realizados por el grupo del Profesor Masayoshi Nakano.

UNIVERSIDAD DE MÁLAGA

B. ESTRUCTURA MOLECULAR.

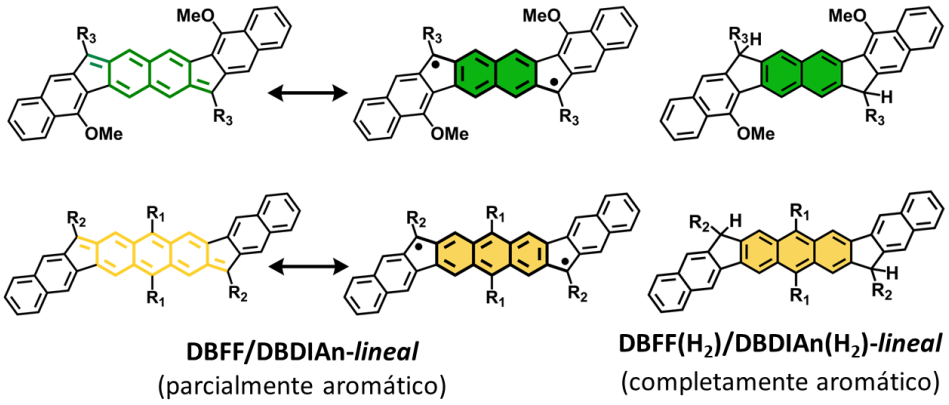
Espectroscopía Vibracional Raman.

La espectroscopía Raman es una herramienta muy útil para la caracterización de la estructura molecular en sistemas π-conjugados, ya que la alta polarizabilidad de la densidad π-electrónica de moléculas π-conjugadas da como resultado una notable intensidad Raman para las vibraciones de los enlaces C-C (doble y sencillo $\nu_{C=C/C-C}$), las cuales claramente dominan los espectros [16,17]. El estudio del comportamiento de estas bandas en los sistemas extendidos **DBDIAn** y **DBFF** permitirá relacionar los desplazamientos Raman con el carácter dirradical.

Con el fin de realizar una correcta asignación de los modos normales de vibración, se obtuvieron los espectros teóricos mediante cálculos DFT al nivel UB3LYP/6-31G(d,p) para ambas series de isómeros. Sin embargo, el uso de la metodología DFT en dirradicales no proporciona espectros Raman suficientemente fiables, ya que el enfoque "*Broken Symmetry*" es adecuado para energías relativas, pero no para funciones de onda y propiedades geométricas, por lo que, por extrapolación, las intensidades y los espectros Raman pueden no ser correctos. Por tanto, no se puede respaldar la asignación y discusión de los resultados experimentales basándose en los espectros Raman teóricos de los isómeros dirradicaloides **DBDIAn** y **DBFF**.

UNIVERSIDAD DE MÁLAGA

Para resolver este problema, se han realizado cálculos con metodología DFT al nivel teórico B3LYP/6-31G(d,p) para los análogos dihidrogenados disponibles de los dibenzo-derivados de estudio. Estos sistemas de capa cerrada poseen fragmentos centrales completamente aromáticos, lo cual simula una estructura molecular de compuestos totalmente dirradicalarios[3-5] (**Esquema 4.I.2**).



Esquema 4.I.2. Formas resonantes entre las conformaciones quinoide y parcialmente dirradical de los ejemplos **DBFF/DBDIAn-*lineal*** (izquierda) junto a sus análogos aromáticos dihidrogenados de capa cerrada (derecha). Se resaltan los enlaces pertenecientes a los centros *p*-nafta-QDM (verde) y *p*-antra-QDM (amarillo). Los anillos de colores señalan los centros aromáticos.

En las **Figuras 4.I.7** y **4.I.9** se presentan los espectros FT-Raman, en estado sólido a temperatura ambiente, de los isómeros dihidrogenados **DBDIAn(H$_2$)-*lineal***, **DBDIAn(H$_2$)-*syn***, junto a los espectros experimentales de las moléculas dirradicalarias **DBDIAn-*lineal***, **DBDIAn-*syn***. Se muestran también los espectros teóricos de **DBDIAn(H$_2$)-*lineal*** y **DBDIAn(H$_2$)-*syn***. Por su parte, las **Figuras 4.I.8** y **4.I.10** presentan los autovectores de los modos normales de vibración con mayor actividad Raman, asignados a la tensión de los enlaces carbono-carbono (CC) de las partes centrales (antraceno y naftaleno interno: $\nu(C{=}C)_{Antra\text{-}in}$ y $\nu(C{=}C)_{Nafta\text{-}in}$) y de la periferia (naftaleno externo: $\nu(C{=}C)_{Nafta\text{-}ext}$) junto a los valores de sus correspondientes frecuencias.

UNIVERSIDAD DE MÁLAGA

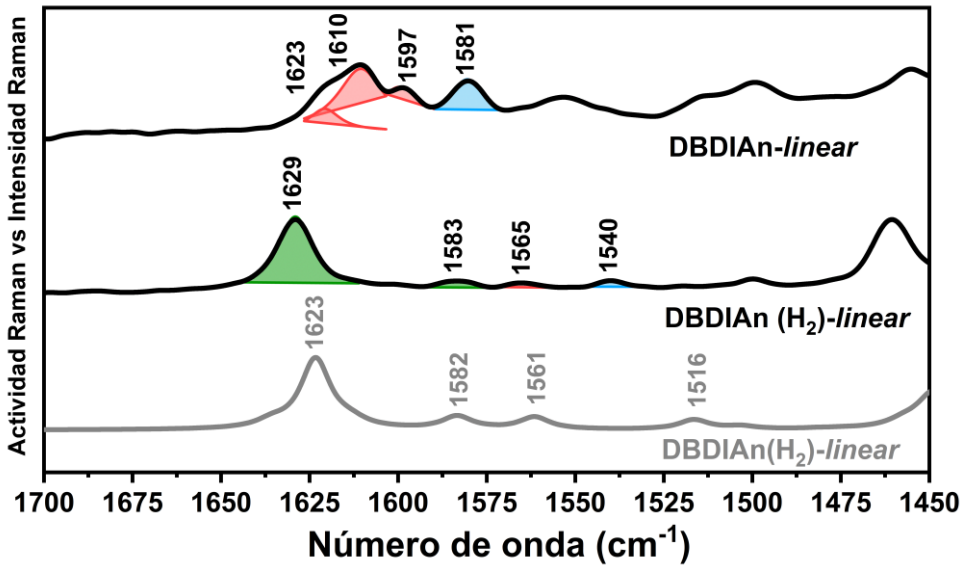


Figura 4.I.7. Espectros FT-Raman ($\lambda_{excitación}$=1064nm) del derivado **DBDIAn-*lineal*** (negro) junto a su análogo dihidrogenado **DBDIAn(H_2)-*lineal*** (negro). El espectro Raman teórico de capa cerrada **DBDIAn(H_2)-*lineal*** (gris) fue calculado al nivel teórico B3LYP/6-31G(d,p).

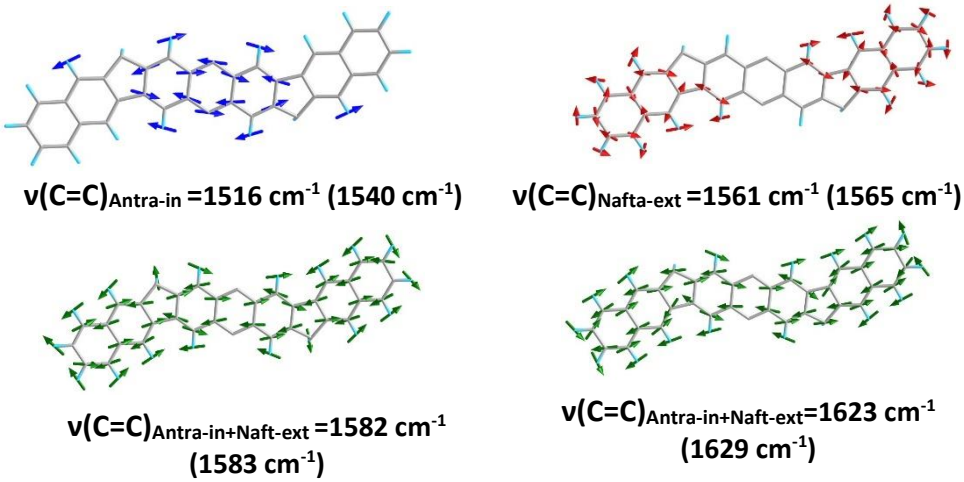


Figura 4.I.8. Autovectores asociados a las principales bandas teóricas, junto a sus correspondientes frecuencias en cm^{-1}. Entre paréntesis se destacan los valores experimentales asociados a **DBDIAn(H_2)-*lineal***. El color de los autovectores, relacionados con los colores de las áreas bajo la curva en la **Figura 4.I.7**, señala el modo de vibración, siendo estos: $\nu(C=C)_{Antra\text{-}in}$ (azul), $\nu(C=C)_{Nafta\text{-}ext}$ (rojo) y $\nu(C=C)_{Antra\text{-}in+Naft\text{-}ext}$ (verde). Se suprimen los grupos R para una mejor visualización. Se empleó un factor de escala de 0,97.

UNIVERSIDAD DE MÁLAGA

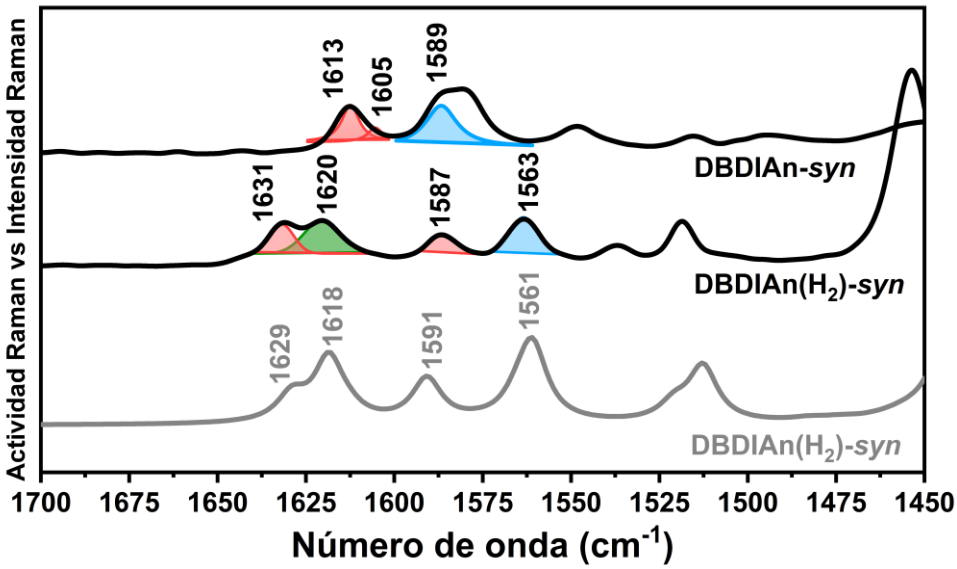
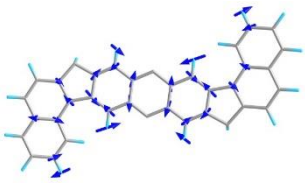
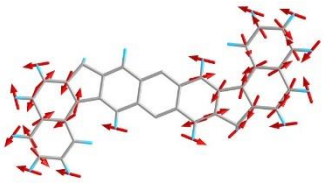


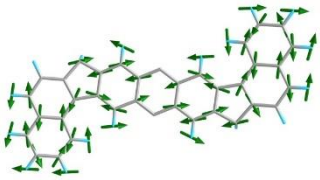
Figura 4.I.9 Espectros FT-Raman ($\lambda_{excitación}$=1064nm) del derivado **DBDIAn-*syn*** (negro) junto a su análogo dihidrogenado **DBDIAn(H₂)-*syn*** (negro). El espectro Raman teórico de **DBDIAn(H₂)-*syn*** (gris) fue calculado al nivel teórico B3LYP/6-31G(d,p).



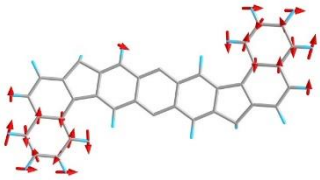
ν(C=C)$_{Antra-in}$ =1561 cm^{-1} (1563 cm^{-1})



ν(C=C)$_{Nafta-ext}$ =1591 cm^{-1} (1587 cm^{-1})



ν(C=C)$_{Antra-in+Naft-ext}$ =1618 cm^{-1} (1620 cm^{-1})



ν(C=C)$_{Nafta-ext}$ =1629 cm^{-1} (1631 cm^{-1})

Figura 4.I.10. Autovectores asociados a las principales bandas teóricas, junto a sus correspondientes frecuencias en cm^{-1}. Entre paréntesis se destacan los valores experimentales asociados a **DBDIAn(H₂)-*syn***. El color de los autovectores, relacionados con los colores de las áreas bajo la curva en la **Figura 4.I.9**, señala el modo de vibración, siendo estos: ν(C=C)$_{Antra-in}$ (azul), ν(C=C)$_{Nafta-ext}$ (rojo) y ν(C=C)$_{Antra-in+Naft-ext}$ (verde). Se han suprimido los grupos R para una mejor visualización. Factor de escala igual a 0,97.

UNIVERSIDAD DE MÁLAGA

Las **Figuras 4.I.8** y **4.I.10** contienen los modos normales pertenecientes a los isómeros dihidrogenados de la serie **DIAn**, y que se relacionan con tres tipos de vibraciones diferentes:**(i)** la vibración de tensión de los enlaces CC de la unidad central (antraceno interno $\nu(C{=}C)_{Antra\text{-}in}$) que se asigna a 1540 cm^{-1}, calculada a 1516 cm^{-1}, para el isómero ***lineal***, y a 1563 cm^{-1}, calculada a 1561cm^{-1} para el isómero ***syn***; **(ii)** la vibración de tensión de los enlaces CC de los grupos naftalenos externos ($\nu(C{=}C)_{Nafta\text{-}ext}$), la cual se asigna a 1565 cm^{-1} para la molécula ***lineal***, cuyo valor teórico es 1561 cm^{-1}, mientras que para la orientación ***syn*** dichas vibraciones se presentan a 1587 cm^{-1} y 1631 cm^{-1}, calculadas a 1591 cm^{-1} y 1629 cm^{-1}, respectivamente; **(iii)** la vibración de tensión de los enlaces CC de los grupos naftaleno externos ($\nu(C{=}C)_{Nafta\text{-}ext}$) combinada con las vibraciones del centro molecular ($\nu(C{=}C)_{Antra\text{-}in+Naft\text{-}ext}$), la cual muestra, respectivamente, unos valores de 1583 cm^{-1} y 1629 cm^{-1}, frente a los teóricos 1582 cm^{-1} y 1623 cm^{-1} para la molécula **DBDIAn(H_2)-*lineal.*** Esta vibración de tensión CC se asigna a 1620 cm^{-1}, calculada a 1618 cm^{-1} para el isómero **DBDIAn(H_2)-*syn*** (**Figuras 4.I.7** y **4.I.9**).

En el caso de la serie **DBFF**, se sigue el mismo método de asignación. Por consiguiente, en las **Figuras 4.I.11** y **4.I.13** se llevan a cabo las medidas de los espectros FT-Raman de los isómeros **DBFF-*lineal*** y **DBFF-*anti*** junto a sus especies análogas dihidrogenadas **DBFF(H_2)-*lineal*** y **DBFF(H_2)-*anti***, en estado sólido a temperatura ambiente. Además, se obtuvieron los espectros teóricos Raman de capa cerrada **DBFF(H_2)-*lineal*** y **DBFF(H_2)-*anti***, junto con los diferentes modos normales de vibración y los valores correspondientes de frecuencia (**Figuras 4.I.12** y **4.I.14**).

UNIVERSIDAD DE MÁLAGA

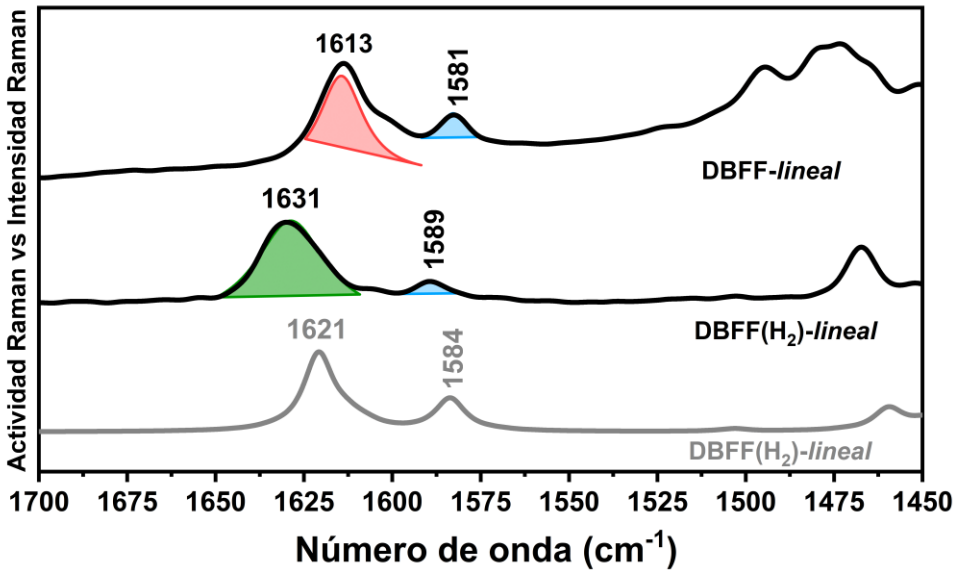
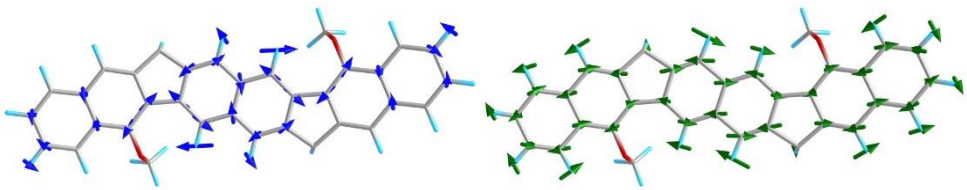


Figura 4.I.11. Espectros FT-Raman ($\lambda_{excitación}$=1064nm) del derivado **DBFF-*lineal*** (negro) junto a su análogo dihidrogenado **DBFF(H_2)-*lineal*** (negro). El espectro Raman teórico de capa cerrada **DBFF(H_2)-*lineal*** (gris) fue calculado al nivel teórico B3LYP/6-31G(d,p).



ν(C=C)$_{Nafta\text{-}in}$ =1584 cm^{-1} (1589 cm^{-1})

ν(C=C)$_{Naft\ (in+ext)}$ =1621 cm^{-1} (1631 cm^{-1})

Figura 4.I.12. Autovectores asociados a las principales bandas teóricas, junto a sus correspondientes frecuencias en cm^{-1}. Entre paréntesis se destacan los valores experimentales asociados a **DBFF(H_2)-*lineal***. El color de los autovectores, relacionados con los colores de las áreas bajo la curva en la **Figura 4.I.11**, señala el modo de vibración, siendo estos: ν(C=C)$_{Nafta\text{-}in}$ (azul) y ν(C=C)$_{Naft\ (in+ext)}$ (verde). Se han suprimido los grupos R para una mejor visualización. Se empleó un factor de escala de 0,97.

UNIVERSIDAD DE MÁLAGA

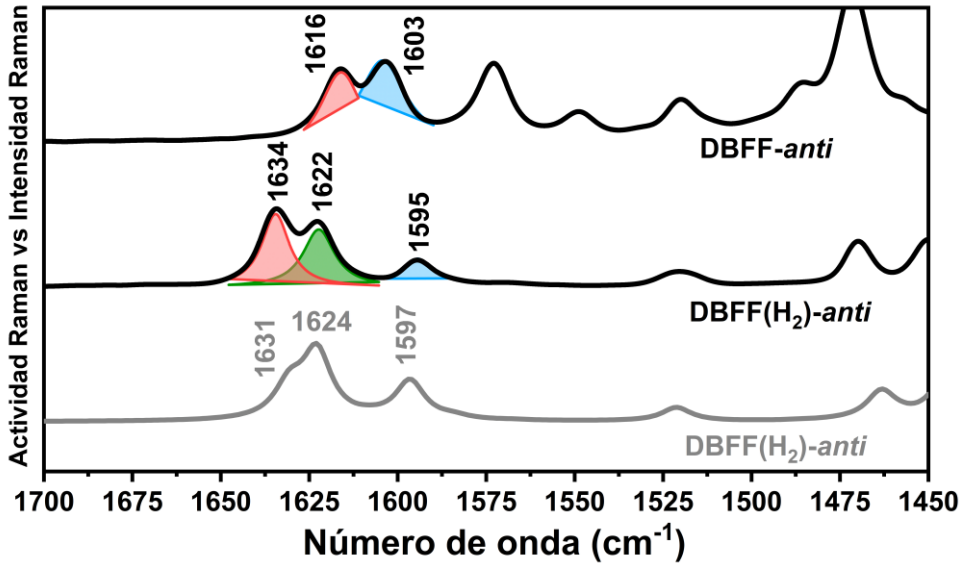


Figura 4.I.13. Espectros FT-Raman ($\lambda_{excitación}$=1064nm) del derivado **DBFF-*anti*** (negro) junto a su análogo dihidrogenado **DBFF(H_2)-*anti*** (negro). El espectro Raman teórico de capa cerrada **DBFF(H_2)-*anti*** (gris) fue calculado al nivel teórico B3LYP/6-31G(d,p).

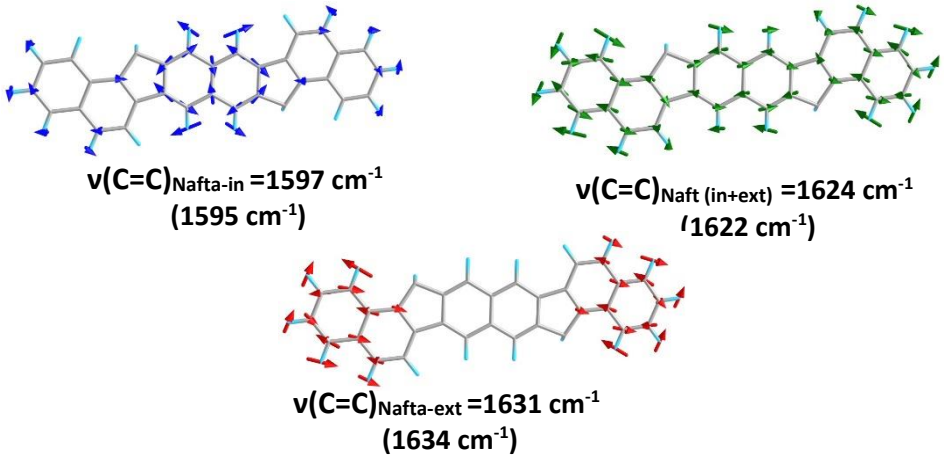


Figura 4.I.14. Autovectores asociados a las principales bandas teóricas, junto a sus correspondientes frecuencias en cm^{-1}. Entre paréntesis se destacan los valores experimentales asociados a **DBFF(H_2)-*anti***. El color de los autovectores, relacionados con los colores de las áreas bajo la curva en la **Figura 4.I.13**, señala el modo de vibración, siendo estos: $\nu(C=C)_{Nafta\text{-}in}$ (azul), $\nu(C=C)_{Nafta\text{-}ext}$ (rojo) y $\nu(C=C)_{Naft\ (in+ext)}$ (verde). Se suprimen los grupos R para una mejor visualización. Se empleó un factor de escala de 0,97.

UNIVERSIDAD DE MÁLAGA

Nuevamente, en las **Figuras 4.I.12** y **4.I.14** se pueden distinguir tres tipos de vibraciones para las moléculas **DBFF(H_2)-*lineal*** y **DBFF(H_2)-*anti***: **(i)** las tensiones de los enlaces CC de la unidad central, siendo en este caso un grupo naftaleno ($\nu(C=C)_{Nafta\text{-}in}$), cuyas bandas experimentales muestran valores de 1589 cm^{-1} para el isómero ***lineal*** y 1595 cm^{-1} para el isómero ***anti***, calculadas a 1584 cm^{-1} y 1597 cm^{-1}, respectivamente; **(ii)** las tensiones CC de los ciclos externos de las moléculas ($\nu(C=C)_{Nafta\text{-}ext}$). Observando solo en el isómero dihidrogenado ***anti*** un valor de 1634 cm^{-1}, que se asigna a la banda 1631 cm^{-1} en el espectro teórico; **(iii)** las vibraciones acopladas de los dos grupos aromáticos de naftaleno, interno y externo ($\nu(C=C)_{Naft\ (in+ext)}$), las cuales se miden a 1631 cm^{-1} y 1622 cm^{-1}, calculadas a 1621 cm^{-1} y 1624 cm^{-1}, para las moléculas dihidrogenadas ***lineal*** y ***anti***, respectivamente (**Figuras 4.I.11** y **4.I.13**).

Una vez asignadas las bandas Raman de los compuestos dihidrogenados de capa cerrada, se pueden trasladar dichas asignaciones a las bandas de las moléculas dirradicalarias. Esto es posible debido a los siguientes razonamientos: por un lado, la adición de cada átomo de hidrógeno añade tres modos normales de vibración a la molécula dihidrogenada (3n-6, siendo n el número de átomos de la molécula). En este caso, surgen los modos normales de las vibraciones de tensión C-H, los cuales aparecen en la región 3070-3030 cm^{-1}, y deformación, cuyas frecuencias se observan en la región 1290-900 cm^{-1}[18-20]. Estas nuevas vibraciones se sitúan fuera del rango de frecuencias que estamos estudiando. Por otro lado, se eliminan dos enlaces CC parcialmente π-conjugados (correspondientes a la unión entre el carbono apical y el centro molecular) y con ello dos modos normales de vibración de tensión CC parcialmente π-conjugados, los cuales aparecen alrededor de 1625 cm^{-1} y 1430 cm^{-1}[20,21]. Sin embargo, debido al tamaño de la molécula, el número de bandas Raman comprendidas en la región de estudio 1450-1700 cm^{-1} no variará apreciablemente en los espectros de los compuestos dihidrogenados respecto al de los isómeros dirradicalarios. Por tanto, se

UNIVERSIDAD DE MÁLAGA

pueden llegar a correlacionar una a una las bandas Raman, de tal forma que se consiga establecer las asignaciones de los modos normales de vibración pertenecientes a los isómeros **DBDIAn-*lineal***, **DBDIAn-*syn*** y **DBFF-*lineal***, **DBFF-*anti*** presentes en las **Figuras 4.I.7, 4.I.9, 4.I.11** y **4.I.13**, respectivamente.

A partir de estas correspondencias, se asignan las bandas Raman de los compuestos dirradicalarios, empezando por las tensiones CC de los fragmentos centrales (área azul), ya que son de gran importancia debido al fuerte peso que posee la unidad central sobre las estructuras moleculares y electrónicas de los distintos isómeros. De este modo, las vibraciones $\nu(C{=}C)_{Antra\text{-}in}$ de la serie **DIAn** se asignan a 1581 cm^{-1} y 1589 cm^{-1} para los isómeros ***lineal*** y ***syn***, mientras que en la familia **FF**, el modo normal $\nu(C{=}C)_{Nafta\text{-}in}$ presenta los resultados 1581 cm^{-1} y 1603 cm^{-1} para los dirradicales ***lineal*** y ***anti***, respectivamente. En cuanto a las bandas Raman a mayores frecuencias de los compuestos dirradicalarios, se asignan como vibraciones de tensión CC de los ciclos externos $\nu(C{=}C)_{Nafta\text{-}ext}$ (áreas rojas). Estos modos normales se corresponden con las bandas de mayor intensidad Raman, siendo estas en la serie **DIAn** 1610 cm^{-1} y 1613 cm^{-1} para los isómeros ***lineal*** y ***syn***, mientras que en la familia **FF**, el modo normal $\nu(C{=}C)_{Nafta\text{-}ext}$ presenta unas frecuencias de 1613 cm^{-1} y 1616 cm^{-1} para los dirradicales ***lineal*** y ***anti***, respectivamente. En algunos casos, estas vibraciones corresponden al modo normal de vibración $\nu(C{=}C)_{(in+ext)}$ (áreas verdes). Sin embargo, este acoplamiento vibracional no es factible para los compuestos dirradicalarios, ya que las tensiones CC aromáticos de los grupos externos predominan sobre las tensiones CC aromáticos de los centros moleculares, debido a la menor aromaticidad que presentan dichos fragmentos en comparación con los compuestos dihidrogenados. Por lo tanto, el modo normal $\nu(C{=}C)_{(in+ext)}$ de los compuestos totalmente aromáticos (análogos dihidrogenados) se correlaciona con el modo normal $\nu(C{=}C)_{Nafta\text{-}ext}$ en las moléculas de capa abierta parcialmente aromáticas.

UNIVERSIDAD DE MÁLAGA

Para el resto de las moléculas, **DBDIAn(H_2)-*anti*** y **DBFF(H_2)-*syn***, no se pudieron registrar los espectros experimentales, por lo que las asignaciones de las bandas de los isómeros dirradicales, **DBDIAn-*anti*** y **DBFF-*syn***, se basan en la tendencia de las bandas correspondientes a los derivados anteriormente estudiados, tal y como se presenta a continuación en la **Figura 4.I.15**.

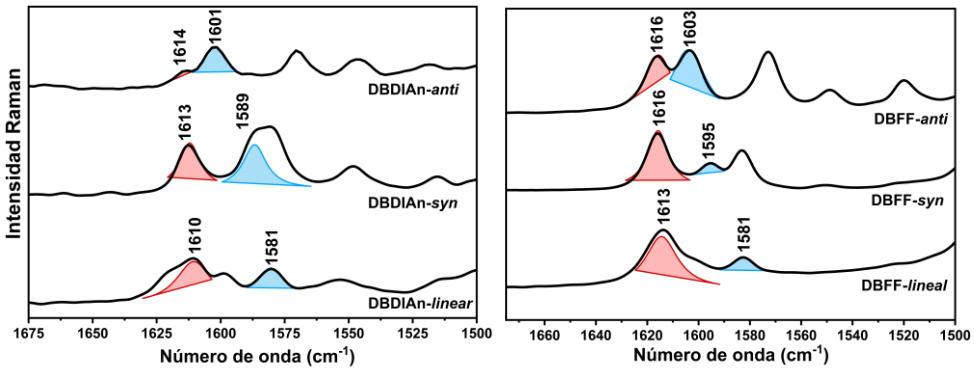


Figura 4.I.15. Espectros FT-Raman ($\lambda_{excitación}$=1064nm) en estado sólido a temperatura ambiente de los isómeros dibenzo-fusionados **DBDIAn** (izquierda) y **DBFF** (derecha). Las áreas coloreadas señalan el modo normal de vibración, siendo azul para las vibraciones CC de los anillos que constituyen los centros moleculares y rojo las tensiones CC de los anillos naftaleno periféricos.

En cada espectro se señalan dos tipos de bandas. Por un lado, las bandas localizadas a mayores energías y asignadas a las vibraciones de los anillos aromáticos terminales (ν(C=C)$_{Nafta\text{-}ext}$), las cuales muestran frecuencias similares entre sí. La serie **DBDIAn** presenta frecuencias a 1610 cm^{-1}, 1613 cm^{-1} y 1614 cm^{-1}, mientras que el conjunto de isómeros **DBFF** muestra sus valores a 1613 cm^{-1}, 1616 cm^{-1} y 1616 cm^{-1}, para los derivados ***lineal***, ***syn*** y ***anti***, respectivamente. Estos pequeños desplazamientos indican que un cambio en la isomería de la molécula apenas influye en el orden de enlace de las uniones CC de los ciclos externos, ya que presentan frecuencias de vibración ν(C=C)$_{Nafta\text{-}ext}$ parecidas. De este modo, el grado de aromaticidad presente en los grupos naftaleno periféricos se mantiene

UNIVERSIDAD DE MÁLAGA

prácticamente constante. Por tanto, se demuestra que las diferencias entre las estructuras moleculares de los dibenzo-derivados se deben en menor medida a las zonas más externas de las moléculas.

Por otro lado, sí existe un notable cambio en las bandas Raman asignadas a los modos normales $\nu(C=C)_{Antra\text{-}in}$ y $\nu(C=C)_{Nafta\text{-}in}$, cuyas frecuencias sufren un desplazamiento hacia mayores valores de energía en función de la isomería. Para la serie de derivados **DBDIAn**, el isómero ***lineal*** presenta una banda a 1581 cm^{-1} asignada a la vibración $\nu(C=C)_{Antra\text{-}in}$. Al cambiar el patrón de conexión de los bencenos externos para pasar al isómero ***syn***, esta banda se desplaza a mayores frecuencias, apareciendo a 1589 cm^{-1}. La tendencia se mantiene al cambiar la orientación a ***anti***, en el cual la banda aparece a 1601 cm^{-1}. En cuanto a los compuestos **DBFF**, las bandas Raman siguen el mismo patrón de desplazamiento que las moléculas anteriores, produciéndose un aumento en las frecuencias de los modos normales $\nu(C=C)_{Nafta\text{-}in}$. Así el isómero ***lineal*** presenta un resultado de 1581 cm^{-1}, aumentando su valor con el cambio de orientación ***syn*** (1595 cm^{-1}) hasta el dibenzo-derivado ***anti*** (1603 cm^{-1}). Dichos desplazamientos demuestran que las diferencias estructurales entre los isómeros quedan reflejadas en las distancias de enlace de las uniones CC de los fragmentos centrales.

Para obtener más información sobre la estructura molecular, se ha llevado a cabo el análisis de las distancias de enlace de monocristales mediante difracción de rayos X. Estos se obtuvieron a partir de disoluciones de CH_2Cl_2/hexano y $CH_3CN/CHCl_3$ para las series **DBFF** y **DBDIAn**, respectivamente. En la **Tabla 4.I.2** se presentan las distancias experimentales y teóricas correspondiente al enlace CC que va desde el fragmento central de antraceno/naftaleno hasta el carbono apical del anillo de cinco miembros, ya que, para una molécula de capa cerrada este enlace debe de ser totalmente C=C, mientras que para una molécula totalmente dirradical debe de ser C-C. El **Esquema 4.I.3** muestra cómo la variación en

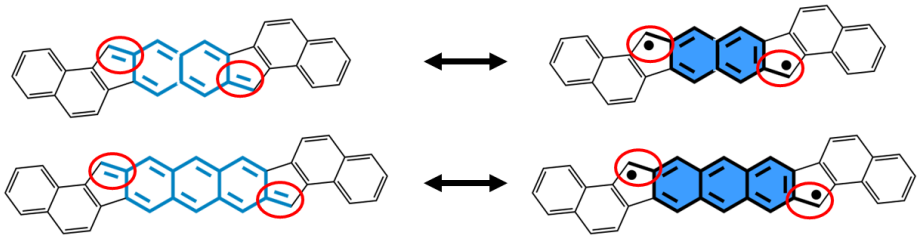
UNIVERSIDAD DE MÁLAGA

el grado de aromaticidad central, y por tanto en el carácter dirradical, influye directamente sobre las distancias de enlace.

Tabla 4.I.2. Distancias de enlace procedentes de la estructura cristalina de los derivados **DBFF** y **DBDIAn**, junto a los resultados teóricos.

	Serie DBFF		Serie DBDIAn	
	Experimental[a] (Å)	Teórico[b] (Å)	Experimental[a] (Å)	Teórico[b] (Å)
lineal[a]	1,384	1,388	1,397	1,392
syn[a]	1,396	1,392	1,391	1,396
anti[a]	1,399	1,401	1,412	1,404

[a]Valores obtenidos a partir de DRX de monocristales. [b]Valores obtenidos a partir de la optimización de la geometría en sistemas singlete capa abierta.



Esquema 4.I.3. Representación de la evolución de las distancias de enlace de los fragmentos *p*-nafta-QDM (arriba) y *p*-antra-QDM (abajo). Se señala el enlace CC que determina si la configuración electrónica es de capa cerrada o abierta.

En el caso de la familia **DBFF**, los datos experimentales muestran un continuo aumento en la distancia de enlace CC, siguiendo la tendencia ***lineal*→ *syn*→ *anti*** y mostrando un rango de variación de 1,384-1,399 Å. Estos son contrastados por los valores teóricos (1,388-1,401 Å), siendo la longitud de enlace más larga a medida que es mayor el carácter dirradical. En el caso de la serie **DBDIAn**, aunque esta tendencia está respaldada por las longitudes de enlace teóricas (1,392-1,404 Å), el isómero ***syn*** presenta el enlace con menor distancia entre los valores experimentales (1,391 Å). A pesar de la utilidad de las distancias de enlace para evaluar aproximadamente qué tan dirradical podría ser la molécula, este análisis se basa en la comparación de un parámetro local, en el cual no se tiene en cuenta la variación global de los valores de distancia de enlace. Por tanto,

UNIVERSIDAD DE MÁLAGA

a pesar de que se ha relacionado los desplazamientos de bandas Raman con las variaciones en el carácter dirradical a partir de los resultados de distancia de enlace, probablemente no sea suficiente para tener en cuenta las pequeñas variaciones existentes entre moléculas que poseen y_0 similares.

Cálculos de Aromaticidad y Antiaromaticidad: Barrido NICS.

Para demostrar las diferencias en los grados de aromatización entre las distintas moléculas, en la **Figura 4.I.16** se ha llevado a cabo el cálculo de los perfiles moleculares *NICSπzz* (1,7 Å) (del inglés: *Nucleous-Independent Chemical Shift*) de los isómeros **DBDIAn** y **DBFF**, utilizando el paquete "AROMA" descrito por Stanger y colaboradores[22-24]. En general, un aumento en el efecto diatrópico, es decir, en la aromaticidad, da lugar a valores de NICS más negativos. Dicho efecto es bastante alto en los anillos externos, cuyos valores oscilan entre -10,30 ppm y -15,40 ppm, para la serie **DBDIAn** (**Figura 4.I.16** izquierda, anillos D-E), mientras que los resultados de los derivados **DBFF** (**Figura 4.I.16** derecha, anillos C-D) se sitúan en un rango de -9,80 ppm-(-15,20 ppm). Tal y como se observa, los perfiles de los distintos isómeros apenas presentan cambios en las zonas más externas del esqueleto molecular, lo que explica el desplazamiento prácticamente nulo observadas para las bandas Raman asignadas a las vibraciones $\nu(C=C)_{Nafta-ext}$. Por el contrario, donde realmente se producen variaciones en el grado de aromatización es en los anillos que constituyen las unidades centrales.

UNIVERSIDAD DE MÁLAGA

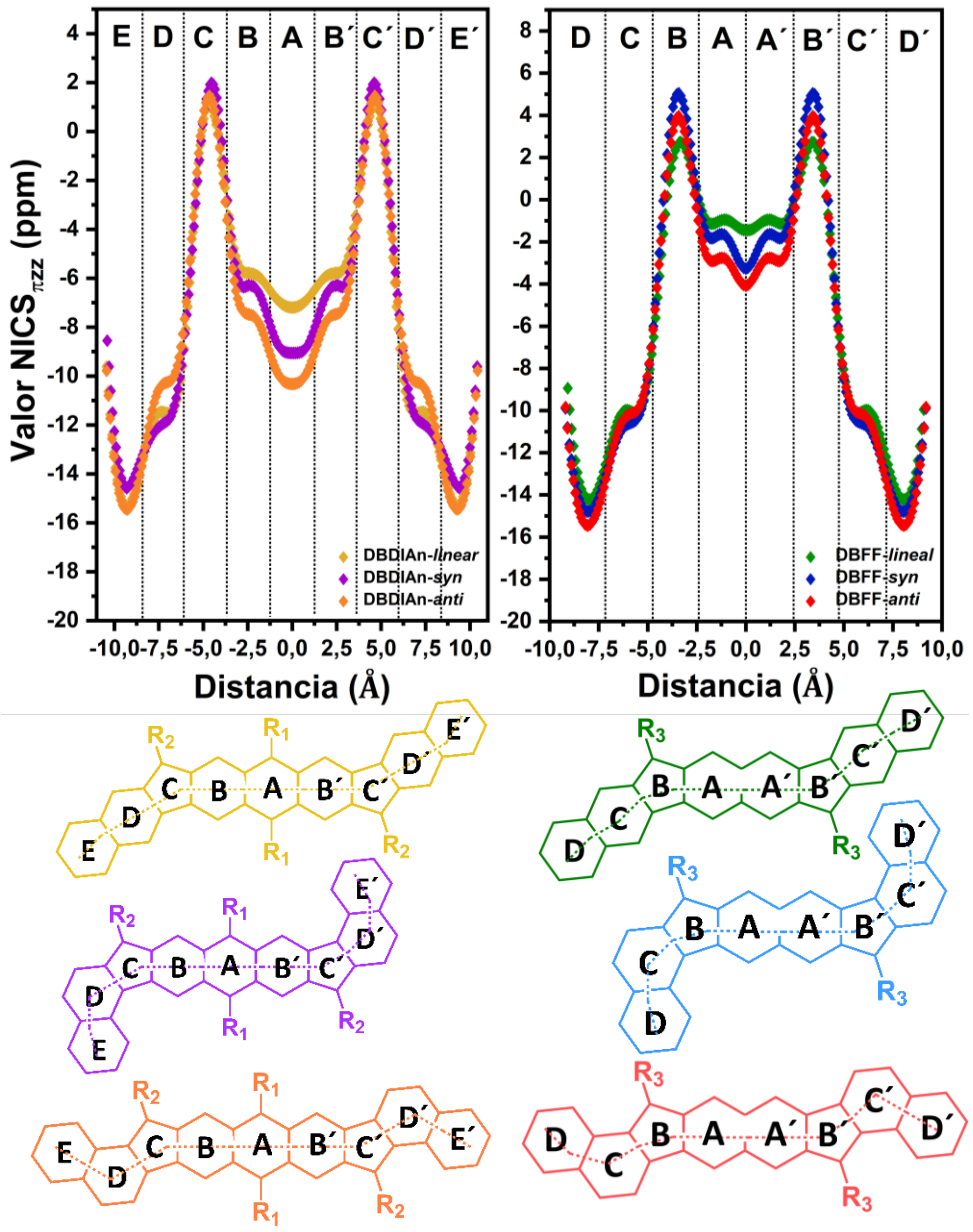


Figura 4.I.16. Perfiles moleculares *NICSπzz* (1,7 Å) de los isómeros **DBDIAn** (izquierda) y **DBFF** (derecha). Las geometrías se optimizaron con metodología DFT al nivel teórico UB3LYP/6-31G(d,p). En el caso del derivado **DBFF-*lineal*** se sustituye los grupos metoxilo (MeO-R) por H en el proceso de optimización. Debajo de los perfiles se muestra el recorrido de los barridos de cada dibenzo-isómero para ambas familias de moléculas.

UNIVERSIDAD DE MÁLAGA

En la **Tabla 4.I.3**, se recogen los valores de *NICSπzz* (1,7 Å) de los anillos A-B para los derivados **DBDIAn** y del anillo A para los isómeros **DBFF**, con el fin de observar los cambios en la aromaticidad de los centros moleculares y relacionarlos con los desplazamientos Raman de las bandas asignadas a las vibraciones de tensión $\nu(C=C)_{Antra\text{-}in}$ y $\nu(C=C)_{Nafta\text{-}in}$.

Tabla 4.I.3. Comparación de los valores NICSπzz (1,7 Å) de los anillos que componen el centro molecular *p*-antra-QDM y *p*-nafta-QDM.

Isómeros DBDIAn	Centro *p*-antra-QDM		Isómeros DBFF	Centro *p*-nafta-QDM
	Anillo A[b] (ppm)	Anillo B[b] (ppm)		Anillo A[b] (ppm)
lineal[a]	-7,12	-5,71	***lineal***[a]	-0,84
syn[a]	-8,98	-6,21	**syn**[a]	-1,50
anti[a]	-10,23	-7,40	**anti**[a]	-2,66

[a]Geometría optimizada en sistema de singlete capa abierta. [b] Los $NICS_{\pi zz}$ se llevaron a cabo utilizando el paquete "Aroma" descrito por Stanger y colaboradores siguiendo los procedimientos establecidos[22-24].

Con relación a los resultados establecidos para los diferentes isómeros, se observa una disminución de los valores de desplazamiento químico desde el isómero ***lineal*** hasta el ***anti*** (***lineal*** → ***syn*** → ***anti***) en ambas familias, es decir, se produce una mayor aromatización de los centros *p*-antra-QDM y *p*-nafta-QDM en los isómeros ***anti***. Esto supone un aumento en el orden de enlace de las uniones CC, y por tanto una mayor energía en las vibraciones $\nu(C=C)_{Antra\text{-}in}$ y $\nu(C=C)_{Nafta\text{-}in}$, lo que explica los desplazamientos Raman observados. En la **Figura 4.I.15** se puede observar como las diferencias entre las frecuencias de los modos normales de los grupos parcial ($\nu(C=C)_{in}$) y totalmente aromáticos ($\nu(C=C)_{ext}$) son elevados para los isómeros **DBDIAn-*lineal*** ($\Delta\nu$=29 cm^{-1}) y **DBFF-*lineal*** ($\Delta\nu$=32 cm^{-1}), debido a la menor aromatización del centro molecular. El incremento de la aromatización central disminuye estas diferencias para los compuestos dibenzofusionados **DBDIAn-*syn*** ($\Delta\nu$=24 cm^{-1}) y **DBFF-*syn*** ($\Delta\nu$=21 cm^{-1}). Finalmente, la mayor aromatización central de los isómeros **DBDIAn-*anti***

UNIVERSIDAD DE MÁLAGA

($\Delta\nu$=13 cm^{-1}) y **DBFF-*anti*** ($\Delta\nu$=13 cm^{-1}), aproxima las frecuencias de las bandas Raman más relevantes.

Influencia de la Temperatura en la Espectroscopía Vibracional Raman y en otras Técnicas Complementarias.

A partir de cálculos químico cuánticos de *NICS* y energía de los estados electrónicos singlete y triplete realizados, se ha demostrado que existe una relación entre el grado de aromaticidad de los centros moleculares y el valor de $\Delta E_{ST.}$ Una forma de observar las variaciones en las poblaciones de los estados electrónicos de bajo y alto espín es mediante procesos de temperatura variable. Un aumento en la temperatura o un bajo valor en ΔE_{ST} favorece la población de estados triplete, por lo que a partir de procesos térmicos se puede llegar a registrar las variaciones en el carácter dirradical entre los distintos isómeros. Por ello, con el objeto de obtener evidencias espectroscópicas de la evolución del ΔE_{ST} en función del modo de fusión de unidades naftaleno a los centros moleculares y de la modificación de la longitud central, se llevó a cabo el estudio Raman a temperatura variable para cada molécula estudiada. De este modo, la espectroscopía Raman no solo puede discriminar entre los diferentes grados de aromaticidad de los centros de los isómeros, sino que también aporta información acerca del carácter dirradical y de la diferencia de energía entre los estados electrónicos singlete y triplete. La **Figura 4.I.17** muestra los efectos de la temperatura sobre los espectros Raman del conjunto de moléculas **DBDIAn**:

UNIVERSIDAD DE MÁLAGA

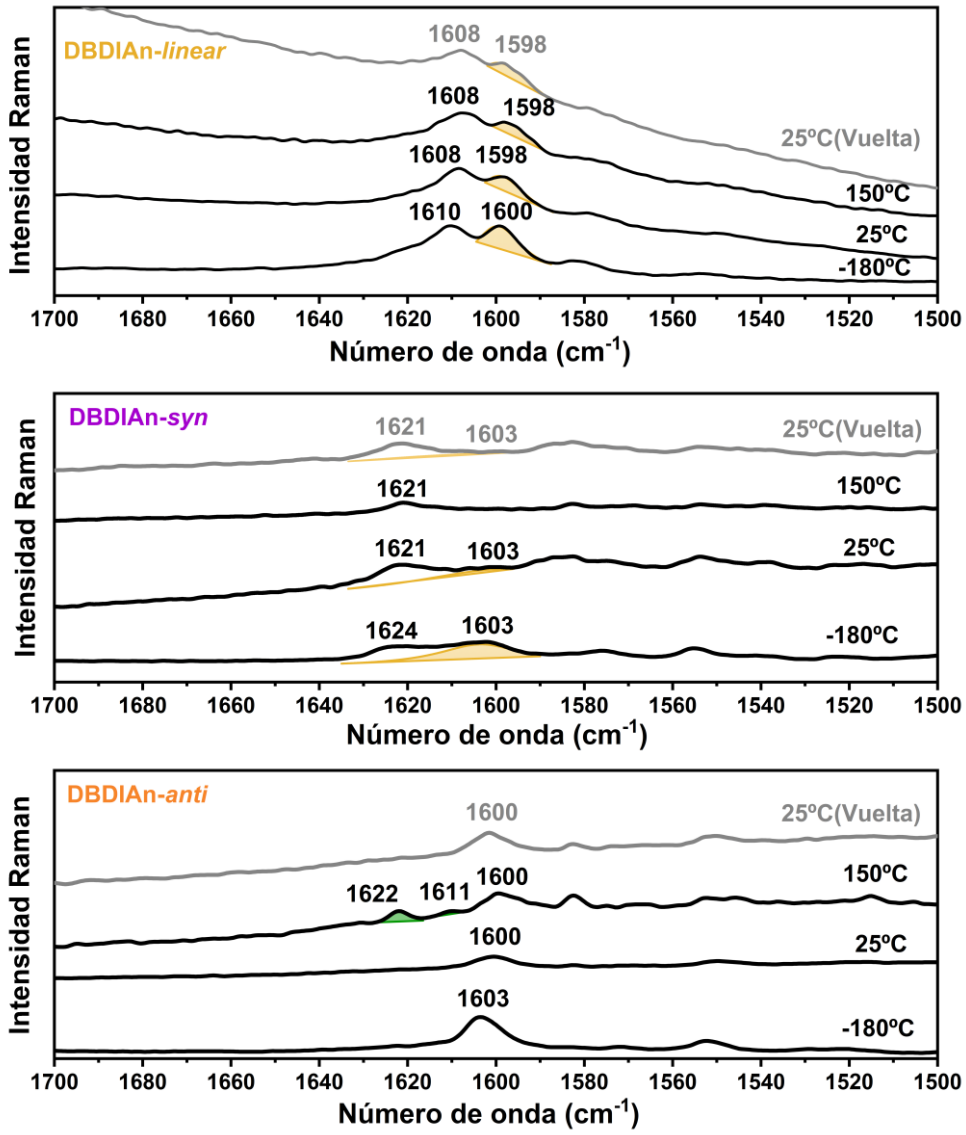


Figura 4.I.17. Espectros Raman registrados en función de la temperatura, desde -180ºC hasta 150ºC, en estado sólido para los isómeros de la serie **DIAn**: **DBDIAn-*lineal*** (arriba), **DBDIAn-*syn*** (centro) y **DBDIAn-*anti*** (abajo). Los espectros Raman fueron registrados a λ_{exc}=633nm. En gris se señala el espectro a 25 ºC al recuperar temperatura tras calentar. Las áreas coloreadas señalan: banda asignada a vibraciones del estado singlete (amarillo) y triplete (verde).

UNIVERSIDAD DE MÁLAGA

En el rango de 1500-1700 cm^{-1}, a medida que aumenta la temperatura desde -180 ºC hasta 150 ºC, en la familia **DIAn** se observan variaciones en las intensidades Raman y la aparición de nuevas bandas a mayores energías. Tal y como demostraban los cálculos de energía relativa, el aumento de la longitud de cadena central genera una reducción de ΔE_{ST}. Esto favorece el acceso, por procesos térmicos, a estados de alto espín en los isómeros **DBDIAn**. Por otra parte, los espectros Raman de los isómeros **DBDIAn-*lineal***, **DBDIAn-*syn*** y **DBDIAn-*anti*** registrados a -180 ºC presentan una mayor resolución de bandas, en comparación con los espectros a altas temperaturas, debido a que, al disminuir las interacciones moleculares, las bandas vibracionales se estrechan. Como puede observarse en el caso del isómero ***lineal***, se registra una disminución de la intensidad relativa de la banda de tensión CC a 1600 cm^{-1} con respecto a la banda situada a 1610 cm^{-1} a medida que se eleva la temperatura. Lo mismo ocurre al cambiar el patrón de conexión de los bencenos externos para dar lugar a la molécula ***syn***, donde la intensidad de la banda de vibración de tensión CC a 1603 cm^{-1} a -180ºC disminuye en comparación con la banda localizada a 1624 cm^{-1}. Esto sugiere una disminución de la población de estados singlete de capa abierta (área amarilla), a favor del estado dirradical triplete, al aumentar la temperatura, e indica la existencia de un estado excitado triplete cercano en energía. En el caso de los espectros Raman del isómero **DBDIAn-*anti***, mientras que a bajas temperaturas solo se registra una banda predominante a 1603 cm^{-1}, un aumento de temperatura provoca la aparición de dos bandas situadas a mayores energías (áreas verdes) con frecuencias de 1611 cm^{-1} y 1622 cm^{-1}. Una estructura molecular cuyo estado electrónico fundamental sea dirradical singlete se caracteriza por la parcial aromatización de sus fragmentos centrales. Sin embargo, los estados triplete presentan un centro molecular completamente aromático, debido a su carácter totalmente dirradical. Por tanto, en este caso, los estados de alto espín presentan modos normales de vibración de tensión CC a mayores energías que los estados de bajo espín. Esto corrobora la aparición de nuevas bandas a mayores frecuencias en el espectro Raman a

UNIVERSIDAD DE MÁLAGA

150 ºC del isómero **DBDIAn-*anti***, siendo evidente el menor ΔE_{ST} en comparación con los isómeros **DBDIAn-*lineal*** y **DBDIAn-*syn*.**

De igual forma, en la **Figura 4.I.18** se muestran los espectros Raman a temperatura variable en estado sólido de los dibenzo-derivados de la serie **FF**. En general, se observa que los perfiles espectrales se mantienen prácticamente constantes al variar la temperatura. Para este conjunto de isómeros este resultado es algo esperable en base a su menor carácter dirradical y al consecuente alto ΔE_{ST} calculado. Esto indica un estado excitado triplete alto en energía cuya población térmica no sería viable, no observándose por tanto ninguna variación del espectro atribuible a la presencia de la especie triplete.

UNIVERSIDAD DE MÁLAGA

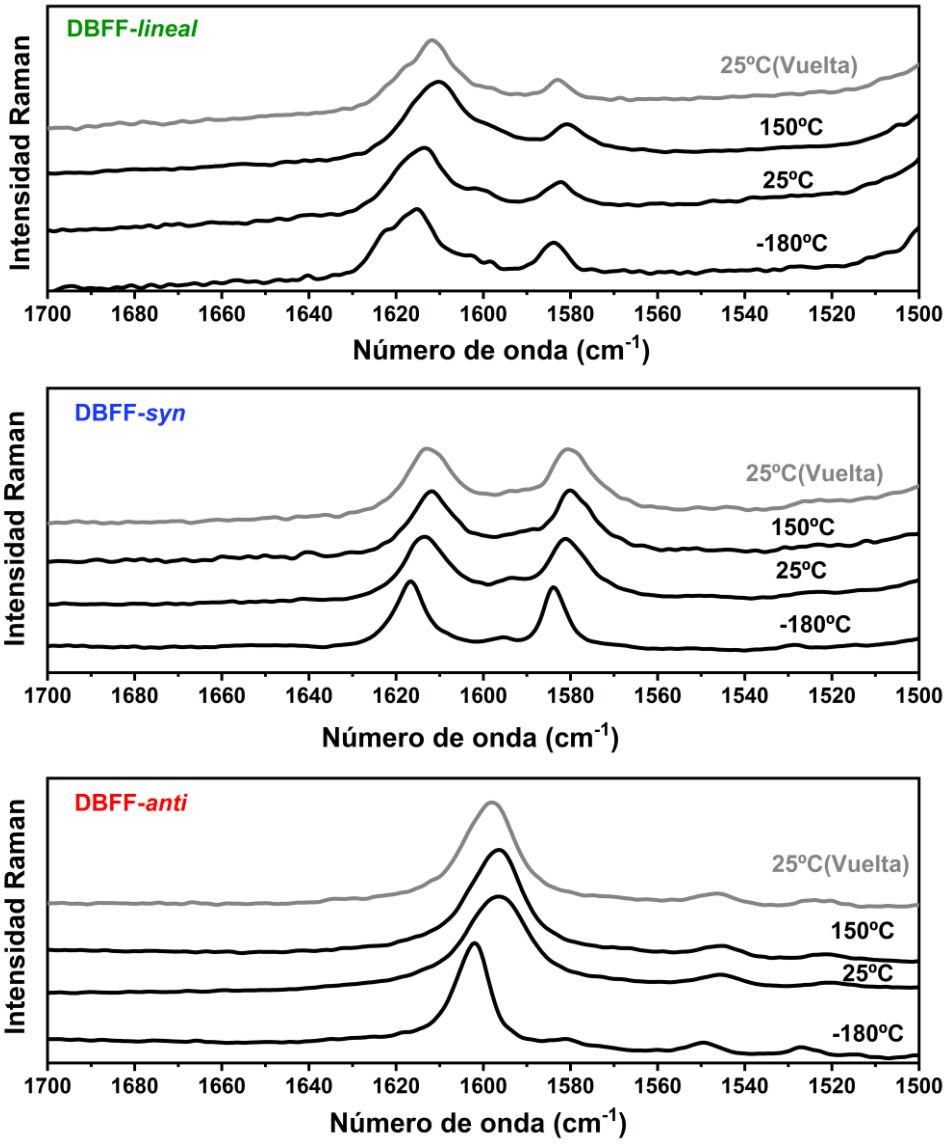


Figura 4.I.18. Espectros Raman registrados en función de la temperatura, desde -180ºC hasta 150ºC, en estado sólido para los isómeros de la serie **FF**: **DBFF-*lineal*** (arriba), **DBFF-*syn*** (centro) y **DBFF-*anti*** (abajo). Los espectros Raman fueron registrados a λ_{exc}=785 nm. En gris se señala el espectro a 25 ºC al recuperar temperatura tras calentarº. Los espectros también se registraron a λ_{exc}=633 nm y λ_{exc}=532 nm.

UNIVERSIDAD DE MÁLAGA

Continuando con el estudio experimental de la evolución de ΔE_{ST}, se han empleado técnicas complementarias que aportan más información acerca de este parámetro. Para ello se han registrado las variaciones de la susceptibilidad magnética, a través de la técnica *SQUID* (*Superconducting Quantum Interference Device)* y las evoluciones de los espectros RMN-^{1}H tras someter a procesos térmicos a ambas familias de moléculas. Estos experimentos fueron realizados en los laboratorios de los profesores *Carlos J. Gómez García* y *Michael M. Haley.*

Tal y como muestra la **Figura 4.I.19**, en el caso de la serie **FF**, los experimentos de magnetometría en función de la temperatura hasta 600-660 K muestran comportamientos similares. Mientras que la susceptibilidad magnética molar (χ_m) exhibe un valor de $3 \cdot 10^{-3}$ cm^3·K/mol a bajas temperaturas, un incremento de esta aumenta suavemente los valores χ_m. En cambio, para las moléculas de la serie **DIAn** se midieron los comportamientos magnéticos hasta 400 K, los cuales muestran señales en torno a 10^{-2}-10^{-1} cm^3·K/mol al aumentar la temperatura. Esto es indicio de moléculas con estados electrónicos dirradical singlete, pero con estados triplete cercanos en energía. El equilibrio poblacional obtenido al aumentar la temperatura es completamente reversible, por lo que la misma curva se puede reproducir en sentido contrario tras el enfriamiento hasta temperatura ambiente, indicativo de moléculas térmicamente resilientes. Al ajustar los datos a la ecuación de Bleany-Bowers[25], se obtienen unos valores experimentales de $|\Delta E_{ST}|$ iguales a 9,60 Kcal/mol, 8,70 Kcal/mol y 7,80 Kcal/mol para los **DBFF**, ***lineal***, ***syn*** y ***anti***, respectivamente. Estos resultados están en buena concordancia con los datos teóricos calculados (**Figura 4.I.5**), aunque con algunas pequeñas diferencias teórico-experimental que pueden atribuirse a un error en la estimación de los datos experimentales dados los bajos valores de χ_m. En el caso de la molécula **DIAn** y sus dibenzo-derivados ***lineal***, ***syn*** y ***anti***, se observó una disminución en los valores de $|\Delta E_{ST}|$ al aumentar el centro molecular (5,09 Kcal/mol, 4,16 Kcal/mol y 3,45 Kcal/mol, respectivamente), los cuales coinciden con

UNIVERSIDAD DE MÁLAGA

las tendencias establecidas por los valores calculados. Se estima una variación de ΔE_{ST} para los derivados **DBFF** y **DBDIAn** de 1,8 Kcal/mol y 1,6 Kcal/mol, respectivamente, lo cual permite realizar un fino ajuste de las propiedades magnéticas de las moléculas de estudio.

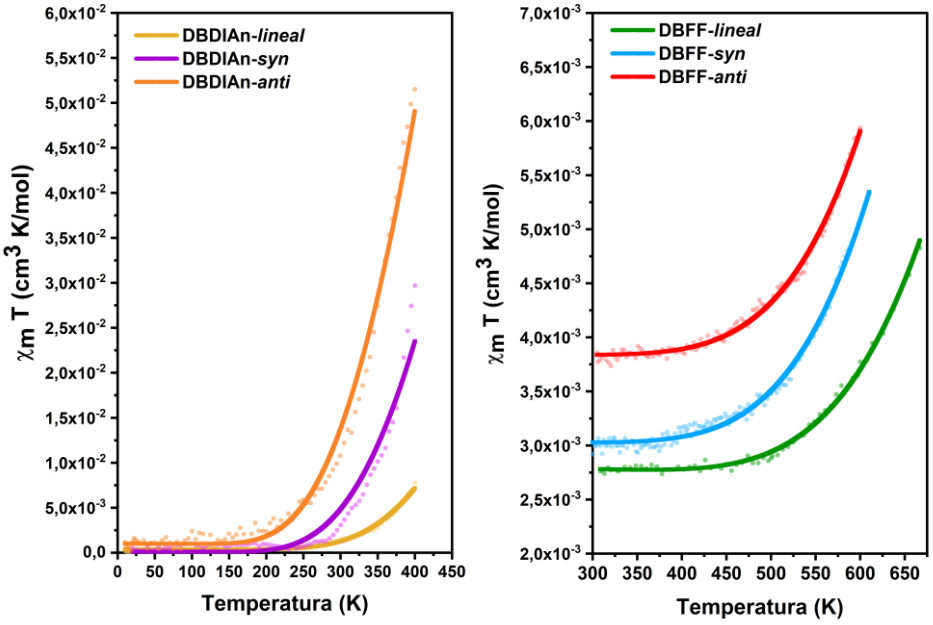


Figura 4.I.19. Datos de SQUID (del inglés: *Superconducting Quantum Interference Device Magnetometry*) en estado sólido de las familias **DBDIAn** (izquierda) y **DBFF** (derecha). Las líneas continuas corresponden al ajuste por el modelo de Bleaney-Bowers y los puntos a los valores experimentales de susceptibilidad magnética.

En cuanto a los resultados obtenidos de RMN-^{1}H al variar la temperatura (ver **Figuras AI.I.3-AI.I.6** en la sección "Anexos"), la serie **DBDIAn** muestra para el isómero ***lineal***, a temperatura ambiente, espectros completamente resueltos donde todos los picos son asignables a la estructura citada. Con el fin de poblar el estado triplete cercano en energía, se registró el espectro RMN-^{1}H a 140 ºC. Sin embargo, no se produjo ningún cambio. En cuanto a las señales registradas para las moléculas **DBDIAn-*syn*** (**Figura 4.I.20**) y **DBDIAn-*anti*** (**Figura 4.I.21**), a

UNIVERSIDAD DE MÁLAGA

temperatura ambiente, la región aromática de los espectros muestra picos anchos sin resolver, típico de especies dirradicales con bajo ΔE_{ST}[26]. Esto sugiere cierta población del estado triplete a 25ºC. No obstante, el enfriamiento de las muestras produjo, en el caso del derivado ***syn***, la aparición de nuevos picos que se resuelven totalmente a -55ºC. Debido a la mayor proximidad entre los estados singlete-triplete en el isómero ***anti***, la despoblación del estado de alto espín requiere un mayor enfriamiento, observándose un espectro no del todo resuelto a -100ºC. En el caso de los derivados **DBFF**, los espectros RMN-^{1}H están totalmente resueltos, lo que implica estados fundamentales singlete. Debido los altos valores de ΔE_{ST} que presentan esta serie de moléculas, se procedió a registrar espectros a medida que aumenta la temperatura. Sólo en el caso de **DBFF-*anti*** se pudo observar un inicio de ensanchamiento de picos en la región aromática a 140 ºC, lo cual era previsible ya que el derivado ***anti*** posee un estado triplete más accesible en comparación con el resto de isómeros. Finalmente se registraron los espectros recuperando la temperatura ambiente los cuales se asemejan en todos los casos al espectro de partida. Esto confirma la reversibilidad de las moléculas al variar la temperatura.

UNIVERSIDAD DE MÁLAGA

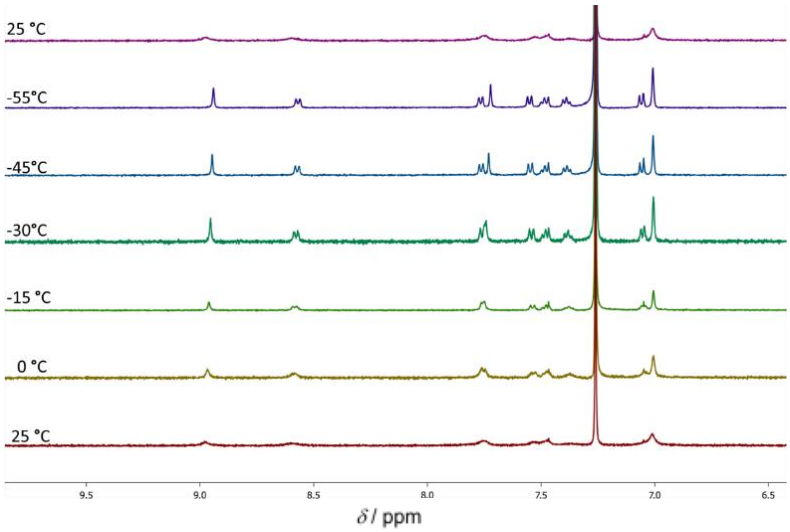


Figura 4.I.20. Espectro RMN-^{1}H a temperatura variable de la región aromática del isómero **DBDIAn-*syn*** disuelto en $CDCl_3$. En él se muestra la despoblación térmica del estado triplete paramagnético a temperaturas extremadamente bajas.

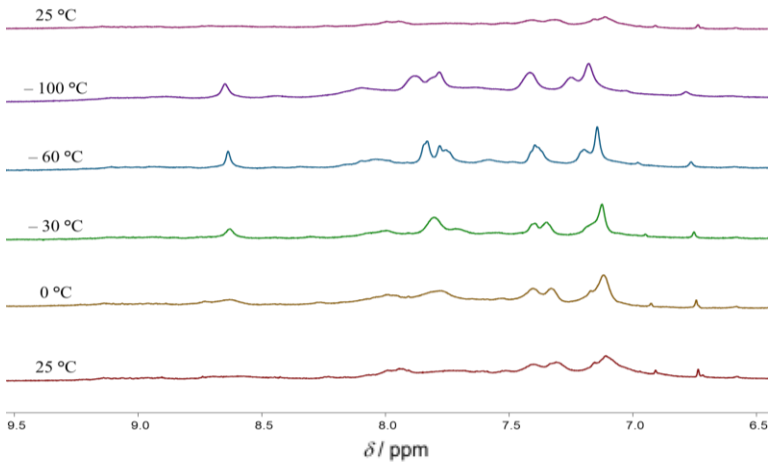


Figura 4.I.21. Espectro RMN-^{1}H a temperatura variable de la región aromática del isómero **DBDIAn-*anti*** disuelto en THF-d_8. En él se muestra la despoblación térmica del estado triplete paramagnético a temperaturas extremadamente bajas.

UNIVERSIDAD DE MÁLAGA

4.I.2. CARACTERIZACIÓN DE ESPECIES CARGADAS.

A. ESTRUCTURA ELECTRÓNICA.

Propiedades Electroquímicas.

La **Figura 4.I.22** muestra las voltametrías cíclicas de los dibenzo-derivados **DBDIAn** y **DBFF** llevadas a cabo en disoluciones de 10^{-3} M en CH_2Cl_2 a temperatura ambiente.

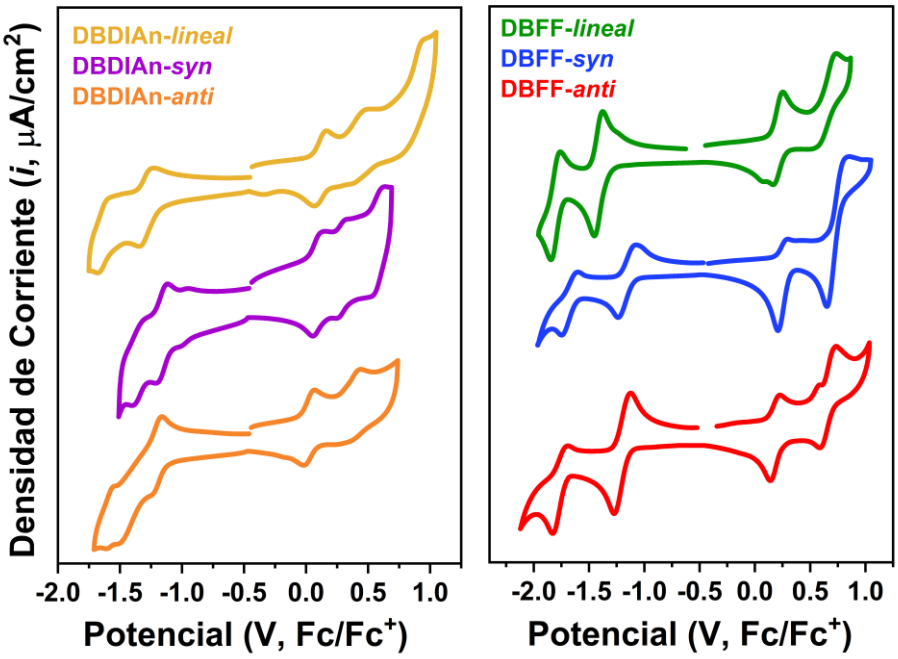


Figura 4.I.22. Voltamogramas de los derivados **DBDIAn** (izquierda) y **DBFF** (derecha) realizados a partir de disoluciones 10^{-3}M en CH_2Cl_2 y a temperatura ambiente. Como electrolito de fondo se empleó Bu_4NPF_6 0,2 M. Dichas voltametrías se registraron a una velocidad de barrido de 100 mV/s. Los potenciales redox se referencian a un patrón interno de ferroceno, el cual se oxida a ferrocino (Fc/Fc^+).

Todos los isómeros presentan un primer proceso monoelectrónico de oxidación y reducción, ambos reversibles, debido a la formación de las especies cargadas estables catión radical y anión radical. También se

UNIVERSIDAD DE MÁLAGA

observan oxidaciones y reducciones cuasi-reversibles de un segundo electrón, dando lugar a los correspondientes dicationes y dianiones. En la **Tabla 4.I.4** se exponen los potenciales medios (E_{oxd} y E_{red}) de los distintos procesos electroquímicos para cada uno de los isómeros de estudio.

Tabla 4.I.4. Datos electroquímicos de las familias **DB-DIAn** y **DBFF**.

DBDIAn	E^1_{red} (V)	E^2_{red} (V)	E^1_{oxd} (V)	E^2_{oxd} (V)	E_{gap} CV[a] (eV)	E_{gap} Óptico[b] (eV)
lineal	-1,29	-1,64	0,11	0,43	1,40	1,66(745 nm)
syn	-1,15	-1,34	0,09	0,29	1,24	1,40 (883 nm)
anti	-1,19	-1,58	0,03	0,41	1,22	1,38 (900 nm)
DBFF	E^1_{red} (V)	E^2_{red} (V)	E^1_{oxd} (V)	E^2_{oxd} (V)	E_{gap} CV[a] (eV)	E_{gap} Óptico[b] (eV)
lineal	-1,42	-1,80	0,21	0,66	1,63	1,97 (629 nm)
syn	-1,15	-1,68	0,26	0,75	1,45	1,80 (688 nm)
anti	-1,20	-1,77	0,18	0,67	1,38	1,50 (823 nm)

[a]Definido como la diferencia de potencial entre el primer proceso de reducción y el primer proceso de oxidación. [b]Se determinó a través de la tangente que pasa por el punto de inflexión de la banda de absorción de menor energía y el eje x, en las especies neutras.

Según describe el teorema de Koopmans, es posible relacionar la energía del HOMO con el primer potencial de ionización ($\mathbf{E^1_{oxd}}$) y la energía del LUMO con la afinidad electrónica ($\mathbf{E^1_{red}}$)[27]. Por tanto, se pueden llegar a vincular los valores de los procesos electroquímicos (V) con las energías de los orbitales moleculares frontera (eV) de las especies neutras. En la **Tabla 4.I.4** se muestran los valores de E_{gap} obtenidos a partir de los resultados electroquímicos (E_{gap} CV). La tendencia de estos valores coincide con la del E_{gap} óptico: la familia **DBDIAn** presenta unos resultados menores que la serie **DBFF**, mientras que los isómeros siguen el mismo patrón de disminución ***lineal→syn→anti***. Del mismo modo que ocurre para E_{gap} óptico, la disminución de E_{gap} CV se debe a los cambios producidos en la longitud de los fragmentos centrales y en las diferentes posiciones que adoptan los grupos naftaleno externos para dar lugar a los distintos isómeros.

UNIVERSIDAD DE MÁLAGA

Propiedades Ópticas: Oxidación y Reducción Espectroelectroquímica UV-Vis-NIR.

A la vista de la estabilidad de las especies cargadas generadas mediante voltametría cíclica, se realizaron medidas espectroelectroquímicas UV-Vis-NIR de las especies oxidadas y reducidas (**Figura 4.I.23**).

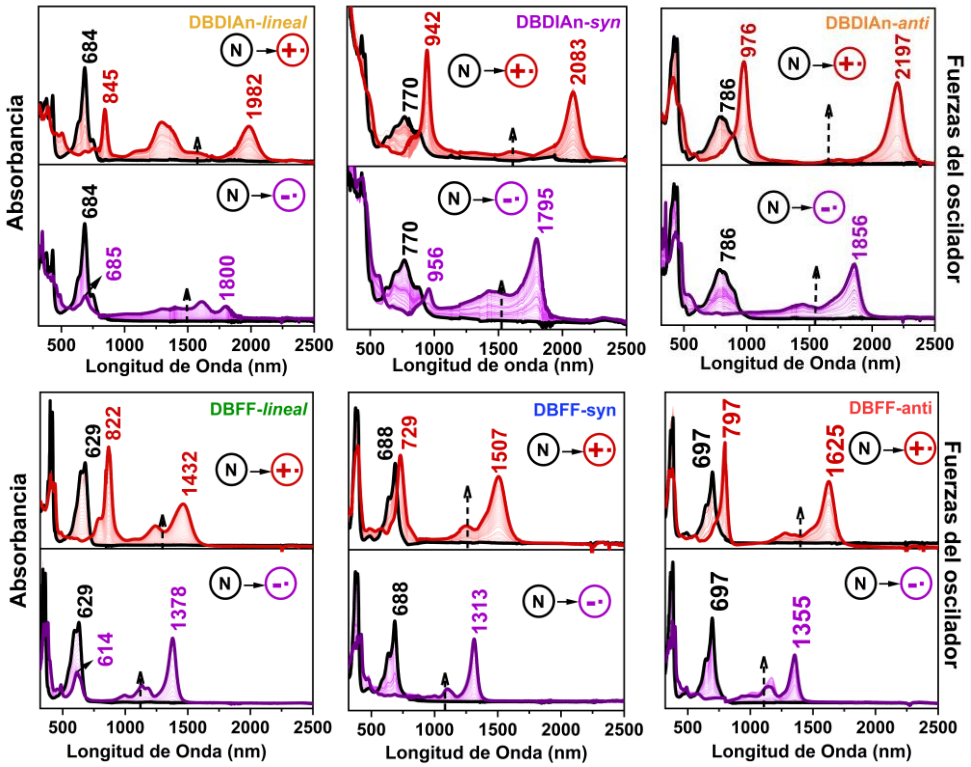


Figura 4.I.23. Procesos espectroelectróquimicos UV-Vis-NIR de los derivados **DBDIAn** (arriba) y **DBFF** (abajo) de oxidación y reducción. Las líneas negras corresponden a especies neutras, las líneas rojas y moradas corresponden a las especies oxidadas completamente formadas catión y anión radical, respectivamente. Las líneas de colores claros corresponden a los espectros intermedios entre las distintas especies generadas. Se muestran los tránsitos electrónicos de las bandas situadas en el NIR asociados a las moléculas **[DBDIAn]**$^{\bullet+/\bullet-}$ y **[DBFF]**$^{\bullet+/\bullet-}$.

UNIVERSIDAD DE MÁLAGA

Para las medidas se prepararon disoluciones de los derivados **DBDIAn** y **DBFF** a unas concentraciones de 10^{-4} M en CH_2Cl_2. Se empleó como electrolito de fondo tetrabutilamonio hexafluorofosfato ($TBAPF_6$) 0,1 M. A pesar de que sólo se muestran los primeros procesos de oxidación y reducción, en la sección *"Anexos"* se recogen todos los espectros de absorción generados al variar el potencial hasta ±1,5 V (**Figura AI.I.7**, **Figura AI.I.8** y **Figura AI.I.9**).

La **Figura 4.I.23** muestra una directa comparación entre los espectros de absorción electrónica de los cationes y aniones radicales, donde se señalan los máximos de absorción más relevantes para cada especie. En el caso de las especies cargadas positivamente, los cationes radicales presentan el perfil típico de especies lineares π-conjugadas monorradicalarias cargadas positivamente, el cual consiste en la aparición de dos bandas intensas, una en la región visible, asignada al tránsito electrónico SOMO→LUMO y otra en el IR cercano, asignada al tránsito electrónico HOMO→SOMO [28-32]. Por un lado, la serie **DBDIAn** presenta unos valores de longitud de onda para el par de bandas descrito de 1982/845 mn, 2083/942 mn y 2197/976 mn para los isómeros ***lineal***, ***syn*** y ***anti***, respectivamente. Por otro lado, la serie **DBFF** exhibe unos valores de 1432/822 mn, 1507/729 mn y 1625 /797 mn para los isómeros ***lineal***, ***syn*** y ***anti***, respectivamente. En el caso de los aniones radicales, estos presentan una característica banda situada a mayores energías, asignada al tránsito electrónico HOMO→SOMO, observándose para las familias **DBDIAn** y **DBFF** unos valores de 1800 nm, 1795 nm, 1856 nm y 1378 nm, 1313 nm, 1355 nm, para los isómeros ***lineal***, ***syn*** y ***anti***, respectivamente. Sin embargo, sólo las moléculas **[DBDIAn-*lineal*]$^{\bullet-}$**, **[DBFF-*lineal*]$^{\bullet-}$** y **[DBDIAn-*syn*]$^{\bullet-}$** muestran una banda de muy baja intensidad en la zona del visible.

Tal y como se observa en la **Figura 4.I.23**, existen varias diferencias entre los espectros de las especies cargadas. Entre ellas, cabe destacar el notable desplazamiento hacia menores energías de las bandas localizadas

UNIVERSIDAD DE MÁLAGA

en el IR cercano de los cationes radicales en comparación con las bandas de los aniones radicales. Al igual que ocurría con las especies neutras, el estudio de este fenómeno puede llegar a ser crucial en el entendimiento de la estructura electrónica de los compuestos cargados. Por ello, en la **Figura 4.I.23** se señalan, mediante flechas discontinuas, los tránsitos electrónicos de las especies cargadas **[DBDIAn]$^{\bullet+/\bullet-}$** y **[DBFF]$^{\bullet+/\bullet-}$** asociados a las bandas más intensas situadas en el IR cercano. Los cálculos se llevaron a cabo mediante metodología TD-DFT al nivel teórico UB3LYP/6-31G(d,p). Como se puede comprobar, los valores calculados se ajustan realmente bien a las tendencias que siguen los desplazamientos de bandas experimentales, revelando un mayor E_{gap} óptico para las especies anión radical frente a los cationes radicales. Estas transiciones entre los orbitales HOMO→SOMO presentan contribuciones superiores al 90%, además de una fuerza de oscilador f>0,200.

Diagrama de Energías y Topologías de los Orbitales Moleculares Frontera.

La **Figura 4.I.24** muestra, para las dos especies cargadas, los valores de energía de los orbitales moleculares más relevantes, donde se relacionan los valores del conjunto de isómeros **[DBFF]$^{\bullet+/\bullet-}$** frente a su análogo en la serie **[DBDIAn]$^{\bullet+/\bullet-}$**. Complementariamente, en la **Figura 4.I.25** se incluyen las topologías de los orbitales moleculares involucrados en los tránsitos electrónicos asignados a las bandas de absorción de menor energía. Para ello se llevaron a cabo cálculos DFT al nivel teórico UB3LYP/6-31G(d,p) de las especies cargadas **[DBDIAn-*anti*]$^{\bullet+/\bullet-}$** y **[DBFF-*anti*]$^{\bullet+/\bullet-}$**. Las topologías del resto de moléculas se incluyen en la sección *"Anexos"* (**Figura AI.I.10** y **Figura AI.I.11**).

Tal y como se puede observar para las especies catión radical, las bandas situadas en la región IR cercano se asignan a tránsitos electrónicos entre los orbitales $HOMO_{CR}$ y $SOMO_{CR}$ ($HOMO_{CR}$ → $SOMO_{CR}$). Si se comparan los valores de E_{gap} de los isómeros **DBDIAn** frente a los **DBFF**, el

UNIVERSIDAD DE MÁLAGA

incremento del carácter aromático debido al centro antraceno, y por tanto del carácter dirradical, aumenta el valor de energía de los orbitales $HOMO_{CR}$, lo que disminuye el E_{gap} (0,57/0,59/0,66 eV y 0,69/0,67/0,75 eV para los isómeros ***lineal***, ***syn*** y ***anti*** de las series **DBDIAn** y **DBFF**, respectivamente). En el caso de las especies anión radical, las bandas situadas en la región IR cercano se asignan a tránsitos electrónicos entre los orbitales $HOMO_{AR}$ y $SUMO_{AR}$ ($HOMO_{AR} \rightarrow SUMO_{AR}$). De igual forma que ocurre con las especies catión radical, los valores de E_{gap} de la serie **DBDIAn** son menores a los isómeros **DBFF** (0,73/0,68/0,69 eV y 1,00/0,93/0,96 eV, para los isómeros ***lineal***, ***syn*** y ***anti***, de las series **DBDIAn** y **DBFF**, respectivamente), debido a que el aumento del tamaño del centro molecular, y el consecuente aumento en el número de electrones π, provoca una notable estabilización de los orbitales $SOMO_{AR}$.

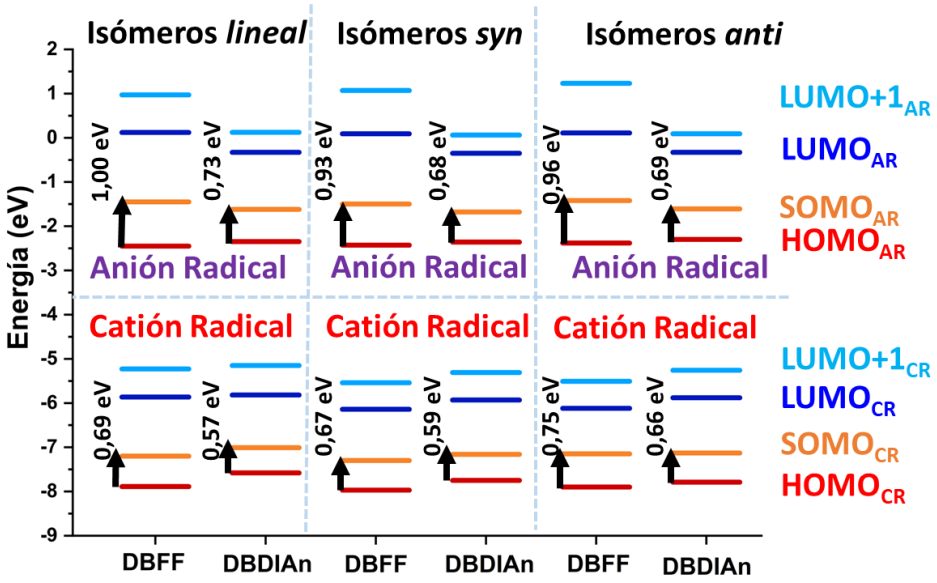


Figura 4.I.24. Diagrama de energía de los orbitales moleculares frontera correspondientes a las especies anión (arriba) y catión radical (abajo) del grupo de moléculas DB**DIAn** y DB**FF**. Se indican los valores de energía pertenecientes al tránsito electrónico $HOMO_{CR} \rightarrow SOMO_{CR}$ y $HOMO_{AR} \rightarrow SOMO_{AR}$, para las especies catión y anión radical, respectivamente.

UNIVERSIDAD DE MÁLAGA

Atendiendo ahora a la distribución de densidad π-electrónica que muestran las topologías presentes en la **Figura 4.I.25**, mientras que la distribución de densidad π de los orbitales $HOMO_{AR}$ y $SOMO_{AR}$ de las especies anión radical se localiza exclusivamente en el centro molecular, la densidad de carga π-conjugada de los orbitales $HOMO_{CR}$ y $SOMO_{CR}$ de las especies catión radical se extiende por toda la molécula, incluyendo los grupos naftaleno externos. Además de explicar el mayor desplazamiento de las bandas de los cationes frente a los aniones, este análisis de topologías sugiere la existencia de diferentes procesos de estabilización de carga, donde tanto cargas positivas como negativas quedan estabilizadas por los centros moleculares *p*-antra-QDM y *p*-nafta-QDM, pero sólo los cationes radicales permiten la deslocalización de carga intramolecular a través de los grupos naftaleno periféricos.

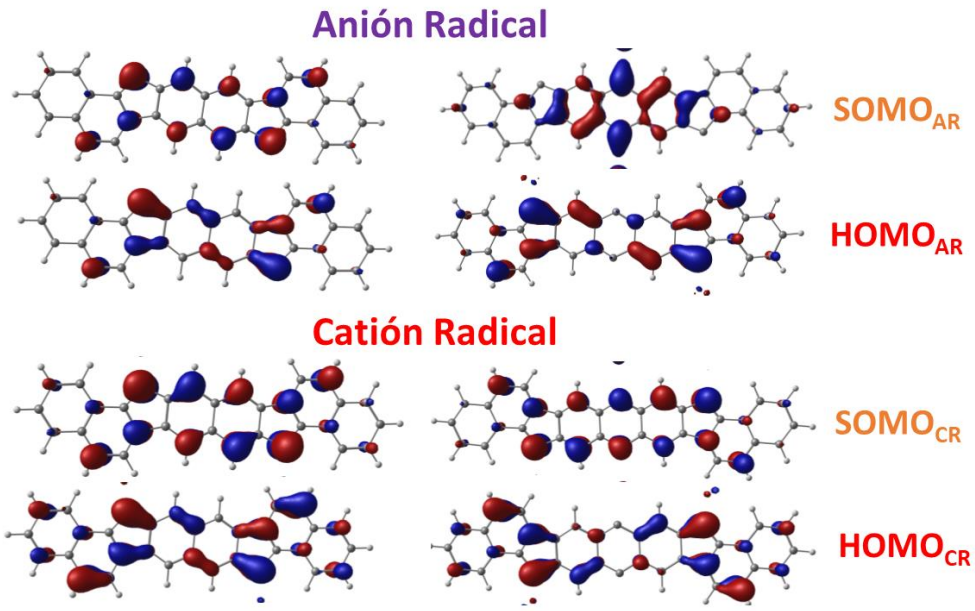


Figura 4.I.25. Se muestran las topologías de los orbitales $HOMO_{CR}$, $SOMO_{CR}$ y $HOMO_{AR}$, $SOMO_{AR}$, para las moléculas **[DBFF-*anti*]**$^{\bullet+/\bullet-}$ (izquierda) y **[DBDIAn-*anti*]**$^{\bullet+/\bullet-}$ (derecha). Se han suprimido los grupos R para una mejor visualización. Se empleó un valor de contorno de 0,035.

UNIVERSIDAD DE MÁLAGA

Con el fin de analizar mejor los valores de longitud de onda obtenidos a partir de los experimentos espectroelectroquímicos, en la **Figura 4.I.26** se compara el comportamiento de los valores de E_{gap} óptico de las bandas de transferencia de carga de las especies catión y anión radical, junto a los valores de ΔE_{ST} de las especies neutras, para ambas series de estudio, en función del índice dirradical (y_0).

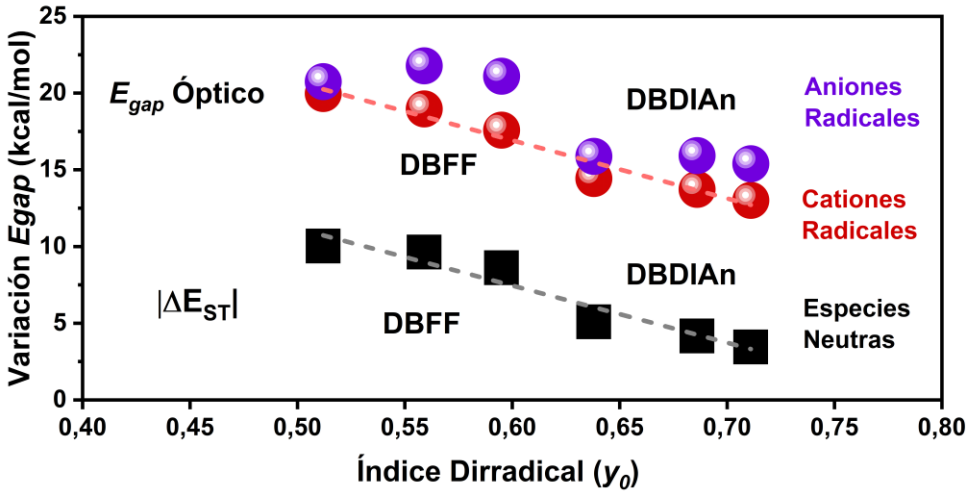


Figura 4.I.26. Representación en función del índice dirradical de los valores de ΔE_{ST} de las especies neutros y de los valores de E_{gap} óptico de los aniones y cationes radicales de las bandas de absorción de más baja energía de los espectros UV-vis-NIR para los derivados **DBFF** y **DBDIAn**.

Comparando la misma especie redox, los valores de E_{gap} óptico de la familia **DBDIAn** son menores en comparación con los observados para los dibenzo-derivados **DBFF** (valores en Kcal/mol en la sección *"Anexos"* **Tabla AI.I.2**), tal y como se predicen a través de los tránsitos electrónicos calculados en la **Figura 4.I.23**. Sin embargo, si se compara la diferencia de energía entre cationes y aniones de una misma molécula (puntos rojos frente a puntos morados), se observa que la diferencias de energías entre los cationes y aniones radicales de la serie **DBFF** son mayores frente a los resultados observados para la serie **DBDIAn**. Estos valores se deben, por un

UNIVERSIDAD DE MÁLAGA

lado, a la mayor estabilización de carga positiva y negativa en los centros *p*-antra-QDM frente a los *p*-nafta-QDM y, por otro lado, a la mayor estabilización de las especies catión radical a través de los naftalenos periféricos en los **DBFF** frente a los **DBDIAn**. Si se comparan ahora las tendencias de los valores de E_{gap} óptico de los cationes radical y los valores de ΔE_{ST} de las especies neutras, se observa que el mecanismo que produce los cambios en los valores de estos parámetros debería de ser similar (coeficiente de correlación R^2=0,93511 para neutros y R^2=0,9594 para cationes radicales). Por el contrario, la evolución de los valores en los aniones radicales es significativamente diferente, lo que sugiere distintos modos de estabilización de carga.

Cálculos de Aromaticidad y Antiaromaticidad: Barrido NICS.

Como se ha demostrado con anterioridad, una variación en el valor de E_{gap} puede ir ligado a un cambio en el grado de aromaticidad de los fragmentos centrales como respuesta a la mejora de la estabilidad molecular. Por ello, se ha llevado a cabo el estudio de la aromaticidad de los isómeros cargados **[DBDIAn]$^{\bullet+/\bullet-}$** y **[DBFF]$^{\bullet+/\bullet-}$** mediante cálculos *NICSπzz* (1,7 Å)[22-24], con el fin de averiguar los diferentes escenarios de deslocalización de carga que estabilizan las especies catión y anión radical. La **Figura 4.I.27** muestra los perfiles *NICS* de las especies cargadas radicalarias de las moléculas **[DBDIAn-*anti*]$^{\bullet+/\bullet-}$** y **[DBFF-*anti*]$^{\bullet+/\bullet-}$**. Los valores de desplazamiento del resto de moléculas se indican en la sección *"Anexos"* (**Figura AI.I.12**).

UNIVERSIDAD DE MÁLAGA

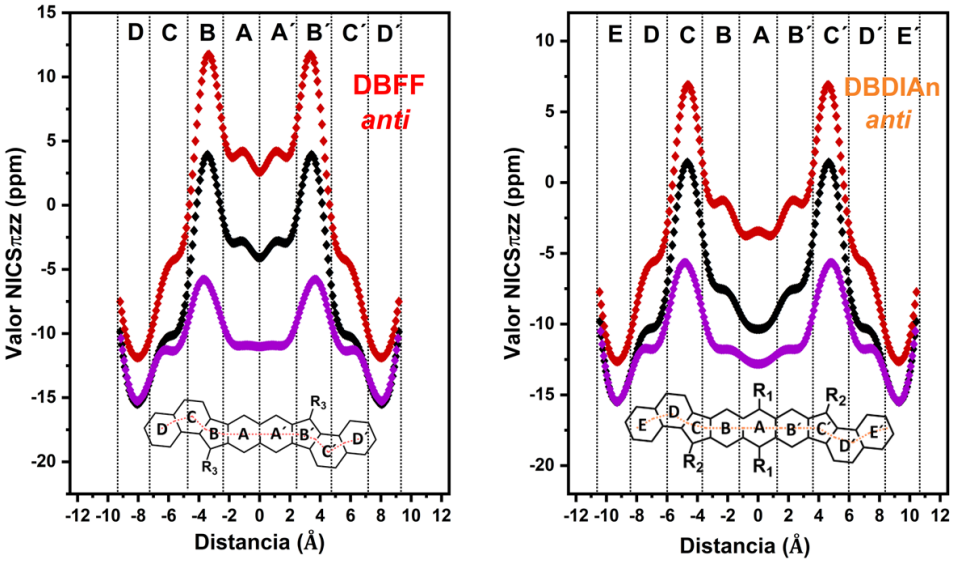


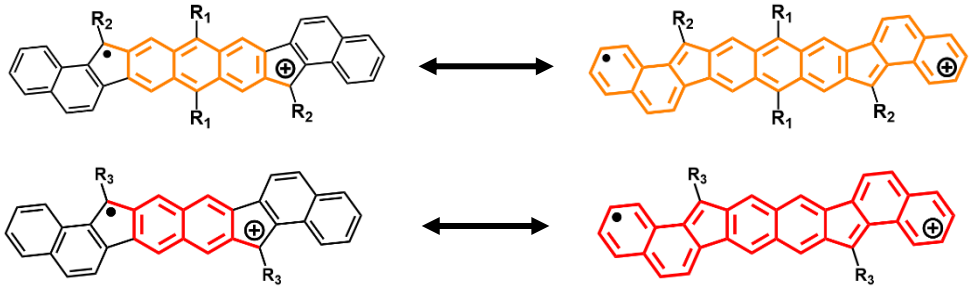
Figura 4.I.27. Perfíles *NICSπzz* (1,7 Å) de las especies neutras (negro), catión (rojo) y anión (morado) radical correspondientes a los isómeros **[DBFF-*anti*]$^{\bullet+/\bullet-}$** (izquierda) y **[DBDIAn-*anti*]$^{\bullet+/\bullet-}$** (derecha). Las geometrías se optimizaron con metodología DFT al nivel teórico UB3LYP/6-31G(d,p), donde se señalan los recorridos de los barridos en cada caso.

La descripción de estos perfiles muestra la variación del grado de aromaticidad en dos regiones a señalar, una relacionada con los centros moleculares y otra con los grupos periféricos. En primer lugar, se observa que los cambios más notables tienen lugar en las partes centrales, lo que indica que la carga inyectada, ya sea un electrón por reducción o un hueco por oxidación, está significativamente estabilizada por su deslocalización a través de los fragmentos centrales *p*-antra-QDM y *p*-nafta-QDM para **[DBDIAn-*anti*]$^{\bullet+/\bullet-}$** y **[DBFF-*anti*]$^{\bullet+/\bullet-}$**, respectivamente (**Esquema 4.I.4**). En comparación con las especies neutras, dichos centros se vuelven más aromáticos en las especies anión radical. Por el contrario, el grado de aromaticidad disminuye en los centros correspondientes a los cationes radicales, llegando a ser casi nula o nula. Por tanto, desde aniones hasta cationes se observa una disminución de la aromaticidad central que coincide con el aumento en la desestabilización de los orbitales moleculares frontera, lo que explicaría la mayor reducción de E_{gap} en las

UNIVERSIDAD DE MÁLAGA

especies oxidadas frente a las reducidas. En cuanto a los cambios producidos en los naftalenos externos, se observa como el comportamiento entre ambas especies cargadas difiere nuevamente. Mientras que la aromaticidad de los aniones radicales se mantiene similar al de las especies neutras, los cationes radicales presentan mayores variaciones en esta región molecular. Esto podría indicar un nuevo modo de estabilización para las especies catiónicas, donde las cargas quedan deslocalizadas a través de los grupos periféricos de las moléculas (**Esquema 4.I.4**). Las formas canónicas del resto de dibenzo-isómeros se encuentran en la sección de "*Anexos*" (**Esquema AI.I.1** y **Esquema AI.I.2**).

Catión Radical:



Anión Radical:



Esquema 4.I.4. Formas canónicas de las moléculas **[DBDIAn-*anti*]**$^{\bullet+/\bullet-}$ (naranja) y **[DBFF-*anti*]**$^{\bullet+/\bullet-}$ (rojo) que contribuyen a la estabilización de cargas en ambas especies. Los enlaces coloreados señalan las zonas de deslocalización intramolecular de carga.

UNIVERSIDAD DE MÁLAGA

4.I.3. REFERENCIAS.

[1] *Fluorescence quantum efficiency of dry Bacillus globigii spores*, J. Kunnil, S. Sarasanandarajah, E. Chacko, and L. Reinisch, *Optics Express*, **2005**, 13, 8969-8979.

[2] *Effect of pressure on the Raman and electronic absorption spectra of naphthalene- and perylenetetracarboxylic dianhydrides*, A. Jayaraman, M. L. Kaplan, and P. H. Schmidt, *J. Chem. Phys*., **1985**, 82, 1682-1687.

[3] *Diindenoanthracene Diradicaloids Enable Rational, Incremental Tuning of Their Singlet- Triplet Energy Gaps*, J.J Dressler, A. Cardenas Valdivia, R. Kishi, G.E. Rudebusch, A.M. Ventura, B.E. Chastain, C.J. Gomez-Garcia, L.N. Zakharov, M. Nakano, J. Casado and M.M. Haley, *Chem*, **2020**, 6, 1353−1368.

[4] *Monoradicals and diradicals of dibenzofluoreno[3,2-b]fluorene isomers: mechanisms of electronic delocalization*, H. Hayashi, J.E. Barker, A.C. Valdivia, R. Kishi, S.N. MacMillan, C.J. Gómez-García, H. Miyauchi, Y. Nakamura, M. Nakano, S. Kato, M.M. Haley and Juan Casado, *J. Am. Chem. Soc.*, **2020**, 142, 20444–20455.

[5] *Diindeno-Fusion of an Anthracene as a Design Strategy for Stable Organic Biradicals*, G. E. Rudebusch, J. L. Zafra, K. Jorner, K. Fukuda, J. L. Marshall, I. Arrechea-Marcos, G. L. Espejo, R. P. Ortiz, C. J. Gómez-García, L. N. Zakharov, M. Nakano, H. Ottosson, J. Casado and M. M. Haley, *Nat. Chem.,* **2016**, 8, 753-759.

[6] *Relationship between third-order nonlinear optical properties and magnetic interactions in open-shell systems: a new paradigm for nonlinear optics,* M. Nakano, R. Kishi, S. Ohta, H. Takahashi, T. Kubo, K. Kamada, K. Ohta, E. Botek, and B. Champagne, *Phys. Rev. Lett.*, **2007**, 99, 33001-33003.

[7] *Theoretical design of open-shell singlet molecular systems for nonlinear optics*, M. Nakano and B. Champagne, *J. Phys. Chem. Lett.*, **2015**, 6, 3236–3256.

[8] *Electronic structure of open-shell singlet molecules: diradical character viewpoint*, M. Nakano, *Top. Curr. Chem.*, **2017**, 375, 47.

UNIVERSIDAD DE MÁLAGA

[9] *Diradicals*, W.T. Borden, *ed. W. Interscience*, **1982**, Vol. 1.

[10] *Can a square or effectively square singlet be the ground state of cyclobutadiene*, W.T. Borden, *J. Am. Chem. Soc.*, **1975**, 97, 5968-5970.

[11] *Violations of Hund's rule in non-kekule hydrocarbons: theoretical prediction and experimental verification*, W.T. Borden and E.R. Davidson, *J. A. Acc. Chem. Res.*, **1994**, 27, 109-116.

[12] *Thiophene and its sulfur inhibit indenoindenodibenzothiophene diradicals from low-energy lying thermal triplets*, J.J Dressler, M. Teraoka, G. Espejo, R. Kishi, S. Takamuku, C.J. Gómez-García, L.N. Zakharov, M. Nakano, J. Casado, M.M. Haley, *Nat. Chem.*, **2018**, 10, 1134−1140.

[13] *Molecule Isomerism Modulates the Diradical Properties of Stable Singlet Diradicaloids*, J.E., Barker, J.J. Dressler, A. Cardenas Valdivia, R. Kishi, E.T. Strand, L.N. Zakharov, S.N. MacMillan, C.J. Gomez-Garcia, M. Nakano, J. Casado, M.M. Haley, *J. Am. Chem. Soc.*, **2020**, 142, 1548−1555.

[14] *Dibenzohexacene: Stabilization Through Additional Clar Sextets*,E. C. Rüdiger, M. Müller, S. Koser, F. Rominger, J. Freudenberg and H. F. Bunz, *Chem. Eur. J.*, **2018**, 24, 1036 –1040.

[15] *Pro-Aromatic and Anti-Aromatic p-Conjugated Molecules: an Irresistible Wish to be Diradicals*, Z. Zeng, X. Shi, C. Chi, J. T. L. Navarrete, J. Casado and J. Wu, *Chem. Soc. Rev.*, **2015**, 44, 6578-6596.

[16] *Para-Quinodimethanes: A Unified Review of the Quinoidal-Versus Aromatic Competition and its Implications*, J. Casado, *Top Curr Chem (Z)*, **2017**, 375, 209-249.

[17] *Quinoidal/Aromatic Transformations in π-Conjugated Oligomers: Vibrational Raman studies on the Limits of Rupture for π-Bonds*, P. M. Burrezo, J. L. Zafra, J. T. L. Navarrete and J. Casado, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2017**, 56, 2250–2259.

[18] *Biomolecular spectroscopy*, R.J.H. Clark and R. E. Hester, **1993**, Vol. 20, Part A.

[19] *Introduction to infrared and Raman spectroscopy*, N.B. Colthurp, L. H. Daly, and S.E. Wiberley, *Academic Press Inc.*, **1990**, Vol 2.

[20] *Infrared and Raman characteristic group frequencies tables and charts*, G. Socrates, *Wiley*, **1990**, Vol 3.

UNIVERSIDAD DE MÁLAGA

[21] *Characteristic Raman frequencies of organic compounds*, F.R. Dollish, W. G. Fateley, and F. F. Bentley, *Wiley*, **1974**, Vol. 1.
[22] *The NICS-XY-Scan: identification of local and global ring currents in multi-ring systems*, R. Gershoni-Poranne, A. Stanger, *Chem. Eur. J.*, **2014**, 20, 5673-5688.
[23] *Nucleus-Independent Chemical Shifts (NICS): distance dependence and revised criteria for aromaticity and antiaromaticity*, A. Stanger, *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 883-893.
[24] *Obtaining relative induced ring currents quantitatively from NICS*, A. Stanger, *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 2281-2288.
[25] Anomalous paramagnetism of copper acetate, B. Bleaney, K.D. Bowers, *Proc. R. Soc.*, **1952**, 214, 451−465.
[26] *From open-shell singlet diradicaloids to polyradicaloids*, T.Y. Gopalakrishna, W. Zeng, X. Lu, and J. Wu, *Chem. Commun.*, **2018**, 54, 2186–2199.
[27] *Cyclic voltammetry and computational chemistry studies on the evaluation of the redox behavior of parabens and other analogues*, E.S. Gil, C.H. AndradeI, N.L. BarbosaI, R. C. BragaI, S.H.P. SerranoII, *J. Braz. Chem. Soc.*, **2012**, 23, 563-572.
[28] *Redox States of Long Oligothiophenes: Two Polarons on a Single Chain*, E. E. Havinga, J. L. van Donger, R. A. J. Janssen, J. Cornil and J. L. Brédas, *Chem. Eur. J.*, **1998**, 4, 1509–1522.
[29] *Tuning Delocalization in the Radical Cations of 1,4-Bis[4-(diarylamino)styryl]benzenes, 2,5-Bis[4-(diarylamino)styryl]thiophenes, and 2,5-Bis[4-(diarylamino)styryl]pyrroles through Substituent Effects*, S. Barlow, C. Risko, S. A. Odom, S. Zheng, V. Coropceanu, L. Beverina, J. L. Brédas, S. R. Marder, *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, 134, 10146–10155.
[30] *Polarons, bipolarons, and solitons in conducting polymers*, J.L. Bredas and G.B. Street, *Acc. Chem. Res.*, **1985**, 18, 309-315.
[31] *Polarons, bipolarons and side-by-side polarons in reduction of oligofluorenes*, L. Zaikowski, P. Kaur, C. Gelfond, E. Selvaggio, S. Asaoka, Q. Wu, H. Chen, N. Takeda, A.R. Cook, A. Yang, J. Rosanelli and J.R. Miller, *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, 134, 10852-10863.
[32] *Electronic absorption and vibrational spectroscopies of conjugated conducting polymers*, Y. Furukawa, *J. Phys. Chem.*, **1996**, 100, 15644-15653.

UNIVERSIDAD DE MÁLAGA

UNIVERSIDAD DE MÁLAGA

BLOQUE A: COMBINACIÓN DE UNIDADES *p*-QDM CON FRAGMENTOS ANTIAROMÁTICOS.

Cap. II

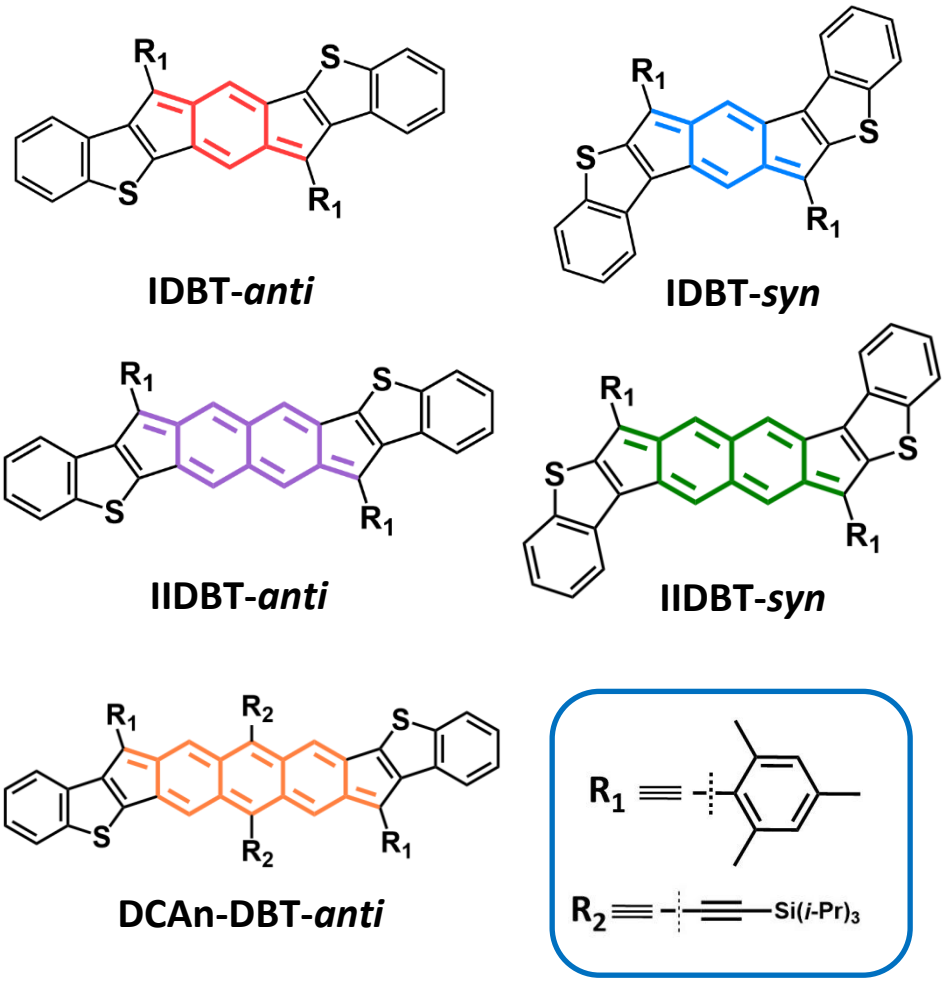
Compuestos Heterocíclicos Derivados del s-Indaceno y sus Análogos π-Extendidos.

UNIVERSIDAD DE MÁLAGA

4. (BLQ A) CAPÍTULO II. Compuestos Heterocíclicos Derivados del s-Indaceno y sus Análogos π-Extendidos.

UNIVERSIDAD DE MÁLAGA

El **Esquema 4.II.1** muestra las estructuras proaromáticas o quinoides de las series **IDBT**, **IIDBT** y **DCAn-DBT**, las cuales se caracterizan por poseer como centros moleculares los fragmentos *p*-benzo-QDM, *p*-nafta-QDM y *p*-antra-QDM, respectivamente.



Esquema 4.II.1. Estructuras químicas de las formas quinoides de las familias **IDBT** (arriba), **IIDBT** (centro) y **DCAn-DBT** (abajo), donde se marcan los enlaces que constituyen los fragmentos moleculares *p*-benzo-QDM, *p*-nafto-QDM y *p*-antra-QDM, respectivamente. En el recuadro, se muestran los grupos radicales voluminosos presentes en las moléculas de estudio.

UNIVERSIDAD DE MÁLAGA

4.II.1. CARACTERIZACIÓN DE ESPECIES NEUTRAS.

A. ESTRUCTURA ELECTRÓNICA.

Espectroscopía de Absorción Electrónica.

La **Figura 4.II.1** muestra los espectros de absorción electrónica UV-Vis-NIR, a temperatura ambiente, de las moléculas pertenecientes a las series **IDBT**, **IIDBT** y **DCAn-DBT**, para las cuales se prepararon disoluciones 10^{-5} M en CH_2Cl_2. En los espectros se señalan las longitudes de ondas de las absorciones más relevantes.

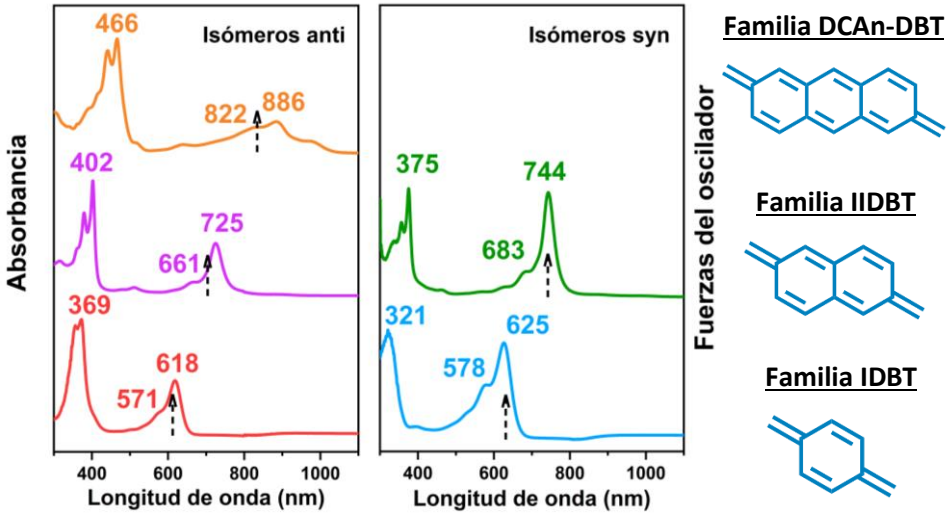


Figura 4.II.1. Espectros de absorción electrónica UV-Vis-NIR en CH_2Cl_2 a temperatura ambiente de los isómeros ***anti*** (izquierda) y ***syn*** (derecha) pertenecientes a las familias **IDBT** (abajo), **IIDBT** (centro) y **DCAn-DBT** (arriba). De forma complementaria se muestran los tránsitos electrónicos de las bandas situadas a menores energías (flecha discontinua), calculados con metodología TD-DFT al nivel teórico UB3LYP/6-31G(d,p). En el lateral derecho se presentan los fragmentos que constituyen el centro molécular de cada familia de isómeros.

UNIVERSIDAD DE MÁLAGA

En la **Figura 4.II.1** se muestra una directa comparación entre las moléculas constituidas por diferentes fragmentos centrales, pero con igual isomería. En la zona UV-visible, tanto los isómeros ***anti*** como los ***syn*** exhiben las bandas más intensas del espectro. Sus λ_{max} se sitúan en los rangos espectrales 360-470 nm y 320-375 nm, respectivamente. Estos conjuntos de bandas presentan un perfil descrito por componentes vibrónicas. Dichas bandas se relacionan con moléculas basadas en benceno, naftaleno y antraceno[1,2], lo cual confiere a las estructuras moleculares rigidez y planaridad. El compuesto **IDBT-*anti*** presenta un máximo de absorción a 618 nm. Este valor se ve incrementado al aumentar la longitud del centro molecular, donde el compuesto **IIDBT-*anti*** muestra un valor de 725 nm. Finalmente, la molécula **DCAn-DBT-*anti***, cuyo centro es el de mayor tamaño, presenta una banda ancha con un máximo de absorción a 886 nm. En el caso de las moléculas con isomería ***syn*** ocurre lo mismo. El compuesto **IDBT-*syn***, cuyo centro está constituido por el fragmento *p*-benzo-QDM (**Figura 4.II.1** lateral derecho), presenta un máximo de absorción a 625 nm. Al aumentar el tamaño del centro molecular, como ocurre en la molécula **IIDBT-*syn***, las bandas de absorción situadas en el rango 600 nm-900 nm se desplazan a mayores longitudes de onda, tomando un valor 744 nm. En el caso de las comparaciones entre isómeros de una misma familia, a pesar de que los valores de absorción de las bandas a menores energías de los pares de moléculas **IDBT-*anti*** e **IDBT-*syn***; **IIDBT-*anti*** e **IIDBT-*syn*** están próximos, los isómeros ***syn*** presentan mayores λ_{max} en comparación con sus análogos ***anti.***

La **Figura 4.II.1** muestra de forma complementaria, mediante flechas discontinuas, las transiciones electrónicas relacionadas con las absorciones descritas a mayores longitudes de onda. Con el fin de averiguar la razón por la cual ocurren los desplazamientos de bandas, en la **Tabla 4.II.1** se muestran los cálculos TD-DFT de los tránsitos electrónicos para las series **IDBT**, **IIDBT** y **DCAn-DBT**.

UNIVERSIDAD DE MÁLAGA

Tabla 4.II.1. Datos ópticos de las series **IDBT**, **IIDBT** y **DCAn-DBT**.

Serie	*anti*			*syn*		
	Experim.[b] λ_{max} (nm)	TD-DFT[c] λ_{max} (nm)	Transiciones electrónicas[c]	Experim.[b] λ_{max} (nm)	TD-DFT[c] λ_{max} (nm)	Transiciones electrónicas[c]
IDBT[a]	354 369 571 **618**	 344 **612**	HOMO→L+1 (f>1,00) **HOMO→LUMO** (f>0,10)	321 578 **625**	295 **631**	HOMO→L+2 (f>1,00) **HOMO→LUMO** (f>0,10)
IIDBT[a]	380 402 661 **725**	 363 **704**	H-1→L+1/ H-9→L+1 (f>1,00) **HOMO→LUMO** (f>0,10)	356 375 683 **744**	 336 **742**	H-1→L+1 (f>1,00) **HOMO→LUMO** (f>0,10)
DCAn-DBT[a]	441 466 822 **886**	 433 **834**	 H-1→L+1 (f>1,00) **HOMO→LUMO** (f>0,10)			

[a] Geometría optimizada en sistema de singlete capa abierta. [b] Medida realizada en CH_2Cl_2 a temperatura ambiente. [c] Cálculo TD-DFT al nivel teórico B3LYP/6-31G** (f>0,1). Todas las transiciones presentan contribuciones de un 90% o superiores.

De acuerdo con los resultados, las transiciones electrónicas de menores longitudes de onda, que a su vez muestran las mayores fuerzas del oscilador (f>1,00), se asignan a las bandas más intensas del espectro, situadas en la región UV-visible. En el caso de las transiciones dadas en el rango 600-900 nm, los datos teóricos concuerdan con las tendencias de los desplazamientos de bandas producidos. El isómero ***anti*** presenta un incremento en el valor de sus longitudes de onda de acuerdo con el aumento del centro molecular, mostrándose unos resultados teóricos de 612 nm, 704 nm y 834 nm, para las series **IDBT**, **IIDBT** y **DCAn-DBT**, respectivamente. En las moléculas con orientación ***syn*** ocurre lo mismo, el cambio de un centro de benceno por uno naftaleno produce un aumento

UNIVERSIDAD DE MÁLAGA

en el valor teórico, desde 631 nm hasta 742 nm, para las familias **IDBT** e **IIDBT**, respectivamente. Además, dichas absorciones de menores energía se asignan como bandas $\pi \rightarrow \pi^*$, descritas mayoritariamente por tránsitos electrónicos H→L. De este modo, las bandas correspondientes a las familias **IDBT**, **IIDBT** y **DCAn-DBT** se asignan a transiciones electrónicas entre los orbitales moleculares frontera, por lo que el progresivo aumento de longitud de onda de los indeno-ditiofenos a medida que cambia el centro molecular o la orientación de los átomos de azufre, implica una gradual reducción de energía entre los orbitales moleculares frontera (E_{gap}).

Energía y Topología de los Orbitales Moleculares Frontera.

La **Figura 4.II.2** muestra el diagrama de energía de los orbitales moleculares frontera, los cuales se obtuvieron a partir de las geometrías optimizadas de las series **IDBT**, **IIDBT** y **DCAn-DBT**. Como se puede observar, un aumento en la longitud del centro molecular, tanto para las moléculas ***anti*** como para las ***syn***, produce altas desestabilizaciones en los orbitales HOMOs, en comparación con las pequeñas variaciones de energía que experimentan los orbitales LUMOs, debido al aumento del número de electrones en las moléculas. Así, los isómeros ***anti*** muestran unos E_{gap} de 1,99 eV, 1,80 eV y 1,69 eV, mientras que los isómeros ***syn*** presentan unos valores de 1,85 eV y 1,72 eV, para las familias **IDBT**, **IIDBT** y **DCAn-DBT**, respectivamente. Atendiendo ahora a los cambios producidos entre isómeros de una misma familia, la mayor estabilización de los orbitales frontera LUMOs de las moléculas con orientación ***syn*** frente a las ***anti***, da lugar a una menor diferencia de E_{gap}. De este modo, es posible ordenar los isómeros, de mayor a menor E_{gap}, tomando como criterio los cambios producidos (***anti***→***syn***, para las familias **IDBT** e **IIDBT**).

UNIVERSIDAD DE MÁLAGA

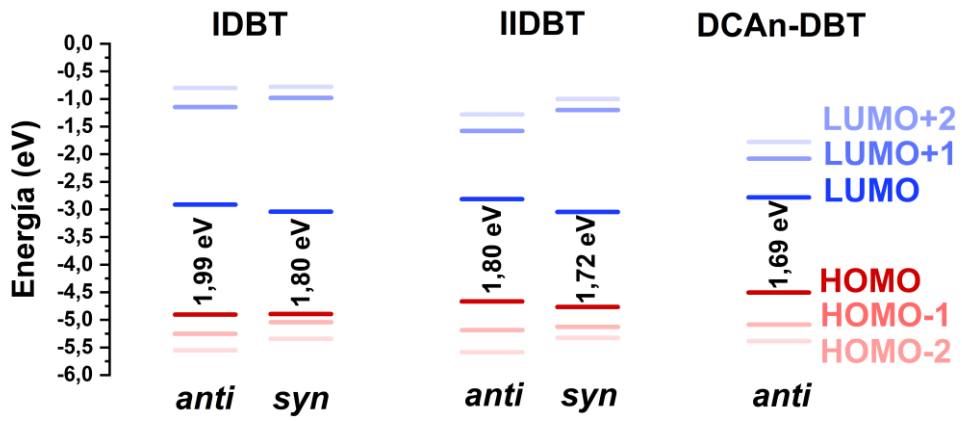


Figura 4.II.2. Diagrama de energía de los orbitales moleculares frontera de las series **IDBT** (izquierda), **IIDBT** (centro) y **DCAn-DBT** (derecha), donde se señala en cada caso el valor de E_{gap}. Se empleó la metodología DFT al nivel de cálculo B3LYP/6-31G(d,p). Las líneas rojas corresponden a los HOMOs; las líneas azules corresponden a los LUMOs; las líneas de colores rojo y azul claro corresponden a los niveles HOMO-1, HOMO-2 y LUMO+1, LUMO+2, respectivamente.

En la **Figura 4.II.3** se muestran las topologías de los orbitales moleculares frontera de las familias **IDBT**, **IIDBT** y **DCAn-DBT**. Esto permite conocer la deslocalización de la densidad π-electrónica en dichos sistemas π-conjugados, además de cómo la presencia del heteroátomo de azufre influye en estas moléculas dirradicalarias.

UNIVERSIDAD DE MÁLAGA

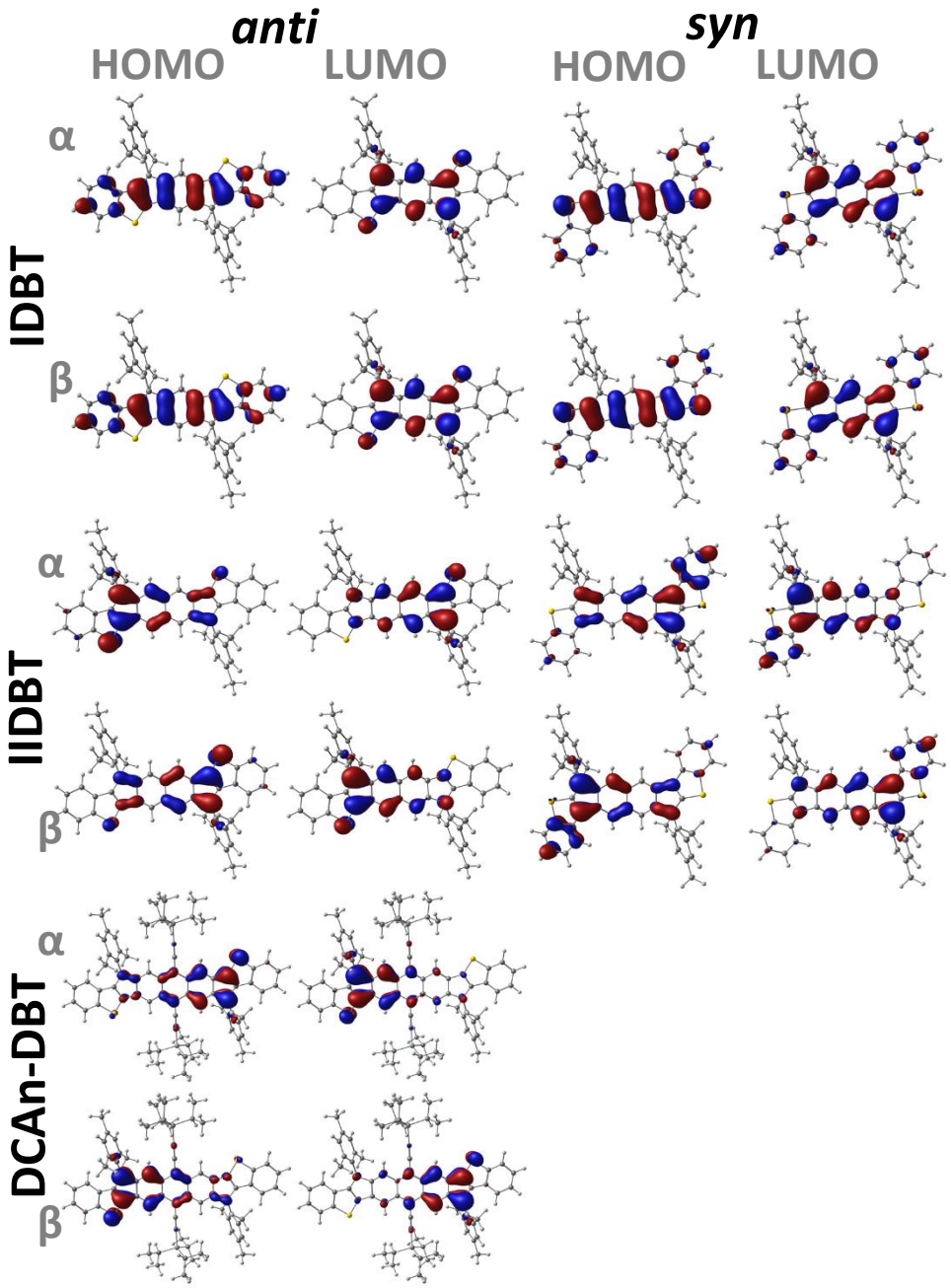
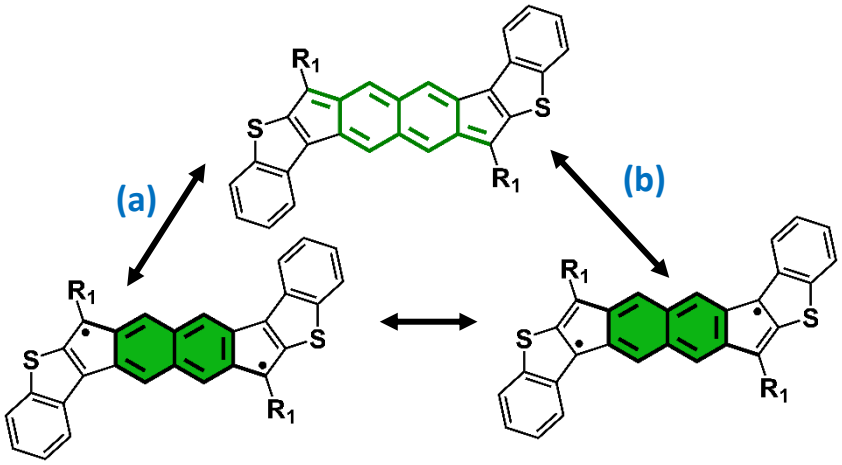


Figura 4.II.3. Topologías de los niveles α/β-HOMO y α/β-LUMO de las series **IDBT** (arriba), **IIDBT** (centro) y **DCAn-DBT** (abajo). Los cálculos se realizaron al nivel teórico UB3LYP/6-31G(d,p). Se señalan las contribuciones de los espines α (arriba) y β (abajo) para sistemas de capa abierta. En las topologías se empleó un valor de contorno de 0,035.

UNIVERSIDAD DE MÁLAGA

Las topologías de los orbitales α/β-HOMO y α/β-LUMO muestran que la densidad π-electrónica se encuentra mayormente localizada en los centros moleculares. Sin embargo, dicha π-conjugación apenas se expresa a través de los grupos benceno terminales. La estabilización de un sistema de capa abierta hace que los anillos de tiofeno actúen como límite electrónico, desfavoreciendo, por un lado, la π-deslocalización hacia los grupos periféricos, mientras que, por otro lado, concentra y estabiliza en gran medida la densidad de electrones en los fragmentos centrales. Además, la baja aromaticidad del ciclo heteroatómico produce una reducción en la energía requerida para romper los dobles enlaces contenidos en dicho anillo, lo que permite la existencia de varias formas resonantes dirradicalarias[3] (**Esquema 4.II.2**).



Esquema 4.II.2. Representación de las diferentes formas resonantes de la molécula ejemplo **IIDBT-*syn***, donde aparece en su forma quinoide (arriba) y en las distintas formas dirradicalarias: sin **(a)** y con **(b)** pérdida de aromaticidad en el anillo de tiofeno (abajo izquierda y derecha, respectivamente). Se resaltan los enlaces pertenecientes al centro *p*-nafta-QDM (verde). En verde se señalan los anillos que recuperan la aromaticidad.

Por tanto, la presencia del grupo tiofeno juega un papel importante sobre las propiedades electrónicas de las moléculas, ya que la presencia de los pares de electrones libres del átomo de azufre determina las diferencias entre las propiedades de los isómeros ***anti*** y ***syn*** de una misma familia.

UNIVERSIDAD DE MÁLAGA

Carácter Dirradical y Parámetros Físicos.

Para poder demostrar que realmente en estos sistemas de moléculas se da la estabilización de sistemas dirradicalarios, la **Figura 4.II.4** presenta las diferencias de energía entre las geometrías optimizadas singlete capa cerrada, singlete capa abierta y triplete para ambas series de moléculas.

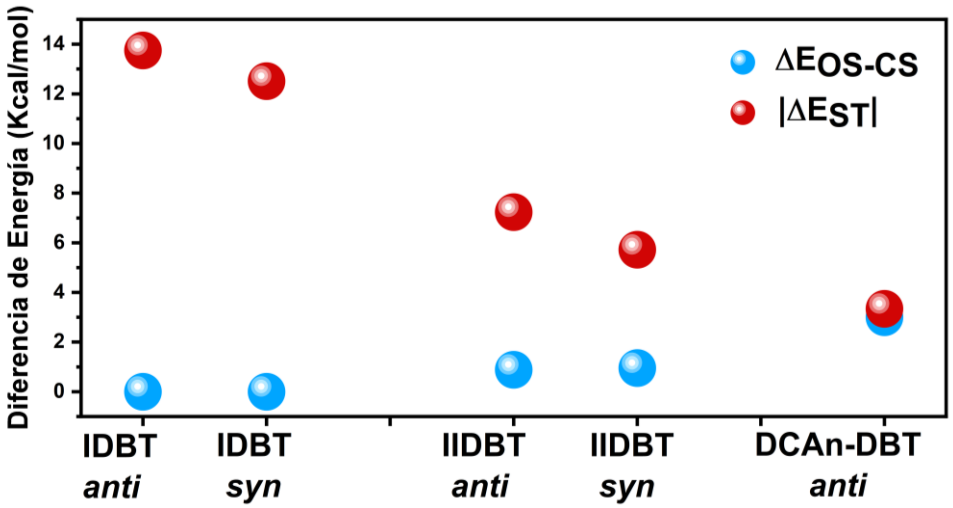


Figura 4.II.4. En azul se representan las diferencias de energía de formación (Kcal/mol) entre las configuraciones singlete capa abierta (*Open Shell*-OS) y capa cerrada (*Closed Shell*-CS), junto a los valores en rojo, los cuales representan las diferencias de energía del estado triplete y el estado fundamental dirradical singlete, en valor absoluto ($|\Delta E_{ST}|$), de las series **IDBT**, **IIDBT** y **DCAn-DBT**. Todo ello calculado al nivel teórico (U)B3LYP/6-31G(d,p).

En general, los valores de ΔE_{OS-CS} aumentan de forma progresiva a medida que los resultados de $|\Delta E_{ST}|$ disminuyen. Es decir, las moléculas estabilizan un estado electrónico fundamental singlete de capa abierta, donde un aumento en el centro molecular aproxima cada vez más el estado triplete en energía. Esto da lugar a que las moléculas adopten una configuración electrónica intermedia entre las formas quinoidal y aromática, donde los diferentes caminos de π-conjugación, *p*-benzo-QDM,

UNIVERSIDAD DE MÁLAGA

p-nafta-QDM y *p*-antra-QDM, se encuentran parcialmente aromatizados. Los valores de $|\Delta E_{ST}|$ para los isómeros de la familia **IDBT** están dentro del rango 13,00-12,00 Kcal/mol. En la serie **IIDBT**, este rango disminuye con el aumento del centro molecular, donde los isómeros presentan un $|\Delta E_{ST}|$ entre 8,00-5,00 Kcal/mol. Finalmente, el compuesto **DCAn-DBT-*anti***, el cual posee como centro molecular un grupo antraceno, presenta el valor más reducido (3,34 Kcal/mol). Como era de esperar, una mayor longitud de cadena central deviene en un aumento en la π-conjugación que aproxima cada vez más los estados electrónicos singlete y triplete. Además, existen notables diferencias entre los rangos de $|\Delta E_{ST}|$ de las distintas familias, lo que indica la gran contribución de los centros moleculares sobre el carácter dirradical. En el caso de comparar los valores de $|\Delta E_{ST}|$ entre los isómeros de una misma serie, los isómeros ***syn*** muestran unos menores valores (12,51 Kcal/mol y 5,73 Kcal/mol) frente a los isómeros ***anti*** (13,74 Kcal/mol y 7,24 Kcal/mol), para las series **IDBT** e **IIDBT**, respectivamente. A pesar de que en ambos isómeros la deslocalización electrónica se da alrededor de los mismos fragmentos centrales *p*-benzo-QDM (**IDBT**) y *p*-nafto-QDM (**IIDBT**), el grupo tiofeno influye de distinta forma sobre los radicales, lo que conlleva a que los compuestos ***anti*** y ***syn*** posean diferentes valores de $|\Delta E_{ST}|$.

Al objeto de entender mejor los resultados anteriores, se ha realizado un estudio acerca de las magnitudes físicas que afectan a la estructura electrónica de los compuestos, y cómo la variación de estas influye directamente en el carácter dirradical. Para ello empleamos las **Ecuaciones 4.II.1 y 4.II.2** procedentes del modelo de "dos electrones en dos orbitales"[4-6], las cuales establecen una relación entre el índice dirradical y la diferencia de energía entre los estados singlete y triplete:

UNIVERSIDAD DE MÁLAGA

$$y_0 = 1 - \frac{1}{\sqrt{1 + \left(\frac{U}{4t_{ab}}\right)^2}} \qquad (\mathbf{4.II.1.})$$

$$\Delta E_{ST} = \frac{U}{2}\left[1 - \frac{1}{\sqrt{y_0(2 - y_0)}}\right] + 2K_{ab} = \frac{U}{2} f_{ST}(y_0) + 2K_{ab} \quad (\mathbf{4.II.2.})$$

Los distintos parámetros se describen en el "*Capítulo I*". Los cálculos teóricos fueron realizados por el grupo del Profesor *Masayoshi Nakano*. Los valores de los términos se recogen en la **Tabla AI.II.1** de la sección "*Anexos*".

La **Figura 4.II.5** muestra la variación de $|\Delta E_{ST}|$ respecto a los diferentes valores de y_0 que presentan las series **IDBT**, **IIDBT** y **DCAn-DBT**.

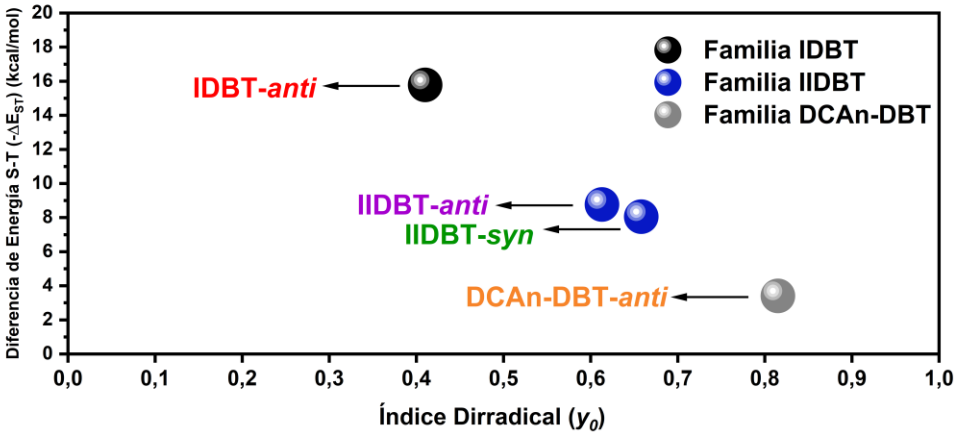


Figura 4.II.5. Variación del índice dirradical y_0 con respecto a $|\Delta E_{ST}|$ (Kcal/mol) a partir de los cálculos obtenidos para las series **IDBT** (negro), **IIDBT** (azul) y **DCAn-DBT** (gris). Los cálculos fueron realizados por el grupo del Profesor *Masayoshi Nakano*.

Los resultados indican, para el caso de las moléculas con isomería ***anti***, que el aumento del fragmento central de este produce una reducción

UNIVERSIDAD DE MÁLAGA

en los valores de ΔE_{ST}. La molécula **IDBT-*anti*** presenta un valor de 15,79 Kcal/mol, donde y_0=0,41. La sustitución del centro molecular de benceno por naftaleno en **IIDBT-*anti***, reduce notablemente dicha energía a 8,77 Kcal/mol (y_0=0,61). Finalmente, para el compuesto **DCAn-DBT-*anti*** ΔE_{ST} es 3,41 Kcal/mol, e índice dirradical toma el valor más alto, y_0=0,82. Estos resultados indican que la tendencia de y_0 predice adecuadamente la evolución del carácter dirradical descrita por la gráfica de la **Figura 4.II.4**, donde una mayor estabilización de un sistema de capa abierta viene dada por una reducción de ΔE_{ST}. A la hora de comparar diferentes isomerías en una misma familia, se observa que estos resultados se modifican muy poco. La molécula **IIDBT-*syn*** presenta un valor de y_0=0,66, el cual es similar al que presenta el isómero **IIDBT-*anti*** (y_0=0,61). A pesar de ello el valor de $|\Delta E_{ST}|$ del isómero ***syn*** se reduce hasta 8,06 Kcal/mol ($|\Delta E_{ST}|$=8,77 Kcal/mol para isómero ***anti***). En la **Ecuación 4.II.2**, un aumento en y_0 conlleva a que el término $f_{ST}(y_0)$ sea cada vez menos negativo. Sin embargo, en los casos donde los valores de y_0 son prácticamente constantes, el término U/2 influye en gran medida sobre la variación de ΔE_{ST}. En la **Figura 4.II.6** se representa la variación de las magnitudes físicas repulsivas (U/2) y atractivas (t_{ab}) descritas en función de los valores de y_0 para cada familia de moléculas.

UNIVERSIDAD DE MÁLAGA

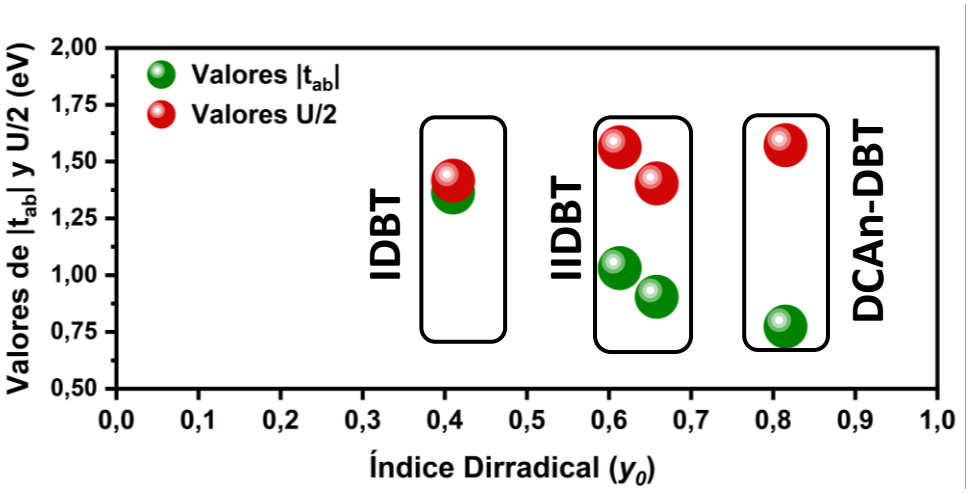
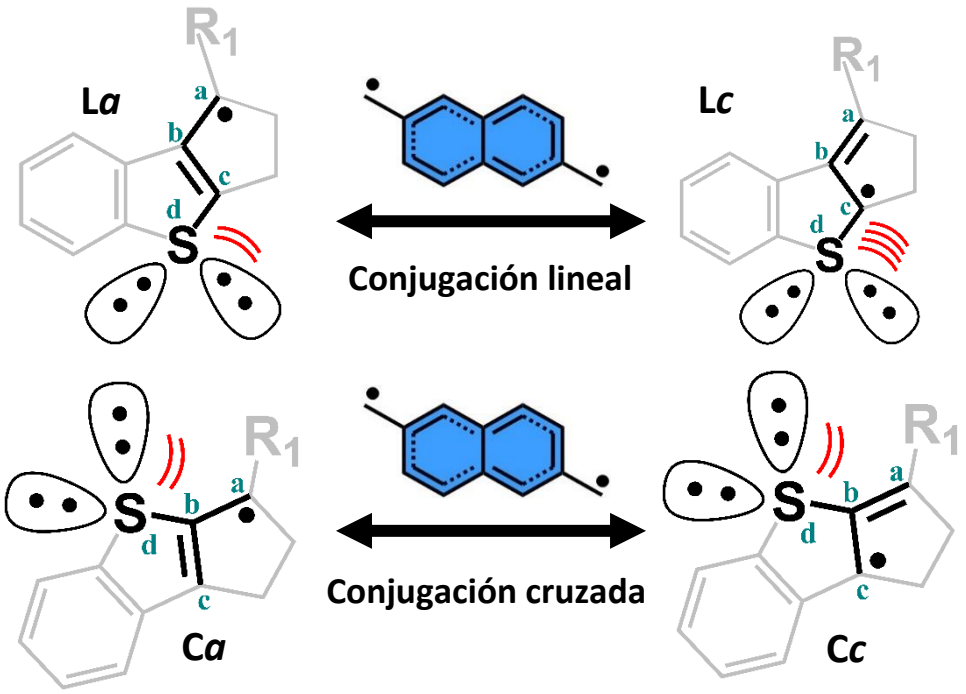


Figura 4.II.6. Variación de U/2 (valores rojos) y $|t_{ab}|$ (valores verdes) en función del índice dirradical para las series **IDBT**, **IIDBT** y **DCAn-DBT**. Los cálculos fueron realizados por el grupo del Profesor *Masayoshi Nakano*.

En la **Ecuación 4.II.1**, el término que contiene a ambos parámetros físicos, U y t_{ab}, contribuye en gran medida sobre y_0 e influye indirectamente sobre ΔE_{ST}. Atendiendo a los valores representados en la **Figura 4.II.6**, el cociente U/t_{ab} (**Ecuación 4.II.1**) en la molécula **IIDBT-*syn*** debe de ser mayor al del isómero **IIDBT-*anti***, lo que explica que $y_{0\text{-}syn} > y_{0\text{-}anti}$ y demuestra que $\Delta E_{ST\text{-}syn} < \Delta E_{ST\text{-}anti}$ (**Figura 4.II.5**). Como se observa, a pesar de poseer el mismo fragmento central, ambos isómeros muestran diferentes valores en ambas magnitudes físicas, lo cual se explica a través de las diferentes configuraciones electrónicas que adoptan las moléculas tras estabilizar un sistema de capa abierta (**Esquema 4.II.3**).

UNIVERSIDAD DE MÁLAGA



Esquema 4.II.3. Representación de las distintas disposiciones de conjugación que adoptan las moléculas de la familia **IIDBT** a través de los átomos marcados abcd, siendo dicha conjugación lineal (átomos L*a*-L*d*) para el isómero ***anti*** (arriba) y cruzada (átomos C*a*-C*d*) para el ***syn*** (abajo). La deslocalización del radical hacia los átomos *c* altera la aromaticidad del grupo tiofeno. Ambos isómeros poseen el mismo centro molecular *p*-nafto-QDM parcialmente aromatizado, el cual se señala en azul.

Como se observa en ambas moléculas, el radical puede deslocalizarse desde la posición *a* hasta la *c*, dando lugar a las formas canónicas L*a* y L*c* (conjugación lineal donde el radical se sitúa en los átomos *a* y *c*) y C*a* y C*c* (conjugación cruzada donde el radical se sitúa en los átomos *a* y *c*). Cabe destacar que el camino de conjugación de los radicales a través de los fragmentos centrales es el mismo tanto en ***anti*** como en ***syn***, lo que permite una comparación directa del efecto del átomo de azufre sobre los radicales. En el caso de L*a* y L*c*, el número de enlaces de separación entre el azufre y el centro radical es de tres y uno, respectivamente, mientras que en las formas canónicas C*a* y C*c*, el número de enlaces de separación es de

UNIVERSIDAD DE MÁLAGA

dos. Esto revela que el término de repulsión sea mayor en **IIDBT-*anti*** (U/2=1,56 eV) que en **IIDBT-*syn*** (U/2=1,40 eV), debido a la mayor interacción que genera el azufre sobre el radical libre. Además, el término de integral de trasferencia también se ve afectado por las diferentes configuraciones dirradicalarias presentes. Mientras que el isómero ***syn*** ($|t_{ab}|$=0,91 eV) posee dos formas resonantes (C*a* y C*c*), la distribución L*c* en el compuesto ***anti*** ($|t_{ab}|$=1,03 eV) es menos factible debido a la cercanía entre el azufre y el centro radical, favoreciéndose la interacción atractiva entre los espines α y β ($t_{ab\text{-}syn} < t_{ab\text{-}anti}$)[10]. Estos diferentes escenarios de deslocalización permiten la modulación de ΔE_{ST} en un estrecho rango de valores. Finalmente, en la **Figura 4.II.6**, se observa una continua disminución de los valores de t_{ab} para los isómeros ***anti*** a medida que aumenta el tamaño del fragmento central. La gran variación de t_{ab} entre las distintas familias hace que el cociente U/t_{ab} (**Ecuación 4.II.1**) sea mayor a medida que aumenta el tamaño de la molécula, obteniéndose un progresivo aumento del índice dirradical y una gran disminución en la energía existente entre los estados singlete y triplete.

UNIVERSIDAD DE MÁLAGA

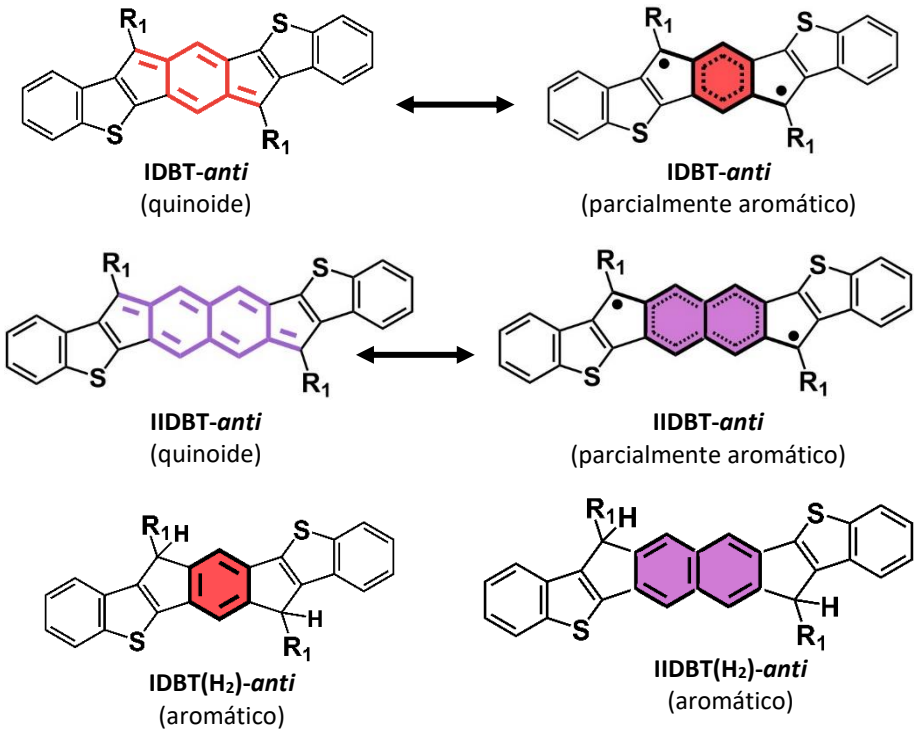
B. ESTRUCTURA MOLECULAR.

Espectroscopía Vibracional Raman.

Para abordar el estudio de la estructura molecular de las series **IDBT**, **IIDBT** y **DCAn-DBT**, se ha empleado la espectroscopía Raman, ya que a través de ella se pueden llegar a analizar las variaciones en el carácter dirradical mediante los cambios producidos en los valores de energía de los enlaces CC, tal y como se realizó en el capítulo anterior. Además, se utilizarán cálculos teóricos basados en la metodología DFT, que ayuden a la interpretación de resultados obtenidos experimentalmente. Todo ello nos permitirá relacionar los desplazamientos de bandas Raman con el carácter dirradical de los distintos compuestos de estudio.

En primer lugar, se debe realizar una correcta asignación de los modos normales de vibración. Sin embargo, como se explicó en el capítulo anterior, la obtención de espectros teóricos con metodología DFT para dirradicales no proporciona espectros e intensidades Raman fiables. Para resolver este problema, se han realizado cálculos con metodología DFT al nivel teórico B3LYP/6-31G(d,p) para los análogos dihidrogenados de cada molécula. Dichos compuestos de capa cerrada poseen fragmentos centrales completamente aromáticos, lo cual simula estructuras moleculares de compuestos dirradicalarios con y_0=1,00 [11,12] (**Esquema 4.II.4**).

UNIVERSIDAD DE MÁLAGA



Esquema 4.II.4. Formas resonantes entre las conformaciones quinoide y dirradical de los ejemplos **IDBT-*anti*** (arriba) e **IIDBT-*anti*** (centro), junto a sus análogos aromáticos dihidrogenados de capa cerrada (abajo). Se resaltan los enlaces pertenecientes a los centros *p*-benzo-QDM (rojo) y *p*-nafta-QDM (morado). Los anillos de colores señalan los centros aromáticos.

En las **Figuras 4.II.7** y **4.II.9** se presentan los espectros FT-Raman, en estado sólido a temperatura ambiente, de los isómeros dihidrogenados **IDBT(H$_2$)-*anti***, **IDBT(H$_2$)-*syn***, junto a los espectros experimentales de las moléculas dirradicalarias **IDBT-*anti***, **IDBT-*syn***. Se muestran también los espectros teóricos de las moléculas **IDBT(H$_2$)-*anti*** y **IDBT(H$_2$)-*syn***, respectivamente. Por su parte, las **Figuras 4.II.8** y **4.II.10** presentan los autovectores de los modos normales de vibración con mayor actividad Raman, asignados a la tensión de los enlaces CC de las partes centrales (benceno y naftaleno interno: $\nu(C{=}C)_{Benc\text{-}in}$ y $\nu(C{=}C)_{Nafta\text{-}in}$) y de la periferia (benceno externo: $\nu(C{=}C)_{Benc\text{-}ext}$), junto a los valores de sus correspondientes frecuencias.

UNIVERSIDAD DE MÁLAGA

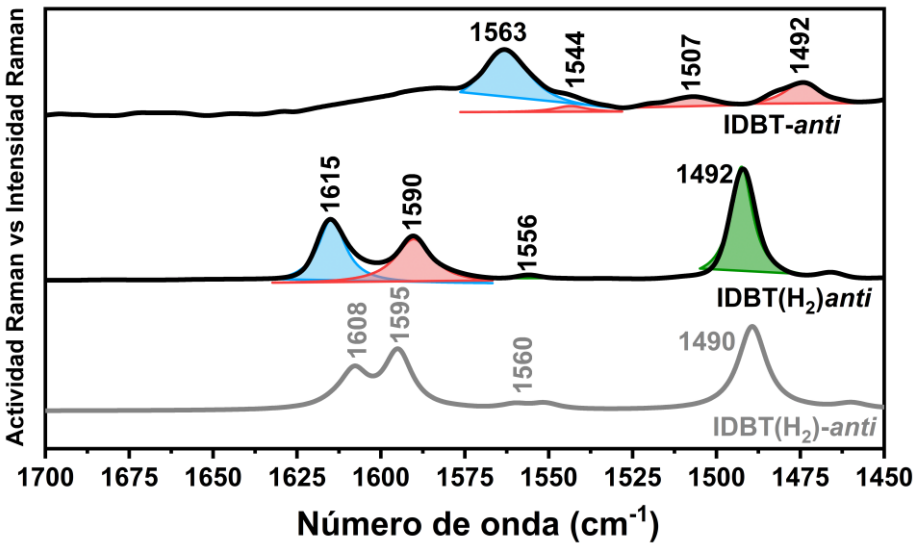


Figura 4.II.7. Espectros FT-Raman ($\lambda_{excitación}$=1064nm) del derivado dirradicalario **IDBT-*anti*** junto a su análogo dihidrogenado **IDBT(H₂)-*anti***. El espectro Raman teórico de la molécula de capa cerrada **IDBT(H₂)-*anti*** fue calculado al nivel teórico B3LYP/6-31G(d,p).

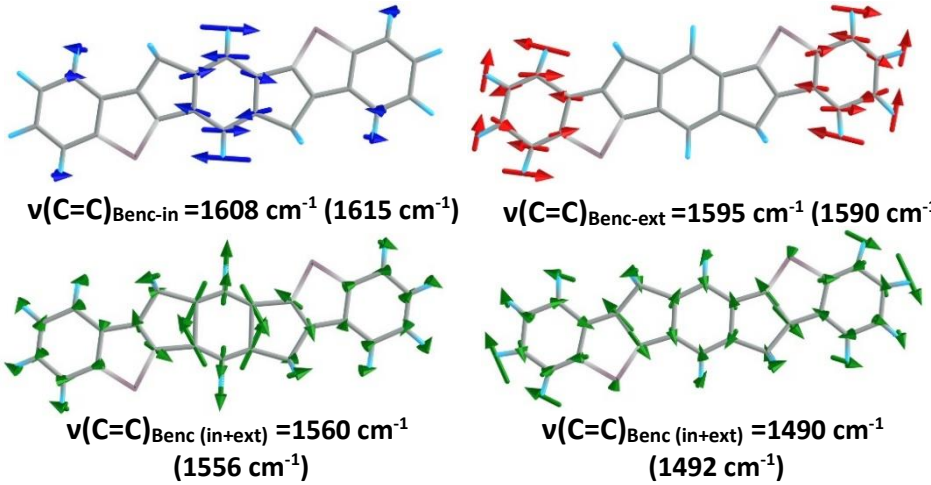


Figura 4.II.8. Autovectores asociados a las principales bandas teóricas, junto a sus correspondientes frecuencias en cm^{-1}. Entre paréntesis se destacan los valores experimentales asociados a **IDBT(H₂)-*anti***. El color de los autovectores, relacionados con los colores de las áreas bajo la curva en la **Figura 4.II.7**, señala el modo de vibración, siendo estos: $\nu(C=C)_{Benc\text{-}in}$ (azul), $\nu(C=C)_{Benc\text{-}ext}$ (rojo) y $\nu(C=C)_{Benc\ (in+ext)}$ (verde). Se suprimen los grupos R para una mejor visualización. Se empleó un factor de escala de 0,97.

UNIVERSIDAD DE MÁLAGA

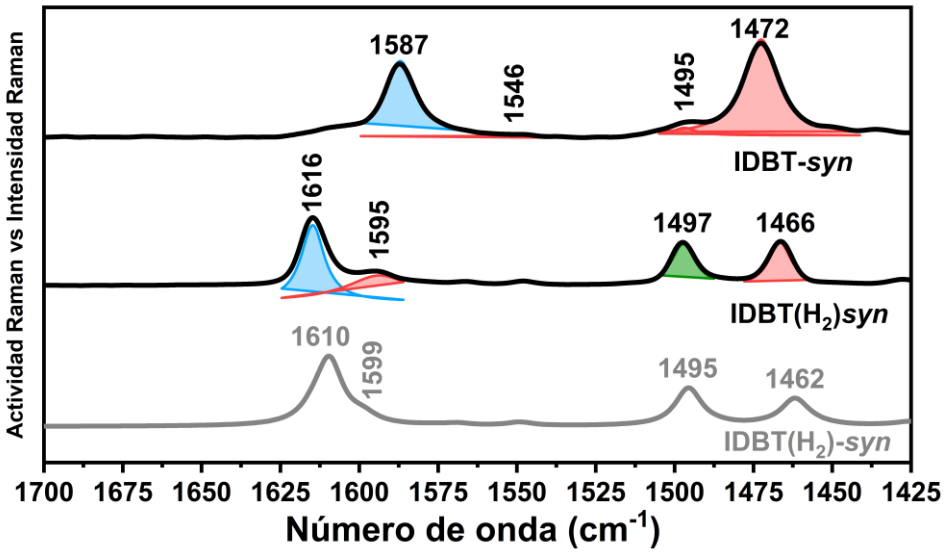


Figura 4.II.9. Espectros FT-Raman ($\lambda_{excitación}$=1064nm) del derivado dirradicalario **IDBT-*syn*** junto a su análogo dihidrogenado **IDBT(H_2)-*syn***. El espectro Raman de la molécula de capa cerrada **IDBT(H_2)-*syn*** fue calculado al nivel teórico B3LYP/6-31G(d,p).

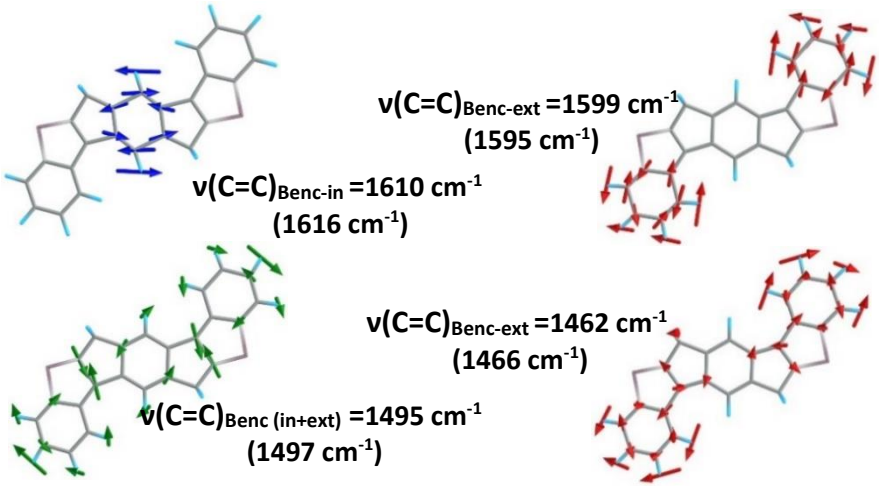


Figura 4.II.10. Autovectores asociados a las principales bandas teóricas, junto a sus correspondientes frecuencias en cm^{-1}. Entre paréntesis se destacan los valores experimentales asociados a **IDBT(H_2)-*syn***. El color de los autovectores, relacionados con los colores de las áreas bajo la curva en la **Figura 4.II.9**, señala el modo de vibración, siendo estos: $\nu(C=C)_{Benc\text{-}in}$ (azul), $\nu(C=C)_{Benc\text{-}ext}$ (rojo) y $\nu(C=C)_{Benc\ (in+ext)}$ (verde). Se suprimen los grupos R para una mejor visualización. Se empleó un factor de escala de 0,97.

UNIVERSIDAD DE MÁLAGA

Las **Figuras 4.II.8** y **4.II.10** contienen los modos normales, pertenecientes a los isómeros dihidrohenados de la serie **IDBT**, relacionados con tres tipos de vibraciones diferentes:**(i)** la vibración de tensión de los enlaces CC de la unidad central (benceno interno $\nu(C=C)_{Benc-in}$) que se asigna a 1615 cm^{-1}, calculada a 1608 cm^{-1}, para el isómero ***anti***, y a 1616 cm^{-1}, calculada a 1610cm^{-1} para el isómero ***syn***; **(ii)** la vibración de tensión de los enlaces CC de los grupos benceno externos ($\nu(C=C)_{Benc-ext}$), la cual se asigna a 1590 cm^{-1} para la molécula ***anti***, cuyo valor teórico es 1595 cm^{-1}, mientras que para la orientación ***syn*** dichas tensiones se presentan a 1595 cm^{-1} y 1466 cm^{-1}, calculada a 1599 cm^{-1} y 1462 cm^{-1}, respectivamente; **(iii)** la vibración de tensión de los enlaces CC de los grupos benceno externos combinada con las vibraciones del centro molecular ($\nu(C=C)_{Benc(in+ext)}$), las cuales muestran, respectivamente, unos valores de 1556 cm^{-1} y 1492 cm^{-1}, frente a los teóricos 1560 cm^{-1} y 1490 cm^{-1} para la molécula **IDBT(H_2)-*anti*.** Estas vibraciones de tensión CC se asignan a 1497 cm^{-1}, calculada a 1495 cm^{-1} para el isómero **IDBT(H_2)-*syn*** (**Figuras 4.II.7** y **4.II.9**).

En el caso de la serie **IIDBT**, se sigue el mismo método de asignación. Por consiguiente, en las **Figuras 4.II.11** y **4.II.13** se llevan a cabo las medidas de los espectros FT-Raman de los isómeros **IIDBT-*anti*** e **IIDBT-*syn*** junto a sus especies análogas dihidrogenadas **IIDBT(H_2)-*anti*** e **IIDBT(H_2)-*syn***, en estado sólido a temperatura ambiente. Además, se obtuvieron los espectros teóricos Raman de las moléculas de capa cerrada **IIDBT(H_2)-*anti*** e **IIDBT(H_2)-*syn***, junto con los diferentes modos normales de vibración y los valores correspondientes de frecuencia (**Figuras 4.II.12** y **4.II.14**).

UNIVERSIDAD DE MÁLAGA

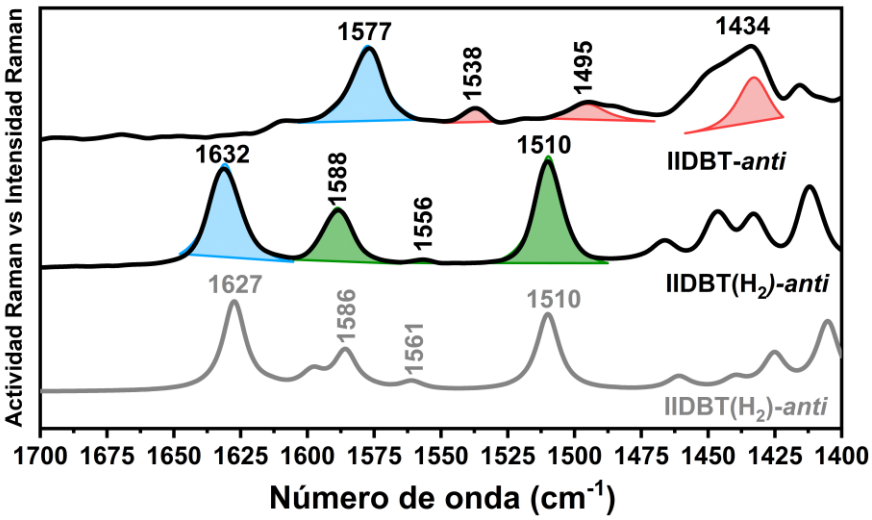


Figura 4.II.11. Espectros FT-Raman ($\lambda_{excitación}$=1064nm) del derivado dirradicalario **IIDBT-*anti*** junto a su análogo dihidrogenado **IIDBT(H₂)-*anti***. El espectro Raman teórico de la molécula de capa cerrada **IIDBT(H₂)-*anti*** fue calculado al nivel teórico B3LYP/6-31G(d,p).

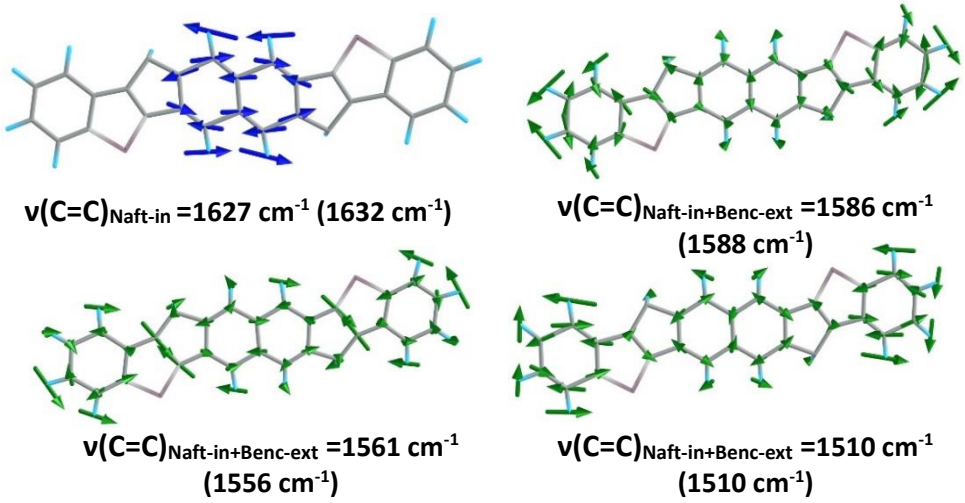


Figura 4.II.12. Autovectores asociados a las principales bandas teóricas, junto a sus correspondientes frecuencias en cm^{-1}. Entre paréntesis se destacan los valores experimentales asociados a **IIDBT(H₂)-*anti***. El color de los autovectores, relacionados con los colores de las áreas bajo la curva en la **Figura 4.II.11**, señala el modo de vibración, siendo estos: $\nu(C=C)_{Benc\text{-}in}$ (azul) y $\nu(C=C)_{Benc\ (in+ext)}$ (verde). Se han suprimido los grupos R para una mejor visualización. Se empleó un factor de escala de 0,97.

UNIVERSIDAD DE MÁLAGA

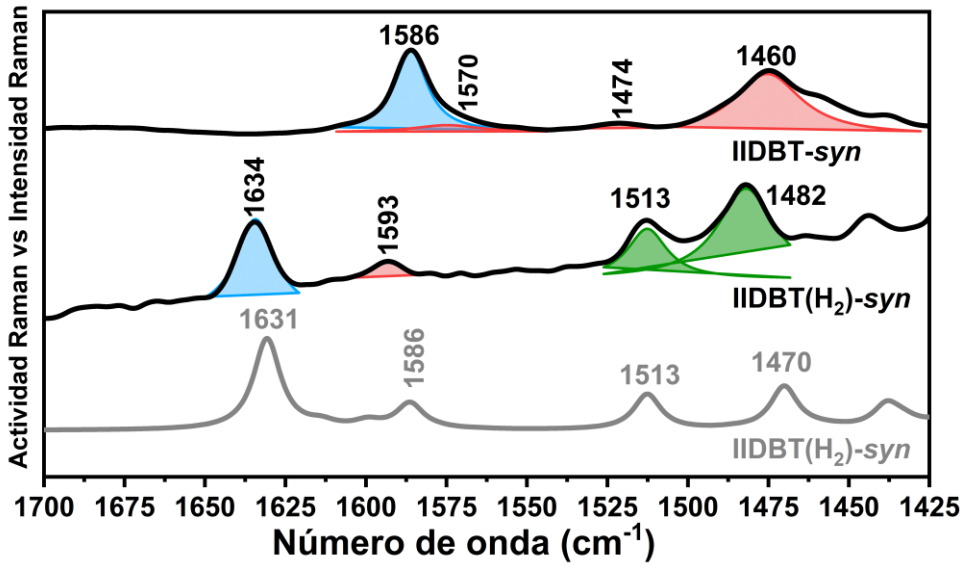


Figura 4.II.13. Espectros FT-Raman ($\lambda_{excitación}$=1064nm) del derivado dirradicalario **IIDBT-*syn*** junto a su análogo dihidrogenado **IIDBT(H_2)-*syn***. El espectro Raman teórico de la molécula de capa cerrada **IIDBT(H_2)-*syn*** fue calculado al nivel teórico B3LYP/6-31G(d,p).

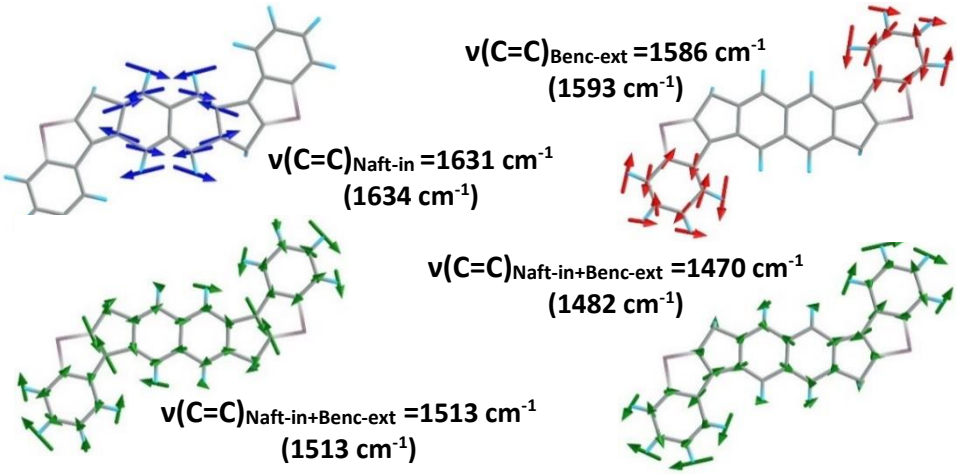


Figura 4.II.14. Autovectores asociados a las principales bandas teóricas, junto a sus correspondientes frecuencias en cm^{-1}. Entre paréntesis se destacan los valores experimentales asociados a **IIDBT(H_2)-*syn***. El color de los autovectores, relacionados con los colores de las áreas bajo la curva en la **Figura 4.II.13**, señala el modo de vibración, siendo estos: $\nu(C{=}C)_{Benc\text{-}in}$ (azul), $\nu(C{=}C)_{Benc\text{-}ext}$ (rojo) y $\nu(C{=}C)_{Benc\ (in+ext)}$ (verde). Se han suprimido los grupos R para una mejor visualización. Se empleó un factor de escala de 0,97.

UNIVERSIDAD DE MÁLAGA

Nuevamente, en las **Figuras 4.II.12** y **4.II.14** se pueden distinguir tres tipos de vibraciones para las moléculas **IIDBT(H_2)-*anti*** e **IIDBT(H_2)-*syn***: **(i)** las tensiones de los enlaces CC de la unidad central, siendo en este caso un grupo naftaleno ($\nu(C=C)_{Naft\text{-}in}$), cuyas bandas experimentales muestran valores de 1632 cm^{-1} para el isómero ***anti*** y 1634 cm^{-1} para el isómero ***syn***, calculadas a 1627 cm^{-1} y 1631 cm^{-1}, respectivamente; **(ii)** las tensiones CC de los ciclos externos de las moléculas ($\nu(C=C)_{Benc\text{-}ext}$), observandose solo en el isómero dihidrogenado ***syn*** un valor de 1593 cm^{-1}, que se corresponde con la banda 1586 cm^{-1} en el espectro teórico; **(iii)** las vibraciones acopladas de los dos grupos aromáticos de naftaleno interno y benceno externo, ($\nu(C=C)_{Naft\text{-}in+Benc\text{-}ext}$), las cuales se miden a 1588 cm^{-1}, 1556 cm^{-1} y 1510 cm^{-1}, calculadas a 1586 cm^{-1}, 1561 cm^{-1} y 1510 cm^{-1}, para la molécula dihidrogenada ***anti***. El compuesto **IIDBT(H_2)-*syn*** muestra dichas vibraciones a 1513 cm^{-1} y 1482 cm^{-1}, tomando como valores teóricos 1513 cm^{-1} y 1470 cm^{-1} (**Figuras 4.II.11** y **4.II.13**).

Tras la asignación de las bandas Raman de las especies dihidrogenadas, es posible trasladar dicho análisis a los compuestos dirradicalarios. La adición de dos átomos de hidrógeno produce, por un lado, la aparición de las correspondientes vibraciones de tensión y deformación de los enlaces C-H, las cuales aparecen fuera del rango de frecuencias analizado (3070-3030 cm^{-1} y 1290-900 cm^{-1}[13-15], respectivamente). Por otro lado, la eliminación de dos enlaces CC parcialmente conjugados (correspondientes a la unión entre el carbono apical y el centro molecular) reduce el número de modos normales de vibración de tensión CC parcialmente π-conjugados, los cuales aparecen alrededor de 1625 cm^{-1} y 1430 cm^{-1}[15,16]. Sin embargo, como se dijo en el "*Capítulo I*", debido al tamaño de la molécula, el número de bandas Raman comprendidas en la región de estudio 1400-1700 cm^{-1} no variará apreciablemente en los espectros de los compuestos dihidrogenados respecto al de los isómeros dirradicalarios. Por tanto, se pueden llegar a correlacionar una a una las bandas Raman, de tal forma que se consiga

UNIVERSIDAD DE MÁLAGA

establecer las asignaciones de los modos normales de vibración pertenecientes a los isómeros **IDBT-*anti***, **IDBT-*syn*** e **IIDBT-*anti***, **IIDBT-*syn*** presentes en las **Figuras 4.II.7, 4.II.9, 4.II.11** y **4.II.13**, respectivamente.

El estudio Raman se basa principalmente en el análisis de los modos normales de vibración CC correspondientes a los fragmentos *p*-benzo-QDM y *p*-nafto-QDM, debido a que los anillos de tiofeno limitan la densidad π-electrónica en los centros moleculares. De este modo, las vibraciones $\nu(C{=}C)_{Benc\text{-}in}$ de la serie **IDBT** se asignan a 1563 cm^{-1} y 1587 cm^{-1} para los isómeros ***anti*** y ***syn***, mientras que en la familia **IIDBT**, el modo normal $\nu(C{=}C)_{Naft\text{-}in}$ presenta los resultados 1577 cm^{-1} y 1586 cm^{-1} para los dirradicales ***anti*** y ***syn***, respectivamente (áreas azules). En el caso de los modos normales $\nu(C{=}C)_{Benc\ (in+ext)}$ y $\nu(C{=}C)_{Naft\text{-}in+Benc\text{-}ext}$ (áreas verdes) señalados en los compuestos dihidrogenados, estos se asignan como vibraciones de tensión CC de los ciclos externos, $\nu(C{=}C)_{Benc\text{-}ext}$ (áreas rojas). Esto se debe a que dicho acoplamiento vibracional no es factible para los compuestos dirradicalarios, ya que las tensiones CC aromáticos de los grupos externos predominan sobre las tensiones CC aromáticos de los centros moleculares, debido a la menor aromaticidad que presentan dichos fragmentos centrales en comparación con los compuestos dihidrogenados. Por lo tanto, los modos normales $\nu(C{=}C)_{Benc\ (in+ext)}$ y $\nu(C{=}C)_{Naft\text{-}in+Benc\text{-}ext}$ de los compuestos totalmente aromáticos (análogos dihidrogenados), se traducen como el modo normal $\nu(C{=}C)_{Benc\text{-}ext}$ en las moléculas de capa abierta parcialmente aromáticas.

Finalmente, el método de asignación de la molécula **DCAn-DBT-*anti*** se basa en la comparación de su espectro Raman con el de una molécula de estructura molecular similar, como es el caso del compuesto **DIAn**, el cual fue estudiado en el capítulo anterior (**Figura 4.II.15**).

UNIVERSIDAD DE MÁLAGA

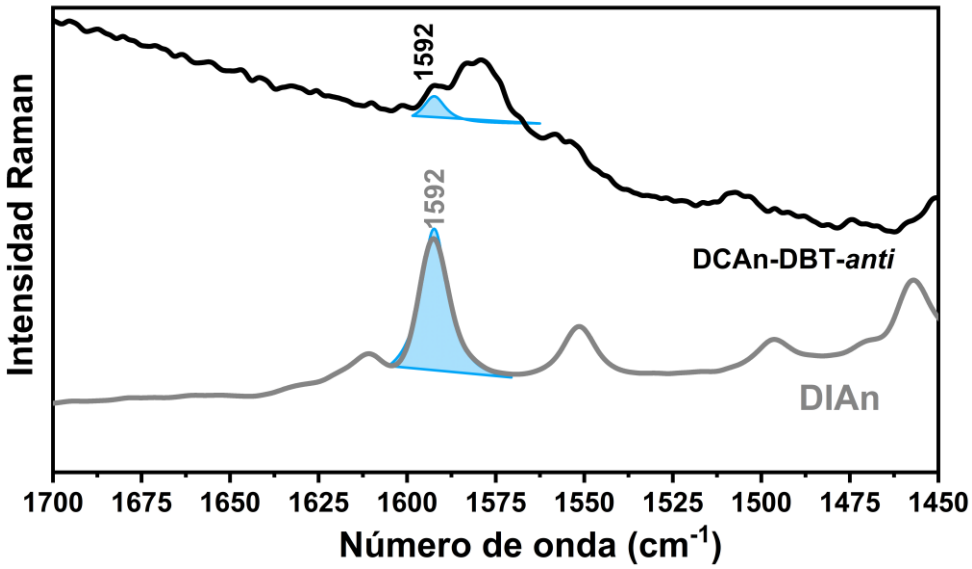


Figura 4.II.15. Espectro Raman ($\lambda_{excitación}$=532nm) del compuesto **DCAn-DBT-*anti*** junto al espectro FT-Raman ($\lambda_{excitación}$=1064nm) de la molécula **DIAn**, ambos registrados en estado sólido a temperatura ambiente. Las áreas azules señalan los modos normales de vibración de tensión CC de los anillos que constituyen los centros moleculares.

Tal y como se observa en el espectro Raman de la molécula **DIAn**, la banda a 1592 cm^{-1} se asigna al modo normal de vibración $\nu(C{=}C)_{Antra\text{-}in}$[17,18] (tensión CC de la parte central antraceno interno). En el caso de la molécula **DCAn-DBT-*anti***, su espectro Raman también muestra una banda a la misma frecuencia. A pesar de que ambos compuestos poseen diferente carácter dirradical, debido al papel que juega el átomo de azufre sobre el valor de U (**DIAn** y_0=0,62, **DCAn-DBT-*anti*** y_0=0,82), el efecto electrónico producido no altera la longitud de enlace, por lo que los valores de frecuencias permanecerán prácticamente inalterados. Por tanto, la banda situada a 1592 cm^{-1} corresponde con el modo normal de vibración de tensión CC del fragmento antraceno central[11].

Una vez asignadas las bandas más intensas y relevantes, la **Figura 4.II.16** muestra la comparación de los espectros Raman entre los isómeros

UNIVERSIDAD DE MÁLAGA

de las series **IDBT** e **IIDBT**, con el fin de relacionar los desplazamientos de bandas con las diferencias obtenidas en su carácter dirradical.

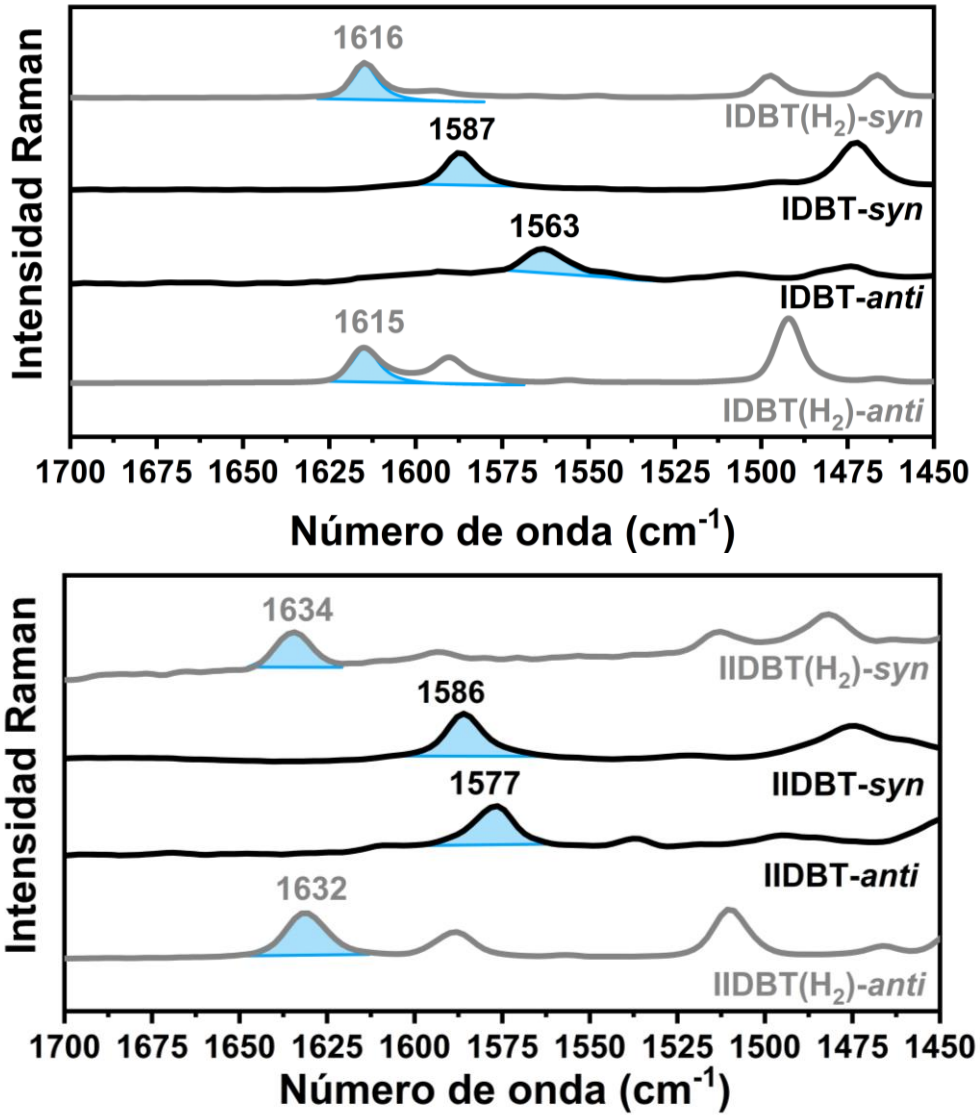


Figura 4.II.16. Espectros FT-Raman ($\lambda_{excitación}$=1064nm) de los isómeros pertenecientes a las series **IDBT** (arriba) e **IIDBT** (abajo), junto a sus análogos dihidrogenados. Todos ellos registrados en estado sólido a temperatura ambiente. Las áreas azules señalan los modos normales de vibración de tensión CC de los anillos que constituyen los centros moleculares.

UNIVERSIDAD DE MÁLAGA

El característico modo normal $\nu(C{=}C)_{Benc\text{-}in}$, el cual es representativo de la estructura molecular intermedia entre la forma quinoidal y la aromática, aparece a 1563 cm^{-1} para el compuesto **IDBT-*anti***. En el caso de **IDBT-*syn***, dicha banda intensa está desplazada hacia mayores frecuencias (1587 cm^{-1}). Este desplazamiento de más de 24 cm^{-1} indica una adicional ganancia de aromaticidad del fragmento central de benceno en este último isómero. Otra forma de demostrar la mayor aromatización de ***syn***, es a partir de la banda $\nu(C{=}C)_{Benc\text{-}in}$ correspondiente a los análogos dihidrogenados. En dichos compuestos, los centros moleculares se encuentran totalmente aromatizados, por ello, los valores de tensión CC aparecen a mayores frecuencias (en torno a 1616 cm^{-1} para ambos isómeros) en comparación con los compuestos dirradicalarios. La mayor proximidad de las bandas Raman entre los compuestos **IDBT-*syn*** e **IDBT(H_2)-*syn*** ($\Delta\nu$=29 cm^{-1}), frente a los compuestos **IDBT-*anti*** e **IDBT(H_2)-*anti*** ($\Delta\nu$=52 cm^{-1}), demuestran el mayor orden de enlace de las uniones CC y, por tanto, el mayor grado de aromaticidad central. En el caso de la familia **IIDBT** (**Figura 4.II.16** abajo), el razonamiento de los desplazamientos de bandas es el mismo. El modo normal $\nu(C{=}C)_{Naft\text{-}in}$ en **IIDBT-*syn*** presenta un valor de 1586 cm^{-1}, este valor disminuye en **IIDBT-*anti*** (1577 cm^{-1}). Nuevamente, a pesar de poseer el mismo fragmento central *p*-nafto-QDM, el isómero ***syn*** presenta un mayor carácter dirradical frente al ***anti*** en consecuencia a las diferencias producidas entre los parámetros U/2 y t_{ab}. Por lo tanto, se establece un aumento en el orden de enlace CC del centro molecular en el isómero ***syn*** y con ello un aumento de frecuencia en los desplazamientos Raman, frente al isómero ***anti***. Analizando la proximidad entre las bandas de los compuestos dihidrogenados y sus análogos dirradicalarios, la diferencia entre **IIDBT-*syn*** e **IIDBT(H_2)-*syn*** es de $\Delta\nu$=48 cm^{-1}, mientras que para **IIDBT-*anti*** e **IIDBT(H_2)-*anti*** es de $\Delta\nu$=55 cm^{-1}. La mayor aromatización del centro naftaleno en ***syn*** hace que esta diferencia sea menor.

UNIVERSIDAD DE MÁLAGA

Cálculos de Aromaticidad y Antiaromaticidad: Barrido NICS.

La **Figura 4.II.17** presenta la comparación de un mismo isómero entre las diferentes series de moléculas. En este caso se puede observar como la variación de la longitud central afecta al carácter dirradical.

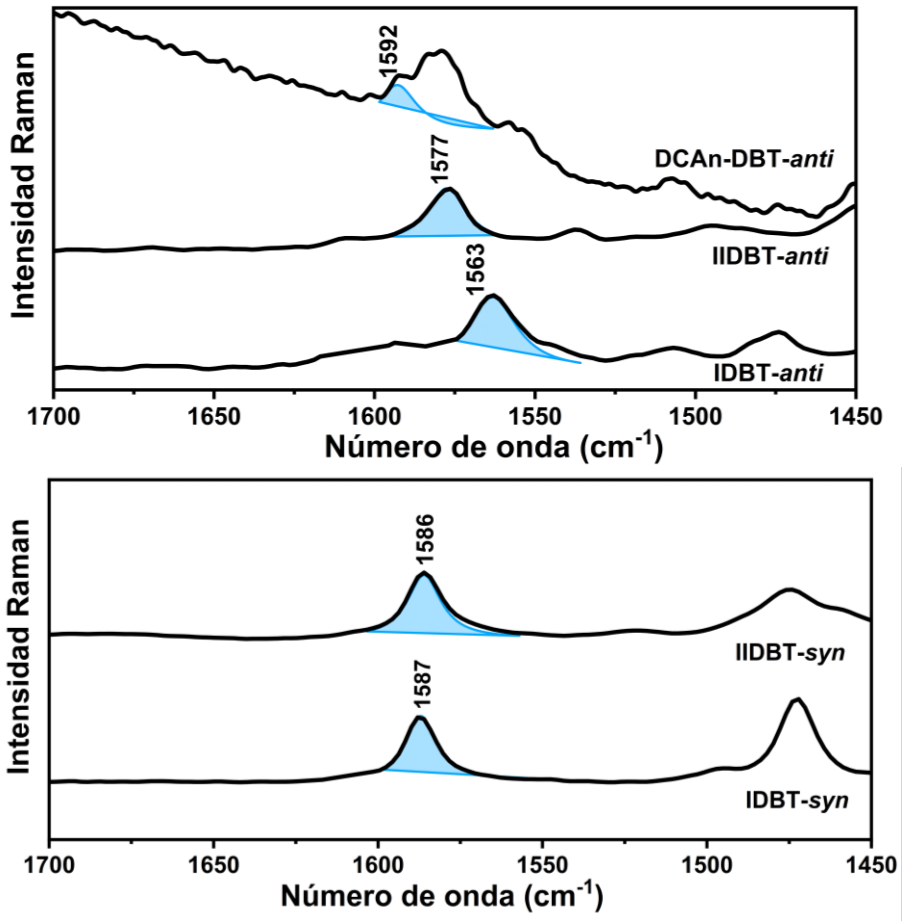


Figura 4.II.17. (Arriba) Espectros FT-Raman ($\lambda_{excitación}$=1064nm) de los compuestos **IDBT-*anti*** e **IIDBT-*anti***, junto al espectro Raman ($\lambda_{excitación}$=532nm) de la molécula **DCAn-DBT-*anti***. (Abajo) Espectros FT-Raman ($\lambda_{excitación}$=1064nm) de los isómeros ***syn*** pertenecientes a las series **IDBT** e **IIDBT**. Todos ellos registrados en estado sólido a temperatura ambiente. Las áreas azules señalan los modos normales de vibración de tensión CC de los anillos que constituyen los centros moleculares.

UNIVERSIDAD DE MÁLAGA

En primer lugar, se representan los espectros Raman de las geometrías ***anti*** pertenecientes a las series de estudio. En ellos se destaca la banda asignada a la vibración de tensión CC de los centros moleculares, la cual se ve desplazada hacia mayores frecuencias a medida que aumenta el tamaño del centro molecular. Los valores que presentan cada molécula son: $\nu(C{=}C)_{Benc\text{-}in}$= 1563 cm^{-1}, $\nu(C{=}C)_{Naft\text{-}in}$= 1577 cm^{-1} y $\nu(C{=}C)_{Antra\text{-}in}$= 1592 cm^{-1}. Para demostrar la progresiva ganancia de aromaticidad central, se ha llevado a cabo el cálculo de los perfiles moleculares *NICSπzz* (1,7 Å) de los isómeros ***anti*** pertenecientes a las series de estudio (**Figura 4.II.18**), en el cual se ha utilizado el paquete "AROMA" descrito por Stanger y colaboradores[19-21].

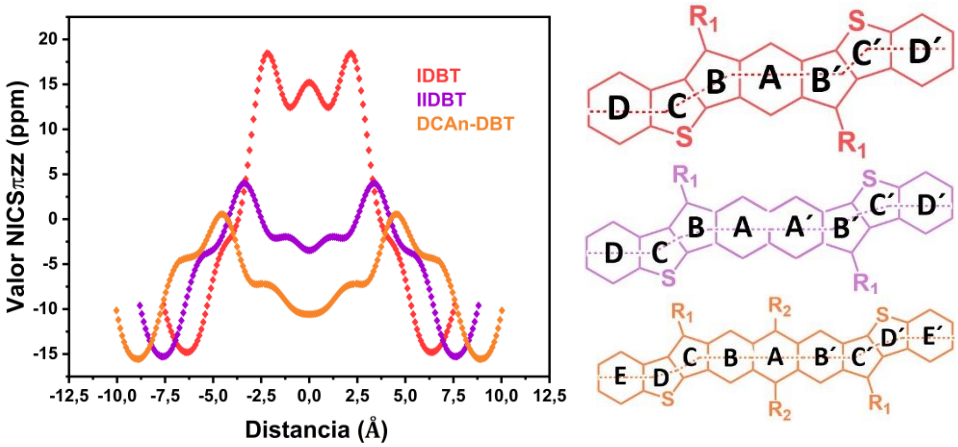


Figura 4.II.18. Perfiles moleculares *NICSπzz* (1,7 Å) de los isómeros **IDBT-*anti***, **IDBT-*anti*** y **DCAn-DBT-*anti***. Las geometrías se optimizaron con metodología DFT al nivel teórico UB3LYP/6-31G(d,p). Junto a los perfiles se muestra el recorrido de los barridos de cada compuesto.

En el caso de la aromaticidad de los anillos de benceno externos, el valor del desplazamiento diatrópico es bastante elevado, en torno a -15 ppm. Como se observa, la aromaticidad de dichos ciclos no varía debido al límite electrónico establecido por los anillos de tiofeno. En cambio, el aumento de la longitud de los centros moleculares genera un continuo aumento de la diatropicidad central. En la **Tabla 4.II.2**, se recogen los

UNIVERSIDAD DE MÁLAGA

valores de *NICSπzz* (1,7 Å) de los anillos A, A-A´ y B-A-B´ para los compuesto **IDBT-*anti***, **IIDBT-*anti*** y **DCAn-DBT-*anti***, respectivamente, con el fin de observar los cambios en la aromaticidad de los centros moleculares relacionados con los desplazamientos Raman de las bandas asignadas $\nu(C=C)_{Benc\text{-}in}$, $\nu(C=C)_{Naft\text{-}in}$ y $\nu(C=C)_{Antra\text{-}in}$, respectivamente.

Tabla 4.II.2. Comparación de los valores NICSπzz (1,7 Å) de los anillos que componen el centro molecular *p*-benzo-QDM, *p*-nafta-QDM y *p*-antra-QDM de los compuestos con geometría ***anti***.

Centro *p*-benzo-QDM[a]	Centro *p*-nafta-QDM[a]	Centro *p*-antra-QDM[a]	
Anillo A[b] (ppm)	Anillo A[b] (ppm)	Anillo A[b] (ppm)	Anillo B[b] (ppm)
12,23	-2,53	-10,75	-7,53

[a]Geometría optimizada en sistema de singlete capa abierta. [b]Los $NICS_{\pi zz}$ se llevaron a cabo utilizando el paquete "Aroma" descrito por Stanger y colaboradores siguiendo los procedimientos establecidos[19-21].

Los resultados muestran que las moléculas con mayor tamaño presentan mayores grados de aromaticidad central. Como se demostró con anterioridad, el aumento del fragmento central da lugar a la mayor deslocalización de los espines α y β, lo que se traduce como una menor interacción entre ellos (bajo valor de $|t_{ab}|$) y por tanto un aumento en el índice dirradical. Esto da lugar a que el orden de enlace CC sea más próximo a dos, obteniéndose así vibraciones de tensión de mayores energías.

En la **Figura 4.II.17**, también se presenta la comparación de los espectros Raman entre los isómeros **IDBT-*syn*** e **IIDBT-*syn***. En este caso, ambas bandas poseen unos valores de frecuencia similares ($\nu(C=C)_{Benc\text{-}in}$= 1587 cm^{-1}, $\nu(C=C)_{Naft\text{-}in}$= 1586 cm^{-1}, respectivamente). Para explicar estos resultados, se representa nuevamente los perfiles moleculares *NICSπzz* (1,7 Å) de los isómeros ***syn*** (**Figura 4.II.19**).

UNIVERSIDAD DE MÁLAGA

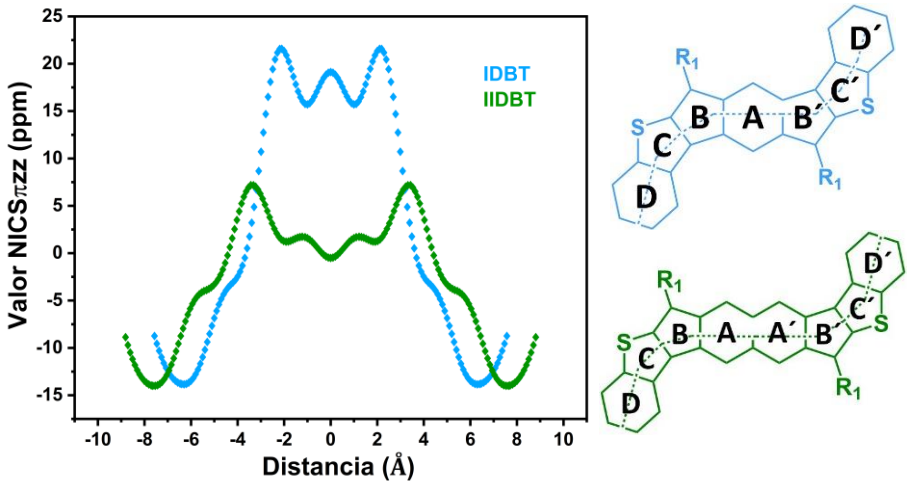


Figura 4.II.19. Perfiles moleculares *NICSπzz* (1,7 Å) de los isómeros **IDBT-*syn*** e **IDBT-*syn***. Las geometrías se optimizaron con metodología DFT al nivel teórico UB3LYP/6-31G(d,p). Junto a los perfiles se muestra el recorrido de los barridos de cada compuesto.

En el caso del compuesto **IDBT-*syn***, su centro molecular (anillo A) posee un desplazamiento químico de 15,89 ppm, mientras que la estructura central presente en la molécula **IIDBT-*syn*** (anillos A-A´) muestra un valor de -1 ppm. Destaca la alta antiaromaticidad que posee la molécula **IDBT-*syn*** en sus anillos centrales[22]. Por el contrario, el dirradical **IIDBT-*syn*** recobra cierta aromaticidad en su centro naftaleno. En comparación con las moléculas aromáticas, los compuestos antiaromáticos se caracterizan por su disminuida deslocalización electrónica, su bajo E_{gap} y por el incremento de la alternancia de longitud de enlace, lo que da lugar a bandas Raman de altas frecuencias[22-24]. Sin embargo, la recuperación de la aromaticidad del centro naftaleno en el dirradical **IIDBT-*syn*** aproxima el orden de enlace de las uniones CC a dos, lo que se traduce en bandas Raman a mayores frecuencias. De este modo, a pesar de poseer efectos contrarios, ambas moléculas ***syn*** experimentan un aumento en los valores de los modos normales $\nu(C{=}C)_{Benc\text{-}in}$ y $\nu(C{=}C)_{Naft\text{-}in}$.

UNIVERSIDAD DE MÁLAGA

Influencia de la Temperatura en la Espectroscopía Vibracional Raman y en otras Técnicas Complementarias.

Tal y como se muestra en la sección de cálculos teóricos, las moléculas estudiadas presentan distinto carácter dirradical, lo cual produce una variación en los valores de ΔE_{ST}. En este apartado, se mostrará experimentalmente la evolución de ΔE_{ST} a medida que se introducen cambios en la longitud de la molécula o en su isomería. Para ello, se han registrados los espectros Raman a temperatura variable de las series **IDBT**, **IIDBT** y **DCAn-DBT**. Tras analizar la evolución de las bandas situadas en el rango 1700-1400 cm^{-1}, donde se registraron temperaturas desde -180ºC hasta 200ºC y se emplearon como fuentes de excitación láseres de 532 nm, 633 nm y 785 nm, no se encontró ninguna evidencia espectroscópica de la evolución de ΔE_{ST} (**Figuras AI.II.1** y **AI.II.2** en sección "*Anexos*"). Sin embargo, se han empleado técnicas complementarias, donde se producen variaciones de temperatura que permiten indagar un poco más acerca de la evolución de ΔE_{ST}. A continuación, se muestran las variaciones de susceptibilidad magnética, a través de la técnica *SQUID* y las evoluciones de los espectros RMN-^{1}H tras someter a procesos térmicos a las distintas familias de moléculas. Estos experimentos fueron realizados en los laboratorios de los profesores *Carlos J. Gómez García* y *Michael M. Haley*.

Por un lado, en el caso de la serie **IIDBT**, los resultados de *SQUID* medidos para los isómeros ***syn*** y ***anti*** muestran un claro aumento de la susceptibilidad molar magnética, de baja a alta temperatura, lo cual indica un comportamiento típico de moléculas dirradicalarias con estado fundamental singlete, donde el estado de bajo espín se excita a uno de alto espín (**Figuras 4.II.20**). Al ajustar los datos a la ecuación de Bleany-Bowers[25], se obtiene un valor experimental de $|\Delta E_{ST}|$ igual a 6,9 Kcal/mol para el isómero **IIDBT-*syn*** (8,06 Kcal/mol, teóricamente), mientras que el compuesto **IIDBT-*anti*** presenta un valor de 8,00 Kcal/mol (calculado a 8,77 Kcal/mol). Esta variación de aproximadamente 1 Kcal/mol de ΔE_{ST}

UNIVERSIDAD DE MÁLAGA

demuestra la posible modulación de dicho parámetro en los regioisómeros **IIDBT**. Sin embargo, el valor de ΔE_{ST} para la molécula **IIDBT-*anti*** difiere en gran medida con el resultado obtenido al variar el tamaño del centro molecular en **DCAn-DBT-*anti***[11]. La sustitución del fragmento central naftaleno por uno antraceno reduce notablemente el valor de $|\Delta E_{ST}|$ a 3,40 Kcal/mol[11], calculado a 3,41 Kcal/mol. Los cambios en las poblaciones ocurridos al aumentar la temperatura son completamente reversibles, y la misma curva se puede reproducir en sentido contrario tras el enfriamiento hasta temperatura ambiente.

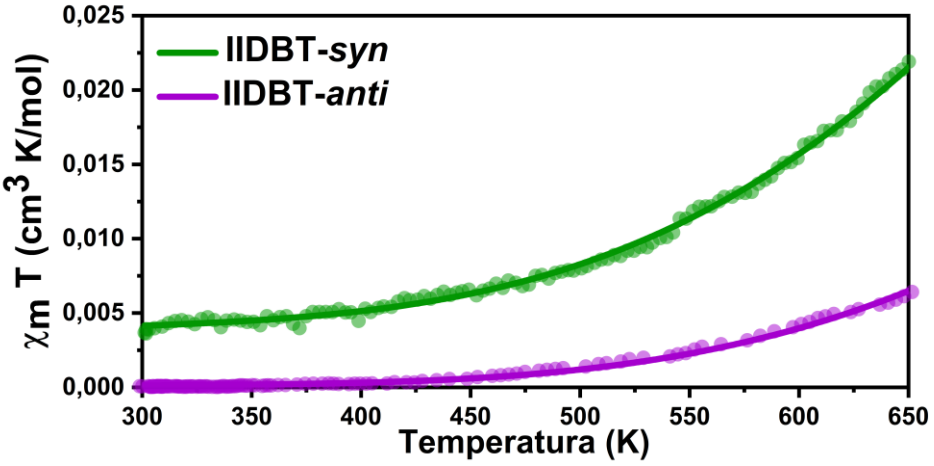


Figura 4.II.20. Datos de SQUID (del inglés: *Superconducting Quantum Interference Device Magnetometry*) en estado sólido de las moléculas **IIDBT-*syn*** (verde) e **IIDBT-*anti*** (morado). Las líneas continuas corresponden al ajuste por el modelo de Bleaney-Bowers y los puntos a los valores experimentales de susceptibilidad magnética.

Por otro lado, los resultados RMN-^{1}H de los compuestos **IIDBT-*syn*** e **IIDBT-*anti*** presentan, a temperatura ambiente, espectros completamente resueltos donde todos los picos son asignables a las estructuras citadas (**Figuras 4.II.21** y **AI.II.3**, respectivamente). Tal y como suele ocurrir en dirradicales, a temperaturas más altas, dichos picos se ensanchan[26], como se observa claramente a 130 °C. Sin embargo, este

UNIVERSIDAD DE MÁLAGA

comportamiento se inicia en el isómero ***syn*** a una temperatura considerablemente más baja (75ºC) en comparación con la del compuesto ***anti*** (125ºC), lo que sugiere un valor de ΔE_{ST} menor en **IIDBT-*syn***. En el caso de la molécula de mayor tamaño **DCAn-DBT-*anti*** (**Figura AI.II.4**), la región aromática 11 ppm-13 ppm, a temperatura ambiente, muestra un ensanchamiento de picos, lo cual hace que estos sean inasignables. A media que se disminuye la temperatura, los espectros comienzan a resolverse, de tal forma que aparecen picos en torno a -15ºC, los cuales aumentan en intensidad y resolución al alcanzar los -55ºC. Este experimento demuestra la población del estado triplete a temperatura ambiente, debido al bajo valor de ΔE_{ST} presente en esta molécula. Una disminución de la temperatura produce la desactivación de los procesos térmicos, obteniéndose un espectro RMN-^{1}H del estado singlete dirradical puro. A pesar de no haber obtenido resultados Raman a temperatura variable, las técnicas complementarias han corroborado las tendencias de los valores de carácter dirradical y ΔE_{ST} establecidos mediante cálculos químico-cuánticos.

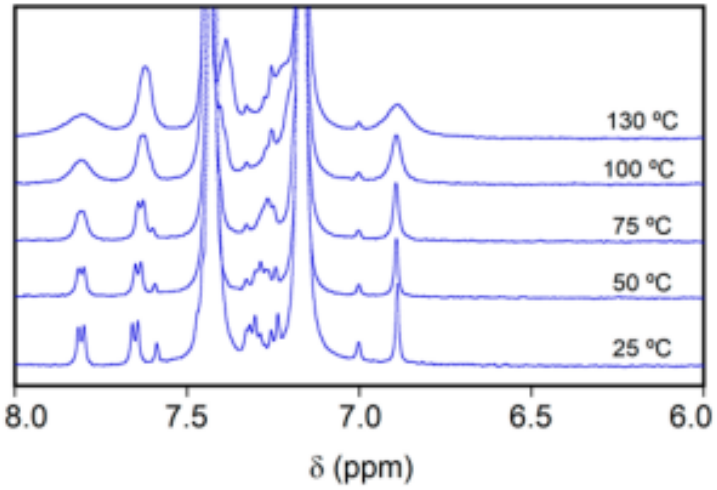


Figura 4.II.21. Espectros de RMN-^{1}H a temperatura variable de la región aromática (en 1,2-C6D4Cl2) de **IIDBT-*syn***.

UNIVERSIDAD DE MÁLAGA

4.II.2. CARACTERIZACIÓN DE ESPECIES CARGADAS.

A. ESTRUCTURA ELECTRÓNICA.

Propiedades Electroquímicas.

La **Figura 4.II.22** muestra las voltametrías cíclicas de los isómeros ***anti*** y ***syn*** pertenecientes a las familias **IDBT**, **IIDBT** y **DCAn-DBT**. Para ello se prepararon disoluciones 10^{-3} M en CH_2Cl_2 a temperatura ambiente.

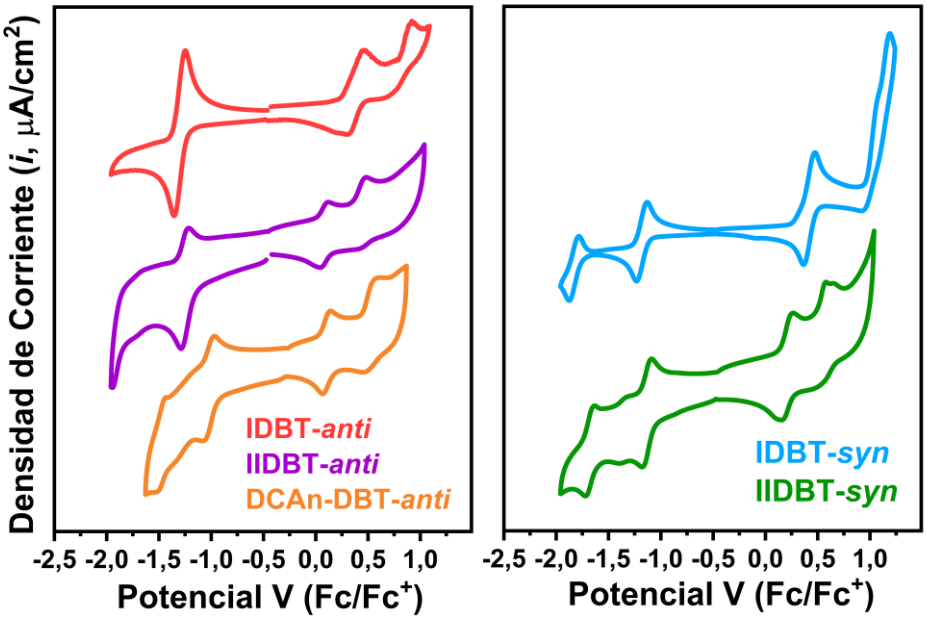


Figura 4.II.22. Voltamogramas de los isómeros ***anti*** (izquierda) y ***syn*** (derecha) realizados a partir de disoluciones 10^{-3}M en CH_2Cl_2 y a temperatura ambiente. Como electrolito de fondo se empleó Bu_4NPF_6 0,2 M. Dichas voltametrías se registraron a una velocidad de barrido de 100mV/s. Los potenciales redox se referencian a un patrón interno de ferroceno, el cual se oxida a ferrocino (Fc/Fc^+).

Tanto en los isómeros ***anti*** como en los ***syn***, se observan las formaciones de las especies cargadas anión radical y catión radical. Estas especies son estables debido a la reversibilidad de los primeros procesos electroquímicos presentes. En algunos casos, se observa un segundo

UNIVERSIDAD DE MÁLAGA

proceso de reducción y oxidación cuasi-reversibles, lo cual da lugar a la formación de dianiones y dicationes. La comparación directa de los resultados de un mismo isómero entre las diferentes familias revela la reducción de diferencia de energía entre E^1_{oxd} y E^1_{red} a medida que aumenta el centro molecular. En la **Tabla 4.II.3** se exponen los potenciales medios (E_{oxd} y E_{red}) de los distintos procesos electroquímicos para cada uno de los isómeros de estudio.

Tabla 4.II.3. Datos electroquímicos de las familias **IDBT**, **IIDBT** y **DCAn-DBT**.

IDBT	**E^1_{red} (V)**	**E^2_{red} (V)**	**E^1_{oxd} (V)**	**E^2_{oxd} (V)**	**E_{gap} CV[a] (eV)**	**E_{gap} Óptico[b] (eV)**
anti	-1,30	-	0,39	0,83	1,69	1,91 (649 nm)
syn	-1,18	-1,83	0,42	1,07	1,60	1,89 (664 nm)
IIDBT	**E^1_{red} (V)**	**E^2_{red} (V)**	**E^1_{oxd} (V)**	**E^2_{oxd} (V)**	**E_{gap} CV[a] (eV)**	**E_{gap} Óptico[b] (eV)**
anti	-1,25	-	0,11	0,46	1,36	1,46 (850 nm)
syn	-1,13	-1,68	0,20	0,56	1,33	1,42 (875 nm)
DCAnDBT	**E^1_{red} (V)**	**E^2_{red} (V)**	**E^1_{oxd} (V)**	**E^2_{oxd} (V)**	**E_{gap} CV[a] (eV)**	**E_{gap} Óptico[b] (eV)**
anti	-1,01	-1,47	0,10	0,52	1,11	1,17 (1059 nm)

[a]Definido como la diferencia de potencial entre el primer proceso de reducción y el primer proceso de oxidación. [b]Se determinó a través de la tangente que pasa por el punto de inflexión de la banda de absorción de menor energía y el eje x, en las especies neutras.

A partir de los resultados de voltametría cíclica (V), se puede llegar a vincular los valores de los procesos electroquímicos con las energías de los orbitales moleculares frontera de las especies neutras (eV), tal y como describe el teorema de Koopmans[27]. En la **Tabla 4.II.3** se muestra la evolución de la diferencia de energía entre E^1_{oxd} y E^1_{red} (E_{gap} CV). Los resultados señalan la continua disminución de E_{gap} CV con el aumento del centro aromático (**IDBT**>**IIDBT**>**DCAn-DBT**). Además, la mayor desestabilización de los orbitales frontera en los isómeros neutros ***syn*** frente a los ***anti***, producidos por las diferencias existentes en el carácter dirradical, dan lugar a E_{gap} CV_{anti}> E_{gap} CV_{syn}. La tendencia de estos valores coincide con los extraídos a partir de los espectros de absorción de las especies neutras, donde un aumento en el fragmento central reduce notablemente E_{gap}óptico, mientras que un cambio en la isomería de la molécula modula dicho parámetro en un estrecho rango de valores.

UNIVERSIDAD DE MÁLAGA

Propiedades Ópticas: Oxidación y Reducción Espectroelectroquímica UV-Vis-NIR.

A la vista de la estabilidad de las especies cargadas generadas mediante voltametría cíclica, se realizaron medidas espectroelectroquímicas UV-Vis-NIR de las especies oxidadas y reducidas (**Figuras 4.II.23**).

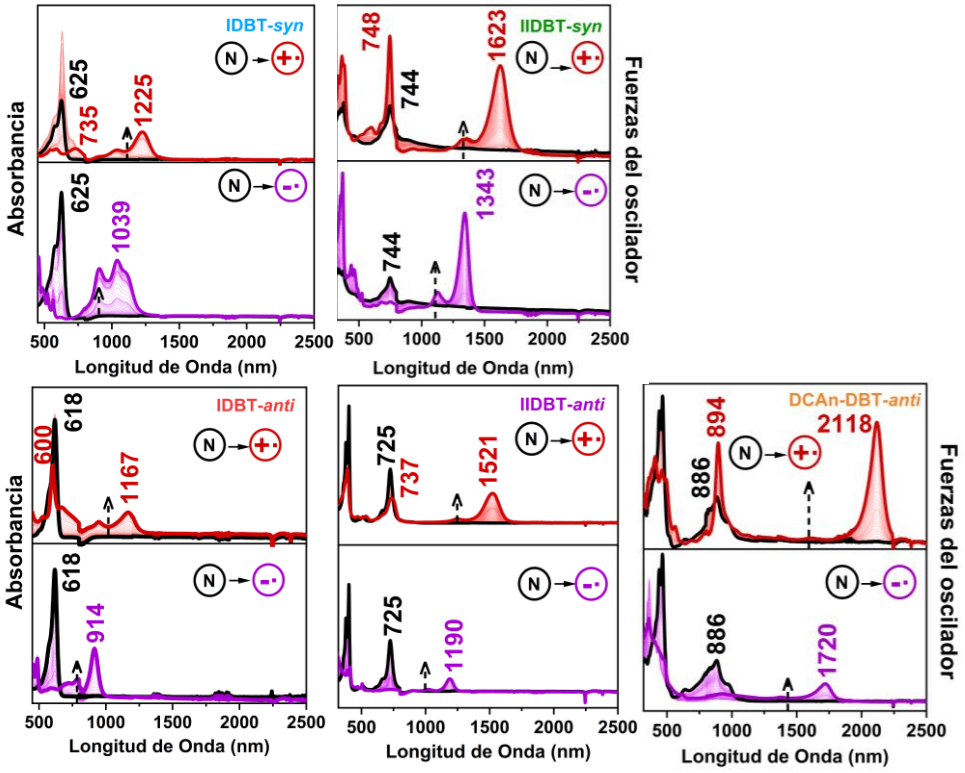


Figura 4.II.23. Procesos espectroelectróquimicos UV-Vis-NIR de los isómeros ***syn*** (arriba) y ***anti*** (abajo) de oxidación y reducción. Las líneas negras corresponden a especies neutras, las líneas rojas y moradas corresponden a las especies oxidadas completamente formadas catión y anión radical, respectivamente. Las líneas de colores claros corresponden a los espectros intermedios entre las distintas especies generadas. Se muestran los tránsitos electrónicos de las bandas situadas en el NIR asociados a las especies cargadas **[IDBT]$^{\bullet+/\bullet-}$**, **[IIDBT]$^{\bullet+/\bullet-}$** y **[DCAn-DBT]$^{\bullet+/\bullet-}$**.

UNIVERSIDAD DE MÁLAGA

Para las medidas se prepararon disoluciones de los derivados **IDBT**, **IIDBT** y **DCAn-DBT** a unas concentraciones de 10^{-4} M en CH_2Cl_2. Se empleó como electrolito de fondo tetrabutilamonio hexafluorofosfato ($TBAPF_6$) 0,1 M. A pesar de que sólo se muestran los primeros procesos de oxidación y reducción, en la sección "*Anexos*" se recogen todos los espectros de absorción generados al variar el potencial hasta ±1,5 V (**Figuras AI.II.5 y Figura AI.II.6**).

En la **Figura 4.II.23** se presenta la directa comparación entre los cationes y aniones radicales de los isómeros ***syn*** y ***anti*** para las series **IDBT**, **IIDBT** y **DCAn-DBT-*anti***, donde se señalan los máximos de absorción más relevantes para cada especie. Tal y como se observa, los espectros de los cationes radicales presentan dos bandas relevantes, una situada en el rango del Vis-NIR, las cuales se asignan al tránsito electrónico SOMO→LUMO, y otra banda intensa situada a menores energías (NIR), asignada al tránsito electrónico HOMO→SOMO, lo cual representa el perfil típico de especies π-conjugadas monorradicalarias cargadas positivamente[28-32]. Por un lado, la serie **IDBT** presenta unos valores de longitud de onda para el par de bandas descrito de 1225/735 nm, 1167/600 nm para los isómeros ***syn*** y ***anti***, respectivamente. Por otro lado, la serie **IIDBT** exhibe unos resultados de 1623/748 nm, 1521/737 nm para los isómeros ***syn*** y ***anti***, respectivamente. Finalmente, la molécula **[DCAn-DBT-*anti*]$^{\bullet+}$** sitúa este par de bandas a 2118/894 nm. En el caso de los aniones radicales, estos presentan una característica banda situada en la región NIR, asignada al tránsito electrónico HOMO→SOMO, observándose para la familia **IDBT** unos valores de 1039 nm y 914 nm, mientras que la serie **IIDBT** señala sus bandas a 1343 nm y 1190 nm, para los isómeros ***syn*** y ***anti***, respectivamente. La molécula **[DCAn-DBT-*anti*]$^{\bullet-}$** presenta dicha absorción a 1720 nm.

En la **Figura 4.II.23** se señalan, mediante flechas discontinuas, los tránsitos electrónicos de las series **[IDBT]$^{\bullet+/\bullet-}$**, **[IDBT]$^{\bullet+/\bullet-}$** y **[DCAn-DBT]$^{\bullet+/\bullet-}$** asociados a las bandas más intensas situadas en el IR cercano, los cuales se llevaron a cabo mediante metodología TD-DFT, al nivel teórico UB3LYP/6-31G(d,p). Estas transiciones entre los orbitales HOMO→SOMO presentan

UNIVERSIDAD DE MÁLAGA

contribuciones superiores al 85%, además de una fuerza de oscilador f>0,300. Se observa cómo dichas transiciones son menos energéticas para las especies positivas frente a las negativas, además, tanto el aumento del centro molecular, como la orientación ***syn*** frente a los ***anti***, genera un desplazamiento de bandas hacia el NIR, es decir, una reducción de E_{gap}, lo cual indica las posibles desestabilizaciones que experimentan los orbitales frontera al soportar las distintas cargas. El análisis de este fenómeno puede llegar a ser crucial para el entendimiento de la estructura electrónica de los compuestos cargados. Por ello, en el próximo apartado se realizará una discusión de las topologías y diagramas de energía de las especies cargadas con el fin de explicar los distintos desplazamientos de bandas.

Diagrama de Energías y Topologías de los Orbitales Moleculares Frontera.

La **Figura 4.II.24** muestra, para las dos especies cargadas, las energías de los orbitales moleculares más relevantes, donde se relacionan las series **[IDBT]$^{\bullet+/\bullet-}$**, **[IIDBT]$^{\bullet+/\bullet-}$** y **[DCAn-DBT]$^{\bullet+/\bullet-}$** del mismo isómero.

Tal y como se puede observar para las especies catión radical, las bandas situadas en la región IR cercano se asignan a tránsitos electrónicos entre los orbitales $HOMO_{CR}$ y $SOMO_{CR}$ ($HOMO_{CR}$ → $SOMO_{CR}$). Si se comparan los valores de E_{gap} de los isómeros **anti** para las diferentes familias, se observa una disminución de este valor al aumentar del tamaño del centro molecular (**[IDBT-*anti*]$^{\bullet+}$** 1,07 eV; **[IIDBT-*anti*]$^{\bullet+}$** 0,82 eV; **[DCAn-DBT-*anti*]$^{\bullet+}$** 0,61 eV). En el caso de los isómeros ***syn*** ocurre lo mismo (**[IDBT-*syn*]$^{\bullet+}$** 0,99 eV; **[IIDBT-*syn*]$^{\bullet+}$** 0,74 eV). Este continuo efecto de reducción de energía puede ser debido a la mayor conjugación efectiva presente en los centros π-conjugados de mayor tamaño. Comparando ahora los valores de E_{gap} entre ambos isómeros, las moléculas orientadas en posición ***syn*** exhiben menores energías frente a las presentadas por las disposiciones ***anti***, lo cual puede relacionarse con diferentes procesos de estabilización de carga positiva. En el caso de las especies anión radical, las bandas situadas en la región IR cercano se asignan a tránsitos electrónicos entre

UNIVERSIDAD DE MÁLAGA

los orbitales $HOMO_{AR}$ y $SOMO_{AR}$ ($HOMO_{AR}$ → $SOMO_{AR}$). En cuanto a las tendencias de los valores de E_{gap} en las especies anión radical, estas muestran nuevamente un continuo descenso de E_{gap} al aumentar el tamaño anillo central (**[IDBT-*anti*]**$^{\bullet-}$ 1,31 eV; **[IIDBT-*anti*]**$^{\bullet-}$ 0,88 eV; **DCAn-[DBT-*anti*]**$^{\bullet-}$ 0,67 eV), y al cambiar el patrón de fusión ***anti*→*syn*** (**[IDBT-*syn*]**$^{\bullet-}$ 1,11 eV; **[IIDBT-*syn*]**$^{\bullet-}$ 0,83 eV). Además, cabe destacar la reducción de E_{gap} de las especies catión radical frente a las anión radical para una misma molécula, lo cual podría explicarse a través de diferentes escenarios de deslocalización de carga intramolecular.

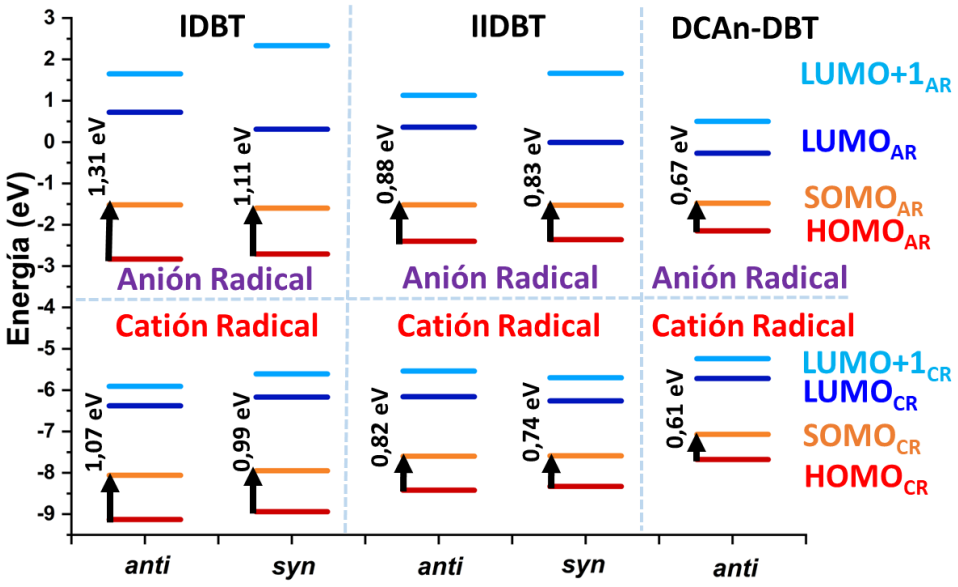


Figura 4.II.24. Diagrama de energía de los orbitales moleculares frontera correspondientes a las especies anión (arriba) y catión radical (abajo) de los isómeros pertenecientes a las series **IDBT**, **IIDBT** y **DCAn-DBT**. El código de colores correlaciona orbitales con naturaleza similar. Se indican los valores de energía pertenecientes al tránsito electrónico $HOMO_{CR}$→$SOMO_{CR}$ y $HOMO_{AR}$→$SOMO_{AR}$, para las especies catión y anión radical, respectivamente.

UNIVERSIDAD DE MÁLAGA

En la **Figura 4.II.25** se incluyen las topologías de los orbitales moleculares involucrados en los tránsitos electrónicos asignados a las bandas de absorción de menor energía. Para ello se llevaron a cabo cálculos DFT al nivel teórico UB3LYP/6-31G(d,p).

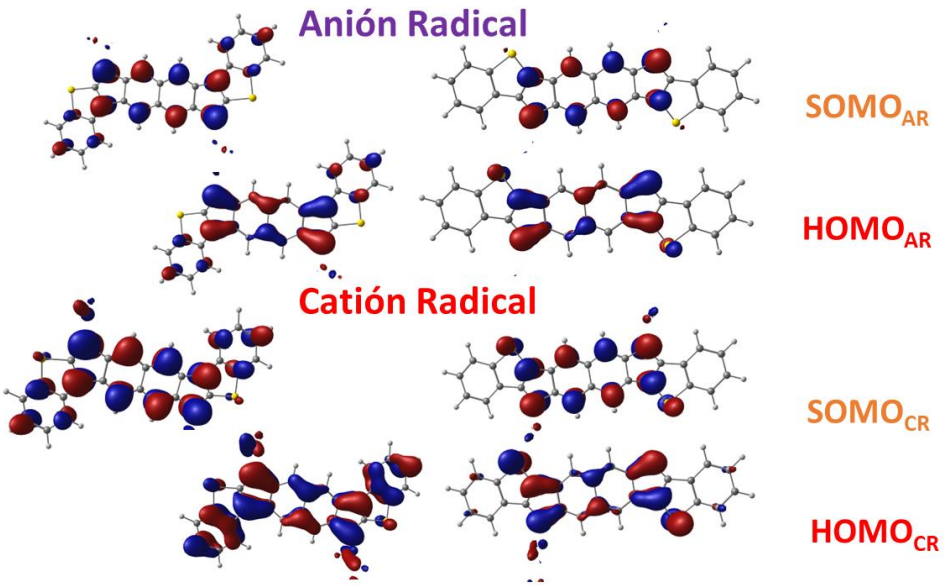


Figura 4.II.25. Se muestran las topologías de los orbitales HOMO$_{CR}$, SOMO$_{CR}$ y HOMO$_{AR}$, SOMO$_{AR}$, para las moléculas **[IIDBT-*syn*]**$^{\bullet+/\bullet-}$ (izquierda) e **[IIDBT-*anti*]**$^{\bullet+/\bullet-}$ (derecha). Se han suprimido los grupos R para una mejor visualización. Se empleó un valor de contorno de 0,035.

Atendiendo la distribución de densidad π-electrónica que muestran estas topologías, se observan diferentes grados de π-deslocalización a través de las moléculas. Debido a que el comportamiento de las cargas de un mismo isómero para diferentes familias son iguales, solo se presentan las topologías correspondientes a las especies catión y anión radical **[IIDBT-*syn*]**$^{\bullet+/\bullet-}$ e **[IIDBT-*anti*]**$^{\bullet+/\bullet-}$. El resto se recogen en la sección "*Anexos*" (Figuras **AI.II.7** y **AI.II.8**). Por un lado, en las especies cargadas de **[IIDBT-*anti*]**$^{\bullet+/\bullet-}$, la distribución de carga π-conjugada de los orbitales HOMO$_{AR}$ y SOMO$_{AR}$ (anión radical) se localiza exclusivamente en el centro molecular. No obstante, la π-deslocalización se extiende hasta el heteroátomo de

UNIVERSIDAD DE MÁLAGA

azufre en el caso de los orbitales $HOMO_{CR}$ y $SOMO_{CR}$ (catión radical). Por otro lado, los orbitales de las especies cargadas **[IIDBT-*syn*]**$^{\bullet+/\bullet-}$, muestran una total π-deslocalización a través de la molécula en el caso de $HOMO_{CR}$ y $SOMO_{CR}$ (catión radical). Sin embargo, esta distribución difiere para los orbitales $HOMO_{AR}$ y $SOMO_{AR}$ (anión radical), excluyéndose la deslocalización a través del heteroátomo de azufre. A partir de este análisis de topologías, se sugiere la existencia de diferentes procesos de deslocalización de carga intramolecular no solo entre las especies cargadas positiva y negativamente, sino también entre isómeros ***syn*** y ***anti***. Los diferentes modos de estabilización de carga podrían llegar a explicar el mayor desplazamiento de banda de cationes frente a aniones y de los isómeros ***syn*** frente a los ***anti***.

Cálculos de Aromaticidad y Antiaromaticidad: Barrido NICS.

Como respuesta a la mejora de la estabilidad molecular, es de esperar que se produzcan variaciones en la aromaticidad de los anillos que componen las distintas moléculas. Por ello, se llevó a cabo el estudio de la aromaticidad de las moléculas cargadas **[IIDBT-*anti*]**$^{\bullet+/\bullet-}$ mediante cálculos *NICSπzz* (1,7 Å)[19-21], con el fin de averiguar los diferentes escenarios de deslocalización de carga que estabilizan las especies catión y anión radical. (**Figura 4.II.26**). El resto de los perfiles *NICSπzz* (1,7 Å) se recogen en la sección "Anexos" (Figuras **AI.II.9 y AI.II.10**).

UNIVERSIDAD DE MÁLAGA

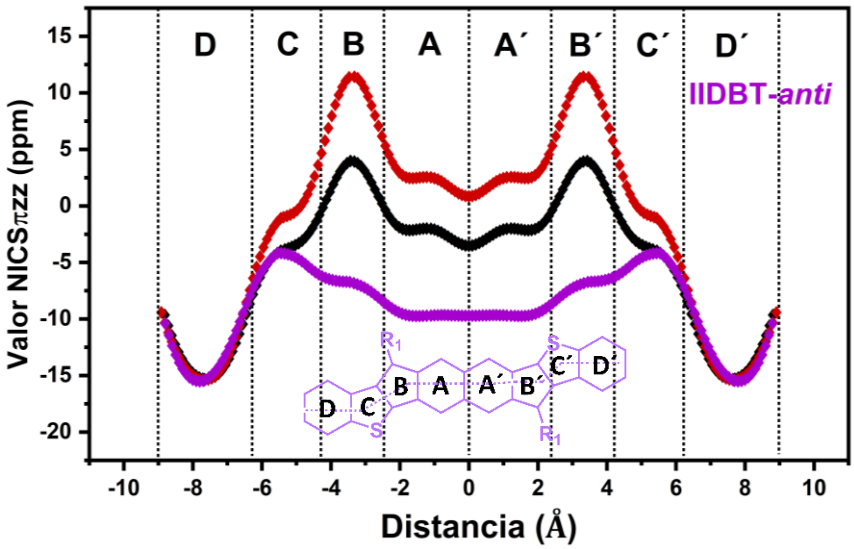


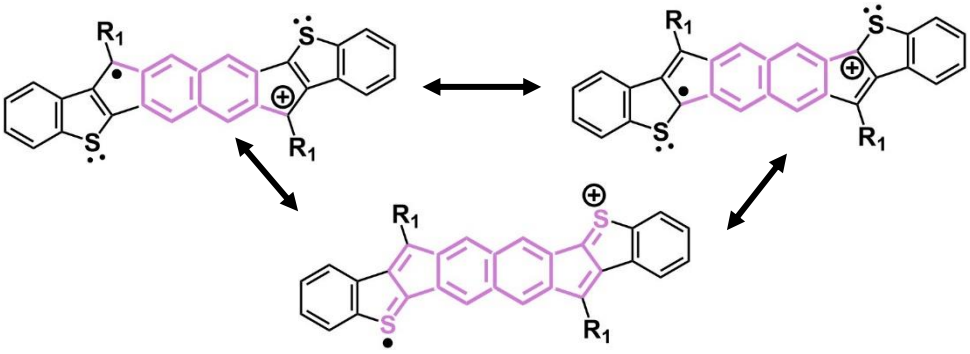
Figura 4.II.26. Perfiles *NICSπzz* (1,7 Å) de las especies neutras (negro), catión (rojo) y anión (morado) radical correspondientes al compuesto **IIDBT-*anti***. La geometría se optimizó con metodología DFT al nivel teórico UB3LYP/6-31G(d,p), donde se señala el recorrido del barrido.

Atendiendo a los resultados de los desplazamientos químicos se observa, tanto para la especie neutra como para las cargadas, que la aromaticidad de los anillos periféricos D permanece constante (-16 ppm), lo cual excluye esta región molecular del proceso de estabilización de carga. Todo lo contrario ocurre en los anillos centrales, donde la aromaticidad de las especies cargadas difiere claramente de la obtenida para la especie neutra, debido al papel que juega el fragmento central en el proceso de estabilización de carga. En el caso del catión radical, la aromaticidad confinada entre los anillos B-A-A´-B´ disminuye con respecto a los valores de la especie neutra. Sin embargo, dichos centros se vuelven más aromáticos en la especie anión radical. Esta evolución en los valores de aromaticidad indica un incremento en la desestabilización de los orbitales frontera desde el anión al catión radical, lo que explicaría la mayor reducción de E_{gap} en las especies oxidadas frente a las reducidas. Observando ahora los valores de desplazamiento correspondientes al anillo

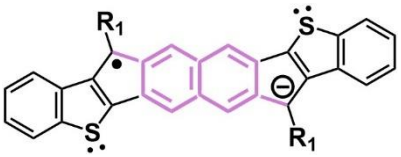
UNIVERSIDAD DE MÁLAGA

de tiofeno (C), tanto la especie neutra como el anión radical poseen resultados similares (-5 ppm), y diferentes al del catión radical. Esto indica la posible interacción de la carga positiva con el átomo de azufre, debido a la naturaleza rica en electrones de dicho heterociclo. En cambio, la repulsión generada entre el anillo de tiofeno y la carga negativa del anión radical produce que la estabilización de dicha carga se rija exclusivamente por el centro molecular. A partir de los cálculos de topologías y *NICSπzz*, se han podido descifrar las diferentes formas canónicas que presentan las especies cargadas **[IIDBT-*anti*]$^{\bullet+/\bullet-}$** (**Esquema 4.II.5**). El resto de las formas resonantes pertenecientes a las especies **[IDBT-*anti*]$^{\bullet+/\bullet-}$**, **[DCAn-DBT-*anti*]$^{\bullet+/\bullet-}$** e **[IDBT-*syn*]$^{\bullet+/\bullet-}$** se recogen en la sección "*Anexos*" (**Esquemas AI.II.1 y AI.II.2**).

Catión Radical:



Anión Radical:



Esquema 4.II.5. Formas canónicas de las especies cargadas **[IIDBT-*anti*]$^{\bullet+/\bullet-}$** que contribuyen a la estabilización de cargas en ambas especies redox. Los enlaces coloreados señalan las zonas de deslocalización de carga.

UNIVERSIDAD DE MÁLAGA

En cuanto al estudio de la aromaticidad de las moléculas cargadas **[IIDBT-*syn*]$^{\bullet+/\bullet-}$**, en la **Figura 4.II.27** se presentan los valores de desplazamiento químico obtenidos mediante cálculos *NICSπzz* (1,7 Å)[19-21].

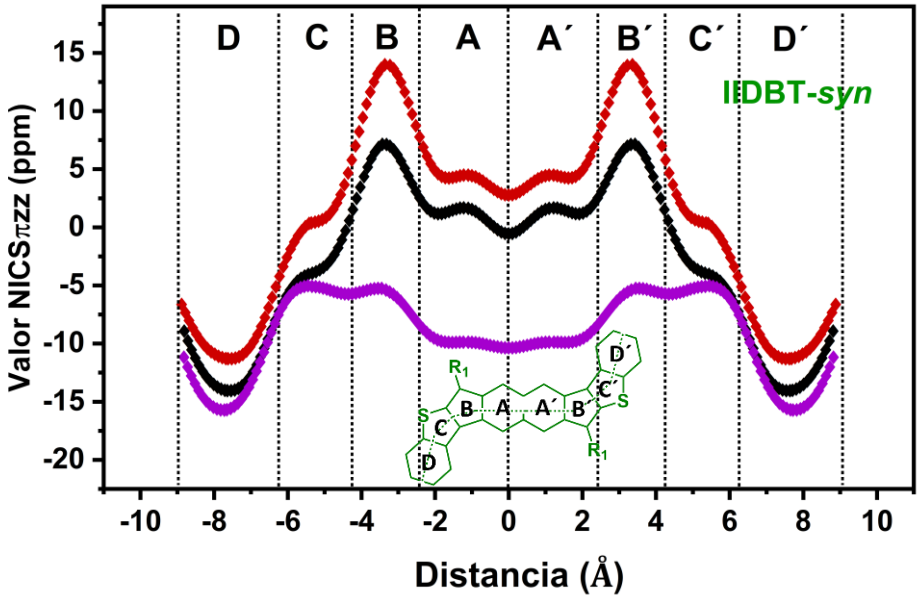


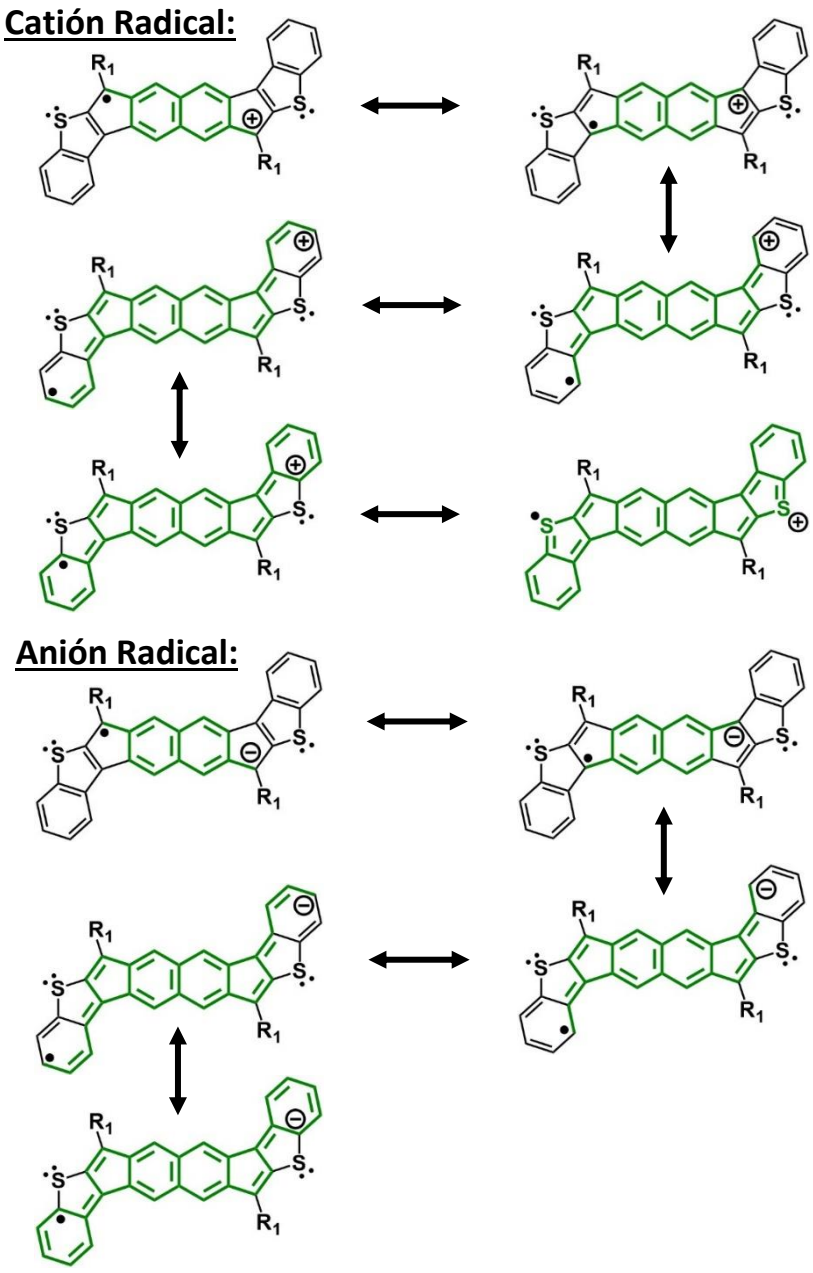
Figura 4.II.27. Perfíles *NICSπzz* (1,7 Å) de las especies neutras (negro), catión (rojo) y anión (morado) radical correspondientes al compuesto **IIDBT-*syn***. La geometría se optimiza con metodología DFT al nivel teórico UB3LYP/6-31G(d,p), donde se señala el recorrido del barrido.

En primer lugar, a diferencia del isómero ***anti***, los cambios generados en los valores de desplazamiento químico del anillo D para catión y anión radical, con respecto a la especie neutra, corroboran la deslocalización intramolecular de carga positiva y negativa alrededor de los grupos periféricos de la molécula. En segundo lugar, los resultados de desplazamiento de los fragmentos centrales también varían para ambas especies cargadas frente a la molécula en estado neutro. Al igual que ocurría en el isómero ***anti***, mientras que existe una ganancia de aromaticidad en los anillos B-A-A´-B´ por parte del anión radical, en el caso del catión radical se produce una desestabilización de energía en los

UNIVERSIDAD DE MÁLAGA

orbitales frontera, que da lugar a una disminución de la diatropicidad del centro molecular. En cuanto a la variación de desplazamiento del anillo C, tal y como indicaban las topologías del orbital $SOMO_{AR}$ en el anión radical, la carga negativa no se deslocaliza a través del átomo de azufre. Esto da lugar a que tanto la especie reducida como la neutra presenten unos valores de desplazamiento cercanos a -5 ppm. Sin embargo, el valor de desplazamiento en el anillo C se ve reducido en el caso del catión radical. Esta reducción en la aromaticidad del grupo tiofeno, junto a las topologías de los orbitales $HOMO_{CR}$ y $SOMO_{CR}$ de la especie oxidada, indican la deslocalización de la carga positiva a través del heteroátomo de azufre. De este modo, por un lado, se vuelve a demostrar que la mayor desestabilización de los orbitales frontera del catión frente al anión radical se debe al mayor número de formas resonantes que presenta **[IIDBT-*syn*]$^{\bullet+}$** con respecto a **[IIDBT-*syn*]$^{\bullet-}$**. Por otro lado, este hecho también justifica los mayores desplazamientos de bandas de las especies cargadas de los isómeros ***syn*** frente a los ***anti***. La conjugación cruzada presente en **IIDBT-*syn*** reduce los efectos de repulsión entre las cargas libres y los pares de electrones del azufre. En cambio, esta repulsión se ve incrementada en el caso de **IIDBT-*anti***, debido a la conjugación lineal presente. Este efecto da lugar a un mayor número de formas resonantes en el caso de la isomería ***syn*** frente a ***anti*** (**Esquema 4.II.6**).

UNIVERSIDAD DE MÁLAGA



Esquema 4.II.6. Formas canónicas de las especies cargadas **[IIDBT-*syn*]**$^{\bullet+/\bullet-}$que contribuyen a la estabilización de cargas en ambas especies redox. Los enlaces coloreados señalan las zonas de deslocalización de carga.

UNIVERSIDAD DE MÁLAGA

4.II.3. REFERENCIAS.

[1] *Fluorescence quantum efficiency of dry Bacillus globigii spores*, J. Kunnil, S. Sarasanandarajah, E. Chacko, and L. Reinisch, *Optics Express*, **2005**, 13, 8969-8979.

[2] *Effect of pressure on the Raman and electronic absorption spectra of naphthalene- and perylenetetracarboxylic dianhydrides*, A. Jayaraman, M. L. Kaplan, and P. H. Schmidt, *J. Chem. Phys*., **1985**, 82, 1682-1687.

[3] *Thiophene and its sulfur inhibit indenoindenodibenzothiophene diradicals from low-energy lying thermal triplets*, J.J Dressler, M. Teraoka, G. Espejo, R. Kishi, S. Takamuku, C.J. Gómez-García, L.N. Zakharov, M. Nakano, J. Casado and M.M. Haley, *Nat. Chem.*, **2018**, 10, 1134−1140.

[4] *Relationship between third-order nonlinear optical properties and magnetic interactions in open-shell systems: a new paradigm for nonlinear optics,* M. Nakano, R. Kishi, S. Ohta, H. Takahashi, T. Kubo, K. Kamada, K. Ohta, E. Botek, and B. Champagne, *Phys. Rev. Lett.*, **2007**, 99, 33001-33003.

[5] *Theoretical design of open-shell singlet molecular systems for nonlinear optics*, M. Nakano and B. Champagne, *J. Phys. Chem. Lett.*, **2015**, 6, 3236–3256.

[6] *Electronic structure of open-shell singlet molecules: diradical character viewpoint*, M. Nakano, *Top. Curr. Chem.*, **2017**, 375, 47.

[7] *Diradicals*, W.T. Borden, *ed. W. Interscience*, **1982**, Vol. 1.

[8] *Can a square or effectively square singlet be the ground state of cyclobutadiene*, W.T. Borden, *J. Am. Chem. Soc.*, **1975**, 97, 5968-5970.

[9] *Violations of Hund's rule in non-kekule hydrocarbons: theoretical prediction and experimental verification*, W.T. Borden and E.R. Davidson, *J. A. Acc. Chem. Res.*, **1994**, 27, 109-116.

[10] *Molecule isomerism modulates the diradical properties of stable singlet diradicaloids*, J.E. Barker, J.J. Dressler, A.C. Valdivia, R. Kishi, E.T. Strand, L.N. Zakharov, S.N. MacMillan, C.J. Gomez-Garcia, M. Nakano, J. Casado and M.M. Haley*, J. Am. Chem. Soc.*, **2020**, 142, 1548−1555.

UNIVERSIDAD DE MÁLAGA

[11] *Diindenoanthracene diradicaloids enable rational, incremental tuning of their singlet- triplet energy gaps,* J.J Dressler, A.C. Valdivia, R. Kishi, G.E. Rudebusch, A.M. Ventura, B.E. Chastain, C.J. Gomez-Garcia, L.N. Zakharov, M. Nakano, J. Casado and M.M. Haley, *Chem*, **2020**, 6, 1353−1368.
[12] *Monoradicals and diradicals of dibenzofluoreno[3,2-b]fluorene isomers: mechanisms of electronic delocalization*, H. Hayashi, J.E. Barker, A.C. Valdivia, R. Kishi, S.N. MacMillan, C.J. Gómez-García, H. Miyauchi, Y. Nakamura, M. Nakano, S. Kato, M.M. Haley and Juan Casado, *J. Am. Chem. Soc.*, **2020**, 142, 20444–20455.
[13] *Biomolecular spectroscopy*, R.J.H. Clark and R. E. Hester, **1993**, Vol. 20, Part A.
[14] *Introduction to infrared and Raman spectroscopy*, N.B. Colthurp, L. H. Daly, and S.E. Wiberley*, Academic Press Inc.*, **1990**, Vol 2.
[15] *Infrared and Raman characteristic group frequencies tables and charts*, G. Socrates, *Wiley*, **1990**, Vol 3.
[16] *Characteristic Raman frequencies of organic compounds*, F.R. Dollish, W. G. Fateley, and F. F. Bentley, *Wiley*, **1974**, Vol. 1.
[17] *Diindeno-fusion of an anthracene as a design strategy for stable organic biradicals*, G.E. Rudebusch, J.L. Zafra, K. Jorner, K. Fukuda, J.L. Marshall, I. Arrechea-Marcos, G.L. Espejo, R.P. Ortiz, C.J. Gómez-García, L.N. Zakharov, M. Nakano, H. Ottosson, J. Casado and M.M. Haley, *Nat. Chem*., **2016**, 8, 753-759.
[18] *Vibrational fingerprint of the structural tuning in push–pull organic chromophores with quinoid or proaromatic spacers*, J. Casado, M.M. Oliva, M.C. Ruiz-Delgado, and J.T. López-Navarrete, *J. Chem. Phys.*, **2007**, 126, 074701-074708.
[19] *The NICS-XY-Scan: identification of local and global ring currents in multi-ring systems*, R. Gershoni-Poranne, A. Stanger, *Chem. Eur. J.*, **2014**, 20, 5673-5688.
[20] *Nucleus-Independent Chemical Shifts (NICS): distance dependence and revised criteria for aromaticity and antiaromaticity*, A. Stanger, *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 883-893.
[21] *Obtaining relative induced ring currents quantitatively from NICS*, A. Stanger, *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 2281-2288.
[22] *Indacenodibenzothiophenes: synthesis, optoelectronic properties and materials applications of molecules with strong antiaromatic character*, J.L.

UNIVERSIDAD DE MÁLAGA

Marshall, K. Uchida, C.K. Frederickson, C. Schütt, A.M. Zeidell, K.P. Goetz, T.W. Finn, K. Jarolimek, L.N. Zakharov, C. Risko, R. Herges, O.D. Jurchescud and M.M. Haley, *Chem. Sci.*, **2016**, 7, 5547-5558.

[23] *Nucleus-independent chemical shifts (NICS) as an aromaticity criterion*, Z. Chen, C.S. Wannere, C. Corminboeuf, R. Puchta and P. Schleyer, *Chem. Rev.*, **2005**, 105, 3842- 3888.

[24] *Summation of Nucleus Independent Chemical Shifts as a measure of aromaticity,* N. S. Mills and K. B. Llagostera, *J. Org. Chem.*, **2007**, 72, 9163-9169.

[25] Anomalous paramagnetism of copper acetate, B. Bleaney, K.D. Bowers, *Proc. R. Soc.*, **1952**, 214, 451−465.

[26] *From open-shell singlet diradicaloids to polyradicaloids*, T.Y. Gopalakrishna, W. Zeng, X. Lu, and J. Wu, *Chem. Commun.*, **2018**, 54, 2186–2199.

[27] *Cyclic voltammetry and computational chemistry studies on the evaluation of the redox behavior of parabens and other analogues*, E.S. Gil, C.H. AndradeI, N.L. BarbosaI, R. C. BragaI, S.H.P. SerranoII, *J. Braz. Chem. Soc.*, **2012**, 23, 563-572.

[28] *Polarons, bipolarons, and solitons in conducting polymers*, J.L. Bredas and G.B. Street, *Acc. Chem. Res.*, **1985**, 18, 309-315.

[29] *Polarons, bipolarons and side-by-side polarons in reduction of oligofluorenes*, L. Zaikowski, P. Kaur, C. Gelfond, E. Selvaggio, S. Asaoka, Q. Wu, H. Chen, N. Takeda, A.R. Cook, A. Yang, J. Rosanelli and J.R. Miller, *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, 134, 10852-10863.

[30] *Electronic absorption and vibrational spectroscopies of conjugated conducting polymers*, Y. Furukawa, *J. Phys. Chem.*, **1996**, 100, 15644-15653.

[31] *Redox States of Long Oligothiophenes: Two Polarons on a Single Chain*, E. E. Havinga, J. L. van Donger, R. A. J. Janssen, J. Cornil and J. L. Brédas, *Chem. Eur. J.,* **1998**, 4, 1509–1522.

[32] *Tuning Delocalization in the Radical Cations of 1,4-Bis[4-(diarylamino)styryl]benzenes, 2,5-Bis[4-(diarylamino)styryl]thiophenes, and 2,5-Bis[4-(diarylamino)styryl]pyrroles through Substituent Effects*, S. Barlow, C. Risko, S. A. Odom, S. Zheng, V. Coropceanu, L. Beverina, J. L.

UNIVERSIDAD DE MÁLAGA

BLOQUE B: INCLUSIÓN DE FRAGMENTOS ANTIAROMÁTICOS CBD ESTABILIZADOS POR GRUPOS

Cap. III

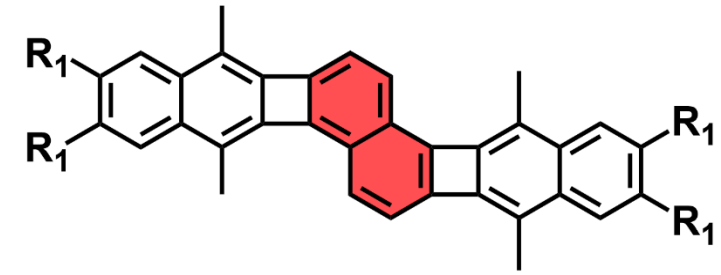
Compuestos Derivados de Bisfenileno: Isómeros [3]Naftilenos.

UNIVERSIDAD DE MÁLAGA

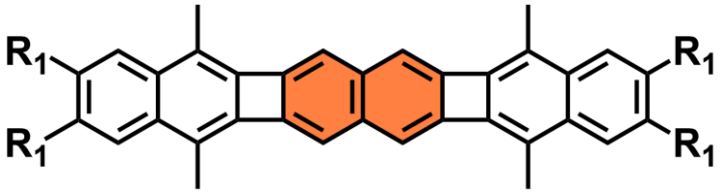
4. (BLQ B) CAPÍTULO III. Compuestos Derivados de Bisfenileno: Isómeros [3]Naftilenos.

UNIVERSIDAD DE MÁLAGA

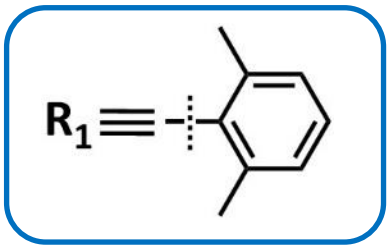
El **Esquema 4.III.1** muestra las estructuras de las moléculas pertenecientes a la familia [3]Naftilenos (**[3]N-*angular*** y **[3]N-*lineal***), en las cuales se marcan con colores los ciclos que representan los distintos patrones de fusión.



[3]N-*angular*



[3]N-*lineal*



Esquema 4.III.1. Estructuras químicas de los compuestos pertenecientes a la familia [3]Naftilenos, donde se marcan los ciclos que representan las distintas isomerías. En el recuadro, se muestra el grupo funcional voluminoso (xililo) presente en las moléculas a estudio.

UNIVERSIDAD DE MÁLAGA

4.III.1. CARACTERIZACIÓN DE ESPECIES NEUTRAS.

A. ESTRUCTURA ELECTRÓNICA.

Espectroscopía de Absorción Electrónica.

Las propiedades ópticas de la serie de moléculas [3]Naftilenos se estudiaron mediante el registro de los espectros de absorción electrónica, a temperatura ambiente para disoluciones 10^{-5} M en CH_2Cl_2 (**Figura 4.III.1**).

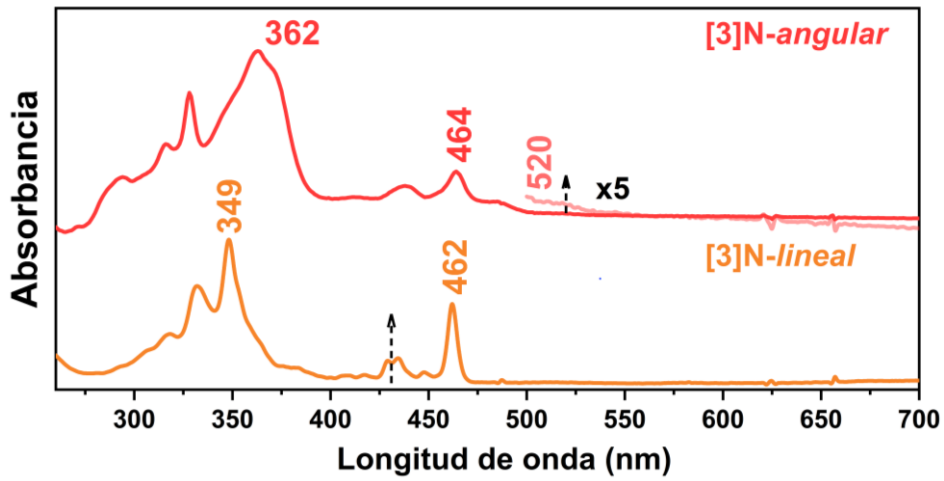


Figura 4.III.1. Espectros de absorción electrónica UV-Vis en CH_2Cl_2 a temperatura ambiente, pertenecientes a las series de isómeros **[3]N-*angular*** y **[3]N-*lineal***. Junto a los espectros se muestran los tránsitos electrónicos de las bandas situadas a menor energía (flecha discontinua), calculados con metodología TD-DFT al nivel teórico B3LYP/6-31G(d,p).

Se observa, para ambas moléculas, que las bandas más intensas de los espectros se sitúan en la región UV. Estas absorciones características de acenos[1] muestran sus λ_{max} en el rango 345-365 nm. Comparando los espectros en la región visible, el isómero ***lineal*** exhibe un conjunto de componentes vibrónicas resueltas, señal de rigidez molecular, cuyo λ_{max}

UNIVERSIDAD DE MÁLAGA

aparece a 462 nm. El compuesto **[3]N-*angular*** muestra un λ_{max} (464 nm) similar al de su isómero. Sin embargo, el perfil de la banda es más ancho y las componentes vibrónicas están menos resueltas. Además, presenta un hombro de baja intensidad, el cual aparece a 520 nm.

En la **Figura 4.III.1** se señala, mediante flechas discontinuas, la transición electrónica de menor energía, obtenida mediante cálculos TD-DFT al nivel B3LYP/6-31g(d,p) de las moléculas **[3]N-*lineal*** y **[3]N-*angular***. Con relación a ello, en la **Tabla 4.III.1** se muestran las asignaciones de las absorciones descritas con anterioridad.

Tabla 4.III.1. Datos ópticos de los compuestos **[3]N-*linear*** y **[3]N-*angular***.

	[3]Naftilenos						
	Expe.[b] λ_{max} (nm)	**TD-DFT[c] λ_{max} (nm)**	**Transic. elec.[c]**	**Expe.[b] λ_{max} (nm)**	**TD-DFT[c] λ_{max} (nm)**	**Transic. elec.[c]**	
[3]N-*linear*[a]	332 349	339	H-1→L+1/ H→L (f>2,000)	362	370	H-1→L/ H→L+1 (f>2,000)	**[3]N-angular[a]**
	435 **462**	**431**	H-1→L+1/ **H→L** (f>1,000)	437 464 485	430	H-1→L/ H→L+1 (f>0,100)	
				520	**520**	**H→L** (f=0,011)	

[a] Geometría optimizada en sistema de singlete capa cerrada. [b] Medida realizada en CH_2Cl_2 a temperatura ambiente. [c] Cálculo TD-DFT al nivel teórico B3LYP/6-31G** (f>0,1). Todas las transiciones presentan contribuciones de un 75% o superiores.

Por un lado, se observa que las transiciones electrónicas asignadas en la región UV presentan unos valores de fuerza de oscilador f>2,000. Estos resultados concuerdan con la gran intensidad que muestran las bandas experimentales situadas en dicho rango espectral. Por otro lado, la tendencia de los valores teóricos de longitudes de onda mayores a 400 nm coincide con la descrita por las bandas experimentales. Los isómeros ***lineal*** y ***angular*** muestran unos valores de longitudes de onda similares (431 nm

UNIVERSIDAD DE MÁLAGA

y 430 nm, respectivamente). Además, la molécula **[3]N-*angular*** presenta una transición prohibida (f=0,011) a 520 nm, la cual se asigna al hombro medido a 520 nm en el espectro de absorción. Se puede comprobar que el tránsito electrónico H→L se sitúa experimentalmente a mayores λ para el isómero ***angular***, por lo que E_{gap} ***angular*** < E_{gap} ***lineal***.

Continuando con el estudio de las propiedades ópticas, en la **Figura 4.III.2** se muestran los espectros UV-Vis a temperatura variable de la familia de estudio. Los espectros se realizaron para disoluciones 10^{-5} M en 2Me-THF.

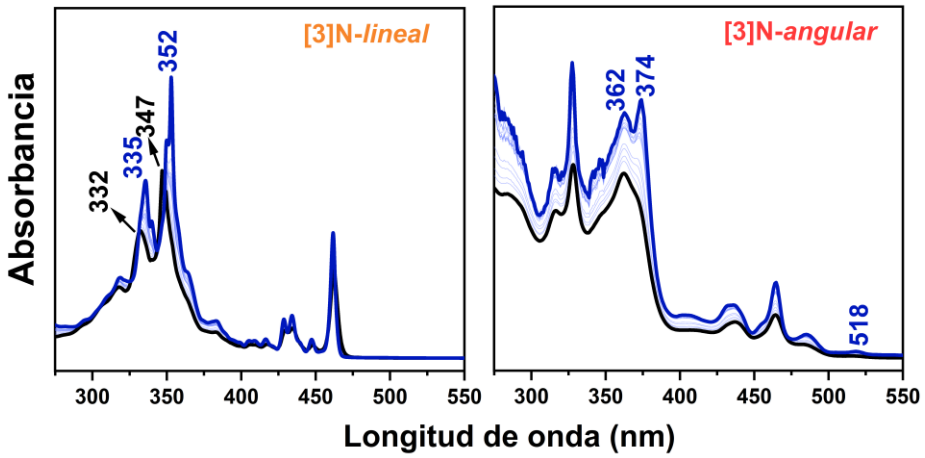


Figura 4.III.2. Espectros de absorción electrónica a temperatura variable de la serie [3]Naftileno en 2Me-THF, desde temperatura ambiente (línea negra) hasta 80 K (línea azul). Las líneas azul claro corresponden a los espectros de absorción a temperaturas intermedias.

Los espectros muestran un comportamiento similar para los compuestos **[3]N-*lineal*** y **[3]N-*angular*** tras el proceso de enfriamiento. En general, las bandas ópticas experimentan una intensificación y un leve desplazamiento hacia el rojo, además de una mejora en la resolución vibrónica. En el caso del isómero ***lineal***, mientras que a temperatura ambiente los λ_{max} se localizan a 332 nm y 347 nm, dichos valores se ven

UNIVERSIDAD DE MÁLAGA

ligeramente desplazados hacia mayores λ tras el enfriamiento (335 nm y 352 nm, respectivamente). Para el isómero ***angular***, la bajada de temperatura produce una intensificación de los valores de λ_{max} situados en el UV, llegándose a resolver una componente vibrónica del hombro situado a 374 nm. Además, la banda asignada al tránsito electrónico entre los orbitales frontera se intensifica, mostrando un valor de 518 nm. En cuanto al par de moléculas mencionado, el análisis estructural mediante la obtención de monocristales realizado por el grupo de investigación del profesor Yan Xia[2,3], desvela diferentes grados de curvatura en el plano π, lo que refleja la flexibilidad inducida por la particular inclusión de grupos ciclobutadieno (CBD) en hidrocarburos policíclicos conjugados. Por tanto, los pequeños cambios presentes en los espectros a 80 K indican que el plano π persiste pandeado para los isómeros [3]Naftilenos en disolución.

Energía y Topología de los Orbitales Moleculares Frontera.

En la **Figura 4.III.3** se representan los diagramas de energía de los orbitales moleculares frontera de las moléculas **[3]N-*lineal*** y **[3]N-*angular***.

Al comparar las energías de los orbitales moleculares frontera de los isómeros ***lineal*** y ***angular***, se observa que los valores de los estados electrónicos LUMOs son prácticamente iguales. Sin embargo, mientras que para **[3]N-*lineal***, el par de orbitales HOMO-1 y HOMO se encuentran próximos en energía, en la molécula **[3]N-*angular*** estos mismos orbitales exhiben una notable diferencia de energía que aproxima el HOMO al LUMO, calculándose un menor valor de E_{gap} (2,90 eV) en comparación a su isómero (3,33 eV), que están de acuerdo con los diferentes valores de longitudes de onda que presentan ambos isómeros en la región visible. Las moléculas en estudio se caracterizan por la presencia de fragmentos CBD. La inclusión de grupos antiaromáticos puede llegar a disminuir el valor de E_{gap}[4,5].

UNIVERSIDAD DE MÁLAGA

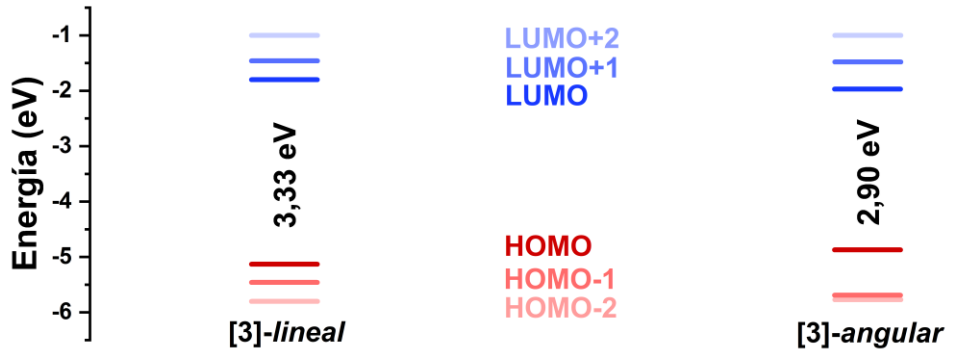


Figura 4.III.3. Diagrama de energía de los orbitales moleculares frontera de la serie [3]Naftileno, donde se señala en cada caso el valor de E_{gap}. Se empleó la metodología DFT al nivel de cálculo B3LYP/6-31G(d,p). Las líneas rojas corresponden a los HOMOs; las líneas azules corresponden a los LUMOs; las líneas de colores rojo y azul claro corresponden a los niveles HOMO-1, HOMO-2 y LUMO+1, LUMO+2 respectivamente.

En la **Figura 4.III.4**, se representan las topologías de los orbitales moleculares HOMO y LUMO de la base molecular bisfenileno y las moléculas **[3]N-*lineal*** y **[3]N-*angular***. En el diagrama de energía de los orbitales moleculares frontera, se observa una mayor desestabilización del par de orbitales HOMO-1 y HOMO, además de una mayor reducción de E_{gap}, en la molécula **[3]N-*angular*** frente a su isómero, de acuerdo con los valores de longitudes de onda observadas en la región visible. Este hecho es un rasgo característico de un sistema antiaromático[6]. En la **Figura 4.III.4**, la topología del orbital HOMO de bisfenileno presenta una deslocalización de densidad π-electrónica similar a la presente en los isómeros de estudio, la cual se concentra alrededor de los enlaces exocíclicos del fragmento de CBD. Sin embargo, el grado de deslocalización de la densidad π-electrónica presente en los orbitales LUMO es diferente. En el caso del isómero ***lineal***, se puede observar que la nube de electrones π se encuentra repartida alrededor de los fragmentos antiaromáticos CBD, mientras que, para la base molecular bisfenileno y el isómero ***angular***, dicha densidad se localiza en dos de los enlaces que componen el ciclo. Tras este análisis, se puede

UNIVERSIDAD DE MÁLAGA

señalar, en cierta medida, que la molécula **[3]N-*angular*** posee un mayor grado de antiaromaticidad en sus grupos CBD con respecto a su isómero. Este efecto se estudiará posteriormente con los barridos *NICSπzz* (1,7 Å).

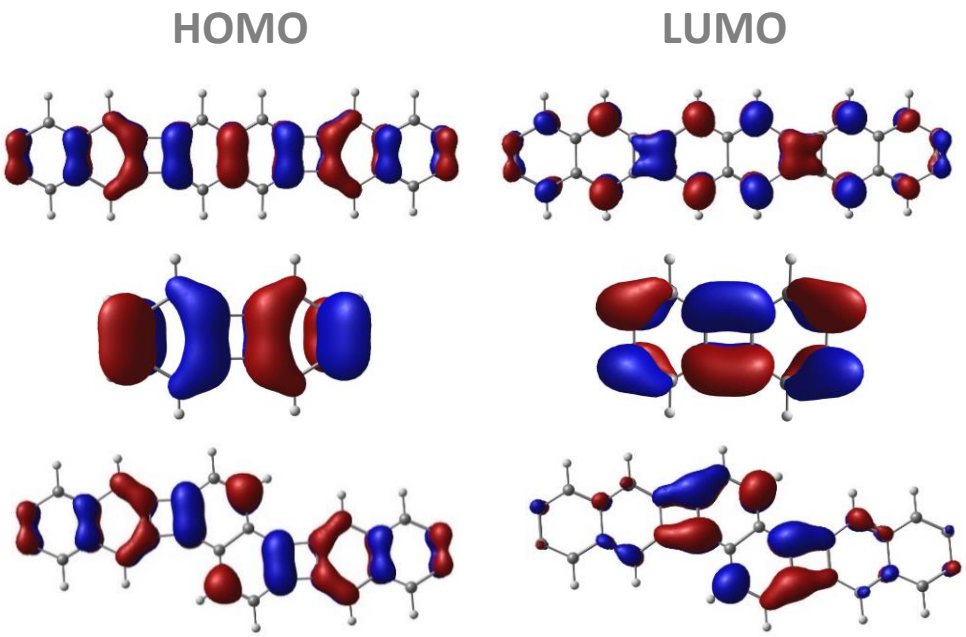


Figura 4.III.4. Topologías de los niveles HOMO y LUMO de la base molecular bisfenileno (centro) y las moléculas **[3]N-*lineal*** (arriba) y **[3]N-*angular*** (abajo). Los cálculos se realizaron al nivel teórico B3LYP/6-31G(d,p). En las topologías se empleó un valor de contorno de 0,035.

Espectroscopía de Fluorescencia.

Para completar la caracterización de las estructuras electrónicas, se ha llevado a cabo el registro de los espectros de fluorescencia, a temperatura variable, de emisión ($\lambda_{exc.}$***lineal***= 347 nm, $\lambda_{exc.}$***angular***= 362 nm) y excitación, correspondientes a las series [3]Naftilenos. Las medidas fueron tomadas a partir de disoluciones $5 \cdot 10^{-6}$ M en 2Me-THF (**Figura 4.III.5**).

UNIVERSIDAD DE MÁLAGA

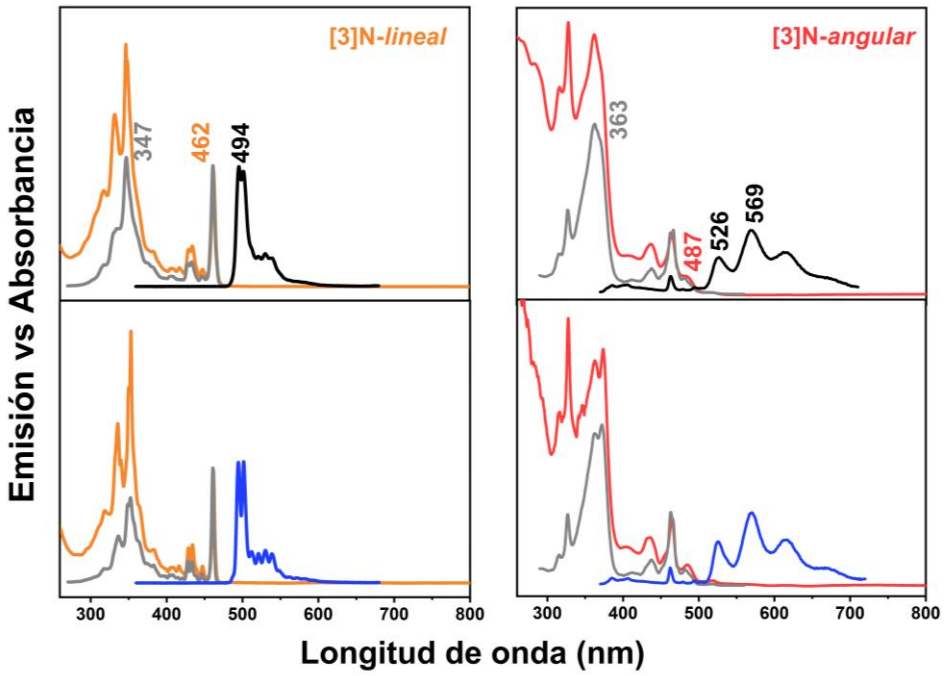


Figura 4.III.5. Espectros de emisión, 298 K (línea negra) y 80 K (línea azul), y excitación (línea gris) de las muestras **[3]N-*lineal*** (izquierda) y **[3]N-*angular*** (derecha) en 2Me-THF. Junto a ellos se representan los correspondientes espectros de absorción electrónica a temperatura ambiente (arriba) y baja temperatura (abajo) de los isómeros ***lineal*** (naranja) y ***angular*** (rojo).

Tal y como se observa en la **Figura 4.III.5**, los isómeros exhiben distintos perfiles de emisión. El compuesto **[3]N-*lineal*** presenta, a temperatura ambiente, una banda de emisión máxima a 494 nm, mientras que el espectro de excitación, cuyo perfil espectral es similar al espectro de absorción, localizada su λ_{max} a 347 nm. En el caso del isómero ***angular***, a temperatura ambiente, la intensidad del λ_{max} del espectro de emisión es 569 nm. Además, el espectro de excitación presenta un λ_{max} a 363 nm, coincidiendo con el λ_{max} del espectro de absorción. También, cabe destacar las diferencias existentes entre los perfiles de bandas de emisión, donde **[3]N-*angular*** muestra un conjunto de bandas más anchas en comparación con su isómero. En cuanto al desplazamiento de Stokes, la molécula **[3]N-*lineal*** posee un valor de 0,17 eV. Este valor se incrementa para el isómero

UNIVERSIDAD DE MÁLAGA

angular (0,19 eV). Tras el análisis a temperatura ambiente, se llevó a cabo el registro de los espectros a baja temperatura (80 K). Sólo se obtuvieron mejoras en la resolución vibrónica de las bandas de emisión. Tras este análisis, se observa que las moléculas **[3]N-*angular*** y **[3]N-*lineal*** presentan efectos fluorescentes distintos entre sí. El menor desplazamiento de Stokes en el isómero ***lineal*** viene dado por las pequeñas diferencias existentes entre la estructura en el estado fundamental y el primero excitado. Estas diferencias son mayores para el isómero ***angular***, debido a la topología del patrón de fusión central.

UNIVERSIDAD DE MÁLAGA

B. ESTRUCTURA MOLECULAR.

Espectroscopía Vibracional Raman.

El análisis de los espectros Raman proporcionará información relevante acerca de la estructura molecular de ambos isómeros, lo cual, a través de las vibraciones de tensión de los enlaces CC (simples $\nu_{C\text{-}C}$ y dobles $\nu_{C=C}$), permitirá contrastar el grado de antiaromaticidad local presente en las moléculas.

En las **Figuras 4.III.6** y **4.III.8** se presentan los espectros FT-Raman, en estado sólido a temperatura ambiente, de los isómeros **[3]N-*lineal*** y **[3]N-*angular***, junto a los espectros teóricos de dichas moléculas, respectivamente. Por su parte, las **Figuras 4.III.7** y **4.III.9** muestran los autovectores de los modos normales de vibración con mayor actividad Raman, asignados a la tensión simétrica de los enlaces CC exocíclicos correspondientes al CBD ($\nu(CC)_{exo\text{-}CBD}$) y tensión de los enlaces CC aromático del naftaleno que constituyen el centro molecular (naftaleno interno: $\nu(C=C)_{Naf\text{-}in}$), junto a los valores de sus correspondiente frecuencias.

UNIVERSIDAD DE MÁLAGA

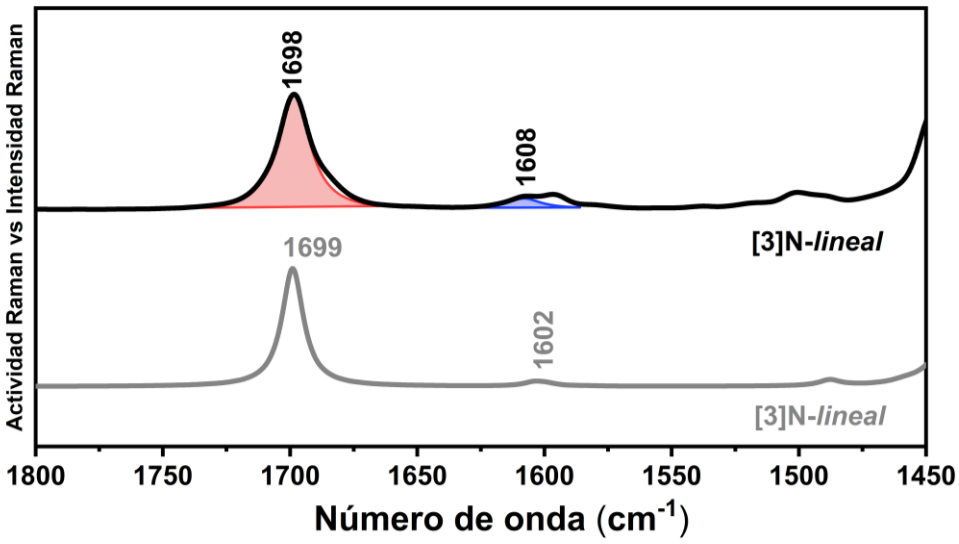
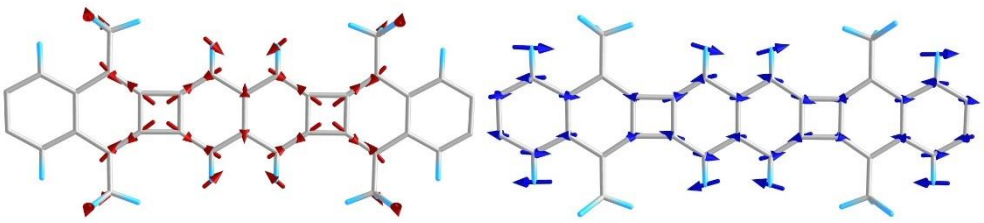


Figura 4.III.6. Espectros FT-Raman ($\lambda_{excitación}$=1064nm) del isómero **[3]N-*lineal*** (negro) junto al espectro Raman teórico de **[3]N-*lineal*** (gris), el cual fue calculado al nivel B3LYP/6-31G(d,p). Se empleó un factor de escala de 0,97.



$\nu(CC)_{exo\text{-}CBD}$ =1699 cm^{-1} (1698 cm^{-1}) **$\nu(C{=}C)_{Naf\text{-}in}$ =1602 cm^{-1} (1608 cm^{-1})**

Figura 4.III.7. Representación de los autovectores asociados a las principales frecuencias teóricas, junto a sus correspondientes números de onda en cm^{-1}. Entre paréntesis se destacan los valores experimentales asociados a **[3]N-*lineal***. El color de los autovectores, relacionados con los colores de las áreas bajo la curva en la **Figura 4.III.6**, señala el modo de vibración, siendo estos: $\nu(CC)_{exo\text{-}CBD}$ (rojo) y $\nu(C{=}C)_{Naf\text{-}in}$ (azul). Se han suprimido los grupos R_1 para una mejor visualización.

UNIVERSIDAD DE MÁLAGA

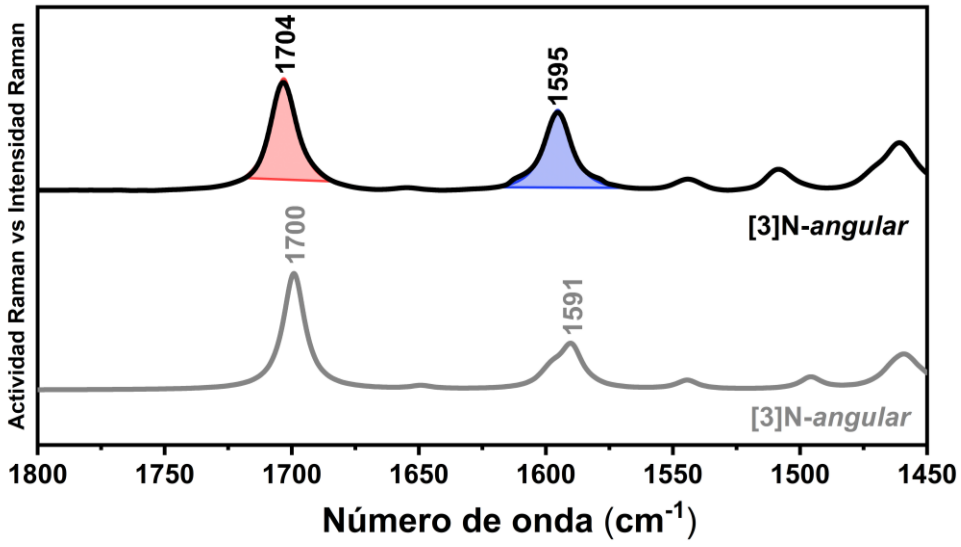
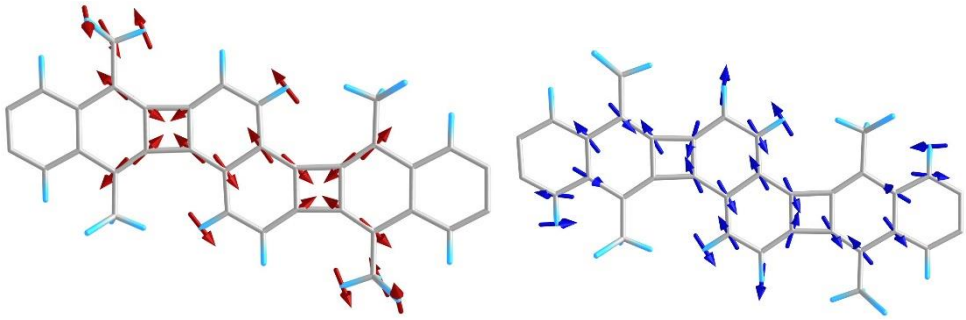


Figura 4.III.8. Espectros FT-Raman ($\lambda_{excitación}$=1064nm) del isómero **[3]N-*angular*** (negro) junto al espectro Raman teórico de **[3]N-*angular*** (gris), el cual fue calculado al nivel B3LYP/6-31G**. Se empleó un factor de escala de 0,97.



$\nu(CC)_{exo\text{-}CBD}$ =1700 cm^{-1} (1704 cm^{-1}) **$\nu(C{=}C)_{Naf\text{-}in}$ 1591 cm^{-1} (1595 cm^{-1})**

Figura 4.III.9. Representación de los autovectores asociados a las principales frecuencias teóricas, junto a sus correspondientes números de onda en cm^{-1}. Entre paréntesis se destacan los valores experimentales asociados a **[3]N-*angular***. El color de los autovectores, relacionados con los colores de las áreas bajo la curva en la **Figura 4.III.8**, señala el modo de vibración, siendo estos: $\nu(CC)_{exo\text{-}CBD}$ (rojo) y $\nu(C{=}C)_{Naf\text{-}in}$ (azul). Se han suprimido los grupos R_1 para una mejor visualización.

UNIVERSIDAD DE MÁLAGA

Las **Figuras 4.III.7** y **4.III.9** contienen los modos normales, de los isómeros de la serie [3]Naftilenos, relacionados con dos tipos de vibraciones diferentes:**(i)** la vibración de tensión simétrica de los enlaces CC exocíclicos correspondientes al CBD ($\nu(CC)_{exo\text{-}CBD}$), la cual se asigna a 1698 cm^{-1}, calculada a 1699 cm^{-1}, para el isómero ***lineal***, y a 1704 cm^{-1}, calculada a 1700 cm^{-1} para el isómero ***angular***; **(ii)** la vibración de tensión de los enlaces CC aromáticos del naftaleno que constituyen el centro molecular ($\nu(C{=}C)_{Naf\text{-}in}$), que se asigna a 1608 cm^{-1} para la molécula ***lineal***, cuyo valor teórico es 1602 cm^{-1}, mientras que para la orientación ***angular***, dicha tensión se presenta a 1595 cm^{-1}, calculada a 1591 cm^{-1} (**Figuras 4.III.6** y **4.III.8**).

La **Figura 4.III.10** muestra la comparación de los espectros Raman entre los isómeros ***lineal*** y ***angular***, con el fin de relacionar los desplazamientos de bandas asignadas con los diferentes grados de antiaromaticidad/aromaticidad local presentes en los fragmentos CBD y naftaleno central.

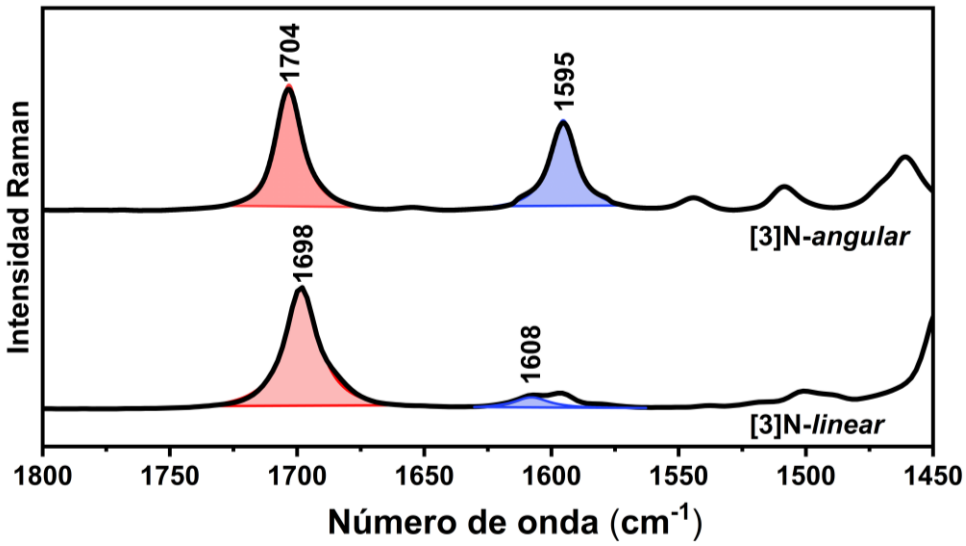


Figura 4.III.10. Espectros FT-Raman ($\lambda_{excitación}$=1064nm) de las moléculas pertenecientes a la serie **[3]Naftileno** (negro). Registrados en estado sólido a temperatura ambiente. Las áreas rojas y azules señalan las bandas correspondientes a los modos normales de vibración $\nu(CC)_{exo\text{-}CBD}$ y $\nu(C{=}C)_{Naf\text{-}in}$, respectivamente.

UNIVERSIDAD DE MÁLAGA

El modo normal de vibración $\nu(CC)_{exo\text{-}CBD}$ se sitúa a mayores energías para la molécula **[3]N-*angular*** (1704 cm^{-1}) frente al isómero ***lineal*** (1698 cm^{-1}), lo cual indica un mayor carácter de doble enlace en las uniones CC exocíclicas de los CBD. Por el contrario, las vibraciones de tensión de los enlaces C=C del naftaleno central presentan menores valores de frecuencia en el isómero ***angular*** (1595 cm^{-1}), señalando una disminución en el orden de enlace de las uniones CC, en comparación con **[3]N-*lineal*** (1608 cm^{-1}).

Cálculos de Aromaticidad y Antiaromaticidad: Barrido NICS.

Para confirmar este resultado, se ha llevado a cabo el cálculo de los perfiles moleculares *NICSπzz* (1,7 Å) de los isómeros de estudio (**Figura 4.III.11**), en el cual se ha utilizado el paquete "AROMA" [7-9] descrito en el capítulo "*Metodología*".

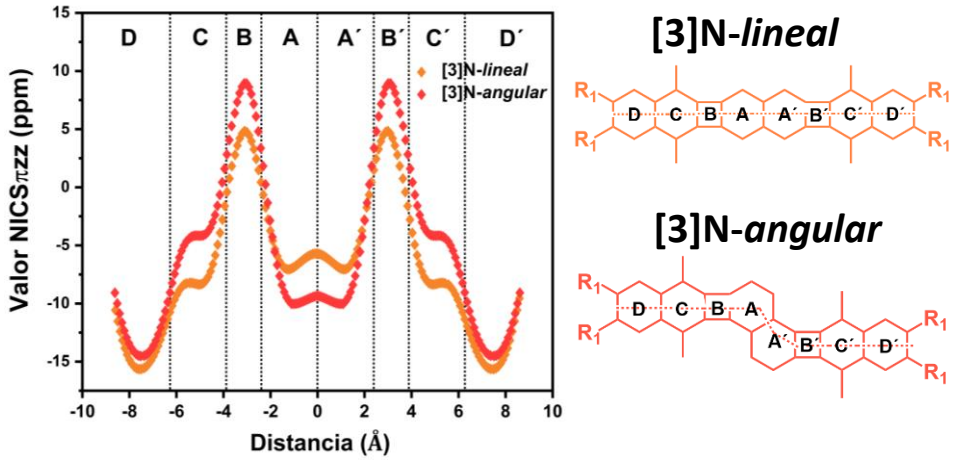


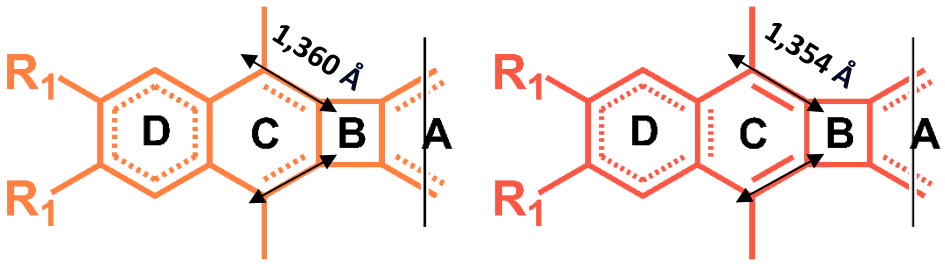
Figura 4.III.11. Perfiles moleculares *NICSπzz* (1,7 Å) de los isómeros **[3]N-*angular*** y **[3]N-*lineal***. Las geometrías se optimizaron con metodología DFT al nivel teórico B3LYP/6-31G(d,p). Junto a los perfiles se muestra el recorrido de los barrido de cada compuesto.

El cálculo *NICSπzz* (1,7 Å) presente en la **Figura 4.III.11** muestra la presencia de una corriente local paratrópica antiaromática en los anillos de cuatro miembros (anillos B y B´), los cuales presentan un valor de desplazamiento de 9,37 ppm y 5,21 ppm para los isómeros ***angular*** y ***lineal***,

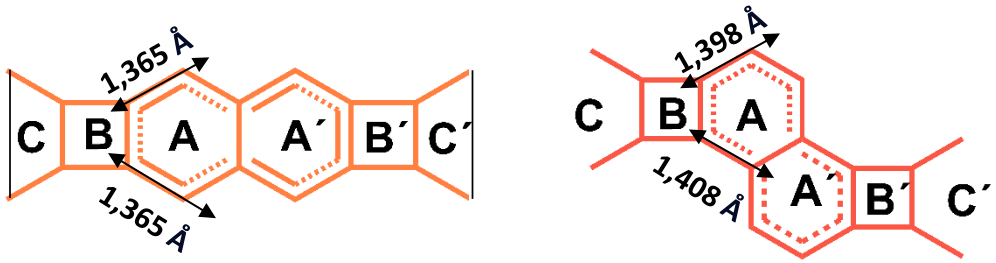
UNIVERSIDAD DE MÁLAGA

respectivamente. En cuanto a los cambios producidos en los naftalenos externos (anillos C-D y C´-D´), mientras que los anillos terminales D y D´ conservan un grado de aromaticidad alto (-16,12 ppm y -14,84 ppm, para los isómeros ***lineal*** y ***angular***, respectivamente), los anillos fusionados directamente con los CBD (anillos C y C´) muestran grados de aromaticidad sustancialmente diferentes. Dichos ciclos se ven desaromatizados (presentan un valor mayor de ppm) debido a la fuerte corriente paratrópica existente en los CBD, siendo este efecto mayor a medida que lo es la antiaromaticidad local. Así, los anillos C y C´ presentan unos valores de desplazamiento de -7,71 ppm y -3,66 ppm, para las moléculas **[3]N-*lineal*** y **[3]N-*angular***, respectivamente. En el **Esquema 4.III.2** se muestra la influencia del efecto de desaromatización sobre el modo normal $\nu(CC)_{exo\text{-}CBD}$, donde el mayor desplazamiento (ppm) de los anillos C-B y C´-B´ en el isómero ***angular***, frente al patrón de fusión ***lineal***, indica que las distancias de enlace CC exocíclicas del CBD son más cortas (1,354 Å frente a 1,360 Å, para ***angular*** y ***lineal***, respectivamente) y por tanto el orden de enlace es mayor (ver **Esquema 4.III.2**), aumentando así la energía del modo normal $\nu(CC)_{exo\text{-}CBD}$ (1704 cm^{-1} frente a 1698 cm^{-1}, para ***angular*** y ***lineal***, respectivamente). Finalmente, para minimizar el grado de paratropicidad de los grupos CBD, los anillos A y A´, correspondientes al naftaleno central, refuerzan su grado de diatropicidad. Así, la mayor aromaticidad de dichos anillos en el isómero ***angular*** (-10,08 ppm) frente al isómero ***lineal*** (-7,44 ppm), produce un aumento en las distancias de enlace CC aromáticos del grupo naftaleno central (1,398 Å y 1,408 Å frente a 1, 365 Å, para ***angular*** y ***lineal***, respectivamente), tal y como se representa en el **Esquema 4.III.3**. Estos valores de desplazamiento químico son compatibles con la tendencia observada en los espectros Raman, donde la vibración de tensión del modo $\nu(C{=}C)_{Naf\text{-}in}$ de **[3]N-*angular*** presenta un desplazamiento de bandas Raman hacia menores energías (1595 cm^{-1}), en comparación con **[3]N-*lineal*** que muestra un valor de frecuencia de 1608 cm^{-1}.

UNIVERSIDAD DE MÁLAGA



Esquema 4.III.2. Estructuras moleculares de los isómeros **[3]N-*angular*** y **[3]N-*lineal***, donde se señalan las vibraciones de tensión correspondientes al modo normal $\nu(CC)_{exo\text{-}CBD}$. Las distancias de enlace fueron obtenidas a partir de las geometrías optimizadas al nivel teórico B3LYP/6-31G(d,p).



Esquema 4.III.3. Estructuras moleculares de los isómeros **[3]N-*angular*** y **[3]N-*lineal***, donde se señalan las vibraciones de tensión correspondientes al modo normal $\nu(C{=}C)_{Naf\text{-}in}$. Las distancias de enlace fueron obtenidas a partir de las geometrías optimizadas al nivel teórico B3LYP/6-31G(d,p).

UNIVERSIDAD DE MÁLAGA

4.III.2. CARACTERIZACIÓN DE ESPECIES CARGADAS.

A. ESTRUCTURA ELECTRÓNICA.

Propiedades Electroquímicas.

La **Figura 4.III.12** muestra las voltametrías cíclicas de las moléculas **[3]N-*angular*** y **[3]N-*lineal*** realizadas sobre disoluciones 10^{-3} M en CH_2Cl_2 a temperatura ambiente.

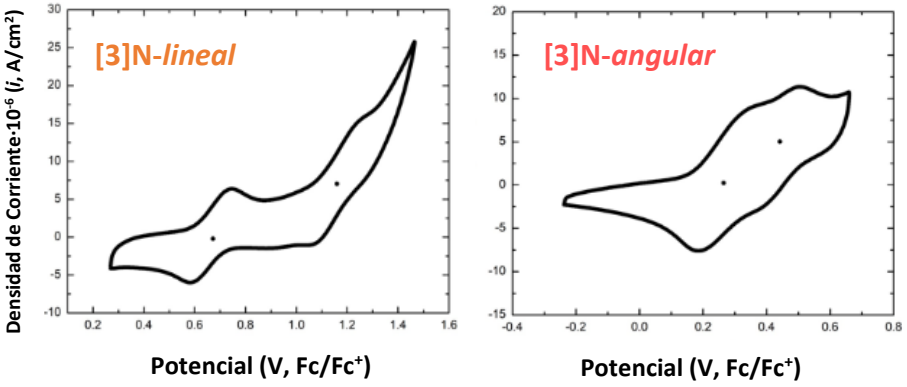


Figura 4.III.12. Voltamogramas de los isómeros ***lineal*** (izquierda) y ***angular*** (derecha) realizados a partir de disoluciones 10^{-3}M en CH_2Cl_2 y a temperatura ambiente. Como electrolito de fondo se empleó Bu_4NPF_6 0,1 M. Se registraron a una velocidad de barrido de 100mV/s. Los potenciales redox se referencian a un patrón interno de ferroceno (Fc/Fc^+)

Las dos gráficas de la **Figura 4.III.12** resuelven dos procesos de oxidación reversibles. Por un lado, el isómero ***lineal*** muestra dos procesos de oxidación monoelectrónicos a 0,67 V y 1,16 V, dando lugar a las especies catión radical y dicatión, respectivamente. Por otro lado, la molécula ***angular*** presenta dos procesos de oxidación monoelectrónica parcialmente solapados a voltajes notablemente más bajos, 0,28 V y 0,44 V, para las especies catión radical y dicatión, respectivamente. La proximidad de estos dos últimos procesos sugiere que tanto el catión radical como el dicatión se estabilizan de manera similar. Tal y como se

UNIVERSIDAD DE MÁLAGA

observaba en la **Figura 4.III.3**, la presencia de los grupos CBD en el estado neutro de las moléculas produce un aumento en el valor de energía de los HOMOs. Así, la mayor antiaromaticidad local presente en **[3]N-*angular*** conduce a potenciales de oxidación más bajos, debido a la mayor energía que muestra el HOMO, en comparación con **[3]N-*lineal***. Este comportamiento electroquímico es opuesto al caso de los oligómeros aromáticos, donde las moléculas con más carácter aromático poseen mayores potenciales de oxidación (los HOMOs poseen menores valores de energía)[10] .

Propiedades Ópticas: Oxidación Espectroelectroquímica UV-Vis-NIR.

Una vez analizadas las especies cargadas generadas mediante voltametría cíclica, se realizaron medidas espectroelectroquímicas UV-Vis-NIR de las especies oxidadas (**Figura 4.III.13**). Para las medidas se prepararon disoluciones de **[3]N-*angular*** y **[3]N-*lineal*** 10^{-3}-10^{-5} M en CH_2Cl_2. Se empleó como electrolito de fondo $TBAPF_6$ 0,1 M. El experimento se llevó a cabo hasta un potencial de 1,5 V.

Tras la primera oxidación del compuesto **[3]N-*lineal*** se produce un progresivo reemplazo de las bandas de absorción neutras por tres nuevas bandas asociadas al catión radical **[[3]N-*lineal*]$^{\bullet+}$**. Una definida por dos componentes, a 352 nm y 369 nm, otra múltiple en el intervalo de 500-600 nm, y finalmente una banda ancha centrada a 1173 nm. La oxidación adicional dio como resultado un espectro libre de bandas en la zona del Vis-NIR caracterizado por un pico principal a 312 nm, el cual se asigna al dicatión **[[3]N-*lineal*]$^{2+}$**. En cuanto a los espectros oxidados de la molécula **[3]N-*angular***, un aumento de potencial da lugar a una banda situada a 363 nm, con un hombro a 439 nm, además de una banda ancha a 1120 nm, ambas asociadas al catión radical **[[3]N-*angular*]$^{\bullet+}$**. No obstante, los espectros de los dicationes de ambos isómeros muestran diferencias

UNIVERSIDAD DE MÁLAGA

notables, ya que **[[3]N-*angular*]$^{2+}$** presenta dos bandas a 421 nm y 1007 nm aparentemente ausentes en el isómero ***lineal.***

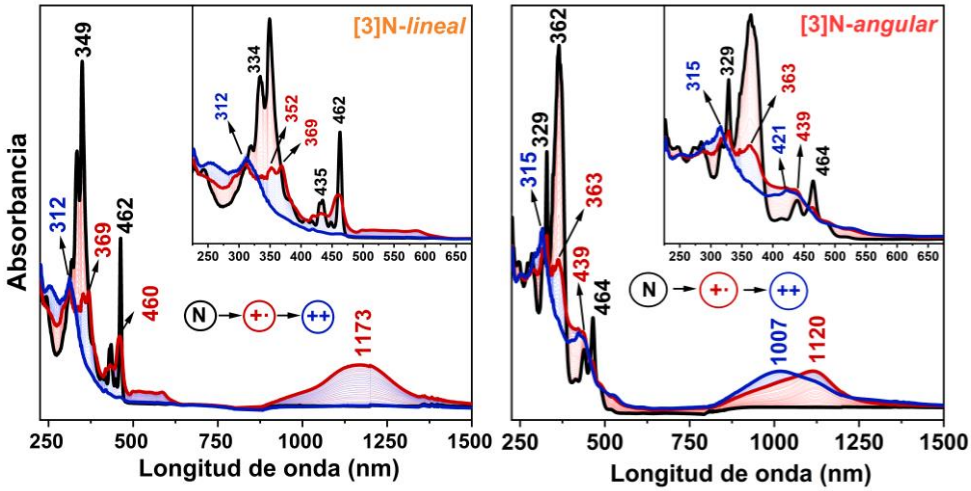


Figura 4.III.13. Procesos espectroelectróquimicos UV-Vis-NIR de la serie de isómeros [3]Naftilenos, ***lineal*** (izquierda) y ***angular*** (derecha)**.** Las líneas negras corresponden a los espectros de las moléculas neutras, las líneas rojas y azules corresponden a las especies oxidadas completamente formadas catión radical y dicatión, respectivamente. Las líneas de colores claros corresponden a los espectros intermedios entre las distintas especies generadas.

Diagrama de Energías de los Orbitales Moleculares Frontera.

Con el fin de llegar a entender los diferentes comportamientos presentes en los espectros de absorción de las especies oxidadas, en la **Figura 4.III.14** se muestran las energías de los orbitales moleculares frontera de las especies químicas **[[3]N-*lineal*]$^{\bullet+}$**, **[[3]N-*lineal*]$^{2+}$**, **[[3]N-*angular*]$^{\bullet+}$** y **[[3]N-*angular*]$^{2+}$**.

UNIVERSIDAD DE MÁLAGA

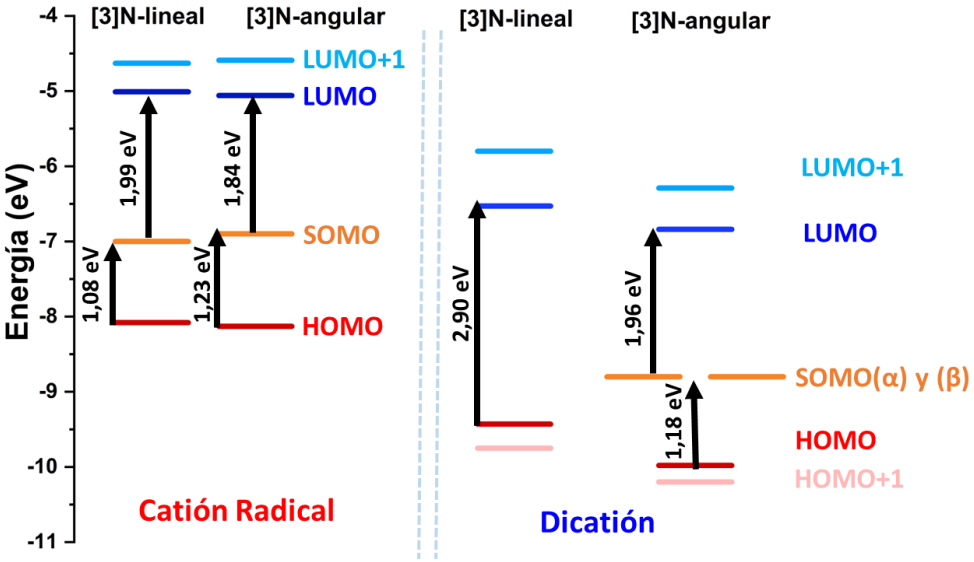
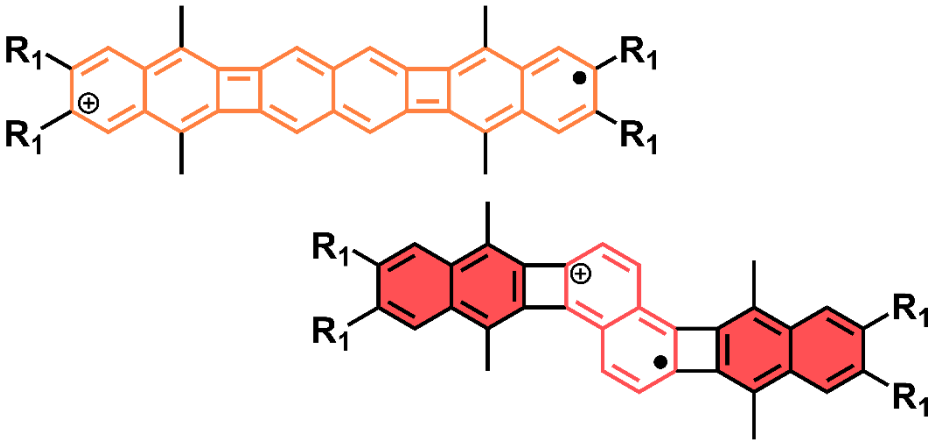


Figura 4.III.14. Diagrama de energías de los orbitales moleculares frontera de las especies cargadas perteneciente a las moléculas **[3]N-*lineal*** y **[3]N-*angular*** catión radical (izquierda) y dicatión (derecha). Se empleó la metodología DFT al nivel de cálculo (U)B3LYP/6-31G(d,p). Se indican lo valores de energía pertenecientes a los tránsitos electrónicos asignados a las bandas de absorción de las distintas especies oxidadas.

Normalmente, los cationes radicales de oligómeros lineares π-conjugados presentan dos bandas en sus espectros de absorción electrónica. La banda situada en la región IR cercano corresponde al tránsito electrónico HOMO→SOMO[11-13]. El isómero **[[3]N-*lineal*]$^{\bullet+}$** muestra este último tránsito a mayores longitudes de onda (1173 nm) en comparación con su isómero **[[3]N-*angular*]$^{\bullet+}$**, cuya banda de absorción de menor energía aparece a 1120 nm. Estos valores concuerdan con los representados en la **Figura 4.III.14**, donde el patrón de fusión **[[3]N-*lineal*]$^{\bullet+}$** presenta una menor energía para el tránsito electrónico HOMO→SOMO (1,08 eV), frente a su isómero (1,23 eV). Adicionalmente, se señalan las energías de los tránsitos SOMO→LUMO correspondientes a las bandas situadas en el UV (1,99 eV y 1,84 eV para **[[3]N-*lineal*]$^{\bullet+}$** y **[[3]N-*angular*]$^{\bullet+}$**, respectivamente). Por tanto, la topología lineal de la especie **[[3]N-*lineal*]$^{\bullet+}$** estabiliza el catión a través de la deslocalización de carga alrededor de la

UNIVERSIDAD DE MÁLAGA

molécula, lo que está de acuerdo con la mayor proximidad entre los estados HOMO y SOMO, frente a su isómero **[[3]N-*angular*]$^{\bullet+}$**, del cual se espera que la carga positiva quede confinada en el naftaleno central, ya que la topología angular interrumpe la deslocalización de carga a través de la molécula completa. Las estructuras electrónicas de ambos isómeros se representan en el **Esquema 4.III.4**.



Esquema 4.III.4. Formas resonantes de los cationes radical **[[3]N-*lineal*$^{\bullet+}$** (arriba) y **[[3]N-*angular*]$^{\bullet+}$** (abajo). En rojo se señalan los anillos aromáticos.

Las especies dicatiónicas de capa cerrada, presentan unos espectros de absorción compuestos por una única e intensa banda asignada al tránsito HOMO→SOMO. Este es el caso de la especie cargada **[[3]N-*lineal*]$^{2+}$**, el cual presenta una única banda a 312 nm (2,90 eV). Sin embargo, el comportamiento del compuesto **[[3]N-*angular*]$^{2+}$** es diferente. En algunos casos, las especies dicatiónicas de moléculas π-conjugadas pueden llegar a presentar una configuración de capa abierta. Así, las dos cargas se localizan en diferentes partes de la molécula y se comportan como dos cationes radicales acoplados. Tras esta observación, se deduce que la estructura electrónica de **[[3]N-*angular*]$^{2+}$** se puede describir como un par de cationes radicales independientes. Esto explica que su espectro electrónico se asemeje al de la estructura electrónica de la especie cargada

UNIVERSIDAD DE MÁLAGA

[[3]N-*angular*]$^{\bullet+}$, el cual presenta dos bandas ópticas, una de mayor energía a 315 nm, asignada al tránsito electrónico SOMO→LUMO (1,96 eV), y otra con un perfil de banda ancho, situada a 1007 nm y asignada al tránsito HOMO →SOMO (1,18 eV).

Carácter Dirradical.

Con el fin de establecer la estructura electrónica de los dicationes, la **Figura 4.III.15** presenta las diferencias de energía entre las geometrías optimizadas singlete capa cerrada, singlete capa abierta y triplete para las especies neutras y dicatiónicas de la serie [3]Naftileno.

Empezando por el análisis de las especies neutras, el valor de $\Delta E_{OS\text{-}CS}$ de ambos isómeros es de 0,00 Kcal/mol, por lo que el estado electrónico fundamental de las especies neutras es singlete capa cerrada. Además, los estados triplete se encuentran lejanos en energía, con unos valores de $|\Delta E_{ST}|$ de 55,44 Kcal/mol y 33,5 Kcal/mol, para **[3]N-*lineal*** y **[3]N-*angular***, respectivamente. Por tanto, a pesar de la inclusión de grupos CBD en oligómeros aromáticos, y de los diferentes patrones de fusión, la estabilización de un sistema dirradical no ha sido posible. La discusión de los datos ópticos para las especies dicatiónicas indica que la configuración singlete capa cerrada es la más estable para **[[3]N-*lineal*]$^{2+}$**, lo cual se confirma por el valor nulo de $\Delta E_{OS\text{-}CS}$, y de $|\Delta E_{ST}|$ igual a 10,53 Kcal/mol. La estructura electrónica se presenta en el **Esquema 4.III.5**.

UNIVERSIDAD DE MÁLAGA

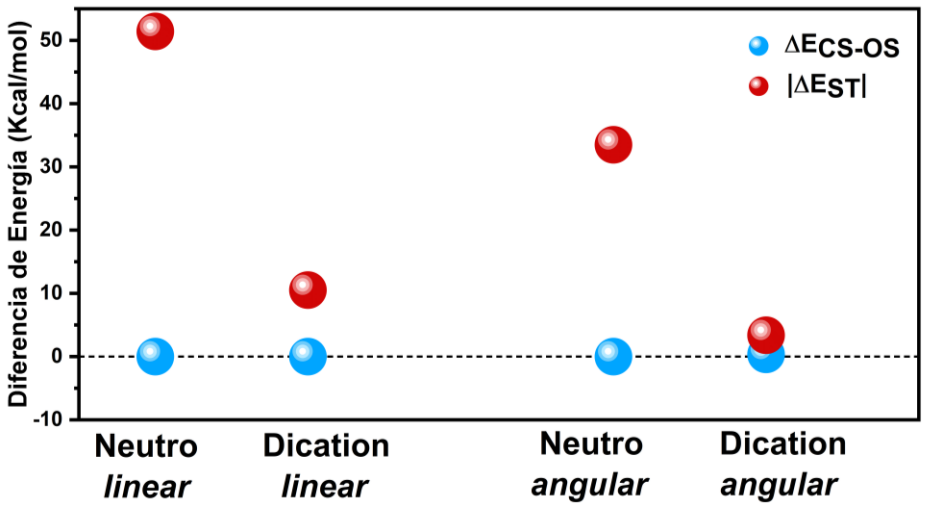
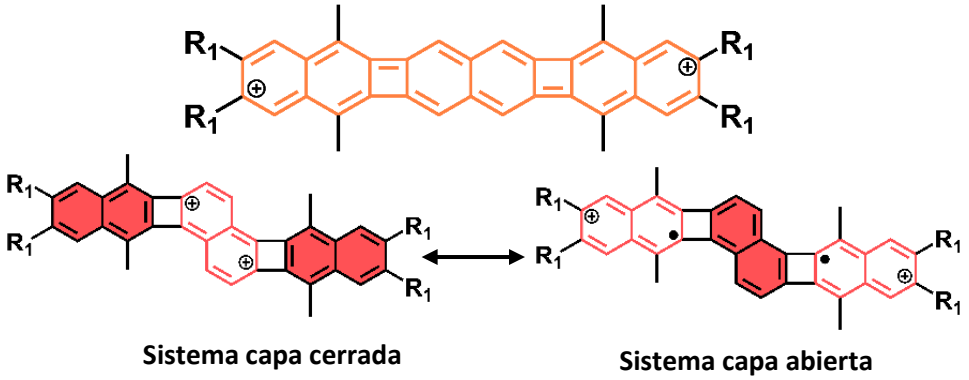


Figura 4.III.15. En azul se representan las diferencias de energía de formación (Kcal/mol) entre las configuraciones singlete capa abierta (*Open Shell*-OS) y capa cerrada (*Closed Shell*-CS), junto a los valores en rojo, los cuales representan las diferencias de energía del estado triplete y el estado fundamental dirradical singlete, en valor absoluto ($|\Delta E_{ST}|$), de las especies cargadas **[3]N-*lineal***, **[[3]N-*lineal*]$^{2+}$** y **[3]N-*angular*** y **[[3]N-*angular*]$^{2+}$**. Todo ello calculado al nivel teórico (U)B3LYP/6-31G(d,p).

Sin embargo, la especie **[[3]N-*angular*]$^{2+}$** presenta un estado electrónico fundamental singlete capa abierta ($\Delta E_{OS\text{-}CS}$=0,36 Kcal/mol), lo que explica que su espectro de absorción electrónica se asemeje al de un catión radical. Además $|\Delta E_{ST}|$ presenta un valor de 3,38 Kcal/mol. Por tanto, a pesar de que el par de cargas positivas en **[[3]N-*angular*]$^{2+}$** están espacialmente separadas, no están químicamente aisladas pues en la configuración de singlete capa abierta existe cierto grado de interacción entre los dos centros radicales. De este modo, **[[3]N-*angular*]$^{2+}$** estabiliza sus cargas situando los dos cationes en los naftalenos ubicados a los lados de la molécula, los cuales están parcialmente conectados por la topología angular. Este efecto se puede describir teniendo en cuenta el tautomerismo entre las configuraciones de capa cerrada y abierta en los dirradicales Kekulé (**Esquema 4.III.5**).

UNIVERSIDAD DE MÁLAGA



Esquema 4.III.5. Estructuras electrónicas de las especies dicatión **[[3]N-*lineal*]$^{2+}$** (arriba) y dicatión dirradical **[[3]N-*angular*]$^{2+}$**, capa cerrada (abajo izq.) y capa abierta (abajo der.). En rojo se señalan los anillos aromáticos.

UNIVERSIDAD DE MÁLAGA

B. ESTRUCTURA MOLECULAR.

Espectroscopía Vibracional Raman.

Las estructuras electrónicas indican que las especies cargadas de la serie [3]Naftileno exhiben distintos procesos de estabilización de carga, según posea la molécula un patrón de fusión ***lineal*** o ***angular***. Con el fin de corroborar la posible deslocalización global de carga alrededor de **[[3]N-*lineal*]$^{2+}$**o las restricciones que impone la topología angular en la especie dirradicalaria **[[3]N-*angular*]$^{2+}$**, se ha llevado a cabo el estudio vibracional. En las **Figuras 4.III.16** y **4.III.17** se presentan los espectros Raman de las especies neutras en CH_2Cl_2 y de las especies catión radical y dicatión en CH_2Cl_2, a temperatura ambiente, obtenidas mediante la oxidación química con $FeCl_3$ (catión) y sal de nitrosilo (dicatión), de las moléculas **[3]N-*lineal*** y **[3]N-*angular***, respectivamente (sección "*Anexos*" **Figuras AI.III.1 y AI.III.2**). La presencia de las distintas especies cargadas en las medidas Raman se monitoriza mediante la obtención de los espectros de absorción electrónica UV-Vis-NIR.

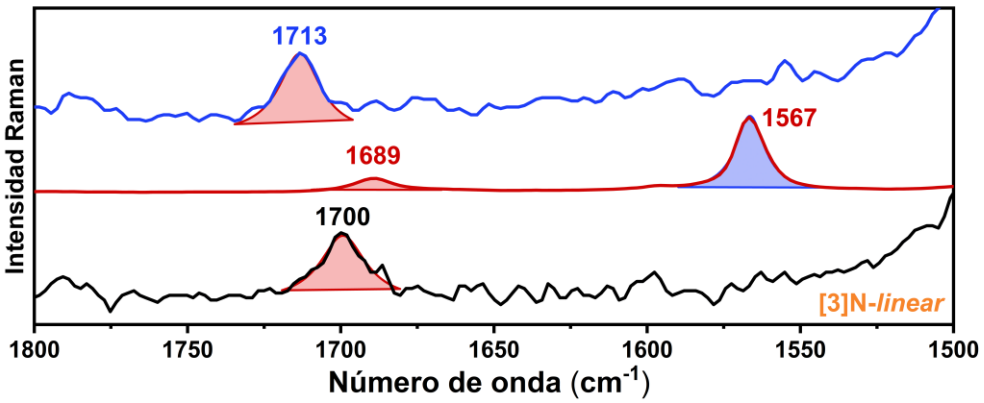


Figura 4.III.16. Espectros FT-Raman ($\lambda_{excitación}$=1064nm) de las especies neutra (línea negra), catión radical (línea roja) y dicatión (línea azul) de **[3]N-*lineal***. Registrados en CH_2Cl_2 a temperatura ambiente. Las áreas rojas y azules señalan las bandas correspondientes a los modos normales de vibración $\nu(CC)_{exo\text{-}CBD}$ y $\nu(C{=}C)_{Naf\text{-}in+ext}$, respectivamente.

UNIVERSIDAD DE MÁLAGA

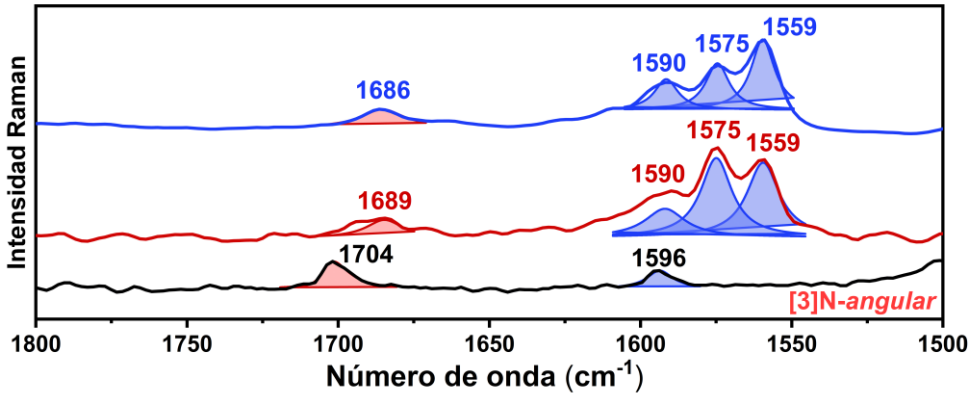
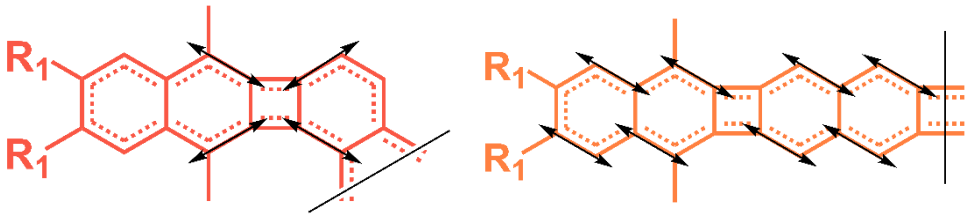


Figura 4.III.17. Espectros FT-Raman ($\lambda_{excitación}$=1064nm) de las especies neutra (línea negra), catión radical (línea roja) y dicatión (línea azul) de **[3]N-*angular***. Registrados en CH_2Cl_2 a temperatura ambiente. Las áreas rojas y azules señalan las bandas correspondientes a los modos normales de vibración $\nu(CC)_{exo\text{-}CBD}$ y $\nu(C{=}C)_{Naf\text{-}in+ext}$, respectivamente.

En primer lugar, se procede a las asignaciones de las bandas de las especies **[[3]N-*lineal*]$^{\bullet+}$**, **[[3]N-*lineal*]$^{2+}$**, **[[3]N-*angular*]$^{\bullet+}$** y **[[3]N-*angular*]$^{2+}$** a través de los modos normales anteriormente asignados en sus respectivos espectros de las especies neutras. Las áreas rojas se corresponden con los modos normales de vibración de tensión CC correspondientes al exociclo de los grupos CBD ($\nu(CC)_{exo\text{-}CBD}$). Las áreas azules señalan las bandas correspondientes a las vibraciones de tensión de los enlaces CC aromáticos de los grupos naftaleno centrales. Al contrario que en las especies neutras, en el caso de las especies cargadas los grupos naftaleno externos juegan un papel importante en los procesos de estabilización de carga, por lo que estas áreas señalan, en conjunto, las bandas correspondiente a las vibraciones de tensión de los distintos grupos naftaleno (naftaleno interno y externo: $\nu(C{=}C)_{Naf\text{-}in+ext}$). En el **Esquema 4.III.6** se muestran los modos normales de vibración pertenecientes a las bandas Raman más importantes de las especies cargadas.

UNIVERSIDAD DE MÁLAGA



Esquema 4.III.6. Modos normales $\nu(CC)_{exo\text{-}CBD}$ (izquierda) y $\nu(C{=}C)_{Naf\text{-}in+ext}$ (derecha), pertenecientes a las áreas rojas y azules, respectivamente, presentes en los espectros Raman de las **Figuras 4.III.16** y **4.III.17**.

Con relación a los espectros presentes en la **Figura 4.III.16**, el modo normal de vibración $\nu(CC)_{exo\text{-}CBD}$ de la especie **[[3]N-*lineal*]$^{\bullet+}$** aparece a 1689 cm^{-1}, experimentando un desplazamiento de 11 cm^{-1} hacia menores frecuencias respecto a la especie neutra. Además, surge una nueva banda situada a 1567 cm^{-1}, asignada al modo normal de vibración $\nu(C{=}C)_{Naf\text{-}in+ext}$. Tras la segunda oxidación, **[[3]N-*lineal*]$^{2+}$** muestra a 1713 cm^{-1} la vibración $\nu(CC)_{exo\text{-}CBD}$, la cual aumenta en 24 cm^{-1} respecto al catión radical. Asimismo, la banda asociada a la vibración de los grupos naftaleno desaparece. En cuanto a los cambios producidos en el isómero **[3]N-*angular***, la **Figura 4.III.17** muestra, al aumentar la carga, un descenso continuo de las frecuencias de las bandas asociadas al modo normal $\nu(CC)_{exo\text{-}CBD}$, indicando unos valores de 1704 cm^{-1}, 1689 cm^{-1} y 1686 cm^{-1} para las especies **[3]N-*angular***, **[[3]N-*angular*]$^{\bullet+}$** y **[[3]N-*angular*]$^{2+}$**, respectivamente. En la región espectral 1560-1590cm^{-1}, se observa que la banda asociada a $\nu(C{=}C)_{Naf\text{-}in+ext}$ en la especie neutra (1596 cm^{-1}) se divide en tres picos tras la primera oxidación (1590 cm^{-1}, 1575 cm^{-1} y 1559 cm^{-1}), los cuales experimentan un cambio en sus intensidades relativas al producirse la segunda oxidación. Estos cambios observados en ambas moléculas demuestran que los distintos patrones de fusión determinan el modo de estabilización de los dicationes.

UNIVERSIDAD DE MÁLAGA

Cálculos de Aromaticidad y Antiaromaticidad: Barrido NICS.

A la vista de los diferentes comportamientos de los espectros Raman, se decidió calcular los perfiles moleculares *NICSπzz* (1,7 Å) de las especies cargadas de los isómeros estudiados (**Figura 4.III.18**) [11-13]. Los valores de desplazamiento químico (ppm) se recogen en la **Tabla 4.III.2**.

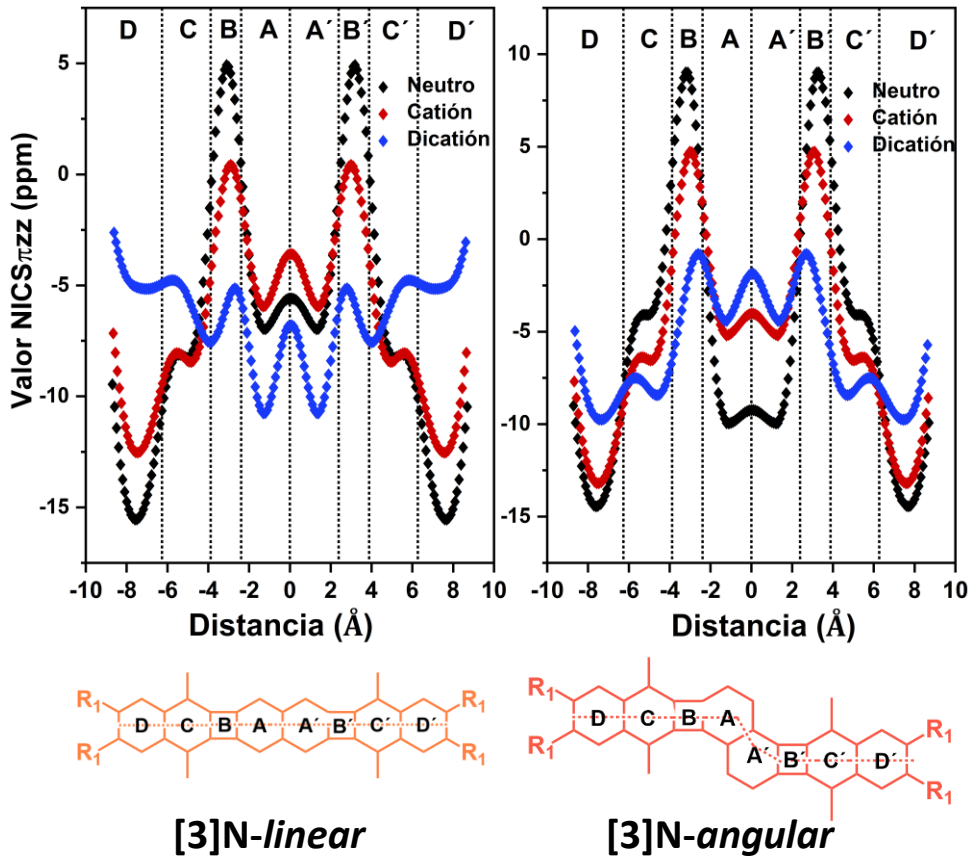


Figura 4.III.18. Perfiles moleculares *NICSπzz* (1,7 Å) de **[3]N-*lineal*, [[3]N-*lineal*]$^{\bullet+}$** y **[[3]N-*lineal*]$^{2+}$** (izquierda) y **[3]N-*angular*, [[3]N-*angular*]$^{\bullet+}$** y **[[3]N-*angular*]$^{2+}$** (derecha). Las geometrías se optimizaron con metodología DFT al nivel teórico (U)B3LYP/6-31G(d,p). Junto a los perfiles se muestra el recorrido de los barrido de cada compuesto.

UNIVERSIDAD DE MÁLAGA

Por un lado, en la especie **[3]N-*lineal***, los anillos correspondientes a los grupos CBD (B y B´) y naftaleno (A, C, D, A´,C´y D´) exhiben valores de ppm positivos y negativos, respectivamente, revelando sus carácteres antiaromáticos y aromáticos. Al oxidarse a **[[3]N-*lineal*]$^{\bullet+}$**, la antiaromaticidad de los anillos B y B´ disminuye hasta el punto de ser no aromáticos (0,53 ppm). En el caso de los grupos naftaleno, el grado de aromaticidad disminuye. La eliminación de un segundo electrón convierte a todos los anillos en aromáticos, incluido el grupo CBD, tal y como se indican en los valores de desplazamiento NICS. Tras esta oxidación, se observa que los anillos de la molécula **[[3]N-*lineal*]$^{2+}$**, desde el punto de vista de la aromaticidad, convergen en un estado cuasi-uniforme. Así, se destaca que mientras que los grupos naftaleno situados al extremo de la molécula experimentan una desaromatización, los internos refuerzan su aromaticidad. Además, los anillos CBD en el primer estado oxidado pasan a ser ligeramente aromáticos en la especie dicatiónica.

Tabla 4.III.2. Comparación de los valores NICSπzz (1,7 Å) de los anillos que componen los compuestos de la serie [3]Naftilenos.

	[3]N-*lineal*			[3]N-angular		
	Neutro[a]	Catión[a]	Dicatión[a]	Neutro[a]	Catión[a]	Dicatión[b]
Anillo A[c] (ppm)	-7,44	-5,85	-10,69	-10,08	-5,11	-4,28
Anillo B[c] (ppm)	5,21	0,53	-5,02	9,37	4,85	-0,66
Anillo C[c] (ppm)	-7,71	-7,65	-4,65	-3,66	-6,27	-7,38
Anillo D[c] (ppm)	-16,12	-12,44	-5,06	-14,84	-13,35	-9,64

[a]Geometría optimizada en sistema de singlete capa cerrada. [b] Geometría optimizada en sistema de singlete capa abierta. [c] Los $NICS_{\pi zz}$ se llevaron a cabo utilizando el paquete "Aroma" descrito por Stanger y colaboradores siguiendo los procedimientos establecidos.

El comportamiento de las especies oxidadas de **[3]N-*angular*** es totalmente diferente. El primer proceso de oxidación produce una disminución de los valores de desplazamiento de los anillos B y B´, tomando unos valores de 4,85 ppm (9,37 para el neutro). En el caso de los grupos naftaleno de **[[3]N-*angular*]$^{\bullet+}$**, la aparición de tres componentes en la

UNIVERSIDAD DE MÁLAGA

región 1560-1590cm^{-1} sugiere la presencia de diferentes enlaces CC aromáticos en dichos grupos. En cuanto al valor de desplazamientos NICS, los cambios más notables se localizan en los anillos A y A´, con respecto a los anillos externos C, D y C´, D´, ya que la carga positiva se acomoda en dicho centro molecular, de tal forma que los grupos CBD actúan como una barrera antiaromática que impide la deslocalización de carga por las zonas terminales de la molécula. Por el contrario, en la molécula **[[3]N-*angular*]$^{2+}$**, los cambios principales de desplazamiento se concentran en los naftalenos externos. Los espectros Raman de las formas catión radical y dicatión muestran un perfil muy similar, exceptuando el cambio de las intensidades relativas de las bandas asignadas a las vibraciones $\nu(C=C)_{Naf\text{-}in+ext}$. Esta variación sugiere un cambio en el modo de estabilización de la carga positiva, siendo ahora los grupos naftaleno externos los que alojan principalmente las cargas, ya que la topología angular interrumpe la deslocalización a lo largo de toda la molécula. Este proceso se refleja en los notables cambios de los valores de desplazamiento de los anillos de los grupos terminales (C, D y C´, D´), frente a las pequeñas variaciones de ppm observadas para los anillos centrales (A y A´).

UNIVERSIDAD DE MÁLAGA

4.III.3. REFERENCIAS.

[1] *The Larger Acenes: Versatile Organic Semiconductors*, J. E. Anthony, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 452-483.

[2] *Regioselective Synthesis of [3]Naphthylenes and Tuning of Their Antiaromaticity*, J. Zexin, Y. C. Teo, S. J. Teat and Y. Xia, *J. Am. Chem. Soc.*, **2017,** 139, 15933-15939.

[3] *Dinaphthobenzo[1,2:4,5]dicyclobutadiene: Antiaromatic and Orthogonally Tunable Electronics and Packing*, J. Zexin, Z. Yao, K. P. Barker, J. Pei and Y. Xia, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2019**, 131, 2056-2061.

[4] *Structure–property relationships in molecular wires*, R. Breslow and S. T. Schneebeli, *Tetrahedron*, **2011**, 67, 10171−10178.

[5] *Aromaticity Decreases Single-Molecule Junction Conductance*, W. Chen, H. Li, J. R. Widawsky, C. Appayee, L. Venkataraman and R. Breslow, *J. Am. Chem. Soc.*, **2014**, 136, 918−920.

[6] *Defining Spectroscopic Features of Heteroannulenic Antiaromatic Porphyrinoids*, S. Cho, Z. S. Yoon, K. S. Kim, M. Yoon, D. Cho, J. L. Sessler and Dongho Kim, *J. Phys. Chem. Lett.,* **2010**, 1, 895–900.

[7] *The NICS-XY-Scan: identification of local and global ring currents in multi-ring systems*, R. Gershoni-Poranne, A. Stanger, *Chem. Eur. J.*, **2014**, 20, 5673-5688.

[8] *Nucleus-Independent Chemical Shifts (NICS): distance dependence and revised criteria for aromaticity and antiaromaticity*, A. Stanger, *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 883-893.

[9] *Obtaining relative induced ring currents quantitatively from NICS*, A. Stanger, *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 2281-2288.

[10] *Electronic Materials: The Oligomer Approach*, K. Müllen, G. Wegner, Wiley-VCH, Weinheim, **1998**.

[11] *Polarons, Bipolarons and Solitons in Conducting Polimers*, J. L. Brédas and G. B. Street, *Acc. Chem. Res*., **1985**, 18, 309–315.

[12] *Polarons, Bipolarons, and Side-By-Side Polarons in Reduction of Oligofluorenes*, L. Zaikowski, P. Kaur, C. Gelfond, E. Selvaggio, S. Asaoka, Q. Wu, H.-C. Chen, N. Takeda, A. R. Cook, A. Yang, J. Rosanelli and J. R. Miller, *J. Am. Chem. Soc*., **2012,** 134, 10852–0863.

UNIVERSIDAD DE MÁLAGA

[13] *Electronic Absorption and Vibrational Spectroscopies of Conjugated Conducting Polymers*, Y. Furukawa, J. Phys. Chem., **1996**, 100, 15644–15653.

UNIVERSIDAD DE MÁLAGA

BLOQUE C: ESTABILIZACIÓN DE SISTEMAS DIRRADICALARIOS A PARTIR DE FRAGMENTOS p-QDM

Cap. IV

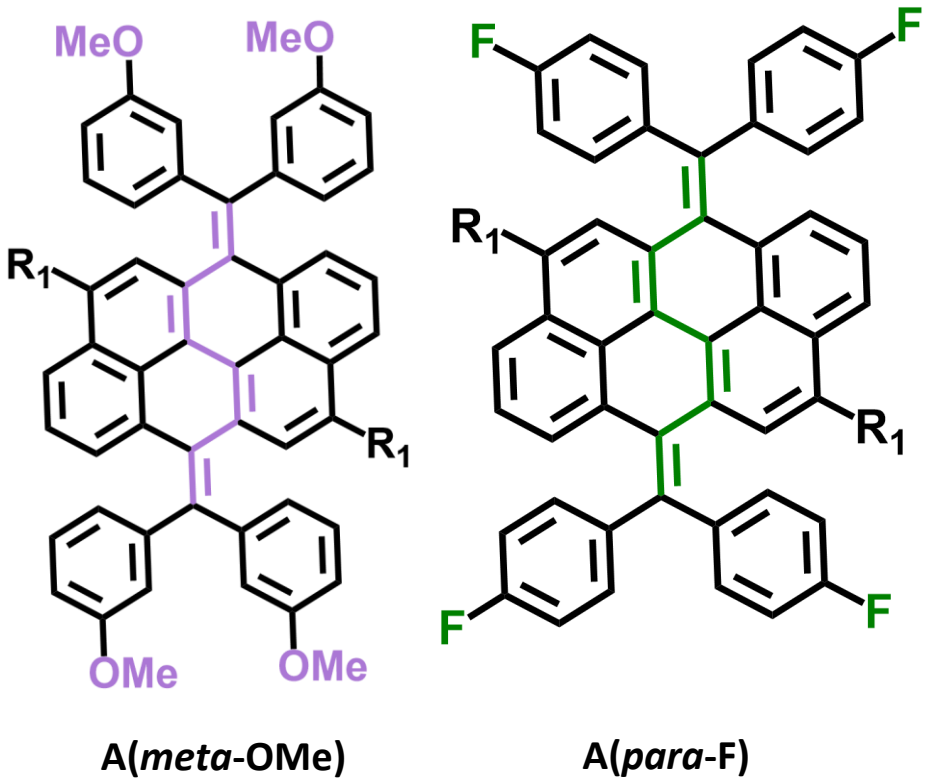
Compuestos Derivados de Antantreno p-Fenil Sustituidos.

UNIVERSIDAD DE MÁLAGA

4. (BLQ C) CAPÍTULO IV. Compuestos Derivados de Antantreno p-Fenil Sustituidos.

UNIVERSIDAD DE MÁLAGA

El **Esquema 4.IV.1** muestra las estructuras de las moléculas **A(*meta*-OMe)** y **A(*para*-F)**, cuyo centro molecular está constituido por un fragmento antantreno.



Esquema 4.IV.1. Estructuras químicas de los compuestos derivados de antantreno, donde se señala el fragmento naftoquinoide. En el recuadro, se muestra el grupo radical voluminoso presente en las moléculas de estudio.

UNIVERSIDAD DE MÁLAGA

4.IV.1. CARACTERIZACIÓN DE ESPECIES NEUTRAS.

A. ESTRUCTURA ELECTRÓNICA.

Espectroscopía de Absorción Electrónica.

La **Figura 4.IV.1** muestra los espectros de absorción electrónica de las moléculas **A(*meta*-OMe)** y **A(*para*-F)**, a temperatura ambiente para disoluciones de concentración 10^{-5} M en CH_2Cl_2.

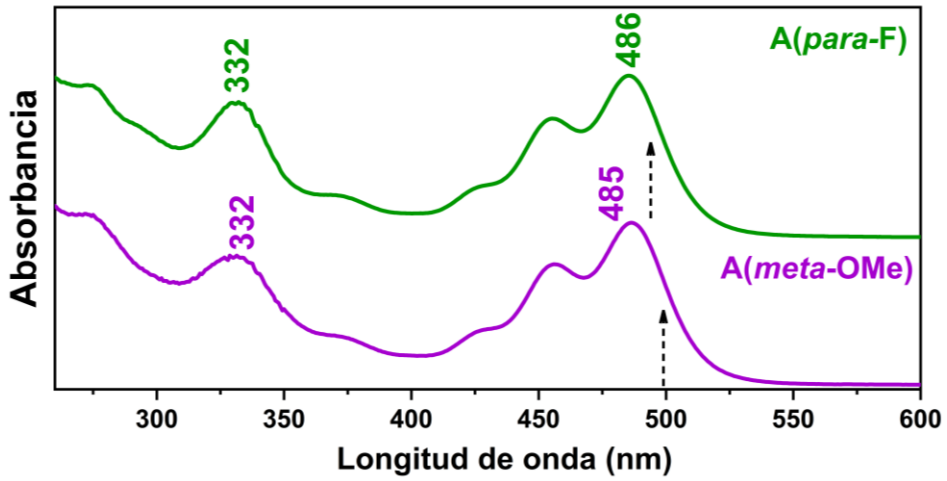


Figura 4.IV.1. Espectros de absorción electrónica UV-Vis en CH_2Cl_2 a temperatura ambiente de las moléculas **A(*meta*-OMe)** y **A(*para*-F)**. Junto a los espectros se muestran los tránsitos electrónicos de las bandas situadas a menor energía (flecha discontinua), calculados con metodología TD-DFT al nivel teórico B3LYP/6-31G(d,p).

En ambos espectros se pueden observar dos transiciones electrónicas a longitudes de ondas superiores a 300 nm, propias de compuestos basados en antantreno[1,2]. La banda a mayor energía sitúa su máximo a 332 nm para los dos derivados. La segunda transición se caracteriza por un λ_{max} a 485 nm y 486 nm, para las moléculas **A(*meta*-OMe)** y **A(*para*-F)**, respectivamente. Los perfiles espectrales de estos derivados no presentan cambios importantes en sus máximos de absorción, lo cual sugiere que la presencia de diferentes grupos funcionales

UNIVERSIDAD DE MÁLAGA

en las posiciones *meta* y *para* de los grupos fenilo periféricos (dador metoxilo y aceptor flúor, respectivamente) apenas influye en la estructura electrónica de las moléculas.

En la **Figura 4.IV.1** se señalan, mediante flechas discontinuas, las transiciones electrónicas de menor energía, las cuales se obtuvieron a través de cálculos TD-DFT al nivel B3LYP/6-31g(d,p) de las moléculas **A(*meta*-OMe)** y **A(*para*-F)**. Mientras que el compuesto que posee **OMe** muestra un valor teórico de 499 nm, la molécula con **F** tiene a 494 nm su transición electrónica de menor energía. Estas transiciones presentan contribuciones superiores al 95% de la transición HOMO→LUMO además de una fuerza de oscilador f>0,400.

Energía y Topología de los Orbitales Moleculares Frontera.

En la **Figura 4.IV.2** se representan los diagramas de energía de los orbitales moleculares frontera de las moléculas **A(*meta*-OMe)** y **A(*para*-F)**. Como es de esperar, mientras que la presencia de un grupo dador en **A(*meta*-OMe)** produce una desestabilización de energía en el nivel HOMO (-4,79 eV frente a HOMO **A(*para*-F)** -5,09 eV), el grupo aceptor en **A(*para*-F)** estabiliza el nivel LUMO (-2,33 eV frente a LUMO **A(*meta*-OMe)** -2,15 eV)[3]. En cuanto a los valores de E_{gap}, la molécula **A(*meta*-OMe)** presenta un valor de 2,63 eV, mientras que para el derivado **A(*para*-F)** el valor se desvía ≈0,1 eV en comparación con E_{gap}**OMe** (2,72 eV). La proximidad entre estos valores está de acuerdo con las mínimas diferencias que presentan ambas moléculas en sus espectros de absorción electrónica.

UNIVERSIDAD DE MÁLAGA

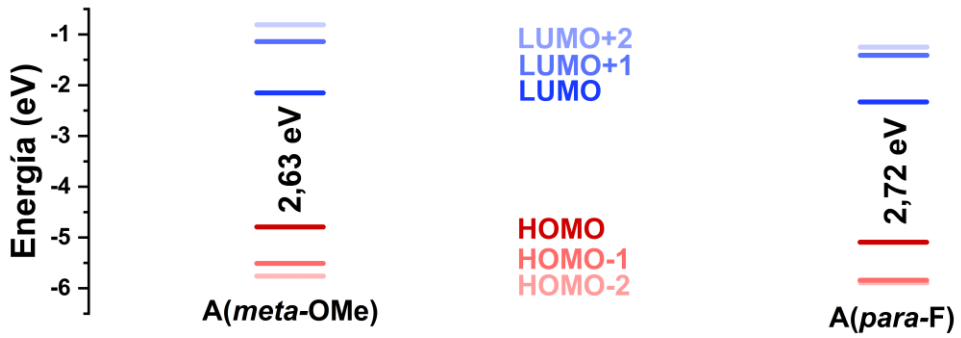


Figura 4.IV.2. Diagrama de energía de los orbitales moleculares frontera correspondientes a los derivados de antantreno, donde se señala en cada caso el valor de E_{gap}. Se empleó la metodología DFT al nivel de cálculo B3LYP/6-31G(d,p). Las líneas rojas corresponden a los HOMOs; las líneas azules corresponden a los LUMOs; las líneas de colores rojo y azul claro corresponden a los niveles HOMO-1, HOMO-2 y LUMO+1, LUMO+2 respectivamente.

Continuando con el estudio de la estructura electrónica, se llevó a cabo el cálculo de las topologías correspondientes a los orbitales moleculares HOMO y LUMO de las moléculas **A(*meta*-OMe)** y **A(*para*-F)** (**Figura 4.IV.3**). Por un lado, se observa que las topologías de los niveles HOMOs, en ambos derivados de antantreno, exhiben una forma quinoidal. Por otro lado, los orbitales LUMOs muestran una forma aromática. Además, la densidad π-electrónica se extiende a través del fragmento central, incluyendo los enlaces exocíclicos C=C, a pesar de la conformación pandeada (estructura de mariposa, **P**) que presenta el centro antantreno en el estado neutro. Esta deslocalización de densidad π-electrónica es típica en compuestos basados en antracenoquinodimetano extendidos de capa cerrada[4,5].

UNIVERSIDAD DE MÁLAGA

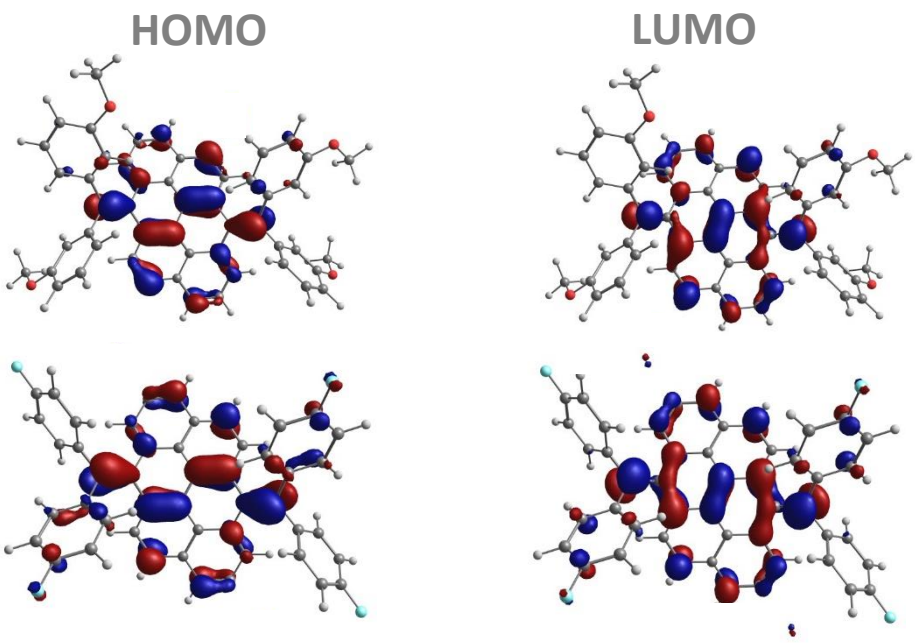


Figura 4.IV.3. Topologías de los niveles HOMO y LUMO de **A(*meta*-OMe)** (arriba) y **A(*para*-F)** (abajo). Los cálculos se realizaron al nivel teórico B3LYP/6-31G(d,p). En las topologías se empleó un valor de contorno de 0,035.

Actualmente, la mayoría de las investigaciones de moléculas OCEs ("*Over crowed ethylens")* muestran la forma **P** como la conformación más estable en el estado neutro[6-9]. Sin embargo, existen estudios de compuestos que incluyen en su estructura fragmentos antracenoquinodimetano[4,5] y antantrenoquinodimetano[10], donde la transición de una forma **P** de capa cerrada a una torcida (centro molecular plano y perpendicular a los grupos voluminosos, **T**) de capa abierta es impulsada por la liberación de tensión inducida por el impedimento estérico, y por la aromatización del naftaleno central.

Con el fin de caracterizar la estructura electrónica de los derivados de antantreno, se llevó a cabo el cálculo de las energías relativas (E_{rel}) de las posibles conformaciones estructurales a las que pueden llegar a optar las moléculas de estudio en estado neutro. Para ello, se optimizaron al nivel (U)B3LYP/6-31g(d,p) las geometrías de **A(*meta*-OMe)** y **A(*para*-F)**. En la

UNIVERSIDAD DE MÁLAGA

Figura 4.IV.4, las energías relativas de las formas **P**, **T** dirradical singlete (**T-s**) y **T** dirradical triplete (**T-t**) de las moléculas anteriormente nombradas.

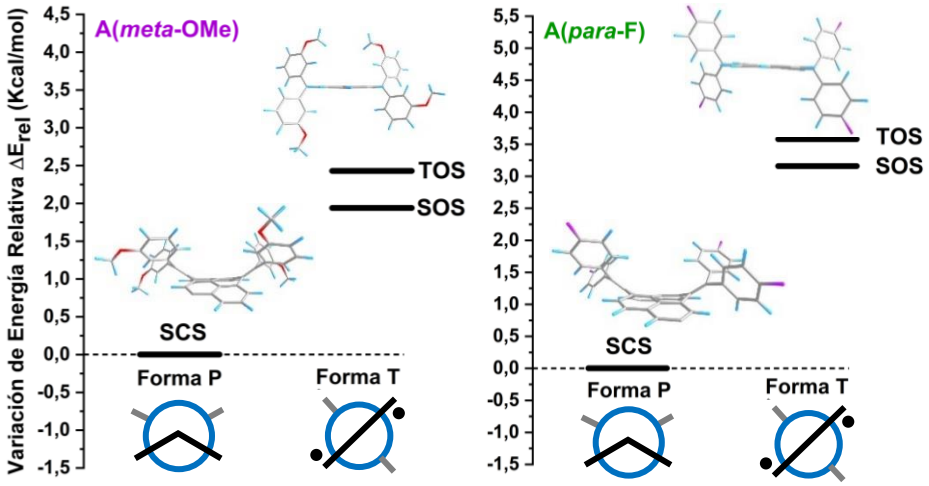


Figura 4.IV.4. Diagrama de energías relativas (E_{rel}) de las posibles configuraciones singlete capa cerrada (*Singlet Closed Shell*-SCS), singlete capa abierta (*Singlet Open Shell*-SOS) y triplete capa abierta (*Triplet Open Shell*-TOS), que optan las moléculas **A(*meta*-OMe)** (izquierda) y **(*para*-F)** (derecha). La optimización de geometrías se llevaron a cabo al nivel teórico (U)B3LYP/6-31G(d,p).

En primer lugar, se observa que la forma **P** (singlete capa cerrada) es la conformación más estable para la molécula **A(*meta*-OMe)**, diferenciándose en 1,94 Kcal/mol de la forma **T-s**. Además, el ΔE_{rel} entre la estructura **T-t** y **T-s** presenta un valor de 0,49 Kcal/mol, lo cual puede permitir la población del estado triplete desde el singlete dirradical. En segundo lugar, los valores de E_{rel} de **A(*para*-F)** muestran resultados similares a **A(*meta*-OMe)**. Mientras que la forma más estable es la **P**, la conformación **T-s** se diferencia en energía 3,16 Kcal/mol. Como se puede comprobar, la estructura **P**, cuyo centro molecular posee una configuración quinoide, es la más estable para ambos derivados, la cual se encuentra cercana en energía a una conformación dirradical (**T-s**). Las similitudes tanto de los espectros de absorción electrónica como en los

UNIVERSIDAD DE MÁLAGA

comportamientos de las topologías, junto a los valores de ΔE_{rel}, indican que un cambio en la naturaleza dador/aceptor del grupo funcional de los fenilo periféricos no influye en la estructura electrónica.

Espectroscopía de Fluorescencia.

Para completar la caracterización de la estructura electrónica, se ha llevado a cabo el registro de los espectros de fluorescencia, a temperatura variable, de emisión ($\lambda_{exc.}$**OMe**= 455 nm, $\lambda_{exc.}$**F**= 455 nm) y excitación, correspondientes a los derivados de antantreno. Las medidas fueron tomadas a partir de disoluciones $5 \cdot 10^{-6}$ M en 2Me-THF (**Figura 4.IV.5**).

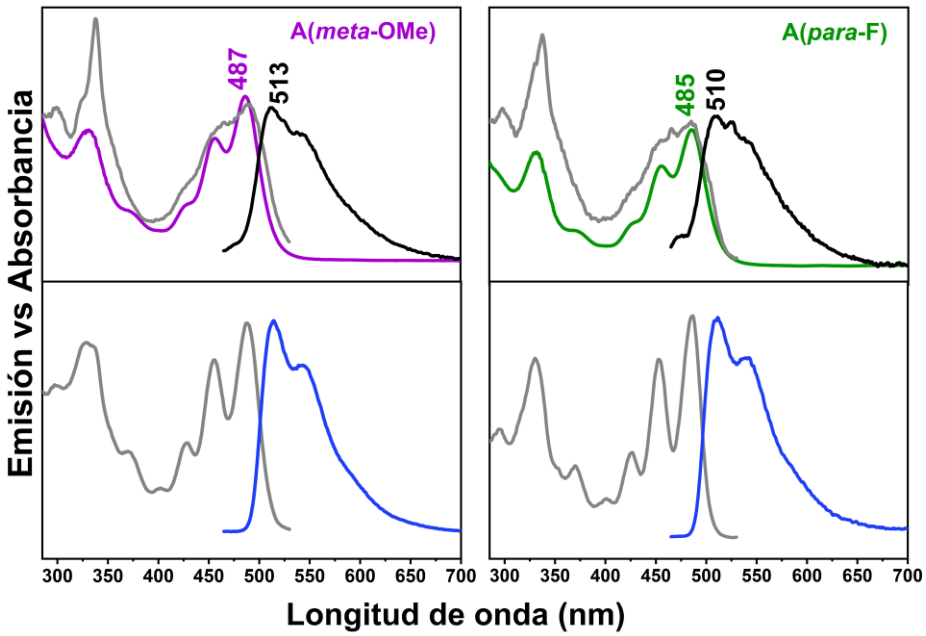
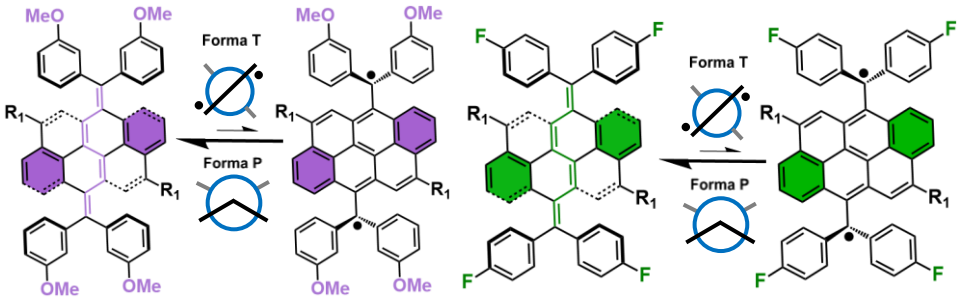


Figura 4.IV.5. Espectros de emisión, 298 K (línea negra) y 80 K (línea azul), y excitación (línea gris) de las muestras **A(*meta*-OMe)** (izquierda) y **A(para-F)** (derecha) en 2Me-THF. Junto a ellos se representan los correspondientes espectros de absorción electrónica a temperatura ambiente (arriba) de los compuestos **OMe** (morado) y **F** (verde).

Tal y como se observa en la **Figura 4.IV.5**, los derivados de antantreno exhiben perfiles de emisión similares entre sí. El compuesto

UNIVERSIDAD DE MÁLAGA

A(*meta*-OMe) presenta, a temperatura ambiente, una banda con λ_{max} a 513 nm. En el caso de **A(*para*-F)**, este posee un resultado similar (510 nm). En cuanto al desplazamiento Stokes, ambos presentan un resultado igual a 0,13 eV. El análisis de estos datos sugiere la similitud de las estructuras de las dos moléculas en el primer estado excitado respecto al fundamental. Continuando con el estudio, se llevó a cabo el registro de los espectros de emisión a baja temperatura (80 K), con el fin de desplazar el potencial de equilibrio hacia la estabilización de la conformación dirradical. Sin embargo, sólo se obtuvieron mejoras en la resolución vibrónica de las bandas de emisión. Tal y como se discutió en el apartado anterior, las moléculas de estudio estabilizan una forma **P**, la cual está en equilibrio con una conformación **T-s**. En el caso en que el valor de E_{rel} entre las dos formas fuesen próximos entre sí, ambas podrían estar presentes a temperatura ambiente a través de un equilibrio térmico, por lo que la contribución de la forma menos estable (**T-s**) podría ser controlada por la temperatura. La presencia de señal fluorescente a baja temperatura indica que la estructura electrónica mayoritaria no es la forma dirradicalaria, ya que las moléculas de capa abierta no poseen procesos emisivos. Por tanto, a pesar de la existencia posible de un equilibrio, la formación de **T-s** no se ve favorecida a bajas temperaturas (ver **Esquema 4.IV.2**).



Esquema 4.IV.2. Equilibrio térmico entre las estructuras electrónicas **P** y **T-s** de los compuestos **A(*meta*-OMe)** (izquierda) y **A(para-F)** (derecha). Se indican los anillos de Clar pertenecientes al centro molecular.

UNIVERSIDAD DE MÁLAGA

B. ESTRUCTURA MOLECULAR.

Espectroscopía Vibracional Raman.

En la **Figura 4.IV.6** se presenta los espectros FT-Raman, en estado sólido, a temperatura ambiente, de los derivados **A(*meta*-OMe)** y **A(*para*-F)**, junto a los espectros teóricos de dichas moléculas. Por su parte, la **Figura 4.IV.7** muestra los autovectores de los modos normales de vibración con mayor actividad Raman, asociados a la tensión de los enlaces CC correspondientes al fragmento naftoquinoide central ($\nu(C=C)_{Quin}$), junto a los valores de sus correspondiente frecuencias.

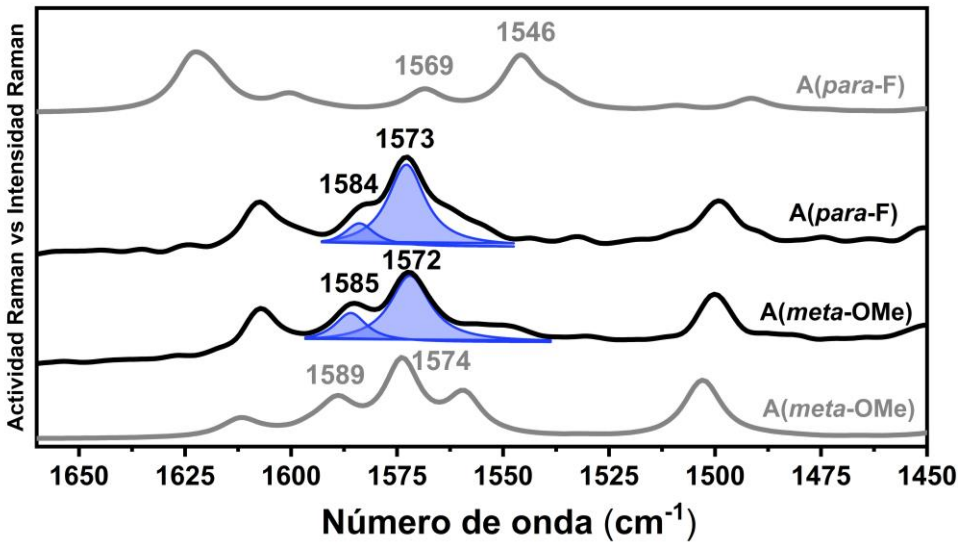
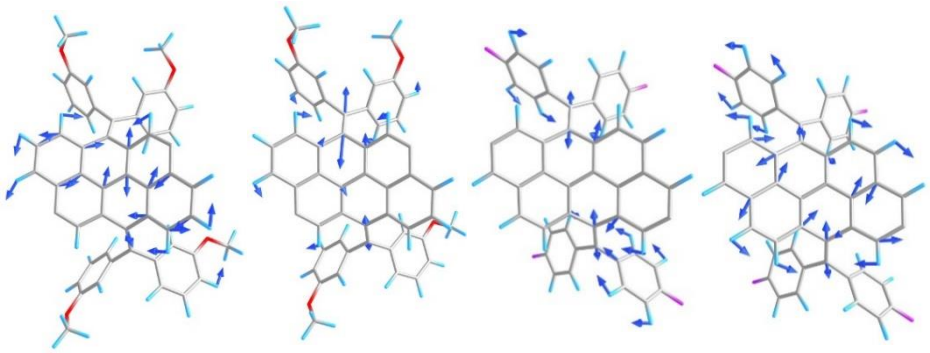


Figura 4.IV.6. Espectros FT-Raman ($\lambda_{excitación}$=1064nm) de los derivados de antantreno, registrados en estado sólido a temperatura ambiente (negro). Junto a ellos se exhiben los espectros Raman teóricos (gris) de **A(*meta*-OMe)** y **A(*para*-F)**, los cuales fueron calculados al nivel B3LYP/6-31G**. Se empleó un factor de escala de 0,975. Las áreas azules señalan las bandas correspondientes al modo normal de vibración $\nu(C=C)_{Quin}$.

UNIVERSIDAD DE MÁLAGA



$\nu(C=C)_{Quin.}$ 1589 cm^{-1} (1585 cm^{-1}) | **$\nu(C=C)_{Quin.}$ 1574 cm^{-1} (1572 cm^{-1})** | **$\nu(C=C)_{Quin.}$ 1569 cm^{-1} (1584 cm^{-1})** | **$\nu(C=C)_{Quin.}$ 1546 cm^{-1} (1573 cm^{-1})**

Figura 4.IV.7. Representación de los autovectores asociados a las principales frecuencias teóricas, junto a sus correspondientes números de onda en cm^{-1}. Entre paréntesis se destacan los valores experimentales asociados a **A(*meta*-OMe)** (izq.) y **A(*para*-F)** (derc.). El color de los autovectores, relacionados con los colores de las áreas bajo la curva en la **Figura 4.IV.6**, señala el modo de vibración, siendo este azul para $\nu(C=C)_{Quin}$. Se han suprimido los grupos R_1 para una mejor visualización.

La **Figura 4.IV.7** contiene los modos normales, pertenecientes a las moléculas derivadas de antantreno, relacionados con un solo tipo de vibración: la vibración de tensión de los enlaces CC correspondientes al fragmento naftoquinoide central ($\nu(C=C)_{Quin}$), la cual se asigna a 1585 cm^{-1} y 1572 cm^{-1}, calculada a 1589 cm^{-1} y 1574 cm^{-1} para **A(*meta*-OMe)**, respectivamente. En el caso de **A(*para*-F)**, este modo normal se asigna a 1584 cm^{-1} y 1573 cm^{-1}, calculada a 1569 cm^{-1} y 1546 cm^{-1}, respectivamente. Tal y como se observa en la **Figura 4.IV.6**, el modo normal de vibración $\nu(C=C)_{Quin}$ de ambas moléculas exhibe valores de frecuencias muy similares entre sí, lo cual sugiere pocas diferencias significativas entre las estructuras moleculares de los centros moleculares. La presencia de un sistema dirradical alteraría la longitud de los enlaces exocíclicos CC, produciendo una aromatización del centro molecular (**Esquema 4.IV.2**). Esto debería producir una variación en los valores de frecuencias del modo normal $\nu(C=C)_{Quin}$, lo cual no es el caso.

UNIVERSIDAD DE MÁLAGA

4.IV.2. CARACTERIZACIÓN DE ESPECIES CARGADAS.

A. ESTRUCTURA ELECTRÓNICA.

Propiedades Electroquímicas.

La **Figura 4.IV.8** muestra las voltametrías cíclicas de las moléculas **A(*meta*-OMe)** y **A(*para*-F)**, realizadas sobre disoluciones de concentración 10^{-3} M en CH_2Cl_2 a dos temperaturas diferentes.

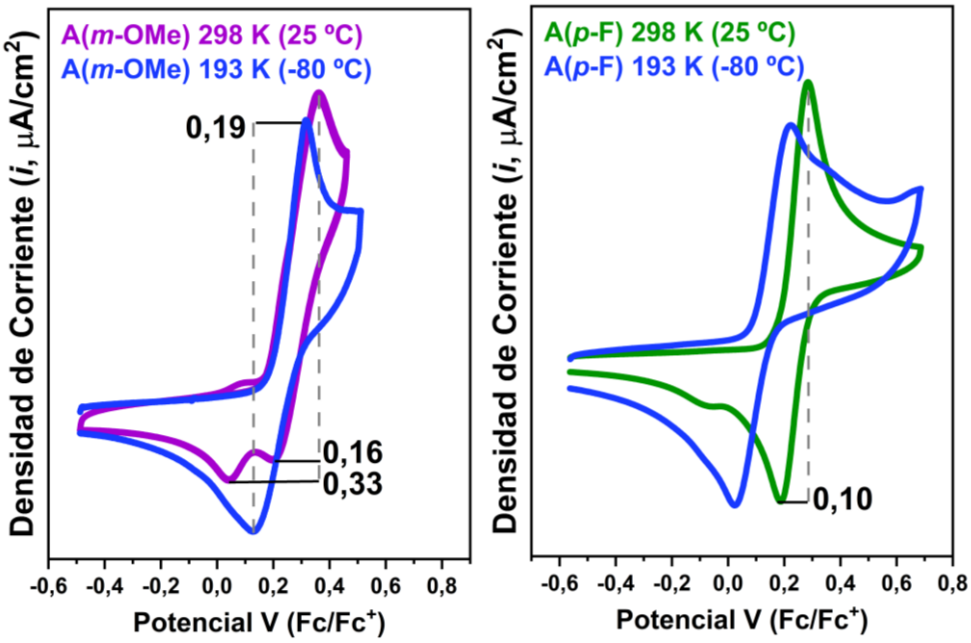


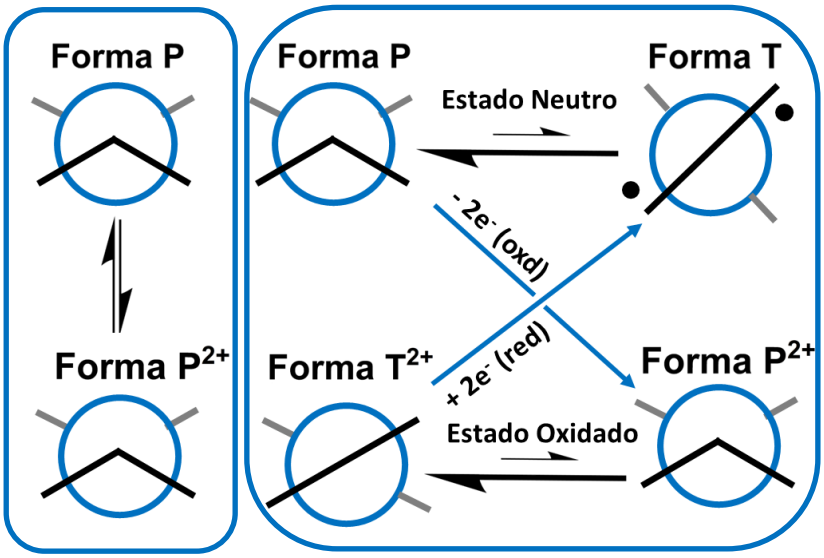
Figura 4.IV.8. Voltamogramas de los derivados **A(*meta*-OMe)** (izquierda) y **A(*para*-F)** (derecha) realizados a partir de disoluciones 10^{-3}M en CH_2Cl_2 a temperatura ambiente (línea morada y verde, respectivamente) y a 193 K (línea azul). Como electrolito de fondo se empleó Bu_4NPF_6 0,2 M. Se registraron a una velocidad de barrido de 100 mV/s. Los potenciales redox se referencian a un patrón interno de ferroceno (Fc/Fc^+).

Los voltamogramas a temperatura ambiente de los derivados **A(*meta*-OMe)** y **A(*para*-F)**, son significativamente diferentes. Ambos compuestos muestran ondas redox (de dos electrones[4,8,9,11]) muy

UNIVERSIDAD DE MÁLAGA

similares en el proceso de oxidación, mientras que sus correspondientes reducciones se desvían apreciablemente. En el caso de **A(*para*-F)**, la diferencia de potencial (ΔV) entre el proceso de oxidación y reducción de la misma onda redox es de 0,10 V, lo cual revela un proceso reversible característico de moléculas orgánicas π-conjugadas (≈0,10 V) (**Esquema 4.IV.3**). En cuanto al análisis del voltamograma de **A(*meta*-OMe)**, existen estudios sobre fenómenos en los que el valor de ΔV entre las ondas redox es bastante superior a 0,10 V, los cuales se describen como procesos de dinámica redox. Cuando estas clases de moléculas se oxidan, se produce la simultánea extracción de dos electrones. Este proceso de oxidación da lugar a la estabilización de una forma $\mathbf{T^{2+}}$ de capa cerrada[12] junto a las otras posibles conformaciones $\mathbf{P^{2+}}$, $\mathbf{T\text{-}s^{2+}}$ y $\mathbf{T\text{-}t^{2+}}$. Por tanto, estas variaciones mayores a 0,10 V en el potencial se deben al cambio conformacional que experimentan las especies dicatiónicas $\mathbf{T^{2+}}$ al reducirse/oxidarse al/desde el estado neutro, donde la forma más estable es la **P** (**Esquema 4.IV.3**). En los casos de dinámica redox donde el centro molecular está formado por un fragmento antraceno, el proceso de reducción solo exhibe un pico, el cual se separa en 0,60-0,90 V de la oxidación[11]. La presencia de un nuevo centro antantreno en **A(*meta*-OMe)** exhibe un caso distinto, pues aparecen dos picos en la reducción, uno probablemente debido al proceso reversible de la forma $\mathbf{T^{2+}}$ a **T**, con una ΔV= 0,16 V, similar en valor a los procesos típicos reversibles, y otro con ΔV = 0,33 V, que podría deberse al comportamiento de dinámica redox asociado al cambio conformacional de $\mathbf{T^{2+}}$ a **P**. Se realizaron varios ciclos de medida para el derivado **A(*meta*-OMe)** con el fin de descartar un posible proceso irreversible. La forma idéntica de los ciclos revela la ausencia de irreversibilidad electroquímica.

UNIVERSIDAD DE MÁLAGA



Esquema 4.IV.3. Proceso reversible típico de moléculas orgánicas conjugadas (izquierda) y mecanismo de dinámica redox (derecha), donde **P**, $\mathbf{T^{2+}}$ y $\mathbf{P^{2+}}$ son configuraciones electrónicas de capa cerrada.

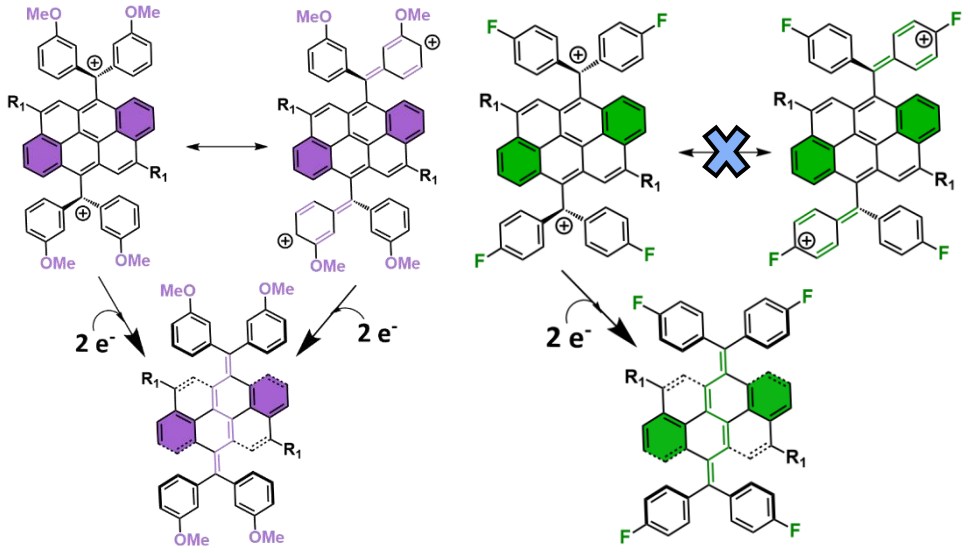
Tal y como se comentó en apartados anteriores, si el valor de ΔE_{rel} entre las dos formas fuese pequeño, ambas podrían estar presentes a temperatura ambiente a través de un equilibrio térmico. Con el fin de corroborar este equilibrio en el estado oxidado, se llevó a cabo el registro de las voltametrías cíclicas de los derivados de antantreno a baja temperatura 193 K (-80 ºC), cuyas condiciones fueron iguales a las medidas realizadas a temperatura ambiente. En la **Figura 4.IV.8** se observa que al bajar la temperatura el voltamograma de **A(*meta*-OMe)** muestra un solo pico de reducción, el cual se diferencia 0,19 V del proceso de oxidación. La casi total recuperación de la reversibilidad del proceso redox da cuenta de la similitud entre la conformación más estable en el estado oxidado y el neutro a baja temperatura. Esto corrobora la presencia de un fenómeno de dinámica redox a temperatura ambiente ($\mathbf{T^{2+}}\rightarrow\mathbf{P}$), el cual pasa a ser un proceso típico al bajar la temperatura ($\mathbf{P^{2+}}\rightarrow\mathbf{P}$).

UNIVERSIDAD DE MÁLAGA

En el caso de **A(*para*-F)**, el descenso de la temperatura no produce ningún cambio significativo en el voltamograma, observándose un proceso redox reversible de ≈0,20 V. Este hecho sugiere en todo momento la presencia de una conformación $\mathbf{T^{2+}}$ al variar la temperatura.

Tras el análisis de los voltamogramas, se demuestra que los derivados de antantreno experimentan comportamientos diferentes al reducirse a temperatura ambiente. Mientras que para **A(*meta*-OMe)** se sugiere un proceso de dinámica redox, debido a los cambios conformacionales entre las formas $\mathbf{T^{2+}}$ y **P**, el derivado **A(*para*-F)** exhibe un claro proceso redox reversible. Sin embargo, la estabilización de una conformación **P** en el estado neutro, y de una $\mathbf{T^{2+}}$ en el estado oxidado, no se correlaciona con los resultados observados. Aquí entra en juego el papel que desempeña el carácter dador/aceptor de los grupos OMe/F periféricos. Tras la obtención de las especies dicatiónicas, existe la posibilidad de que las cargas positivas se deslocalicen a través de los grupos fenilo, donde la estructura electrónica de estos pasa de ser de aromática a quinoide (**Esquema 4.IV.4**). En el caso de **A(*meta*-OMe)**, el carácter dador del metoxilo favorece la forma resonante descrita. Por el contrario, en el derivado **A(*para*-F)**, el aceptor flúor repele dicha carga positiva evitando la tautomerización quinoide de los grupos fenilo. Este hecho provoca, tras la inserción de dos electrones, una rápida reducción al estado neutro, observándose un proceso reversible redox en el voltamograma.

UNIVERSIDAD DE MÁLAGA



Esquema 4.IV.4. Formas resonantes quinoide-aromática de los grupos fenilo periféricos de las moléculas **A(*meta*-OMe)** (izquierda) y **A(*para*-F)** (derecha), donde se señalan los enlaces con configuración quinoidal. Se indican los anillos de Clar pertenecientes al centro molecular.

UNIVERSIDAD DE MÁLAGA

Propiedades Ópticas: Oxidación Espectroelectroquímica UV-Vis-NIR.

Una vez analizadas las especies cargadas generadas mediante voltametría cíclica, se realizaron medidas espectroelectroquímicas UV-Vis-NIR (**Figura 4.IV.9**). Para ello se prepararon disoluciones de **A(*meta*-OMe)** y **A(*para*-F)** de concentraciones 10^{-4} M en CH_2Cl_2. Se empleó como electrolito de fondo $TBAPF_6$ 0,1 M. A pesar de que sólo se muestra un proceso de oxidación, en la sección "*Anexos*" se recogen todos los espectros generados al variar el potencial hasta 1,5 V (**Figura AI.IV.1**).

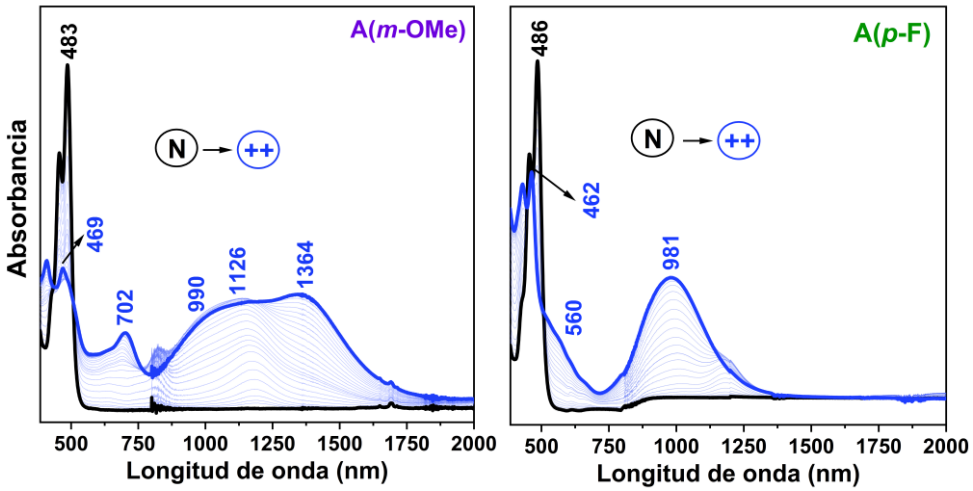


Figura 4.IV.9. Procesos espectroelectróquimicos UV-Vis-NIR durante la oxidación de los derivados de antantreno **A(*meta*-OMe)** (izquierda) y **A(*para*-F)** (derecha)**.** Las líneas negras corresponden a los espectros de las moléculas neutras, las línea azul corresponde a la especie oxidada completamente formada dicatión. Las líneas azul claro corresponden a los espectros intermedios entre el neutro y la especie generada.

La progresiva oxidación de **A(*meta*-OMe)** produce un continuo decrecimiento de la banda de absorción de la especie neutra para dar paso a las bandas asociadas al dicatión **[A(*meta*-OMe)]$^{2+}$**: una primera a 469 nm, una segunda a 702 nm. Por último, otra de perfil ancho con un λ_{max} igual a

UNIVERSIDAD DE MÁLAGA

1364 nm, y dos hombros a mayores energías (1126 nm y 990 nm). En cuanto al espectro oxidado de la molécula **A(*para*-F)**, un aumento de potencial da lugar a una banda situada a 462 nm, junto con una banda ancha a 981 nm, asignada a la especie **[A(*para*-F)]$^{2+}$**. Para corroborar la reversibilidad de los procesos electroquímicos, en la sección "*Anexos*" (**Figura AI.IV.2**) se representan los espectros de absorción electrónica tras invertir la polaridad del voltaje después de la formación de los dicationes, recuperándose totalmente el espectro de la especie neutra inicial, lo cual está de acuerdo con la ausencia de procesos irreversibles en los dos casos.

A la vista de los cambios producidos en las voltametrías cíclicas al variar la temperatura, se llevó a cabo el registro de los espectros UV-Vis-NIR de los dicationes **[A(*meta*-OMe)]$^{2+}$** y **[A(*para*-F)]$^{2+}$** a temperatura variable. Dichas especies se obtuvieron mediante oxidación química con $FeCl_3$, las cuales se presentan en las **Figuras AI.IV.3** y **AI.IV.4** en la sección "*Anexos*". Los espectros se realizaron para disoluciones 10^{-5} M en CH_2Cl_2 (**Figura 4.IV.10**).Tras la oxidación química de **A(*meta*-OMe)** se obtuvo el espectro de la especie oxidada **[A(*meta*-OMe)]$^{2+}$**, el cual, por un lado, exhibe una banda a 700 nm y, por otro lado, una banda ancha en la región NIR constituida por dos componentes a 1172 nm y 1395 nm. Además, presenta un hombro a 995 nm. El enfriamiento de la disolución hasta 193 K (-80 ºC) produce la disminución de las absorciones 1172/1395 nm, para dar lugar a la aparición de una banda cuyo λ_{max} se sitúa a 1108 nm.

UNIVERSIDAD DE MÁLAGA

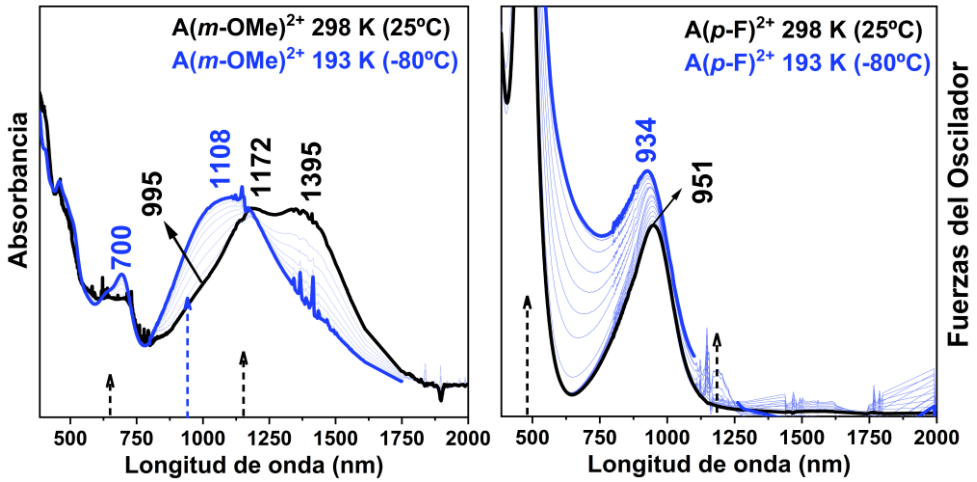


Figura 4.IV.10. Espectros de absorción electrónica a temperatura variable de los derivados **[A(*meta*-OMe)]$^{2+}$** (izquierda) y **[A(*para*-F)]$^{2+}$** (derecha) en CH_2Cl_2, desde temperatura ambiente (línea negra) hasta 193 K (línea azul). Las líneas azul claro corresponden a los espectros de absorción a temperaturas intermedias. Para ambas moléculas se muestran las transiciones electrónicas (flecha discontinua) de mayor fuerza de oscilador para las conformaciones **P^{2+}** (azul) y **T^{2+}** (negro), calculados con metodología TD-DFT al nivel teórico B3LYP/6-31G(d,p). Estas transiciones presentan contribuciones superiores al 75%.

En la **Figura 4.IV.10** se señalan, mediante flechas discontinuas, las transiciones electrónicas de mayor fuerza de oscilador, las cuales se obtuvieron a través de cálculos TD-DFT al nivel B3LYP/6-31g(d,p), de **[A(*meta*-OMe)]$^{2+}$** de las formas **T^{2+}** y **P^{2+}**. En primer lugar, los cálculos predicen dos transiciones para la conformación dicatiónica **T^{2+}**, una en la región visible y otra en la NIR, con fuerzas de oscilador similares (f≈1,100), a 650 nm y 1153 nm, asignadas a las bandas experimentales a temperatura ambiente 700 nm y 1172/1395 nm, respectivamente. En segundo lugar, la forma **P^{2+}** se describe como una única transición a 942 nm (f>3,000) asignada a la banda experimental de absorción de 1108 nm. El análisis de estos datos sugiere que la banda de absorción en la región NIR, a temperatura ambiente, está compuesta por las absorciones de las dos

UNIVERSIDAD DE MÁLAGA

conformaciones $\mathbf{T^{2+}}$ (1172/1395 nm) y $\mathbf{P^{2+}}$ (995 nm). La disminución de la temperatura incrementa la intensidad del hombro asociado a $\mathbf{P^{2+}}$, para dar lugar a una nueva banda a 1108 nm. Por lo tanto, los datos teóricos son compatibles con la presencia, a temperatura ambiente, de una mezcla de los dicationes **(P^{2+})-A(*meta*-OMe)** y **(T^{2+})-A(*meta*-OMe)**, mientras que a 193 K (-80 ºC) la conformación principal es **(P^{2+})-A(*meta*-OMe)**. Esta descripción está de acuerdo con las deducciones obtenidas a partir de los voltamogramas a temperatura ambiente y a baja temperatura, reafirmándose así el equilibrio entre las dos conformaciones en solución. En el caso de la especie **[A(*para*-F)]$^{2+}$**, el espectro de absorción a temperatura ambiente presenta dos transiciones electrónicas, una muy intensa situada en la región visible y otra, con un perfil de banda ancho, localizada a 951 nm. Tras el proceso de enfriamiento, se genera un leve aumento en la intensidad de la banda descrita en la región NIR, dando lugar a una absorción con un λ_{max} igual a 934 nm. Complementariamente se señalan, mediante flechas discontinuas, las transiciones electrónicas a 481 nm (f>0,200) y 1152 nm (f≈0,100) correspondientes a la molécula **(T^{2+})-A(*para*-F)**, las cuales se asignan a las bandas de absorción situada en el visible y a 951 nm, respectivamente. La ausencia de cambios significativos en el espectro de absorción electrónica sugiere la existencia de una sola forma $\mathbf{T^{2+}}$ a bajas temperaturas.

UNIVERSIDAD DE MÁLAGA

4.IV.3. CARACTERIZACIÓN DE ESPECIES EN EL ESTADO EXCITADO.

A. ESTRUCTURA ELECTRÓNICA.

Propiedades Espectroscópicas de Especies Transientes.

A pesar de que en el estado neutro **A(*meta*-OMe)** no presenta carácter dirradical, es pertinente analizar la evolución de las posibles conformaciones tras su excitación óptica, debido a la proximidad entre el estado fundamental **P** y los estados excitados **T-s** y **T-t** (**Figura 4.IV.4**). Además, las formas plegadas y torcidas analizadas en el estado oxidado se pueden llegar a correlacionar con las estructuras en el estado excitado. Por ello, se llevaron a cabo mediciones de los espectros de absorción de las especies transientes en un periodo de femtosegundos-picosegundos (ps-TAS), los cuales se muestran en la **Figura 4.IV.11**. Los espectros se realizaron sobre una disolución de concentración 10^{-5} M del derivado **A(*meta*-OMe)** en metilciclohexano, a temperatura ambiente.

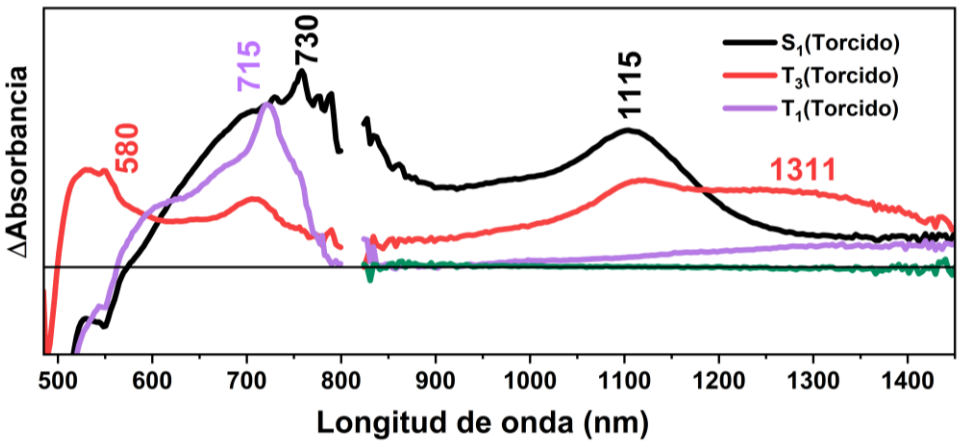
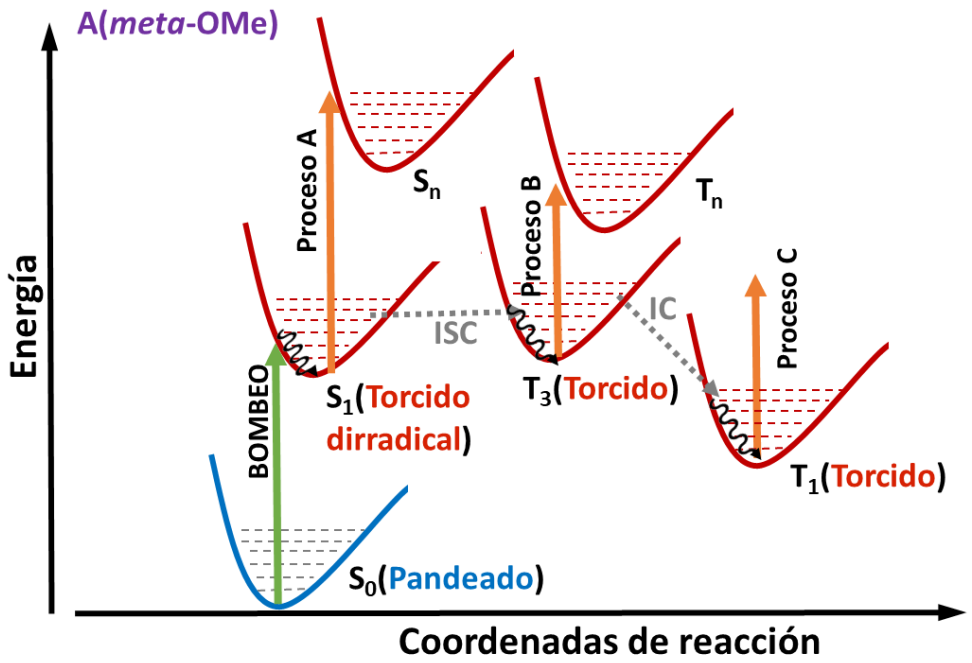


Figura 4.IV.11. Espectros de absorción transiente del derivado **A(*meta*-OMe)** tras excitar la muestra con un láser a 475 nm. Las líneas negra, roja y morada corresponden a las especies transientes formadas a <5 ps, 5 -80 ps y 80 ps, respectivamente.

UNIVERSIDAD DE MÁLAGA

A tiempos comprendidos en el rango de femtosegundos-picosegundos, la molécula **A(*meta*-OMe)** presenta un espectro con dos bandas positivas a 730 nm y 1115 nm. El perfil espectral transiente de esta especie se asemeja al espectro de absorción electrónica del dicatión **(T^{2+})-A(*meta*-OMe)**, en el cual se aprecian dos bandas, una centrada a 702 nm y otra a 1126 nm (**Figura 4.IV.9**). Por tanto, para estabilizar la forma **T**, la primera especie transiente formada debe de ser la especie dirradical singlete **(T-s)-A(*meta*-OMe)**. Por ello, el espectro de absorción transiente corresponde al tránsito electrónico $S_1(T) \rightarrow S_n$ observado en el proceso A del **Esquema 4.IV.5**. Tras 5 ps, el espectro anterior evoluciona hacia bandas más estrechas, con ligeros cambios de longitud de onda, observándose una nueva banda a 580 nm y un nuevo hombro a 1311 nm, lo cual indica la población rápida de una nueva especie. Normalmente, los dirradicales con altos valores de y_0 se caracterizan por la presencia de un estado excitado triplete cercano en energía. Los cálculos de la estructura electrónica de la forma **T-A(*meta*-OMe)** predicen una proximidad en energía entre los estados excitados S_1 y T_3 (ΔE=0,3 Kcal/mol), por lo que la nueva especie puede pertenecer a la forma torcida triplete **(T-t)-A(*meta*-OMe)**. El estado triplete se puebla rápidamente, tras un proceso de cruce intersistémico y relajación vibracional, debido al pequeño valor de ΔE_{ST}. Así, al nuevo espectro de absorción se le asigna el tránsito electrónico que va desde un estado T_3 torcido a un estado triplete superior ($T_3(T) \rightarrow T_n$), correspondiente al proceso B en el **Esquema 4.IV.5**. Después de 80 ps, el espectro de absorción de la especie transiente **(T-t)-A(*meta*-OMe)** decae con el tiempo para dar lugar a una única banda a 715 nm, la cual surge del estado triplete con forma **T** más bajo en energía tras la conversión interna $T_3 \rightarrow T_1$. El proceso C correspondería al tránsito electrónico $T_1(T) \rightarrow T_n$. Finalmente, tras 100 ps, la especie triplete relaja hasta el estado fundamental $S_0(P)$.

UNIVERSIDAD DE MÁLAGA



Esquema 4.IV.5. Diagrama fotofísico de Jablonski de los procesos de excitación y desactivación del derivado **A(*meta*-OMe)**. Los estados electrónicos azules y rojos corresponden a una conformación pandeada y torcida, respectivamente. Los colores de las distintas flechas indican bombeo (verde), transición electrónica desde un estado excitado (naranja), relajación vibracional (negra), cruce intersistémico y conversión interna (gris).

Tras demostrar la formación de una especie dirradical en el estado excitado, con el fin de diversificar las propiedades de la molécula **A(*meta*-OMe)**, se llevó a cabo el registro de los espectros ps-TAS de una disolución 10^{-5} M del derivado **A(*meta*-OMe)** en metilciclohexano, donde se añadió una alícuota ≈10 µM de **PCBM** ([6,6]fenil-C_{61}-ácido butírico metil éster), la cual es una molécula de naturaleza aceptora. Esta molécula tiende a formar tripletes que, por trasferencia de carga, inducen la población de estados tripletes en otras moléculas[13,14].

Empleando una línea de excitación a 532 nm, cercana al λ_{max} del espectro de absorción electrónica de **PCBM**[15], se observa, a periodos

UNIVERSIDAD DE MÁLAGA

pequeños, una clara banda a 1030 nm (**Figura 4.IV.12**) correspondiente a la especie anión radical **[PCBM]$^{\bullet-}$** [16]. Además, cabe destacar la presencia de una banda a 710 nm, junto a un hombro a 1100 nm, los cuales son similares al par de absorciones 730 nm y 1115 nm presentes en la **Figura 4.IV.11** y asignados a la especie excitada **(T-s)-A(*meta*-OMe)** en ausencia de la especie **PCBM**. Esta especie podría consistir en el catión radical **(T^{+})-A(*meta*-OMe)**, el cual mantiene la estructura **T** de su precursor S_1. Por lo tanto, el espectro de absorción transiente se constituye por un estado de separación de cargas donde están presentes las especies cargadas anión radical **[PCBM]$^{\bullet-}$** y catión radical **(T^{+})-A(*meta*-OMe)**. En el proceso A y B del **Esquema 4.IV.6** se observan los procedimientos por los cuales se forman dichas especies monocargadas. Tras 5 ns, el conjunto de absorciones 1030/1100 nm decae hasta transformarse en una banda a 700 nm, la cual podría ser la especie **T_1-PCBM** [17]. La posible recombinación de carga revierte el proceso de transferencia de carga de las especies radicalarias presentes, lo cual puede poblar el estado triplete (T_1) de la molécula **PCBM**, tal y como se observa en el proceso C del **Esquema 4.IV.6**. De forma continua, a 10 ps la intensidad de las bandas asociadas a las especies cargadas **[PCBM]$^{\bullet-}$** y **(T^{+})-A(*meta*-OMe)** pierden intensidad, mientras que aparece una nueva banda a 578 nm. Tras la recombinación de carga, la formación de la especie **T_1-PCBM** induce la formación de una nueva especie asignada al triplete **A(*meta*-OMe)**, tal y como se observa en el proceso D del **Esquema 4.IV.6**. Este último espectro de absorción es similar a la especie T_1 asignada a 715 nm en la **Figura 4.IV.11**. Así, se demuestra la capacidad que tiene **A(*meta*-OMe)** de transferir electrones.

UNIVERSIDAD DE MÁLAGA

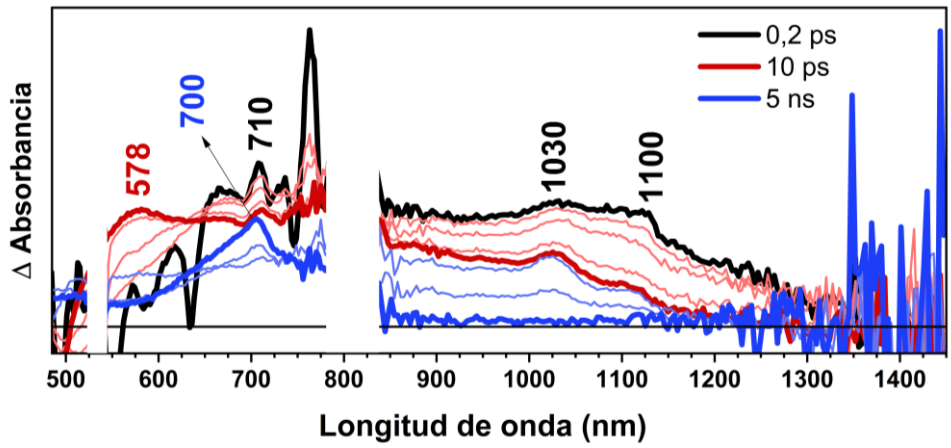
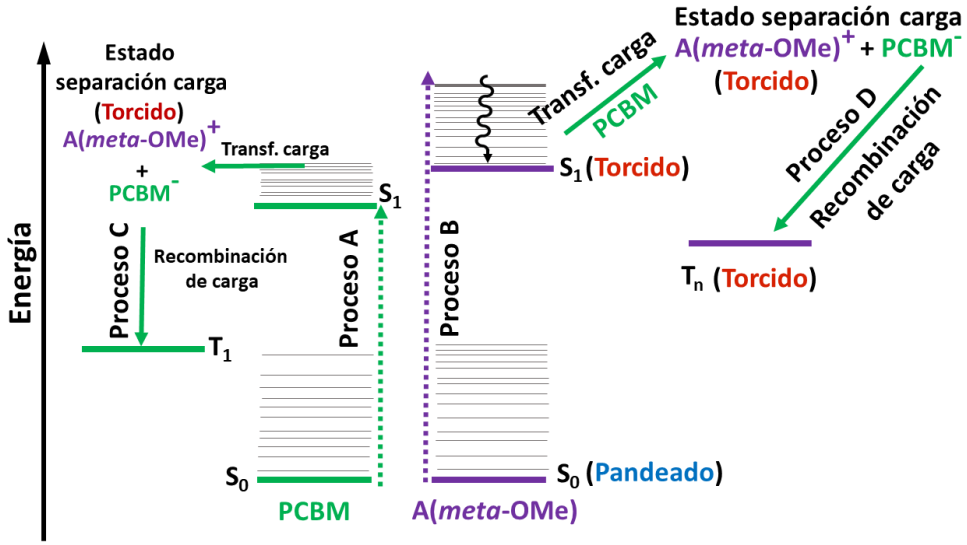


Figura 4.IV.12. Espectros de absorción transiente de una disolución binaria de **A(*meta*-OMe)** y **PCBM** tras excitar la muestra con un láser a 532 nm.



Esquema 4.IV.6. Diagrama de Jablonski de los procesos de excitación del derivado **A(*meta*-OMe)** en presencia del aceptor **PCBM**. En él se señalan las diferentes conformaciones en cada estado electrónico, siendo estos: pandeado, torcido singlete dirradical y torcido triplete. Se señalan los procesos de población del estado S_1 y formación del estado de separación de carga de **[PCBM]$^{\bullet-}$** y **[A(*meta*-OMe)]$^{\bullet+}$** (A y B, respectivamente), población T_1 de la especie aceptora **PCBM** (C) y T_1 de la especie dadora **A(*meta*-OMe)** (D) por recombinación de carga.

UNIVERSIDAD DE MÁLAGA

4.IV.4. REFERENCIAS.

[1] *Competition between Singlet Fission and Spin-Orbit-Induced Intersystem Crossing in Anthanthrene and Anthanthrone Derivatives*, Y. J. Bae, M. D. Krzyaniak, M. B. Majewski, M. Desroches, J. F. Morin, Y. L. Wu and M. R. Wasielewski, *ChemPlusChem,* **2019***,* 84, 1432–1438.

[2] *Photophysical Properties of Anthanthrone in the Presence of Electron Donors,* L. Viaene, H. V. Mingroot, P. V. Haver, M. V. Auweraer and F. C. Schryver, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.,* 1992, 66, 1-13.

[3] *Energy Level Modulation of HOMO, LUMO, and Band-Gap in Conjugated Polymers for Organic Photovoltaic Applications*, B. G. Kim, X. Ma, C. Chen, Y. Ie, E. W. Coir, H. Hashemi, Y. Aso, P. F. Green, J. Kieffer, J. Kim, *Adv. Funct. Mater*., **2013**, *23*, 439–445.

[4] *Stable Tetrabenzo-Chichibabin's Hydrocarbons: Tunable Ground State and Unusual Transition between Their Closed-Shell and Open-Shell Resonance Forms*, Z. Zeng, Y. M. Sung, N. Bao, D. Tan, R. Lee, J. L. Zafra, B. S. Lee, M. Ishida, J. Ding, J. T. López Navarrete, Y. Li,W. Zeng, D. Kim, K.W. Huang, R. D. Webster, J. Casado and J. Wu, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 14513 – 14525.

[5] *The Butterfly Effect in Bisfluorenylidene-Based Dihydroacenes: Aggregation Induced Emission and Spin Switching*, X. Yin, J. Z. Low, K. J. Fallon, D. W. Paley and L. M. Campos, *Chem. Sci.* **2019**, 10, 10733 – 10739.

[6] *On New Derivatives of Anthraquinone*. H. Meyer and Monatsh, *Chem*. **1909**, 30, 165 – 177.

[7] *Photochromism and Thermochromism through Partial Torsion about an Essential DoubleBond. Structure of the B Colored Isomers of Bianthrones,* R. Korenstein, K. A. Muszkat and S. Sharafy-Ozeri, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, 95, 6177 – 6181.

[8] *Reversible Three-State Switching of Luminescence: A New Twist to Electro- and Photochromic Behavior*, W. R. Browne, M. M. Pollard, B. de Lange, A. Meetsma and B. L. Feringa, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 12412 – 12413.

UNIVERSIDAD DE MÁLAGA

[9] *Remarkable Stability of High Energy Conformers in Self-Assembled Monolayers of a Bistable Electro- and Photoswitchable Overcrowded Alkene,* O. Ivashenko, H. Logtenberg, J. Areephong, A. C. Coleman, P. V. Wesenhagen, E. M. Geertsema, N. Heureux, B. L. Feringa, P. Rudolf and W. R. Browne, *J. Phys. Chem.* **2011**, 115, 22965 –22975.

[10] *Breaking Bonds and Forming Nanographene Diradicals with Pressure*, M. Desroches, P. M. Burrezo, J. Boismenu-Lavoie, M. P. Alvarez, C. J. Gómez-García, J. M. Matxain, D. Casanova, J. F. Morin and J. Casado. *Angew. Chem.* **2017**, 129, 16430 –16435.

[11] *Switching of Redox Properties Triggered by a Thermal Equilibrium between Closed-Shell Folded and Open-Shell Twisted Species*, Y. Ishigaki, T. Hashimoto, K. Sugawara, S. Suzuki, and Takanori Suzuki, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, 59, 6581 –6584.

[12] *Organic Redox Systems: Synthesis, Properties, and Applications*, T. Suzuki, H. Tamaoki, J. Nishida, H. Higuchi, T. Iwai, Y. Ishigaki, K. Hanada, R. Katoono, H. Kawai, K. Fujiwara and T. Fukushima, *Wiley, Hoboken*, **2015**, 2, 13 – 37.

[13] *Time-Resolved EPR of Photoinduced Excited States in a Semiconducting Polymer/PCBM Blend*, L. Franco, A. Toffoletti, M. Ruzzi, L. Montanari, C. Carati, L. Bonoldi and R. Po, *J. Phys. Chem. C*. **2013**, 117, 1554−1560.

[14] *Anion-Induced Electron Transfer*, S. Saha, *Acc. Chem. Res.* **2018**, 51, 2225−2236.

[15] *Resonance Energy Transfer from Organic Chromophores to Fullerene Molecules*, Y. X. Liu, M. A. Summers, S. R. Scully and M. D. McGeheea, *J. Appl. Phys.* **2006**, 99, 093521- 093525.

[16] *Doping of Fullerenes via Anion-Induced Electron Transfer and Its Implication for Surfactant Facilitated High Performance Polymer Solar Cells*, C. Z. Li , C. C. Chueh , F. Ding , H. L. Yip , P. W. Liang , X. Li and A. K. Y. Jen, *Adv. Mater.* **2013**, 25, 4425–4430.

[17] *Charge Separation and Fullerene Triplet Formation in Blend Films of*

UNIVERSIDAD DE MÁLAGA

Polyfluorene Polymers with [6,6]-Phenyl C61 Butyric Acid Methyl Ester, J. J. Benson-Smith, H. Ohkita, S. Cook, J. R. Durrant, D. D. C. Bradleya and J. Nelson., *R. Soc. Chem.* **2009**, 45, 10000–10005.

UNIVERSIDAD DE MÁLAGA

UNIVERSIDAD DE MÁLAGA

5 CONCLUSIONES

UNIVERSIDAD DE MÁLAGA

UNIVERSIDAD DE MÁLAGA

El objetivo general de la presente Tesis ha sido realizar un estudio sistemático de las propiedades electrónicas y estructurales de dirradicales obtenidos mediante diferentes estrategias de diseño. Se ha combinado un enfoque experimental y teórico que vincula la espectroscopía electrónica y vibratoria (infrarroja y Raman) junto con cálculos químicos-cuánticos. Las principales conclusiones obtenidas se exponen a continuación.

Capítulo I: Derivados de Diindenoantraceno (DIAn) y Fluorenofluoreno (FF).

El estado neutro de las moléculas revela una estructura electrónica dirradicalaria singlete para todos los casos, donde un aumento del número de nillos del centro molecular produce grandes variaciones en los valores de índice dirradical. Sin embargo, este valor se ve modulado tras la inclusión de grupos periféricos de naftaleno en diferentes orientaciones. Así, las moléculas con isomería ***anti*** presentan mayores índices dirradical debido al mayor número de formas resonantes que contienen sextetes de Clar.

El estudio de las propiedades electrónicas de las especies cargadas catión y anión radical permite establecer diferentes escenarios de estabilización de carga, dependiendo de la naturaleza de ésta. Mientras que los aniones radicales localizan la carga negativa en el centro molecular, las especies catión radical permiten la deslocalización intramolecular total de la carga positiva.

UNIVERSIDAD DE MÁLAGA

Capítulo II: Compuestos Heterocíclicos Derivados del s-Indaceno y sus Análogos π-Extendidos.

En todos los casos las especies neutras estabilizan un sistema singlete de capa abierta, donde los valores de índice dirradical aumentan considerablemente al incrementar la longitud del fragmento central. No obstante, la presencia del heteroátomo de azufre en las distintas isomerías (***syn*** y ***anti***) también produce variaciones significativas. La menor repulsión entre los radicales desapareados y el átomo de azufre en la isomería ***syn*** genera una reducción en el carácter dirradical frente a las moléculas ***anti***.

En cuanto a las moléculas cargadas, la estabilización de las especies catión y anión radical da cuenta de los diferentes modos de deslocalización intramolecular de carga, dependiendo de la naturaleza de la carga y de las diferentes isomerías que adoptan las moléculas. Por un lado, las moléculas ***syn*** permiten la total deslocalización de carga positiva a través de la estructura molecular. De igual forma, en las especies anión radical, la carga negativa se desplaza por toda la molécula, pero evitando la interacción con el heteroátomo de azufre. Por otro lado, la disposición ***anti*** del anillo de azufre actúa como barrera electrónica que impide la deslocalización de carga por la periferia molecular. Mientras que las cargas positivas se deslocalizan a través del centro molecular y del átomo de azufre, la naturaleza negativa de las especies anión radical localizan la carga negativa solamente en el fragmento central.

UNIVERSIDAD DE MÁLAGA

Capítulo III: Compuestos Derivados de Bisfenileno: Isómeros [3]Naftilenos.

En el estado neutro, el patrón de fusión ***angular*** induce una mayor antiaromaticidad local en las unidades CBD. Sin embargo, la inclusión de estos anillos de cuatro miembros a la estructura molecular no estabiliza un sistema dirradical en ninguno de los casos.

En el caso de las especies cargadas, los diferentes patrones de fusión por los que se caracterizan los centros moleculares inducen diferentes procesos de estabilización de carga. Mientras que la linealidad del compuesto **[3]N-*lineal*** permite una deslocalización global de carga para la primera y segunda especie oxidada, la molécula **[3]N-*angular*** estabiliza, el catión radical en el centro molecular. La formación de un dicatión impide, por un lado, la localización de ambas cargas en los grupos naftaleno central y externos, debido a la repulsión. Por otro lado, la topología ***angular*** bloquea la deslocalización de carga a través de la molécula, por lo que estabiliza un sistema dirradical que sitúa al par de cationes radicales en los extremos de la molécula.

Capítulo IV: Compuestos Derivados de Antantreno p-Fenil Sustituidos.

En el estado neutro, ambos derivados de antantreno poseen una conformación pandeada, donde el centro molecular exhibe una estructura electrónica quinoidal. Además, un cambio en la naturaleza dador/aceptor del radical de los grupos fenilo periféricos no influye en la estructura electrónica.

En el caso de las especies cargadas, tanto **A(*meta*-OMe)** como **A(*para*-F)** estabilizan una forma **T** capa cerrada en el segundo estado oxidado. Sin embargo, el proceso de dinámica redox observado en la voltametría cíclica, promovido por los cambios conformacionales, solo es factible en **A(*meta*-**

UNIVERSIDAD DE MÁLAGA

OMe). Además, la proximidad entre las energías de las especies **(P^{+2})-A(*meta*-OMe)** y **(T^{+2})-A(*meta*-OMe)**, favorece la presencia de ambas conformaciones a temperatura ambiente, el cual se desplaza hacia la estabilización de la forma **P^{+2}** al bajar la temperatura.

Finalmente, el análisis de las especies transitorias **A(*meta*-OMe)** sugiere la estabilización de un estado excitado dirradical singlete de conformación torcida. La proximidad energética con estados triplete permite la población de estos. Para demostrar las propiedades de transferencia de electrones de **A(*meta*-OMe)** se empleó PCBM, el cual promueve la población de los estados tripletes de **A(*meta*-OMe)** por procesos de transferencia de carga vía separación y recombinación de carga.

Conclusión final:

En la **Figura 5.1.** se muestran los diferentes valores de ΔE_{ST} (Kcal/mol) de las distintas moléculas de cada capítulo, los cuales abarcan un amplio rango de valores. Así, tras el entendimiento de las propiedades químico-físicas que afectan directamente a los valores de índice dirradical (y_0) y ΔE_{ST}, junto a las diferentes vías de diseño que permiten estabilizar sistemas de capa abierta, se pueden llegar a predecir y modular las características dirradicalarias de un sistema con el fin de desarrollar materiales que mejoren las prestaciones de los dispositivos electrónicos y magnéticos.

UNIVERSIDAD DE MÁLAGA

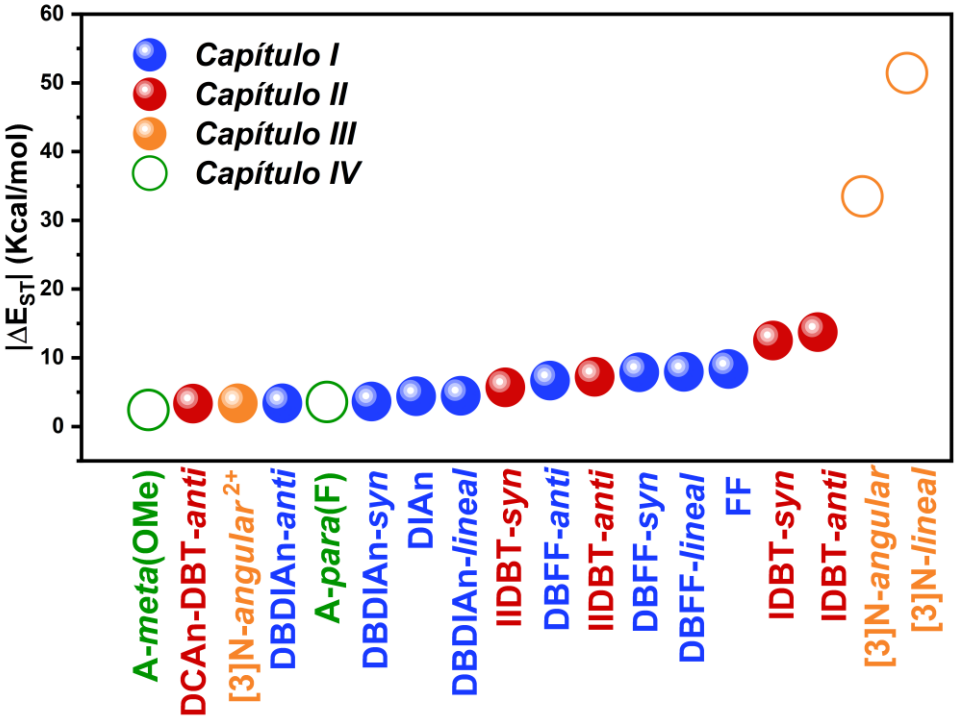


Figura 5.1. Diferencia de energía singlete-triplete (en kcal/mol) de las moléculas de estudio en la presente Tesis Doctorado. Las esferas rellenas indican sistemas singlete capa abierta y los círculos sin rellenar señalan sistemas singlete capa cerrada.

UNIVERSIDAD DE MÁLAGA

UNIVERSIDAD DE MÁLAGA

6 RESUMEN

UNIVERSIDAD DE MÁLAGA

6. Resumen

UNIVERSIDAD
DE MÁLAGA

6.1. INTRODUCCIÓN.

En los últimos 15 años se han desarrollado muchas clases de dirradicales basados en carbono, debido al interés en sus estados fundamentales y magnéticos únicos. Entre las propiedades de los dirradicales se incluyen: **(i)** reducción de energía entre los orbitales moleculares frontera (E_{gap})[1,2], **(ii)** absorciones electrónicas de baja energía de doble excitación (H,H→L,L)[3], **(iii)** anfoterismo redox[4], **(iv)** respuesta magnética[5], **(v)** uniones multicéntricas[6,7] y **(vi)** absorción de dos fotones[8]. Gracias a estas numerosas características, los sistemas dirradicalarios poseen numerosas aplicaciones: electrónica molecular (transistores de efecto campo) [9], espintrónica (materiales magnéticos)[10], baterías de iones de litio[11], óptica no lineal (láseres)[12] y la fisión de singlete (celdas solares) [13]**.** Según el criterio de *Abe*[9] en su revisión sobre dirradicales, estos se definen como moléculas que contienen dos electrones desapareados, los cuales tienen una interacción dipolo-dipolo lo suficientemente grande como para dar lugar a dos estados electrónicos de multiplicidad diferente: singlete y triplete. En este caso, el valor de la interacción entre los dos centros radicales, la cual se mide a través de la integral de *Coulomb*, es pequeño pero distinto de cero (J_{ab} ≠0). Estos sistemas se pueden clasificar en: **(i)** *No-Kekulé* y **(ii)** *Kekulé*.

(ii) Tal y como describe *Abe*[9], los dirradicales tipo *no-Kekulé* se definen como sistemas cuyas estructuras *Kekulé* están completamente conjugadas a excepción de al menos dos átomos, los cuales no están π-enlazados, por lo que no es posible describir el sistema con una configuración electrónica de capa cerrada. Ambos espines presentes en los SOMOs poseen la suficiente interacción dipolo-dipolo como para generar dos configuraciones electrónicas: singlete y triplete. El modo de combinar dos electrones en los dos orbitales no enlazantes, considerando su espín y el principio de Pauli, da lugar a 6 posibles funciones de onda: $\boldsymbol{\Psi}|1,1\rangle$, $\boldsymbol{\Psi}|\downarrow,\downarrow\rangle$, $\boldsymbol{\Psi}|1\downarrow,\cdot\rangle$, $\boldsymbol{\Psi}|\cdot,1\downarrow\rangle$, ($\boldsymbol{\Psi}|1,\downarrow\rangle$, $\boldsymbol{\Psi}|\downarrow,\uparrow\rangle$, de las cuales se extraen 4 estados

UNIVERSIDAD DE MÁLAGA

electrónicos: un triplete de estados (T), dos singletes iónicos ($S_{iónico1}$ y $S_{iónico2}$) y un singlete covalente ($S_{covalente}$). En un escenario donde se desprecia la repulsión electrónica entre los dos electrones en cuestión, la energía total de estos estados sólo estaría definida por la energía del sistema monoelectrónico, en la cual se engloba la energía potencial y cinética en ausencia del otro electrón (h). Por tanto, el hamiltoniano de orden cero ($H = H^0$) establece que los diferentes estados electrónicos son degenerados[10]. Si se considera la repulsión electrónica, pero solamente entre los dos electrones desapareados, el hamiltoniano de primer orden ($H = H^0+1/r_{ij}$) describe las energías en función de la integral de *Coulomb* (J_{ab}) y la integral de intercambio magnético, K_{ab},[10]. De este modo, se rompe la degeneración entre los estados electrónicos y surge un diagrama de cuatro niveles de energía, donde la energía del término T es menor a la energía del estado $S_{covalente}$ (**Figura 6.1**)[11].

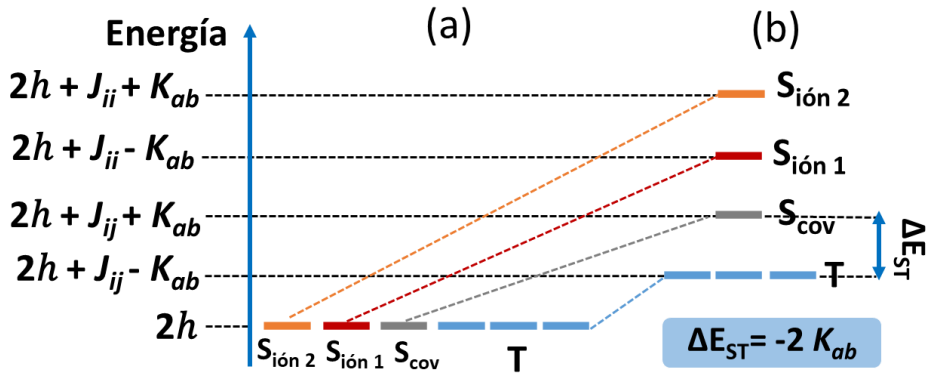


Figura 6.1. Diagrama de energía de cuatro estados para un sistema dirradical de dos electrones desapareados en los que: (a) solo hay interacción entre los espines electrónicos y nucleares, (b) se tiene en cuenta la repulsión Coulómbica (términos J_{ab} y K_{ab}).

(iii) A diferencia de los dirradicales *no-KeKulé*, los sistemas *KeKulé* pueden ser representados mediante diversas estructuras resonantes, incluyendo la correspondiente a la configuración de capa cerrada. Esto implica que los electrones desapareados están formando parte de un doble

UNIVERSIDAD DE MÁLAGA

enlace. Por tanto, cabe estudiar nuevamente cuál de los dos estados electrónicos es el fundamental. Para describir las energías de las funciones de ondas de cada estado electrónico en moléculas tipo *Kekulé* se debe de tener en cuenta la corrección del Hamiltoniano de segundo orden, la cual considera una interacción entre las configuraciones de capa abierta y capa cerrada. Este efecto de correlación electrónica se origina a partir de los cambios producidos en los valores de K_{ab} (repulsión electrón-electrón en el volumen de solapamiento entre los SOMOs) al comparar sistemas dirradicalarios *No-Kekulé* con *Kekulé*. Tras los cambios en los valores de la integral de intercambio magnético (orbitales no disjuntos *"no-disjoint"*, $K_{ab}\approx 0$) y la aparición de un nuevo término de interacción de configuraciones (integral de intercambio cinético $\frac{4t_{ab}}{U}$), el estado $S_{covalente}$ se estabiliza respecto al T, produciéndose la inversión del orden de estados respecto al diagrama de cuatro estados establecido por los dirradicales *no-Kekulé*, lo cual supone un caso de violación de la regla de Hund de máxima multiplicidad (**Figura 6.2**). Un modo cualitativo de ver la inversión del estado fundamental de triplete a singlete es a través del mecanismo de doble polarización de espín (DSP), donde la doble estabilización del singlete en comparación con uno solo en el triplete hace que este siempre sea la configuración de menor energía (y por lo tanto el estado electrónico fundamental) de la mayoría de estos dirradicales *Kekulé*[12-16].

UNIVERSIDAD DE MÁLAGA

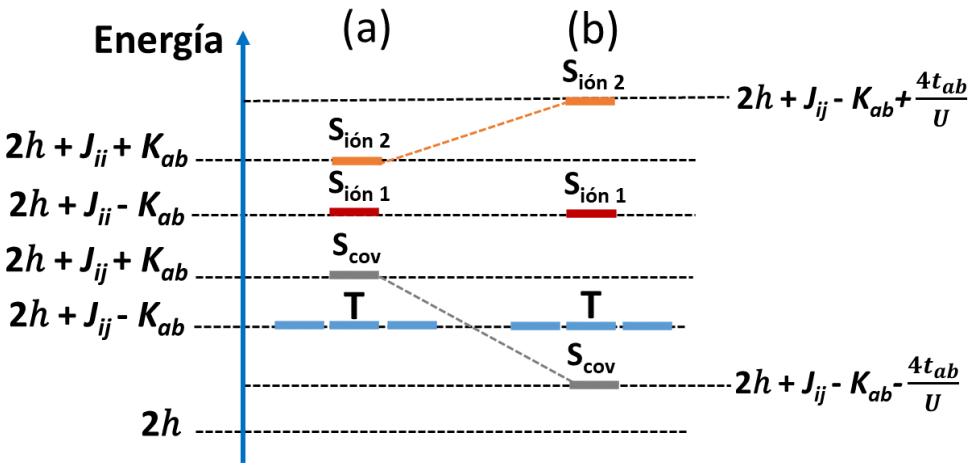


Figura 6.2. Modelo de cuatro estados (a) antes y (b) después de introducir el efecto de interacción de configuraciones.

Tal y como se describe en el diagrama de cuatro estados, la variación de ΔE_{ST} puede llegar a determinar el estado electrónico fundamental del sistema. En el caso de dirradicales *Kekulé*, ΔE_{ST} depende principalmente de la interacción de configuraciones. Por lo tanto, las contribuciones de las configuraciones de capa abierta y capa cerrada a la estructura electrónica de la molécula determinarán el carácter dirradical de dicho sistema, es decir, el carácter dirradical puede entenderse como una medida de la fortaleza del enlace indirecto o conexión entre los electrones desapareados. El índice dirradical (y_0) puede variar desde y_0=0, donde la estructura electrónica es de capa cerrada, hasta y_0=1, donde la estructura electrónica es totalmente capa abierta [10,17-20]. Los parámetros ΔE_{ST} e y_0 se describen cuantitativamente en el contexto del modelo de "dos electrones en dos orbitales"[12,13]. Este modelo dictamina que el valor del índice dirradical depende mayoritariamente de dos parámetros físicos: el término de repulsión U y el término de interacción atractiva, t_{ab}. Estos parámetros representan cantidades mecano-cuánticas, pero lo relevante es que son únicas para cada molécula y dependen sólo de su estructura química. A partir del modelo de "dos electrones en dos orbitales" se puede observar que: **(i)** la continua aproximación entre las energías de los estados

UNIVERSIDAD DE MÁLAGA

singlete y triplete conlleva un aumento en el carácter dirradical del sistema, **(ii)** se observa que pueden existir moléculas que exhiban un mismo y_0 para diferentes valores de ΔE_{ST} y viceversa, **(iii)** el conocimiento de las magnitudes físicas que afectan a la estructura electrónica de los compuestos (U y t_{ab}), permite la modulación del carácter dirradical y, por tanto, de ΔE_{ST}.

Hoy en día, a pesar de la multitud de propiedades y usos que poseen los dirradicales, la alta reactividad que presentan y la poca capacidad de poder modular el valor del índice dirradical y_0 impiden el desarrollo de todo su potencial en sus aplicaciones como materiales moleculares. Aunque estos últimos ejemplos son prometedores para la eventual implementación generalizada de dirradicales como materiales en dispositivos orgánicos electrónicos y magnéticos, la búsqueda de nuevas estrategias que permitan el desarrollo de dirradicales estables con variación en su y_0 están a la orden del día. Existen varios enfoques para su diseño, tres de los cuales serán desarrollados en esta Tesis Doctoral: **(i)** presencia de fragmentos *p*-QDM. **(ii)** Inserción de fragmentos antiaromáticos (CBD) en hidrocarburos policíclicos aromáticos (PAH), estabilizados por fragmentos aromáticos. **(iii)** Combinación de las estrategias **(i)** y **(ii)**.

(i) La principal característica de este fragmento molecular es su capacidad de romper un enlace π para dar lugar a un sistema dirradicalario, donde la fuerza impulsora de este hecho es la recuperación de la aromaticidad del anillo quinoidal, es decir, la energía necesaria para que se produzca la ruptura de un enlace π es compensada por la estabilización de un sistema aromático. Una forma de mejorar la estabilidad de los *p*-QDM extendidos es la *para* sustitución de los metilenos terminales por grupos fenilo. Este método permite en algunos casos la estabilización de un sistema dirradical[21,22]. Esta estrategia de diseño de dirradicales se tomará como base de estudio en esta Tesis Doctoral, donde se presentarán nuevos sistemas con subestructuras derivadas de antraceno que puedan modular la estabilización de un sistema dirradical.

UNIVERSIDAD DE MÁLAGA

(ii) Según el modelo de Hückel, la unidad CBD, la cual posee 4 electrones-π, sitúa dos de ellos en NBOMs. Con el fin de mitigar este déficit energético, CBD encuentra la configuración más estable mediante la distorsión de su estructura molecular por efecto Jahn-Teller[23,24], dando lugar a una forma rectangular. La conformación cuadrada implica, por lo tanto, la rotura de un enlace π con el fin de moderar la inestabilidad presente en CBD, estabilizando un sistema dirradical singlete con un estado triplete cercano en energía [25-27]. En consecuencia, cabe pensar que la sustitución de grupos voluminosos podría generar cierto impedimento estérico que impida la deformación rectangular y permita la estabilización de la geometría dirradical cuadrada. Así, la unidad de CBD cumple con la definición de dirradical, donde la presencia de dos electrones desapareados ocupando dos NBMOs posibilita dicho sistema de capa abierta. El punto de partida de esta estrategia de diseño de dirradicales será un análisis cualitativo de la evolución de los NBMOs, cuya energía será perturbada por la conexión interna entre átomos mediante enlaces covalentes. Como estructura base se tomará la unidad molecular [12] anuleno. Las diferentes conexiones covalentes entre los átomos C-C centrales de la molécula [12] anuleno dan lugar a la base molecular bisfenileno[28].

(iii) A la vista de las dos vías de diseño estudiadas que permiten estabilizar sistemas dirradicalarios se propone una nueva estrategia que combine ambas propuestas. Así, se presenta la evolución de los NBMOs de la unidad antiaromática [12] anuleno hacia una nueva base molecular con 4n=12 π-electrones y que contenga una unidad *p*-QDM. De este modo surge la especie antiaromática *s*-indaceno[29], en la cual puede verse como una base molecular proaromática o antiaromática, la cual puede promover la formación de estructuras dirradicalarias.

UNIVERSIDAD DE MÁLAGA

6.2. OBJETIVOS.

Bloque A. Combinación de Unidades p-QDM con Fragmentos Antiaromáticos.

En este bloque se abordará la caracterización estructural de una serie de dibenzo-derivados de **FF** y **DIAn** (familias **DBFF** y **DBDIAn**) que permitan modular de manera precisa el valor de ΔE_{ST} e y_0 variando **(i)** la longitud del centro molecular y **(ii)** la orientación de la dibenzo-anulación en la periferia molecular (**Figura 6.3**).

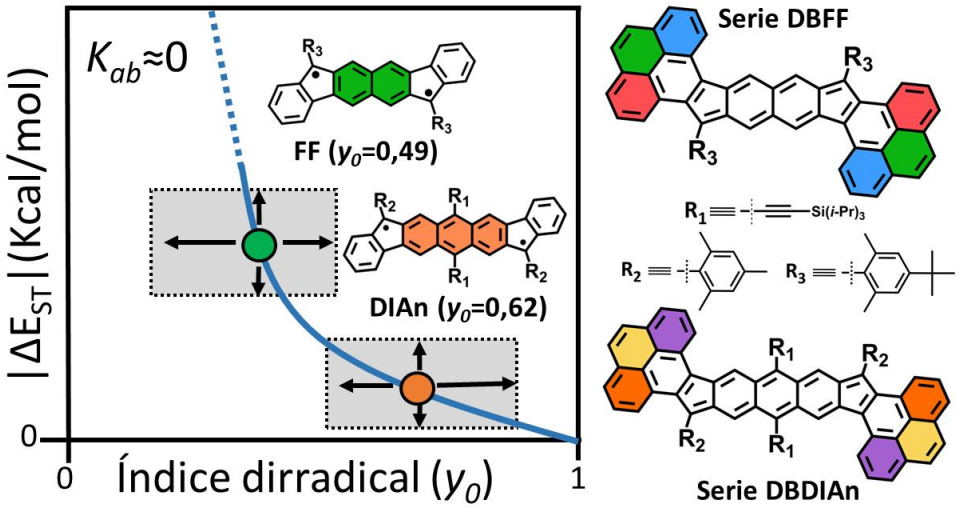


Figura 6.3. Estrategias para modular el carácter dirradical empleando una extensión en las partes terminales de las moléculas **FF** y **DIAn** para dar lugar a las familias **DBFF** y **DBDIAn**, respectivamente. Las flechas y los recuadros indican la variación que podrían sufrir los valores de y_0/ΔE_{ST} para **FF** y **DIAn** al alterar los sustituyentes laterales. Los códigos de colores son **DBFF-*lineal*** (verde), ***syn*** (azul), ***anti*** (rojo) y **DBDIAn-*lineal*** (amarillo), ***syn*** (morado), ***anti*** (naranja).

Así mismo se analizará el papel que juega el átomo de azufre en los valores de y_0 y ΔE_{ST} **(i)** al variar la longitud del centro molecular *p*-benzo-QDM, *p*-nafta-QDM y *p*-antra-QDM, dando lugar a las familias **IDBT**

UNIVERSIDAD DE MÁLAGA

(indacenodibenzotiofeno), **IIDBT** (indenoindenodibenzotiofeno) y **DCAnDBT** (diciclopentaantraceno-dibenzotiofeno), respectivamente, y **(ii)** la orientación del heteroátomo con respecto a los radicales desapareados (isómeros ***anti*** y ***syn***) (**Figura 6.4**).

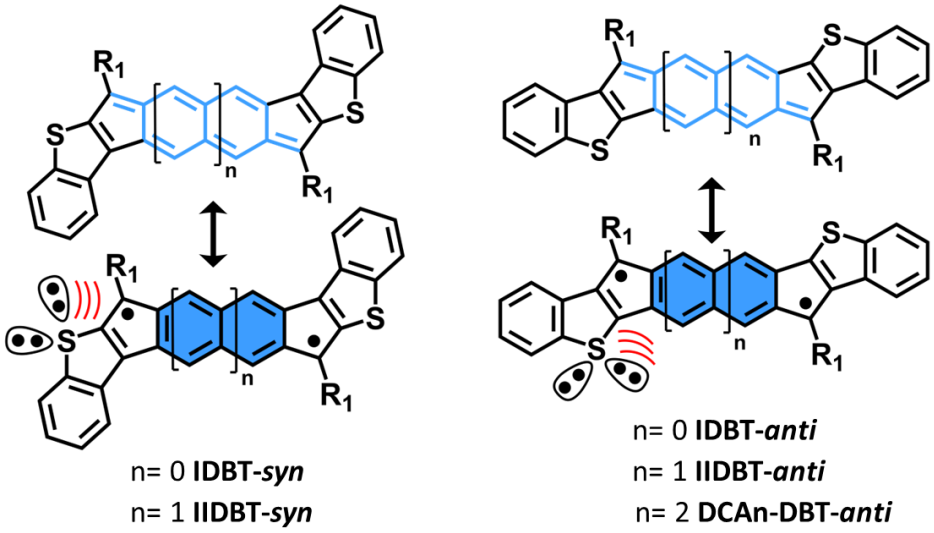


Figura 6.4. Estructuras de estudio del *Capítulo II*, donde se señala la interacción entre el heteroátomo de azufre y el radical desapareado. Abajo se resaltan las subestructuras QDM. En azul se destacan los anillos que recuperan aromaticidad.

Bloque B. Inclusión de Fragmentos Antiaromáticos CBD Estabilizados por Grupos Aromáticos.

Se estudiará la influencia de los fragmentos CBD sobre el carácter dirradical en el par de moléculas [3]Naftileno, siendo el número entre corchetes la cantidad de grupos naftaleno separados por unidades de CBD, donde **(i)** existirá una distinción en la isomería de los centros moleculares, dando lugar a las moléculas ***lineal*** y ***angular*** (**Figura 6.5**).

UNIVERSIDAD DE MÁLAGA

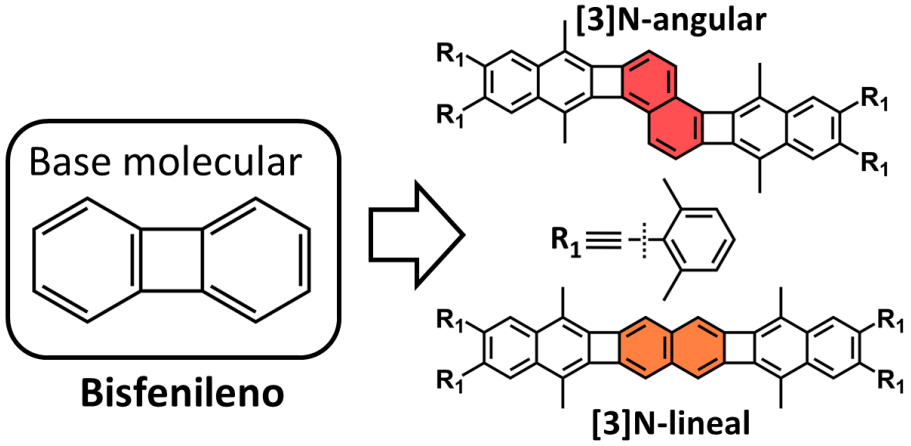


Figura 6.5. Estructuras químicas de los compuestos pertenecientes a la familia [3]Naftilenos, donde se marcan los ciclos que representan las distintas isomerías. En el recuadro, se muestra la base molecular Bisfenileno, la cual contiene un CBD estabilizado por dos grupos benceno.

Bloque C. Estabilización de Sistemas Dirradicalarios a partir de Fragmentos p-QDM Extendidos.

Este capítulo se centrará en la evolución del carácter dirradical en moléculas derivadas de antantreno *p*-fenil sustituidas funcionalizadas con grupos dador (OMe-metoxilo) y aceptor (F-flúor) de electrones, dando lugar a las moléculas **A(*meta*-OMe)** y **A(*para*-F)** (**Figura 6.6**).

UNIVERSIDAD DE MÁLAGA

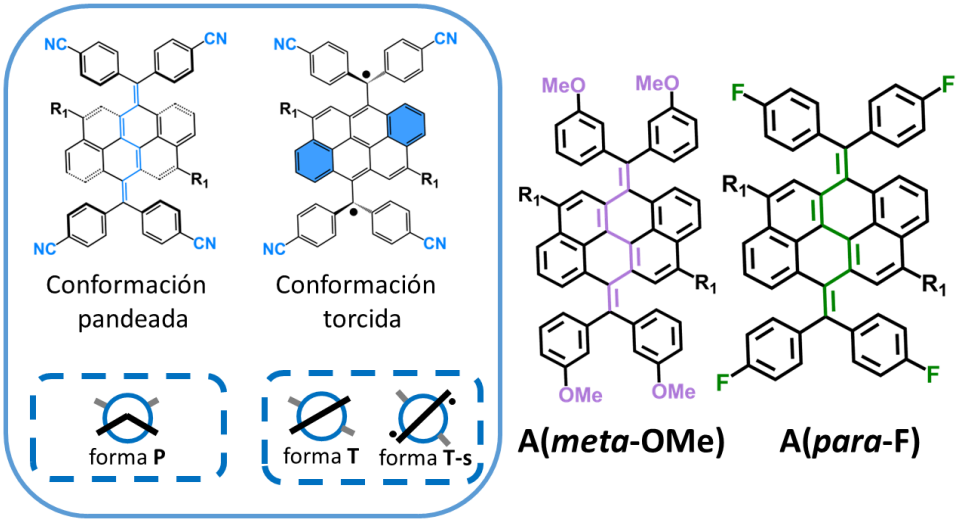


Figura 6.6. Evolución de la conformación molecular del derivado de antantreno publicado, desde la forma capa cerrada a la dirradicalaria (izquierda). Moléculas de estudio que contienen centros antantreno (derecha). Se resalta el camino quinoidal. En azul se destacan los sextetes de Clar.

6.3. RESULTADOS, DISCUSIONES Y CONCLUSIONES.

BLQ A. Capítulo I: Derivados de Diindenoantraceno (DIAn) y Fluorenofluoreno (FF).

De acuerdo con los desplazamientos de bandas situadas a mayores longitudes de onda en los espectros de absorción electrónica UV-Vis-NIR de las especies neutras y los valores de E_{gap} procedentes de los diagramas de energía de orbitales moleculares frontera, se observa que el cambio de tamaño del fragmento central genera una variación mayor de 0,1 eV. El paso de los **DBFF** a **DBDIAn** produce una disminución de E_{gap}. No obstante, si se comparan los resultados de E_{gap} obtenidos por los isómeros de una misma familia, estos varían en un rango inferior a 0,1 eV. De este modo, tomando como criterio los cambios producidos en las longitudes de onda observadas, es posible ordenar los isómeros, de mayor a menor E_{gap},

UNIVERSIDAD DE MÁLAGA

(***lineal→syn→anti***, para ambas familias). Las topologías de los orbitales moleculares frontera muestran una mayor densidad π-electrónica alrededor de los centros *p*-nafta-QDM y *p*-antra-QDM en comparación a los grupos naftalenos externos, donde la densidad π-electrónica está menos deslocalizada. Esto explica cómo un cambio en el tamaño del puente π-conjugado genera mayores desestabilizaciones en los orbitales HOMO y estabilizaciones en los orbitales LUMO, en comparación a las pequeñas variaciones que puede sufrir E_{gap} al variar la orientación de los grupos naftalenos extremos en las distintas orientaciones ***lineal***, ***syn*** y ***anti***.

Tras el análisis teórico de las energías de las configuraciones de capa abierta y cerrada, las moléculas estabilizan un sistema dirradical singlete. Esto es debido a la recuperación de la aromaticidad en las unidades centrales, donde nuevamente un cambio en el tamaño del fragmento central genera una mayor variación en el carácter dirradical frente a los pequeños cambios producidos entre los isómeros de una misma familia de compuestos. No obstante, estas pequeñas variaciones sugieren la posibilidad de modular en un estrecho rango los valores de ΔE_{ST}, y, por tanto, del carácter dirradical. Para comprender cuales son las causas que permiten la modulación de estas propiedades electrónicas, es necesario profundizar en el entendimiento de la física subyacente a la generación de especies dirradicales. El modelo de "dos electrones en dos orbitales" relaciona, a través de sus ecuaciones, el índice dirradical (y_0) con el par de términos físicos U, el cual da cuenta de la repulsión Coulombica entre los electrones situados en los orbitales no enlazantes, α y β, "*on-site*" (en el mismo sitio) e "*inter-site*" (entre diferentes sitios), y t_{ab}, el cual da cuenta de la interacción atractiva entre los espines α y β situados en orbitales moleculares no enlazantes diferentes. No obstante, debido a que las variaciones del término de repulsión U/2 son relativamente pequeñas frente a las observadas para la integral de transferencia ($U<<t_{ab}$), esta magnitud física juega un papel secundario en la variación del carácter dirradical. Esto es razonable puesto que, U depende mayormente de la

UNIVERSIDAD DE MÁLAGA

composición química y ambas series son moléculas basadas en hidrocarburos (U es más dependiente de la presencia de heteroátomos, tal y como se estudia en el *Capítulo II*). Por tanto, t_{ab} es quien determina principalmente la variación de y_0 e indirectamente de ΔE_{ST}. La mayor proximidad de los radicales desapareados en **FF** se traduce en un aumento del término de integral de transferencia frente al compuesto **DIAn.** En cuanto a los resultados mostrados por los dibenzo-derivados, el valor de t_{ab} disminuye progresivamente para ***lineal*** → ***syn*** → ***anti***. Una disminución en los valores de $|t_{ab}|$ implica directamente un aumento en el índice dirradical, por lo que las pequeñas variaciones producidas entre isómeros modulan la aproximación de energía entre los estados singlete y triplete. El valor de $|\Delta E_{ST}|$ para la serie de isómeros **DBFF** varía en un rango de 1,42 Kcal/mol, mientras que se obtiene un rango de 1,64 Kcal/mol para el caso de los **DBDIAn**.

Los estudios vibracionales Raman corroboran las tendencias observadas en los valores del índice dirradical. Tras la asignación de las bandas a los modos normales correspondientes a las vibraciones de tensión C=C de los centros moleculares ($\nu(C=C)_{Antra\text{-}in}$ y $\nu(C=C)_{Nafta\text{-}in}$ para las series **DBDIAn** y **DBFF**, respectivamente), se observa que las moléculas ***anti*** son las que presentan un desplazamiento de estas bandas hacia mayores frecuencias. El mayor y_0 en las moléculas **DBDIAn-*anti*** y **DBFF-*anti***, genera una mayor aromatización en los centros moleculares, lo cual acorta las distancias C-C y alarga las C=C, aumentando la energía de los modos normales $\nu(C=C)_{Antra\text{-}in}$ y $\nu(C=C)_{Nafta\text{-}in}$. Los bajos valores de ΔE_{ST} en **DBDIAn-*anti*** se demostraron a partir del registro de los espectros Raman a temperatura variable, en los que se observa, a través de la aparición de nuevas bandas a mayores números de onda, como el estado de alto espín es poblado tras el aumento de la temperatura a 150 ºC.

En cuanto al estudio de las especies cargadas, el registro de las voltametrías cíclicas indica la estabilización de las especies catión y anión radical en todos los casos. A la vista de estos resultados se registraron los

UNIVERSIDAD DE MÁLAGA

espectros de absorción electrónica UV-Vis-NIR para las especies iónicas monoelectrónicas. Las diferencias en los desplazamientos de bandas entre las especies anión y catión radical, junto a los estudios realizados sobre los diagramas de energía, topologías y desplazamiento químico *NICSπzz* (1,7 Å), indican la existencia de diferentes procesos para la estabilización de las cargas positiva y negativa. Mientras que los cationes radicales permiten la total deslocalización intramolecular de carga a través de la molécula, las especies anión radical localizan las cargas negativas en los centros moleculares.

Como conclusiones, el estado neutro de las moléculas revela una estructura electrónica dirradicalaria singlete para todos los casos, donde un aumento del centro molecular produce grandes variaciones en los valores de índice dirradical (y_0). Sin embargo, este valor se ve modulado tras la inclusión de grupos naftaleno en diferentes orientaciones, lo cual se explica a través de los parámetros físicos de interacción repulsiva y atractiva, siendo t_{ab} el factor determinante en los cambios observados. Así, las moléculas con isomería ***anti*** presentan mayores índices dirradical debido a los bajos valores de t_{ab} que muestran y el mayor número de formas resonantes que contienen sextetes de Clar. El estudio de las propiedades electrónicas de las especies cargadas catión y anión radical permite establecer diferentes escenarios de estabilización de carga, dependiendo de la naturaleza de esta. Mientras que los aniones radicales localizan la carga negativa en el centro molecular, las especies catión radical permiten la deslocalización intramolecular total de carga positiva alrededor de las moléculas.

BLQ A. Capítulo II: Compuestos Heterocíclicos Derivados del s-Indaceno y sus Análogos π-Extendidos.

En estas familias de moléculas se estabiliza, para el estado neutro, un sistema dirradical singlete. A diferencia de las series **DBDIAn** y **DBFF**, la presencia del heteroátomo de azufre genera ciertas interacciones con los

UNIVERSIDAD DE MÁLAGA

radicales desapareados, produciendo diferentes grados de repulsión dependiendo de la isomería de la molécula. En el caso del isómero ***anti***, la mayor proximidad entre el átomo de azufre y el radical produce un aumento en el valor del término U/2 frente al isómero ***syn***. Además, debido a dicha repulsión, las moléculas **anti** solo adoptan una forma resonante en su configuración de capa abierta, situando a los radicales desapareados sobre el carbono apical. En cambio, los sistemas ***syn*** permiten una forma resonante adicional donde el anillo de tiofeno pierde la aromaticidad. Esto induce una menor interacción atractiva entre los espines α y β, es decir, una disminución del valor de t_{ab} en comparación a las moléculas ***anti***. Estas pequeñas variaciones en las magnitudes físicas permiten la modulación tanto de ΔE_{ST} como de y_0 en un estrecho rango de valores. Las moléculas **IIDBT-*anti*** e **IIDBT-*syn*** presentan los siguiente valores: $\Delta E_{ST\text{-}anti}$ =8,77 Kcal/mol, $y_{0\text{-}anti}$=0,61; $\Delta E_{ST\text{-}syn}$ =8,06 Kcal/mol, $y_{0\text{-}syn}$=0,66.

Debido a que la recuperación de la aromaticidad en las unidades centrales es la fuerza impulsora que estabiliza el sistema dirradical, es conveniente estudiar la variación de las frecuencias Raman de los modos normales asignados a las vibraciones de tensión $\nu(C{=}C)_{Benc\text{-}in}$, $\nu(C{=}C)_{Nafta\text{-}in}$ y $\nu(C{=}C)_{Antra\text{-}in}$ pertenecientes a las series **IDBT**, **IIDBT** y **DCAn-DBT**, respectivamente. Los desplazamientos Raman hacia mayores frecuencias reflejan la mayor aromaticidad central de los isómeros ***syn*** frente a los ***anti***, lo cual es indicio de un mayor carácter dirradical. No obstante, el mayor tamaño de la molécula **DCAn-DBT-*anti*** hace que sea esta molécula la que presente el menor valor de ΔE_{ST} (mayor y_0) con respecto al resto de moléculas. Para demostrar las variaciones de y_0 al cambiar la isomería o el tamaño del centro molecular y la población del estado triplete, se han empleado técnicas con variaciones de temperatura que permiten indagar un poco más acerca de la evolución de ΔE_{ST}. Los resultados de *SQUID* medidos para los isómeros **IIDBT-*syn*** e **IIDBT-*anti*** muestran un claro aumento de la susceptibilidad molar magnética, con la temperatura, lo cual indica un comportamiento típico de moléculas dirradicalarias con estado

UNIVERSIDAD DE MÁLAGA

fundamental singlete. Al ajustar los datos a la ecuación de Bleany-Bowers, se obtiene un valor experimental de ΔE_{ST} igual a 6,9 Kcal/mol para el isómero **IIDBT-*syn***, mientras que el compuesto **IIDBT-*anti*** presenta un valor de 8,00 Kcal/mol. Esta variación de aproximadamente 1 Kcal/mol de ΔE_{ST} indica la modulación de dicho parámetro al cambiar la isomería. Sin embargo, el valor de ΔE_{ST} para la molécula **IIDBT-*anti*** difiere en gran medida con el resultado obtenido al variar el tamaño del centro molecular en **DCAn-DBT-*anti***. La sustitución del fragmento central naftaleno por uno antraceno reduce notablemente el valor de ΔE_{ST} a 3,40 Kcal/mol, calculado a 3,41 Kcal/mol.

En cuanto a la formación de especies cargadas, las voltametrías cíclicas indican la estabilización de cationes y aniones radicales para todo los casos. Tras una comparación directa de los espectros de absorción electrónica UV-Vis-NIR, se deduce que los aniones y cationes estabilizan las cargas mediante diferentes procesos de deslocalización intramolecular. Además, el desplazamiento de carga no solo se ve afectado por la naturaleza de esta, sino que también por la isomería molecular. Nuevamente, el estudio de los diagramas de energía, topologías y desplazamiento químico *NICSπzz* (1,7 Å) scan, permiten conocer el grado de deslocalización intramolecular. En el caso de los isómeros ***anti***, mientras que los aniones se localizan exclusivamente en el centro molecular, los cationes interaccionan con el átomo de azufre debido a la naturaleza rica en electrones de dicho heteroátomo. En cuanto a los isómeros ***syn***, mientras que la carga positiva se deslocaliza a través de toda la molécula, los aniones evitan la interacción con el anillo de azufre debido a la repulsión generada.

Como conclusiones, en todos los casos las especies neutras estabilizan un sistema singlete de capa abierta, donde los valores de índice dirradical aumentan considerablemente al incrementar la longitud del fragmento central, tal y como ocurría en el *Capítulo I*. No obstante, la presencia del heteroátomo de azufre en las distintas isomerías (***syn*** y ***anti***) produce

UNIVERSIDAD DE MÁLAGA

variaciones significativas en ambos parámetros físicos, t_{ab} y U. La menor repulsión entre los radicales desapareados y el átomo de azufre en la isomería ***syn*** genera una reducción en el carácter dirradical frente a las moléculas ***anti***. En cuanto a las moléculas cargadas, la estabilización de las especies catión y anión radical da cuenta de los diferentes modos de deslocalización intramolecular de carga, dependiendo de la naturaleza de la carga y de las diferentes orientaciones que adoptan las moléculas. Por un lado, las moléculas ***syn*** permiten la total deslocalización de carga positiva a través de la estructura molecular. De igual forma, en las especies anión radical, la carga negativa se desplaza por toda la molécula, pero evitando la interacción con el heteroátomo de azufre. Por otro lado, la disposición ***anti*** del anillo de azufre actúa como barrera electrónica que impide la deslocalización de carga por la periferia molecular. Mientras que las cargas positivas se deslocalizan a través del centro molecular y el átomo de azufre, la naturaleza negativa de las especies anión radical localizan la carga negativa solamente en el fragmento central.

BLQ B. Capítulo III: Compuestos Derivados de Bisfenileno: Isómeros [3]Naftilenos.

El estudio de las propiedades ópticas de las especies neutras de la serie de moléculas [3]Naftilenos, mediante el registro de los espectros de absorción electrónica, revela para el isómero **[3]N-*angular*** una banda de baja intensidad asignada a una transición prohibida. Además, los menores valores de E_{gap} frente al isómero **[3]N-*lineal*** y los resultados de topologías, sugieren una mayor antiaromaticidad local en el anillo de cuatro átomos para el patrón de fusión ***angular*** frente al ***lineal***.

A la vista de los diferentes grados de antiaromaticidad, se llevó a cabo el registro de los espectros Raman, donde se asignaron los modos normales de vibración de tensión simétrica de los enlaces CC exocíclico correspondientes al CBD ($\nu(CC)_{exo\text{-}CBD}$). El mayor desplazamiento Raman hacia mayores energías de la banda de la molécula **[3]N-*angular*** frente a

UNIVERSIDAD DE MÁLAGA

[3]N-*lineal*, indica una distancia de enlace carbono-carbono menor para el patrón de fusión angular. Por lo que el orden de enlace será mayor y con ello la energía del modo normal $\nu(CC)_{exo\text{-}CBD}$. Tal y como se observa, el grado de antiaromaticidad depende del patrón de fusión que posea la molécula.

El estudio de las voltametrías cíclicas revela la estabilización de las especies catión radical y dicatión en ambas moléculas de estudio. Tras el análisis de los espectros de absorción electrónica UV-Vis-NIR, se observa que el comportamiento del dicatión de la especie ***angular*** difiere de la ***lineal***. En el caso de los cationes radicales, la carga positiva se desplaza alrededor de toda la molécula ***lineal***. No obstante, el bloqueo que genera el patrón de fusión ***angular*** limita la deslocalización de carga intramolecular a la unidad central. En cuanto a los procesos de estabilización de carga para las especies dicatión, mientras que **[3]N-*lineal*$^{2+}$** presenta una estructura electrónica de capa cerrada, para **[3]N-*angular*$^{2+}$** las dos cargas se localizan en diferentes partes de la molécula y se comportan como un sistema de capa abierta. Esto explica que su espectro electrónico se asemeje al del catión radical, el cual presenta dos bandas ópticas, una de mayor energía y otra con un perfil de banda ancha. Este proceso se debe a la estabilización de un sistema dirradical dicatiónico, el cual sitúa los dos cationes en los naftalenos ubicados a los extremos de la molécula, los cuales están parcialmente conectados debido a la interrupción producida por la topología angular. Este efecto se puede entender fácilmente teniendo en cuenta el tautomerismo entre las configuraciones de capa cerrada y abierta en los dirradicales Kekulé

Como conclusiones, en el estado neutro, el patrón de fusión ***angular*** induce una mayor antiaromaticidad local en las unidades CBD. Sin embargo, la inclusión de estos anillos de cuatro miembros a la estructura molecular no estabiliza un sistema dirradical en ninguno de los casos.

En el caso de las especies cargadas, los diferentes patrones de fusión por los que se caracterizan los centros moleculares inducen diferentes

UNIVERSIDAD DE MÁLAGA

procesos de estabilización de carga. Mientras que la linealidad del compuesto **[3]N-*lineal*** permite una deslocalización global de carga para la primera y segunda especie oxidada, la molécula **[3]N-*angular*** estabiliza, el catión radical en el centro molecular. La formación de un dicatión impide, por un lado, la localización de ambas cargas en los grupos naftaleno central y externos, debido a la repulsión. Por otro lado, la topología ***angular*** bloquea la deslocalización de carga a través de la molécula, por lo que estabiliza un sistema dirradical que sitúa al par de cationes radicales en los extremos de la molécula.

BLQ C. Capítulo IV: Compuestos Derivados de Antantreno p-Fenil Sustituidos.

La caracterización de las estructuras electrónica y molecular en el estado neutro de las moléculas **A(*meta*-OMe)** y **A(*para*-F)**, revela resultados similares en cuanto a espectros de absorción electrónica UV-Vis-NIR, diagrama de orbitales moleculares frontera, topología de estos orbitales y espectroscopía Raman, lo cual indica la similitud de sus conformaciones estructurales. Tras el análisis de las energías relativas, se propone una forma pandeada **P** de capa cerrada como estado electrónico fundamental para ambas moléculas, las cuales presentan un estado torcido dirradicalario **T** cercano en energía. Los registros de emisión a baja temperatura confirman la inhabilidad de estabilizar una forma **T** dirradicalaria en el estado neutro.

El estudio de las voltametrías cíclicas a temperatura variable ayudan a identificar un proceso de dinámica redox entre las formas **P** y **T** a temperatura ambiente en el estado oxidado. En el caso de **A(*meta*-OMe)** a temperatura ambiente se identifican dos ondas asignadas a las dos conformaciones nombradas, no obstante, la disminución de la temperatura desplaza el equilibrio hacia una de ellas, revelando una única onda a -80 ºC (193 k). **A(*para*-F)** exhibe un claro proceso redox reversible. Sin embargo, la estabilización de una conformación **P** en el estado neutro y una $\mathbf{T^{2+}}$ en el

UNIVERSIDAD DE MÁLAGA

segundo estado oxidado, no se correlaciona con los resultados observados. Aquí entra en juego el papel que desempeña el carácter dador/aceptor del radical situado en los grupos fenilo periféricos. Tras la obtención de las especies dicatiónicas a temperatura ambiente, existe la posibilidad de que las cargas positivas se deslocalicen a través de los grupos fenilo periféricos, donde la estructura electrónica de estos pasa de ser aromática a quinoide. Por tanto, el carácter dador del grupo metoxilo favorece la forma resonante descrita para **A(*meta*-OMe)**. Por el contrario, en el derivado **A(*para*-F)**, el grupo aceptor flúor repele dicha carga positiva evitando la tautomerización quinoide de los grupos fenilo. Este hecho provoca, tras la inserción de dos electrones, una rápida reducción al estado neutro, observándose un proceso reversible redox en el voltamograma. A la vista de los cambios producidos en las voltametrías cíclicas al variar la temperatura, se llevó a cabo el registro de los espectros UV-Vis-NIR de los dicationes **A(*meta*-OMe)$^{+2}$** y **A(*para*-F)$^{+2}$** a temperatura variable. Los resultados indican que a temperatura ambiente tenemos una mezcla de los dicationes **(P^{+2})-A(*meta*-OMe)** y **(T^{+2})-A(*meta*-OMe)**, mientras que a 193 K la proporción principal es de la conformación **(P^{+2})-A(*meta*-OMe)**. Esta descripción está de acuerdo con las deducciones obtenidas a partir de los voltamogramas a temperatura ambiente y a baja temperatura, reafirmándose así el equilibrio entre las dos conformaciones en disolución. En el caso de la especie **A(*para*-F)$^{+2}$**, el espectro de absorción a temperatura ambiente presenta dos transiciones electrónicas. Tras el proceso de enfriamiento, se genera un leve aumento en la intensidad de la banda descrita en la región NIR. La ausencia de cambios significativos en el espectro de absorción electrónica sugiere la existencia de una sola forma **T^{2+}** a bajas temperaturas.

A pesar de que en el estado neutro el compuesto **A(*meta*-OMe)** no desarrolla un carácter dirradical, es pertinente analizar la evolución de las posibles conformaciones tras la excitación de este derivado, debido a la proximidad entre el estado fundamental **P** y los estados excitados **T** singlete

UNIVERSIDAD DE MÁLAGA

y **T** triplete. Por ello, se registraron los espectros de absorción de las especies transientes en un periodo de femtosegundos-picosegundos, donde se sugiere la formación de un estado excitado **T** dirradical singlete, el cual deriva a través de un mecanismo de cruce intersistémico a un estado excitado **T** dirradical triplete. Para demostrar las propiedades de transferencia de electrones de **A(*meta*-OMe)**, se llevó a cabo el registro de los espectros ps-TAS de una disolución en la cual se ha añadido **PCBM** (molécula de naturaleza aceptora). Esta molécula tiende a formar tripletes que, por procesos de transferencia de carga vía separación y recombinación de carga, inducen la población de estados tripletes en otras moléculas.

Como conclusiones, en el estado neutro, ambos derivados de antantreno poseen una conformación pandeada, donde el centro molecular antantreno exhibe una estructura electrónica quinoidal. En el caso de las especies cargadas, tanto **A(*meta*-OMe)** como **A(*para*-F)** estabilizan una forma **T** capa cerrada en el segundo estado oxidado. Sin embargo, el proceso de dinámica redox observado en la voltametría cíclica, promovido por los cambios conformacionales, solo es factible en **A(*meta*-OMe)**, ya que el grupo aceptor flúor facilita la inserción de electrones en la molécula **A(*para*-F)**, aumentando así la cinética en el proceso de reducción. Además, la proximidad entre las energías de las especies **(P^{+2})-A(*meta*-OMe)** y **(T^{+2})-A(*meta*-OMe)**, favorece la presencia de ambas conformaciones a temperatura ambiente, el cual se desplaza hacia la estabilización de la forma **P^{+2}** al bajar la temperatura. Finalmente, el análisis de las especies transitorias **A(*meta*-OMe)** sugiere la estabilización de un estado excitado dirradical singlete de conformación torcida. La proximidad energética con estados triplete permite la población de estos. Para demostrar las propiedades de transferencia de electrones de **A(*meta*-OMe)** se empleó PCBM, el cual promueve la población de los estados tripletes de **A(*meta*-OMe)** por procesos de transferencia de carga vía separación y recombinación de carga.

UNIVERSIDAD DE MÁLAGA

6.4. CONCLUSIÓN FINAL.

En la **Figura 6.7.** se muestran los diferentes valores de ΔE_{ST} (Kcal/mol) de las distintas moléculas de cada capítulo, los cuales abarcan un amplio rango de valores. Así, tras el entendimiento de las propiedades químico-físicas que afectan directamente a los valores de índice dirradical (y_0) y ΔE_{ST}, junto a las diferentes vías de diseño que permiten estabilizar sistemas de capa abierta, se pueden llegar a predecir y modular las características dirradicalarias de un sistema con el fin de desarrollar materiales que mejoren las prestaciones de los dispositivos electrónicos y magnéticos (**Figura 6.7.**).

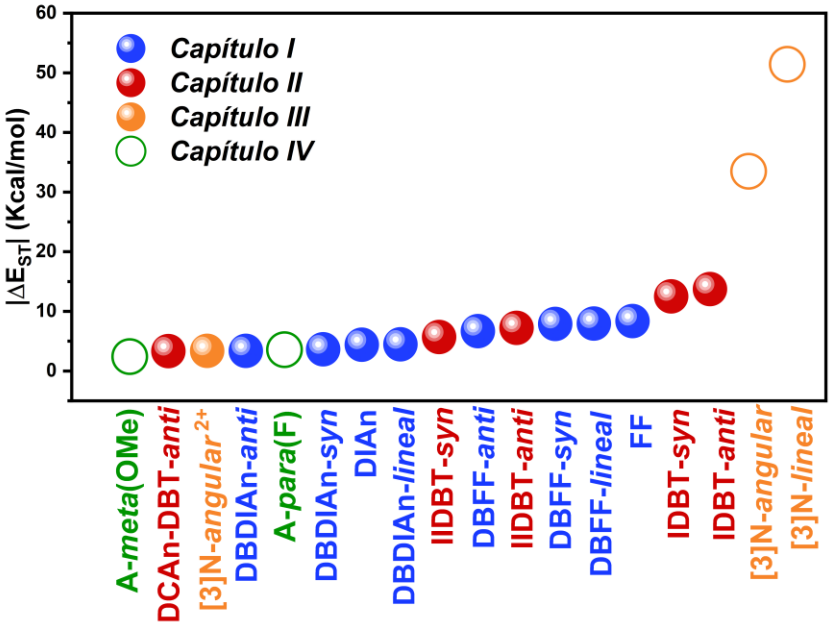


Figura 6.7. Diferencia de energía singlete-triplete (en kcal/mol) de las moléculas de estudio en la presente Tesis Doctorado. Las esferas rellenas indican sistemas singlete capa abierta y los círculos sin rellenar señalan sistemas singlete capa cerrada.

UNIVERSIDAD DE MÁLAGA

6.5. REFERENCIAS.

[1] *From Open-Shell Singlet Diradicaloids to Polyradicaloids*, T. Y. Gopalakrishna, W. Zeng, X. Lu and J. Wu, *Chem. Commun.,* **2018**, 54, 2186-2199.

[2] *Low Band Gap Polycyclic Hydrocarbons: From Closed-shell Near Infrared Dyes and Semiconductors to Open-Shell Radicals*, Z. Sun, Q. Ye, C. Chi and J. Wu, *Chem. Soc. Rev.*, **2012**, 41, 7857-7889.

[3] *Biradicaloid with a Twist: Lowering the Singlet–Triplet Gap,* P. Ravat, T. Šolomek, P. Ribar and M. Juríček, *Synlett*, **2016**, 27, 1613-1617.

[4] *Four-Stage Amphoteric Redox Properties and Biradicaloid Character of Tetra-tert-butyldicyclopenta[b;d]thieno[1,2,3-cd;5,6,7-c'd']diphenalene,* T. Kubo, M. Sakamoto, M. Akabane, Y. Fujiwara, K. Yamamoto, M. Akita, K. Inoue, T. Takui, K. Nakasuji, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, 43, 6474-6479.

[5] *Diindenoanthracene Diradicaloids Enable Rational, Incremental Tuning of Their Singlet- Triplet Energy Gaps*, J.J Dressler, A. Cardenas Valdivia, R. Kishi, G.E. Rudebusch, A.M. Ventura, B.E. Chastain, C.J. Gomez-Garcia, L.N. Zakharov, M. Nakano, J. Casado and M.M. Haley, *Chem*, **2020**, 6, 1353−1368.

[6] *Synthesis, Intermolecular Interaction, and Semiconductive Behavior of a Delocalized Singlet Biradical Hydrocarbon, T*. Kubo, A. Shimizu, M. Sakamoto, M. Uruichi, K. Yakushi, M. Nakano, D. Shiomi, K. Sato, T. Takui, Y. Morita and K. Nakasuji, *Angew. Chem. Int. Ed.,* **2005**, 44, 6564-6568.

[7] *Alternating Covalent Bonding Interactions in a One-Dimensional Chain of a Phenalenyl-Based Singlet Biradical Molecule Having Kekulé Structures*, A. Shimizu, T. Kubo, M. Uruichi, K. Yakushi, M. Nakano, D. Shiomi, K. Sato, T. Takui, Y. Hirao, K. Matsumoto, H. Kurata, Y. Morita and K. Nakasuji, *J. Am. Chem. Soc.,* **2010**, 132, 14421-14428.

[8] *Strong Two-Photon Absorption of Singlet Diradical Hydrocarbons*, K. Kamada, K. Ohta, T. Kubo, A. Shimizu, Y. Morita, K. Nakasuji, R. Kishi, S. Ohta, S. Furukawa, H. Takahashi and M. Nakano, *Angew. Chem. Int. Ed.,* **2007**, 119, 3614-3616.

UNIVERSIDAD DE MÁLAGA

[9] *Diradicals*, M. Abe, *Chem. Rev.*, **2013**, 113, 70711-7088.
[10] *Dirradicales: Moléculas "rotas",* J. Casado, A*n. Quím.,* 115, **2019**, 371-380.
[11] *Zur Deutung Verwickelter Spektren, Insbesondere der Elemente Scandium bis Nickel*, F. Hund, *Zeitschrift für Physik*, **1925**, 33, 345–371.
[12] *Diradicals*, W.T. Borden, *ed. W. Interscience*, **1982**, Vol. 1.
[13] *Violations of Hund's Rule in non-Kekulé Hydrocarbons: Theoretical Prediction and Experimental Verification*, W.T. Borden and E.R. Davidson, *J. A. Acc. Chem. Res.*, **1994**, 27, 109-116.
[14] *Effects of Electron Repulsion in Conjugated Hydrocarbon Diradicals*, W. T. Borden and E. R. Davidson, *J. Ame. Chem. Soc.*, **1997**, 99, 4587-4594.
[15] *Spin Control in Organic Molecules*, D. A. Dougherty, *Acc. Chem. Res.,* **1991**, 24, 88-94.
[16] *The Double (or Dynamic) Spin Polarization in π Diradicals,* P. Karafiloglou, *J. Chem. Educ*., **1989**, 66, 816-818.
[17] *Electronic Structure of Open-Shell Singlet Molecules: Diradical Character Viewpoint,* M. Nakano, *Top Curr. Chem. Z*, **2017**, 47, 1-67.
[18] *On the Nature of the Chemical Bond in Valence Bond Theory,* S. Shaik, D. Danovich and P. C. Hiberty*, J. Chem. Phys*., **2022**, 157.
[19] *Open-Shell Graphene Fragments,* W. Zeng and J. Wu, *Chem*, **2021**, 7, 358-386.
[20] *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advance Electronic Structure Theory,* A. Szabo and N. S. Ostlund, *Dover Publications*, New York, **1996.**
[21] *Stable Tetrabenzo-Chichibabin's Hydrocarbons: Tunable Ground State and Unusual Transition between Their Closed-Shell and Open-Shell Resonance Forms*, Z. Zeng, Y. M. Sung, N. Bao, D. Tan, R. Lee, J. L. Zafra, B. S. Lee, M. Ishida, J. Ding, J. T. Lopez Navarrete, Y. Li, W. Zeng, D. Kim, K.-W. Huang, R. D. Webster, J. Casado and J. Wu, *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, 134, 14513-14525.

UNIVERSIDAD DE MÁLAGA

[22] *The Butterfly Effect in Bisfluorenylidene-Based Dihydroacenes: Aggregation Induced Emission and Spin Switching*, X. Yin, J. Z. Low, K. J. Fallon, D. W. Paley and L. M. Campos, *Chem. Sci.* **2019**, 10, 10733 – 10739.
[23] *Conjugated Polymers and Aromaticity*, M. Kertesz, C. H. Choi and S. Yang, *Chem. Rev*., **2005**, 105, 3448-3481.
[24] (a) H. A. Jahn, E. Teller, *E. Proc. R. Soc.,* (London), **1937**, 161, 2053-9169. (b) F. S. Ham, *Int. J. Quantum Chem. Symp.,* **1971**, 5, 191-199. (c) A. V. Marenich, J. E. Boggs, *Phys. Chem. A*, **2004**, 108, 10594-10601.
[25] (a) T. Balley and S. Masamune, *Tetrahedron*, **1980**, 36, 343-370. (b) W. T. Borden, *J. Am. Chem. Soc.*, **1975**, 97, 5968-5970.
[26] *Pro-Aromatic and Antiaromatic p-Conjugated Molecules: An Irresistible Wish to be Diradicals,* Z. Zeng, X. Shi, C. Chi, J. T. L. Navarrete, J. Casado and J. Wu, *Chem. Soc. Rev*, **2015**, 44, 6578-6596.
[27] *"Antiaromatic Triplet Ground State Molecules: Building Blocks for Organic Magnets" in Magnetic properties of organic materials*, P. M. Lathi, Ed., Marcel Dekker, New York, **1999**.
[28] *Biphenylene,* W. C. Lothrop, *J. Am. Chem. Soc.* **1941**, 63, 1187–1191.
[29] *Polycyclic Hydrocarbons from [4n]Annulenes: Correlation versus Hybridization Forces in the Formation of Diradicaloids*, S. M. Quintero, M. M. Haley, M. Kertesz and J. Casado, *Angew. Chem. Int. Ed.,* **2022***,* 61, 1-11.

UNIVERSIDAD DE MÁLAGA

A ANEXOS.

UNIVERSIDAD DE MÁLAGA

UNIVERSIDAD
DE MÁLAGA

Capítulo I: Derivados de Diindenoantraceno (DIAn) y Fluorenofluoreno (FF).

Parámetros empleados en las ecuaciones del modelo de "dos electrones en dos orbitales".

Tabla AI.I.1. Cálculos teóricos y parámetros físicos para los compuestos **DBDIAn** y **DBFF**.

Compuesto	DIAn	*lineal*	*syn*	*anti*
ΔE_{ST} (Kcal/mol) Adiabat.[a]	-4,710	-5,090	-4,160	-3,450
y_0 (PUHF)[b]	0,623	0,638	0,686	0,711
$\|t_{ab}\|$ (eV)[c]	0,916	0,905	0,818	0,781
U/2 (eV) [c]	1,435	1,348	1,378	1,377
$(U/2)f_{ST}(y_0)$ (eV) [c]	-0,891	-0,909	-0,762	-0,706
$2K_{ab}$ (eV) [c]	1,435	0,041	0,087	0,096
Compuesto	**FF**	***lineal***	***syn***	***anti***
ΔE_{ST} (Kcal/mol) Adiabat.[a]	−10,250	−10,030	−9,630	−8,610
y_0 (PUHF)[b]	0,492	0,512	0,559	0,595
$\|t_{ab}\|$ (eV)[c]	1,163	1,143	1,143	1,012
U/2 (eV) [c]	1,446	1,315	1,352	1,336
$(U/2)f_{ST}(y_0)$ (eV) [c]	−0,894	−1,006	−0,854	−0,815
$2K_{ab}$ (eV) [c]	0,082	0,073	0,102	0,116

[a]Calculado utilizando la teoría de "*spin-flip non-collinear time-dependent density functional"* (SF-NCTDDFT) con el conjunto funcional/base PBE50/6-311G*. La optimización de la geometría seguida del análisis de frecuencia y la estimación de "*zero-point vibrational energy*" (ZPVE) para los estados singlete y triplete se realizaron en el nivel (R) y (U)B3LYP/6-311G *, respectivamente.

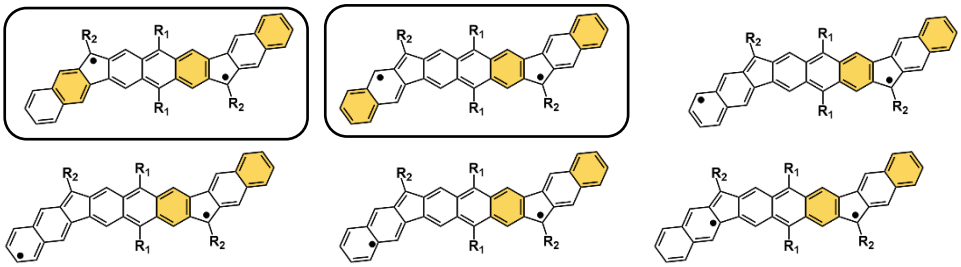
[b] Calculado al nivel spin-projected (P)UHF/6–311G* bajo la teoría de "*spin-flip time-dependent density functional"* (SF-TDDFT).

[c] Estimado al nivel teórico CASCI (2,2)/6–311G*, usando los orbitales de Kohn-Sham obtenidos al nivel tuned-LC-RBLYP/6–311G*, donde el parámetro de separación de rango óptimo "μ" se ajustó para cada sistema usando ''*IP-tuning scheme*".

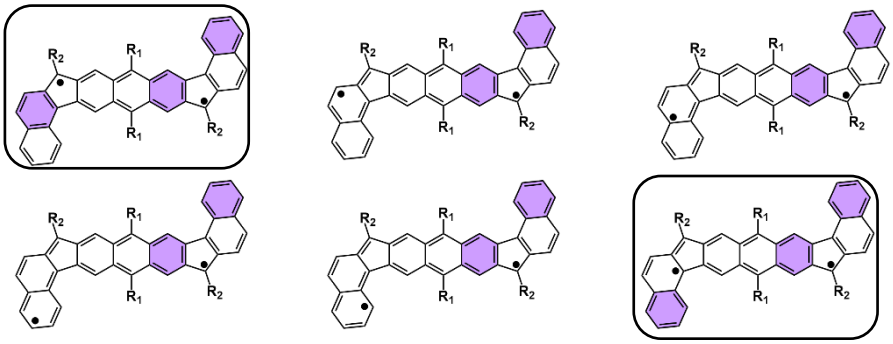
UNIVERSIDAD DE MÁLAGA

Formas resonantes. Sextetes de Clar.

DBDIAn-*lineal*



DBDIAn-*syn*



DBDIAn-*anti*

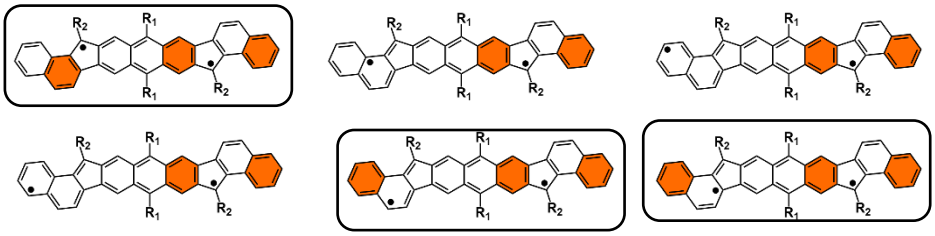


Figura AI.I.1. Se muestran las principales formas resonantes dirradicalarias que se pueden escribir para **DBDIAn-*lineal***, **DBDIAn-*syn*** y **DBDIAn-*anti***. Dado que los tres isómeros, en la forma de capa abierta, contienen el mismo número de sextetes de Clar en los centros moleculares (tres), debe de analizarse la estabilidad a medida que el radical se deslocaliza a través de los naftalenos periféricos. Mientras que en **DBDIAn-*lineal*** y **DBDIAn-*syn*** sólo dos formas resonantes poseen tres sextetes de Clar, el derivado **DBDIAn-*anti*** exhibe hasta tres formas con tres sextetes de Clar. Los anillos coloreados señalan los sextetes de Clar.

UNIVERSIDAD DE MÁLAGA

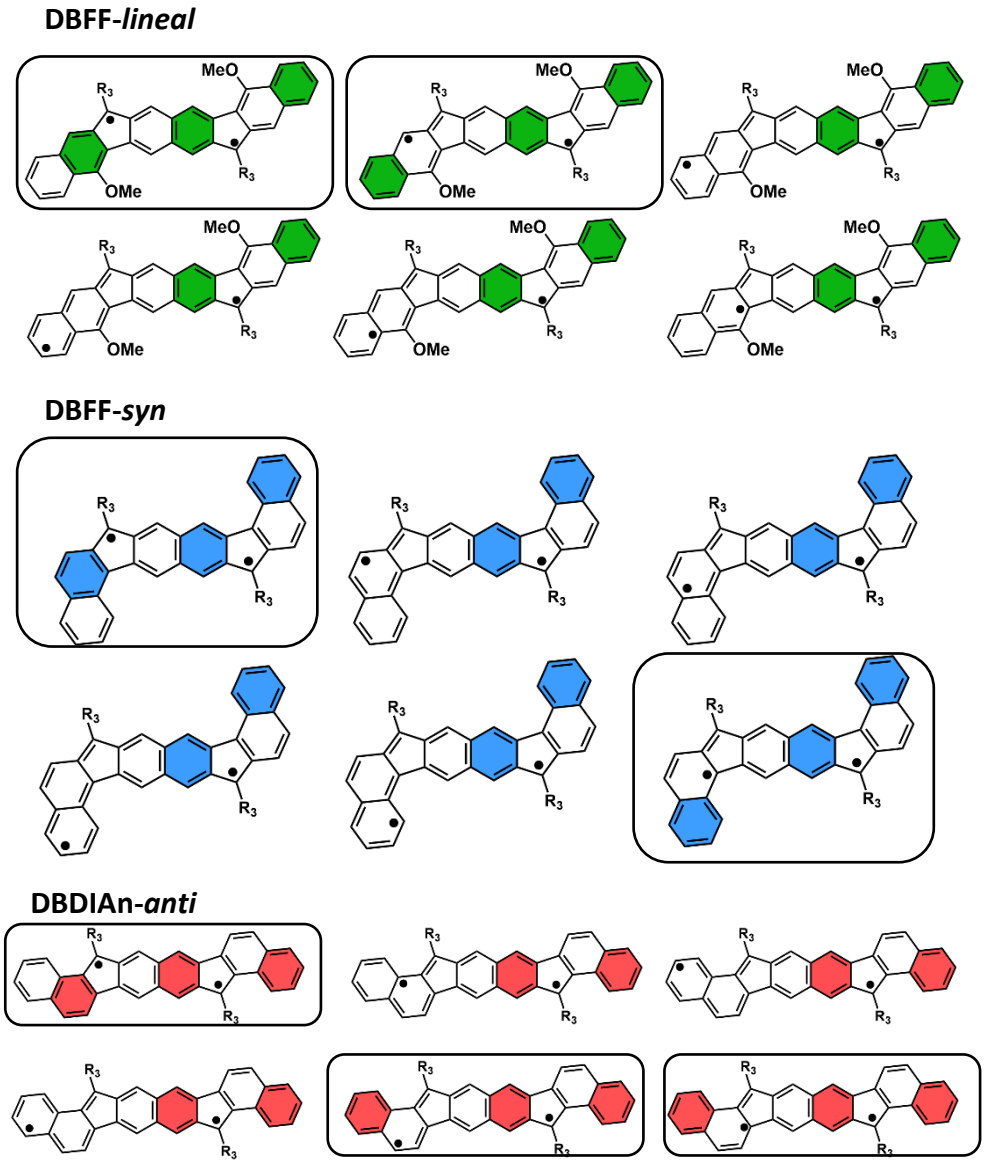


Figura AI.I.2. Se muestran las principales formas resonantes dirradicalarias que se pueden escribir para **DBFF-*lineal***, **DBFF-*syn*** y **DBFF-*anti***. Dado que los tres isómeros, en la forma de capa abierta, contienen el mismo número de sextetes de Clar en los centros moleculares (dos), debe de analizarse la estabilidad a medida que el radical se deslocaliza a través de los naftalenos periféricos. Mientras que en **DBFF-*lineal*** y **DBFF-*syn*** sólo dos formas resonantes poseen tres sextetes de Clar, el derivado **DBFF-*anti*** exhibe hasta tres formas con tres sextetes de Clar. Los anillos coloreados señalan los sextetes de Clar.

UNIVERSIDAD DE MÁLAGA

RMN-^{1}H Temperatura Variable.

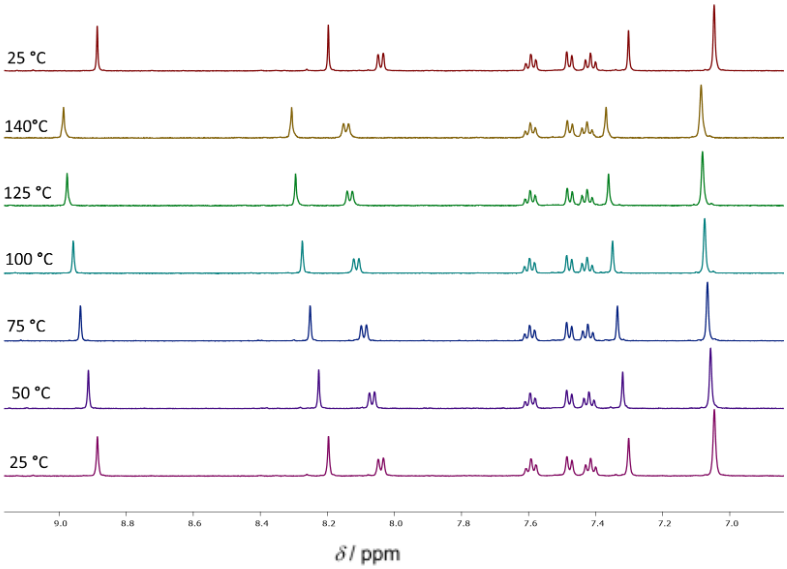


Figura AI.I.3. Espectros de temperatura variable RMN-^{1}H de la región aromática de **DB-DIAn-*lineal*** en $(CDCl_2)_2$.

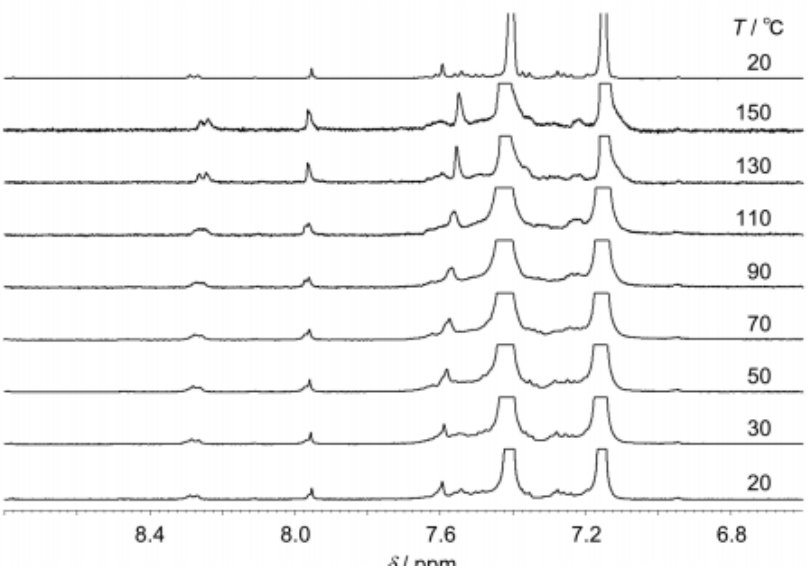


Figura AI.I.4. Espectro RMN-^{1}H a temperatura variable de la región aromática del isómero **DBFF-*linear*** disuelto en 1,2-diclorobenceno-d_4. En él no se muestra la población térmica del estado triplete paramagnético a altas temperaturas.

UNIVERSIDAD DE MÁLAGA

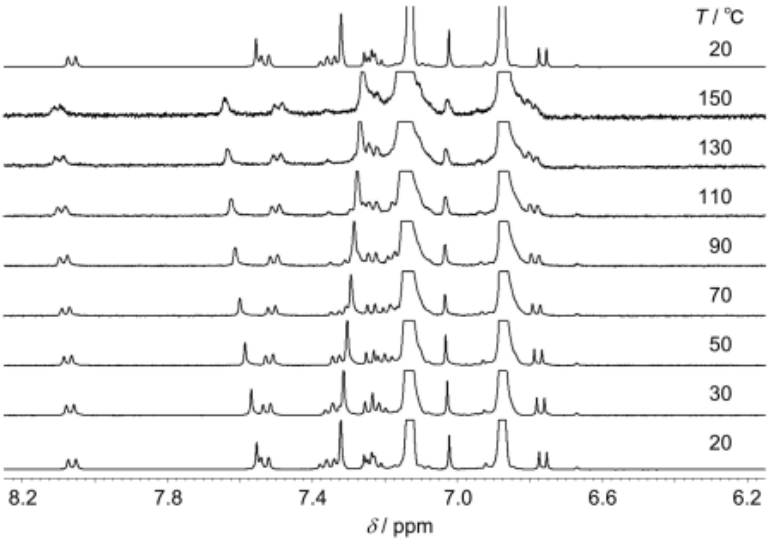


Figura AI.I.5. Espectro RMN-^{1}H a temperatura variable de la región aromática del isómero **DBFF-*syn*** disuelto en 1,2-diclorobenceno-d_4. En él no se muestra la población térmica del estado triplete paramagnético a altas temperaturas.

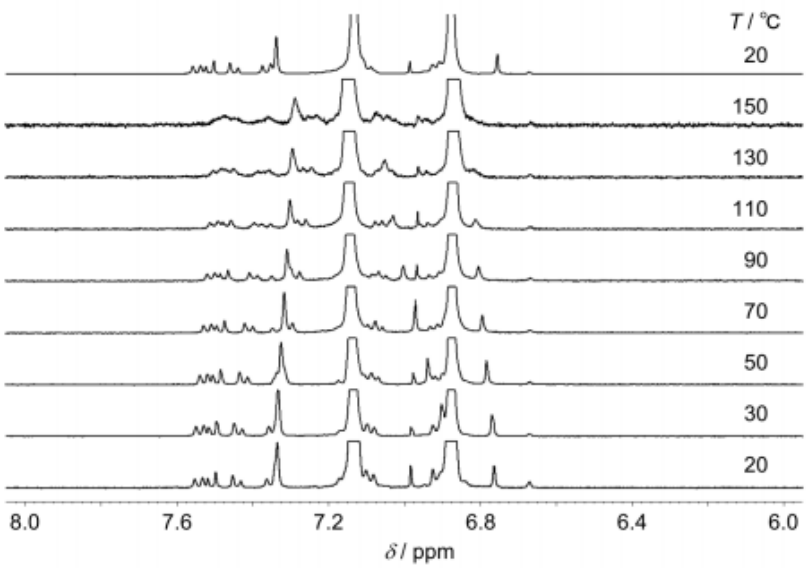


Figura AI.I.6. Espectro RMN-^{1}H a temperatura variable de la región aromática del isómero **DBFF-*anti*** disuelto en 1,2-diclorobenceno-d_4. En él se muestran pequeñas interferencias a 150ºC, lo que indica una baja población térmica del estado triplete paramagnético a altas temperaturas.

UNIVERSIDAD DE MÁLAGA

Oxidación y Reducción Espectroelectroquímica UV-Vis-NIR.

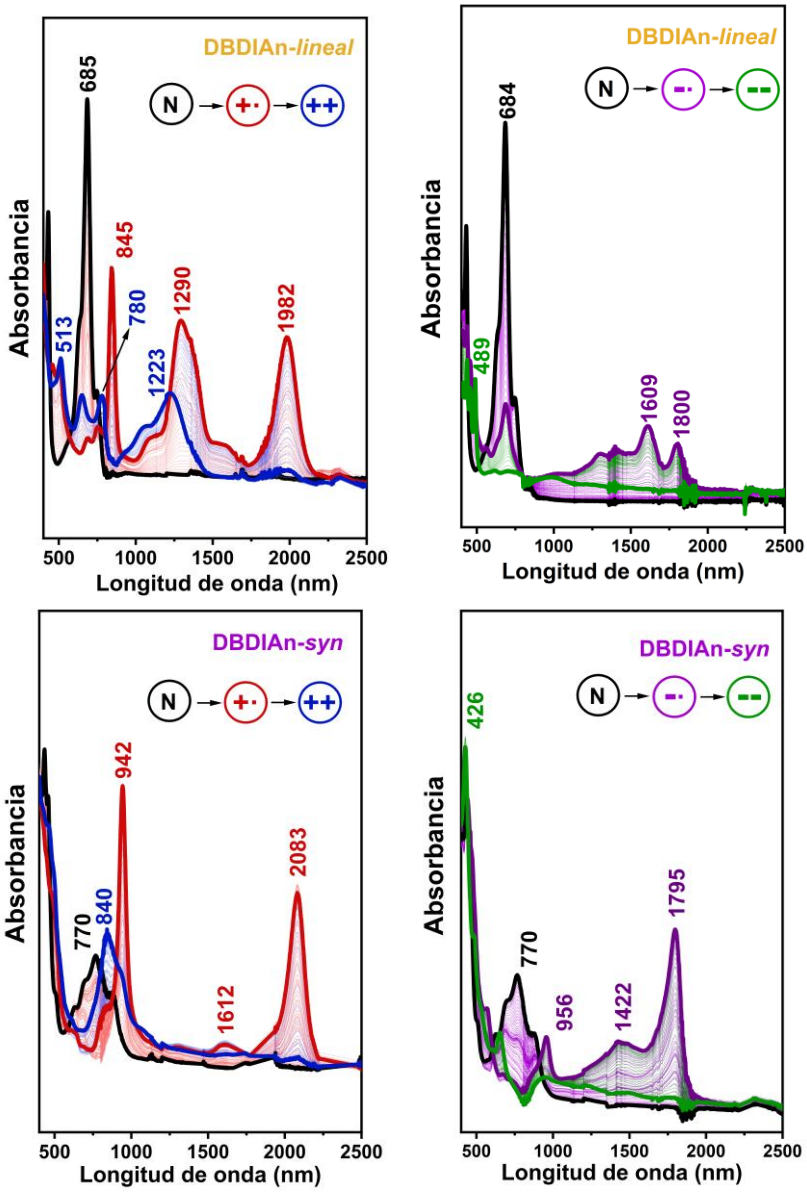


Figura AI.I.7. Procesos espectroelectróquimicos UV-Vis-NIR de los derivados **DBDIAn-*lineal*** (arriba) y ***syn*** (abajo) de oxidación y reducción. Líneas negras (neutro), líneas rojas (catión), líneas azules (dicatión), líneas moradas (anión) y líneas verdes (dianión).

UNIVERSIDAD DE MÁLAGA

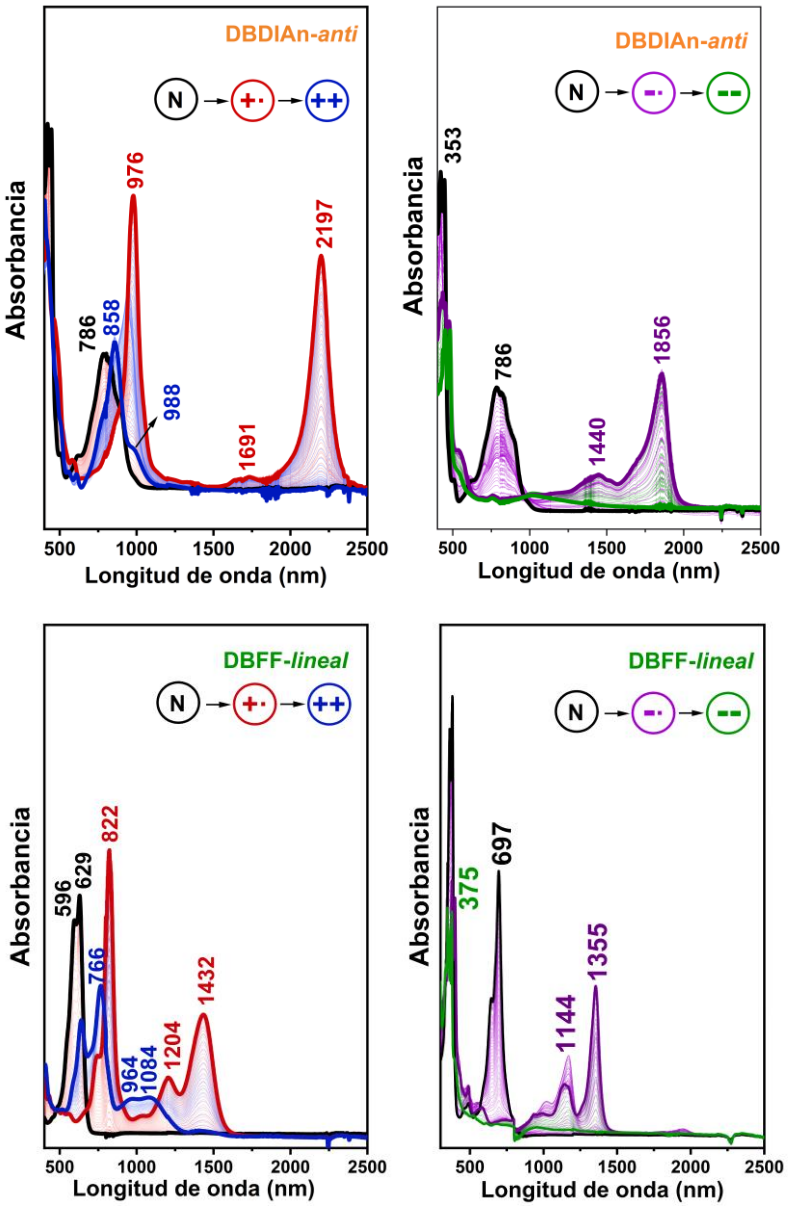


Figura AI.I.8. Procesos espectroelectróquimicos UV-Vis-NIR de los derivados **DBDIAn-*anti*** (arriba) y **DBFF-*lineal*** (abajo) de oxidación y reducción. Líneas negras (neutro), líneas rojas (catión), líneas azules (dicatión), líneas moradas (anión) y líneas verdes (dianión). Disoluciones 10-3 M en DCM. Se empleó como electrolito de fondo tetrabutilamonio hexafluorofosfato (TBAPF6) 0,1 M. Potential hasta ±1,5 V.

UNIVERSIDAD DE MÁLAGA

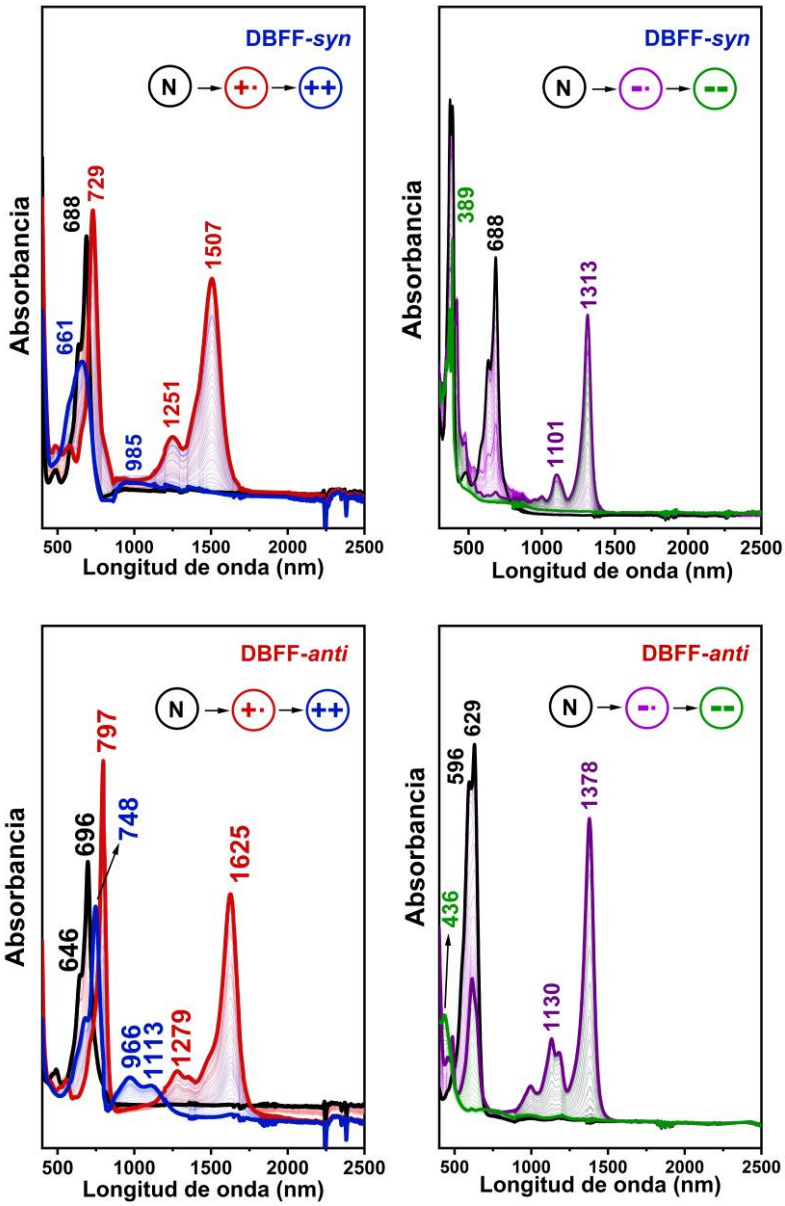


Figura AI.I.9. Procesos espectroelectróquimicos UV-Vis-NIR de los derivados **DBFF-*syn*** (arriba) y ***anti*** (abajo) de oxidación y reducción. Líneas negras (neutro), líneas rojas (catión), líneas azules (dicatión), líneas moradas (anión) y líneas verdes (dianión). Disoluciones 10^{-3} M en DCM. Se empleó como electrolito de fondo tetrabutilamonio hexafluorofosfato ($TBAPF_6$) 0,1 M. Potential hasta ±1,5 V.

UNIVERSIDAD DE MÁLAGA

Topologías Orbitales Moleculares Frontera. Especies Cargadas.

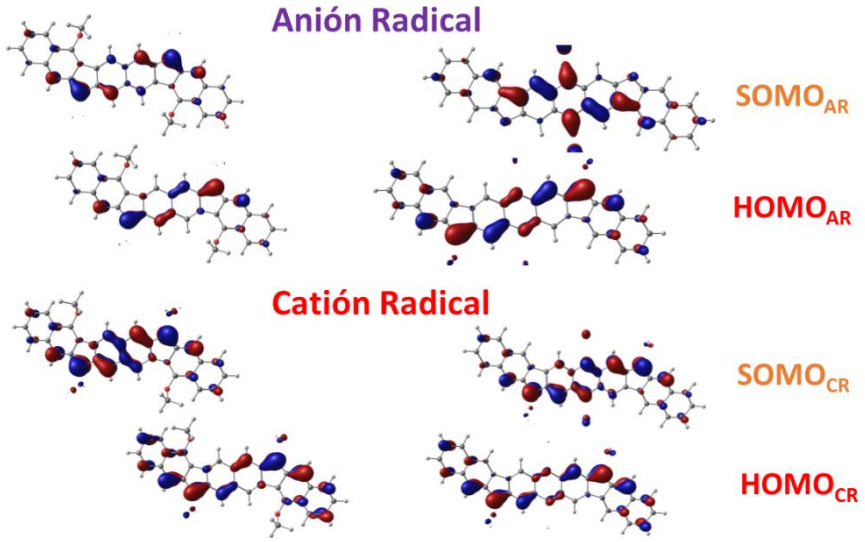


Figura AI.I.10. Se muestran las topologías de los orbitales HOMO$_{CR}$, SOMO$_{CR}$ y HOMO$_{AR}$, SOMO$_{AR}$, para las moléculas **[DBFF-*lineal*]**$^{\bullet+/\bullet-}$ (izquierda) y **[DBDIAn-*lineal*]**$^{\bullet+/\bullet-}$ (derecha). Se empleó un valor de contorno de 0,035.

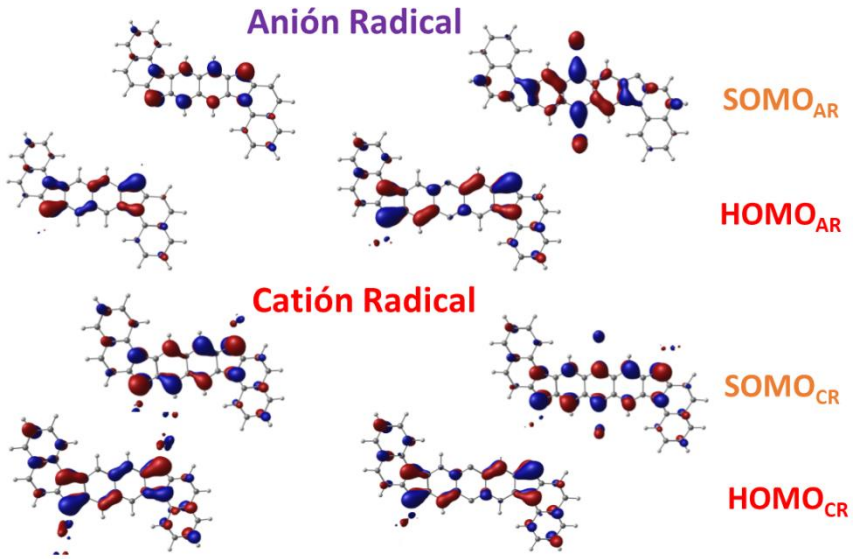


Figura AI.I.11. Se muestran las topologías de los orbitales HOMO$_{CR}$, SOMO$_{CR}$ y HOMO$_{AR}$, SOMO$_{AR}$, para las moléculas **[DBFF-*syn*]**$^{\bullet+/\bullet-}$ (izquierda) y **[DBDIAn-*syn*]**$^{\bullet+/\bullet-}$ (derecha). Se empleó un valor de contorno de 0,035.

UNIVERSIDAD DE MÁLAGA

Valores E_{gap} Óptico.

Tabla AI.I.2. Valores en Kcal/mol de los E_{gap} Óptico de los derivados **DBDIAn** y **DBFF**.

DBDIAn	Catión Radical (Kcal/mol)[a]	Anión Radical (Kcal/mol)[a]
lineal	14,43	15,88
syn	13,73	15,93
anti	13,01	15,40
DBFF	**Catión Radical (Kcal/mol)[a]**	**Anión Radical (Kcal/mol)[a]**
lineal	19,97	20,75
syn	18,97	21,78
anti	17,59	21,10

[a]Se determinó a través de la tangente que pasa por el punto de inflexión de la banda de absorción de menor energía y eje x, en las especies catión y anión radical.

NICSπzz (1,7 Å). Especies Cargadas.

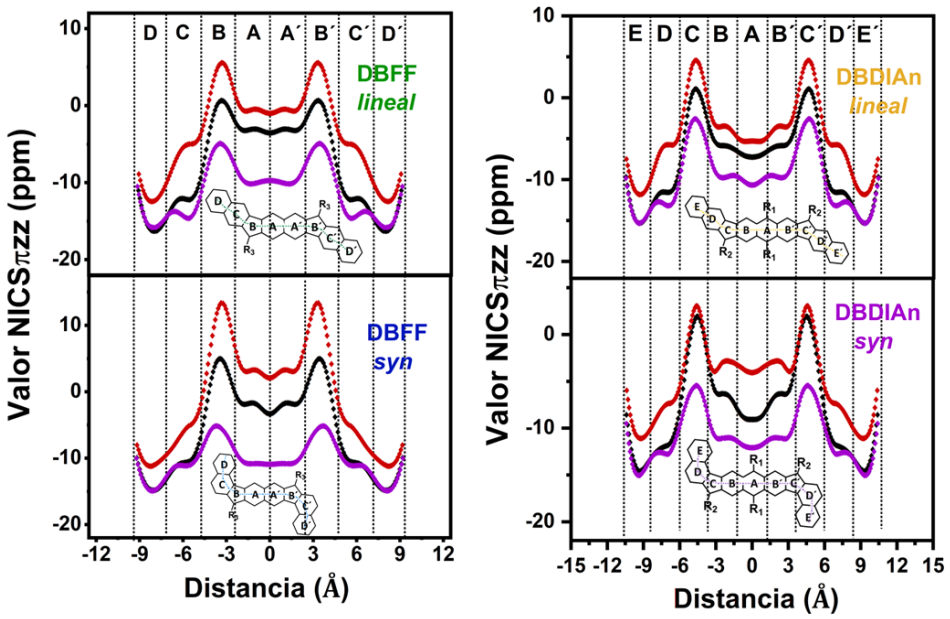
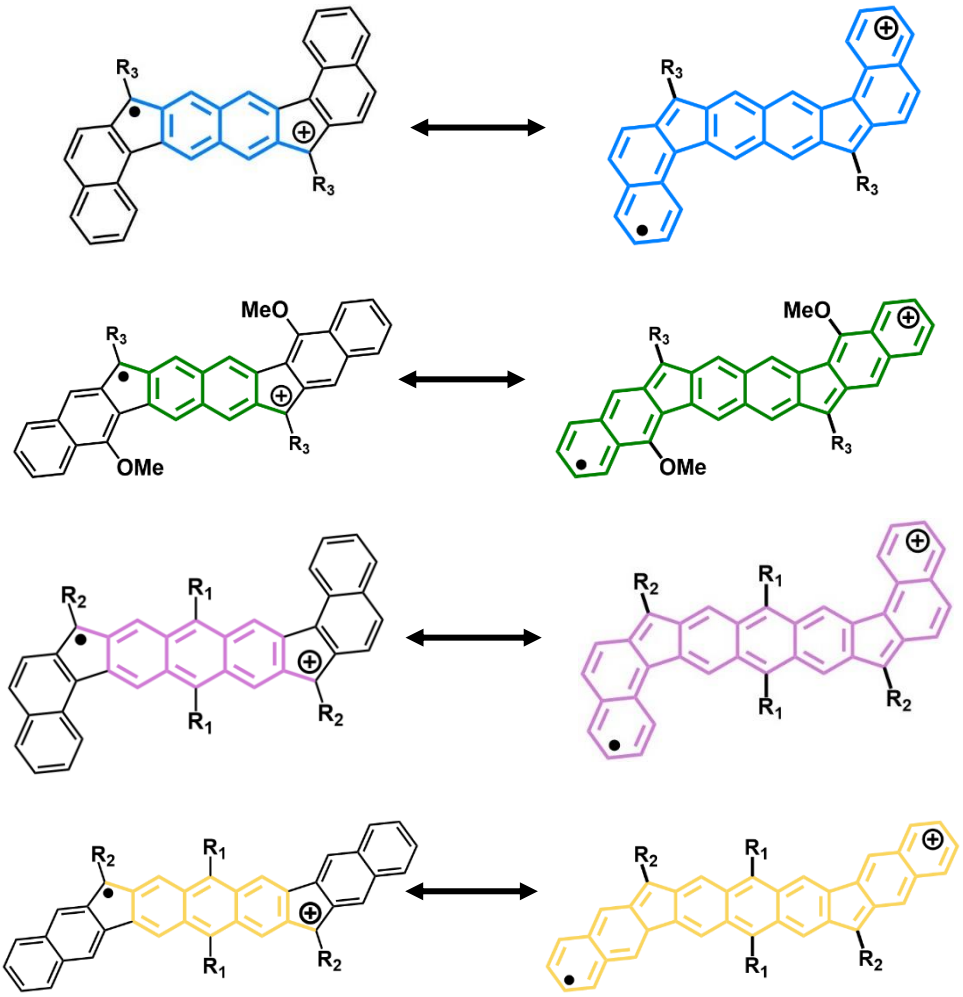


Figura AI.I.12. Perfíles *NICSπzz* (1,7 Å) de las especies neutras, catión y anión radical correspondientes a los isómeros **[DBFF-*lineal/syn*]$^{\bullet+/\bullet-}$** (izquierda) y **[DBDIAn-*lineal/syn*]$^{\bullet+/\bullet-}$** (derecha). Las geometrías se optimizaron con metodología DFT al nivel teórico UB3LYP/6-31G(d,p), donde se señalan los recorridos de los barridos en cada caso.

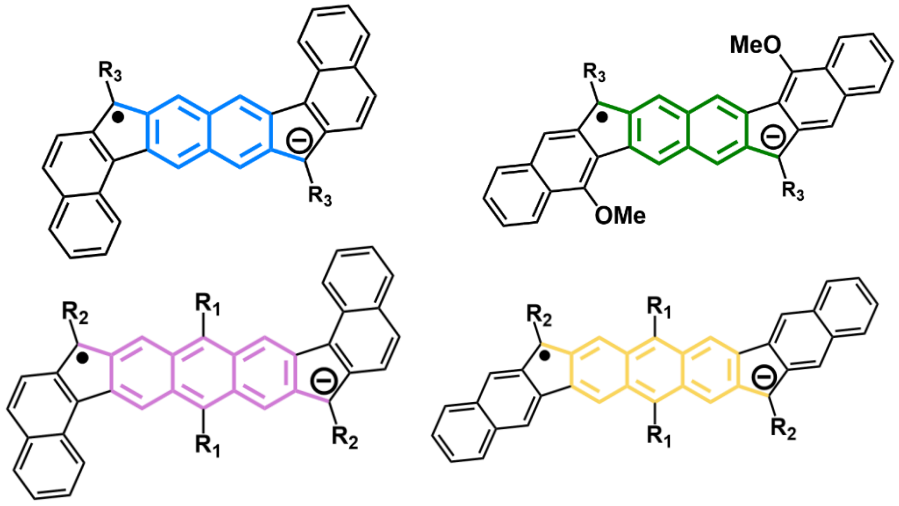
UNIVERSIDAD DE MÁLAGA

Formas canónicas especies cargadas.



Esquema AI.I.1. Formas canónicas de los isómeros **[DBFF-syn]**$^{\bullet+}$ (azul), **[DBFF-*lineal*]**$^{\bullet+}$ (verde), **[DBDIAn-syn]**$^{\bullet+}$ (morado) y **[DBDIAn-*lineal*]**$^{\bullet+}$ (amarillo) que contribuyen a la estabilización de carga positiva. Los enlaces coloreados señalan las zonas de deslocalización de carga.

UNIVERSIDAD DE MÁLAGA



Esquema AI.I.2. Formas canónicas de los isómeros **[DBFF-*syn*]$^{\bullet-}$** (azul), **[DBFF-lineal]$^{\bullet-}$** (verde), **[DBDIAn-*syn*]$^{\bullet-}$** (morado) y **[DBDIAn-*lineal*]$^{\bullet-}$** (amarillo) que contribuyen a la estabilización de carga positiva. Los enlaces coloreados señalan las zonas de deslocalización de carga.

UNIVERSIDAD DE MÁLAGA

Capítulo II: Compuestos Heterocíclicos Derivados del s-Indaceno y sus Análogos π-Extendidos.

Parámetros empleados en las ecuaciones del modelo de "dos electrones en dos orbitales".

Tabla AI.II.1. Cálculos teóricos y parámetros físicos para las series **IDBT**, **IIDBT** y **DCAn-DBT**.

Isómero anti	IDBT	IIDBT	DCAn-DBT
ΔE_{ST} (Kcal/mol) Adiabat.[a]	-15,80	-8,770	-3,410
y_0 (PUHF)[b]	0,410	0,613	0,815
$\|t_{ab}\|$ (eV)[c]	1,364	1,031	0,774
U/2 (eV) [c]	-	1,563	1,572
$(U/2)f_{ST}(y_0)$ (eV) [c]	-1,658	-	-0,635
$2K_{ab}$ (eV) [c]	0,232	0,165	1,572
Isómero *syn*	**IDBT**	**IIDBT**	
ΔE_{ST} (Kcal/mol) Adiabat.[a]	-	-8,060	
y_0 (PUHF)[b]	-	0,658	
$\|t_{ab}\|$ (eV)[c]	-	0,905	
U/2 (eV) [c]	-	1,404	
$(U/2)f_{ST}(y_0)$ (eV) [c]	-	-	
$2K_{ab}$ (eV) [c]	-	0,130	

[a]Calculado utilizando la teoría de "*spin-flip non-collinear time-dependent density functional"* (SF-NCTDDFT) con el conjunto funcional/base PBE50/6-311G*. La optimización de la geometría seguida del análisis de frecuencia y la estimación de "*zero-point vibrational energy*" (ZPVE) para los estados singlete y triplete se realizaron en el nivel (R) y (U)B3LYP/6-311G *, respectivamente.

[b] Calculado al nivel spin-projected (P)UHF/6–311G* bajo la teoría de "*spin-flip time-dependent density functional"* (SF-TDDFT).

[c] Estimado al nivel teórico CASCI (2,2)/6–311G*, usando los orbitales de Kohn-Sham obtenidos al nivel tuned-LC-RBLYP/6–311G*, donde el parámetro de separación de rango óptimo "μ" se ajustó para cada sistema usando ''*IP-tuning scheme*".

UNIVERSIDAD DE MÁLAGA

Raman Temperatura Variable.

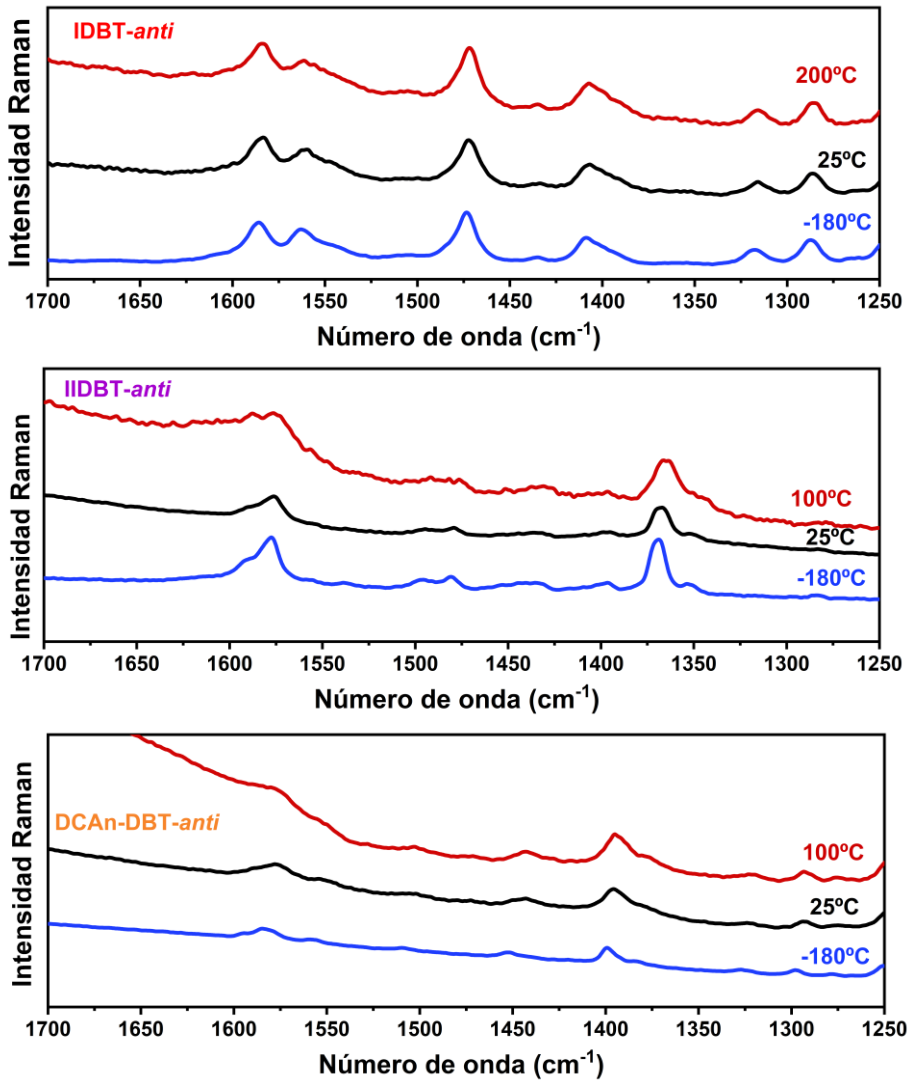


Figura AI.II.1. Espectros Raman registrados en función de la temperatura, desde -180ºC hasta 200ºC, en estado sólido para los isómeros ***anti*** de las serie **IDBT** (arriba), **IIDBT** (centro) y **DCAn-DBT** (abajo). Los espectros Raman fueron registrados a λ_{exc}=532 nm. La leyenda de los espectros es: azul (-180ºC), negro (25ºC) y rojo (200ºC). Los espectros también se registraron a λ_{exc}=633 nm y λ_{exc}=785 nm.

UNIVERSIDAD DE MÁLAGA

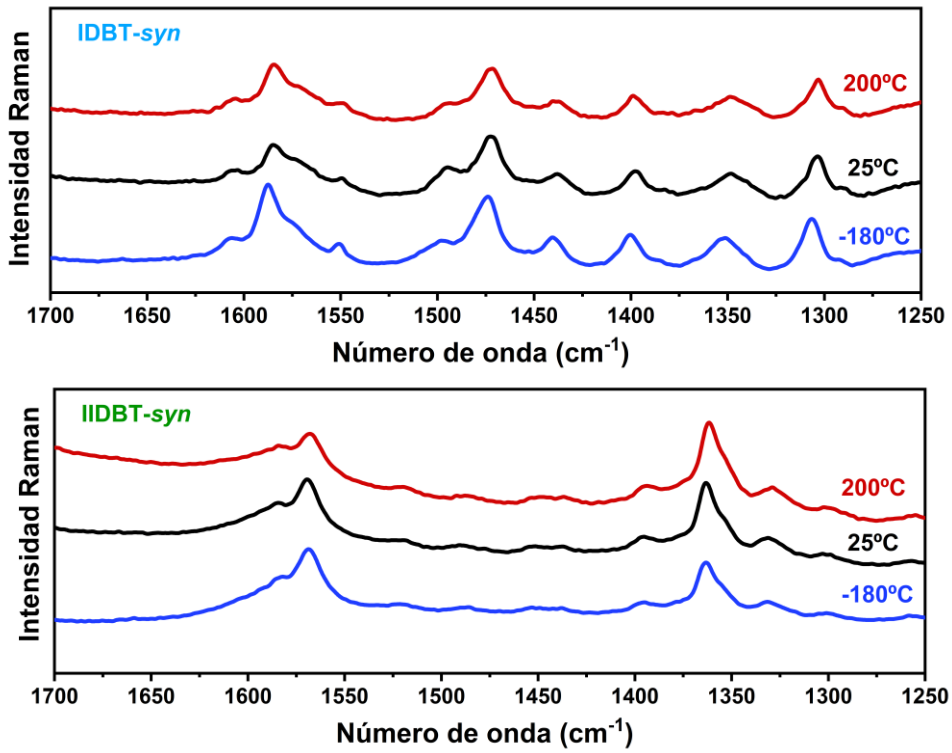


Figura AI.II.2. Espectros Raman registrados en función de la temperatura, desde -180ºC hasta 200ºC, en estado sólido para los isómeros ***syn*** de las serie **IDBT** (arriba) y **IIDBT** (abajo). Los espectros Raman fueron registrados a λ_{exc}=532 nm. La leyenda de los espectros es: azul (-180ºC), negro (25ºC) y rojo (200ºC). Los espectros también se registraron a λ_{exc}=633 nm y λ_{exc}=785 nm.

UNIVERSIDAD DE MÁLAGA

RMN-^{1}H Temperatura Variable.

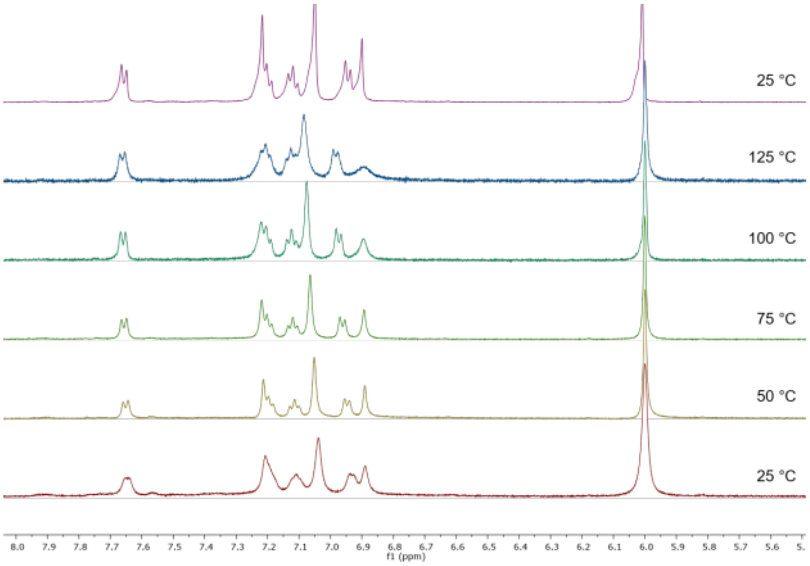


Figura AI.II.3. Espectros de RMN-^{1}H a temperatura variable de la región aromática (en 1,2-C6D4Cl2) de **IIDBT-*anti***.

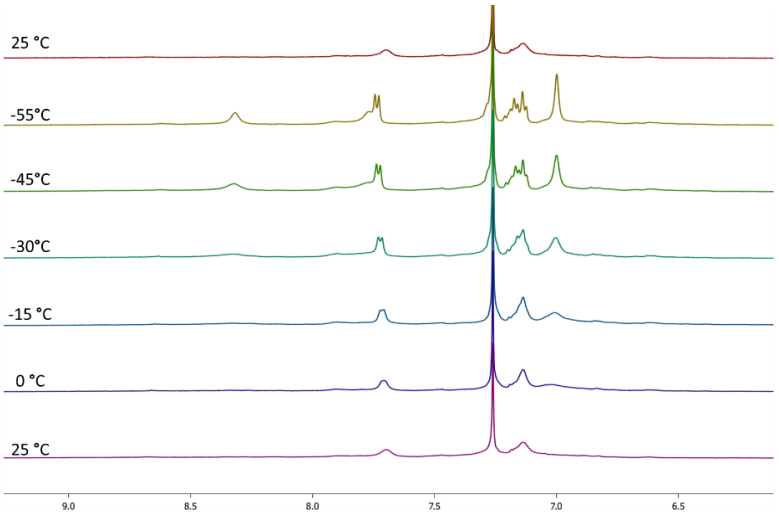


Figura AI.II.4. Espectros RMN-^{1}H a temperatura variable de la región aromática del compuesto **DCAn-DBT-*anti*** en CDCl3, los cuales muestran la despoblación térmica del estado triplete paramagnético a bajas temperaturas.

UNIVERSIDAD DE MÁLAGA

Oxidación y Reducción Espectroelectroquímica UV-Vis-NIR.

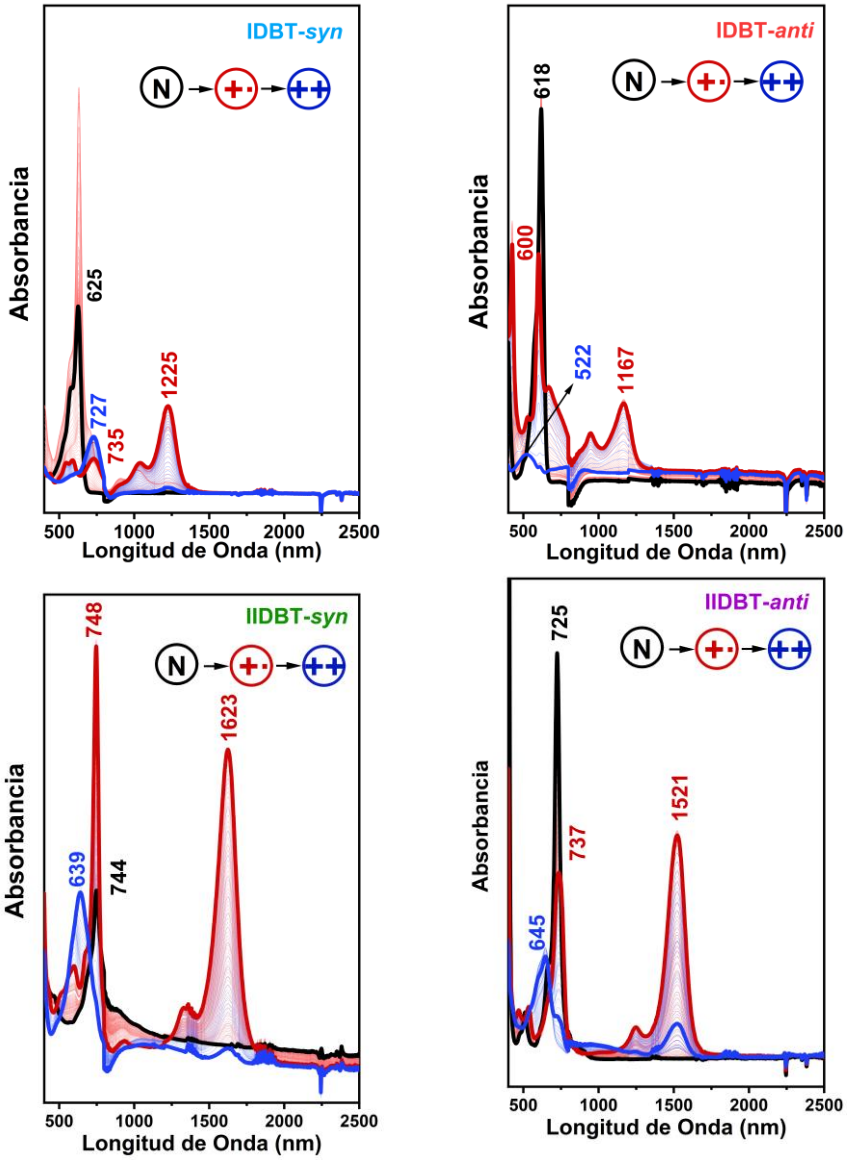


Figura AI.II.5. Procesos espectroelectróquimicos UV-Vis-NIR de las series **IDBT** (arriba) e **IIDBT** (abajo) de oxidación. Líneas negras (neutro), líneas rojas (catión), líneas azules (dicatión). Se llevaron a cabo las reducciones hasta -1,5 V sin obtener ninguna especie nueva.

UNIVERSIDAD DE MÁLAGA

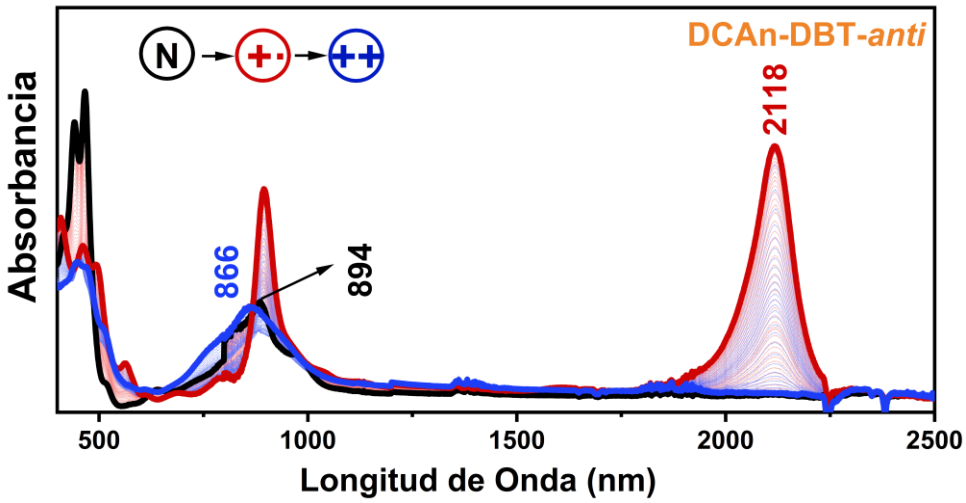


Figura AI.II.6. Procesos espectroelectróquimicos UV-Vis-NIR de la molécula **DCAn-DBT-*anti*** de oxidación. Líneas negras (neutro), líneas rojas (catión), líneas azules (dicatión). Se llevaron a cabo las reducciones hasta -1,5 V sin obtener ninguna especie nueva.

Topologías Orbitales Moleculares Frontera. Especies Cargadas.

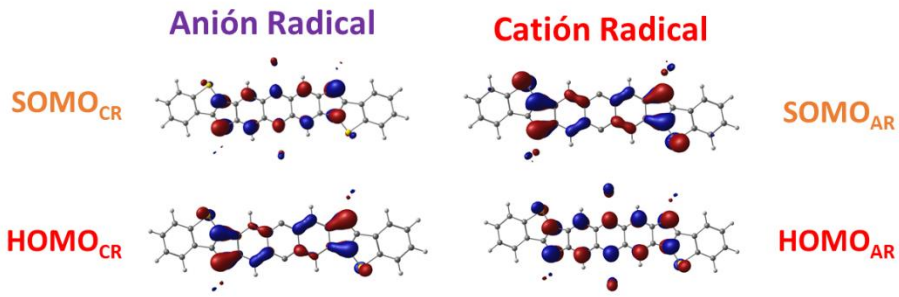


Figura AI.II.7. Topologías de los orbitales HOMO$_{CR}$, SOMO$_{CR}$ y HOMO$_{AR}$, SOMO$_{AR}$, para las moléculas **[DCAn-DBT-*anti*]**$^{\bullet+/\bullet-}$. Se han suprimido los grupos R para una mejor visualización. Se empleó un valor de contorno de 0,035.

UNIVERSIDAD DE MÁLAGA

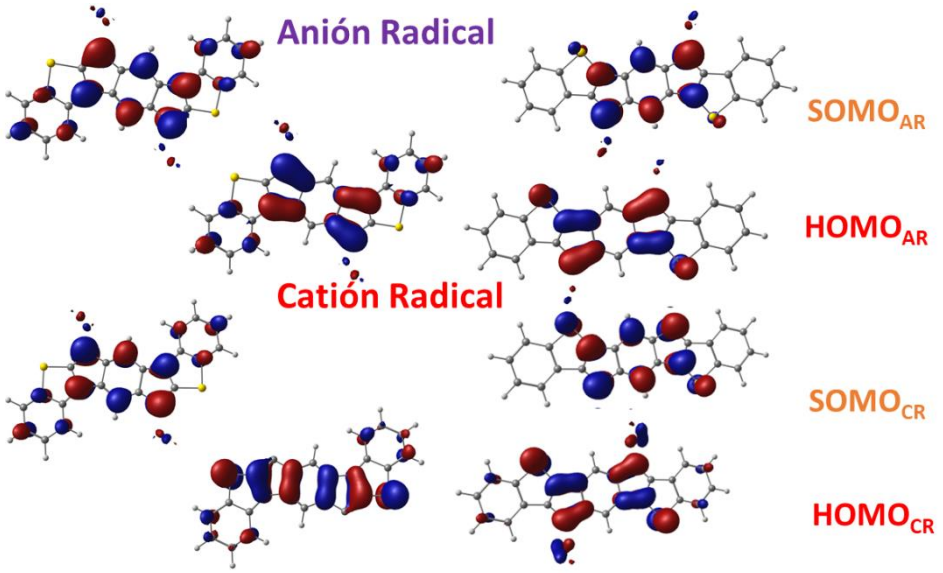


Figura AI.II.8. Topologías de los orbitales HOMO$_{CR}$, SOMO$_{CR}$ y HOMO$_{AR}$, SOMO$_{AR}$, para las **[IDBT-*syn*]**$^{\bullet+/\bullet-}$ (izquierda) e **[IDBT-*anti*]**$^{\bullet+/\bullet-}$ (derecha). Se han suprimido los grupos R para una mejor visualización. Se empleó un valor de contorno de 0,035.

NICSπzz (1,7 Å). Especies Cargadas.

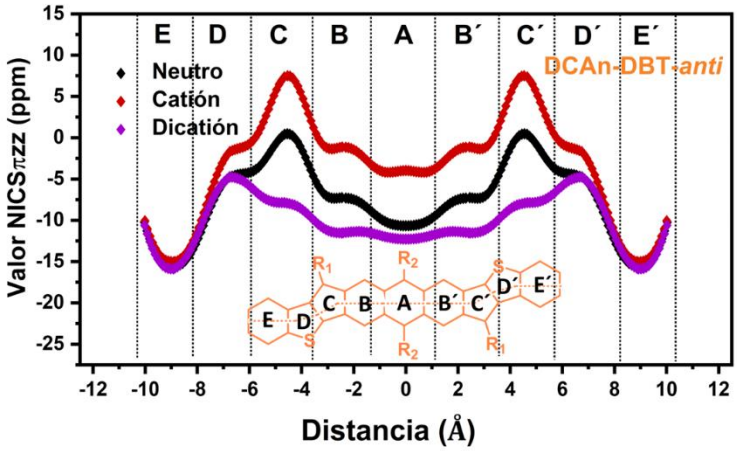


Figura AI.II.9. Perfiles *NICSπzz* (1,7 Å) de las especies neutras (negro), catión (rojo) y anión (morado) radical correspondientes al compuesto **DCAn-DBT-*anti***. La geometría se optimizó con metodología DFT al nivel teórico UB3LYP/6-31G(d,p), donde se señala el recorrido del barrido.

UNIVERSIDAD DE MÁLAGA

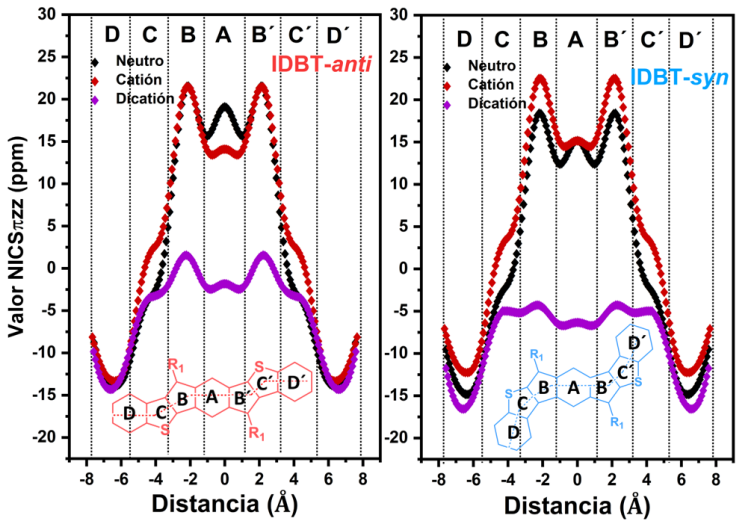
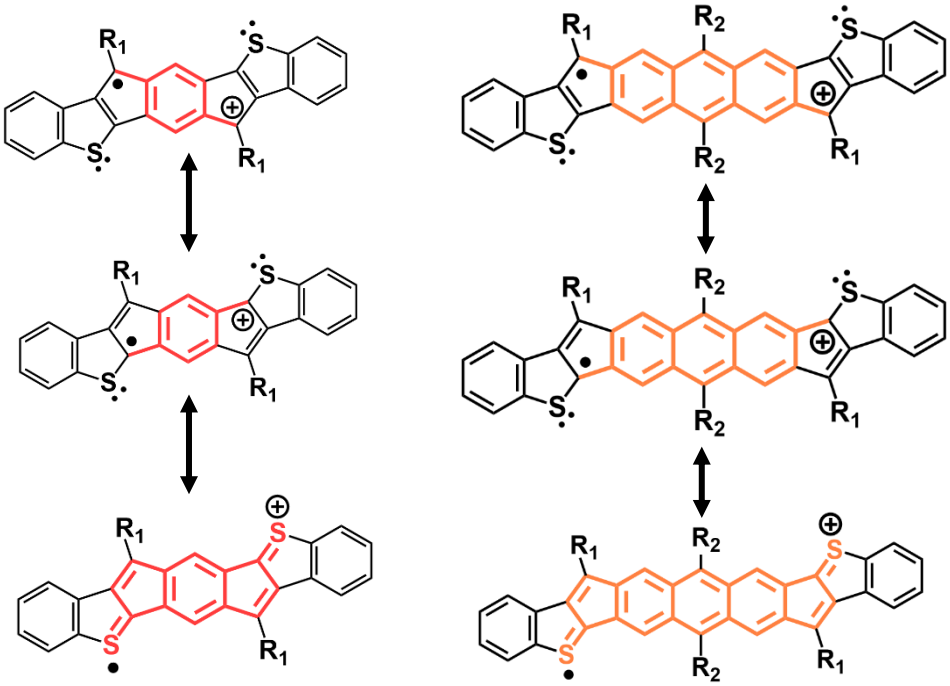


Figura AI.II.10. Perfiles *NICSπzz* (1,7 Å) de las especies neutras (negro), catión (rojo) y anión (morado) radical correspondientes al compuesto **DCAn-DBT-*anti***. La geometría se optimizó con metodología DFT al nivel teórico UB3LYP/6-31G(d,p), donde se señala el recorrido del barrido.

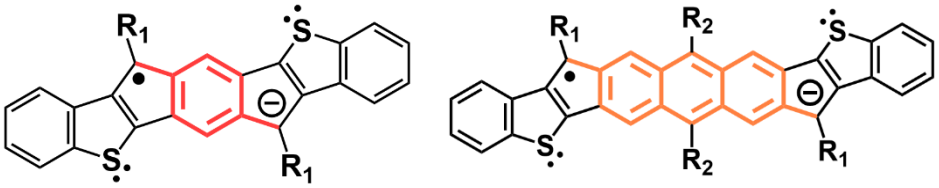
UNIVERSIDAD DE MÁLAGA

Formas canónicas especies cargadas.

Catión Radical:



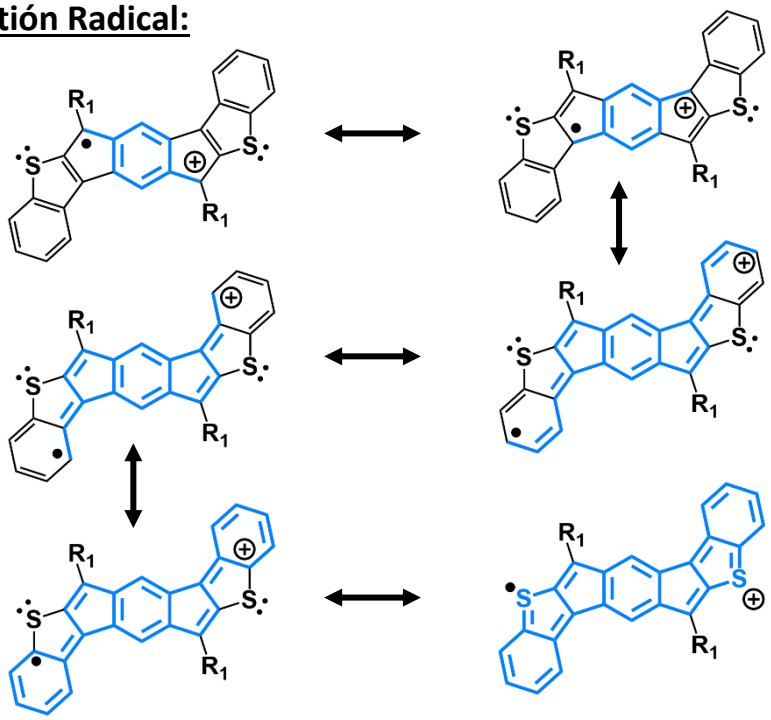
Anión Radical:



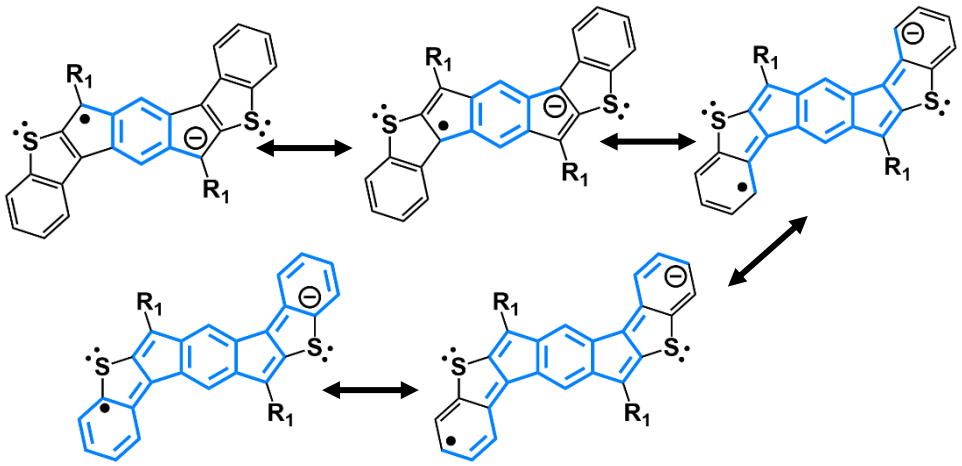
Esquema AI.II.1. Formas canónicas de las especies cargadas **[IDBT-*anti*]$^{\bullet+/\bullet-}$** y **[DCAn-DBT-*anti*]$^{\bullet+/\bullet-}$** que contribuyen a la estabilización de cargas en ambas especies redox. Los enlaces coloreados señalan las zonas de deslocalización de carga.

UNIVERSIDAD DE MÁLAGA

Catión Radical:



Anión Radical:



Esquema AI.II.2. Formas canónicas de la especie cargada **[IDBT-*syn*]**$^{\bullet+/\bullet-}$ que contribuyen a la estabilización de cargas en ambas especies redox. Los enlaces coloreados señalan las zonas de deslocalización de carga.

UNIVERSIDAD DE MÁLAGA

<u>Capítulo III</u>: Compuestos Derivados de Bisfenileno: Isómeros [3]Naftilenos.

Obtención de Especies Cargadas a través de Métodos Espectroquímicos.

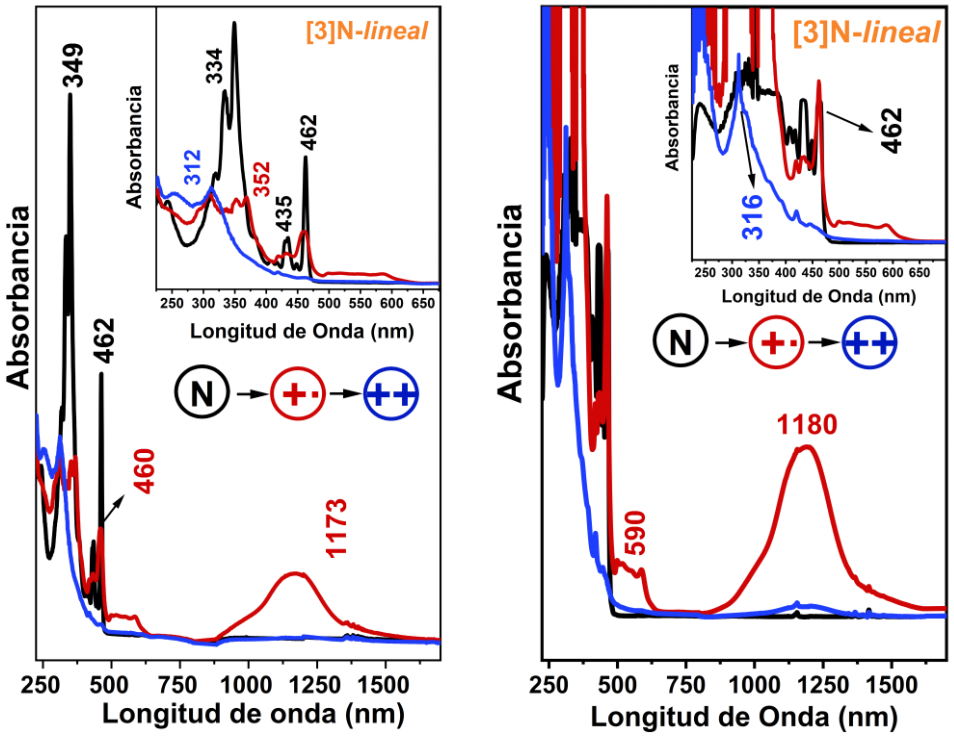


Figura AI.III.1. Comparación de las mismas especies oxidadas de la molécula [3]N-*lineal* obtenidas a través de distintos métodos de oxidación: electroquímica (izquierda) y oxidación química (derecha).

UNIVERSIDAD DE MÁLAGA

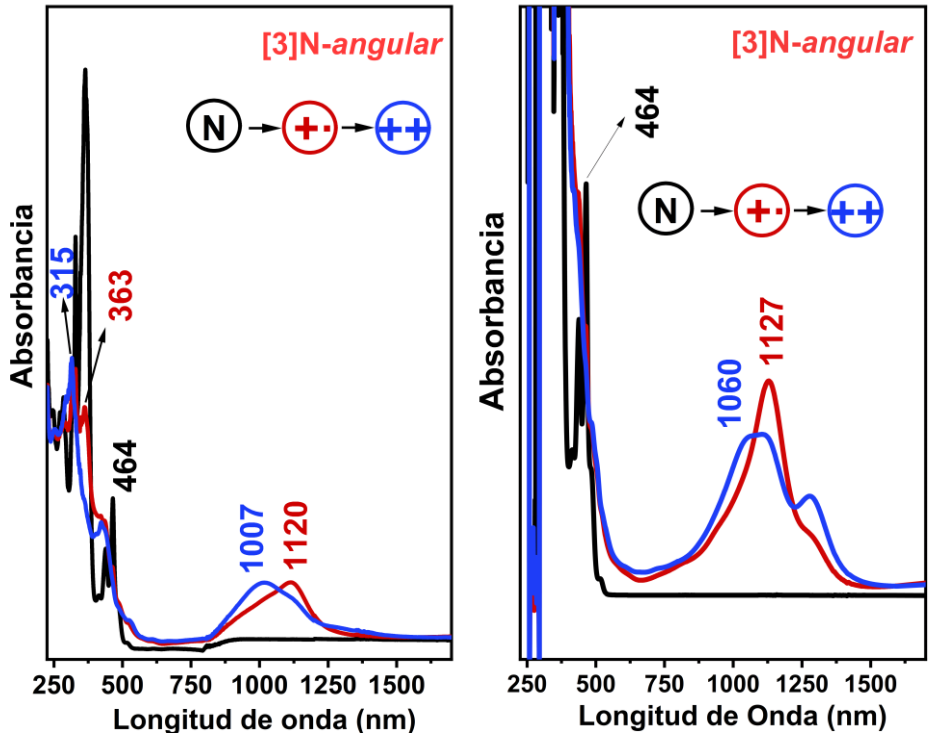


Figura AI.III.2. Comparación de las mismas especies oxidadas de la molécula [3]N-*angular* obtenidas a través de distintos métodos de oxidación: electroquímica (izquierda) y oxidación química (derecha).

UNIVERSIDAD DE MÁLAGA

***Capítulo IV*: Compuestos Derivados de Antantrona *p*-Fenil Sustituidas.**

Oxidación Espectroelectroquímica UV-Vis-NIR.

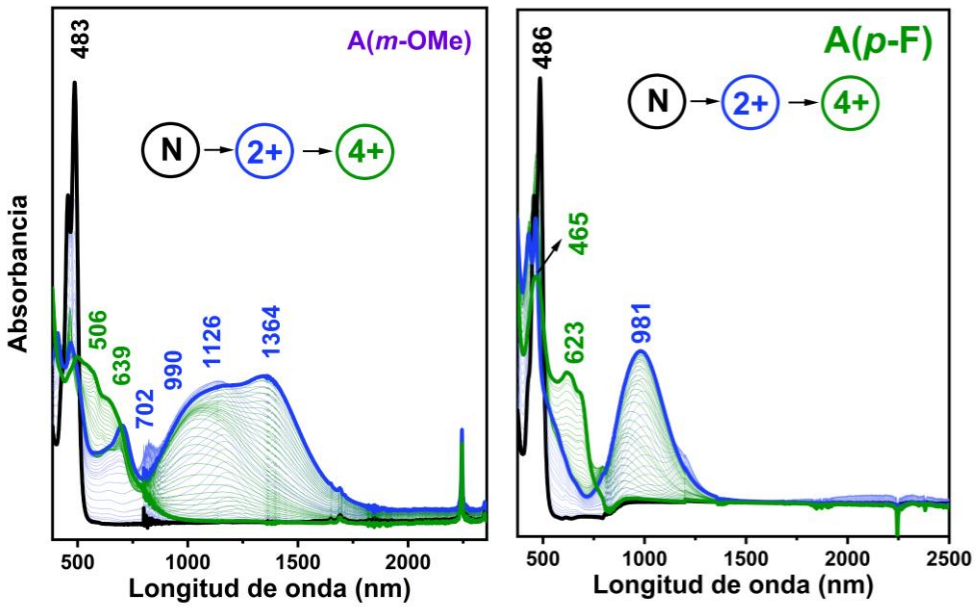


Figura AI.IV.1. Procesos espectroelectróquimicos UV-Vis-NIR de los derivados **A(*m*-OMe)** (iquierda) y **A(*p*-F)** (derecha) de oxidación. Líneas negras, azules y verde corresponden a los direntes procesos obtenidos al aumentar el potencial hasta 1,5 V. Se sugiere que la última especie se asigna a la formación de un tetracatión.

UNIVERSIDAD DE MÁLAGA

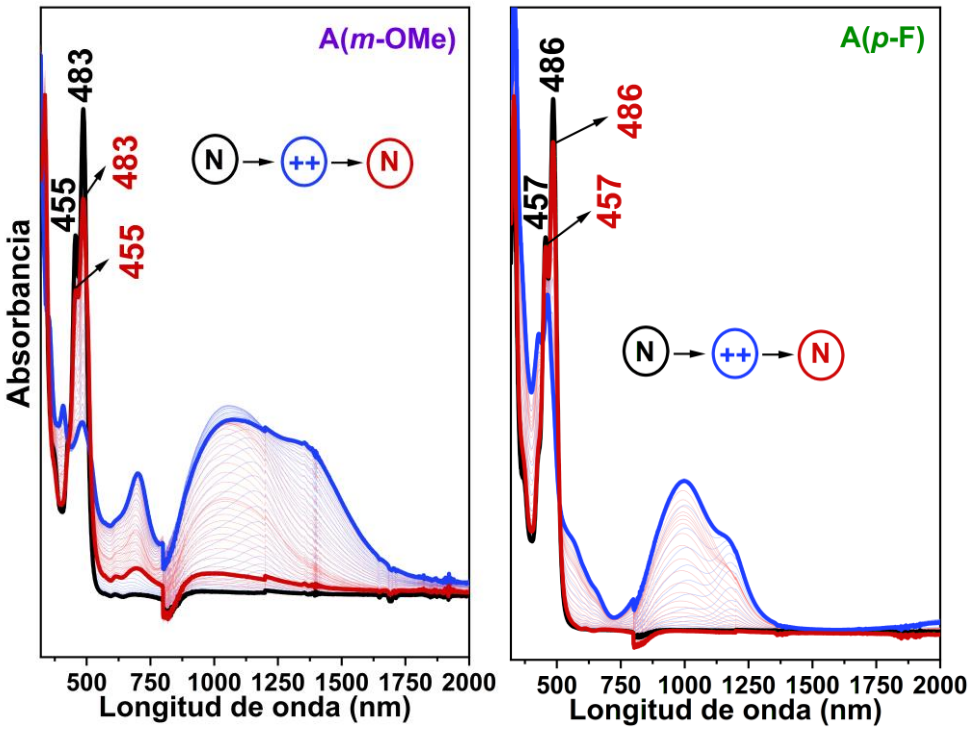


Figura AI.IV.2. Procesos espectroelectróquimicos UV-Vis-NIR de los derivados **A(*m*-OMe)** (iquierda) y **A(*p*-F)** (derecha) de oxidación. Ambos experimentos se realizaron para corroborar la reversibilidad del proceso de oxidación. Líneas negras corresponden a la especie neutra de inicio, rojas a la especie neutra obtenida a partir de la inversión del potencial y azules a la especie dicatión. El potencial se aumento hasta 1,5 V.

UNIVERSIDAD DE MÁLAGA

Obtención de Especies Cargadas a través de Oxidación Química.

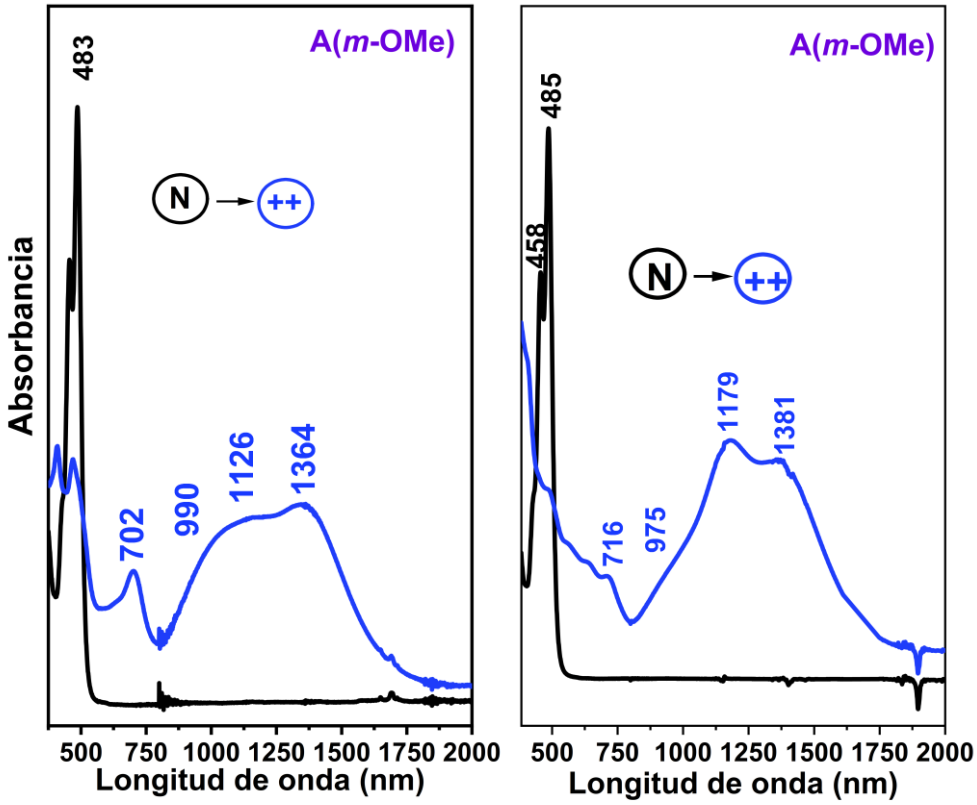


Figura AI.IV.3. Comparación de los espectros correspondientes al dicatión de la molécula **A(*m*-OMe)** obtenido a través de distintos métodos de oxidación: electroquímica (izquierda) y oxidación química (derecha).

UNIVERSIDAD DE MÁLAGA

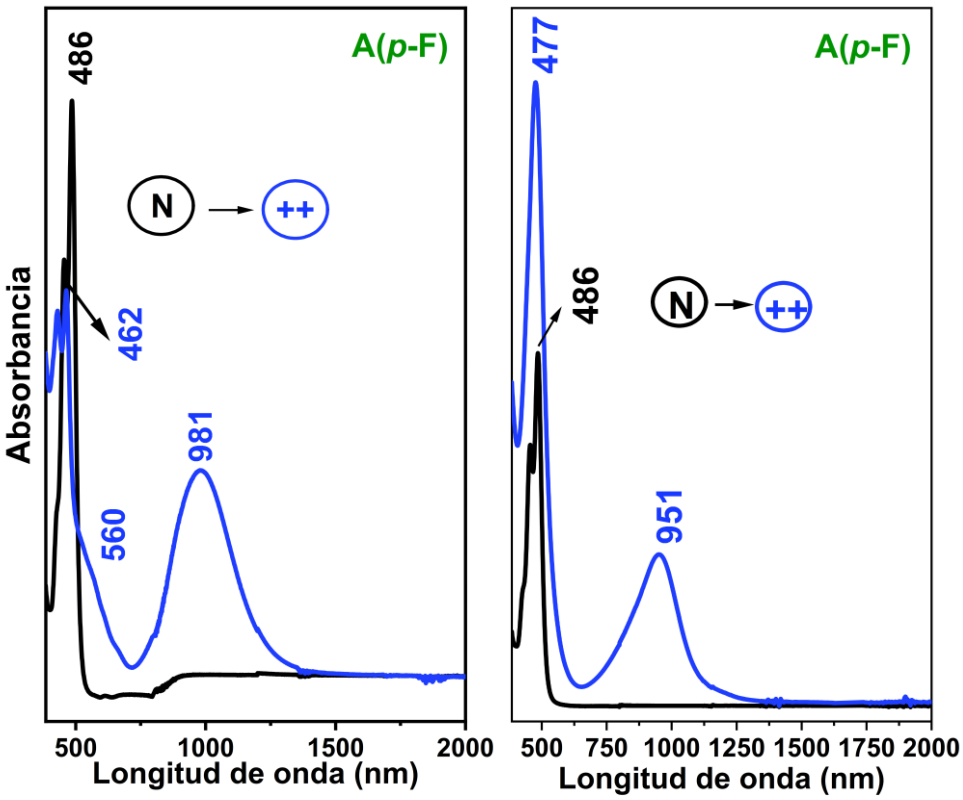


Figura AI.IV.4. Comparación de los espectros correspondientes al dicatión de la molécula **A(*p*-F)** obtenido a través de distintos métodos de oxidación: electroquímica (izquierda) y oxidación química (derecha).

UNIVERSIDAD DE MÁLAGA

Acrónimos.

DIAn	Diindenoantraceno
DBDIAn	Dibenzodiiendenoantraceno
FF	Fluorenofluoreno
DBFF	Dibenzofluorenofluoreno
IDBT	Indacenodibenzotiofeno
IIDBT	Indenoindenodibenzotiofeno
DCAn-DBT	Diciclopentaantraceno-dibenzotiofeno
[3]N	[3]Naftileno
A(*m*-OMe)	Antantrona(*meta*-Metoxilo)
A(*p*-F)	Antantrona(*para*-Flúor)
(U)	*Unrestricted*
ΔE_{ST}	Diferencia de energía Singlete-Triplete
λ_{exc}	Longitud de onda de excitación
λ_{max}	Máximo de longitud de onda
2Me-THF	2 metil-tetrahidrofurano
CBD	Ciclobutadieno
COT	Ciclooctatetraeno
CS	*Closed Shell*
DCM	Diclorometano
DFT	*Density Functional*
DSP	*Double spin polarization*
E_{gap}	Energía entre los orbitales frontera
E_{oxd}	Potencial de oxidación
E_{red}	Potencial de reducción
E_{rel}	Energía relativa
h	Resultante de la interacción núcleo-electrón desapareado
HOMO	*Highest Occupied Molecular Orbital*
IF	Indenofluoreno
J_{ab}	Integral de *Coulomb*
j_{ii}	Repulsión total entre los electrones en distintos orbitales
j_{ij}	Repulsión total entre los electrones en el mismo orbital
K_{ab}	Integral de intercambio magnético
LUMO	*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*

UNIVERSIDAD DE MÁLAGA

***m*-QDM**	*meta*-quinodimetano
NBMO	*Non-Bonding Molecular Orbital*
NICS	*Nucleous-Independent Chemical Shift*
NIR	*Near Infrared*
OCEs	*Over crowed ethylens*
***o*-QDM**	*orto*-quinodimetano
OS	*Opened Shell*
P	Forma pandeada
PAH	*Policyclic Aromatic Hidrocarbons*
***p*-QDM**	*para*-quinodimetano
r_{ij}	distancia entre los dos electrones desapareados
SOMO	*Singly Occupied Molecular Orbital*
SQUID	*Superconducting Quantum Interference Device*
T	Forma torcida
t_{ab}	Término de integral de transferencia
$TBAPF_6$	Tetrabultilamonio hexafluorofosfato
T-s	Forma dirradical torcida singlete
T-t	Forma dirradical torcida triplete
U	Diferencia de repulsión Coulombica *on-site* e *inter-site*
UV	Ultravioleta
Vis	Visible
VT	*Variable Temperature*
y_0	Índice dirradical

UNIVERSIDAD DE MÁLAGA

Publicaciones.

En este apartado se presentan por orden cronológico las publicaciones derivadas del trabajo llevado a cabo durante el desarrollo de la presente Tesis Doctoral:

"Molecule Isomerism Modulates the Diradical Properties of Stable Singlet Diradicaloids", J.E., Barker, J.J. Dressler, A. Cardenas Valdivia, R. Kishi, E.T. Strand, L.N. Zakharov, S.N. MacMillan, C.J. Gomez-Garcia, M. Nakano, J. Casado and M.M. Haley, ***J. Am. Chem*. Soc.**, **2020**, 142, 1548−1555.

"Monoradicals and diradicals of dibenzofluoreno[3,2-b]fluorene isomers: mechanisms of electronic delocalization", Abel Cárdenas Valdivia, H. Hayashi, J.E. Barker, R. Kishi, S.N. MacMillan, C.J. Gómez-García, H. Miyauchi, Y. Nakamura, M. Nakano, S. Kato, M.M. Haley and Juan Casado, ***J. Am. Chem. Soc.***, **2020**, 142, 20444–20455.

"Diindenoanthracene Diradicaloids Enable Rational, Incremental Tuning of Their Singlet- Triplet Energy Gaps", J.J Dressler, Abel Cardenas Valdivia, R. Kishi, G.E. Rudebusch, A.M. Ventura, B.E. Chastain, C.J. Gomez-Garcia, L.N. Zakharov, M. Nakano, J. Casado and M.M. Haley, ***Chem***, **2020**, 6, 1353−1368.

"Orbital Nature of Carboionic Monoradicals Made from Diradicals", Abel Cardenas Valdivia, Y. Dai, F. Rambaldi, J. E. Barker, J. J. Dressler, Z. Zhou, Y. Zhu, Z. Wei, M. A. Petrukhina, M. M. Haley, F. Negri and J. Casado, ***Chem.Eur.J.,*** **2023**, 29, 1-10.

UNIVERSIDAD DE MÁLAGA

UNIVERSIDAD DE MÁLAGA

JACS
JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY
pubs.acs.org/JACS
Article

Monoradicals and Diradicals of Dibenzofluoreno[3,2-*b*]fluorene Isomers: Mechanisms of Electronic Delocalization

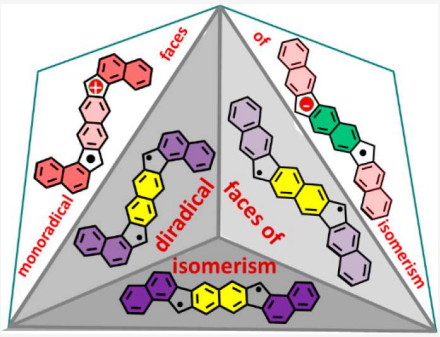
Hideki Hayashi, Joshua E. Barker, Abel Cárdenas Valdivia, Ryohei Kishi, Samantha N. MacMillan, Carlos J. Gómez-García, Hidenori Miyauchi, Yosuke Nakamura, Masayoshi Nakano,* Shin-ichiro Kato,* Michael M. Haley,* and Juan Casado*

Cite This: https://dx.doi.org/10.1021/jacs.0c09588

Read Online

ACCESS | Metrics & More | Article Recommendations | Supporting Information

ABSTRACT: The preparation of a series of dibenzo- and tetrabenzo-fused fluoreno[3,2-*b*]fluorenes is disclosed, and the diradicaloid properties of these molecules are compared with those of a similar, previously reported series of anthracene-based diradicaloids. Insights on the diradical mode of delocalization tuning by constitutional isomerism of the external naphthalenes has been explored by means of the physical approach (dissection of the electronic properties in terms of electronic repulsion and transfer integral) of diradicals. This study has also been extended to the redox species of the two series of compounds and found that the radical cations have the same stabilization mode by delocalization that the neutral diradicals while the radical anions, contrarily, are stabilized by aromatization of the central core. The synthesis of the fluorenofluorene series and their characterization by electronic absorption and vibrational Raman spectroscopies, X-ray diffraction, SQUID measurements, electrochemistry, in situ UV−vis−NIR absorption spectroelectrochemistry, and theoretical calculations are presented. This work attempts to unify the properties of different series of diradicaloids in a common argument as well as the properties of the carbocations and carbanions derived from them.



INTRODUCTION

Carbon-based diradicaloids are fundamentally interesting molecules that have received a great deal of attention over the past decade.[1−4] These novel conjugated polycyclic hydrocarbons (CPHs) promise use in many organic electronic (OE) applications[5−7] and as magnetic materials;[8,9] however, an inherent shortcoming in such open-shell constructs is instability. Bulky groups installed at positions of high reactivity have enabled the isolation of kinetically stable diradicaloids, which have advanced the field beyond novel syntheses. With the advent of increased stability, attention has turned to careful tuning of diradical properties with a goal toward application in OEs.[10−16]

An inherent property of diradicaloids is their ability to switch spins from a spin-paired singlet state to a spin-parallel triplet state. Controllable transition between these states can be achieved through heating or cooling, and variable temperature (VT) measurements using SQUID magnetometry or ESR spectroscopy can determine the singlet−triplet energy gap (ΔE_{ST}). For the application of this class of molecules to be fully realized, it is essential to uncover the underlying geometric/structural and theoretical parameters that can be modulated to optimize ΔE_{ST}, in other words, to understand the basis of electronic diradical and spin delocalization.[17]

With this goal in mind, several groups have reported different strategies for tuning ΔE_{ST}. Broadly, in what could be considered a "chemical approach", extending quinoidal conjugation (Figure 1 top, e.g., A → B → C)[18−25] or changing the conjugation pattern entirely[26−40] (e.g., from para- to meta-) can yield large scale changes in ΔE_{ST}.[41−43] This often correlates with a strong increase in the diradical character index (y_0, with $y_0 \rightarrow 0$, a compound becomes more closed shell and with $y \rightarrow 1$, a compound becomes more open-shell) resulting from a greater driving force to aromatize the central quinoidal unit and create more Clar aromatic sextets.[2,26,28,29,31,38,40] Recently our group has explored changing diradical character and tuning ΔE_{ST} through a contrasting "physical approach", coupling synthetic modulation with physical methods.[44−46] The "two electrons in two sites" model of diradicals provides the framework for this strategy through consideration of the effects of U (the on-site electron−electron repulsion term)[44,45] and t_{ab} (the transfer integral, an electron delocalization term).[46] Equation 1 provides, in the two-site diradical model, the dependence of y (defined in eq 2) in terms of U and t_{ab}.

Received: September 11, 2020

UNIVERSIDAD DE ZARAGOZA

ACS Publications © XXXX American Chemical Society

https://dx.doi.org/10.1021/jacs.0c09588
J. Am. Chem. Soc. XXXX, XXX, XXX−XXX

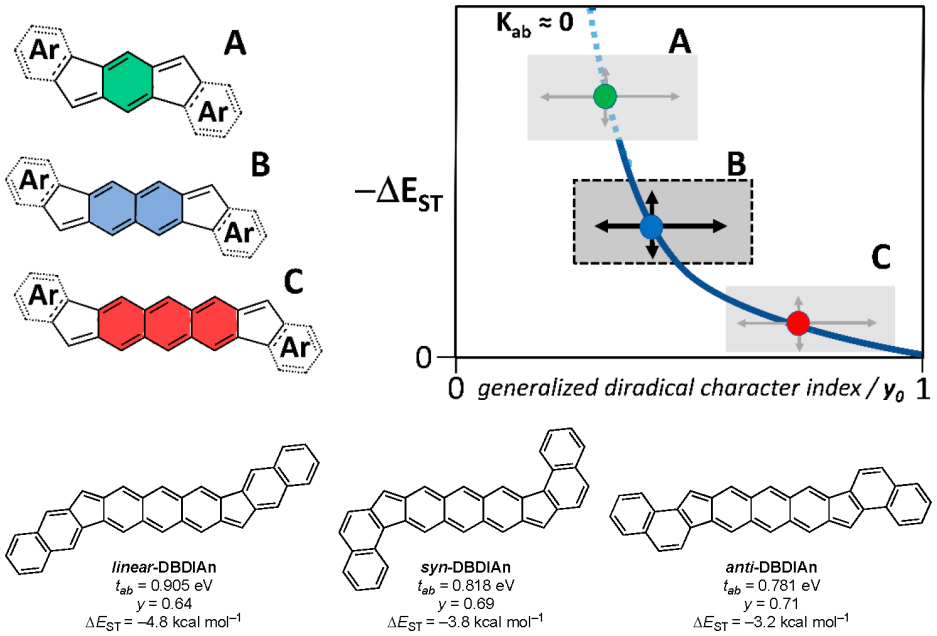


Figure 1. (top left) Strategies for tuning diradical character showing the "chemical approach" using an expansion in the quinoidal conjugation path in indenofluorene congeners (A, B, and C for benzo-, naphtho-, and anthraceno-quinodimethanes, respectively). (top right) The arrows and boxes denote the variation that the $y_0/\Delta E_{ST}$ points might undergo with altering the lateral Ar substituents. The B region targets fluorenofluorenes **1**−**5** reported in this study. (bottom) Literature examples of the **DBDIAn/C** series with different fused Ar groups illustrating that the Ar motif exhibits secondary control (fine-tuning) of $y_0/\Delta E_{ST}$, i.e., the "physical approach". In all instances, only the conjugated diradical cores are shown without the bulky alkyl and/or pendant aryl groups used to protect the radical centers.

$$y_0 = 1 - \frac{1}{\sqrt{1 + \left(\frac{U}{4t_{ab}}\right)^2}} \quad (1)$$

with

$$\Delta E_{ST} = \frac{U}{2}\left[1 - \frac{1}{\sqrt{y_0(2 - y_0)}}\right] + 2K_{ab} = \frac{U}{2} f_{ST}(y_0) + 2K_{ab} \quad (2)$$

Equation 2 further accounts for the ΔE_{ST} in terms of y_0 and K_{ab} (direct exchange integral), where a and b define the electrons in the localized natural orbitals. For most organic diradicaloids, K_{ab} is expected to be much smaller than the first term, and thus ΔE_{ST} is primarily determined by the first term. Given that y_0 is expressed as a function of U/t_{ab} by eq 1, ΔE_{ST} is determined from the balance of U and U/t_{ab}. Specifically, in diindenoanthracene-based diradicaloids (DIAns, Figure 1 bottom), we have observed that for an isomeric series of dibenzo-fused DIAn (DBDIAn) diradicaloids, the same chemical hydrocarbon composition causes the repulsion U term to be similar among them, and the differences in diradical character result from a large change in t_{ab}.[46]

The current study focuses on the quinoidal approach. Figure 1 illustrates the generalized representation of ΔE_{ST} versus y_0 (blue curve, defined above in eq 2) for the quinoidal diindenoacene family A−C with two assumptions: (i) lateral fusion with different Ar groups in a symmetric manner and (ii) these Ar groups do not become the main stabilizing force of the diradical (as would be the case of fused phenalenyls); thus, the fused arenes always represent secondary stabilization motifs and impart fine-tuning of the magnetic properties around the main points such as highlighted as the expanding arrows in the boxes also in Figure 1. As a result, the main changes among molecules all lie along the generalized ΔE_{ST}−y curve that is dictated by the benzo-, naphtho- and anthraceno-quinodimethane cores of A−C shown in Figure 1. The use of the "chemical approach" to reduce the quinoidal central motif from anthracenoquinodimethane to naphthoquinodimethane affords fluoreno[3,2-*b*]fluorene (FF, **1**). As depicted in Figure 2, inclusion of additional benzene rings to each side of the core FF structure gives the representative dibenzofluorenofluorenes (DBFFs, **2**-**4**) and tetrabenzofluorenofluorene (TBFF, **5**). Alternatively, these derivatives can also be viewed as fusion along the 1,2-bond or 2,3-bond of naphthalene to a dicyclopenta[*b*,*g*]naphthalene (DCN, **6**) core. This new series of compounds provides an avenue for predicting the change in diradical index based on U/t_{ab} in molecules with larger/smaller $\Delta E_{ST}/y_0$. Given that the structural alteration consists of changing the fusion-orientation along the 2,3-bond of DCN (**6**), it should be possible to connect the variation of the bond-order of the fusion bond with the value of diradical parameters to evaluate the interdependence of ΔE_{ST} and y_0 in molecules possessing intermediate values of y. This is in contrast to the case of diradicals with larger y_0, such as the dibenzoDIAn derivatives.[46] Finally, in addition to the comparative study of neutral diradicals, both DBFF and DBDIAn are amphoteric redox molecules that nicely stabilize cations or anions, which become the monoradical versions of the neutral diradicals. This offers the possibility of a second comparative study of mono- and diradicals in the DBFF and DBDIAn series to obtain insight into the similarities and differences in electron delocalization between isomers within each series. Surprisingly, when comparing the neutral diradicals and in the radical cations, the electron delocalization is inherently the same, but in the anions some variation is seen.

https://dx.doi.org/10.1021/jacs.0c09588
J. Am. Chem. Soc. XXXX, XXX, XXX−XXX

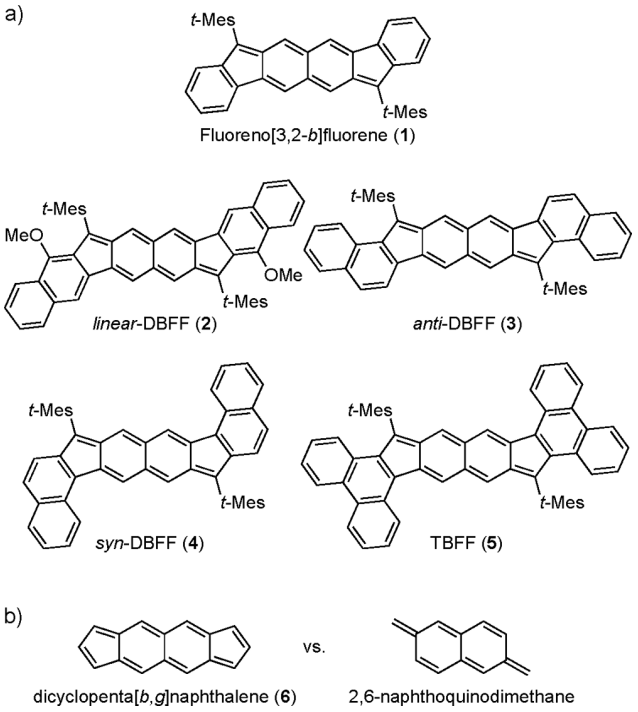


Figure 2. (a) Structures of target molecules FF **1**, DBFFs **2**−**4**, and TBFF **5** with (b) the two viable core moieties (*t*-Mes = 4-*t*-butyl-2,6-dimethylphenyl).

RESULTS AND DISCUSSION

Computations. Calculations have been carried out on model compounds **1′**−**5′** (Mes replacing *t*-Mes) and the main theoretical data are summarized in Table 1 (see Table S1−S3 for additional data and Figure S1 for optimized geometries). We should note that Table 1 contains two-types of computational results for $y_/\Delta E_{ST}$, namely, spin-projected spin-unrestricted Hartree−Fock/spin-flip-noncollinear time-dependent density functional theory (PUHF/SF-NC-TDDFT) results that are useful and reliable for (semi)-quantitative comparison with several other systems as well as with experimental results (for ΔE_{ST}), and a complete active space configuration-interaction method combined with tuned-long-range-corrected Kohn−Sham DFT (tuned-LC-RBLYP CASCI) results that are used for qualitative discussion on the basis of the "two electrons in two sites" model (for details, see the Computational Details in the SI). Calculations predict U/t_{ab} values to vary among the studied compounds as 2.30 in **2′**, 2.56 in **3′**, 2.64 in **4′**, and 2.81 in **5′**, in good agreement with the change of diradical character at the PUHF level. The evolution of y_0 can be further simplified since its change is concomitant with the decrease in the series of t_{ab} alone. In fact, this variation of the t_{ab} term is in accordance with the deduced reduction of the HOMO−LUMO energy gap in the series (vide infra). U conversely increases and decreases modestly on **2′** → **3′** → **4′** → **5′**, a nonconstant behavior that will play a secondary role in the modulation of y_0.

Figure 3 compares the variation of the diradical character index y_0 and ΔE_{ST} from calculations for the DBDIAn and DBFF series at the same level of theory in both cases. We observe that DIAn and FF both show similar behavior of ΔE_{ST} gap versus y_0 (predicted by eq 2 and delineated by the green-dotted curve in Figure 3, left). It is predicted that dibenzo substitution of the FF core produces an incremental decrease of $y_0/\Delta E_{ST}$ of 0.083/1.42 kcal mol^{-1} from *linear*-DBFF **2′** to *anti*-DBFF **4′** while these variations are 0.073/1.64 kcal mol^{-1} going from ***linear*-DBDIAn** to ***anti*-DBDIAn**,[46] revealing different degrees of tuning of the two parameters by "isomerization" of the fused arenes. Thus, though the large-scale change in ΔE_{ST} and y_0 is attributable to the difference between naphthoquinodimethane to anthracenoquinodimethane in Figure 3 (left), dibenzo-fusion and its bond orientation play an important fine-tuning role that we now analyze in detail.

The variation of U in Figure 3 (right) is much smaller than the variation of t_{ab} in the DBFF and DIAn series, suggesting the latter is the physical reason for the modulation within the series of ΔE_{ST} and y_0. This is reasonable due to the dependence of U on the chemical composition, given that both series are hydrocarbon-based compounds (U is more dependent on the presence of heteroatoms, which is not the case herein).[44,45] Furthermore, the variation of t_{ab} is similar in both series reflecting the change in fusion bond-order. In absolute terms, the values of t_{ab} are larger in the DBFFs compared to the DBDIAn derivatives because of the smaller central naphthalene core. This in turn strengthens the inter-radical bonding, increasing the HOMO−LUMO energy gap and t_{ab}. Nonetheless, despite the larger effect on t_{ab} being dictated by the central pro-aromatic core, there is a part which

Table 1. Summary of Computational Parameters and Experimental Values of ΔE_{ST} for Fluorenofluorenes 1′−5′

	FF (**1′**)[a]	*linear*-DBFF (**2′**)	*syn*-DBFF (**3′**)	*anti*-DBFF (**4′**)	TBFF (**5′**)
y_0 (PUHF) (−)[b]	0.492	0.512	0.559	0.595	0.629
vertical ΔE_{ST} (kcal mol^{-1})[c]	−17.46	−17.52	−15.32	−13.68	−12.68
adiabatic ΔE_{ST} (+ZPVE) (kcal mol^{-1})[c]	−10.25	−10.03	−9.63	−8.61	−7.90
experimental ΔE_{ST} (kcal mol^{-1})[c]	−9.3	−9.6	−8.7	−7.8	−7.6
y_0 (CASCI) (−)[d]	0.151	0.133	0.158	0.166	0.182
vertical ΔE_{ST} (CASCI) (kcal mol^{-1})[d]	−27.9	−28.8	−24.3	−22.4	−20.2
$U/\lvert t_{ab}\rvert$ (−)[d]	2.487	2.301	2.563	2.640	2.810
$\lvert t_{ab}\rvert$ (eV)[d]	1.163	1.143	1.055	1.012	0.960
$f_{ST}(y)$ (−)[d]	−0.894	−1.006	−0.854	−0.815	−0.740
$U/2 = K_{gu}^{M}$ (eV)[d]	1.446	1.315	1.352	1.336	1.349
$2K_{ab}$ (eV)[d]	0.082	0.073	0.102	0.116	0.123

[a]Computational data for **1′** from ref 44. [b]Calculated at the PUHF/6-311G*//RB3LYP/6-311G* level. [c]Calculated at the spin-flip noncollinear TD-DFT PBE50/6-311G*//RB3LYP/6-311G* level. [d]Calculated at the tuned-LC-RBLYP CASCI(2,2)/6-311G*//RB3LYP/6-311G* level. Computational details are given in the SI.

UNIVERSIDAD DE MÁLAGA

https://dx.doi.org/10.1021/jacs.0c09588
J. Am. Chem. Soc. XXXX, XXX, XXX−XXX

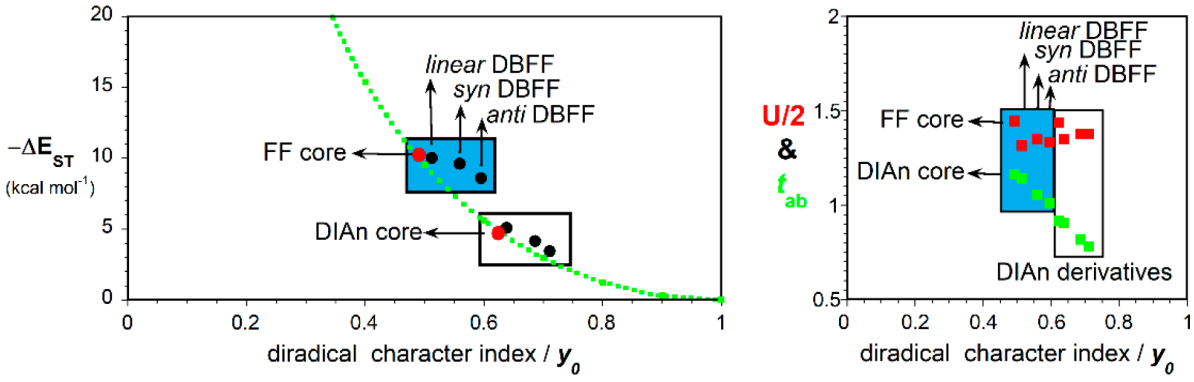


Figure 3. (left) Variation of the diradical character index y_0 and ΔE_{ST} from calculations for the DIAn derivatives (white box) and FF derivatives (blue box) at the same level of theory. Green line denotes the generalized behavior of the function of eq 2. (right) Variation of the $U/2$ and t_{ab} as a function of the diradical character.

is modulated by the external fusion and should result from the radical centers being delocalized on the external naphthalenes. This is further corroborated by the unpaired electron density distribution which partially diffuses out on the external rings in different ways depending on the fusion orientation (Figure 4).

The diradical character index is based on the evaluation of the occupation numbers of the natural orbitals. Typically, in our diradicaloid molecules, y_0 is based on the highest occupied natural orbital (HONO) and lowest unoccupied natural orbitals (LUNO), provided these HONO and LUNO are those with fractional occupation numbers (different for 1 and 0). Figure 4 displays the amplitudes and phases of the HONOs of the starting naphthalene and 2,6-dimethylene-2,6-dihydronaphthalene fragments (see Figures S2 and S3 for the precise combinations to produce the natural orbitals of the **2**−**4** compounds). Though the natural orbitals of **2**−**4** do not necessarily result from mixing of the HONOs of the constituting fragments in Figure 4, the particular shape of the HONO of naphthalene relative to that of the HONO of 2,6-dimethylene-2,6-dihydronaphthalene serve to show that the orientation along the fusion bond of the two fragments has distinctive implications in the electronic properties of the resulting isomers. Going to the precise shape of the HONO and LUNO of compounds **2**−**4** in Figure 4 (see Figure S2 for all molecules), we observe that the fusion of the two fragments produces the emergence of several features: (i) it gives rise to atomic coefficients with significant contributions in the peripheral naphthalenes (absent in the starting naphthalene) in accordance with the delocalization effects at the origin of the variation of t_{ab}. (ii) The nature of the atomic coefficients in the HONO and LUNO natural orbitals in the atoms of the fusion bond of 2,6-dimethylene-2,6-dihydronaphthalene and naphthalene reveals the changes with isomerization and their values notably change in the parent molecules. (iii) In the case of TBFF **5**, the enlargement of the external π-system from naphthalene to phenanthrene reduces its t_{ab} due to the expansion of the delocalization in a greater π-system. Additional theoretical data for neutral **1**−**5** (including NICS calculations and ACID plots, Figures S4−S5) as well as for the models (Figures S6−S7 and Table S4) are provided in the Supporting Information.

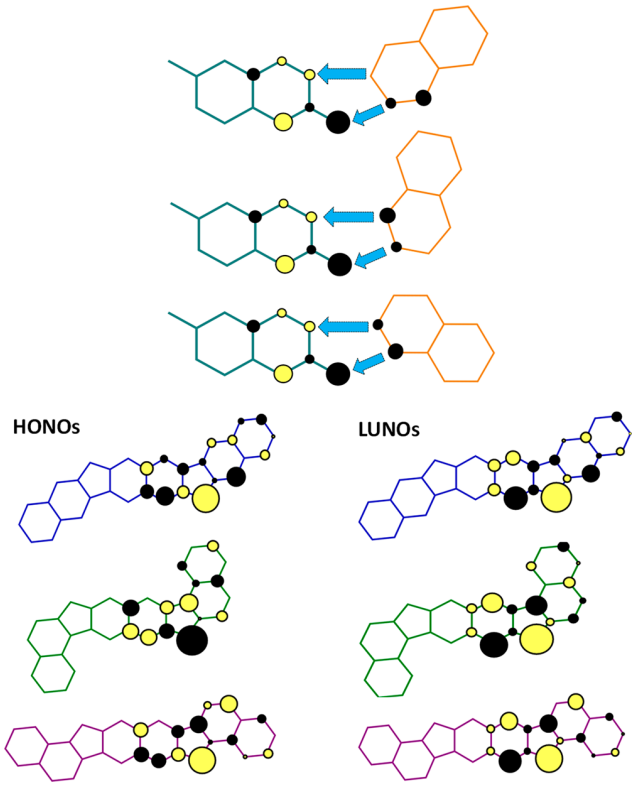
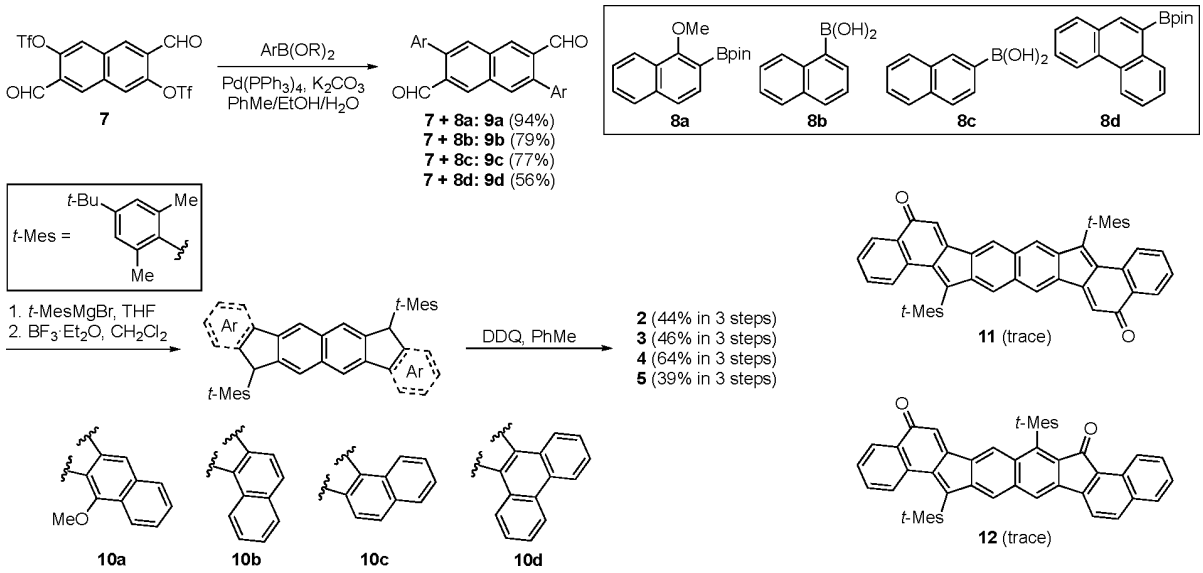


Figure 4. (Top) Coupling mode (see blue arrows) of the HONO natural orbitals of the constituting fragments (2,6-dimethylene-2,6-dihydronaphthalene and naphthalene). (Bottom) HONO and LUNO of the given compounds **2**−**4**. All single particle orbitals are illustrated schematically by the contribution of each atom. Notice that the HOMO and LUMO of the compounds are not necessarily built by the combination of the HOMOs of the fragments.

Synthesis. For the preparation of the FF congeners, it is essential to use an "inside-out" cyclization strategy (i.e., Friedel−Crafts closure onto the outer ring system, Schemes 1 and S1) because of the preferential electrophilic aromatic substitution reactivity of naphthalene at the 1/4/5/8 positions. Thus, it is important to begin with a symmetrically functionalized naphthalene starting material to form the core of the FF structure. Starting with known bis-triflate **7**,[27] we utilized a modular synthesis to obtain the desired FF derivatives. Suzuki cross-coupling of **7** with the requisite boronic acids/esters **8a**−**d** yields dialdehydes **9a**−**d**. Addition of an aryl nucleophile to the carbonyl group followed by Friedel−Crafts alkylation provides dihydro-DBFF/TBFF in-

https://dx.doi.org/10.1021/jacs.0c09588
J. Am. Chem. Soc. XXXX, XXX, XXX−XXX

Scheme 1. Synthesis of FF 1, DBFFs 2-4 and TBFF 5 along with the Isolated Diketone Decomposition Products 11 and 12



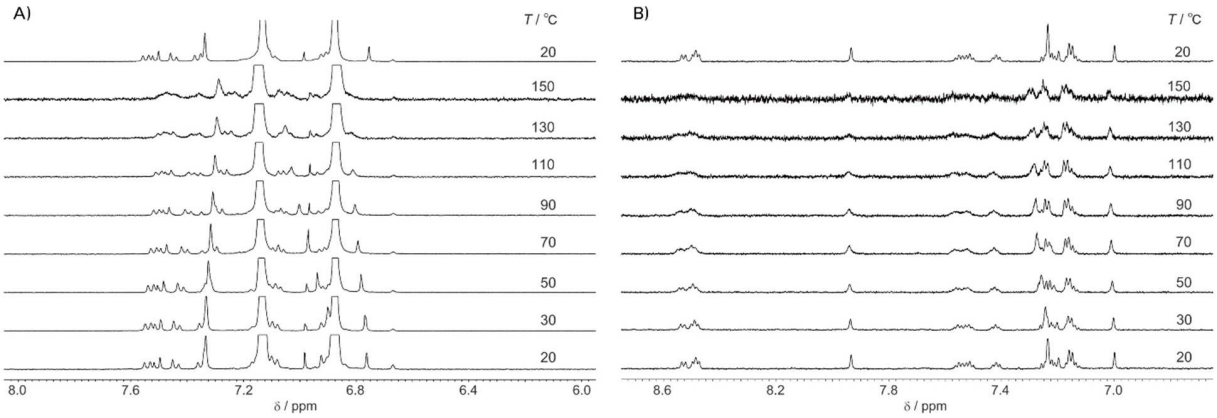


Figure 5. VT ^{1}H NMR spectra of (a) anti-DBFF **4** in o-CD_2Cl_4 and (b) TBFF **5** in 1,1,2,2-$C_2D_2Cl_4$.

termediates **10a−d** in good yields. Finally, oxidative dearomatization with DDQ furnishes FF derivatives **2−5** in moderate to very good yields. To properly compare these compounds with the parent fluoreno[3,2-*b*]fluorene, we resynthesized **1** with *t*-Mes groups on the apical carbons according to the previous procedure (Scheme S2).[22] To obtain *linear*-DBFF **2** it was necessary to block the C1 position to ensure closure at C3 and thus avoid reproducing *anti*-DBFF **4**. Use of **8a** as the aryl coupling partner in the initial cross-coupling step enabled the successful synthesis of MeO-substituted *linear*-DBFF **2**. Unfortunately, the use of Me groups afforded highly insoluble products. Despite inherent naphthalene reactivity, the synthesis of *syn*-DBFF **3** proceeded with respectable yields without evidence of ring-closure at the C8 position of naphthalene, which would form the expected octazethrene product.[27] Interestingly, oxidative dearomatization of **10c** to give *anti*-DBFF **4** also yielded diketone decomposition product **11**, supporting the notion of increased delocalization onto the outer naphthalenes (vide supra). In addition, we obtained dione **12** as a side product using an alternative synthesis of **4** via an intermediate *anti*-DBFF dione (Scheme S3). Both dione side-products were characterized by X-ray crystallography (Figures S8−S9) despite being obtained in only trace amounts. Similar degradation products have been previously observed by the Wu group,[27] where the oxygen can add at sites of appreciable spin density (e.g., **11**) and/or the aryl nucleophile can add in a conjugate manner (e.g., right *t*-Mes group in **12**). NMR spectra of all products are provided in the Supporting Information.

NMR Spectroscopy. Variable temperature (VT) ^{1}H NMR spectroscopy was performed with each of the DBFF/TBFF derivatives to begin probing the diradical character. All compounds have sharp, well-defined peaks in their ^{1}H NMR spectra at room temperature (see the Supporting Information), implying singlet ground states as expected. Considering the diradical index value and predicted ΔE_{ST} for each of the FF derivatives, it would be expected that *linear*-DBFF **2** should be comparable to FF **1** with minimal broadening of peaks even at elevated temperatures (~150 °C) whereas *syn*-DBFF **3**, *anti*-DBFF **4**, and TBFF **5** should show onset of triplet population at lower temperatures. Confirming these predictions, significant broadening of peaks is observed in the ^{1}H NMR spectra of **4** and **5** (Figure 5). The onset of peak broadening, implying population of the paramagnetic triplet state, is observed at ~90 °C for TBFF **5** and ~130 °C for *anti*-DBFF **4**. The ^{1}H NMR spectra of *syn*-DBFF **3** show only minimal broadening at 150

https://dx.doi.org/10.1021/jacs.0c09588
J. Am. Chem. Soc. XXXX, XXX, XXX−XXX

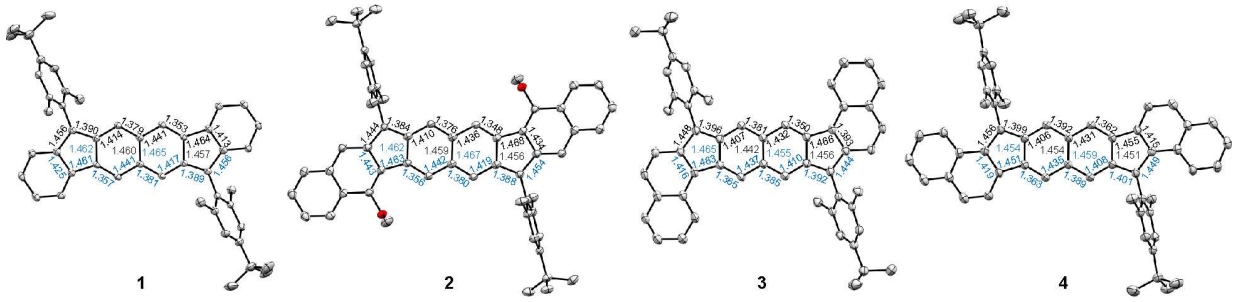


Figure 6. X-ray crystal structures of FF **1** and the DBFFs **2**-**4**. Bond lengths from the crystal structures are in black, and bond lengths from the calculated structures are in blue.

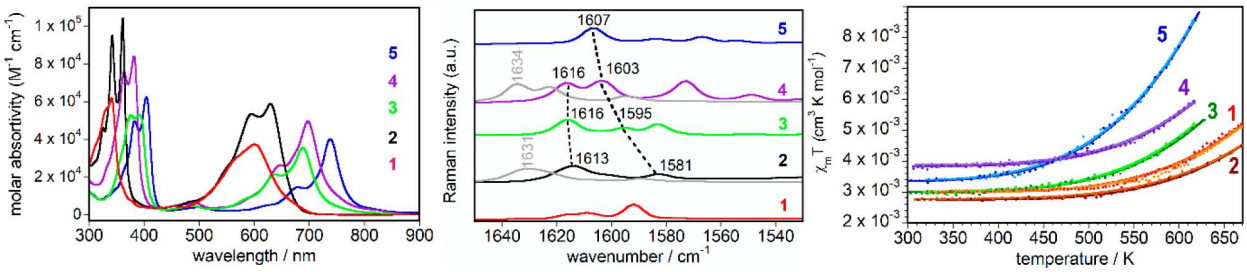


Figure 7. (Left) UV−vis spectra of FF **1**, linear-DBFF **2**, syn-DBFF **3**, anti-DBFF **4**, and TDFF **5** recorded at room temperature in CH_2Cl_2. (Middle) Solid state vibrational Raman spectra at room temperature of the same compounds together with the hydrogenated precursors of **2** (**10a**) and **4** (**10c**) as gray lines. (Right) Thermal variation of the χ_mT product for compounds **1**−**5** in the heating (dark colors) and cooling scans (light colors). Solid lines are the corresponding fits to the Bleaney−Bowers model.

°C, whereas *linear*-DBFF **2** displays a sharpening of peaks rather than broadening, likely due to enhanced solubility at higher temperatures. The samples did not undergo any noticeable decomposition and, upon cooling the spectra, appeared identical to the initial spectra taken at room temperature.

X-ray Solid State Structures. Single crystals suitable for analysis by X-ray crystallography were obtained for neutral compounds **1**-**4** from CH_2Cl_2/hexane solutions and for the radical cation of **3**, **3**$^{\bullet+}$**·SbCl$_6^-$**. The respective experimental and calculated (Figure S1) bond lengths are given in Figure 6, which show good agreement between the two sets of numbers; additional structural data including bond length esd values are given in Figures S10−S14. Unfortunately, we were unable to secure diffraction quality crystals of **5**. According to the above discussion, the relevant CC bond distance from the naphthalene core to the apical carbon of the five-membered ring should correlate with the strength of the diradical character; that is, the longer the bond the more diradical the molecule is.[46] Based on the calculations, **4** should possess the longest CC distance while **2** should exhibit the smallest among the four compounds. Gratifyingly, this is the observed trend, where the distance of 1.384(2) Å for **2** is the shortest among the derivatives, **1** is slightly longer at 1.390(2) Å, and **3** and **4** show similar distances of 1.396(3) and 1.399(4) Å, respectively. This trend (1.384−1.399 Å) in general is analogous to that observed in the DIAn derivatives (1.391−1.412 Å),[46] with the latter congeners exhibiting slightly longer apical bond lengths (e.g., 1.399(4) Å for **4** vs 1.412(5) Å for *anti*-DIAn) than the corresponding DBFF analogues because of their increase diradicaloid character.

Spectroscopic Analysis by UV−vis−NIR Optical and Vibrational Raman Spectra. Figure 7 shows the electronic absorption spectra of compounds **1**-**5** (Figure S15 for calculated spectra). All compounds exhibit two sets of bands at 350−400 and 550−700 nm. The latter group is composed of two well-resolved vibronic components each. There is a continuous red-shift of the wavelengths of these bands from FF **1** (600 nm) → *linear*-DBFF **2** (629 nm) → *syn*-DBFF **3** (688 nm) → *anti*-DBFF **4** (697 nm) → TBFF **5** (738 nm). Considering the variation in t_{ab}, the trend in the low energy absorbance maxima agrees quite well since the trend in t_{ab} values directly correlates with the HOMO−LUMO energy gap, which is what the optical spectra reveal.

It is interesting to note that fully quinoidal molecules always possess larger wavelength absorption maxima than their aromatic counterparts because of the smaller HOMO−LUMO energy gap in the former, and this is generally true for comparison between closed-shell molecules. The situation here is just the opposite since the more diradicaloid the molecule is, the more aromatic the central cores becomes and thus the greater redshift of the bands. To account for this behavior, it is well-known that the appearance of diradical character provokes a strong reorganization of the energies of the bright and dark electronic excited states that exhibits a contrasting behavior when compared with that in classical closed-shell entities.[2,13] A consequence of this reorganization in diradicaloid molecules is the detection of a weak band, often appearing as a low energy shoulder of the main band, which corresponds to the double exciton state fully absent in the closed-shell analogue molecules.

FT-Raman spectra of the five molecules have been obtained in the state and are shown in Figure 7 (center). The Raman spectra of the diradical samples reveal two main groups of bands in the region of the aromatic CC stretching vibrations (i.e., ν(CC)) assignable to vibrational modes placed either in the outer and innermost naphthalenes. According to the correlations (marked by broken lines in Figure 7), the bands

https://dx.doi.org/10.1021/jacs.0c09588
J. Am. Chem. Soc. XXXX, XXX, XXX−XXX

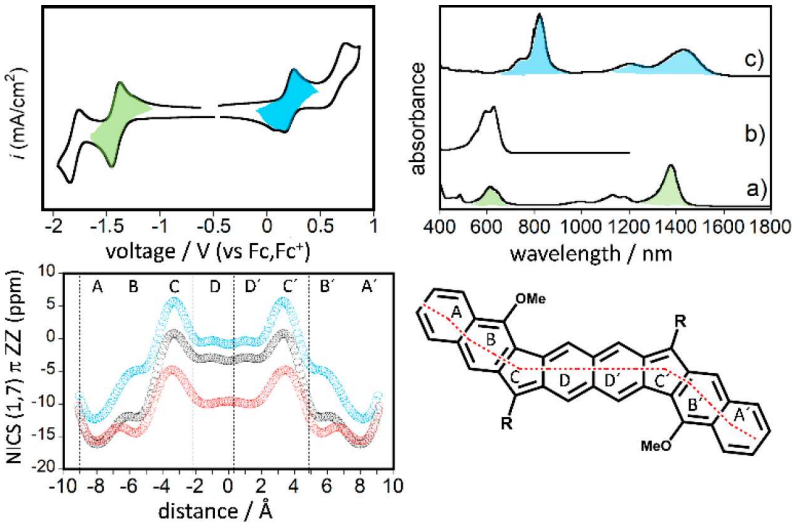


Figure 8. (Top) Cyclic voltammetry of *linear*-DBFF **2** recorded in CH_2Cl_2 solution 0.1 M $TBAPF_6$ at room temperature (blue, first oxidation; and red, first reduction); see the SI for detail; and UV−vis−NIR absorption spectra of *linear*-DBFF **2** recorded in the above electrochemical conditions during the oxidation and reduction waves on the first oxidation (blue shaded) and reduction (red shaded) processes of *linear*-DBFF **2**. (Bottom) $NICS_{\pi ZZ}(1.7)$ scan values for the neutral, radical anion, and radical cation of *linear*-DBFF **2′** at the tuned-LC-UBLYP/6-311G* level.

around 1615 cm^{-1} that undergo small changes in the series can be attributed to ν (CC) on the external naphthalenes (see assignments in Figures S16−S17). Further corroboration of this assignment is that the main Raman band in the aromatic precursors **10a** and **10c** (comprised of three independent aromatic naphthalenes) is ca. 1630 cm^{-1}, more similar to the 1615 cm^{-1} above.

The ν (CC) band of the central diradical-bearing fused naphthalenes is at 1581 cm^{-1} for *linear*-DBFF **2**, 1595 cm^{-1} for *syn*-DBFF **3**, and 1603 cm^{-1} for *anti*-DBFF **4**, which experiences a wavenumber upshift revealing a progressive increase of the aromatization of this moiety in line with the differences of diradical character, y_0. In fact, the largest change of these values is going from *linear*-DBFF **2** to *syn*-DBFF **3** where the largest change of y_0 is predicted. In TBFF **5**, the molecular symmetry changes and the spectrum is simplified with only one emerging band (composed of several contributions) that can be nicely correlated with the inner naphthalene ν (CC) band; thus, the higher wavenumber value of this band at 1607 cm^{-1} in TBFF **5** agrees with the largest y_0.

Magnetic Properties from SQUID Measurements. Figure 7 shows the SQUID data from magnetometry experiments as a function of the temperature up to 600−660 K (depending on the sample) for FFs **1**−**5**. The five compounds show similar behaviors, although with some differences noted below. The $\chi_m T$ product (χ_m is the molar magnetic susceptibility) depicts very low values at low temperatures and a smooth increase as the temperature increases because of thermal population of the S = 1 spin state. These measurements, therefore, provide direct evidence of a low spin to high spin thermal transition through a singlet−triplet spin crossover process dictated by a singlet−triplet gap, ΔE_{ST}. As shown in Figure 7, the measurements are reversible in a heating−cooling cycle, confirming the robustness of the diradical molecules in the solid state, in agreement with the thermogravimetric measurements (Figures S18−S22). To estimate the singlet−triplet gap, we have fit both the heating and cooling scans to the classical Bleaney−Bowers S = 1/2 dimer model.[47] This model produces a set of ΔE_{ST} values between −7.6 and −9.6 kcal mol^{-1} (with a value of g = 2.0 and paramagnetic contribution attributed to monoradicals smaller than 1%) for the five molecules, in very good one-to-one agreement with the calculated ΔE_{ST} values (Table 1) in the studied molecules with some small theory/experiment differences that can be attributed to the estimated error of the experimental values given the low susceptibility values.

Electrochemical and Spectroelectrochemical Data. The cyclic voltammetry of *linear*-DBFF **2**, as an example, is shown in Figure 8, and those of the remaining compounds are in Figure S23. These display one-electron quasi-reversible first oxidation and reduction waves, revealing the stability of their radical cations and anions. Second one-electron reductions and oxidations are also observed for the five compounds with varying degree of irreversibility. From the CV data the electrochemical gaps can be deduced, which follow the same trend as the optical gaps for the UV−vis absorption spectra (Table S5).

We have also recorded the UV−vis−NIR absorption spectra of the first produced redox species, radical cations and radical anions upon electrolysis. Figure 8 shows these spectra for *linear*-DBFF **2** together with the NICS scan values obtained for its neutral, radical anion, and radical cation (see Figure S24 for the theoretical UV−vis−NIR spectra and Figure S25 for the NICS scan values of the rest of the compounds). The radical cation and anion species are characterized by the presence of two bands each (shaded bands in Figure 8 for *linear*-DBFF **2**). The wavelengths of the band maxima are at smaller wavelengths in the anions than in the cations, revealing a larger optical gap in the former.

The evolution of the spectroscopic data can be indirectly interpreted by relation to the trend in the aromatic character as estimated by the NICS among the redox species of *linear*-DBFF **2**. First, we notice that the largest changes of the NICS values take place in the central core between the two five-membered rings (i.e., 5MRs) indicating that the injected charge (either electron or hole) is significantly stabilized by the central DCN core. However, for the radical anions, the NICS values in this DCN molecular fragment become more negative

https://dx.doi.org/10.1021/jacs.0c09588
J. Am. Chem. Soc. XXXX, XXX, XXX−XXX

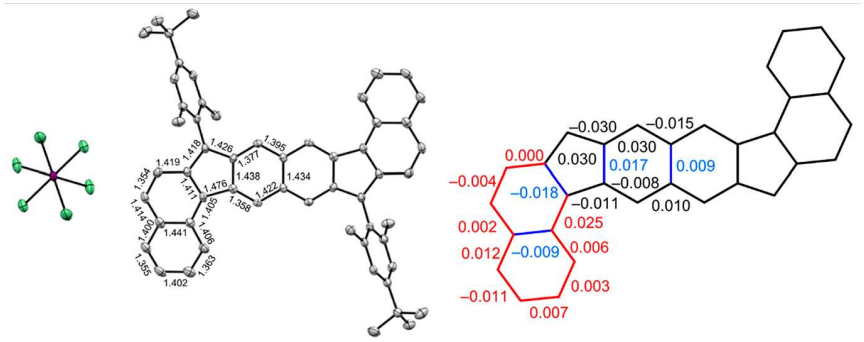


Figure 9. (Left) Molecular structure from solid state X-ray diffraction data of the radical cation of *syn*-DBFF ($\mathbf{3}^{\bullet+}\cdot\mathbf{SbCl_6}^-$) with thermal ellipsoids at 50% probability. Hydrogen atoms, methyl, and *tert*-butyl groups are omitted for clarity. (Right) Core CC carbon bond length differences in Å (neutral minus radical cation).

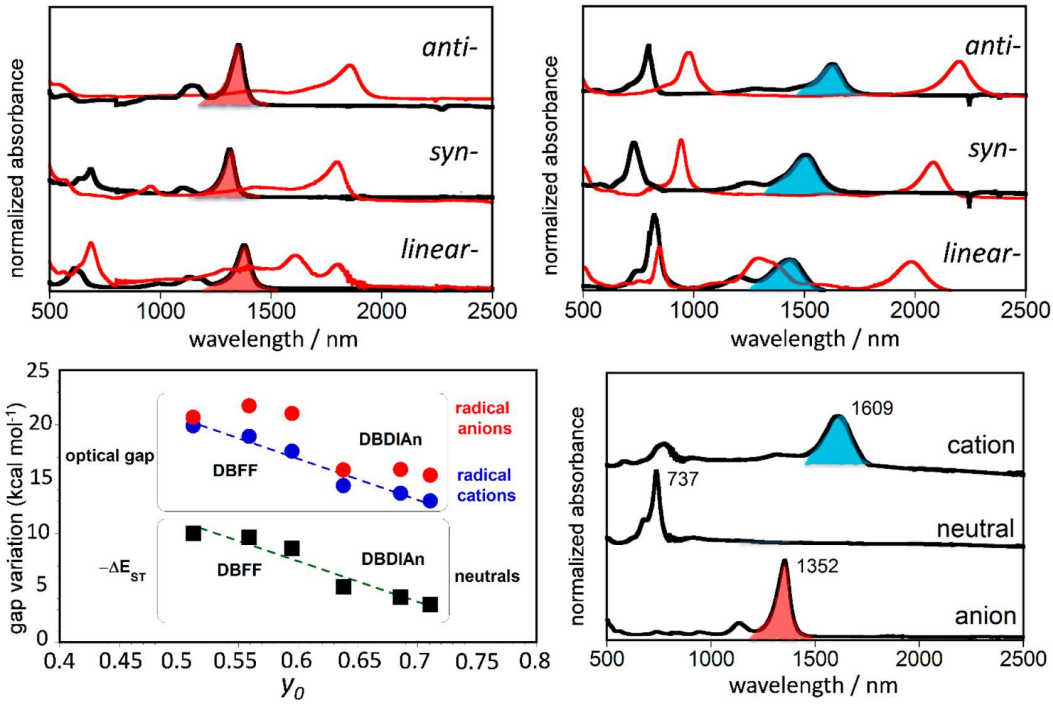


Figure 10. (Top) UV−vis−NIR electronic absorption spectra of the radical anions (left) and radical cations (right) of the DBFF series (black lines) and of the DBDIAn series (red lines) recorded electrochemically in CH_2Cl_2 solution 0.1 M $TBAPF_6$ at room temperature. (Bottom left) Representation as a function of the diradical character index of the singlet−triplet gap of the neutrals and of the optical gap in the radical anions and radical cations from the lowest energy absorption band of the UV−vis−NIR spectra for both series of DBFFs and DBDIAns. Energy values are all in kcal mol^{-1}. (Bottom right) UV−vis−NIR electronic absorption spectra of the radical anion, neutral, and radical cation of TBFF **5** generated electrochemically in CH_2Cl_2/0.1 M $TBAPF_6$ at room temperature.

(more aromatic) than in the neutral while in the radical cations, these values become more positive (less aromatic or nonaromatic). From anions to cations, we observe a narrowing of the optical gap which agrees with the destabilization of the central DCN according to the more positive NICS values. In addition, this different behavior upon charging also reveals a rather different electron delocalization scenario in the two distonic radicals (see next section). Regarding the changes in the external naphthalenes, these also modify their electronic structure upon charging, particularly in the cations where their NICS values display larger variations regarding the neutral than these in the anions. This more marked structure alteration in the external naphthalenes in the cations might highlight a further delocalization of the charge on them, which is not the case of the anions.

To prove the alteration of the external naphthalenes upon oxidation, the radical cation $\mathbf{3}^{\bullet+}\cdot\mathbf{SbCl_6}^-$ was prepared (Scheme S4) chemically by treatment of *syn*-DBFF **3** with "magic blue" ($(p\text{-}BrC_6H_4)_3N^{\bullet+}\cdot SbCl_6^-$) and characterized by EPR (Figure S26) and UV−vis−NIR absorption (Figure S27) spectroscopies. Single crystals suitable for X-ray diffraction were obtained, and the resultant structure is shown in Figures 9 and S14 along with the differences of the CC bond distances between neutral *syn*-DBFF **3** and its radical cation. The main changes affect those bonds around the apical carbons of the 5MRs with changes of ±0.030 Å in the CC bonds connecting to the naphthalenes and to the central DCN motif (Figure S28 for the theoretical charge distribution). It is clearly seen that the external naphthalenes are noticeably affected due to the delocalization of the charge on them.

UNIVERSIDAD DE MÁLAGA

https://dx.doi.org/10.1021/jacs.0c09588
J. Am. Chem. Soc. XXXX, XXX, XXX−XXX

Figure 10 collects the spectra of the radical cations and anions of the DBFF and DBDIAn compounds (Figure S29 for additional spectra and processes). Comparing the same redox species of same isomer in the two series, the wavelengths of the maxima of the lowest energy bands are more red-shifted in the DIAn analogues[46,48] due to the main role of the naphthoquinodimethane to anthroquinodimethane substitution. Among the anions and cations of the two series, the red-shift is larger for the cations of the DBFF compounds due to the larger stabilization in these cations by the peripheral naphthalenes than what was observed in the DBDIAn series due to the dominant role of the central core. In Figure 10, the behavior as a function of the diradical character, y_0, of ΔE_{ST} in the neutral compounds and of the energy of the lowest energy intervalence charge transfer band of the radical cations and anions in the two series are compared. Interestingly, the rate of evolution in both series of the two magnitudes for the neutrals diradicals and for radical cations is very similar; thus, it is revealed that changing the geometry of the external naphthalenes marks the evolution of both quantities and that the mechanism producing such changes might be very similar, in both neutrals and cations. Conversely, the evolution of the values in the radical anions is significantly different in line with a different mode of stabilization. The UV−vis−NIR spectra of the radical cation and anion of TBFF **5** in Figure 10 (Figure S29) show that the main features described in its parent compounds are valid. There is an overall red-shift of the TBFF **5** absorption wavelength maxima regarding the DBFF analogs due to the enlargement of the path from naphthalene to phenanthrene also in agreement with the decrease of the ΔE_{ST} magnetic gap upon tetrabenzo-substitution such a discussed in a previous section.

In the framework of the mixed valence theory, these lowest energy lying absorption bands in the monovalent redox states are assigned to the so-called intervalence charge transfer bands[49,50] and according to these our radical species can be classified.[51] A complete analysis of the parameters determining the mixed valence behavior of these species is beyond the scope of the present work. It is well-known that dications of donor disubstituted π-conjugated oligomers show diradicaloid character and open-shell structure when the conformation or length of the bridge reverts the quinoidal shape typical of these oligomer bipolarons.[52−56] These diradicaloid dications upon one electron reduction develop radical cations which are class II or mixed valent localized species (Figure S30). Conversely, dications with a full closed-shell quinoidal structure have associated radial cations with class III delocalized mixed valent character.[57−60] Though the DBFF and DBDIAn compounds are not formally composed by electron donor or electron acceptor groups connected though a conjugated bridge, once singly charged, they can develop the mixed valence function. Considering the medium-large diradical character developed by the neutral DBFF and DBDIAn diradicaloids, the question of whether they develop delocalized or localized monoradicals species is very pertinent. Furthermore, in contrast with conventional donor or acceptor disubstituted dication/dianion diradicaloids, that produced either monoradical cations or anions, but not both, each of our compounds do give way to both redox monovalent species allowing to directly compared them since both are supported by the same skeleton with the same chemical composition.

Quantum chemical calculation of the radical cation and anion of *linear*-DBFF **2** as isolated entities (Figure S31−S33), with functionals with different HF contents (Figures S34) and with solvent effects, always predicts a full delocalized charge symmetrically distributed in the conjugated backbone indicating that either cation and anions are class III delocalized species (see resonance forms in Figure 11). The alteration of

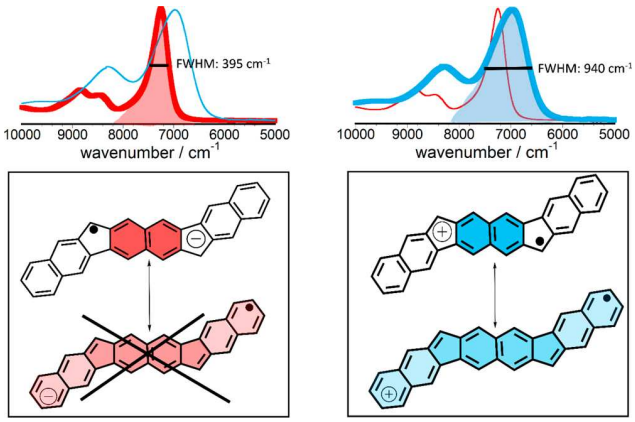


Figure 11. (Top) Lowest energy absorption bands of *linear*-DBFF **2** radical cation and anion. fwhm = full width at half-maximum. (Bottom) Pictorial view of the main structures in the radical anion and cation of *linear*-DBFF **2** as a representative example.

the CC bond distances in *syn*-DBFF ($\mathbf{3^{\bullet+}{\cdot}SbCl_6^-}$) from the crystalline structures also agrees with the above assignment. Nonetheless, the above correlation in Figure 10 between the y_0 and the optical band gap clearly suggests that cations and anions, despite being of the same mixed valence class, behave differently. This distinction between the two redox species is also supported by the shape of their intervalence CT bands in Figure 11: that of the anion is sharp (for instance, in *linear*-DBFF **2**, a fwhm of 395 cm^{-1} is measured) and slightly asymmetric, whereas those of the radical cation appear much broader (for instance, fwhm of 940 cm^{-1} in *linear*-DBFF **2**) and Gaussian-like. This significantly different inhomogeneous spectral broadening indicates a different shape of the potential energy surfaces of the ground and excited states in both redox forms. It is possible these originate from different modes of charge stabilization: (i) in the radical anion, there is an exclusive aromatic stabilization/delocalization of the charge in the naphthalene segment between the two 5MRs; however, (ii) in the radical cations, there are additional effects by delocalization onto the peripheral naphthalenes such as schematized in the canonical forms in Figure 11. Since aromatization, as the driving force for the stabilization of the anion, mostly occurs in the central DCN core, the external sites play a minor role.

CONCLUSIONS

In conclusion, we have reported the synthesis, characterization, and computational analysis of a new series of diradicaloids related to fluoreno[3,2-*b*]fluorene bearing moderate diradical character. The behavior has been compared with that reported for an analogous series based on anthraquinodimethane with larger diradical character. While the replacement of anthracene by naphthalene accounts for the main change in the electronic properties, the variation of bond-fusion of the peripheral naphthalenes plays the fine-tuning role required to adjust them. An explanation of the behavior of all of the properties has been proposed on the basis of a "physical approach" in

https://dx.doi.org/10.1021/jacs.0c09588
J. Am. Chem. Soc. XXXX, XXX, XXX−XXX

which the emerging properties are understood by consideration of two parameters, U and t_{ab}. Attempts to unify the behavior of related series of diradicals in a common footing are scarce, and the case here serves as a model to face these valuable comparative studies. Another novelty of this study is the analysis of the redox species generated by reduction and oxidation in the two isomeric series. We have been able to describe all cation and anion redox products as delocalized class III species with two different mechanisms of charge stabilization in the DBFF series in which the radical anions are stabilized by the aromatization of the central core while the radical cations are further stabilized by resonance over the external naphthalenes. Interestingly, the delocalization of the cation radicals over the external rings goes by means of the same mechanism by which the radical centers are extended on these rings in the neutral diradicals. This connects the stability and delocalization modes in diradicals and related radicals revealing rather unknown aspects in this class of polycyclic conjugated compounds.

■ ASSOCIATED CONTENT

Supporting Information

The Supporting Information is available free of charge at https://pubs.acs.org/doi/10.1021/jacs.0c09588.

Experimental details, ^{1}H and ^{13}C NMR spectra for all new compounds, and computational details including the coordinates of optimized structures (PDF)

X-ray structure of **1** (CIF)

X-ray structure of **2** (CIF)

X-ray structure of **3** (CIF)

X-ray structure of **4** (CIF)

X-ray structure of **11** (CIF)

X-ray structure of **12** (CIF)

X-ray structure of $\mathbf{3}^{\bullet+}\cdot\mathbf{SbCl_6}^-$ (CIF)

■ AUTHOR INFORMATION

Corresponding Authors

Juan Casado − *Department of Physical Chemistry, University of Malaga, Malaga 29071, Spain;* orcid.org/0000-0003-0373-1303; Email: casado@uma.es

Michael M. Haley − *Department of Chemistry & Biochemistry and the Materials Science Institute, University of Oregon, Eugene, Oregon 97403-1253, United States;* orcid.org/0000-0002-7027-4141; Email: haley@uoregon.edu

Shin-ichiro Kato − *Department of Materials Science, School of Engineering, The University of Shiga Prefecture, Hikone, Shiga 522-8533, Japan;* orcid.org/0000-0001-5310-0062; Email: kato.s@mat.usp.ac.jp

Masayoshi Nakano − *Department of Materials Engineering Science, Graduate School of Engineering Science, Center for Spintronics Research Network, Graduate School of Engineering Science, and Quantum Information and Quantum Biology Division, Institute for Open and Transdisciplinary Research Initiatives, Osaka University, Toyonaka, Osaka 560-8531, Japan;* orcid.org/0000-0002-3544-1290; Email: mnaka@cheng.es.osaka-u.ac.jp

Authors

Hideki Hayashi − *Department of Materials Science, School of Engineering, The University of Shiga Prefecture, Hikone, Shiga 522-8533, Japan*

Joshua E. Barker − *Department of Chemistry & Biochemistry and the Materials Science Institute, University of Oregon, Eugene, Oregon 97403-1253, United States;* orcid.org/0000-0001-6139-8858

Abel Cárdenas Valdivia − *Department of Physical Chemistry, University of Malaga, Malaga 29071, Spain*

Ryohei Kishi − *Department of Materials Engineering Science, Graduate School of Engineering Science and Quantum Information and Quantum Biology Division, Institute for Open and Transdisciplinary Research Initiatives, Osaka University, Toyonaka, Osaka 560-8531, Japan;* orcid.org/0000-0002-6005-7629

Samantha N. MacMillan − *Department of Chemistry & Chemical Biology, Cornell University, Ithaca, New York 14853, United States;* orcid.org/0000-0001-6516-1823

Carlos J. Gómez-García − *Department of Inorganic Chemistry and Instituto de Ciencia Molecular, Universidad de Valencia, Paterna 46980, Spain;* orcid.org/0000-0002-0015-577X

Hidenori Miyauchi − *Division of Molecular Science, Faculty of Science and Technology, Gunma University, Kiryu, Gunma 376-8515, Japan*

Yosuke Nakamura − *Division of Molecular Science, Faculty of Science and Technology, Gunma University, Kiryu, Gunma 376-8515, Japan;* orcid.org/0000-0002-6047-1336

Complete contact information is available at: https://pubs.acs.org/10.1021/jacs.0c09588

Author Contributions

○H.H., J.E.B., and A.C.V. have made equal contributions as first authors.

Notes

The authors declare no competing financial interest.

■ ACKNOWLEDGMENTS

This work was supported by the US National Science Foundation (CHE-1565780 and 1954389), by the Spanish Government, MINECO (PGC2018-098533-*b*-100, CTQ2016-80955, and CTQ2017-87201-P), the Junta de Andalucía (UMA18FEDERJA057), Generalidad Valencia (Prometeo2019/076), by the Takahashi Industrial and Economic Research Foundation (09-001-22), and by Japan Society for the Promotion of Science (JSPS, KAKENHI Grants JP18H01943, JP17H05157, JP26107004, and JP20K21173 to M.N. and JP18K05089 to S.-i.K.). Mass spectrometry capabilities in the CAMCOR facility are supported by the NSF (CHE-1625529). Some mass spectroscopic data were collected at Hiroshima University (N-BARD: Ms. Tomoko Amimoto) or Tokyo Institute of Technology (Ms. Masayo Ishikawa). This work was the result of using research equipment shared in MEXT Project for promoting public utilization of advanced research infrastructure (Program for supporting introduction of the new sharing system JPMXS0422300120). Theoretical calculations were partly performed using Research Center for Computational Science, Okazaki, Japan.

■ DEDICATION

In memoriam François Diederich.

■ REFERENCES

(1) Abe, M. Diradicals. *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 7011−7088.

UNIVERSIDAD DE MÁLAGA

(2) Zeng, Z.; Shi, X.; Chi, C.; Lopez Navarrete, J. T.; Casado, J.; Wu, J. Pro-aromatic and anti-aromatic π-conjugated molecules: an irresistible wish to be diradicals. *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 6578−6596.
(3) Kubo, T. Recent Progress in Quinoidal Singlet Biradical Molecules. *Chem. Lett.* **2015**, *44*, 111−122.
(4) Gopalakrishna, T. Y.; Zeng, W.; Lu, X.; Wu, J. From open-shell singlet diradicaloids to polyradicaloids. *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 2186−2199.
(5) Nakano, M.; Champagne, B. Theoretical designt of open-shell singlet molecular systems for nonlinear optics. *J. Phys. Chem. Lett.* **2015**, *6*, 3236−3256.
(6) Minami, T.; Nakano, M. Diradical character view of singlet fission. *J. Phys. Chem. Lett.* **2012**, *3*, 145−150.
(7) Nakano, M.; Kishi, R.; Nitta, T.; Kubo, T.; Nakasuji, K.; Kamada, K.; Ohta, K.; Champagne, B.; Botek, E.; Yamaguchi, K. Second hyperpolarizability (gamma) of singlet diradical system: dependence of gamma on the diradical character. *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 885−891.
(8) Morita, Y.; Suzuki, S.; Sato, K.; Takui, T. Synthetic organic spin chemistry for structurally well-defined open-shell graphene fragments. *Nat. Chem.* **2011**, *3*, 197−204.
(9) Nakano, M.; Kishi, R.; Ohta, S.; Takahashi, H.; Kubo, T.; Kamada, K.; Ohta, K.; Botek, E.; Champagne, B. Relationship between third-order nonlinear optical properties and magnetic interactions in open-shell systems: a new paradigm for nonlinear optics. *Phys. Rev. Lett.* **2007**, *99*, 033001.
(10) Huang, Y.; Egap, E. Open-shell organic semiconductors: an emerging class of materials with novel properties. *Polym. J.* **2018**, *50*, 603−614.
(11) Hu, X.; Wang, W.; Wang, D.; Zheng, Y. The electronic applications of stable diradicaloids: present and future. *J. Mater. Chem. C* **2018**, *6*, 11232−11242.
(12) Smith, M. B.; Michl, J. Recent advances in singlet fission. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2013**, *64*, 361−386.
(13) Varnavski, O.; Abeyasinghe, N.; Arago, J.; Serrano-Perez, J. J.; Orti, E.; Lopez Navarrete, J. T.; Takimiya, K.; Casanova, D.; Casado, J.; Goodson, T. High, yield ultrafast intramolecular singlet exciton fission in a quinoidal bithiophene. *J. Phys. Chem. Lett.* **2015**, *6*, 1375−1384.
(14) Koike, H.; Chikamatsu, M.; Azumi, R.; Tsutsumi, J. y.; Ogawa, K.; Yamane, W.; Nishiuchi, T.; Kubo, T.; Hasegawa, T.; Kanai, K. Stable delocalized singlet biradical hydrocarbon for organic field-effect transistors. *Adv. Funct. Mater.* **2016**, *26*, 277−283.
(15) Ni, Y.; Lee, S.; Son, M.; Aratani, N.; Ishida, M.; Samanta, A.; Yamada, H.; Chang, Y. T.; Furuta, H.; Kim, D.; Wu, J. A diradical approach towards BODIPY-based dyes with intense near-infrared absorption around λ = 1100 nm. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2016**, *55*, 2815−2819.
(16) Lukman, S.; Richter, J. M.; Yang, L.; Hu, P.; Wu, J.; Greenham, N. C.; Musser, A. J. Efficient Singlet Fission and Triplet-Pair Emission in a Family of Zethrene Diradicaloids. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 18376−18385.
(17) Ravat, P.; Šolomek, T.; Ribar, P.; Juriček, M. Biradicaloid with a twist: lowering the singlet-triplet gap. *Synlett* **2016**, *27*, 1613−1617.
(18) Kubo, T.; Shimizu, A.; Sakamoto, M.; Uruichi, M.; Yakushi, K.; Nakano, M.; Shiomi, D.; Sato, K.; Takui, T.; Morita, Y.; Nakasuji, K. Synthesis, Intermolecular Interaction, and Semiconductive Behavior of a Delocalized Singlet Biradical Hydrocarbon. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2005**, *44*, 6564−6568.
(19) Kubo, T.; Shimizu, A.; Uruichi, M.; Yakushi, K.; Nakano, M.; Shiomi, D.; Sato, K.; Takui, T.; Morita, Y.; Nakasuji, K. Singlet Biradical Character of PHenalenyl-Based Kekulé Hydrocarbon with Naphthoquinoid Structure. *Org. Lett.* **2007**, *9*, 81−84.
(20) Shimizu, A.; Hirao, Y.; Matsumoto, K.; Kurata, H.; Kubo, T.; Uruichi, M.; Yakushi, K. Aromaticity and π-bond covalency: prominent intermolecular covalent bonding interaction of a Kekulé hydrocarbon with very significant singlet biradical character. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 5629−5631.
(21) Chase, D. T.; Rose, B. D.; McClintock, S. P.; Zakharov, L. N.; Haley, M. M. Indeno[1,2-*b*]fluorenes: Fully Conjugated Antiaromatic Analogues of Acenes. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2011**, *50*, 1127−1130.
(22) Barker, J. E.; Frederickson, C. K.; Jones, M. H.; Zakharov, L. N.; Haley, M. M. Synthesis and Properties of Quinoidal Fluorenofluorenes. *Org. Lett.* **2017**, *19*, 5312−5315.
(23) Rudebusch, G. E.; Zafra, J. L.; Jorner, K.; Fukuda, K.; Marshall, J. L.; Arrechea-Marcos, I.; Espejo, G. L.; Ponce-Ortiz, C. J.; Gomez-Garcia, C. J.; Zakharov, L. N.; Nakano, M.; Ottosson, H.; Casado, J.; Haley, M. M. Diindeno-Fusion of an Anthracene as a Design Strategy for Stable Organic Biradicals. *Nat. Chem.* **2016**, *8*, 753−759.
(24) Umeda, R.; Hibi, D.; Miki, K.; Tobe, Y. Tetradehydrodinaphtho[10]annulene: A Hitherto Unknown Dehydroannulene and a Viable Precursor to Stable Zethrene Derivatives. *Org. Lett.* **2009**, *11*, 4104−4106.
(25) Li, Y.; Heng, W.-K.; Lee, B. S.; Aratani, N.; Zafra, J. L.; Bao, N.; Lee, R.; Sung, Y. M.; Sun, Z.; Huang, K.-W.; Webster, R. D.; Lopez Navarrete, J. T.; Kim, D.; Osuka, A.; Casado, J.; Ding, J.; Wu, J. Kinetically Blocked Stable Heptazethrene and Octazethrene: Closed-Shell or Open-Shell in the Ground State? *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 14913−14922.
(26) Sun, Z.; Lee, S.; Park, K. H.; Zhu, X.; Zhang, W.; Zheng, B.; Hu, P.; Zeng, Z.; Das, S.; Li, Y.; Chi, C.; Li, R.-W.; Huang, K.-W.; Ding, J.; Kim, D.; Wu, J. Dibenzoheptazethrene Isomers with Different Biradical Characters: An Exercise of Clar's Sextets Rule in Singlet Biradicaloids. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 18229−18236.
(27) Hu, P.; Lee, S.; Park, K. H.; Das, S.; Herng, T. S.; Gonçalves, T. P.; Huang, K.-W.; Ding, J.; Kim, D.; Wu, J. Octazethrene and Its Isomer with Different Diradical Characters and Chemical Reactivity: The Role of the Bridge Structure. *J. Org. Chem.* **2016**, *81*, 2911−2919.
(28) Sun, Z.; Zheng, B.; Hu, P.; Huang, K.-W.; Wu, J. Highly Twisted 1,2:8,9-Dibenzozethrenes: Synthesis, Ground State, and Physical Properties. *ChemPlusChem* **2014**, *79*, 1549−1553.
(29) Yadav, P.; Das, S.; Phan, H.; Herng, T. S.; Ding, J.; Wu, J. Kinetically Blocked Stable 5,6:12,13-Dibenzozethrene: A Laterally π-Extended Zethrene with Enhanced Diradical Character. *Org. Lett.* **2016**, *18*, 2886−2889.
(30) Compare with ref 22. Hacker, A. S.; Pavano, M.; Wood, J. E.; Hashimoto, H.; D'Ambrosio, K. M.; Frederickson, C. K.; Zafra, J. L.; Gomez-Garcia, C. J.; Postils, V.; Ringer McDonald, A.; Casanova, D.; Frantz, D. K.; Casado, J. Fluoreno[2,1-a]fluorene: an ortho-Naphthoquinodimethane-Based System with Partial Diradical Character. *Chem. Commun.* **2019**, *55*, 14186−14189.
(31) Compare with ref 22. Miyoshi, H.; Miki, M.; Hirano, S.; Shimizu, A.; Kishi, R.; Fukuda, K.; Shiomi, D.; Sato, K.; Takui, T.; Hisaki, I.; Nakano, M.; Tobe, Y. Fluoreno[2,3-b]fluorene vs Indeno[2,1-*b*]fluorene: Unusual Relationship between the Number of π Electrons and Excitation Energy in *m*-Quinodimethane-Type Singlet Diradicaloids. *J. Org. Chem.* **2017**, *82*, 1380−1387.
(32) Compare with ref 23. Majewski, M. A.; Chmielewski, P. J.; Chien, A.; Hong, Y.; Lis, T.; Witwicki, M.; Kim, D.; Zimmerman, P. M.; Stepien, M. 5,10-Dimesityldiindeno[1,2-*a*:2′,1′-*i*]phenanthrene: A Stable Biradicaloid Derived from Chichibabin's Hydrocarbon. *Chem. Sci.* **2019**, *10*, 3413−3420.
(33) Tukada, H. p-Phenylene-2,2′-bis(1,1:3,3-di-2,2′-biphenylene-propenyl): A Stable Non-Kekule Molecule as a Ground-State Singlet. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 8991−8992.
(34) Tukada, H.; Mutai, K. A Stable Triplet Non-Kekule′ Molecule; m-Phenylene-2,2′-bis(1,1:3,3-di-2,2′-biphenylenepropenyl). *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 6665−6668.
(35) Kubo, T.; Sakamoto, M.; Nakasuji, K. Biradicaloid Character of Phenalenyl-Based Aromatic Compounds with a Small HOMO−LUMO Gap. *Polyhedron* **2005**, *24*, 2522−2527.
(36) Lu, R.-Q.; Wu, S.; Yang, L.-L.; Gao, W.-B.; Qu, H.; Wang, X.-Y.; Chen, J.-B.; Tang, C.; Shi, H.-Y.; Cao, X.-Y. Stable Diindeno-Fused Corannulene Regioisomers with Open-Shell Singlet Ground States and Large Diradical Characters. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2019**, *58*, 7600−7605.

https://dx.doi.org/10.1021/jacs.0c09588
J. Am. Chem. Soc. XXXX, XXX, XXX−XXX

(37) Shimizu, A.; Tobe, Y. Indeno[2,1-*a*]fluorene: An Air-Stable Ortho-Quinodimethane Derivative. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2011**, *50*, 6906−6910.
(38) Shimizu, A.; Kishi, R.; Nakano, M.; Shiomi, D.; Sato, K.; Takui, T.; Hisaki, I.; Miyata, M.; Tobe, Y. Indeno[2,1-*b*]fluorene: A 20-π-Electron Hydrocarbon with Very Low-Energy Light Absorption. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2013**, *52*, 6076−6079.
(39) Fix, A. G.; Deal, P. E.; Vonnegut, C. L.; Rose, B. D.; Zakharov, L. N.; Haley, M. M. Indeno[2,1-*c*]fluorene: A New Electron-Accepting Scaffold for Organic Electronics. *Org. Lett.* **2013**, *15*, 1362−1365.
(40) Dressler, J. J.; Zhou, Z.; Marshall, J. L.; Kishi, R.; Takamuku, S.; Wei, Z.; Spisak, S. N.; Nakano, M.; Petrukhina, M. A.; Haley, M. M. Synthesis of the Unknown Indeno[1,2-*a*]fluorene Regioisomer: Crystallographic Characterization of its Dianion. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2017**, *56*, 15363−15367.
(41) Casado, J. *Para*-Quinodimethanes: A Unified Review of the Quinoidal-Versus-Aromatic Competition and its Implications. *Top. Curr. Chem.* **2017**, *375*, 209−248.
(42) Shi, X.; Chi, C. Chi Heterocyclic Quinodimethanes. *Top. Curr. Chem.* **2017**, *375*, 169−207.
(43) Tobe, Y. Quinodimethanes, Incorporated in Non-Benzenoid Aromatic or Antiaromatic Frameworks. *Top. Curr. Chem.* **2018**, *375*, 107−168.
(44) Dressler, J. J.; Teraoka, M.; Espejo, G.; Kishi, R.; Takamuku, S.; Gómez-García, C. J.; Zakharov, L. N.; Nakano, M.; Casado, J.; Haley, M. M. Thiophene and its sulfur inhibit indenoindenodibenzothiophene diradicals from low-energy lying thermal triplets. *Nat. Chem.* **2018**, *10*, 1134−1140.
(45) Barker, J. E.; Dressler, J. J.; Cardenas Valdivia, A.; Kishi, R.; Strand, E. T.; Zakharov, L. N.; MacMillan, S. N.; Gomez-Garcia, C. J.; Nakano, M.; Casado, J.; Haley, M. M. Molecule Isomerism Modulates the Diradical Properties of Stable Singlet Diradicaloids. *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 1548−1555.
(46) Dressler, J. J.; Cardenas Valdivia, A.; Kishi, R.; Rudebusch, G. E.; Ventura, A. M.; Chastain, B. E.; Gomez-Garcia, C. J.; Zakharov, L. N.; Nakano, M.; Casado, J.; Haley, M. M. Diindenoanthracene Diradicaloids Enable Rational, Incremental Tuning of Their Singlet-Triplet Energy Gaps. *Chem.* **2020**, *6*, 1353−1368.
(47) Bleaney, B.; Bowers, K. D. Anomalous Paramagnetism of Copper Acetate. *Proc. R. Soc. London A* **1952**, *214*, 451−465.
(48) Rudebusch, G. E.; Espejo, G. Z.; Zafra, J. L.; Pena-Alvarez, M.; Spisak, S. N.; Fukuda, K.; Wei, Z.; Nakano, M.; Petrukhina, M. A.; Casado, J.; Haley, M. M. A Biradical Balancing Act: Redox Amphoterism in a Diindenoanthracene Derivative Results from Quinoidal Acceptor and Aromatic Donor Motifs. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 12648−12654.
(49) Marcus, R. A. Chemical and Electrochemical Electron-Transfer Theory. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1964**, *15*, 155−196.
(50) Heckmann, A.; Lambert, C. Organic Mixed-Valence Compounds: A Playground for Electrons and Holes. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2012**, *51*, 326−392.
(51) Robin, M. B.; Day, P. Mixed Valence Chemistry: A Survey and Classification. In *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*; Emeleus, H. J., Sharpe, A. G., Eds.; Academic Press: New York, 1967; Vol. *10*, pp 247−422.
(52) González, S. R.; Ie, Y.; Aso, Y.; López Navarrete, J. T.; Casado, J. The Frontiers of Quinoidal Stability in Long Oligothiophenes: Raman Spectra of Dicationic Polaron Pairs. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 16350−16353.
(53) Mayorga Burrezo, P.; Dominguez, R.; Zafra, J. L.; Pappenfus, T. M.; Cruz, P. d. l.; Welte, L.; Janzen, D. E.; Lopez Navarrete, J. T.; Langa, F.; Casado, J. Oligomers of Cyclopentadithiophene-Vinylene in Aromatic and Quinoidal Versions and Redox Species with Intermediate Forms. *Chem. Sci.* **2017**, *8*, 8106−8114.
(54) Rodriguez Gonzalez, S.; Ruiz Delgado, M. C.; Caballero, R.; De la Cruz, P.; Langa, F.; Lopez Navarrete, J. T.; Casado, J. Delocalization-to-Localization Charge Transition in Diferrocenyl-Oligothienylene-Vinylene Molecular Wires As a Function of the Size By Raman Spectroscopy. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 5675−5681.
(55) Burrezo, P. M.; Zhu, X.; Zhu, S.-F.; Yan, Q.; Lopez Navarrete, J. T.; Tsuji, H.; Nakamura, E.; Casado, J. Planarization, Fusion, and Strain of Carbon-Bridged Phenylenevinylene Oligomers Enhance π-Electron and Charge Conjugation: A Dissectional Vibrational Raman Study. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 3834−3843.
(56) González-Cano, R. C.; di Motta, S.; Zhu, X.; López Navarrete, J. T.; Tsuji, H.; Nakamura, E.; Negri, F.; Casado, J. Carbon-Bridged Phenylene-Vinylenes: On the Common Diradicaloid Origin of Their Photonic and Chemical Properties. *J. Phys. Chem. C* **2017**, *121*, 23141−23148.
(57) Zheng, S.; Barlow, S.; Risko, C.; Kinnibrugh, T. L.; Khrustalev, V. N.; Jones, S. C.; Antipin, M. Y.; Tucker, N. M.; Timofeeva, T. V.; Coropceanu, V.; Bredas, J.-L.; Marder, S. R. Isolation and Crystal Structures of Two Singlet Bis(Triarylamine) Dications with Non-quinoidal Geometries. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 1812−1817.
(58) Barlow, S.; Risko, C.; Odom, S. A.; Zheng, S.; Coropceanu, V.; Beverina, L.; Brédas, J.-L.; Marder, S. R. Tuning Delocalization in the Radical Cations of 1,4-Bis[4 (diarylamino)styryl]benzenes, 2,5-Bis[4-(diarylamino)styryl]thiophenes, and 2,5-Bis[4-(diarylamino)styryl]-pyrroles through Substituent Effects. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 10146−10155.
(59) Barlow, S.; Risko, C.; Chung, S. J.; Tucker, N. M.; Coropceanu, V.; Jones, S. C.; Levi, Z.; Brédas, J. L.; Marder, S. R. Intervalence Transitions in the Mixed-Valence Monocations of Bis(triarylamines) Linked with Vinylene and Phenylene−Vinylene Bridges. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 16900−16911.
(60) Burrezo, P. M.; Lin, N.-T.; Nakabayashi, K.; Ohkoshi, S.-i.; Calzado, E. M.; Boj, P. G.; Diaz Garcia, M. A.; Franco, C.; Rovira, C.; Veciana, J.; Moos, M.; Lambert, C.; Lopez Navarrete, J. T.; Tsuji, H.; Nakamura, E.; Casado, J. Bis(Aminoaryl) Carbon-Bridged Oligo-(phenylenevinylene)s Expand the Limits of Electronic Couplings. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2017**, *56*, 2898−2902.

UNIVERSIDAD DE MÁLAGA

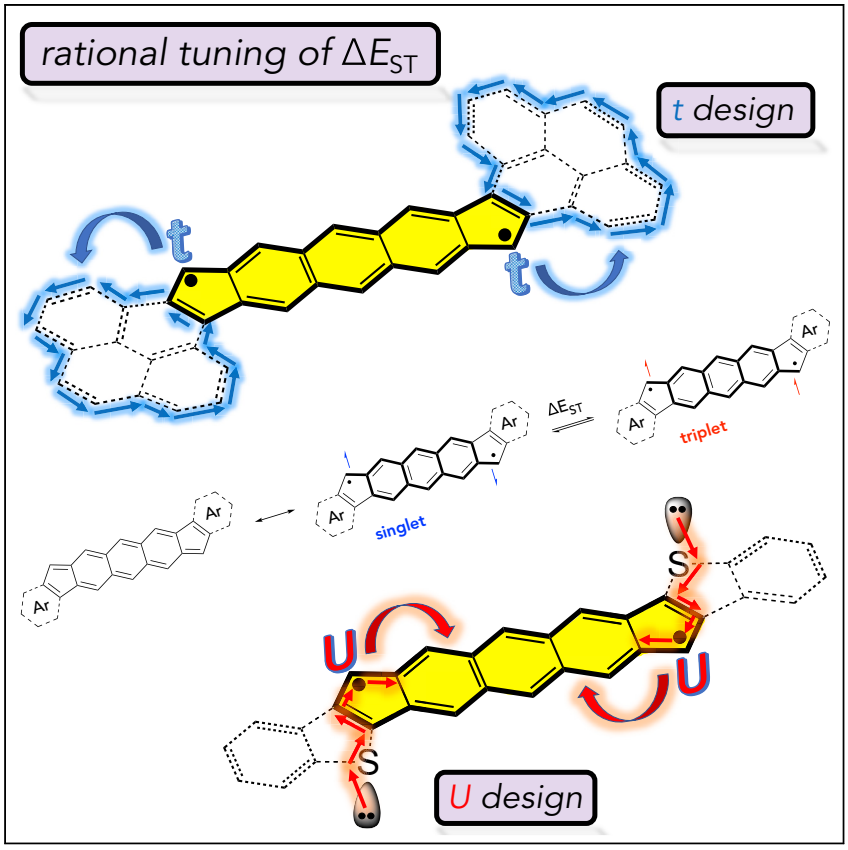
https://dx.doi.org/10.1021/jacs.0c09588
J. Am. Chem. Soc. XXXX, XXX, XXX−XXX

Chem

CellPress

Article

Diindenoanthracene Diradicaloids Enable Rational, Incremental Tuning of Their Singlet-Triplet Energy Gaps



Haley and co-workers report the synthesis and physical characterization of a family of diradicaloids on the basis of the diindenoanthracene framework. Computations suggested that altering the external fused rings on both sides of the pentacyclic core would yield systematic changes in their open-shell properties, results that have been corroborated experimentally. This structure refinement approach provides a deeper understanding on how to tune the intrinsic properties of diradicaloid compounds in a rational and predictable manner.

Justin J. Dressler, Abel Cárdenas Valdivia, Ryohei Kishi, ..., Masayoshi Nakano, Juan Casado, Michael M. Haley

mnaka@cheng.es.osaka-u.ac.jp (M.N.)
casado@uma.es (J.C.)
haley@uoregon.edu (M.M.H.)

HIGHLIGHTS

A family of diradicaloid structures composed of nine fused rings was prepared

Systematic structural variation leads to rational changes in diradical character

Fine-tuning of the singlet-triplet energy gap to within a narrow 1.6 kcal mol^{-1} range

Dressler et al., Chem 6, 1–16
May 14, 2020 © 2020 Elsevier Inc.
https://doi.org/10.1016/j.chempr.2020.02.010

UNIVERSIDAD DE MÁLAGA

7 AFFORDABLE AND CLEAN ENERGY

Please cite this article in press as: Dressler et al., Diindenoanthracene Diradicaloids Enable Rational, Incremental Tuning of Their Singlet-Triplet Energy Gaps, Chem (2020), https://doi.org/10.1016/j.chempr.2020.02.010

Chem

CellPress

Article

Diindenoanthracene Diradicaloids Enable Rational, Incremental Tuning of Their Singlet-Triplet Energy Gaps

Justin J. Dressler,[1] Abel Cárdenas Valdivia,[2] Ryohei Kishi,[3] Gabriel E. Rudebusch,[1] Austin M. Ventura,[1] Brian E. Chastain,[1] Carlos J. Gómez-García,[4] Lev N. Zakharov,[5] Masayoshi Nakano,[3,6,7,8,*] Juan Casado,[2,*] and Michael M. Haley[1,9,10,*]

SUMMARY

A fundamental understanding of the inherent electronic and magnetic properties of open-shell diradicaloids is essential so that these properties can be modified to create molecules that meet the potential needs of industry. However, there have been very few attempts to date to systematically accomplish this in diradicaloid compounds. Here, we present the synthetic, spectroscopic, and computational investigation of a series of molecules based on the diindeno[1,2-*b*:1′,2′-*g*]anthracene framework. Calculations suggest that by altering the transfer integral term, t_{ab}, we are able to manipulate the diradical character and, thus, ΔE_{ST} within this series of molecules. Experimentally determined values by superconducting quantum interference device (SQUID) magnetometry show that we can effectively "tune" ΔE_{ST} of the five derivatives within a narrow 1.6 kcal mol^{-1} range.

INTRODUCTION

Interest in polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) possessing diradical character has undergone a strong resurgence in recent years. The increase in reports of carbon-based diradicaloids has been fueled by both the inherent novelty of these molecules as well as their promise as organic electronic and magnetic materials.[1] Because of the different magnetic states that these molecules can possess, diradicaloid hydrocarbons have been posited to be useful in applications, such as molecular electronics and spintronics,[2] lithium-ion batteries,[3] nonlinear optics,[4–7] and singlet fission.[8–10] To date, however, their application still remains to be realized, though there have been some preliminary attempts.[7,11,12] Since the first reports of carbon-centered diradicaloids, namely Thiele's hydrocarbon (**1**, Figure 1A) in 1904[13] and Tschitschibabin's hydrocarbon (**2**) in 1907,[14] the study of this broad class of compounds has offered new insights on the fundamental nature of the π bond, as well as on unusual electronic and magnetic properties in π-expanded systems.[15] The desire to explore this chemical space and fully understand these molecules has led to the synthesis of many classes of organic diradicaloids (Figure 1B), including but not limited to bisphenalenyls (**3**),[16–19] extended quinodimethanes (**4**),[20–22] indenofluorenes[23–26] and related diindenoacenes (**5**),[26–33] zethrenes (**6**),[33–37] anthenes (**7**),[38,39] and higher-order acenes (**8**).[40–42] Arguably the biggest challenge in discovering new diradicaloid PAHs, and thereby limiting our understanding of this class of compounds, is that the diradical character that makes these systems potentially interesting also makes their synthesis demanding. As shown in Figure 1B, strategic placement of large steric protecting groups near the areas of

The Bigger Picture

The study of diradicaloid (open-shell) molecules offers new insights into the fundamental nature of the π-electron bond as well as new avenues of research regarding chemical reactivity and unusual electronic and/or magnetic properties in π-expanded systems. Although literature has recently seen an increase in the number of new diradicaloids, there are a few cases in which structural modification is made to the original scaffold to modify these properties. If the posited materials applications for organic diradicaloids are to come to fruition, the ability to incrementally and rationally change molecule properties while maintaining stability will be essential. Here, we show how to design new diradicaloids by tuning the transfer integral term, t_{ab}. This series of compounds maintain the same 2,6-anthraceno π-conjugation of the quinoidal-diradical core, with only minor alteration to the molecular geometry, thus following an approach based on structure refinement.

UNIVERSIDAD DE MÁLAGA

Please cite this article in press as: Dressler et al., Diindenoanthracene Diradicaloids Enable Rational, Incremental Tuning of Their Singlet-Triplet Energy Gaps, Chem (2020), https://doi.org/10.1016/j.chempr.2020.02.010

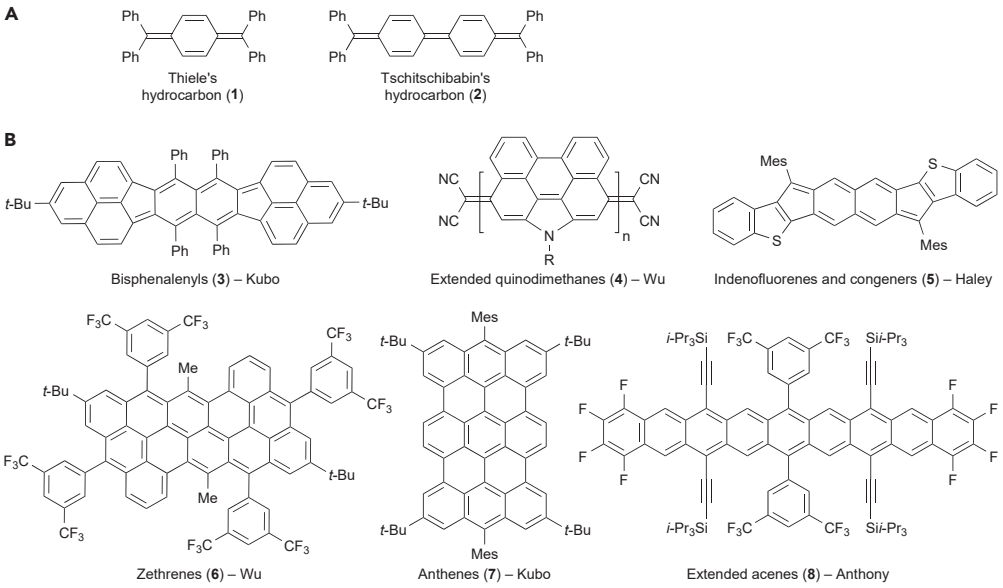


Figure 1. Examples of Known Diradicaloid Molecules

(A) The first two reported carbon-centered diradicaloids in the literature, Theile's (**1**) and Tschitschibabin's (**2**) hydrocarbons, drawn in the closed-shell resonance form.

(B) Representative examples of recently reported diradicaloids (**3**–**8**), drawn in the closed-shell resonance form (Mes, 2,4,6-trimethylphenyl).

high radical density permits more stable derivatives to be characterized successfully. Diradicaloid molecules exhibit a number of less common properties,[43–45] such as a narrow highest occupied molecular orbital-lowest occupied molecular orbital (HOMO-LUMO) energy gap,[1] low-energy electronic absorptions attributable to a low-lying doubly excited electronic configuration,[46,47] multicenter bonding,[16,17] redox amphoterism,[19,28] electron spin resonance (ESR) signal(s), and peak broadening in the proton NMR spectrum.[48]

To date, two basic strategies have been used in diradicaloid PAHs to modify the diradical character index (y) and its closely related observable property, the singlet-triplet energy gap (ΔE_{ST}):[1] (1) altering the length of the π-conjugated core[21,30,34,38,43] or (2) varying the orientation of the radical centers attached to the core.[23–25,36,49] Although logical series of diradicaloid scaffolds have been reported that rely on one of these two strategies to modulate such properties, the observed variations were often large in magnitude and did not lead to the ability to fine-tune ΔE_{ST} and *y* in a precise way. The study closest to accomplishing a fine-tuning of ΔE_{ST} was an elegant series of oligorylene ribbons, reported by Wu in 2017 with four derivatives within a 2.0 kcal mol^{-1} range;[50] however, the work did not provide insight as to what electronic factors were being affected, and there was only modest agreement between the experimental ΔE_{ST} and the calculated values along with limited stability of the longer oligomers. Although concepts such as aromaticity recovery and number of Clar sextets as well as molecule twisting and nonplanarity provide a straightforward way to qualitatively interpret open-shell structures, a fundamental quantitative knowledge of how to manipulate the underlying physical properties that affect diradical character is lacking. To that end, we sought to rationally design molecules with finely tuned diradical character *y* on the basis of the two fundamental quantum chemical quantities that control it,[51] namely, an electron-electron repulsion term (*U*) and an energy resonance term or transfer integral (t_{ab}) that gives account of the electron delocalization. As noted in a recent publication,

[1]Department of Chemistry & Biochemistry and the Materials Science Institute, University of Oregon, Eugene, OR 97403-1253, USA

[2]Department of Physical Chemistry, University of Malaga, Campus de Teatinos, s/n, 29071 Malaga, Spain

[3]Department of Materials Engineering Science, Graduate School of Engineering Science, Osaka University, Toyonaka, Osaka 560-8531, Japan

[4]Department of Inorganic Chemistry and Instituto de Ciencia Molecular, Universidad de Valencia, C/José Beltrán 2, 46980 Paterna, Spain

[5]CAMCOR, University of Oregon, Eugene, OR 97403-1433, USA

[6]Quantum Information and Quantum Biology Division, Institute for Open and Transdisciplinary Research Initiatives, Osaka University, Toyonaka, Osaka 560-8531, Japan

[7]Center for Spintronics Research Network (CSRN), Graduate School of Engineering Science, Osaka University, Toyonaka, Osaka 560-8531, Japan

[8]Institute for Molecular Science, 38 Nishigo-Naka, Myodaiji, Okazaki 444-8585, Japan

[9]Phil and Penny Knight Campus for Accelerating Scientific Impact, University of Oregon, Eugene, OR 97403-6231, USA

[10]Lead Contact

*Correspondence: mnaka@cheng.es.osaka-u.ac.jp (M.N.), casado@uma.es (J.C.), haley@uoregon.edu (M.M.H.)

https://doi.org/10.1016/j.chempr.2020.02.010

UNIVERSIDAD DE MÁLAGA

Please cite this article in press as: Dressler et al., Diindenoanthracene Diradicaloids Enable Rational, Incremental Tuning of Their Singlet-Triplet Energy Gaps, Chem (2020), https://doi.org/10.1016/j.chempr.2020.02.010

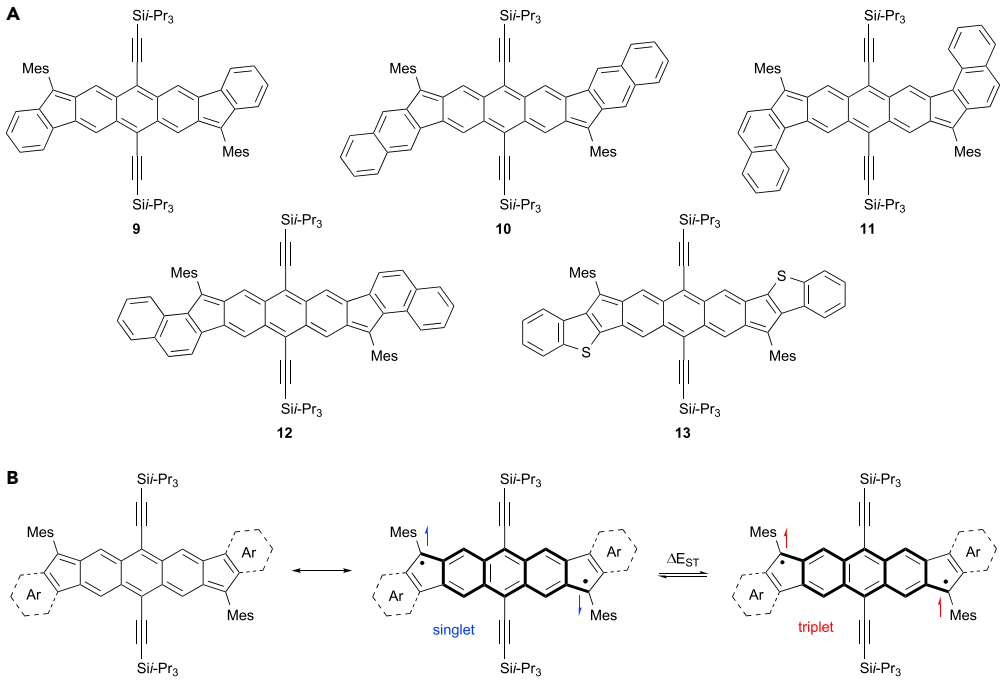


Figure 2. Diradicaloid Molecules Based on the Diindeno[1,2-*b*:1′,2′-*g*]anthracene Scaffold

(A) Target DIAn compounds **9**–**13** illustrate how incremental changes to the diradical scaffold can result in significant changes to the overall magnetic properties of each molecule.

(B) Closed-shell (left), open-shell singlet (center), and open-shell triplet (right) forms of a DIAn derivative with generic fused aryl groups; the 2,6-anthraceno conjugation of the two radical centers is shown by the bolded bonds.

"The ability to tune the S–T gap would provide materials based on diradicaloid hydrocarbons with accessible bulk magnetic moments and therefore plays a central role in design of materials with conducting and magnetic properties."[46]

Although the global analysis of the electronic structure of diradicals is contained in the U versus t_{ab} balance, an experimental local parameter directly connected with the diradical character is the bond order (BO) of the outer rings fused to the indacene core. In 2016, we reported a series of indeno[1,2-*b*]fluorenes, where the change of BO dramatically affected the strength of the paratropicity within the indacene core.[52] Whereas benzothiophene fusion (BO = 2) afforded compounds that were nearly as antiaromatic as *s*-indacene itself,[29] linear fusion of anthracene (BO = 1.25) quenched indacene paratropicity.[32] Given the known relationship between antiaromaticity and diradical character,[45,53] we hypothesize that using the same BO alteration strategy within the diindeno[1,2-*b*:1′,2′-*g*]anthracene scaffold (DIAn, **9**; Figure 2A), a stable molecule with significant diradicaloid character,[27] would allow us to craft a series of structurally similar molecules (**10**–**13**; Figure 2A). This "structure refinement approach," based on subtle alteration of molecular geometry yet with retention of the same 2,6-anthraceno π-conjugated quinoidal-diradical core (Figure 2B), would enable a systematic, quantitative study examining incremental change in the diradical character y, the ΔE_{ST} energy gap, and the overall electronic properties of a closely related series of stable diradicaloids. We recently reported that thiophene isomerism in derivatives of **5** permits rational modification of the repulsion term U and, thus, a ~1 kcal mol^{-1} change in ΔE_{ST}.[54] Herein, we disclose the preparation of DIAn derivatives **10**–**13** as well as a new synthesis of **9** and examine the trend of systematically increasing diradical behavior by variable

UNIVERSIDAD DE MÁLAGA

Please cite this article in press as: Dressler et al., Diindenoanthracene Diradicaloids Enable Rational, Incremental Tuning of Their Singlet-Triplet Energy Gaps, Chem (2020), https://doi.org/10.1016/j.chempr.2020.02.010

Table 1. Theoretical Calculations and Physical Parameters for the Model Compounds 9′–13′

Compound[a]	9′	10′	11′	12′	13′
Experimental ΔE_{ST} [kcal mol^{-1}]	−4.2	−4.8	−3.8	−3.2	−3.4
Adiabatic ΔE_{ST} (+ZPVE) [kcal mol^{-1}] [b]	−4.71	−5.09	−4.16	−3.45	−3.41
y (PUHF) [–][c]	0.623	0.638	0.686	0.711	0.815
y (CASCI) [–] [d]	0.213	0.198	0.235	0.250	0.298
$\|t_{ab}\|$ [eV] [d]	0.916	0.905	0.818	0.781	0.774
$U/2 = K^{M}_{gu}$[eV] [d]	1.435	1.348	1.378	1.377	1.572
$(U/2)f_{ST}(y)$ [eV] [d]	–0.891	–0.909	–0.762	–0.706	–0.635
$2K_{ab}$ [eV] [d]	1.435	0.041	0.087	0.096	1.572

[a]For computational efficiency, $SiMe_3$ used in place of Si*i*-Pr_3.
[b]Calculated by using the spin-flip non-collinear time-dependent density functional theory (SF-NC-TDDFT) with the PBE50 functional and 6–311G* basis set. Geometry optimization followed by the frequency analysis and the zero-point vibrational energy (ZPVE) estimation for the singlet and triplet states were performed at the R and UB3LYP/6-311G* level, respectively.
[c]Calculated at the PUHF/6–311G* level.
[d]Estimated at the CASCI(2,2)/6–311G* level by using the Kohn-Sham orbitals at the tuned-LC-RBLYP/6–311G* where the range-separating parameter was tuned for each system by using the "IP-tuning" scheme.

temperature NMR and Raman spectroscopy, electronic absorbance spectroscopy, and bond length analysis of their solid-state structures. Additionally, in our continuing efforts toward fine-tuning the ΔE_{ST} energy gap in new diradicaloids and in the interest of full understanding of the molecular and electronic-based reasons of such a tuning, we probe ΔE_{ST} experimentally utilizing superconducting quantum interference device (SQUID) magnetometry. In conjunction, quantum chemical calculations are used to rationalize the key electronic factors that lead to such modulation, i.e., the transfer integral t_{ab}.

RESULTS AND DISCUSSION

Calculations

To corroborate the "local" BO hypothesis as well as the "global" U versus t_{ab} fine balance in the definition of the diradical properties, quantum chemical calculations on model structures **9′–13′** were performed, both without (Table S1) and with the two (trialkylsilyl)ethynyl groups (Table S2). The relevant theoretical diradical index values (y, that takes values of "0" or pure closed-shell molecules and "1" for pure diradicals) calculated at the spin-projected (P)UHF/6–311G* level, together with the ΔE_{ST} gaps at the spin-flip time-dependent density functional theory (SF-TDDFT)[55,56] level are given in Table 1, along with the experimental ΔE_{ST} values (see also Figures S23 and S24). A nice correspondence between the experimental and theoretical ΔE_{ST} gaps is observed, which allows us to use the 2 electrons in the 2-site model of diradicals to obtain the main physical parameters (also shown in Table 1) dictating their unique diradical structures at the CASCI(2,2)/6–311G* level using the tuned-LC-RBLYP Kohn-Sham orbitals.[57,58] Note that even though the y and ΔE_{ST} values by the two-electron model tend to under- and over-estimate the results at the spin-projected unrestricted Hartree-Fock (PUHF) and SF-TDDFT levels, respectively, the trends of the results by benzo-fusion are well reproduced. These values are all condensed in Equations 1 and 2 of this model:

$$y = 1 - \frac{1}{\sqrt{1 + (4r_t)^{-2}}} = 1 - \frac{1}{\sqrt{1 + \left(\frac{U}{4t_{ab}}\right)^2}} \qquad \text{(Equation 1)}$$

UNIVERSIDAD DE MÁLAGA

Please cite this article in press as: Dressler et al., Diindenoanthracene Diradicaloids Enable Rational, Incremental Tuning of Their Singlet-Triplet Energy Gaps, Chem (2020), https://doi.org/10.1016/j.chempr.2020.02.010

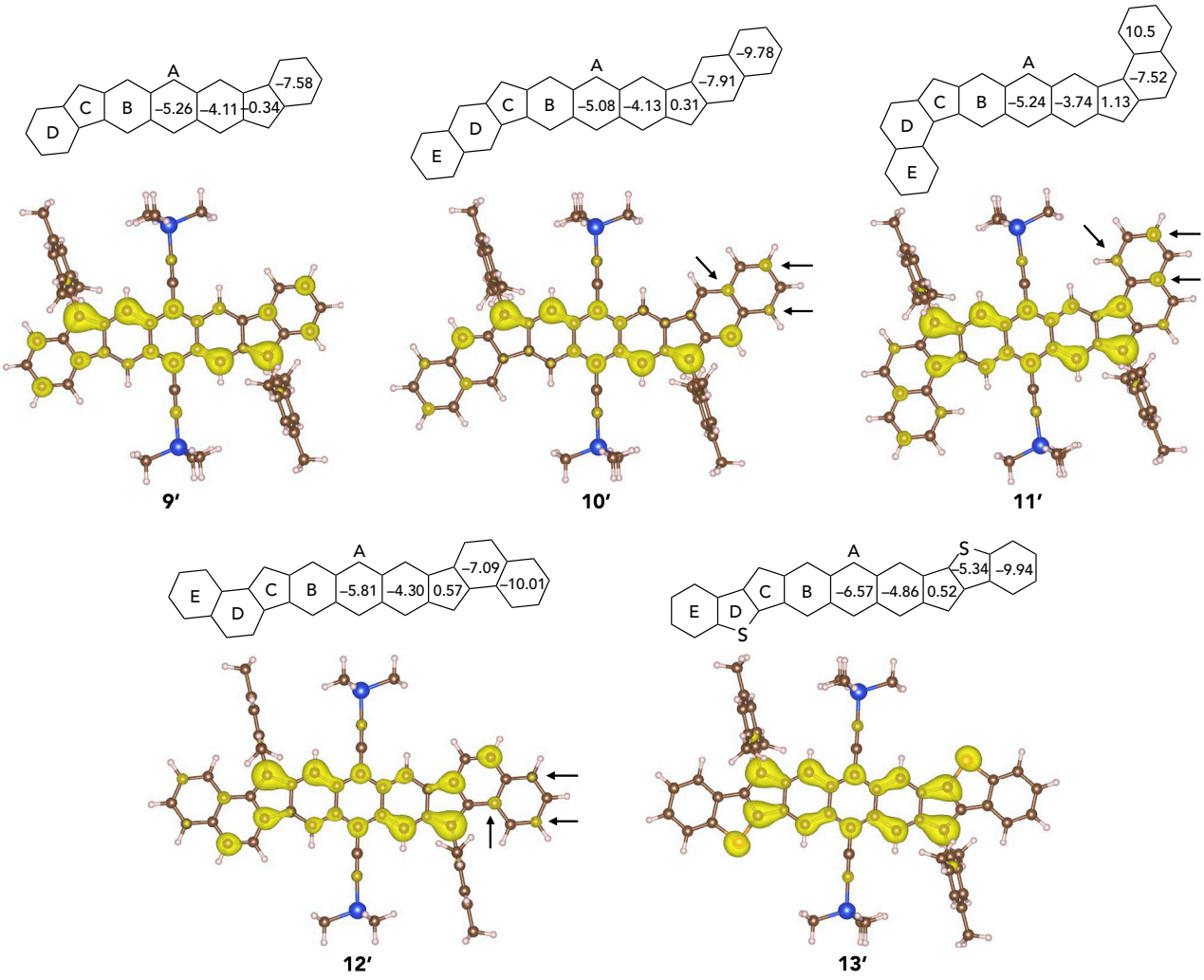


Figure 3. Odd Electron Density Maps and NICS(1) Values of Models 9′–13′

Odd electron densities were calculated at the tuned-LC-RBLYP CASCI(2,2)/6–311G* level. Magnetic response calculations were performed at the LC-UBLYP/6–311G* level where the same range-separating parameters as those for the estimation of physical parameters were employed (for details, see Supplemental Information). Yellow surface of odd electron density map represents the isosurface with the contour value of 0.0005 a.u. NICS(1) values are in ppm.

$$\Delta E_{ST} = 2K_{ab} + \frac{U}{2}\left(1 - \sqrt{\frac{1}{y(2-y)}}\right) = 2K_{ab} + \frac{U}{2}f_{ST}(y) \qquad \text{(Equation 2)}$$

Here, K_{ab} indicates a direct exchange integral. The increase of the chain length from DIAn (**9′**) to dibenzoDIAns (**10′**, **11′**, and **12′**) always decreases t_{ab} (i.e., enhances delocalization over the terminal parts), which is seen by the appearance of odd-electron density partially delocalized into the terminal rings (i.e., arrows next to E rings in Figure 3; see Figure S35 for structural depiction of the possible resonance forms). The rationale for this is that the aromatic character of the outer benzenes in DIAn (rings D in Figure 3) is slightly stronger than in the equivalent benzenes in the angular-fused dibenzoDIAn derivatives, which is confirmed by the reduced amplitudes of the nucleus-independent chemical shift (NICS(1)) values in **11′** and **12′** in Figures 3 and S27. On the other hand, the NICS(1) value on ring D of **10′** is slightly larger than that in **9′**, which accounts for the smaller change in t_{ab} on **9′** → **10′**

UNIVERSIDAD DE MÁLAGA

Please cite this article in press as: Dressler et al., Diindenoanthracene Diradicaloids Enable Rational, Incremental Tuning of Their Singlet-Triplet Energy Gaps, Chem (2020), https://doi.org/10.1016/j.chempr.2020.02.010

than in 9′ → 11′ and 12′. From Equation 1, we see that smaller t_{ab}, such as in the case of dibenzoDIAns compared with DIAn, increases the diradical character in Table 1 because the change in U is relatively small (see the Supplemental Information for further discussion of integrals U and t). Finally, the evolution of the t_{ab} in the dibenzoDIAn series is also in agreement with the overall shift of the low-energy absorption bands of the UV-vis-NIR spectra of 9′ → 10′/11′/12′ (*vide infra*).

Additional fusion of a six-membered ring onto the bay region of rings C-D-E of 12′ gives rise to the known bisphenalenyl-fused anthracene derivative[18] (BPLA; its structure and computational data are given in Figure S28 and Table S3). Results for BPLA show a much smaller t_{ab} than 12′ (0.467 eV in BPLA versus 0.781 eV in 12′) and a larger diradical character y (0.883 in BPLA versus 0.711 in 12′ at the PUHF level), highlighting the effect of greater delocalization of the odd-electron density (Figures S29–S32) in the terminal rings and reduced aromaticity in the common benzenes in BPLA (−5.30/−7.65 ppm in BPLA versus −7.09/−10.01 ppm in 12′).

The inter-site repulsion term U, the other key electronic factor, decreases from 9′ → 10′/11′/12′, but the magnitude of this change is smaller than that in t_{ab}, which results in the increase of y as explained above. However, U, conversely to t_{ab}, increases on 10′ → 11′/12′, which might indicate a better repulsion screening in the terminal moiety of 10′. Even though there is a balance between the $U/2$ and $f(y)$ in ΔE_{ST}, the reduction of U and t_{ab} for 9′ → 10′ results in a slight increase of the ΔE_{ST} as observed experimentally and predicted by calculations. Results of $U/2$ for 10′, 11′, and 12′ (1.348, 1.378, and 1.377 eV, respectively) are close to that of phenalenyl analog BPLA (1.385 eV), illustrating that the major change in the diradical features between the dibenzoDIAns and BPLA primarily comes from the role of t_{ab}.

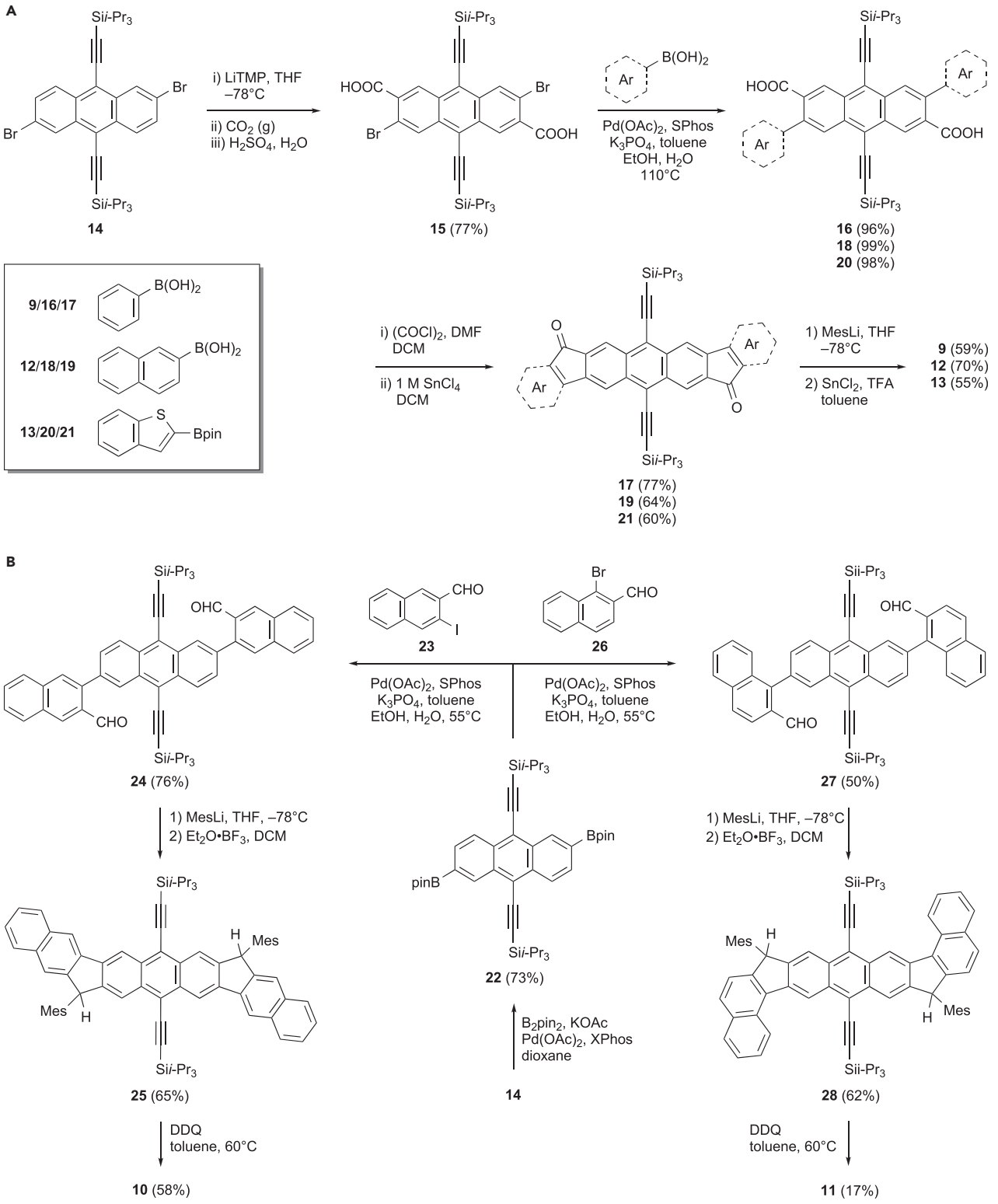
For the PAHs under study, the t_{ab} term shows a greater variaiton from compound to compound than the U term, meaning that the two unpaired electrons are progressively less coupled or less bonded (indicating a larger degree of delocalization) on 10′ → 11′/12′ and is what primarily determines the variation of y and of the ΔE_{ST} gaps, although the results are determined by the subtle balance of several terms. Conversely, we have recently shown that y /ΔE_{ST} can be modulated by considering suitable chemical structures that mainly modify U keeping t_{ab} almost constant, for instance, by introducing sulfur atoms within the full PAH structure.[33,54] As a part of this study, compound 13 with a common anthracene core and terminal benzothiophene-based moieties is also reported. The molecule is isostructural with dibenzoDIAn 12, where the (CH=CH) motif opposite the apical carbon has been replaced with an isoelectronic S atom. In this case t_{ab} only slightly changes from 12′ (0.781 eV) to 13′ (0.774 eV), whereas $U/2$ significantly increases from 1.377 eV in 12′ to 1.572 eV in 13′ and, thus, justifies the larger diradical character (0.711 in 12′ and 0.815 in 13′) in spite of a similar ΔE_{ST} (calculated as −3.45 kcal mol^{-1} in 12′ and −3.41 kcal mol^{-1} in 13′), which is primarily due to the reduction of $U/2$ term.[54]

Synthesis

To prepare a family of modified DIAn derivatives, we sought a more modular synthetic route. As with the original preparation of 9, steric protection at the sites of high radical density with mesityl (2,4,6-trimethylphenyl) groups will kinetically shield the reactive sites, and the large mesityl and (triisopropylsilyl)ethynyl ((TIPS)ethynyl) groups should provide resistance to degradation pathways and enhance solubility. Starting from known dibromoanthracene 14[59] (Scheme 1A), selective deprotonation at the 3- and 7-positions by using lithium tetramethylpiperidide (LiTMP), followed by careful addition of gaseous CO_2, and then protonation with dilute aqueous acid

UNIVERSIDAD DE MÁLAGA

Please cite this article in press as: Dressler et al., Diindenoanthracene Diradicaloids Enable Rational, Incremental Tuning of Their Singlet-Triplet Energy Gaps, Chem (2020), https://doi.org/10.1016/j.chempr.2020.02.010



Scheme 1. Synthesis of Diindeno[1,2-*b*:1′,2′-*g*]anthracenes 9–13

(A) Friedel-Crafts acylation route to prepare **9**, **12**, and **13**, which has been successfully executed with the cross-coupling partners on the bottom left of the scheme.

(B) Friedel-Crafts alkylation route to prepare **10** and **11**.

UNIVERSIDAD DE MÁLAGA

Please cite this article in press as: Dressler et al., Diindenoanthracene Diradicaloids Enable Rational, Incremental Tuning of Their Singlet-Triplet Energy Gaps, Chem (2020), https://doi.org/10.1016/j.chempr.2020.02.010

afforded diacid **15** as the key intermediate to which a variety of aryl groups could be attached via Suzuki-Miyaura cross-coupling. Using DIAn itself as a test case, cross-coupling **15** with phenylboronic acid provided diaryldiacid **16** in 96% yield, which was subjected to Friedel-Crafts acylation conditions to form the heptacyclic core of DIAn-dione **17** in a very good yield (confirmed by X-ray analysis; see Figure S18). Nucleophilic attack on **17** by mesityllithium afforded the intermediate diol (not shown), which was then treated with $SnCl_2$ and catalytic trifluoroacetic acid (TFA) to furnish the fully conjugated core of DIAn **9**, whose spectral data were identical with those previously reported.[27] Repetition of this synthetic sequence using 2-naphthylboronic acid and benzothiophene 2-boronpinacolate ester[60] gave diacids **18** and **20**, respectively, that were converted into diones **19** and **21**, then ultimately into new DIAn derivatives **12** and **13** isolated as blue and blue-black solids, respectively.

Given the propensity of naphthalene to undergo electrophilic aromatic substitution at the 1/4/5/8-positions, the preparation of the *syn* and *linear* dibenzoDIAn derivatives required a return to the original DIAn synthetic route. Starting again from **14**, Pd-mediated double Miyaura borylation with B_2pin_2 afforded bis(boronate ester) **22** (Scheme 1B). Cross-coupling this molecule with two equivalents of iodoaldehyde **23** (see the Supplemental Information for its preparation) gave dialdehyde **24**, which was then reacted with excess MesLi followed by Friedel-Crafts alkylation using $BF_3 \cdot OEt_2$ to furnish dihydroDIAn **25**. Oxidation with 2,3-Dichloro-5,6-dicyano-1,4-benzoquinone (DDQ) provided the *linear* dibenzoDIAn **10** as an emerald green solid in good overall yield. Repetition of this sequence using bromoaldehyde **26** gave dial **27**, which was turned into dihydro intermediate **28** and then *syn* dibenzoDIAn **11** (army green solid) in an analogous manner. As with the original synthesis of **9**, selective ring closure occurs exclusively at the C3 and C7 positions of the anthracene core as a result of the steric clash between the bulky mesityl and TIPS groups. Careful handling and storage of all the diarenoDIAn derivatives is required once synthesized as these molecules begin to degrade at room temperature if exposed to air for extended periods of time. Unlike the parent system **9**, which has a half-life in solution of 64 days,[27] the half-lives of the diarenoDIAns in solution range from ~20 days for **10** to as little as 4.5 days for **13** (Figures S12–S15); therefore, as the diradicaloid character of a molecule increases, its stability correspondingly decreases.

NMR Spectroscopy

To gather more evidence of the diradical nature of these compounds, variable temperature (VT) ^{1}H NMR spectroscopy was performed with each derivative. Typical of molecules with pronounced open-shell character, the aromatic region of the ^{1}H NMR spectra of **11**–**13** at room temperature showed either broad, unresolved peaks or a completely flat baseline, as illustrated for **12** in Figure 4 (see also Figures S1 and S4–S7). Cooling of the samples in the spectrometer did result in the appearance of discernable peaks around −15°C to −30°C with the peaks continuing to grow until the experimental cutoff of −55°C, where the aromatic signals never gain full resolution. Importantly, when the instrument was warmed back to room temperature, the new spectrum resembles the original room temperature spectrum, confirming that **11**–**13** do not undergo a reaction and/or decomposition during the VT NMR experiments. Attempts to obtain fully resolved spectra of a sample of **12** dissolved in THF-d_8 and cooled to −100°C were only modestly successful (Figures S2 and S3) as compound **12** was also less soluble in THF-d_8 than in $CDCl_3$.[61] Nonetheless, this experiment suggests that a thermally accessible, magnetically active species is responsible for broadening the aromatic signals and that even at −100°C the magnetic species is still somewhat populated, justifying the lack of full resolution.

UNIVERSIDAD DE MÁLAGA

Please cite this article in press as: Dressler et al., Diindenoanthracene Diradicaloids Enable Rational, Incremental Tuning of Their Singlet-Triplet Energy Gaps, Chem (2020), https://doi.org/10.1016/j.chempr.2020.02.010

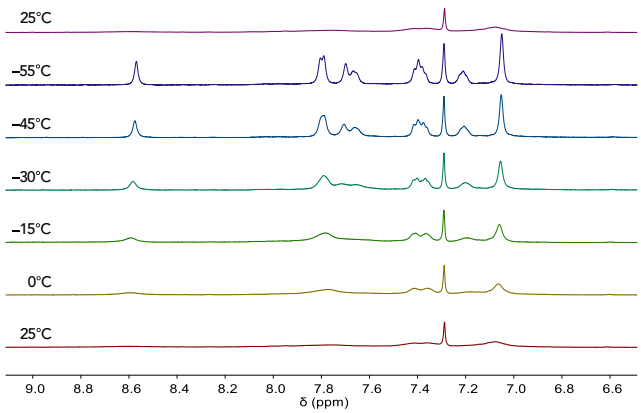


Figure 4. Variable Temperature NMR Spectroscopy Studies of 12
VT ^{1}H NMR spectra of the aromatic region of *anti*-dibenzoDIAn **12** in $CDCl_3$ showing thermal depopulation of the paramagnetic triplet state at low temperatures.

In contrast to **11**–**13**, the VT ^{1}H NMR spectra collected for *linear* dibenzoDIAn **10** exhibited very little to no peak broadening. At room temperature the aromatic region displayed relatively well-defined aromatic signals and cooling to −55°C resulted in full resolution of the aromatic signals, suggesting that the magnetic species was minimally populated at room temperature and below (Figures S8 and S9). Upon heating a $(CDCl_2)_2$ solution of **10** to 140°C, thermal broadening of the aromatic signals only began to occur at the experimental cutoff (Figures S10 and S11). The behavior of **10** in the high-temperature NMR experiments matches more closely to that of DIAn **9** (onset of broadening at 50°C),[27] with a higher onset point, indicative of the larger singlet-triplet energy gap that **10** possesses.

X-Ray Crystallography

To gain insight into the ground-state molecular structure of diradicaloid PAHs, single-crystal X-ray diffraction (XRD) and bond length analysis of the resultant structures have been used as a rough guideline to compare diradical character experimentally. Fortuitously, crystals that were suitable for XRD were grown by slow diffusion of CH_3CN into $CHCl_3$ for all four new DIAn derivatives and their structures secured (Figure 5). Similar to **9**, DIAns **10**–**13** are centrosymmetric. Molecules **10**, **12**, and **13** pack roughly as 1D stacks, whereas **11** appears like a 2D brickwork pattern (Figures S19–S22). There are no short C···C contacts (<3.8 Å) in the structures of **10** or **11**. DibenzoDIAn **12** contains two close C···C contacts (~3.45 Å) between ring D and the same ring of its nearest neighbor. Compound **13** has close C···C (3.43 Å) and C···S contacts (3.53 Å), also between neighboring D rings. These distances are considerably longer than those for Kubo's related bisphenalenyl-fused arenes (3.1–3.2 Å), which exhibit strong π-dimer formation in the solid state;[16,17] thus, the likelihood of magnetic interactions between neighboring molecules of **12** and **13** in the solid state is minimal.

The outer naphthalene units of compounds **10**–**12** have bond lengths typical of a naphthalene motif, pointing to the aromatic character of the outer rings (also supported by the NICS(1) calculations). For benzothiophene-fused **13**, there is a distinct asymmetry in the C–S bond lengths (1.717 and 1.761 Å), similar to what was found for **5** (1.716 and 1.760 Å), which is due to the increased conjugation from the linear arrangement of the anti-fused S atom to the radical center versus a cross-conjugation arrangement if the thiophene was fused in a *syn*-fashion.[54]

UNIVERSIDAD DE MÁLAGA

Please cite this article in press as: Dressler et al., Diindenoanthracene Diradicaloids Enable Rational, Incremental Tuning of Their Singlet-Triplet Energy Gaps, Chem (2020), https://doi.org/10.1016/j.chempr.2020.02.010

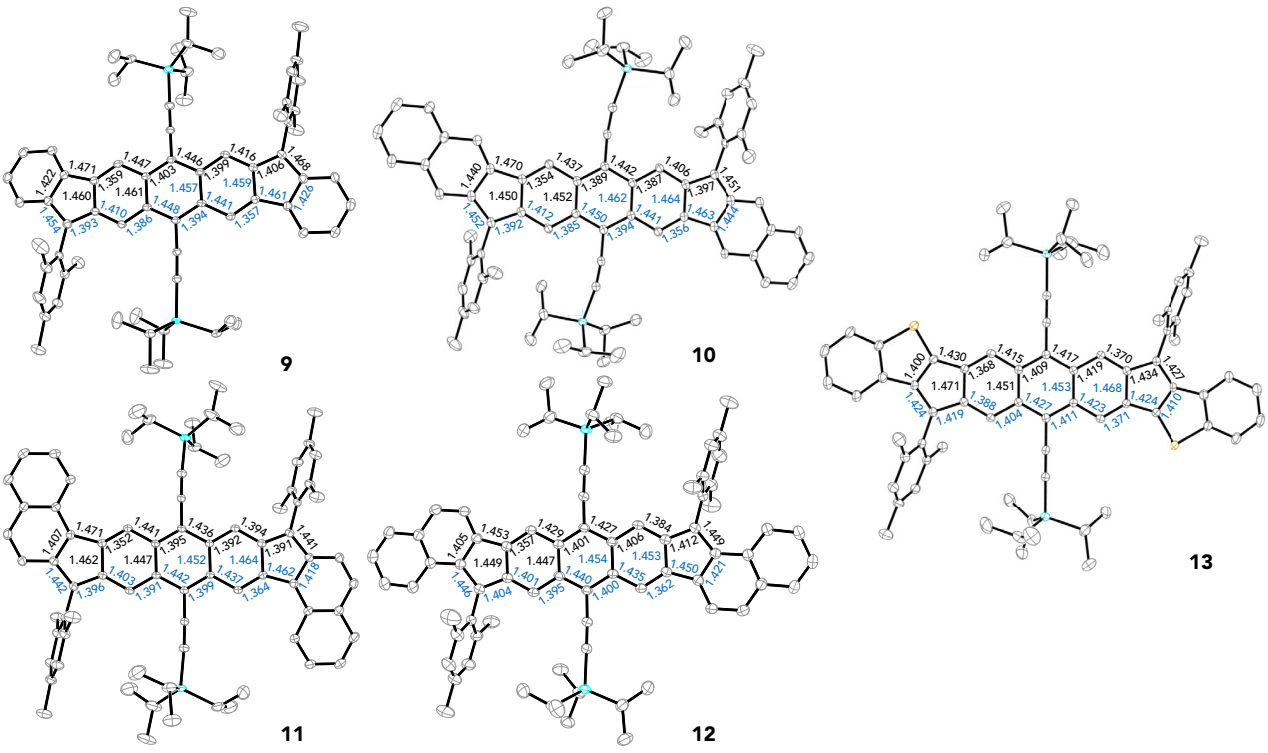


Figure 5. X-Ray Crystallographic Analysis of 9–13

X-ray structures of DIAn derivatives **10**–**13** with selected bond lengths (Å; experimental values in black and calculated values in blue) along with the previously published data for DIAn **9**; ellipsoids drawn at the 50% probability level. Experimental values for **12** and **13** are the average of the bond lengths found for the three and two symmetrically independent molecules, respectively.

Examination of the quinoidal core of **10**–**13** shows that the molecules possess bond lengths similar to those in the core of **9** (as might be expected) that range from 1.352 to 1.471 Å, and several of the quinoidal C=C bond lengths are near 1.4 Å. In particular, the bond length from the apical carbon of the five-membered ring carbon to the anthracene core is of great interest, as this can provide a first approximation of how open-shell a molecule is. This bond length in structurally analogous mesityl-substituted indenofluorene isomers can be as short as 1.380 Å in the closed-shell indeno[1,2-*b*]fluorene[23] and as long as 1.437 Å for proven open-shell indeno[2,1-*b*]fluorene,[24] which in the latter is accredited to the open-shell resonance form contributing more single bond character to this position as the diradical resonance form gains favor. In the case of PAHs **9**–**12**, these values run between 1.391–1.412 Å and is as large as 1.434 Å in **13**, suggesting that there are contributions from both the open-shell and the closed-shell resonance structures, corroborating the open-shell nature of these compounds. One might expect a trend of increasing bond length as the diradical character increases (**13** > **12** > **11** > **9** ≈ **10**). Although this expectation is supported by the calculated bond lengths as well as by the experimental values for four of the diareno-DIAns, isomer **11** is a notable exception, as it is the shortest of them all (1.391 Å), yet is calculated to be longer and more diradical than **9** or **10**.[62] It should be noted that the differences in the apical carbon bond lengths between **9**–**13** are close to the statistical margin of error of the XRD measurements, indicating that although a useful tool to gauge roughly how diradical a compound might be, this comparison is a "local" marker of the diradical character that does not consider the effect globally and is likely insufficient to account for small molecule-to-molecule variations in order to distinguish compounds with very similar diradical characters (e.g., **11** versus **12**).

UNIVERSIDAD DE MÁLAGA

Please cite this article in press as: Dressler et al., Diindenoanthracene Diradicaloids Enable Rational, Incremental Tuning of Their Singlet-Triplet Energy Gaps, Chem (2020), https://doi.org/10.1016/j.chempr.2020.02.010

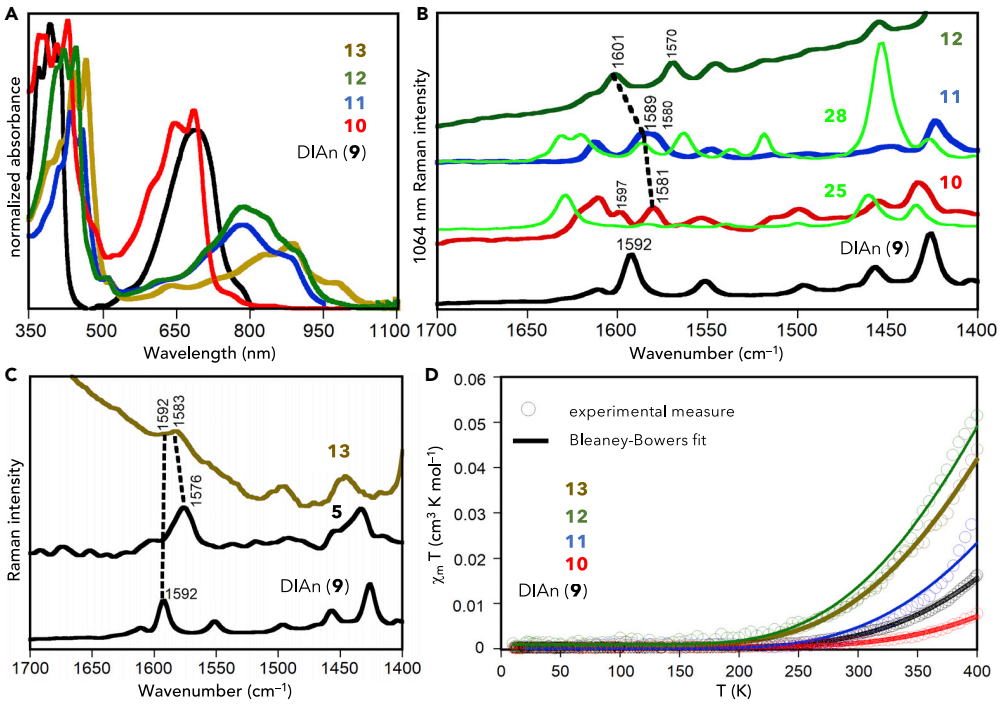


Figure 6. Spectroscopy and Magnetometry Data of 9–13

(A) Electronic absorption spectra of DIAn derivatives **9**–**13** in $CHCl_3$ solution at room temperature.

(B) Raman spectra of **9**–**12** and comparison with the dihydroDIAn precursors **25** and **28**.

(C) Raman spectra of **13** and comparison with **9** and the naphthalene core analog **5**.

(D) SQUID data of **9**–**13** in the solid state (empty circles) along with the corresponding Bleaney-Bowers fits (solid lines).

Electronic Absorption Spectroscopy

The diarenoDIAn derivatives **10**–**13** exhibit UV-vis-NIR electronic absorption spectra very similar to other related quinoidal polycyclic hydrocarbons and to the parent DIAn **9** (Figures 6A and S16). In addition, these spectra were recorded at low temperature (i.e., 80 K) in order to deal with those of the singlet ground electronic states, clean from triplet interference at 300 K (Figure S17 shows side-by-side comparison). Each spectrum displays characteristic absorptions of anthracene-based compounds showing electronic absorption in the range of 340–470 nm. Interestingly, in the low-energy region linear-**10** displays a slight blue-shifted absorption (700 nm) when compared with DIAn **9** (711 nm); however, there is a marked redshift on going from **10** to *syn*-**11** (803 nm), *anti*-**12** (839 nm), and **13** (955 nm), which is in agreement with the rather small change of the t_{ab} term on **9** → **10** and with the pronounced decrease of t_{ab} on going from **10** to **11**/**12** (see Table 1 and discussion thereof). The rich blue-green colors of **10**–**13** can be accredited to these low-energy absorptions that tail off into the near IR region (850–1,050 nm), because of the narrow HOMO-LUMO gap of these derivatives and are indicative of the large diradical contribution to the ground state. In addition, at lower energies, well-defined bands are recorded at 791 nm in **9**, 759 nm in **10**, 892 nm in **11**, 902 nm in **12**, and 1,044 nm in **13**, which behave in parallel to the main ones and that are explained as electronic absorptions arising from a low-lying doubly excited electronic configuration (Figure S17).[46–48] Interestingly, these bands, which usually appear as shoulders at room temperature, are clearly distinguished at 80 K. For completeness of the study, Figure S36 and Table S4 disclose the cyclic voltammetry electrochemical data also in comparison with that reported

UNIVERSIDAD DE MÁLAGA

Please cite this article in press as: Dressler et al., Diindenoanthracene Diradicaloids Enable Rational, Incremental Tuning of Their Singlet-Triplet Energy Gaps, Chem (2020), https://doi.org/10.1016/j.chempr.2020.02.010

for DIAn (**9**), which reveal very good agreement between the optically and electrochemically determined HOMO-LUMO energy gaps (1.13–1.41 eV) of **9**–**13**.

Raman Spectroscopy

To further track the changes in the molecule structure from the closed-shell to the open-shell resonance structures, Raman spectroscopy (Figure 6B) was performed on the three dibenzoDIAn derivatives and compared with the parent **9**. In regard of the interpretation of the significant variation of t_{ab} in this diradical series related with the tuned bonding of the two unpaired electrons through the central common anthracene spacer, the Raman spectra provide evidence of the vibrational structure of this central anthracene core. In the 1,550–1,600 cm^{-1} vibrational region in particular, the Raman bands associated with the collective C=C stretches of these central anthracene moieties appear, i.e., ν_{anth}(C=C). In Figures S37 and S38, theoretical Raman spectra are discussed, whereas Figure S39 shows the vibrational normal modes on which the assignment of the main Raman bands is based (see additional discussion in Section 10 of the Supplemental Information). In Figure 6B, we also show the Raman spectra of the dihydrogenated precursors of **10** and **11**, compounds **25** and **28**, respectively, which undoubtedly possess complete aromatic character in their anthracenes. On **25** → **10** and **28** → **11**, we observe downshifts of the ν_{anth}(C=C) wave number in agreement with the effect of partial quinoidization of these anthracenes (quinoidization always produces wave number downshifts).[20] According to this, the change between **28** and **11** ($\Delta\nu$ = 9 cm^{-1}) is smaller than between **25** and **10** ($\Delta\nu$ = 18 cm^{-1}) as a result of the larger diradical character (i.e., smaller quinoidal character) in **11**. For the series of diradical compounds under analysis, we observe that: (1) the ν_{anth}(C=C) wave number values of these bands differ from molecule to molecule and simultaneously, all these differ from that of DIAn **9**. (2) Among **10**/**11**/**12**, **10** appears at 1,581 cm^{-1}, the lowest wave number, revealing that of the three, this molecule keeps the larger degree of quinoidal character (i.e., consistent with the larger ΔE_{ST}). (3) From **11** to **12**, the difference of 12 cm^{-1} from 1,589 to 1,601 cm^{-1} is seemingly large but qualitatively consistent with ΔE_{ST}(**11**) > ΔE_{ST}(**12**). At the same time, this result is in agreement with the smaller ν_{anth}(C=C) differences between **28** and **11**, highlighting that the degree of aromaticity in the central anthracene in **12** is the largest among the three isomers and further corroborated by the smallest ΔE_{ST} found (*vide infra*).

Figure 6C also displays the Raman spectra of **13** compared with that of DIAn **9** and with the analogous benzothiophene-fused compound with a central naphthalene, i.e., molecule **5**. An upshift from **5** to **13** of the Raman band associated with the central moieties is detected, showing the larger overall aromaticity gained on the anthracene unit. On the other hand, comparing **13** and **9**, we observe the same ν_{anth}(C=C) wave number bands at 1,592 cm^{-1}, despite y (**9**) ≠ y (**13**), which is accounted by the particular U increasing role of the sulfur atoms, an electronic effect that in **9**/**13** does not essentially alter neither the bond length alternation pattern nor the vibrational pattern of the corresponding anthracenes.

Superconducting Quantum Interference Device Magnetometry

To experimentally examine the magnetic properties of this family of molecules with different computed singlet-triplet energy gaps, SQUID magnetometry was carried out. The magnetic behaviors up to 400 K were measured and the signals were subjected to a Bleaney-Bowers fitting[63] (Figure 6D) that only considers a dimer (low spin and high spin states) model. From these adjustments the ΔE_{ST} gaps were obtained and can be compared with the theoretically determined gaps in Table 1. The magnetic measurement is fully reversible, and the same curve can be reproduced in the

UNIVERSIDAD DE MÁLAGA

cooling direction back to room temperature (changes smaller than 5% of the total molar magnetic susceptibility before and after one cycle of heating-cooling), indicative of thermally resilient molecules. The absence of hysteresis in the heating and cooling curves shows that the routes for the population and depopulation of the high spin state do not differ. The resulting data also indicate that the ground electronic state is a singlet and the thermally excited state is a triplet, typical of molecules in which the diradical character is expressed by the correlation between the quinoidal and aromatic resonance forms. All of the newly determined ΔE_{ST} gaps are <10% variance from their calculated values. For example, the largest and smallest energy gaps are correctly measured and calculated for **10** ($\Delta E_{ST(exp)} = -4.8$, $\Delta E_{ST(calc)} = -5.09$ kcal mol^{-1}) and **12** ($\Delta E_{ST(exp)} = -3.2$, $\Delta E_{ST(calc)} = -3.45$ kcal mol^{-1}), respectively. Compounds **9**, **11**, and **13** also show very good agreement (Table 1). This narrow range of 1.6 kcal mol^{-1} for the experimental ΔE_{ST} values of the five molecules clearly supports our hypothesis of "fine-tuning" magnetic properties using a "structure refinement approach."

In conclusion, a new set of diradicaloid molecules based on the diindeno[1,2-*b*:1′,2′-*g*]anthracene motif has been prepared. A complete study addressing their spectroscopic and magnetic characterization together with model quantum chemical calculations has been carried out. Based on the 2 electron in 2 sites model, the diradical character is dictated by two electronic parameters, the repulsion term *U* and the transfer integral, t_{ab}. Here, we have shown how to design new diradicaloids based on the fine-tuning of the transfer integral term using structure refinement (altering external rings D and E in Figure 3) of a series of molecules containing a common 2,6-anthraceno conjugation of the two radical centers. Most notably, by making what might seem to be minor changes to the fusion "BO" of the outer rings, we were able to incrementally and rationally tune the singlet-triplet energy gap of the diarenoDIAn series over a narrow 1.6 kcal mol^{-1} range. As demonstrated by this study, we are aiming to produce real, synthesizable compounds illustrating how to exploit electronic structure concepts, such as *U* and t_{ab}. These structure-property connections and their complete understanding are mandatory for the rational design of diradicaloid molecules, i.e., diradicals with tailored singlet-triplet energy gaps for specific organic electronic applications.

EXPERIMENTAL PROCEDURES

Full experimental procedures are provided in the Supplemental Information.

DATA AND CODE AVAILABILITY

Crystallographic data have been deposited in the Cambridge Crystallographic Data Center (CCDC) under accession numbers CCDC: 1949611 (**17**), 1949612 (**11**), 1949613 (**10**), 1949614 (**12**), and 1964314 (**13**). These data can be obtained free of charge from the CCDC at http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif.

SUPPLEMENTAL INFORMATION

Supplemental Information can be found online at https://doi.org/10.1016/j.chempr.2020.02.010.

ACKNOWLEDGMENTS

This work was supported by the US National Science Foundation (CHE-1565780), by the Spanish Government, MINECO (PGC2018-098533-B-100, CTQ2016-80955, and CTQ2017-87201-P), by Junta de Andalucía, Spain (UMA18FEDERJA057), the Japan Society for the Promotion of Science (JSPS, KAKENHI grants JP18H01943,

UNIVERSIDAD DE MÁLAGA

Please cite this article in press as: Dressler et al., Diindenoanthracene Diradicaloids Enable Rational, Incremental Tuning of Their Singlet-Triplet Energy Gaps, Chem (2020), https://doi.org/10.1016/j.chempr.2020.02.010

JP17H05157, and JP26107004), Kyoto Technoscience Center, and the Iketani Science and Technology Foundation. Mass spectrometry capabilities in the CAMCOR facility are supported by the NSF (CHE-1625529). Theoretical calculations were partly performed using Research Center for Computational Science, Okazaki, Japan.

AUTHOR CONTRIBUTIONS

J.J.D. and M.M.H. conceived the project. J.J.D., G.E.R., A.M.V., and B.E.C. designed and carried out the experiments. J.J.D. analyzed the data and wrote the manuscript. M.M.H. played a critical role in discussion of the experimental design, project direction, experiments and results, and preparation of the manuscript. L.N.Z. acquired and analyzed the X-ray crystallographic data. A.C.V. performed the Raman spectroscopic measurements. C.J.G.-G. acquired and interpreted the magnetic SQUID experiments. J.C. interpreted the spectroscopic data and co-wrote the paper. R.K. and M.N. performed the calculations on the geometry optimization, the open-shell character, and the ST gaps. All authors discussed the results and commented on the manuscript.

DECLARATION OF INTERESTS

The authors declare no competing interests.

Received: September 11, 2019
Revised: January 13, 2020
Accepted: February 14, 2020
Published: March 6, 2020

REFERENCES

1. For a review, see: Y Gopalakrishna, T., Zeng, W., Lu, X., and Wu, J. (2018). From open-shell singlet diradicaloids to polyradicaloids Chem. Commun (Camb). *54*, 2186–2199.
2. Morita, Y., Suzuki, S., Sato, K., and Takui, T. (2011). Synthetic organic spin chemistry for structurally well–defined open-shell graphene fragments. Nat. Chem. *3*, 197–204.
3. Morita, Y., Nishida, S., Murata, T., Moriguchi, M., Ueda, A., Satoh, M., Arifuku, K., Sato, K., and Takui, T. (2011). Organic tailored batteries materials using stable open-shell molecules with degenerate frontier orbitals. Nat. Mater. *10*, 947–951.
4. Nakano, M., Kishi, R., Nitta, T., Kubo, T., Nakasuji, K., Kamada, K., Ohta, K., Champagne, B., Botek, E., and Yamaguchi, K. (2005). Second hyperpolarizability (gamma) of singlet diradical system: dependence of gamma on the diradical character. J. Phys. Chem. A *109*, 885–891.
5. Nakano, M., Kishi, R., Ohta, S., Takahashi, H., Kubo, T., Kamada, K., Ohta, K., Botek, E., and Champagne, B. (2007). Relationship between third-order nonlinear optical properties and magnetic interactions in open-shell systems: a new paradigm for nonlinear optics. Phys. Rev. Lett. *99*, 033001.
6. Nakano, M., and Champagne, B. (2015). Theoretical design of open-shell singlet molecular systems for nonlinear optics. J. Phys. Chem. Lett. *6*, 3236–3256.
7. Hu, X., Wang, W., Wang, D., and Zheng, Y. (2018). The electronic applications of stable diradicaloids: present and future. J. Mater. Chem. C *6*, 11232–11242.
8. Minami, T., and Nakano, M. (2012). Diradical character view of singlet fission. J. Phys. Chem. Lett. *3*, 145–150.
9. Smith, M.B., and Michl, J. (2013). Recent advances in singlet fission. Annu. Rev. Phys. Chem. *64*, 361–386.
10. Varnavski, O., Abeyasinghe, N., Aragó, J., Serrano-Pérez, J.J., Ortí, E., López Navarrete, J.T., Takimiya, K., Casanova, D., Casado, J., and Goodson, T., III. (2015). High yield ultrafast intramolecular singlet exciton fission in a quinoidal bithiophene. J. Phys. Chem. Lett. *6*, 1375–1384.
11. Kioke, H., Chikamatsu, M., Azumi, R., Tsutsumi, J., Ogawa, K., Yamane, W., Nishiuchi, T., Kubo, K., Hasegawa, T., and Kanai, K. (2016). Stable delocalized singlet biradical hydrocarbon for organic field-effect transistors. Adv. Funct. Mater. *26*, 277–283.
12. Ni, Y., Lee, S., Son, M., Aratani, N., Ishida, M., Samanta, A., Yamada, H., Chang, Y.T., Furuta, H., Kim, D., and Wu, J. (2016). A diradical approach towards BODIPY-based dyes with intense near-infrared absorption around λ = 1100 nm. Angew. Chem. Int. Ed. Engl. *55*, 2815–2819.
13. Thiele, J., and Balhorn, H. (1904). Ueber einen chinoïden Kohlenwasserstoff. Ber. Dtsch. Chem. Ges. *37*, 1463–1470.
14. Tschitschibabin, A.E. (1907). Über einige phenylierte derivate des *p,p*-ditolyls. Ber. Dtsch. Chem. Ges. *40*, 1810–1819.
15. For a review, see: Abe, M. (2013). Diradicals Chem. Rev. *113*, 7011–7088.
16. Kubo, T., Shimizu, A., Sakamoto, M., Uruichi, M., Yakushi, K., Nakano, M., Shiomi, D., Sato, K., Takui, T., Morita, Y., and Nakasuji, K. (2005). Synthesis, intermolecular interaction, and semiconductive behavior of a delocalized singlet biradical hydrocarbon. Angew. Chem. Int. Ed. Engl. *44*, 6564–6568.
17. Shimizu, A., Kubo, T., Uruichi, M., Yakushi, K., Nakano, M., Shiomi, D., Sato, K., Takui, T., Hirao, Y., Matsumoto, K., et al. (2010). Alternating covalent bonding interactions in a one-dimensional chain of a phenalenyl-based singlet biradical molecule having Kekulé structures. J. Am. Chem. Soc. *132*, 14421–14428.
18. Shimizu, A., Hirao, Y., Matsumoto, K., Kurata, H., Kubo, T., Uruichi, M., and Yakushi, K. (2012). Aromaticity and π-bond covalency: prominent intermolecular covalent bonding interaction of a Kekulé hydrocarbon with very significant singlet biradical character. Chem. Commun. (Camb.) *48*, 5629–5631.
19. Kubo, T., Sakamoto, M., Akabane, M., Fujiwara, Y., Yamamoto, K., Akita, M., Inoue, K., Takui, T., and Nakasuji, K. (2004). Four-stage amphoteric redox properties and biradicaloid character of tetra-*tert*-butyldicyclopenta[*b;d*]thieno[1,2,3-*cd*;5,6,7-*c′d′*]diphenalene. Angew. Chem. Int. Ed. Engl. *43*, 6474–6479.
20. For a review, see: Casado, J. (2017). Para-quinodimethanes: a unified review of the

UNIVERSIDAD DE MÁLAGA

Please cite this article in press as: Dressler et al., Diindenoanthracene Diradicaloids Enable Rational, Incremental Tuning of Their Singlet-Triplet Energy Gaps, Chem (2020), https://doi.org/10.1016/j.chempr.2020.02.010

quinoidal-versus-aromatic competition and its implications Top. Curr. Chem. *375*, 73.

21. Zeng, Z., and Wu, J. (2015). Stable π-Extended p-quinodimethanes: synthesis and tunable ground states. Chem. Rec. *15*, 322–328.

22. Zeng, Z., Ishida, M., Zafra, J.L., Zhu, X., Sung, Y.M., Bao, N., Webster, R.D., Lee, B.S., Li, R.W., Zeng, W., et al. (2013). Pushing extended *p*-quinodimethanes to the limit: stable tetracyano-oligo(*N*-annulated perylene) quinodimethanes with tunable ground states. J. Am. Chem. Soc. *135*, 6363–6371.

23. Chase, D.T., Fix, A.G., Kang, S.J., Rose, B.D., Weber, C.D., Zhong, Y., Zakharov, L.N., Lonergan, M.C., Nuckolls, C., and Haley, M.M. (2012). 6,12-Diarylindeno[1,2-*b*]fluorenes: syntheses, photophysics, and ambipolar OFETs. J. Am. Chem. Soc. *134*, 10349–10352.

24. Shimizu, A., Kishi, R., Nakano, M., Shiomi, D., Sato, K., Takui, T., Hisaki, I., Miyata, M., and Tobe, Y. (2013). Indeno[2,1-*b*]fluorene: A 20-π-electron hydrocarbon with very low-energy light absorption. Angew. Chem. Int. Ed. Engl. *52*, 6076–6079.

25. Dressler, J.J., Zhou, Z., Marshall, J.L., Kishi, R., Takamuku, S., Wei, Z., Spisak, S.N., Nakano, M., Petrukhina, M.A., and Haley, M.M. (2017). Synthesis of the unknown indeno[1,2-a] fluorene regioisomer: crystallographic characterization of its dianion. Angew. Chem. Int. Ed. Engl. *56*, 15363–15367.

26. For a review see: Frederickson, C.K., Rose, B.D., and Haley, M.M. (2017). Explorations of the Indenofluorenes and expanded quinoidal analogues Acc. Chem. Res. *50*, 977–987.

27. Rudebusch, G.E., Zafra, J.L., Jorner, K., Fukuda, K., Marshall, J.L., Arrechea-Marcos, I., Espejo, G.L., Ponce Ortiz, R.P., Gomez-García, C.J., Zakharov, L.N., et al. (2016). Diindeno-fusion of an anthracene as a design strategy for stable organic biradicals. Nat. Chem. *8*, 753–759.

28. Rudebusch, G.E., Espejo, G.L., Zafra, J.L., Peña-Alvarez, M., Spisak, S.N., Fukuda, K., Wei, Z., Nakano, M., Petrukhina, M.A., Casado, J., and Haley, M.M. (2016). A biradical balancing act: redox amphoterism in a diindenoanthracene derivative results from quinoidal acceptor and aromatic donor motifs. J. Am. Chem. Soc. *138*, 12648–12654.

29. Marshall, J.L., Uchida, K., Frederickson, C.K., Schütt, C., Zeidell, A.M., Goetz, K.P., Finn, T.W., Jarolimek, K., Zakharov, L.N., Risko, C., et al. (2016). Indacenodibenzothiophenes: synthesis, optoelectronic properties and materials applications of molecules with strong antiaromatic character. Chem. Sci. *7*, 5547–5558.

30. Miyoshi, H., Miki, M., Hirano, S., Shimizu, A., Kishi, R., Fukuda, K., Shiomi, D., Sato, K., Takui, T., Hisaki, I., et al. (2017). Fluoreno[2,3-*b*] fluorene vs indeno[2,1-*b*]fluorene: unusual relationship between the number of π electrons and excitation energy in *m*-quinodimethane-type singlet diradicaloids. J. Org. Chem. *82*, 1380–1388.

31. Barker, J.E., Frederickson, C.K., Jones, M.H., Zakharov, L.N., and Haley, M.M. (2017). Synthesis and properties of quinoidal fluorenofluorenes. Org. Lett. *19*, 5312–5315.

32. Frederickson, C.K., Barker, J.E., Dressler, J.J., Zhou, Z., Hanks, E.R., Bard, J.P., Zakharov, L.N., Petrukhina, M.A., and Haley, M.M. (2018). Synthesis and characterization of a fluorescent dianthraceno-indacene. Synlett *29*, 2562–2566.

33. Dressler, J.J., Teraoka, M., Espejo, G.L., Kishi, R., Takamuku, S., Gómez-García, C.J., Zakharov, L.N., Nakano, M., Casado, J., and Haley, M.M. (2018). Thiophene and its sulfur inhibit indenoindenodibenzothiophene diradicals from low-energy lying thermal triplets. Nat. Chem. *10*, 1134–1140.

34. For a review, see: Hu, P., and Wu, J. (2017). Modern zethrene chemistry Can. J. Chem. *95*, 223–233.

35. Zeng, W., Sun, Z., Herng, T.S., Gonçalves, T.P., Gopalakrishna, T.Y., Huang, K.W., Ding, J., and Wu, J. (2016). Super-heptazethrene. Angew. Chem. Int. Ed. Engl. *55*, 8615–8619.

36. Sun, Z., Lee, S., Park, K.H., Zhu, X., Zhang, W., Zheng, B., Hu, P., Zeng, Z., Das, S., Li, Y., et al. (2013). Dibenzoheptazethrene isomers with different biradical characters: an exercise of Clar's aromatic sextet rule in singlet biradicaloids. J. Am. Chem. Soc. *135*, 18229–18236.

37. Li, Y., Heng, W.K., Lee, B.S., Aratani, N., Zafra, J.L., Bao, N., Lee, R., Sung, Y.M., Sun, Z., Huang, K.W., et al. (2012). Kinetically blocked stable heptazethrene and octazethrene: closed-shell or open-shell in the ground state? J. Am. Chem. Soc. *134*, 14913–14922.

38. For a review see: Konishi, A., Hirao, Y., Kurata, H., Kubo, T., Nakano, M., and Kamada, K. (2014). Anthenes: model systems for understanding the edge state of graphene nanoribbons Pure Appl. Chem. *86*, 497–505.

39. Konishi, A., Hirao, Y., Matsumoto, K., Kurata, H., Kishi, R., Shigeta, Y., Nakano, M., Tokunaga, K., Kamada, K., and Kubo, T. (2013). Synthesis and characterization of quarteranthene: elucidating the characteristics of the edge state of graphene nanoribbons at the molecular level. J. Am. Chem. Soc. *135*, 1430–1437.

40. Bendikov, M., Duong, H.M., Starkey, K., Houk, K.N., Carter, E.A., and Wudl, F. (2004). Oligoacenes: theoretical prediction of open-shell singlet diradical ground states. J. Am. Chem. Soc. *126*, 7416–7417.

41. Purushothaman, B., Bruzek, M., Parkin, S.R., Miller, A.F., and Anthony, J.E. (2011). Synthesis and structural characterization of crystalline nonacenes. Angew. Chem. Int. Ed. Engl. *50*, 7013–7017.

42. Dong, S., Gopalakrishna, T.Y., Han, Y., Phan, H., Tao, T., Ni, Y., Liu, G., and Chi, C. (2019). Extended bis(anthraoxa)quinodimethanes with nine and ten consecutively fused six-membered rings: neutral diradicaloids and charged diradical dianions/dications. J. Am. Chem. Soc. *141*, 62–66.

43. Kubo, T. (2015). Recent progress in quinoidal singlet biradical molecules. Chem. Lett. *44*, 111–122.

44. Sun, Z., Zeng, Z., and Wu, J. (2014). Zethrenes, extended *p*-quinodimethanes, and periacenes with a singlet biradical ground state. Acc. Chem. Res. *47*, 2582–2591.

45. Zeng, Z., Shi, X., Chi, C., López Navarrete, J.T., Casado, J., and Wu, J. (2015). Pro-aromatic and anti-aromatic π-conjugated molecules: an irresistible wish to be diradicals. Chem. Soc. Rev. *44*, 6578–6596.

46. Ravat, P., Šolomek, T., Ribar, P., and Juríček, M. (2016). Biradicaloid with a twist: lowering the singlet–triplet gap. Synlett *27*, 1613–1617.

47. Di Motta, S., Negri, F., Fazzi, D., Castiglioni, C., and Canesi, E.V. (2010). Biradicaloid and polyenic character of quinoidal oligothiophenes revealed by the presence of a low-lying double-exciton state. J. Phys. Chem. Lett. *1*, 3334–3339.

48. Sun, Z., Ye, Q., Chi, C., and Wu, J. (2012). Low band gap polycyclic hydrocarbons: from closed-shell near infrared dyes and semiconductors to open-shell radicals. Chem. Soc. Rev. *41*, 7857–7889.

49. Lu, R.Q., Wu, S., Yang, L.L., Gao, W.B., Qu, H., Wang, X.Y., Chen, J.B., Tang, C., Shi, H.Y., and Cao, X.Y. (2019). Stable Diindeno-fused corannulene regioisomers with open-shell singlet ground states and large diradical characters. Angew. Chem. Int. Ed. Engl. *58*, 7600–7605.

50. Zeng, W., Phan, H., Herng, T.S., Gopalakrishna, T.Y., Aratani, N., Zeng, Z., Yamada, H., Ding, J., and Wu, J. (2017). Rylene ribbons with unusual diradical character. Chem *2*, 81–92.

51. Yamaguchi, K. (1975). The electronic structures of biradicals in the unrestricted Hartree-Fock approximation. Chem. Phys. Lett. *33*, 330–335.

52. Frederickson, C.K., Zakharov, L.N., and Haley, M.M. (2016). Modulating Paratropicity strength in Diareno-fused antiaromatics. J. Am. Chem. Soc. *138*, 16827–16838.

53. Motomura, S., Nakano, M., Fukui, H., Yoneda, K., Kubo, T., Carion, R., and Champagne, B. (2011). Size dependences of the diradical character and the second hyperpolarizabilities in dicyclopenta-fused acenes: relationships with their aromaticity/antiaromaticity. Phys. Chem. Chem. Phys. *13*, 20575–20583.

54. Barker, J.E., Dressler, J.J., Cárdenas Valdivia, A.C., Kishi, R., Strand, E.T., Zakharov, L.N., MacMillan, S.N., Gómez-García, C.J., Nakano, M., Casado, J., and Haley, M.M. (2020). Molecule isomerism modulates the diradical properties of stable singlet diradicaloids. J. Am. Chem. Soc. *142*, 1548–1555.

55. Shao, Y., Head-Gordon, M., and Krylov, A.I. (2003). The spin–flip approach within time-dependent density functional theory: theory and applications to diradicals. J. Chem. Phys. *118*, 4807–4818.

56. Wang, F., and Ziegler, T. (2006). Use of noncollinear exchange-correlation potentials in multiplet resolutions by time-dependent density functional theory. Int. J. Quantum Chem. *106*, 2545–2550.

57. Iikura, H., Tsuneda, T., Yanai, T., and Hirao, K. (2001). A long-range correction scheme for generalized-gradient-approximation exchange functionals. J. Chem. Phys. *115*, 3540–3544.

UNIVERSIDAD DE MÁLAGA

Please cite this article in press as: Dressler et al., Diindenoanthracene Diradicaloids Enable Rational, Incremental Tuning of Their Singlet-Triplet Energy Gaps, Chem (2020), https://doi.org/10.1016/j.chempr.2020.02.010

58. Stein, T., Eisenberg, H., Kronik, L., and Baer, R. (2010). Fundamental gaps in finite systems from eigenvalues of a generalized Kohn-Sham method. Phys. Rev. Lett. *105*, 266802.

59. Park, J.H., Chung, D.S., Park, J.W., Ahn, T., Kong, H., Jung, Y.K., Lee, J., Yi, M.H., Park, C.E., Kwon, S.K., and Shim, H.K. (2007). Soluble and easily crystallized anthracene derivatives: precursors of solution-processable semiconducting molecules. Org. Lett. *9*, 2573–2576.

60. Nakagawa, H., Kawai, S., Nakashima, T., and Kawai, T. (2009). Synthesis and photochemical reactions of photochromic terarylene having a leaving methoxy group. Org. Lett. *11*, 1475–1478.

61. It is worth noting that we did explore use of other low-melting NMR solvents; however, 12 proved to be less soluble and/or precipitated from solution at very cold temperatures.

62. We repeated the X-ray determination of 11 with a crystal from a different batch of material yet obtained essentially the same bond length values.

63. Bleaney, B., and Bowers, K.D. (1952). Anomalous paramagnetism of copper acetate. Proc. R. Soc. Lond. A *214*, 451–465.

UNIVERSIDAD DE MÁLAGA

Chemistry Europe
European Chemical Societies Publishing

WILEY VCH

Excellence in Chemistry Research



Announcing our new flagship journal

- Gold Open Access
- Publishing charges waived
- Preprints welcome
- Edited by active scientists

Meet the Editors of *ChemistryEurope*



Luisa De Cola
Università degli Studi di Milano Statale, Italy



Ive Hermans
University of Wisconsin-Madison, USA



Ken Tanaka
Tokyo Institute of Technology, Japan

UNIVERSIDAD DE MÁLAGA

Chemistry–A European Journal
Research Article
doi.org/10.1002/chem.202300388
Chemistry Europe
European Chemical Societies Publishing
www.chemeurj.org

Check for updates

Orbital Nature of Carboionic Monoradicals Made from Diradicals

Abel Cardenas Valdivia,[a] Yasi Dai,[b] Filippo Rambaldi,[b] Joshua E. Barker,[c] Justin J. Dressler,[c] Zheng Zhou,[d] Yikun Zhu,[d] Zheng Wei,[d] Marina A. Petrukhina,*[d] Michael M. Haley,*[c] Fabrizia Negri,*[b] and Juan Casado*[a]

Abstract: The electronic, optical, and solid state properties of a series of monoradicals, anions and cations obtained from starting neutral diradicals have been studied. Diradicals based on *s*-indacene and indenoacenes, with benzothiophenes fused and in different orientations, feature a varying degree of diradical character in the neutral state, which is here related with the properties of the radical redox forms. The analysis of their optical features in the polymethine monoradicals has been carried out in the framework of the molecular orbital and valence bond theories. Electronic UV-Vis-NIR absorption, X-ray solid-state diffraction and quantum chemical calculations have been carried out. Studies of the different positive-/negative-charged species, both residing in the same skeletal π-conjugated backbone, are rare for organic molecules. The key factor for the dual stabilization is the presence of the starting diradical character that enables to indistinctively accommodate a pseudo-hole and a pseudo-electron defect with certainly small reorganization energies for ambipolar charge transport.

Introduction

The charged forms of π-conjugated molecules are the microscopic particles transported in the semiconductor component in electrical devices, in energy storage substrates, in batteries, etc.[1,2] The charged species are attractive given that they possess an odd number of π-electrons sustained on an even number of carbon sites hence with disruption of the electron/site parity of their neutral precursors. As a result, they electronically reside between even π-electron polyenes[3] and odd electron polymethines,[4] making them ideal for π-electronic studies.

Π-electron molecules preferentially stabilize positive charges over negative charges, the latter still representing a small fraction of all existing carboions.[5,6,7] Moreover, the number of molecules able to stabilize anions and cations on identical π-conjugated molecular skeletons is even smaller.[8,9]

Recently, we have been working on neutral diradicals formed by aromatic recovery of quinoidal spacers featuring a partial unpairing of the electrons from the closed-shell (CS) full-paired configuration (Scheme 1).[10–13] Diradicals, in fact, are characterized by the diradical index, y_0, which varies from 0 to 1 from CS to open-shell (OS) molecules, respectively.[14] A consequence in symmetric diradicals of the large diradical character is that the disconnected electrons become largely confined (i.e., placed in localized orbitals).

We hypothesize that OS character in the neutral diradical precursor is a key electronic aspect to stabilize radical ions of different signs. Supporting this is that most of these molecules display amphoteric electrochemical redox behavior.[15–18] In this article, we explore the redox species of several neutral diradicals, shown in Scheme 1 that consist of planar π-conjugated platforms from the family of indenofluorene[19] and its larger congeners based on fluorenofluorene[20] (**FF**) and diindenoanthracene[21] (**DIAn**). The analogues of **FF** with benzothiophene (BT) termination replacing benzene (B) and with *anti*→*syn* isomerization,[22,23] the so-called indenoindenodibenzothiophenes (**IIDBTs**), are our focus. This family of diradicals spans a range of y_0 values in Scheme 1 from modestly

[a] A. C. Valdivia, Prof. J. Casado
Department of Physical Chemistry
University of Málaga
Andalucia-Tech Campus de Teatinos s/n, 29071 Málaga (Spain)
E-mail: casado@uma.es

[b] Y. Dai, F. Rambaldi, Prof. F. Negri
Dipartimento di Chimica 'Giacomo Ciamician'
Università di Bologna
Via F. Selmi, 2, 40126 Bologna (Italy)
and INSTM, UdR, Bologna (Italy)
E-mail: fabrizia.negri@unibo.it

[c] Dr. J. E. Barker, Dr. J. J. Dressler, Prof. M. M. Haley
Department of Chemistry &
Biochemistry and the Materials Science Institute
University of Oregon
Eugene, Oregon 97403-1253 (USA)
E-mail: haley@uoregon.edu

[d] Dr. Z. Zhou, Y. Zhu, Dr. Z. Wei, Prof. M. A. Petrukhina
Department of Chemistry
University at Albany
State University of New York
Albany, New York 12222-0100 (USA)
E-mail: mpetrukhina@albany.edu

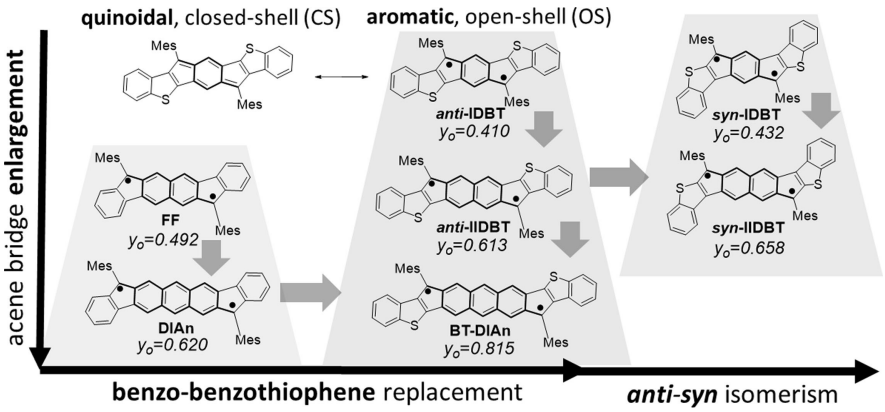
Supporting information for this article is available on the WWW under https://doi.org/10.1002/chem.202300388

© 2023 The Authors. Chemistry - A European Journal published by Wiley-VCH GmbH. This is an open access article under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License, which permits use, distribution and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited and is not used for commercial purposes.

UNIVERSIDAD DE MÁLAGA

© 2023 The Authors. Chemistry - A European Journal published by Wiley-VCH GmbH

15213765, 0, Downloaded from https://chemistry-europe.onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/chem.202300388 by Cbua-Consorcio De Bibliotecas, Wiley Online Library on [23/03/2023]. See the Terms and Conditions (https://onlinelibrary.wiley.com/terms-and-conditions) on Wiley Online Library for rules of use; OA articles are governed by the applicable Creative Commons License

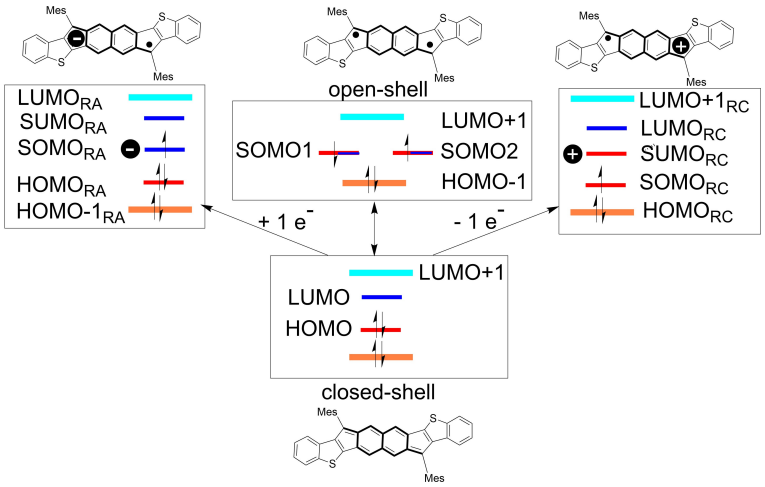


Scheme 1. Neutral diradicals and PUHF/6-31G* y_0 values. In the horizontal axis, benzo-termination of **FF** and **DIAn** (B-) versus the benzothiophene substitution (BT-). In the vertical axis, molecules with increasing acene size. In the top, the quinoidal-to-aromatic (**Q-A**) conversion.

CS to pronounced OS species, which therefore allows for the exploration of the connections of the diradical strength with the structure of the generated charged species.

The opportunity to connect features of charged radicals of different signs, all having polymethine odd number of π-electrons in identical skeletons, with the underlying orbital mechanisms of electron delocalization, is the driving idea in the present work. Additionally, the principal properties of these diradicals here will be done in the context of molecular orbital (MO) description.[24,25] The MO theory is then used to analyze the evolution from diradicals to their parent radicals. A combination of experimental techniques such as UV-Vis-NIR absorption spectra obtained by spectroelectrochemistry in the anodic and cathodic branches and X-ray diffraction of crystalline sodium(I) salts of the mono- and doubly-reduced species is carried out. Quantum chemical calculations of the orbital electronic structure addressing the evaluation of intramolecular reorganization energies for hole and electron transport are further included.

In Scheme 2, we illustrate a simple description of the orbital electronic structure of our neutral diradicals in which the unpaired electrons occupy two degenerate, singly-occupied molecular orbitals (SOMOs – SOMO1 and SOMO2). To correlate orbitals in the neutral and the charged radical molecules, in Scheme 2, we set up a common color code (same color means same orbital nature) that will be followed hereafter. Some orbital labels change from neutral to charged species, in agreement with their electron number, and the subscript (RC for radical cation, or RA for radical anion). In addition, all the orbitals are assumed to hold up to two electrons, except for the SOMO and SUMO orbitals of charged radicals. In these cases, these two different labels are used for the occupied and unoccupied orbital with the same nature (i.e., same color code), ultimately reflecting the different energy levels for α and β spin



Scheme 2. Scheme and nomenclature of the gap orbitals in a diradical and in the anion (RA) and cation (RC) obtained from it. The color code correlates orbitals with similar nature in charged and neutral species. The mixed blue/red color of the SOMOs of the diradical species means that originate from mixing HOMO and LUMO of the quinoidal structure (bottom part). All orbitals are doubly occupied, except for SOMO and SUMO.

© 2023 The Authors. Chemistry - A European Journal published by Wiley-VCH GmbH

15213765, 0, Downloaded from https://chemistry-europe.onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/chem.202300388 by Cbua-Consorcio De Bibliotecas, Wiley Online Library on [23/03/2023]. See the Terms and Conditions (https://onlinelibrary.wiley.com/terms-and-conditions) on Wiley Online Library for rules of use; OA articles are governed by the applicable Creative Commons License

orbitals computed at the unrestricted level of theory (see below).

Results and Discussions

Crystal structures of anti-IIDBT and syn-IIDBT radical anions and dianions

The stability of the negatively charged species[26] made from these diradicals is revealed by the crystallization and x-ray characterization of the solid-state structures in the two isomers of **IIDBT**.[22,23] Synthetic details of the preparation of the crystals are summarized in Scheme S1 and the NMR spectra are shown in Figures S1 and S2. Crystal refinement details and data are given in Table S1 with ORTEP drawings in Figures S3-S5 and space-filling models in Figures S6-S8. Notably, in all crystal structures, the sodium cations are fully enveloped by 18-crown-6 ether and THF molecules, precluding direct metal binding to the anionic counterparts (Figure 1). The structural deformation of neutral ***anti*-IIDBT**[22] and ***syn*-IIDBT**[23] upon reduction (Table 1) is mainly reflected by changes of the C–C and S–C bond lengths. In neutral ***syn*-IIDBT**, the S1-C5 bond length (1.731(3) Å) is shorter than S1-C6 (1.753(4) Å), and both become slightly elongated and better equalized in the radical anion, **Na-*syn*-IIDBT** (avg. 1.758(5) Å) and dianion, **Na_2-*syn*-IIDBT** (avg. 1.752(8) Å). Compared to the neutral state, the bond lengths of C3-C4, C5-C12, and C13-C14 in **Na_2-*syn*-IIDBT** are elongated to 1.471(9), 1.410(10), and 1.379(9) Å, respectively; in contrast, those of C1′-C14 and C4-C5 are shortened to 1.402(9) and 1.400(10) Å, respectively.

In neutral ***anti*-IIDBT**,[22] the two S–C bonds show even more inequality (1.760(3) and 1.716(3) Å, Table 2), and their shortening and equalization (1.753(3) and 1.742(3) Å) is also observed in **Na_2-*anti*-IIDBT**. The two-fold reduction leads to the shortening of the C1′-C14 and C12-C13 bonds (1.399(4) and 1.405(4) Å) and elongation of the C5-C12 and C13-C14 bonds (1.409(4) and 1.380(4) Å), which all fall into the aromatic bond length range. Interestingly, these bond length changes for ***syn*-** and ***anti*-IIDBT** are nicely reproduced by calculations (Figures S9–S10). Furthermore, the core geometry changes of ***syn*-IIDBT** and ***anti*-IIDBT** upon reduction can be illustrated by selected dihedral angles in comparison to the corresponding neutral states (see more details in Table S2).

In **Na-*syn*-IIDBT**, the counterions are packed unidirectionally through C–H···π interactions between ***syn*-IIDBT** monoanions and the 18-crown-6 and THF molecules from the adjacent cationic moieties, with the shortest distances ranging from 2.545(7) to 2.806(7) Å (Figure 2a). In **Na_2-*syn*-IIDBT**, the ionic moieties are stacked into 1D columns through C–H···π contacts between ***syn*-IIDBT**$^{2-}$ and 18-crown-6 (2.550(9)–2.607(9) Å), and those columns are further linked into a 2D network with a rotation angle of 180° (2.729(9) Å, Figure 2b). In the packing of **Na_2-*anti*-IIDBT**, the counterions are stacked based on the C–H···π interactions (2.349(5)–2.801(5) Å) between the ***anti*-IIDBT**$^{2-}$ anions and 18-crown-6 from the neighboring cationic moieties to form a 2D layer (Figure 2c).

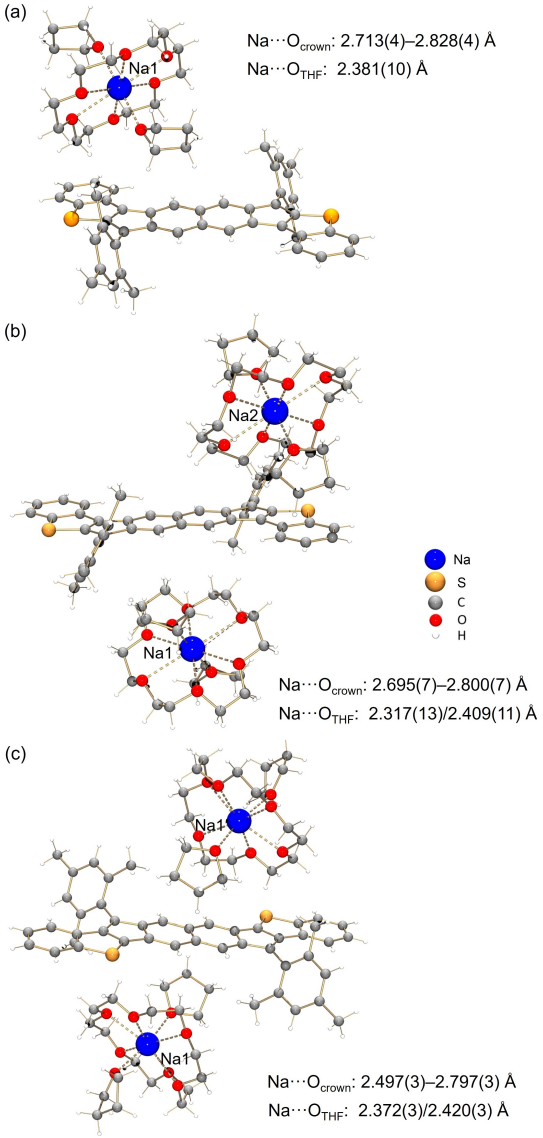


Figure 1. Crystal structures of (a) **Na-*syn*-IIDBT**, (b) **Na_2-*syn*-IIDBT**, and (c) **Na_2-*anti*-IIDBT** (ball-and-stick models).[26] The Na–O distances are consistent with literature values.[27]

Overall, the structural changes of ***syn*-IIDBT** and ***anti*-IIDBT** upon mono-reduction mainly occur on the central naphthalene core, which loses the partial quinoidal-like character and becomes more aromatic; furthermore, re-aromatization is found in the thiophene unit in both dianions. The S-shape distortion from the center to the sides of the molecules is observed in both neutral forms, which becomes more pronounced in **Na_2-*syn*-IIDBT** but less evident in **Na_2-*anti*-IIDBT**.

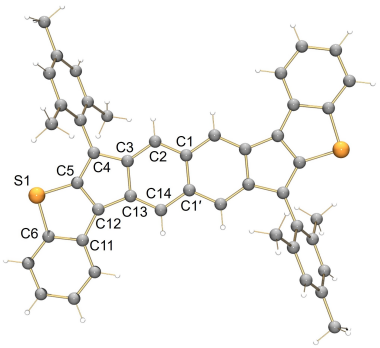
Joint evaluation of the electronic structure of the neutral and monoradicals (charged radicals): Molecular orbital mixing

Spin polarization[28] effects are essential to correctly describe the physics and chemistry of molecular species featuring

© 2023 The Authors. Chemistry - A European Journal published by Wiley-VCH GmbH

15213765, 0, Downloaded from https://chemistry-europe.onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/chem.202300388 by Cbua-Consorcio De Bibliotecas, Wiley Online Library on [23/03/2023]. See the Terms and Conditions (https://onlinelibrary.wiley.com/terms-and-conditions) on Wiley Online Library for rules of use; OA articles are governed by the applicable Creative Commons License

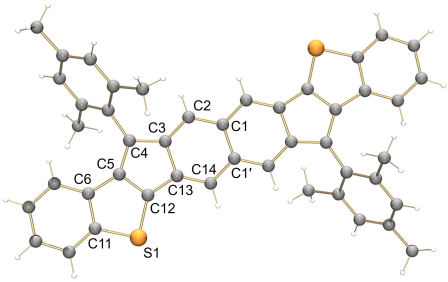
Table 1. Key bond distances (Å) of neutral ***syn*-IIDBT**, **Na-*syn*-IIDBT**, and **Na_2-*syn*-IIDBT**, along with the labelling scheme.



Bond	*syn*-IIDBT[a]	Na-*syn*-IIDBT	Na_2-*syn*-IIDBT
S1-C5	1.731(3)	1.751(5)	1.747(7)
S1-C6	1.753(4)	1.764(5)	1.756(8)
C1-C1′	1.446(6)	1.445(9)	1.450(13)
C1-C2	1.401(4)	1.402(6)	1.398(8)
C1′-C14	1.425(4)	1.416(6)	1.402(9)
C2-C3	1.386(5)	1.387(6)	1.382(9)
C3-C4	1.419(4)	1.434(6)	1.471(9)
C3-C13	1.464(4)	1.454(6)	1.461(9)
C4-C5	1.425(5)	1.407(7)	1.400(10)
C5-C12	1.399(5)	1.405(7)	1.410(10)
C6-C11	1.422(5)	1.424(6)	1.422(10)
C11-C12	1.431(5)	1.418(6)	1.425(10)
C12-C13	1.450(5)	1.428(6)	1.446(9)
C13-C14	1.361(5)	1.376(6)	1.379(9)

[a] Ref. [23].

Table 2. Key bond distances (Å) in neutral ***anti*-IIDBT** and **Na_2-*anti*-IIDBT**, along with the labeling scheme.



Bond	*anti*-IIDBT[a]	Na_2-*anti*-IIDBT
S1-C11	1.760(3)	1.753(3)
S1-C12	1.716(3)	1.742(3)
C1-C1′	1.457(5)	1.461(6)
C1-C2	1.398(4)	1.413(4)
C1′-C14	1.420(4)	1.399(4)
C2-C3	1.387(4)	1.381(4)
C3-C4	1.424(4)	1.431(4)
C3-C13	1.463(3)	1.471(4)
C4-C5	1.426(4)	1.417(4)
C5-C6	1.441(4)	1.452(4)
C5-C12	1.395(4)	1.409(4)
C6-C11	1.416(4)	1.423(5)
C12-C13	1.438(4)	1.405(4)
C13-C14	1.364(4)	1.380(4)

[a] Ref. [22].

unpaired electrons and reveal the importance of electron correlation. Accordingly, double spin polarization effects in

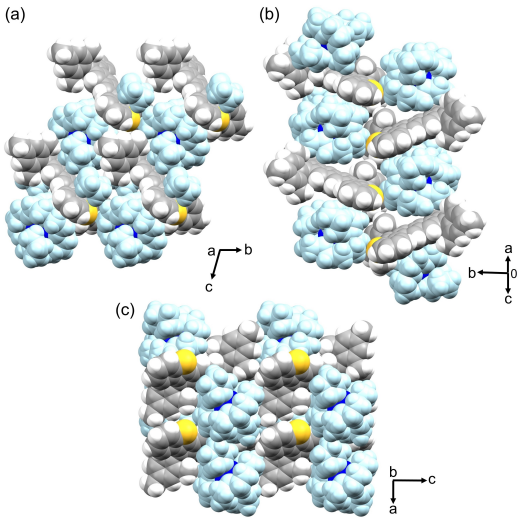


Figure 2. Solid-state packing of (a) **Na-*syn*-IIDBT**, (b) **Na_2-*syn*-IIDBT**, and (c) **Na_2-*anti*-IIDBT** (space-filling models). {Na^+(18-crown-6)$(THF)_2$} moieties and interstitial THF molecules are shown in different shades of blue.

diradicals can be introduced via configuration interaction calculations.[29] A cost-effective alternative relies on the use of unrestricted DFT calculations providing broken symmetry (BS) molecular orbitals. Indeed, BS-UDFT[30] on OS diradicals provide a more accurate representation than restricted CS counterparts and include the spin polarization effects. Spin polarization might also affect single radical species derived from the OS neutral species. To quantify spin polarization in all these species one should determine the changes in unrestricted BS molecular orbitals with respect to the CS (restricted DFT) counterparts. In fact, it is well known that BS orbitals can be represented as linear combinations of CS orbitals.[31] Following this strategy, we determined the orbital mixing for neutral diradicals and charged radicals computed at UDFT level with respect to the corresponding set of CS orbitals.

The orbital energy of both CS (thin lines) orbitals (B3LYP/6-311G*) and BS (thick lines) for the different neutral species are shown in Figure 3 as a function of the diradical character descriptor, y_0 (PUHF).[14,31] The OS species displays a larger orbital energy gap than the CS ones in account of the stabilized neutral diradical configuration. Similar results are obtained as a function of PUB3LYP y_0 values[32] in Table 3 (see Figures S11, S12

Table 3. Intramolecular reorganization energies $\lambda_i(BS)$ and $\lambda_i(CS)$ in eV associated with hole and electron transfer for BT and B derivatives.

Molecule	y_0(PUHF) 6-311G*	Hole transport $\lambda_i(BS)$ [$\lambda_i(CS)$]	Electron transport $\lambda_i(BS)$ [$\lambda_i(CS)$]
anti-IDBT	0.407	– [0.204]	– [0.131]
anti-IIDBT	0.641	0.148 [0.219]	0.100 [0.086]
BT-DIAn	0.758	0.086 [0.175]	0.113 [0.073]
FF	0.523	0.147 [0.227]	0.158 [0.219]
DIAn	0.681	0.069 [0.189]	0.104 [0.169]
syn-IDBT	0.432	– [0.285]	– [0.197]
syn-IIDBT	0.691	0.126 [0.194]	0.078 [0.088]

© 2023 The Authors. Chemistry - A European Journal published by Wiley-VCH GmbH

15213765, 0, Downloaded from https://chemistry-europe.onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/chem.202300388 by Cbua-Consorcio De Bibliotecas, Wiley Online Library on [23/03/2023]. See the Terms and Conditions (https://onlinelibrary.wiley.com/terms-and-conditions) on Wiley Online Library for rules of use; OA articles are governed by the applicable Creative Commons License

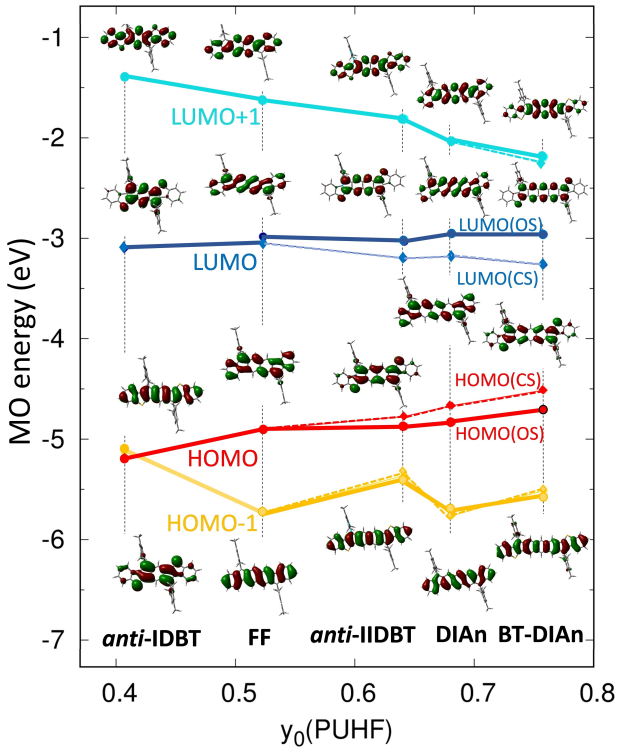


Figure 3. Correlation of B3LYP/6-311G* frontier MO energies of ***anti*-IDBT**, **FF**, ***anti*-IIDBT**, **DIAn** and **BT-DIAn** as a function of y_0 (PUHF). Filled rhombuses/circles correspond to CS-B3LYP/6-311G*/BS-UB3LYP/6-311G* energies.

and S13 together with RM06-2X/6-311G* calculations in Figures S14-S15).

The main trends for the computed CS/BS orbitals and energies in Figure 3 are:

(1) The most striking difference between BT and B terminations relies on the confinement of the HOMO and LUMO, either for the CS and the BS orbitals, between the sulfur atoms in the BT series (only for *anti*-isomers) which produces an effective conjugation extension that is shorter than the whole conjugated carbon skeleton. This is due to the repulsive effect of sulfur atoms.[22]

(2) HOMO/HOMO-1 orbitals are well separated in energy for the B-terminated series, an energy gap that is smaller in the BT-terminated ones with the extreme case of ***anti*-IDBT** where this order is inverted. This is particularly relevant as might impart unique spectroscopic features in its radical cation.

(3) LUMO/LUMO + 1 orbitals are well separated in energy, showing an energy gap decrease with the extension of the conjugated core. This suggests that a similar LUMO + 1/LUMO orbital inversion as that in point (2) might occur in longer members.

(4) HOMO/LUMO orbitals are generally more uniformly delocalized over the conjugated core in B-terminated systems. Orbital mixing coefficients, computed for diradicals and charged radicals (Tables S4-S8), show that BS orbitals (neutral diradicals) are strongly mixed combinations of CS HOMO and LUMO orbitals due to correlation effects including double spin polarization. Such HOMO-LUMO mixing becomes larger for larger diradical character, with mixing coefficients as of 0.45 (see Table S8). In contrast, the orbitals of cations and anions show large superposition with the CS orbital sets, indicating substantially reduced correlation effects in radicals compared to diradicals.

Electronic absorption spectra of the redox species of BT-terminated anti-IIDBT

The electronic UV-Vis absorption spectrum of neutral ***anti*-IIDBT** in Figure 4 shows a main absorption at 725 nm assigned by TD-UDFT calculations as the excitation to the ionic state described by the appropriate combination of the SOMO1→SOMO2 with the SOMO2→SOMO1 promotions (Figure 5). On the other hand, the absorption spectrum of the radical cation of ***anti*-IIDBT** in Figure 4 displays the common pattern found in these spectra of π-conjugated radical cation,[33,34] consisting in the appearance of two absorptions: in this particular case, at 733 nm in the visible region and at 1522 nm in the near-infrared interval. The 1522 nm band is assigned with TD-UDFT calculations to the $SOMO_{RC}(\alpha) \rightarrow LUMO_{RC}(\alpha)$ excitation, while that at 733 nm involves the excitation from a lower energy occupied π orbital of the conjugated core.

Conversely to the two-bands pattern in the radical cation, the spectrum of the radical anion of ***anti*-IIDBT** in Figure 4 only

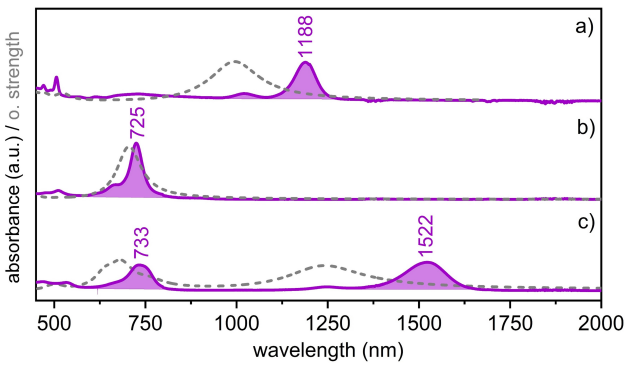


Figure 4. Pink solid lines: UV-Vis-NIR absorption spectra of 10^{-4} M of the radical anion (a), neutral (b), and radical cation (c) of ***anti*-IIBDT**. The redox species are obtained upon electrolysis in CH_2Cl_2/0.1 M Bu_4NPF_6. Gray broken lines correspond to the TD-UB3LYP/6-311G* computed spectra.

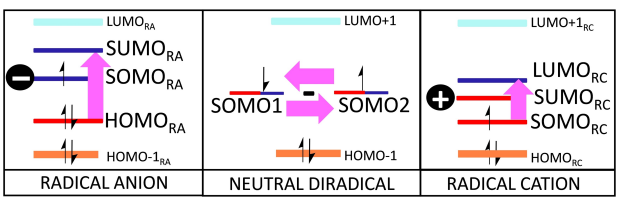


Figure 5. Representation of the electronic excitations (pink arrows) dominating the lowest energy bands in the spectra of neutral diradical, radical cation and radical anion. Orbital labels are according to Scheme 2.

© 2023 The Authors. Chemistry - A European Journal published by Wiley-VCH GmbH

15213765, 0, Downloaded from https://chemistry-europe.onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/chem.202300388 by Cbua-Consorcio De Bibliotecas, Wiley Online Library on [23/03/2023]. See the Terms and Conditions (https://onlinelibrary.wiley.com/terms-and-conditions) on Wiley Online Library for rules of use; OA articles are governed by the applicable Creative Commons License

has one main NIR band at 1188 nm, which is assigned by TD-UDFT to the $HOMO_{RA}(\beta) \rightarrow SUMO_{RA}(\beta)$ excitation (see Figure 5 and Scheme 2).[35,36] Hence, for a same compound, we can observe the evolution of the electronic transitions in the absorption spectra of the odd π-electron radical cation and anion relative to the parent neutral diradical precursor. The lowest energy excitations in the neutral vs. charged ***anti*-IIDBT** (see Figure 5) all involve the frontier orbitals around the gap with a common orbital origin although it appears, as stated, at very different energies in the three species.

Assuming that ***anti*-IIDBT** in its neutral diradical departs from two bonding decoupled SOMO orbitals, one-electron extraction/addition on one of these SOMOs almost restores the nature of CS delocalized orbitals (Table S5), underlying the more significant correlation effects (spin polarization) on the diradicals compared to the monoradicals. Indeed, we find that the MOs of cations and anions almost resemble those of the CS neutrals *(e.g.*, compare Figure S16 with Figure S12). Furthermore, the $SOMO_{RA}$ of the radical anion is exclusively centered in the core of ***anti*-IIDBT** totally excluding the external benzenes. In contrast, the $SOMO_{RC}$ of the radical cation further spreads out across the whole backbone including the terminal moieties, which, in part, explains the smaller energies for its transition compared with the more confined character of the $SOMO_{RA}$ in the anions.

Electronic absorption spectra of the redox species of the three anti isomers with BT termination

Figure 6 shows the UV-Vis-NIR absorption spectra of the cations and anions of ***anti*-IDBT**, ***anti*-IIDBT**, and **BT-DIAn**. We observe the same spectral pattern for the three radical ionic compounds, either cations or anions, which suggests the same assignment as those in ***anti*-IIDBT**. The spectral profile of the radical cation of ***anti*-IDBT**, however, is slightly different compared with those of the other two. The main difference consists in the larger intensity of its $SOMO_{RC} \rightarrow LUMO_{RC}$ band at 598 nm compared with that at 1163 nm, both in ***anti*-IDBT**, an effect that reverses in the larger compounds where the lowest energy NIR band becomes the strongest.

This spectral difference in the radical cation of ***anti*-IDBT** is readily explained by the energy inversion of HOMO/HOMO-1 orbitals (of the neutral species) discussed above (Figure 3) and supported by the predicted spectra (Figure S17). Indeed, if the theoretical electronic absorption spectrum of the radical cation of ***anti*-IDBT** is simulated upon extraction of the electron from the HOMO-1 orbital (instead of the HOMO), namely, the orbital displaying the same nature as the HOMO in longer compounds, it appears remarkably different from its current experimental spectrum (Figure S18) and more similar to those of the longer cations. The different orbital origin of the transition of the ***anti*-IDBT** cation compared to its longer BT-analogues justifies the smaller intensity of its lowest energy band which emerges as a result of the charge transfer excitation from the phenyl substituents to the conjugated core (Table S9).

The progressive energy differentiation between the $SOMO_{RC}$ of ***anti*-IIDBT** and **BT-DIAn** and their $HOMO_{RC}$ in the radical cations (Figure 7) on enlarging the π-core reflects the trend observed in Figure 3 for the neutrals. This might be attributed to the progressive increase of aromatic character on the bridge with size, reminiscent of the increasing diradical character in

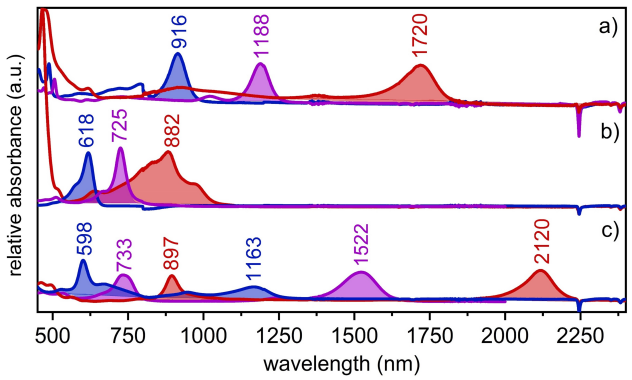


Figure 6. UV-Vis-NIR electronic absorption spectra of 10^{-4} M of the radical anions (a), neutrals (b), and radical cations (c) of ***anti*-IDBT** (blue), ***anti*-IIDBT** (purple), and **BT-DIAn** (red). The redox species are obtained upon electrolysis at 298 K in CH_2Cl_2/0.1 M Bu_4NPF_6.

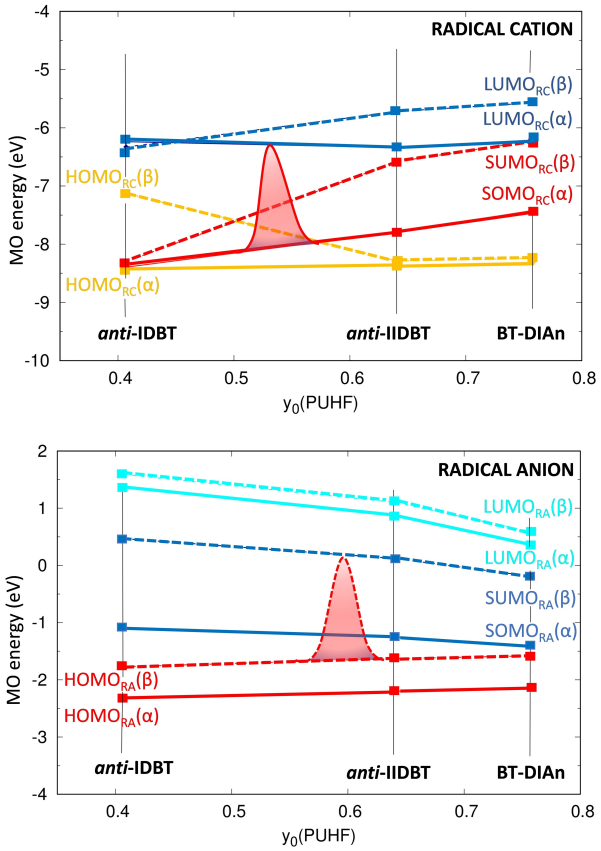


Figure 7. DFT/UB3LYP/6-311G* orbital energies of the cations (top) and anions (bottom) of the BT- compounds. The color codes and orbital levels are in Scheme 2. Solid and dashed lines refer to α and β orbitals. Note that (*) the $SUMO_{RC}$ of **IDBT** corresponds to the $HOMO_{RC}$ of **IIDBT** and **BT-DIAn**. Gaussians show the lowest energy excitation.

© 2023 The Authors. Chemistry - A European Journal published by Wiley-VCH GmbH

15213765, 0, Downloaded from https://chemistry-europe.onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/chem.202300388 by Cbua-Consorcio De Bibliotecas, Wiley Online Library on [23/03/2023]. See the Terms and Conditions (https://onlinelibrary.wiley.com/terms-and-conditions) on Wiley Online Library for rules of use; OA articles are governed by the applicable Creative Commons License

the neutrals. Thus, the absolute energy of the $HOMO_{RC}$ in the radical cation can be related with the aromatic character on the bridge, in such a way that the larger the aromatic character (for a given size) the smaller its absolute energy. Because the diradical character follows the trend of y_0(***anti*-IDBT**) < y_0(***anti*-IIDBT**) < y_0(**BT-DIAn**), thus the aromatic character on the bridge increases in the same way and, therefore, the energy of $HOMO_{RC}$ would concomitantly decrease in absolute terms. This expectation is not fully reproduced by calculations in Figure 7 owing to the attenuation of this "aromatic" effect by the fact that the increasing number of π-electrons on enlarging the bridge size makes the energy of the occupied orbitals to be higher on going from benzene to naphthalene and to anthracene. The compensation of the two effects results in a slight increase of the absolute energy of the $HOMO_{RC}$ orbital in the series that is smaller than that undergone by the $SOMO_{RC}$s of ***anti*-IIDBT** and **BT-DIAn**, unaffected by the aromatic factor and overall resulting in a concomitant $SOMO_{RC}$/$HOMO_{RC}$ energy gap increase.

Conversely, in the radical anions, the $SOMO_{RA}$/$LUMO_{RA}$ energy difference in Figure 7 is reduced as the acene core is extended due to a faster size-dependent energy lowering of the $LUMO_{RA}$ than that of the $SOMO_{RA}$, yielding a net reduction of the energy gap.. In this regard, both the $SOMO_{RA}$ and $LUMO_{RA}$ behave as those of typical π-conjugated molecules which lower the energies of the empty orbitals with the increasing number of π-electrons (in contraposition to the energy increase of the occupied orbital). The correlation and orbital effects introduced in computed MOs and excitation energies of radical anions, neutral diradicals, and radical anions calculated at TD-UB3LYP/6-311G* level nicely account for the chain length dependence of the experimental spectra in Figure 8 (left). On the other hand, if the energies of the $SOMO_{RC}$→$LUMO_{RC}$ bands of the radical cations and the $HOMO_{RA}$→$SOMO_{RA}$ of the radical anions are represented as a function of the diradical index of the neutrals, in Figure 8 (right), there is a general good correlation providing slopes of 1.89 in the anions and 1.44 in the cations due to the above mentioned different π-delocalization natures.

Electronic absorption spectra of the B- and BT-terminated redox species

Figure 9 shows the electronic absorption spectra of the radical anion and cation of **FF** in comparison with those of ***anti*-IIDBT**. Whereas the bands in **FF** in the neutral/radical cation states are located at shorter/higher wavelength/energy than the corresponding species of ***anti*-IIDBT**, surprisingly, the bands of the radical anion of **FF** appear in the opposite disposition relative to those of the anion of ***anti*-IIDBT**. This behavior is also reproduced by theory on the redox species of **FF** and ***anti*-IIDBT** (Figure S19). Such as shown in Figure 3, the HOMO and LUMO electron wavefunctions of **FF** spread over the entire skeleton indicating that, either in their radical cation and anion, the terminal benzenes participate in the stabilization of the two redox species. Conversely in ***anti*-IIDBT**, the LUMO orbital is confined in the central part between the two five member rings. This suggests that the radical anion will not delocalize in the outermost benzenes thus its absorption bands appear at shorter wavelengths compared with those of the anion of **FF**.

Electronic absorption spectra of the redox species upon anti→syn isomerization

Figure 10 shows the UV-Vis-NIR spectra of the redox species of ***anti*-IIDBT** together with those of their ***syn***-isomers (see these of ***syn***- and ***anti*-IDBT** in Figure S20). In all cases, the energy maxima of the lowest energy lying bands are red-shifted on ***syn*-IDBT**/***syn*-IIDBT** relative to ***anti*-IDBT**/***anti*-IIDBT** parents. This trend is reproduced by calculations in Figure S21. Figure 11 compares the orbitals (neutral molecules) around the gap of ***syn*-IIDBT** and ***anti*-IIDBT**. These data reveal that the HOMO and LUMO of the *syn*-isomers spread over the entire π-skeleton, thereby extending their effective conjugation with respect to their *anti*-counterparts, which readily explains the systematic red shift in their spectra.

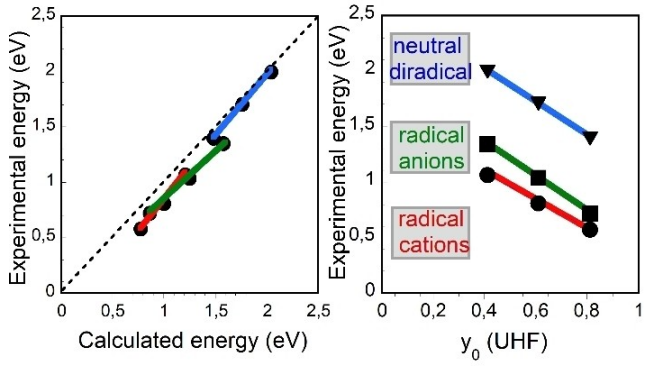


Figure 8. Left: experimental and computed excitation energies for the lowest energy absorption band of the neutral (blue), radical anions (green), and radical cations (red) of BT- derivatives. Right: the experimental energy of the same band versus y_0.

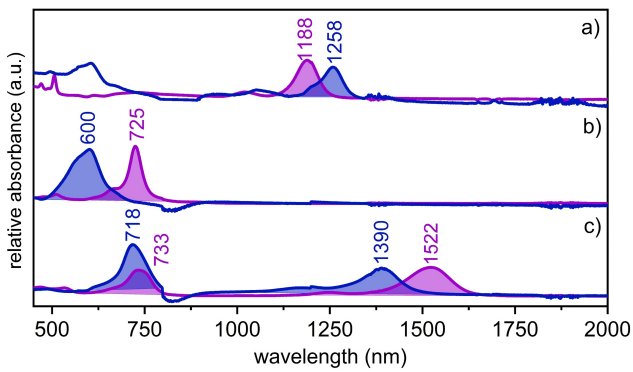


Figure 9. UV-Vis-NIR absorption spectra of 10^{-4} M solutions for the anions (a), neutrals (b) and cations (c) of **FF** (blue) and ***anti*-IIDBT** (purple). The redox species are obtained by electrolysis in CH_2Cl_2/0.1 M Bu_4NPF_6.

© 2023 The Authors. Chemistry - A European Journal published by Wiley-VCH GmbH

15213765, 0, Downloaded from https://chemistry-europe.onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/chem.202300388 by Cbua-Consorcio De Bibliotecas, Wiley Online Library on [23/03/2023]. See the Terms and Conditions (https://onlinelibrary.wiley.com/terms-and-conditions) on Wiley Online Library for rules of use; OA articles are governed by the applicable Creative Commons License

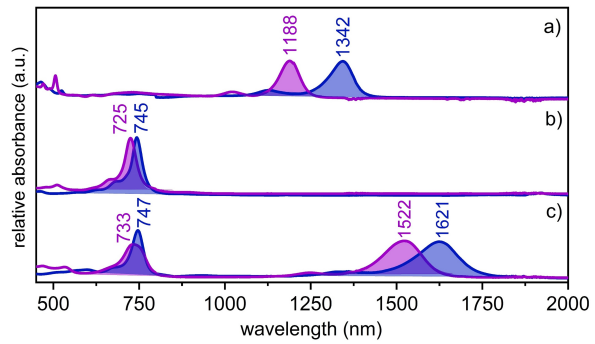


Figure 10. UV-Vis-NIR absorption spectra of 10^{-4} M solutions of the anions (a), neutrals (b), and cations (c) of ***anti*-IIDBT** (purple) and of ***syn*-IIDBT** (blue). The redox species are obtained upon electrolysis in CH_2Cl_2 / 0.1 M Bu_4NPF_6.

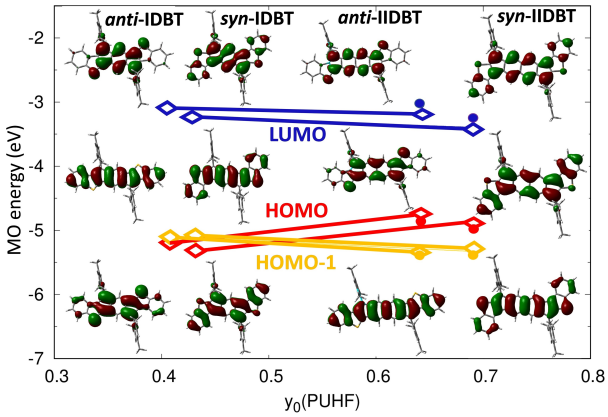


Figure 11. DFT/(U)B3LYP/6-311G* energies (eV) and orbital topologies of ***anti*-IDBT**, ***syn*-IDBT**, ***anti*-IIDBT** and ***syn*-IIDBT** isomers at the CS (rhombuses) and BS (circles) level, in the neutral state.

Intramolecular reorganization energies: impact of B and BT termination

The structural reorganization occurring upon ionization is one of the parameters connected with the efficiency of charge transport in organic semiconductors.[37,38] This is introduced in the semiclassical Marcus equation, with the λ_i parameter which modulates charge transfer rate constants of radical cations and radical anions between vicinal molecules. In this regard, it is interesting to assess interconnections between λ_i in their charged species and diradical characters.

The impact of diradical character can be assessed by comparing λ_i either assuming the CS of the neutral species (without diradical contribution), hereafter labelled $\lambda_i(CS)$ or employing the BS PES (with diradical contribution) to obtain $\lambda_i(BS)$. Both sets of λ_i generally decrease for the larger members (Table 3) partially due to the extension of the conjugated skeleton, as revealed by the $\lambda_i(CS)$ values, but is also driven by the magnitude y_0, as documented by the overall smaller values of $\lambda_i(BS)$ compared to $\lambda_i(CS)$.

Except for the smaller diradicaloids, the computed λ_i are comparable to those of best performing organic semiconductors[38] and display well balanced values for hole and electron transfer. The λ_i values reveal significant differences: i) for B-termination, λ_i for hole and electron transports are similar, and $\lambda_i(BS)$ display a substantial reduction compared to $\lambda_i(CS)$, revealing a balanced intramolecular ambipolar character reinforced by the diradical contribution. BT-*anti*-conformers display a similar trend for hole transfer, with $\lambda_i(CS)$ larger than $\lambda_i(BS)$ and an unexpected opposite trend for electron transfer, with $\lambda_i(BS)$ larger than $\lambda_i(CS)$. Nonetheless, λ_i are small for BT-derivatives in line with the B- ones pointing out to be promising for ambipolar charge transfer. The unusual trend in $\lambda_i(BS)$ for electron transport, larger than $\lambda_i(CS)$, can be rationalized by considering the non-bonding nature of the $SOMO_{RA}$ as compared to the $SOMO_{RC}$ (Figure S16). Because the $SOMO_{RA}$ of the anion is essentially identical to the LUMO of the CS predicted geometry, its non-bonding character implies little geometry changes upon charging and therefore small $\lambda_i(CS)$ values (0.086 and 0.073 eV for ***anti*-IIDBT** and **BT-DIAn**, respectively). This demonstrates that beside the magnitude of diradical character, also the nature of the $SOMO_{RA/RC}$ orbital for the ions controls the magnitude of intra-molecular charge transport parameters. Interestingly, such small reorganization energies are consistent with the reported ambipolar character of **DIAn**.[15]

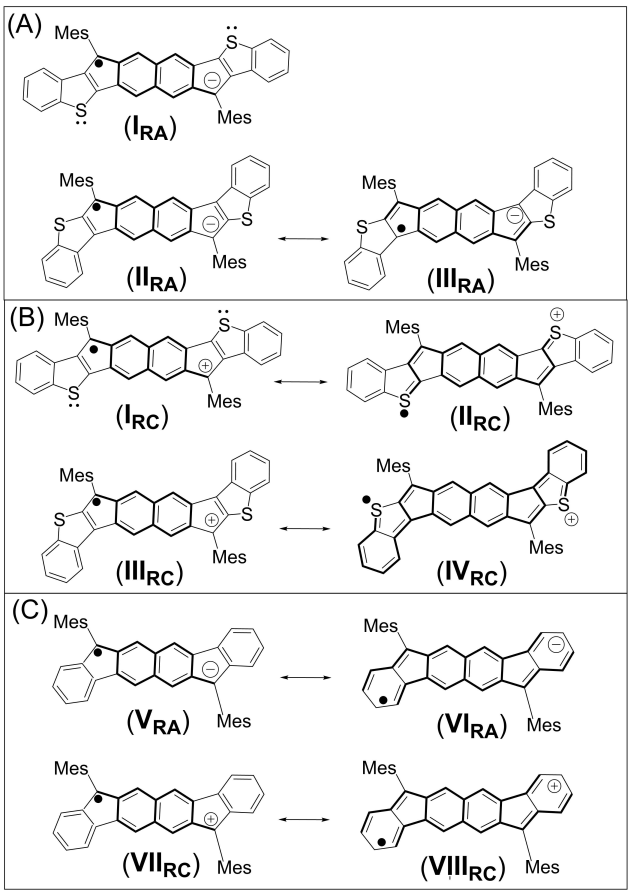
Description in terms of valence canonical forms, VB

In the VB context, the observed behavior of the optical spectra of the redox species of ***anti*-IIDBT** can be addressed assuming that in its radical anion the main VB canonical form ($\mathbf{I}_{RA}$ in Scheme 3) is the form with the negative charge on the apical carbons of the five-membered rings. This form is dominant since: (i) the electron-rich sulfur atom, which repels the negative charge pushing it to resonate through the central π-core; and (ii) aromatic character of the central acene core which prevents charge delocalization. The degree of localization in this $\mathbf{I}_{RA}$ is confirmed by the S1-C12 and C3-C4 bond length increments in Table 1 in the dianion of ***anti*-IIDBT** compared to the neutral. In the radical cation, however, the electron-rich nature of the sulfur permits delocalization of the positive charge, hence blocking further resonance towards the ends (see $\mathbf{I}_{RC}$ and $\mathbf{II}_{RC}$ forms in Scheme 3). In any of the two types of ions, the thiophenes impede delocalization on the peripheral benzenes, with a greater localization effect in the anion forcing the relevant optical bands at larger energies.

In the VB context, cross-conjugation of sulfur regarding the apical carbon radicals of ***syn*-IIDBT** (Scheme 3) accounts for the spectral evolution in the redox states. In the anion of ***syn*-IIDBT**, there are two resonance forms, $\mathbf{II}_{RA}$ and $\mathbf{III}_{RA}$ that similarly cross-conjugate sulfur and negative charge whereas in the anion of ***anti*-IIDBT** it is the VB form, $\mathbf{I}_{RA}$, that puts in linear conjugation the sulfur/charge interaction. This accounts for the red-shifts of the electronic absorption bands in the cross-conjugated systems or on ***anti*-IIDBT→*syn*-IIDBT**. The similar contributions of forms $\mathbf{II}_{RA}$ and $\mathbf{III}_{RA}$ in the anion of ***syn*-IIDBT** is revealed by the length equalization of its C4-C5 and C5-C12 bond distances,

© 2023 The Authors. Chemistry - A European Journal published by Wiley-VCH GmbH

15213765, 0, Downloaded from https://chemistry-europe.onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/chem.202300388 by Cbua-Consorcio De Bibliotecas, Wiley Online Library on [23/03/2023]. See the Terms and Conditions (https://onlinelibrary.wiley.com/terms-and-conditions) on Wiley Online Library for rules of use; OA articles are governed by the applicable Creative Commons License



Scheme 3. VB canonical forms of the anions of ***anti*-IIDBT** and ***syn*-IIDBT** (A), for cations (B), and the same for **FF** (C).

1.407(7) and 1.405(7) Å regarding the same bond distances, 1.425(5) and 1.399(5) Å in the neutral (Table 1). In the cation of ***syn*-IIDBT** the resonance of the positive charge in the sulfur atom implies the rupture of the aromaticity of the external benzene (form $\mathbf{IV_{RC}}$ in Scheme 3) which simultaneously provokes a larger π-electron delocalization over the whole conjugated path and the red-shifts of the electronic bands in the cation of ***syn*-IIDBT** compared to those of the cation of ***anti*-IIDBT**.

In the case of **FF** in Scheme 3 the main VB forms of the two redox species are $\mathbf{V_{RA}}$ and $\mathbf{VII_{RC}}$ which get confined to the apical carbons (blockade effect of the aromatic benzenes surrounding it). In the anion of **FF**, delocalization of the negative charge in the external aromatic benzenes seems more feasible ($\mathbf{VI_{RA}}$) than in the anion of ***anti*-IIDBT** through the thiophene ring (i.e., electronic bands are red-shifted in the anion of **FF**). Interestingly, repulsion of the sulfur towards the negative charge is seemingly more effective to impede its resonance over the external benzenes than the aromatic units in **FF**. The situation is reversed in the cations where the thiophenes strongly favor cation delocalization.

Conclusions

For the study of small-medium diradical character in molecular hydrocarbons, molecular orbital theory based on unrestricted DFT becomes very suitable since electron correlation and spin polarization can be easily considered. Here, we systematically address this problem of electron correlation in a series of neutral diradicals and monoradical charged ions based on the indaceno platform derivatized with benzothiophenes and with isomerization. We found out that in the anions and cations the effects of electron correlation and spin polarization are largely mitigated. The evolution of optical properties of all these redox species have been addressed in terms of their molecular orbital properties and also in the context of the valence bond theory, providing a unified and inter-connected description. In our case, all optical properties are accounted by within the MO picture, while the X-ray structures obtained for some of the radical anions are straightforwardly accounted by the VB description. For the radical anions and cations, we further assess the efficiency of charge transport. Indeed, the computed reorganization energies highlight a potentially efficient ambipolar transport for most of these diradicals, as previously demonstrated for **DIAn**.[15]

The joint effort here to account for molecular properties of complex systems with strong electronic correlation in a common discussion provides a general template that will benefit scientists of different disciplines to better understand the unique properties of diradicals and monoradicals.

Acknowledgements

The authors thank the Spanish Ministry of Science and Innovation (projects MINECO/FEDER PGC2018-098533-B-100 and PID2021-127127NB-I00) and the Junta de Andalucía, Spain (UMA18FEDERJA057 and Proyecto de Excelencia PROYEXCEL-00328). We also thank the Research Central Services (SCAI) of the University of Málaga and the US National Science Foundation (CHE-1954389 to M.M.H., CHE-2003411 to M.A. P.). F.N and Y.D. acknowledge support from "Valutazione della Ricerca di Ateneo" (VRA)-University of Bologna. Y.D. acknowledges Ministero dell'Università e della Ricerca (MUR) for her Ph.D. fellowship.

Conflict of Interest

The authors declare no conflict of interest.

Data Availability Statement

The data that support the findings of this study are available from the corresponding author upon reasonable request.

UNIVERSIDAD DE MÁLAGA

© 2023 The Authors. Chemistry - A European Journal published by Wiley-VCH GmbH

15213765, 0, Downloaded from https://chemistry-europe.onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/chem.202300388 by Cbua-Consorcio De Bibliotecas, Wiley Online Library on [23/03/2023]. See the Terms and Conditions (https://onlinelibrary.wiley.com/terms-and-conditions) on Wiley Online Library for rules of use; OA articles are governed by the applicable Creative Commons License

Keywords: diradicals · indeno-acenes · molecular orbitals · radical anion · radical cation · redox species · valence bond structure

[1] J. L. Bredas, G. B. Street, *Acc. Chem. Res.* **1985**, *18*, 309–315.
[2] a) B. Lüssem, C. M. Keum, D. Kasemann, B. Naab, Z. Bao, K. Leo, *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 13714–13751.
[3] L. M. Tolbert, *Acc. Chem. Res.* **1992**, *25*, 561–568.
[4] L. M. Tolbert, X. Zhao, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 3253–3258.
[5] A. Facchetti, Y. Deng, A. Wang, Y. Koide, H. Sirringhaus, T. J. Marks, R. H. Friend, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 4547–4551; *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 4721–4725.
[6] J. C. Ribierre, T. Fujihara, S. Watanabe, M. Matsumoto, T. Muto, A. Nakao, T. Aoyama, *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 1722–1726.
[7] K. Takahashi, K. Matsuoka, T. Takimiya, Y. A. Otsubo, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 8928–8929.
[8] J. Casado, L. L. Miller, K. R. Mann, T. M. Pappenfus, H. Higuchi, E. Orti, B. Milián, R. Pou-Amérigo, V. Hernandez, J. T. López Navarrete, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 12380–12388.
[9] F. Liu, G. L. Espejo, S. Qiu, M. M. Oliva, J. Pina, J. S. Seixasde Melo, J. Casado, X. Zhu, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 10357–10366.
[10] C. Zhang, S. Medina Rivero, W. Liu, D. Casanova, X. Zhu, J. Casado, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 11291–11295; *Angew. Chem.* **2019**, *131*, 11413–11417.
[11] L. Yuan, D. Huang, S. Medina Rivero, A. Carreras, C. Zhang, Y. Zou, X. Jiao, C. R. McNeill, X. Zhu, C. Di, D. Zhu, D. Casanova, J. Casado, *Chem* **2019**, *5*, 964–976.
[12] L. Yuan, W. K. Heng, B. S. Lee, N. Aratani, J. L. Zafra, N. Bao, R. Lee, Y. M. Sung, Z. Sun, K. W. Huang, R. D. Webster, J. T. L. Navarrete, D. Kim, A. Osuka, J. Casado, J. Ding, J. Wu, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 14913–14922.
[13] S. R. González, Y. Ie, Y. Aso, J. T. López Navarrete, J. Casado, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 16350–16353.
[14] M. Nakano, B. Champagne, *J. Phys. Chem. Lett.* **2015**, *6*, 3236–3256.
[15] G. E. Rudebusch, J. L. Zafra, K. Jorner, K. Fukuda, J. L. Marshall, I. Arrechea-Marcos, G. L. Espejo, C. J. Ponce-Ortiz, C. J. Gomez-Garcia, L. N. Zakharov, M. Nakano, H. Ottosson, J. Casado, M. M. Haley, *Nat. Chem.* **2016**, *8*, 753–759.
[16] T. Jousselin-Oba, M. Mamada, J. Marrot, A. Maignan, C. Adachi, A. Yassar, M. Frigoli, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 9373.
[17] H. K. Kubo, M. Chikamatsu, R. Azumi, J. Tsutsumi, K. Ogawa, W. Yamane, T. Nishiuchi, T. Kubo, T. Hasegawa, K. Kanai, *Adv. Funct. Mater.* **2016**, *26*, 277–283.
[18] Y. Ni, T. Y. Gopalakrishna, H. Phan, T. S. Herng, S. Wu, Y. Han, J. Ding, J. Wu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 9697–9701; *Angew. Chem.* **2018**, *130*, 9845–9849.
[19] D. T. Chase, B. D. Rose, S. P. McClintock, L. N. Zakharov, M. M. Haley, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 1127–1130; *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 1159–1162.
[20] A. S. Hacker, M. Pavano, J. E. Wood, H. Hashimoto, K. M. D'Ambrosio, C. K. Frederickson, J. L. Zafra, C. L. Gómez-García, V. Postils, A. R. McDonald, D. Casanova, D. K. Frantz, J. Casado, *Chem. Commun.* **2019**, *55*, 14186–14189.
[21] J. J. Dressler, A. C. Valdivia, R. Kishi, G. E. Rudebusch, A. M. Ventura, B. E. Chastain, C. J. Gómez-García, L. N. Zakharov, M. Nakano, J. Casado, M. M. Haley, *Chem* **2020**, *6*, 1353–1368.
[22] J. J. Dressler, M. Teraoka, G. Espejo, R. Kishi, S. Takamuku, C. J. Gómez-García, L. N. Zakharov, M. Nakano, J. Casado, M. M. Haley, *Nat. Chem.* **2018**, *10*, 1134–1140.
[23] J. E. Barker, J. J. Dressler, A. C. Valdivia, R. Kishi, E. T. Strand, L. N. Zakharov, S. N. MacMillan, C. J. Gómez-García, M. Nakano, J. Casado, M. M. Haley, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 1548–1555.
[24] T. A. Albright, J. K. Burdett, M. H. Whangbo, *Orbital Interactions in Chemistry, Second Edition*, John Willey and Sons, Hoboken, New Jersey, **2013**.
[25] S. S. Shaik, P. C. Hiberty, *A Chemist's Guide to Valence Bond Theory*. Wiley-Interscience: New Jersey, **2018**.
[26] Deposition Numbers 2210279, 2210280, and 2210281 contain the supplementary crystallographic data for this paper. These data are provided free of charge by the joint Cambridge Crystallographic Data Centre and Fachinformationszentrum Karlsruhe Access Structures service.
[27] a) A. V. Zabula, S. N. Spisak, A. S. Filatov, V. M. Grigoryants, M. A. Petrukhina, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 6476–6484; b) S. N. Spisak, Z. Wei, A. Yu. Rogachev, T. Amaya, T. Hirao, M. A. Petrukhina, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 2582–2587; *Angew. Chem.* **2017**, *129*, 2626–2631.
[28] a) *Diradicals* (Ed.: W. T. Borden) Wiley, New York, **1982**. b) M. Abe, *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 7011–7088.
[29] M. Be Amor, *J. Chem. Phys.* **2020**, *153*, 044118-1-044118-12.
[30] J. Gräfenstein, E. Kraka, M. Filatov, D. Cremer, *J. Mol. Sci.* **2002**, *3*, 360–394.
[31] K. Yamaguchi, *Chem. Phys. Lett.* **1975**, *33*, 330–335.
[32] S. Canola, J. Casado, F. Negri, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2018**, *20*, 24227–24238.
[33] E. E. Havinga, J. L. van Donger, R. A. J. Janssen, J. Cornil, J. L. Brédas, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 1509–1522.
[34] S. Barlow, C. Risko, S. A. Odom, S. Zheng, V. Coropceanu, L. Beverina, J. L. Brédas, S. R. Marder, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 10146–10155.
[35] H. Hayashi, J. E. Barker, A. Cárdenas Valdivia, R. Kishi, S. N. MacMillan, C. J. Gómez-García, H. Miyauchi, Y. Nakamura, M. Nakano, S. Kato, M. M. Haley, J. Casado, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 20444–20455.
[36] G. E. Rudebusch, G. Z. Espejo, J. L. Zafra, M. Pena-Alvarez, S. N, Spisak, K. Fukuda, Z. Wei, M. Nakano, M. A. Petrukhina, J. Casado, M. M. Haley, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 12648–12654.
[37] J. L. Brédas, D. Beljonne, V. Coropceanu, J. Cornil, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 4971–5004.
[38] V. Coropceanu, J. Cornil, D. A. da Silva Filho, Y. Olivier, R. Silbey, J. L. Brédas, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 926–952.

Manuscript received: February 6, 2023
Accepted manuscript online: February 7, 2023
Version of record online: ■■, ■■

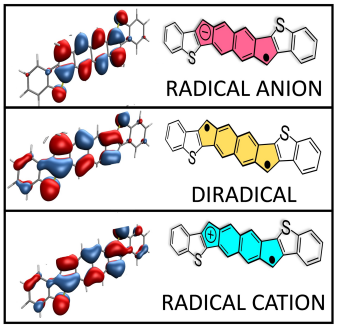
UNIVERSIDAD DE MÁLAGA

© 2023 The Authors. Chemistry - A European Journal published by Wiley-VCH GmbH

15213765, 0, Downloaded from https://chemistry-europe.onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/chem.202300388 by Cbua-Consorcio De Bibliotecas, Wiley Online Library on [23/03/2023]. See the Terms and Conditions (https://onlinelibrary.wiley.com/terms-and-conditions) on Wiley Online Library for rules of use; OA articles are governed by the applicable Creative Commons License

RESEARCH ARTICLE

Monoradical cations and anions made by redox electron transfer on neutral diradicals and both with different sign charges stabilized in an identical π-conjugated platform are understood from a dual perspective as provided by molecular orbital theory and valence bond theory. Their solid-state structures and optical properties as well as their validity for ambipolar charge transport are discussed.



A. C. Valdivia, Y. Dai, F. Rambaldi, Dr. J. E. Barker, Dr. J. J. Dressler, Dr. Z. Zhou, Y. Zhu, Dr. Z. Wei, Prof. M. A. Petrukhina, Prof. M. M. Haley*, Prof. F. Negri*, Prof. J. Casado**

1 – 11

Orbital Nature of Carboionic Monoradicals Made from Diradicals

15213765, 0, Downloaded from https://chemistry-europe.onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/chem.202300388 by Cbua-Consorcio De Bibliotecas, Wiley Online Library on [23/03/2023]. See the Terms and Conditions (https://onlinelibrary.wiley.com/terms-and-conditions) on Wiley Online Library for rules of use; OA articles are governed by the applicable Creative Commons License

UNIVERSIDAD DE MÁLAGA

JACS
JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY
Article
Cite This: J. Am. Chem. Soc. 2020, 142, 1548−1555
pubs.acs.org/JACS

Molecule Isomerism Modulates the Diradical Properties of Stable Singlet Diradicaloids

Joshua E. Barker,[†] Justin J. Dressler,[†] Abel Cárdenas Valdivia,[‡] Ryohei Kishi,[§] Eric T. Strand,[†] Lev N. Zakharov,[∥] Samantha N. MacMillan,[¶] Carlos J. Gómez-García,[⊥] Masayoshi Nakano,*[,§,□,○,#] Juan Casado,*[,‡] and Michael M. Haley*[,†,△]

[†]Department of Chemistry & Biochemistry and the Materials Science Institute, University of Oregon, Eugene, Oregon 97403-1253, United States

[‡]Department of Physical Chemistry, University of Malaga, Campus de Teatinos s/n 29071 Malaga, Spain

[§]Department of Materials Engineering Science, Graduate School of Engineering Science, Osaka University, Toyonaka, Osaka 560-8531, Japan

[∥]CAMCOR, University of Oregon, Eugene, Oregon 97403-1433, United States

[¶]Department of Chemistry & Chemical Biology, Cornell University, Ithaca, New York 14853, United States

[⊥]Department of Inorganic Chemistry and Instituto de Ciencia Molecular, Universidad de Valencia, 46980 Paterna, Spain

[□]Center for Spintronics Research Network, Graduate School of Engineering Science, Osaka University, Toyonaka, Osaka 560-8531, Japan

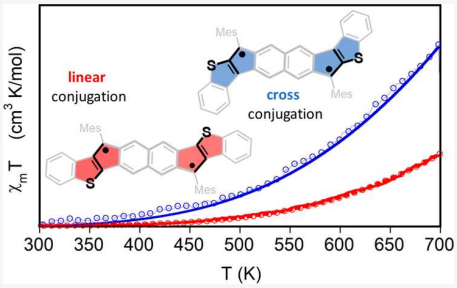
[○]Quantum Information and Quantum Biology Division, Institute for Open and Transdisciplinary Research Initiatives, Osaka University, Toyonaka, Osaka 560-8531, Japan

[#]Institute for Molecular Science, 38 Nishigo-Naka, Myodaiji, Okazaki 444-8585, Japan

[△]Phil and Penny Knight Campus for Accelerating Scientific Impact, University of Oregon, Eugene, Oregon 97403-6231, United States

Supporting Information

ABSTRACT: Inclusion of quinoidal cores in conjugated hydrocarbons is a common strategy to modulate the properties of diradicaloids formed by aromaticity recovery within the quinoidal unit. Here we describe an alternative approach of tuning of diradical properties in indenoindenodibenzothiophenes upon *anti* → *syn* isomerism of the benzothiophene motif. This alters the relationship of the S atom with the radical center from linear to cross conjugation yet retains the same 2,6-naphtho conjugation pattern of the rearomatized core. We conduct a full comparison between the *anti* and *syn* derivatives based on structural, spectroscopic, theoretical, and magnetic measurements, showing that these systems are stable open-shell singlet diradicaloids that only access their triplet state at elevated temperatures.



INTRODUCTION

The subject of open-shell character and its interplay with the fundamental properties in polycyclic hydrocarbons[1] is a topic of high relevance to organic electronics.[2] Among molecules possessing open-shell character, diradicals[3] in particular have garnered substantial attention, as they have been proposed as candidates for a variety of materials applications, such as ambipolar organic field effect transistors, singlet fission in organic photovoltaics, and organic spintronics.[4] The design of Kekuléan diradicals is mainly based on a quinoidal core that upon recovery of aromaticity stabilizes the open-shell form (Figure 1).[5] Depending upon the length of the quinoidal motif, the diradical character index (y)[6] and its closely related observable property, the singlet−triplet energy gap (ΔE_{ST}), can be broadly modulated. Though there are other structural features, such as the presence of donor and acceptor groups[7] and the flexibility of the rearomatized core,[8] this quinoidal strategy represents the first and simplest method for tuning the electronic and magnetic properties of diradicaloids and has resulted in a wide range of ΔE_{ST} values in the literature.[5] Adherence to this strategy has resulted in a shotgun approach focused on the synthesis of diversiform quinoidal topologies for the design of Kekuléan diradicaloids.[5] A more deliberate tactic for tuning ΔE_{ST} requires consideration of additional electronic factors that could provide further improvement of the broader quinoidal strategy. We posit that a "structure refinement approach", based on subtle/minor alteration of

Received: November 4, 2019
Published: December 26, 2019

Downloaded via UNIV DE MALAGA on September 15, 2020 at 08:26:49 (UTC).
See https://pubs.acs.org/sharingguidelines for options on how to legitimately share published articles.

UNIVERSIDAD DE MÁLAGA

© 2019 American Chemical Society

DOI: 10.1021/jacs.9b11898
J. Am. Chem. Soc. 2020, 142, 1548−1555

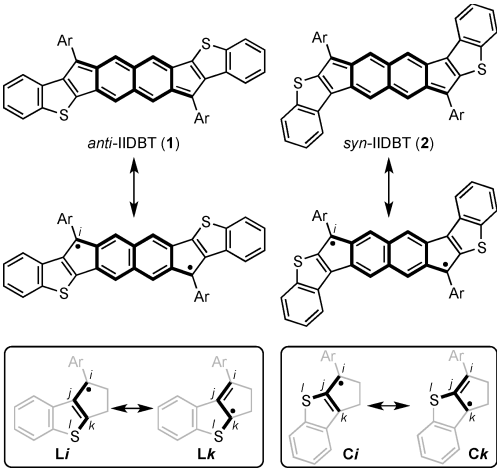


Figure 1. Chemical structures of *anti*-IIDBT (**1**) and *syn*-IIDBT (**2**). All canonical forms possess 2,6-naphtho conjugation (bold bonds). In boxes, linear conjugation (left, **L*i*** and **L*k***) vs cross conjugation (right, **C*i*** and **C*k***) dispositions of the labeled *ijkl* atoms where delocalization of the radical centers to the *k* atoms disrupts thiophene aromaticity.

molecular geometry yet with retention of the same quinoidal/diradical core might allow a more rational modulation of ΔE_{ST}.

We recently reported the *anti*-indenoindenodibenzothiophene diradicaloid **1** (*anti*-IIDBT, Figure 1)[9] with a medium−large *y* value (0.61; PUHF/6-311G* level of theory) and a large ΔE_{ST} (−8.0 kcal mol^{-1}; experimental magnetic susceptibility measurements). Theoretical examination of the molecular parameters involved in the $y-\Delta E_{ST}$ connection found that the position of the sulfur atom (i.e., its lone π-electron pair) relative to the radical center plays a key role increasing ΔE_{ST} at constant *y*. Analysis of the *syn*-IIDBT (**2**) regioisomer therefore became necessary to confirm the theoretical predictions. In the IIDBTs *anti*- and *syn*- denote the position of the sulfur atom relative to the apical carbon (carbon *i*, Figure 1) of the five-membered ring, where the radical can delocalize from *i* to atom *k* in each isomer (canonical forms **L*i*−L*k*** and **C*i*−C*k***). It is important to note that the 2,6-naphtho conjugation path of the radicals is consistent in both **1** and **2**, enabling direct comparison of the effects of the sulfur positioning. Linear conjugation of the sulfur and the radical along the path *ijkl* (**L*i*** and **L*k***) in **1** is in contrast to cross-conjugation along *ijk* in **2** (**C*i*** and **C*k***), and in forms **L*k*** and **C*k*** the thiophene aromaticity is broken, all of which highlight the changing role of the sulfur to act electronically on the radical centers. As a result, this scenario could offer the desired "tuning" of ΔE_{ST} consisting of (i) the relative through-bond separation between the sulfur and the radical center that are three and one atoms apart in **L*i*** and **L*k*** (Figure 1, **1**) compared to two atoms apart in **C*i*** and **C*k*** (Figure 1, **2**) and (ii) the change in the conjugation mode (linear vs cross) between the S lone pair and the radical as discussed above.

Previously reported carbon-based diradicaloid regioisomers have illustrated stark differences in properties that result from making small geometric changes to a molecule; however, in most of these existing cases, structural isomerism concomitantly changes the conjugation pattern, thus altering the diradical character based on the quinoidal character of the molecule.[10] For instance, the known dibenzoheptazethrene isomers (Figure 2) exhibit a marked difference in magnetic

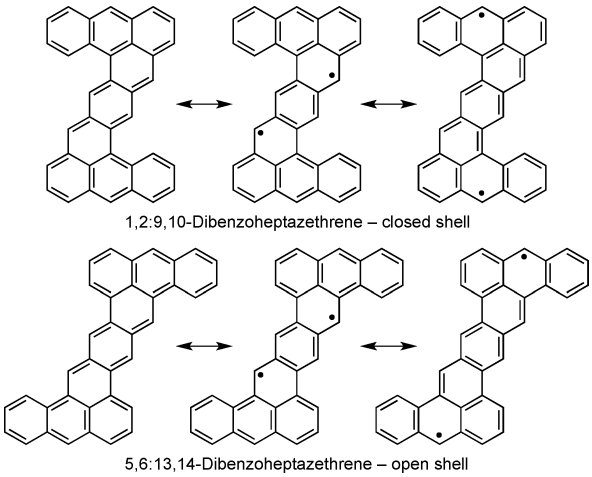
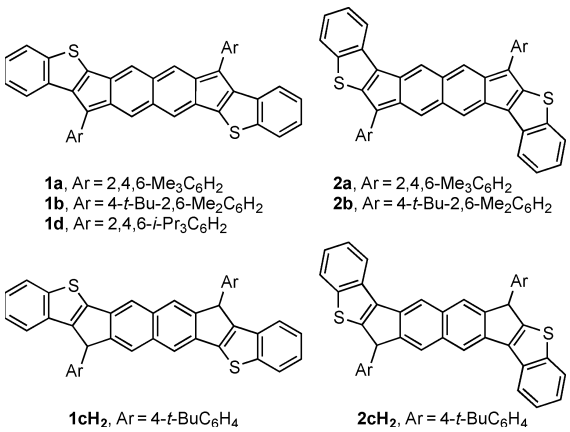


Figure 2. Diradical resonance forms of the hydrocarbon core of the two known dibenzoheptazethrene regioisomers.

properties: whereas the 5,6:13,14-regioisomer displays pronounced open-shell character, the 1,2:9,10-isomer is closed shell.[10d] This difference is exacerbated in the indenofluorene family,[11,12] as there is the possibility of either para, meta, or ortho conjugation between the radical centers (Figure S1), which imparts significant changes in the magnetic structure to the extent that, from one isomer to another, the ground electronic state can even change from singlet to triplet.[11e,13] Furthermore, substituent type and placement on the hydrocarbon backbone very often vary within the isomer series, thus diminishing meaningful comparison of molecule electronic and magnetic properties.[10d,f−i] Structural isomerism in nitrogen- (verdazyl) and oxygen-based (nitroxide) diradicals has also been reported, but in these cases there is little effect on magnetic properties, as the radical centers are not conjugated to the backbone.[14]

Unlike previous examples, the relationship of the radical centers in this current study, namely, 2,6-conjugation, and the bond of benzothiophene fusion (*jk* in Figure 1) are identical in both **1** and **2**, thus meaning that only a single parameter that could influence magnetic properties is altered. Herein we report the synthesis of the *syn*-IIDBT isomers **2a**, **2b**, and **2cH$_2$** as well as new *anti*-IIDBT **1b** (Chart 1) and computationally and experimentally corroborate that varying the benzothio-

Chart 1



UNIVERSIDAD DE MÁLAGA

DOI: 10.1021/jacs.9b11898
J. Am. Chem. Soc. 2020, 142, 1548−1555

phene subunit from *anti* to *syn* orientation in the IIDBT scaffold is an efficient strategy to modulate ΔE_{ST}.[6] In addition, we demonstrate that these molecules are stable singlet diradicaloids at room temperature and only access the triplet state at elevated temperatures, where they are stable upward of 375−400 °C.

RESULTS AND DISCUSSION

Computations. Quantum chemical calculations have been performed to explore the validity of our hypothesis. Equation 1 provides, in the two-electron diradical model,

$$\Delta E_{ST} = \frac{U}{2}\left[1 - \frac{1}{\sqrt{y(2-y)}}\right] + 2K_{ab} = \frac{U}{2} f_{ST}(y) + 2K_{ab} \quad (1)$$

the dependence of ΔE_{ST} on y (defined in Equation 2)

$$y = 1 - \frac{1}{\sqrt{1 + \left(\frac{U}{4t_{ab}}\right)^2}} \quad (2)$$

in terms of U (the difference between on- and intersite Coulomb repulsions), t_{ab} (the transfer integral) and K_{ab} (direct exchange integral), where a and b define the electrons in the localized natural orbitals. Table 1 summarizes the main theoretical data for both **1** and **2** (see the Supporting Information for additional details in Table S1).

Table 1. Theoretically Estimated y and ΔE_{ST} Values Together with the Main Physical Parameters

	$y^{a,b}$	$\Delta E_{ST}{}^{a,c}$ (kcal mol^{-1})	$U/2^{a,d}$ (eV)	$\lvert t_{ab}\rvert^{a,d}$ (eV)	$2K_{ab}{}^{a,d}$ (eV)
1	0.613	−8.77	1.563	1.031	0.165
2	0.658	−8.06	1.404	0.905	0.130

[a]Geometry optimization for the singlet/triplet states and frequency analyses were performed at the R- and UB3LYP/6-311G* levels, respectively. [b]Calculated at the PUHF/6-311G* level. [c]Adiabatic ΔE_{ST} value calculated at the spin-flip noncollinear (SF-NC)-TDDFT PBE5050/6-311G* level along with R- or UB3LYP/6-311G* zero-point vibrational energy correction for each spin state. [d]Estimated at the CASCI(2,2)/6-311G* level using the (tuned-)LC-RBLYP MOs (denoted as tuned-LC-RBLYP-CASCI(2,2)/6-311G*). Additional details are given in the Supporting Information.

The computational results reveal that *anti* → *syn* isomerism slightly increases y and decreases ΔE_{ST}, the mechanism of which can be discussed by evaluating the integral parameters (see Table S1 for details of the integral evaluations). For proper disjoint orbitals, such as in our case, $K_{ab} \ll \frac{U}{2} f_{ST}(y)$; hence, according to the values in Table 1, the term containing U and t_{ab} is the dominant factor as far as ΔE_{ST} is concerned. Thus, the increase in U/t_{ab} in **2** (3.10) compared to U/t_{ab} in **1** (3.03) anticipates a moderate increase of y in the *syn* isomer and a concomitant decrease in ΔE_{ST}. The $U_{syn} < U_{anti}$ reveals that the repulsive terms between the radical and the sulfur decrease in **2**, which can be explained by the location of the radical center relative to the sulfur in cross conjugation compared to linear conjugation in **1** (see bold paths in the boxes of Figure 1). In addition, t_{ab}-*syn* < t_{ab}-*anti* is due to enlargement of the interaction distance between the two radicals in the delocalized forms **L*k*** and **C*k***. Form **C*k*** is possible in **2** because of the same cross-conjugation effect, while in the case of **1**, this delocalized form is less feasible due to geminal repulsion between the radical and the sulfur. To further corroborate this description, Figure 3 shows the odd-electron density maps for **1** and **2**, which indicate very little amplitude on the S atom of **2** yet rather large amplitude in the same heteroatom in **1** (see Figure S2 for the HONO/LUNO orbitals and Figure S3 for the Mulliken population analysis). This illustrates the effect of the cross-conjugation mode in the *syn* isomer, which isolates the sulfur from the radical conjugation paths. All these factors contribute to a suitable modulation of ΔE_{ST}, thus fulfilling our purposes in this study.

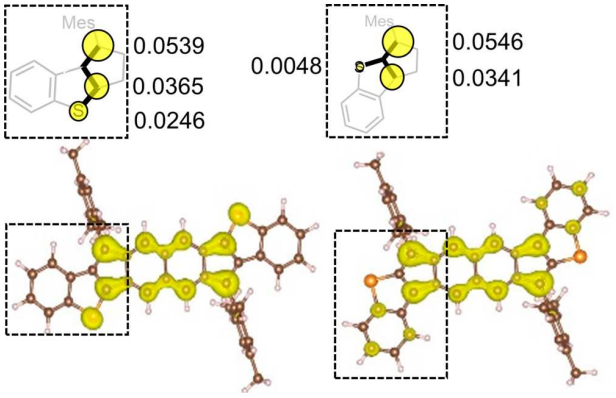


Figure 3. Odd-electron density maps for **1a** (left) and **2a** (right) with contour value 0.0005 au calculated at the tuned-LC-RBLYP-CASCI(2,2)/6-311G* level. Mulliken population analysis for the odd-electron density on the relevant carbon and sulfur atoms of the linear and cross-conjugated paths is shown on top.

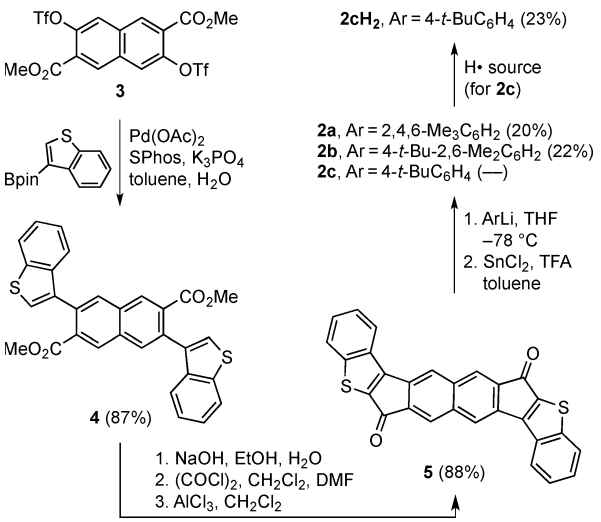
In solid-state physics, the Hubbard model[15] successfully accounts for the electronic properties of conductive and semiconducting π-conjugated materials in which two basic electronic parameters are considered among the interacting electrons, namely, the transfer integral, t, and the repulsion term U. One prediction of the model is that the semiconducting energy gap increases with increasing U and decreases with increasing t (a nice case of this U versus t balance is the Mott metal−insulator transition[16]). This description is very similar to that employed in the two-electron model for our case. Here, although t_{ab} is not equal for both isomers, the increase of electronic repulsion U in **1** compared to **2** enlarges the observed magnetic ΔE_{ST} gap on **2** → **1**. This comparison nicely discloses the close correspondence between solid-state physics and molecular physics to address closely related phenomena.

Synthesis. Encouraged by the promising theoretical predictions, the *syn*-IIDBTs **2** were prepared via a similar synthetic route used for **1**. Starting from known bistriflate **3**[17] (Scheme 1), Suzuki−Miyaura cross-coupling with benzothiophene 3-boronpinacolate ester[18] furnished diester **4** in an 87% yield. Saponification of **4** followed by acyl chloride formation and then intramolecular Friedel−Crafts acylation yielded essentially insoluble dione **5**. Reaction of **5** with mesityllithium at −78 °C gave the penultimate diol, which is then reductively dearomatized using $SnCl_2$ in rigorously anaerobic and anhydrous reaction conditions to afford fully conjugated, deep green **2a** in modest yield. Use instead of 2,6-dimethyl-4-*tert*-butylphenyllithium or 4-*tert*-butylphenyllithium gave *syn*-IIDBTs **2b** and **2cH$_2$**, respectively, with the latter structure

UNIVERSIDAD DE MÁLAGA

DOI: 10.1021/jacs.9b11898
J. Am. Chem. Soc. 2020, 142, 1548−1555

Scheme 1. Synthesis of *syn*-IIDBTs 2



gaining two hydrogen atoms because of the reduced steric protection of the radical centers, in analogy to formation of **1cH$_2$**.[9] Additionally, treatment of the known *anti*-IIDBT dione[9] with 2,6-dimethyl-4-*tert*-butylphenyllithium followed by $SnCl_2$ furnished the new *anti*-IIDBT **1b**.

Solid-State Structure. Dark green crystals suitable for X-ray diffraction were obtained by slow evaporation of a solution of **2b** in a 10:1 mixture of $CHCl_3$ and CH_3CN. The resultant X-ray structure and the relevant experimentally and computationally determined bond lengths for **1** and **2** are given in Figure 4. The X-ray data revealed that the carbon−carbon bond length from the apical carbon to the naphthalene core is 1.419(4) Å, which is comparable in length to the analogous bond in the crystal structures of **1a** (1.424(4) Å)[9] and **1d** (1.426(5) Å; see Figure S5 in the Supporting Information). All three values are roughly the same within experimental error and suggest a pronounced open-shell character of the IIDBT scaffold. In contrast, the analogous CC bond in closed-shell molecules is usually in the range of 1.38−1.40 Å.[11a,c,12b] Interestingly, these ∼1.42 Å values also show that the steric bulk of the aryl group attached to the apical carbon has little to no effect on this bond length (e.g., **1d**), as might be expected given their orthogonality with respect to the plane of the IIDBT framework. The biggest disparity between the structures of **1a**/**d** and **2b** resides in the thiophene rings, where there is a marked difference in the C−S bond lengths, 1.731/1.753 Å for **2b** vs 1.716/1.760 Å for **1a**, reflecting the differences in S orientation, i.e., the linear conjugation vs cross-conjugation arguments. The computational bond lengths do an excellent job replicating the aforementioned trends (Figures 4 and S4 and S5).

In the crystal lattice, **2b** packs as dimeric pairs where one of the outer benzene ring overlaps with the same ring of its nearest neighbor with intermolecular $\pi-\pi$ distances of 3.47−3.51 Å. Although the odd-electron density map in Figure 3 does show finite density on three of the benzene carbons of **2a**, these particular carbons overlap with the three benzene carbons that have negligible density; thus, the likelihood of magnetic interactions between neighboring molecules in the solid state is minimal. This result is in sharp contrast with Kubo's related bisphenalenyl-fused indacene (**6**)[19] and indenoindene (**7**)[20] molecules, which do display multiple

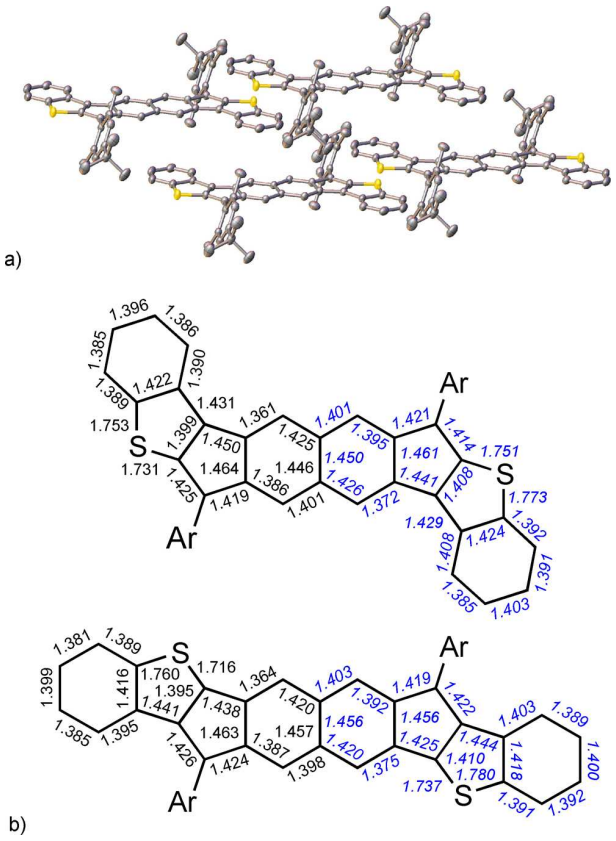
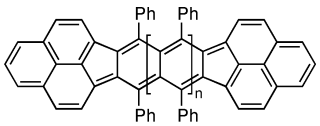


Figure 4. (a) Molecular packing of **2b** with the ellipsoids drawn with 50% probability level; hydrogens are omitted for clarity. (b) Experimental (black) bond lengths for the core motifs of **2b** and **1a** along with the calculated (blue) values for **2a** and **1a**.

close $\pi-\pi$ contacts between carbons of high spin density of the phenalenyl groups (e.g., 3.10−3.23 Å for **7**), suggestive of strong π-dimer formation in the solid state. In the case of **1a** there are only two close $\pi-\pi$ contacts (3.49 and 3.53 Å), whereas in **1d** the analogous distances are all >3.7 Å; however, the outer benzenes possess negligible odd electron density (Figure 3), indicating no intermolecular magnetic interactions are present within these IIDBT scaffolds in the solid state.



6, n = 0
7, n = 1

Spectroscopic Properties: Absorption and Raman Data. The electronic absorption spectra (Figure 5, top) depict a red-shift of +25 nm from 724 to 749 nm going from **1a** to **2a**, indicating a reduction of the optical gap even though the two compounds are compositionally identical. Quantum chemical calculations (TD-UB3LYP/6-311G* level) also predict a similar red-shift from 703 nm for **1a** to 741 nm for **2a** (see Tables S2 and S3) of the main lowest energy lying theoretical excitation, which corresponds to a HOMO−LUMO transition. In the lowest energy part of these strong absorptions, weak shoulders can also be observed that are typical of diradical molecules and are associated with double excitations. This is

UNIVERSIDAD DE MÁLAGA

DOI: 10.1021/jacs.9b11898
J. Am. Chem. Soc. 2020, 142, 1548−1555

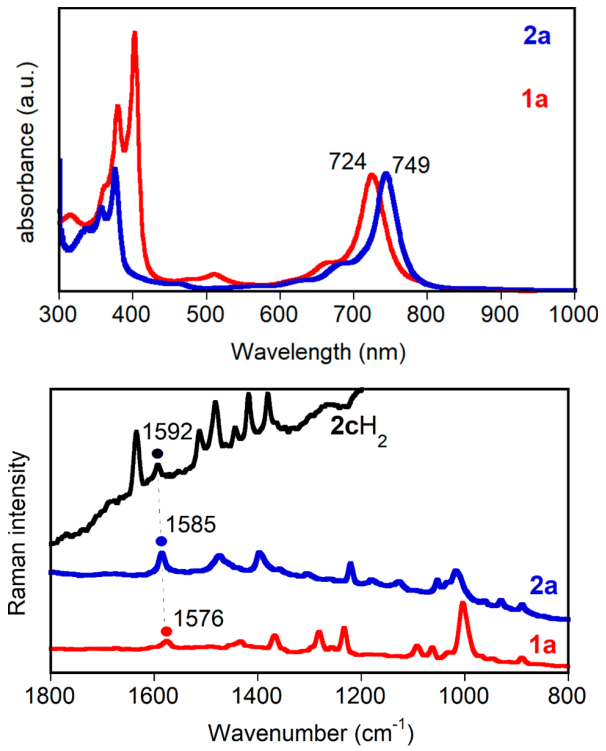


Figure 5. Electronic absorption (in CH_2Cl_2, top) and Raman spectra (in the solid state with 1064 nm laser excitation, bottom) of **1a** (red) and **2a** (blue). Raman spectrum of aromatized **2cH2** is in black.

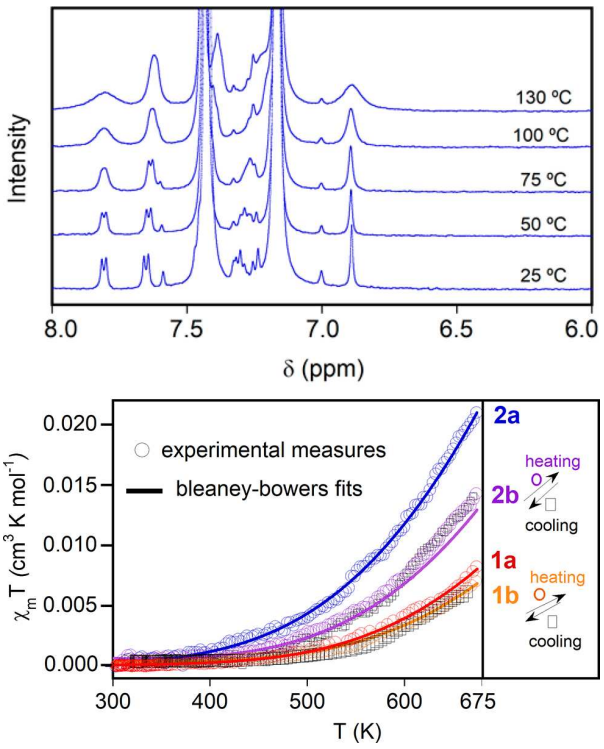


Figure 6. (Top) Variable-temperature ^{1}H NMR spectra (in 1,2-$C_6D_4Cl_2$) of **2a**. (Bottom) SQUID magnetometry data of **1a**,**1b** and **2a**,**2b**; for **1b** and **2b** the data for the heating and cooling curves are denoted by squares and circles, respectively.

related with the t_{ab}-*syn* < t_{ab}-*anti* discussion above, and, as such, it is explained in terms of an extended conjugational path in **2** between the two radical centers due to cross conjugation, which limits the effect of the sulfurs on it.

The solid-state Raman spectra of **1a** and **2a** at room temperature are shown in Figure 5 (bottom). The characteristic C=C stretching mode of the central naphthalene unit in **1a** appears at 1576 cm^{-1} and is representative of a transitional structure from quinoidal to aromatic for this core. This is in agreement with a medium diradical index of y = 0.61, confirming that aromaticity recovery is the main driving force for diradical formation, although it is not fully completed.[5c,9] In the case of **2a** (y = 0.66), the same yet more intense Raman band emerges at 1585 cm^{-1}, upshifted by +9 cm^{-1}, indicating an additional gain of aromatization of the naphthalene core in this isomer. In addition, this band is only +7 cm^{-1} away from the same stretching mode in **2cH$_2$** (1592 cm^{-1}), a molecule that contains a fully aromatized naphthalene (note that in **1a** → **1cH$_2$** the upshift is +11 cm^{-1}). The emerging interpretation is that the contribution of the 2,6-naphthoquinoidal conjugation to ΔE_{ST} does not arise separately from cross-conjugation of the sulfur lone pair and the radical, but there is a synergy between the two. We mean that delocalization of the radical to *k* in form **C*k*** of Figure 1 enlarges/weakens the distance/interaction between the two radicals, which simultaneously reinforces the aromatic character of the central naphthalene.

NMR and SQUID Measurements. The ^{1}H NMR spectra of **2a** as a function of the temperature are shown in Figure 6 (top). At room temperature, the spectrum is clearly resolved with all peaks assignable to the structure of **2a**. At higher temperatures these peaks have broadened, as is clearly observed at 130 °C. While this behavior was observed for **1a**, the onset of peak broadening in **2a** occurs at a considerably lower temperature (75 °C) compared to that for **1a** (125 °C), suggesting a smaller singlet−triplet energy gap.

In the solid state, SQUID measurements for **2a** (Figure 6, bottom) show a clear increase of the magnetic molar susceptibility from low to high temperature that is typical behavior of a singlet low-spin ground electronic state from which a high-spin triplet excited state is populated thermally. Fitting the data to the Bleany−Bowers equation[21] yields a singlet−triplet energy gap of −6.9 kcal mol^{-1}, which agrees well with the ΔE_{ST} predicted from calculations (−8.06 kcal mol^{-1}). Furthermore, the matching of the experimental data to a Bleany−Bowers dimer model confirms the rather small spin−spin intermolecular interaction in the solid such as revealed by the large π−π distances in the X-ray data. This ∼1 kcal mol^{-1} modulation of ΔE_{ST} in **2a** demonstrates the fine tuning of ΔE_{ST} in the closely related IIDBT regioisomers. This result stands in contrast to the much larger range of ΔE_{ST} values that result from variation of the size of the acene diradical core (i.e., the number of fused rings). For example, in the family of bisphenalenyl-fused molecules, ΔE_{ST} varies from −7.2 kcal mol^{-1} for **6** to −4.5 kcal mol^{-1} for **7** and −2.9 kcal mol^{-1} for the analogue possessing an anthracene core.[22]

One of the unique attributes of the IIDBTs is the need for pronounced heating in order to populate the triplet state, which then raises the question of the thermal stability of the scaffold. Thermogravimetric analysis (TGA, Figures S6−S9) of both sets of isomers reveals that the onset of decomposition is ∼375 °C with significant mass loss above 400 °C. Examination of the data for **1a** indicates that the first two events are

UNIVERSIDAD DE MÁLAGA

DOI: 10.1021/jacs.9b11898
J. Am. Chem. Soc. 2020, 142, 1548−1555

sequential loss of the mesityl groups followed by decomposition of the conjugated core at higher temperatures (>450 °C). Heating samples of **1b** and **2b** in the SQUID up to 675−700 K and then cooling back to room temperature (Figures 6 and S10 and S11) affords ΔE_{ST} values (**1b**: H −8.2/C −8.4 kcal mol^{-1}; **2b**: H −7.2/C −7.0 kcal mol^{-1}) that are in very good agreement with those obtained by only heating SQUID samples of **1a** and **2a** (−8.0 and −6.9 kcal mol^{-1}, respectively), further corroborating the thermal stability of the IIDBT family of diradicaloids.

CONCLUSIONS

In summary, we have demonstrated a finer, rational adjustment of ΔE_{ST} by *anti* → *syn* isomerism of the IIDBT framework. The two constitutional isomers have a common 2,6-naphtho core that contributes the greater amount to ΔE_{ST}, whereas *anti*/*syn* flip modulates this value within ∼1 kcal mol^{-1}, which we attribute to the combination of change in the relative position of the radical and of the S atom together with the change from linear to cross conjugation. Importantly, we have shown that IIDBTs **1** and **2** are stable singlet diradicaloids at room temperature and only access the triplet state at elevated temperatures, where they are stable upward of 375−400 °C, as revealed by TGA as well as by the reversibility of the high-temperature SQUID measurements.

With this study we have posited the question of the necessary fine control of ΔE_{ST} in a stable diradical as the way to design tailored open-shell molecules with control of their emerging properties. While most published studies employ a more qualitative approach to varying ΔE_{ST} without much emphasis on the actual ΔE_{ST} outcome, knowledge of how to subtly tune the singlet−triplet energy gap as well as an understanding of what diradical parameter one is altering will be essential for future design and use of diradicals in materials applications. Practical diradicals are those with intermediate diradical character (i.e., greater stability, efficient nonlinear optical response, capability of photonic control, etc.) where the tailored design of ΔE_{ST} becomes mandatory. Additional efforts to accomplish this tailoring via a "structural refinement approach" will be the subject of future studies.

ASSOCIATED CONTENT

Supporting Information

The Supporting Information is available free of charge at https://pubs.acs.org/doi/10.1021/jacs.9b11898.

Experimental details, ^{1}H and ^{13}C NMR spectra for all new compounds, and computational details including the coordinates of optimized structures (PDF)

X-ray structure of **1d** (CIF)

X-ray structure of **2b** (CIF)

AUTHOR INFORMATION

Corresponding Authors

*mnaka@cheng.es.osaka-u.ac.jp

*casado@uma.es

*haley@uoregon.edu

ORCID

Joshua E. Barker: 0000-0001-6139-8858

Samantha N. MacMillan: 0000-0001-6516-1823

Carlos J. Gómez-García: 0000-0002-0015-577X

Masayoshi Nakano: 0000-0002-3544-1290

Juan Casado: 0000-0003-0373-1303

Michael M. Haley: 0000-0002-7027-4141

Notes

The authors declare no competing financial interest.

ACKNOWLEDGMENTS

This work was supported by the U.S. National Science Foundation (CHE-1565780), by the Spanish Government, MINECO (CTQ2015-69391-P and PGC2018-098533-*b*-100, CTQ2016-80955, and CTQ2017-87201-P), the Generalidad Valencia (Prometeo2019/076), and the Japan Society for the Promotion of Science (JSPS, KAKENHI Grants JP18H01943, JP17H05157, and JP26107004). Mass spectrometry capabilities in the CAMCOR facility are supported by the NSF (CHE-1625529). We thank Dr. Casey Check for his assistance with acquiring and interpreting the TGA data. Theoretical calculations were partly performed using Research Center for Computational Science, Okazaki, Japan.

REFERENCES

(1) Clar, E. *Polycyclic Hydrocarbons*, Vols. *1 and 2*; John Wiley: New York, 1964.

(2) Dediu, V. A.; Hueso, L. E.; Bergenti, I.; Taliani, C. Spin route to organic electronics. *Nat. Mater.* **2009**, *8*, 707−716.

(3) Abe, M. Diradicals. *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 7011−7088.

(4) (a) Muhammad, S.; Nakano, M.; Al-Sehemi, A. G.; Kitagawa, Y.; Irfan, A.; Chaudhry, A. R.; Kishi, R.; Ito, S.; Yoneda, K.; Fukuda, K. Role of a singlet diradical character in carbon nanomaterials: a novel hot spot for efficient nonlinear optical materials. *Nanoscale* **2016**, *8*, 17998−18020. (b) Nakano, M. Open-Shell-Character-Based Molecular Design Principles: Applications to Nonlinear Optics and Singlet Fission. *Chem. Rec.* **2017**, *17*, 27−62. (c) Huang, Y.; Egap, E. Open-shell organic semiconductors: An emerging class of materials with novel properties. *Polym. J.* **2018**, *50*, 603−614.

(5) (a) Zeng, Z.; Shi, X.; Chi, C.; Lopez Navarrete, J. T.; Casado, J.; Wu, J. Pro-aromatic and anti-aromatic π-conjugated molecules: an irresistible wish to be diradicals. *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 6578−6596. (b) Shi, X.; Chi, C. Heterocyclic Quinodimethanes. *Top. Curr. Chem.* **2017**, *375*, 169−207. (c) Casado, J. Para-Quinodimethanes: A Unified Review of the Quinoidal-Versus-Aromatic Competition and its Implications. *Top. Curr. Chem.* **2017**, *375*, 209−248. (d) Tobe, Y. Quinodimethanes Incorporated in Non-Benzenoid Aromatic or Antiaromatic Frameworks. *Top. Curr. Chem.* **2018**, *375*, 107−168. (e) Gopalakrishna, T. Y.; Zeng, W.; Lu, X.; Wu, J. From open-shell singlet diradicaloids to polyradicaloids. *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 2186−2199.

(6) (a) Nakano, M.; Kishi, R.; Ohta, S.; Takahashi, H.; Kubo, T.; Kamada, K.; Ohta, K.; Botek, E.; Champagne, B. Relationship between Third-Order Nonlinear Optical Properties and Magnetic Interactions in Open-Shell Systems: A New Paradigm for Nonlinear Optics. *Phys. Rev. Lett.* **2007**, *99*, 033001-1−033001-4. (b) Nakano, M.; Champagne, B. Diradical character dependences of the first and second hyperpolarizabilities of asymmetric open-shell singlet systems. *J. Chem. Phys.* **2013**, *138*, 244306-1−244306-13.

(7) (a) Nakano, M.; Minami, T.; Yoneda, K.; Muhammad, S.; Kishi, R.; Shigeta, Y.; Kubo, T.; Rougier, L.; Champagne, B.; Kamada, K.; Ohta, K. Giant Enhancement of the Second Hyperpolarizabilities of Open-Shell Singlet Polyaromatic Diphenalenyl Diradicaloids by an External Electric Field and Donor_Acceptor Substitution. *J. Phys. Chem. Lett.* **2011**, *2*, 1094−1098. (b) Zeng, Z.; Ishida, M.; Zafra, J. L.; Zhu, X.; Sung, Y. M.; Bao, N.; Webster, R. D.; Lee, B. S.; Li, R.-W.; Zeng, W. Y.; Chi, C.; López Navarrete, J. T.; Ding, J.; Casado, J.; Kim, D.; Wu, J. Pushing Extended *p*-Quinodimethanes to the Limit: Stable Tetracyano-oligo(*N*-annulated perylene)quinodimethanes with Tunable Ground States. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 6363−6371. (c) Zeng, Z.; Lee, S.; Zafra, J. L.; Ishida, M.; Bao, N.; Webster, R. D.;

DOI: 10.1021/jacs.9b11898
J. Am. Chem. Soc. 2020, 142, 1548−1555

UNIVERSIDAD DE MÁLAGA

López Navarrete, J. T.; Ding, J.; Casado, J.; Kim, D.-H.; Wu, J. Turning on the biradical state of tetracyano-perylene and quaterrylenequinodimethanes by incorporation of additional thiophene rings. *Chem. Sci.* **2014**, *5*, 3072−3080. (d) Zeng, Z.; Lee, S.; Son, M.; Fukuda, K.; Mayorga Burrezo, P.; Zhu, X.; Qi, Q.; Li, R.-W.; López Navarrete, J. T.; Ding, J.; Casado, J.; Nakano, M.; Kim, D.; Wu, J. Push−Pull Type Oligo(N-annulated perylene)quinodimethanes: Chain Length and Solvent-Dependent Ground States and Physical Properties. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 8572−8583.

(8) Zeng, Z.; Sung, Y. M.; Bao, N.; Tan, D.; Lee, R.; Zafra, J. L.; Lee, B. S.; Ishida, M.; Ding, J.; López Navarrete, J. T.; Li, Y.; Zeng, W.; Kim, D.; Huang, K.-W.; Webster, R. D.; Casado, J.; Wu, J. Stable Tetrabenzo-Chichibabin's Hydrocarbons: Tunable Ground State and Unusual Transition between Their Closed-Shell and Open- Shell Resonance Forms. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 14513−14525.

(9) Dressler, J. J.; Teraoka, M.; Espejo, G. L.; Kishi, R.; Takamuku, S.; Gómez-García, C. J.; Zakharov, L. N.; Nakano, M.; Casado, J.; Haley, M. M. Thiophene and its sulfur inhibit indenoindenodibenzothiophene diradicals from low-energy lying thermal triplets. *Nat. Chem.* **2018**, *10*, 1134−1140.

(10) Examples of quinoidal/diradicaloid constitutional isomers, *inter alia*: (a) Tukada, H. *p*-Phenylene-2,2′-bis(1,1:3,3-di-2,2′-biphenyleneпropenyl): A Stable Non-Kekule Molecule as a Ground-State Singlet. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 8991−8992. (b) Tukada, H.; Mutai, K. A Stable Triplet Non-Kekulé Molecule; *m*-Phenylene-2,2′-bis(1,1:3,3-di-2,2′-biphenylenepropenyl). *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 6665−6668. (c) Kubo, T.; Sakamoto, M.; Nakasuji, K. Biradicaloid Character of Phenalenyl-Based Aromatic Compounds with a Small HOMO−LUMO Gap. *Polyhedron* **2005**, *24*, 2522−2527. (d) Sun, Z.; Lee, S.; Hyung, K.; Zhu, X.; Zhang, W.; Zheng, B.; Hu, P.; Zeng, Z.; Das, S.; Li, Y.; Chi, C.; Li, R. W.; Huang, K. W.; Ding, J.; Kim, D.; Wu, J. Dibenzoheptazethrene Isomers with Different Biradical Characters: An Exercise of Clar's Sextets Rule in Singlet Biradicaloids. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 18229−18236. (e) Hu, P.; Lee, S.; Park, K. H.; Das, S.; Herng, T. S.; Gonçalves, T. P.; Huang, K.-W.; Ding, J.; Kim, D.; Wu, J. Octazethrene and Its Isomer with Different Diradical Characters and Chemical Reactivity: The Role of the Bridge Structure. *J. Org. Chem.* **2016**, *81*, 2911−2919. (f) Sun, Z.; Zheng, B.; Hu, P.; Huang, K.-W.; Wu, J. Highly Twisted 1,2:8,9-Dibenzozethrenes: Synthesis, Ground State, and Physical Properties. *ChemPlusChem* **2014**, *79*, 1549−1553. (g) Yadav, P.; Das, S.; Phan, H.; Herng, T. S.; Ding, J.; Wu, J. Kinetically Blocked Stable 5,6:12,13-Dibenzozethrene: A Laterally π-Extended Zethrene with Enhanced Diradical Character. *Org. Lett.* **2016**, *18*, 2886−2889. (h) Rudebusch, G. E.; Zafra, J. L.; Jorner, K.; Fukuda, K.; Marshall, J. L.; Arrechea-Marcos, I.; Espejo, G. L.; Ponce-Ortiz, C. J.; Gomez-Garcia, C. J.; Zakharov, L. N.; Nakano, M.; Ottosson, H.; Casado, J.; Haley, M. M. Diindeno-Fusion of an Anthracene as a Design Strategy for Stable Organic Biradicals. *Nat. Chem.* **2016**, *8*, 753−759. (i) Majewski, M. A.; Chmielewski, P. J.; Chien, A.; Hong, Y.; Lis, T.; Witwicki, M.; Kim, D.; Zimmerman, P. M.; Stępień, M. 5,10-Dimesityldiindeno[1,2-a:2′,1′-i]phenanthrene: A Stable Biradicaloid Derived from Chichibabin's Hydrocarbon. *Chem. Sci.* **2019**, *10*, 3413−3420. (j) Lu, R.-Q.; Wu, S.; Yang, L.-L.; Gao, W.-B.; Qu, H.; Wang, X.-Y.; Chen, J.-B.; Tang, C.; Shi, H.-Y.; Cao, X.-Y. Stable Diindeno-Fused Corannulene Regioisomers with Open-Shell Singlet Ground States and Large Diradical Characters. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2019**, *58*, 7600−7605. (k) Miyoshi, H.; Miki, M.; Hirano, S.; Shimizu, A.; Kishi, R.; Fukuda, K.; Shiomi, D.; Sato, K.; Takui, T.; Hisaki, I.; Nakano, M.; Tobe, Y. Fluoreno[2,3-b]fluorene vs Indeno[2,1-*b*]fluorene: Unusual Relationship between the Number of π Electrons and Excitation Energy in m-Quinodimethane-Type Singlet Diradicaloids. *J. Org. Chem.* **2017**, *82*, 1380−1387. (l) Barker, J. E.; Frederickson, C. K.; Jones, M. H.; Zakharov, L. N.; Haley, M. M. Synthesis and Properties of Quinoidal Fluorenofluorenes. *Org. Lett.* **2017**, *19*, 5312−5315. (m) Hacker, A. S.; Pavano, M.; Wood, J. E., II; Hashimoto, H.; D'Ambrosio, K. M.; Frederickson, C. K.; Zafra, J. L.; Gómez-García, C. J.; Postils, V.; McDonald, A. R.; Casanova, D.; Frantz, D. K.; Casado, J. Fluoreno[2,1-*a*]fluorene: an *ortho*-Naphthoquinodimethane-Based System with Partial Diradical Character. *Chem. Commun.* **2019**, *55*, 14186−14189. (n) Melidonie, J.; Dmitrieva, E.; Zhang, K.; Fu, Y.; Popov, A. A.; Pisula, W.; Berger, R.; Liu, J.; Feng, X. Dipyrene-Fused Dicyclopenta[*a,f*]naphthalenes. *J. Org. Chem.* **2020**, *85*, 215−223.

(11) (a) Chase, D. T.; Rose, B. D.; McClintock, S. P.; Zakharov, L. N.; Haley, M. M. Indeno[1,2-*b*]fluorenes: Fully conjugated Antiaromatic Analogues of Acenes. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2011**, *50*, 1127−1130. (b) Shimizu, A.; Tobe, Y. Indeno[2,1-*a*]fluorene: An Air-stable Orthoquinodimethane Derivative. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2011**, *50*, 6906−6910. (c) Fix, A. G.; Deal, P. E.; Vonnegut, C. L.; Rose, B. D.; Zakharov, L. N.; Haley, M. M. Indeno[2,1-*c*]fluorene: A New Electron-Accepting Scaffold for Organic Electronics. *Org. Lett.* **2013**, *15*, 1362−1365. (d) Shimizu, A.; Kishi, R.; Nakano, M.; Shiomi, D.; Sato, K.; Takui, T.; Hisaki, I.; Miyata, M.; Tobe, Y. Indeno[2,1-*b*]fluorene: A 20-π-Electron Hydrocarbon with Very Low-Energy Light Absorption. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2013**, *52*, 6076−6079. (e) Dressler, J. J.; Zhou, Z.; Marshall, J. L.; Kishi, R.; Takamuku, S.; Wei, Z.; Spisak, S. N.; Nakano, M.; Petrukhina, M. A.; Haley, M. M. Synthesis of the Unknown Indeno[1,2-*a*]fluorene Regioisomer: Crystallographic Characterization of Its Dianion. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2017**, *56*, 15363−15367.

(12) (a) Tobe, Y. Non-Alternant Non-Benzenoid Aromatic Compounds: Past, Present, and Future. *Chem. Rec.* **2015**, *15*, 86−96. (b) Frederickson, C. K.; Rose, B. D.; Haley, M. M. Explorations of the Indenofluorenes and Expanded Quinoidal Analogues. *Acc. Chem. Res.* **2017**, *50*, 977−987.

(13) Nakano, M. Electronic Structure of Open-Shell Singlet Molecules: Diradical Character Viewpoint. *Top. Curr. Chem.* **2017**, *375*, 1−67.

(14) *Inter alia*: (a) Gilroy, J. B.; McKinnon, S. D. J.; Kennepohl, P.; Zsombor, M. S.; Ferguson, M. J.; Thompson, L. K.; Hicks, R. G. Probing Electronic Communication in Stable Benzene-Bridged Verdazyl Diradicals. *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 8062−8069. (b) Caneschi, A.; Chiesi, P.; David, L.; Ferraro, F.; Gatteschi, D.; Sessoli, R. Crystal Structure and Magnetic Properties of Two Nitronyl Nitroxide Biradicals and of Their Copper(II) Complexes. *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 1445−1453.

(15) (a) Hubbard, J. Electron correlations in narrow energy bands. *Proc. R. Soc. A* **1963**, *276*, 238−257. (b) Fazekas, P. *Lecture Notes on Electron Correlation and Magnetism*; World Scientific: Singapore, 1999.

(16) Gebhard, F. *The Mott Metal-Insulator Transition, Models and Methods*; Springer: Heidelberg, Germany, 1997.

(17) Knall, A.-C.; Ashraf, R. S.; Nikolka, M.; Nielsen, C. B.; Purushothaman, B.; Sadhanala, A.; Hurhangee, M.; Broch, K.; Harkin, D. J.; Novák, J.; Neophytou, M.; Hayoz, P.; Sirringhaus, H.; McCulloch, I. Naphthacenodithiophene Based Polymers—New Members of the Acenodithiophene Family Exhibiting High Mobility and Power Conversion Efficiency. *Adv. Funct. Mater.* **2016**, *26*, 6961−6969.

(18) Nakagawa, H.; Kawai, S.; Nakashima, T.; Kawai, T. Synthesis and Photochemical Reactions of Photochromic Terarylene Having a Leaving Methoxy Group. *Org. Lett.* **2009**, *11*, 1475−1478.

(19) Kubo, T.; Shimizu, A.; Sakamoto, M.; Uruichi, M.; Yakushi, K.; Nakano, M.; Shiomi, D.; Sato, K.; Takui, T.; Morita, Y.; Nakasuji, K. Synthesis, Intermolecular Interaction, and Semiconductive Behavior of a Delocalized Singlet Biradical Hydrocarbon. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2005**, *44*, 6564−6568.

(20) Shimizu, A.; Kubo, T.; Uruichi, M.; Yakushi, K.; Nakano, M.; Shiomi, D.; Sato, K.; Takui, T.; Hirao, Y.; Matsumoto, K.; Kurata, H.; Morita, Y.; Nakasuji, K. Alternating Covalent Bonding Interactions in a One-Dimensional Chain of a Phenalenyl-Based Singlet Biradical Molecule Having Kekulé Structures. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 14421−14428.

(21) Bleaney, B.; Bowers, K. D. Anomalous Paramagnetism of Copper Acetate. *Proc. R. Soc. London A* **1952**, *214*, 451−465.

(22) Shimizu, A.; Hirao, Y.; Matsumoto, K.; Kurata, H.; Kubo, T.; Uruichi, M.; Yakushi, K. Aromaticity and π-bond covalency: prominent intermolecular covalent bonding interaction of a Kekulé

UNIVERSIDAD DE MÁLAGA

DOI: 10.1021/jacs.9b11898
J. Am. Chem. Soc. 2020, 142, 1548−1555

hydrocarbon with very significant singlet biradical character. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 5629−5631.

UNIVERSIDAD DE MÁLAGA

DOI: 10.1021/jacs.9b11898
J. Am. Chem. Soc. 2020, 142, 1548−1555